

## ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 620.3: 66.061.34 + 543.9

DOI <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2024.5.2/04>

### **Воробйова В.І.**

Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

### **Скиба М.І.**

Український державний університет науки і технологій

### **Лінючева О.В.**

Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

### **Васильєв Г.С.**

Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

### **Віннічук К.В.**

Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

## **ОЦІНКА ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ІОННИХ РІДИН НА ОСНОВІ ХОЛІН ХЛОРИДУ, БЕТАЇНУ ТА ПРОЛІНУ ДЛЯ СТВОРЕННЯ МАТРИЧНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ ДЛЯ СЕНСОРНИХ СИСТЕМ**

У статті досліджено електрохімічні властивості іонних рідин на основі холін хлориду, бетаїну та проліну з метою їх використання для створення матричних електролітів, або інших сферах хімічних технологій. У роботі проведено порівняльний аналіз електропровідності НЕР III типу з введенням 50 % води. Результати досліджень демонструють, що комбінації холін хлориду, бетаїну та проліну як акцепторів водневого зв'язку з різними донорами водневого зв'язку (сечовина, молочна кислота, ксилітом, гліцерил, 1,2-пропандіол) можуть бути ефективно використані для розробки стабільних та ефективних НЕР, які можна використати як електроліти для сенсорних пристроїв. Варіація донора та акцептора при синтезі НЕР суттєво впливає на електропровідність отриманих розчинників. Електропровідність НЕР зменшується у порядку використаної основи розчинника: холін хлорид > бетаїн > пролін. Найбільше збільшення електропровідності при введенні води спостерігається у НЕР-2 (Бетаїн-Сечовина) (0 % – 0,742 См/м та 50 % – 7,316 См/м), а найменше – у НЕР-1 (Холін Хлорид-Сечовина) (без змін при 50 % води 0,009 См/м). Це по'язно із тим, що бетаїн є більш полярною молекулою, яка може ефективніше взаємодіяти з водою завдяки своїй здатності утворювати сильні водневі зв'язки. ода сприяє збільшенню рухливості іонів в розчині, що призводить до значного зростання електропровідності. ода сприяє збільшенню рухливості іонів в розчині, що призводить до значного зростання електропровідності. Холін хлорид, на відміну від бетаїну, менш активно взаємодіє з водою. Крім того, холін хлорид має стабільні асоціації між іонами холіну і хлоридом, які менш схильні до дисоціації при додаванні води. В результаті навіть при 50 % води система залишається відносно стабільною, з меншою кількістю вільних іонів, що обмежує збільшення електропровідності. Для інших двох систем на основі холін хлориду (холін хлорид-сечовина) та бетаїну (бетаїн-ксилітол) визначено вікно електрохімічної стабільності при введенні води. При додаванні від 1 до 10 % води к НЕР-2 (холін хлорид-сечовина), вікно електрохімічної стабільності залишається відносно незмінним.

**Ключові слова:** низькотемпературні евтектичні розчинники, електропровідність, холін хлорид, бетаїн, пролін, електрохімічна стабільність, молекулярна структура, розчинники.

**Постановка проблеми.** Значний інтерес у якості зеленої альтернативи традиційним органічним розчинникам становлять такі класи, як «водні системи розчинників», «іонні рідини (IP)», «низькотемпературні евтектичні розчинники (НЕР)». Вони привертають підвищену увагу дослідників з початку 2000х, після дослідження Аббота та колег [1], які відзначили аномально глибоке зниження температури плавлення в евтектичному складі певних донорів і акцепторів водневих зв'язків. На початку 2000х у літературі терміни НЕР та IP використовувались як синоніми, хоча необхідно зазначити, що це насправді два різних типи розчинників. НЕР – це системи, утворені з евтектичної суміші кислот Льюїса або Бренстеда та основ, які можуть містити різні аніонні та/або катіонні сполуки; навпаки, IP утворюються із систем, що складаються переважно з одного типу дискретних аніонів і катіонів [2]. Хоча фізичні властивості НЕР подібні до інших IP, їхні хімічні властивості пропонують сфери застосування, які значно відрізняються. Сучасна тенденція [3] направлена на відмову від використання звичайних розчинників та іонних рідин (IP) на користь розчинників на біологічній основі, низькотемпературних евтектичних розчинників (НЕР).

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Найцікавішим для хімічної технології та інженерії є НЕР III типу, які зазвичай містять комбінацію холіну хлориду, бетаїну або проліну та донорів водневого зв'язку, такі як спирти, аміди, поліоли та карбонові кислоти [1, 4]. Ці рідини прості в приготуванні, також більшість з них підлягають біологічному розкладу і являються відносно недорогими. Широкий діапазон доступних донорів водневих зв'язків означає, що цей клас НЕР особливо легко піддається адаптації. Варіювання сполуками, що використані як донори водневого зв'язку, суттєвим чином впливає на фізико-хімічні властивості – в'язкість, терміна стабільність, густина та електропровідність.

**Постановка завдання.** Великий перелік сполук, що може бути використаний як донори водневого зв'язку значно може скорегувати їх властивості, зокрема електрохімічні [5]. Електропровідність НЕР є важливим параметром у багатьох галузях хімічної технології, а особливо при створенні електрохімічних сенсорних систем. Слід зазначити, що НЕР мають достатньо високу іонну провідність, що робить їх перспективними розчинниками для створення на їх основі або з їх використанням низькотемпературних електролітів, які здатні забезпечити ефективну передачу заряду в сенсорних системах, тим самим покращуючи їх

чутливість та швидкість відгуку. НЕР здатні розчиняти широкий спектр органічних і неорганічних речовин, що дозволяє використовувати їх у поєднанні з різними матеріалами для створення гібридних електролітів для електрохімічних сенсорів. Таким чином, електропровідність НЕР є одним з перших та ключових параметрів для ефективності їх використання в цьому напрямку.

Тому метою роботи було вивчення впливу типу донорів та акцепторів водневого зв'язку на електрохімічні властивості НЕР III типу. Вивчення впливу вмісту води на електропровідність розчинників.

#### Виклад основного матеріалу.

##### Методика експериментальних досліджень

У таблиці 1 представлені складові для формування НЕР. Компоненти зважували у молярному співвідношенні 1:2 та змішували у мірній ємності, при кімнатній температурі після чого витримували при легкому підігріві (близько 60–80°C) до формування рідини. Після отримання рідкої суміші її охолоджують до кімнатної температури, де вона зберігає свою рідку форму.

Для оцінки електропровідності НЕР використовувався метод електрохімічного імпедансу. Два платинових електроди розміром 1 см<sup>2</sup> кожен міцно був закріплені на відстані одного сантиметра один від одного і розміщені в скляний стакан об'ємом 40 см<sup>3</sup>, який містив 20 см<sup>3</sup> досліджуваного НЕР. Між електродами подавали електричний сигнал з діапазоном частот 1–100 кГц. Для досліджень був використаний потенціостат Versa STAT 3 Potentiostat Galvanostat (AMETEK Scientific Instruments, США).

Отримані експериментальні результати.

Електропровідність НЕР, зокрема на основі бетаїну, холін хлориду або проліну залежить від донора водневого зв'язку через специфічні взаємодії між молекулами акцептора та донора водневого зв'язку (рисунк 1–3).

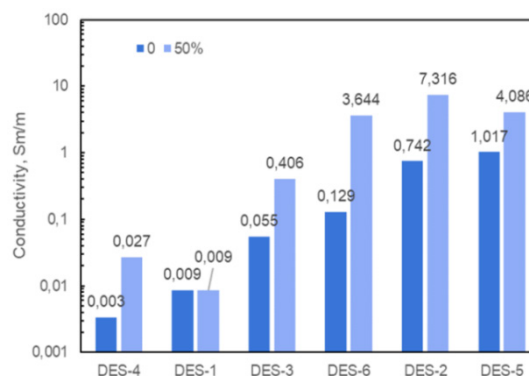


Рис. 1. Вплив вмісту води на електропровідність НЕР

Електропровідність НЕР на основі бетаїну, холін хлориду та проліну була досліджена та виявлена залежність між складом сумішей і їхньою провідністю.

Якщо розглядати систему НЕР де як донор акцептор водневого зв'язку використовувати бетаїн, то досить високу електропровідність мають системи Бетаїн-Сечовина (НЕР-1) і Бетаїн-Молочна кислота (НЕР-3).

Інші НЕР демонструють низьку провідність через те, що гліцерин, 1,2-пропандіол і Ксилітол є неіонними молекулами (рис. 3 а). Ймовірно, у цих НЕР без додавання води (рис. 3 а) відсутні дисоційовані іони. Оцінено вплив додавання води на електропровідність НЕР на основі бетаїну. При додаванні в ці системи до 50 % води (рис. 3 б) їх електропровідність зростає. Електропровідність НЕР-1 і НЕР-3 зросла до 0,0870 і 0,4160 См/м

Таблиця 1

Системи НЕР

Абревіатура	Акцептор водневого зв'язку	Структурна формула	Донор водневого зв'язку	Структурна формула	Співвідношення сполук
НЕР-1	Бетаїн	<chem>CN(C)CC(=O)O</chem>	Сечовина	<chem>NC(=O)N</chem>	1:2
НЕР-2	Холін Хлорид	<chem>CN(C)CC(=O)O.[Cl-]</chem>	Сечовина	<chem>NC(=O)N</chem>	1:2
НЕР-3	Бетаїн	<chem>CN(C)CC(=O)O</chem>	Молочна кислота	<chem>CC(O)C(=O)O</chem>	1:2
НЕР-4	Пролін	<chem>C1CCNC1C(=O)O</chem>	Ксилітол	<chem>OC(CO)C(O)CO</chem>	1:1
НЕР-5	Холін хлорид	<chem>CN(C)CC(=O)O.[Cl-]</chem>	Пролін	<chem>C1CCNC1C(=O)O</chem>	1:1
НЕР-6	Холін хлорид	<chem>CN(C)CC(=O)O.[Cl-]</chem>	Ксилітол	<chem>OC(CO)C(O)CO</chem>	1:2
НЕР-7	Бетаїн	<chem>CN(C)CC(=O)O</chem>	Гліцерол	<chem>OC(CO)CO</chem>	1:2
НЕР-8	Бетаїн	<chem>CN(C)CC(=O)O</chem>	1,2-пропандіол	<chem>OC(CO)CO</chem>	1:2
НЕР-9	Бетаїн	<chem>CN(C)CC(=O)O</chem>	Ксилітоол	<chem>OC(CO)C(O)CO</chem>	1:2

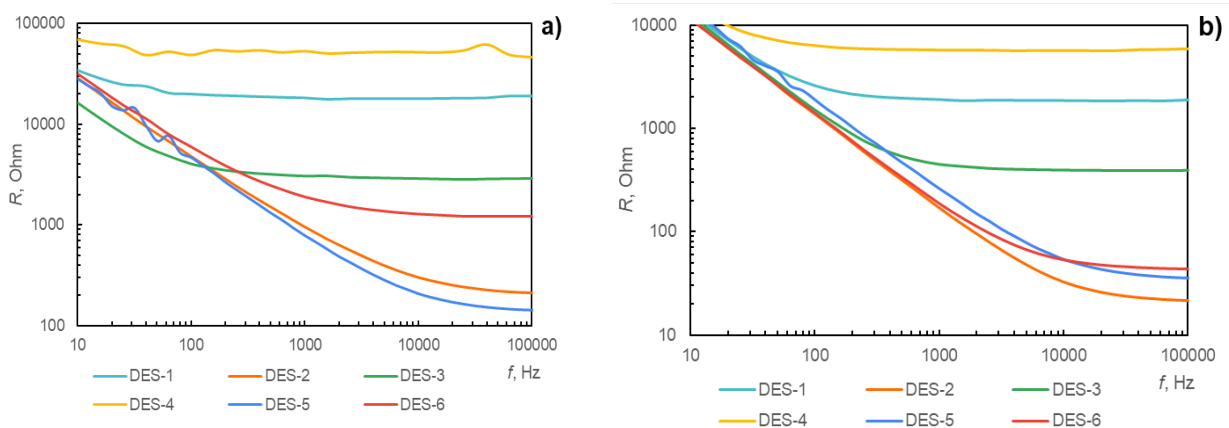


Рис. 2. Електропровідність НЕР (а) та вплив вмісту води на електричний опір НЕР (б)

відповідно (рис 2 б). Електропровідність НЕР, Бетаїн-Молочна кислота, відрізняється від електропровідності Бетаїн-Гліцерин або Бетаїн-Ксилітол через іонну природу компонентів (рис 3 а). Гліцерин, 1,2-пропандіол і ксилітол не утворюють іони у розчині, оскільки вони є нейтральними молекулами. У цих системах немає вільних іонів, які можуть переміщатися під дією електричного поля, що знижує електропровідність (рис. 3 б). Хоча ці молекули здатні утворювати водневі зв'язки з бетаїном, ці зв'язки не призводять до генерації іонів, які могли б переносити заряд. Натомість, вони утворюють стабільні асоціати, які не сприяють іонній провідності. Неіонні молекули, такі як гліцерин або пропандіол, мають більші розміри та вищу в'язкість, що обмежує рухливість молекул у системі. Це ще більше зменшує здатність системи проводити електричний струм. Молочна кислота може частково дисоціювати на іони лактату ( $C_3H_5O_3^-$ ) та іони водню ( $H^+$ ) у розчині при додаванні води. Системи НЕР на основі Холін хлориду, а саме Холін хлорид-Пролін (1.017 См/м) і Холін хлорид-Сечовина (0.742 См/м) мали найвищу провідність серед інших НЕР на основі бетаїну та проліну, а НЕР Пролін-Ксилітол (0.003 См/м) мав найнижче значення електропровідності. Якщо проаналізувати вклад акцептора водневого зв'язку то провідність НЕР зменшується в такій послідовності: НЕР на основі – Холін Хлориду > Бетаїну > Проліну. Таку закономірність можна пояснити тим, що Холін хлорид це іонна сполука, де хлоридний аніон забезпечує високу концентрацію заряджених частинок (іонів) у розчині, що сприяє більшій електропровідності. Його іонна природа дозволяє формувати сильні водневі зв'язки з донорами водневих зв'язків, забезпечуючи активний перенос заряду в системі. Хоча це бетаїн, який має заряджену струк-

туру (звітер-іон), він не настільки ефективний в генерації іонів у розчині, як холін хлорид. Це знижує концентрацію вільних іонів, що впливає на електропровідність. В свою чергу Пролін це амінокислота, яка не є іонною сполукою в нейтральному середовищі. Хоча пролін і може утворювати водневі зв'язки, він не генерує багато вільних іонів у розчині, що робить його менш ефективним у забезпеченні електропровідності. Якщо проаналізувати вклад донора водневого зв'язку, то електропровідність досліджуваних НЕР-5 і НЕР-6 була вищою, ніж у інших НЕР на основі Бетаїну-Молочної кислоти та Бетаїну-Ксилітолу. Системи, що містять Сечовину займають проміжне місце по електропровідності в системами на основі Холін хлориду, Бетаїну та Проліну. Таким чином можна зробити висновок, що більше значення на електропровідність має акцептор водневого зв'язку, а ніж донор і це пов'язано зі структурою сполуки. Холін хлорид має компакту структуру з чітким розподілом заряду, що сприяє високій провідності. Бетаїн має більш стабільну структуру зі звітер-іонною природою, де зарядові центри нейтралізують один одного, що знижує кількість рухомих іонів. Пролін, будучи амінокислотою з циклічною структурою, має меншу здатність до розпаду на вільні іони у порівнянні з холін хлоридом або бетаїном, що додатково знижує його провідність. Також у холін хлориді іони мають високу рухливість, що полегшує перенос заряду. У бетаїні рухливість іонів знижується через стабілізацію внутрішньомолекулярними водневими зв'язками. У проліні, через його менш виражену іонну природу та циклічну структуру, рухливість заряджених частинок найменша. При дослідженні впливу води на електропровідність НЕР зафіксовано, що НЕР-1 і НЕР-2 мають найнижчий опір серед усіх систем у широкому діапазоні частот

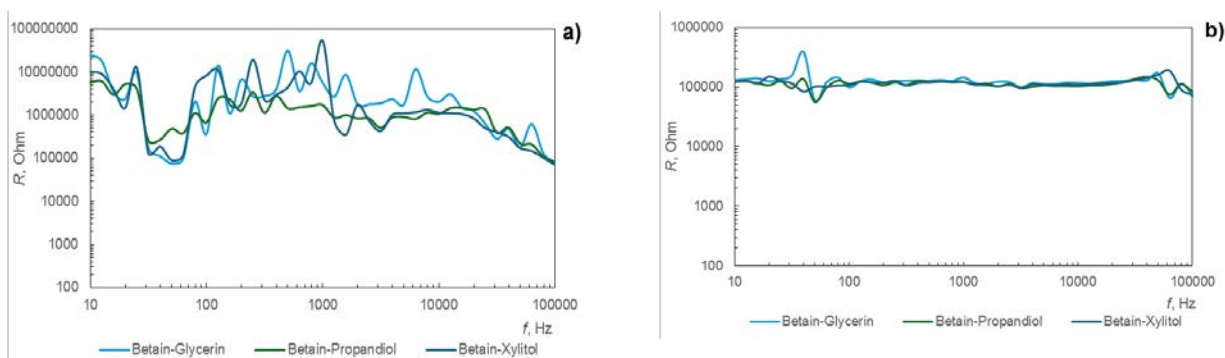


Рис. 3. Вплив вмісту води на електричний опір НЕР на сонові бетаїну

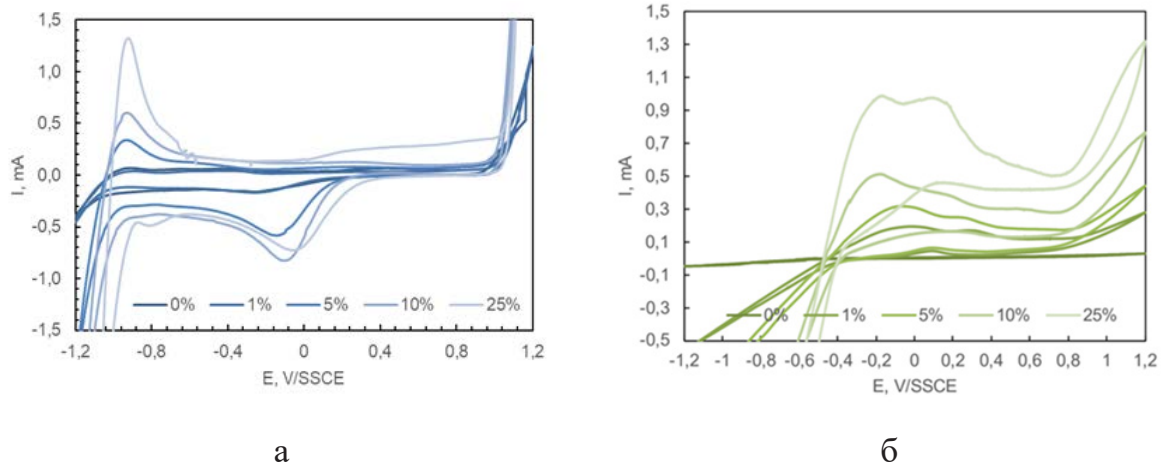


Рис. 4. Вплив вмісту води на вікно електрохімічної стабільності НЕР:  
а – Холін Хлорид-Сечовина; б – Бетаїн-Молочна кислота

при додаванні 50 % води. Це свідчить про їхню вищу електропровідність порівняно з іншими системами. НЕР-3 і НЕР-5 демонструють середній рівень опору, вищий, ніж НЕР-1 і НЕР-2, але нижчий, ніж НЕР-4. Так, НЕР-6 має трохи кращу провідність, ніж НЕР-4, але відрізняється незначно. Для всіх систем спостерігається класична тенденція: зі збільшенням частоти опір зменшується. Для НЕР-2 та НЕР-3 визначено вікно електрохімічної стабільності при додаванні води (рис. 4). Можна побачити, що для НЕР Бетаїн-Молочна кислота при збільшенні вмісту води від 0 % до 25 %, електрохімічна активність і стабільність системи змінюються. Для зразка НЕР з 0% води (низька концентрація), електрохімічне вікно починається з -1.2 В і закінчується приблизно на 0.9 В. При додаванні 1 %, 5 %, і 10 % до НЕР, це вікно залишається відносно незмінним, але з деякими відмінностями в амплітуді піків. Найбільші зміни спостерігаються при 25 % концентрації води, де спостерігається більше зростання струму на позитивних потенціалах, що свідчить про зменшення стабільності та появу нових електрохімічних процесів.

При підвищенні вмісту води в НЕР (до 25 %) помітно підвищується амплітуда струму на позитивних потенціалах, що вказує на те, що відбуваються більш інтенсивні електрохімічні процеси, ймовірно, пов'язані з окисленням компонентів систем. Для НЕР Холін-хлорид-Сечовина при відсутності води спостерігається стабільне електрохімічне вікно приблизно від -1.2 В до 1.0 В. Це вказує на відсутність значних електрохімічних реакцій у цьому діапазоні. При додаванні 1 %, 5 %, 10 %, і 25 %, межі електрохімічного вікна суттєво не змінюються, але збільшується величина струму на краях вікна, особливо на позитивних потенці-

алах. При збільшенні концентрації води до 25 %, помітно підвищується амплітуда струму, зокрема на позитивних потенціалах (близько 1.0 В), що свідчить про активніші електрохімічні процеси або реакції. У негативній області потенціалів (близько -1.2 В) також спостерігається збільшення негативного струму зі збільшенням концентрації, що вказує на активніші відновні процеси.

**Висновки.** Встановлено зменшення електропровідності в системах НЕР від холін хлориду до бетаїну і проліну. НЕР-1 (Бетаїн-Сечовина) і НЕР-2 (Холін Хлорид-Сечовина) є більш перспективними для створення матричних електролітів для сенсорних систем. НЕР-4 і НЕР-6 мають найнижчу провідність у всьому діапазоні частот. Холін хлорид є найбільш іонною і рухливою сполукою серед них, тоді як пролін має найменшу схильність до іонізації та забезпечує найменшу провідність. Вплив донора у НЕР на електропровідність більш чітко прослідковується в рамках одного виду НЕР. Встановлено, що низька електропровідність НЕР на основі бетаїну та гліцерину, 1,2-пропандіолу і ксилітолу обумовлена їх неіонною природою та обмеженим механізмом переносу заряду в системі. На відміну від них, сечовина та молочна кислота можуть утворювати певні іонні структури чи асоціації, що підвищує їхню провідність і системи НЕР із їхнім вмістом в інших системах НЕР на основі холін хлориду-сечовина також демонструє достояю провідність. Для НЕР (Бетаїн-Молочна кислота) система залишається стабільнішою в широкому діапазоні потенціалів. Однак із збільшенням концентрації до 25 %, стабільність системи зменшується, що видно з підвищення струму на позитивних потенціалах (біля 0.9–1.2 В), що може бути результатом електрохімічної деградації або розкладу компонентів системи. Для НЕР холін хлорид-Сечовина

без додавання води або при низькій концентрації (1 %) електрохімічне вікно залишається широким і стабільним. Однак, із збільшенням вмісту води до 25 %, підвищується як позитивний, так і негативний струм, що вказує на зниження стабільності системи і збільшення кількості електрохімічних реакцій при крайніх значеннях потенціалу.

Отже, іонні рідини на основі цих сполук можуть бути перспективними матеріалами для використання як електроліти в різних типах сен-

сорних систем, і як один з перспективних НЕР доцільно використати систему Холін Хлорид-Сечовина.

**Фінансування.** Дослідження виконані в рамках конкурсу НФДУ «Наука для зміцнення обороноздатності України». Тема. Інноваційні методики та засоби швидкого визначення забруднюючих речовин на основі сполук гідразину, що потрапляють в навколишнє середовище внаслідок воєнних дій та аварійного розливу ракетних/авіаційних палив.

#### Список літератури:

1. 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 liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 2004. 126 (29), 9142-9147.
2. Christopher M.A. Brett, Perspectives for the use of deep eutectic solvents in the preparation of electrochemical sensors and biosensors, *Current Opinion in Electrochemistry*, 2024. 45, 101465. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2024.101465> Vorobyova, V., Skiba, M. &
3. Vasylyev, G. Extraction of phenolic compounds from tomato pomace using choline chloride-based deep eutectic solvents. *Food Measure.*, 2022. 16, pp. 1087-1104. <https://doi.org/10.1007/s11694-021-01238-5>
4. Jian Wang, Chengmiao Ma, Zhixu Zhang, Xinyi Ge, Qingguo Zhang, Ying Wei, Thermodynamic properties, electrochemical properties, and interaction behaviors of quaternary ammonium salts-based deep eutectic solvents, *Journal of Molecular Liquids*, 2024. 408, 125384. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.125384>.
5. Akshay Sharma, Renuka Sharma, Ramesh C. Thakur, Lakhveer Singh, An overview of deep eutectic solvents: Alternative for organic electrolytes, aqueous systems & ionic liquids for electrochemical energy storage, *Journal of Energy Chemistry*, 2023. 82, 592-626, <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2023.03.039>.

#### Vorobjova V.I., Skiba M.I., Linyucheva O.V., Vasilyev G.S., Vinnichuk K.V. EVALUATION OF THE ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF IONIC LIQUIDS BASED ON CHOLINE CHLORIDE, BETAINE, AND PROLINE FOR THE CREATION OF MATRIX ELECTROLYTES FOR SENSOR SYSTEMS

*The article examines the electrochemical properties of ionic liquids based on choline chloride, betaine, and proline with the aim of using them to create matrix electrolytes or other areas of chemical technology. In the paper, a comparative analysis of the electrical conductivity of DES type III with the introduction of 50% water was carried out. Research results demonstrate that combinations of choline chloride, betaine and proline as hydrogen bond acceptors with various hydrogen bond donors (urea, lactic acid, xylitol, glyceryl, 1,2-propanediol) can be effectively used to develop stable and effective DESs that can be used as electrolytes for sensor devices. The variation of the donor and acceptor in the synthesis of DES significantly affects the electrical conductivity of the obtained solvents. The electrical conductivity of DES decreases in the order of the solvent base used: choline chloride > betaine > proline. The greatest increase in electrical conductivity when water is introduced is observed in DES-2 (Betaine-Urea) (0% – 0.742 S/m and 50% – 7.316 S/m), and the smallest – in DES-1 (Choline Chloride-Urea) (no changes at 50% water 0.009 Sm/m). This is due to the fact that betaine is a more polar molecule that can interact more effectively with water due to its ability to form strong hydrogen bonds. ode helps to increase the mobility of ions in the solution, which leads to a significant increase in electrical conductivity. ode helps to increase the mobility of ions in the solution, which leads to a significant increase in electrical conductivity. Choline chloride, unlike betaine, interacts less actively with water. In addition, choline chloride has stable associations between choline and chloride ions that are less prone to dissociation when water is added. As a result, even with 50% water, the system remains relatively stable, with fewer free ions, which limits the increase in electrical conductivity. For the other two systems based on choline chloride (choline chloride-urea) and betaine (betaine-xylitol), a window of electrochemical stability with the introduction of water was determined. When 1 to 10% water is added to DES-2 (choline chloride-urea), the window of electrochemical stability remains relatively unchanged.*

**Key words:** low-temperature eutectic solvents, electrical conductivity, choline chloride, betaine, proline, electrochemical stability, molecular structure, solvents.