

УДК 544.654.2+544.6.018.2

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ СООСАЖДЕНИЕ Sm И Co В ДИЦИНАМИДНОЙ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ¹

© 2022 г. Е. Б. Молодкина^a, М. Р. Эренбург^a, А. В. Руднев^a *

^aИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский просп., 31, Москва, 119071 Россия

*e-mail: rudnev@phycr.ac.ru

Поступила в редакцию 18.01.2022 г.

После доработки 11.07.2022 г.

Принята к публикации 18.07.2022 г.

Электрохимическое осаждение лантаноидов и сплавов на их основе может быть реализовано при комнатной температуре из органических ионных сред, таких как ионные жидкости (ИЖ). В настоящей работе мы изучили электроосаждение Sm и Co и их соосаждение в ИЖ [BMP][DCA] (1-бутил-1-метилпирролидиний дицианамид) с контролируемым содержанием воды электрохимическими методами в сочетании со сканирующей зондовой микроскопией и рентгеновским анализом образующихся осадков. Показано, что как Co, так и Sm могут быть электрохимически осаждены из соответствующих однокомпонентных растворов в выбранной ИЖ, и потенциал их осаждения смещается в положительную сторону по мере увеличения концентрации воды (ускорение осаждения). В растворе ИЖ, содержащем ионы обоих металлов (Sm(III) и Co(II)), наблюдается соосаждение Sm–Co. При этом Sm соосаждается при потенциалах, существенно менее отрицательных (на 0.42 В), чем осаждение Sm из раствора ИЖ, содержащего только ионы Sm(III). Однако увеличение концентрации воды в растворе приводит к торможению соосаждения Sm–Co. Мы связываем торможение соосаждения Sm–Co в присутствии воды с формированием оксидной пленки на поверхности осадка, препятствующей дальнейшему восстановлению ионов Co и, как следствие, соосаждению Sm–Co.

Ключевые слова: дицианамидная ионная жидкость, лантаноид, металл триады железа, электрохимическое соосаждение, влияние воды

DOI: 10.31857/S0424857022120052

ВВЕДЕНИЕ

Разработка электрохимических методов получения функциональных материалов на основе лантаноидов является актуальной задачей для различных областей промышленности (микроэлектронная промышленность, медицина, хранение и конверсия энергии) [1]. Электрохимическое осаждение сплавов лантаноид–металл группы VIII (Fe, Co, Ni) привлекает большое внимание, поскольку эти материалы могут обладать превосходными магнитными свойствами. В частности, магниты на основе сплавов SmCo обладают высокой температурой Кюри (720–920°C) и термостойкостью, что обуславливает их перспективность для применения при высоких температурах [2]. Один из способов получения самария, как и других лантаноидов, – электроосаждение из расплавов солей, которое представляет собой довольно энергозатратный метод [3]. Поэтому важной задачей является поиск новых

электрохимических сред, подходящих для осаждения лантаноидов и сплавов на их основе при низких температурах.

Электроосаждение лантаноидов и их соосаждение с другими металлами можно реализовать в ионных органических средах, таких как ионные жидкости (ИЖ) [4–9]. ИЖ обладают уникальным набором физико-химических свойств и позволяют электрохимически осаждавать широкий спектр химических элементов, сплавов и оксидов [10, 11], а также композитных материалов [12]. Недавно в нескольких работах было продемонстрировано электрохимическое соосаждение лантаноидов с Fe, Co или Ni в различных безводных ионных средах [6], таких как ИЖ, глубокие эвтектические растворители (ГЭР) и низкотемпературные расплавы солей: Nd–Fe [4, 13], Sm–Co [14–20], Sm–Fe, Gd–Co, La–Ni [21]. При этом было показано, что электровосстановление Fe, Co или Ni (имеющих более положительный стандартный электрохимический потенциал, чем лантаноиды) приводит к ускорению соосаждения лантаноида, заметно сдвигая потенциал его осаждения в положительную сторону: этот сдвиг может превышать 0.3 В,

¹ Статья подготовлена для специального выпуска журнала, посвященного памяти выдающегося электрохимика Олега Александровича Петрия (1937–2021).

как, например, в случае соосаждения Nd–Fe [4, 13]. В то же время, механизм соосаждения в безводных ионных средах до конца не ясен. Кроме того, поскольку многие ИЖ гигроскопичны, особый интерес представляет изучение влияния воды на процессы (со)осаждения металлов в ИЖ. Отдельные работы показали ускорение электроосаждения металлов, в том числе лантаноидов, в ИЖ при увеличении содержания воды в растворе [4–6, 8, 22, 23]. Тем не менее, систематические исследования этого явления пока отсутствуют.

Ранее нашей группой было изучено влияние добавок воды на соосаждение Nd и Fe в ИЖ [BMP][DCA] (1-бутил-1-метилпирролидиний дцианамид) [4]. Было показано, что, хотя добавление воды (вплоть до концентрации $c_{H_2O} = 3.092$ М) ускоряет осаждение Fe и, в особенности, Nd из ИЖ, содержащей ионы только одного металла, соосаждение Nd–Fe, наоборот, тормозится. В данной работе мы исследовали процессы (со)осаждения Sm, Co и Sm–Co в [BMP][DCA], а также влияние добавок воды на данные процессы. Полученные результаты проанализированы в сравнении с данными по соосаждению Nd–Fe.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворы готовили на основе ИЖ [BMP][DCA] (Solvionic, $\geq 99.5\%$), высушенной в вакууме при 60–80°C, и безводных солей металлов Sm(OTf)₃ (OTf – трифторметансульфонат, Alfa Aesar, $>98\%$) и CoCl₂ (Alfa Aesar, $>99.7\%$). Взвешивание реагентов, приготовление и хранение растворов, заполнение ячейки проводили в перчаточном боксе в атмосфере Ar высокой чистоты (99.998%).

Для электрохимических измерений применяли герметичную стеклянную ячейку с одним отделением (объем ИЖ в ячейке 1.8 мл). Перед работой ячейку в разобранном виде обрабатывали горячим раствором 25% HNO₃ с последующим кипячением и промыванием в воде Milli-Q (>18 МОм см, <5 ppb по углероду). Далее все части ячейки сушили при 105°C. Ячейку собирали в горячем состоянии и заполняли ИЖ в перчаточном боксе в атмосфере Ar. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую фольгу. В качестве электрода сравнения применяли герметичный Ag/AgCl-электрод сравнения (модель ET072, eDAQ, Австралия; концентрация KCl 3.4 М). До измерений через раствор продували Ar в течение 40 мин, а во время измерений Ar продували над раствором. Для работы использовали изготовленные по методу Клавиллье [24] монокристаллы Pt(111) с площадью рабочих граней 0.030–0.040 см².

Монокристаллические электроды отжигали в пламени горелки, а затем охлаждали в потоке Ar. Далее электрод вносили в ячейку и формировали

мениск при потенциале $E = 0.0$ В, при котором отсутствовали фарадеевские процессы. Для осаждения РЗЭ с последующим анализом элементного состава осадка использовали поликристаллический электрод Pt, вырезанный из фольги (площадь 0.30–0.40 см²). Электрод Pt полировали механически с помощью частиц оксида алюминия (сначала частицы диаметром 1 мкм, затем 0.05 мкм для финишной предобработки). Далее электрод очищали обработкой в ультразвуковой ванне в воде Milli-Q, выдерживали в концентрированной H₂SO₄ в течение 5 мин, промывали водой Milli-Q и отжигали в пламени горелки непосредственно перед применением. Для электрохимических измерений использовали потенциостат и программное обеспечение, разработанные в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН. Все измерения проводили при $24 \pm 1^\circ\text{C}$.

Добавки воды вводили в ИЖ с помощью дозатора непосредственно в ячейку, далее раствор перемешивали, пропуская через него аргон. Содержание воды в ИЖ определяли с помощью кулонометрического титрования по Карлу Фишеру (917 Ti-Touch, Metrohm, Швейцария). Измерения показали, что в ИЖ после сушки концентрация воды обычно не превышает 200 ppm, что соответствует 0.012 М (молярная концентрация воды, c_{H_2O}). Далее мы считаем, что в ИЖ без добавок воды $c_{H_2O} = 0.012$ М. В ходе эксперимента невозможно исключить незначительные изменения концентрации воды вследствие продувки аргоном и кратковременных разгерметизаций ячейки для помещения или удаления рабочего электрода. Однако воспроизводимость ЦВА свежееотожденного электрода Pt(111) (в частности, характерного пика осаждения Sm, потенциал которого сильно зависит от концентрации воды) в течение нескольких часов указывает на то, что вероятные изменения в концентрации воды в растворе незначительны и не влияют на полученные результаты.

Все потенциалы в статье приведены относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода (Ag/AgCl). Поскольку в электроде сравнения присутствовал водный раствор KCl, на границе раздела вода/ИЖ мог возникать потенциал жидкостного соединения, причем соответствующий скачок потенциала мог также зависеть от концентрации воды в ИЖ. По этой причине Ag/AgCl-электрод калибровали относительно редокс-пары ферроцен/ферроцений (Fc/Fc⁺). Формальный потенциал $E_{1/2}(\text{Fc}/\text{Fc}^+)$ в [BMP][DCA] с добавками воды оценивали по циклическим вольтамперограммам (ЦВА) как полусумму потенциалов анодного и катодного пиков. Показано, что добавление самого большого количества воды (3.092 М) вызывало сдвиг $E_{1/2}(\text{Fc}/\text{Fc}^+)$ в от-

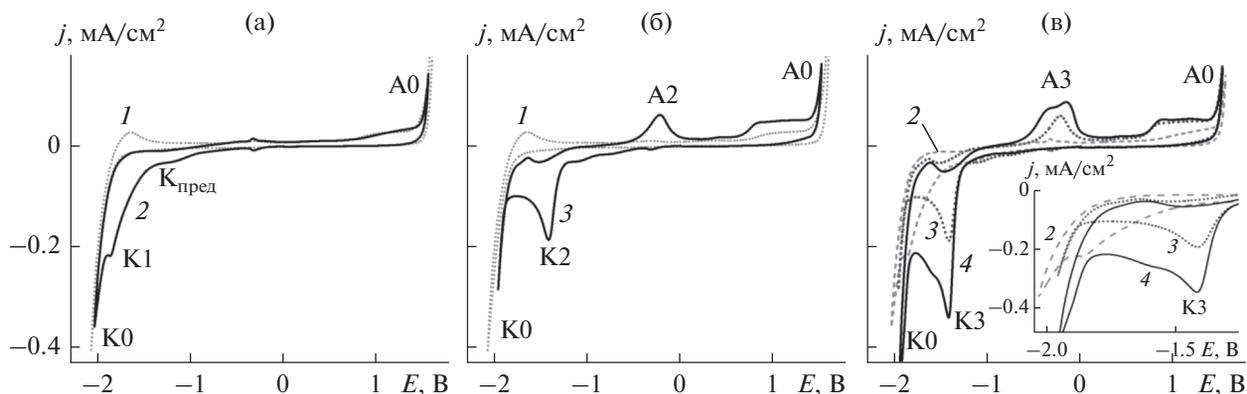


Рис. 1. Первые циклы ЦВА Pt(111) в: (а) [BMP][DCA] (кривая 1) и [BMP][DCA] + 0.01 М Sm(OTf)₃ (кривая 2), (б) [BMP][DCA] (кривая 1) и [BMP][DCA] + 0.01 М CoCl₂ (кривая 3), (в) [BMP][DCA] + 0.01 М Sm(OTf)₃ + 0.01 М CoCl₂ (кривая 4); кривые 2 и 3 добавлены для сравнения. На вставке для лучшей видимости показаны увеличенные фрагменты ЦВА (кривые 2–4). Скорость развертки потенциала – 0.01 В/с. Содержание остаточной воды во всех растворах составляло 0.012 М (без добавки воды).

рицательную сторону всего лишь на 13 мВ. Таким образом, можно принять, что дополнительный скачок потенциала, связанный с возникновением потенциала жидкостного соединения при добавлении воды в ИЖ, в наших экспериментах пренебрежимо мал. Потенциал электрода Ag/AgCl относительно $E_{1/2}(\text{Fc}/\text{Fc}^+)$ составлял -0.400 В отн. Fc/Fc^+ . Подробности описаны в наших предыдущих публикациях [4, 5].

Осадки Sm, Co и Sm–Co получали в потенциостатическом режиме. Electrodes с осадками промывали ацетоном (ос. ч.) и абсолютным спиртом (Merck) и далее сушили в потоке Ar. Морфологию поверхности осадков исследовали методом атомной силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе Solver Pro (НТ-МДТ, Россия) в полуконтактном режиме. Обработку изображений АСМ проводили с помощью программы WSxM [16]. АСМ-анализ выполняли как минимум для трех различных участков на поверхности электрода. В статье приведены АСМ-изображения, типичные для соответствующего образца. Отметим, что поверхность исходного электрода Pt(111) плоская и состоит из широких атомарно-гладких террас и различных структурных дефектов (ступеней, спиральных дислокаций и т.д.) [4, 5]. Таким образом, с помощью АСМ можно с легкостью идентифицировать образование осадка на плоских монокристаллических поверхностях.

Исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводили *ex situ*. РФЭС-спектры были получены с использованием источника монохроматического рентгеновского излучения ХМ1000, установленного на спектрометре OMICRON ESCA+ с алюминиевым анодом (энергия излучения 1486.6 эВ, мощность 252 Вт). Нейтрализатор заряда CN-10 работал при токе эмиссии 4 мкА и энергии пучка 1 эВ

для устранения локального заряда на анализируемой поверхности. Энергия пропускания анализатора была установлена на уровне 50 эВ для обзорного спектра и 20 эВ для отдельных элементов. Калибровку спектрометра проводили по линии $\text{Au}4f_{7/2}$ при 84.1 эВ. Базовое давление в камере анализатора составляло не более 10^{-9} мбар. Все спектры накапливались не менее 3 раз, флуктуация положения пиков не превышала ± 0.1 эВ. Травление поверхности проводили с помощью ионной пушки FDG150, работающей при энергии ионов 4 кэВ и ионном токе 14.5 мкА в течение 8 мин. Чистота газа Ar составляла 99.999%.

Элементный состав осадков оценивали с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JSMU3, оборудованном анализатором WINEDS (Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Электрохимическое окно потенциалов, отвечающее стабильности ИЖ, определяли на основе ЦВА [5]. Кривая 1 на рис. 1а, б демонстрирует рост катодного и анодного токов на Pt(111) при -1.83 и 1.54 В. Эти процессы, обозначенные как K0 и A0, соответствуют восстановлению и окислению компонентов ИЖ [25]. Стоит также отметить, что электрохимическое окно может определяться также и стабильностью подложки. Так, ранее с помощью сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) мы показали, что электрод Au(111) подвергается электрохимическому растворению при потенциалах > 0.5 В и химическому травлению в области потенциалов от -0.4 до -0.8 В в [BMP][DCA] [26]. В то же время было обнаружено, что поверхность электрода Pt(111) в [BMP][DCA] не подвергается структурным изме-

нениям в широком диапазоне потенциалов [27]. Катодный процесс K0 в литературе связывают с восстановлением катиона $[BMP]^+$ до бутилена и водорода [28].

На ЦВА Pt(111) в растворе, содержащем ионы Sm(III) (рис. 1а), в отсутствие добавок воды (исходная концентрация воды в данном случае ~ 0.012 М), помимо процесса катодного разложения ИЖ (K0), наблюдается дополнительная катодная волна K1 при $E = -1.84$ В, которую мы приписываем восстановлению Sm(III) до Sm(0). Этот катодный процесс протекает необратимо, поскольку не наблюдается анодного противоипика. Следует также отметить, что волна K1 в большей степени перекрывается с K0, т.е. электроосаждение Sm протекает параллельно с катодным разложением ИЖ. Более того, на втором последовательно измеренном цикле ЦВА волна K1 отсутствует, что вероятно, свидетельствует об образовании на поверхности осадка пленки продуктов разложения ИЖ и/или оксидов Sm, блокирующей дальнейшее осаждение. При потенциале около -1.2 В, т.е. положительнее K1, можно наблюдать предволну (обозначена как $K_{пред}$). Ранее эта волна была приписана восстановлению Sm(III) до Sm(II) [18, 29, 30]. Было показано, что при комнатной температуре предволна одноэлектронного восстановления лантаноидов выражена слабо, но становится более заметной при повышении температуры до $70-100^\circ\text{C}$ [6, 31].

В случае осаждения Co наблюдаются четко выраженный катодный пик K2 при $E = -1.42$ В и анодный противоипик растворения осадка A2 (кривая 3 на рис. 1б). Потенциалы начала осаждения и растворения Co значительно разнятся (>0.6 В), что говорит о том, что осаждение Co происходит лишь при достижении значительного перенапряжения и/или растворение осадка сильно заторможено. Во втором цикле ЦВА осаждение Co начинается при более отрицательных потенциалах, что говорит о деактивации поверхности электрода по мере циклирования потенциала.

На ЦВА в растворе ИЖ, содержащей ионы обоих компонентов Sm(III) и Co(II) (кривая 4 на рис. 1в), наблюдается четко выраженный катодный пик K3, потенциал которого совпадает по потенциалам с пиком K2 (-1.42 В), наблюдаемым в растворе, содержащем только ионы Co(II). Однако пик K3 существенно выше K2. Учитывая то, что в случае процесса с диффузионными ограничениями высота пика увеличивается с концентрацией реагента, можно сделать вывод о соосаждении Sm с Co при потенциалах пика K3, т.е. примерно на 0.42 В положительнее, чем осаждение Sm из соответствующего однокомпонентного раствора. Подобное ускорение соосаждения лантаноида наблюдалось нами и для системы Nd–Fe [4]. На анодной развертке потенциала наблюдает-

ся анодный процесс A3, который можно приписать растворению Sm–Co.

Выводы, сделанные на основе ЦВА, подтверждаются с помощью исследований методами атомно-силовой микроскопии, ЭДРС и РФЭС осадков, полученных в потенциостатическом режиме в $[BMP][DCA]$, содержащей соответствующей соли. На рис. 2 представлены АСМ-изображения осадков на Pt(111) и соответствующие потенциостатические транзисты тока. Потенциалы осаждения были выбраны вблизи максимумов катодных пиков K1–K3 (рис. 1в), т.е. для осаждения Sm – вблизи K1, для осаждения Co – вблизи K2 и для соосаждения Sm–Co – вблизи K3. Осадки Sm имеют неравномерную зернистую структуру с перепадом высот от 100 до 300 нм (рис. 2б). Вероятно, неравномерность осадка связана с параллельным протеканием процесса катодного разложения ИЖ, при котором продукты разложения адсорбируются на поверхности и препятствуют дальнейшему росту осадка. Тем не менее, данные АСМ подтверждают формирование осадка при потенциале, близком к K1. При осаждении Co осадки получаются сплошными и равномерными, с мелкозернистой структурой (рис. 2в). Перепад высот обычно не превышает нескольких нанометров. На поле 10×10 мкм² даже прослеживаются структурные дефекты (пакеты ступеней), характерные для поверхностей монокристаллических электродов Pt [32].

При соосаждении Sm–Co при потенциале вблизи максимума K3 (-1.445 В в течение 1200 с) осадки также сплошные и зернистые (рис. 2г) с перепадом высот от нескольких единиц до сотни нм. Таким образом, осадок Sm–Co обладает шероховатостью, промежуточной между осадками Sm и Co. Интересно, что транзисты катодного тока осаждения Sm–Co проходят через максимум при ~ 10 с (кривая 3 на рис. 2а). Максимум тока обычно характерен для низких перенапряжений, когда зарождаются и растут отдельные кристаллиты в отсутствие диффузионных ограничений: катодный ток сначала растет за счет увеличения площади роста кристаллитов, а затем снижается вследствие перекрывания диффузионных зон. Однако в нашем случае потенциалы осаждения были достаточно отрицательными (вблизи максимума K3, т.е. в области существенных диффузионных ограничений) и морфология осадка на АСМ-изображениях не соответствует росту отдельных кристаллитов. Таким образом, наличие пика на транзисте тока, вероятно, связано с механизмом соосаждения Sm–Co. В работе Xu и соавторов [13], исследовавших соосаждение Nd–Fe в $[EMIm][DCA]$, предполагалось, что изначально формируется тонкий слой железа и уже затем происходит соосаждение Nd–Fe. Это предположение согласуется с формой транзиста тока соосаждения Sm–Co, на котором увеличение ка-

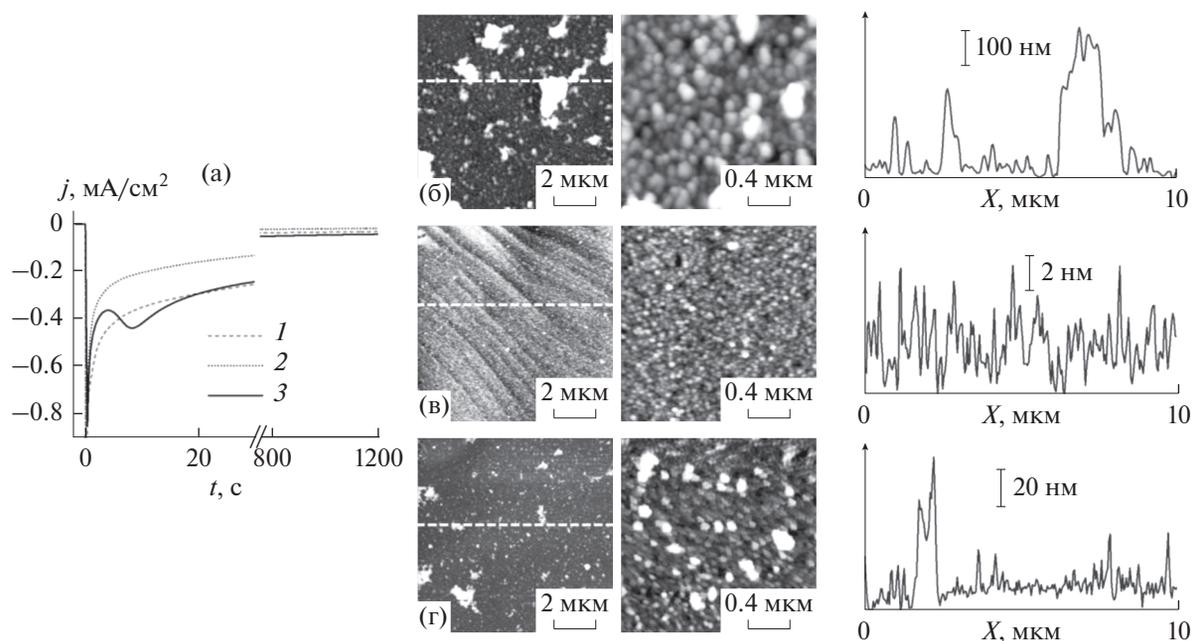


Рис. 2. (а) Потенциостатические транзистенты тока Pt(111): 1 – в [BMP][DCA] + 0.01 M Sm(OTf)₃ при –1.800 В, 2 – в [BMP][DCA] + 0.01 M CoCl₂ при –1.380 В, 3 – в [BMP][DCA] + 0.01 M Sm(OTf)₃ + 0.01 M CoCl₂ при –1.385 В в течение 1200 с. АСМ-изображения осадков на (б–г) соответствуют транзистентам тока: 1 (б), 2 (в), 3 (г). Для каждого осадка представлены два изображения: с большей (10 × 10 мкм²) и меньшей площадью сканирования (2 × 2 мкм²). Профили поперечного сечения, показанные справа, были получены вдоль белых пунктирных линий на соответствующих изображениях АСМ.

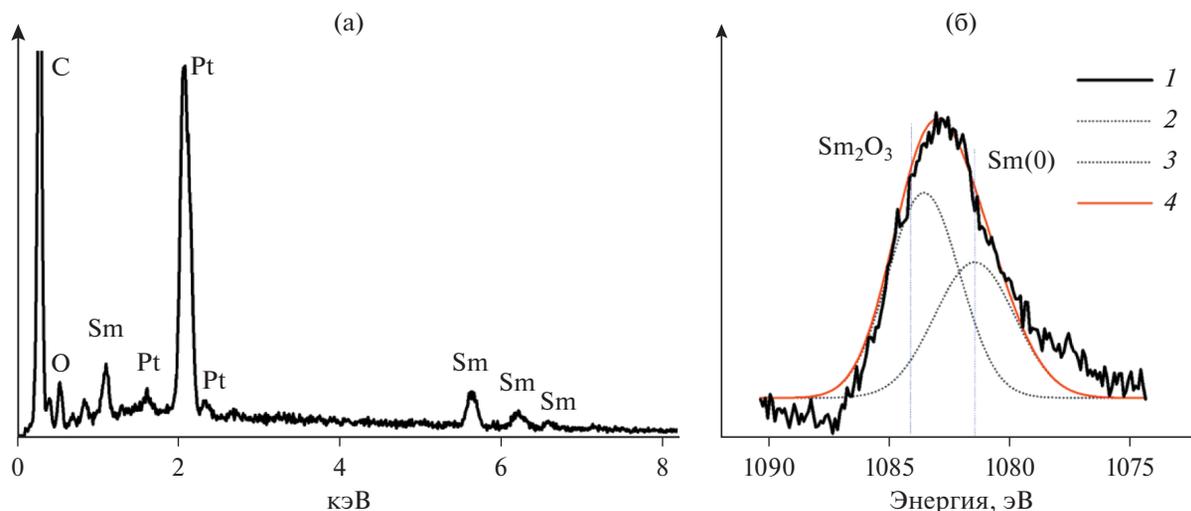


Рис. 3. (а) ЭДР- и (б) РФЭ-спектры осадков Sm, полученных на Pt-фольге в течение 3600 с при –1.810 В в растворе [BMP][DCA] + 0.01 M Sm(OTf)₃. На (б) представлены кривые: 1 – экспериментальный спектр после вычитания фоновой кривой; 2, 3 – спектральные компоненты; 4 – суммарная кривая. Вертикальными пунктирными линиями на (а) показаны положения пиков для различных состояний окисления Sm согласно литературным данным [33–35].

тодного тока при $t > 5$ с может быть связано с началом соосаждения Sm, в то время как пик при $t = 10$ с – с диффузионными ограничениями (обеднением приэлектродного слоя как по ионам Co(II), так и по ионам Sm(III)).

Осадки для РФЭС и рентгеноэлементного анализа получали на поликристаллическом Pt-электроде в потенциостатическом режиме в течение 3600 с. На рис. 3 представлены ЭДР- и РФЭ-спектры Sm3d_{5/2} осадков Sm, полученных в раство-

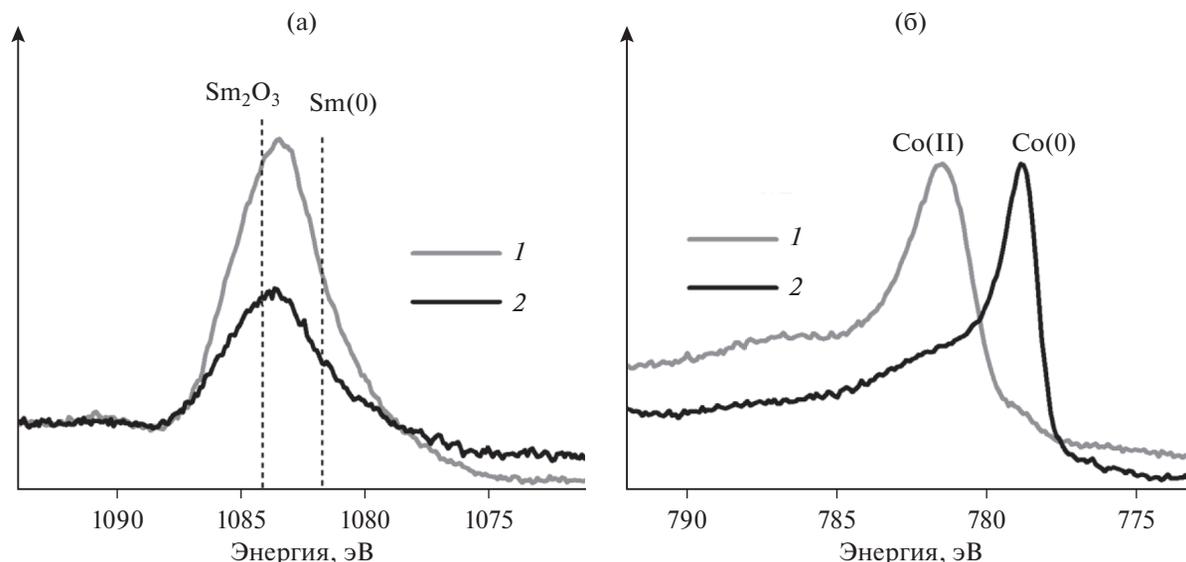


Рис. 4. РФЭ-спектры (а) $Sm3d_{5/2}$ и (б) $Co2p_{3/2}$ осадка Sm–Co на Pt-фольге, полученного в течение 3600 с при -1.445 В в растворе $[BMP][DCA] + 0.01$ М $Sm(OTf)_3 + 0.01$ М $CoCl_2$. РФЭ-спектры получены до (спектры 1) и после травления Ag^+ (спектры 2). Вертикальными пунктирными линиями на (а) показаны положения пиков для различных состояний окисления Sm согласно литературным данным [33–35].

ре, содержащем только ионы Sm(III), при потенциале вблизи пика K1. ЭДР-спектр подтверждает наличие Sm в осадке (рис. 3а). Согласно литературным данным, РФЭС-сигналы при 1084.1 и 1081.7 эВ отвечают $Sm3d_{5/2}$ в оксиде Sm_2O_3 и металлическому Sm [33–35] (обозначены вертикальными пунктирными линиями на рис. 3б). Разложение сигнала $Sm3d_{5/2}$ на линии, отвечающей Sm(0) и Sm(III), указывает на то, что Sm в осадке находится как в металлической, так и в окисленной формах. Наши данные согласуются с данными РФЭС для осадка Sm, полученного в той же ИЖ в ранее опубликованной работе [29].

РФЭ-спектры $Sm3d_{5/2}$ и $Co2p_{3/2}$ для осадка Sm–Co, полученного при потенциале вблизи максимума K3, показаны на рис. 4. Спектр $Sm3d_{5/2}$ на рис. 4а схож со спектром, полученным для осадка Sm (рис. 3б). Разложение сигнала также указывает на то, что Sm находится в осадке в виде Sm(III) и Sm(0) (рис. 5а). Травление ионами Ag^+ осадка Sm–Co не приводит к заметным изменениям в распределении пиков (рис. 5б), что свидетельствует о том, что и внутренние слои осадка содержат значительное количество Sm в окисленной форме.

На спектре $Co2p_{3/2}$ до травления (спектр 1 рис. 4б) можно увидеть сигнал, соответствующий Co(II): согласно литературе, линия при 781.3 эВ соответствует $Co(OH)_2$ [36]. Линии CoO, Co_3O_4 и $CoOON$ обычно наблюдались при 780.0–780.2 эВ [36–38], и в спектре в нашей работе выражены значительно слабее, чем линия $Co(OH)_2$. После

травления ионами Ag^+ (8 мин при энергии 4 кэВ) линия Co(II) исчезает (спектр 2 рис. 4б), и появляется четкая линия при 778.6 эВ, приписываемая в литературе металлическому Co [36, 39]. Известно, что травление Ag^+ может вызывать восстановление оксидов некоторых металлов, однако Choudhury и соавторы показали, что травление при 5 кэВ в течение 10 мин не приводило к образованию металлического Co [1]. Появление линии металлического Co наблюдалось лишь спустя 30 мин после начала травления. Таким образом, можно предположить, что во внутренних слоях осадка Sm–Co Co находится в основном в металлическом состоянии, в то время как окисление Co на поверхности осадка, по-видимому, происходило в результате контакта осадка с воздухом.

На ЭДР-спектрах осадка при -1.445 В (т.е. вблизи максимума K3) и -1.595 В наблюдаются пики Sm и Co (рис. 6). Атомное соотношение Sm : Co, по данным ЭДРС, составляло 1 : 13 в обоих случаях. Наличие кислорода и углерода на ЭДР-спектрах подтверждает включение в осадок продуктов разложения ИЖ и окисления Sm и Co. Можно предположить, что образование оксидов/гидроксидов Sm вызвано химической реакцией с остаточной водой в растворе ИЖ, концентрация которой (~ 0.012 М) сравнима с концентрацией ионов Sm(III) (0.010 М).

Влияние воды на электроосаждение Sm и Co, а также на их сосаждение было исследовано в растворах с контролируемым содержанием воды. На рис. 7 показаны ЦВА Pt(111) в растворах ИЖ $[BMP][DCA]$, содержащих ионы Sm(III) или

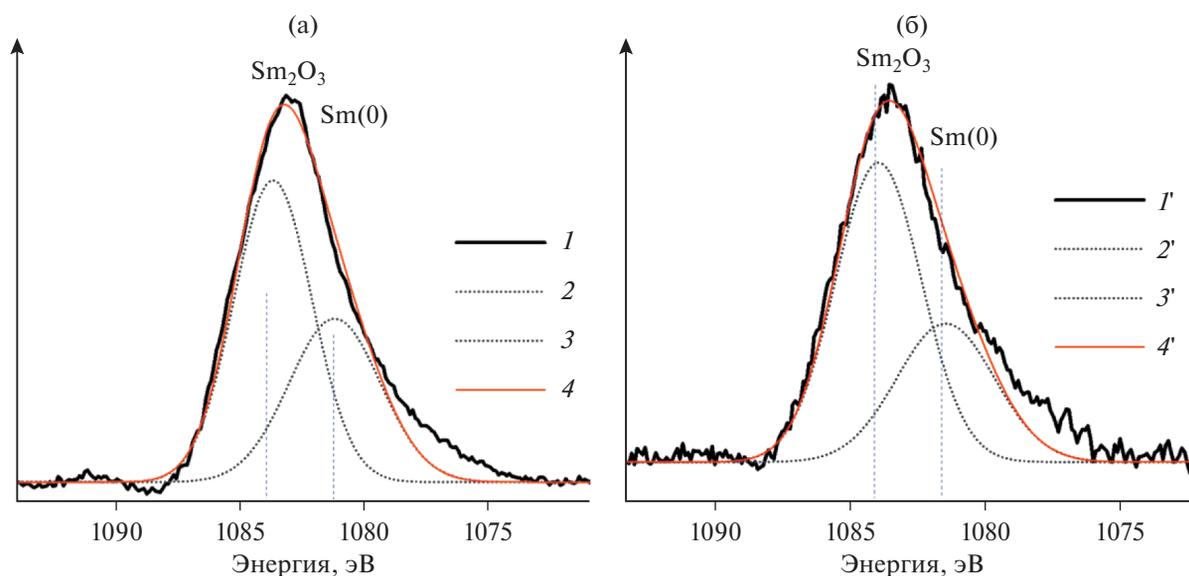


Рис. 5. РФЭ-спектры $\text{Sm}3d_{5/2}$ из рис. 3а: (а) до и (б) после травления. Кривые: 1, 1' – экспериментальные спектры после вычитания фоновой кривой; 2, 2', 3, 3' – спектральные компоненты; 4, 4' – суммарная кривая. Вертикальными пунктирными линиями показаны положения пиков для Sm согласно литературным данным [33–35].

Co(II), без добавки и с добавками воды. В первую очередь, отметим, что увеличение $c_{\text{H}_2\text{O}}$ приводит к существенному сдвигу начала катодного разложения ИЖ (волна K0) в сторону менее отрицательных потенциалов. По мере увеличения $c_{\text{H}_2\text{O}}$ пики K1 и K2 также смещаются в положительную сторону, что указывает на ускорение процессов осаждения Sm и Co соответственно. При этом при добавлении 3.092 М H_2O сдвиг пика осаждения Sm составляет 0.78 В, что существенно больше, чем сдвиг пика осаждения Co, равный 0.15 В. Зависимости потенциалов пиков от $c_{\text{H}_2\text{O}}$ приведены на рис. 8. Интересно, что при $c_{\text{H}_2\text{O}} \geq 1.552$ М

осаждение Sm происходит при потенциалах более положительных, чем осаждение Co. Отметим также, что интенсивность пика A2 (окисление осадка Co) при ~ -0.30 В снижается при добавлении воды, и при $c_{\text{H}_2\text{O}} = 3.092$ М пик A2 практически отсутствует (рис. 7б). При этом существенно возрастают анодные токи при $E > 0.4$ В. Можно предположить, что в присутствии значительного количества воды в ИЖ электроосаждение Co сопровождается его химическим окислением с образованием оксида/гидроксида (по крайней мере, части осадка), что приводит к торможению растворения осадка. В то же время, анодные токи при $E > 0.4$ В могут быть связаны с электрокаталитическим окислением воды на поверхности оксидов/гидроксидов Co [40, 41]. Данный аспект не является предметом этой работы и требует дополнительных исследований. Предположение о формировании оксидов/гидроксидов железа в ходе его осаждения из [BMP][DCA] с добавками воды было также высказано ранее [4].

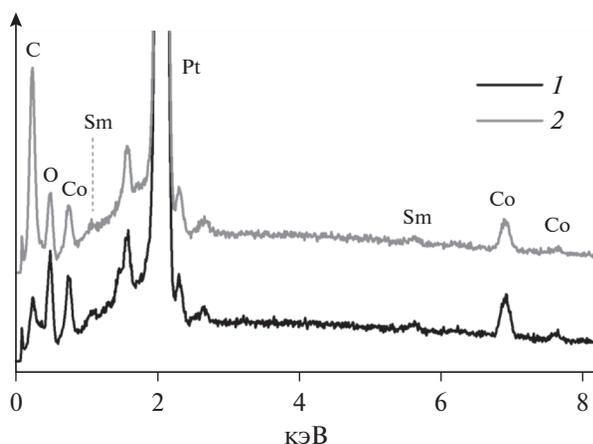


Рис. 6. ЭДР-спектры осадков Sm–Co, полученных на Pt-фольге в течение 3600 с при -1.445 В (спектр 1) и -1.595 В (спектр 2) в растворе [BMP][DCA] + 0.01 М $\text{Sm}(\text{OTf})_3$ + 0.01 М CoCl_2 .

Ускорение электроосаждения металлов из дицианамидных ИЖ в присутствии воды было также обнаружено ранее для Eu [5], Nd [4, 8], Fe [4], Zn [42]. Мы связываем это ускорение с эффектами на границе раздела ИЖ/электрод [4]. Увеличение концентрации воды может приводить к разрушению многослойной упорядоченной структуры ионов ИЖ, образующейся вблизи заряженной электродной поверхности [43, 44], способствуя нуклеации и росту осадка. Ранее мы также показали, что хотя добавление воды и ускоряет осаждение Nd и Fe в соответствующих однокомпонентных растворах [BMP][DCA], однако приво-

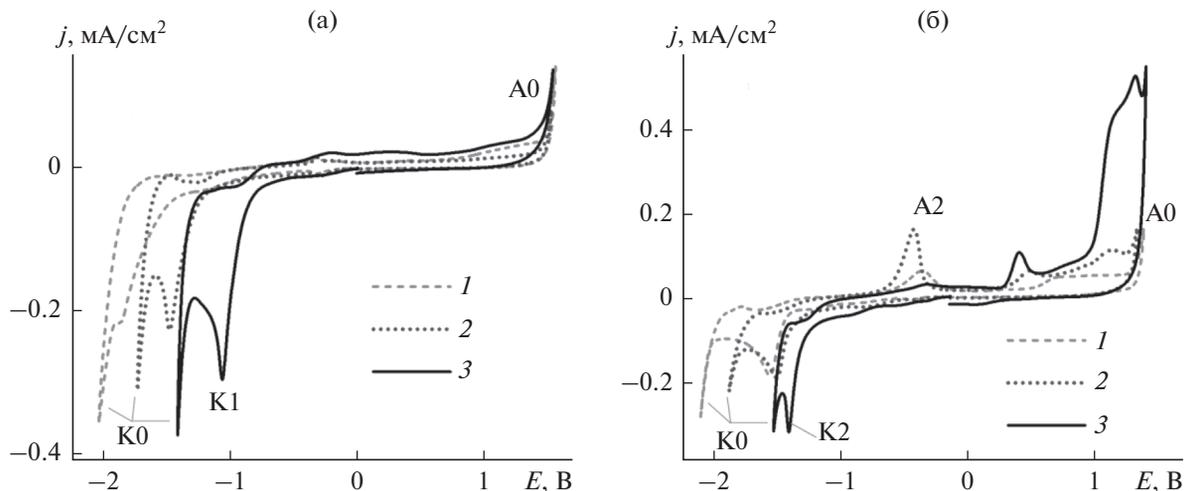


Рис. 7. Первые циклы ЦВА Pt(111) в [BMP][DCA] + 0.01 M Sm(OTf)₃ + H₂O (а), [BMP][DCA] + 0.01 M CoCl₂ + H₂O (б). Концентрация воды: 0.012 (кривые 1, без добавки воды), 0.320 (кривые 2) и 3.092 М (кривые 3). Скорость развертки потенциала – 0.01 В/с.

дит к торможению соосаждения Nd–Fe [4]. На рис. 9 показаны первые циклы ЦВА Pt(111) в двухкомпонентном растворе [BMP][DCA] + + 0.01 M Sm(OTf)₃ + 0.01 M CoCl₂ с добавками воды (кривые 1). Как и в случае соосаждения Nd–Fe, добавление воды приводит к торможению соосаждения Sm–Co. С увеличением c_{H_2O} пик К3 смещается в отрицательную сторону и при $c_{H_2O} = = 1.552$ М исчезает (рис. 9, см. также зависимость потенциала пика К3 от c_{H_2O} на рис. 8). Кроме того, с увеличением c_{H_2O} уменьшаются анодные токи процесса растворения осадка Sm–Co, обозначенного как А3 (рис. 9).

На рис. 9 также приведены ЦВА, полученные в растворах ИЖ без солей металлов, но с такими же

добавками воды (кривые 2). Увеличение концентрации воды приводит к существенному сдвигу начала катодного разложения ИЖ (К0) в сторону менее отрицательных потенциалов. Эта тенден-

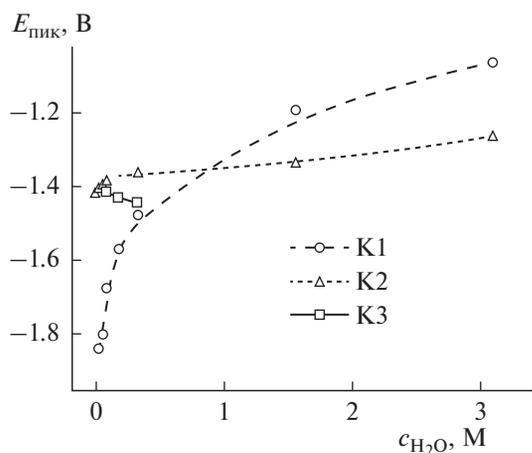


Рис. 8. Потенциал катодных пиков К1, К2 и К3 как функция концентрации воды. Подробности в тексте.

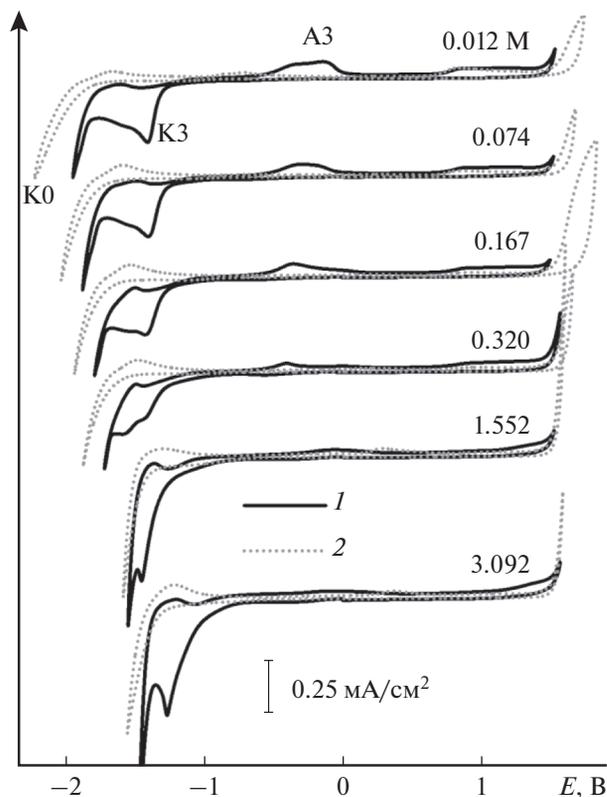


Рис. 9. Первые циклы ЦВА Pt(111) в [BMP][DCA] + + 0.01 M Sm(OTf)₃ + 0.01 M CoCl₂ + H₂O (кривые 1) и [BMP][DCA] + H₂O (кривые 2). Концентрация воды указана рядом с кривыми. Скорость развертки потенциала – 0.01 В/с.

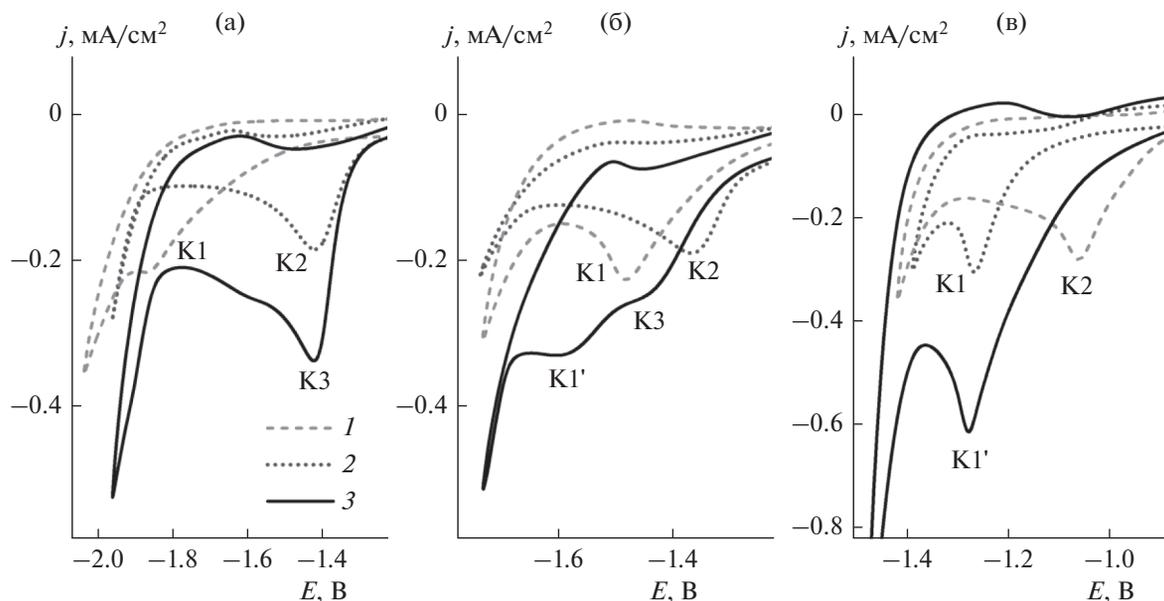


Рис. 10. Фрагменты первых циклов ЦВА Pt(111) в [BMP][DCA] + 0.01 M Sm(OTf)₃ + H₂O (кривые 1), [BMP][DCA] + 0.01 M CoCl₂ + H₂O (кривые 2) и [BMP][DCA] + 0.01 M Sm(OTf)₃ + 0.01 M CoCl₂ + H₂O (кривые 3). Концентрация воды: (а) 0.012 (без добавки воды), (б) 0.320 и (в) 3.092 M. Скорость развертки потенциала – 0.01 В/с.

ция наблюдается независимо от того, есть ли в растворе ионы металлов или нет (см. рис. 7 и 9). Таким образом, в присутствии воды катодное разложение ИЖ ускоряется как на Pt-электроде без осадка, так и на электроде, по крайней мере частично покрытом осадком. В ИЖ с высокой $c_{\text{H}_2\text{O}}$ можно было бы ожидать интенсивного выделения водорода. Подщелачивание приэлектродного слоя вследствие восстановления воды, в свою очередь, способствовало бы образованию гидроксидов Sm и/или Co на поверхности электрода в ИЖ, содержащей соответствующие соли металлов. Однако в растворах [BMP][DCA] + H₂O даже при высоких $c_{\text{H}_2\text{O}}$ не наблюдается появления дополнительной катодной волны, которую можно было бы приписать реакции выделения водорода (рис. 9, кривые 2).

На рис. 10 показаны увеличенные фрагменты ЦВА, полученные в растворах ИЖ, содержащих один или оба компонента (Sm + Co). Помимо пика K3 (осаждение Sm–Co), на ЦВА можно наблюдать катодную волну K1' при потенциалах, близких к осаждению Sm в ИЖ, содержащей только ионы Sm(III). Однако более выраженной она становится при $c_{\text{H}_2\text{O}} = 0.320$ M и выше (рис. 10). Мы приписываем K1' осаждению Sm, которое не катализируется соосаждением Co, т.е. происходит вследствие достижения потенциала, достаточно отрицательного для осаждения Sm (как в случае раствора ИЖ, содержащего только ионы Sm(III)). Особенно это заметно при высоком содержании воды (3.092 M, рис. 10в), когда соосаждение

Sm–Co сильно заторможено и положение пиков K1 и K1' практически совпадает. Более того, хотя, как видно из рис. 7б и 8, осаждение Co ускоряется в присутствии воды в ИЖ, содержащей только ионы Co(II), в ИЖ с ионами обоих металлов Sm(III) и Co(II) в присутствии воды (≥ 0.320 M) осаждение Co сильно тормозится.

Как и при соосаждении Nd–Fe [4], торможение соосаждения Sm–Co можно объяснить на основе модели индуцированного соосаждения в ИЖ, недавно предложенной Xu и соавторами [13]. Исследуя соосаждение Nd–Fe из ИЖ [EMIm][DCA] (1-этил-3-метилимидазолий дигидрофосфат), содержащей соли NdCl₃ и FeCl₂, авторы предположили, что сначала ион Fe(II) восстанавливается до частицы Fe* в переходном состоянии, которая, в свою очередь, катализирует восстановление Nd(III) до Nd(0). Хотя модель была предложена для соосаждения Nd–Fe, сходство между вольтамперометрическими данными для систем Nd–Fe [4] и Sm–Co (настоящая работа) в ИЖ с различным содержанием воды указывает на аналогичный механизм катализируемого соосаждения в обеих системах и подавления соосаждения в присутствии воды. По-видимому, добавление воды стимулирует формирование оксидов/гидроксидов как Co, так и Sm на поверхности электрода в процессе их соосаждения. Образующаяся оксидная пленка препятствует дальнейшему восстановлению ионов Co(II) и, следовательно, и образованию частиц Co* в переходном состоянии. Таким образом, в растворе ИЖ с

ионами обоих металлов в присутствии воды тормозится как осаждение Co, так и катализируемое осаждение Sm.

Другой механизм соосаждения Sm–Co был предложен Manjum и соавторами [18], которые исследовали соосаждение Sm–Co в [BMP][TFSI] (TFSI — бис-(трифторметансульфонил)имид) при комнатной температуре. При катодной поляризации авторы наблюдали формирование наночастиц SmCo₇ как на поверхности электрода, так и в растворе вблизи поверхности электрода. Образование наночастиц SmCo₇ было объяснено диспропорционированием ионов Sm(II), образующихся в ходе электровосстановления ионов Sm(III) в присутствии элементарного Co(0) [18]. При этом реакция диспропорционирования Sm(II) с образованием Sm(III) и Sm(0) в отсутствие ионов Co(II) была несущественной. Однако важно отметить, что в ИЖ [BMP][TFSI], содержащей только ионы Sm(III), авторы наблюдали четко выраженный пик восстановления Sm(III) только до Sm(II) и противопик на анодной развертке, соответствующий обратной электрохимической реакции. При этом процесс наработки ионов Sm(II) происходил при потенциалах осаждения Co. На ЦВА, полученных нами в растворах ИЖ с дицианамидным анионом ([BMP][DCA]), не наблюдается явно выраженной катодной волны перехода Sm(III) в Sm(II), т.е. ионы Sm(III) в основном восстанавливаются до Sm(0), что подтверждается данными АСМ и РФЭС. Кроме того, мы также не наблюдали образования наночастиц в растворе. Поэтому ускорение соосаждения Sm в присутствии ионов Co через реакцию диспропорционирования ионов Sm(II) в нашей системе представляется нам маловероятным. Различие в механизмах соосаждения может быть связано с разными анионами ИЖ ([TFSI]⁻ в [18] и [DCA]⁻ в нашей работе). Анионы ИЖ могут входить в состав внутренней координационной сферы иона металла и, таким образом, определять состав активной частицы, которая восстанавливается до металла. Благодаря этому, они могут значительно влиять как на потенциал восстановления ионов металлов, так и на стабилизацию ионов с промежуточной валентностью [6], например, Sm(II). Кроме того, в работе [18] в качестве рабочего электрода использовался стеклоглерод, который, как правило, проявляет меньшую активность при электроосаждении металлов из ионных органических сред. Так, другим научным коллективом при исследовании соосаждения Sm–Co из [BMP][TFSI] на золотом электроде формирование осадка Sm–Co было приписано электрохимическому восстановлению Sm(III) и Co(II) [19], а не результату диспропорционирования Sm(II), что согласуется с нашими результатами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучено электроосаждение Sm и Co и их соосаждение в дицианамидной ИЖ, [BMP][DCA], с контролируемым содержанием воды. Показано, что как Co, так и Sm могут быть электрохимически осаждены из соответствующих однокомпонентных растворов в ИЖ, и потенциал их осаждения смещается в положительную сторону по мере увеличения концентрации воды. Особенно явно ускорение осаждения в присутствии воды выражено для Sm: сдвиг пика осаждения Sm составляет 0.78 В в присутствии 3.092 М Н₂O. В растворе ИЖ, содержащем ионы обоих металлов (Sm(III) и Co(II)), наблюдается соосаждение Sm–Co. При этом Sm соосаждается при потенциалах, существенно менее отрицательных (на 0.42 В), чем осаждение Sm из раствора ИЖ, содержащего только ионы Sm(III). Увеличение концентрации воды приводит к торможению процесса соосаждения Sm–Co, и при $c_{\text{H}_2\text{O}} \geq 1.552$ М катодный пик, приписываемый соосаждению, уже не наблюдается на ЦВА. Эти результаты сходны с полученными нами ранее данными по соосаждению Nd–Fe из той же ИЖ с добавками воды [4]. Торможение соосаждения Sm–Co можно объяснить, основываясь на предложенной ранее модели индуцированного соосаждения в ИЖ [13]. Согласно этой модели, при восстановлении Co(II) могут образовываться частицы Co* в переходном состоянии, которые катализируют восстановление ионов Sm(III) до Sm(0), смещая, таким образом, потенциал восстановления Sm(III) в положительную сторону. Добавление воды, однако, стимулирует реакцию окисления Co и Sm с образованием оксидов/гидроксидов, протекающую параллельно с электрохимическим осаждением. Такая оксидная/гидроксидная пленка препятствует восстановлению Co(II) и образованию интермедиата Co*, что приводит к заметному торможению как осаждения Co, так и соосаждения Sm–Co в растворе ИЖ, содержащем ионы обоих металлов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Мы благодарны Ю.О. Кудряшовой за измерения содержания воды методом кулонометрического титрования по Карлу Фишеру, к. ф.-м. н. А.Д. Алиеву и к. х. н. А.В. Шапагину за измерения методом ЭДРС, к. х. н. И.А. Архипушкину и к. х. н. О.Ю. Графову за измерения методом РФЭС и к. х. н. Д.А. Лыпенко за доступ к перчаточному боксу. Часть измерений проводилась на оборудовании Центра коллективного пользования физическими методами исследования ИФХЭ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 20-03-00612)

и Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zhou, J., Meng, X., Zhang, R., Liu, H., and Liu, Z., Progress on Electrodeposition of Rare Earth Metals and Their Alloys, *Electroanal.*, 2021, vol. 12, p. 628.
- Gutfleisch, O., Willard, M.A., Brück, E., Chen, C.H., Sankar, S.G., and Liu, J.P., Magnetic Materials and Devices for the 21st Century: Stronger, Lighter, and More Energy Efficient, *Adv. Mater.*, 2011, vol. 23, p. 821.
- Zhu, H., *Rare Earth Metal Production by Molten Salt Electrolysis, in Encyclopedia of Applied Electrochemistry*, Kreysa, G., Ota, K.-i., and Savinell, R.F., Eds, N.Y.: Springer New York, 2014. P. 1765.
- Molodkina, E.B., Ehrenburg, M.R., Arkhipushkin, I.A., and Rudnev, A.V., Interfacial effects in the electro(co)deposition of Nd, Fe, and Nd–Fe from an ionic liquid with controlled amount of water, *Electrochim. Acta*, 2021, vol. 398, p. 139342.
- Ehrenburg, M.R., Molodkina, E.B., Mishchenko, A., and Rudnev, A.V., The promoting effect of water on the electrodeposition of Eu in a dicyanamide ionic liquid, *Electrochim. Acta*, 2021, vol. 379, p. 138169.
- Rudnev, A.V., Electrodeposition of lanthanides from ionic liquids and deep eutectic solvents, *Russ. Chem. Rev.*, 2020, vol. 89, p. 1463.
- Glukhov, L.M., Greish, A.A., and Kustov, L.M., Electrodeposition of rare earth metals Y, Gd, Yb in ionic liquids, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2010, vol. 84, p. 104.
- Periyapperuma, K., Pringle, J.M., Sanchez-Cupido, L., Forsyth, M., and Pozo-Gonzalo, C., Fluorine-free ionic liquid electrolytes for sustainable neodymium recovery using an electrochemical approach, *Green Chem.*, 2021, vol. 23, p. 3410.
- Ota, H., Matsumiya, M., Sasaya, N., Nishihata, K., and Tsunashima, K., Investigation of electrodeposition behavior for Nd(III) in [P2225][TFSA] ionic liquid by EQCM methods with elevated temperatures, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 222, p. 20.
- Lebedeva, O., Kultin, D., and Kustov, L., Electrochemical Synthesis of Unique Nanomaterials in Ionic Liquids, *Nanomaterials*, 2021, vol. 11, p. 3270.
- Endres, F., Abbott, A., and MacFarlane, D., *Electrodeposition from Ionic Liquids*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2017.
- Danilov, F.I. and Protsenko, V.S., Electrodeposition of composite coatings using electrolytes based on deep eutectic solvents: A mini-review, *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2018, p. 13.
- Xu, X., Sturm, S., Zavasnik, J., and Rozman, K.Z., Electrodeposition of a Rare-Earth Iron Alloy from an Ionic-Liquid Electrolyte, *ChemElectroChem*, 2019, vol. 6, p. 2860.
- Liu, P., Du, Y., Yang, Q., Tong, Y., and Hope, G.A., Induced Codeposition of Sm–Co Amorphous Films in Urea Melt and Their Magnetism, *J. Electrochem. Soc.*, 2006, vol. 153, p. C57.
- Gómez, E., Cojocar, P., Magagnin, L., and Valles, E., Electrodeposition of Co, Sm and SmCo from a Deep Eutectic Solvent, *J. Electroanal. Chem.*, 2011, vol. 658, p. 18.
- Cojocar, P., Magagnin, L., Gomez, E., and Vallés, E., Using deep eutectic solvents to electrodeposit CoSm films and nanowires, *Mater. Lett.*, 2011, vol. 65, p. 3597.
- Chen, Y., Wang, H., and Li, B., Electrodeposition of SmCo alloy nanowires with a large length-diameter ratio from SmCl₃–CoCl₂–1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid without template, *RSC Adv.*, 2015, vol. 5, p. 39620.
- Manjum, M., Serizawa, N., Ispas, A., Bund, A., and Katayama, Y., Electrochemical Preparation of Cobalt-Samarium Nanoparticles in an Aprotic Ionic Liquid, *J. Electrochem. Soc.*, 2020, vol. 167, p. 042505.
- Ispas, A., Buschbeck, M., Pitula, S., Mudring, A., Uhlemann, M., Bund, A., and Endres, F., Electrodeposition of Co, Sm and Co-Sm Thin Layers, *ECS Trans.*, 2009, vol. 16, p. 119.
- Panzeri, G., Tresoldi, M., Rinaldi, C., and Magagnin, L., Electrodeposition of Magnetic SmCo Films from Deep Eutectic Solvents and Choline Chloride–Ethylene Glycol Mixtures, *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, p. D930.
- Li, J., Lai, H., Fan, B., Zhuang, B., Guan, L., and Huang, Z., Electrodeposition of RE–TM (RE = La, Sm, Gd; TM = Fe, Co, Ni) films and magnetic properties in urea melt, *J. Alloys Compd.*, 2009, vol. 477, p. 547.
- Sanchez-Cupido, L., Pringle, J.M., Siriwardana, A.I., Hilder, M., Forsyth, M., and Pozo-Gonzalo, C., Correlating Electrochemical Behavior and Speciation in Neodymium Ionic Liquid Electrolyte Mixtures in the Presence of Water, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2020, vol. 8, p. 14047.
- Sanchez-Cupido, L., Pringle, J.M., Siriwardana, A., Pozo-Gonzalo, C., and Forsyth, M., Electrochemistry of Neodymium in Phosphonium Ionic Liquids: The Influence of Cation, Water Content, and Mixed Anions, *Aust. J. Chem.*, 2020, vol. 73, p. 1080.
- Clavilier, J., *Flame-annealing and cleaning technique, in Interfacial Electrochemistry: Theory, Experimental, and Applications*, A. Wieckowski, Ed, New York: Marcel Dekker, 1999. P. 231.
- McGrath, L.M. and Rohan, J.F., Pyrrolidinium Containing Ionic Liquid Electrolytes for Li-Based Batteries, *Molecules*, 2020, vol. 25, p. 6002.
- Rudnev, A.V., Ehrenburg, M.R., Molodkina, E.B., Abdelrahman, A., Arenz, M., Broekmann, P., and Jacob, T., Structural Changes of Au(111) Single-Crystal Electrode Surface in Ionic Liquids, *ChemElectroChem*, 2020, vol. 7, p. 501.
- Molodkina, E.B., Ehrenburg, M.R., Broekmann, P., and Rudnev, A.V., Initial stages of silver electrodeposition on single crystal electrodes from ionic liquids, *Electrochim. Acta*, 2019, vol. 299, p. 320.
- Atkin, R., El Abedin, S.Z., Hayes, R., Gasparotto, L.H.S., Borisenko, N., and Endres, F., AFM and STM Studies on the Surface Interaction of [BMP][TFSA] and [EMIm][TFSA] Ionic Liquids with Au(111), *J. Phys. Chem. C*, 2009, vol. 113, p. 13266.

29. Andrew, C., Murugesan, C., and Jayakumar, M., Electrochemical Behavior of Sm(III) and Electrodeposition of Samarium from 1-Butyl-1-Methylpyrrolidinium Dicyanamide Ionic Liquid, *J. Electrochem. Soc.*, 2022, vol. 169, p. 022503.
30. Pan, Y. and Hussey, C.L., Electrochemical and Spectroscopic Investigation of Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{and Yb}$) Solvation in Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide-Based Ionic Liquids and Coordination by N,N,N',N'-Tetraoctyl-3-oxa-pentane Diamide (TODGA) and Chloride, *Inorg. Chem.*, 2013, vol. 52, p. 3241.
31. Chen, L., Li, Y., Shi, X., Wang, D., Wang, G., Jiao, C., and Zhang, M., Electrochemical properties of Ln(III) ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Gd}$) in 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2021, vol. 329, p. 1269.
32. Rudnev, A.V. and Wandlowski, T., An influence of pretreatment conditions on surface structure and reactivity of Pt(100) towards CO oxidation reaction, *Russ. J. Electrochem.*, 2012, vol. 48, p. 259.
33. Liu, D., Niu, F., Zhang, X., Meng, Y., and Yang, Y., Fabrication of SmCo₅ alloy via cobalt-induced calciothermic reduction and magnetic properties of its ribbon, *J. Rare Earths*, 2021, vol. 39, p. 572.
34. Uwamino, Y., Ishizuka, T., and Yamatera, H., X-ray photoelectron spectroscopy of rare-earth compounds, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 1984, vol. 34, p. 67.
35. Xie, M., Zhu, L., Li, W., Liu, H., and Zhang, T., Electrodeposition of Sm-Co Alloy Films with Nanocrystalline/Amorphous Structures from a Sulphamate Aqueous Solution, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2017, vol. 12, p. 11330.
36. Choudhury, T., Saied, S.O., Sullivan, J.L., and Abbot, A.M., Reduction of oxides of iron, cobalt, titanium and niobium by low-energy ion bombardment, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1989, vol. 22, p. 1185.
37. Biesinger, M.C., Payne, B.P., Grosvenor, A.P., Lau, L.W.M., Gerson, A.R., and Smart, R.S.C., Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni, *Appl. Surf. Sci.*, 2011, vol. 257, p. 2717.
38. Schenck, C.V., Dillard, J.G., and Murray, J.W., Surface analysis and the adsorption of Co(II) on goethite, *J. Colloid Interf. Sci.*, 1983, vol. 95, p. 398.
39. Lebugle, A., Axelsson, U., Nyholm, R., and Mårtensson, N., Experimental *L* and *M* Core Level Binding Energies for the Metals ²²Ti to ³⁰Zn, *Phys. Scr.*, 1981, vol. 23, p. 825.
40. Hunter, B.M., Gray, H.B., and Müller, A.M., Earth-Abundant Heterogeneous Water Oxidation Catalysts, *Chem. Rev.*, 2016, vol. 116, p. 14120.
41. Moysiadou, A., Lee, S., Hsu, C.-S., Chen, H.M., and Hu, X., Mechanism of Oxygen Evolution Catalyzed by Cobalt Oxyhydroxide: Cobalt Superoxide Species as a Key Intermediate and Dioxygen Release as a Rate-Determining Step, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2020, vol. 142, p. 11901.
42. Periyapperuma, K., Pozo-Gonzalo, C., MacFarlane, D.R., Forsyth, M., and Howlett, P.C., High Zn Concentration Pyrrolidinium-Dicyanamide-Based Ionic Liquid Electrolytes for Zn²⁺/Zn⁰ Electrochemistry in a Flow Environment, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2018, vol. 1, p. 4580.
43. Cui, T., Lahiri, A., Carstens, T., Borisenko, N., Pulletikurthi, G., Kuhl, C., and Endres, F., Influence of Water on the Electrified Ionic Liquid/Solid Interface: A Direct Observation of the Transition from a Multilayered Structure to a Double-Layer Structure, *J. Phys. Chem. C*, 2016, vol. 120, p. 9341.
44. Kemna, A. and Braunschweig, B., Potential-Induced Adsorption and Structuring of Water at the Pt(111) Electrode Surface in Contact with an Ionic Liquid, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020, vol. 11, p. 7116.