

깊은 공용 용매 (DESs) 물성과 응용

서 호 성 · 박 병 흥*

한국교통대학교 화공생물공학과

Properties of Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications

Ho Seong Seo · Byung Heung Park*

Department of Chemical and Biological Engineering, Korea National University of Transportation,

50 Daehak-ro, Chungju-Si, Chungbuk, 380-702, Korea

(Received 2015. 11. 04 / Accepted 2015. 11. 23)

Abstract : Deep eutectic solvents (DESs) are now broadly understood as a new kind of ionic liquid (IL) because they exhibit many characteristics and properties similar with ILs. The DESs made of quaternary ammonium salt blended with one of hydrogen bonding donor (HBD) compounds behave as ILs even at very low temperature. In this study, properties such as density, viscosity, surface tension, conductivity, and electrochemical behavior of DESs were reported and their applications were reviewed. Study on DESs has been drawn attention on application in metal finishing, but these solvents can be used in a variety of synthesis, and their potentials have been demonstrated in various areas. DESs are expected to offer applicability by extending the types of salts and hydrogen bond donor mixtures.

Key words : Deep eutectic solvents (DESs), Quaternary ammonium salt, Hydrogen bonding donor, Properties, Applications

1. 서 론

깊은 공용 용매(Deep Eutectic Solvents, DESs)는 이온성 액체(Ionic Liquids, ILs)와 유사한 물성과 특성을 지니고 있는 것으로 인정받고 있다. DESs는 음이온과 양이온을 포함한 Lewis 또는 Bronsted의 산, 염기의 공용 혼합물로부터 형성된 시스템이지만, IL은 주로 양이온과 음이온으로 이루어지는 시스템으로 형성된다. 이것은 DESs의 물리적 특성이 다른 IL과 유사하지만, 화학적 특성의 차이가 있음을 나타내게 된다. 최근에는 DESs의 응용분야로 금속 가공 및 화합물의 합성이 주목 받고 있다.

DESs는 4차 암모늄염과 금속염 또는 수소 결합 공여체(Hydrogen Bonding Donor, HBD)를 통해 복합체형성에 의해 얻어지고, 낮은 격자에너지와 큰 비대칭 이

온을 포함하고 있어 낮은 녹는점을 가진다.

DESs는 다음과 같이 일반식으로 표현된다.



Cat⁺은 4차 암모늄, 포스포늄, 셀포늄 양이온이고, X는 Lewis 염기로서, 일반적으로 할로젠 금속 음이온이다. 착음이온은 X⁻와 Lewis 또는 Bronsted 산 Y 사이에 형성되며, z는 음이온과 상호작용하는 Y 분자의 개수를 나타낸다. DES는 크게 착화제의 성질에 따라 분류된다. Type I은 MCl_x과 Table 1과 같이 4차 암모늄 염으로부터 형성된다.

그러나 DESs의 Type I은 다양한 비수화 할로젠 금속에서 적당히 낮은 용융점을 형성하기에는 제한적이다. 이에 수화 할로젠 금속과 콜린 클로라이드를 사용하면 다양한 DESs를 만들 수 있다. (DESs Type II).

*Corresponding author, E-mail: b.h.park@ut.ac.kr

Table 1 DESs 분류에 따른 일반식

Type	General formula	Terms
Type I	$Cat^+X^-zMCl_x$	$M = Zn, Sn, Fe, Al, Ga, In$
Type II	$Cat^+X^-zMCl_x \cdot yH_2O$	$M = Cr, Co, Cu, Ni, Fe$
Type III	Cat^+X^-zRZ	$Z = CONH_2, COOH, OH$
Type IV	$MCl_x + RZ = MCl_{x-1}^+RZ + MCl_{x+1}$	$M = Al, Zn$ and $Z = CONH_2, OH$

Type II에 쓰인 수분을 함유한 물질은 비용이 저렴하여 대규모 산업공정에서 사용되어진다.

Type III의 콜린 클로라이드와 수소 결합 공여체를 통해 형성된 공용용매는 염화물과 산화물을 포함하여 다양한 전이 금속을 용매화 하는 능력에 관심 받았다. 다양한 수소 결합 공여체는 아마이드, 카르복실산, 알코올을 사용하여 형성된 DESs와 함께 연구되고 있다.

수소 결합 공여체는 DESs 제조 분야에 적용 가능하며, DESs의 물성은 수소 결합 공여체에 의존한다. Type III의 전기화학적 착은 이미다졸륨 염과 음이온으로 이루어진 이온성 액체보다 작지만, 높은 전류 효율을 가지고 있어 Zn(아연) 등의 금속의 전착이 잘 이루어진다.

암모늄, 포스포늄, 셀포늄을 기반으로 한 이온성 액체는 유기 양이온으로부터 형성 된다. 무기 양이온은 높은 전하 밀도 때문에 저 용점 공용을 형성하지 않는다. 그러나 이전 연구에서 우레아와 금속 할로젠화물의 혼합물을 150 °C¹⁻²⁾ 이하의 저 용점을 형성 할 수 있음을 보였고, 여기에서는 이를 DESs Type IV로 표시하였다.

대부분의 DES는 4차 암모늄 양이온인 콜린에 기초하며, 양이온으로 사용되는 콜린은 무독성 및 낮은 비용의 특징을 가지고 있다.

2. DESs의 특성

DESs는 이온성 액체와 비교했을 때 유사하게 낮은 증기압, 불연성 등의 비슷한 물리적 특성을 가지지만, 화학적 특성은 상이하다. DESs 제조는 적당한 온도에서 두 성분을 간단하게 혼합하면 되는데, 이는 이온성 액체와 비교했을 때, 저렴한 제조비용으로 이온성 액체보다 많은 DESs를 생산 할 수 있음을 나타낸다.

2.1 Phase Behavior

이성분계 혼합물 A+B를 비교했을 때, 빙점의 차이 ΔT_f 는 A와 B의 인력에 관한 것이다. A와 B의 인력이 커질 경우, ΔT_f 역시 증가한다. 이것을 Fig. 1에 도식화하였다.

Type I의 경우 4차 암모늄염으로부터 할라이드 음이온과 할로젠 금속 사이의 인력은 비슷한 엔탈피의 비슷한 할로메탈레이트를 생성 하며, ΔT_f 는 200 °C ~ 300 °C사이의 값이다.

Type II의 공용은 DESs 제조에 다른 금속을 포함시키기 위해 개발 되었는데, 이를 통해 할로젠 금속 수화물이 무수염보다 용점이 더 낮은 것을 발견하였다. 왜냐하면 수화수가 격자에너지 감소시켜 금속염의 용융점을 감소시키기 때문이다. Fig. 1을 보면, 순수한 금속염의 낮은 용융점은 더 낮은 어는점 ΔT_f 을 만들 것이다(Table 2)³⁻⁵⁾.

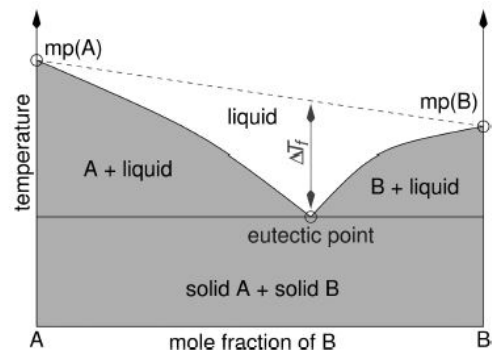


Fig. 1 두 성분의 용점을 나타낸 상 그래프

Type III 공용 혼합물은 염의 할라이드 음이온과 수소 결합 공여체 사이의 수소 결합 형성에 의존한다. 염과 수소결합 공여체가 1:1 몰 비율로 공용점이 형성⁶⁾되며, 연구에서 빙점강하는 혼합물의 수소 결합 공여체의 질량 분율에 관련된 것으로 나타났다.

2.2 Density, Viscosity, Conductivity, and Surface Tension

최근 DES를 대상으로 녹는점, 밀도, 점도, pH, 전도도, 용존 산소량을 온도의 함수로 측정할 결과가 다양하게 발표되고 있다(Table 3)⁷⁻¹⁰⁾. 298K의 온도에서 DESs의 물리적 특성을 이온성 액체, 분자용매와 비교했다. DESs는 이온성 액체와 분자용매 보다 점도는 높

Table 2 DESs의 용점

halide salt	mp/°C	Hydrogen bond donor(HBD)	mp/°C	Salt:HBD (molar ratio)	DES Tf/°C
ChCl	303	urea	134	1:2	12
ChCl	303	thiourea	175	1:2	69
ChCl	303	1-methyl urea	93	1:2	29
ChCl	303	1,3-dimethyl urea	102	1:2	70
ChCl	303	1,1-dimethyl urea	180	1:2	149
ChCl	303	acetamide	80	1:2	51
ChCl	303	benzamide	129	1:2	92
ChCl	303	ethylene glycol	-12.9	1:2	
ChCl	303	glycerol	17.8		
ChCl	303	adipic acid	153	1:1	85
ChCl	303	benzoic acid	122	1:1	95
ChCl	303	citric acid	149	1:1	69
ChCl	303	malonic acid	134	1:1	10
ChCl	303	oxalic acid	190	1:1	34
ChCl	303	phenylacetic acid	77	1:1	25
ChCl	303	phenylpropionic acid	48	1:1	20
ChCl	303	succinic acid	185	1:1	71
ChCl	303	tricarballic acid	159	1:1	90
ChCl	303	MgCl ₂ ·6H ₂ O	116	1:1	16
methyltriphenylphosphonium bromide	231-233	glycerol	17.8		-4.03
methyltriphenylphosphonium bromide	231-233	ethylene glycol	-12.9		-49.34
methyltriphenylphosphonium bromide	231-233	2,2,2-trifluoroacetamide	73-75		-69.29
benzyltriphenylphosphonium chlorid	345-347	glycerol	17.8		50.36
benzyltriphenylphosphonium chlorid	345-347	ethylene glycol	-12.9		47.91
benzyltriphenylphosphonium chlorid	345-347	2,2,2-trifluoroacetamide	73-75		99.72
ZnCl ₂	293	urea	134		9
ZnCl ₂	293	acetamide	81		-16
ZnCl ₂	293	ethylene glycol	-12.9		-30
ZnCl ₂	293	hexanediol	42		-23

Table 3 298K에서 주요 DESs의 물성

Salt(mol equiv)	HBD (mol equiv)	Viscosity/cP	Conductivity/mS cm ⁻¹	Density/g cm ⁻³	Surface tension/mN m ⁻¹
ChCl (1)	urea (2)	632	0.75	1.24	52
ChCl (1)	ethylene glycol (2)	36	7.61	1.12	49
ChCl (1)	glycerol (2)	376	1.05	1.18	55.8
ChCl (1)	malonic acid (1)	721	0.55		65.7
C4mimCl	AlCl ₃	19	9.2	1.33	
ChCl (1)	CrCl ₃ ·6H ₂ O	2346	0.37		77.3
C4mimBF ₄	CrCl ₃ ·6H ₂ O	115	3.5	1.14	46.6
C4mim(CF ₃ CO ₂) ₂ N	CrCl ₃ ·6H ₂ O	69	3.9	1.43	37.5
C4mim(CF ₃ CO ₂) ₂ N	ethanol	1.04		0.785	22.39

은 반면, 전도도는 낮게 측정되었는데, 이것은 이온 크기의 비율과 액체 내 공극의 평균 반경에 관계한 것으로 보여 진다.⁹⁾

일반적으로 이온성 액체의 몰 전도도(Λ)와 유동성

사이에서 선형 관계가 관찰되는데, DESs 역시 동일한 관계가 관찰된다. 이는 Walden 법칙 $\Lambda\eta = \text{constant}$ 의 타당성을 의미한다. 점도와 전도도의 온도 관계를 보면, DESs의 점도와 전도도는 온도에 의존하는 것을 발

견할 수 있다. 폴린 클로라이드 기반의 수소 결합 공여체(glycerol, ethylene glycol, 1,4-butanediol)와 결합한 DESs의 굴절률은 원자기여법을 이용해 구한 값과 비교되었고, 액체의 굴절률을 예측 가능하다는 것을 발견하였다. 1,2-ethanediol, glycerol, urea, malonic acid 4가지의 수소 결합 공여체와 결합한 폴린 클로라이드의 양극성은 효과적이며, 4가지 액체는 상당히 양극성인 것으로 확인하였다.¹¹⁾

2.3 Hole Theory and Ionicity

수성전해질에 비해, DESs는 점도 증가에 의한 전도도 감소 때문에 이용이 제한되었다. 그러나 대부분의 모델은 고온에서 이온성 액체의 용융염을 고려하여 개발되었다. DESs의 이온이동은 공극이론의 물성을 사용하여 합리화¹²⁻¹⁴⁾ 되었는데, 공극이론은 이온성 물질이 부분 밀도에서 열에 의해 발생 한 빈 공간을 포함한다고 가정한다. 공극은 임의의 크기와 위치, 일정한 flux를 겪는다. 평균 공극 크기의 반경 (r)은 액체의 표면장력 (γ)에 관련되어 있다.

$$4\pi(r^2) = \frac{3.5kT}{\gamma} \quad (2)$$

여기서 k 는 볼츠만 상수, T 는 절대온도를 나타낸다.

용융염에서 공극의 평균 크기는 이온의 면적과 비슷하기 때문에, 작은 이온들이 빈 위치로 이동하기 용이하고, 그에 따라 액체의 점도는 낮아진다. 그러나 공극의 크기는 저온에서 작아지고 더 큰 크기의 이온은 이동이 어려워지며, 점도는 높아진다. 온도의 증가는 폴린 양이온과 수소 결합 공여체 사이의 인력을 약하게 하는 것을 발견하였고 또한, 수소 결합 공여체의 분자 구조가 전체 시스템의 유동성에 크게 영향을 미치는 것을 발견하였다. ChCl:EG, ChCl:glycerol, ChCl:urea의 폴린 양이온은 수소 결합 공여체 보다 느리게 확산하는데, ChCl:malonic acid은 반대로 malonic acid가 폴린 양이온 보다 느리게 확산하는 것으로 발견되었고, 이것은 malonic acid의 분자 사이의 2분자 고리가 저온에서 전체 시스템의 이동성을 제한하는 것으로 확인하였다.

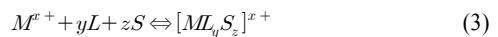
2.4 Electrochemical Behavior

백금, 금, 유리상 탄소 전극, ChCl:glycerol DES 사이 인터페이스의 성질은 순환 전압전류법(CV)과 전기화학

적 임피던스 분광법¹⁵⁾을 사용하여 평가하였다. 전기화학적 임피던스로부터 얻어진 이중층 미분 커패시턴스는 ChCl:glycerol DES의 커패시턴스 곡선이 작동전극의 물질에 의존하는 것으로 나타났다. 폴린 클로라이드를 기반으로 한 6개의 DESs (1,2-ethanediol, 1,2-propanediol, 1,3-propanediol, urea, thiourea, acetylcholine chloride:urea)의 전기적 인터페이스는 수은 전극을 통해 연구¹⁶⁾되었다. CV 결과 전압 범위에서 전하 이동 과정의 결과로 나타나는 전류피크가 나타나지 않았다.

양극화에서 음극의 한계는 다음의 순서로 수소 결합 공여체에 의존하는 것으로 관찰되었다: 1,3-propanediol < urea < ethylene glycol < 1,2-propanediol. DES의 온도가 증가하면 전류 용량을 증가시키고, 전기화학창은 감소시키는 것으로 나타났다. 반면에, DES의 전기화학창은 이온성 액체 보다 작다. 4가지 DES (ethaline - ChCl:ethylene glycol, 1,2-propylene - ChCl:1,2-propanediol, 1,3-propylene - ChCl:1,3-propanediol, reline - ChCl:urea)의 미분 커패시턴스 곡선은 거의 동일한 것으로 나타났다. 오직 우레아의 수소 결합 공여체는 전압이 0V에 가까울 때 미분 커패시턴스 곡선의 변화를 발생시킨다.

현재 DESs가 사용되는 응용 프로그램의 대부분은 액체 내에서 금속이온의 용해를 포함하는데, DES에 금속이온을 용해 할 때, 금속이온의 이동을 이해해야 한다. 본 논문에서는 DESs 안에서 금속염의 활성계수를 결정하기 위해 평형 전기화학측정 방법을 사용하였고, 농도에 따라 변하는 것을 확인하였다.



M 은 금속이온, L 은 리간드, S 는 DES와 분자용매를 나타낸다.

용액에서 용질의 활동에 대한 이해는 반응종의 전압 활용에 매우 중요하다. ChCl:EG에서 은 이온, 구리 이온, 양성자의 활동을 연구하였고, E 대 $\ln(M)$ 의 플롯으로 세 용질의 산화 환원 전위의 변화와 이동성이 네른스트 식을 따르는 것을 입증할 수 있었다.

$$E = \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{m_1\gamma_1}{m_2\gamma_2}\right) \quad (4)$$

여기서 E 는 평형 산화 전위 이고, R 은 기체상수, T 는 절대온도, F 는 페러데이 상수, n 은 전자의 수, m 은 용

질의 몰랄농도, 1과 2는 참조 셀을 참고한다. Ag^0/Ag^+ 와 $Cu^{2+/+}$ 의 산화환원 쌍은 이상적인 행동에 가까워 이를 통해 표준 산화 환원 전위를 계산해 보면, 기준점으로 DES 표준 수소 전극을 사용하여 Ag^{+0} 과 $Cu^{2+/+}$ 시스템에서 +0.034, +0.58V의 값을 얻을 수 있었다.

3. 금속 공정 응용

Electrofinishing 산업은 높은 전도성 용액의 결과로 금속염과 전해질의 높은 용해도 때문에 수성 시스템에 기초한다. 그러나 물은 비교적 좁은 전위창을 가지며, 낮은 전류효율로 금속의 전착을 저해한다. 더욱이 이러한 문제들로 인하여 Co, Ni 도금 분야는 독성문제와 금속의 가격문제로 영향을 받고 있다. 현재 DES의 주요 용도는 금속 용해, 금속 증착을 위한 용매로 사용된다. 비수계 용매와 비교했을 때, DESs 사용에 따른 이점은 금속염의 높은 용해도와, 높은 전도도이다.

3.1 Metal Electrodeposition

Zn, Ni, Cr, Co, Cu, Ag, Au는 첨가제와 광택제를 첨가하고, 플라즈마 혹은 화학 증착 기술을 사용하여 증착, 도금된다. 이 기술은 투자비용과 유지비의 문제를 가지고 있다. 이상적으로, 전기 도금 용액은 낮은 비용과, 불용성, 금속염의 높은 용해도, 전도도, 낮은 저항 손실, 높은 질량 수송 속도, 높은 전기화학적 안정성 등의 특성을 가져야 하는데, DESs는 금속염의 높은 용해도를 가지며, 수용액과 유기 기반의 전해질에 이점을 가진다. 두꺼운 금속필름은 DESs에서 쉽게 전착되는데, 이는 DESs에서 금속산화물과 수산화물의 높은 용해도 때문에 패시베이션 효과가 발견되지 않기 때문이다. 독성 금속코팅과 새로운 합금과 반도체의 전착, Ti, Al, W 같은 금속의 증착을 위한 새로운 코팅 방법 등의 공정에서 전위가 적합한 DES 시스템은 대체될 수 있다.

본 연구는 DESs를 이용하여 금속 환원 공정을 진행하였으며, Zn, Sn Cu, Ni, Ag, Cr, Al, Co, Sm의 금속을 사용하였다. 금속 전착은 정전류 또는 정전압 체제에서 얻을 수 있고, 금속 전착의 형태는 DES 조성의 변화와 첨가제 사용을 통하여 변화시킬 수 있다.

3.2 Metal Electropolishing

금속 연마의 원리는 표면 조도를 감소시켜 광 반사

율을 증가시키기 위함이다. DESs는 3가지 장점이 있다: 첫 번째로는 양극/전극표면에서 발생하는 가스는 무시할 수 있다. 두 번째로는 높은 전류효율, 세 번째로는 산 수용액에 비해 양성, 비부식성이다.

ChCl:EG DES는 화학 산화제를 포함하지 않기 때문에 표면 패시베이션 없이 순수 전기 제어가 가능하다. 고도로 연마된 표면은 첨가제 없이 40°C에서 8V의 전압을 가했을 때, 71-53mA cm⁻²의 전류 밀도를 얻을 수 있었는데, 이는 DES가 첨가제 없이 92%의 전류효율을 낸 것으로 확인하였다.

DESs는 전해연마에서 주로 스테인리스 강에 초점을 맞추었지만, 알루미늄, 티타늄, Ni/Co 합금, 초합금의 전해연마에도 연구되어지고 있다.

4. 결론

DESs에 대한 관심은 계속 증가하고 있다. DESs와 이온성 액체의 비슷한 물성은 분자성 액체와는 구별되는 것을 의미하며, 두 액체 사이의 화학적 특성의 차이는 DESs가 응용 분야에 사용될 것을 의미한다. 현재 금속 마무리 산업은 독성문제와, 비용문제로 인해 제한되었는데, DESs를 통하여 대안이 제시되었고, 이로 인해 DESs는 응용 프로그램과 scale-up에 많은 관심을 받았다. DESs에 대한 연구는 금속 마무리 산업 응용에 집중되었지만, DESs가 다양한 합성 분야에 사용되고 이 분야에서 DESs의 잠재성이 증명된다. 지금까지 DESs의 작은 범위한 사용 되었으나, 미래에 사용될 염과 수소 결합 공여체 종류의 확장의 가능성을 제공하였으며, 더욱이 용매의 응용분야는 증가할 것이다.

References

- 1) Gambino, M.; Gaune, P.; Nabavian, M.; Gaune-Escard, M.; Bros, J. P. "Enthalpie de fusion de l'uree et de quelques melanges eutectiques a base d'uree", *Thermochim. Acta*, Vol. 111, pp. 37, 1987
- 2) Gambino, M.; Bros, J. P. "Capacite calorifique de l'uree et de quelques melanges eutectiques a base d'uree entre 30 et 140° C", *Thermochim. Acta*, Vol. 127, pp. 223, 1988
- 3) Abbott, A. P.; Capper, G.; Davies, D. L.; Rasheed, R. K. "Ionic Liquid Analogues Formed from Hydrated Metal Salts", *Chem. Eur. J.* Vol. 10, pp. 3769, 2004

- 4) Abbott, A. P.; Capper, G.; Davies, D. L.; Rasheed, R. K.; Tambyrajah, V. "Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures", *Chem. Commun.* Vol. 1, pp. 70, 2003
- 5) Abbott, A. P.; Harris, R. C.; Ryder, K. S. J. "Application of Hole Theory to Define Ionic Liquids by their Transport Properties", *Phys. Chem. B*, Vol. 111, pp. 4910, 2007
- 6) Abbott, A. P.; Boothby, D.; Capper, G.; Davies, D. L.; Rasheed, R. J. Am. "Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids: Versatile Alternatives to Ionic Liquids", *Chem. Soc.*, Vol. 126, pp. 9142, 2004
- 7) Shahbaz, K.; Mjalli, F. S.; Hashim, M. A.; AlNashef, I. M. "Prediction of deep eutectic solvents densities at different temperatures", *Thermochim. Acta*, Vol. 515, pp. 67, 2011
- 8) Sitze, M. S.; Schreiter, E. R.; Patterson, E. V.; Freeman, R. G. "Ionic Liquids Based on FeCl₃ and FeCl₂. Raman Scattering and ab Initio Calculations", *Inorg. Chem.* Vol. 40, pp. 2298, 2001
- 9) Abbott, A. P.; Boothby, D.; Capper, G.; Davies, D. L.; Rasheed, R. J. Am. "Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids: Versatile Alternatives to Ionic Liquids", *Chem. Soc.*, Vol. 126, pp. 9142, 2004
- 10) Kareem, M. A.; Mjalli, F. S.; Hashim, M. A.; AlNashed, I. M. J. "Phosphonium-Based Ionic Liquids Analogues and Their Physical Properties", *Chem. Eng. Data*, Vol. 55, pp. 4632, 2010
- 11) Pandey, A.; Rai, R.; Pal, M.; Pandey, S. "How polar are choline chloride-based deep eutectic solvents?", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 16, pp. 1559, 2014
- 12) Abbott, A. P. "Application of Hole Theory to the Viscosity of Ionic and Molecular Liquids", *ChemPhysChem*, Vol. 5, pp. 1242, 2004
- 13) Abbott, A. P. "Model for the Conductivity of Ionic Liquids Based on an Infinite Dilution of Holes", *ChemPhysChem*, Vol. 6, pp. 2502, 2005
- 14) Abbott, A. P.; Capper, G.; Gray, S. "Design of Improved Deep Eutectic Solvents Using Hole Theory", *ChemPhysChem*, Vol. 7, pp. 803, 2006
- 15) Figueiredo, M.; Gomes, C.; Costa, R.; Martins, A.; Pereira, C. M.; Silva, F. "Differential capacity of a deep eutectic solvent based on choline chloride and glycerol on solid electrodes", *Electrochim. Acta*, Vol. 54, pp. 2630, 2009
- 16) Costa, R.; Figueiredo, M.; Pereira, C.; Silva, F. "Differential capacity of a deep eutectic solvent based on choline chloride and glycerol on solid electrodes", *Electrochim. Acta*, Vol. 55, pp. 8916, 2010