

УДК 544.65

*В.С. Проценко^а, Л.М. Павленко^а, Л.С. Боброва^а, С.А. Корній^б, Т.Є. Бутиріна^а,
Ф.Й. Данилов^а*

Ni–La ПОКРИТТЯ ЯК ЕЛЕКТРОКАТАЛІЗАТОРИ ДЛЯ РЕАКЦІЇ КАТОДНОГО ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ, ОСАДЖЕНІ З ЕЛЕКТРОЛІТУ НА ОСНОВІ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО ЕВТЕКТИЧНОГО РОЗЧИННИКА

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

^б Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України, м. Львів, Україна

Електрокаталітичні покриття Ni–La були електроосаджені з електролітів на основі евтектичної суміші холін хлориду і етиленгліколю (так званий низькотемпературний евтектичний розчинник ethaline), що містили розчинені солі NiCl₂ і LaCl₃. Показано, що при цьому утворюються сплави нікелю, що містять до ~1,75 мас.% лантану. Підвищення катодної густини струму і збільшення вмісту солі La(III) в розчині сприяють зростанню вмісту лантану в гальваноосаді. Наявність солі лантану(III) в електроліті приводить до помітного вирівнювання мікропрофілю поверхні. Електрокаталітична активність осаджених покриттів стосовно реакції виділення водню оцінювалася методом лінійної вольтамперометрії у водному розчині 1 М NaOH при температурі 298 К. Встановлено, що поляризація виділення водню знижується, а густина струму обміну зростає при підвищенні вмісту лантану в покритті. Наприклад, обчислена густина струму обміну виділення водню дорівнює 4,26·10⁻⁵ А/см² для нікелевого осаду, що не містить лантану, і 1,03·10⁻³ А/см² для покриття на основі нікелю, що містить 1,75 мас.% La. Підвищена електрокаталітична активність, що виявлена при впровадженні лантану до нікелевої матриці, може бути пов'язана як із синергетичною взаємодією нікелевої і лантанової компонентів сплаву (раніше описаний в літературі каталітичний ефект у результаті гіпогіпер-d-електронної взаємодії перехідних металів), так і з наявністю на поверхні активних центрів з лантаном у різних ступенях окислення (La(III)/La(II)), що можуть виконувати функцію переносників електронів. Суттєвий електрокаталітичний ефект, що виникає при допуванні нікелю лантаном при осадженні з електроліту на основі DES, дозволяє вважати такі електродні матеріали вельми перспективними для застосування в електролітичному синтезі «зеленого» водню.

Ключові слова: електроосадження, низькотемпературний евтектичний розчинник, нікель, лантан, електрокаталіз, реакція виділення водню.

DOI: 10.32434/0321-4095-2023-148-3-103-109

Вступ

Створення нових високоефективних електрокаталізаторів для реакції катодного виділення водню з водних лужних розчинів є однією з найважливіших задач сучасної електрохімії. Значущість і актуальність цієї проблеми пов'язана з необхідністю розробки наукових засад так званої «зеленої» водневої енергетики, на вирішенні якої наразі сконцентровані значні інтелектуальні,

фінансові і організаційні ресурси людства [1,2]. Відомі різні типи електрокаталітичних матеріалів, що синтезують за допомогою різноманітних методів; одним з найперспективніших вважається електроосадження електрокаталітичних покриттів на основі нікелю [3–5]. Нікель демонструє одну з найвищих електрокаталітичних активностей стосовно реакції катодного виділення водню в лужних розчинах, одночасно поєдну-

© В.С. Проценко, Л.М. Павленко, Л.С. Боброва, С.А. Корній, Т.Є. Бутиріна, Ф.Й. Данилов, 2023



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Ni–La coatings as electrocatalysts for hydrogen evolution reaction deposited from electrolytes based on a deep eutectic solvent

ючи високу корозійну стійкість, можливість легкого електрохімічного осадження на різноманітні субстрати. На відміну від каталізаторів на основі благородних металів, нікель є більш доступним і дешевим. Окрім того, нікельвмісні електрокаталізатори є біфункціональними, тобто можуть бути використані не тільки для проведення катодного виділення водню, але і для спряжених анодних реакцій виділення кисню. Виготовлення Ni-вмісних електрокаталізаторів методом електроосадження дозволяє модифікувати хімічний склад і мікроструктуру одержуваних покриттів шляхом впровадження інших легуючих компонентів, що часто позитивно впливає на електрокаталітичну поведінку покриттів.

Останнім часом для електроосадження нікельвмісних електрокаталізаторів було запропоновано використовувати електроліти на основі так званих deep eutectic solvents (DESs) [6], фізико-хімічні, екологічні, економічні і технологічні переваги яких над водними електролітами та звичайними органічними розчинниками детально описані в літературі [7]. Відзначимо лише, що завдяки більш широкому електрохімічному «вікну», притаманному іонним рідинам у порівнянні з водою, електроосадження з DES дозволяє одержувати сплави нікелю з вельми електронегативними компонентами (наприклад, рідкісноземельними металами).

У низці наших попередніх робіт було розглянуто електроосадження деяких типів нікельвмісних електрокаталізаторів на основі нікелю з використанням електролітів на основі DESs [8–10]. Було показано, що модифікування і міромодифікування хімічного складу покриття за рахунок впровадження навіть невеликої кількості церію сприяє суттєвому підвищенню електрокаталітичної активності [9,10]. Втім, не тільки церій, але й деякі інші рідкісноземельні метали можуть формувати сплав з нікелем при електрохімічному осадженні з DESs, зокрема лантан [11,12]. Метою даного дослідження було вста-

новлення основних закономірностей процесу електроосадження нікелю, допованого лантаном, з використанням електроліту на основі DES, та виявлення електрокаталітичних характеристик одержаних покриттів у реакції катодного виділення водню з водних лужних розчинів.

Методика експерименту

В даній роботі для приготування електролітів використовували типовий представник DES – евтектичну суміш етиленгліколю і холін хлориду (2:1 мол.), який має тривіальну назву ethaline [7]. Методика приготування електроліту не відрізняється від описаної в наших попередніх публікаціях [8–10]. Зазначимо тільки, що нікель(II) і лантан(III) додавалися до складу електроліту як наважки твердих безводних солей NiCl₂ і LaCl₃, відповідно. Склади використаних електролітів і умови електроосадження зведені у табл. 1. Всі покриття осаджували при температурі 50°C.

Морфологію поверхні і хімічний склад покриття досліджували за допомогою методів сканувальної електронної мікроскопії (SEM) та рентгеноспектрального електронно-зондового мікроаналізу (EDX) з використанням електронного мікроскопа Zeiss EVO 40XVP і аналізатора Oxford INCA Energy 350.

Для того, щоб оцінити електрокаталітичні властивості одержаних покриттів у реакції катодного виділення водню, проводили зйомку катодних вольтамперограм у водному лужному розчині 1 М NaOH при термостатуванні за температури 25°C. Швидкість сканування електродного потенціалу дорівнювала 20 мВ/с. Вольтамперограми оброблювали в координатах рівняння Тафеля і далі обчислювали тафелевські константи, коефіцієнт перенесення і густину струму обміну виділення водню для кожного зразка.

Результати і обговорення

EDX мікроаналіз показав, що гальваноосади, одержані з досліджуваних електролітів, містять у своєму складі нікель, лантан, вуглець і

Таблиця 1

Склад електролітів і умови електроосадження покриттів

| Номер зразка | Концентрація іонів Ni(II) в електроліті, моль/дм ³ | Концентрація іонів La(III) в електроліті, моль/дм ³ | Густина струму осадження, мА/см ² |
|--------------|---|--|--|
| 1 | 0,25 | – | 1 |
| 2 | 0,1 | 0,2 | 5 |
| 3 | 0,1 | 0,3 | 3 |
| 4 | 0,1 | 0,3 | 5 |
| 5 | 0,1 | 0,4 | 3 |
| 6 | 0,1 | 0,4 | 5 |

кисень. Присутність інших елементів зафіксована не була. Результати аналізу хімічного складу покриттів, одержаних за різних концентрацій солі La(III) і катодних густин струму осадження, наведено у табл. 2.

Таблиця 2

Хімічний склад осаджених покриттів
(умови електроосадження відповідають нумерації зразків у табл. 1)

| Номер зразка | Вміст елементів, мас.% | | | |
|--------------|------------------------|------|------|-------|
| | Ni | La | C | O |
| 1 | 72,14 | – | 6,75 | 21,11 |
| 2 | 92,99 | 0,65 | 3,15 | 3,22 |
| 3 | 93,50 | 0,48 | 3,21 | 2,81 |
| 4 | 90,22 | 1,51 | 3,28 | 4,99 |
| 5 | 90,99 | 1,41 | 3,98 | 3,61 |
| 6 | 90,23 | 1,75 | 2,79 | 5,23 |

Слід підкреслити, що покриття сплавами нікелю з лантаном були осаджені при густині струму 3 або 5 мА/см² із електроліту, що містив 0,1 моль/дм³ іонів Ni(II), тоді як покриття «чистим» нікелем (без лантану) осаджували при густині струму 1 мА/см² із електроліту, що містив 0,25 моль/дм³ іонів Ni(II). Така відмінність викликана тим, що в електроліті без доданих іонів лантану(III) зростання густини струму більше 1 мА/см² або зниження концентрації іонів Ni(II) менше 0,25 моль/дм³ призводять до формування пухких покриттів, що погано зчеплені з підкладкою, легко осипаються і тому не можуть бути тестовані в подальших експериментах з оцінювання електрокаталітичної активності. Навпаки, якщо збільшити концентрацію іонів нікелю в розчині, що одночасно містить іони La(III), та/або зменшити густину струму, то утворюються покриття, що за даними аналізу взагалі не містять впроваджене лантану.

Включення до складу покриттів, окрім нікелю і лантану, вуглецю і кисню вже неодноразово спостерігалось в попередніх дослідженнях і, напевне, є загальною особливістю електроосадження металопокриттів з DESs [13]. З аналізу отриманих даних випливає, що підвищення концентрації іонів La(III) в електроліті приводить до закономірного зростання вмісту лантану у покритті при постійному значенні густини струму. Вміст лантану в покритті зростає також при підвищенні катодної густини струму осадження. Спостережені ефекти очевидно є наслідком відповідних змін у кінетиці процесів співосадження нікелю і лантану, яка в даній роботі не досліджувалася. У цілому, зафіксований вміст

лантану у покритті на рівні 1–2 мас.% близький до величини, що була знайдена у аналогічному дослідженні [12], де сплав нікель-лантан електрохімічно осаджували із DES, який являв собою евтектичну суміш іншого складу (пропіленгліколь і холін хлорид). Використаний нами метод EDX не дозволяє встановити ступінь окислення аналізованих елементів у покриттях; однак, можна припустити по аналогії з результатами роботи [12], отриманими методом рентгівської фотоемісійної спектроскопії (XPS), що лантан в покритті переважно присутній у формі карбонату і гідроксиду лантану(III). Втім, не можна остаточно виключати впровадження лантану в гальваноосад в металевому стані, і тому це питання потребує подальших досліджень.

Рисунок 1 демонструє морфологічні особливості поверхні осаджених покриттів. Видно, що покриття, осаджені з електролітів, які містять додану сіль La(III), мають рівномірну поверхню, утворену з невеликих за розміром сфероїдів. При збільшенні концентрації солі лантану спостерігається тенденція до поступового трансформування поверхневої морфології до лускоподібного типу. На поверхні майже відсутні тріщини, пори і сильно виражені дефекти. Ці патерни поверхневої морфології принципово відрізняються від типу поверхні, що притаманний покриттю, осадженому з електроліту без доданої солі лантану, де на зображенні СЕМ фіксується наявність асиметричних кристалітів і наявні помітні пори та дефекти мікроструктури (рис. 1,а). Ми припускаємо, що наявність солі лантану в покритті сприяє утворенню в поверхневому шарі при електроосадженні колоїдної плівки, що складається з дисперсних частинок малорозчинних сполук лантану (наприклад, гідроксиду або оксиду), яка за рахунок адсорбції цих частинок на поверхні електроосаджуваного металу може виконувати функцію своєрідної поверхнево-активної добавки, що сприяє вирівнюванню профілю поверхні та утворенню дрібнокристалічної структури.

Поляризаційні криві катодного виділення водню на одержаних покриттях у водному лужному розчині 1 М NaOH наведені на рис. 2, а результати їх обробки в координатах рівняння Тафеля разом з обрахованими густинами струму обміну і коефіцієнтами перенесення – в табл. 3. Для зручності аналізу даних у табл. 3 наведений також визначений вміст лантану в покритті.

Обговорюючи отримані дані, слід насамперед зазначити, що обчислені коефіцієнти перенесення близькі до теоретичного значення 0,5

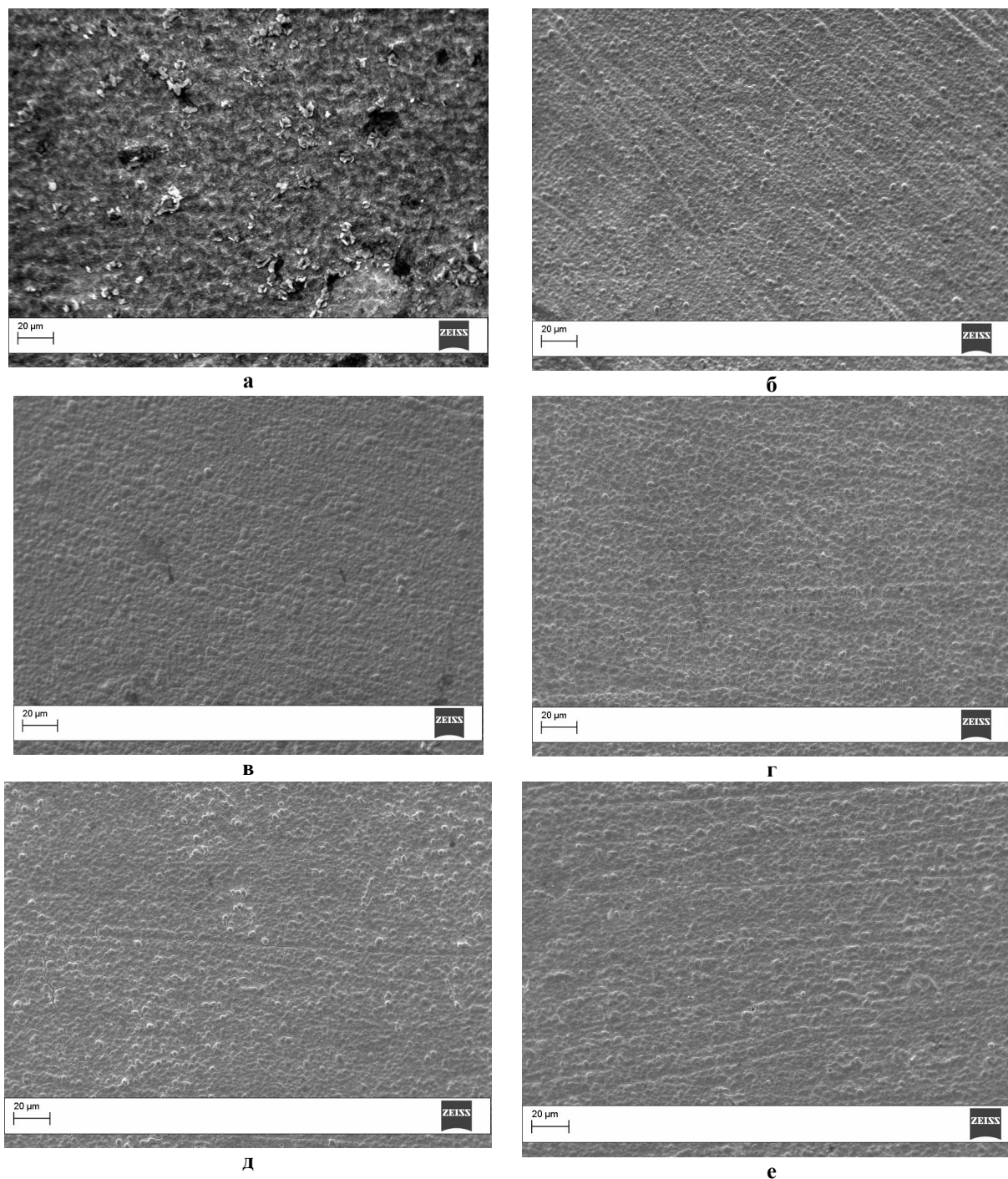


Рис. 1. СЕМ-зображення поверхні електроосаджених зразків. Нумерація відповідає даним, наведеним в табл. 1:
а – 1; б – 2; в – 3; г – 4; д – 5; е – 6

(відповідно, тафелівський нахил близький до $-0,118$ В). Звідси можна зробити висновок про те, що реакція виділення водню відбувається в даному випадку за механізмом Фольмера-Гейровського, причому лімітувальною стадією є реакція Фольмера. Аналогічний механізм притаманний і для виділення водню на покриттях

сплавом Ni–Ce, осаджених з DES [9,10].

Аналізуючи дані про густину струму обміну, яка, очевидно, може розглядатися як характеристика електрокаталітичної активності електродного матеріалу, можна стверджувати, що спостерігається добра кореляція між густиною струму обміну і вмістом лантану в покритті. Чим

Таблиця 3

Кінетичні характеристики реакції виділення водню у водному лужному розчині 1 М NaOH при 298 К. Нумерація зразків відповідає даним табл. 1)

| Номер зразка | Вміст La в покритті, мас. % | Тафелевські параметри | | Густина струму обміну, j_0 , А/см ² | Коефіцієнт перенесення, α |
|--------------|-----------------------------|-----------------------|-------|--|----------------------------------|
| | | -a, В | -b, В | | |
| 1 | 0 | 0,507 | 0,116 | $4,26 \cdot 10^{-5}$ | 0,51 |
| 3 | 0,48 | 0,353 | 0,081 | $4,39 \cdot 10^{-5}$ | 0,73 |
| 2 | 0,65 | 0,432 | 0,113 | $1,50 \cdot 10^{-4}$ | 0,52 |
| 5 | 1,41 | 0,344 | 0,113 | $9,03 \cdot 10^{-4}$ | 0,52 |
| 4 | 1,51 | 0,245 | 0,082 | $1,03 \cdot 10^{-3}$ | 0,72 |
| 6 | 1,75 | 0,231 | 0,095 | $3,70 \cdot 10^{-3}$ | 0,62 |

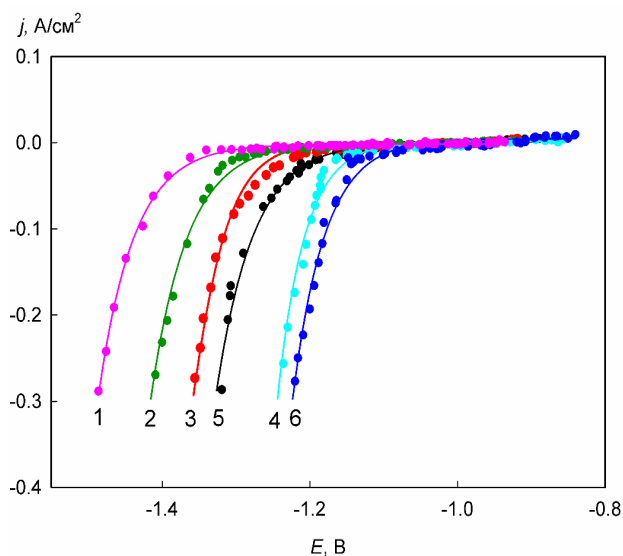


Рис. 2. Поляризаційні криві катодного виділення водню на одержаних покриттях у водному лужному розчині 1 М NaOH при 298 К. Нумерація відповідає даним, наведеним в табл. 1

вищий вміст La в осадженому покритті, тим більшою є густина струму обміну виділення водню в лужному водному розчині. В таблиці 3 дані про кінетичні параметри розташовані і рядках зверху донизу саме в порядку збільшення вмісту лантану в електрокаталізаторі і, відповідно, зростання густини струму обміну електрогенерування H_2 . З одного боку, такий вплив лантану на електрокаталітичні властивості можна було б пояснити синергетичним ефектом взаємного впливу компонентів в сплаві в результаті гіпогіпер-d-електронної взаємодії перехідних металів [14]. З іншого боку, враховуючи дані роботи [12], відповідно до яких лантан в такого роду покриттях міститься не у формі металу, а в більш високих ступенях окиснення, можна також припустити реалізацію інших механізмів електрокаталітичної дії. Відомо, що лантан може формувати

сполуки у степенях окиснення +3 (стійкі сполуки) і +2 (менш стійкі) [15]. В такому випадку правдоподібною може бути гіпотеза про існування на поверхні покриттів, що досліджувалися в даній роботі, активних каталітичних центрів, які сприяють підвищенню швидкості виділення водню за рахунок наявності електрохімічної пари з лантаном у різних ступенях окиснення La(III)/La(II), що виконують функцію переносників електронів. Однак, така гіпотеза, очевидно, потребує більш детального дослідження і обґрунтування.

Висновки

Показано, що з електроліту на основі низькотемпературного евтектичного розчинника ethaline, що містить розчинені солі нікелю(II) і лантану(III), можливе електрохімічне осадження покриттів сплавом нікелю, що містить до 1,75 мас. % лантану. Вміст лантану зростає при підвищенні катодної густини осадження та збільшенні концентрації солі лантану(III) в електроліті. Наявність лантану в складі електроліту на основі DES сприяє суттєвому вирівнюванню мікропрофілю поверхні. Впровадження лантану до складу покриття приводить до суттєвого зростання електрокаталітичної активності одержаних електродних матеріалів стосовно реакції катодного виділення водню в 1 М NaOH. Чим більший вміст водню, тем менша поляризація виділення водню і більша густина струму обміну. Зокрема, густина струму обміну виділення водню зростає від $4,26 \cdot 10^{-5}$ А/см² до $1,03 \cdot 10^{-3}$ А/см² для електрокаталізатора, що взагалі не містить лантану, і сплаву, що містить 1,75 мас. % La, відповідно. Таким чином, суттєвий електрокаталітичний ефект, що спостерігається на покриттях Ni-La, осаджених з розчинів на основі DES, дозволяє вважати їх перспективними матеріалами для використання при синтезі водню у «зеленій» водневій енергетиці.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Hydrogen production, storage, utilisation and environmental impacts: a review* / Osman A.I., Mehta N., Elgarahy A.M., Hefny M., Al-Hinai A., Al-Muhtaseb A.H., Rooney D.W. // *Environ. Chem. Lett.* – 2022. – Vol.20. – P.153-188.
2. *Use of hydrogen as fuel: a trend of the 21st century* / Farias C.B.B., Barreiros R.C.S., da Silva M.F., Casazza A.A., Converti A., Sarubbo L.A. // *Energies.* – 2022. – Vol.15. – Art. No. 311.
3. *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.
4. *A mini review on nickel-based electrocatalysts for alkaline hydrogen evolution reaction* / Gong M., Wang D.Y., Chen C.C., Hwang B.J., Dai H. // *Nano Res.* – 2016. – Vol.9. – P.28-46.
5. *Protsenko V.S.* Electrodeposition of electrocatalytic coatings in systems based on deep eutectic solvents: a review // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* – 2021. – No. 2. – P.4-22.
6. *Deep eutectic solvent-mediated electrocatalysts for water splitting* / Zhang C., Fu Y., Gao W., Bai T., Cao T., Jin J., Xin B. // *Molecules.* – 2022. – Vol.27. – Art. No. 8098.
7. *Deep eutectic solvents: a review of fundamentals and applications* / Hansen B.B., Spittle S., Chen B., Poe D., Zhang Y., Klein J.M., Horton A., Adhikari L., Zelovich T., Doherty B.W., Gurkan B., Maginn E.J., Ragauskas A., Dadmun M., Zawodzinski T.A., Baker G.A., Tuckerman M.E., Savinell R.F., Sangoro J.R. // *Chem. Rev.* – 2021. – Vol.121. – P.1232-1285.
8. *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.
9. *Electrodeposition of Ni-Fe alloy from a choline chloride containing ionic liquid* / Danilov F.I., Bogdanov D.A., Smyrnova O.V., Korniy S.A., Protsenko V.S. // *J. Solid State Electrochem.* – 2022. – Vol.26. – P.939-957.
10. *Electrocatalytic activity of nickel-based coatings deposited in DES-assisted plating baths containing cerium(III) ions* / Danilov F.I., Bobrova L.S., Pavlenko L.M., Korniy S.A., Protsenko V.S. // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* – 2022. – No. 6. – P.29-38.
11. *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.
12. *Possibility of obtaining lanthanum doped nickel coatings from baths based on deep eutectic solvents* / Niciejewska A., Tylus W., Marczewski M., Winiarska K., Szczygiel B., Winiarski J. // *Ochrona przed Korozja.* – 2022. – Vol.65. – No. 11. – P.344-349.
13. *Protsenko V., Bobrova L., Danilov F.* Trivalent chromium electrodeposition using a deep eutectic solvent // *Anti-Corros. Methods Mater.* – 2018. – Vol.65. – P.499-505.
14. *Jaksic M.M.* Hypo-hyper-d-electronic interactive nature of interionic synergism in catalysis and electrocatalysis for hydrogen reactions // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2001. – Vol.26. – P.559-578.
15. *Lanthanum does form stable molecular compounds in the +2 oxidation state* / Hitchcock P., Lappert M., Maron L., Protchenko A. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2008. – Vol.47. – P.1488-1491.

Received 07.02.2023

Ni-La COATINGS AS ELECTROCATALYSTS FOR HYDROGEN EVOLUTION REACTION DEPOSITED FROM ELECTROLYTES BASED ON A DEEP EUTECTIC SOLVENT*V.S. Protsenko^a, L.M. Pavlenko^a, L.S. Bobrova^a, S.A. Korniy^b, T.E. Butyrina^a, F.I. Danilov^a*^a **Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine**^b **Karpenko Physico-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine, Lviv, Ukraine*** e-mail: Vprotsenko7@gmail.com

Ni-La electrocatalytic coatings were electrodeposited from electrolytes based on a eutectic mixture of choline chloride and ethylene glycol (the so-called deep eutectic solvent «ethaline») containing dissolved NiCl₂ and LaCl₃ salts. It was shown that in this case, nickel alloys containing up to approximately 1.75 wt.% lanthanum were formed. An increase in the cathodic current density and the content of La(III) salt in the solution contributed to a higher content of lanthanum in the electrodeposits. The presence of a lanthanum(III) salt in the electrolyte led to a noticeable leveling of the surface microprofile. The electrocatalytic activity of the deposited coatings towards the hydrogen evolution reaction was evaluated by linear voltammetry in an aqueous solution of 1 M NaOH at a temperature of 298 K. It was found that the polarization of hydrogen evolution decreased, and the exchange current density increased with an increase in the lanthanum content in the coating. For example, the calculated hydrogen evolution exchange current density is 4.26·10⁻⁵ A cm⁻² and 1.03·10⁻³ A cm⁻² for a lanthanum-free nickel deposit and a nickel-based coating containing 1.75 wt.% La, respectively. The increased electrocatalytic activity observed when lanthanum was introduced into the nickel matrix can be attributed to both the synergistic interaction of the nickel and lanthanum components of the alloy (as previously described, the catalytic effect resulting from the hypo-hyper-d-electron interaction of transition metals) and the presence of surface active sites with lanthanum in different oxidation states (La(III)/La(II)), which can serve as electron carriers. The significant electrocatalytic effect observed when nickel is doped with lanthanum during deposition from an electrolyte based on DES allows us to consider such electrode materials as very promising for use in the electrolytic synthesis of «green» hydrogen.

Keywords: electrodeposition; deep eutectic solvent; nickel; lanthanum; electrocatalysis; hydrogen evolution reaction.

REFERENCES

1. Osman AI, Mehta N, Elgarahy AM, Hefny M, Al-Hinai A, Al-Muhtaseb AH, et al. Hydrogen production, storage, utilisation and environmental impacts: a review. *Environ Chem Lett*. 2022; 20: 153-188. doi: 10.1007/s10311-021-01322-8.
2. Farias CBB, Barreiros RCS, da Silva MF, Casazza AA, Converti A, Sarubbo LA. Use of hydrogen as fuel: a trend of the 21st century. *Energies*. 2022; 15: 311. doi: 10.3390/en15010311.
3. 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.jchem.2018.09.016.
4. Gong M, Wang DY, Chen CC, Hwang BJ, Dai H. A mini review on nickel-based electrocatalysts for alkaline hydrogen evolution reaction. *Nano Res*. 2016; 9: 28-46. doi: 10.1007/s12274-015-0965-x.
5. Protsenko VS. Electrodeposition of electrocatalytic coatings in systems based on deep eutectic solvents: a review. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2021; (2): 4-22. doi: 10.32434/0321-4095-2021-135-2-4-22.
6. Zhang C, Fu Y, Gao W, Bai T, Cao T, Jin J, et al. Deep eutectic solvent-mediated electrocatalysts for water splitting. *Molecules*. 2022; 27: 8098. doi: 10.3390/molecules27228098.
7. Hansen BB, Spittle S, Chen B, Poe D, Zhang Y, Klein JM, et al. Deep eutectic solvents: a review of fundamentals and applications. *Chem Rev*. 2021; 121: 1232-1285. doi: 10.1021/acs.chemrev.0c00385.
8. 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.
9. Danilov FI, Bogdanov DA, Smyrnova OV, Korniy SA, Protsenko VS. Electrodeposition of Ni–Fe alloy from a choline chloride containing ionic liquid. *J Solid State Electrochem*. 2022; 26: 939-957. doi: 10.1007/s10008-022-05137-7.
10. Danilov FI, Bobrova LS, Pavlenko LM, Korniy SA, Protsenko VS. Electrocatalytic activity of nickel-based coatings deposited in DES-assisted plating baths containing cerium(III) ions. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2022; (6): 29-38. doi: 10.32434/0321-4095-2022-145-6-29-38.
11. Kopczyński 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/s11696-019-00993-28.
12. Niciejewska A, Tylus W, Marczewski M, Winiarska K, Szczygiel B, Winiarski J. Possibility of obtaining lanthanum doped nickel coatings from baths based on deep eutectic solvents. *Ochrona przed Korozją*. 2022; 65(11): 344-349. doi: 10.15199/40.2022.11.2.
13. 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.
14. Jaksic MM. Hypo–hyper-d-electronic interactive nature of interionic synergism in catalysis and electrocatalysis for hydrogen reactions. *Int J Hydrogen Energy*. 2001; 26: 559-578. doi: 10.1016/S0360-3199(00)00120-8.
15. Hitchcock P, Lappert M, Maron L, Protchenko A. Lanthanum does form stable molecular compounds in the +2 oxidation state. *Angew Chem Int Ed*. 2008; 47: 1488-1491. doi: 10.1002/anie.200704887.