НАУЧНЫЙ ОБЗОР

УДК 66.095.2

ПРИМЕНЕНИЕ ГЛУБОКИХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В СИНТЕЗЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Михаил Павлович Сажнев

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, кафедра химии и технологии кристаллов, MiSaXa47@yandex.ru

Аннотация. Обзор посвящен применению глубоких эвтектических растворителей (ГЭР) для синтеза функциональных материалов, таких как оксидная керамика и углеродные наноматериалы. Показано, что использование ГЭР позволяет снижать температуру синтеза и управлять морфологией частиц. Наряду с преимуществами систематизированы ключевые проблемы методов: остаточные примеси, сложность контроля стехиометрии и высокая вязкость. Обзор дополнен анализом мировой патентной активности и достижений российских научных школ в этой области. Для широкого внедрения этих технологий необходимы дальнейшие исследования по оптимизации очистки и повышению воспроизводимости.

Ключевые слова: глубокие эвтектические растворители, химическая технология, зеленая химия, синтез оксидных материалов, керамические материалы, функциональные материалы

DOI: 10.55959/MSU0579-9384-2-2026-67-6-444-465

Финансирование. Исследование выполнено без привлечения финансирования.

Для цитирования: Сажнев М.П. Применение глубоких эвтектических растворителей в синтезе функциональных неорганических материалов // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2026. Т. 67. № 6. С. 444–465.

SCIENTIFIC REVIEW

APPLICATION OF DEEP EUTECTIC SOLVENTS IN THE SYNTHESIS OF FUNCTIONAL INORGANIC MATERIALS

Mikhail P. Sazhnev

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Department of Chemistry and Technology of Crystals, MiSaXa47@yandex.ru

Abstract. The review is devoted to the application of deep eutectic solvents (DES) for the synthesis of functional materials, such as oxide ceramics and carbon nanomaterials. It is shown that the use of DES makes it possible to reduce the synthesis temperature and control particle morphology. Along with the advantages, the key problems of the methods are systematized: residual impurities, difficulty in controlling stoichiometry, and high viscosity. The review is supplemented by an analysis of global patent activity and the achievements of Russian scientific schools in this field. For the widespread implementation of these technologies, further research on optimization of purification and improvement of reproducibility is required.

© Сажнев М.П., 2026

Keywords: Deep eutectic solvents, chemical technology, green chemistry, synthesis of oxide materials, ceramic materials, functional materials

Financial support. This research received no external funding.

For citation: Sazhnev M.P. Application of Deep Eutectic Solvents in the Synthesis of Functional Inorganic Materials // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Khimiya. 2026. T. 67. № 6. S. 444–465.

Введение

История ионных жидкостей (ИЖ) и переход к глубоким эвтектическим растворителям (ГЭР) представляет собой путь от фундаментальных открытий к целенаправленной разработке «зеленых» растворителей. Первые упоминания об ИЖ относятся к 1914 г. [1], однако практический интерес к ним возродился в 1950–1970-е годы при изучении низкотемпературных расплавов солей для электрохимических процессов [2, 3]. В 1990-х – начале 2000-х годов ИЖ рассматривали как перспективные «зеленые» растворители [4], но со временем проявились и их недостатки: токсичность, высокая стоимость и сложность синтеза [5]. Это стимулировало поиск альтернативных вариантов, которыми стали глубокие эвтектические растворители (ГЭР), впервые систематически описанные в 2003 г. [6].

Ключевым отличием ГЭР является процесс их формирования за счет водородных связей между нетоксичными (или низкотоксичными) и доступными компонентами, что упрощает синтез и расширяет возможности применения в различных областях, включая материаловедение, катализ и экстракцию металлов.

Настоящий обзор посвящен критическому анализу применения глубоких эвтектических растворителей для получения неорганических функциональных материалов. Основная цель – выявление и систематизация основных технологических ограничений, оценка перспектив коммерциализации на основе анализа патентных данных, а также обобщение значимых результатов, достигнутых российскими научными коллективами в данной области.

Глубокие эвтектические растворители

ГЭР представляют собой системы, образованные из эвтектической смеси кислот и оснований Льюиса или Бренстеда, способные содержать множество анионов и/или катионов [7]. Их общую формулу можно представить как $Cat^+X^-\cdot zY$, где Cat^+ – катион, X^- – основание Льюиса (часто галогенид), Y – кислота Льюиса или Бренстеда, а z – число молекул Y, взаимодействующих с анионом [7]. Снижение температуры плавления ГЭР объясняется образованием протяженной сети водородных связей при формировании эвтектики [8, 9]. Классификация ГЭР основана на природе комплексообразователя.

Тип I. Системы на основе безводных галогенидов металлов и солей четвертичного аммония.

Тип II. Системы с гидратированными галогенидами металлов.

Тип III. Системы на основе хлорида холина и доноров водородных связей; отличаются простотой синтеза, низкой стоимостью, биоразлагаемостью и способностью сольватировать соединения переходных металлов.

Тип IV. Системы с участием катионов переходных металлов.

Тип V. Системы из неионных компонентов (доноры и акцепторы водородных связей), обладающих пониженной вязкостью и повышенным давлением пара [10].

Число комбинаций компонентов ГЭР чрезвычайно велико, что позволяет получать растворители с различными свойствами (гидрофильные, гидрофобные и др.) и адаптировать их для конкретных применений. Некоторые компоненты получают из возобновляемых источников, что подчеркивает актуальность ГЭР в контексте устойчивого развития [11, 12].

Важной особенностью ГЭР является их высокая вязкость, на 2–3 порядка превышающая вязкость воды или органических растворителей. Например, эвтектика системы хлорид холина – мочевина (1:2) имеет вязкость 856 сП при 30 °C и 93 сП при 60 °C [13]. Общая классификация ГЭР, а также их общие формулы и компоненты представлены в табл. 1.

На сегодняшний день подавляющее большинство исследований направлено на изучение двухкомпонентных ГЭР. Существуют и многокомпонентные системы [15, 16], однако до сих пор нет как системного подхода к изучению таких систем,

так и тренда на исследования в данной области. Было продемонстрировано, что добавление третьего компонента к классическим двухкомпонентным ГЭР позволяет целенаправленно контролировать плотность и вязкость тройных ГЭР [17].

Сложность в оценке свойств ГЭР заключается в небольшом количестве работ, изучающих и систематизирующих данный аспект. Влияние на свойства ГЭР оказывают различные факторы, наиболее важными из которых являются природа и соотношение компонентов. Водородные связи, образующиеся в ходе взаимодействия компонентов, формируют основные параметры ГЭР. Помимо этого, важны такие параметры, как влажность системы и температура. На рис. 1 представлена диаграмма состояния типичного глубокого эвтектического растворителя – системы, состоящей из мочевины и хлорида холина.

Основными характеристиками ГЭР являются температура плавления, вязкость, плотность, электропроводность, термическая стабильность, полярность, растворяющая способность, гигроскопичность, pH, а также «зеленые» параметры, такие как биоразлагаемость, токсичность и летучесть. Комплексное взаимодействие этих параметров определяет пригодность ГЭР для различных целей.

Существует зависимость между природой аниона и температурой плавления ГЭР: в ряду $F^- < NO_3^- < Cl^- < BF_4^-$ она уменьшается, что связывают с изменением силы связи между анионом и донором водородных связей [18]. Плотность и вязкость большинства ГЭР превышают показатели воды и зависят от состава. Влажность существенно влияет на вязкость – добавление воды заметно ее снижает [11, 19].

Таблица 1

Классификация глубоких эвтектических растворителей

Тип ГЭР	Общее описание и формула	Пример системы	Примечание
I	соль металлогалогенида + хлорид органического катиона $Cat^+ X^- \cdot z\, MCl_x$	соль: хлорид холина $HOCH_2CH_2N(CH_3)_3Cl$; металлогалогенид: $ZnCl_2$, $SnCl_2$, $AlCl_3$	безводные; M - металл (Zn, Sn, Fe, Al, Ga); часто гигроскопичны
II	Соль металлогалогенида (гидрат) + хлорид органического катиона $Cat^+ X^- \cdot z\, MCl_x \cdot y\, H_2O$	Соль: холин хлорид; Гидрат соли металла: $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$	более стабильны на воздухе и менее вязкие, чем тип I
III	соль + донор водородной связи (HBD) $Cat^+ X^- \cdot z\, RZ$	соль: хлорид холина; HBD: мочевина ($Z=CONH_2$), глицерин ($Z=OH$)	наиболее распространенный и изученный тип; Z - функциональная группа HBD (амид, карбоксил, гидроксил)
IV	соль металла + HBD или $MCl_x \cdot z\, RZ$	соль металла: $AlCl_3$, $ZnCl_2$ HBD: ацетамид ($Z=CONH_2$), мочевина ($Z=CONH_2$)	часто используются как катализаторы и реагенты в синтезе; как правило, очень гигроскопичны
V	молекулярный (неионный) ГЭР RM-RZ или $RZ_1 \cdot z\, RZ_2$	компонент 1: левоментол (RM=OH); компонент 2: тимол (RZ=OH)	также известны как терпено-базированные ГЭР [14]; RZ - молекула-донор водородной связи (HBD), где Z - функциональная группа, а RM - молекула-акцептор водородной связи (HBA), где M - атом/ группа с высокой электронной плотностью

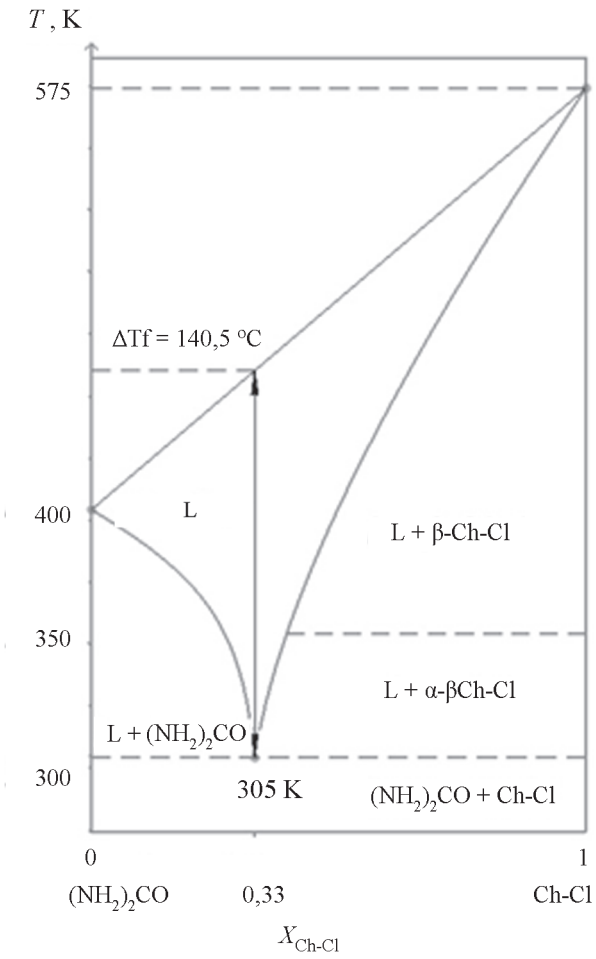


Рис. 1. Диаграмма состояния системы хлорид холина / мочевина. Ch-Cl – хлорид холина, ΔTf – глубина эвтектики (140,5 °C), адаптировано из [6]

Высокая вязкость является одним из основных ограничений для масштабирования технологии. Количество воды также влияет на ионную проводимость ГЭР, причем ее рост может быть порядковым [20].

Применение глубоких эвтектических растворителей

В настоящее время наблюдается значительное расширение областей применения глубоких эвтектических растворителей, обусловленное возможностью целенаправленного синтеза новых систем за счет варьирования природы компонентов и их молярных соотношений. Это обстоятельство ежегодно приводит к появлению в научной литературе множества публикаций, описывающих новые перспективные направления их использования. Одним из первоначальных применений ГЭР являлась электрохимическая обработка металлов, где они использовались в качестве высокоэффективных электролитов [21].

Способность ГЭР растворять широкий спектр органических соединений, таких как бензойная кислота и даже биополимеры, в частности целлюлоза, обусловила их применение в качестве экстрагентов для выделения целевых веществ из сложных матриц [22]. Кроме того, перспективным направлением является использование ГЭР в процессах жидкостной экстракции для сепарации ароматических углеводородов из нафтеновых фракций [23].

Отдельным перспективным направлением в применении глубоких эвтектических растворителей является экстракция металлов, включая платину, палладий и кобальт, из различных видов отходов [24]. Металлы могут быть извлечены из нетрадиционных источников, таких как промышленные отходы, которые в ряде случаев содержат значительное

количество металлов. Примером могут служить пыль оксида цинка, богатая цинком, свинцом и медью, или отработанные катализаторы [25, 26].

Особую актуальность в настоящее время приобретает переработка отходов электронного и электрического оборудования, в частности литий-ионных аккумуляторов. Технология на основе ГЭР позволяет осуществлять переработку таких аккумуляторов с последующей экстракцией содержащихся в них ценных металлов. Применение глубоких эвтектических растворителей в процессах очистки и рециклинга отходов не только способствует решению экологических проблем, но и смягчает растущий дефицит металлов, особенно тяжелых, цветных и редкоземельных. Далее будут рассмотрены методы синтеза с использованием ГЭР. Основным преимуществом такого синтеза является существенное снижение температуры процесса, что будет продемонстрировано ниже.

В работе [27] с помощью ГЭР синтезировали порошок оксида цинка из хлорида цинка и мочевины в мольном соотношении 3:10. Смесь хлорида цинка и мочевины плавили при 80 °C с перемешиванием в течение 2 ч, после чего заливали охлажденной водой (5 °C) в мольном соотношении H_2O : $ZnCl_2$ = 265:1. Образовавшийся осадок фильтровали, промывали водой и сушили при 70 °C до постоянной массы. Полученный прекурсор (симонколлеит $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$) прокаливали при 500 °C со скоростью нагрева 2 °C/мин и выдержкой 2 ч. Наиболее оптимальным ГЭР по результатам работы стала система $ZnCl_2$–$(NH_2)_2CO$. По результатам РФА порошка после прокаливания (рис. 2) подтверждено образование ZnO.

Выбор исходной системы напрямую влияет на характеристики получаемого порошка. Так, порошки, полученные из системы хлорид цинка – мочевина обладают большим значением удельной поверхности по сравнению с прекурсором, полученным из системы ацетат цинка – мочевина (табл. 2).

По результатам рентгенофлюрисцентного анализа (РФлА), с увеличением времени синтеза, т.е. времени выдержки системы при температуре 80 °C наблюдается изменение состава получаемого порошка (табл. 3). Соотношение Zn/O стремится к стехиометрическому. Полученный оксид цинка в дальнейшем применяли для синтеза керамики ZnO–V_2O_5, что подтвердило возможность использования в перспективе этой методики. Однако имеют место и недостатки. Так, даже после термообработки при температуре 500 °C наблюдается значительное количество примесей углерода и адсорбированного хлора.

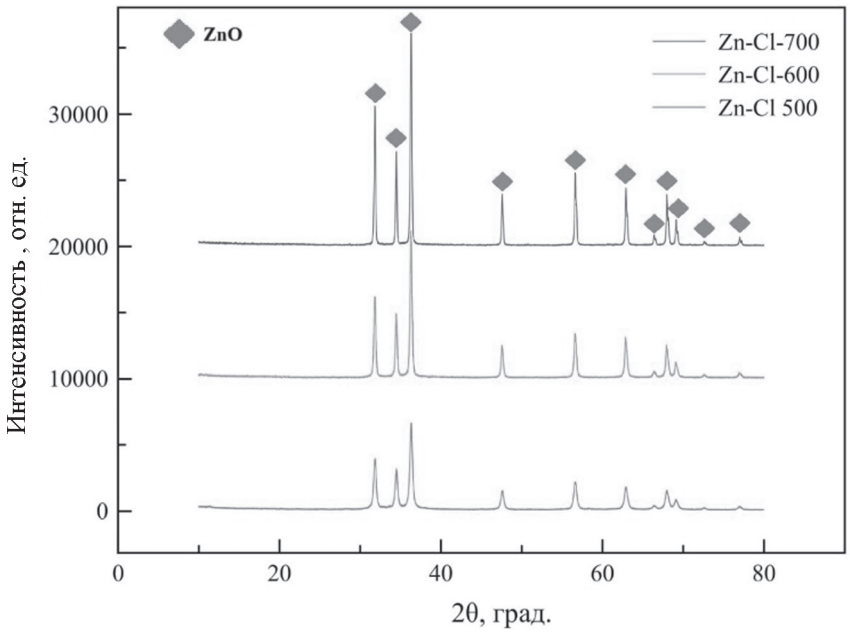


Рис. 2. Рентгенограммы порошков, полученных из хлорида цинка после прокаливания [27]

Таблица 2

Сравнение результатов БЭТ для порошков, осажденных водой [27]

Образец	$S_{уд}$, $м^2/г$
Zn-Ac-500	6,93±0,02
Zn-Ac-600	5,80±0,02
Zn-Ac-700	3,69±0,025
Zn-Cl-500	17,52±0,10
Zn-Cl-600	7,02±0,05
Zn-Cl-700	2,00±0,01

Таблица 3

Результаты РФлА для порошков, полученных из хлорида цинка после прокаливания при разном времени синтеза [27]

Наименование образца	Время синтеза, ч	Содержание элементов, мас.%				
		Zn	C	O	Cl	Zn/O
Zn-Cl-0,5	0,5	55,90	20,75	22,43	0,92	71,36
Zn-Cl-1	1	55,80	21,27	21,92	1,01	71,80
Zn-Cl-1,5	1,5	53,15	22,74	22,11	1,99	70,62
Zn-Cl-2	2	59,00	16,31	22,20	2,49	72,66

Состав ГЭР также значительно влияет и на морфологию получаемых порошков (рис. 3).

Применение ГЭР в синтезе ZnO позволило снизить температуру синтеза до 500 °C и контролировать морфологию получаемого порошка. Однако крайне низкая чистота оксида цинка, полученного таким методом, требует изменения технологии синтеза. В частности, могут потребоваться изменение условий синтеза в ГЭР и очистка материала после синтеза. Применение порошка, полученного по данной технологии без изменений технологического процесса нецелесообразно ввиду низкой чистоты и трудностей в контроле состава и дефектности оксида цинка.

Сравнительно хуже обстоят дела с синтезом порошка системы титанат циркония – олово ($Zr_{0,8}Sn_{0,2}TiO_4$) [28]. Глубокий эвтектический растворитель Ch–Mal (битартрат холина – малоновая кислота) синтезировали смешиванием 20,24 г $C_9H_{19}NO_7$ и 16,64 г малоновой кислоты с последующим нагревом при 80 °C до образования гомогенной жидкости. В полученный расплав последовательно добавляли 1,25 г $SnCl_2 \cdot 8H_2O$, 7,14 г $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ и 28,49 г раствора $TiCl_3$, после чего продолжали перемешивание при 80 °C в течение 2 ч. Образовавшуюся серо-фиолетовую суспензию фильтровали, промывали дистиллированной водой и сушили при 80 °C. Высушенный порошок подвергали термическому обжигу в воздушной атмосфере при 1300 °C в течение 3 ч со скоростью нагрева 2 °C/мин. На рис. 4 представлены результаты РФА порошков титанат циркония – олово, полученных с помощью глубокого эвтектического растворителя Ch-Mal

Синтез целевой фазы $Zr_{0,8}Sn_{0,2}TiO_4$ в системе начинается при 1150 °C, что на 250 °C ниже, чем в традиционном твердофазном синтезе из оксидов (1400 °C). Промежуточными продуктами являются титанат олова $Ti_{0,9}Sn_{0,1}O_2$ (образуется при температуре >1100 °C) и диоксид циркония в моноклинной и метастабильной тетрагональной модификациях. Предполагаемый механизм формирования прекурсора включает окислительно-восстановительную реакцию между $SnCl_2$ и $TiCl_3$ с последующим гидролизом до смеси гидроксидов. Метод синтеза керамики на основе $Zr_{0,8}Sn_{0,2}TiO_4$ с использованием глубоких эвтектических растворителей обладает существенными недостатками, ограничивающими его промышленное применение.

Главной проблемой является формирование нецелевых фаз в процессе синтеза. Наряду с

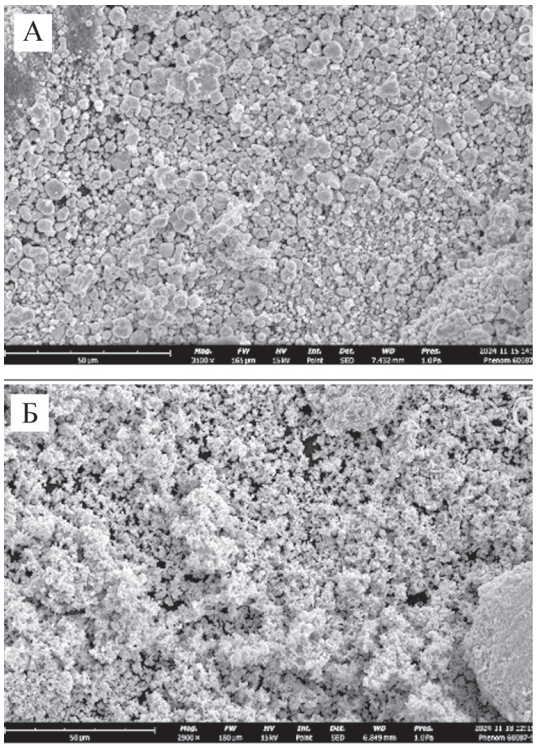


Рис. 3. СЭМ-изображения образцов Zn-Ac-700 (*а*) и Zn-Cl-700 (*б*) [27]

целевым $Zr_{0,8}Sn_{0,2}TiO_4$ в материале присутствуют промежуточные соединения, включая титанат олова $Ti_{0,9}Sn_{0,1}O_2$ и диоксид циркония в моноклинной и тетрагональной модификациях, которые сохраняются вплоть до температуры 1150 °C и могут негативно влиять на диэлектрические характеристики конечного продукта.

Кроме того, метод характеризуется низкой воспроизводимостью результатов, что обусловлено сложностью контроля окислительно-восстановительных процессов между ионами металлов в среде ГЭР, в частности, восстановления Ti^{3+} до Ti^{2+}, на которое существенно влияют локальные изменения концентрации гидроксильных групп, температурные колебания и эффективность перемешивания. Эти факторы приводят к неконтролируемым вариациям в составе прекурсора и, как следствие, в свойствах готовой керамики, что требует дальнейшей оптимизации методики для обеспечения стабильности выходных параметров материала.

Схожую технологию для синтеза порошка $Zr_{0,8}Sn_{0,2}TiO_4$ применяли в работе [29] . Из порошков прессовали цилиндрические образцы (диаметр 10 мм, высота 5 мм) под давлением 120 МПа. После отжига при 600 °C для удаления связки образцы спекали при температурах 1200–1500 °C в течение 3 ч. На рис. 5 представлена рентгенограмма полученного порошка, прокаленного при разных значениях температуры, в сравнении с традиционным твердофазовым синтезом. Зависимость относительной плотности керамики $Zr_{0,8}Sn_{0,2}TiO_4$ от температуры спекания (рис. 6) демонстрирует рост с последующим выходом на плато при 1350 °C. На графике также отображены сопутствующие изменения ключевых диэлектрических характеристики (ε, Q, ТКРЧ) для материалов, синтезированных с использованием ГЭР. Таким образом, применение глубокого эвтектического растворителя позволяет получать хорошо закристаллизованные порошки системы титанат циркония – олово при рекордно низкой температуре прокаливания 450 °C. Показано, что плотность керамики на основе таких порошков возрастает с температурой спекания, достигая максимума (96%) при 1350 °C.

Ключевой проблемой остается риск присутствия остаточного хлора от хлорид-содержащих прекурсоров, не подтвержденный элементным анализом. Кроме того, низкотемпературный синтез относится лишь к стадии получения порошка, тогда как для формирования плотной керамики все равно требовалось высокотемпературное спекание.

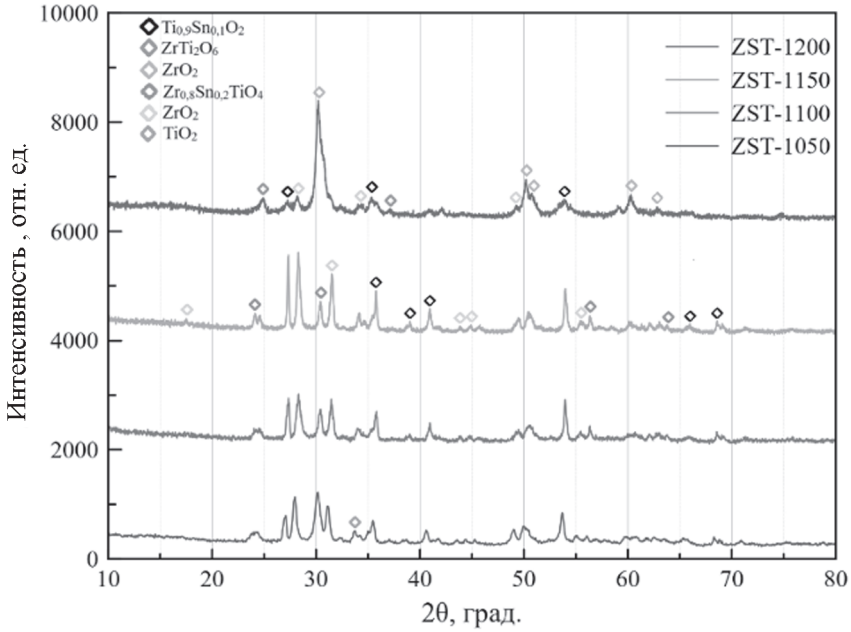


Рис. 4. Рентгенограммы порошков титаната циркония олова, полученных с помощью глубокого эвтектического растворителя Ch-Mal [28]

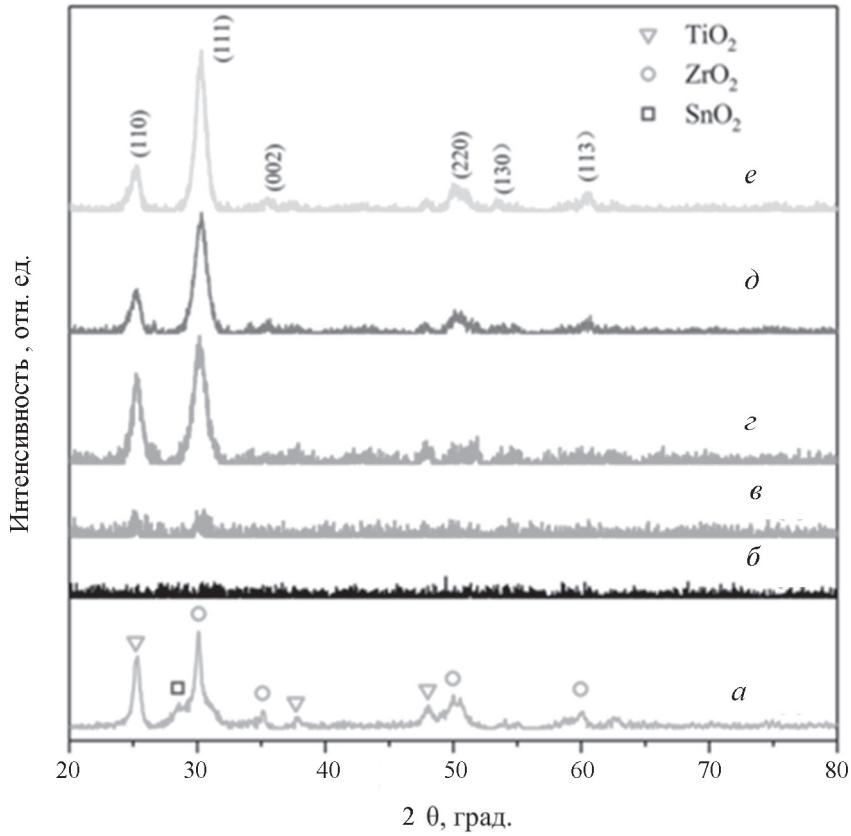


Рис. 5. Рентгенограммы порошков, полученных с помощью твердофазового синтеза и прокаленных при 450 °C (*а*) и с помощью глубокого эвтектического растворителя, прокаленных при 250 °C (*б*), 350 °C (*в*), 450 °C (*г*), 550 °C (*д*) и 650 °C (*е*) [29]

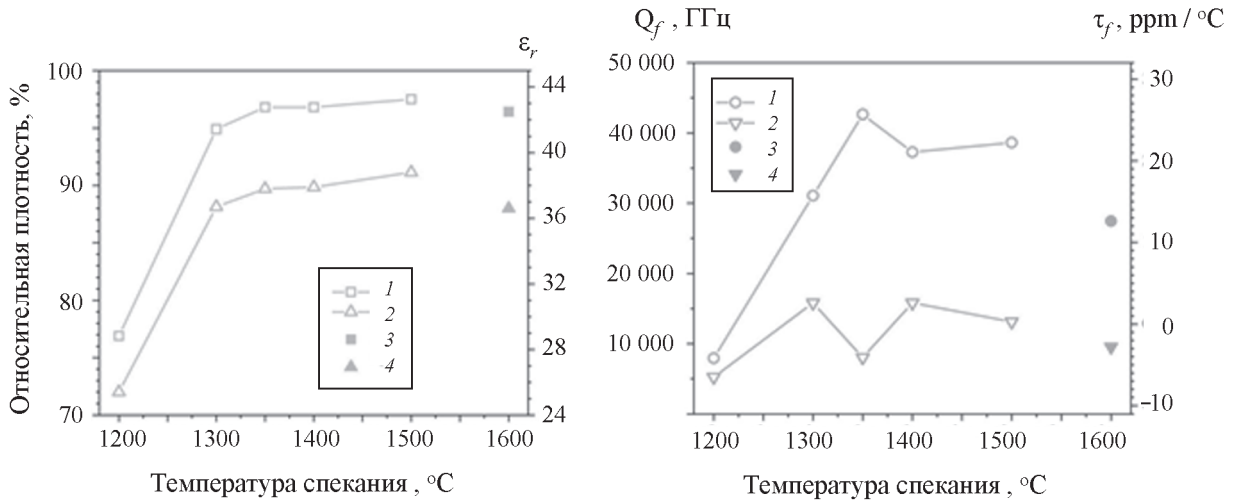


Рис. 6. Относительная плотность (А) и диэлектрическая проницаемость ε_r (Б), добротность Q_f и температурный коэффициент резонансной частоты τ_f керамики из $Zr_{0,8}Sn_{0,2}TiO_4$, спеченной при 1200–1500 °C [29]

В [30] синтезировали керамику титаната бария следующим образом. Глубокий эвтектический растворитель (ГЭР) на основе хлорида холина и малоновой кислоты в молярном соотношении 1:1 готовили плавлением при 80 °C. К 10 мл полученного ГЭР добавляли 10 мл 0,5 М водного раствора ацетата бария.

Смесь выпаривали при 90 °C в течение 6 ч до образования густого геля, после чего вводили стехиометрическое количество изопропоксида титана. Образовавшийся бледно-желтый гель подвергали двухстадийному прокаливаю сначала при 500 °C в течение 6 ч, а затем (после тонкого распределения материала в тигле) при 950 °C в течение 1 ч.

Нагревание на обеих стадиях проводили в воздушной атмосфере со скоростью 10 °C/мин. Результаты Рамановской спектроскопии, представленные на рис. 7, однозначно подтверждают наличие целевой тетрагональной модификацией $BaTiO_3$.

Несмотря на отсутствие примесей, по результатам РФА, следует отметить следующее: важным диагностическим показателем проблем, связанных с полученным материалом может являться депрессия точки Кюри, что продемонстрировано на рис. 8.

Авторы справедливо предполагают, что причина – остаточный хлор и, возможно, углерод. Отсутствие специализированных методов элементного анализа, таких как масс-спектрометрия с применением индуктивно-связанной плазмы (ИСП-МС) или РФлА не позволяет точно оценить наличие остаточных примесей. Эта аномалия может иметь место из-за влияния размерного эффекта, сильно выраженного в случае титаната бария [31].

Метод включает несколько стадий испарения и добавления высокореакционных прекурсоров (алкоксид титана). Сложно точно контролировать стехиометрию Ba/Ti на уровне всего объема, что критически важно для свойств $BaTiO_3$. Немаловажной проблемой является также высокая степень агломерации.

В работе [32] в целях синтеза цинк-марганцевой шпинели $ZnMn_2O_4$ для суперконденсаторов был применен глубокий эвтектический растворитель системы холина хлорид – глицерин – хлорид цинка в мольном соотношении 1:2:0,06. Процесс синтеза заключался в смешивании данного ГЭР с равным объемом 0,5 М водного раствора перманганата калия ($KMnO_4$). Реакцию прекращали добавлением воды, а полученный осадок подвергали фильтрации, промывке дистиллированной водой и этанолом с последующей сушкой при 60 °C в течение 12 ч. На рис. 9 представлены рентгенограммы полученных образцов $ZnMn_2O_4$, демонстрирующие влияние времени реакции на состав продукта, где числа 1, 10 и 60 в названии образца означают время синтеза в минутах.

На рис. 10 представлены СЭМ-изображения поверхности образцов $ZnMn_2O_4$, синтезированных с различным временем реакции, мин: 1 (а–в), 10 (г–е) и 60 (ж–и). По мнению авторов [32],

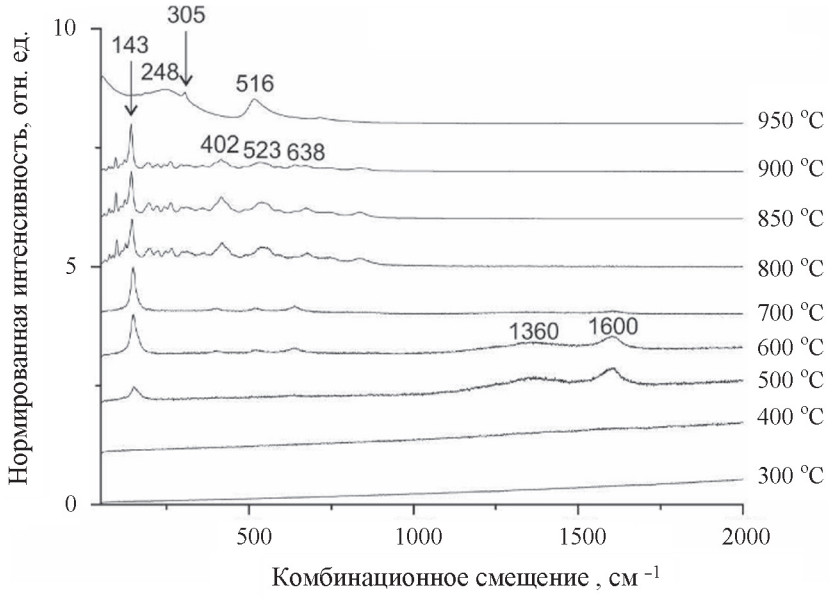


Рис. 7. Результаты Рамановской спектроскопии [30]

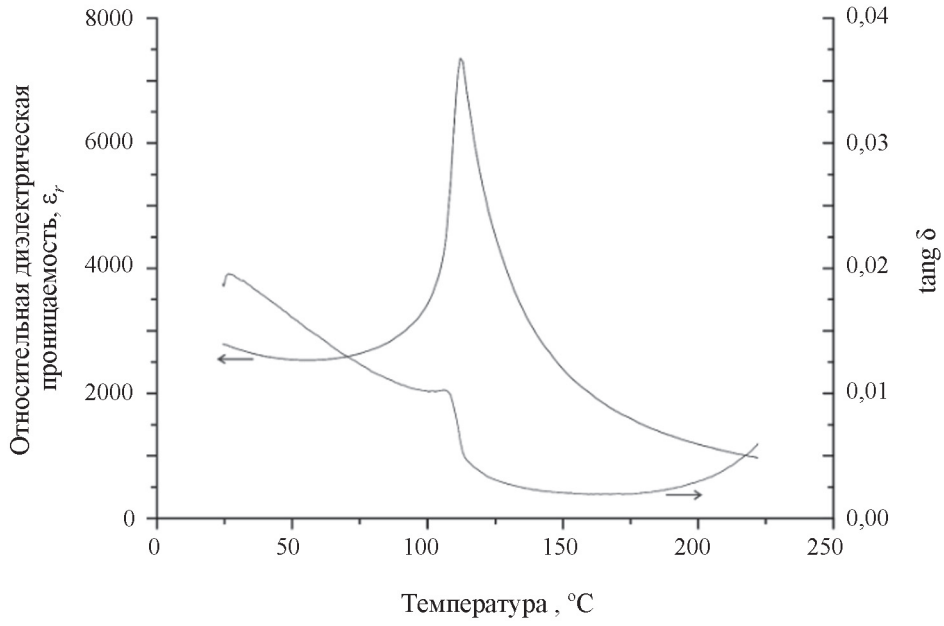


Рис. 8. Зависимость относительной диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь от температуры для спеченной керамики $BaTiO_2$, полученной из ГЭР [30]

формирование шпинели происходит в результате окислительно-восстановительной реакции, в ходе которой перманганат-ионы (Mn^{7+}) окисляют глицерин до гликолевой кислоты, одновременно восстанавливаясь до оксида марганца, в результате образуется гидроксид калия. Последующая реакция нейтрализации между кислотой и щелочью приводит к образованию соли и воды, что способствует высвобождению ионов Zn^{2+} из глубокого эвтектического растворителя. Высвободившиеся катионы цинка затем внедряются в структуру образующегося оксида марганца, приводя к кристаллизации целевого соединения $ZnMn_2O_4$.

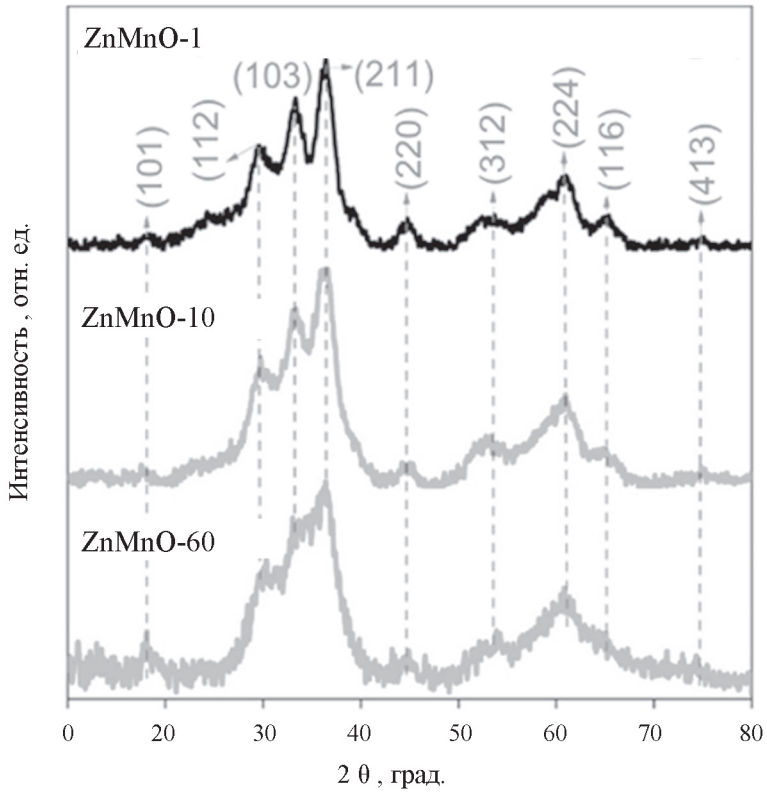


Рис. 9. Рентгенограммы образцов $ZnMn_2O_4$, полученных при разном времени протекания реакций [32]

Разработан быстрый (1–60 мин) «зеленый» метод синтеза шпинельного $ZnMn_2O_4$ при комнатной температуре с использованием ГЭР [32]. Полученный материал показал высокую удельную емкость (до 500 Ф/г) и был успешно испытан в симметричных и асимметричных суперконденсаторах, продемонстрировав высокую плотность энергии (до 74,5 Вт·ч/кг) и отличную стабильность (80% после 30 000 циклов). Однако в работе [32] полностью отсутствует элементный анализ для количественного подтверждения стехиометрии полученного соединения $ZnMn_2O_4$, а также информация о наличии примесей, таких как рентгеноаморфный углерод. Все выводы о составе сделаны исключительно на основе косвенных методов (РФА, РФЭС, ИК-спектроскопии). Без данных элементного анализа нельзя однозначно утверждать, что синтезирован именно чистый $ZnMn_2O_4$ с требуемой стехиометрией.

В работе [33] для синтеза наноразмерного диоксида титана применяли глубокий эвтектический растворитель (ГЭР) на основе системы тетрабутиламмония бромид – глицерин в молярном соотношении 1:2. Синтез ГЭР осуществляли при температуре 90 °C с постоянным перемешиванием до образования прозрачного гомогенного раствора.

Получение TiO_2 проводили золь-гель методом с использованием синтезированного ГЭР в качестве реакционной среды. Образовавшийся белый гель подвергали сушке при 80 °C в течение 12 ч с последующей термической обработкой в муфельной печи при 400 °C в течение 2 ч для кристаллизации целевого продукта.

Результаты исследования синтезированных наночастиц диоксида титана TiO_2 демонстрируют перспективность применения в керамических материалах в качестве модифицирующей добавки для улучшения механических и оптических характеристик. Результаты рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии представлены на рис. 11, 12 соответственно.

Согласно данным рентгенофазового анализа (РФА), все синтезированные образцы, включая чистый TiO_2 и серию катализаторов TBAB/G-TiO_2 с различным соотношением компонентов, представляют собой чистую фазу анатаза. Расчет размеров кристаллитов по формуле Шеррера показал, что введение глубокого эвтектического растворителя (ГЭР) в качестве темплата

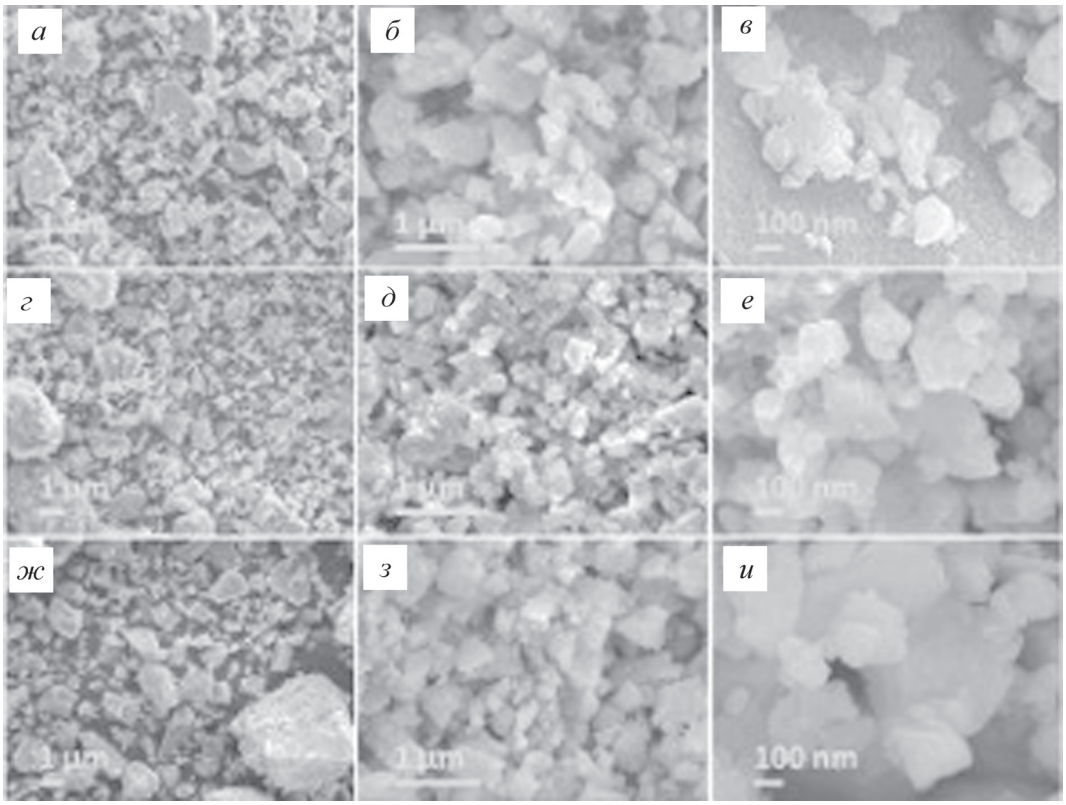


Рис. 10. СЭМ-изображения образцов $ZnMn_2O_4$ с разным временем протекания реакции (а – в) – 1 мин, (г– е) – 10 мин, (ж – и) – 60 мин [32]

существенно уменьшает размер частиц. В то время как частицы чистого TiO_2, полученные без темплата, имеют размер около 23,13 нм, размер частиц модифицированных образцов TBAB/G-TiO_2 значительно меньше и составляет примерно 9,5–10,6 нм, что указывает на эффективность ГЭР в процессе роста кристаллов и формировании наноразмерной структуры.

Исследование морфологии методом сканирующей электронной микроскопии подтвердило данные РФА. Было установлено, что использование темплата TBAB/G не изменяет форму частиц, которые в обоих случаях представляют собой неправильные сферы, однако существенно влияет на их размер и агрегацию.

Частицы чистого TiO_2 имеют больший размер и демонстрируют выраженную склонность к агломерации, что объясняется высокой скоростью гидролиза тетрабутилтитаната. В отличие от них, катализатор 2.0 TBAB/G-TiO_2 характеризуется меньшим размером частиц, их более равномерным распределением и значительно менее выраженной агломерацией, что свидетельствует о стабилизирующем и структурирующем влиянии ГЭР на процесс формирования наноматериала. Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДС) была использована для подтверждения элементарного состава полученных образцов. Спектры ЭДС как для чистого TiO_2, так и для модифицированного 2.0 TBAB/G-TiO_2 показали наличие одних и тех же элементов: титана и кислорода, что соответствует химической формуле диоксида титана (рис. 13). В обоих образцах был также зафиксирован сигнал от углерода, который авторы интерпретируют как след остаточного органического углерода от реагентов, использованных в процессе синтеза. Присутствие пика золота связано не с составом катализатора, а с процедурой подготовки образцов к СЭМ/ЭДС-анализу, которая включает напыление проводящего слоя золота.

Использование тетрабутиламмония бромида в составе ГЭР улучшает фотокаталитические свойства, однако создает потенциальную проблему остаточных галогенидов в конечном продукте, при этом предел обнаружения методом ЭДС не позволяет в полной мере оценить следовые количества примеси. Никуда не исчезает и проблема наличия остаточного углерода, оценить содержание которого не представляется

возможным из-за отсутствия в работе соответствующих количественных данных.

В исследовании [34] для синтеза $BaTiO_3$ с кислородными вакансиями использовали глубокий эвтектический растворитель из глюкозы и мочевины (3:5). После смешивания с нитратом бария и *н*-бутоксидом титана и последующей СВЧ-обработки был получен промежуточный продукт (P-BTO). Кристаллизация $BaTiO_3$ происходила только после второго обжига при 750 °C, независимо от атмосферы (азот/водород – BTO-H или воздух – BTO-A). Размер кристаллитов составил 20 нм для BTO-H и 26 нм для BTO-A (по расчету ОКР из уравнения Шерера), что меньше, чем у коммерческого аналога (37 нм). Меньший размер частиц в восстановительной атмосфере авторы объясняют худшим спеканием. Во всех синтезированных образцах был обнаружен побочный продукт – карбонат бария ($BaCO_3$).

Сдвиг пиков на рентгенограмме образца BTO-H в меньшую сторону указывает на увеличение параметра кристаллической решетки. Авторы объясняют это образованием кислородных вакансий и появлением более крупных ионов Ti^{3+}, а также возможным замещением кислорода на азот из исходного растворителя.

Исследователи разработали новый метод синтеза носителя $BaTiO_3$ с обилием кислородных вакансий (BTO-H), используя глубокий эвтектический растворитель из глюкозы и мочевины. Полученный носитель обладает высокой удельной поверхностью (70 м²/г) и большим числом кислородных вакансий. Рутениевый катализатор Ru/BTO-H продемонстрировал рекордную активность в синтезе аммиака при атмосферном давлением 5133 мкмоль/гкат·ч при 400 °C, что превосходит большинство известных аналогов [35–38]. Кислородные вакансии играют многогранную роль: выступают донорами электронов для Ru, облегчая активацию N_2; служат акцепторами водорода, снижая водородное отравление; способствуют образованию поверхностных гидридов. Катализатор также показал высокую стабильность в течение 72 ч.

Во всех синтезированных образцах BTO обнаружены примеси карбоната бария ($BaCO_3$), что свидетельствует о неполной конверсии прекурсоров. Процесс синтеза является многостадийным и сложным, что может ограничивать его масштабирование. Методом XPS (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия) было установлено, что в материалах BTO-H и BTO-A, синтезированных с использованием глюкозо-мочевинного ГЭР, присутствует азот в количестве 1,06 и 0,75 ат.% соответственно (рис. 14). Это прямое доказательство того, что в процессе ГЭР-синтеза произошло легирование кристаллической решетки титаната бария, т.е. часть

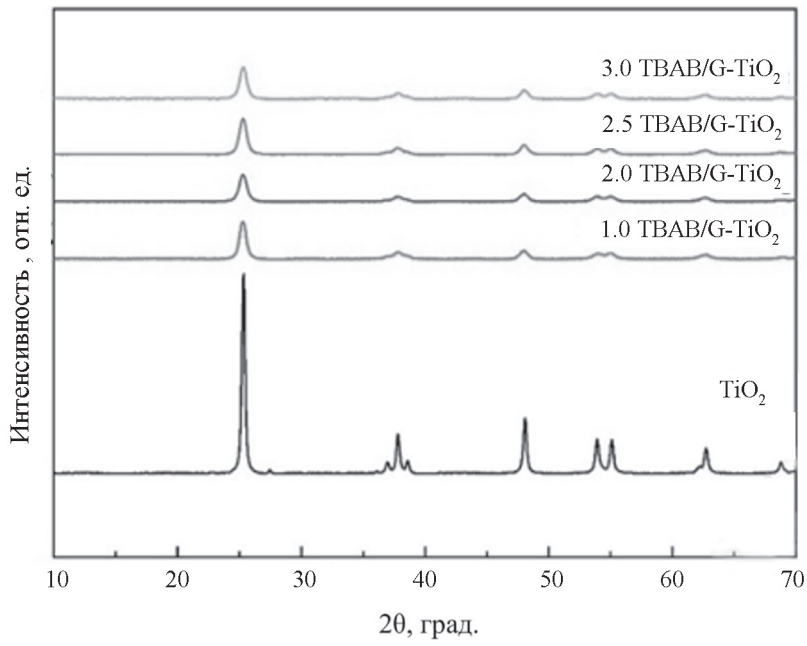


Рис. 11. Рентгенограммы TiO_2, полученного с использованием ГЭР [33]

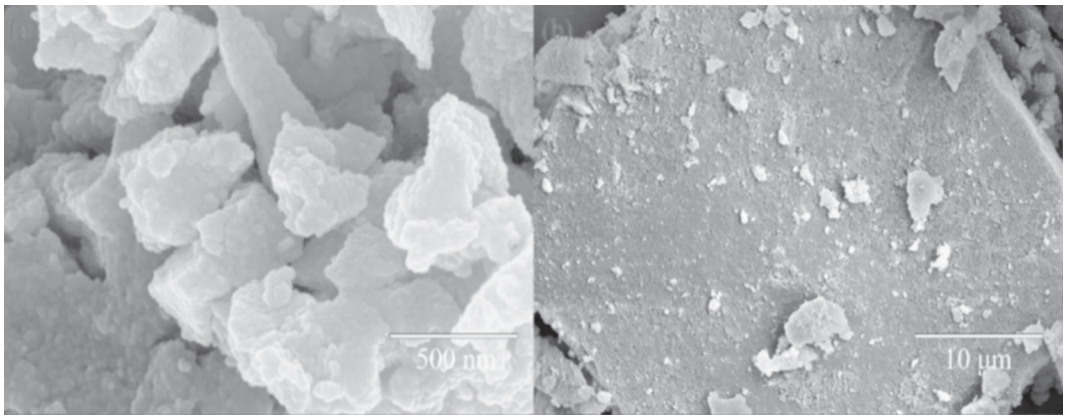


Рис. 12. СЭМ-изображения TiO_2, полученного с использованием ГЭР [33]

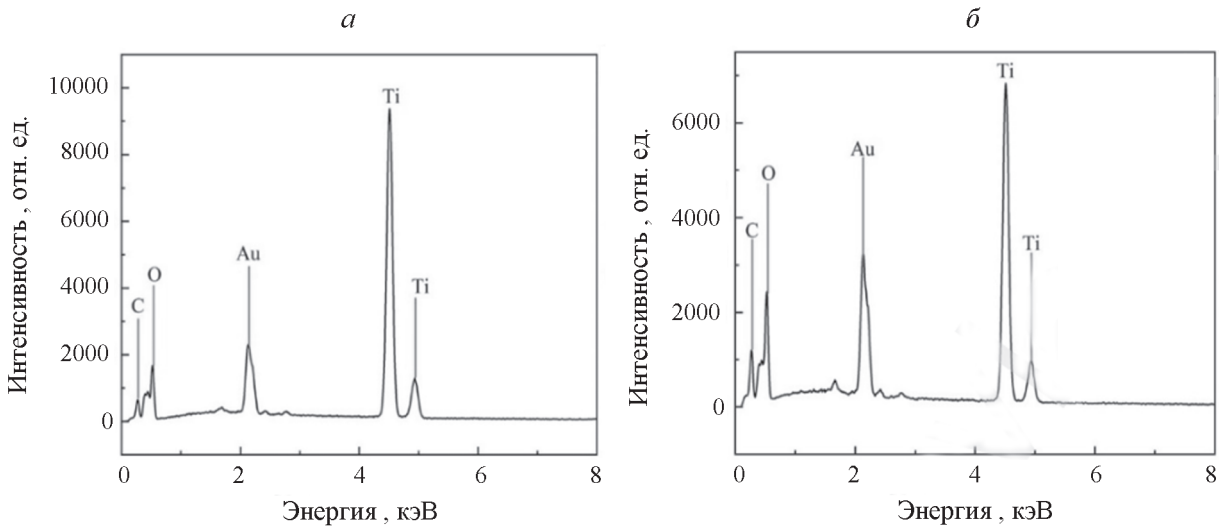


Рис. 13. ЭДС-спектры TiO_2 (*а*) и 2.0 TBAB/G-TiO_2 (*б*) [33]

анионов кислорода (O^{2-}) была замещена на ионы азота (N^{3-}). Источником азота являлась мочевина – компонент ГЭР. Такое легирование привело к расширению кристаллической решетки, что было подтверждено РФА-анализом, и оказало существенное влияние на электронную структуру и каталитические свойства конечного материала. В контексте заявленной тематики научной работы легирование азотом является положительным явлением [39–40], однако в других случаях этот метод синтеза может оказаться неэффективным из-за наличия все тех же примесей, которые необходимо удалять.

Синтез углеродных точек (УТ) с применением глубоких эвтектических растворителей рассматривается как перспективная методология. В этом процессе ГЭР выполняют несколько функций, выступая в качестве универсальной среды, обеспечивающей одновременную роль растворителя, источника гетероатомных допантов и поверхностного пассивирующего агента [41–47]. Преобладающей методикой синтеза является одностадийный гидротермальный синтез, в ходе которого ГЭР на основе хлорида холина в композиции с мочевиной (релин) или глицерином подвергаются термической обработке в присутствии прекурсора. Такой подход позволяет получать со-легированные азотом и хлором углеродные точки (N/Cl-CDs), демонстрирующие потенциал для применения в сенсорике и биоимиджинге [41–43]. Вариация компонентного состава ГЭР оказывает существенное влияние на физико-химические характеристики синтезируемых УТ. Применение безводной системы холин хлорид – глицерин обеспечивает контролируемый синтез УТ, пригодных для детекции внутриклеточного pH и цитохрома *c*

[41]. В то же время использование ГЭР холин хлорид – ацетамид, синтезированного с применением микроволнового излучения, открывает возможности для создания флуоресцентных зондов в биомедицинских исследованиях [44].

Металлосодержащие ГЭР, в частности система $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ / этиленгликоль / холин хлорид, функционируют как экологичная реакционная среда и пассивирующий агент в процессе гидротермального синтеза УТ, легированных медью и хлором (Cu, Cl-CDs). Полученные наноматериалы проявляют каталитическую активность и находят применение в колориметрической сенсорике [45]. ГЭР на основе полиэтиленгликоля используют в качестве прекурсоров для синтеза УТ, обладающих флуоресценцией в ближней инфракрасной области и применяемых для детекции широкого спектра аналитов [46]. Трехкомпонентные ГЭР, например система холин хлорид / молочная кислота / мочевина, применяют для предварительной обработки лигноцеллюлозной биомассы (в частности, остатков ромашки) с последующим сольвотермальным синтезом УТ. Для этих ГЭР характерен высокий квантовый

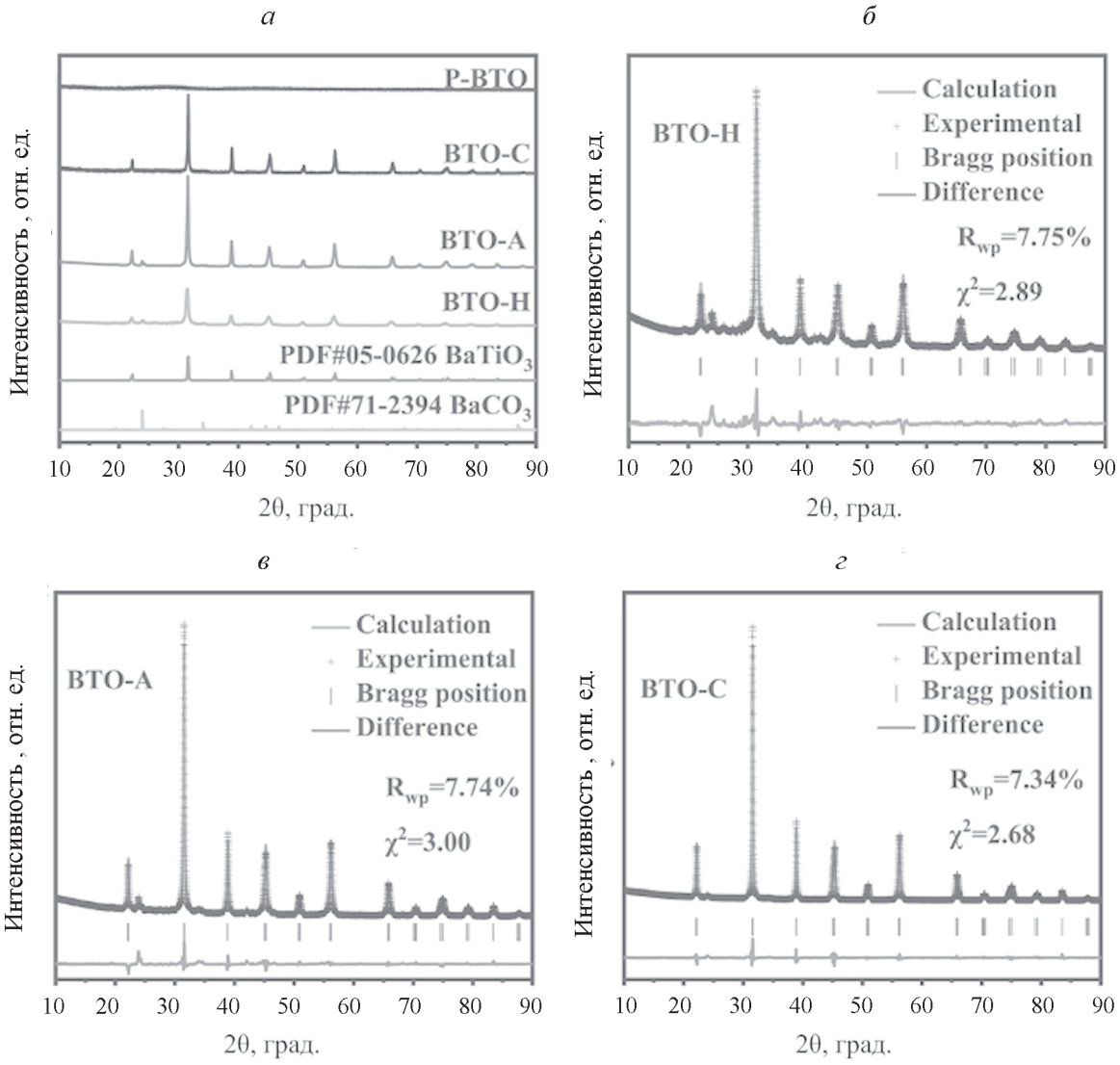


Рис. 14. Рентгенограммы образцов $BaTiO_3$. P-BTO – аморфный прекурсор до кристаллизации $BaTiO_3$; BTO-C – коммерческий эталон; BTO-A – синтезированный в воздухе с малым количеством кислородных вакансий; BTO-H – синтезированный в восстановительной атмосфере с максимальным количеством кислородных вакансий (*а*), Уточнение методом Ритвельда для (*б*) BTO-H, (*в*) BTO-A и (*г*) BTO-C. Calculation – рассчитанная модель, Experimental – экспериментальные данные, Bragg position – положение пиков, Difference – разница между опытом и расчетом, Rwp – погрешность аппроксимации, χ^2 – критерий соответствия модели [34]

выход, и они перспективны для флуоресцентного зондирования [47].

Анализ технологической зрелости: российские исследования и патентная активность в области применения технологий на базе ГЭР

Переход от лабораторных исследований к промышленному внедрению технологий на основе ГЭР невозможен без оценки их технологической готовности. Одним из ключевых индикаторов такой готовности является активность в области патентования, отражающая не только научный, но и прикладной интерес к разработкам.

Параллельно для формирования целостной картины развития направления в России целесообразно выделить и проанализировать вклад отечественных научных школ, который часто фрагментарно представлен в международной литературе. В данном разделе рассматриваются эти два аспекта: динамика мирового патентного ландшафта и основные достижения российских исследователей в области синтеза материалов с применением ГЭР.

Разработка технологий с использованием глубоких эвтектических растворителей находится на стыке фундаментальной науки и прикладных инноваций. Для структурированной оценки прогресса в этой области целесообразно использовать шкалу уровней технологической готовности (Technology Readiness Level, TRL), предложенную для унификации оценки стадии разработки технологий от базовой идеи до коммерческого продукта [48].

Анализ корпуса российских публикаций за 2022–2025 гг. позволяет выделить несколько четких кластеров исследований, различающихся по своей технологической зрелости. Наиболее представительным и проработанным направлением остаются работы по экстракции и разделению. Здесь наблюдается активное развитие как методологии применения ГЭР в аналитической химии [49], так и прикладные исследования по извлечению биологически активных веществ из лекарственных растений [50, 51]. Особое внимание уделяется комплексной оценке биологической активности полученных экстрактов, проводимой коллективом Кольского научного центра РАН [52], что указывает на переход от простого доказательства возможности экстракции к изучению функциональных свойств конечного продукта. Параллельно ведутся интенсивные исследования в области гидрометаллургии, где ГЭР рассматриваются как перспективные экстрагенты для рециклинга цветных и редкоземельных металлов из промышленных отходов и электронного лома. Коллектив Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова (ИОНХ) РАН активно развивает это направление [53, 54], демонстрируя в некоторых случаях подходы к селективному разделению сложных многокомпонентных смесей [55], что соответствует уровням TRL 2-4.

Второй активно формирующийся кластер связан с использованием ГЭР в качестве среды для синтеза и модификации материалов. Наиболее продвинутыми в этом направлении выглядят электрохимические исследования. Помимо фундаментальных работ Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина (ИФХЭ) РАН по изучению электроосаждения меди [56], появляются разработки, направленные на создание функциональных покрытий с заданными свойствами, например высокоэнергетических композитов Ni-B и Ni-Al [57]. Отдельное перспективное направление – использование ГЭР в качестве реакционной среды для ферментативного синтеза полимеров, изучаемого совместно ФИЦ «Фундаментальные основы биотехнологии» и МГУ имени М.В. Ломоносова [58], а также в каталитических процессах, являющихся предметом гранта Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН [59]. Исследования по синтезу неорганических материалов, таких как порошки оксида цинка или функциональная керамика, находятся в стадии поиска и направлен на установление базовых корреляций между составом ГЭР и свойствами получаемых продуктов (TRL 2-3), что было показано в работах коллектива РХТУ им. Д.И. Менделеева. [27, 28].

Стоит, однако, отметить единственный выявленный пример применения ГЭР для синтеза другого класса неорганических материалов – цеолитов. Так, использование ГЭР в качестве структурообразующих добавок при получении цеолита ZSM-5 показало возможность направленной кристаллизации материала с мезопористой структурой и заданными кислотными свойствами [60]. Это исследование посвящено синтезу пористых цеолитов, а не плотных керамических функциональных материалов. Фундаментальной основой для всех прикладных направлений служат исследования, посвященные изучению природы

самих ГЭР. К ним относятся работы по синтезу и исследованию новых многокомпонентных систем, проводимые Институтом химии нефти СО РАН [61], изучению их физико-химических и термодинамических свойств в рамках проектов Санкт-Петербургского государственного университета (СПбГУ) и других организаций [62, 63], а также исследованию межмолекулярных взаимодействий и фазовых равновесий в сложных системах, что является фокусом коллективов СПбГУ и Казанского национального исследовательского технологического университета (КНИТУ) [64, 65]. Эти исследования, соответствующие TRL 1-2, критически важны для перехода от эмпирического подбора растворителей к их целенаправленной разработке.

Характерно, что многие из перечисленных исследований выполняются при поддержке грантов Российского научного фонда и других фондов [59, 62, 63, 65, 66], что свидетельствует о признании научной значимости направления. Однако текущий ландшафт преимущественно состоит из разрозненных научных групп, решающих локальные задачи. Большинство проектов находятся на стадии лабораторного доказательства концепции (TRL 2-4). Для перехода к более высоким уровням технологической готовности (TRL 5-7), связанным с валидацией в условиях, близких к промышленным, и созданием пилотных установок, необходима консолидация усилий с участием промышленных партнеров. Существующий научный задел, особенно в области экстракции БАВ и рециклинга металлов, создает прочную основу для такого перехода.

Анализ патентных документов, в аннотациях которых прямо указано применение глубоких эвтектических растворителей, позволяет выделить несколько ключевых технологических направлений.

Доминирующей областью является переработка биомассы и целлюлозосодержащего сырья. Здесь ГЭР применяются как эффективные и «зеленые» растворители для фракционирования и модификации. Ярким примером служит способ делигнификации древесины ели с использованием ГЭР на основе холина хлорида и органических кислот [67]. Аналогичные системы используются для комплексной переработки бурых водорослей в целях извлечения широкого спектра биологически активных соединений [68]. Кроме того, ГЭР служат средой для получения наноцеллюлозы из целлюлозосодержащего сырья [69] и для диспергирования нановолокон бактериальной целлюлозы [70].

В сфере аналитической химии и пробоподготовки ГЭР выступают экологичной альтернативой токсичным органическим растворителям. Разработан способ подготовки проб молока для определения загрязнителей, где ГЭР генерируются *in situ* в процессе щелочного гидролиза пробы [71]. Другой метод предполагает использование ГЭР на основе ментола и муравьиной кислоты в качестве элюента при твердофазной микроэкстракции для обнаружения 1,4-диоксана в молоке [72].

В материаловедении ГЭР нашли применение, в первую очередь, в области углеродных материалов. Они могут использоваться в качестве электролита для электрохимического получения графена и графана [73]. Отдельный патент непосредственно посвящен расслоению графита с помощью глубоких эвтектических растворителей [74]. Стоит также отметить, что в рамках проведенного поиска по всей совокупности патентов, оформленных на территории России (по состоянию на 23.01.2026) не выявлено технологий, где ГЭР применялись бы для синтеза неорганических материалов, в частности – оксидов, включая их использование в керамическом производстве.

Перспективным направлением является применение ГЭР в нефтедобыче для создания реагентов. Примером служит способ получения морозостойкой жидкой кислотной композиции для повышения нефтеотдачи, где соотношение компонентов подбирается с использованием принципов построения фазовых диаграмм ГЭР [75].

По результатам проведенного анализа научной литературы и патентной документации можно сделать следующие заключения.

1. Изучение глубоких эвтектических растворителей в российской и мировой науке актуально. Существуют разнообразные работы, охватывающие широкий спектр применения ГЭР, а также изучения их свойств. Однако подавляющее большинство исследований, особенно в области материаловедения, находятся на стадии фундаментальных и лабораторно-поисковых исследований, что соответствует уровням TRL 2-4, и количество работ, связанных именно с синтезом различных неорганических соединений, кратно уступает другим областям исследований.

2. Наблюдается заметный разрыв между активными научными исследованиями в области синтеза материалов с применением ГЭР и их коммерциализацией, а также полное отсутствие

запатентованных технологий, использующих ГЭР для получения неорганических оксидов и керамических материалов, что указывает на незанятную нишу для будущих прикладных разработок, но в то же время сигнализирует о наличии различных трудностей, описанных выше. Это может стать как вызовом для научного сообщества, так и маркером, указывающим на фундаментальные технологические и/или экономические барьеры, решение которых на данный момент либо затруднено, либо вовсе нецелесообразно.

Выводы

На основе проведенного анализа литературных данных по синтезу функциональных материалов можно сделать следующие выводы о возможностях и перспективах применения глубоких эвтектических растворителей.

Ключевым преимуществом технологии является существенное снижение энергетических затрат на проведение синтеза, что демонстрируется на примере получения кристаллических фаз титанатов при значениях температуры на 200–300 °C ниже по сравнению с традиционными твердофазными методами.

Важным аспектом «зелености» процесса выступает возможность использования биовозобновляемых компонентов для формирования ГЭР, а также их низкая токсичность и биоразлагаемость. Применение ГЭР в некоторых случаях позволяет эффективно контролировать морфологию и дисперсность получаемых частиц, что особенно ярко проявляется в синтезе наноразмерных оксидов и углеродных точек, где ГЭР выступают в качестве многофункциональных сред, выполняющих роль растворителя, структуро-направляющего агента и источника допирования. Однако метод имеет существенные ограничения, главным из которых является проблема низкой чистоты конечных продуктов. Во всех рассмотренных случаях синтеза оксидных материалов отмечается присутствие остаточных примесей углерода, хлора и других элементов, что связано как с природой компонентов ГЭР, так и с недостаточной эффективностью последующей термообработки. Это ограничивает применение полученных материалов в областях, требующих высокой химической чистоты.

Другой серьезной проблемой является сложность контроля стехиометрии и фазового состава, особенно для многокомпонентных систем, где наблюдаются нецелевые фазы и низкая воспроизводимость результатов. Для оптимизации процессов необходим точный контроль за кинетикой и механизмами протекающих в ГЭР реакций, включая окислительно-восстановительные процессы и процессы нуклеации. Точный контроль процесса также необходим и для получения порошков с заданной дисперностью, поскольку проблема агломерации частиц характерна для многих жидкофазных синтезов, в том числе синтезов с использованием ГЭР.

Основной причиной трудности синтеза бескислородных материалов в ГЭР является окислительная природа большинства стандартных растворителей. Кислородсодержащие компоненты (мочевина, глицерин) при высокотемпературном разложении препятствуют образованию карбидов или нитридов, приводя к оксидам. Кроме того, для синтеза таких термостабильных соединений требуются крайне высокие температуры (1200–1400 °C), при которых ГЭР уже разлагаются, а система вынуждена тратить значительную энергию на нагрев, что снижает энергоэффективность метода и существенно снижает его «зеленые» преимущества.

Наконец, сохраняется проблема масштабирования методов на основе ГЭР, связанная с их высокой вязкостью, сложностью управления массопереносом и необходимостью разработки эффективных схем регенерации и рециклинга растворителей.

Текущее состояние разработок на основе ГЭР в России соответствует ранним уровням технологической готовности, что подтверждается патентной активностью, сфокусированной почти исключительно на экстракции и модификации органических материалов. При этом научная литература, хотя и исследует потенциал ГЭР для синтеза неорганических наноматериалов, не дает готовых решений для преодоления ключевых технологических барьеров: проблемы агломерации частиц, контроля стехиометрии и фазовой чистоты, а также управления процессом.

Таким образом, несмотря на номинально значительный потенциал применения глубоких эвтектических растворителей как перспективного подхода для «зеленого» и эффективного синтеза функциональных неорганических материалов, его широкое промышленное внедрение требует дальнейшего фундаментального исследования, направленного на устранение указанных технологических ограничений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Walden P. Ueber die Molekulargrosse und elektrische Leitfahigkeit einiger geschmolzenen Salze // Известия Российской академии наук. Серия математическая. 1914. Vol. 8. N. 6. P. 405.
2. Hurley F.H., Wier T.P. The electrodeposition of aluminum from nonaqueous solutions at room temperature // Journal of the Electrochemical Society. 1951. Vol. 98. N. 5. P. 207–212.
3. Chum H.L., Koch V.R., Miller L.L., Osteryoung R.A. Electrochemical scrutiny of organometallic iron complexes and hexamethylbenzene in a room temperature molten salt // Journal of the American Chemical Society. 1975. Vol. 97. N. 11. P. 3264–3265.
4. Seddon K. R. Ionic liquids for clean technology // Journal of Chemical Technology & Biotechnology. 1997. Vol. 68. N. 4. P. 351–356.
5. Clark J.H., Tavener S.J. Alternative solvents: shades of green // Organic Process Research & Development. 2007. Vol. 11. N 1. P. 149–155.
6. Abbott A.P., Boothby D., Capper G., Davies D.L., Rasheed R.K. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures // Chemical Communications. 2003. N. 1. P. 70–71.
7. Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications // Chemical Reviews. 2014. Vol. 114. N. 21. P. 11060–11082.
8. Ashworth C.R., Matthews R.P., Welton T., Hunt P.A. Doubly ionic hydrogen bond interactions within the choline chloride–urea deep eutectic solvent // Physical Chemistry Chemical Physics. 2016. Vol. 18. N 27. P. 18145–18160.
9. Stefanovic R., Ludwig M., Webber G.B., Atkin R., Page A.J. Nanostructure, hydrogen bonding and rheology in choline chloride deep eutectic solvents as a function of the hydrogen bond donor // Physical Chemistry Chemical Physics. 2017. Vol. 19. N 4. P. 3297–3306.
10. Abranches D.O., Coutinho J.A.P. Type V deep eutectic solvents: Design and applications // Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry. 2022. Vol. 35. P. 100612.
11. Dai Y., van Spronsen J., Witkamp G.-J., Verpoorte R., Choi Y.H. Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology // Analytica Chimica Acta. 2013. Vol. 766. P. 61-68.
12. Gong H., Li X., Wang C., et al. Amino acid-based deep eutectic solvents for CO2 capture: Performance evaluation and mechanistic insights // Chemical Engineering Journal. 2025. Vol. 499. P. 167372.
13. Agieienko V., Buchner R. Densities, viscosities, and electrical conductivities of pure anhydrous reline and its mixtures with water in the temperature range (293.15 to 338.15) K // Journal of Chemical & Engineering Data. 2019. Vol. 64. N. 11. P. 4763–4774.
14. Rodrigues L.A., Silva M.C., Torres C.A.V., et al. Terpene-based natural deep eutectic systems as efficient solvents to recover astaxanthin from brown crab shell residues // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 2020. Vol. 8. N. 5. P. 2246–2259.
15. Kandanelli R., Thulluri C., Mangala R., Rao P. V. C., Gandham S., Velankar H. R. A novel ternary combination of deep eutectic solvent-alcohol (DES-OL) system for synergistic and efficient delignification of biomass // Bioresource Technology. 2018. Vol. 265. P. 573–576.
16. Majová V., Jablonský M., Lelovský M. Delignification of unbleached pulp by ternary deep eutectic solvents // Green Processing and Synthesis. 2021. Vol. 10. N. 1. P. 666–676.
17. Jablonsky M., Šima J., Haz A. Preparation and characterization of physicochemical properties and application of novel ternary deep eutectic solvents // Cellulose. 2019. Vol. 26. N. 5. P. 3031–3045.
18. Морозова О.В., Анащенко Д.В., Гунькова Д.А., Зыкова Е.Л. Глубокие эвтектические растворители в биотехнологии // Успехи биологической химии. 2023. Т. 63. С. 301–334.
19. Gutiérrez M.C., Ferrer M.L., Yuste L., Rojo F., del Monte F. Freeze-drying of aqueous solutions of deep eutectic solvents: a suitable approach to deep eutectic suspensions of self-assembled structures // Langmuir. 2009. T. 25. N 10. P. 5509–5515.
20. Shah D., Mjalli F. S. Effect of water on the thermo-physical properties of Reline: An experimental and molecular simulation based approach // Physical Chemistry Chemical Physics. 2014. Vol. 16. N 43. P. 23900–23907.
21. Abbott A.P., Capper G., Swain B.G., Wheeler D.A. Electropolishing of stainless steels in a choline chloride based ionic liquid: an electrochemical study with surface characterisation using SEM and atomic force microscopy // Physical Chemistry Chemical Physics. 2006. Vol. 8. N 36. P. 4214–4221.
22. Francisco M., van den Bruinhorst A., Kroon M.C. Low-transition-temperature mixtures (LTTMs): A new generation of designer solvents // Angewandte Chemie International Edition. 2013. Vol. 52. N 11. P. 3074–3085.
23. Kareem M.A., Mjalli F.S., Hashim M.A., AlNashef I.M. Phase equilibria of toluene/heptane with deep eutectic solvents based on ethyltriphenylphosphonium iodide for the potential use in the separation of aromatics from naphtha // The Journal of Chemical Thermodynamics. 2013. Vol. 65. P. 138–149.
24. Liu Q., Li Y., Qiu Y., Qi Z., Wang X., Zhang Y., Chen H. Deep Eutectic Solvents for High-Efficiency Recovery of Valuable Metals from Spent Lithium-Ion Batteries: Rational Design and Mechanistic Insights // Green Chemistry. 2025. Vol. 27. N 35. P. 12345–12367.
25. Nan J. et al. Recovery of metal values from a mixture of spent lithium-ion batteries and nickel-metal hydride batteries // Hydrometallurgy. 2006. Vol. 84. N 1–2. P. 75–80.
26. Yu H. et al. Recovery of cobalt from spent lithium-ion battery cathode materials by using choline chloride-based deep eutectic solvent //Green Processing and Synthesis. 2022. Vol. 11. N 1. P. 868–874.
27. Сажнев М.П., Харин О.И., Макаров Н.А. Получение порошка оксида цинка из глубоких эвтектических растворителей // Вестник Бурятского государственного университета. Химия. Физика. 2025. № 1. С. 36–48.

28. Харин О.И., Сажнев М.П. Получение конденсаторной керамики из титаната циркония-олова с использованием глубоких эвтектических растворителей // Перспективы развития науки и образования: материалы Международной (заочной) научно-практической конференции. г. Нефтекамск: Научно-издательский центр «Мир науки», 2025. С. 21–26.
29. Wang Q., Zhang H., Liu Y., Li Y., Liu J. Nano-crystalline powders and microwave dielectric properties of Zr0.8Sn0.2TiO4 ceramics derived using deep eutectic solvents // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2021. Vol. 32. N 18. P. 23317–23324.
30. Boston R., Foeller P.Y., Sinclair D.C., Reaney I.M. // Inorganic Chemistry. 2017. Vol. 56. N 1. P. 542.
31. Zhao Z., Buscaglia V., Viviani M., Buscaglia M.T., Mitoseriu L., Testino A., Nygren M., Johnsson M., Nanni P. Grain-size effects on the ferroelectric behavior of dense nanocrystalline BaTiO3 ceramics // Physical Review B. 2004. Vol. 70. N 2. P. 024107.
32. Samage A., Kuppe P., Halakarni M., Ganesan B.K., Kamath S. V., Yoon H., Kotrappanavar N. S. Room temperature and rapid synthesis of ZnMn2O4 nanostructured spinel using deep eutectic solvent for high energy asymmetric supercapacitors // Journal of Energy Storage. 2024. Vol. 97. P. 112934.
33. Song W., Zhang L., Liu C. Based on deep eutectic solvent, anatase titanium dioxide synthesis and photocatalytic performance evaluation // Journal of Materials Science. 2023. Vol. 58. N. 15. P. 6789–6802.
34. Pan J.J., Huang J., Qin Y.H., Chen Z., Yang L., Wang C.W., Jiang X. Deep eutectic solvent-assisted synthesis of oxygen vacancy-rich BaTiO3 as a support for Ru catalyst in ammonia synthesis at atmospheric pressure // International Journal of Hydrogen Energy. 2024. Vol. 70. P. 241–250.
35. Huang J., Pan J.J., Chen Z., Yang L., Wang C.W., Jiang X. Enhanced ammonia synthesis activity of Ru/Ba5Ta4O15 catalyst by reduction of Ba5Ta4O15 with CaH2 // International Journal of Hydrogen Energy. 2022. Vol. 47. N 65. P. 28019–28024.
36. Feng J., Liu L., Ju X., Wang M., Zhang X., Wang J., Chen P. Sub-nanometer Ru clusters on ceria nanorods as efficient catalysts for ammonia synthesis under mild conditions // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 2022. Vol. 10. N 31. P. 10181–10191.
37. Kitano M., Inoue Y., Yamazaki Y., Hayashi F., Kanbara S., Matsuishi S., Yokoyama T., Kim S.-W., Hara M., Hosono H. Ammonia synthesis using a stable electride as an electron donor and reversible hydrogen store // Nature Chemistry. 2012. Vol. 4. N 11. P. 934–940.
38. Li W., Wang S., Li J. Highly effective Ru/BaCeO3 catalysts on supports with strong basic sites for ammonia synthesis // Chemistry – An Asian Journal. 2019. Vol. 14. N 16. C. 2815–2821.
39. Zhang X., Liu L., Wang J., Ju X., Feng J., Chen P. Synergizing surface hydride species and Ru clusters on Sm2O3 for efficient ammonia synthesis // ACS Catalysis. 2022. Vol. 12. N. 4. P. 2178–2190.
40. Chen M., Yuan M., Li J., You Z. Ammonia synthesis over Cs- or Ba-promoted ruthenium catalyst supported on strontium niobate // Applied Catalysis A: General. 2018. Vol. 554. P. 1–9.
41. Wang N., Zheng A.-Q., Liu X., Chen J.-J., Yang T., Chen M.-L., Wang J.-H. Deep eutectic solvent-assisted preparation of nitrogen/chloride-doped carbon dots for intracellular biological sensing and live cell imaging // ACS Applied Materials & Interfaces. 2018. Vol. 10. N 9. P. 7901–7909.
42. Gao Z., Li X., Shi L., Yang Y. Deep eutectic solvents-derived carbon dots for detection of mercury (II), photocatalytic antifungal activity and fluorescent labeling for C. albicans // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2019. Vol. 220. P. 117080.
43. Yin Q., Wang M., Fang D., Zhu Y., Yang L. Novel N. Cl-doped deep eutectic solvents-based carbon dots as a selective fluorescent probe for determination of morphine in food // RSC Advances. 2021. Vol. 11. N 27. P. 16805–16813.
44. Tabaraki R., Nazari F. Comparison of carbon dots prepared in deep eutectic solvent and water/deep eutectic solvent: study of fluorescent detection of Fe^{3+} and cetirizine and their photocatalytic antibacterial activity // Journal of Fluorescence. 2022. Vol. 32. N 2. P. 549–558.
45. Zhao N., Song J., Zhao L. Metallic deep eutectic solvents-assisted synthesis of Cu, Cl-doped carbon dots as oxidase-like and peroxidase-like nanozyme for colorimetric assay of hydroquinone and H_2O_2 // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2022. Vol. 648. P. 129390.
46. Ren H., Liu Y., Zhang R., Zheng Y., Zhao T., Han J., Chen C., Duan E. Near-infrared carbon quantum dots from PEG-based deep eutectic solvents for high-accuracy quantitative analysis of naphthenic acids in wastewater // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2023. Vol. 11. N 3. P. 109988.
47. Guo Z., Zheng H.-Y., Huang Z.-Y., Liu Y.-Z., Liu Y.-H., Chen Y., Gao J., Hu Y., Huang C. Solvothermal synthesis of bifunctional carbon dots for tartrazine and Fe(III) detection from chamomile residue by ternary DES pretreatment // Food Chemistry. 2023. Vol. 426. P. 136604.
48. Olechowski A., Eppinger S. D., Joglekar N. Technology readiness levels at 40: a study of state-of-the-art use, challenges, and opportunities // 2015 Portland International Conference on Management of Engineering and Technology (PICMET) : proceedings of the conference, Portland, OR, USA, 2-6 Aug. 2015. IEEE, 2015. P. 2084–2094.
49. Шишов А.Ю. Глубокие эвтектические растворители в химическом анализе. Возможности и ограничения // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2022. Т. 13. № 1. С. 278–282.
50. Давыдова Е.Г., Шишов А.Ю. Природные глубокие эвтектические растворители для извлечения биологически активных веществ из растительного сырья // биотехнологии - драйвер развития экономики территорий. Материалы II Всероссийской научно-практической конференции. Мурманск, 2025. С. 20–23.
51. Койгерова А.А., Цветов Н.С. Возможность применение экстрактов Chamaenérion angustifolium (L.) на

основе глубоких эвтектических растворителей для получения инновационных функциональных напитков // биотехнологии – драйвер развития экономики территорий. Материалы II Всероссийской научно-практической конференции. Мурманск, 2025. С. 32–35.

52. Койгерова А.А., Исакова Е.А., Кременецкая У.А., Цветов Н.С., Мизина П.Г. Биологическая активность экстрактов Chamaenerion angustifolium (L.) Scop., полученных с использованием глубоких эвтектических растворителей // Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии. 2025. Т. 28. № 4. С. 12–22.
53. Вошкин А.А., Заходяева Ю.А., Зиновьева И.В., Кожевникова А.В., Милевский Н.А., Токарь Е.С. Экстракционные технологии рециклинга отработанных источников тока // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14. № 1. С. 36–39.
54. Чикинёва Т.Ю., Зиновьева И.В., Уварова Е.С., Милевская А.В., Заходяева Ю.А., Вошкин А.А. Экстракция металлов из нитратных растворов глубоким эвтектическим растворителем ди(2,4,4-триметилпентил) фосфиновая кислота/фенол // Теоретические основы химической технологии. 2025. Т. 59. № 2. С. 3–13.
55. Koygerova A., Gosteva A., Samarov A., Tsvetov N. Deep Eutectic Solvents Based on Carboxylic Acids and Glycerol or Propylene Glycol as Green Media for Extraction of Bioactive Substances from Chamaenerion angustifolium (L.) Scop // Molecules. 2023. Vol. 28. N 19. P. 6978.
56. Филиппов В.Л., Руднев А.В. Особенности контактного и электрохимического осаждения меди из растворов на основе эталайна // Успехи в химии и химической технологии. 2023. Т. 37. № 2 (264). С. 133–135.
57. Адилова С.С., Дровосеков А.Б., Поляков Н.А., Малкин А.И. Разработка процесса электроосаждения высокоэнергетических композиционных электрохимических покрытий Ni-B и Ni-Al из электролитов на основе глубоких эвтектических растворителей. Ч. 1: Покрытия Ni-B // Практика противокоррозионной защиты. 2025. Т. 30. № 3. С. 52–60.
58. Морозова О.В., Васильева И.С., Шумакович Г.П., Зайцева Е.А., Ярополов А.В. Ферментативный синтез функциональных полимеров в глубоком эвтектическом растворителе на основе бетаина и глицерина // Роскатализ: V Российский конгресс по катализу: сборник тезисов. Новосибирск, 2025. С. 773–774.
59. Шалыгин А.С. Ионные жидкости и глубокие эвтектические растворители как альтернативные реакционные среды для реакций асимметрического каталитического эпоксидирования олефинов пероксидом водорода. Грант РНФ № 25-23-00248, 2025-2026.
60. Коробицына Л.Л., Козлов В.В., Шолидодов М.Р., Величкина Л.М., Барбашин Я.Е., Алтунина Л.К. Синтез высококремнеземных цеолитов с использованием глубоких эвтектических растворителей // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2023. Т. 66. № 11. С. 76–84.
61. Шолидодов М.Р., Алтунина Л.К., Сайдентсаль А.Р., Козлов В.В., Кувшинов В.А. Synthesis and study of new deep eutectic solvents on the principles of green chemistry based on pentaerythritol, choline chloride and urea // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2025. T. 18. № 1. С. 135–146.
62. Тойкка А.М. Характеристики межмолекулярных взаимодействий и термодинамические свойства систем, включающих глубокие эвтектические растворители. Грант РНФ № 25-23-00021, 2025-2026.
63. Самаров А.А. Глубокие эвтектические растворители в процессах экстракции: экспериментальное исследование и термодинамическое моделирование. Грант РНФ № 24-23-00054, 2024.
64. Володина Н.Ю., Приходько И.В., Самаров А.А. Исследование фазовых равновесий и экстракционных возможностей глубоких эвтектических растворителей на основе хлорида холина в системах спирт – простой эфир // XXVIII Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием). Нижний Новгород, 2025. С. 505.
65. Ярополов А.И. Лакказа-катализируемые реакции в глубоких эвтектических растворителях: модификация органических соединений. Грант РФФИ № 20-08-00104, 2020.
66. Порфирьева А.В. Электрополимеризация из глубоких эвтектических растворителей как универсальная платформа создания электрохимических (био) сенсоров для медицины и экологии. Грант РНФ № 23-13-00163, 2023.
67. Патент 2842677 РФ, МПК D21C 3/00. Способ делигнификации древесины ели с применением глубоких эвтектических растворителей на основе холина хлорида / Онучина А.А., Косяков Д.С., Львова Д.А., Белесов А.В.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова». Заявл. 2024.06.24; опубл. 2025.07.01.
68. Патент 2853347 РФ, МПК C12P 19/04, A61K 36/03. Способ выделения биологически активных соединений из бурых водорослей с применением глубоких эвтектических растворителей на основе холина хлорида / Львова Д.А., Пиковской И.И., Косяков Д.С., Белесов А.В., Фалёв Д.И., Фалёва А.В., Попов М.С.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова». – Заявл. 2024.08.30; опубл. 2025.12.23.
69. Патент 2824156 РФ, МПК D21H 11/18, C08B 15/02. Способ получения наноцеллюлозы / Нагимов Р.Д.; заявитель и патентообладатель Нагимов Р.Д. Заявл. 2023.12.25; опубл. 2024.08.06.
70. Патент 2708307 РФ, МПК D21H 11/18, C08B 1/00. Способ получения нановолокон бактериальной целлюлозы / Люлин С.В., Боброва Н.В., Воробьев В.К., Смирнов Н.Н., Смирнов М.А.; заявитель и патенто-

обладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук. Заявл. 2018.10.23; опубл. 2019.12.05.

71. Патент 2774814 РФ, МПК G01N 30/06, G01N 1/40. Способ подготовки проб цельного и сухого молока для определения в них химических загрязнителей / Шакирова Ф.М., Булатов А.В., Шишов А.Ю.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет». Заявл. 2021.05.17; опубл. 2022.06.23.
72. Патент 2776197 РФ, МПК G01N 30/02, G01N 30/06. Способ обнаружения 1,4-диоксана и 2-метил-1,3-диоксолана в молоке / Маслов М.М., Кочаев А.И., Катин К.П., Подливаев А.И., Гришаков К.С.; заявитель и патентообладатель Автономная некоммерческая организация Научно-исследовательский институт Проблем развития научно-образовательного потенциала молодежи. Заявл. 2021.06.10; опубл. 2022.07.14.
73. Патент 2682166 РФ, МПК C01B 32/19, C25B 1/00. Получение графена и графана / Кинлок Иэн Энтони, Драйф Роберт Ангус Вильям, Абделькадер Амр М.; заявитель и патентообладатель Зе Юниверсити оф Манчестер. Заявл. 2015.06.23; опубл. 2019.03.15.
74. Патент 2016115794 РФ, МПК C01B 32/19. Расслоение графита с помощью глубоких эвтектических растворителей / Эррадон-Гарсия Бернардо, Манн-Моралес Энрике-Алехандро, Де-Мигель-Турульоис Ирене, Моралес-Бергас Энрике; заявитель Консехо Супериор де Инвестигасьонес Сьентификас. Заявл. 2016.02.15; опубл. 2017.10.26.
75. Патент 2846575 РФ, МПК C09K 8/74, E21B 43/16. Способ получения жидкой товарной формы кислотной композиции для повышения нефтеотдачи пластов / Кувшинов И.В., Шолидодов М.Р., Кувшинов В.А., Алтунина Л.К., Козлов В.В., Стасьева Л.А.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук. Заявл. 2024.05.15; опубл. 2025.09.09.

Информация об авторе

Михаил Павлович Сажнев – магистрант Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, кафедра химии и технологии кристаллов (MiSaXa47@yandex.ru).

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Соблюдение этических стандартов

В данной работе отсутствуют исследования человека и животных.

Статья поступила в редакцию 20.09.2025;
одобрена после рецензирования 16.02.2026;
принята к публикации 25.04.2026.