

УДК 544.65

*В.С. Проценко***ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНИХ ПОКРИТТІВ У СИСТЕМАХ НА ОСНОВІ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИХ ЕВТЕКТИЧНИХ РОЗЧИННИКІВ: ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ**

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, Україна

Наведено огляд літературних даних стосовно використання електрохімічних систем на основі нового покоління іонних рідин – низькотемпературних евтектичних розчинників – для електроосадження покриттів з електрокаталітичними властивостями. Показано, що переважна більшість робіт у даному напрямку стосується осадження покриттів на основі благородних металів і металів родини заліза та їх сплавів і композитів. До основних переваг використання низькотемпературних евтектичних розчинників для електрохімічного синтезу електрокаталізаторів відносять наступні: можливість формування наноструктурованих покриттів зі складом, структурою і морфологією поверхні, практично недосяжними при застосуванні водних електролітів (в тому числі осадження і співосадження вельми електронегативних металів); можливість гнучкого впливу на розмір і геометричну форму осаджуваних нанокристалів, що забезпечує високі електрокаталітичні властивості; відсутність необхідності застосовувати для осадження токсичні і вартісні добавки, стабілізатори, прекурсори, поверхнево-активні речовини тощо; екологічні переваги (низька токсичність і швидка біодеструкція компонентів низькотемпературних евтектичних розчинників). Розглянуті можливі перспективні напрями створення нових високоефективних електрокаталітичних покриттів з електролітів на основі низькотемпературних евтектичних розчинників.

Ключові слова: електрокаталіз, електрохімічне осадження, низькотемпературні евтектичні розчинники, покриття, метали, сплави, композити, наноструктура.

DOI: 10.32434/0321-4095-2021-135-2-4-22**Вступ**

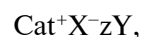
Створення нових високоефективних електрокаталізаторів є однією з найактуальніших задач сучасної електрохімічної науки [1]. Важливість цієї проблеми пов'язана, серед іншого, з необхідністю розробки електрокаталізаторів для електролізу води [2–9], паливних елементів [10,11] (в рамках розвитку так званої водневої енергетики), а також для очищення стічних вод [12,13], поглинання та утилізації CO₂ [14], тощо.

Відомі різноманітні способи синтезу електрокаталізаторів, серед яких електрохімічне осадження є одним з найбільш гнучких, доступних і ефективних методів [1,15,16]. Електроосадження можна виконувати з електролітів на основі водних розчинів, органічних розчинників та іонних рідин. Останнім часом велика увага прикута до можливостей використання нового типу

іонних рідин – низькотемпературних евтектичних розчинників (deep eutectic solvents, DESs) – для електрохімічного синтезу різноманітних матеріалів, в тому числі для осадження електрокаталітичних покриттів.

DES є евтектичними сумішами (або сумішами, близькими за складом до евтектичних) певних органічних і неорганічних компонентів, в результаті взаємодії яких з утворенням водневих або донорно-акцепторних зв'язків знижується температура плавлення і відбувається електролітична дисоціація [17,18].

Хімічний склад низькотемпературних евтектичних розчинників описується наступною загальною умовною формулою [19]



де Cat^+ – катіон амонію, фосфонію або сульфону; X^- – основа Льюїса (як правило, галогенід-аніон); Y – деяка кислота Льюїса або Бренстеда; z – число молекул Y , які взаємодіють з аніоном.

У більшості випадків у ролі Cat^+X^- виступає холін хлорид ($\text{HOCH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$, ChCl). Як кислоту Льюїса або Бренстеда Y використовують різні типи сполук, відповідно до чого всі DES умовно класифікують на чотири групи (табл. 1) [17].

До DES I типу відносять суміші, що утворені галогенідами металів та четвертинною амонійною сіллю. Давно відомими представниками систем такого типу є хлоралюмінатні іонні рідини (наприклад, евтектичні суміші хлоридів алюмінію й імідазолію). Однак коло негідратованих галогенідів металів, які мають відповідну низьку температуру плавлення для утворення DES типу I, обмежене.

Спектр низькотемпературних евтектичних розчинників суттєво розширився, коли було показано, що іонні рідини можна синтезувати, використовуючи гідратовані галогеніди металів і холін хлорид; такі суміші відносять до DES типу II (табл. 1). Відносно низька вартість і доступність багатьох гідратованих солей металів з врахуванням невисокої чутливості до повітря чи вологи робить їх перспективними для реалізації різноманітних процесів, в тому числі за промислових умов.

Евтектичні суміші типу III зазвичай синтезують, змішуючи холін хлориду і так звані донори водневого зв'язку (аміди, карбонові кислоти, багатоатомні спирти). Вони здатні розчиняти галогеніди і оксиди різних металів [20]. Термін DES є найбільш виправданим саме стосовно цих рідких евтектичних іонних сумішей, оскільки вони можуть бути використані саме як розчинники для різноманітних процесів і технологій. Широко поширеними представниками DES III типу є *reline*, *ethaline* і *gliceline* – евтектичні суміші холін хлориду та карбаміду, етиленгліколю і гліцерину, відповідно.

Нарешті, в DES типу IV використовується

неорганічний катіон Cat^+ (алюміній, цинк, хром(III)), що відрізняє їх від DES трьох попередніх типів, в яких катіон був органічним.

Основними перевагами DES є відносно висока електропровідність (у порівнянні з органічними розчинниками), низька токсичність, здатність до швидкої біодеструкції, практично нульовий тиск насиченої пари в широкому інтервалі температур, непальність [17,18]. У порівнянні з водними системами DES характеризуються вельми широким інтервалом потенціалів стабільності розчинника («електрохімічне вікно»), що дозволяє суттєво розширити спектр електродних реакцій, які можна реалізувати в таких системах (наприклад, осадження дуже електро-негативних металів). Неважко зрозуміти, що вказані переваги є такими, що зазвичай притаманні для низькотемпературних іонних рідин. Однак, на відміну від «звичайних» іонних рідин, DES є дешевими, доступними, а їх синтез полягає в простому змішуванні відповідних компонентів.

Важливо зазначити, що специфічні особливості як будови подвійного електричного шару, так і адсорбції компонентів DES на електродній поверхні, а також можливість гнучко варіювати складом і природою складових цих систем, дозволяють цілеспрямовано впливати на кінетику електродних реакцій і, особливо, на стадії масоперенесення і електрокристалізації. У результаті вдається осаджувати покриття з унікальними складом, мікроструктурою, морфологією поверхні та комплексом функціональних властивостей, серед них і електрокаталітичних характеристик.

Таким чином, електрохімічні системи на основі DES здаються дуже перспективними з огляду на можливе їх використання для електроосадження електрокаталітичних покриттів на основі металів, сплавів і композитів.

На даний момент відомо лише кілька оглядових публікацій, де так чи інакше охарактеризовані проблеми використання DES для синтезу електрокаталітичних покриттів [21–23]. В роботі [21] розглянуто досягнення в галузі електрохімічного осадження різноманітних металів і

Таблиця 1

Класифікація різних типів DES (згідно з даними [17])

Умовне позначення типу DES	Загальна формула	Пояснення позначень
I	$\text{Cat}^+\text{X}^-z\text{MCl}_x$	$\text{M}=\text{Zn, Sn, Fe, Al, Ga, In}$
II	$\text{Cat}^+\text{X}^-z\text{MCl}_x\cdot y\text{H}_2\text{O}$	$\text{M}=\text{Cr, Co, Cu, Ni, Fe}$
III	$\text{Cat}^+\text{X}^-z\text{RA}$	$\text{A}=\text{CONH}_2, \text{COOH, OH}$
IV	$\text{MCl}_x+\text{RA}=\text{MCl}_{x-1}+\text{RA}+\text{MCl}_{x+1}$	$\text{M}=\text{Al, Zn, Cr; A}=\text{CONH}_2, \text{OH}$

сплавів з електрохімічних систем на основі іонних рідин (не тільки DES). Однак, проблематика синтезу електрокаталітичних покриттів згадується лише фрагментарно і несистематично. В згаданому огляді практично не обговорюється електроосадження композиційних покриттів. Окрім того, електроосадження з низькотемпературних евтектичних розчинників не відокремлюється від величезного масиву досліджень, присвячених застосуванню «традиційних» іонних рідин.

Відносно невеликий за обсягом огляд [22] фокусується на електрокаталізаторах, що синтезовано з іонних рідин (включаючи DES, але не обмежуючись тільки ними) виключно для електрокаталітичного розкладання води. Електроосадження електрокаталізаторів розглядається спільно з іншими методами їх синтезу (піроліз, сольвотермічний синтез, хімічне осадження, тощо) і не дозволяє скласти повну картину специфіки саме методу електрохімічного осадження.

Нарешті, нещодавній огляд [23] описує використання DES-вмісних систем при розробці електрокаталізаторів для новітніх екологічно безпечних джерел електричної енергії (паливні елементи та акумулятори) із застосуванням різних методів (включаючи електроосадження). Однак, цей огляд опубліковано у важкодоступному китайсько-мовному виданні, тому він практично не доступний для широкого кола дослідників, в тому числі і вітчизняних.

Таким чином, в літературі відсутні оглядові роботи, в яких би розглядалися питання електроосадження електрокаталітичних покриттів з використанням електролітів на основі низькотемпературних евтектичних розчинників. Дана робота присвячена систематизації публікацій останніх років, присвячених цій проблематиці.

Електроосадження електрокаталітичних покриттів на основі благородних металів

Серед опублікованих на даний момент статей, в яких розглядається електрохімічний синтез електрокаталізаторів, вагоме місце займають покриття на основі благородних металів. Зокрема, значна увага приділена золотим покриттям, оскільки, як відомо, золото, насамперед у вигляді різноманітних наноструктурованих матеріалів, є вельми перспективним з огляду на його високі каталітичні і електрокаталітичні властивості [16].

Уперше можливість електроосадження наночастинок золота з електроліту на основі DES була продемонстрована у роботі [24]. Були одер-

жані нанокристали Au у формі п'ятикутних зірок із розміром близько 300 нм. Додавання води до електроліту (більше 10000 ppm) сприяє формуванню nanoшпів. Показано, що наночастинок золота у формі п'ятикутних зірок проявляють високу електрокаталітичну активність в реакції відновлення H_2O_2 у фосфатному буфері.

У роботі [25] досліджено електрохімічне осадження нанокристалів золота на скловуглецевому електроді з електроліту на основі geline. Було виявлено, що при зростанні катодного потенціалу від $-0,50$ В до $-0,95$ В (відносно Pt квазі-електрода порівняння) відбувається зміна форми нанокристалів: від увігнутих ромбічних дванадцятигранників до вигнутих кубів, кристалів у формі восьминогів з усіченими шупальцями, кубокатедрних коробок і, нарешті, порожнистих октаедрів. Показано, що присутність в електроліті карбаміду є важливим фактором спостереженої еволюції форми нанокристалів, оскільки молекули цього компонента DES переважно адсорбуються на торцевих ділянках зародків, блокуючи їх ріст і сприяючи осадженню наступних атомів золота на кутах і краях зародків, в результаті чого формуються кристали увігнутої форми. Був вивчений вплив форми нанокристалів золота на їх електрокаталітичну поведінку у реакції електроокислення D-глюкози. Встановлено, що покриття, сформовані з нанокристалів з увігнутою морфологією, проявляють більш високу електрокаталітичну активність при невисоких електродних потенціалах. Однак, при високих потенціалах електроокислення з більшою швидкістю відбувається на нанокристалах у формі восьминогів з усіченими шупальцями і порожнистих октаедрів.

Аналогічні ефекти спостерігалися при вивченні впливу геометричної форми нанокристалів золота, електрохімічно осаджених з geline, на їх електрокаталітичну поведінку у реакції окислення етиленгліколю [26]. З'ясовано, що форма, розмір нанокристалів, а отже, і їх електрокаталітична поведінка залежать від електродного потенціалу осадження, температури, концентрації $HAuCl_4$ і тривалості електролізу. Як загальну тенденцію можна зазначити схильність до утворення зіркоподібних кристалів (у вищезгаданій роботі [25] схожі нанокристали описували як такі, що мають форму восьминогів). На рис. 1 для прикладу проілюстровано вплив температури електролізу на форму і розмір кристалів. При найнижчих з досліджених температур (70 і 80°C) утворюються неоднакові за розміром і дещо асиметричні квазісферичні наночастинок з вирос-

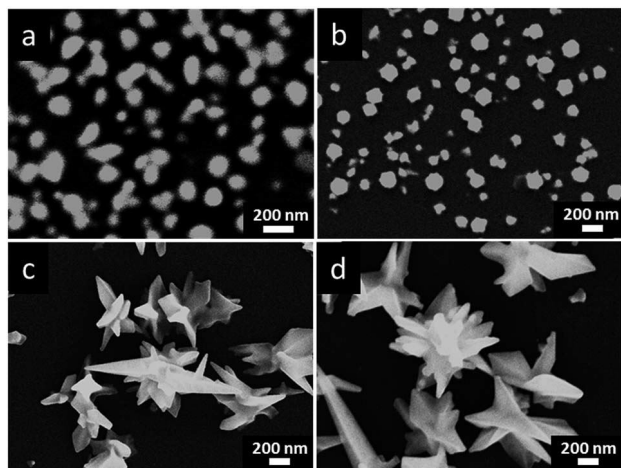


Рис. 1. Зображення автоемісійної СЕМ осаджених Au нанокристалів при потенціалі $-0,60$ В (відносно Pt) в розчині 20 мМ HAuCl_4 в *reline* протягом 600 с при різних температурах: а – 70°C ; б – 80°C ; с – 100°C ; д – 110°C [26]. (Опубліковано Королівським хімічним товариством (The Royal Society of Chemistry, under a Creative Commons Attribution 3.0 Unported License))

тами у вигляді невеликих шипів. Втім, при більш високих температурах (100 і 110°C) формуються зіркоподібні несиметричні наноструктури більшого розміру з добре окресленими променями. Показано, що одержані шляхом електролізу нанозірки золота проявляють високу каталітичну активність стосовно електрохімічного окислення етиленгліколю у лужному середовищі і не схильні до каталітичного отруєння.

Автори [27] розглянули можливість цілеспрямованого осадження нанокристалів золота, що обмежені гранями з високими індексами Міллера (в яких хоча б одне значення перевищує 1), у електролітах на основі DES. Для цього був використаний розчин $24,28$ мМ $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в *reline*, з якого золото осаджували двоеступінчастим потенціостатичним електролізом. За типових умов, на першому етапі на скловуглецевому електроді задавали потенціал $-0,97$ В (відносно Pt) протягом $0,25$ с для створення кристалічних зародків. На другому етапі при потенціалі $-0,50$ В протягом 500 с відбувалось ріст утворених зародків. За таких умов формувалися зіркоподібні нанокристали Au з вираженими гранями з високими індексами Міллера $\{711\}$ і $\{331\}$. Якщо ж потенціал зростання дорівнював $-0,45$ В, то при цьому формувалися нанокристали у формі трисоктаєдрів або гексооктаєдрів з гранями $\{991\}$ і $\{421\}$, відповідно. Завдяки підвищеній поверхневій енергії граней з

високими індексами Міллера та наявності на їх поверхні великої кількості слабо-координуваних атомів, електроосаджені нанокристали проявляють високу електрокаталітичну активність у реакції окислення D-глюкози у порівнянні з полікристалічним золотом.

Схожі результати були отримані в роботі [28], відповідно до яких нанокристали золота у вигляді зіркоподібних дванадцятигранників з гранями $\{331\}$, одержані двоеступінчастим потенціостатичним електролізом з електроліту на основі *reline*, продемонстрували дуже високу активність як електрокаталізатори в катодній реакції відновлення азоту з утворенням аміаку.

У роботі [29] набула подальшого розвитку ідея стосовно керованого впливу на розмір і форму електрохімічно осаджених нанокристалів золота шляхом додавання певної кількості води до електроліту на основі DES. Так, наприклад, у електроліті–суміші *reline*+вода ($8:2$ за об'ємом, відповідно) нанокристали мають вигляд морського їжака, а при збільшенні вмісту води у суміші ($5:5$ за об'ємом, відповідно) утворюються сферичні нанокристали, які створюють великі агломерати при подальшому збільшенні вмісту води в електроліті електроосадження. Цікаво, що з «чистого» водного електроліту осаджуються поліедричні нанокристали золота різного розміру. Нанокристали Au, одержані з електроліту на основі DES, показали високу електроактивність у реакції електрохімічного окислення етанолу і підвищену стійкість до отруєння каталітичної поверхні.

У літературі описано також електроосадження електрокаталітичних покриттів на основі паладію і платини з електрохімічних систем на основі низькотемпературних евтектичних розчинників [30–35].

Зокрема, досліджено закономірності кінетики і механізму електрохімічного осадження наночастинок паладію з електроліту на основі *ethaline* на скловуглецевому електроді [30]. Наночастинок Pd рівномірно розташовані на поверхні електрода і мають середній розмір 41 ± 5 нм (рис. 2).

Каталітична поведінка синтезованих наночастинок паладію була оцінена в реакції електрохімічного окислення мурашиної кислоти (рис. 3). Важливо зазначити, що стійкість до отруєння каталізатора може бути оцінена відношенням висоти піків струму на прямому і зворотному скані, як видно, вона дорівнює ~ 1 . Отже, одержані наночастинок Pd не отруюються продуктами електроокислення мурашиної

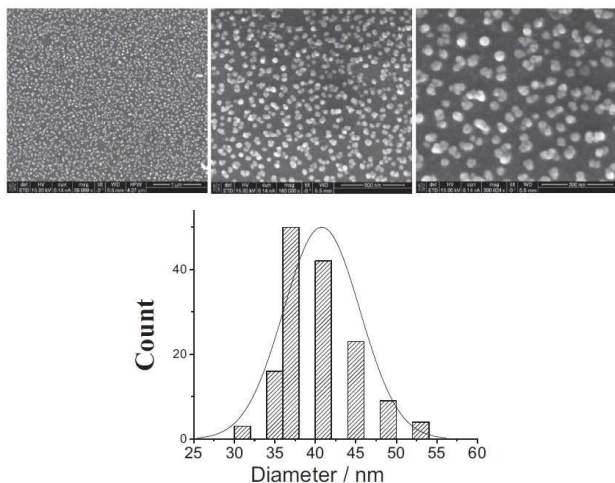


Рис. 2. Зображення СЕМ поверхні скловуглецевого електрода з Pd наночастинками, електроосадженими при $-0,34$ В протягом 120 с, при різних збільшеннях: ліворуч $\times 60000$, в центрі $\times 160000$, праворуч $\times 300000$ та гістограма розподілу частинок за розмірами (знизу) [30]. (Опубліковано Електрохімічним Товариством (ECS, under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 License)

кислоти. Показано, що електрохімічна активність таких каталізаторів вища, ніж прототипів, описаних в літературі.

Були електрохімічно синтезовані паладієві нанокристали у формі вигнутих дисдакстриаконтаєдрів (disdyakis triacontahedron) зі 120 гранями, яким відповідає індекс Міллера $\{631\}$ [31]. Електроліз здійснювали у розчині 1 мМ PdCl_2 в *geline* при 60°C з використанням прямокутних імпульсів потенціалу з частотою 10 Гц (значення «нижнього» та «верхнього» потенціалу в прямокутних імпульсах $-0,40$ і $+0,05$ В, відповідно) тривалістю 45 хв. Доведено, що адсорбція карбаміду, як одного з компонентів DES, має вирішальне значення при формуванні нанокристалів у вигляді вигнутих дисдакстриаконтаєдрів. Такі електрокаталізатори за активністю у реакції окислення етанолу в лужному середовищі суттєво переважають октаєдричні та ікосаєдричні наночастинки паладію, що побудовані гранями з низькими індексами Міллера $\{111\}$.

Цікаво, що нанокристали паладію можуть бути одержані не тільки прямим електроосадженням, але і методом гальванічного заміщення на нікелевій підкладці [32]. У порівнянні з аналогічними покриттями, синтезованими з водного розчину, паладієві наночастинки, одержані з системи на основі *ethaline*, характеризуються більш однорідним розподілом по дисперсності і більш міцною взаємодією Pd–Ni. Така взаємо-

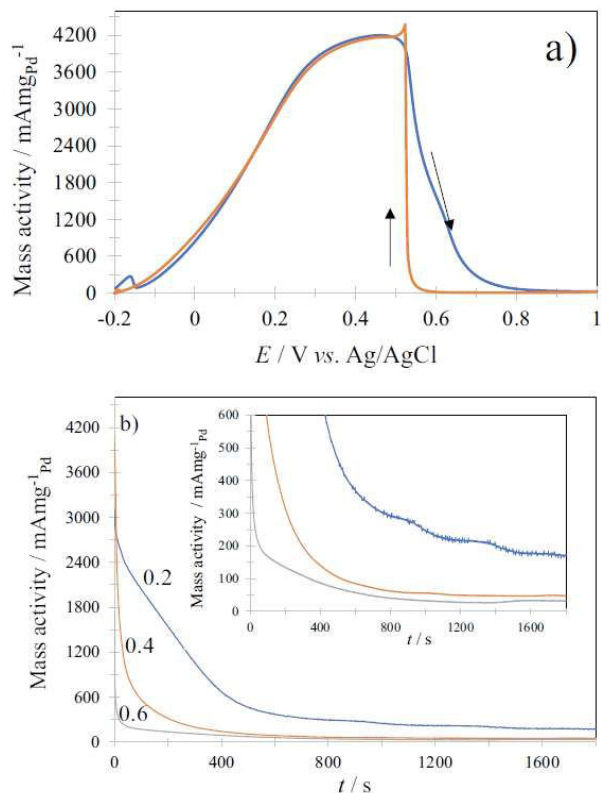


Рис. 3. а – циклічні вольтамперограми скловуглецевого електрода з електроосадженими Pd наночастинками в розчині 1,0 М HCOOH , 0,1 М HClO_4 при 20 мВ/с; б – хроноамперометричні криві скловуглецевого електрода з електроосадженими Pd наночастинками в розчині 1,0 М HCOOH , 0,1 М HClO_4 при різних потенціалах, вказаних на рисунку біля кривих [30]. (Опубліковано Електрохімічним Товариством (ECS, under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 License)

дія між атомами паладію і атомами нікелевої підкладки змінює електронну структуру і сприяє покращенню електрокаталітичних характеристик покриття стосовно реакції електроокислення метанолу.

На поверхні склографітового електрода з розчину на основі *geline* вдалося електрохімічно осадити платинові наноквітки з гострими пелюстками і розміром у поперечнику близько 200 нм [33]. Такі Pt наноквітки проявляють вельми високу електрокаталітичну активність у реакції окислення етанолу у порівнянні з комерційно доступними каталізаторами на основі «чорної» платини.

Схожі результати одержано у роботі [34], де вивчалися закономірності електрохімічного катодного синтезу нанокристалів платини у вигляді триамбічних ікосаєдрів, обмежених гранями з високим індексом Міллера $\{771\}$. Електро-

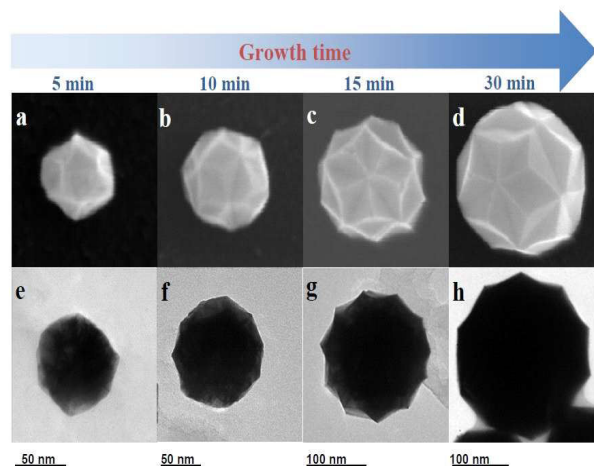


Рис. 4. Зображення SEM та TEM осаджених Pt нанокристалів за різної тривалості їх осадження [34]. (Опубліковано Королівським хімічним товариством (The Royal Society of Chemistry, under a Creative Commons Attribution 3.0 Unported License))

осадження виконували на склографітовому електроді з розчину 19,3 мМ H_2PtCl_6 в *reline* при температурі 80°C методом програмованого електролізу (імпульси потенціалу). На рис. 4 зображені одержані нанокристали (скануюча та трансмісійна електронні мікроскопії (SEM, TEM)) за різної тривалості електролізу.

Для оцінки електрокаталітичної активності отриманих електрокаталітичних покриттів як тестова використана реакція окислення етанолу. Як видно з отриманих даних (рис. 5), електроосаджений каталізатор суттєво переважає комерційний електрокаталізатор («чорну» платину) у активності та стабільності.

Повідомлялося [35] про електроосадження вигнутих нанокубів з платини на поверхню багатостінних вуглецевих нанотрубок з викори-

станням електроліту на основі DES (*reline*). Знайдено, що отримані вигнуті нанокуби були обмежені гранями з високими індексами Міллера {710}, {610} і {510}, оскільки карбамід селективно адсорбувався на гранях {100}, тим самим блокуючи їх зростання. Продемонстрована підвищена електрокаталітична активність такого типу нанокристалів платини в реакції електроокислення етанолу у порівнянні як з комерційними Pt/C каталізатором, так і з квіткоподібними частинками Pt, осадженими на поверхню вуглецевих нанотрубок. Така поведінка пояснена ефектом синергетичної дії нанокристалів платини і поверхні вуглецевих нанотрубок.

Показано, що з електролітів на основі низькотемпературних евтектичних розчинників можливе гальванічне осадження електрокаталітичних сплавів платини, зокрема сплавів Pt–La [36] і Pt–Sm [37]. Нанокристали зі сплаву платина–лантан у формі вигнутих нанокубів були осаджені з електроліту на основі *reline*, що містив розчинені H_2PtCl_6 і $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ [36]. Електроосаджені кристали сплаву $\text{Pt}_{10}\text{La}_5$ із середнім розміром 47,5 нм були обмежені гранями з високими індексами Міллера {410}. Виявлена сильна взаємодія між атомами платини і лантану, що на думку авторів [36] є причиною покращеної електрокаталітичної активності синтезованого електрокаталізатора в електрохімічній реакції окислення етанолу. Такий результат може знайти застосування при розробці нових паливних елементів. Нанокристали сплаву $\text{Pt}_{90}\text{Sm}_{10}$, осадженого з електроліту на основі *reline*, мають вигляд вигнутих нанокубів з довжиною ребра близько 20 нм, що обмежені гранями з індексом Міллера {310} [37]. Цей електрокаталізатор також демонструє високу активність при окисленні етанолу у кислому середовищі у порівнянні з нанокристалами, побудованими з «чистої» платини.

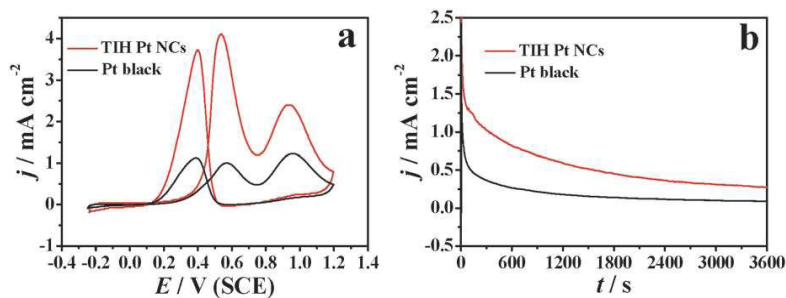


Рис. 5. а – Циклічні вольтамперограми (50 мВ/с) і б – хроноамперограми (0,45 В відносно насиченого каломельного електрода) для реакції електроокислення етанолу (водний розчин 0,1 М $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ +0,1 М HClO_4) на електроосаджених нанокристалах платини у формі триамбічних ікосаєдрів (червоні лінії) та на комерційному каталізаторі з «чорної» платини (чорні лінії) [34]. (Опубліковано Королівським хімічним товариством (The Royal Society of Chemistry, under a Creative Commons Attribution 3.0 Unported License))

Оригінальний метод одержання металопокриттів з використанням DES був запропонований у роботі [38]. Він полягає в анодному розчиненні металу в DES із наступним осадженням наночастинок на катодній поверхні. На думку авторів, застосування низькотемпературного евтектичного розчинника за такою схемою здійснення процесу дозволяє уникнути проблем, пов'язаних як з інтенсивним виділенням водню і кисню при електролізі у водних системах, так і з пасивацією анодів. У результаті вдалося катодно осадити мезопористі шари срібла з ethaline на підкладках з Pt/Rh та W, золота – з reline на золотій підкладці та паладію – з ethaline на паладієвій підкладці. Одержані мезопористі плівки були чудово зчеплені з відповідними підкладками. Наноструктуровані гальваноосади Ag, Pd і Au проявляють дуже високу електрокаталітичну активність стосовно реакції виділення водню у середовищі водного розчину 0,1 М H_2SO_4 (зростання густини струму обміну та зниження поляризаційного опору за даними спектроскопії електродного імпедансу).

Ті ж автори скористалися аналогічною методикою для осадження наночастинок Au–Pd [39]. В цій роботі золотий і паладієвий дріт були жертвними анодами, які одночасно розчинялися в ethaline. На катоді (графіт) відбувалося електроосадження біметалічних наночастинок. При цьому формувалися наночастинок зі структурою ядро–оболонка (core–shell) Au@Pd, в яких шари атомів паладію осаджувалися на зародках золота. Каталітичні властивості одержаних покриттів вивчалися в реакції електрохімічного окислення метанолу в лужному середовищі. Виявилось, що наночастинок Au@Pd демонструють вищу електрокаталітичну активність, ніж наночастинок з індивідуальних металів, Au і Pd, осаджені за ідентичних умов. Автори [39] вважають, що методика синтезу наночастинок за допомогою анодного розчинення металів в DES і їх подальшого осадження на катоді дозволяє відмовитися від використання стабілізаторів та розчинних прекурсорів (солей металів) і, таким чином, дозволяє зекономити високовартісні і дефіцитні сполуки благородних металів, а також синтезувати покриття з покращеними електрокаталітичними характеристиками.

Запропоновано методику формування наночастинок срібла на поверхні срібної фольги, які виявилися надзвичайно ефективними електрокаталізаторами для реакції електрохімічного відновлення CO_2 до CO_2R [40]. На першому етапі цієї методики «звичайна» срібна полікристалі-

чна фольга оброблюється в reline. При цьому шари оксидів срібла, присутні на поверхні фольги, хімічно розчиняються в низькотемпературному евтектичному розчиннику. На другому етапі на оброблену таким чином фольгу накладається катодна поляризація, в результаті чого відбувається електрохімічне осадження наночастинок Ag на поверхні. Така модифікація поверхні приводить до реструктуризації поверхні електрода, збільшення його площі поверхні, утворення великої кількості слабо координуваних атомів срібла та адсорбції на поверхні хлорид-іонів і молекул карбаміду, джерелом яких є DES. Все це сприяє утворенню на поверхні великої кількості активних каталітичних центрів, на яких можуть адсорбуватися інтермедіати *COOH , що мають ключове значення в подальшому процесі електровідновлення CO_2 .

Електроосадження електрокаталітичних покриттів на основі металів родини заліза

Метали родини заліза (Fe, Co, Ni) та їх сплави знаходять широке застосування як ефективні електрокаталізатори у низці електрохімічних процесів [6–9,41–44]. До їх переваг у порівнянні з електрокаталізаторам на основі благородних металів слід віднести відносно меншу вартість та більшу доступність.

Встановлено, що з нікельвмісних електролітів на основі DES осаджуються нікелеві покриття з нанокристалічної структурою і покращеними електрокаталітичними властивостями [45]. Цікаво, що нанокристалічні нікелеві осади з розчинів на основі DES формуються на катоді без використання спеціальних добавок [46–48], тоді як, зазвичай, у водних електролітах для утворення наноструктурованих осадів до електролітів нікелювання цілеспрямовано вводять спеціальні органічні добавки [49]. Було виявлено [45], що нанокристалічні Ni покриття з електролітів на основі DES проявляють підвищену каталітичну активність стосовно реакції виділення водню в лужному середовищі (1 М KOH), що пояснюється специфічною голкоподібною морфологією поверхні електрокаталізатора та вельми розвинутою істинною поверхнею нанокристалічної структури.

Охарактеризовано закономірності електроосадження заліза, кобальту та сплавів Fe–Co з електроліту на основі reline на мідній підкладці [50]. Одержані покриття були протестовані як електрокаталізатори у реакції катодного виділення водню у водному лужному розчині. Найнижчі значення поляризації продемонстрували покриття, що збагачені залізом, а також індивідуальне

залізне покриття. Втім, залізне покриття не задовольняє повною мірою вимоги до механічної стійкості, і для забезпечення цих вимог доцільно осаджувати сплави заліза з кобальтом. Цікаво, що тафелівський нахил виділення водню на Fe електрокатализаторі дорівнював 44,6 мВ/дек, вказуючи на уповільнену стадію Гейровського (стадія електрохімічної десорбції [41,51]). З іншого боку, на кобальті зафіксовано тафелівський нахил 115,3 мВ/дек, що є критерієм уповільненості стадії Фольмера (безпосереднє електрохімічне відновлення водню в молекулі води [41,51]). На осаджених сплавах залізо-кобальт тафелівські нахили обіймали значення, проміжні між вказаними вище. Таким чином, на електроосаджених кобальті і залізі водень виділяється за різними механізмами, а при використанні сплавів цих металів як електрокатализатора реакція відбувається одночасно як на «кобальтових», так і на «залізних» активних ділянках електродної поверхні.

З використанням електроліту на основі DES на мідній підкладці були електрохімічно осаджені пористі покриття сплавом Ni–Cu [52]. Для цього використано електроліт, що містив 0,50 М NiCl₂·6H₂O і 0,10 М CuCl₂·2H₂O в ethaline. Важливо, що завдяки зближенню потенціалів осадження компонентів, отримання сплаву не викликає проблем, характерних для водних електролітів. Виявлено, що мікроструктура синтезованих пористих Ni–Cu гальваноосадів побудована з сукупності нанопластин. Покриття сплавом Ni–Cu показало високу електрокаталітичну активність у реакції виділення водню у лужному середовищі, що автори роботи [52] пояснили синергетичним ефектом взаємодії атомів нікелю і міді, а також розвинутою поверхнею пористої наноструктури.

Шляхом введення до електроліту, що містив 0,10 М NiCl₂·6H₂O в ethaline, добавки тіокарбаміду у роботі [53] вдалося у результаті потенціостатичного електролізу одержати S-доповані нікелеві гальваноосади. Молярне співвідношення Ni/S у покриттях становило 1:0,04, 1:0,09, 1:0,25 та 1:0,29. Було показано, що допування сіркою приводить до зміни мікроструктури покриттів: з нанопластинчастої вона стає мікросферичною з кристалітами у формі цвітної капусти. Окрім еволюції морфології кристалітів, відбувається зміна у електронній структурі металу і спостерігається суттєве покращення електрокаталітичних властивостей покриття Ni–S відносно процесу виділення водню. Для прикладу, визначені струму обміну реакції електровиділення водню

в 1 М КОН при 298 К дорівнювали 0,0167; 0,845; 1,101; 1,819 і 1,409 mA/cm² для покриттів «чистим» нікелем; NiS_{0,04}; NiS_{0,09}; NiS_{0,25} і NiS_{0,29}, відповідно. Покриття NiS_{0,25} показало високу стабільність при проведенні тривалого електролізу.

Показана можливість електрохімічного катодного осадження сплаву нікель–церій з електроліту, що містив 0,1 М NiCl₂, 0,2 М CeCl₃, 0,2 М NH₄Cl і 0,5 М H₃BO₃ в ethaline [54]. Покриття, одержані при катодній густині струму 10 mA/cm², містили 85±5% Ce і 15±5% Ni. Варто зазначити, що гальваноосади з таким, унікально високим вмістом церію, неможливо електрохімічно синтезувати при використанні водних електролітів. За допомогою методів лінійної вольтамперометрії та спектроскопії електродного імпедансу встановлено, що покриття сплавом нікель–церій проявляє підвищену електрокаталітичну активність при виділенні водню в водному розчині 1 М КОН у порівнянні з нікелевим осадом: при густині струму 1 mA/cm² катодна поляризація знижується на 64 мВ. Вимірювання електродного імпедансу показало, що зростання швидкості виділення водню пов'язане як зі зменшенням поляризаційного опору реакції, так і зі зростанням істинної площі поверхні електрода. Ті ж автори [55] описали електроосадження сплаву нікель–лантан з електроліту на основі DES. Одержані покриття Ni–La містили близько 40% La і проявляли високу активність у реакції виділення водню. У цій роботі стверджується, що причиною зміни електрокаталітичних властивостей нікелю при введенні до складу покриття лантану пов'язано із синергетичним ефектом впливу двох компонентів сплаву.

Електролітичний сплав Ni–Mo був виготовлений з електроліту на основі DES і апробований як електрокатализатор у реакції виділення водню [56]. Одержані покриття містили від 10 до 40 мас.% молібдену (в залежності від вмісту нікель- та молібденвмісних компонентів в розчині і катодної густини струму). Закономірності електровиділення водню на осадженому сплаві Ni–Mo вивчалися у морській воді (зразки були відібрані в Чорному морі поблизу узбережжя м. Констанца, Румунія). Показано, що тафелівський нахил знаходився в інтервалі від 170 до 105 мВ/дек, що означає уповільненість стадії Фольмера. Для сплавів певних складів сплаву Ni–Mo густина струму обміну електровиділення водню виявилася сумірною з величиною, притаманною платиновому електроду. Важливе значення у зростанні швидкості виділення водню в

даному випадку відіграє зростання істинної площі поверхні електроосаженного покриття. Так, наприклад, фактор шорсткості для покриттів сплавом Ni–Mo (17–32 мас.% Mo) дорівнює 12–18 для осадів, одержаних з водного електроліту, але його значення зростає до 1214–1515 для сплавів Ni–Mo (11–32 мас.% Mo), осаджених з електроліту на основі DES.

З використанням електроліту на основі ethaline були осажені бінарні (Ni–Sn, Co–Sn) і тернарний сплав Ni–Co–Sn [57]. Вміст олова у покриттях не перевищував 11%, а тернарний сплав містив близько 61–69 ат.% Ni, 29–32 ат.% Co і 2–7 ат.% Sn (залежно від складу електроліту і густини струму осаження). Виявлено, що легування нікелю і кобальту оловом не змінює механізм електролітичного виділення водню на осаджених покриттях, використаних як електрокаталізатори (середовище 1 М КОН), оскільки тафелівський нахил при цьому практично не змінюється (~120 мВ/дек). Однак, для тернарного сплаву-електрокаталізатора спостерігається суттєве збільшення швидкості реакції. Так, для сплавів Ni–Sn(8,84 ат.%), Co–Sn(10,71 ат.%) і Ni–Co(32,03 ат.%)–Sn(6,93 ат.%) обчислені густини струмів обміну дорівнюють $6,939 \cdot 10^{-7}$, $7,543 \cdot 10^{-7}$ і $1,174 \cdot 10^{-5}$ А/см², відповідно. Важливо, що для тернарного сплаву зафіксована найменша швидкість корозійного руйнування в агресивному середовищі. Спостережені ефекти автори [57] пов'язують з відповідними зменшенням розміру кристалітів та покращенням електрокаталітичних властивостей матеріалу.

Досліджено закономірності електроосадження наноструктурованих кобальтових покриттів з електроліту, що містив 0,1 М CoCl₂ в geline, на скловуглецевому, платиновому і золотому електродах [58]. Було виявлено формування на поверхні кобальтових осадів певної кількості гідроксильованих кобальтовмісних частинок унаслідок часткового електровідновлення компонентів DES. Концентрація таких частинок залежить як від потенціалу осаження, так і від природи електроду-підкладки. Автори роботи [58] висловили припущення про те, що електроосажені нанокристалічні кобальтові покриття можуть знайти застосування як каталізатори різних електрохімічних процесів.

Електроосадження сплаву Co–P було здійснено із електроліту, який містив 50 мМ CoCl₂·6H₂O і 0,1 М NaH₂PO₄·H₂O в ethaline [59]. Для порівняння такі ж покриття були одержані з електроліту, що включав вищевказані компоненти, але розчинені у воді. Використання DES

дозволило суттєво підвищити вміст фосфору у покритті: з електроліту на основі DES були одержані Co–P осаді, що містять 11,54 ат.% фосфору, тоді як з водного – тільки 6,95 ат.% фосфору (за всіх інших однакових умов). Підвищений вміст фосфору став причиною зростання електрокаталітичної активності покриттів, яка була протестована у реакції електрохімічного окислення гідроксиметилфурфуролу до 2,5-фурандикарбонової кислоти (цінного мономеру, що застосовується для виготовлення деяких полімерів). Відомо, що більшість запропонованих до цього часу електрокаталізаторів даного процесу швидко втрачають активність у часі. Показано, що цей недолік може бути значною мірою подоланий, якщо у як електрокаталізатор виступає покриття Co–P, електрохімічно осажене з електроліту на основі DES.

Описана можливість суттєвого покращення низки властивостей нікельвмісних покриттів, осаджених з електролітів на основі DES, в тому числі і електрокаталітичних, при введенні в металеву матрицю частинок дисперсної фази (тобто, при утворенні композиційних покриттів) [60–64]. Зокрема, в роботі [62] описано електроосадження композиційних покриттів на основі нікелевої матриці з електроліту на основі ethaline, в яких як дисперсна фаза використані частинки активованого вугілля (>1 мкм) або нановугілля (50 нм). Показано, що при зростанні вмісту вуглецевих частинок, впроваджених в металеву матрицю, спостерігається утворення 3D квіткоподібної мікроструктури, що має наслідком підвищення електрокаталітичної активності покриття в реакції виділення водню (середовище 1 М КОН). Цікаво, що впровадження вуглецевих часточок в нікелеву матрицю приводить до зниження тафелівського нахилу (від ~141 мВ/дек для «чистого» нікелю до 37–92 мВ/дек для композитів різного типу і складів), що вказує на зміни у природі лімітувальної стадії процесу виділення водню. Окрім цього, важливе значення у зростанні швидкості процесу відіграє зростання істинної площі поверхні електрода при утворенні композиційного покриття.

У роботі [63] були досліджені закономірності електрохімічного осаження композиційного покриття Ni–TiO₂ з використанням електроліту на основі ethaline. Частинки титан діоксиду вводилися до електроліту у формі нанопорошку Degussa P 25 (0–10 г/дм³). Електроліт також містив 1 М NiCl₂·6H₂O і додаткову воду (3; 6; 9 моль/дм³). Показано, що введення додаткової води не лише сприяє підвищенню

електропровідності та зниженню в'язкості розчину [65], але і дозволяє збільшити вміст частинок дисперсної фази TiO_2 , що впроваджуються в нікелеву матрицю (від ~ 2 мас.% до ~ 10 мас.%) (рис. 6). Встановлено, що з дослідженого колоїдного електроліту на основі DES формуються нанокристалічні покриття з розміром кристалітів близько 7–10 нм.

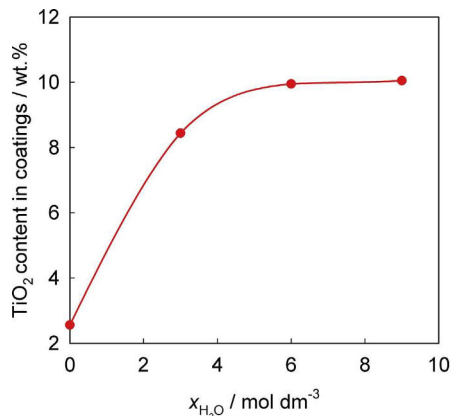


Рис. 6. Вплив концентрації додаткової води в електроліті на вміст TiO_2 в композиційному покритті, осадженому при швидкості перемішування 500 об./хв, концентрації TiO_2 в електроліті 5 г/дм^3 і густині струму 10 мА/см^2 [63]. (Copyright 2019, відтворено з оригінальної статті за дозволом від Elsevier)

Електрокаталітичні властивості одержаних покриттів вивчалися у реакції виділення водню в 1 М NaOH (рис. 7). Для порівняння були також отримані поляризаційні криві електровиділення водню на нікелі, осадженому зі «звичайного» водного хлоридного електроліту нікелювання. Видно, що покриття з електроліту на основі DES демонструють меншу поляризацію процесу, що свідчить про їх підвищену електрокаталітичну активність. На основі залежностей, побудованих в тафелівських координатах, були визначені кінетичні параметри реакції виділення водню (табл. 2).

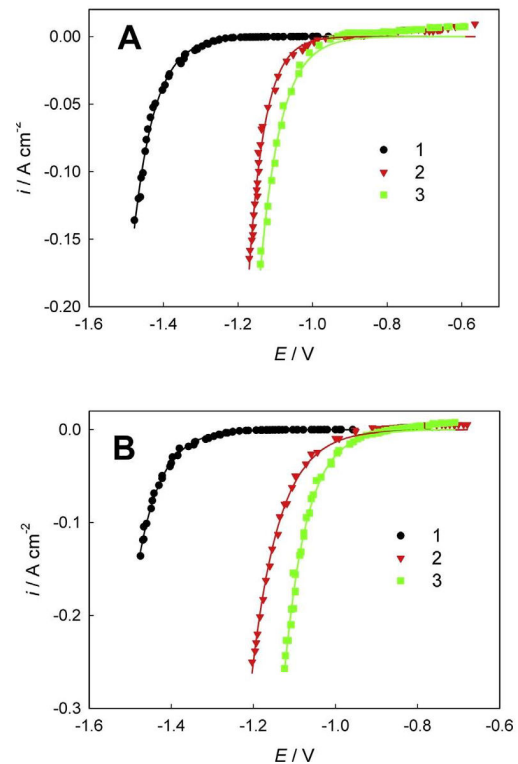


Рис. 7. Поляризаційні криві виділення водню на електроосаджених Ni (1)–(2) і Ni/TiO_2 (3) електродах в 1 М NaOH при 298 К . Електроосадження виконувалось з водного електроліту (1) і з електроліту на основі DES (2), (3) при густині струму 10 мА/см^2 . Концентрація TiO_2 в електроліті 5 г/дм^3 . Швидкість перемішування 500 об./хв. Вміст додаткової води в електроліті на основі DES: (А) – без додаткової води, (В) – 6 моль/дм^3 [63]. (Copyright 2019, відтворено з оригінальної статті за дозволом від Elsevier)

ня водню (табл. 2).

З одержаних результатів видно, що наноструктуровані Ni і композиційні Ni/TiO_2 гальваноосади, одержані з електролітів на основі DES, мають кращі електрокаталітичні властивості у реакції виділення водню, ніж нікелеве покриття з водного розчину. Впровадження частинок TiO_2

Таблиця 2
Кінетичні параметри реакції виділення водню, обчислені з тафелівських залежностей у розчині 1 М NaOH при 298 К^* [63]. (Copyright 2019, відтворено з оригінальної статті за дозволом від Elsevier)

Електрод	a (В)	b (В/дек)	i_0 (А/см^2)	α
Ni з водного електроліту	-0,730	-0,105	$1,15 \cdot 10^{-7}$	0,56
Ni з електроліту на основі DES без додаткової води ($x=0$)	-0,476	-0,126	$1,67 \cdot 10^{-4}$	0,46
Ni з електроліту на основі DES з додатковою водою ($x=6 \text{ моль/дм}^3$)	-0,481	-0,134	$2,57 \cdot 10^{-4}$	0,44
Ni/TiO_2 з електроліту на основі DES без додаткової води ($x=0$)	-0,462	-0,121	$1,51 \cdot 10^{-4}$	0,49
Ni/TiO_2 з електроліту на основі DES з додатковою водою ($x=6 \text{ моль/дм}^3$)	-0,404	-0,122	$4,88 \cdot 10^{-4}$	0,48

Примітка: a і b – тафелівські константи; i_0 – густина струму обміну; α – коефіцієнт перенесення.

в металеву матрицю додатково збільшує електрокаталітичну активність за рахунок утворення на поверхні активних центрів – титанвмісних окисно-відновлювальних пар [66,67].

Було показано [64], що композиційні покриття Ni/TiO₂, осаджені з електроліту на основі DES, є біфункціональними електрокаталізаторам: їх можна використовувати не тільки у процесах катодного виділення водню, а також і анодного виділення кисню.

Оригінальна методика виготовлення композиційних електрокаталітичних покриттів для електролізу води запропонована у роботі [68]. Спочатку на мідну підкладку виконується електролітичне осадження покриття з використанням електроліту, що містить NiCl₂·6H₂O і Ni(NO₃)₂·6H₂O в ethaline. Введення до складу електроліту нікель(II) нітрату сприяє утворенню нікелевого осаду, поверхня якого збагачена нікель гідроксидом. Далі одержані покриття анодно активують (за умов виділення кисню на поверхні) протягом 2 годин при густині струму 10 мА/см². Ця обробка приводить до перетворення гідроксиду Ni(OH)₂ в оксигідроксид NiOOH. Такі трансформації мають наслідком утворення ефективного електрокаталізатора з підвищеною активністю як стосовно електро-виділення кисню, так і електро-виділення водню.

У роботі [69] з електроліту, що містив 100 мМ Ni(NO₃)₂·6H₂O і 30 мМ Co(NO₃)₂·6H₂O в ethaline, шляхом багатократного циклювання (50 циклів, 15 мВ/с) електродного потенціалу від 0,3 В (початковий потенціал, виміряний відносно срібного електрода) до певного потенціалу зміни напругу сканування на поверхні субстрату з мідної піни були осаджені шари, побудовані з допованих кобальтом наночастинок α-Ni(OH)₂. Вміст кобальту в цих шарах контролювано змінювали, варіюючи потенціал зміни напругу сканування при електрохімічному синтезі. Допування кобальтом сприяє утворенню ефективних електрокаталізаторів для реакції окислення карбаміду і відновлення водню, тобто був створений біфункціональний електрокаталізатор для проведення процесу електролізу водних лужних розчинів карбаміду, який є перспективним для електросинтезу водню в рамках розвитку водневої енергетики.

Описано електрохімічне осадження кобальт фосфату, допованого залізом, за складом Fe_xCo_{3-x}(PO₄)₂ (де x=0–0,64) на мідній підкладці з розчину на основі reline [70]. Виявлено, що найвищу електрокаталітичну активність проявляє покриття оптимізованого складу

Fe_{0,43}Co_{2,57}(PO₄)₂/Cu, причому такий електрокаталізатор є біфункціональним і може використовуватися як в катодній реакції виділення водню, так і в анодній реакції виділення кисню. Покращені електрокаталітичні характеристики розроблених покриттів пояснені впливом допування залізом на електронну структуру активних центрів, що сприяє адсорбції водню, а також унікальною 3D мікросферичною структурою покриття у сукупності з 2D нанопластинами, що забезпечує утворення великої кількості активних каталітичних центрів на електродній поверхні.

Електрохімічний синтез інших типів електрокаталітичних покриттів

Левава частка публікацій, присвячених електроосадженню покриттів з електрокаталітичними властивостями з використанням електрохімічних систем на основі низькотемпературних евтектичних розчинників, припадає на гальваноосади, основу яких складають або благородні метали, або метали родини заліза. Ці роботи були охарактеризовані у двох попередніх розділах. Відомі лише окремі поодинокі наукові праці, в яких електрокаталітичні покриття, електролітично осаджені з DES, базуються на інших металах.

Так, наприклад, для формування 3D нанопористих мідних шарів проводили електроосадження сплаву мідь-цинк з електролітів на основі ethaline і reline, а потім за умов анодної поляризації селективно розчиняли у тих же електролітах цинковий компонент сплаву [71]. Таким способом формували нанопористу мідну структуру, яка у випадку використання ethaline мала більшу товщину і більш розвинену площу поверхні, ніж при використанні reline. Одержані нанопористі шари продемонстрували високу електрокаталітичну активність в реакції електро-відновлення нітрат-іонів.

Були охарактеризовані електрокаталітичні покриття сплавом хром-карбон, електроосадженні з електроліту на основі ethaline з добавкою води [72]. Електроосадження проводили з електроліту на основі DES IV типу (табл. 1) з добавкою води при наступному молярному співвідношенні компонентів – холін хлорид: хром(III) хлорид:вода=2.5:1:15 [73–75]. Додаткова вода вводилася до системи з метою підвищення електропровідності та зниження в'язкості [73]. Було доведено, що введення зазначеної кількості води не приводить до трансформації системи у концентрований розчин і досліджувана суміш залишається іонною рідиною [76].

Слід зазначити також, що використання сполук тривалентного хрому для осадження покриттів сприяє розв'язанню важливої задачі заміни електродів хромування, що містять надзвичайно шкідливі і токсичні сполуки шестивалентного хрому [77–79]. Окрім того, електродити на основі сполук Cr(III) характеризуються високою продуктивністю (відносно високий вихід за струмом реакції осадження металу) [74,75,79].

Електрохімічне осадження каталітичних покриттів Cr–C проводили при катодній густині струму 5 А/дм² і температурі електроліту 40°C [72]. За таких умов утворюються аморфні покриття хром-вуглець із вмістом вуглецю близько 5 мас.% [75]. Електрокаталітичну поведінку гальваносадів вивчали у реакції виділення водню в лужному середовищі (1 М NaOH) методами лінійної вольтамперометрії та спектроскопії електродного імпедансу. Було показано, що густина струму обміну реакції електровиділення H₂ на покритті Cr–C є вищою, ніж на Cr осаді з хромовоокислого розчину (табл. 3), що свідчить про наявність електрокаталітичного ефекту. Було виявлено, що збільшення швидкості виділення водню на хром-вуглецевих покриттях обумовлене не зростанням істинної площі поверхні, а проявом «істинних» електрокаталітичних властивостей, що могли бути викликані зміною електронної структури металу в результаті впровадження вуглецю в сплав [80].

Висновки та можливі напрями майбутніх досліджень

Аналізуючи і систематизуючи наведені у літературі дані стосовно електрохімічного осадження електрокаталізаторів із електролітів на основі низькотемпературних евтектичних розчинників, можна зробити наступні висновки.

1. Використання DES дозволяє електроосаджувати сплави металів зі складами, які важко, а часто і неможливо отримати зі «звичайних» водних розчинів. Прикладами можуть слугувати сплави нікелю з лантаном, церієм, тощо.

Навіть для покриттів, які можна осаджувати з водних електролітів (наприклад, Ni–Cu), процеси, засновані на використанні DES, дозволяють елімінувати проблеми, пов'язані зі складністю спільного осадження металевих компонентів, які сильно відрізняються за електронегативністю (а, отже, і за потенціалами їх катодного осадження). Тим самим суттєво розширюється асортимент потенційних електрокаталітичних покриттів і створюються нові можливості керованого впливу на склад, мікроструктуру і електрокаталітичні властивості осадів.

2. Добре відомо, що покращити електрокаталітичні властивості гальванопокриттів можна при формуванні наноструктурованих матеріалів. У електролітах на основі DES за рахунок сильної специфічної адсорбції компонентів електроліту нанокристалічні покриття утворюються без спеціально доданих органічних ПАР, що є перевагою таких систем над традиційними водними.

3. Для покриттів благородними металами (Au, Pt, Pd) і їх сплавами при використанні електролітів на основі DES вдається реалізовувати методики електроосадження, які дозволяють гнучко і цілеспрямовано впливати на розмір і геометричну форму одержуваних наночастинок та синтезувати кристаліти, обмежені гранями з високими індексами Міллера, що забезпечує покращені електрокаталітичні характеристики.

4. У більшості опублікованих праць зазначається екологічний аспект використання електролітів на основі DES, що є важливим в контексті створення безпечних для навколишнього середовища та обслуговуючого персоналу процесів синтезу ефективних електрокаталізаторів.

5. Переважна більшість досліджень, описаних в літературі останніх років, стосується осадження благородних металів та металів родини заліза. Електроосадження електрокаталітичних покриттів на основі інших металів залишається практично не розглянутим.

Таблиця 3

Кінетичні параметри реакції виділення водню, обчислені з тафелівських залежностей у розчині 1 М NaOH при 298 К* [72]

Кінетичний параметр	Електрод	
	Cr (осаджений з електроліту на основі Cr(VI))	Cr–C (осаджений з електроліту на основі Cr(III))
a, В	1,057	0,857
b, В/дек	0,146	0,139
α	0,40	0,43
i_0 , А/см ²	$0,60 \cdot 10^{-7}$	$6,58 \cdot 10^{-7}$

* Примітка: a і b – тафелівські константи; i_0 – густина струму обміну; α – коефіцієнт перенесення.

6. Перспективним, але ще майже не вивченим шляхом використання DES для електрохімічного синтезу електрокаталізаторів є осадження композиційних покриттів. Також практично не дослідженими залишаються можливості використання DES для одержання електрокаталізаторів шляхом селективного хімічного або електрохімічного травлення окремих компонентів в гальваноосадах сплавами і композитами, а також катодної і анодної електрохімічної модифікації металеві поверхні.

7. Слід зазначити, що незважаючи на той факт, що на даний момент вже синтезовані і охарактеризовані десятки і сотні DES різноманітних складів, для електроосадження електрокаталізаторів поки що використовувалися виключно ethaline та reline. Очевидно, що розширення спектру використовуваних DES та модифікація їх складу (за рахунок введення інших компонентів: додаткових донорів водневого зв'язку, поверхнево-активних речовин, буферних агентів, тощо) дозволить суттєво розширити потенційні можливості створення нових вискоєфективних електрокаталітичних гальваноосадів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Protsenko V.S., Danilov F.I.* Current trends in electrodeposition of electrocatalytic coatings // *Methods for electrocatalysis*. – Cham: Springer, 2020. – P.263-299.
2. *Recent progresses in electrocatalysts for water electrolysis* / Khan M.A., Zhao H., Zou W., Chen Z., Cao W., Fang J., Xu J., Zhang L., Zhang J. // *Electrochem. Energy Rev.* – 2018. – Vol.1. – P.483-530.
3. *Nikolaidis P., Poullikkas A.* A comparative overview of hydrogen production processes // *Renew. Sustain. Energy Rev.* – 2017. – Vol.67. – P.597-611.
4. *Hosseini S.E., Wahid M.A.* Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: promising green energy carrier for clean development // *Renew. Sustain. Energy Rev.* – 2016. – Vol.57. – P.850-866.
5. *Chen Z., Wei W., Ni B.J.* Cost-effective catalysts for renewable hydrogen production via electrochemical water splitting: recent advances // *Curr. Opin. Green Sustainable Chem.* – 2021. – Vol.27. – Article No. 100398.
6. *Eftekhari A.* Electrocatalysts for hydrogen evolution reaction // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2017. – Vol.42. – P.11053-11077.
7. *Mohammed-Ibrahim J., Sun X.* Recent progress on earth abundant electrocatalysts for hydrogen evolution reaction (HER) in alkaline medium to achieve efficient water splitting – a review // *J. Energy Chem.* – 2019. – Vol.34. – P.111-160.
8. *James M.I.* Recent progress on earth abundant hydrogen evolution reaction and oxygen evolution reaction bifunctional electrocatalyst for overall water splitting in alkaline media // *J. Power Sources.* – 2016. – Vol.333. – P.213-236.
9. *Benchmarking hydrogen evolving reaction and oxygen evolving reaction electrocatalysts for solar water splitting devices* / McCrory C.C.L., Jung S., Ferrer I.M., Chatman S.M., Peters J.C., Jaramillo T.F. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – Vol.137. – P.4347-4357.
10. *Hydrogen fuel and transport system: a sustainable and environmental future* / Ahmed A., Al-Amin A.Q., Ambrose A.F., Saidur R. // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2016. – Vol.41. – P.1369-1380.
11. *Abdel Aal A., Hassan H.B.* Electrodeposited nanocomposite coatings for fuel cell application // *J. Alloys Compd.* – 2009. – Vol.477. – P.652-656.
12. *Nidheesh P.V., Zhou M., Oturan M.A.* An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes // *Chemosphere.* – 2018. – Vol.197. – P.210-227.
13. *Wu W., Huang Z.H., Lim T.T.* Recent development of mixed metal oxide anodes for electrochemical oxidation of organic pollutants in water // *Appl. Catal. A.* – 2014. – Vol.480. – P.58-78.
14. *Yin Z., Palmore G.T.R., Sun S.* Electrochemical reduction of CO₂ catalyzed by metal nanocatalysts // *Trends Chem.* – 2019. – Vol.1. – No. 8. – P.739-750.
15. *Mohanty U.S.* Electrodeposition: a versatile and inexpensive tool for the synthesis of nanoparticles, nanorods, nanowires, and nanoclusters of metals // *J. Appl. Electrochem.* – 2011. – Vol.41. – No. 3. – P.257-270.
16. *Electrochemical synthesis and properties of gold nanomaterials* / Saldan I., Dobrovetska O., Sus L., Makota O., Pereviznyk O., Kuntiyi O., Reshetnyak O. // *J. Solid State Electrochem.* – 2018. – Vol.22. – P.637-656.
17. *Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S.* Deep eutectic solvents (DESs) and their applications // *Chem. Rev.* – 2014. – Vol.114. – P.11060-11082.
18. *Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications* / Zhang Q., Vigier K.D.O., Royer S., Jerome F. // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – Vol.41. – P.7108-7146.
19. *Eutectic-based ionic liquids with metal-containing anions and cations* / Abbott A.P., Barron J.C., Ryder K.S., Wilson D. // *Chem. Eur. J.* – 2007. – Vol.13. – No. 22. – P.6495-6501.
20. *Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures* / Abbott A.P., Capper G., Davies D.L., Rasheed R.K., Tambyrajah V. // *Chem. Commun.* – 2003. – P.70-71.
21. *Electrodeposition of metals and alloys from ionic liquids* / Liu F., Deng Y., Han X., Hu W., Zhong C. // *J. Alloys Compd.* – 2016. – Vol.654. – P.163-170.
22. *Wallace A.G., Symes M.D.* Water-splitting electrocatalysts synthesized using ionic liquids (review) // *Trends Chem.* – 2019. – Vol.1. – P.247-258.

23. Chen Y., Mu T. Application of deep eutectic solvents in battery and electrocatalysis (review) // *Huagong Xuebao/CIESC J.* – 2020. – Vol.71. – No. 1. – P.106-121.
24. *Shape-controlled* synthesis of gold nanoparticles in deep eutectic solvents for studies of structure-functionality relationships in electrocatalysis / Liao H.-G., Jiang Y.-X., Zhou Z.-Y., Chen S.-P., Sun S.-G. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2008. – Vol.47. – P.9100-9103.
25. *Overpotential-dependent* shape evolution of gold nanocrystals grown in a deep eutectic solvent / Wei L., Lu B., Sun M., Tian N., Zhou Z., Xu B., Zhao X., Sun S. // *Nano Res.* – 2016. – Vol.9. – P.3547-3557.
26. *Shape-controlled* electrochemical synthesis of Au nanocrystals in reline: control conditions and electrocatalytic oxidation of ethylene glycol / Li A., Chen Y., Duan W., Wang C., Zhuo K. // *RSC Adv.* – 2017. – Vol.7. – P.19694-19700.
27. *Seeds* and potentials mediated synthesis of high-index faceted gold nanocrystals with enhanced electrocatalytic activities / Wei L., Sheng T., Ye J.-Y., Lu B.-A., Tian N., Zhou Z.-Y., Zhao X.-S., Sun S.-G. // *Langmuir.* – 2017. – Vol.33. – P.6991-6998.
28. *Electrochemically* shape-controlled synthesis of great stellated dodecahedral Au nanocrystals with high-index facets for nitrogen reduction to ammonia / Jiang Y.-C., Mao Y.-J., Zou J., Wang H.-H., Liu F., Wei Y.-S., Sheng T., Zhao X.-S., Wei L. // *Chem. Commun.* – 2020. – Vol.56. – P.12162-12165.
29. *Facile* and shape-controlled electrochemical synthesis of gold nanocrystals by changing water contents in deep eutectic solvents and their electrocatalytic activity / Li A., Chen Y., Zhuo K., Wang C., Wang C., Wang J. // *RSC Adv.* – 2016. – Vol.6. – P.8786-8790.
30. *Palladium* nanoparticles electrodeposition onto glassy carbon from a deep eutectic solvent at 298 K and their catalytic performance toward formic acid oxidation / Espino-Lopez I.E., Romero-Romo M., Montes de Oca-Yemha M.G., Morales-Gil P., Ramirez-Silva M.T., Mostany J., Palomar-Pardave M. // *J. Electrochem. Soc.* – 2019. – Vol.166. – P.D3205-D3211.
31. *Electrochemically* shape-controlled synthesis of Pd concave-disdyakis triacontahedra in deep eutectic solvent / Wei L., Xu C.-D., Huang L., Zhou Z.-Y., Chen S.-P., Sun S.-G. // *J. Phys. Chem. C.* – 2016. – Vol.120. – P.15569-15577.
32. *Galvanic* replacement-mediated synthesis of Ni-supported Pd nanoparticles with strong metal-support interaction for methanol electro-oxidation / Lei H., Li X., Sun C., Zeng J., Siwal S.S., Zhang Q. // *Small.* – 2019. – Vol.15. – Article No. 1804722.
33. *Electrochemically* shape-controlled synthesis in deep eutectic solvents of Pt nanoflowers with enhanced activity for ethanol oxidation / Wei L., Fan Y.-J., Wang H.-H., Tian N., Zhou Z.-Y., Sun S.-G. // *Electrochim. Acta.* – 2012. – Vol.76. – P.468-474.
34. *Electrochemically* shape-controlled synthesis in deep eutectic solvents: triambic icosahedral platinum nanocrystals with high-index facets and their enhanced catalytic activity / Wei L., Zhou Z.-Y., Chen S.-P., Xu C.-D., Su D., Schuster M.E., Sun S.-G. // *Chem. Commun.* – 2013. – Vol.49. – P.11152-11154.
35. *Urea* hydrogen bond donor-mediated synthesis of high-index faceted platinum concave nanocubes grown on multi-walled carbon nanotubes and their enhanced electrocatalytic activity / Wei L., Liu K., Mao Y.-J., Sheng T., Wei Y.-S., Li J.-W., Zhao X.-S., Zhu F.-C., Xu B.-B., Sun S.-G. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2017. – Vol.19. – P.31553-31559.
36. *Concave* cubic PtLa alloy nanocrystals with high-index facets: controllable synthesis in deep eutectic solvents and their superior electrocatalytic properties for ethanol oxidation / Xiang S., Wang L., Huang C.-C., Fan Y.-J., Tang H.-G., Wei L., Sun S.-G. // *J. Power Sources.* – 2018. – Vol.399. – P.422-428.
37. *Concave* cubic Pt-Sm alloy nanocrystals with high-index facets and enhanced electrocatalytic ethanol oxidation / Wei L., Mao Y.-J., Liu F., Sheng T., Wei Y.-S., Li J.-W., Fan Y.-J., Zhao X.-S. // *ACS Appl. Energy Mater.* – 2019. – Vol.2. – P.7204-7210.
38. *Renjith A., Roy A., Lakshminarayanan V.* In situ fabrication of electrochemically grown mesoporous metallic thin films by anodic dissolution in deep eutectic solvents // *J. Colloid Interface Sci.* – 2014. – Vol.426. – P.270-279.
39. *Renjith A., Lakshminarayanan V.* One step preparation of “ready to use” Au@Pd nanoparticle modified surface using deep eutectic solvents and a study of its electrocatalytic properties in methanol oxidation reaction // *J. Mater. Chem. A.* – 2015. – Vol.3. – P.3019-3028.
40. *Catalyst-electrolyte* interactions in aqueous reline solutions for highly selective electrochemical CO₂ reduction / Garg S., Li M., Rufford T.E., Ge L., Rudolph V., Knibbe R., Konarova M., Wang G.G.X. // *ChemSusChem.* – 2020. – Vol.13. – Article No. 304.
41. *Safizadeh F., Ghali E., Houlachi G.* Electrocatalysis developments for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions – a review // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2015. – Vol.40. – P.256-274.
42. *Nanostructured* Ni based anode and cathode for alkaline water electrolyzers / Ganci F., Baguet T., Aiello G., Cusumano V., Mandin P., Sunseri C., Inguanta R. // *Energies.* – 2019. – Vol.12. – Article No. 3669.
43. *Electrodeposition* of superhydrophilic and binder-free Mo-doped Ni-Fe nanosheets as cost-effective and efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting / Ashraf M.A., Liu Z., Pham B.T., Zhang D. // *J. Electroanal. Chem.* – 2020. – Vol.873. – Article No. 114351.
44. *Non-noble-metal-based* electrocatalysts toward the oxygen evolution reaction / Wu Z.P., Lu X.F., Zang S.Q., Lou X.W. // *Adv. Funct. Mater.* – 2020. – Article No. 1910274.
45. *Electrodeposition* of nano-nickel in deep eutectic solvents for hydrogen evolution reaction in alkaline solution / Wang S., Zou X., Lu Y., Rao S., Xie X., Pang Z., Lu X., Xu Q., Zhou Z. // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2018. – Vol.43. – P.15673-15686.
46. *Microstructure*, nanoindentation, and electrochemical properties of the nanocrystalline nickel film electrodeposited from

- choline chloride–ethylene glycol / Gu C.D., You Y.H., Yu Y.L., Qu S.X., Tu J.P. // *Surf. Coat. Technol.* – 2011. – Vol.205. – P.4928-4933.
47. *Electrodeposition* of Ni–TiO₂ composite coatings using electrolyte based on a deep eutectic solvent / Danilov F.I., Kityk A.A., Shaiderov D.A., Bogdanov D.A., Korniy S.A., Protsenko V.S. // *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* – 2019. – Vol.55. – P.138-149.
48. *Electrodeposition* of nanocrystalline nickel coatings from a deep eutectic solvent with water addition / Danilov F.I., Protsenko V.S., Kityk A.A., Shaiderov D.A., Vasil'eva E.A., Pramod Kumar U., Joseph Kennady C. // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* – 2017. – Vol.53. – P.1131-1138.
49. *Roles* of organic and inorganic additives on the surface quality, morphology, and polarization behavior during nickel electrodeposition from various baths: a review / Mohanty U.S., Tripathy B.C., Singh P., Keshavarz A., Iglauer S. // *J. Appl. Electrochem.* – 2019. – Vol.49. – P.847-870.
50. *Fe–Co coatings* electrodeposited from eutectic mixture of choline chloride-urea: physical characterizations and evaluation as electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction / Oliveira F.G.S., Bohn F., Correia A.N., Vasconcelos I.F., de Lima-Neto P. // *J. Alloys Compd.* – 2021. – Vol.851. – Article No. 156330.
51. *Electrocatalytic* activity of composite Fe/TiO₂ electrodeposits for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions / Danilov F.I., Tsurkan A.V., Vasil'eva E.A., Protsenko V.S. // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2016. – Vol.41. – P.7363-7372.
52. *Electrochemical* fabrication of porous Ni–Cu alloy nanosheets with high catalytic activity for hydrogen evolution / Gao M.Y., Yang C., Zhang Q.B., Yu Y.W., Hua Y.X., Li Y., Dong P. // *Electrochim. Acta.* – 2016. – Vol.215. – P.609-616.
53. *Facile* electrodeposition of cauliflower-like S-doped nickel microsphere films as highly active catalysts for electrochemical hydrogen evolution / Zeng J.R., Gao M.Y., Zhang Q.B., Yang C., Li X.T., Yang W.Q., Hua Y.X., Xu C.Y., Li Y. // *J. Mater. Chem. A.* – 2017. – Vol.5. – P.15056-15064.
54. *Kopczynski K., Lota G.* Electrocatalytic properties of a cerium/nickel coating deposited using a deep eutectic solvent // *Electrochem. Commun.* – 2019. – Vol.107. – Article No. 106538.
55. *Kopczynski K., Lota G.* Ni–La composite coating obtained using deep eutectic solvent and its electrocatalytic activity // *Chem. Pap.* – 2020. – Vol.74. – P.1691-1696.
56. *Ni–Mo alloy* nanostructures as cathodic materials for hydrogen evolution reaction during seawater electrolysis / Golgovici F., Pumnea A., Petica A., Manea A.C., Brincoveanu O., Enachescu M., Anicai L. // *Chem. Pap.* – 2018. – Vol.72. – P.1889-1903.
57. *Electrodeposition* of Ni–Co–Sn alloy from choline chloride-based deep eutectic solvent and characterization as cathode for hydrogen evolution in alkaline solution / Vijayakumar J., Mohan S., Kumar S.A., Suseendiran S.R., Pavithra S. // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2013. – Vol.38. – P.10208-10214.
58. *Electrodeposition* of nanostructured cobalt films from a deep eutectic solvent: influence of the substrate and deposition potential range / Landa-Castro M., Sebastian P., Giannotti M.I., Serra A., Gomez E. // *Electrochim. Acta.* – 2020. – Vol.359. – Article No. 136928.
59. *Deep* eutectic solvent stabilised Co–P films for electrocatalytic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural into 2,5-furandicarboxylic acid / Kang M.J., Yu H.J., Kim H.S., Cha H.G. // *New J. Chem.* – 2020. – Vol.44. – P.14239-14245.
60. *Danilov F.I., Protsenko V.S.* Electrodeposition of composite coatings using electrolytes based on deep eutectic solvents: a mini-review // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* – 2018. – No. 1. – P.13-21.
61. *Електроосадження* нанокристалічних композитів нікель-діоксид титану з електроліту на основі низькотемпературного евтектичного розчинника ethaline / Данилов Ф.Й., Проценко В.С., Кітик А.А., Богданов Д.А., Баскевич О.С. // *Питання хімії та хім. технол.* – 2018. – № 3. – С.18-24.
62. *Facile* electrodeposition of three-dimensional flower-like structure of nickel matrix composite electrodes for hydrogen evolution reaction / Wang S., Zou X., Shi T., Ding K., Pang Z., Huang Y., Tang W., Xu Q., Zhou Z., Lu X. // *Appl. Surf. Sci.* – 2019. – Vol.498. – Article No. 143768.
63. *Application* of a deep eutectic solvent to prepare nanocrystalline Ni and Ni/TiO₂ coatings as electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction / Protsenko V.S., Bogdanov D.A., Korniy S.A., Kityk A.A., Baskevich A.S., Danilov F.I. // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2019. – Vol.44. – P.24604-24616.
64. *Ni–TiO₂ functional* composite coatings deposited from an electrolyte based on a choline-containing ionic liquid / Protsenko V.S., Bogdanov D.A., Kityk A.A., Korniy S.A., Danilov F.I. // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2020. – Vol.93. – P.1525-1532.
65. *Effect* of water content on physicochemical properties and electrochemical behavior of ionic liquids containing choline chloride, ethylene glycol and hydrated nickel chloride / Protsenko V.S., Kityk A.A., Shaiderov D.A., Danilov F.I. // *J. Mol. Liq.* – 2015. – Vol.212. – P.716-722.
66. *Production* and properties of electrolytic Ni–P–TiO₂ composite layers / Gierlotka D., Rowinski E., Budniok A., Lagiewka E. // *J. Appl. Electrochem.* – 1997. – Vol.27. – P.1349-1354.
67. *Fabrication* and characterization of multifunctional Fe/TiO₂ composite coatings / Protsenko V.S., Tsurkan A.V., Vasil'eva E.A., Baskevich A.S., Korniy S.A., Cheipesh T.O., Danilov F.I. // *Mater. Res. Bull.* – 2018. – Vol.100. – P.32-41.
68. *Nitrate-induced* and: in situ electrochemical activation synthesis of oxygen deficiencies-rich nickel/nickel (oxy)hydroxide hybrid films for enhanced electrocatalytic water splitting / Gao M.Y., Sun C.B., Lei H., Zeng J.R., Zhang Q.B. // *Nanoscale.* – 2018. – Vol.10. – P.17546-17551.
69. *Efficient* hydrogen production via urea electrolysis with cobalt doped nickel hydroxide-riched hybrid films: cobalt doping effect and mechanism aspect / Sun C.B., Guo M.W., Siwal S.S., Zhang Q.B. // *J. Catal.* – 2020. – Vol.381. – P.454-461.
70. *Iron-tuned* 3D cobalt-phosphate catalysts for efficient

hydrogen and oxygen evolution reactions over a wide pH range / Yang C., He T., Zhou W., Deng R., Zhang Q. // *ACS Sustainable Chem. Eng.* – 2020. – Vol.8. – P.13793-13804.

71. *In situ* electrochemical fabrication of three dimensional hierarchical nanoporous copper films and their electrocatalytic performance / Yang C., Zhang Q.B., Gao M.Y., Hua Y.X., Xu C.Y. // *J. Electrochem. Soc.* – 2016. – Vol.163. – P.D469-D475.

72. Hydrogen evolution reaction on Cr–C electrocatalysts electrodeposited from a choline chloride based trivalent chromium plating bath / Protsenko V.S., Bobrova L.S., Butyrina T.E., Danilov F.I. // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. – 2019. – No. 1. – P. 61-66.

73. Protsenko V.S., Bobrova L.S., Danilov F.I. Physicochemical properties of ionic liquid mixtures containing choline chloride, chromium (III) chloride and water: effects of temperature and water content // *Ionics*. – 2017. – Vol.23. – P.637-643.

74. Electrodeposition of chromium coatings from a choline chloride based ionic liquid with the addition of water / Protsenko V.S., Bobrova L.S., Baskevich A.S., Korniy S.A., Danilov F.I. // *J. Chem. Technol. Metall.* – 2018. – Vol.53. – P.906-915.

75. Protsenko V., Bobrova L., Danilov F. Trivalent chromium electrodeposition using a deep eutectic solvent // *Anti-Corrosion Methods and Materials*. – 2018. – Vol.65. – P.499-505.

76. Використання теорії вакансій для інтерпретації даних щодо електропровідності іонних рідин, які містять хром(III) хлорид, холін хлорид і добавки води / Проценко В.С., Боброва Л.С., Бурмістров К.С., Данилов Ф.Й. // *Питання хімії та хім. технол.* – 2017. – № 1. – С.27-35.

77. Danilov F.I., Protsenko V.S., Butyrina T.E. Chromium electrodeposition kinetics in solutions of Cr(III) complex ions // *Russ. J. Electrochem.* – 2001. – Vol.37. – P.704-709.

78. Danilov F.I., Protsenko V.S. Kinetics and mechanism of chromium electroplating from Cr(III) baths // *Prot. Met.* – 2001. – Vol.37. – P.223-228.

79. Protsenko V.S., Danilov F.I. Chromium electroplating from trivalent chromium baths as an environmentally friendly alternative to hazardous hexavalent chromium baths: comparative study on advantages and disadvantages // *Clean Technol. Environ. Policy*. – 2014. – Vol.16. – P.1201-1206.

80. Synthesis of metastable chromium carbide nanomaterials and their electrocatalytic activity for the hydrogen evolution reaction / Schmuecker S.M., Clouser D., Kraus T.J., Leonard B.M. // *Dalton Trans.* – 2017. – Vol. 46. – P.13524-13530.

Надійшла до редакції 18.01.2021

ELECTRODEPOSITION OF ELECTROCATALYTIC COATINGS IN SYSTEMS BASED ON DEEP EUTECTIC SOLVENTS: A REVIEW

V.S. Protsenko

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

e-mail: Vprotsenko7@gmail.com

This review systematizes literature data on the use of electrochemical systems based on the novel generation of ionic liquids, deep eutectic solvents, for electrodeposition of coatings exhibiting improved electrocatalytic properties. It is shown that most published works on the topic are connected with deposition of coatings based on noble metals and iron family metals as well as their alloys and composites. The main advantages of the use of deep eutectic solvents for electrochemical synthesis of electrocatalysts are as follows: the possibility to prepare nanostructured coatings having compositions, structures and surface morphologies that cannot be achieved when using water electrolytes (including deposition of very electronegative metals); the size- and shape-controlled synthesis of deposited nanocrystals, which ensures improved electrocatalytic behavior; no need to use toxic and expensive additives, stabilizers, precursors, surfactants, etc.; and environmental issues (low hazard and fast biodegradability of the constituents of deep eutectic solvents). The prospects of creation of new high-efficient electrocatalytic coatings from electrolytes based on deep eutectic solvents are considered.

Keywords: electrocatalysis; electrochemical deposition; deep eutectic solvents; coatings; metals; alloys; composites; nanostructure.

REFERENCES

1. Protsenko VS, Danilov FI. Current trends in electrodeposition of electrocatalytic coatings. In: Inamuddin, Boddula R, Asiri A, editors. *Methods for electrocatalysis*. Cham: Springer; 2020. p. 263-299. doi: 10.1007/978-3-030-27161-9_11.
2. Khan MA, Zhao H, Zou W, Chen Z, Cao W, Fang J, et al. Recent progresses in electrocatalysts for water electrolysis. *Electrochem Energy Rev.* 2018; 1: 483-530. doi: 10.1007/s41918-018-0014-z.
3. Nikolaidis P, Poullikkas A. A comparative overview of hydrogen production processes. *Renew Sustain Energy Rev.* 2017; 67: 597-611. doi: 10.1016/j.rser.2016.09.044.
4. Hosseini SE, Wahid MA. Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: promising green energy carrier for clean development. *Renew Sustain Energy Rev.* 2016; 57: 850-866. doi: 10.1016/j.rser.2015.12.112.
5. Chen Z, Wei W, Ni BJ. Cost-effective catalysts for renewable hydrogen production via electrochemical water splitting: recent advances. *Curr Opin Green Sustainable Chem.* 2021; 27: 100398. doi: 10.1016/j.cogsc.2020.100398.
6. Eftekhari A. Electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *Int J Hydrogen Energy.* 2017; 42: 11053-11077. doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.02.125.
7. Mohammed-Ibrahim J, Sun X. Recent progress on earth abundant electrocatalysts for hydrogen evolution reaction (HER) in alkaline medium to achieve efficient water splitting – a review. *J Energy Chem.* 2019; 34: 111-160. doi: 10.1016/j.jechem.2018.09.016.

8. Jamesh MI. Recent progress on earth abundant hydrogen evolution reaction and oxygen evolution reaction bifunctional electrocatalyst for overall water splitting in alkaline media. *J Power Sources*. 2016; 333: 213-236. doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.09.161.
9. McCrory CCL, Jung S, Ferrer IM, Chatman SM, Peters JC, Jaramillo TF. Benchmarking hydrogen evolving reaction and oxygen evolving reaction electrocatalysts for solar water splitting devices. *J Am Chem Soc*. 2015; 137: 4347-4357. doi: 10.1021/ja510442p.
10. Ahmed A, Al-Amin AQ, Ambrose AF, Saidur R. Hydrogen fuel and transport system: a sustainable and environmental future. *Int J Hydrogen Energy*. 2016; 41: 1369-1380. doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.11.084.
11. Abdel Aal A, Hassan HB. Electrodeposited nanocomposite coatings for fuel cell application. *J Alloys Compd*. 2009; 477: 652-656. doi: 10.1016/j.jallcom.2008.10.116.
12. Nidheesh PV, Zhou M, Oturan MA. An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. *Chemosphere*. 2018; 197: 210-227. doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.12.195.
13. Wu W, Huang ZH, Lim TT. Recent development of mixed metal oxide anodes for electrochemical oxidation of organic pollutants in water. *Appl Catal A*. 2014; 480: 58-78. doi: 10.1016/j.apcata.2014.04.035.
14. Yin Z, Palmore GTR, Sun S. Electrochemical reduction of CO₂ catalyzed by metal nanocatalysts. *Trends Chem*. 2019; 1(8): 739-750. doi: 10.1016/j.trechm.2019.05.004.
15. Mohanty US. Electrodeposition: a versatile and inexpensive tool for the synthesis of nanoparticles, nanorods, nanowires, and nanoclusters of metals. *J Appl Electrochem*. 2011; 41: 257-270. doi: 10.1007/s10800-010-0234-3.
16. Saldan I, Dobrovetska O, Sus L, Makota O, Pereviznyk O, Kuntiyi O, et al. Electrochemical synthesis and properties of gold nanomaterials. *J Solid State Electrochem*. 2018; 22: 637-656. doi: 10.1007/s10008-017-3835-5.
17. Smith EL, Abbott AP, Ryder KS. Deep eutectic solvents (DESS) and their applications. *Chem Rev*. 2014; 114: 11060-11082. doi: 10.1021/cr300162p.
18. Zhang Q, Vigier KDO., Royer S, Jerome F. Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications. *Chem Soc Rev*. 2012; 41: 7108-7146. doi: 10.1039/c2cs35178a.
19. Abbott AP, Barron JC, Ryder KS, Wilson D. Eutectic-based ionic liquids with metal-containing anions and cations. *Chem Eur J*. 2007; 13(22): 6495-6501. doi: 10.1002/chem.200601738.
20. Abbott AP, Capper G, Davies DL, Rasheed RK, Tambyrajah V. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. *Chem Commun*. 2003; 70-71. doi: 10.1039/b210714g.
21. Liu F, Deng Y, Han X, Hu W, Zhong C. Electrodeposition of metals and alloys from ionic liquids. *J Alloys Compd*. 2016; 654: 163-170. doi: 10.1016/j.jallcom.2015.09.137.
22. Wallace AG, Symes MD. Water-splitting electrocatalysts synthesized using ionic liquids (review). *Trends Chem*. 2019; 1: 247-258. doi: 10.1016/j.trechm.2019.03.003
23. Chen Y, Mu T. Application of deep eutectic solvents in battery and electrocatalysis (review). *Huagong Xuebao/CIESC J*. 2020; 71(1): 106-121. doi: 10.11949/0438-1157.20191071.
24. Liao HG, Jiang YX, Zhou ZY, Chen SP, Sun SG. Shape-controlled synthesis of gold nanoparticles in deep eutectic solvents for studies of structure-functionality relationships in electrocatalysis. *Angew Chem Int Ed*. 2008; 47: 9100-9103. doi: 10.1002/anie.200803202.
25. Wei L, Lu B, Sun M, Tian N, Zhou Z, Xu B, et al. Overpotential-dependent shape evolution of gold nanocrystals grown in a deep eutectic solvent. *Nano Res*. 2016; 9: 3547-3557. doi: 10.1007/s12274-016-1236-1.
26. Li A, Chen Y, Duan W, Wang C, Zhuo K. Shape-controlled electrochemical synthesis of Au nanocrystals in relin: control conditions and electrocatalytic oxidation of ethylene glycol. *RSC Adv*. 2017; 7: 19694-19700. doi: 10.1039/C7RA01639E.
27. Wei L, Sheng T, Ye JY, Lu BA, Tian N, Zhou ZY, et al. Seeds and potentials mediated synthesis of high-index faceted gold nanocrystals with enhanced electrocatalytic activities. *Langmuir*. 2017; 33: 6991-6998. doi: 10.1021/acs.langmuir.7b00964.
28. Jiang YC, Mao YJ, Zou J, Wang HH, Liu F, Wei YS, et al. Electrochemically shape-controlled synthesis of great stellated dodecahedral Au nanocrystals with high-index facets for nitrogen reduction to ammonia. *Chem Commun*. 2020; 56: 12162-12165. doi: 10.1039/d0cc04326e.
29. Li A, Chen Y, Zhuo K, Wang C, Wang C, Wang J. Facile and shape-controlled electrochemical synthesis of gold nanocrystals by changing water contents in deep eutectic solvents and their electrocatalytic activity. *RSC Adv*. 2016; 6: 8786-8790. doi: 10.1039/c5ra24499d.
30. Espino-Lopez IE, Romero-Romo M, Montes de Oca-Yemha MG, Morales-Gil P, Ramirez-Silva MT, Mostany J, et al. Palladium nanoparticles electrodeposition onto glassy carbon from a deep eutectic solvent at 298 K and their catalytic performance toward formic acid oxidation. *J Electrochem Soc*. 2019; 166: D3205-D3211. doi: 10.1149/2.0251901jes.
31. Wei L, Xu CD, Huang L, Zhou ZY, Chen SP, Sun SG. Electrochemically shape-controlled synthesis of Pd concave-disdyakis triacontahedra in deep eutectic solvent. *J Phys Chem C*. 2016; 120: 15569-15577. doi: 10.1021/acs.jpcc.5b03580.
32. Lei H, Li X, Sun C, Zeng J, Siwal SS, Zhang Q. Galvanic replacement-mediated synthesis of Ni-supported Pd nanoparticles with strong metal-support interaction for methanol electro-oxidation. *Small*. 2019; 15: 1804722. doi: 10.1002/smll.201804722.
33. Wei L, Fan YJ, Wang HH, Tian N, Zhou ZY, Sun SG. Electrochemically shape-controlled synthesis in deep eutectic solvents of Pt nanoflowers with enhanced activity for ethanol oxidation. *Electrochim Acta*. 2012; 76: 468-474. doi: 10.1016/j.electacta.2012.05.063.
34. Wei L, Zhou ZY, Chen SP, Xu CD, Su D, Schuster ME, et al. Electrochemically shape-controlled synthesis in deep eutectic solvents: triambic icosahedral platinum nanocrystals with high-index facets and their enhanced catalytic activity. *Chem Commun*.

2013; 49: 11152-11154. doi: 10.1039/c3cc46473c.

35. Wei L, Liu K, Mao YJ, Sheng T, Wei YS, Li JW, et al. Urea hydrogen bond donor-mediated synthesis of high-index faceted platinum concave nanocubes grown on multi-walled carbon nanotubes and their enhanced electrocatalytic activity. *Phys Chem Chem Phys*. 2017; 19: 31553-31559. doi: 10.1039/c7cp06267b.

36. Xiang S, Wang L, Huang CC, Fan YJ, Tang HG, Wei L, et al. Concave cubic PtLa alloy nanocrystals with high-index facets: controllable synthesis in deep eutectic solvents and their superior electrocatalytic properties for ethanol oxidation. *J Power Sources*. 2018; 399: 422-428. doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.07.102.

37. Wei L, Mao YJ, Liu F, Sheng T, Wei YS, Li JW, et al. Concave cubic Pt-Sm alloy nanocrystals with high-index facets and enhanced electrocatalytic ethanol oxidation. *ACS Appl Energy Mater*. 2019; 2: 7204-7210. doi: 10.1021/acsaem.9b01168.

38. Renjith A, Roy A, Lakshminarayanan V. In situ fabrication of electrochemically grown mesoporous metallic thin films by anodic dissolution in deep eutectic solvents. *J Colloid Interface Sci*. 2014; 426: 270-279. doi: 10.1016/j.jcis.2014.04.015.

39. Renjith A, Lakshminarayanan V. One step preparation of "ready to use" Au@Pd nanoparticle modified surface using deep eutectic solvents and a study of its electrocatalytic properties in methanol oxidation reaction. *J Mater Chem A*. 2015; 3: 3019-3028. doi: 10.1039/c4ta05302h.

40. Garg S, Li M, Rufford TE, Ge L, Rudolph V, Knibbe R, et al. Catalyst-electrolyte interactions in aqueous reline solutions for highly selective electrochemical CO₂ reduction. *ChemSusChem*. 2020; 13: 304. doi: 10.1002/cssc.201902433.

41. Safizadeh F, Ghali E, Houlachi G. Electrocatalysis developments for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions – a review. *Int J Hydrogen Energy*. 2015; 40: 256-274. doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.10.109.

42. Ganci F, Baguet T, Aiello G, Cusumano V, Mandin P, Sunseri C, et al. Nanostructured Ni based anode and cathode for alkaline water electrolyzers. *Energies*. 2019; 12: 3669. doi: 10.3390/en12193669.

43. Ashraf MA, Liu Z, Pham BT, Zhang D. Electrodeposition of superhydrophilic and binder-free Mo-doped Ni-Fe nanosheets as cost-effective and efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting. *J Electroanal Chem*. 2020; 873: 114351. doi: 10.1016/j.jelechem.2020.114351.

44. Wu ZP, Lu XF, Zang SQ, Lou XW. Non-noble-metal-based electrocatalysts toward the oxygen evolution reaction. *Adv Funct Mater*. 2020; 1910274. doi: 10.1002/adfm.201910274.

45. Wang S, Zou X, Lu Y, Rao S, Xie X, Pang Z, et al. Electrodeposition of nano-nickel in deep eutectic solvents for hydrogen evolution reaction in alkaline solution. *Int J Hydrogen Energy*. 2018; 43: 15673-15686. doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.06.188.

46. Gu CD, You YH, Yu YL, Qu SX, Tu JP. Microstructure, nanoindentation, and electrochemical properties of the nanocrystalline nickel film electrodeposited from choline chloride-ethylene glycol. *Surf Coat Technol*. 2011; 205: 4928-

4933. doi: 10.1016/j.surfcoat.2011.04.098.

47. Danilov FI, Kityk AA, Shaiderov DA, Bogdanov DA, Korniy SA, Protsenko VS. Electrodeposition of Ni-TiO₂ composite coatings using electrolyte based on a deep eutectic solvent. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2019; 55: 138-149. doi: 10.3103/S106837551902008X.

48. Danilov FI, Protsenko VS, Kityk AA, Shaiderov DA, Vasil'eva EA, Pramod Kumar U, et al. Electrodeposition of nanocrystalline nickel coatings from a deep eutectic solvent with water addition. *Prot Met Phys Chem Surf*. 2017; 53: 1131-1138. doi: 10.1134/S2070205118010203.

49. Mohanty US, Tripathy BC, Singh P, Keshavarz A, Iglauer S. Roles of organic and inorganic additives on the surface quality, morphology, and polarization behavior during nickel electrodeposition from various baths: a review. *J Appl Electrochem*. 2019; 49: 847-870. doi: 10.1007/s10800-019-01335-w.

50. Oliveira FGS, Bohn F, Correia AN, Vasconcelos IF, de Lima-Neto P. Fe-Co coatings electrodeposited from eutectic mixture of choline chloride-urea: physical characterizations and evaluation as electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *J Alloys Compd*. 2021; 851: 156330. doi: 10.1016/j.jallcom.2020.156330.

51. Danilov FI, Tsurkan AV, Vasil'eva EA, Protsenko VS. Electrocatalytic activity of composite Fe/TiO₂ electrodeposits for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions. *Int J Hydrogen Energy*. 2016; 41: 7363-7372. doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.02.112.

52. Gao MY, Yang C, Zhang QB, Yu YW, Hua YX, Li Y, et al. Electrochemical fabrication of porous Ni-Cu alloy nanosheets with high catalytic activity for hydrogen evolution. *Electrochim Acta*. 2016; 215: 609-616. doi: 10.1016/j.electacta.2016.08.145.

53. Zeng JR, Gao MY, Zhang QB, Yang C, Li XT, Yang WQ, et al. Facile electrodeposition of cauliflower-like S-doped nickel microsphere films as highly active catalysts for electrochemical hydrogen evolution. *J Mater Chem A*. 2017; 5: 15056-15064. doi: 10.1039/c7ta04559j.

54. Kopczynski K, Lota G. Electrocatalytic properties of a cerium/nickel coating deposited using a deep eutectic solvent. *Electrochim Commun*. 2019; 107: 106538. doi: 10.1016/j.elecom.2019.106538.

55. Kopczynski K, Lota G. Ni-La composite coating obtained using deep eutectic solvent and its electrocatalytic activity. *Chem Pap*. 2020; 74: 1691-1696. doi: 10.1007/s11696-019-00993-6.

56. Golgovici F, Pumnea A, Petica A, Manea AC, Brincoveanu O, Enachescu M, et al. Ni-Mo alloy nanostructures as cathodic materials for hydrogen evolution reaction during seawater electrolysis. *Chem Pap*. 2018; 72: 1889-1903. doi: 10.1007/s11696-018-0486-7.

57. Vijayakumar J, Mohan S, Kumar SA, Suseendiran SR, Pavithra S. Electrodeposition of Ni-Co-Sn alloy from choline chloride-based deep eutectic solvent and characterization as cathode for hydrogen evolution in alkaline solution. *Int J Hydrogen Energy*. 2013; 38: 10208-10214. doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.06.068.

58. Landa-Castro M, Sebastian P, Giannotti MI, Serra A, Gomez E. Electrodeposition of nanostructured cobalt films from a deep eutectic solvent: influence of the substrate and deposition potential range. *Electrochim Acta*. 2020; 359: 136928. doi: 10.1016/j.electacta.2020.136928.
59. Kang MJ, Yu HJ, Kim HS, Cha HG. Deep eutectic solvent stabilised Co-P films for electrocatalytic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural into 2,5-furandicarboxylic acid. *New J Chem*. 2020; 44: 14239-14245. doi: 10.1039/d0nj01426e.
60. Danilov FI, Protsenko VS. Electrodeposition of composite coatings using electrolytes based on deep eutectic solvents: a mini-review. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2018; (1): 13-21.
61. Danilov FI, Protsenko VS, Kityk AA, Bogdanov DA, Baskevich AS. Electrodeposition of nanocrystalline nickel-titania composites from an electrolyte on the basis of deep eutectic solvent, ethaline. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2018; (3): 18-24.
62. Wang S, Zou X, Shi T, Ding K, Pang Z, Huang Y, et al. Facile electrodeposition of three-dimensional flower-like structure of nickel matrix composite electrodes for hydrogen evolution reaction. *Appl Surf Sci*. 2019; 498: 143768. doi: 10.1016/j.apsusc.2019.143768.
63. Protsenko VS, Bogdanov DA, Korniy SA, Kityk AA, Baskevich AS, Danilov FI. Application of a deep eutectic solvent to prepare nanocrystalline Ni and Ni/TiO₂ coatings as electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *Int J Hydrogen Energy*. 2019; 44: 24604-24616. doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.07.188.
64. Protsenko VS, Bogdanov DA, Kityk AA, Korniy SA, Danilov FI. Ni-TiO₂ functional composite coatings deposited from an electrolyte based on a choline-containing ionic liquid. *Russ J Appl Chem*. 2020; 93: 1525-1532. doi: 10.1134/S1070427220100067.
65. Protsenko VS, Kityk AA, Shaiderov DA, Danilov FI. Effect of water content on physicochemical properties and electrochemical behavior of ionic liquids containing choline chloride, ethylene glycol and hydrated nickel chloride. *J Mol Liq*. 2015; 212: 716-722. doi: 10.1016/j.molliq.2015.10.028.
66. Gierlotka D, Rowinski E, Budniok A, Lagiewka E. Production and properties of electrolytic Ni-P-TiO₂ composite layers. *J Appl Electrochem*. 1997; 27: 1349-1354. doi: 10.1023/A:1018416927715.
67. Protsenko VS, Tsurkan AV, Vasil'eva EA, Baskevich AS, Korniy SA, Cheipesh TO, et al. Fabrication and characterization of multifunctional Fe/TiO₂ composite coatings. *Mater Res Bull*. 2018; 100: 32-41. doi: 10.1016/j.materresbull.2017.11.051.
68. Gao MY, Sun CB, Lei H, Zeng JR, Zhang QB. Nitrate-induced and in situ electrochemical activation synthesis of oxygen deficiencies-rich nickel/nickel (oxy)hydroxide hybrid films for enhanced electrocatalytic water splitting. *Nanoscale*. 2018; 10: 17546-17551. doi: 10.1039/c8nr06459h.
69. Sun CB, Guo MW, Siwal SS, Zhang QB. Efficient hydrogen production via urea electrolysis with cobalt doped nickel hydroxide-riched hybrid films: cobalt doping effect and mechanism aspect. *J Catal*. 2020; 381: 454-461. doi: 10.1016/j.jcat.2019.11.034.
70. Yang C, He T, Zhou W, Deng R, Zhang Q. Iron-tuned 3D cobalt-phosphate catalysts for efficient hydrogen and oxygen evolution reactions over a wide pH range. *ACS Sustainable Chem Eng*. 2020; 8: 13793-13804. doi: 10.1021/acssuschemeng.0c04966.
71. Yang C, Zhang QB, Gao MY, Hua YX, Xu CY. In situ electrochemical fabrication of three dimensional hierarchical nanoporous copper films and their electrocatalytic performance. *J Electrochem Soc*. 2016; 163: D469-D475. doi: 10.1149/2.0461609jes.
72. Protsenko VS, Bobrova LS, Butyrina TE, Danilov FI. Hydrogen evolution reaction on Cr-C electrocatalysts electrodeposited from a choline chloride based trivalent chromium plating bath. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2019; (1): 61-66. doi: 10.32434/0321-4095-2019-122-1-61-66.
73. Protsenko VS, Bobrova LS, Danilov FI. Physicochemical properties of ionic liquid mixtures containing choline chloride, chromium (III) chloride and water: effects of temperature and water content. *Ionics*. 2017; 23: 637-643. doi: 10.1007/s11581-016-1826-7.
74. Protsenko VS, Bobrova LS, Baskevich AS, Korniy SA, Danilov FI. Electrodeposition of chromium coatings from a choline chloride based ionic liquid with the addition of water. *J Chem Technol Metall*. 2018; 53: 906-915.
75. Protsenko V, Bobrova L, Danilov F. Trivalent chromium electrodeposition using a deep eutectic solvent. *Anti-Corros Methods Mater*. 2018; 65: 499-505. doi: 10.1108/ACMM-05-2018-1946.
76. Protsenko VS, Bobrova LS, Burmistrov KS, Danilov FI. The application of hole theory for the interpretation of data on conductivity of ionic liquids containing chromium(III) chloride, choline chloride and water additives. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2017; (1): 27-35.
77. Danilov FI, Protsenko VS, Butyrina TE. Chromium electrodeposition kinetics in solutions of Cr(III) complex ions. *Russ J Electrochem*. 2001; 37: 704-709. doi: 10.1023/A:1016764600973.
78. Danilov FI, Protsenko VS. Kinetics and mechanism of chromium electroplating from Cr(III) baths. *Prot Met*. 2001; 37: 223-228. doi: 10.1023/A:1010490126064.
79. Protsenko VS, Danilov FI. Chromium electroplating from trivalent chromium baths as an environmentally friendly alternative to hazardous hexavalent chromium baths: comparative study on advantages and disadvantages. *Clean Technol Environ Policy*. 2014; 16: 1201-1206. doi: 10.1007/s10098-014-0711-1.
80. Schmuecker SM, Clouser D, Kraus TJ, Leonard BM. Synthesis of metastable chromium carbide nanomaterials and their electrocatalytic activity for the hydrogen evolution reaction. *Dalton Trans*. 2017; 46: 13524-13530. doi: 10.1039/c7dt01404j.