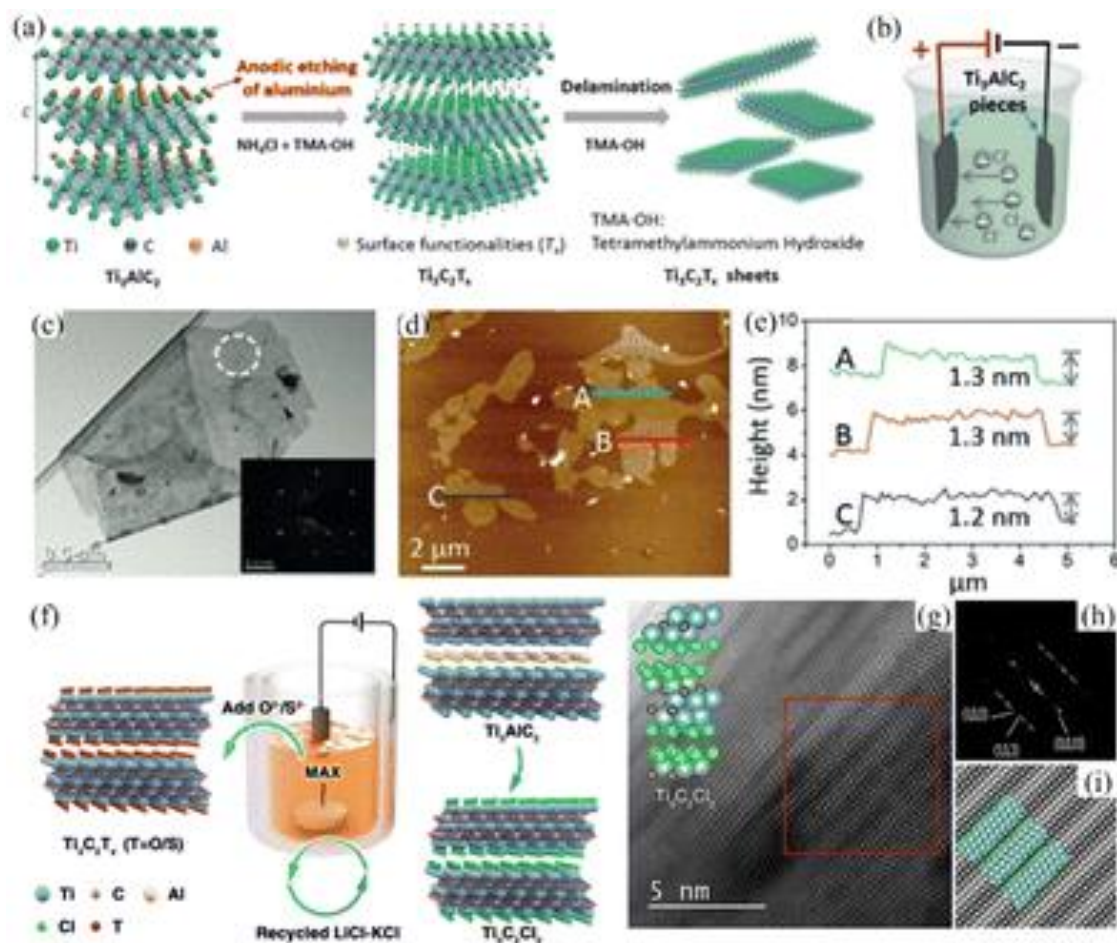




ФУНКЦИОНАЛДЫ МАТЕРИАЛДАР МЕН НАНОҚҰРЫЛЫМДАРДЫ АЛУ ӘДІСТЕРІ

ДӘРІС -6

**ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ӘДІСТЕР: ЭЛЕКТРОЛИЗ,
ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ТОТЫГУ/ҚАЛПЫНА КЕЛТІРУ,
НАНОҚҰРЫЛЫМДЫ ЖАБЫНДАР АЛУ**

**7M07103 - Материалтану және жаңа материалдар
технологиясы**

5 (1/0/2/2) кредит

Семестр: 1, күз, 2025- 2026 оқу жылы
Дәріскер: қауымдастырылған профессор, х.ғ.к.,
Керимкулова Алмагуль Рыскуловна



Электролиз (electrolysis). Сыртқы электр энергиясының әсерінен өздігінен жүрмейтін тотығу-тотықсыздану реакцияларын іске қосатын процесс; өнім шығымы өткен зарядқа пропорционал (Фарадей заңдары).

Электрохимиялық тотығу/қалпына келтіру (electrochemical oxidation/reduction). Заттың электрон беру/қабылдауын электрод потенциалы арқылы тікелей басқару: анодта — тотығу (мыс., анодтық оксидтену), катодта — тотықсыздану (мыс., оксидтерді/оксидотоптарды, функционалдық топтарды қалпына келтіру).

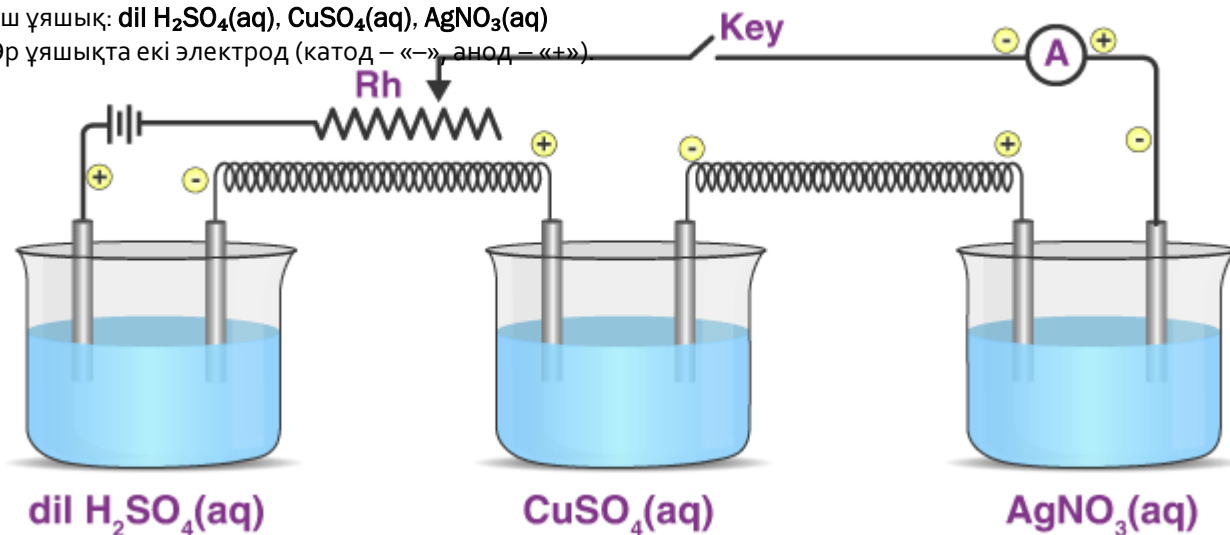
Нанокұрылымды жабындар алу (electrodeposition of nanostructured coatings). Металдар/қорытпалар/композиттерді электрод бетіне электротұндыру арқылы түсіріп, дән өлшемі нанокристалдық деңгейде болатын қабаттарды қалыптастыру (морфология, текстура, құрамы дәл басқарылады).

Даму тарихы

- **1799** — А. Вольта «химиялық электрді» ашты → ерітінділерді электролиздеу мүмкін болды, алғашқы металл тұнбалары алынды.
- **1830-жылдар** — Г. Берд никельдің катодта күмістей жылтыр «қабық» түрінде түсуін сипаттады, бірақ тұнбалар көбіне **ретсіз, кедір-бұдыр** болды.
- **XIX ғ. ортасы** — негізгі практикалық бағыт болды (көбіне қарапайым тұз ерітінділерінен Cu тұндыруы).
- **Келесі 150 жыл** — электротұндыру қарқынды дамып, **әртүрлі материалдар, жұқа пленкалар мен жабындар** алуға жол ашты; бет әрлеу, қорғаныш-декор жабындар, электроника, функционал материалдар сияқты көптеген салаларға енді.
- **Жақын уақытқа дейін** зерттеулерде электротұндырудың **электрокатализаторлар** үшін әлеуеті аз назарда болды.
- **Соңғы жылдары** электротұндыру — катализатордың **құрылымы мен қасиеттерін дәл баптайтын** уәделі әдіс ретінде танылды.
- **Қазіргі тренд** — тек қолданбалар емес, сонымен бірге **үрдіс параметрлерінің** (электролит құрамы, **pH**, температура, **ток тығыздығы**, қоспалар) каталитикалық белсенділік, селективтілік және тұрақтылыққа әсерін жүйелі **оңтайландыру**.

Құрылғы бөліктері

- Battery – ток көзі
- Rh – реостат (тоқты реттеу)
- Key – тізбекті қосқыш (аш/жап)
- A – амперметр (тізбектегі ток күшін өлшейді)
- Үш ұяшық: dil $H_2SO_4(aq)$, $CuSO_4(aq)$, $AgNO_3(aq)$
- Әр ұяшықта екі электрод (катод – «-», анод – «+»)



Майкл Фарадей электролит ерітінділері мен балқымаларының электролизін кең көлемде зерттеді. Ол электролиз заңдарының сандық аспектілерін алғаш сипаттаған ғалым болды. Фарадей электролиздің сандық жақтарын түсіндіретін **екі заң ұсынды**, олар Фарадейдің электролиз заңдары ретінде белгілі: электролиздің бірінші заңы және екінші заңы.

https://byjus.com/chemistry/laws-of-electrolysis/?utm_source=chatgpt.com

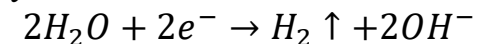
Электролиз (electrolysis).



Ұяшықтарда не болады?

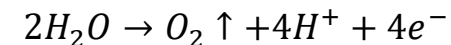
1) $H_2SO_4(aq)$ (су-қышқылды ерітінді, инертті электродтар — Pt/графит)

•Катодта (-): су тотықсызданады



•Яғни сутек газы бөлінеді.

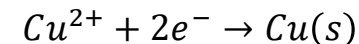
•Анодта (+): су тотығады



•Яғни оттек газы бөлінеді.

2) $CuSO_4(aq)$

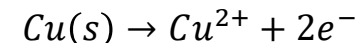
•Катодта:



•Мыс металлы катодқа тұнады.

•Анодта:

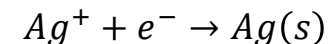
- егер инертті анод болса: су тотығып, O_2 бөлінеді;
- егер мыс аноды болса:



•ерітіндіде Cu^{2+} концентрациясы ұсталып тұрады (гальваностегияда жиі қолданылады).

3) $AgNO_3(aq)$

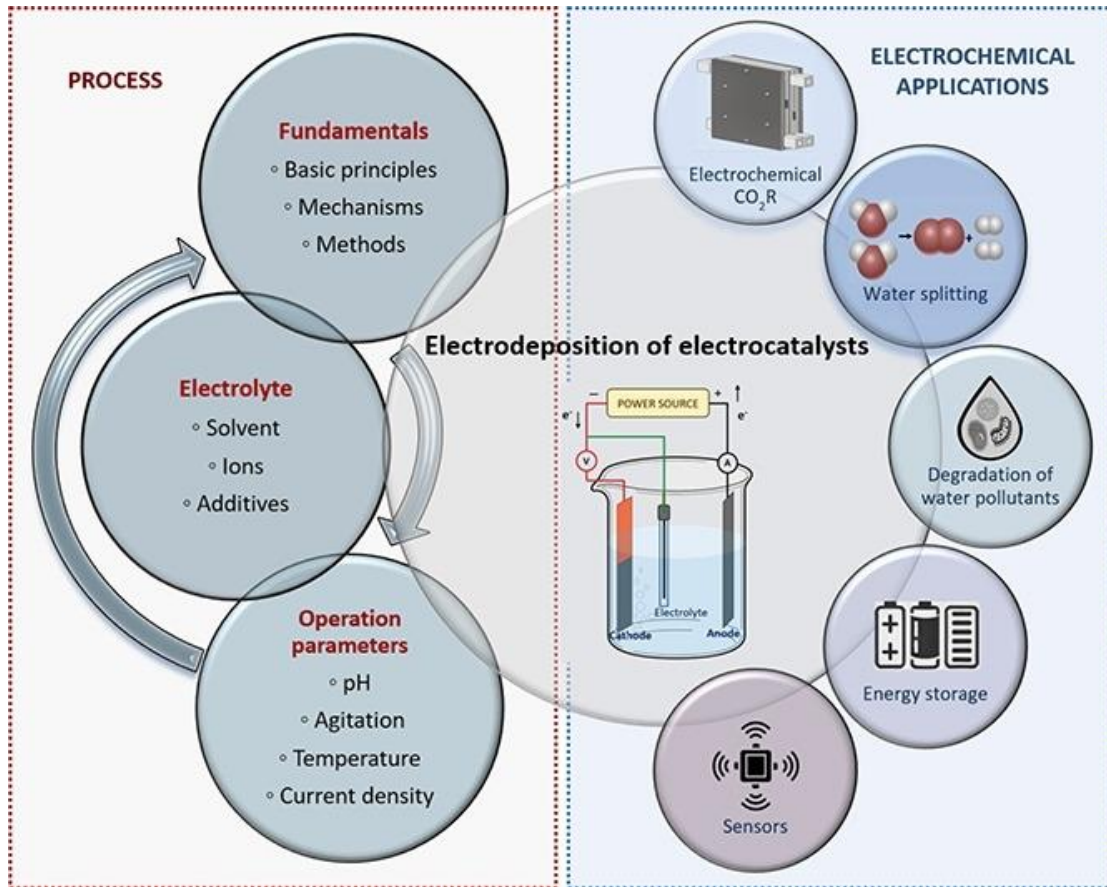
•Катодта:



•Күміс тұнады.

•Анодта: инертті анодта көбіне су тотығады (O_2).

Электротұндыру — металл тұздары бар ерітіндімен жанасқан электрод арқылы ток өткізіп, наноматериалдар мен жұқа қабықшалар алудың тиімді әдісі. Өнеркәсіпте кең тараған (гальваножабындарды): қарапайым, икемді, үнемді және ауқымдауға қолайлы.



Қолданбалар (Electrochemical applications)

- **CO₂-ды электрохимиялық тотықсыздандыру:** Ag, Cu, Sn қабықтар.
- **Суды ыдырату:** Ni–Fe, Co–P, Ni–Mo көбік/наноқабықтар.
- **Ластағыштарды ыдырату:** MnO_x, CoO_x актив қабықтар.
- **Энергия сақтау:** суперконденсаторлық Ni(OH)₂, MnO₂.
- **Сенсорлар:** нанокеуекті Au/Ag, биметалл қабықтар.

Электротұндыру үдерісі

Суретте өткізгіш төсенішке металды электротұндырудың типтік сызбасы көрсетілген.

- **POWER SOURCE (қорек көзі)**

Электродтар арасындағы потенциалды қояды.

- **Cathode / Working Electrode (катод, жұмыс электроды)** – сол жақтағы тақта
Мұнда **тотықсыздану** жүреді: металл катиондары электрон алып, яғни металл қабықша/нанокұрылым тұнады. Суреттегі көпіршіктер – жанама **H₂** бөлінуі мүмкін.

- **Anode / Counter Electrode (анод, қарсы электрод)** – оң жақтағы тақта
Мұнда **тотығу**:

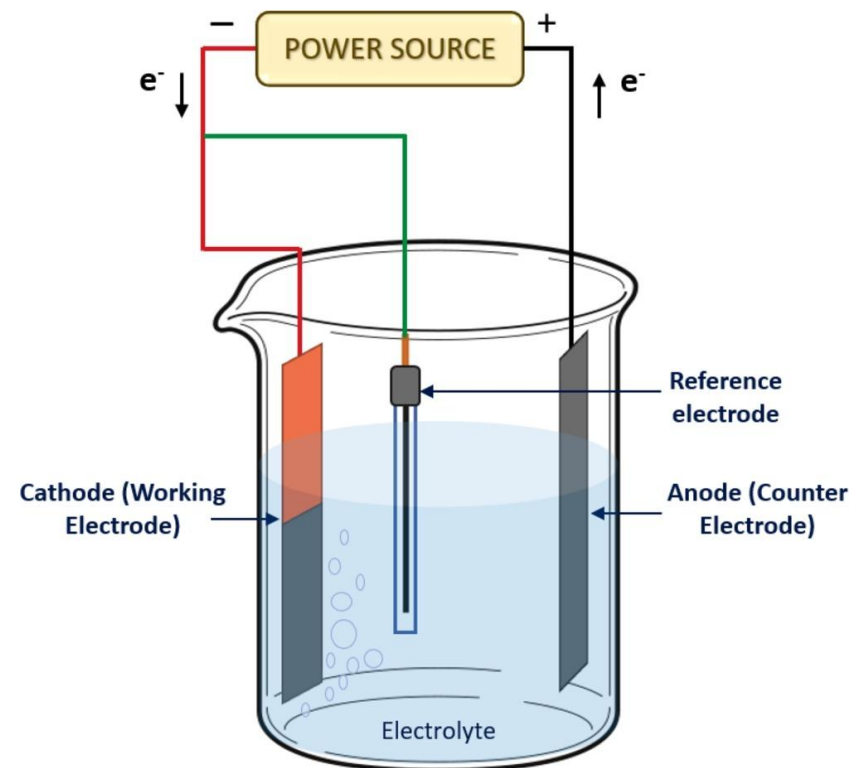
- Инертті анод (Pt/графит) болса – көбіне су тотығып **O₂** бөлінеді.

- Ерігіш анод (мысалы, Cu аноды) болса – $\text{Cu(s)} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$, ерітіндідегі металл катиондары **толықтырылады**.

- **Reference electrode (салыстыру электроды, Ag/AgCl т.б)** – ортадағы таяқша
Ток өткізбейді ($\approx$ жөк), тек **потенциалды дәл өлшеу/ұстау** үшін керек;
потенциостатта катодтың нақты потенциалы осыған қатысты реттеледі.

- **Electrolyte (электролит)**

Металл тұзы (мыс: CuSO₄, NiSO₄) + қолдаушы электролит/буфер + қоспалар (жылтыратқыш, түйір ұсақтатқыш). Ерітіндіде **катиондар катодқа, аниондар анодқа** қозғалады.



Су негізді электролиттен электротұндыру кезіндегі көпсатылы механизм:

Саты-сатымен (1) → (6)

1.Массаберу (bulk → ОНР).

Сольватталған металл катиондары **диффузия, конвекция, миграция** арқылы электрод бетіне жақындайды.

2.Қос қабатты кесіп өту.

Иондар электр өрісі әрекетімен **ОНР-ке** өтеді; бұл жерде зарядтар реттеліп, электрон алмасуға «жақындайды».

3.Десольватация (дегидратация) және заряд тасымалы.

Ион су қабығын толық/жартылай тастап, **электрон қабылдайды** → *ад-ион* немесе **ад-атом** (бетке уақытша «жабысып тұрған» бөлшек) түзіледі.

4.Беткі диффузия.

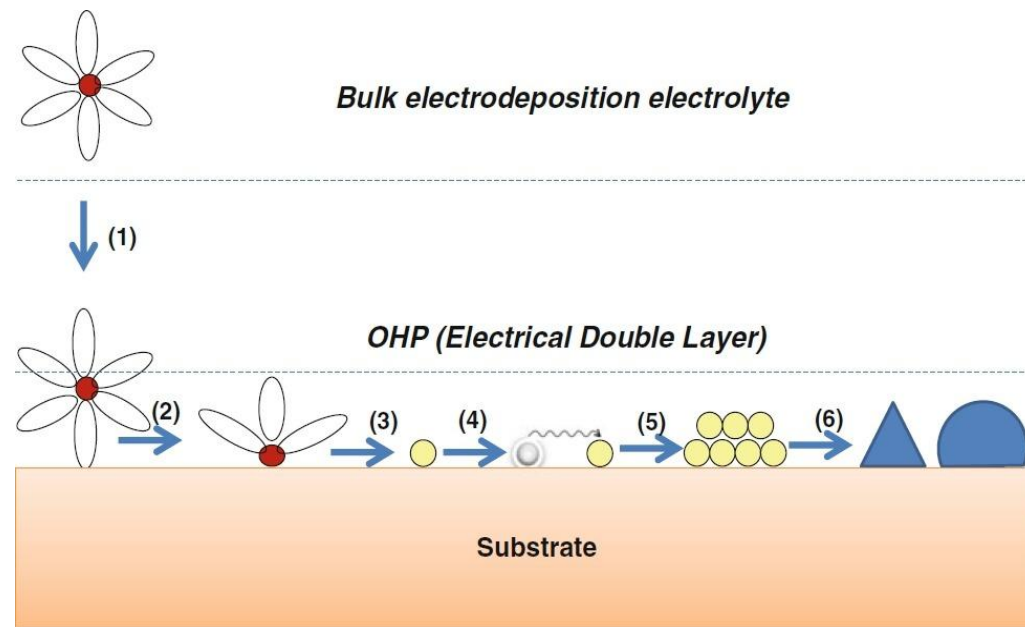
Ад-атомдар бет бойымен «жүріп», энергиясы ең төмен нүктелерге (қадам-қырлар, ақаулар) жиналады.

5.Ядролану (nucleation).

Бірнеше ад-атом бірігіп **тұрақты кластер** құрады.

6.Электростатистикалық кристаллизация және өсу.

Ад-атомдар торға **қайтымсыз кірігеді**, белгілі **кристаллографиялық текстура** мен **морфология** қалыптасады (2D қабат-қабат немесе 3D аралшық тәрізді).



Негізгі аймақтар

- **Bulk electrolyte** – ерітіндінің қалың қабаты (иондар су молекулаларымен сольватацияланған).
- **Қос электрлік қабат (DL), ОНР** – электрод бетіне жақын аймақ; өріс өте күшті.
- **Substrate** – металл тұнатын төсеніш.

Мына SEM суретте, 10 мин шартында **температура өзгергенде CuO қабықшасының морфологиясы** қалай ауысатынын көрсетеді:

•(a) 20 °C – тығыз, майда-дәнді «мозаика».

Төмен T → ад-атомдардың бетпен қозғалғыштығы аз → **ядролану көп, өсу қысқа, ұсақ түйіршіктер.**

•(b) 40 °C – түйірлер іріленіп, домалақ-агрегаттар пайда.

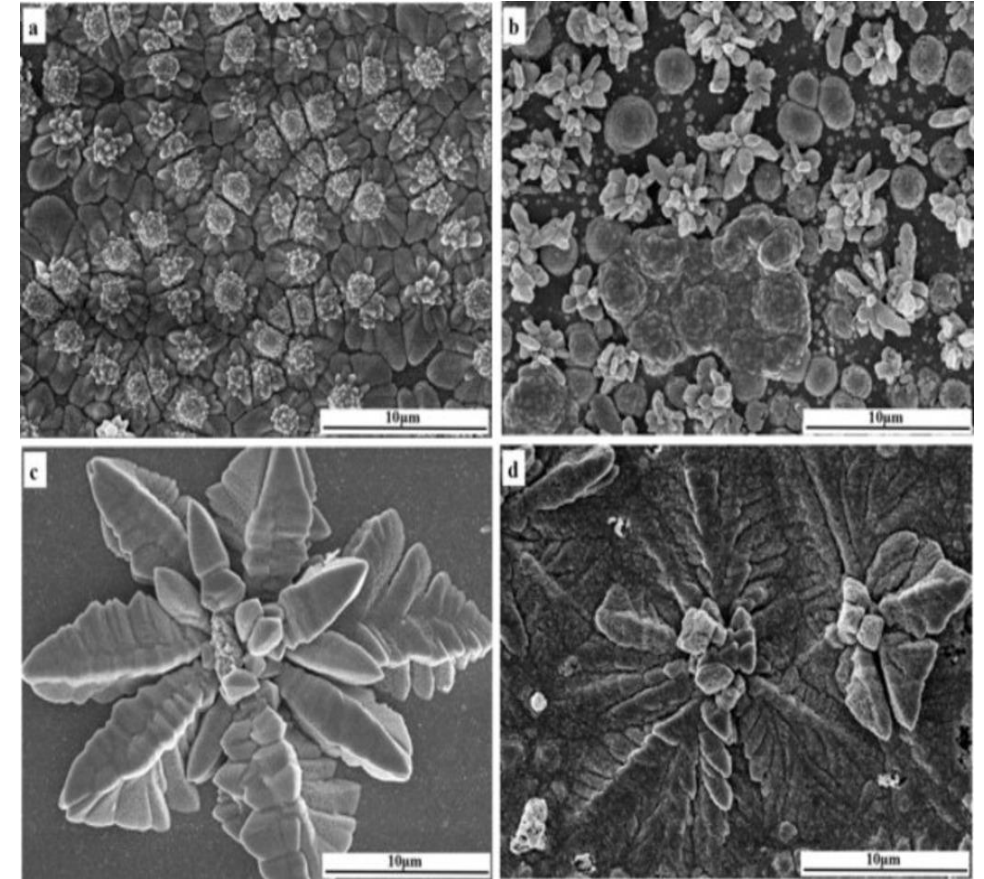
T↑ → беттік диффузия күшейеді, **коалесценция** жүреді (дәндер бірігіп үлкейеді).

•(c) 60 °C – айқын бағытталған «гүл» тәрізді кристалдар.

Қозғалғыштық жеткілікті болғанда өсу **анизотропты кристалл жазықтықтары** бойымен жүреді → жапырақ/пластинка-тәрізді пішіндер.

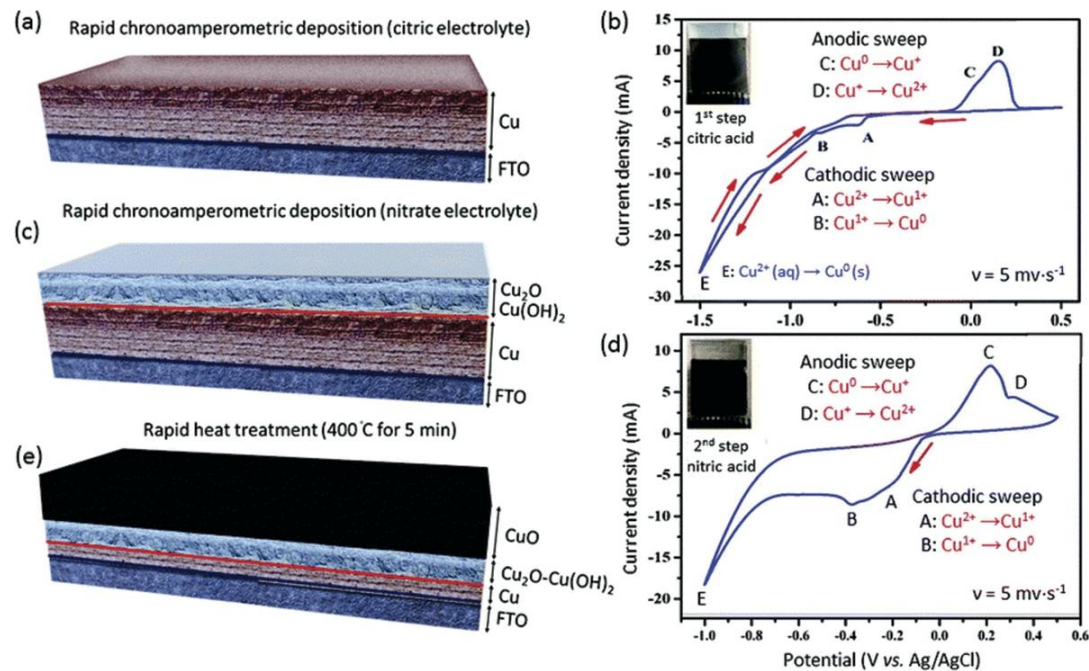
•(d) 80 °C – дендритті/жапырақша тәрізді құрылымдар, ортасынан тарайтын «жұлдыз».

Жоғары T → жеткізілім жылдам, беттік диффузия жоғары → **диффузиямен шектелген өсу**, тармақталған морфология.

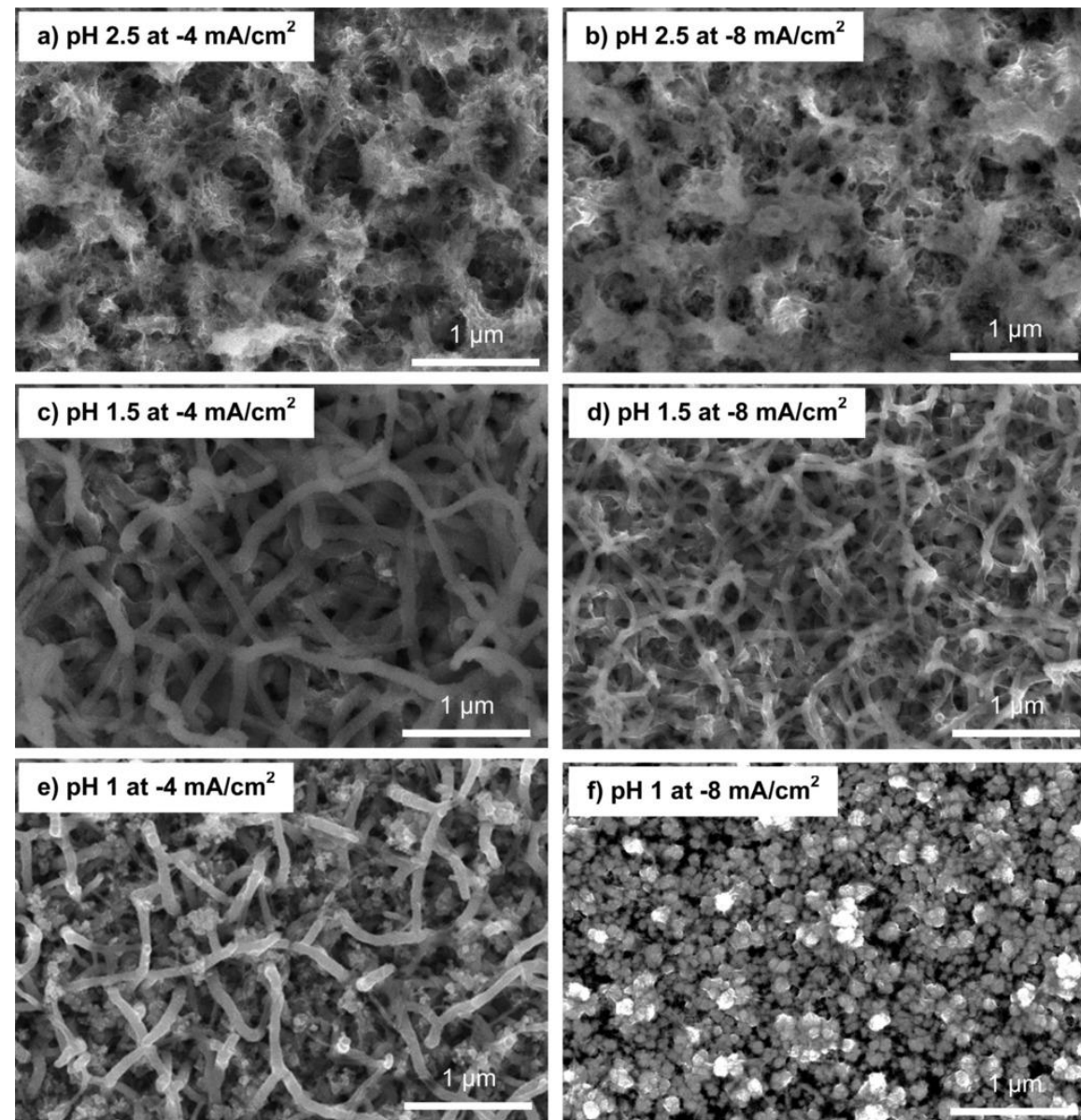


СЭМ әдісімен алынған микрофотосуреттер: 0,1 M CuSO_4 және 0,01 M DAT ерітіндісінде тұндырылған мыс қабықшалары: РН пен тоқ тығыздығына тәуелді құрылымның өзгеруі

3,5-диамино-1,2,4-триазол - Cu электроқабаттарын алу ванналарына қосылатын органикалық қоспа-ингибитор

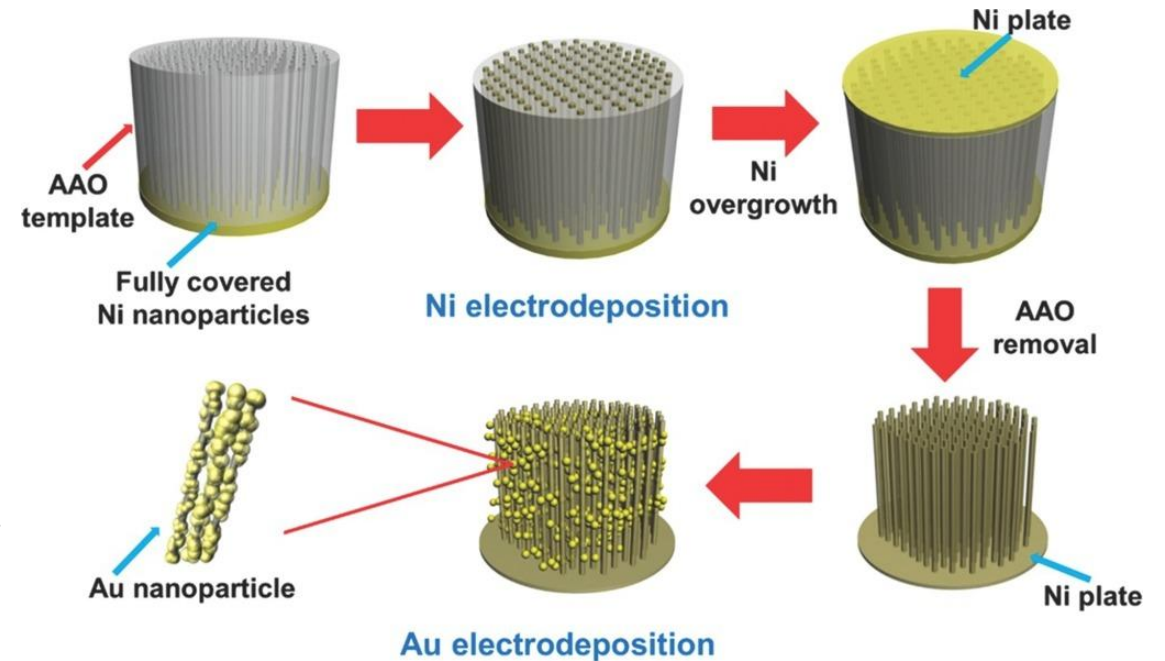


фтормен легирленген қалайы оксиді ($\text{SnO}_2\text{:F}$)

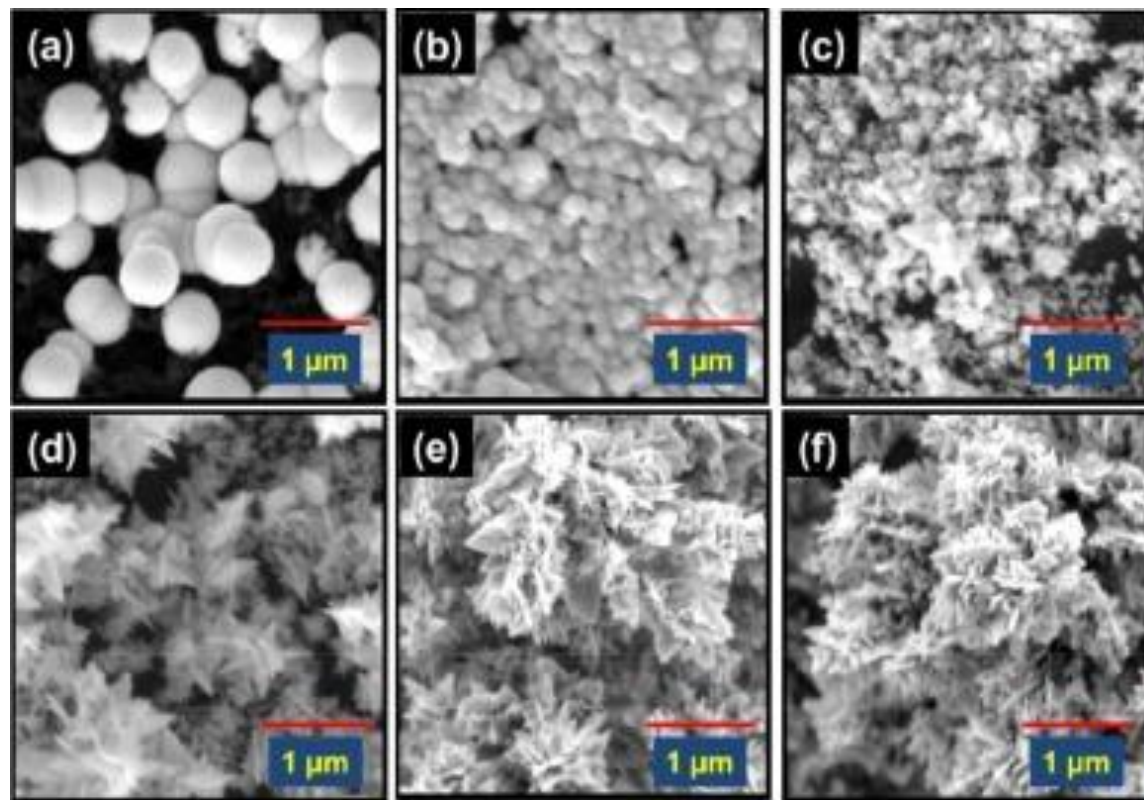


AAO шаблону → Ni нанотаяқшалар → олардың бетіне Au нанобөлшектерін электротұндыру тізбегі

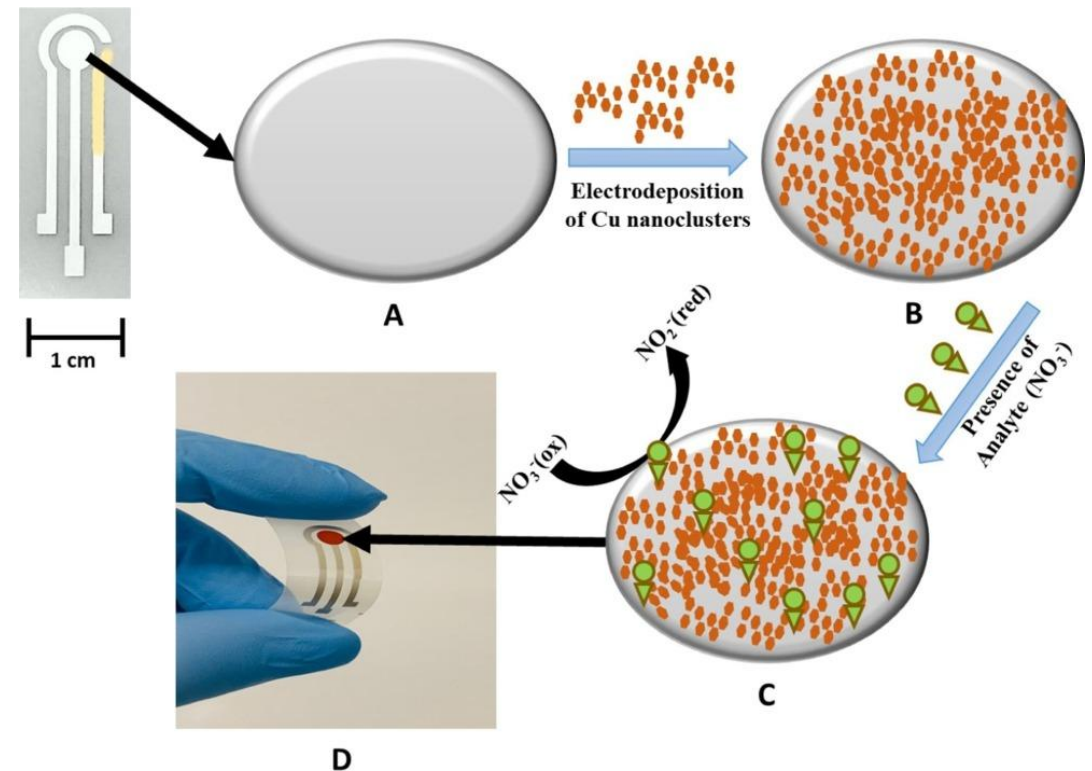
- **AAO шаблону (porous anodic alumina) Anodic Aluminum Oxide.**
Диаметрі 20–200 нм тесіктері бар мембрана катод ретінде дайындалады (артқы жағы металданған).
- **Ni электротұндыру (Ni electrodeposition).**
 - Ni^{2+} ерітіндісінен тесіктерге металл түсіріп, **саңылаулар толық толтырылады** → AAO ішінде тік **Ni нанотаяқша массиві** түзіледі.
 - «Ni overgrowth»: үстінен аздап артық өсіріп, **жоғарғы бетін жабатын Ni табақша** жасайды — механикалық тұтастық пен ток таралуын жақсартады.
- **AAO алып тастау (AAO removal).**
 - Шаблон химиялық ерітіледі (NaOH немесе H_3PO_4 ерітінділері) → **еркін тұрған Ni нанотаяқшалар** массиві қалады.
- **Au электротұндыру (Au electrodeposition).**
 - HAuCl_4 секілді алтын тұздарынан бетке **Au нанобөлшектерін** «тозандату» (decorating).
 - Нәтиже: **Au NP@Ni NW** композициясы — өте үлкен белсенді бет, байланыстырушысыз (carbon/binder-free) токжүргізгіш электрод.



Көміртекті электродта 15 минут бойы әртүрлі ток тығыздығында электротұндыру арқылы алынған Pt электрокатализаторлары: (a) 1,6, (b) 3,2, (c) 8, (d) 16, (e) 24 және (f) 32 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.



Ұсынылған нитрат (NO_3^-) сенсорының жасалу үдерісі мен анықтау механизмінің сызбасы:
(A) трафарет арқылы басып шығарылған күміс (Ag) электрод;
(B) оны электротұндырылған мыспен (Cu) модификациялау;
(C) нәтижесінде нитраттың (NO_3^-) қалпына келуі (катодтық редукция) жүзеге асады;
(D) арзан, иілгіш, трафаретпен басылған электрохимиялық NO_3^- сенсордың микрофотосуреті.



ҚОЛДАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР

- Негізгі:
- 1. Мансұров З.А., Діністанова Б.Қ., Керімқұлова А.Р., Нәжіпқызы М. Нанотехнология негіздері. Оқу құралы. – Алматы: 2013. -244 б.
- 2. Т.А.Шабанова, Г.Қ.Тәжкенова, Р.М.Мансурова Электрондық микроскопия: оқу құралы. – Алматы: Қазақ университеті, 2004.-62 бет.
- 3. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы. – М.ФИЗМАТЛИТ, 2010. – 456 с.
- 4. Д.Мырзакожа, А.Мырзаходжаева Современные методы исследования: учебное пособие: - Алматы, 2013.-428 с.
- Қосымша:
- 5. Kumar N., Kumbhat S. Essentials in Nanoscience and Nanotechnology. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2016 P. 470
- 6. Bayda S., Adeel M., Tuccinardi N., Cordani M., Rizzolio F. (2020) The History of Nanoscience and Nanotechnology: From Chemical-Physical Applications to Nanomedicine. Molecules 25:112-127 doi:10.3390/molecules25010112
- 7. AlJahdaly B.A., Elsadek M.F., Ahmed B.M., Farahat M.F., Taher M.M., Khalil A.M. (2021) Outstanding Graphene Quantum Dots from Carbon Source for Biomedical and Corrosion Inhibition Applications: A Review. Sustainability 13:2127 [https://doi.org/ 10.3390/su13042127](https://doi.org/10.3390/su13042127)
- 8. Acquah S.F.A. Penkova A.V., Markelov D.A., Semisalova A.S., Leonhardt B.E., Magi J.M. (2017) Review-The Beautiful Molecule: 30 Years of C60 and Its Derivatives ECS Journal of Solid State Science and Technology, 6 (6) M3155-M3162
- 9. Wang Zh., Hu T., Liang R., Wei M. (2020) Application of Zero-Dimensional Nanomaterials in Biosensing. Frontiers in Chemistry 8:320 doi: 10.3389/fchem.2020.00320