

УДК 544.65:620.9

ВИКОРИСТАННЯ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИХ ЕВТЕКТИЧНИХ РОЗЧИННИКІВ ПРИ ВИГОТОВЛЕННІ ЕЛЕКТРОКАТАЛІЗАТОРІВ ДЛЯ ГЕНЕРУВАННЯ ЗЕЛЕНОГО ВОДНЮ ШЛЯХОМ ЕЛЕКТРОЛІЗУ МОРСЬКОЇ ВОДИ: МІНІ-ОГЛЯД

В.С. Проценко, О.О. Леванюк, Д.А. Шайдеров

Український державний університет науки і технологій, м. Дніпро, Україна

Зростання попиту на «зелений» водень як екологічно чистий енергоносіє стимулює пошук нових підходів до підвищення ефективності електролізу води та розширення сировинної бази для його виробництва. Особливий інтерес викликає електроліз морської води, який дозволяє зменшити залежність водневої енергетики від обмежених запасів прісної води. Водночас практична реалізація цього підходу ускладнюється наявністю хлорид-іонів, проходженням конкурентних анодних реакцій, корозією електродних матеріалів та утворенням малорозчинних відкладень на поверхні електродів. У даному міні-огляді проаналізовано сучасний стан досліджень щодо використання низькотемпературних евтектичних розчинників (deep eutectic solvents, DES) для синтезу електрокатализаторів, призначених для процесів електролізу морської води. Розглянуто класифікацію DES, їх основні фізико-хімічні властивості та особливості застосування в електрохімічному синтезі функціональних матеріалів. Узагальнено результати досліджень, присвячених синтезу електрокатализаторів для реакцій виділення водню та кисню з використанням DES, а також проаналізовано приклади їх застосування в умовах електролізу морської води. Показано, що використання DES відкриває широкі можливості для створення високоефективних, селективних і корозійностійких електродних матеріалів. Обговорено перспективні напрями подальших досліджень, пов'язані з розробленням нових складів DES, створенням багатокомпонентних катализаторів, масштабуванням технологій електроосадження та поєднанням електролізу морської води з альтернативними анодними процесами для зниження енергетичних витрат виробництва «зеленого» водню.

Ключові слова: низькотемпературні евтектичні розчинники, зелений водень, електроліз морської води, електрокатализ, електроосадження.

DOI: 10.32434/0321-4095-2026-167-4-4-20

Вступ

«Зелений» водень та необхідність використання альтернативних водних ресурсів

Перехід до низьковуглецевої економіки та зростання частки відновлюваних джерел енергії

зумовлюють підвищений інтерес до «зеленого» водню як універсального екологічно чистого енергоносія [1–4]. На відміну від традиційних методів виробництва водню з викопної сировини, «зелений» водень одержують із використан-

© В.С. Проценко, О.О. Леванюк, Д.А. Шайдеров, 2026



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/>).

V.S. Protsenko, O.O. Levanyuk, D.A. Shaiderov

ням електроенергії, виробленої з відновлюваних джерел, що дозволяє практично усунути викиди вуглекислого газу [5–7]. Водень розглядається як важливий елемент майбутньої енергетичної інфраструктури завдяки можливості його використання для акумулювання енергії, декарбонізації промислових процесів, виробництва синтетичних палив і забезпечення роботи паливних елементів. Серед різних технологій одержання «зеленого» водню особливе місце посідає електроліз води, який забезпечує пряме перетворення електричної енергії на хімічну енергію водню [8]. Протягом останніх років досягнуто значного прогресу у розробці високоефективних електролізерів та електрокатализаторів, що сприяє поступовому зниженню вартості електролітичного водню [9–14].

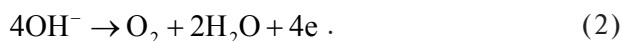
Водночас широкомасштабне впровадження технологій електролізу пов'язане з проблемою споживання значних обсягів прісної води. Більшість сучасних електролітичних систем потребує використання води високого ступеня очищення для забезпечення стабільної роботи обладнання та запобігання деградації електродів і мембран [6,8,10]. З урахуванням того, що для виробництва 1 кг водню теоретично необхідно близько 9 л води [15], а реальні витрати є ще вищими через потребу в попередній підготовці та очищенні води, масштабування водневої енергетики може суттєво посилити навантаження на обмежені запаси прісної води. Ця проблема є особливо актуальною для регіонів із дефіцитом водних ресурсів, де зростає конкуренція між енергетичним, промисловим, аграрним і комунальним секторами. У зв'язку з цим дедалі більшої уваги набуває використання альтернативних водних ресурсів, зокрема морської води, запаси якої становлять близько 97,5% загального об'єму води на Землі [16]. Залучення морської води до процесів електролітичного виробництва водню розглядається як один із перспективних шляхів забезпечення сталого розвитку водневої енергетики в глобальному масштабі [17].

Можливості та проблеми при електролізі морської води

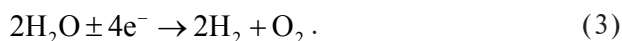
Отже, морська вода розглядається як надзвичайно привабливе джерело сировини для виробництва «зеленого» водню завдяки її практично необмеженим запасам та широкій географічній доступності. Оскільки, як зазначено вище, лівова частка водних ресурсів Землі припадає саме на моря та океани, використання морської води дозволяє суттєво зменшити залежність водневої енергетики від дефіцитних запасів прісної води. Особливо перспективним є поєднання електролізу морської води з прибережними со-

нячними та вітровими електростанціями, що створює передумови для децентралізованого виробництва зеленого водню безпосередньо поблизу джерел відновлюваної енергії [18,19].

Фундаментально процес електролізу морської води базується на тих самих електродних реакціях, що й електроліз прісної води. На катоді відбувається реакція виділення водню (hydrogen evolution reaction, HER), тоді як на аноді за сприятливих умов протікає реакція виділення кисню (oxygen evolution reaction, OER) [20]:



Сумарна реакція розкладання води записується як:



Однак складний іонний склад морської води істотно ускладнює перебіг електродних процесів порівняно з використанням очищених водних електролітів. Найбільшу проблему становить висока концентрація хлорид-іонів, яка зазвичай перевищує 0,5 моль/дм³.

Наявність хлорид-іонів призводить до виникнення конкурентних анодних реакцій, насамперед реакції виділення хлору (переважно у кислому середовищі) та гіпохлоритів (переважно у лужному середовищі) [21–25]:



Перебіг цих процесів не лише знижує ефективність виробництва водню, але й супроводжується утворенням токсичних і корозійно-активних сполук. Тому одним із ключових завдань при створенні електрокатализаторів для електролізу морської води є забезпечення високої селективності щодо реакції виділення кисню за одночасного пригнічення окиснення хлорид-іонів.

Додатковою проблемою є прискорена деградація електродних матеріалів у середовищах із високим вмістом солей. Хлорид-іони здатні руйнувати пасивні оксидні плівки на поверхні металів, спричиняючи локальну корозію, пітинг та поступову втрату електрокаталітичної активності [24–27]. Крім того, на поверхні електродів можуть накопичуватися осади малорозчинних сполук кальцію та магнію, що погіршує масоперенесення та блокує активні центри катализатора

[28,29]. У зв'язку з цим сучасні дослідження спрямовані на розробку високоселективних і корозійностійких електрокаталізаторів, здатних забезпечувати тривалу та ефективну роботу в реальній морській воді [19–30].

Саме необхідність одночасного досягнення високої активності, селективності та довговічності робить електроліз морської води одним із найскладніших і найактуальніших напрямів сучасної електрохімії та водневої енергетики.

Низькотемпературні евтектичні розчинники для виготовлення електрокаталізаторів

Низькотемпературні евтектичні розчинники (deep eutectic solvents, DES) останнім часом привертають значну увагу як перспективний клас функціональних рідких середовищ для електрохімічних і матеріалознавчих застосувань [31]. Зазвичай DES утворюються шляхом змішування акцептора та донора водневих зв'язків у певному молярному співвідношенні, що приводить до значного зниження температури плавлення суміші порівняно з індивідуальними компонентами [32,33]. На відміну від багатьох традиційних органічних розчинників, DES характеризуються низьким тиском пари, відносною нетоксичністю, простотою приготування та можливістю використання доступних і недорогих вихідних речовин [32–35]. Завдяки цим перевагам вони часто розглядаються як екологічно прийнятна альтернатива звичайним електролітам і іонним рідинам.

Особливий інтерес становить застосування DES для синтезу електрокаталізаторів [36–39]. Висока розчинувальна здатність щодо багатьох солей металів, широкий електрохімічний інтервал стабільності та специфічні міжмолекулярні взаємодії в структурі DES створюють сприятливі умови для керування процесами зародження та росту нової фази. Це дозволяє цілеспрямовано впливати на морфологію, хімічний склад, кристалічну структуру та дефектність одержуваних матеріалів. У результаті каталізатори, синтезовані різними методами в середовищі DES, нерідко характеризуються високорозвиненою поверхнею, підвищеною концентрацією активних центрів та покращеними електрокаталітичними властивостями. Крім того, використання DES відкриває можливості для одержання багатокомпонентних сплавів, нанокомпозитів і функціональних покриттів, синтез яких у традиційних водних електролітах може бути ускладненим [36]. Наразі у літературі описані численні успішні спроби електрохімічного синтезу електрокаталітичних покриттів з використанням електрохімічних

систем на основі DES [40–55].

Незважаючи на швидке зростання кількості досліджень, присвячених синтезу електрокаталізаторів з використанням DES, їх застосування для створення матеріалів, призначених саме для електролізу морської води, поки що залишається відносно новим і недостатньо систематизованим напрямом. У зв'язку з цим метою даного міні-огляду є аналіз сучасного стану досліджень щодо використання низькотемпературних евтектичних розчинників для виготовлення електрокаталізаторів, придатних для процесів виділення водню та кисню в умовах електролізу морської води. Особливу увагу приділено впливу DES на формування структури та властивостей каталізаторів, їх електрокаталітичну активність, корозійну стійкість у хлоридвмісних середовищах, а також перспективам практичного впровадження таких матеріалів у технологіях виробництва зеленого водню.

Результати та обговорення

Основні характеристики низькотемпературних евтектичних розчинників

Низькотемпературні евтектичні розчинники (DES) є багатокомпонентними рідкими системами, що утворюються внаслідок змішування акцептора та донора водневих зв'язків у певному молярному співвідношенні (як правило, евтектичному чи близькому до нього), яке приводить до значного зниження температури плавлення порівняно з індивідуальними компонентами. У більшості випадків DES формуються на основі четвертинних амонієвих солей (найтиповіший приклад – холін хлорид) як акцепторів водневих зв'язків та різноманітних донорів водневих зв'язків, таких як карбамід, етиленгліколь, гліцерин, карбонові кислоти або поліоли. Залежно від природи компонентів, DES можуть бути класифіковані на кілька типів (таблиця) [31–35]. Серед DES часто окремо виділяють так звані «природні» DES (NADES – natural-derived deep eutectic solvents), які складаються з сумішей природних метаболітів (органічні кислоти, цукри, амінокислоти, холінові похідні), наприклад, холін хлорид+лимонна кислота+глюкоза. Для NADES притаманні біорозкладність, низька токсичність, інтенсивна Н-зв'язкова мережа, висока в'язкість вони розглядаються як особливо привабливі і перспективні екологічно безпечні середовища для синтезу та використання електрокаталізаторів [36–38].

Фізико-хімічні властивості DES визначаються інтенсивними міжмолекулярними взаємодіями, зокрема водневими зв'язками та іон-дипольними взаємодіями, що формують складну надмолеку-

лярну структуру рідкої фази. До ключових характеристик належать висока іонна провідність, відносно низький тиск пари, негорючість, а також широка можливість варіювання в'язкості, полярності та гідрофільно-гідрофобного балансу шляхом зміни складу компонентів [36–38]. Водночас DES зазвичай характеризуються підвищеною в'язкістю порівняно з водними електролітами, що може впливати на кінетику масоперенесення під час електрохімічних процесів. Важливою особливістю є також їх здатність розчиняти

широкий спектр металевих солей, оксидів та комплексних сполук, що робить їх зручними середовищами для синтезу функціональних матеріалів [56–58].

Однією з найважливіших переваг DES для електрохімічних застосувань є їх розширене електрохімічне вікно стабільності [36–38,59,60]. У багатьох системах DES воно може досягати 2–3 В і навіть більше, що значно перевищує аналогічний параметр для водних розчинів, обмежених реакціями виділення водню та кисню

Класифікація низькотемпературних евтектичних розчинників (DES), приклади та їх основні фізико-хімічні й електрохімічні властивості, важливі для синтезу електрокаталізаторів*

Тип DES	Типовий склад	Представники систем	Основні фізико-хімічні властивості	Електрохімічне значення для синтезу каталізаторів
Тип I (DES на основі металевих солей)	Четвертинна амонієва сіль+безводна металева сіль	$\text{ChCl}+\text{ZnCl}_2$, $\text{ChCl}+\text{AlCl}_3$	Висока іонна сила; регульована кислотність Льюїса; обмежене коло безводних солей металів; підвищена в'язкість	Сильне комплексоутворення з іонами металів; придатні для електроосадження сплавів
Тип II (гідратовані метал-сольові DES)	Четвертинна амонієва сіль+гідратована металева сіль	$\text{ChCl}+\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ChCl}+\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Помірна в'язкість; висока доступність іонів металів; широке коло гідратованих солей металів; сильні координаційні взаємодії	Ефективні середовища для формування перехіднометалевих покриттів та багатокомпонентних каталізаторів
Тип III (органічні DES)	Четвертинна амонієва сіль+донор водневих зв'язків	ChCl +карбамід (reline), ChCl +етиленгліколь (ethaline), ChCl +гліцерин (glyceline)	Низька леткість; широка варіативність складу; помірна або висока в'язкість	Найбільш поширені і перспективні середовища для електроосадження металів, оксидів і наноструктурованих покриттів
Тип IV (метал-сольові органічні DES)	Металева сіль+органічний донор водневих зв'язків	FeCl_3 +етиленгліколь, CuCl_2 +карбамід	Висока редокс-активність; сильні координаційні взаємодії; часто кислотні властивості	Дозволяють прямий синтез металічних та легованих функціональних шарів
Тип V (неіонні/молекулярні DES)	Нейтральні донори та акцептори водневих зв'язків	Бензойна кислота+ментол, природні гідрофобні системи	Низька токсичність; змінна полярність; часто гідрофобні	Перспективні для "зеленого" синтезу наноматеріалів, в тому числі і електрокаталітичних, та модифікації поверхні

Примітка: * — ChCl означає холін хлорид.

(1,23 В). Це дозволяє проводити електроосадження та інші електрохімічні процеси в більш широкому діапазоні потенціалів без супутнього розкладу розчинника. Розширене електрохімічне вікно, у поєднанні з високою розчинювальною здатністю та структурною гнучкістю, робить DES особливо перспективними середовищами для керованого синтезу металевих, оксидних та композитних електрокаталізаторів із заданими функціональними властивостями [36,38,61].

Основні методи синтезу електрокаталізаторів із використанням низькотемпературних евтектичних розчинників

Фізико-хімічні системи на основі низькотемпературних евтектичних розчинників (DES) можуть бути використані у синтезі електрокаталізаторів для «зеленої» водневої енергетики у різноманітних процесах хімічного осадження; гідротермальних/сольвотермальних процесах; електроосадженні та комбінованих методах [36,37,39,43].

Хімічне осадження у середовищі низькотемпературних евтектичних розчинників ґрунтується на контрольованій реакції утворення малорозчинних сполук металів без прикладання зовнішнього електричного потенціалу. DES у цьому випадку відіграють роль не лише розчинника, але й структуроутворюючого середовища, яке стабілізує іони металів через координаційні та водневі взаємодії [62]. Це дозволяє суттєво сповільнювати кінетику нуклеації, забезпечуючи більш однорідний розподіл частинок та контроль морфології осаду. Однак обмежений контроль над електронною структурою продукту зменшує універсальність цього підходу для отримання високоефективних електрокаталізаторів.

Гідротермальні/сольвотермальні синтези з використанням DES як реакційного середовища або співрозчинника дозволяють поєднувати переваги підвищених температур і тиску з унікальною структурною організацією DES [63]. У таких умовах спостерігається інтенсифікація масоперенесення та прискорення кристалізації функціональних матеріалів. DES додатково впливають на форму та розмір нанокристалів, сприяючи утворенню пористих і високодисперсних структур. Разом із тим складність апаратного оформлення та енергетичні витрати обмежують широке застосування цього підходу.

Комбіновані підходи поєднують застосування DES на стадії синтезу з подальшими фізико-хімічними модифікаціями, такими як термічний відпал, фосфідизація, сульфидування або плазмова обробка [39,43,64]. Це дозволяє спочатку сформувати контрольовану наноструктуру в DES,

а потім тонко налаштувати фазовий склад і електронні властивості матеріалу. Така стратегія є особливо ефективною для отримання багатокомпонентних електрокаталізаторів із високою стабільністю та активністю в агресивних середовищах, включаючи морську воду. Гнучкість комбінованих методів робить їх перспективними для цілеспрямованого дизайну функціональних електродів.

Електроосадження в середовищі DES є найбільш технологічно привабливим і досліджуваним методом формування електрокаталізаторів завдяки можливості точного керування процесами зародження та росту покриттів [36,38,59]. Розширене електрохімічне вікно DES дозволяє осаджувати метали, сплави та багатокомпонентні системи в умовах, недоступних для водних електролітів. Висока концентрація метал-іонних комплексів і специфічні координаційні взаємодії забезпечують формування наноструктурованих, пористих та дефектних покриттів із великою кількістю активних центрів. Крім того, параметри осадження (потенціал, струм, температура, інтенсивність перемішування тощо) дозволяють тонко регулювати морфологію та склад матеріалу, що є критично важливим для електрокаталізу.

Низькотемпературні евтектичні розчинники суттєво впливають на формування структури електрокаталізаторів завдяки унікальному поєднанню високої іонної сили, інтенсивних водневих зв'язків та специфічної сольватації іонів металів [59]. Одним із ключових ефектів є контроль морфології, який проявляється у зміні форми, розміру та просторової організації осадів. У середовищі DES часто спостерігається формування більш компактних, щільно упакованих або, навпаки, розвинених дендритних структур залежно від складу та умов електроосадження. Висока в'язкість DES уповільнює дифузію іонів, що сприяє більш контрольованому росту кристалів і зменшенню їх агломерації [38].

Важливим аспектом є наноструктурування матеріалів, оскільки DES створюють умови для формування нанокристалічних і нанопористих систем [58,59,65]. Обмежена рухливість іонів та специфічні комплексні форми металів у розчині сприяють утворенню великої кількості центрів нуклеації, що приводить до зменшення розміру зерен. У результаті формуються матеріали з високою питомою поверхнею, що є критично важливим для підвищення електрокаталітичної активності.

DES також дозволяють ефективно реалізувати керування дефектами у структурі каталіза-

торів [39,43]. Завдяки координаційним взаємодіям і уповільненій кінетиці осадження можна стабілізувати вакансії, дислокації та інші структурні дефекти, які виступають активними центрами для реакцій HER і OER. Крім того, можливе формування метастабільних фаз, які важко отримати у водних електролітах.

Ще одним важливим фактором є регулювання складу матеріалів. DES забезпечують одночасне осадження декількох металів із контрольованим співвідношенням компонентів, що дозволяє отримувати сплави, леговані системи та багатокомпонентні катализатори [31–33,36,66,67]. Сильна комплексоутворююча здатність DES стабілізує іони різних металів у розчині, зменшуючи різницю в їх відновних потенціалах і сприяючи рівномірному співосадженню. У результаті формується гомогенна або керовано неоднорідна структура з оптимізованими електронними властивостями.

Таким чином, DES виступають не лише як інертне середовище, а як активний структуроутворюючий агент, що визначає морфологію, нанорівень організації, дефектність і хімічний склад електрокатализаторів, що є критично важливим для їх роботи в умовах електролізу морської води.

Отже, у контексті електролізу морської води саме електроосадження з використанням систем на основі DES можна розглядати як один з найбільш перспективних підходів, оскільки воно дозволяє створювати корозійностійкі, селективні та високоефективні електродні матеріали з оптимізованою поверхнею для реакцій HER та OER.

Використання низькотемпературних евтектичних розчинників при виготовленні електрокатализаторів для електролізу морської води

Аналіз літературних даних показує, що, незважаючи на значну перспективність, на даний момент відомо відносно небагато наукових публікацій, присвячених застосуванню DES у синтезі електрокатализаторів для електролізу морської води.

Зокрема, показано [68,69], що електрокатализатори на основі кобальту, синтезовані за допомогою DES, мають великий потенціал при їх застосуванні в екстремальних умовах, до яких можна віднести електроліз кислих морських вод, де корозія, ініційована хлорид-іонами, та складне середовище електролітів суттєво знижують стабільність катализаторів. Цікавим прикладом такої розробки є результати дослідження [70], автори якого синтезували само підтримуваний (self-supported) біфункціональний електрокатализатор CoNi_2S_4 на підкладці з вуглецевої тканини

($\text{CoNi}_2\text{S}_4/\text{CC}$). У роботі була поставлена мета розробити простий та економічно привабливий метод виготовлення високоефективного катализатора для реакцій виділення водню та кисню, які є ключовими напівреакціями процесу електролізу морської води. Особливістю запропонованого підходу стало використання DES одночасно як середовища для синтезу та джерела компонентів майбутнього сульфідного матеріалу. Для приготування DES використовували гексагідрат хлориду нікелю, гексагідрат хлориду кобальту та тіокарбамід. Суміш реагентів нагрівали при 120°C до утворення однорідної рідини. Важливо відзначити, що утворений евтектичний розчинник за кімнатної температури залишався рідким і характеризувався високою адгезією до поверхонь. Саме ця властивість дозволяла рівномірно покривати волокна вуглецевої тканини прекурсорним шаром без застосування додаткових зв'язувальних агентів або складних методів нанесення.

Подальший синтез здійснювали в умовах сольвотермальної обробки. Вуглецеву тканину закріплювали вертикально в тефлонованому автоклаві, після чого в нього вводили рідкий DES-прекурсор. Реакційну систему витримували протягом шести годин при температурі 180°C . У результаті безпосередньо на поверхні вуглецевої тканини формувалися нанолістки CoNi_2S_4 . Після завершення синтезу електрод промивали та висушували. Для оптимізації складу катализатора автори також дослідили вплив концентрації тіокарбаміду шляхом варіювання її кількості в реакційній суміші.

Одержаний матеріал характеризувався формуванням ультратонких нанолістків CoNi_2S_4 , рівномірно розподілених по поверхні вуглецевої тканини. Така морфологія мала низку переваг для електрокаталітичних процесів. По-перше, значно збільшувалася питома поверхня електрода та кількість доступних активних центрів. По-друге, відкрита нанолісткова структура сприяла швидкому транспортуванню реагентів і продуктів реакції через електродний шар. По-третє, безпосередній контакт активної фази з електропровідною вуглецевою тканиною забезпечував ефективне перенесення електронів і мінімізував омічні втрати. Крім того, міцне закріплення катализатора на підкладці знижувало ризик агломерації частинок та їх механічного відшарування під час тривалої роботи електролізера.

Електрохімічні дослідження продемонстрували високу активність $\text{CoNi}_2\text{S}_4/\text{CC}$ як щодо реакції виділення водню, так і щодо реакції виділення кисню в лужному середовищі. Для HER

катализатор забезпечував густину струму 10 mA/cm^2 при перенапрузі лише 30 мВ, а для досягнення густини струму 50 mA/cm^2 була потрібна перенапряга 155 мВ. Для OER перенапряга становила 153 мВ і 372 мВ при густині струму 10 mA/cm^2 і 100 mA/cm^2 , відповідно. Такі показники свідчать про високу ефективність електрокатализатора для обох електродних процесів і дозволяють розглядати його як перспективний біфункціональний матеріал для повного електролізу води.

При використанні $\text{CoNi}_2\text{S}_4/\text{CC}$ одночасно як анодного і катодного електрода в двоелектродній комірі було досягнуто густини струму 10 mA/cm^2 при напрузі комірки лише 1,42 В. Для досягнення значно вищої густини струму 100 mA/cm^2 була потрібна напруга 1,86 В. Було підкреслено, що такі характеристики перевищують або принаймні не поступаються більшості біфункціональних електрокатализаторів, описаних у літературі. Крім того, електроди демонстрували високу стабільність у процесі тривалої роботи.

Особливий інтерес для тематики електролізу морської води становлять результати випробувань у модельному морському електроліті. Було встановлено, що $\text{CoNi}_2\text{S}_4/\text{CC}$ зберігає високу активність і в умовах електролізу імітованої морської води. Це свідчить про перспективність використання сульфідних катализаторів, отриманих з використанням DES, у системах прямого електролізу морської води, де важливими факторами є корозійна стійкість, довговічність і здатність працювати в присутності хлорид-іонів.

На думку авторів [70], висока електрокаталітична активність $\text{CoNi}_2\text{S}_4/\text{CC}$ обумовлена поєднанням кількох факторів. Важливу роль відіграє синергетичний ефект між нікелем, кобальтом і сіркою, що забезпечує сприятливу електронну структуру активних центрів. Додатково ефективність катализатора підвищується завдяки розвиненій шорсткій поверхні, великій кількості відкритих активних ділянок та покращеному масоперенесенню в нанолістовому шарі. Вуглецева тканина при цьому виконує функцію високопровідного каркаса, який сприяє швидкому транспорту електронів та механічній стабілізації катализатора.

Загалом дослідження [70] продемонструвало важливу перевагу низькотемпературних евтектичних розчинників у технології виготовлення електрокатализаторів. DES у цьому випадку не лише забезпечує розчинення вихідних реагентів і створення однорідного реакційного середовища, але й дозволяє реалізувати простий одноетапний

спосіб формування наноструктурованого катализатора безпосередньо на струмопровідній підкладці. Простота масштабування процесу, відсутність дорогих реагентів та успішна демонстрація роботи в модельній морській воді роблять даний підхід перспективним для створення електродних матеріалів нового покоління для великомасштабного виробництва «зеленого» водню з використанням морської води як практично невичерпної сировини.

Одним із найбільш показових прикладів використання низькотемпературних евтектичних розчинників для створення фотокатализаторів, придатних для генерування водню з морської води, є робота [71], у якій було розроблено композит CdZnS –оксид графену (CdZnS –GO) типу «ядро–оболонка» із застосуванням спеціально синтезованого кислотного DES як прекурсора. Автори прагнули вирішити одну з ключових проблем фотокаталітичного розщеплення морської води – недостатню стабільність сульфідних фотокатализаторів та низьку ефективність міжфазного перенесення заряду в присутності солей морської води.

Для синтезу було використано DES на основі $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 та малонової кислоти. Завдяки формуванню мережі водневих зв'язків між компонентами евтектичний розчинник забезпечував однорідне змішування прекурсорів на молекулярному рівні. Після нагрівання отриманого DES у присутності парів сірки при 550°C відбувалося одночасне формування твердого розчину CdZnS та графенокисної оболонки, що дозволило реалізувати одностадійний синтез композиту типу «ядро–оболонка». На відміну від традиційних методів, графенокисний шар формувався безпосередньо під час піролізу, створюючи міцно спряжений інтерфейс між напівпровідником і провідною вуглецевою фазою.

Мікроструктурні дослідження показали, що оптимальний катализатор $\text{Cd}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{S}$ –GO складається з наночастинок розміром 20–50 нм, вкритих надтонкою графенокисною оболонкою товщиною близько 1,5 нм. Утворена мезопориста структура забезпечує ефективний транспорт протонів і газоподібного водню, тоді як GO-оболонка захищає CdZnS від фотокорозії та одночасно полегшує перенесення фотоіндукованих електронів. XPS-аналіз підтвердив наявність хімічно зв'язаного інтерфейсу між CdZnS та GO, а зменшення енергій зв'язку свідчило про перерозподіл заряду і перенесення електронів від CdZnS до оксиду графену.

Важливою перевагою використання DES стала можливість регулювання співвідношення $\text{Cd}:\text{Zn}$

у твердому розчині, а отже й керування електронною структурою каталізатора. Для оптимального складу ширина забороненої зони становила 2,38 еВ, що забезпечувало ефективне поглинання видимого світла. Дослідження фотолюмінесценції, фотоструму та імпедансної спектроскопії показали суттєве пригнічення рекомбінації електронно-діркових пар і прискорення перенесення заряду завдяки наявності GO-оболонки та молекулярно-спряженого інтерфейсу.

Фотокаталітичні випробування продемонстрували високу активність матеріалу як у прісній, так і в морській воді. Максимальна швидкість виділення водню для зразка $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}-\text{GO}$ досягала 10,5 ммоль/(г·год) у деіонізованій воді та 8,9 ммоль/(г·год) у природній морській воді. При цьому активність у морській воді становила близько 80% від активності у прісній воді, тоді як для незахищеного CdZnS цей показник знижувався до 14%. Автори [71] встановили, що одним із головних факторів дезактивації є іони Mg^{2+} , тоді як GO-оболонка ефективно ізолює активну фазу від агресивних компонентів морської води та запобігає фотокорозії.

Додатковою перевагою каталізатора стала висока довготривала стабільність. Протягом 30 годин безперервної роботи у прісній та морській воді не спостерігалось суттєвого зниження активності, а морфологія, фазовий склад і хімічний стан поверхні практично не змінювалися. Максимальний квантовий вихід фотогенерування водню при довжині хвилі 420 нм досягав 23,9% у воді та 20,2% у морській воді.

Таким чином, робота [71] продемонструвала, що низькотемпературний евтектичний розчинник може виконувати значно ширші функції, ніж звичайне реакційне середовище. У цьому випадку DES забезпечує молекулярно-однорідне змішування прекурсорів, контроль складу твердого розчину, формування захисної графенокисної оболонки та створення ефективного міжфазного інтерфейсу. Отримані результати свідчать про значний потенціал DES-технологій для синтезу високостабільних фотокаталізаторів нового покоління, призначених для одержання «зеленого» водню безпосередньо з морської води.

Найбільш релевантною для тематики використання низькотемпературних евтектичних розчинників для створення електрокаталізаторів електролізу морської води є робота [72], що була присвячена електроосадженню сплавів $\text{Ni}-\text{Mo}$ з електролітів на основі DES та дослідженню їх електрокаталітичних властивостей у реакції виділення водню. На відміну від більшості публікацій,

де евтектичні розчинники використовуються переважно для синтезу порошкових каталізаторів або наноструктурованих матеріалів із подальшим нанесенням на підкладки, у цій роботі DES виступає безпосереднім середовищем електроосадження функціональних електродних покриттів. Саме тому дане дослідження можна розглядати як один із перших прикладів практичного застосування DES-технологій для створення катодних матеріалів, орієнтованих на електроліз морської води.

Автори [72] використали електроліт на основі холін хлориду, карбаміду та лимонної кислоти, до якого додавали солі нікелю(II) та молібдену(VI). Такий склад забезпечував формування стабільного DES, придатного для співосадження нікелю та молібдену. Для порівняння паралельно проводили осадження аналогічних покриттів із «традиційних» водних електролітів. Варіюючи співвідношення іонів металів та густину струму, вдалося одержати серію сплавів із вмістом молібдену від 2 до 40 мас.%, що дозволило простежити вплив складу на структуру та електрокаталітичні характеристики матеріалів.

Структурні дослідження показали, що використання DES суттєво впливає на механізм формування покриттів. Осаджені сплави характеризувалися нанокристалічною структурою з переважним утворенням фаз MoNi_3 та MoNi_4 . Розмір кристалітів становив близько 7 нм, що є значно меншим порівняно з покриттями, одержаними з водних електролітів. Формування настільки дрібнозернистої структури є важливим фактором підвищення електрокаталітичної активності, оскільки супроводжується збільшенням кількості поверхневих атомів і дефектних ділянок, здатних брати участь у реакції виділення водню.

Особливо показовими виявилися результати морфологічних досліджень. Покриття, осажені з DES, мали добре виражену мікро- та наноструктуровану поверхню, утворену сферичними агрегатами діаметром близько 2–3 мкм. Така морфологія різко відрізнялася від більш компактних і гладких покриттів, сформованих у водних електролітах. Отже, сам характер процесів нуклеації та росту кристалів у середовищі DES сприяв формуванню значно розвиненішої поверхні, що є надзвичайно важливим для електродів, призначених для інтенсифікації реакції виділення водню.

Ще однією важливою особливістю роботи [72] стало використання тривимірних пористих нікелевих підкладок. Для їх одержання автори застосували метод динамічного водневого шаблонування, який дозволяє формувати металеві піни з розвинутою макропористою структурою. Отри-

мані нікелеві піни містили пори розміром приблизно 20–40 мкм і характеризувалися значною внутрішньою поверхнею. Подальше електроосадження сплавів Ni–Mo з DES на такі підкладки забезпечувало рівномірне покриття всієї тривимірної структури активним каталітичним шаром. Внаслідок цього формувалися електроди з дуже високою реальною площею поверхні та великою кількістю доступних активних центрів.

Електрокаталітичні характеристики одержаних матеріалів оцінювали безпосередньо в природній морській воді Чорного моря (узбережжя Румунії). Усі Ni–Mo покриття демонстрували вищу активність щодо реакції виділення водню порівняно з чистим нікелем. Особливо ефективними виявилися сплави, електроосаджені з DES, а також електроди, сформовані на пористих підкладках. Для них були отримані нижчі значення нахилів Тафеля та вищі густини струму обміну, що свідчило про прискорення кінетики HER. Значення нахилу Тафеля змінювалися в межах 105–170 мВ, а аналіз кінетичних параметрів показав, що для всіх досліджених електродів швидкість процесу контролюється стадією Фольмера, тобто електрохімічною десорбцією водню на поверхні каталізатора.

Важливі результати були отримані за допомогою електрохімічної імпедансної спектроскопії. Встановлено, що покриття, сформовані з DES, характеризуються винятково високою шорсткістю поверхні. Якщо для сплавів, осаджених із водних електролітів, коефіцієнт шорсткості становив лише 12–18, то для покриттів, отриманих із евтектичних розчинників, він досягав 1214–1515. Найвище значення (близько 1675) було зафіксовано для електрода Ni–Mo, осадженого з DES на пористу нікелеву піну. Таким чином, застосування евтектичного розчинника забезпечувало збільшення реальної електрохімічно активної поверхні більш ніж на два порядки порівняно з традиційними водними електролітами. Було підкреслено, що саме різке збільшення площі поверхні є головною причиною покращення електрокаталітичних властивостей. Аналіз питомої активності показав, що власна каталітична активність поверхні змінюється відносно незначно, тоді як визначальним фактором виступає розвиток морфології електрода та збільшення кількості доступних активних центрів. Іншими словами, DES у даному випадку виступає ефективним інструментом керування структурою електродного матеріалу на різних масштабних рівнях: від нанокристалічної будови до тривимірної пористої архітектури.

Практична придатність одержаних катодів була підтверджена під час електролізу морської води. Для більшості досліджених електродів вихід водню за струмом перевищував 99%, а для окремих зразків досягав 99,8%, що практично відповідає показникам платинових електродів. Така висока ефективність свідчить про мінімальний внесок побічних процесів і підтверджує перспективність електроосаджених Ni–Mo покриттів як недорогої альтернативи каталізаторам з благородних металів для електролізу морської води.

Загалом робота [72] продемонструвала новий напрям використання низькотемпературних евтектичних розчинників у «зеленій» водневій енергетиці. Якщо в більшості досліджень DES застосовуються як середовище синтезу наноматеріалів, то в даному випадку вони виконують функцію електроліту для прямого електроосадження електрокаталітичних покриттів із заданою морфологією та складом. Поєднання DES-електроосадження зі створенням тривимірних пористих електродів дозволяє формувати високоефективні катодні матеріали для електролізу морської води, що робить цей підхід одним із найперспективніших напрямів подальших досліджень у галузі одержання «зеленого» водню.

Висновки та потенційні напрямки подальших досліджень

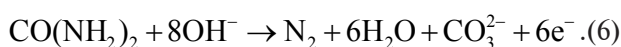
1. Виконаний огляд літератури показав, що низькотемпературні евтектичні розчинники є перспективним середовищем для виготовлення електрокаталізаторів, орієнтованих на електроліз морської води. Їхні ключові переваги пов'язані з широким електрохімічним вікном стабільності, високою іонною силою, вираженою здатністю до координаційної взаємодії та можливістю тонкого варіювання складу і властивостей реакційного середовища [31–38, 59–61].

2. DES слід розглядати не лише як розчинник або електроліт, а як активний структуроутворювальний чинник, що визначає морфологію, розмір зерен, дефектність і фазовий склад одержуваних матеріалів. Саме завдяки цьому вдається формувати нанокристалічні, пористі та багатокомпонентні покриття з підвищеною питомою поверхнею, поліпшеним масоперенесенням і великою кількістю доступних активних центрів.

3. Для електролізу морської води особливо важливими є корозійностійкість, селективність щодо реакцій HER і OER та стійкість до дії хлорид-іонів і солей жорсткості. У цьому контексті найбільш перспективними залишаються Ni-, Co- та Ni–Mo-вмісні системи, зокрема покриття, одержані методом електроосадження на пористих

струмопровідних підкладках, оскільки DES дають змогу поєднати контроль над складом із формуванням тривимірної архітектури електрода [68–72].

4. Одним із найперспективніших шляхів удосконалення процесів електрохімічного виділення водню шляхом зниження енерговитрат при електролізі води є заміна анодного процесу виділення кисню (2) на інший, менш енерговитратний, за участю різноманітних органічних і неорганічних сполук [73]. Зокрема, одним з найпривабливіших є заміна процесу виділення кисню на реакцію окислення карбаміду (6), що визначається низкою економічних, екологічних і технологічних чинників [74–83]:



Перевагою процесів синтезу «зеленого» водню за участю реакції окислення карбаміду є широка доступність, нетоксичність і низька вартість карбаміду. До того ж сприятлива термодинаміка процесу вказує на надзвичайну ефективність використання цієї реакції як потенційної заміни процесу (2) з точки зору основних принципів «зеленої хімії» [82]; при цьому лужне середовище запобігає виділенню вуглекислого газу як кінцевого продукту у атмосферу, а вуглець залишається у розчині у формі карбонат-іонів, що запобігає утворенню вуглецевого сліду.

Втім кінетика багатоелектронного перенесення у реакції (3) є уповільненою [77,78], і тому не дивно, що значна увага дослідників, і це абсолютно виправдано і закономірно, в процесах синтезу водню зі сполученою реакцією окислення $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ приділяється розробленню нових високоефективних електрокаталізаторів з підвищеною активністю і стабільністю [75–78,83,84].

У процесах електролізу морської води реакція окислення карбаміду (6) могла б стати надзвичайно ефективною і привабливою альтернативою небажаним процесам утворення хлору (4) та гіпохлориту (5), а застосування DES для створення відповідних електрокаталізаторів розкрило б додатковий потенціал підвищення їх активності, селективності і довговічності. Однак наразі практично відсутні публікації стосовно цього питання і це є одним з найперспективніших напрямів. Отже, синтез електрокаталізаторів за допомогою DES, що спрямовані на використання у процесах електроокислення карбаміду, є одним із найменш розроблених, але водночас найбільш перспективних напрямів [74–83].

5. Подальші дослідження доцільно зосере-

дити на розширенні кола активних матеріалів за межі нікелевмісних систем, цілеспрямованому дизайні поверхні на атомному та нанорівні, оптимізації складу DES для конкретних способів синтезу, а також на порівнянні результатів у модельній та природній морській воді.

6. Не менш важливими є довготривалі випробування в умовах, наближених до реальної експлуатації, оцінка механічної та хімічної стабільності електродів, дослідження процесів катодного осадження солей і масштабування технології до практично придатних електродних модулів. Саме такі роботи визначатимуть можливість переходу від лабораторних зразків до ефективних систем виробництва «зеленого» водню з морської води.

Таким чином, підходи, що ґрунтуються на застосуванні DES, відкривають переконливі можливості для створення нової генерації селективних, корозійностійких і технологічно придатних електрокаталізаторів для прямого електролізу морської води та суміжних гібридних процесів одержання «зеленого» водню.

Конфлікт інтересів

Проценко В.С. є членом редакційної колегії журналу, проте він не брав участі в процесі рецензування та прийнятті рішення щодо публікації цієї статті. Інші автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Dawood F., Anda M., Shafiullah G.M. Hydrogen production for energy: an overview // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2020. – Vol.45. – P.3847-3869.
2. Squadrito G., Maggio G., Nicita A. The green hydrogen revolution // *Renewable Energy*. – 2023. – Vol.216. – Art. No. 119041.
3. *Advancing the hydrogen production economy: a comprehensive review of technologies, sustainability, and future prospects* / Jeje S.O., Marazani T., Obiko J.O., Shongwe M.B. // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2024. – Vol.78. – P.642-661.
4. *Sustainable hydrogen production, a review of methods, types, applications, challenges, and future perspectives* / Ansari S.A., Alam M.W., Dhanda N., Abbasi M.S., Ahmed M.E., Bader Alrashidi A., Al-Farhan A.M., Abebe B. // *Global Challenges*. 2025. – Vol.9. – Art. No. 2500086.
5. Vidas L., Castro R. Recent developments on hydrogen production technologies: state-of-the-art review with focus on green-electrolysis // *Appl. Sci.* – 2021. – Vol.11. – Art. No. 11363.

6. Shiva Kumar S., Lim H. An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production // *Energy Rep.* – 2022. – Vol.8. – P.13793-13813.
7. Ajanovic A., Sayer M., Haas R. The economics and the environmental benignity of different colors of hydrogen // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2022. – Vol.47. – Art. No. 24136.
8. Water electrolysis / Shih A.J., Monteiro M.C.O., Dattila F., Pavesi D., Philips M., da Silva A.H.M., et al. // *Nat. Rev. Methods Primers.* – 2022. – Vol.2. – Art. No. 84.
9. A review on fundamentals for designing hydrogen evolution electrocatalyst / Qadeer M.A., Zhang X., Farid M.A., Tanveer M., Yan Y., Du S., et al. // *J. Power Sources.* – 2024. – Vol.613. – Art. No. 234856.
10. Recent advances and perspectives on coupled water electrolysis for energy-saving hydrogen production / Li J., Ma Y., Mu X., Wang X., Li Y., Ma H., et al. // *Adv. Sci.* – 2025. – Vol.12. – Art. No. 2411964.
11. Raveendran A., Chandran M., Dhanusuraman R. A comprehensive review on the electrochemical parameters and recent material development of electrochemical water splitting electrocatalysts // *RSC Adv.* – 2023. – Vol.13. – P.3843-3876.
12. El-Shafie M. Hydrogen production by water electrolysis technologies: a review // *Res. Eng.* – 2023. – Vol.20. – Art. No. 101426.
13. Jamesh 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.
14. Wang S., Lu A., Zhong C.J. Hydrogen production from water electrolysis: role of catalysts // *Nano Convergence.* – 2021. – Vol.8. – Art. No. 4.
15. Freshwater supply for hydrogen production: an underestimated challenge / Kumar P., Date A., Mahmood N., Das R.K., Shabani B. // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2024. – Vol.78. – P.202-217.
16. Seawater treatment technologies for hydrogen production by electrolysis – a review / Mika L., Sztékler K., Bujok T., Boruta P., Radomska E. // *Energies.* – 2024. – Vol.17. – Art. No. 6255.
17. Seawater as a sustainable feedstock for hydrogen production: problems, solutions, and potential insights / Abdullah N., Zaed M.A., Han T.K., Saidur R. // *Renew. Sustain. Energy Rev.* – 2026. – Vol.229. – Art. No. 116619.
18. Offshore green hydrogen production from wind energy: critical review and perspective / Ramakrishnan S., Delpisheh M., Convery C., Niblett D., Vinothkannan M., Mamlouk M. // *Renew. Sustain. Energy Rev.* – 2024. – Vol.195. – Art. No. 114320.
19. Innovations in seawater electrolysis: from fundamental challenges to practical applications / Alkoshab M.Q., Shaikh N., Qamar M., Toor I.U. // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2025. – Vol.122. – P.289-331.
20. Seawater electrolysis: a critical review on fundamentals, recent progress, and future perspectives on sustainable hydrogen generation / Shetty B., Puranam-Rajashekar S., Aralikatti G.H., Nagaraj P., Kumar L.H., Tengli P.N., et al. // *Next Energy.* – 2025. – Vol.9. – Art. No. 100407.
21. Harvesting energy from marine: seawater electrolysis for hydrogen production / Zhang W., Wei Y., Li J., Xiao H. // *Fuel.* – 2024. – Vol.377. – Art. No. 132782.
22. Seawater electrolysis for hydrogen production: technological advancements and future perspectives / Mishra A., Park H., El-Mellouhi F., Han D.S. // *Fuel.* – 2024. – Vol.361. – Art. No. 130636.
23. Chlorine evolution suppression in seawater electrolysis: from mechanistic insights and catalyst design to device-level innovations / Li S., Wang K., Wang G., Liu L., Liang D., Xie Y., et al. // *ChemSusChem.* – 2026. – Vol.19. – Art. No. e202502005.
24. Recent advances on hydrogen production through seawater electrolysis / Mohammed-Ibrahim J., Moussab H. // *Mater. Sci. Energy Technol.* – 2020. – Vol.3. – P.780-807.
25. Challenges and strategies in catalysts design towards efficient and durable alkaline seawater electrolysis for green hydrogen production / Kim J., Seo J.H., Lee J.K., Oh M.H., Jang H.W. // *Energy Mater.* – 2025. – Vol.5. – Art. No. 500076.
26. A review of hydrogen production via seawater electrolysis: current status and challenges / Zhang Y., Zhang Y., Li Z., Yu E., Ye H., Li Z., et al. // *Catalysts.* – 2024. – Vol.14. – Art. No. 691.
27. Multifunctional design of catalysts for seawater electrolysis for hydrogen production / Cui C., Zhang H., Wang D., Song J., Yang Y. // *Materials.* – 2024. – Vol.17. – Art. No. 4057.
28. Direct seawater electrolysis for green hydrogen production: electrode designs, cell configurations, and system integrations / Wu L., Xu Y., Wang Q., Zou X., Pan Z., Leung M.K.H., An L. // *Energy Environ. Sci.* – 2025. – Vol.18. – P.4596-4624.
29. Prevention of cathodic precipitation in seawater electrolysis: from mechanistic insights to advanced mitigation strategies / Meskher H., Hu Q., Liao X., Woldu A.R., Lu F., Hu L. // *Adv. Funct. Mater.* – 2026. – Art. No. e75602.
30. Electrocatalytic hydrogen generation from seawater: advances, opportunities, challenges and future roadmap / Chetry R., Gavali D.S., Ahmadipourde M., Pal U. // *J. Mater. Chem. A.* – 2026. – Vol.14. – P.19172-19205.
31. Abbott A.P. Deep eutectic solvents and their application in electrochemistry // *Curr. Opin. Green Sustainable Chem.* – 2022. – Vol.36. – Art. No. 100649.
32. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications / Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S. // *Chem Rev.* – 2014. – Vol.114. – P.11060-11082.

33. Deep eutectic solvents: a review of fundamentals and applications / Hansen B.B., Spittle S., Chen B., Poe D., Zhang Y., Klein J.M., et al. // *Chem Rev.* – 2021. – Vol.121. – P.1232-1285.
34. Natural deep eutectic solvents – solvents for the 21st century / Paiva A., Craveiro R., Aroso I., Martins M., Reis R.L., Duarte A.R.C. // *ACS Sustainable Chem. Eng.* – 2014. – Vol.2. – P.1063-1071.
35. Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications / Zhang Q., De Oliveira Vigier K., Royer S., Jerome F. // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – Vol.41. – P.7108-7146.
36. Kityk A., Pavlik V., Hnatko M. Exploring deep eutectic solvents for the electrochemical and chemical synthesis of photo- and electrocatalysts for hydrogen evolution // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2023. – Vol.48. – P.39823-39853.
37. Al-Farsi R., Hayyan M. Deep eutectic solvents: green multi-task agents for sustainable super green hydrogen technologies // *J. Energy Chem.* – 2024. – Vol.92. – P.357-382.
38. Kityk A., Pavlik V., Hnatko M. Breaking barriers in electrodeposition: novel eco-friendly approach based on utilization of deep eutectic solvents // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2024. – Vol.334. – Art. No.103310.
39. Deep eutectic solvent-mediated electrocatalysts for water splitting / Zhang C., Fu Y., Gao W., Bai T., Cao T., Jin J., et al. // *Molecules.* – 2022. – Vol.27. – Art. No. 8098.
40. 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., et al. // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2018. – Vol.43. – P.15673-15686.
41. Kopczynski K., Lota G. Electrocatalytic properties of a cerium/nickel coating deposited using a deep eutectic solvent // *Electrochem. Commun.* – 2019. – Vol.107. – Art. No. 106538.
42. 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.
43. Ionic liquid/deep eutectic solvent-mediated Ni-based catalysts and their application in water splitting electrocatalysis / Zhang C., Bai T., Sun Y., Xin B., Zhang S. // *Catalysts.* – 2022. – Vol.12. – Art. No. 928.
44. $\text{Fe}_x\text{Ni}_{(1-x)}$ coatings electrodeposited from choline chloride-urea mixture: magnetic and electrocatalytic properties for water electrolysis / Oliveira F.G.S., Santos L.P.M., da Silva R.B., Correa M.A., Bohn F., Correia A.N., et al. // *Mater. Chem. Phys.* – 2022. – Vol.279. – Art. No. 125738.
45. 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.
46. Viyanni P.M., Jebakumar Immanuel Edison T.N., Sethuraman M.G. Electrosynthesis of deep eutectic solvent assisted NiFe nanoparticles on stainless steel mesh for electrocatalytic water splitting reactions // *Mater. Today Sustainability.* – 2023. – Vol.24. – Art. No. 100565.
47. Electrodeposited Ni–Mo coatings as electrocatalytic materials for green hydrogen production / Protsenko V.S., Bobrova L.S., Butyrina T.E., Baskevich A.S., Korniy S.A., Danilov F.I. // *Heliyon.* – 2023. – Vol.9. – Art. No. e15230.
48. The use of DES green solvents to produce electrocatalytically active Ni–Mo alloys. The insight into the role of surface chemistry and mechanism of HER / Niciejewska A., Dercz G., Matula I., Zak A., Tylus W., Laszczynska A., et al. // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2024. – Vol.96. – P.21-34.
49. Electrodeposition of coatings from urea–choline chloride-based plating baths containing Ni(II) and Ce(III) chloride salts and electrocatalytic activity of electrodeposits towards the hydrogen evolution reaction / Protsenko V.S., Pavlenko L.M., Bobrova L.S., Korniy S.A., Danilov F.I. // *J. Solid State Electrochem.* – 2024. – Vol.28. – P.1641-1655.
50. Deep eutectic electrodeposition for energy storage and conversion systems. A comprehensive review / Fouji M., Khalili M.R., Torghabeh M.A., Darband G.B. // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2024. – Vol.69. – P.1511-1538.
51. Micromodification of nickel-based coatings electrodeposited from a deep eutectic solvent with lanthanum as a way to improve electrocatalytic performance and corrosion resistance / Protsenko V.S., Sukhatskyi O.D., Butyrina T.E., Frolova L.A., Korniy S.A. // *Mater. Lett.* – 2024. – Vol.370. – Art. No. 136892.
52. Nickel-containing electrocatalysts for green hydrogen production: electrodeposition from deep eutectic solvent-based solutions and electrocatalytic activity for hydrogen evolution, oxygen evolution and urea oxidation reactions / Protsenko V.S., Shaiderov D.A., Sukhatskyi O.D., Butyrina T.E., Korniy S.A. // *J. Appl. Electrochem.* – 2025. – Vol.55. – P.2129-2148.
53. NiMo electrocatalysts from a deep eutectic solvent for the hydrogen evolution reaction / Sousa N.G., Bezerra L.L., Gomes K.L., Feitosa F.X., de Sant'Ana H.B., Mascaro L.H., et al. // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2025. – Vol.142. – P.130-138.
54. Murali Krishna G., Jeyabharathi C., Jayakumar M. Electrochemical deposition of nickel-samarium coatings from deep eutectic solvent for hydrogen evolution reaction // *Ionics.* – 2025. – Vol.31. – P.5951-5963.
55. Electrodeposition of Ni-Fe coatings from a deep eutectic solvent and their electrocatalytic performance toward the hydrogen evolution reaction / Pereira J.C.C., Cleanio L.L., Protsenko V.S., Britto P.H.F., Holanda S.G., Porto J.A.S., et al. // *Thin Solid Films.* – 2026. – Vol.845. – Art. No. 140965.
56. Solubility of metal oxides in deep eutectic solvents based on choline chloride / Abbott A.P., Capper G., Davies D.L., McKenzie K.J., Obi S.U. // *J. Chem. Eng. Data.* – 2006. – Vol.51. – P.1280-1282.
57. Wang H., Kang X., Han B. Electrocatalysis in deep eutectic solvents: from fundamental properties to applications // *Chem. Sci.* – 2024. – Vol.15. – P.9949-9976.

58. Deep eutectic solvents for the production and application of new materials / Tome L.I.N., Baiao V., da Silva W., Brett C.M.A. // *Appl. Mater. Today*. – 2018. – Vol.10. – P.30-50.
59. Chiorcea-Paquim A.M., Brett C.M.A. Electrodeposition in deep eutectic solvents: Perspectives towards advanced corrosion protection // *Appl. Mater. Today*. – 2025. – Vol.44. – Art. No. 102746.
60. Abbott A.P., Edler K.J., Page A.J. Deep eutectic solvents – the vital link between ionic liquids and ionic solutions // *J. Chem. Phys.* – 2021. – Vol.155. – Art. No. 150401.
61. The role of deep eutectic solvents in catalysis. A vision on their contribution to homogeneous, heterogeneous and electrocatalytic processes / Alvarez M.S., Longo M.A., Rodriguez A., Deive F.J. // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2024. – Vol.132. – P.36-49.
62. Panda P., Mishra S. Deep eutectic solvents: physicochemical properties and their use for recovery of metal values from waste products // *J. Mol. Liq.* – 2023. – Vol.390. – Art. No. 123070.
63. Deep eutectic solvents as an emerging green platform for the synthesis of functional materials / Ma Y., Yang Y., Li T., Hussain S., Zhu M. // *Green Chem.* – 2024. – Vol.26. – P.3627-3669.
64. Deep eutectic solvent-induced in situ etching and phosphorization to form nickel phosphides for electrooxidation of 5-hydroxymethylfurfural / Xu D., Yang Y., Zhang B., Yang Z., Liu S., Mu T. // *ChemSusChem*. – 2022. – Vol.15. – Art. No. e202200822.
65. Design strategy and application of deep eutectic solvents for green synthesis of nanomaterials / Nam N.N., Do H.D.K., Trinh K.T.L., Lee N.Y. // *Nanomaterials*. – 2023. – Vol.13. – Art. No. 1164.
66. Abbott A.P., Ryder K.S., König U. Electrofinishing of metals using eutectic based ionic liquids // *Trans. Inst. Met. Finish.* – 2008. – Vol.86. – P.196-204.
67. Costa J.G.d.R.d., Costa J.M., Almeida Neto A.F.d. Progress on electrodeposition of metals and alloys using ionic liquids as electrolytes // *Metals*. – 2022. – Vol.12. – Art. No. 2095.
68. Zhang C., Wang J. Innovative synthesis of cobalt-based catalysts using ionic liquids and deep eutectic solvents: a minireview on electrocatalytic water splitting // *Open Chem.* – 2025. – Vol.23. – Art. No. 20250196.
69. Wang J., Zhang C. Cobalt-based catalysts for electrochemical water splitting: harnessing the power of ionic liquids and deep eutectic solvents // *ChemistryOpen*. – 2026. – Vol.15. – Art. No. e202500423.
70. CoNi₂S₄ nanosheets on carbon cloth using a deep eutectic solvent strategy as bifunctional catalysts for water/simulated seawater electrolysis / Su X., Shao X., Wang Y., Fan W., Song C., Wang D. // *ACS Appl. Nano Mater.* – 2023. – Vol.6. – P.23029-23036.
71. Deep eutectic solvent-assisted preparation of CdZnS–graphene oxide core–shell composite with molecular level coupling interface for photocatalytic natural seawater splitting / Lv S., Zhang D., Li D., Xing M., Mou H., Song C., Wang D. // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2025. – Vol.115. – P.281-288.
72. 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., et al. // *Chem. Pap.* – 2018. – Vol.72. – P.1889-1903.
73. Energy-saving cathodic H₂ production enabled by non-oxygen evolution anodic reactions: a critical review on fundamental principles and applications / Zhou W., Chen S., Meng X., Li J., Gao J. // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2023. – Vol.48. – P.15748-15770.
74. Boggs B.K., King R.L., Botte G.G. Urea electrolysis: direct hydrogen production from urine // *Chem. Commun.* – 2009. – Vol.32. – P.4859-4861.
75. Sun X., Ding R. Recent progress with electrocatalysts for urea electrolysis in alkaline media for energy-saving hydrogen production // *Catal. Sci. Technol.* – 2020. – Vol.10. – P.1567-1581.
76. Summary and application of Ni-based catalysts for electrocatalytic urea oxidation / Yang K., Hao L., Hou Y., Zhang J., Yang J.H. // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2024. – Vol.51. – P.966-981.
77. Recent progress in non-noble metal-based electrocatalysts for urea-assisted electrochemical hydrogen production / Paygozar S., Aghdam A.S.R., Hassanizadeh E., Andaveh R., Darband G.B. // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2023. – Vol.48. – P.7219-7259.
78. Recent development of nickel-based electrocatalysts for urea electrolysis in alkaline solution / Anuratha K.S., Rinawati M., Wu T.H., Yeh M.H., Lin J.Y. // *Nanomaterials*. – 2022. – Vol.12. – Art. No. 2970.
79. Progress on electrochemical and photoelectrochemical urea and ammonia conversion from urine for sustainable wastewater treatment / Akkari S., Sanchez-Sanchez C.M., Hopsort G., Serrano K.G., Loubiere K., Tzedakis T., et al. // *Appl. Catal. B Environ. Energy*. – 2025. – Vol.362. – Art. No. 124718.
80. Protsenko V.S. Thermodynamic aspects of urea oxidation reaction in the context of hydrogen production by electrolysis // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2023. – Vol.48. – P.24207-24211.
81. Thermodynamics of electrochemical urea oxidation reaction coupled with cathodic hydrogen evolution reaction in an alkaline solution: effect of carbonate formation / Protsenko V.S., Bobrova L.S., Butyrina T.E., Sukhatskyi O.D. // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2024. – Vol.59. – P.354-358.
82. Protsenko V. Towards sustainable urea electro-oxidation: a thermodynamic and green chemistry evaluation of alternative pathways // *R. Soc. Open Sci.* – 2025. – Vol.12. – Art. No.250156.

83. *Urea electrooxidation in alkaline environment: fundamentals and applications* / Wang H., Zheng X., Fang L., Lu S. // *ChemElectroChem*. – 2023. – Vol.10. – Art. No. e202300138.

84. *Potential-controlled pathway bifurcation governs product selectivity in nickel-catalyzed urea oxidation* / Kwon S., Kwon D., Lin T.J., Lee E., Lee H., Kong T.H., et al. // *Appl. Catal. B Environ. Energy*. – 2026. – Vol.397. – Art. No. 126982.

Надійшла до редакції 26.03.2026

Надійшла після виправлення 10.06.2026

Прийнята до публікації 15.06.2026

Опублікована 10.08.2026

THE USE OF DEEP EUTECTIC SOLVENTS IN THE FABRICATION OF ELECTROCATALYSTS FOR GREEN HYDROGEN PRODUCTION VIA SEAWATER ELECTROLYSIS: A MINI-REVIEW

V.S. Protsenko *, O.O. Levanyuk, D.A. Shaiderov
Ukrainian State University of Science and Technologies,
Dnipro, Ukraine

* e-mail: Vprotsenko7@gmail.com

The growing demand for green hydrogen as an environmentally friendly energy carrier stimulates the search for new approaches to improving the efficiency of water electrolysis and expanding the resource base for its production. Seawater electrolysis is of particular interest because it can reduce the dependence of hydrogen energy technologies on limited freshwater resources. However, the practical implementation of this approach is complicated by the presence of chloride ions, the occurrence of competing anodic reactions, corrosion of electrode materials, and the formation of sparingly soluble deposits on electrode surfaces. This mini-review analyzes the current state of research on the use of deep eutectic solvents (DESs) for the synthesis of electrocatalysts intended for seawater electrolysis processes. The classification of DESs, their main physicochemical properties, and specific features in the electrochemical synthesis of functional materials are considered. The results of studies devoted to the DES-assisted synthesis of electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction and oxygen evolution reaction are summarized, and examples of their application under seawater electrolysis conditions are analyzed. It is shown that the use of DESs offers broad opportunities for the development of highly efficient, selective, and corrosion-resistant electrode materials. Prospective directions for future research are discussed, including the development of new DES compositions, the design of multicomponent catalysts, the scale-up of electrodeposition technologies, and the integration of seawater electrolysis with alternative anodic processes to reduce the energy consumption of green hydrogen production.

Keywords: deep eutectic solvents; green hydrogen; seawater electrolysis; electrocatalysis; electrodeposition.

REFERENCES

1. Dawood F, Anda M, Shafiullah GM. Hydrogen production for energy: an overview. *Int J Hydrogen Energy*. 2020; 45: 3847-3869. doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.12.059.
2. Squadrito G, Maggio G, Nicita A. The green hydrogen revolution. *Renewable Energy*. 2023; 216: 119041. doi: 10.1016/j.renene.2023.119041.
3. Jeje SO, Marazani T, Obiko JO, Shongwe MB. Advancing the hydrogen production economy: a comprehensive review of technologies, sustainability, and future prospects. *Int J Hydrogen Energy*. 2024; 78: 642-661. doi: 10.1016/j.ijhydene.2024.06.344.
4. Ansari SA, Alam MW, Dhanda N, Abbasi MS, Ahmed ME, Bader Alrashidi A, et al. Sustainable hydrogen production, a review of methods, types, applications, challenges, and future perspectives. *Global Challenges*. 2025; 9: 2500086. doi: 10.1002/gch2.202500086.
5. Vidas L, Castro R. Recent developments on hydrogen production technologies: state-of-the-art review with focus on green-electrolysis. *Appl Sci*. 2021; 11: 11363. doi: 10.3390/app112311363.
6. Shiva Kumar S, Lim H. An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production. *Energy Rep*. 2022; 8: 13793-13813. doi: 10.1016/j.egyr.2022.10.127.
7. Ajanovic A, Sayer M, Haas R. The economics and the environmental benignity of different colors of hydrogen. *Int J Hydrogen Energy*. 2022; 47: 24136. doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.02.094.
8. Shih AJ, Monteiro MCO, Dattila F, Pavesi D, Philips M, da Silva AHM, et al. Water electrolysis. *Nat Rev Methods Primers*. 2022; 2: 84. doi: 10.1038/s43586-022-00164-0.
9. Qadeer MA, Zhang X, Farid MA, Tanveer M, Yan Y, Du S, et al. A review on fundamentals for designing hydrogen evolution electrocatalyst. *J Power Sources*. 2024; 613: 234856. doi: 10.1016/j.jpowsour.2024.234856.
10. Li J, Ma Y, Mu X, Wang X, Li Y, Ma H, et al. Recent advances and perspectives on coupled water electrolysis for energy-saving hydrogen production. *Adv Sci*. 2025; 12: 2411964. doi: 10.1002/advs.202411964.
11. Raveendran A, Chandran M, Dhanusuraman R. A comprehensive review on the electrochemical parameters and recent material development of electrochemical water splitting electrocatalysts. *RSC Adv*. 2023; 13: 3843-3876. doi: 10.1039/D2RA07642J.
12. El-Shafie M. Hydrogen production by water electrolysis technologies: a review. *Res Eng*. 2023; 20: 101426. doi: 10.1016/j.rineng.2023.101426.
13. 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.
14. Wang S, Lu A, Zhong CJ. Hydrogen production from water electrolysis: role of catalysts. *Nano Convergence*. 2021; 8: 4. doi: 10.1186/s40580-021-00254-x.
15. Kumar P, Date A, Mahmood N, Das RK, Shabani B. Freshwater supply for hydrogen production: an underestimated challenge. *Int J Hydrogen Energy*. 2024; 78: 202-217. doi: 10.1016/j.ijhydene.2024.06.257.

16. Mika L, Sztékler K, Bujok T, Boruta P, Radomska E. Seawater treatment technologies for hydrogen production by electrolysis – a review. *Energies*. 2024; 17: 6255. doi: 10.3390/en17246255.
17. Abdullah N, Zaed MA, Han TK, Saidur R. Seawater as a sustainable feedstock for hydrogen production: problems, solutions, and potential insights. *Renew Sustain Energy Rev*. 2026; 229: 116619. doi: 10.1016/j.rser.2025.116619.
18. Ramakrishnan S, Delpisheh M, Convery C, Niblett D, Vinothkannan M, Mamlouk M. Offshore green hydrogen production from wind energy: critical review and perspective. *Renew Sustain Energy Rev*. 2024; 195: 114320. doi: 10.1016/j.rser.2024.114320
19. Alkoshab MQ, Shaikh N, Qamar M, Toor IU. Innovations in seawater electrolysis: from fundamental challenges to practical applications. *Int J Hydrogen Energy*. 2025; 122: 289–331. doi: 10.1016/j.ijhydene.2025.03.272.
20. Shetty B, Puranam-Rajashekar S, Aralikatti GH, Nagaraj P, Kumar LH, Tengli PN, et al. Seawater electrolysis: a critical review on fundamentals, recent progress, and future perspectives on sustainable hydrogen generation. *Next Energy*. 2025; 9: 100407. doi: 10.1016/j.nxener.2025.100407.
21. Zhang W, Wei Y, Li J, Xiao H. Harvesting energy from marine: seawater electrolysis for hydrogen production. *Fuel*. 2024; 377: 132782. doi: 10.1016/j.fuel.2024.132782.
22. Mishra A, Park H, El-Mellouhi F, Han DS. Seawater electrolysis for hydrogen production: technological advancements and future perspectives. *Fuel*. 2024; 361: 130636. doi: 10.1016/j.fuel.2023.130636.
23. Li S, Wang K, Wang G, Liu L, Liang D, Xie Y, et al. Chlorine evolution suppression in seawater electrolysis: from mechanistic insights and catalyst design to device-level innovations. *ChemSusChem*. 2026; 19: e202502005. doi: 10.1002/cssc.202502005.
24. Mohammed-Ibrahim J, Moussab H. Recent advances on hydrogen production through seawater electrolysis. *Mater Sci Energy Technol*. 2020; 3: 780–807. doi: 10.1016/j.mset.2020.09.005.
25. Kim J, Seo JH, Lee JK, Oh MH, Jang HW. Challenges and strategies in catalysts design towards efficient and durable alkaline seawater electrolysis for green hydrogen production. *Energy Mater*. 2025; 5: 500076. doi: 10.20517/energymater.2024.220.
26. Zhang Y, Zhang Y, Li Z, Yu E, Ye H, Li Z, et al. A review of hydrogen production via seawater electrolysis: current status and challenges. *Catalysts*. 2024; 14: 691. doi: 10.3390/catal14100691.
27. Cui C, Zhang H, Wang D, Song J, Yang Y. Multifunctional design of catalysts for seawater electrolysis for hydrogen production. *Materials*. 2024; 17: 4057. doi: 10.3390/ma17164057.
28. Wu L, Xu Y, Wang Q, Zou X, Pan Z, Leung MKH, An L. Direct seawater electrolysis for green hydrogen production: electrode designs, cell configurations, and system integrations. *Energy Environ Sci*. 2025; 18: 4596–4624. doi: 10.1039/d5ee01093d.
29. Meskher H, Hu Q, Liao X, Woldu AR, Lu F, Hu L. Prevention of cathodic precipitation in seawater electrolysis: from mechanistic insights to advanced mitigation strategies. *Adv Funct Mater*. 2026; e75602. doi: 10.1002/adfm.75602.
30. Chetry R, Gavali DS, Ahmadipourde M, Pal U. Electrocatalytic hydrogen generation from seawater: advances, opportunities, challenges and future roadmap. *J Mater Chem A*. 2026; 14: 19172–19205. doi: 10.1039/D5TA08878J.
31. Abbott AP. Deep eutectic solvents and their application in electrochemistry. *Curr Opin Green Sustainable Chem*. 2022; 36: 100649. doi: 10.1016/j.cogsc.2022.100649.
32. Smith EL, Abbott AP, Ryder KS. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications. *Chem Rev*. 2014; 114: 11060–11082. doi: 10.1021/cr300162p.
33. 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.
34. Paiva A, Craveiro R, Aroso I, Martins M, Reis RL, Duarte ARC. Natural deep eutectic solvents – solvents for the 21st century. *ACS Sustainable Chem Eng*. 2014; 2: 1063–1071. doi: 10.1021/sc500096j.
35. Zhang Q, De Oliveira Vigier K, Royer S, Jerome F. Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications. *Chem Soc Rev*. 2012; 41: 7108–7146. doi: 10.1039/c2cs35178a.
36. Kityk A, Pavlik V, Hnatko M. Exploring deep eutectic solvents for the electrochemical and chemical synthesis of photo- and electrocatalysts for hydrogen evolution. *Int J Hydrogen Energy*. 2023; 48: 39823–39853. doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.07.158.
37. Al-Farsi R, Hayyan M. Deep eutectic solvents: green multi-task agents for sustainable super green hydrogen technologies. *J Energy Chem*. 2024; 92: 357–382. doi: 10.1016/j.jechem.2023.12.021.
38. Kityk A, Pavlik V, Hnatko M. Breaking barriers in electrodeposition: novel eco-friendly approach based on utilization of deep eutectic solvents. *Adv Colloid Interface Sci*. 2024; 334: 103310. doi: 10.1016/j.cis.2024.103310.
39. 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.
40. 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.
41. Kopczynski K, Lota G. Electrocatalytic properties of a cerium/nickel coating deposited using a deep eutectic solvent. *Electrochem Commun*. 2019; 107: 106538. doi: 10.1016/j.elecom.2019.106538.
42. 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.

43. Zhang C, Bai T, Sun Y, Xin B, Zhang S. Ionic liquid/deep eutectic solvent-mediated Ni-based catalysts and their application in water splitting electrocatalysis. *Catalysts*. 2022; 12: 928. doi: 10.3390/catal12080928.
44. Oliveira FGS, Santos LPM, da Silva RB, Correa MA, Bohn F, Correia AN, et al. $\text{Fe}_x\text{Ni}_{(1-x)}$ coatings electrodeposited from choline chloride-urea mixture: magnetic and electrocatalytic properties for water electrolysis. *Mater Chem Phys*. 2022; 279: 125738. doi: 10.1016/j.matchemphys.2022.125738.
45. 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.
46. Viyanni PM, Jebakumar Immanuel Edison TN, Sethuraman MG. Electrosynthesis of deep eutectic solvent assisted NiFe nanoparticles on stainless steel mesh for electrocatalytic water splitting reactions. *Mater Today Sustainability*. 2023; 24: 100565. doi: 10.1016/j.mtsust.2023.100565.
47. Protsenko VS, Bobrova LS, Butyrina TE, Baskevich AS, Korniy SA, Danilov FI. Electrodeposited Ni-Mo coatings as electrocatalytic materials for green hydrogen production. *Heliyon*. 2023; 9: e15230. doi: 10.1016/j.heliyon.2023.e15230.
48. Niciejewska A, Dercz G, Matula I, Zak A, Tylus W, Laszczynska A, et al. The use of DES green solvents to produce electrocatalytically active Ni-Mo alloys. The insight into the role of surface chemistry and mechanism of HER. *Int J Hydrogen Energy*. 2024; 96: 21-34. doi: 10.1016/j.ijhydene.2024.11.243.
49. Protsenko VS, Pavlenko LM, Bobrova LS, Korniy SA, Danilov FI. Electrodeposition of coatings from urea-choline chloride-based plating baths containing Ni(II) and Ce(III) chloride salts and electrocatalytic activity of electrodeposits towards the hydrogen evolution reaction. *J Solid State Electrochem*. 2024; 28: 1641-1655. doi: 10.1007/s10008-023-05499-6.
50. Fouji M, Khalili MR, Torghabeh MA, Darband GB. Deep eutectic electrodeposition for energy storage and conversion systems. A comprehensive review. *Int J Hydrogen Energy*. 2024; 69: 1511-1538. doi: 10.1016/j.ijhydene.2024.05.065.
51. Protsenko VS, Sukhatskyi OD, Butyrina TE, Frolova LA, Korniy SA. Micromodification of nickel-based coatings electrodeposited from a deep eutectic solvent with lanthanum as a way to improve electrocatalytic performance and corrosion resistance. *Mater Lett*. 2024; 370: 136892. doi: 10.1016/j.matlet.2024.136892.
52. Protsenko VS, Shaiderov DA, Sukhatskyi OD, Butyrina TE, Korniy SA. Nickel-containing electrocatalysts for green hydrogen production: electrodeposition from deep eutectic solvent-based solutions and electrocatalytic activity for hydrogen evolution, oxygen evolution and urea oxidation reactions. *J Appl Electrochem*. 2025; 55: 2129-2148. doi: 10.1007/s10800-025-02288-z.
53. Sousa NG, Bezerra LL, Gomes KL, Feitosa FX, de Sant'Ana HB, Mascaro LH, et al. NiMo electrocatalysts from a deep eutectic solvent for the hydrogen evolution reaction. *Int J Hydrogen Energy*. 2025; 142: 130-138. doi: 10.1016/j.ijhydene.2025.05.272.
54. Murali Krishna G, Jeyabharathi C, Jayakumar M. Electrochemical deposition of nickel-samarium coatings from deep eutectic solvent for hydrogen evolution reaction. *Ionics*. 2025; 31: 5951-5963. doi: 10.1007/s11581-025-06301-5.
55. Pereira JCC, Cleanio LL, Protsenko VS, Britto PHF, Holanda SG, Porto JAS, et al. Electrodeposition of Ni-Fe coatings from a deep eutectic solvent and their electrocatalytic performance toward the hydrogen evolution reaction. *Thin Solid Films*. 2026; 845: 140965. doi: 10.1016/j.tsf.2026.140965.
56. Abbott AP, Capper G, Davies DL, McKenzie KJ, Obi SU. Solubility of metal oxides in deep eutectic solvents based on choline chloride. *J Chem Eng Data*. 2006; 51: 1280-1282. doi: 10.1021/je060038c.
57. Wang H, Kang X, Han B. Electrocatalysis in deep eutectic solvents: from fundamental properties to applications. *Chem Sci*. 2024; 15: 9949-9976. doi: 10.1039/D4SC02318H.
58. Tome LIN, Baiao V, da Silva W, Brett CMA. Deep eutectic solvents for the production and application of new materials. *Appl Mater Today*. 2018; 10: 30-50. doi: 10.1016/j.apmt.2017.11.005.
59. Chiorcea-Paquim AM, Brett CMA. Electrodeposition in deep eutectic solvents: perspectives towards advanced corrosion protection. *Appl Mater Today*. 2025; 44: 102746. doi: 10.1016/j.apmt.2025.102746.
60. Abbott AP, Edler KJ, Page AJ. Deep eutectic solvents – the vital link between ionic liquids and ionic solutions. *J Chem Phys*. 2021; 155: 150401. doi: 10.1063/5.0072268.
61. Alvarez MS, Longo MA, Rodriguez A, Deive FJ. The role of deep eutectic solvents in catalysis. A vision on their contribution to homogeneous, heterogeneous and electrocatalytic processes. *J Ind Eng Chem*. 2024; 132: 36-49. doi: 10.1016/j.jiec.2023.11.030.
62. Panda P, Mishra S. Deep eutectic solvents: physico-chemical properties and their use for recovery of metal values from waste products. *J Mol Liq*. 2023; 390: 123070. doi: 10.1016/j.molliq.2023.123070.
63. Ma Y, Yang Y, Li T, Hussain S, Zhu M. Deep eutectic solvents as an emerging green platform for the synthesis of functional materials. *Green Chem*. 2024; 26: 3627-3669. doi: 10.1039/D3GC04289H.
64. Xu D, Yang Y, Zhang B, Yang Z, Liu S, Mu T. Deep eutectic solvent-induced in situ etching and phosphorization to form nickel phosphides for electrooxidation of 5-hydroxymethylfurfural. *ChemSusChem*. 2022; 15: e202200822. doi: 10.1002/cssc.202200822.
65. Nam NN, Do HDK, Trinh KTL, Lee NY. Design strategy and application of deep eutectic solvents for green synthesis of nanomaterials. *Nanomaterials*. 2023; 13: 1164. doi: 10.3390/nano13071164.
66. Abbott AP, Ryder KS, Konig U. Electrofinishing of metals using eutectic based ionic liquids. *Trans Inst Met Finish*. 2008; 86: 196-204. doi: 10.1179/174591908X327590.
67. Costa JGdRd, Costa JM, Almeida Neto AFd. Progress on electrodeposition of metals and alloys using ionic liquids as electrolytes. *Metals*. 2022; 12: 2095. doi: 10.3390/met12122095.

68. Zhang C, Wang J. Innovative synthesis of cobalt-based catalysts using ionic liquids and deep eutectic solvents: a minireview on electrocatalytic water splitting. *Open Chemistry*. 2025; 23: 20250196. doi: 10.1515/chem-2025-0196.
69. Wang J, Zhang C. Cobalt-based catalysts for electrochemical water splitting: harnessing the power of ionic liquids and deep eutectic solvents. *ChemistryOpen*. 2026; 15: e202500423. doi: 10.1002/open.202500423.
70. Su X, Shao X, Wang Y, Fan W, Song C, Wang D. CoNi₂S₄ nanosheets on carbon cloth using a deep eutectic solvent strategy as bifunctional catalysts for water/simulated seawater electrolysis. *ACS Appl Nano Mater*. 2023; 6: 23029-23036. doi: 10.1021/acsanm.3c04387.
71. Lv S, Zhang D, Li D, Xing M, Mou H, Song C, Wang D. Deep eutectic solvent-assisted preparation of CdZnS-graphene oxide core-shell composite with molecular level coupling interface for photocatalytic natural seawater splitting. *Int J Hydrogen Energy*. 2025; 115: 281-288. doi: 10.1016/j.ijhydene.2025.02.486.
72. 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.
73. Zhou W, Chen S, Meng X, Li J, Gao J. Energy-saving cathodic H₂ production enabled by non-oxygen evolution anodic reactions: a critical review on fundamental principles and applications. *Int J Hydrogen Energy*. 2023; 48: 15748-15770. doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.01.063.
74. Boggs BK, King RL, Botte GG. Urea electrolysis: direct hydrogen production from urine. *Chem Commun*. 2009; 32: 4859-4861. doi: 10.1039/B905974A.
75. Sun X, Ding R. Recent progress with electrocatalysts for urea electrolysis in alkaline media for energy-saving hydrogen production. *Catal Sci Technol*. 2020; 10: 1567-1581. doi: 10.1039/C9CY02618E.
76. Yang K, Hao L, Hou Y, Zhang J, Yang JH. Summary and application of Ni-based catalysts for electrocatalytic urea oxidation. *Int J Hydrogen Energy*. 2024; 51: 966-981. doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.10.279.
77. Paygozar S, Aghdam ASR, Hassanizadeh E, Andaveh R, Darband GB. Recent progress in non-noble metal-based electrocatalysts for urea-assisted electrochemical hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy*. 2023; 48: 7219-7259. doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.11.087.
78. Anuratha KS, Rinawati M, Wu TH, Yeh MH, Lin JY. Recent development of nickel-based electrocatalysts for urea electrolysis in alkaline solution. *Nanomaterials*. 2022; 12: 2970. doi: 10.3390/nano12172970.
79. Akkari S, Sanchez-Sanchez CM, Hopsort G, Serrano KG, Loubiere K, Tzedakis T, et al. Progress on electrochemical and photoelectrochemical urea and ammonia conversion from urine for sustainable wastewater treatment. *Appl Catal B Environ Energy*. 2025; 362: 124718. doi: 10.1016/j.apcatb.2024.124718.
80. Protsenko VS. Thermodynamic aspects of urea oxidation reaction in the context of hydrogen production by electrolysis. *Int J Hydrogen Energy*. 2023; 48: 24207-24211. doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.03.295.
81. Protsenko VS, Bobrova LS, Butyrina TE, Sukhatskyi OD. Thermodynamics of electrochemical urea oxidation reaction coupled with cathodic hydrogen evolution reaction in an alkaline solution: effect of carbonate formation. *Int J Hydrogen Energy*. 2024; 59: 354-358. doi: 10.1016/j.ijhydene.2024.02.006.
82. Protsenko V. Towards sustainable urea electro-oxidation: a thermodynamic and green chemistry evaluation of alternative pathways. *R Soc Open Sci*. 2025; 12: 250156. doi: 10.1098/rsos.250156.
83. Wang H, Zheng X, Fang L, Lu S. Urea electrooxidation in alkaline environment: fundamentals and applications. *ChemElectroChem*. 2023; 10: e202300138. doi: 10.1002/celec.202300138.
84. Kwon S, Kwon D, Lin TJ, Lee E, Lee H, Kong TH, et al. Potential-controlled pathway bifurcation governs product selectivity in nickel-catalyzed urea oxidation. *Appl Catal B Environ Energy*. 2026; 397: 126982. doi: 10.1016/j.apcatb.2026.126982.