Мыстың холин хлориді:этиленгликоль (1:2) ортадан шыны көміртек бетінде электрхимиялық тотықсыздану кинетикасы

О. Құдайберген[1], Г. Рахымбай[2], Х. Авчукир[1,2*]

[1]Жаңа химиялық технологиялар және материалдар ғылыми зерттеу институты, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан
[2]Физика-химиялық зерттеу және талдау әдістері орталығы, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан
*E-mail: *khaisa.avchukir@kaznu.edu.kz*

Бұл жұмыста холин хлориді мен этиленгликоль негізіндегі терең эвтектикалық еріткіште мыстың электрхимиялық тотықсыздануы циклдық вольтамперометрия және электрхимиялық импеданстық спектроскопия әдістерімен зерттелді. Мыстың тотықсыздану үдерісінің Cu^{2+}/Cu^{+} және Cu^{+}/Cu^{0} сатылары арқылы жүзеге асатыны анықталды. Холин хлориді:этиленгликоль (1:2) ортада Cu^{+} иондарының тұрақты болатыны сақиналы айналмалы диск электродты қолдану арқылы дәлелденді. Зерттелген үдерістер диффузиялық шектеумен жүретіні көрсетілді. Рэндлс–Шевчик теңдеуі негізінде диффузия коэффициенттері анықталып, олардың мәндері сәйкесінше D_{Cu2+} = 2,7 × 10^{-7} см^2 $с^{-1}$ және D_{Cu+} = 9,8 × 10^{-7} см^2 $с^{-1}$ құрады. Жартылай логарифмдік тәуелділік ($Inj_ш$ – ($E_ш$ – $E^{0'}$)) негізінде есептелген заряд тасымалданудың жылдамдық константалары 5,6 × 10^{-7} см $с^{-1}$ және 3,5 × 10^{-4} см $с^{-1}$ мәндеріне тең болды. Импеданстық спектроскопия нәтижелері температураның артуымен заряд тасымалдау кедергісінің 6,3-тен 2,1 Ω см^2-ге дейін төмендейтінін көрсетті, бұл электрхимиялық үдерістердің жылдамдайтынын дәлелдейді. Алынған нәтижелер терең эвтектикалық еріткіштердегі мыстың тотықсыздану механизмін тереңірек түсінуге мүмкіндік береді және көміртегі диоксидін электртотықсыздандыру үшін тиімді катализаторларды алуға бағытталған мысты электртұндыру әдістемесін әзірлеуде қолданылуы мүмкін.

Түйін сөздер: мыстың электрхимиялық тотықсыздануы; холин хлорид; этилен гликоль; терең эвтектикалық еріткіш; жылдамдық константасы; диффузия коэффициенті; электрхимиялық импеданстық спектроскопия; сақиналы айналмалы диск электроды.

Kinetics of electrochemical reduction of copper from a choline chloride:ethylene glycol (1:2) medium on a glassy carbon electrode

O. Kudaibergen[1], G. Rakhymbay[2], K. Avchukir[1,2*]

[1]Scientific Research Institute for New Chemical Technologies and Materials, al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan
[2]Center of Physical-Chemical Methods of Research and Analysis, al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan
*E-mail: *khaisa.avchukir@kaznu.edu.kz*

This study investigates the electrochemical reduction of copper in a deep eutectic solvent based on choline chloride and ethylene glycol using cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. The reduction process is shown to proceed via two consecutive steps: Cu^{2+}/Cu^{+} and Cu^{+}/Cu^{0}. The stability of Cu^{+} ions in a choline chloride:ethylene glycol (1:2) medium was demonstrated using a rotating ring-disk electrode. The results indicate that both stages are governed by diffusion-controlled kinetics. Diffusion coefficients were determined using the Randles–Ševčík equation and found to be: D_{Cu2+} = 2.7 × 10^{-7} cm^2 s^{-1} and D_{Cu+} = 9.8 × 10^{-7} cm^2 s^{-1}. The charge transfer rate constants, evaluated from the semi-logarithmic relationship ($ln\ j_p$ *vs.* (E_p – $E^{0'}$)), were calculated as 5.6 × 10^{-7} cm s^{-1} and 3.5 × 10^{-4} cm s^{-1}. Electrochemical impedance spectroscopy revealed that increasing temperature leads to a decrease in charge transfer resistance from 6.3 to 2.1 Ω cm^2, indicating enhanced kinetics of the electrochemical processes. These findings provide deeper insight into the mechanism of copper reduction in deep eutectic solvents and may be useful for developing copper electrodeposition strategies aimed at producing efficient catalysts for electrochemical CO_2 reduction.

Keywords: electrochemical reduction of copper; choline chloride; ethylene glycol; deep eutectic solvent; rate constant; diffusion coefficient; electrochemical impedance spectroscopy; rotating ring disk electrode.

Кинетика электрохимического восстановления меди из среды холин хлорид:этиленгликоль (1:2) на поверхности стеклоуглерода

О. Құдайберген[1], Г. Рахымбай[2], Х. Авчукир[1,2*]

[1]Научно-исследовательский институт новых химических технологий и материалов, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан
[2]Центр физико-химических методов исследования и анализа, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан
*E-mail: *khaisa.avchukir@kaznu.edu.kz*

В данной работе исследовано электрохимическое восстановление меди в глубоком эвтектическом растворителе на основе холин хлорида и этиленгликоля методами циклической вольтамперометрии и электрохимической импедансной спектроскопии. Установлено, что процесс восстановления меди протекает через стадии Cu^{2+}/Cu^{+} и Cu^{+}/Cu^{0}. Стабильность ионов Cu^{+} в смеси хлорида холина и этиленгликоля (1:2) была продемонстрирована с использованием вращающегося дискового электрода с кольцом. Показано, что исследуемые процессы протекают с диффузионным ограничением. На основе уравнения Рэндлса–Шевчика определены коэффициенты диффузии, значения которых составили: D_{Cu2+} = 2,7 × 10^{-7} см^2 $с^{-1}$ и D_{Cu+} = 9,8 × 10^{-7} см^2 $с^{-1}$. Константы скорости переноса заряда, рассчитанные на основе полулогарифмической зависимости ($Inj_п$ – ($E_п$ – $E^{0'}$)), составили 5,6 × 10^{-7} см $с^{-1}$ и 3,5 × 10^{-4} см $с^{-1}$. Результаты импедансной спектроскопии показали, что с увеличением температуры сопротивление переноса заряда уменьшается с 6,3 до 2,1 Ω см^2, что свидетельствует об ускорении электрохимических процессов. Полученные результаты позволяют глубже понять механизм восстановления меди в глубоких эвтектических растворителях и могут быть использованы при разработке методики электроосаждения меди для получения эффективных катализаторов электрохимического восстановления диоксида углерода.

Ключевые слова: электрохимическое восстановление меди; холин хлорид; этиленгликоль; глубокий эвтектический растворитель; константа скорости; коэффициент диффузии; электрохимическая импедансная спектроскопия; вращающийся дисковый электрод с кольцом.

In Press

(2026) Chem Bull Kaz Nat Univ 4:N-NN

CHEMICAL BULLETIN
of Kazakh National University
http://bulletin.chemistry.kz/

ҒТАМР 31.15.33 https://doi.org/10.15328/cb2026_132

Мақала (Article)

Мыстың холин хлориді:этиленгликоль (1:2) ортадан шыны көміртек бетінде электрхимиялық тотықсыздану кинетикасы

О. Құдайберген[1], Г. Рахымбай[2], Х. Авчукир[1,2*]

[1]Жаңа химиялық технологиялар және материалдар ғылыми зерттеу институты, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Төле би к. 96а, 050012 Алматы, Қазақстан
[2]Физика-химиялық зерттеу және талдау әдістері орталығы, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Төле би к. 96а, 050012 Алматы, Қазақстан
*E-mail: *khaisa.avchukir@kaznu.edu.kz*

In Press

1. Кіріспе

Мыс C–C байланыстарын түзу қабілетінің арқасында, CO_2 тотықсыздану реакциясында көмірсутектер мен оттекті органикалық қосылыстарды, соның ішінде екі және одан да көп көміртек атомы бар өнімдерді (этилен, этанол) түзе алатын, катализатор ретінде қолданылатын жалғыз металл болып табылады [1]. Мыс катализаторларының каталитикалық белсенділігі мен селективтілігі оның беткі құрылымына, ақаулардың болуына және наноқұрылымдық морфологиясына айтарлықтай тәуелді, яғни, катализатордың құрылымын дәл басқару жаңа өнім алу үдерісінің тиімділігін арттырудың негізгі тетігі болып табылады.

Мыс катализаторларының құрылымын басқарудың тиімді тәсілі - электртұндыру, бұл қабаттың өсу жағдайларын потенциал, ток тығыздығы, тұндыру уақытын дәл бақылау арқылы қажетті беттік морфологияны қалыптастыруға мүмкіндік береді [2]. Мыстың электртұну кинетикасына реакция ортасының табиғаты, атап айтқанда электролиттің құрамы мен қасиеттері айтарлықтай әсер етеді. Осы тұрғыда соңғы жылдары метал катализаторларды электрхимиялық тұндыру үшін орта ретінде терең эвтектикалық еріткіштерді (ТЭЕ) қолдану жаңа және перспективті бағыт ретінде қарастырылады [3]. Холин хлориді мен этиленгликоль қоспасы сияқты ТЭЕ бірнеше артықшылықтарға ие, соның ішінде кең электрхимиялық терезе, металл тұздарының жоғары ерігіштігі және төмен ұшқыштық пен экологиялық қауіпсіздік. Сондай-ақ, ТЭЕ-нің жоғары тұтқырлығы мен айқын комплекс түзу қасиеттері электрхимиялық үдерістердің кинетикасына және металл қабатының өсу механизміне айтарлықтай әсер етеді [4].

ТЭЕ-тегі мыс негізіндегі жүйелер $Cu^{2+} – Cu^{+} – Cu^{0}$ сатылы тотықсыздану механизмімен сипатталады, ал хлорид иондары бар аралық мыс қосылыстары жартылай қайтымдылықты көрсетеді және кинетиканың баяулауына әкелуі мүмкін [5]. Холин хлориді:этиленгликоль (1:2) негізіндегі терең эвтектикалық еріткіште мыстың электрхимиялық тұнуы Цветкович және әріптестері тарапынан да зерттелген [6]. Авторлар шыны көміртек және палладий электродтарында Cu(II) иондарының сатылы тотықсызданууын анықтап, мыс электртұнуының потенциалдық ерекшеліктерін, электрсорбция үдерістерін және түзілген мыс тұнбаларының морфологиясын сипаттаған. Сонымен қатар, зерттеуде Cu(II) концентрациясының және электрод материалының мыс тұну процесіне әсері қарастырылған. Аталған зерттеу нәтижелері ChCl:EG ортасындағы Cu(II)/Cu(I) және Cu(I)/Cu(0) сатыларының күрделі электрхимиялық табиғатын көрсетеді.

Терең эвтектикалық еріткіштердегі мыстың электрхимиялық қасиеттері кеңінен зерттелгеніне қарамастан, тотықсыздану үдерісінің кинетикалық заңдылықтарын жан-жақты сипаттау мен заряд тасымалдану параметрлерін сандық бағалауға қатысты мәселелер әлі де жеткілікті қарастырылмаған. Зерттеудің өзектілігі, болашақта аталған еріткіштерде көміртек негізіндегі газ диффузиялық электродтарда мыстың электрхимиялық тотықсыздану үдерістерінің кинетикасын терең әрі сандық тұрғыдан түсіну қажеттілігімен

Received 09 Apr 2026; Received in revised form 05 Oct 2026; Accepted 04 Nov 2026; Available online 12 Nov 2026.

© 2026 The Authors
This is an open access article under the CC BY-NC-ND 4.0 license (*https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/*).

айқындалады. Бұл, өз кезегінде, CO_2RR үдерістерінде қолданылатын газ диффузиялық электродтарда электртұндыру технологияларын дамыту үшін маңызды [7, 8] нәтижелерге қол жеткізуге мүмкіндік береді.

Осыған орай, бұл жұмыста холин хлориді мен этиленгликоль негізіндегі терең эвтектикалық еріткіште мыстың тотықсыздану үдерісінің кинетикасы циклдық вольтамперметрия, хроноамперометрия, импеданстық спектроскопия және айналмалы сақиналы-диск электрод әдістерімен анықталды.

2. Тәжірибелік бөлім

2.1 Материалдар

Холин хлориді [$HOC_2H_4N(CH_3)_3Cl$] (ХХ) (Meryer, 99%) мен этиленгликольді (ЭГ) (Meryer, 99%), хлоридінің дигидраты ($CuCl_2 \times 2H_2O$) (ГОСТ 4167-74, 99%) пайдаланылды. Қосымша материалдар ретінде тетрабутиламмоний хлориді (ТБАХ) (Sigma-Aldrich, 97%), деиондалған су, азот қышқылы (HNO_3), алюминий оксиді (Al_2O_3) негізіндегі абразивті ұнтақ, этил спирті және ацетон пайдаланылды. Барлық химиялық заттар аналитикалық тазалық дәрежесінде болды және қосымша тазалаусыз қолданылды.

2.2 Терең эвтектикалық еріткіштің дайындалуы

ТЭЕ холин хлориді мен этиленгликольді 1:2 мольдік қатынасы алынды. Қоспа 60°С температурада біртекті және мөлдір сұйықтыққа айналғанға дейін үздіксіз араластырылып, қыздырылды. Алынған еріткішке 50 мМ концентрацияда $CuCl_2 \times 2H_2O$ қосылып, тұз толық ерігенге дейін араластырылды. Электролиттің су құрамын анықтау үшін автоматты титрлеу құрылғысы (TitroLine 7500 KF кулонометрі) пайдаланылып, Карл-Фишер әдісі қолданылды. Синтезден кейін таза ТЭЕ су құрамы 400 ppm көрсетті [9].

2.3 Электрхимиялық өлшеулер

Электрхимиялық өлшеулер үшэлектродты ұяшықта жүргізілді. Жұмысшы электрод- шыныкөміртекті электрод, көмекші электрод- платина пластинасы, салыстырмалы электрод- 0,4 М тетрабутиламмоний хлориді ($[Bu_4N]Cl$) этиленгликольдегі ерітіндісіне батырылған күміс күміс хлоридті (Ag/AgCl) қолданылды. Әрбір эксперимент алдында электродтар алдын ала тазаланып, беттері өңделді. Өлшеулер Corrtest CS2350M бипотенциостаты арқылы жасалды. Циклдық вольтамперометрия −1,2 В пен +1,0 В дейінгі потенциалдар аралығында әртүрлі потенциал беру жылдамдықтарында (5-100 мВ/с) жүргізілді.

Импеданстық өлшеулер 100 кГц-0,1 Гц жиілік аралығында, стационарлық потенциал мәнінен 10 мВ амплитудалы айнымалы сигнал беру арқылы жүргізілді. Алынған импеданстық мәліметтер Найквист диаграммалары түрінде ұсынылып, эквивалентті электрлік тізбек негізінде өңделді.

2.3.1 Айналмалы сақиналы-диск электрод әдісі

Сақиналы айналмалы дискілі электрод әдісінде өлшеулер жоғарыдағы баяндалған электрхимиялық өлшеу жүргізу жағдайында орындалды. Мұндағы ерекшелік, өз осі бойымен тұрақты жылдамдықта айналып тұратын бір білік-жақтауда екі жұмысшы электрод орналастырылған. Бипотенциостат көмегімен екі электродта бір-біріне тәуелсіз өлшеу жүргізілді. Негізгі электрод – шыны көміртектен жасалған диаметрі 5,61 мм диск электродта сканерлеу жылдамдығы 20 мВ $с^{-1}$ жылдамдықпен мыстың тотығу-тотықсыздану циклдық вольтамперограммасы түсірілді. Ал платинадан жасалған ішкі/сыртқы диаметрі 6,25/7,92 мм сақинада тұрақты + 0,5 В потенциалда бір валентті мыстың тотығу (Cu^+ / Cu^{2+}) тоғы хроноамперометрия әдісімен өлшенді. Біліктің айналу жылдамдығы 1000 айн. $мин^{-1}$ құрады. Өлшеулер h2core RRDE-AD құрылғысында (өндіруші- Henan Mingguan Scientific Instruments Co., Ltd.) жүреге асырылды.

2.3.2 Мысты электрхимиялық тұндыру

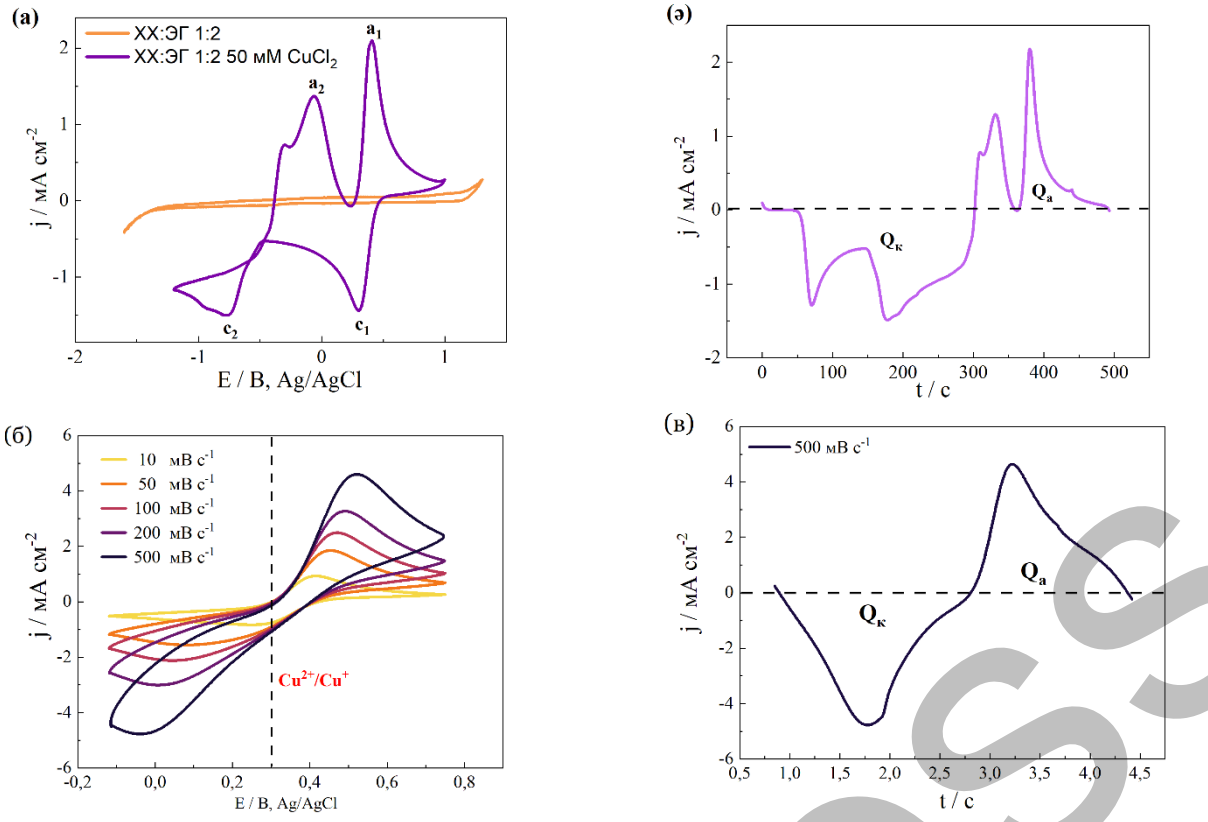
Холин хлориді мен этиленгликольді 1:2 ТЭЕ ортадан мысты электрхимиялық тұндыру – 1,0 В потенциалда әртүрлі тұндыру уақытында: 5, 10, 20 минутта жүргізілді. Электрод ретінде өлшемі 1 см х 1 см х 0,3 см шыны көміртегі пластинкасы пайдаланылды. Электрхимиялық тұндыруға дейін электрод беті өлшемі 2000 құм қағазда механикалық жылтыратылып, содан соң, өлшемі < 50 нм Al_2O_3 негізіндегі абразивті ұнтақпен өңделді. Өңделген шыны көміртек электроды деионизацияланған сумен (электрөткізгіштігі < 0,005 мкСм $см^{-1}$) және майсыздандыру мақсатында этил спиртімен бірнеше рет шайылды, 15 минут бойы ультрадыбыстық ваннада өңделді. Дайындалған шыны көміртек электродтар вакуумдық кептіру пешінде 30°С температураларда 3 сағат бойы құрғатылып, кептірілді. Шыны көміртек бетіне тұндырылған мыс үлгілері де жоғарыда келтірілген жағдайларда майсыздандырылып, құрғатылды.

Алынған үлгілердің беткі морфологиясы мен микроқұрылымын зерттеу Oxford Instruments X-Plore 30 энергия дисперсиялық рентгендік микроталдау жүйесімен жабдықталған SEM5000Pro құрылғысында (CIQTEK, Қытай) сканерлеуші электронды микроскопияны қолдану арқылы жүргізілді.

3. Нәтижелер мен талқылаулар

Шыныкөміртекті электрод бетінде мыстың электртұнуының кинетикасы циклдық вольтамперометрия (ЦВА) әдісімен зерттелді. 1(а)-суретте таза ХХ:ЭГ (1:2) және 50 мМ $CuCl_2$ қосылған ХХ:ЭГ (1:2) ерітінділерінде шыны көміртегі электродының Ag/AgCl (0,4 М ТБАСl/ЭГ) қатысты циклдық вольтамперограммалары келтірілген. Алынған вольтамперограммадан екі катодтық (c_1, c_2) және анодтық (a_1, a_2) шыңдардың байқалатыны анық көрінеді. +0,30 В потенциалда орналасқан бірінші шың Cu^{2+}/Cu^+ үдерісіне сәйкес келсе (c_1), ал −0,76 В потенциал аймағында байқалатын екінші катодты шың Cu^+/Cu^0 тотықсыздану үдерісіне сәйкес келіп (c_2), металды мыстың электртұнуын сипаттайды [10]. Оң потенциалдар аймағында екі айқын

In Press



1-сурет – (а) Таза ХХ:ЭГ (1:2) және 50 мМ $CuCl_2$ қосылған ХХ:ЭГ (1:2) ерітінділерінде шыны көміртегі электродының Ag/AgCl (0,4 М ТБАХ/ЭГ) қатысты циклдық вольтамперограммалары, сканерлеу жылдамдығы 10 мВ $с^{-1}$, температура 25°С, (ә) 50 мМ $CuCl_2$ бар ХХ:ЭГ (1:2) жүйесінде тіркелген тоқ-уақыт қисығы, (б) Cu^{2+}/Cu^{+} жұбының разряд-иондану циклдық вольтамперогаммасы, (в) Cu^{2+}/Cu^{+} жұбының сәйкес тоқ-уақыт тәуелділігі

анодтық шың байқалды, олар мыстың Cu^0 – Cu^+ – Cu^{2+} ге дейінгі сатылы тотығу процесіне сәйкес келеді (сәйкесінше, a_1 –0,07 В және a_2 +0,40 В шыңдары).

Анодтық және катодтық шыңдар арасындағы потенциалдар айырымы ($\Delta E_{шың}$) электрхимиялық үдерістің қайтымдылығын бағалаудың негізгі критерийлерінің бірі болып табылады. Теория бойынша $\Delta E_{шың} \approx 59/n$ мВ мәніне жақын болған жағдайда үдеріс қайтымды, ал оның артуы квазиқайтымды немесе қайтымсыз деп есептеледі [5]. Катодтық және анодтық шыңдардың потенциалдарын салыстыру нәтижесінде Cu^{2+}/Cu^{+} жұбы үшін шыңдар арасындағы потенциалдар айырмасы 59 мВ-тан төмен екені анықталды, бұл үдерістің қайтымды (реверсивті) сипатта жүретінін көрсетеді және электрон алмасу жылдамдығының жоғары екенін дәлелдейді. Ал Cu^{+}/Cu^{0} жұбы үшін шыңдар арасындағы потенциалдар айырмасының едәуір жоғары болуы үдерістің квазиқайтымды немесе қайтымсыз сипатта екенін көрсетеді. Сонымен қатар, терең эвтектикалық еріткіште сулы ерітіндіге қарағанда, сатылы өтетін екі тотықсыздану үдерістерінің (Cu^{2+}/Cu^{+} және Cu^{+}/Cu^{0}) потенциалдарының арасындағы айырмашылық едәуір көп. Бұл құбылыс еріткіштің жоғары тұтқырлығы салдарынан диффузиялық массалық тасымалдың баяулауымен, мыс иондарының күшті сольватациясымен және хлорид-иондармен кешен түзілуімен байланысты болуы мүмкін.

1(ә)-суретте катодтық және анодтық зарядтарды ($Q_к$ және $Q_а$) анықтап, үдерістің тоқ бойынша шығымын (ТШ, %) есептеу мақсатында циклдық вольтамперограмма тоқ-уақыт тәуелділігінде түрлендірілген. Нәтижесінде катодтық зарядтың ($Q_к$ = 222 Кл) анодтық зарядтан ($Q_а$ = 102 Кл) едәуір жоғары екені анықталып, ТЭЕ-те мыстың тотығу-тотықсыздану үдерісінің толық қайтымды емес екенін көрсетеді. Тиімділік мәнінің (ТШ = 217,85%) айтарлықтай жоғары болуы катодты үдерістерде жанама реакциялардың үлесі бар екенін және терең эвтектикалық еріткіште мыстың электротұну үдерісінің күрделі табиғатын растайды.

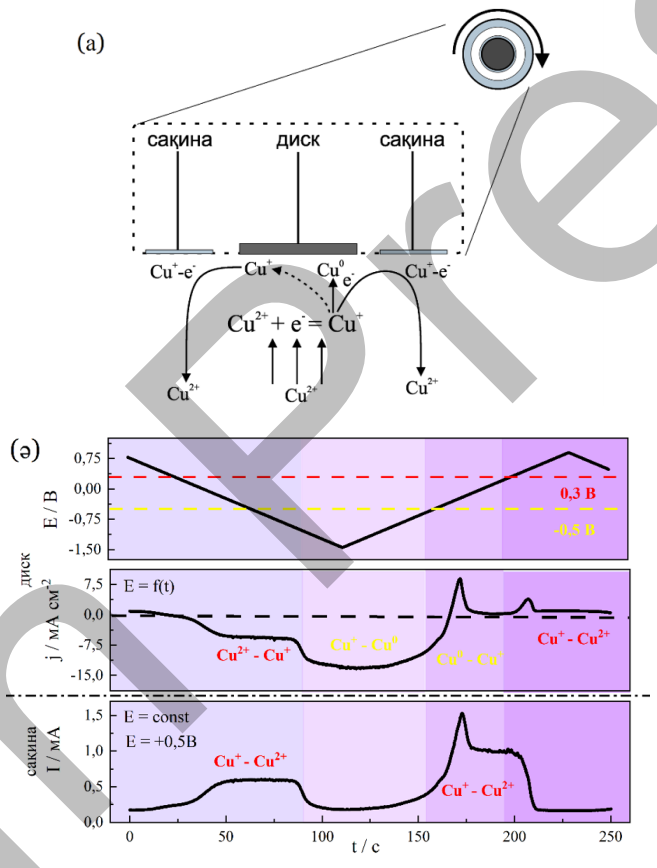
Жоғарыдағы циклдық вольтамперограммадан c1 және c2 катодтық шыңдарының арасындағы алшақтық зерттелініп отырған ортада Cu(I) тұрақтылығын меңзейді. Яғни, бір валентті мыстың электронды қосып алып Cu(0)-ге дейін тотықсыздану асқын кернеуі айтарлықтай жоғары. Олай болса, циклдық вольтамперометриялық өлшеу кезінде электрод бетінде түзілген Cu^{+} иондары электродтың

In Press

беткі аймағында жинақталып, уақыт өте, концентрациясы арта түседі. Демек, циклдық вольтамперометриялық өлшеулерде Cu(I)-дің электрод бетіне жақын аймақта жинақталу әсері поляризация жылдамдығы төмендеген сайын айқын бола түспек. Сол себепті, Cu^{2+}/Cu^{+} жұбының вольтамперограммасы әртүрлі сканерлеу жылдамдықтарында түсіріліп (1-сурет б), ток бойынша шығым анықталды. Төмен поляризация жылдамдығында 10 мВ $с^{-1}$, Cu^{2+}/Cu^{+} жұбының ток бойынша шығымы 159 % -ды құраса, орта жылдамдықта 100 мВ $с^{-1}$-де 135% -ды, ал жоғары сканерлеу жылдамдығында (500 мВ $с^{-1}$) 124% -ды құрады. Оны 1-ші (в) суретте келтірілген ток-уақыт қисығының $Q_к$ және $Q_а$ аймақтарының аудандарының шамалас болуы дәлелдеп тұр. Сондықтан, циклдық вольтамперометрия әдісімен анықталған ток бойынша шығым мәндерін толыққанды дұрыс деп айта алмаймыз. Немесе, зерттелініп отырған жүйе үшін ток бойынша шығымды бұл әдіспен анықтау дәл нәтиже бермейді, бұл жерде Cu^{+} тұрақтылығынан болатын әсерді ескеру сөзсіз қажет. Олай болса, электрод бетінде жинақталған Cu^{+} иондары электродтың көлеміне қарай оңай диффузияланып, ЦВА–ның кері сканерлеу бағытында электр мөлшерінің ($Q_а$) аз мәнін көрсетеді. Әдебиетке сүйенсек, зерттелініп отырған релин ТЭЕ-те Cu^{+} иондары 2.57×10^{-7} $см^2$ $с^{-1}$ диффузия коэффициентімен (10мМ $CuCl_2$) ерітінді көлеміне тасымалданады [11].

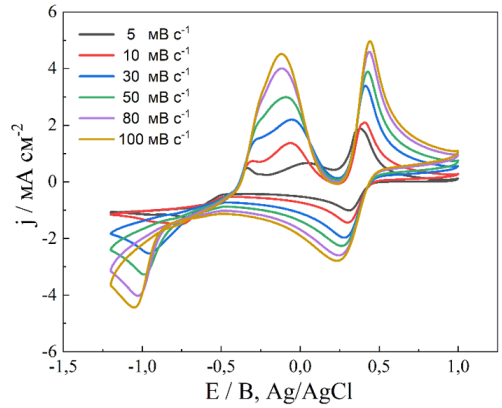
Сөзіміз дәлелді болу үшін, Cu(I) тұрақтылығы қосымша сақиналы айналмалы диск электродымен зерттелді. Төмендегі 2-ші (а) суретте 1000 айн. $мин^{-1}$ жылдамдықпен айналып тұрған шыны көміртек диск электродында ЦВА өлшеу кезінде түзілетін Cu^{+} иондарын платинадан жасалған сақина электродта кері тотықтыра отырып тіркеу мүмкіндігі сызбанұсқа түрінде берілген. 2-ші (ә) суретте ток-уақыт өлшеміне келтірілген ЦВА қисықта Cu^{2+} -тен Cu^{+}-ке дейін тотықсыздандырылған мыс ионын сақинада сәтті тіркеу мүмкіндігі, Cu^{+}/Cu^{2+} тотығу хроноамперограммасында анық көрініс тапқан. Cu(I) тұрақтылығы тек зерттелініп отырған холин хлориді мен этиленгликоль негізіндегі терең эвтектикалық еріткіштерде ғана емес, осыған ұқсас холин хлориді мен мочевина негізіндегі ТЭЕ-те де байқалған [2].

3-суретте 50 мМ $CuCl_2$ қосылған ХХ:ЭГ (1:2) электролитіндегі шыны көміртегі электродында әртүрлі потенциал беру жылдамдықтарында (5-100 мВ/с) түсірілген циклдық вольтамперограммалар көрсетілген. Потенциал



2-сурет – (а) Айналмалы диск-сақина электродының жұмыс принципін түсіндіретін сызбанұсқа, (ә) 50 мМ $CuCl_2$ қосылған ХХ:ЭГ (1:2) электролитіндегі диск-шыны көміртегі электродында 20 мВ $с^{-1}$ поляризация жылдамдығында түсірілген циклдық вольтамперограммасы және сақина-платина электродында тіркелген Cu^{+} иондарын тотығу хроноамперограммасы, температура 25°С

In Press



3-сурет – 50 мМ $CuCl_2$ қосылған ХХ:ЭГ (1:2) электролитіндегі шыны көміртегі электродында әртүрлі потенциал беру жылдамдықтарында (5-100 мВ $с^{-1}$) түсірілген циклдық вольтамперограммалар, температура 25°С

беру жылдамдығының артуымен катодтық және анодтық шыңдардың ток мәндерінің айқын жоғарылайтыны байқалады, бұл үдерістің диффузиялық бақылауда жүретінін көрсетеді. Сонымен қатар, потенциал беру жылдамдығы артқан сайын шыңдардың потенциалдарының ығысуы байқалады: катодтық шыңдар теріс бағытқа, ал анодтық шыңдар оң бағытқа жылжиды. Cu^{2+}/Cu^{+} және Cu^{+}/Cu^{0} редокс-жұптары үшін алынған нәтижелер олардың кинетикалық ерекшеліктерінің әртүрлі екенін көрсетеді. Атап айтқанда, Cu^{2+}/Cu^{+} жүйесі үшін шыңдардың ығысуы салыстырмалы түрде аз, бұл процестің жылдам және қайтымды екенін дәлелдейді. Ал Cu^{+}/Cu^{0} үдерісінде шыңдардың айтарлықтай ығысуы байқалады, бұл металл фазасының түзілуімен байланысты нуклеация және өсу процестерінің әсерін, сондай-ақ баяу электрон алмасу кинетикасын көрсетеді [12, 13].

Масса алмасу параметрлерін, әсіресе диффузия коэффициентін сандық бағалау үшін шыңның ток тығыздығының потенциал беру жылдамдығына тәуелділігіне талдау жүргізілді. Диффузиямен шектелген реакцияларда шыңның ток тығыздығы Рэндлс-Шевчик [14, 15] теңдеуімен (1) анықталады, ол шың ток тығыздығының потенциал беру жылдамдығының квадрат түбірі арасындағы пропорционалды байланыс келесідей өрнектеледі.

$$j_ш = 2{,}69 \cdot 10^5 n^{3/2} C D^{1/2} \nu^{1/2} \quad (1)$$

мұндағы, $j_ш$ – шыңның ток тығыздығы, А $см^{-2}$; n – электрон саны; C – мыс иондарының концентрациясы, моль $см^{-3}$; D – мыс иондарының диффузия коэффициенті, $см^2\ с^{-1}$; ν – потенциал беру жылдамдығы, В $с^{-1}$.

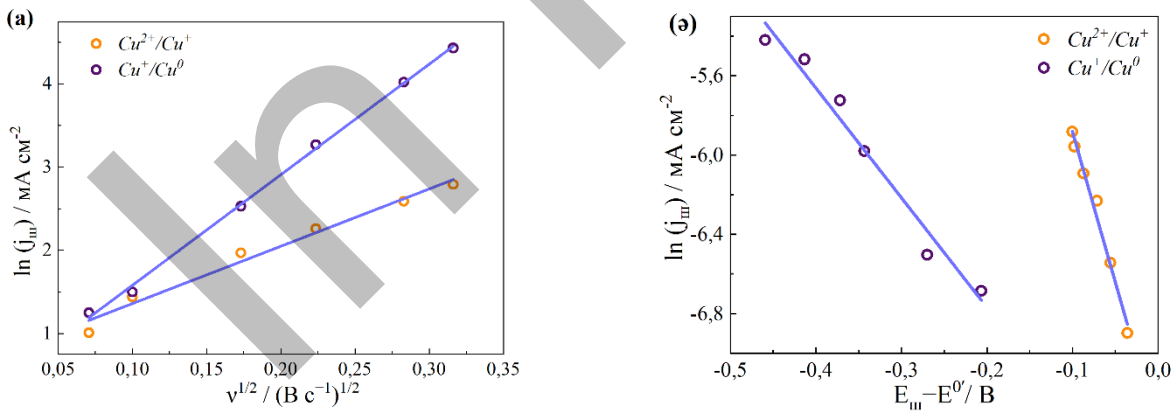
Осылайша, $j_ш - \nu^{1/2}$ сызықтық тәуелділігі (4-сурет а) үдерістің диффузиялық сипатын көрсетеді. Алынған тәуелділіктерге сүйене отырып, зерттеліп отырған тотықсыздану үдерістері үшін диффузия коэффициенттері есептелді (1-кесте).

Диффузия сипаттамаларын бағалаумен қатар, жүйенің электрхимиялық қасиетін талдаудағы маңызды қадам заряд тасымалдану жылдамдық константасын анықтау болып табылады. Осы мақсатта 2-теңдеумен сипатталған жартылай логарифмдік координаттардағы ток-потенциал тәуелділігі пайдаланылды [5, 16].

$$ln j_ш = \ln(0{,}227 n F C_0^* k^0) - (\frac{\alpha n F}{RT}) \cdot (E_ш - E^{0\prime}) \quad (2)$$

1-кесте – ТЭЕ-те мыстың тотықсыздану үдерістері үшін заряд тасымалдану жылдамдық константасы мен мыс иондарының диффузия коэффициенті мәні

Редокс жұп	k, см $с^{-1}$	D, $см^2\ с^{-1}$
Cu^{2+}/Cu^{+}	$5{,}6 \times 10^{-7}$	$2{,}7 \times 10^{-7}$ ($D_{Cu^{2+}}$)
Cu^{+}/Cu^{0}	$3{,}5 \times 10^{-4}$	$9{,}8 \times 10^{-7}$ ($D_{Cu^{+}}$)



4-сурет – (а) Cu^{2+}/Cu^{+} және Cu^{+}/Cu^{0} жүйелері үшін $j_ш - \nu^{1/2}$ тәуелділігі, (ә) Терең эвтектикалық еріткіште Cu^{2+}/Cu^{+} және Cu^{+}/Cu^{0} редокс жұптары үшін $ln(j_ш)$ - катодтық шың тоғы логарифмінің $E_ш - E^{0\prime}$ айырымына тәуелділігі

In Press

мұндағы, $E_ш$ – шың потенциалы, В; $E^{0'}$– формалды электродтық потенциал, В; $j_ш$ – катодтық шыңның тоқ тығыздығы, А см$^{-2}$; k^0 - заряд тасымалдану сатысының жылдамдық константасы, см с$^{-1}$; α - алмасу коэффициенті, C^*_O – мыс иондарының көлемдік концентрациясы, моль см$^{-3}$, F – Фарадей тұрақтысы; R – универсал газ тұрақтысы; T - температура, К.

Әртүлі потенциал беру жылдамдығында тіркелген циклдық вольтамперограммалар негізінде $Inj_ш – (E_ш – E^{0'})$ тәуелділігі тұрғызылып (4 ә сурет), Cu^{2+}/Cu^+ және Cu^+/Cu^0 тотықсыздану үдерістері үшін заряд тасымалдану жылдамдық константасын есептеуге мүмкіндік берді (1-кесте).

Осылайша, Cu^+/Cu^0 сатысына қатысты тоқ тығыздығы мәнінен анықталған мыс (I) иондарының диффузия коэффициентінің жоғары мәні осы үдеріске қатысатын электрактивті бөлшектердің массалық тасымалының салыстырмалы түрде жылдам екенін көрсетеді. Cu^+ иондарының металл мысқа дейін тотықсыздану сатысымен Cu^{2+}/Cu^+ салыстырғанда гетерогенді жылдамдық константасы айтарлықтай жоғары болуымен сипатталады. Алынған нәтижелер Cu^{2+}/Cu^+ үдерісінің баяуырақ жүретінін және, ықтимал, диффузиялық та, кинетикалық та факторлармен шектелетінін көрсетеді, бұл оның қайтымды сипатқа жақын екенімен сәйкес келеді. Керісінше, Cu^+/Cu^0 сатысы үшін жылдамдық константасының жоғары мәні металл фазасының түзілуімен қатар жүретін мыстың электртұндыру үдерісінің қарқынды өтетінін көрсетеді. Сонымен қатар, бұл саты нуклеация және өсу процестерімен күрделенуі мүмкін, бұл оның вольтамперлік қисықтарда байқалатын квазиқайтымды сипатымен түсіндіріледі.

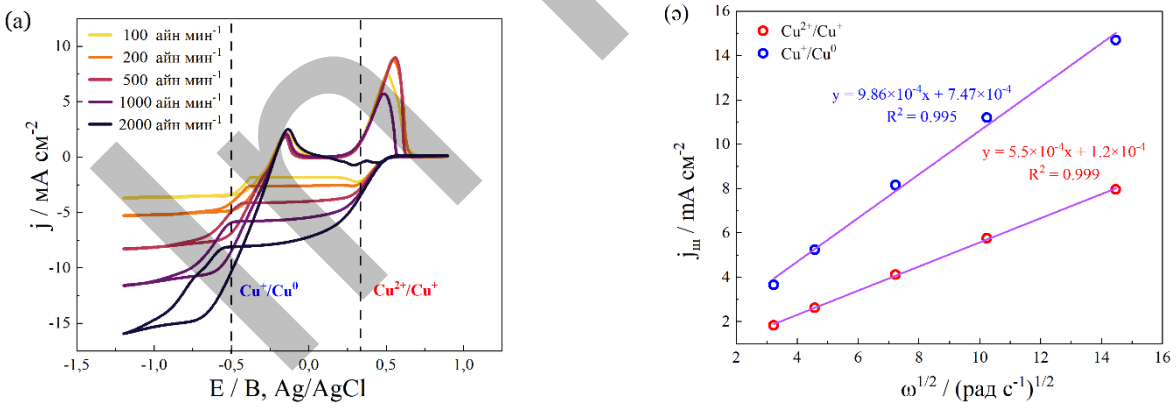
Сонымен қатар, мыстың разряд-иондануы стационарлық диффузия жағдайында, айналмалы дискілі электрод әдісімен зерттелінді. 5-ші (а) суретте берілген ЦВА-дан мыстың екі сатылы тотықсызданууының шекті тоқтары айқын көрініп тұр және оның айналу жылдамдығына тура пропорционалды артатынын байқаймыз. Әр саты үшін шекті тоқтардың мәні әрбір айналу жылдамдықтары үшін анықталып, бұрыштық жылдамдықтың (w) түбір асты мәні арасындағы сызықтық тәуелділік түрінде келтірілген (5-сурет (ә)).

5-ші (ә) суретте көрсетілген сызықты тәуелділіктің бұрыштық коэффициенті мәнінен, Левич теңдеуін қолдана отырып, [17–19] әдебиеттерде талданған жолмен мыс иондарының диффузия коэффициенті анықталды. Диффузия коэффициенттерінің мәндері сәйкесінше келесіні құрады: $D_{Cu^{2+}} = 2{,}0\times10^{-6}$ см^2 с$^{-1}$ және $D_{Cu^+} = 1{,}7\times10^{-6}$ см^2 с$^{-1}$.

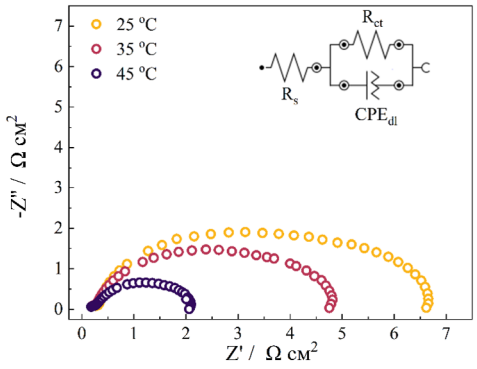
Электрхимиялық үдерістердің механизмдерін тереңірек түсіну және циклдік вольтамперометрия әдісі арқылы алынған кинетикалық параметрлерді нақтылау мақсатында электрхимиялық импеданстық спектроскопия (ЭИС) қолданылды. Бұл әдіс электрод–электролит шекарасында жүретін заряд тасымалдау кедергісінің, қос электрлік қабаттың сыйымдылығының және диффузиялық процестердің үлесін жеке-жеке бағалауға мүмкіндік береді [20]. Поликристалдық мыс электродында 25, 35 және 45°C температураларда алынған импеданстық спектроскопия деректері R_s–(R_{ct}||CPE) эквиваленттік электрлік тізбегімен сипатталып, өңделді (6-сурет). Мұндағы R_s – ерітіндінің кедергісі, R_{ct} – заряд тасымалдану кедергісі, ал CPE электрод/электролит шекарасындағы қос электрлік қабат сыйымдылығын сипаттайды.

Алынған нәтижелер бойынша R_s мәндері 0,2-0,33 Ω см^2 аралығында өзгеріп, температура артқан кезде айтарлықтай өзгермейтіні байқалады (2-кесте). Бұл электролит кедергісі зерттелген температура аралығында шамамен тұрақты екенін және температураның негізгі әсері ерітінді көлеміне емес, электрод/электролит шекарасындағы үдерістерге тиесілі екенін көрсетеді.

Заряд тасымалдану кедергісі мәндерінің температура өскен сайын төмендеуі жүйедегі электрхимиялық үдерістің жеңілдейтінін дәлелдейді. Найквист қыйсығы жартышеңбер диаметрінің кішіреюі де осы үрдісті растайды. Бұл температураның жоғарылауымен заряд тасымалдау үдерісі жеңілдейтінін, яғни электродтық реакциялардың жылдамдығы артатынын көрсетеді [21]. Мұндай құбылыс ТЭЕ ортасының тұтқырлығының



5-сурет – (а) әртүрлі айналу жылдамдығында түсірілген мыстың разряд-иондану циклдық вольтамперограммалары, потенциалды сканерлеу жылдамдығы 20 мВс$^{-1}$, (ә) сәйкес $j_ш – \omega^{1/2}$ тәуелділігі



6-сурет – 25, 35, 45 °C температураларда мыс электродында алынған Найквист диаграммалары. *Ішкі сурет*: пайдаланылған эквиваленттік электрлік тізбек

2-кесте – Электрхимиялық импеданстық спектроскопиялық өлшеулер нәтижесінде анықталған R_s, R_{ct} және C_{dl} мәндері

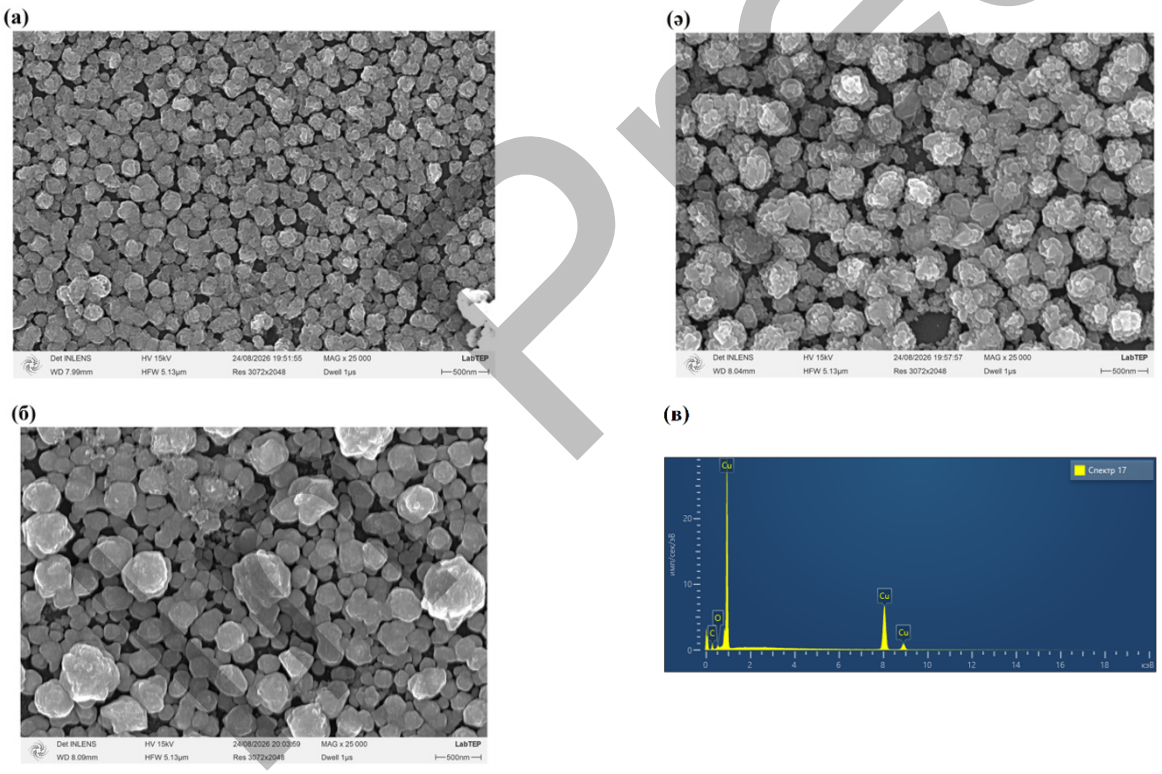
Температура, °C	R_s, Ω см²	R_{ct}, Ω см²	C_{dl}, 10^{-4} Ф
25	0,3	6,3	8,5
35	0,2	4,8	4,3
45	0,2	2,1	2,5

төмендеуімен, иондардың қозғалғыштығының артуымен және мыс иондарының тотықсызданудың жеңілдеуімен түсіндіріледі.

Электрод/электролит шекарасындағы сыйымдылықты сипаттайтын CPE параметрі де температураға тәуелді өзгереді. CPE параметрін – идеал қос электрлік қабат сыйымдылығының көрсеткіші емес, беттің біртексіздігі мен заряд тасымалдаудың күрделілігінің параметрі ретінде қарастыруымыз қажет. Сонымен қатар, CPE мәнінің температураға тәуелді кемуі, қос электрлік қабат құрылымының өзгерісіне де тәуелді болуы мүмкін.

Жалпы алғанда, импеданстық талдау Cu/ХХ:ЭГ жүйесінде температураны 20°C арттыру мыстың электрхимиялық тотықсыздану заряд тасымалдану кедергісін үш есеге кемітіп, үдеріс жылдамдығын арттыратынын көрсетті. Бұл Найквист диаграммасындағы жартышеңбер диаметрінің кішіреюімен дәлелденеді. Сонымен қатар, қос электрлік қабат сыйымдылығының кемуі электрод/электролит шекарасында құрылымдық қайта жасақталу жүретінін көрсетеді.

Холин хлориді : этиленгликоль 1:2 ТЭЕ ортадан мысты шыны көміртек бетінде электрхимиялық тұндырып, СЭМ суреттері алынды (7-сурет а-б). Мыс бөлшектерінің өлшемдері тұндыру уақытына тәуелді артатынын, тұндыру ұзақ жүргізілсе (20 минут) бөлшектер іріленіп қана қоймай, бір жерге шоғырлана бастайтынын байқауға болады.



7-сурет – Холин хлориді : этиленгликоль (1:2) ТЭЕ ортадан мыстың шыны көміртек бетіне электрхимиялық тұндырылуының СЭМ кескіндері және энергия дисперсиялық рентгендік спектрі: (а) 5 мин; (ә) 10 мин; (б) 20 мин; (в) 10 минуттан кейінгі EDX спектрі

3-кесте – 10 минут электрхимиялық тұндырудан кейінгі мыс қабатының EDX-талдау нәтижелері

Элемент	Сызық түрі	Массалық үлес, %	Массалық үлестің σ мәні, %	Атомдық үлесі, %
C	K-серия	23,30	0,72	59,47
O	K-серия	2,46	0,20	4,71
Cu	K-серия	74,25	0,71	35,82
Барлығы		100,00		100,00

Біркелкі таралған, әрі өлшемдері шамамен бірдей мыс бөлшектерін алу үшін тұндыруды қысқа уақыт аралығында жүргізген абзал (5 минут).

Энергия дисперсиялық рентгендік микроталдау нәтижелері мыс бөлшектерінің электрод бетіне сәтті электрхимиялық тұнғанын көрсетсе, оттегінің болуы мыс бөлшектерінің оңай тотығуын, белсенділігінің жоғары екендігін жанама дәлелдейді (7-сурет в, 3-кесте). Қорыта айтқанда, ХХ:ЭГ ТЭЕ ортадан электрхимиялық тұндырылып алынған мыс бөлшектерін көмірқышқыл газын электрхимиялық тотықсыздандыруға немесе өзге де мақсаттарда пайдалануға болады дей аламыз.

4. Қорытынды

Бұл жұмыста холин хлориді мен этиленгликоль негізіндегі терең эвтектикалық еріткіште мыстың электрхимиялық қасиеттері циклдық вольтамперометрия, сақиналы айналмалы дискілі электрод және электрохимиялық импеданстық спектроскопия әдістерін қолдану арқылы кешенді түрде зерттелді. Зерттеу нәтижесінде мыстың тотықсыздану үдерісі Cu^{2+}/Cu^{+} және Cu^{+}/Cu^{0} сатылары арқылы жүзеге асатыны көрсетілген, бірінші саты қайтымды сипатта жүретінін, ал екінші саты металл фазасының түзілуімен байланысты квазиқайтымды сипатта жүретінін көрсетті. Поляризация жылдамдығының артуы шың тоқтарының өсуіне және шың потенциалының ығысуына әкелетіні анықталды, бұл үдерістердің диффузиялық шектеумен жүретінін көрсетеді. Рэндлс–Шевчик теңдеуі негізінде диффузия коэффициенттері есептеліп, олардың мәндері мыс (II) және мыс (I) иондары үшін сәйкесінше $2,7\times10^{-7}$ $см^2с^{-1}$ және $9,8\times10^{-7}$ $см^2с^{-1}$ құрады және Левич теңдеуімен анықталған мәндер арасында жақындық бар. Cu^{+}/Cu^{0} сатысы үшін диффузия коэффициентінің жоғары болуы осы жүйеде масса тасымалының қарқынды жүретінін көрсетеді.

Кинетикалық талдау нәтижесінде Cu^{+}/Cu^{0} үдерісі үшін заряд тасымалдану жылдамдық константасы ($3,5\times10^{-4}$ см $с^{-1}$) Cu^{2+}/Cu^{+} үдерісіне ($5,6\times10^{-7}$ см $с^{-1}$) қарағанда едәуір жоғары екені анықталды. Бұл мыстың электртұну сатысында гетерогенді заряд тасымалдану үдерісінің жылдам жүретінін көрсетеді және оның квазиқайтымды сипатын анықтайды. Импеданстық спектроскопия нәтижелері температураның артуымен заряд тасымалдану кедергісінің төмендейтінін көрсетті, бұл электрхимиялық үдерістердің жылдамдайтынын дәлелдейді. Электрхимиялық тұндырылған мыс бөлшектерінің СЭМ суреттері бөлшек өлшемдеріне тұндыру уақытының тікелей әсер ететінін көрсетсе, энергия дисперсиялық рентгендік микроталдау нәтижелері шыны көміртек бетінде мыстың сәтті қонғанын дәлелдеді.

Алғыс

Жұмыс Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғарғы білім министрлігінің қаржылық қолдауымен AP27511091 ғылыми жобасы аясында жүзеге асырылды.

Авторлар Қазақ ұлттық университетінің зерттеуші-профессоры, PhD Мальчик Федорға және PhD докторант Мәлік Сейілбекке терең эвтектикалық еріткіштегі судың мөлшерін Карл Фишер әдісімен анықтауға және сканерлеуші электрондық микроскопия талдауын жүргізуге көрсеткені үшін алғыс білдіреді.

CRediT авторлық үлес мәлімдемесі

О. Құдайберген: Зерттеу, Талдау, Жазу. Г. Рахымбай: Тұжырымдама жасау, Талдау, Жазу. Х. Авчукир: Әдістеме, Тұжырымдама жасау, Шолу және редакциялау, Жетекшілік, Қаржыландыруды алу.

Әдебиеттер

1 Nitopi S, Bertheussen E, Scott SB, Liu X, Engstfeld AK, Horch S, et al. (2019) Chem Rev 119:7610–7672. *http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00705*

2 Sebastián P, Vallés E, Gómez E (2014) Electrochim Acta 123:285–295. *http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2014.01.062*

3 Zobeid A, Abbasi F, Azadi S (2025) Adv Appl NanoBio-Technologies 6:1–45. *http://dx.doi.org/10.18502/aanbt.v6i2.18615*

4 Cichowska-Kopczyńska I, Nowosielski B, Warmińska D (2023) Molecules 28:5293. *http://dx.doi.org/10.3390/molecules28145293*

5 Abbott AP, El Ttaib K, Frisch G, McKenzie KJ, Ryder KS (2009) Phys Chem Chem Phys 11:4269. *http://dx.doi.org/10.1039/b817881j*

6 Cvetković VS, Jović VD, Nikolić ND, Barudžija TS, Dimitrijević S, Jovićević JN (2024) J Electroanal Chem 958:118161. *http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2024.118161*

In Press

7 Mohsen Ismail A, Kortlever R (2025) ACS Appl Energy Mater 8:8551–8560. http://dx.doi.org/10.1021/acsaem.5c01142
8 Chen L, Chen J, Fan L, Chen J, Zhang T, Chen J, et al. (2023) ACS Catal 13:11934–11944. http://dx.doi.org/10.1021/acscatal.3c01815
9 Valverde PE, Green TA, Roy S (2020) J Appl Electrochem 50:699–712. http://dx.doi.org/10.1007/s10800-020-01408-1
10 Bekey A, Vacandio F, Avchukir K (2025) Electrocatalysis 16:513–525. http://dx.doi.org/10.1007/s12678-025-00940-y
11 Shen D, Steinberg K, Akolkar R (2018) J Electrochem Soc 165:E808–E815. http://dx.doi.org/10.1149/2.1011814jes
12 Bekey A, Vacandio F, Avchukir K (2025) J Appl Electrochem 55:2701–2719. http://dx.doi.org/10.1007/s10800-025-02343-9
13 Kuhl KP, Cave ER, Abram DN, Jaramillo TF (2012) Energy Environ Sci 5:7050. http://dx.doi.org/10.1039/c2ee21234j
14 Elgrishi N, Rountree KJ, McCarthy BD, Rountree ES, Eisenhart TT, Dempsey JL (2018) J Chem Educ 95:197–206. http://dx.doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361
15 El-Latif EIA, Kebede MA, Sekar K, Hameed TA, Yahia IS, Gao H, et al. (2025) Adv Theory Simulations. http://dx.doi.org/10.1002/adts.202500346
16 Avchukir K, Burkitbayeva BD, Argimbayeva AM, Rakhymbay GS, Beisenova GS, Nauryzbayev MK (2018) Russ J Electrochem 54:1096–1103. http://dx.doi.org/10.1134/S1023193518120042
17 Opekar F, Beran P (1976) J Electroanal Chem Interfacial Electrochem 69:1–105. http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0728(76)80129-5
18 Nikolic J, Expósito E, Iniesta J, González-Garcia J, Montiel V (2000) J Chem Educ 77:1191. http://dx.doi.org/10.1021/ed077p1191
19 Avchukir K, Dzhalmukhamedovna B, Vacandio F (2019) J Electroanal Chem 842:176–183. http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.04.078
20 Loew N, Watanabe H, Shitanda I, Itagaki M (2022) Electrochim Acta 421:140467. http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140467
21 Cheng W, Luo S, Chen Y (2019) Int J Electrochem Sci 14:4254–4263. http://dx.doi.org/10.20964/2019.05.46

Авторлар туралы мәлімет:

О. Құдайберген – ғылыми қызметкер, Жаңа химиялық технологиялар және материалдар ғылыми зерттеу институты, Фазааралық электрхимия және катализ зертханасы, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті (Алматы, Қазақстан; e-mail: olzhas.kudaibergen@kaznu.edu.kz);

Г. Рахымбай – аға ғылыми қызметкер, Физика-химиялық зерттеу және талдау әдістерінің орталығы, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті (Алматы, Қазақстан; e-mail: gulmira.rakhymbay@kaznu.edu.kz);

Х. Авчукир – жетекші ғылыми қызметкер, зертхана меңгерушісі, Жаңа химиялық технологиялар және материалдар ғылыми зерттеу институты, Фазааралық электрхимия және катализ зертханасы, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті (Алматы, Қазақстан; e-mail: khaisa.avchukir@kaznu.edu.kz).

In Press