

Сүт қышқылы мен натрий додецилсульфаты қатысында электрхимиялық тұндырылған мыс пен күмістің көміртегі қос тотығын тотықсыздандыру қабілетін бағалау

Х. Авчукир¹, Ф. Вакандио^{2*}, А.Ж. Бекей¹, Т.В. Шакиева¹, Б.Т. Досумова¹, Г.Е. Ергазиева³

¹Жаңа химиялық технологиялар және материалдар ғылыми зерттеу институты,
әл-Фараби ат. Қазақ ұлттық университеті, Төле би к., 96а, Алматы, Қазақстан

²Экс-Марсель университеті, Эскадрилья Нормандия-Неман к., 52, Марсель, Франция

³Жану проблемалары институты, Бөгенбай батыр к., 172, Алматы, Қазақстан

ARTICLE INFO

Алынған
17.03.2026

Түзетілген түрде алынды
21.05.2026

Қабылданды
22.05.2026

Түйін сөздер:

электртұндыру; сүт
қышқылы; натрий
додацилсульфаты; мыс;
күміс; көміртегі қос
тотығын электрхимиялық
тотықсыздандыру

АҢДАТПА

Мыс негізді катализаторлар CO₂-ні электрхимиялық тотықсыздандыруда C–C байланысын түзу қабілетімен ерекшеленеді, алайда олардың талдағыштығы болу керек мен өнімділігі беттік құрылымға тәуелді. Осы жұмыста мыс және мыс-күміс құрылымдары сүт қышқылы (СК) және натрий додецилсульфаты (СДС) ортасында шыны көміртек бетінде электрхимиялық тұндыру арқылы алынды. Электртұндыру потенциалын теріс бағытқа жылжитқан сайын (–0,15 В-тан –0,35 В-қа) тоқ транзистентінің шыңы қысқа уақыт аймағына ығысып, шыңның тоқ тығыздығы артып ($t_{\max}$: 0,67 → 0,01 с; $j_{\max}$: 7,15 → 36,36 мА·см^{–2}), сәйкесінше, нуклеация тығыздығын жоғарылатты. CO₂-мен қанықтырылған 0,5 М NaHCO₃ ерітіндісінде мыс-күміс электроды таза мыспен салыстырғанда жоғары белсенділік көрсетті: Тафель бұрыштық коэффициенті 389-дан 243 мВ·дек^{–1} дейін төмендеді, ал алмасу тоқ тығыздығы (j_0) 17 есе артты. Электрхимиялық импеданстық спектроскопия нәтижелері қос электрлік қабат сыйымдылығының (C_{dl}) мыс-күміс электродында жоғары екендігін (4,39 мкФ) және поляризациялық кедергінің (R_p) таза мыс электродқа қарағанда 2,8 есе төмен екендігін айқындады. Зерттеу нәтижелері, мысты электрхимиялық тұндыруда оны күміспен түрлендіру тұндырылған материалдың көміртегі қос тотығын электрхимиялық тотықсыздандыруда каталитикалық белсенділігін күшейтетіндігін көрсетті.

1. Кіріспе

CO₂-ні жаңартылатын электр энергиясы арқылы электрхимиялық тотықсыздандыру (CO₂RR) оны химиялық заттар мен отындар сияқты қосылған құны жоғары өнімдерге түрлендірудің және тұрақты энергетикалық жүйелерге өтудің перспективалы стратегиясы болып табылады [1, 2]. Алайда CO₂ молекуласының жоғары тұрақтылығы, C=O байланыстарын белсендірудің энергетикалық күрделілігі және көпэлектронды-көппротонды тасымал сатыларының баяу кинетикасы CO₂RR тиімділігі мен өнім селективтілігін шектейді [3-7]. Бұл мәселені шешу үшін белсенділігі, селективтілігі және тұрақтылығы жоғары электркатализаторларды ұтымды жобалау қажет. Мыс C–C байланысының түзілуін қамтамасыз

етіп, этилен мен этанол сияқты C₂₊ өнімдерін бере алатын бірегей монометалл катализатор болғанымен, оның селективтілігі бәсекелес реакциялық жолдармен, CO₂-нің баяу белсендірілуімен және СО аралық бөлшектерінің жеткіліксіз беткі концентрациясымен шектеледі. Сондықтан мыс катализаторларының құрылымын, морфологиясын және беткі электрондық қасиеттерін реттеу СО жиналуын күшейтіп, C₂₊ өнімдерінің түзілуін арттырудың тиімді тәсілі болып табылады [8, 9]. Соңғы жылдары Cu–Ag биметалл жүйелері CO₂RR үшін перспективалы тандемдік катализаторлар ретінде кеңінен зерттелуде. Мұндай жүйелерде Ag орталықтары CO₂-нің СО-ға дейінгі бастапқы тотықсыздануын жеңілдетсе, Cu орталықтары СО-дан туындайтын аралық бөлшектерді әрі қарай тотықсыздандырып, C–C байланысының

*Corresponding author: F. Vacandio; E-mail address: florence.vacandio@univ-amu.fr

түзілуіне жағдай жасайды. Сонымен қатар, Ag–Cu шекаралық аймақтарындағы электрондық өзара әсерлесу негізгі реакциялық аралық бөлшектердің байланысу энергиясын өзгертіп, көпкөміртекті өнімдердің түзілуіне қолайлы жағдай қалыптастыруы мүмкін [10–14]. Электрхимиялық тұндыру металл бөлшектерінің құрылымы мен құрамын, сәйкесінше электркатализатордың электрхимиялық белсенді бетін дәл бақылауға мүмкіндік береді [15–17]. Электртұндыру ерітіндісіне беттік белсенді немесе комплекс түзгіш заттарды қосу $e\text{CO}_2\text{RR}$ үшін талдағыштығы жоғары, ерекше құрылымдардың түзілуіне алып келеді [18, 19]. Cu–Ag жүйелері үшін қоспа арқылы басқарылатын электртұндыру нанокеуекті Cu–Ag қорытпаларын алуға мүмкіндік беретіні және Ag мөлшерін оңтайландыру этилен мен этанол түзілуіне қолайлы каталитикалық орта қалыптастыратыны көрсетілген [20]. Сонымен қатар, Cu–Ag қорытпаларын цианидсіз пирофосфат-иодидті электролиттен электртұндыру арқылы алу Ag мөлшерін тұндыру шарттары бойынша басқаруға болатынын және электролит құрамы биметалл қабаттардың құрылымдық қасиеттеріне тікелей әсер ететіні зерттелген [21]. Терең эвтектикалық еріткіште Cu–Ag наноқұрылымдарын бір сатылы электртұндыру да электролит ортасы мен тұндыру параметрлерінің биметалл құрылымдардың құрамы мен морфологиясын реттеуде маңызды екенін көрсетеді [22]. Соңғы зерттеулер электртұндырылған Cu–Ag наноқұрылымдарында Ag енгізу H_2 және CH_4 түзілуін тежеп, өнім таралуын спирттер мен оттекті C_2 өнімдер бағытына ығыстыра алатынын көрсетті [23]. Осы деректер Cu–Ag катализаторларының CO_2RR белсенділігі тек металл құрамына ғана емес, электртұндыру ортасына, қоспалардың табиғатына және қалыптасқан беттік құрылымға да тәуелді екенін көрсетеді. Осы тұрғыдан алғанда, сүт қышқылы мен натрий додецилсульфаты қатысында Cu және Cu–Ag құрылымдарын электртұндыру ғылыми қызығушылық тудырады. Сүт қышқылы металл иондарымен комплекс түзе отырып, олардың электрхимиялық тотықсыздану жылдамдығына әсер етуі мүмкін, ал СДС сияқты беттік-активті заттар электрод бетінде адсорбцияланып, сүтек бөліну реакциясын тежеуге және металл бөлшектерінің өсу ерекшеліктерін өзгертуге қабілетті. Сондықтан мұндай орта Cu және Cu–Ag құрылымдарының беттік қасиеттерін және CO_2RR кезіндегі электрхимиялық белсенділігін басқарудың қарапайым әрі тиімді тәсілі ретінде қарастырылуы мүмкін. Дегенмен, сүт қышқылы мен СДС

қатысында Cu–Ag құрылымдарының электртұну кинетикасы, нуклеация ерекшеліктері және олардың CO_2RR кезіндегі электрхимиялық белсенділігі арасындағы байланыс әлі толық ашылмаған. Бұл жұмыста сүт қышқылы негізіндегі фондық электролит пен СДС қатысында күміс пен мыстың электрхимиялық тұнуы зерттеліп, алынған мыс және мыс-күміс электродтарының CO_2RR -ге қатысты белсенділігі сызықтық вольтамперометрия (СВА) және электрхимиялық импеданстық спектроскопия (ЭИС) әдістерімен зерттелді.

2. Тәжірибелік бөлім

2.1. Реагенттер мен ерітінділер

Зерттеуде AgNO_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, сүт қышқылы (СҚ) және беттік активті зат ретінде натрий додецилсульфаты (СДС) қолданылды. Барлық ерітінділер бидистилденген суда дайындалды. Электрхимиялық тұндыру: $40 \text{ mM AgNO}_3 + 3 \text{ M CQ} + 0,14 \text{ M СДС}$ және $40 \text{ mM Cu}(\text{NO}_3)_2 + 3 \text{ M CQ} + 0,14 \text{ M СДС}$ ерітінділерінде жүзеге асырылды. pH мәні 4,0-ге дейін $1,0 \text{ M NaOH}$ ерітіндісі көмегімен реттелді және тәжірибелер 60°C температурада жүргізілді. Әрбір өлшеу кемінде үш рет жүргізілді.

2.2. Электродтарды дайындау

Жұмысшы электрод ретінде шыны көміртек (GC) электроды (Агеометриялық $= 0,07 \text{ cm}^2$) қолданылды. Әрбір өлшеудің алдында GC беті алюминий оксиді суспензиясымен механикалық жылтыратылып, кейін бидистилденген сумен мұқият шайылды және абразив қалдықтарын кетіру үшін ультрадыбыстық ваннада өңделді. Салыстырмалы электрод ретінде күміс/күміс хлоридті электроды (Ag/AgCl , $3,5 \text{ M KCl}$), ал қарсы электрод ретінде платина (Pt) электроды қолданылды.

2.3. Электрхимиялық өлшеулер және электртұндыру

Электртұндыру және электрхимиялық зерттеу жұмыстары Autolab PGSTAT 302N (потенциостат/гальваностат) құрылғысында орындалды. Фондық электролиттің тұрақтылық терезесі және Ag^+/Ag^0 және $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ жұптарының разряд-иондану үдерістері циклдық вольтамперометрия әдісімен сканерлеу жылдамдығы $10\text{--}50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ аралығында түсірілді. Күміс және мыстың электртұнуы хроноамперометрия әдісімен зерттелді. Нуклеация кинетикасы тоқ-уақыт транзиенттері негізін

де алынған $j_{\max}$ және $t_{\max}$ параметрлері негізінде есептелді. Мыс және мыс-күміс негізіндегі электродтар ($pH = 4,0$, $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ және $E = -0,35\text{ В}$) GC электродының бетінде 1200 с бойы тұндырылды.

2.4. $e\text{CO}_2\text{RR}$ белсенділігін бағалау

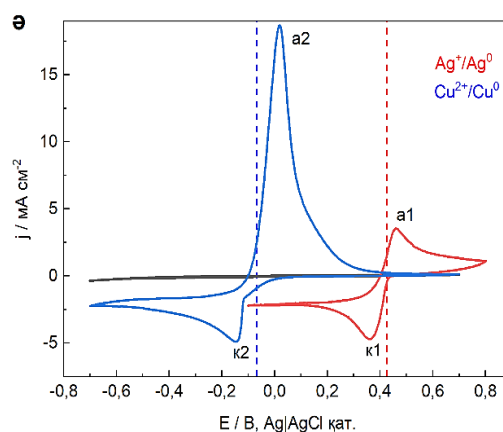
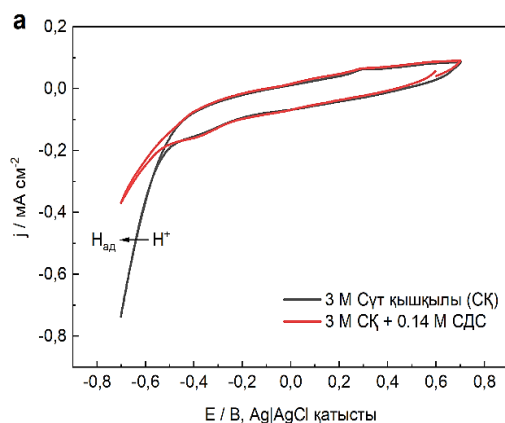
Электрхимиялық жолмен тұндырылған мыс және мыс-күміс электродтарының CO_2 -ні электрхимиялық тотықсыздандырудағы белсенділігі $0,5\text{ М NaHCO}_3$ ерітіндісінде зерттелді. CO_2RR зерттеулері алдында $0,5\text{ М NaHCO}_3$ электролиті алдымен N_2 газымен қанықтырылып фондық өлшеулер жүргізілді. Содан соң, CO_2 газымен 30 мин бойы $4\text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$ ағын жылдамдығында қанықтырылып $e\text{CO}_2\text{RR}$ өлшеулері жүргізілді. Өлшеу барысында CO_2 үздіксіз үрленді. Сызықтық вольтамперограммалары дайындалған электродтар бетінде $10\text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ сканерлеу жылдамдығында тіркелді. СВ деректерінен $\log(j)$ – E тәуелділігі бойынша Тафель бұрыштық коэффициенті және алмасу тоқ тығыздығы (j_0) анықталды. Сонымен қатар, электрхимиялық импеданстық спектроскопия өлшеулері $0,1\text{ Гц} - 100\text{ кГц}$ жиілік диапазонында, $0,01\text{ В}$ амплитудада және $E = -1,2\text{ В}$ потенциалда жүргізілді. Найквист диаграммалары Рэндлс эквиваленттік электрлік сызбасына сәйкестендіріліп, кинетикалық параметрлер анықталды.

3. Зерттеу нәтижелері және талқылау

Шыны көміртегі бетінде күміс пен мыстың электрхимиялық тотықсыздану – тотығу жай-күйін зерттемес бұрын фондық электролит сүт қышқылының электрхимиялық тұрақтылық терезесі циклдық вольтамперометрия әдісімен

зерттелінді (сурет 1а). Тәжірибелік циклдық вольтамперограммалар сүт қышқылының әлсіз электролит болғанына қарамастан, диссоциациялану нәтижесінде түзілген протонның оңай электрхимиялық тотықсыздануға түсетінін көрсетті (сурет 1а, қара сызық). Ерітіндіге $0,14\text{ М}$ натрий лаурилсульфатын қосу, $-0,5\text{ В}$ потенциалдан басталатын сүтек түзілу реакциясын едәуір тежейтінін байқатты (сурет 1а, қызыл сызық). Сонымен қатар, потенциал мәнін теріс жаққа жылжытқан сайын катодтық тоқтың төмендеуін көреміз, бұл натрий лаурилсульфатының электродта адсорбцияланып, бетті бүркемелеудеңгейінің артуымен байланысты [24, 25]. Мыс пен күмістің электрхимиялық тотықсыздануын зерттеу мақсатында алынған разряд-иондану циклдық вольтамперограммалары төмендегі 1-ші ә суретінде көрсетілген.

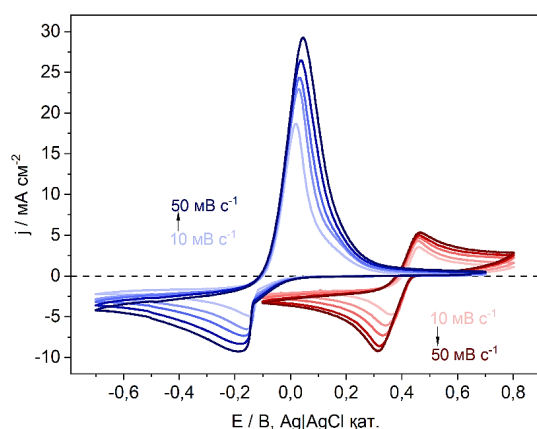
Күміс пен мыстың разряд-иондану циклдық вольтамперограммасынан, фондық электролиттің әсерінен болатын паразиттік – сүтек түзілу реакциясының тоқ тығыздығы (қара сызық), күміс (к1 шыңы) және мыстың (к2 шыңы) тотықсыздану тоқ тығыздықтарымен салыстырғанда елеусіз, нөлге жақын екенін байқаймыз (сурет 1ә). Суретте келтірілген қызыл және көк үзік сызықтар, сәйкесінше күміс пен мыс жұптарының тепе-теңдік потенциалын көрсетеді. Потенциал мәнінің тепе-теңдіктен кез-келген ауытқуы – поляризация электрхимиялық тұну не еруге алып келеді. Күмістің электрхимиялық тотықсыздануы к1 шыңына сәйкес, келесідей өтеді: $\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}^0$, ал а1 шыңы осыған сәйкес кері реакцияны сипаттайды. Катодтық к1 және анодтық а1 шың потенциалдарының айырымының мәнінің аз болуы ($\Delta E_{\text{шың}} = 100\text{ мВ}$) күмістің электрхимиялық тотықсыздануының жылдам, қайтымды өтетіндігін көрсетеді.



Сурет 1. (а) 3М сүт қышқылы – фондық ерітіндісінің шыны көміртек электродындағы $0,14\text{ М}$ СДС қатысында түсірілген циклдық вольтамперограммасы; (ә) 40 мМ AgNO_3 және $40\text{ мМ Cu(NO}_3)_2$ ерітінділерінен 3 М сүт қышқылы мен $0,14\text{ М}$ СДС қатысында күміс және мыстың разряд-иондану вольтамперограммалары, сканерлеу жылдамдығы $10\text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$.

Мыстың 3М сүт қышқылы мен 0,14 М СДС қатысында разряд-иондануы өзге сұлы еретінділерге [26] ұқсас өтетіндігін көреміз (сурет 1ә) көк қисық). Катодтық шың к1-де, мыстың тотықсыздануы: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}^0$ теңдеуіне сәйкес өтеді. Вольтамперлік қисықтың катодтық және анодтық тармақтарында тек бір ғана шыңның тіркелуі мыстың разрядталуы кезінде бірінші саты: $\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- = \text{Cu}^+$ сатысының жоғары асқын кернеумен өтетіндігін көрсетеді. Мысалы, су-ацетонитрил аралас ортада, мыстың тотықсыздануы қос бағытта да екі, арасы алшақ шыңдармен сипатталады [27]. Бірінші шыңның едәуір оң, +0,5 В потенциалда байқалуы бірінші сатының оңай өтетіндігін, сонымен қатар екі шыңның арасының алшақ болуы Cu^+ иондарының су-ацетонитрил ортада тұрақтанатынын көрсетеді [27]. Сол сияқты, егер ерітіндіде хлор иондарының артық мөлшері болса, ол да анодтық тармақта, яғни еру-иондану барысында, қос шыңның пайда болуына мыс (I) иондарының тұрақтануына алып келетіндігін әдебиеттен көреміз [26]. Жалпы алғанда, мыстың оның нитрат тұздарынан 3М сүт қышқылы +0,14 М СДС ерітіндісінде разряд-иондануы салыстырмалы түрде жылдам, әрі қайтымды ($\Delta E_{\text{шың}} = 166$ мВ) өтеді деп айтуға болады. Дегенмен, электрхимиялық тұрғыдан реакцияның қайтымдылығын бір ғана көрсеткіш, $\Delta E_{\text{шың}}$ арқылы сипаттау жеткіліксіз. Сол себепті, күміс пен мыстың зерттелініп отырған ерітіндіде тотықсыздануы поляризация жылдамдығын 10 мВ·с⁻¹-ден 50 мВ с⁻¹-ге дейін арттыра отырып зерттелінді (сурет 2).

Екінші суреттен, потенциалды сканерлеу жылдамдығын арттыру, катодтық шың потенциалын

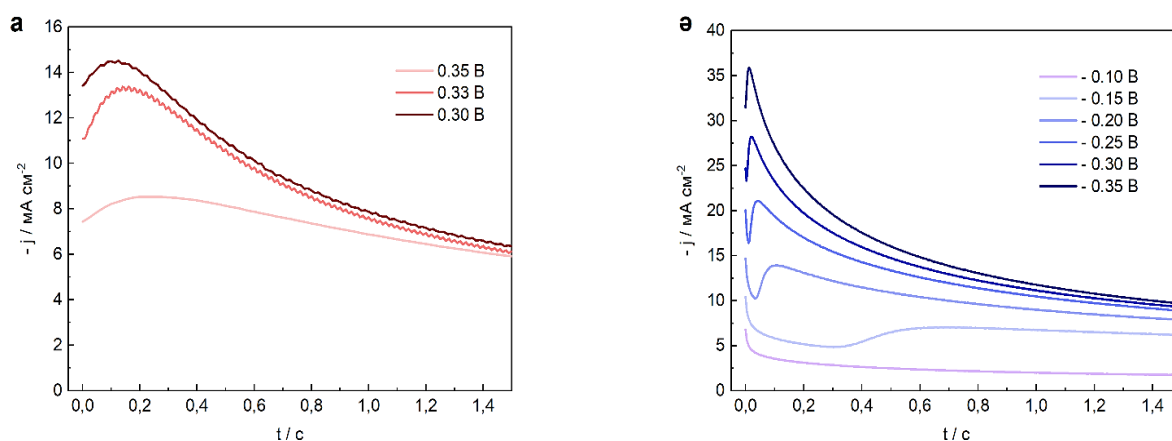


Сурет 2. 40 мМ AgNO_3 және $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ерітінділерінен 3М сүт қышқылы мен 0,14 М СДС қатысында күміс пен мыстың әртүрлі сканерлеу жылдамдығында түсірілген разряд-иондану циклдық вольтамперограммалары, pH = 4,0, температура 60 °C.

күміс үшін теріс жаққа айтарлықтай жылжытатындығын байқаймыз. Ал мысқа келер болсақ, катодтық шың потенциалы сканерлеу жылдамдығына айтарлықтай тәуелді емес, елеусіз десек те болады. Бұдан шығатын қорытынды, күмістің электрхимиялық тотықсыздануы шың потенциалының поляризация жылдамдығына тәуелді жылжуы, $\Delta E_{\text{шың}}$ мәнінің аз болғанына қарамастан, мысқа қарағанда едәуір баяу, әрі квази қайтымды өтеді деуге болады [28]. Екі жағдайда да, катодтық шыңның тоқ тығыздығы мәнінің сканерлеу жылдамдығына тура тәуелділікте артуы, мыс пен күмістің шыны көміртек электроды бетінде электрхимиялық тотықсыздануы масса тасымалданумен шектелетіндігін көрсетеді және Рендлс-Шевчик тәуелділігімен сипатталады [29].

Электрхимиялық тұндырылған металл бөлшектерінің пішіні мен өлшемі, олардың электрхимиялық белсенділігі және өзге де қасиеттері электрхимиялық кристалдану сатысының кинетикасына тәуелді өрбиді. Бұл сатыда, металл иондарының тотықсыздануына электрод-электролит арасындағы барлық әсерлесулер, электрод материалының табиғаты, ерітіндідегі тепе-теңдік, температура, ағын режимі, потенциал мен электртұндыру тоқ тығыздығы өз ықпалын тигізеді [30–32]. Төменде, күміс және мыстың (сурет 3) электрхимиялық тұну хроноамперограммалары келтірілген.

Күмістің электрхимиялық тұну тоқ транзиентінен (сурет 3а), оның электрхимиялық кристалдануы жылдам өтетін аңғаруға болады. Тұндыру потенциалын +0,35 В-тан +0,30 В-қа жылжыту, бар жоғы 50 мВ, тоқ транзиентінің максимумын күрт жылжытады. Ал, потенциал мәнін одан әрі жылжыту тәжірибе жүзінде экстремум нүктесін тіркеуді қиындатады. Мыстың шыны көміртек бетінде жаңа фаза түзіп кристалдануы тәжірибелік хроноамперограмма (сурет 3ә) және циклдық вольтамперограммаға (сурет 1ә) сәйкес – 0,15 В потенциалда басталады. Тепе-теңдік потенциалға жақын аймақта, – 0,10 В потенциалда, қысқа уақыт аралығын ескермегенде, тоқтың өте аз, Фарадейлік емес процестерге сәйкес келетін мәнін көруге болады. Қысқа уақыт аймағында, яғни 0,1 секундқа дейін, тоқтың күрт кемуін қос электрлік қабаттың заряд-разрядталуымен түсіндіруге болады. Бұл құбылыс потенциалға, сәйкесінше ерітіндіде беттік белсенді заттардың электрод бетін бүркемелеу дәрежесіне тәуелді, әсіресе – 0,20 В және – 0,25 В потенциалдарда анық байқалады. Тәжірибелік тоқ транзиенттері экстремумының (j_{max} , t_{max}) потенциалға тәуелді бұлай жылжуы тұнып жатқан мыс құрылымы



Сурет 3. (а) 40 мМ AgNO_3 + 3М СҚ + 0,14 М СДС ерітіндісінен күмісті электрхимиялық тұндыру хроноамперограммасы; (ә) Мысты 40 мМ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ + 3М СҚ + 0,14 М СДС ерітіндісінен әртүрлі потенциалда электрхимиялық тұндыру хроноамперограммалары, pH = 4,0, температура 60 °С.

(r_{opt}) [33] мен оның электрхимиялық белсенділігіне (N_o) әсер етеді. Сол себепті, Кесте 1-де көрсетілген j_{max} , t_{max} мәндерін қолдана отырып [34] әдебиетте келтірілген 9-шы теңдеу, Шарифкер-Хиллс электрхимиялық кристалдану моделі негізінде, мыстың шыны көміртек электроды бетінде кристалдану (нуклеация) жылдамдығы (AN_o) есептелінді.

Кестедегі мәліметтерге сүйенсек, электрхимиялық нуклеация жылдамдығы сулы-хлоридті ерітіндіге қарағанда [27], сүт қышқылы мен СДС қатысында біршама төменірек. Сонымен қатар, мыстың диффузия коэффициентінің сулы-хлоридтік немесе сулы-сульфаттық [35] электролиттен тұндырғанға қарағанда төменірек болуы 3 М сүт қышқылы ерітіндісінің тұтқырлығының жоғары, әрі мыс-сүт қышқылы кешенді ионының өлшемінің үлкен болуымен түсіндіріледі. Қорыта айтқанда, тәжірибелік мәліметтер мысты микрометр өлшемінде тұндыруға мүмкіндік беретінін көрсетеді.

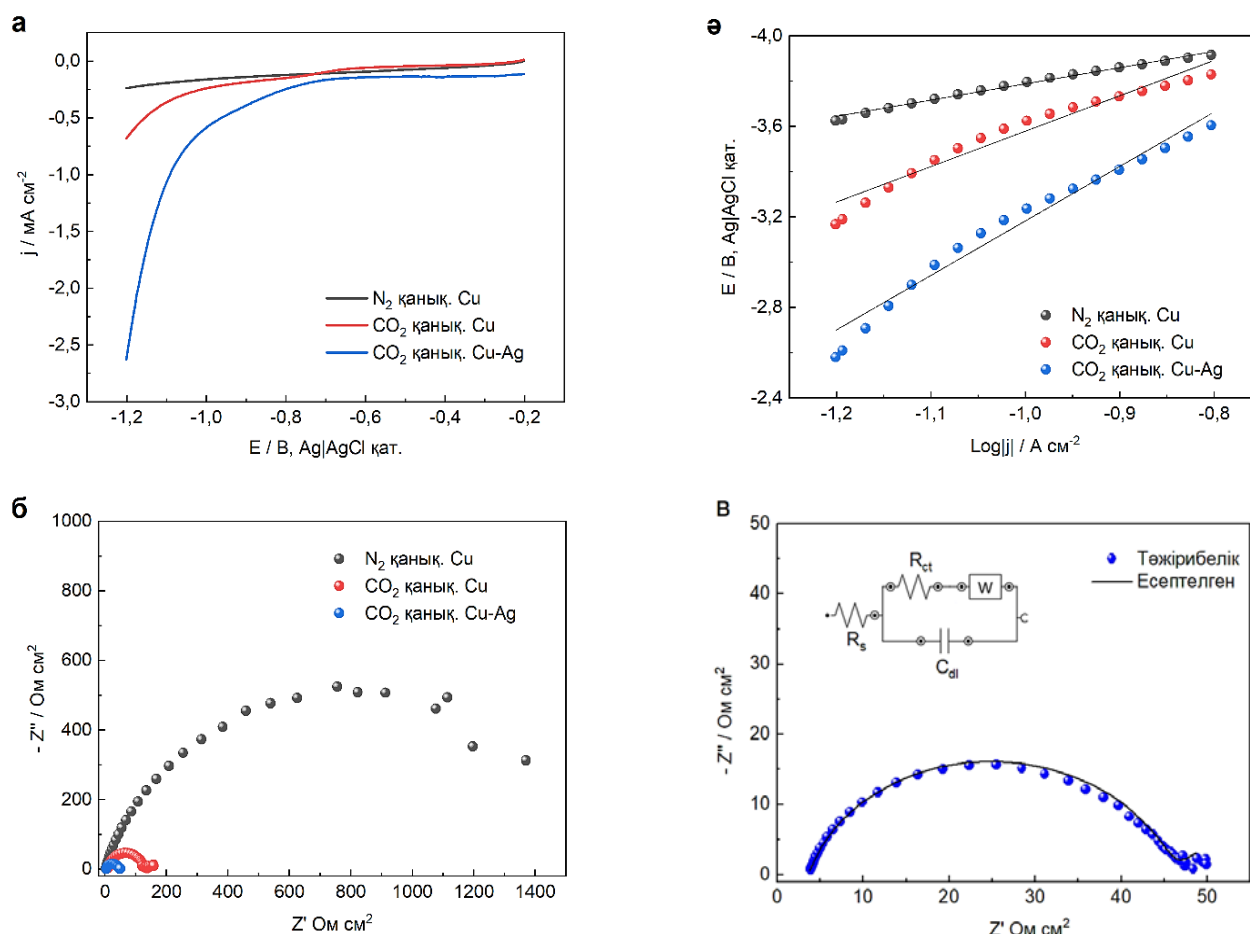
Электрхимиялық тұндырылған мыс және мыс-күміс бөлшектерінің CO_2 -ні көлемдік электролиз

жағдайында тотықсыздандыру белсенділігі 0,5 М NaHCO_3 ерітіндісінде сызықтық вольтамперометрия (СВ) әдісімен зерттелінді. Тұндырылған мыс электроды азотпен қанықтырылған ерітіндіде электрхимиялық белсенділік көрсетпейді (қара сызық, сурет 4а), ал тоқтың болымсыз артуы паразиттік реакция сүтектің бөлінуімен байланысты. Ерітіндіні CO_2 -мен қанықтырғанда тоқтың күрт, экспоненциалды артуын байқауға болады (көк, қызыл қисықтар). Бұл жерде, eCO_2RR үшін мыс-күміс электродының ерекше белсенділік танытатынын көреміз және сандық сипаттамаларды анықтау мақсатында тәжірибелік СВ қисықтардан $\log(j)$ -Е тәуелділігі тұрғызылды (сурет 4ә).

СВ қисықтар негізінде анықталған Тафель тәуелділігінің бұрыштық коэффициент мәніне қарап, ең жоғарғы белсенділікті, сәйкесінше 243 мВ·дек⁻¹ бұрыштық коэффициентті Cu–Ag жүйесі көрсететінін аңғарамыз (кесте 2). Cu электроды да eCO_2RR -ге айтарлықтай белсенділік көрсетеді, дегенмен алмасу тоқ тығыздығы мәні Cu–Ag ($j_0 = 2,75 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$) қарағанда біршама төмен ($1,58 \times 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$).

Кесте 1. Мыстың электрхимиялық кристалдану сатысының тәжірибелік хроноамперограммалар негізінде есептелген (3-сурет ә) кинетикалық сипаттамалары

Потенциал, В	$j_{\text{max}}, \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	t_{max}, s	$D_{\text{Cu}^{2+}}, 10^{-6} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$AN_o, 10^8 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	$r_{\text{opt}}, \text{мкм}$
–0,15	7,15	0,67	–	0,01	12,57
–0,20	14,13	0,11	–	0,20	3,89
–0,25	21,38	0,04	–	0,62	2,24
–0,30	28,63	0,02	–	1,39	1,50
–0,35	36,36	0,01	1,90	1,76	1,34



Сурет 4. (а) Шыны көміртек электроды бетінде электрхимиялық тұндырылған мыс және мыс-күміс бөлшектерінің N_2 және CO_2 мен қанықтырылған $0,5\text{ M NaHCO}_3$ ерітіндісінде түсірілген сызықтық вольтамперограммалары, сканерлеу жылдамдығы $10\text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$; (б) Тәжірибелік сызықтық вольтамперограммалар негізінде тұрғызылған Тафель қисықтары; (в) Электрхимиялық тұндырылған мыс және мыс-күміс бөлшектерінің N_2 және CO_2 қанықтырылған $0,5\text{ M NaHCO}_3$ ерітіндісінде, $-1,2\text{ В}$ потенциалдағы Найквист диаграммалары; (г) CO_2 қанықтырылған $0,5\text{ M NaHCO}_3$ ерітіндісінде, $-1,2\text{ В}$ потенциалда алынған мыс-күміс электродының Найквист қисығы, ішкі сурет – есептеуде қолданылған эквиваленттік электрлік сызба.

Кесте 2. Электрхимиялық тұндырылған мыс және мыс-күміс бөлшектері бетінде көміртегі қос тотығын электрхимиялық тотықсыздандыру кинетикалық көрсеткіштері

Электрод/жағдай	Тафель бұрыштық коэф., $\text{мВ} \cdot \text{дек}^{-1}$	$\text{Log}(j_0)$, $\text{А} \cdot \text{см}^{-2}$
Cu/ N_2 қанық.	764	-6,79
Cu/ CO_2 қанық.	389	-3,80
Cu-Ag/ CO_2 қанық.	243	-2,56

Электрхимиялық импеданстық спектроскопиялық зерттеу нәтижесінде алынған сан мәндерге көз жүгіртсек, алдыңғы тұжырым қайталанады, СВ және ЭИС нәтижелері бірін-бірі растайды (кесте 3).

Кесте 3. Рэндлс эквиваленттік электрлік сызбасына сәйкес (сурет 4б) негізінде анықталған поляризациялық кедергі (R_p), қос электрлік қабат сыйымдылығы (C_{dl}), және ерітінді кедергісі (R_s) мәндері

Электрод/жағдай	R_p , $\text{Ом} \cdot \text{см}^2$	C_{dl} , мкФ	R_s , $\text{Ом} \cdot \text{см}^2$
Cu/ N_2 қанық.	1463	18,09	3,4
Cu/ CO_2 қанық.	122	0,58	8,9
Cu-Ag/ CO_2 қанық.	43	4,39	3,5

Тәжірибелік Найквист қисықтары 4-ші в суретте көрсетілген Рэндлс эквиваленттік сызбасы негізінде өңделді және суреттен тәжірибелік қисықтың есептелген мәндерге жақындығын көруге болады. 3-ші кестеде келтірілген поляризации-

ялық кедергі мәні – заряд тасымалдану кедергісі – R_{ct} мен ерітінді кедергісінің R_s қосындысына тең ($R_p = R_{ct} + R_s$). Кестеге сәйкес, R_{ct} мәні келесі ретпен кеміп $Cu/N_2 > Cu/CO_2 > Cu-Ag/CO_2$, электрхимиялық тұндырылған мыс-күміс бөлшектерінің CO_2RR белсенділігінің жоғары екендігін айқындады. Дегенмен, мыс электродындағы қос электрлік қабат сыйымдылығының мәнінің едәуір аз екендігін көреміз. Бұл ретте біз C_{dl} мәнінің есептелініп анықталған мән екендігін естен шығармауымыз керек, бұл жерде электродтың электрхимиялық бетінің нақты ауданын анықтаудың біршама қиын екендігін көреміз. Яғни, кей материалдардағы беттің гидрофобтығының артуы, немесе біздің жағдайдағы сияқты CO_2RR өнімдерінің бетті бүркемелеп, белсенді бет ауданын аз етіп көрсетуі түсінікті жағдай. Бұл өз кезегінде тәжірибелік Найквист қисықтарын өңдеуде эквиваленттік сызба әдісінен бөлек, [26] жұмыста көрсетілген DRT – релаксация уақытының таралуы сияқты жетілдірілген әдістерді қолдануға итермелейді. Электродтың шынайы бетінің ауданы нақты анықталмағандықтан, 3-ші кестеде қос электрлік қабат сыйымдылығы мкФ өлшемінде берілді, меншікті мкФ·см⁻² өлшеміне айналдырылмады.

Жоғарыда берілген нәтижелер Cu–Ag электродының жоғары CO_2RR белсенділігі тек беттік ауданның артуымен ғана емес, сонымен қатар заряд тасымалдау процесінің жақсаруымен және Cu–Ag негізіндегі тандемдік әсермен байланысты екенін көрсетеді. Сондықтан алынған кинетикалық параметрлердің ғылыми маңызын кеңірек бағалау үшін келесі кестеде осы жұмыстағы Cu және Cu–Ag электродтарының көрсеткіштері әдебиетте сипатталған Cu/Ag-негізді CO_2RR электркатализаторларымен салыстырылды.

Cu–Ag электродының eCO_2RR кезіндегі жоғары белсенділігін тек қос электрлік қабат сыйымдылығының артуымен немесе беттің құрылымдық өзгерісімен ғана емес, Cu және Ag орталықтарының ықтимал тандемдік әрекеттесуімен де түсіндіруге болады. Cu–Ag типті жүйелер бойынша соңғы әдеби деректерде Ag-құрамды орталықтардың CO түзуші компонент ретінде, ал Cu орталықтарының CO-дан туындайтын аралық бөлшектерді әрі қарай тотықсыздандыратын белсенді аймақ ретінде әрекет ете алатыны көрсетілген. Мысалы, Cu–Ag композиттері үшін Ag қатысында CO_2 -ден CO түзілуі күшейіп, Cu бетінде этанол түзілуіне балама реакциялық жол ашыла-

Кесте 4. Осы жұмыста алынған Cu және Cu–Ag электродтарының кинетикалық параметрлерін Cu/Ag-негізді CO_2RR электркатализаторларымен салыстыру

№	Катализаторлар	CO_2RR жағдайы	Табель еңістігі, мВ·дек ⁻¹	Алмасу тоқтығыздығы, А·см ⁻²	R_{ct}/R_p	ECSA	Сілтеме
1	Сүт қышқылы + СДС ортасында шыны көміртек бетіне электртұндырылған Cu	CO_2 -қанықтырылған 0,5 М $NaHCO_3$	389	$1,58 \times 10^{-4}$	$R_p = 122$ Ом·см ²	$C_{dl} = 0,58$ мкФ	Осы жұмыс
2	Cu–Ag	CO_2 -қанықтырылған 0,5 М $NaHCO_3$; Cu электродымен бірдей жағдай.	243	$2,75 \times 10^{-3}$	$R_p = 43$ Ом·см ²	$C_{dl} = 4,39$ мкФ	Осы жұмыс
3	Cu–СДС 70 °C	CO_2 -қанықтырылған 0,5 М $NaHCO_3$	239	$27,9 \times 10^{-2}$ мА·см ⁻²	$R_{ct} = 75,3$ Ом	$C_{dl} = 14,9$ мкФ	[26]
4	50:50 Cu–AN катализаторы	CO_2 -қанықтырылған 0,5 М $NaHCO_3$	168	$6,81 \times 10^{-4}$	$R_{ct} = 9,4$ Ом·см ²	берілмеген	[27]
5	Ag қабықшасының қалыңдығы реттелген Cu@Ag ядро-қабықша нанобөлшектері	CO_2 -қанықтырылған 1,0 М КОН	берілмеген	берілмеген	$Cu@Ag^{-2}:R_{ct} = 17,5$ Ом	$C_{dl} = 9,9$ мФ·см ²	[36]
6	Ag-Cu NPs/C 850°C	0,1 М $KHCO_3$	75	берілмеген	$R_{ct} = 93,3$ Ом	$C_{dl} = 8,497$ мФ·см ²	[37]

тыны сипатталған [17]. Ag@C@Cu ядро-қабықша катализаторында көміртекті аралық қабат Ag пен Cu арасындағы тікелей электрондық әсерді шектей отырып, Ag түзетін CO аралық бөлшектерінің Cu қабықшасы маңында жиналуына мүмкіндік береді. Сондықтан C_{2+} өнімдер селективтілігінің артуы Ag-Cu тандемдік әсерімен, Ag орталықтарында CO түзілуі және Cu бетінде CO негізіндегі аралық бөлшектердің әрі қарай C-C байланысының түзілу реакцияларына қатысуымен түсіндіріледі [38]. Сонымен қатар, $\text{Cu}_{88}\text{Ag}_{12}\text{NW}$ наножіпшелерінде Cu бетінде CO аралық бөлшектерінің көбірек жиналуы және реакциялық аралық бөлшектердің адсорбция энергиясының төмендеуі C_2H_4 селективтілігін арттырудың негізгі факторлары ретінде көрсетілген [39]. Осы механизмдік интерпретация бұл жұмыста алынған электрхимиялық нәтижелермен үйлеседі. Cu-Ag электроды үшін Тафель коэффициентінің 389-дан 243 мВ·дек⁻¹-қа дейін төмендеуі, алмасу тоқ тығыздығының артуы және поляризациялық кедергінің 122-ден 43 Ом·см²-қа дейін азаюы Cu электродымен салыстырғанда CO_2RR кинетикасының жеңілдегенін көрсетеді (Кесте 2, Кесте 3). Сонымен қатар, CO_2 -қаныққан ортада Cu-Ag электродының C_{dl} мәнінің Cu электродына қарағанда жоғары болуы бет сыйымдылығының және қолжетімді электрхимиялық беттің өзгергенін көрсетеді. Бұл өзгерістер Cu-Ag бетінде заряд тасымалдау және адсорбцияланған аралық бөлшектердің әрі қарай реакцияға түсу сатылары жеңілдеген болуы мүмкін екенін жанама түрде көрсетеді. CO_2 электрототықсыздану реакциясында Cu-Ag негізіндегі катализаторлардың белсенділігі тек жалпы тоқ тығыздығымен немесе заряд тасымалдау кедергісімен ғана емес, түзілетін өнімдердің құрамымен де бағаланады. Әсіресе Cu-Ag жүйелері үшін өнім селективтілігі катализатордың фазалық құрамына, Cu/Ag арақатынасына, Ag-Cu фазалар аралық шекараларының санына, беттік Cu және Ag аймақтарының таралуына, сондай-ақ қолданылатын потенциал мен электролит табиғатына тікелей тәуелді. Осы жұмыста алынған Cu-Ag электродтарының CO_2RR кезіндегі электркаталитикалық қасиетін тереңірек негіздеу мақсатында әдебиетте сипатталған Cu-Ag негізіндегі катализаторларда тіркелген негізгі CO_2RR өнімдері мен селективтілік ерекшеліктері Кесте 5-те жинақталды.

Алайда әртүрлі әдеби жұмыстарда CO_2RR сынақтары әртүрлі электролиттерде, потенциалдарда жүргізілгендіктен келтірілген Фарадейлік тиімділік мәндерін абсолюттік түрде тікелей

салыстыру шектеулі. Сондықтан Кесте 5-тегі мәліметтер Cu-Ag катализаторлары үшін өнім түзілуінің жалпы тенденцияларын көрсету және Cu-Ag интерфейстерінің CO_2RR селективтілігіне ықпалын негіздеу мақсатында пайдаланылды.

4. Қорытынды

Бұл жұмыста сүт қышқылы мен натрий додецилсульфаты қатысында электрхимиялық тұндырылған мыс және мыс күміс электродтарының кинетикалық, құрылымдық және каталитикалық қасиеттері жан-жақты зерттелді. Зерттеу нәтижесінде, металдарды электрхимиялық тұндыру барысында СДС сутек бөлінуі реакциясын тиімді тежейтіні, ал сүт қышқылы металл иондарының разрядталу кинетикасына және кристалдану ерекшеліктеріне елеулі әсер ететіндігі анықталды. Мысты күміспен түрлендіру нәтижесінде алынған Cu-Ag жүйесінің электрхимиялық белсенді бетінің артуы тәжірибелік тұрғыда негізделді. CO_2 -ні электрхимиялық тотықсыздандыруда Cu-Ag электроды таза мыспен салыстырғанда жоғары белсенділік көрсетіп, Тафель коэффициентінің төмендеуі, алмасу тоқ тығыздығының артуы және поляризациялық кедергінің азаюы арқылы реакция кинетикасының жеңілдегенін көрсетті. Бұл әсер Ag орталықтарында CO түзілуі және Cu орталықтарында CO -дан туындайтын аралық бөлшектердің әрі қарай тотықсыздануы арқылы жүретін ықтимал тандемдік механизммен түсіндірілуі мүмкін.

Author Contribution

Khaisha Avchukir: Methodology, Conceptualization, Writing – review&editing, Supervision. **Florence Vacandio:** Conceptualization, Supervision. **Akbayan Bekey:** Investigation, Formal analysis, Writing – original draft. **Tatyana Shakiyeva:** Resources, Project administration, Funding acquisition. **Binara Dossumova:** Resources, Project administration. **Gaukhar Yergaziyeva:** Resources, Conceptualization.

Мүдделер қақтығысы туралы мәлімдеме

Авторлар мүдделер қақтығысының жоқтығын мәлімдейді.

Алғыс

Жұмыс Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғарғы білім министрлігінің қаржылық қолдауымен BR24992935 ғылыми жобасы аясында жүзеге асырылды.

Кесте 5. Әдебиет деректері бойынша Cu–Ag негізіндегі катализаторларда тіркелген CO₂ өнімдері

№	Cu–Ag негізіндегі катализаторлар	Реакция жағдайы	Өнімдер	Негізгі нәтиже	Сілтеме
1	Қоспалар арқылы бақыланатын электртұндыру арқылы алынған нанокөуекті Cu–Ag	сілтілік электролит; шамамен –0,7 В RHE-ге қатысты; Ag мөлшері шамамен 6% болатын CuAg қорытпасы	C ₂ H ₄ , C ₂ H ₅ OHCO	CuAg қорытпасы C ₂₊ өнімдеріне жоғары селективтілік көрсетті: ФТ (C ₂ H ₄) = 60%, ФТ (C ₂ H ₅ OH) = 25%. Бұл Cu ₂ O беткі қабатының тұрақтануының күшеюі және қорытпа құрамына енгізілген Ag әсерінен CO аралық бөлшегінің оңтайлы қолжетімділігімен байланысты	[20]
2	Ag нанопластиналарының бетінде мысты ішінара тұндыру арқылы түзілген биметалдық Cu–Ag катализаторы	–20 мА/см ² тұрақты тоқтығыздығы; реакция уақыты 100 мин; шамамен –1,0 В RHE-ге қатысты	C ₂ H ₄ , C ₂ H ₅ OHCO, H ₂	Бетке жақын Cu мөлшері 99%-дан 45%-ға төмендегенде этанол ФТ 5%-дан 23%-ға дейін артып, этанол/этилен қатынасы 0,4-тен 2,6-ға жоғарылаған; H ₂ түзілуі 62%-дан 27%-ға азайған. Бұл Ag–Cu интерфейсында CO аралық бөлшектерінің түзілуі және олардың Cu бетінде әрі қарай тотықсыздануымен байланыстырылған	[40]
3	Терең эвтектикалық еріткіштен электртұндырылған Cu–Ag нанокұрылымдары	Cu–Ag нанокұрылымдары холин хлорид/уреа терең эвтектикалық еріткішінен электртұндырылған; CO ₂ RR сынағы CO ₂ -қаныққан 0,1 М KHCO ₃ ерітіндісінде H-cell жүйесінде жүргізілген; белсенділік Pb-UPD арқылы анықталған ECSA бойынша нормаланған	H ₂ , CH ₄ , CO, жалпы C ₂₊ өнімдері; спирттер және оттекті өнімдер	Ag енгізілуі H ₂ және CH ₄ түзілуін тежеп, CO аралық бөлшектерінің мөлшерін арттырған; нәтижесінде C ₂₊ өнімдерінің жалпы түзілу жылдамдығы айтарлықтай өспегенімен, селективтілік этиленнен спирттер мен оттекті C ₂₊ өнімдері бағытына ығысқан	[23]
4	Гальваникалық орынбасу әдісімен алынған Ag-модификацияланған кеуекті Cu/CuO–Ag катализаторы	CO ₂ RR сынағы –1,1 В RHE-ге қатысты жүргізілген	C ₂ H ₄ , C ₂ H ₅ OH	Cu/CuO–Ag катализаторы –1,1 В RHE-ге қатысты ФТ (C ₂₊) = 52,5% көрсеткен. Ag енгізілуі Cu бетінде *CO жабындысын арттырып, C–C үшін энергетикалық кедергіні төмендетеді, нәтижесінде C ₂₊ өнімдерінің түзілуі күшейеді деп түсіндірілген	[14]
5	Ag–Cu фазалар аралық шекаралары бар Ag-модификацияланған Cu ₂ O электроды	CO ₂ RR сынағы H-типті ұяшықта, –1,20 В RHE-ге қатысты жүргізілген; phase-separated және phase-blended Ag–Cu ₂ O құрылымдарының этанол селективтілігі салыстырылған	C ₂ H ₄ , C ₂ H ₅ OHCO, H ₂	Ag енгізу сутек түзілуін тежеп, этанол селективтілігін арттырған; phase-blended Ag–Cu ₂ O үшін ФТ (C ₂ H ₅ OH) Ag жоқ Cu ₂ O-мен салыстырғанда ≈ 3 есе жоғары болған. Бұл Ag–Cu шекараларында CO аралық бөлшектерінің түзілуі және Cu орталықтарында әрі қарай тотықсыздануымен байланыстырылған	[41]
6	Металл-тиолат нанопластиналарын электрхимиялық тотықсыздандыру арқылы алынған Ag/Cu нанокұрылымдары	AgABT/CuABT қосқабатты металл-тиолат нанопластиналары шыны көміртек электродында электрхимиялық тотықсыздандырылған; nAg:nCu = 1:1 құрамында Ag беті, Cu беті және Ag/Cu шекаралары қатар қалыптасқан	C ₂ H ₅ OHCO, CH ₄ , C ₂ H ₄ , H ₂	nAg:nCu = 1:1 Ag/Cu нанокұрылымында ФТ(C ₂ H ₅ OH) ≈ 50%; бұл Ag бетінде CO және Cu бетінде CH _x аралық бөлшектерінің түзіліп, Ag/Cu шекараларында этанолға дейін түрленуімен түсіндірілген. Тиолат анионымен модификациялау сутек түзілуін тежеген	[12]

References

- [1]. J. Mertens, R. Belmans, M. Webber. Why the carbon-neutral energy transition will imply the use of lots of carbon. *Journal of Carbon Research* 6 (2020) 39. <https://doi.org/10.3390/c6020039>.
- [2]. J. Mertens, C. Breyer, K. Arning, A. Bardow, R. Belmans, et al. Carbon capture and utilization: More than hiding CO₂ for some time. *Joule* 7 (2023) 442–449. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2023.01.005>.
- [3]. J. Han, X. Bai, X. Xu, X. Bai, A. Husile, et al. Advances and challenges in the electrochemical reduction of carbon dioxide. *Chemical Science* 15 (2024) 7870–7907. <https://doi.org/10.1039/D4SC01931H>.
- [4]. X. Zhang, S.-X. Guo, K.A. Gandionco, A.M. Bond, J. Zhang. Electrocatalytic carbon dioxide reduction: from fundamental principles to catalyst design. *Materials Today Advances* 7 (2020) 100074. <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2020.100074>.
- [5]. F. Yu, K. Deng, M. Du, W. Wang, F. Liu, et al. Electrochemical CO₂ reduction: From catalysts to reactive thermodynamics and kinetics. *Carbon Capture Science & Technology* 6 (2023) 100081. <https://doi.org/10.1016/j.ccst.2022.100081>.
- [6]. Y.Y. Birdja, E. Pérez-Gallent, M.C. Figueiredo, A.J. Göttele, F. Calle-Vallejo, et al. Advances and challenges in understanding the electrocatalytic conversion of carbon dioxide to fuels. *Nature Energy* 4 (2019) 732–745. <https://doi.org/10.1038/s41560-019-0450-y>.
- [7]. S. Nitopi, E. Bertheussen, S.B. Scott, X. Liu, A.K. Engstfeld, et al. Progress and perspectives of electrochemical CO₂ reduction on copper in aqueous electrolyte. *Chemical Reviews* 119 (2019) 7610–7672. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00705>.
- [8]. Q. Chen, X. Wang, Y. Zhou, Y. Tan, H. Li, et al. Electrocatalytic CO₂ reduction to C₂₊ products in flow cells. *Advanced Materials* 36 (2024) 2303902. <https://doi.org/10.1002/adma.202303902>.
- [9]. Z. Gu, H. Shen, Z. Chen, Y. Yang, C. Yang, et al. Efficient electrocatalytic CO₂ reduction to C₂₊ alcohols at defect-site-rich Cu surface. *Joule* 5 (2021) 429–440. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2020.12.011>.
- [10]. T. Guo, Z. Men, X. Wang, G. Yao, B. Liu, et al. Synergistic mechanism of eCO₂RR to ethanol on electrodeposited bimetallic CuAg catalyst. *Applied Surface Science* (2025) 165757. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2025.165757>.
- [11]. M. Xu, L. Huang, F. Zhang, J. Li, J. Kou, et al. Copper-Silver Bimetallic Metal-Covalent Organic Frameworks with Unique Intermediate Interlayer Transfer Effects for Enhanced Electrocatalytic CO₂ to Ethylene Conversion. *Angewandte Chemie International Edition* 65 (2025) e20496. <https://doi.org/10.1002/anie.202520496>.
- [12]. S.C. Abeyweera, M. Simukaitis, Q. Wei, Y. Sun. Interfaced Ag/Cu nanostructures derived from metal thiolate nanoplates: A highly selective catalyst for electrochemical reduction of CO₂ to ethanol. *SmartMat* 3 (2022) 173–182. <https://doi.org/10.1002/smm2.1096>.
- [13]. L.R.L. Ting, O. Piqué, S.Y. Lim, M. Tanhaei, F. Calle-Vallejo, et al. Enhancing CO₂ electroreduction to ethanol on copper–silver composites by opening an alternative catalytic pathway. *ACS Catalysis* 10 (2020) 4059–4069. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b05319>.
- [14]. C. Wang, C. Wang, Z. Xiong, J. Wang, W. Zhang, et al. Silver modified copper foam electrodes for enhanced reduction of CO₂ to C₂₊ products. *Materials Advances* 3 (2022) 4964–4972. <https://doi.org/10.1039/D2MA00188H>.
- [15]. K.K. Maniam, M. Maniam, L.A. Diaz, H.K. Kukreja, A.I. Papadopoulos, et al. Progress in electrodeposited copper catalysts for CO₂ conversion to valuable products. *Processes* 11 (2023) 1148. <https://doi.org/10.3390/pr11041148>.
- [16]. G. Zanellato, P.G. Schiavi, R. Zanoni, A. Rubino, P. Altamari, et al. Electrodeposited copper nanocatalysts for CO₂ electroreduction: effect of electrodeposition conditions on catalysts' morphology and selectivity. *Energies* 14 (2021) 5012. <https://doi.org/10.3390/en14165012>.
- [17]. Y.-L. Qiu, H.-X. Zhong, T.-T. Zhang, W.-B. Xu, X.-F. Li, et al. Copper electrode fabricated via pulse electrodeposition: toward high methane selectivity and activity for CO₂ electroreduction. *ACS Catalysis* 7 (2017) 6302–6310. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b00571>.
- [18]. X. Liu, H. Jia, Z. Sun, H. Chen, P. Xu, et al. Nanostructured copper oxide electrodeposited from copper (II) complexes as an active catalyst for electrocatalytic oxygen evolution reaction. *Electrochemistry Communications* 46 (2014) 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2014.05.029>.
- [19]. T.T.H. Hoang, S. Ma, J.I. Gold, P.J. A. Kenis, A.A. Gewirth. Nanoporous copper films by additive-controlled electrodeposition: CO₂ reduction catalysis. *ACS Catalysis* 7 (2017) 3313–3321. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b03613>.
- [20]. T.T.H. Hoang, S. Verma, S. Ma, T.T. Fister, J. Timoshenko, et al. Nanoporous copper-silver alloys by additive-controlled electrodeposition for the selective electroreduction of CO₂ to ethylene and ethanol. *Journal of the American Chemical Society* 140 (2018) 5791–5797. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b01868>.
- [21]. R. Bernasconi, L. Nobili, L. Magagnin. Structural properties of electrodeposited Cu–Ag alloys.

- Electrochimica Acta 251 (2017) 475-481. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.08.088>.
- [22]. E. Plaza-Mayoral, K.N. Dalby, H. Falsig, I. Chorkendorff, I.E.L. Stephens, et al. Preparation of tunable Cu–Ag nanostructures by electrodeposition in a deep eutectic solvent. *ChemElectroChem* 11 (2024) e202400094. <https://doi.org/10.1002/celec.202400094>.
- [23]. E. Plaza-Mayoral, V. Okatenko, K.N. Dalby, H. Falsig, I. Chorkendorff, et al. Composition effects of electrodeposited Cu–Ag nanostructured electrocatalysts for CO₂ reduction. *iScience* 27 (2024) 109933. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2024.109933>.
- [24]. K. Avchukir, B.D. Burkitbayeva, F. Vacandio, A.M. Argimbayeva, G. Rakhymbay. Influence of tetrabutylammonium chloride on the electrodeposition of indium from chloride solution on a glassy carbon electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 842 (2019) 176-183. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.04.078>.
- [25]. Y.M. Shin, J. Lee, Y.-S. Lim, J.J. Kim, K.S. Jin, et al. Self-assembly of surfactant mixtures for a versatile control of the rate of the heterogeneous reaction: Case study in Cu electrodeposition. *Chemical Engineering Journal* 502 (2024) 158061. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.158061>.
- [26]. A. Bekey, F. Vacandio, K. Avchukir. Surfactant-assisted copper electrodeposition: role of SDS on nucleation kinetics, surface area, and catalytic activity for CO₂ reduction. *Journal of Applied Electrochemistry* 55 (2025) 2701-2719. <https://doi.org/10.1007/s10800-025-02343-9>.
- [27]. A. Bekey, F. Vacandio, K. Avchukir. Influence of Acetonitrile on Cu Electrochemical Nucleation and Growth: Preliminary Test of Catalytic Activity for eCO₂RR. *Electrocatalysis* 16 (2025) 513-525. <https://doi.org/10.1007/s12678-025-00940-y>.
- [28]. A.J. Bard, L.R. Faulkner, H.S. White. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. – John Wiley & Sons, 2022. <https://doi.org/10.1007/s11243-023-00555-6>.
- [29]. K. Avchukir, B.D. Burkitbayeva, A.M. Argimbayeva, G.S. Rakhymbay, G.S. Beisenova, et al. The kinetics of indium electroreduction from chloride solutions. *Russian Journal of Electrochemistry* 54 (2018) 1096-1103. <https://doi.org/10.1134/S1023193518120042>.
- [30]. Y.D. Gamburg, G. Zangari. *Theory and practice of metal electrodeposition*. Springer Science & Business Media, 2011. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9669-5>.
- [31]. M.E. Palomar-Pardavé, T. Le Manh, Nucleation and growth in applied materials. Elsevier, 2024. <https://doi.org/10.1016/C2021-0-02052-6>.
- [32]. T. Le Manh, M.E. Palomar-Pardavé. Recent advances in theory of nucleation. *Nucleation and Growth in Applied Materials* (2024) 229-238. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-99537-5.00006-4>.
- [33]. K. Avchukir, N.N. Yessaly, B.D. Burkitbayeva. Electrodeposition of indium on glassy carbon from tetrabutylammonium chloride containing solutions. *Eurasian Chemico-Technological Journal* 21 (2019) 157-163. <https://doi.org/10.18321/ectj826>.
- [34]. A. Bekey, G.L. Badavamova, F. Vacandio, K. Avchukir. Electrochemical behavior of In–DTPA complexes: anodic dissolution, cathodic reduction, and electrochemical nucleation. *Journal of Solid State Electrochemistry* 27 (2023) 3439-3451. <https://doi.org/10.1007/s10008-023-05638-z>.
- [35]. Z. Luo, Y. Su, S. Yue, Q. Yu, H. Zhang, et al. Electrodeposition of copper nanopowder with controllable morphology: influence of pH on the nucleation/growth mechanism. *Journal of Solid State Electrochemistry* 25 (2021) 1611-1621. <https://doi.org/10.1007/s10008-021-04913-1>.
- [36]. S. Zhang, S. Zhao, D. Qu, X. Liu, Y. Wu, Y. Chen, W. Huang. Electrochemical reduction of CO₂ toward C₂ valuables on Cu@Ag core-shell tandem catalyst with tunable shell thickness. *Small* 17 (2021) 2102293. <https://doi.org/10.1002/sml.202102293>.
- [37]. A. Faraz, W. Iqbal, S. Gul, F.K. Kanodarwala, M.N. Zafar, et al. Selective electroreduction of CO₂ into CO over Ag and Cu decorated carbon nanoflakes. *Energy Advances* 3 (2024) 2367-2376. <https://doi.org/10.1039/D4YA00462K>.
- [38]. J. Zhang, T.H.M. Pham, Y. Ko, M. Li, S. Yang, et al. Tandem effect of Ag@C@Cu catalysts enhances ethanol selectivity for electrochemical CO₂ reduction in flow reactors. *Cell Reports Physical Science* 3 (2022) 100949. <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2022.100949>.
- [39]. D. Fan, S. Zhang, Y. Li, H. Bin, R. Li, et al. High selective electrocatalytic reduction of carbon dioxide to ethylene enabled by regulating the microenvironment over Cu–Ag nanowires. *Journal of Colloid and Interface Science* 662 (2024) 786-795. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2024.02.028>.
- [40]. E. Robens, B. Hecker, H. Kungl, H. Tempel, R.-A. Eichel. Bimetallic copper-silver catalysts for the electrochemical reduction of CO₂ to ethanol. *ACS Applied Energy Materials* 6 (2023) 7571-7577. <https://doi.org/10.1021/acsaem.3c00985>.
- [41]. S. Lee, G. Park, J. Lee. The importance of Ag–Cu biphasic boundaries for selective electrochemical reduction of CO₂ to ethanol. *ACS Catalysis* 7 (2017) 8594-8604. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b02822>.

About the authors

K. Avchukir – PhD, Leading researcher at the Scientific Research Institute of New Chemical Technologies and Materials, Al-Farabi KazNU, Almaty, Kazakhstan
E-mail: khaisa.avchukir@kaznu.edu.kz
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6612-0775>

F. Vacandio – PhD, Professor, Aix-Marseille University, Marseille, France
E-mail: florence.vacandio@univ-amu.fr
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7814-363X>

A.Z. Bekey – PhD student, Researcher at the Scientific Research Institute of New Chemical Technologies and Materials, Al-Farabi KazNU, Almaty, Kazakhstan
E-mail: bekey_akbayan3@kaznu.edu.kz
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6612-0775>

S.V. Shakiyeva – Candidate of Chem. Sci., professor, Director of the Scientific Research Institute of New Chemical Technologies and Materials, Al-Farabi KazNU, Almaty, Kazakhstan
E-mail: shakievatatyana@mail.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9664-442X>

B.T. Dossumova – Candidate of Chem. Sci., Head of the laboratory at the Scientific Research Institute of New Chemical Technologies and Materials, Al-Farabi KazNU, Almaty, Kazakhstan
E-mail: Binara.Dossumova@kaznu.edu.kz
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4126-2907>

G.E. Yergazieva – Candidate of Chem. Sci., Professor, Head of the laboratory of catalytical processes at the ICP, Almaty, Kazakhstan
E-mail: ergazieva_g@mail.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4126-2907>

Evaluation of the carbon dioxide reduction ability of electrochemically deposited copper and silver in the presence of lactic acid and sodium dodecyl sulfate

K. Avchukir¹, F. Vacandio^{2*}, A.Z. Bekey¹, T.V. Shakiyeva¹, B.T. Dossumova¹, G.E. Yergazieva³

¹The Scientific Research Institute for New Chemical Technologies and Materials, Al-Farabi KazNU, Tole Bi Str., 96a, Almaty, Kazakhstan

²Aix-Marseille University, Escadrille Normandie-Niemen Ave., 52, Marseille, France

³Institute of Combustions Problems, Bogenbay Batyr Str., 172, Almaty, Kazakhstan

ABSTRACT

Copper-based catalysts are notable for their ability to facilitate carbon-carbon (C–C) bond formation during the electrochemical reduction of CO₂; however, their selectivity and stability are strongly dependent on surface structure and composition. In this study, copper and copper-silver composite structures were fabricated via electrochemical deposition onto a glassy carbon substrate in a solution containing lactic acid (LA) and sodium dodecyl sulfate (SDS). As the electrodeposition potential was shifted in the negative direction from –0.15 V to –0.35 V, the peak of the current transient moved to shorter times ($t_{\max}$: 0.67 → 0.01 s), while the maximum current density increased ($j_{\max}$: 7.15 → 36.36 mA·cm^{–2}), indicating a higher nucleation density. Electrochemical measurements conducted in CO₂-saturated 0.5 M NaHCO₃ revealed that the copper-silver electrode exhibited superior catalytic performance compared to pure copper. Specifically, the Tafel slope decreased from 389 to 243 mV·dec^{–1}, and the exchange current density (j_0) increased by a factor of 17. Electrochemical impedance spectroscopy further demonstrated that the copper-silver electrode possessed a higher double-layer capacitance (C_{dl} = 4.39 μF) and a polarization resistance (R_p) that was 2.8 times lower than that of the pure copper electrode. Overall, the results indicate that incorporating silver into copper during electrochemical deposition significantly enhances the catalytic activity of the resulting material for the electrochemical reduction of carbon dioxide.

Keywords: electrodeposition, lactic acid, sodium dodecyl sulfate, copper, silver, electrochemical reduction of carbon dioxide

Оценка восстановительной способности меди и серебра, электрохимически осажденных в присутствии молочной кислоты, и додецилсульфата натрия при электровосстановлении диоксида углерода**Х. Авчукир¹, Ф. Вакандио^{2*}, А.Ж. Бекей¹, Т.В. Шакиева¹, Б.Т. Досумова¹, Г.Е. Ергазиева³**¹Научно-исследовательский институт новых химических технологий и материалов,
КазНУ им. аль-Фараби, ул. Толе би, 96а, Алматы, Казахстан²Университет Экс-Марсель, ул. Эскадрилья Нормандия-Неман, 52, Марсель, Франция³Институт проблем горения, ул. Богенбай батыра, 172, Алматы, Казахстан**АННОТАЦИЯ**

Медные катализаторы отличаются способностью образовывать С–С связи при электрохимическом восстановлении CO_2 , однако их селективность и эффективность зависят от структуры поверхности. В данной работе медные и медно-серебряные структуры были получены электрохимическим осаждением на поверхности стеклоуглерода в среде молочной кислоты (МК) и додецилсульфата натрия (СДС). При смещении потенциала электроосаждения в отрицательном направлении (от $-0,15$ В до $-0,35$ В) пик транзиента тока смещался в область более коротких времен, а плотность тока пика увеличивалась (t_{max} : $0,67 \rightarrow 0,01$ с; j_{max} : $7,15 \rightarrow 36,36$ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), соответственно, увеличивая плотность нуклеации. В $0,5$ М растворе NaHCO_3 , насыщенном CO_2 , медно-серебряный электрод показал более высокую активность, чем чистая медь: угловой коэффициент Тафеля уменьшился с 389 до 243 $\text{mV}\cdot\text{дек}^{-1}$, а плотность тока обмена (j_0) увеличилась в 17 раз. Результаты электрохимической импедансной спектроскопии показали, что емкость двойного слоя (C_{dl}) медно-серебряного электрода была выше ($4,39$ μF), а поляризационное сопротивление (R_p) было в $2,8$ раза ниже, чем у чистого медного электрода. Результаты исследования показали, что модификация меди серебром в процессе электрохимического осаждения повышает каталитическую активность осажденного материала при электрохимическом восстановлении диоксида углерода.

Ключевые слова: электроосаждение, молочная кислота, додецилсульфат натрия, медь, серебро, электрохимическое восстановление диоксида углерода