

ВЛАСТИВОСТІ СУМІШІ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОЇ ЕВТЕКТИКИ НА ОСНОВІ ХОЛІНУ ХЛОРИДУ І ЕТИЛЕНГЛІКОЛЮ З НІКЕЛЕМ(II) ХЛОРИДОМ

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

У роботі досліджено вплив добавки $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ до низькотемпературного евтектичного розчинника (НЕР), що містить евтектичну суміш хлориду холіну і етиленгліколю (1:2) (так званий Ethaline), на деякі фізико-хімічні та електрохімічні властивості утворених систем. Виміряні густина, в'язкість, поверхневий натяг та питома електропровідність синтезованих рідких сумішей (іонних рідин) в інтервалі температур 25–80°C. Виконані розрахунки середнього радіуса вакансії (дірки) у іонній рідині. Показано, що введення хлориду нікелю до досліджуваного НЕР приводить до зниження величини середнього радіуса вакансії (дірки) у іонній рідині і, відповідно, до суттєвого зменшення в'язкості та підвищення електропровідності системи. Для рідкої суміші хлориду холіну+етиленгліколь+нікель хлорид гексагідрат (1:2:1) визначені енергії активації в'язкої течії та електропровідності. Отримані та проаналізовані циклічні вольт-амперні криві платинового електроду у системах хлорид холіну+етиленгліколь, хлорид холіну+етиленгліколь+вода та хлорид холіну+етиленгліколь+ $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Показано, що електрохімічні процеси катодного електроосадження й анодного розчинення нікелю відбуваються у межах «електрохімічного вікна» досліджуваного НЕР, тобто зі 100% виходом за струмом.

Ключові слова: іонні рідини, низькотемпературні евтектичні розчинники, нікель хлорид, холін хлорид, етиленгліколь, властивості.

Вступ

Низькотемпературні евтектичні розчинники (НЕР, deep eutectic solvents – DES) є особливим різновидом іонних рідин. НЕР містять великі за розміром, несиметричні за будовою іони з малою енергією взаємодії, і, отже, низькою температурою плавлення. Зазвичай ці суміші одержувані при змішуванні у евтектичному відношенні солі четвертинної амонієвої основи (найчастіше, це холін хлорид $[\text{ChCl}, \text{NOC}_2\text{H}_4\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-]$) і так званого донора водневого зв'язку (карбамід, етиленгліколь, гліцерин, карбонові кислоти тощо) [1]. Низькотемпературним евтектичним розчинникам притаманна ціла низка особливих і привабливих властивостей, таких як низька токсичність, можливість легкої біодеструкції, незаймистість, низький тиск насиченої пари. НЕР синтезують та використовують за температур, близьких до кімнатної, з вельми доступних і дешевих компонентів. Все це робить НЕР перспективною альтернативою як водним системам, так і системам на основі органічних розчинників [2,3]. Одним з найцікавіших напрямів застосування НЕР є розробка екологічно привабливих і високоєфективних електролітів для гальванохімії [3–5]. Раніше у роботах [6,7] була показана мож-

ливість осадження нікелевих гальваноосадів з НЕР на основі евтектичних сумішей хлориду холіну з етиленгліколем або карбамідом. Обговорено вплив умов електролізу, добавок комплексантів на морфологію, структуру та деякі експлуатаційні властивості покриттів, здійснено вольтамперометричне дослідження кінетики електрохімічних процесів у зазначених системах. Однак наразі залишається не з'ясованим широке коло питань, пов'язаних з необхідністю встановлення різноманітних фізико-хімічних властивостей електрохімічних систем на основі НЕР при електроосадженні нікелю (густина, в'язкість, електропровідність, ширина «електрохімічного» вікна тощо). Встановлення цих характеристик має не тільки очевидний академічний інтерес, але й сприятиме розробці наукових засад практичного використання НЕР у гальванохімії.

З огляду на вищезазначене, метою даної роботи було встановлення деяких фізико-хімічних та електрохімічних характеристик системи, що містить хлорид холіну, етиленгліколь та $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ у молярному співвідношенні 1:2:1, відповідно [6,7].

Методика експерименту

Етиленгліколь (EG) та нікелю хлорид гексагідрат використовували кваліфікації х.ч. без

Таблиця 1

Вплив температури на густина, поверхневий натяг, в'язкість та електропровідність рідкої суміші, що містить $\text{ChCl} + \text{EG} + \text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1:2:1)

Температура, °C	Густина, г/см ³	Поверхневий натяг, мДж/м ²	В'язкість, мПа·с	Питома електропровідність, Ом ⁻¹ ·м ⁻¹
25	1,368	78,64	115,40	0,228
30	1,364	77,93	96,78	0,277
40	1,358	76,34	57,23	0,358
50	1,354	74,70	40,44	0,538
60	1,349	72,89	19,98	0,774
70	1,344	71,69	14,50	1,210
80	1,339	70,15	11,57	1,613

додаткового очищення. Хлорид холіну (ChCl) перед використанням перекристалізували з ізопропанолу. НЕР готували відповідно до літературних рекомендацій [6], шляхом перемішування хлориду холіну й етиленгліколю при температурі приблизно 70°C протягом години до утворення прозорої незабарвленої рідини (для позначення цього НЕР у англійській науковій літературі широко використовується термін «Ethaline» [2,4–7]), потім при тій же температурі невеликими порціями при постійному перемішуванні додавали $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ до утворення гомогенної зеленої рідини.

Густина вимірювали за допомогою пікнометра об'ємом 5 мл, в'язкість – віскозиметром ВПЖ-1 (з діаметром капіляра 2,10 мм). Поверхневий натяг визначали методом максимального тиску у пухирці та методом Вільгельмі [8]. Електропровідність визначали за допомогою реохордного містка Кольрауша Р-38 (частота змінного струму 510 Гц, стала скляної посудини для вимірювання опору, визначена за 0,02 н. розчином KCl , дорівнювала 42,86 м⁻¹).

Вольтамперні залежності отримували, використовуючи потенціостат Potentiostat/Galvanostat Reference 3000 (Gamry) з умонтованим програмним забезпеченням. Оскільки іонні рідини відзначаються відносно невеликою електропровідністю (принаймні, у порівнянні з концентрованими водними розчинами електролітів), омична складова вимірювалася та компенсувалася автоматично за допомогою іR-компенсатора потенціостата. У скляній триелектродній комірці об'ємом 50 мл катодний та анодний простори були розподілені скляною пористою діафрагмою.

Як робочий електрод застосовували торцеву поверхню дискового платиного електрода (діаметр 6 мм), улютованого у скло. Допоміжний електрод являв собою нікелеву пластинку. При вимірюванні електродних потенціалів використовували електрод порівняння у вигляді срібного дроту, зануреного безпосередньо у досліджувану рідину. Слід зазначити, що срібний електрод у якості «псевдо-електрода порівнян-

ня» надзвичайно широко застосовують при електрохімічних вимірюваннях у іонних рідинах [9].

У всіх експериментах термостатування забезпечували за допомогою термостата Flüssigkeitsthermostate Baureihe U/UH8 ($\pm 0,01^\circ\text{C}$).

Результати та обговорення

У табл. 1, 2 зведені результати вимірювання фізико-хімічних властивостей досліджуваних іонних рідин у інтервалі температур 25–80°C. Отримані в даній роботі дані щодо властивостей суміші $\text{ChCl} + \text{EG} + \text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1:2:1) порівняні з результатами вимірювання властивостей Ethaline при 25°C. Зазначимо, що виміряні нами властивості Ethaline добре збігаються з літературними даними [2].

Таблиця 2

Фізико-хімічні властивості рідкої евтектичної суміші $\text{ChCl} + \text{EG}$ (1:2) при 25°C

Властивість	Величина
Густина, г/см ³	1,118
В'язкість, мПа·с	16,36
Поверхневий натяг, мДж/м ²	46,85
Питома електропровідність, Ом ⁻¹ ·м ⁻¹	0,771

Привертає до себе увагу вельми значна густина одержаних рідин, ця величина займає проміжне значення між густиною «чистого» Ethaline та твердого $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\rho = 1,92$ г/см³). Температурна залежність густини добре описується таким лінійним кореляційним рівнянням:

$$\rho = 1,379 - 5,068 \cdot 10^{-4} t, \quad (1)$$

де густина (ρ) виражена у г/см³; температура (t) виражена у градусах за шкалою Цельсія.

Експериментально отримана спадна залежність поверхневого натягу від температури підкорюється кореляційному рівнянню лінійного вигляду:

$$\sigma = 82,54 - 0,1562t, \quad (2)$$

де поверхневий натяг (σ) виражений у мДж/м²,

температура (t) виражена у градусах за шкалою Цельсія.

Суттєве зростання поверхневого натягу при додаванні хлориду нікелю до суміші Ethaline вказує на посилення міжмолекулярного зв'язку між частинками, що утворюють рідину.

Як відомо, для іонних рідин та низькотемпературних евтектичних розчинників перенесення електричного заряду відбувається за механізмом, аналогічним дірковим напівпровідникам, тобто тут є адекватною так звана діркова теорія (hole theory) перенесення заряду [2,10]. Відповідно до цієї теорії у розплавлених іонних середовищах існують певні пустоти (вакансії або дірки), які виникають через термічні флуктуації локальної густини. Іон може рухатися лише у тому випадку, коли поруч нього з'явиться дірка відповідного розміру. Показано [2], що середній розмір дірок (вакансій) у іонній рідині можна розрахувати за допомогою наступного рівняння:

$$4\pi\langle r^2 \rangle = 3,5 \frac{kT}{\sigma}, \quad (3)$$

де $\langle r^2 \rangle$ – квадрат середнього радіуса вакансії (дірки); k – стала Больцмана; T – абсолютна температура; σ – поверхневий натяг.

Виконані розрахунки середнього радіуса дірки (рис. 1) вказують на те, що при зростанні температури розмір дірки збільшується, що очевидно полегшує пересування мікрочастинок у іонній рідині і відповідним чином відбивається на зниженні в'язкості і зростанні питомої електропровідності (табл. 1).

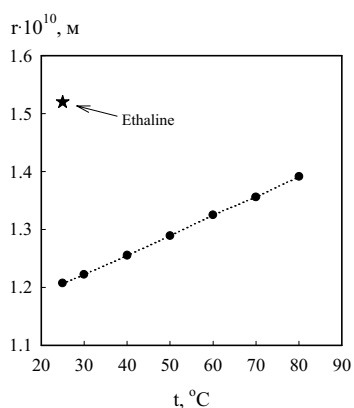


Рис. 1. Вплив температури на середній радіус дірки у рідкій суміші $\text{ChCl}+\text{EG}+\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1:2:1). Зіркою показано розрахований радіус дірки у рідкій суміші $\text{ChCl}+\text{EG}$ (1:2) (Ethaline) при 25°C

З рис. 1 також видно, що введення хлориду нікелю до досліджуваного НЕР приводить до суттєвого зниження величини середнього раді-

уса дірки. Це вказує на помітне посилення взаємодії між компонентами суміші. Насамперед, мова може йти про утворення у даній системі комплексів між іонами нікелю та хлорид іонами NiCl_3^- [6]. Крім того, не можна виключати утворення комплексних сполук іонів нікелю(II) та етиленгліколю [11]. Втім зазначається, що стандартні спектрометричні методики дослідження не дозволяють з'ясувати структуру утворених комплексів [6], напевне, унаслідок надзвичайно високої оптичної густини цих рідин.

Температурні залежності в'язкості та питомої електропровідності досліджуваної іонної рідини добре випрямляються у арреніусовських координатах (рис. 2). Відповідні рівняння у інтегральній формі мають вигляд:

$$\ln \eta = \ln \eta_0 + \frac{E_\eta}{RT}, \quad (4)$$

де η – динамічна в'язкість; η_0 – константа; E_η – енергія активації в'язкої течії.

$$\ln \chi = \ln \chi_0 - \frac{E_\chi}{RT}, \quad (5)$$

де χ – питома електропровідність; χ_0 – константа; E_χ – енергія активації електропровідності.

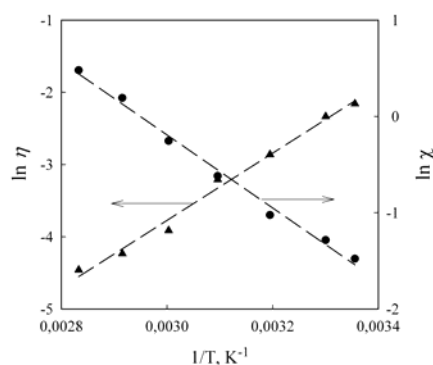


Рис. 2. Залежності в'язкості і питомої електропровідності рідкої системи $\text{ChCl}+\text{EG}+\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1:2:1) від температури у лінійних координатах рівняння Арреніуса

Визначені за нахилом отриманих прямих енергії активації в'язкої течії та електропровідності становлять $E_\eta=38,7$ кДж/моль та $E_\chi=31,5$ кДж/моль, відповідно.

Якщо порівняти знайдену величину середнього радіуса дірки ($\sim 1,2 \dots 1,4$ Å) із радіусом іона холіну 3,29 Å [12], то очевидно, що середній розмір вакансії набагато менший за розмір катіона. У «звичайних» розплавлених солях, як правило, спостерігається протилежне співвідношення [12]. Ця особливість, напевне, і пояснює ано-

мально високі величини енергії активації в'язкої течії (і, відповідно, електропровідності) для НЕР у порівнянні з розплавленими солями.

На рис. 3 надані циклічні вольтамперограми платинового електрода, отримані у «чисто-му» Ethaline, а також Ethaline з додаванням води і нікелю хлориду гексагідрату. Криві для Ethaline аналогічні, описаним раніше у літературі [13]. На катодній ділянці вольтамперограми експоненційне зростання струму починається при потенціалах близько $-0,8$ В, основним катодним процесом тут є електровиділення водню [14]. Суттєве зростання анодного струму спостерігається лише при потенціалах, більших, ніж $\sim 1,25$ В. На цій ділянці відбувається окислення органічних компонентів розчину з утворенням суміші ацетальдегіду, діоксолану та деяких його похідних [14]. Виникнення катодної хвилі на вольтамперограмі після реверсу потенціалу пов'язане з частковим відновленням продуктів, що утворилися на попередньому анодному скані. Таким чином, «ширина електрохімічного вікна» у Ethaline становить більше 2 В. Додавання води до НЕР призводить до деякого гальмування катодної реакції та суттєвого прискорення анодних електрохімічних реакцій. Обговорення причин цих явищ виходить за рамки даної роботи.

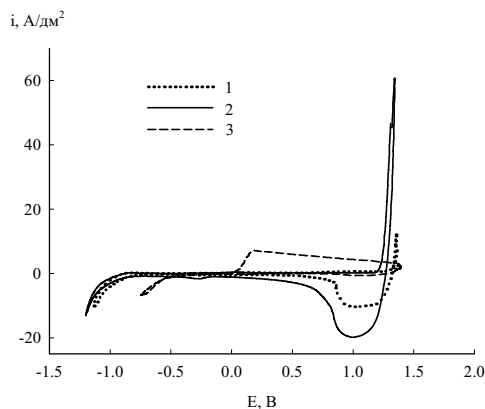


Рис. 3. Циклічні вольтамперограми платинового електрода у системах: (1) – $\text{ChCl}+\text{EG}$ (1:2) (Ethaline); (2) – $\text{ChCl}+\text{EG}+\text{H}_2\text{O}$ (1:2:6); (3) – $\text{ChCl}+\text{EG}+\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1:2:1), отримані при 25°C . Швидкість сканування потенціалу 50 мВ/с

У рідкій суміші Ethaline+ $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ початку електроосадження нікелю відповідає потенціал $\sim -0,5$ В. Анодне розчинення нікелю на анодному скані вольтамперограми починається при потенціалі ~ 0 В. Настільки значна різниця між потенціалами катодної і анодної ділянок вольт-амперної кривої свідчать про необоротний характер електрохімічного процесу осадження/розчинення нікелю. Згідно з даними поляризаційних вимірювань, як процес осадження

Ni, так і процес його анодного розчинення реалізуються у межах «електрохімічного вікна» досліджуваного НЕР, а, отже, повинні проходити практично зі 100% виходом за струмом, що підтверджується незалежними вимірюваннями.

Висновки

Таким чином, у роботі було експериментально визначено вплив добавки нікелю хлориду гексагідрату до низькотемпературного евтектичного розчинника Ethaline на деякі фізико-хімічні властивості утворюваних рідких сумішей (густина, в'язкість, поверхневий натяг, питома електропровідність) в інтервалі температур від 25 до 80°C . Отримані результати обґрунтовані з позицій діркової теорії перенесення заряду. Показано, що введення хлориду нікелю до НЕР приводить до суттєвого зниження величини середнього радіуса вакансії (дірки). Останнє, у свою чергу, має своїм закономірним наслідком зниження в'язкості та зростання електропровідності.

На підставі виконаних вольтамперометричних вимірювань встановлено, що ширина «електрохімічного вікна» у Ethaline на платиновому електроді становить близько 2 В. У системах, що становлять собою суміші Ethaline+ $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, необоротні процеси катодного осадження і анодного розчинення нікелю відбуваються за потенціалів, коли електрохімічні реакції не ускладнені протіканням електродних процесів за участю компонентів Ethaline, тобто зі 100% виходом за струмом.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures* / Abbott A.P., Capper G., Davies D.L., Rasheed R.K., Tambyrajah V. // *Chemical Communications*. – 2003. – № 1. – P.70-71.
2. *Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S. Deep eutectic solvents (DESS) and their applications* // *Chemical Reviews*. – 2014. – Vol.114. – P.11060-11082.
3. *The use of ionic liquids based on choline chloride for metal deposition: A green alternative?* / K. Haerens, E. Matthijs, A. Chmielarz, B. Van der Bruggen // *Journal of Environmental Management*. – 2009. – Vol.90. – P.3245-3252.
4. *Abbott A.P., Ryder K.S., Konig U. Electrofinishing of metals using eutectic based ionic liquids* // *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. – 2008. – Vol.86. – P.196-204.
5. *Ghosh S., Ryder K., Roy S. Electrochemical and transport properties of ethaline containing copper and tin chloride* // *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. – 2014. – Vol.92. – P.41-46.
6. *Electrodeposition of nickel using eutectic based ionic liquids* / A.P. Abbott, K. El Ttaib, K.S. Ryder, E.L. Smith // *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. – 2008. – Vol.86. – P.234-240.

7. *Microstructure*, nanoindentation, and electrochemical properties of the nanocrystalline nickel film electrodeposited from choline chloride-ethylene glycol / Gu C.D., You Y.H., Yu Y.L., Qu S.X., Tu J.P. // *Surface and Coatings Technology*. – 2011. – Vol.205. – P.4928-4933.

8. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1989. – 464 с.

9. Torriero A.A.J., Sunarso J., Howlett P.C. Critical evaluation of reference systems for voltammetric measurements in ionic liquids // *Electrochimica Acta*. – 2012. – Vol.82. – P.60-68.

10. *Molecular* motion and ion diffusion in choline chloride based deep eutectic solvents studied by ¹H pulsed field gradient NMR spectroscopy / D'Agostino C., Harris R.C., Abbott A.P., Gladden L.F., Mantle M.D. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2011. – Vol.13. – P.21383-21391.

11. Nylander L.R., Pavkovic S.F. Nickel halide complexes of ethylene glycol and oxygen-substituted glycols // *Inorganic Chemistry*. – 1970. – Vol.9. – P.1959-1960.

12. *Ionic* liquid analogues formed from hydrated metal salts / A.P. Abbott, G. Capper, D.L. Davies, R.K. Rasheed // *Chemistry – A European Journal*. – 2004. – Vol.10. – P.3769-3774.

13. Mares Badea M.L., Cojocaru A., Anicai L. Electrode processes in ionic liquid solvents as mixtures of choline chloride with urea, ethylene glycol or malonic acid // *UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science*. – 2014. – Vol.76. – № 3. – P.21-32.

14. *Electrochemical* decomposition of choline chloride based ionic liquid analogues / K. Haerens, E. Mattheijs, K. Binnemans, B. Van der Bruggen // *Green Chemistry*. – 2009. – Vol.11. – P.1357-1365.

Надійшла до редакції 7.09.2015

PROPERTIES OF THE MIXTURE OF DEEP EUTECTIC SOLVENT ON THE BASIS OF CHOLINE CHLORIDE AND ETHYLENE GLYCOL WITH NICKEL (II) CHLORIDE

A.A. Kityk, D.A. Shaiderov, V.S. Protsenko, F.I. Danilov

Ukrainian State University of Chemical Technology,
Dnepropetrovsk, Ukraine

The influence of NiCl₂·6H₂O additive to a deep eutectic solvent (DES) containing eutectic mixture of choline chloride and ethylene glycol (1:2) (i.e. a so-called Ethaline) on some physicochemical and electrochemical properties of obtained systems is examined in the present work. The density, viscosity, surface tension and electrical conductivity of the synthesized liquid mixtures (i.e. ionic liquids) are measured in the temperature range of 25 to 80°C. The calculation of the average radius of empty vacancies, or holes, in ionic liquids is performed. The introduction of nickel chloride into DES under consideration leads to a decrease in the value of the average radius of holes in the ionic liquid; as a result, the viscosity substantially decreases and the conductivity increases. The activation energies of viscous flow and conductivity are determined for the liquid mixture «choline chloride+ethylene glycol+nickel chloride hexahydrate» (1:2:1). Cyclic voltammograms of a platinum electrode are obtained and analyzed for the systems «choline chloride+ethylene glycol», «choline chloride+ethylene glycol+water» and «choline chloride+ethylene glycol+NiCl₂·6H₂O». The electrochemical processes of cathodic electrodeposition and anodic dissolution of nickel are shown to proceed within the electrochemical window of the DES

under consideration, i.e. they occur with a current efficiency of 100%.

Keywords: ionic liquids; deep eutectic solvents; nickel chloride; choline chloride; ethylene glycol; properties.

REFERENCES

1. Abbott A.P., Capper G., Davies D.L., Rasheed R.K., Tambyrajah V. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. *Chemical Communications*, 2003, no. 1, pp. 70-71.

2. Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications. *Chemical Reviews*, 2014, vol. 114, pp. 11060-11082.

3. Haerens K., Mattheijs E., Chmielarz A., Van der Bruggen B. The use of ionic liquids based on choline chloride for metal deposition: A green alternative? *Journal of Environmental Management*, 2009, vol. 90, pp. 3245-3252.

4. Abbott A.P., Ryder K.S., Konig U. Electrofinishing of metals using eutectic based ionic liquids. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 2008, vol. 86, pp. 196-204.

5. Ghosh S., Ryder K., Roy S. Electrochemical and transport properties of ethaline containing copper and tin chloride. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 2014, vol. 92, pp. 41-46.

6. Abbott A.P., El Ttaib K., Ryder K.S., Smith E.L. Electrodeposition of nickel using eutectic based ionic liquids. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 2008, vol. 86, pp. 234-240.

7. Gu C.D., You Y.H., Yu Y.L., Qu S.X., Tu J.P. Microstructure, nanoindentation, and electrochemical properties of the nanocrystalline nickel film electrodeposited from choline chloride-ethylene glycol. *Surface and Coatings Technology*, 2011, vol. 205, pp. 4928-4933.

8. Frolov Yu.G., *Kurs kolloidnoi khimii. Poverkhnostnye yavleniya i dispersnye sistemy* [Course of colloid chemistry. Surface phenomena and dispersed systems]. Khimiya, Moscow, 1989. 464 p. (in Russian).

9. Torriero A.A.J., Sunarso J., Howlett P.C. Critical evaluation of reference systems for voltammetric measurements in ionic liquids. *Electrochimica Acta*, 2012, vol. 82, pp. 60-68.

10. D'Agostino C., Harris R.C., Abbott A.P., Gladden L.F., Mantle M.D. Molecular motion and ion diffusion in choline chloride based deep eutectic solvents studied by ¹H pulsed field gradient NMR spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, vol. 13, pp. 21383-21391.

11. Nylander L.R., Pavkovic S.F. Nickel halide complexes of ethylene glycol and oxygen-substituted glycols. *Inorganic Chemistry*, 1970, vol. 9, pp. 1959-1960.

12. Abbott A.P., Capper G., Davies D.L., Rasheed R.K. Ionic liquid analogues formed from hydrated metal salts. *Chemistry – A European Journal*, 2004, vol. 10, pp. 3769-3774.

13. Mares Badea M.L., Cojocaru A., Anicai L. Electrode processes in ionic liquid solvents as mixtures of choline chloride with urea, ethylene glycol or malonic acid. *UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science*, 2014, vol. 76, no. 3, pp. 21-32.

14. Haerens K., Mattheijs E., Binnemans K., Van der Bruggen B. Electrochemical decomposition of choline chloride based ionic liquid analogues. *Green Chemistry*, 2009, vol. 11, pp. 1357-1365.