УДК 541.13:541.183:541.138

А.А. Кітик, Є.Д. Рубльова, О.О. Васильєва, Н.Г. Банник, К.С. Бурмістров

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА КОРОЗІЙНА АКТИВНІСТЬ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИХ ЕВТЕКТИЧНИХ СУМІШЕЙ ETHALINE ТА RELINE ПО ВІДНОШЕННЮ ДО НИЗЬКОВУГЛЕЦЕВОЇ СТАЛІ

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

Отримано комплекс систематичних даних щодо фізико-хімічних властивостей нового класу іонних рідин – низькотемпературних евтектичних розчинників *DES* (deep eutectic solvents) на основі сумішей холін хлориду, етиленгліколю та карбаміду (*Ethaline* та *Reline*). Отримані та охарактеризовані температурні залежності густини, електропровідності та в'язкості цих іонних рідин. Показано, що підвищення температури приводить до зменшення густини та в'язкості розчинів, що можна пояснити підвищенням рухливості іонів і молекул сумішей внаслідок руйнування водневих зв'язків між ними. Слід зазначити, що в дослідженому інтервалі температур значення електропровідності розчину Ethaline суттєво перевищує відповідні значення для розчину Reline, що є наслідком різної взаємодії компонентів іонних рідин і відмінностями у розмірах їх вакансій. Встановлено основні закономірності корозійного руйнування конструкційних сталей у зазначених низькотемпературних евтектичних розчинниках. Показано, що низькотемпературна суміш *Ethaline* є більш корозійно-активною по відношенню до низьковуглецевої сталі у порівнянні з *Reline*.

Ключові слова: іонні рідини, низькотемпературні евтектичні розчинники, корозія, корозійний потенціал, вольтамперограма.

Вступ

Більшість органічних розчинників, які використовуються у сучасній промисловості, являють собою токсичні та агресивні середовища і, незважаючи на усі заходи безпеки при роботі з ними, не завжди вдається уникнути забруднення повітря, ґрунту, води та виходу з ладу промислового обладнання [1]. Вирішенням цієї суттєвої проблеми є використання екологічно чистих розчинників – новітніх іонних рідин DES, які можна розглядати, як перспективну альтернативу традиційним токсичним розчинникам. DES, на відміну від більшості «звичайних» органічних розчинників, нетоксичні, негорючі, нелеткі, безпечні, як для людини, так і для навколишнього середовища, тобто вони цілковито відповідають усім вимогам і принципам «зеленої» хімії [2,3]. Зазначимо, що серед привабливих переваг новітніх іонних рідин є їх термічна та хімічна стійкість, полярність, електропровідність, що суттєво вища у порівнянні з більшістю класичних іонних рідин, широке «вікно» електрохімічної стабільності, висока розчинність багатьох солей, варіативність будови та властивостей [4–7]. DES можуть застосовуватись у найрізноманітніших галузях промисловості: у ядерному паливному циклі, у нафтопереробній промисловості, як середовище для органічного синтезу та синтезу наноматеріалів, у електрохімічній галузі: для електроосадження металів, сплавів і композитів, електрополірування, створення новітніх джерел струму, також у машино- та ракетобудуванні, у сфері каталізу та біокаталізу, як уловлювачі CO_2 та H_2S [1,2,4,8–12].

Один з найбільш розповсюджених компонентів, який використовується при формуванні DES є холін хлорид – дешева нетоксична четвертинна амонієва сіль, яка з донорами водневих зв'язків, такими як карбамід, карбонові кислоти, багатоатомні спирти, утворює низькотемпературні евтектичні суміші [8–12]. Найрозповсюдженіші DES на основі холін хлориду це Ethaline та Reline. Ethaline – це евтектична суміш холін хлориду (ChCl) з етиленгліколем (Etgl) у молярному співвідношенні 1 до 2, а Reline – холін хлориду з карбамідом (Urea) у тому ж співвідношенні. Зазначені DES характеризуються

© А.А. Кітик, Є.Д. Рубльова, О.О. Васильєва, Н.Г. Банник, К.С. Бурмістров, 2016

надзвичайно низькими температурами кристалізації, що робить зручним їх використання у широкому діапазоні температур (від 20 до 140^{0}C) [1,2].

Незважаючи на велику кількість існуючих публікацій стосовно використання сумішей Ethaline та Reline, залишаються і досі нерозкритими дуже суттєві та важливі питання: по-перше, відсутня детальна інформація про комплекс основних фізико-хімічних властивостей зазначених розчинників, по-друге, не встановленні закономірності корозійного руйнування конструкційних матеріалів промислового обладнання у сумішах Ethaline та Reline. Наявні в літературі дані щодо корозії низьковуглецевої сталі в цих розчинниках залишаються досить нечисленними та суперечливими [13,14]. Зазначимо, що без вирішення цих важливих питань неможливе повномасштабне використання нових типів іонних рідин у промисловості, саме тому надана робота буде спрямована на їх вирішення.

Методика експерименту

Суміші Ethaline і Reline готували шляхом змішування компонентів при температурі 75^{0}C до утворення гомогенної безбарвної рідини. Для термостатування застосовували термостат Flüssigkeits Thermostate Baureihe U/UH8 (±0,01^{0}C). Через 24 год розчини відфільтровували під вакуумом з використанням фільтра Шотта.

Густину досліджуваних DES (ρ) визначали пікнометричним методом (об'єм пікнометра 5 мл), та розраховували за формулою

$$\rho = \frac{m_{IP} - m_0}{m_{H_2O} - m_0}, \qquad (1)$$

де m_0 – маса порожнього пікнометра; m_{H_2O} – маса пікнометра, заповненого дистильованою водою до заданого рівня; m_{IP} – маса пікнометра, заповненого досліджуваною рідиною до заданого рівня.

Динамічну в'язкість (η) DES визначали методом капілярного витікання з використанням скляного термостатованого віскозиметра ВПЖ-3. Сутність методу базується на визначені часу витікання через капіляр об'єму рідини з вимірювального резервуара. В'язкість розраховували за формулою

$$\eta = K \cdot \rho \cdot \tau, \qquad (2)$$

де K – стала для даного віскозиметра; ρ – густина досліджуваної рідини; τ – час витікання рідини з вимірювального резервуара.

Опір сумішей Ethaline та Reline визначали за допомогою реохордного містка Кольрауша Р-38 (частота змінного струму 510 Гц). Для визначення питомої електропровідності розчинів (χ) встановлювали сталу комірки (K), для цього використовували стандартний розчин KCl з концентрацією 0,02 н. Розрахунок питомої електропровідності розчину виконували за рівнянням:

$$\chi = \frac{K}{R}, \qquad (3)$$

де R – опір досліджуваного розчину у даній комірці.

При отриманні поляризаційних залежностей досліди проводили у скляній триелектродній комірці з використанням потенціостату Potentiostat/Galvanostat/ZRAReference 3000 (Gamry-Instruments, Inc.) і відповідного програмного забезпечення. Робочим електродом слугувала запресована у тефлон проволока Ст3пс з діаметром 2 мм, у якості електрода порівняння використовували срібну проволоку, допоміжного – графітовий електрод з високорозвиненою поверхнею. Поляризаційні вимірювання здійснювали за умов природної аерації DES.

Корозійні потенціали сталевого електрода фіксувалися після ретельної підготовки поверхні електрода: ця підготовка включала оброблення зволоженого електрода шліфувальним папером (первинне шліфування виконувалось крупнозернистим папером Р80 з розміром зерен 200–250 мкм, кінцеве – дрібнозернистим папером Р280 з розміром зерен 40–50 мкм), знежирювання поверхні електрода, ополіскування дистильованою водою, підсушування фільтрувальним папером, а також витримування електрода у сумішах Ethaline та Reline із встановленою температурою до стабілізації потенціалу.

Результати та їх обговорення

Вплив температури на фізико-хімічні властивості сумішей Ethaline та Reline

Залежності, що характеризують вплив температури на величини густин розчинів Ethaline та Reline, наведені на рис. 1. З рис. 1 видно, що підвищення температури приводить до закономірного зменшення густини розчинів Ethaline та Reline, що можна пояснити підвищенням рухливості іонів і молекул у DES внаслідок руйнування водневих зв'язків між ними. Відмітимо також лінійний характер обох залежностей густини від температури і для розчину Ethaline, і для розчину Reline.

Зазначимо, що в усьому інтервалі використаних температур густина для розчину Reline суттєво перевищує густину розчину Ethaline. Така тенденція вірогідно пов'язана з різним характером і силою взаємодії компонентів, що формують використані іонні рідини. Як відомо, DES містять вакансії (так звані «дірки»), розмір яких визначає густину рідини [15]. Таким чином,

можна припустити, що розчин Reline з більшою густиною характеризується помітно меншими радіусами вакансій у порівнянні з розчином Ethaline.

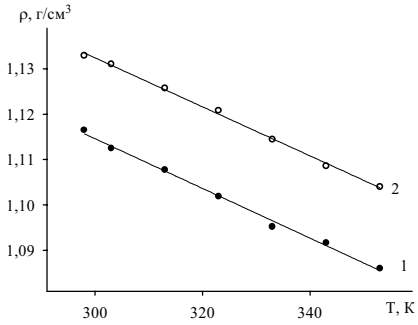

Рис. 1. Залежність густини сумішей Ethaline (1) та Reline (2) від температури

Як видно з наведених даних (рис. 2), в'язкість розчину Reline значно перевищує в'язкість суміші Ethaline, особливо помітна ця різниця при низьких температурах. Підвищення температури розчинів сприяє закономірному зниженню параметра в'язкості DES як у випадку Reline, так і у розчині Ethaline. Підкреслимо і те, що за високих температур 70–80^{0}C в'язкість розчину Reline наближається до відповідного значення в'язкості розчину Ethaline.

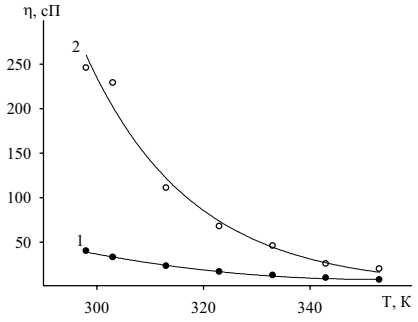

Рис. 2. Залежність динамічної в'язкості сумішей Ethaline (1) та Reline (2) від температури

Збільшення рухливості іонів і молекул DES при підвищенні температури знаходить відображення не тільки у залежностях густини та в'язкості розчинів від температури, а також і у температурних залежностях питомої електропровідності, що видно на рис. 3.

На рис. 3 привертає увагу помітна відмінність у значеннях питомої електропровідності розчинів Ethaline та Reline: питома електропровідність розчину Ethaline в усьому інтервалі температур суттєво перевищує значення електропровідності розчину Reline, що безумовно також є наслідком різної взаємодії компонентів іонних рідин та відмінностями у розмірах їх вакансій.

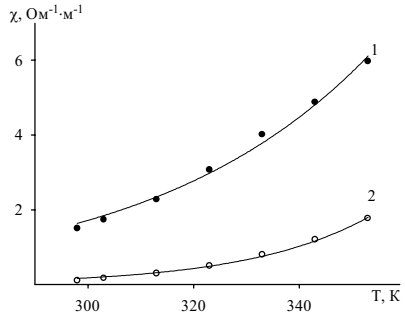

Рис. 3. Залежність питомої електропровідності сумішей Ethaline (1) та Reline (2) від температури

Температурна залежність в'язкості може бути описана лінійною формою рівняння Арреніуса, яке дозволяє визначити енергію активації в'язкої течії:

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

де η – в'язкість; η_0 – певна константа; E_h – енергія активації в'язкої течії.

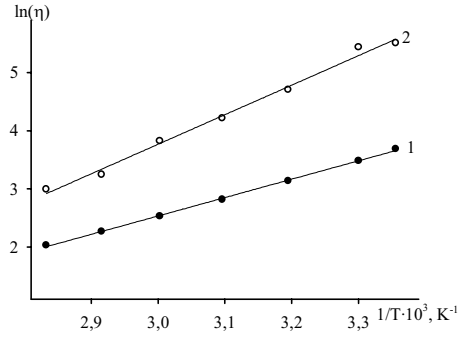

Рис. 4. Залежність в'язкості сумішей Ethaline (1) та Reline (2) від температури у координатах рівняння Арреніуса

З рис. 4 видно, що експериментальні дані добре описуються рівнянням (4).

Як випливає з виконаного розрахунку, енергія активації в'язкої течії для розчину Reline суттєво більша (42,22 кДж/моль) у порівнянні з відповідним значенням для розчину Ethaline (26,28 кДж/моль).

Енергії активації електропровідності розчинів розраховувались з температурних залежностей електропровідності з використанням рівняння Арреніуса:

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

де χ – електропровідність; χ_0 – певна константа; E_c – енергія активації електропровідності.

На рис. 5 надані отримані залежності у координатах рівняння (5).

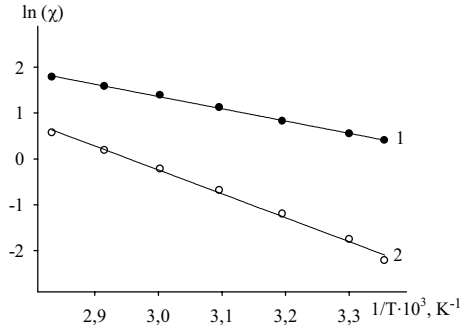

Рис. 5. Залежність питомої електропровідності сумішей Ethaline (1) та Reline (2) від температури у координатах рівняння Арреніуса

Енергії активації електропровідності розчинів Ethaline та Reline склали відповідно 22,29 кДж/моль і 43,41 кДж/моль. Таким чином, енергії активації в'язкої течії та електропровідності для розчинника Reline виявилися практично у двічі більші за відповідні показники для розчинника Ethaline. Аналізуючи отримані фізико-хімічні параметри, можна зробити висновок щодо принципових відмінностей у молекулярно-іонних взаємодіях між компонентами досліджуваних DES.

Вольтамперометричне дослідження процесу корозії низьковуглецевої сталі. Вплив температури на швидкість корозії

Розгортка потенціалу електрода при отриманні вольтамперограм (ВАГ) з різними швидкостями здійснювалась від стаціонарного значення у катодну область, а потім в анодну. На катодній ділянці ВАГ (від'ємний потенціал та від'ємні значення струму) спочатку спостерігається поява маленького струму відновлення розчиненого кисню, який присутній у розчині у наслідок його природної аерації; при потенціалах від'ємніших ніж −1,2 В спостерігається поступове зростання струму виділення водню на сталевій поверхні з наявних у рідині донорів протона. На анодній ділянці ВАГ (при досягненні потенціалів позитивніших ніж ~−0,2 В) спостерігається пік струму розчинення сталевого електроду. При подальшому розгортанні потенціалу в анодний бік спостерігається зниження струму, напевне пов'язане з пасивацією заліза. Різкий підйом анодного струму при потенціалах ~1,8−2,0 В очевидно обумовлений окисненням компонентів розчинника.

Як видно з рис. 6, струм піка розчинення сталевого електрода у розчині Ethaline при усіх швидкостях сканування потенціалу більший у порівнянні зі струмом піка розчинення сталі у розчині Reline.

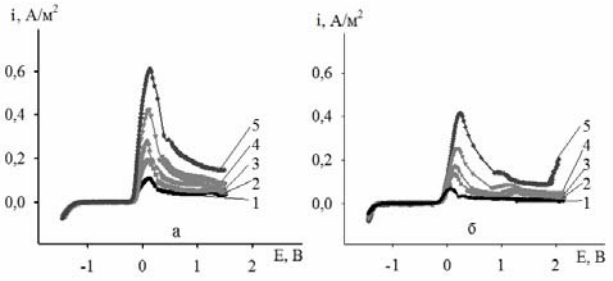

Рис. 6. Вольтамперограми сталевого електрода у розчинах Ethaline (а) та Reline (б), отримані за різних швидкостей розгортки потенціалу (1 − 20 мВ/с; 2 − 50 мВ/с; 3 − 100 мВ/с; 4 − 200 мВ/с; 5 − 500 мВ/с; t=25⁰C)

З рис. 7 видно, що для обох сумішей DES (Ethaline та Reline) підвищення температури призводить до зростання струму піку розчинення сталевого електроду і відповідно до прискорення процесу розчинення сталі.

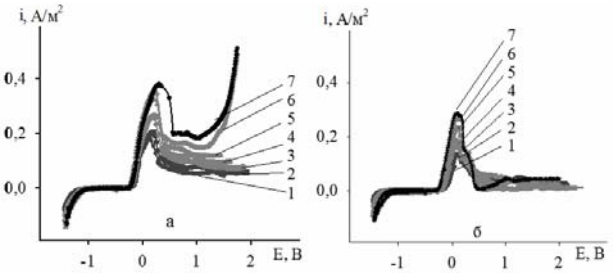

Рис. 7. Вольтамперограми сталевого електрода у розчинах Ethaline (а) та Reline (б), отримані в широкому діапазоні температур (1 − 25⁰C; 2 − 30⁰C; 3 − 40⁰C; 4 − 50⁰C; 5 − 60⁰C; 6 − 70⁰C; 7 − 80⁰C), v=50 мВ/с

На основі отриманих поляризаційних кривих розраховано кількісні параметри процесу корозії та проаналізовано вплив на них температури (таблиця).

Потенціали (E_{corr}) та струми корозії (i_{corr}) сталевого електроду у розчинах Ethaline та Reline

t^0C	E_{corr}, мВ	$i_{corr}\cdot10^{-3}$, А/м²	E_{corr}, мВ	$i_{corr}\cdot10^{-3}$, А/м²
	Ethaline		Reline	
25	–459	11,777	–445	8,692
30	–463	13,678	–453	9,552
40	–469	14,064	–462	10,167
50	–476	14,522	–466	10,425
60	–483	16,220	–470	11,431
70	–490	16,296	–484	15,097
80	–498	17,787	–496	17,183

Оцінити вплив температури на значення корозійного потенціалу сталевого електрода у сумішах Ethaline та Reline можна з рис. 8.

Відмітимо, що сталевий електрод у розчині Ethaline у досліджуваному діапазоні температур має більш від'ємний потенціал у порівнянні з

корозійним потенціалом цього ж електрода у розчині Reline. Зі збільшенням температури величини корозійних потенціалів низьковуглецевої сталі в сумішах Ethaline та Reline зближуються і за достатньо високих температур (t~80^{0}C) стають практично однакові. Подібна тенденція спостерігається і для густини струму корозії (рис. 9).

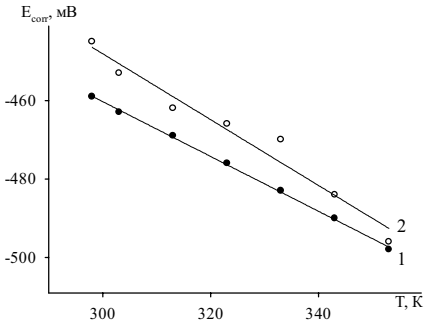

Рис. 8. Залежність корозійного потенціалу сталевого електрода у розчинах Ethaline (1) та Reline (2) від температури

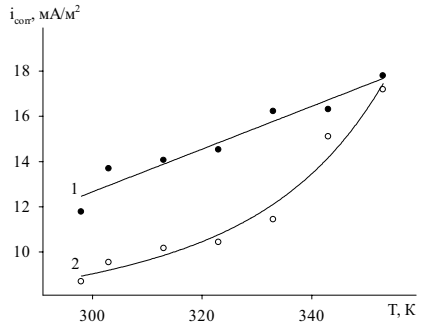

Рис. 9. Залежність густини струму корозії сталевого електрода у розчинах Ethaline (1) та Reline (2) від температури

Як видно з рис. 9, густина струму корозії сталевого зразка у розчинах Ethaline та Reline нелінійно зростають зі збільшенням температури, особливо це помітно у випадку суміші Reline. Відмітимо, що густини струмів корозії для сталевого електрода в обох досліджуваних розчинах у діапазоні температур t=25÷80^{0}C мають досить маленькі значення (~10÷20 мА/м^2), що свідчить про повільність процесу електрохімічної корозії сталевого матеріалу у використаних DES.

На основі отриманого комплексу даних (рис. 10) було оцінено величини енергії активації корозії сталі у розчинах Ethaline та Reline, для цього було використано рівняння Арреніуса, що записано для залежності струму корозії від температури:

$$\ln i_{corr} = \ln i_{corr0} + \frac{E_{a\,corr}}{RT}, \qquad (6)$$

де i_{corr} – густина струму корозії; i_{corr0} – певна константа; E_{acorr}– уявна енергія активації процесу корозії.

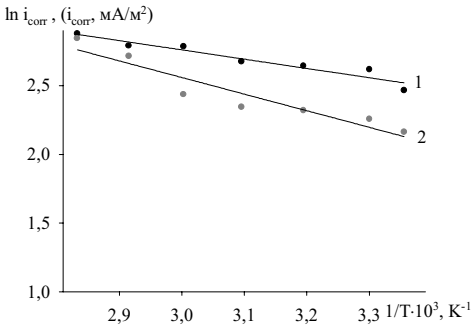

Рис. 10. Залежність струму корозії сталевого електрода у сумішах Ethaline (1) та Reline (2) від температури у координатах рівняння Арреніуса

Експериментальні данні відповідають рівнянню (6), про що свідчить рис. 10.

Розраховані уявні енергії активації корозії сталевого електрода у розчинах Ethaline та Reline склали відповідно 5,61 кДж/моль та 10,03 кДж/моль. Зазвичай енергія активації процесу корозії, що лімітується стадією доставки деполяризатора до поверхні електрода, знаходиться у діапазоні ≈5÷20 кДж/моль. Враховуючі високі в'язкості досліджуваних розчинів можна зробити висновок, що отримані значення $E_{a\ corr}$ занижені. Пояснити такі маленькі значення можна беручи до уваги той факт, що зі збільшенням температури відбувається зміна відразу кількох факторів, що протилежним чином впливають на швидкість процесу корозії: а саме, зі збільшенням температури спостерігається зниження концентрації розчиненого кисню і одночасне збільшення його коефіцієнту дифузії.

Висновки

Здійснені дослідження показали, що новітні іонні рідини на основі холіну хлориду Ethaline та Reline суттєво відрізняються між собою, як за фізико-хімічними властивостями, так і за корозійною активністю за відношенням до низьковуглецевої сталі.

Як виявилося, розчин Reline, який характеризується більшою густиною та в'язкістю у порівнянні з Ethaline, є менш корозійно активним за відношенням до низьковуглецевої сталі. У широкому діапазоні досліджуваних температур швидкість корозії сталі у Ethaline суттєво більша, аніж швидкість корозії у Reline. Це можна пояснити тим, що швидкість процесу коро-

зійного руйнування у досліджуваних DES лімітується стадією доставки деполяризатора до поверхні кородуючого сталевого зразка, а судячи з отриманих експериментальних даних коефіцієнт дифузії деполяризатора у більш в'язкому розчині Reline суттєво менший у порівнянні з Ethaline.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Deep* eutectic solvents: syntheses, properties and applications / Q. Zhang, K.D.O. Vigier, S. Royer, F. Jérôme // Chemical Society Reviews. – 2012. – Vol. 41. – Iss. 21. – P.7108-7146.

2. *Smith E. L., Abbott A. P., Ryder K. S.* Deep eutectic solvents (DESs) and their applications // Chemical reviews. – 2014. – Vol. 114. – Iss. 21. – P.11060-11082.

3. *Natural* deep eutectic solvents–solvents for the 21st century / A. Paiva, R. Craveiro, I. Aroso et al. // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2014. – Vol.2. – Iss.5. – P.1063-1071.

4. *Endres F., MacFarlane D., Abbott A.* Electrodeposition from ionic liquids. – Weinheim : Wiley-VCH VerlagGmbH&Co. KGaA, 2008. – 397 p.

5. *Novel* solvent properties of choline chloride/urea mixtures / A.P. Abbott, G. Capper, D.L. Davies et al. // Chemical Communications. – 2003. – Iss.1. – P.70-71.

6. *Nkuku C.A., Le Suer R.J.* Electrochemistry in deep eutectic solvents // The Journal of Physical Chemistry B. – 2007. – Vol.111. – Iss.46. – P.13271-13277.

7. *Deep* eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: versatile alternatives to ionic liquids / A.P. Abbott, D. Boothby, G. Capper et al. // Journal of the American Chemical Society. – 2004. – Vol.126. – Iss.29. – P.9142-9147.

8. *Solubility* of metal oxides in deep eutectic solvents based on choline chloride / A.P. Abbott, G. Capper, D.L. Davies et al. // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2006. – Vol.51. – Iss.4. – P.1280-1282.

9. *Morrison H.G., Sun C.C., Neervannan S.* Characterization of thermal behavior of deep eutectic solvents and their potential as drug solubilization vehicles // International journal of pharmaceutics. – 2009. – Vol.378. – Iss.1. – P.136-139.

10. *Voltammetric* and impedance studies of the electropolishing of type 316 stainless steel in a choline chloride based ionic liquid / A.P. Abbott, G. Capper, K.J. McKenzie et al. // Electrochimica Acta. – 2006. – Vol.51. – Iss.21. – P.4420-4425.

11. *Shah D., Mjalli F.S.* Effect of water on the thermophysical properties of Reline: An experimental and moleculars imulation based approach // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2014. – Vol.16. – Iss. 43. – P.23900-23907.

12. *Effect* of water content on physicochemical properties and electrochemical behavior of ionic liquids containing choline chloride, ethylene glycol and hydrated nickel chloride / V.S. Protsenko, A.A. Kityk, D.A. Shaiderov et al. // Journal of Molecular Liquids. – 2015. – Vol.212. – P.716-722.

13. *AlHazzaa M., AlNashef I.* Electrochemical corrosion behavior of steel, copper, and aluminum in selected ionic liquids // 7th Saudi Engineering Conference: Proceedings of the 7th Saudi Engineering Conference (Riyadh, Saudi Arabia, 2-5 December 2007). – Riyadh (Saudi Arabia), 2007. – P.193-204.

14. *Evaluating* water miscible deep eutectic solvents (DESs) and ionic liquids as potential lubricants / A.P. Abbott, E.I. Ahmed, R.C. Harris, K.S. Ryder // Green Chemistry. – 2014. – Vol.16. – Iss.9. – P. 4156-4161.

15. *Eutectic-based* ionic liquids with metal-containing anions and cations / A.P. Abbott, J.C. Barron, K.S. Ryder, D. Wilson // Chemistry. A European Journal. – 2007. – Vol.13. – P.6495-6501.

Надійшла до редакції 29.11.2016

PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES AND CORROSION ACTIVITY OF DEEP EUTECTIC SOLVENTS *ETHALINE* AND *RELINE* TOWARDS MILD STEEL

A.A. Kityk, Y.D. Rublova, E.A. Vasil'eva, N.G. Bannyk, K.S. Burmistrov

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

*Systematic data on the physicochemical properties of a new class of ionic liquids, deep eutectic solvents (DES), which are based on mixtures of choline chloride with ethylene glycol or urea (*ethaline *and* reline*, respectively), have been obtained. The temperature dependences of density, electrical conductivity and viscosity of these ionic liquids were established and characterized. It was shown that an increase in the temperature leads to a decrease in the density and viscosity of solutions that can be explained by increased mobility of ions and molecules of the mixtures due to partial destruction of hydrogen bonds between them. It should be noted that the conductivity of the* ethaline *solution is significantly higher than that of the* reline *solution in the investigated temperature range; this is due to diverse interaction between various components of ionic liquids and differences in the vacancies sizes. The basic features of the corrosion destruction of constructional steel were established in the deep eutectic solvents under consideration. It was shown that the deep eutectic solvent* ethaline *is more corrosive towards mild steel as compared with* reline.

Keywords: ionic liquid; deep eutectic solvents; corrosion; corrosion potential; voltammogram.

REFERENCES

1. Zhang Q., Vigier K.D.O., Royer S., Jérôme F. Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications. *Chemical Society Reviews*, 2012, vol. 41, no. 21, pp. 7108-7146.

2. Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications. *Chemical reviews*, 2014, vol. 114, no. 21, pp. 11060-11082.

3. Paiva A., Craveiro R., Aroso I., Martins M., Reis R.L., Duarte A.R.C. Natural deep eutectic solvents–solvents for the 21st century. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2014, vol. 2, no. 5, pp. 1063-1071.

4. Endres F., MacFarlane D., Abbott A., *Electrodeposition from ionic liquids*. John Wiley & Sons, Weinheim, 2008. 397 p.

5. 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.

6. Nkuku C.A., LeSuer R.J. Electrochemistry in deep eutectic solvents. *Journal of Physical Chemistry B*, 2007, vol. 111, no. 46, pp. 13271-13277.

7. Abbott A.P., Boothby D., Capper G., Davies D.L., Rasheed R.K. Deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: versatile alternatives to ionic liq-

uids. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, vol. 126, no. 29, pp. 9142-9147.

8. Abbott A.P., Capper G., Davies D.L., McKenzie K.J., Obi S.U. Solubility of metal oxides in deep eutectic solvents based on choline chloride. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2006, vol. 51, no. 4, pp. 1280-1282.

9. Morrison H.G., Sun C.C., Neervannan S. Characterization of thermal behavior of deep eutectic solvents and their potential as drug solubilization vehicles. *International Journal of Pharmaceutics*, 2009, vol. 378, pp. 136-139.

10. Abbott A.P., Capper G., McKenzie K.J., Ryder K.S. Voltammetric and impedance studies of the electropolishing of type 316 stainless steel in a choline chloride based ionic liquid. *Electrochimica Acta*, 2006, vol. 51, no. 21, pp. 4420-4425.

11. Shah D., Mjalli F.S. Effect of water on the thermophysical properties of Reline: an experimental and molecular simulation based approach. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, vol. 16, no. 43, pp. 23900-23907.

12. Protsenko V.S., Kityk A.A., Shaiderov D.A., Danilov F.I. Effect of water content on physicochemical properties and electrochemical behavior of ionic liquids containing choline chloride, ethylene glycol and hydrated nickel chloride. *Journal of Molecular Liquids*, 2015, vol. 212, pp. 716-722.

13. AlHazzaa M., AlNashef I., Electrochemical corrosion behavior of steel, copper, and aluminum in selected ionic liquids. *Proceedings of the 7th Saudi Engineering Conference*, KSU, Riyadh, 2007, pp. 193-204.

14. Abbott A.P., Ahmed E.I., Harris R.C., Ryder K.S. Evaluating water miscible deep eutectic solvents (DESs) and ionic liquids as potential lubricants. *Green Chemistry*, 2014, vol. 16, no. 9, pp. 4156-4161.

15. Abbott A.P., Barron J.C., Ryder K.S., Wilson D. Eutectic based ionic liquids with metal containing anions and cations. *Chemistry – A European Journal*, 2007, vol. 13, no. 22, pp. 6495-6501.