

УДК 544.65

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2024.75.161>

*Вячеслав ПРОЦЕНКО, Олександр СУХАЦЬКИЙ, Тетяна БУТИРИНА*

## **ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ОСАДЖЕННЯ НАНОКРИСТАЛІЧНОГО КОМПОЗИТУ НІКЕЛЬ–ЦЕРІЮ(IV) ОКСИД З НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО ЕВТЕКТИЧНОГО РОЗЧИННИКА ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ЕЛЕКТРОКАТАЛІЗАТОРІВ ДЛЯ ВОДНЕВОЇ ЕНЕРГЕТИКИ**

*Український державний університет науки і технологій  
вул. Лазаряна, 2, 49010 Дніпро, Україна  
e-mail: vprotsenko7@gmail.com*

*Розглянуто закономірності електроосадження композиційного покриття, що містить фази нанокристалічного металевого нікелю та церію (IV) оксиду, з електроліту на основі нового покоління йонних рідин – низькотемпературних евтектичних розчинників. Електроліт для осадження містив рідку евтектичну суміш холін хлориду та карбаміду, в якій були розчинені хлориди нікелю(II) і церію(III). Запропоновано реакційну схему утворення наноконпозиційного покриття. Виявлено, що впровадження церію(IV) оксиду приводить до суттєвого збільшення електрокаталітичної активності (порівняно з нікелевим покриттям) у катодній реакції виділення водню та анодних реакціях виділення кисню й окиснення карбаміду, що може бути використано під час розробки нових високоефективних процесів електрохімічного синтезу «зеленого» водню.*

*Ключові слова: електроосадження, покриття, нікель, церій, електрокаталіз.*

### **Вступ**

Важливе завдання сучасного електрохімічного матеріалознавства – розроблення нових, доступних, порівняно дешевих, надійних і високоефективних електрокаталітичних матеріалів для «зеленої» водневої енергетики [1, 2]. Серед великого розмаїття електродних матеріалів, що можуть бути використані для електролізу води (одного з основних методів генерування водню), нікель і матеріали на основі нікелю займають особливе місце, оскільки поєднують у собі невисоку вартість (порівняно зі шляхетними металами), високу електрокаталітичну активність, можливість використання для реалізації катодного й анодного процесів, високу корозійну тривкість [3, 4]. Важливою перевагою нікельвмісних матеріалів як каталізаторів для електрохімічної енергетики є можливість гнучкої модифікації їхнього хімічного складу, мікроструктури та, відповідно, комплексу функціональних властивостей завдяки формуванню сплавів і композитів на основі Ni. Особливо

широкі можливості в цьому контексті відкриваються у разі використання методу електрохімічного осадження для виготовлення електрокаталізаторів на основі нікелю, що пов'язано з низкою переваг цього методу: відносної простоти, дешевизни та доступності необхідного обладнання, невисокої енергоємності виробництва, можливості гнучкого керування процесом і властивостями отримуваних покриттів через варіювання складом електролітів для осадження та параметрів електролізу тощо [5].

Нещодавно був запропонований новий тип електролітів для осадження покриттів, заснований на так званих низькотемпературних евтектичних розчинниках (англ. *deep eutectic solvents*, DES) [6]. DES – це евтектичні суміші різноманітних речовин з іонним типом перенесення маси та заряду. До їхніх основних переваг порівняно з іншими відомими типами розчинників, які застосовують для електроосадження металів (вода, органічні розчинники, «класичні» йонні рідини), належить широке «електрохімічне вікно», висока розчинність в них солей і оксидів багатьох металів, нехтовно малий тиск насиченої пари, непальність, екологічна безпечність, невелика вартість, простота синтезу та вельми гнучкий тюнинг властивостей внаслідок зміни природи компонентів і додавання різних добавок [6]. Використання DES є надзвичайно перспективним напрямом для електрохімічного осадження електрокаталітичних покриттів для електрохімічної енергетики, зокрема для «зеленої» водневої енергетики [7, 8].

Перспективним шляхом підвищення електрокаталітичної активності покриття на основі електроосадженого нікелю є їхнє допування (легування) іншими металами та їхніми сполуками, зокрема церієм [9–11]. Спеціально було з'ясовано, що покриття, які містять порівняно невелику кількість церію (до кількох масових відсотків), співосадженого з нікелем з електролітів на основі DES, дає змогу суттєво підвищити каталітичну активність покриття у реакції виділення водню [10, 11]. Втім багато питань, які пов'язані з електрохімічним осадженням і властивостями отримуваних покриттів, залишились не розглянутими. Зокрема, не було визначено вплив умов осадження на хімічний склад покриттів і не запропоновано реакційну схему їх утворення. Також надзвичайно важливо оцінити електрокаталітичні характеристики таких покриттів не тільки у реакції катодного виділення водню, а й у сполучених анодних реакціях. Мета цього дослідження – розгляд вищезазначених питань.

### Методика експерименту

Для приготування DES reline змішували відповідні наважки сечовини (99,9%) та холін хлориду (99%) при молярному співвідношенні 2:1, відповідно, за температури 70–75°C до повної гомогенізації системи. В отриманому евтектичному розчиннику під час перемішування розчиняли необхідні наважки безводної солі  $\text{NiCl}_2$  (99%) та кристалогідрату  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (99,9%). Для видалення кристалізаційної води, що вносилась з наважкою церієвої солі, і води, що поглиналася з повітря за рахунок гігроскопічності, розчини термообробляли за температури 75°C протягом кількох годин. Така термічна обробка допомагала позбутися значної кількості води. Вміст залишкової води в електролітах не перевищував 1,0–1,7 мас.% (за методом Фішера).

Електроосадження покриттів проводили за густини струму 3 мА/см<sup>2</sup> і температурах 60, 70 і 80°C. Використовували катодні зразки у формі диска ( $\phi$  15 мм) з

мідної фольги. Детальніше процедуру осадження покриттів описано у нашій попередній праці [11].

Хімічний склад утворених покриттів визначали за допомогою методу рентгено-спектрального електронно-зондового мікроаналізу (аналізатор Oxford INCA Energy 350, вмонтований у скануючий електронний мікроскоп Zeiss EVO 40XVP). Для вивчення фазового складу покриття методом рентгенівської дифракції користувалися дифрактометром типу DRON-2.

Електрокаталітичні властивості покриттів, осаджених з DES-based electrolytes, оцінювали методом циклічної вольтамперометрії із застосуванням потенціостату Reference 3000 (Gamry, USA) у водних розчинах 1 M NaOH та 1 M NaOH + 0,33 M CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> за температури 25±0.1°C. Розчинений кисень видаляли барботуванням очищеного газоподібного водню. Катодний і анодний простори розділяли скляною діафрагмою. Електродами порівняння та допоміжним були насичений хлорсрібний і платиновий, відповідно.

### Результати та обговорення

За результатами проведеного рентгеноспектрального електронно-зондового мікроаналізу (EDX), покриття, осаджені з досліджуваного електроліту на основі DES, містять у своєму складі нікель, церій, кисень, вуглець і хлор. Очевидно, що джерелом нікелю та церію в осадженому покритті є продукти різних хімічних і електрохімічних перетворень розчинених солей відповідних металів. Напевне, включення вуглецю та хлору є результатом оклюзії осадженим покриттям компонентів електроліту (холін хлориду та/або карбаміду). Звертає на себе увагу вельми високий вміст кисню, що наводить на думку, що він також може включатися до складу покриттів у вигляді оксидів або гідроксидів.

Підвищення концентрації солі церію (III) в електроліті приводить до певного зростання вмісту цього елемента в утвореному покритті, а також до одночасного зменшення вмісту нікелю та зростання вмісту кисню (див. табл.). Збільшення температури приводить до збільшення вмісту нікелю в осаді і слабо впливає на відсоток церію та кисню. Щодо впровадження вуглецю та хлору в покриття, що містить церій, то, на наш погляд, не простежується чіткої тенденції стосовно впливу температури і концентрації солі церію в розчині на вміст цих елементів у покритті: вміст вуглецю і хлору коливається у вузьких інтервалах ~17–19 ат.% і ~1–3 ат.%, відповідно. Єдиною особливістю тут є те, що за відсутності церію в електроліті вміст вуглецю і кисню в покритті стає суттєво меншим (~5–7 ат.% і ~3–4 ат.%, відповідно).

Для уточнення хімічного та фазового складу отримуваних покриттів був проведений рентгенофазовий аналіз (рис. 1). Відповідно до отриманих результатів, на дифрактограмах спостерігаються рефлекси фаз нікелю з гранецентрованою кристалічною ґраткою (дифракційні максимуми нікелю, позначені на рис. 1, відповідають кристалографічним площинам (111), (200), (220), (311) і (222) у порядку зростання величин  $2\theta$ ), а також церію (IV) оксиду CeO<sub>2</sub> (дифракційні максимуми на рис. 2 відповідають кристалографічним площинам (111), (200), (220), (311), (400), (331), (422) у порядку зростання  $2\theta$ ). Також наявні невеликі рефлекси, що можна пов'язати з наявністю інтерметалідів CeNi<sub>2</sub> ((311) і (533)) та CeNi<sub>3</sub> ((10–15), (2–1–14)) (рис. 1). Важливо, що наявності дифракційних максимумів, які б походили від металевого церію, не зафіксовано.

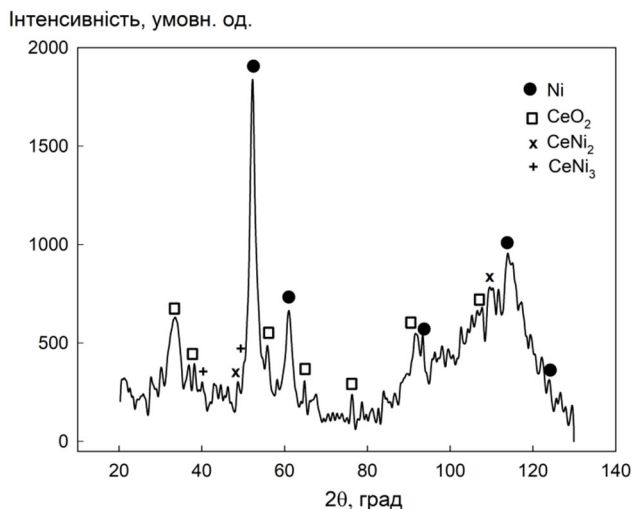
Таблиця

**Вплив концентрації іонів церію (III) в електроліті та температури електроосадження на хімічний склад покриттів за даними рентгеноспектрального електронно-зондового мікроаналізу**

Table

**Effect of the Ce(III) ion concentration and electrodeposition temperature on the chemical composition of coatings according the data of energy-dispersive X-ray analysis**

Концентрація іонів церію (III), моль/дм <sup>3</sup>	Температура, °C	Вміст елементів у покритті, ат.%				
		Ni	Ce	C	O	Cl
–	60	89,48	–	5,65	3,43	1,44
–	70	87,73	–	6,92	3,55	1,80
–	80	87,60	–	7,02	4,01	1,37
0,2	70	27,75	12,64	18,58	39,36	1,67
0,2	80	31,59	13,03	17,98	35,45	1,95
0,3	60	10,01	13,63	18,60	55,94	1,82
0,3	70	10,37	15,43	17,87	53,61	2,72
0,3	80	18,91	14,41	19,08	45,08	2,52
0,4	60	6,94	14,85	19,06	56,68	2,47
0,4	70	8,86	16,07	17,89	54,49	2,69
0,4	80	11,55	15,82	18,62	51,22	2,79



**Рис. 1.** Типова рентгеновська дифрактограма для покриття, що електроосажене з електроліту, який містив 0,1 моль/дм<sup>3</sup> нікель(II) хлориду і 0,4 моль/дм<sup>3</sup> церій(III) хлориду за густини струму 3 мА/см<sup>2</sup> і температури 70°C.

**Fig. 1.** Typical XRD pattern for the electrodeposit obtained using the electrolyte containing 0.1 mol/dm<sup>3</sup> nickel (II) chloride and 0.4 M cerium (III) chloride at a current density of 3 mA/cm<sup>2</sup> and a temperature of 70°C.

Фаза електроосадженого нікелю є нанокристалічною, про що свідчить характерне уширення дифракційного піка. За допомогою рівняння Шеррера був оцінений середній розмір нанокристалітів, який дорівнює приблизно 39 нм (для кристалографічної площини (111) і умов проведення електроосадження, зазначених на підписі до рис. 1). Отже, на підставі отриманих даних можна вважати, що утворювані з досліджених електролітів покриття є сумішшю здебільшого електроосадженого нанокристалічного нікелю та церію(IV) оксиду з невеликими включеннями інтерметалідів нікелю і церію.

Електрохімічні та хімічні процеси під час формування композиційного покриття, що містить нікель і церію(IV) оксид, можуть бути надані наступними реакційними схемами. Утворення фази металічного нікелю описується катодною реакцією

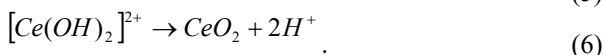
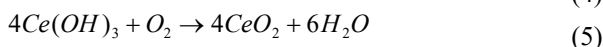
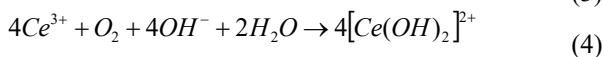
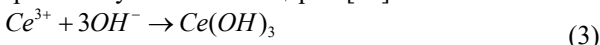


Нікелеві зародки є електрокаталізатором, на якому відбувається виділення водню



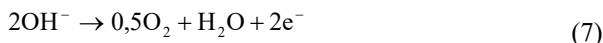
Джерелом молекул  $H_2$  в реакції (2) є домішкова гігроскопічна вода, поглинута з повітря та молекули кристалізаційної води хлоридних солей нікелю та церію, що використовуються для приготування електроліту.

У результаті утворення гідроксид-іонів у приелектродному шарі стають можливими такі хімічні перетворення за участю йонів церію [12]:

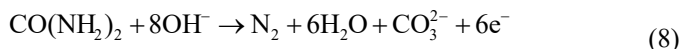


Зазначимо, що молекулярний кисень, який є окисником церію ступеня окиснення +3 в реакціях (4) і (5), надходить до електроліту з повітря.

Електрохімічно синтезовані у цій роботі композиційні покриття, що містять нікель і діоксин церію, були протестовані як електрокаталізатори в лужному розчині 1 М NaOH та 1 М NaOH + 0,33 М карбаміду. В цьому контексті важливо зазначити, що для розвитку водневої енергетики важливо розробляти не тільки високоефективні електрокаталізатори для катодної реакції виділення водню, що може бути описана реакцією (2), а й раціональна організація анодного процесу. Зазвичай при електролізі води анодною реакцією відбувається електровиділення кисню

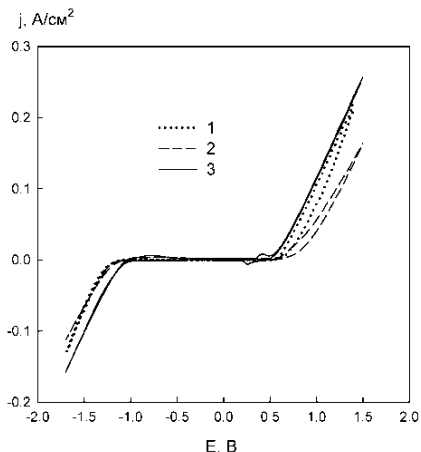


Втім реакція (7) має достатньо несприятливу енергетику: її стандартний рівноважний потенціал дорівнює 1,23 В, що є немалою величиною, до того ж виділення кисню на різноманітних електрокаталізаторах супроводжується значною поляризацією [4]. У результаті електроліз води проводять за немалої напруги на електролізері, що сягає кількох вольт і погіршує техніко-економічні показники процесу. Для зменшення енерговитрат при електролітичному виділенні водню доцільно замінити сполучену анодну реакцію кисню на інший процес із більш сприятливою енергетикою. Зокрема, таким процесом може бути електрохімічне окиснення карбаміду [13]



Карбамід дешевий і доступний реагент (утворюється у величезній кількості як продукт метаболізму тварин і людини), він і продукти його анодного окиснення екологічно безпечні, а стандартний рівноважний потенціал реакції (8) у лужному середовищі становить всього лише  $-0,852 \text{ В}$  [14], що суттєво поліпшує енергетику сумарної електрохімічної реакції під час синтезу водню. Втім проблемою залишається достатньо висока поляризація реакції (8), тому пошук електродних матеріалів, на яких цей процес відбувався би з високими швидкостями, є вельми актуальною задачею.

На рис. 2–4 показано циклічні вольтамперограми досліджуваного електроосадженого наноконпозиційного покриття, що містить нікель і церію(IV) оксид, у водних розчинах  $1 \text{ М NaOH}$  і  $1 \text{ М NaOH} + 0,33 \text{ М CO}(\text{NH}_2)_2$ . Для порівняння наведено також криві для нікелю, осадженого з DES, та нікелю, осадженого зі «звичайного» водного електроліту. Видно, що у розчині  $1 \text{ М NaOH}$  поляризаційні криві виділення водню (катодна ділянка) на електроосадженому композиті зсунуті у бік більш позитивних потенціалів, порівняно з відповідними кривими на нікелю, а анодні ділянки виділення кисню – навпаки у бік більш негативних потенціалів (рис. 2). Все це засвідчує помітне зниження поляризації і однозначно свідчить про зростання електрокаталітичної активності покриття при його допуванні церію(IV) оксидом стосовно реакції виділення водню та реакції виділення кисню.

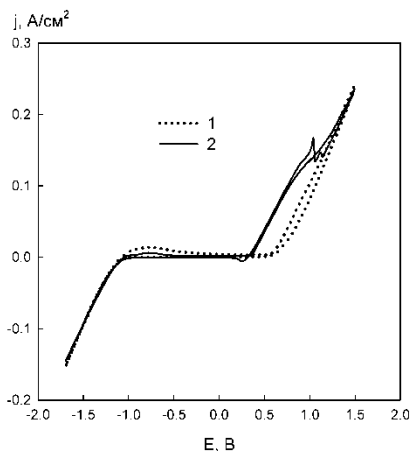


**Рис. 2.** Циклічні вольтамперні криві електроосаджених покриттів у розчині  $1 \text{ М NaOH}$  за температури  $25^\circ\text{C}$  (швидкість сканування потенціалу  $10 \text{ мВ/с}$ ): 1 – нікелеве покриття, осаджене з водного електроліту; 2 – нікелеве покриття, осаджене з DES; 3 – композиційне покриття нікель–церію(IV) оксид, осаджене з DES ( $0,1 \text{ М Ni(II)}$ ,  $0,4 \text{ М Ce(III)}$ ).

**Fig. 2.** Cyclic voltammetry curves of electrodeposited coatings in  $1 \text{ М NaOH}$  solution at  $25^\circ\text{C}$  (scan rate  $10 \text{ мВ/с}$ ): 1 – nickel coating deposited from an aqueous electrolyte; 2 – nickel coating deposited from a DES; 3 – nickel–cerium dioxide composite deposited from a DES ( $0.1 \text{ М Ni(II)}$ ,  $0.4 \text{ М Ce(III)}$ ).

На рис. 3 зображено, що на покритті композитом, осадженому з електроліту на основі DES, при введенні до лужного розчину карбаміду формується хвиля анод-

ного струму при потенціалах  $\sim 0,4\text{--}0,9$  В, що згідно з даними літератури [13] відповідає перебігу реакції електрохімічного окиснення карбаміду (8). Композит, що містить церію(IV) оксид, демонструє вищу швидкість анодного окиснення карбаміду порівняно з нікелевим покриттям, осадженим з DES або з водного розчину (рис. 4).



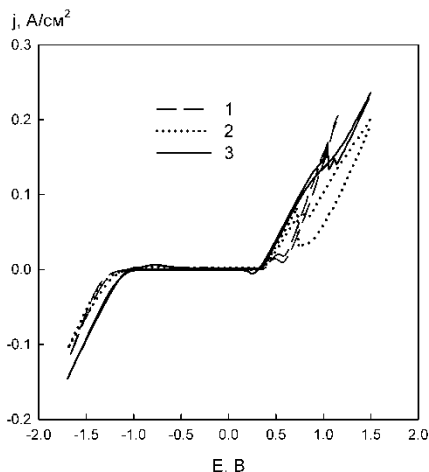
**Рис. 3.** Циклічні вольтамперні криві композиційного покриття нікель–церію(IV) оксид, осадженого з DES (0,1 М Ni(II), 0,4 М Ce(III)) у розчинах 1 М NaOH (1) та 1 М NaOH + 0,33 М CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (2) за температури 25°C (швидкість сканування потенціалу 10 мВ/с).

**Fig. 3.** Cyclic voltammetry curves of nickel–cerium dioxide composite deposited from a DES (0.1 М Ni(II), 0.4 М Ce(III)) in 1 М NaOH (1) and 1 М NaOH + 0.33 М CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (2) solutions at 25°C (scan rate 10 mV/s).

Варто зазначити, що впровадження церію(IV) оксиду до покриття, осадженого з електроліту на основі DES, приводить до підвищення електрокаталітичної активності електродного матеріалу у катодній реакції виділення водню та в анодних реакціях виділення кисню й окиснення карбаміду у лужному водному середовищі. Напевне, причиною такого електрокаталітичного ефекту є те, що на поверхні утворюються активні каталітичні центри з церієм у різних ступенях окиснення (наприклад, Ce(+4)/Ce(+3)). В електрохімічних реакціях на аноді та на катоді такі електрохімічні редокс-пари можуть бути переносниками електронів [15].

## Висновки

Підтверджено вплив температури електроліту та концентрації йонів Ce(III) на хімічний склад покриттів, що осаджуються з електроліту на основі DES (евтектична суміш холін хлориду та карбаміду) і містить розчинені хлоридні солі нікелю(II) і церію(III) на хімічний склад катодно осаджуваних покриттів. З'ясовано, що за даними EDX аналізу покриття містять значну кількість церію, а також нікель, вуглець, кисень і хлор. На підставі аналізу вмісту хімічних елементів і даних рентгенофазового аналізу виявлено, що осаджені з досліджених електролітів покриття є сумішшю здебільшого електроосадженого нанокристалічного нікелю і церію(IV) оксиду з невеликими вклученнями інтерметалідів нікелю та церію.



**Рис. 4.** Циклічні вольтамперні криві електроосаджених покриттів у розчині 1 М NaOH + 0,33 М  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  за температури 25°C (швидкість сканування потенціалу 10 мВ/с): 1 – нікелеве покриття, осаджене з водного електроліту; 2 – нікелеве покриття, осаджене з DES; 3 – композиційне покриття нікель–церію(IV) оксид, осаджене з DES (0,1 М Ni(II), 0,4 М Ce(III)).

**Fig. 4.** Cyclic voltammety curves of electrodeposited coatings in 1 M NaOH+ 0.33 M  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  solution at 25°C (scan rate 10 mV/s): 1 – nickel coating deposited from an aqueous electrolyte; 2 – nickel coating deposited from a DES; 3 – nickel–cerium dioxide composite deposited from a DES (0.1 M Ni(II), 0.4 M Ce(III)).

Запропоновано реакційну схему формування композиційного покриття. Вивчено електрокаталітичні властивості покриттів стосовно катодної реакції виділення водню й анодних реакцій виділення кисню і окиснення карбаміду у лужних водних розчинах. Підтверджено суттєве зростання електрокаталітичної активності у всіх вивчених електродних процесах при впровадженні церію (IV) оксиду до складу покриття. Отримані результати можуть бути використані для розробки новітніх високоефективних біфункціональних (катодних та анодних) електрокаталізаторів для синтезу «зеленого» водню.

### Подяки

Ця робота виконана за фінансової підтримки МОН України (проект «Фундаментальні аспекти електрохімічних процесів створення і функціонування електрокаталізаторів для "зеленої" водневої енергетики», номер держреєстрації 0124U000563).

Автори щиро вдячні д-ру техн. наук Корнію С.А. (Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України, м. Львів) за проведення EDX дослідження зразків.



## ЛІТЕРАТУРА

1. *Osman A.I., Mehta N., Elgarahy A.M., Hefny M., Al-Hinai A., Al-Muhtaseb A.H., Rooney D.W.* Hydrogen production, storage, utilisation and environmental impacts: a review. *Environ. Chem. Lett.* 2022. Vol. 20. P. 153–188. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01322-8>.
2. *Farias C.B.B., Barreiros R.C.S., da Silva M.F., Casazza A.A., Converti A., Sarubbo L.A.* Use of hydrogen as fuel: a trend of the 21st century. *Energies.* 2022. Vol. 15. Art. No. 311. <https://doi.org/10.3390/en15010311>.
3. *Gong M., Wang D.Y., Chen C.C., Hwang B.J., Dai H.* A mini review on nickel-based electrocatalysts for alkaline hydrogen evolution reaction. *Nano Res.* 2016. Vol. 9. P. 28–46. <https://doi.org/10.1007/s12274-015-0965-x>.
4. *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. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.09.161>.
5. *Li R., Li Y., Yang P., Wang D., Xu H., Wang B., Meng F., Zhang J., An M.* Electrodeposition: synthesis of advanced transition metal-based catalyst for hydrogen production via electrolysis of water. *J. Energy Chem.* 2021. Vol. 57. P. 547–566. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.08.040>.
6. *Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S.* Deep eutectic solvents (DESs) and their applications. *Chem. Rev.* 2014. Vol. 114. P. 11060–11082. <https://doi.org/10.1021/cr300162p>.
7. *Zhang C., Fu Y., Gao W., Bai T., Cao T., Jin J., Xin B.* Deep eutectic solvent-mediated electrocatalysts for water splitting. *Molecules.* 2022. Vol. 27. Art. No. 8098. <https://doi.org/10.3390/molecules27228098>.
8. *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. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.07.158>.
9. *Santos D.M.F., Amaral L., Sljukic B., Maccio D., Saccone A., Sequeira C.A.C.* Electrochemical activity of nickel-cerium alloys for hydrogen evolution in alkaline water electrolysis. *J. Electrochem. Soc.* 2014. Vol. 161. P. F386–F390. <https://doi.org/10.1149/2.016404jes>.
10. *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. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.106538>.
11. *Protsenko V.S., Pavlenko L.M., Bobrova L.S., Korniy S.A., Danilov F.I.* 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. Vol. 28. P. 1641–1655. <https://doi.org/10.1007/s10008-023-05499-6>.
12. *Hamlaoui Y., Pedraza F., Remazeilles C., Cohendoz S., Rebere C., Tifouti L., Creus J.* Cathodic electrodeposition of cerium-based oxides on carbon steel from concentrated cerium nitrate solutions. Part I. Electrochemical and analytical characterisation. *Mater. Chem. Phys.* 2009. Vol. 113. P. 650–657. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.08.027>.
13. *Paygozar S., Aghdam A.S.R., Hassanizadeh E., Andaveh R., Darband G.B.* Recent progress in non-noble metal-based electrocatalysts for urea-assisted electrochemical hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2023. Vol. 48. P. 7219–7259. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.11.087>.
14. *Protsenko V.S., Bobrova L.S., Butyrina T.E., Sukhatskyi O.D.* 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. Vol. 59. P. 354–358. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.02.006>.

15. Wang X., Wang J., Sun Y., Li K., Shang T., Wan Y. Recent advances and perspectives of CeO<sub>2</sub>-based catalysts: electronic properties and applications for energy storage and conversion. *Front. Chem.* 2022. Vol. 10. Art. No. 1089708. <https://doi.org/10.3389/fchem.2022.1089708>.

## SUMMARY

*Vyacheslav PROTSENKO, Olexandr SUKHATSKYI, Tetyana BUTYRINA*

### **ELECTROCHEMICAL DEPOSITION OF NANOCRYSTALLINE NICKEL–CERIUM DIOXIDE COMPOSITE FROM A DEEP EUTECTIC SOLVENT TO FABRICATE ELECTROCATALYSTS FOR HYDROGEN ENERGY**

*Ukrainian State University of Science and Technologies  
Lazaryan Str. 2, 49010 Dnipro, Ukraine  
e-mail: vprotsenko7@gmail.com*

This study reports the patterns of electroplating a composite coating containing phases of nanocrystalline metallic nickel and cerium dioxide from an electrolyte based on a new generation of ionic liquids, deep eutectic solvents (DESs). Currently, the use of DESs is an extremely promising direction for the electrochemical deposition of electrocatalytic coatings for electrochemical energy, particularly for "green" hydrogen energy. The electrolyte for deposition contained a liquid eutectic mixture of choline chloride and urea (the so-called "reline", a typical representative of DESs), in which nickel (II) chloride (0.1 mol/dm<sup>3</sup>) and cerium (III) chloride (0.2–0.4 mol/dm<sup>3</sup>) were dissolved. According to the results of energy-dispersive X-ray analysis and XRD investigations, the composite coating contains approximately 12–16 at.% cerium, presumably in the form of cerium dioxide.

A reaction scheme for the formation of the composite nanocoating, which includes a combination of chemical and electrochemical stages, is proposed. It was found that the incorporation of cerium oxide leads to a significant increase in electrocatalytic activity (compared to nickel coating) in the cathodic hydrogen evolution reaction and anodic oxygen evolution and urea oxidation reactions. It is hypothesized that the observed enhancement in electrocatalytic effect is due to the formation of additional active catalytic sites on the surface containing cerium in different oxidation states (e.g., Ce(+4)/Ce(+3)), which can act as electron carriers in both cathodic and anodic reactions.

A significant advantage of this composite is its bifunctionality as an electrocatalyst, meaning it can be used for both cathodic and anodic processes. The obtained results can be used in the development of new high-efficiency processes for the electrochemical synthesis of "green" hydrogen.

*Keywords:* electrodeposition, coating, nickel, cerium, electrocatalysis.

Стаття надійшла: 17.07.2024.  
Після доопрацювання: 28.08.2024.  
Прийнята до друку: 04.10.2024.