

doi: 10.3969/j.issn.1005-7854.2021.05.010

低共熔溶剂中电解分离高铅锑合金制备高纯锑粉

付程程 华一新 汝娟坚 薛宇

(昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 昆明 650093)

摘要: 提出了一种在氯化胆碱-乙二醇低共熔溶剂(ChCl-EG DES)中电解分离高铅锑合金制备高纯锑粉的新方法。测试了343 K下 $SbCl_3$ 浓度对 $SbCl_3 + ChCl-EG DES$ 的黏度和电导率的影响。发现随着 $SbCl_3$ 浓度的升高, $SbCl_3 + ChCl-EG DES$ 的黏度逐渐增大, 电导率反之。采用线性扫描伏安法研究了金属锑和金属铅在 $SbCl_3 + ChCl-EG DES$ 中的阳极溶解行为。结果表明, 锑和铅的氧化电位均为0 V左右, 当 $SbCl_3$ 浓度从0.05 mol/L升高到0.25 mol/L时, 有利于高铅锑合金的电解分离。电解实验表明, 在343 K下, 当 $SbCl_3$ 浓度为0.15 mol/L时, 可获得团聚且不规则的锑粉, 其纯度高达99.980%, 电流效率为93.57%, 电能单耗为749.18 kW·h/t。

关键词: 低共熔溶剂; 电解分离; 高铅锑合金; 高纯锑粉

中图分类号: TF114; TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-7854(2021)05-0055-06

Electrolytic separation of high purity Sb powders from Pb-containing Sb alloy in deep eutectic solvent

FU Cheng-cheng HUA Yi-xin RU Juan-jian XUE Yu

(Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: This paper presents a new method that electrolytic separation of high-purity Sb powders from Pb-containing Sb alloy in choline chloride-ethylene glycol eutectic solvent(ChCl-EG DES). The effect of C_{SbCl_3} on the viscosity and electrical conductivity of $SbCl_3 + ChCl-EG DES$ is tested at 343 K. The results show that with the increase of C_{SbCl_3} , the viscosity of $SbCl_3 + ChCl-EG DES$ gradually increases, while the electrical conductivity is reverse. The anodic dissolution behaviors of Sb and Pb have been investigated by linear sweep voltammetry in $SbCl_3 + ChCl-EG DES$. The results show that the oxidation potentials of Sb and Pb are both about 0 V. It is beneficial to the electrolytic separation of Pb-containing Sb alloy, when the C_{SbCl_3} increases from 0.05 mol/L to 0.25 mol/L. The results of electrolysis experiments show that agglomerated and irregular Sb powder with a purity of 99.980% can be obtained at 343 K and 0.15 mol/L $SbCl_3$, and the corresponding current efficiency and specific energy consumption are 93.57% and 749.18 kW·h/t, respectively.

Key words: deep eutectic solvent; electrolytic separation; Pb-containing Sb alloy; high purity Sb powders

脆硫锑铅矿($Pb_4FeSb_6S_{14}$)是一种复杂的多金属硫化矿,是我国最重要的锑铅矿资源^[1]。目前,工业上主要采用火法对脆硫锑铅精矿进行冶炼,锑

氧粉经反射炉还原熔炼和精炼后,除了产出精锑外,还有大量的高铅锑合金(含Pb 6%~10%)。这些高铅锑合金继续采用反射炉还原熔炼和精炼,实现脱铅。然而,火法存在返料多、流程长、分离不彻底等问题^[2]。因此,我国越来越多的学者开始致力于高铅锑合金分离生产精锑的研究,先后提出了离心偏析法、真空蒸馏法和电解精炼法等。但是,这几种方法也存在一定的不足,如电解分离法

收稿日期:2021-01-21

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51604136)

第一作者:付程程,硕士研究生,冶金工程专业。E-mail: 2410796932@qq.com

通信作者:华一新,博士,教授;E-mail: huakust@163.com
汝娟坚,博士,讲师;E-mail: rujuanjian@foxmail.com

中电解液成分较复杂,对设备的腐蚀性较强,且容易产生爆锡^[3];真空蒸馏法不能实现一次脱铅,且后续需进行脱砷处理^[4];离心偏析法的温度难以控制且易导致锡的氧化^[5];熔盐电解分离法对设备要求较高且可能发生副反应,从而降低阴极锡的纯度^[6]。因此,探索一种工艺可行、成本可控的分离高铅锡合金新工艺显得尤为重要。

低共熔溶剂由于自身优良的物理性质和较宽的电化学窗口,使其在电沉积金属和合金等方面得到了广泛应用^[7-9]。但关于低共熔溶剂中电解分离方面的相关报道较为少见。本文作者所在课题组的张贤杰^[10]指出,以 $\text{KSCN} + \text{Pb}(\text{SCN})_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{NO-EG DES}$ 为电解液,在电流密度 3 mA/cm^2 、电解温度 323 K 、电解时间 17 h 以及搅拌速度为 300 r/min 条件下对铅锡合金进行电解分离,可获得纯度 $\geq 99.996\%$ 的铅粉。此外,苏波^[11] 在 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{ChCl-EG DES}$ 中实现了锡铅合金的电解分离,在电流密度 6 mA/cm^2 、电解温度 323 K 、电解时间 6 h 、搅拌速度为 500 r/min 条件下获得金属锡的纯度高达 99.95% 。本文以 $\text{SbCl}_3 + \text{ChCl-EG DES}$ 为电解液,对高铅锡合金进行了电解分离并获得高纯锡粉,目的是为高铅锡合金的脱铅提供一条新思路。本文重点研究了不同 SbCl_3 浓度对 $\text{SbCl}_3 + \text{ChCl-EG DES}$ 的黏度和电导率的影响。采用线性扫描伏安法分析了金属锡和金属铅的阳极溶解行为,并分析了 SbCl_3 浓度对电解分离高铅锡合金的电流效率、电能单耗和锡粉纯度的影响规律。

1 实验

1.1 实验试剂、原料及设备

实验用主要试剂有氯化胆碱(ChCl;阿拉丁,98%)、乙二醇(EG;阿拉丁, $\geq 99\%$)、 SbCl_3 和 PbCl_2 (化学纯级)。锡锭($\text{Sb}99.999\%$)和铅锭($\text{Pb}99.99\%$)均为市售,锡粉($\text{Sb}99.9\%$)和铅粉($\text{Pb}99.9\%$)购自鼎新耐磨金属材料有限公司。主要设备有旋转黏度计(上海地学仪器研究所,SNB-2)、电导率仪(雷磁化学分析仪器有限公司,DDBJ-350F)、电化学工作站(上海辰华仪器有限公司,CHI760E)、智能磁力加热锅(上海鑫玉仪器有限公司,ZNCL-GS)、直流稳压电源(深圳市安泰信科技有限公司,TPR3003T/3005T)、真空干燥箱(上海一

恒科学仪器有限公司,DZF-6021)、X射线荧光能谱仪(复纳科学仪器(上海)有限公司,PANalytical Epsilon 3^{XLE})、扫描电子显微镜(荷兰FEI公司,FEI Quanta 200x)。

1.2 低共熔溶剂的制备及其物理性质测定

首先,将氯化胆碱和乙二醇置于真空干燥箱中在 353 K 下干燥 24 h ,取适量氯化胆碱放入带盖的玻璃瓶中,以摩尔比为 $1:2$ 的比例将乙二醇缓慢倒入装有氯化胆碱的玻璃瓶中进行混合;然后,将玻璃瓶放入智能磁力加热锅中恒温(343 K)下搅拌,直至获得无色透亮的溶液即为 ChCl-EG DES;最后,将 ChCl-EG DES 密封并置于恒温干燥箱中备用。

按设定的浓度计算并称取相应量的 SbCl_3 粉末加入到 ChCl-ED DES 中,然后置于智能磁力加热锅中于 343 K 下搅拌,直至 SbCl_3 完全溶解,所得溶液即为 $\text{SbCl}_3 + \text{ChCl-EG DES}$,最后将该溶液密封放入恒温干燥箱中备用。

在油浴、恒温(343 K)条件下,采用旋转黏度计和电导率仪分别测试不同 SbCl_3 浓度($0.05 \sim 0.25 \text{ mol/L}$)的 $\text{SbCl}_3 + \text{ChCl-EG DES}$ 的黏度和电导率。

1.3 电化学测试和电解分离实验

所有电化学测试均在三电极体系中进行,铂柱($\Phi 2 \text{ mm}$)为对电极,银丝($\Phi 1 \text{ mm}$)为参比电极,金属锡($6.5 \text{ mm} \times 6 \text{ mm} \times 11 \text{ mm}$)和铅($4.5 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$)作为工作电极与电化学工作站相连。每次实验前,工作电极用 $7\ 000$ 目的碳化硅纸研磨,用 $0.5 \sim 0.7 \mu\text{m}$ 高纯氧化铝抛光,在超声波浴中用无水乙醇脱脂 $15 \sim 20 \text{ s}$,然后用去离子水清洗,最后干燥。

电解分离实验采用直流稳压电源供电,分别用高铅锡合金和钛片(有效面积 3 cm^2)作为阳极和阴极,电极间距为 2.0 cm 。在不同 SbCl_3 浓度下,以搅拌速度 300 r/min 和恒流(30 mA/cm^2)模式进行 5 h 的电解分离实验。实验结束后,用去离子水和无水乙醇在超声波条件下彻底清洗阴极锡粉,然后在真空条件下干燥 4 h 。

1.4 样品表征

用 X 射线荧光能谱仪(XRF)测定阴极产物中杂质的含量,用场发射扫描电子显微镜(FESEM)对阴极产物进行微观结构表征。

2 结果与讨论

2.1 SbCl_3 浓度对低共熔溶剂黏度和电导率的影响

SbCl_3 浓度对 $\text{SbCl}_3 + \text{ChCl-EG DES}$ 黏度和电导率的影响结果如图 1 所示。在 343 K 下，当 SbCl_3 浓度从 0.05 mol/L 增加到 0.25 mol/L 时， $\text{SbCl}_3 + \text{ChCl-EG DES}$ 的黏度从 18.86 mPa·s 增大到 47.51 mPa·s，而电导率则从 17.64 mS/cm 减小至 14.37 mS/cm。这是因为，当 SbCl_3 加入到 ChCl-EG DES 中后， Sb(III) 可能会与电解液中的 Cl^- 发生络合，形成配阴离子 $[\text{SbCl}_4]^-$ [12]，随着 SbCl_3 浓度的不断增加，溶液中配阴离子 $[\text{SbCl}_4]^-$ 的数量将逐渐增多，从而增大了离子间的相互作用力，使得溶液的黏度增大，由于离子迁移的阻力增大，电导率降低。

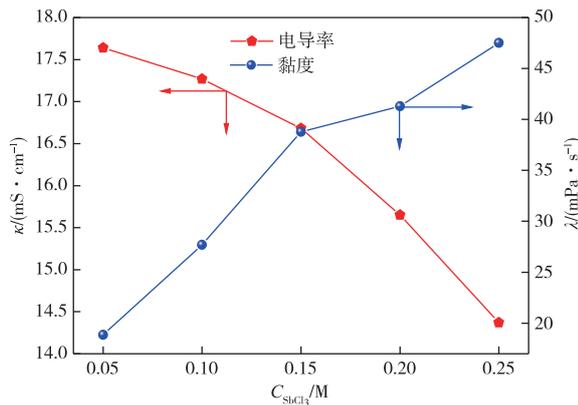


图 1 343 K 下 SbCl_3 浓度对 $\text{SbCl}_3 + \text{ChCl-EG DES}$ 的黏度和电导率的影响

Fig. 1 Effects of C_{SbCl_3} on the viscosity and electrical conductivity of $\text{SbCl}_3 + \text{ChCl-EG DES}$ at 343 K

2.2 阳极极化曲线

锑电极在不同 SbCl_3 浓度下、 $\text{SbCl}_3 + \text{ChCl-EG DES}$ 中的阳极极化曲线如图 2 所示。从图 2 可以看出，当 SbCl_3 浓度从 0.05 mol/L 升高到 0.25 mol/L 时，金属锑开始氧化为 Sb(III) 的电位基本不变，约为 0 V，而氧化峰值电位则从 +0.182 V 逐渐负移至 +0.157 V，相应的峰值电流密度从 8.839 mA/cm² 降低至 5.987 mA/cm²，说明升高 SbCl_3 浓度能够显著降低金属锑的氧化电位，但同时也会对金属锑的溶解速率产生抑制。

铅电极在不同 SbCl_3 浓度下、 $\text{SbCl}_3 + \text{ChCl-EG DES}$ 中的阳极极化曲线如图 3 所示。由图 3 可知，随着 SbCl_3 浓度从 0.05 mol/L 升高到 0.25 mol/L，金

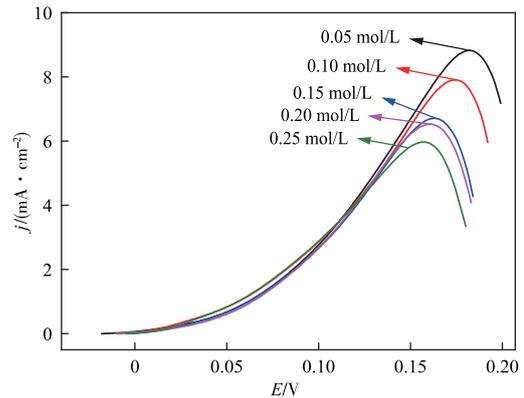


图 2 在 343 K 和不同 SbCl_3 浓度下锑电极在 $\text{SbCl}_3 + \text{ChCl-EG DES}$ 中的阳极极化曲线

Fig. 2 Anodic polarization curves of Sb electrode in $\text{SbCl}_3 + \text{ChCl-EG DES}$ at 343 K and different C_{SbCl_3}

属铅氧化为 Pb(II) 的峰值氧化电位从 +0.119 V 负移至 +0.058 V，相应的峰值电流密度则从 5.954 mA/cm² 降低到 1.332 mA/cm²，这说明 SbCl_3 浓度的升高能够显著减小金属铅的溶解速率。结合金属锑的阳极极化曲线(图 2)可知，升高 SbCl_3 浓度有利于高铅锑合金的电解分离。

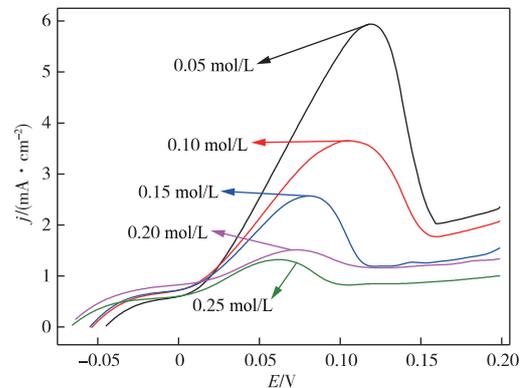


图 3 不同 SbCl_3 浓度下铅电极在 $\text{SbCl}_3 + \text{ChCl-EG DES}$ 中的阳极极化曲线

Fig. 3 Anodic polarization curves of Pb electrode in $\text{SbCl}_3 + \text{ChCl-EG DES}$ at different C_{SbCl_3}

2.3 SbCl_3 浓度对电解分离高铅锑合金的影响

电解分离高铅锑合金的技术经济指标以电流效率、电能单耗和阴极锑粉的纯度作为评价指标。电流效率和电能单耗可由式 1 和式 2 计算。

$$\eta = \frac{m}{q \times I \times t \times N} \times 100\% \quad (1)$$

$$W = \frac{1000 \times U}{q \times \eta} \quad (2)$$

式 1 中， η 为阴极电流效率，%； m 为阴极产物的实际质量，g； q 为锑的电化学当量，

1.514 g/(A · h); I 为电流强度, A; t 为电解分离时间, h; N 为电解槽的个数, 本实验为 1。

式 2 中, W 为电能单耗, kW · h/t; U 为电解过程的平均槽电压, V。

不同 $SbCl_3$ 浓度下, $SbCl_3 + ChCl-EG$ DES 中电解分离高铅锑合金过程中槽电压随时间的变化如图 4 所示。从图 4 可看出, 在实验开始前 30 min, 当 $SbCl_3$ 浓度低于 0.15 mol/L 时, 槽电压随着浓度的升高逐渐降低, 特别是当浓度为 0.05 mol/L 和 0.1 mol/L 时, 槽电压骤然衰减了 1.2 V 左右, 且其槽电压达到稳定需要 120 min, 在之后的 270 min 内, 槽电压则随着 $SbCl_3$ 浓度的升高呈小幅增大。当 $SbCl_3$ 浓度高于 0.15 mol/L 时, 槽电压随着 $SbCl_3$ 浓度的升高逐渐增大, 槽电压达到稳定所需的时间更短, 且其电压降较低浓度时的明显降低。这是因为, 当电解液中 $SbCl_3$ 浓度较低时, 溶液中 $Sb(III)$ 的数量少, 溶液的欧姆电压降大。随着电解过程的进行, 虽然溶液中的 $Sb(III)$ 在阴极不断被还原, 但高铅锑合金的溶解使得溶液中 $Sb(III)$ 的数量增多, 从而降低了浓差极化过电位。此外, 在电解初期, 阴极钛片上会析出金属锑, 随着反应的进行, 越来越多的锑晶核包覆在钛片上, 基体由最初的钛片逐渐转变为金属锑, 从而降低了 $Sb(III)$ 还原为 Sb 的过电位。如前所述, 当升高 $SbCl_3$ 浓度时, 由于电解液的黏度增大, 电导率降低, 这使得 $Sb(III)$ 的迁移速率减慢, 从而导致槽电压升高。

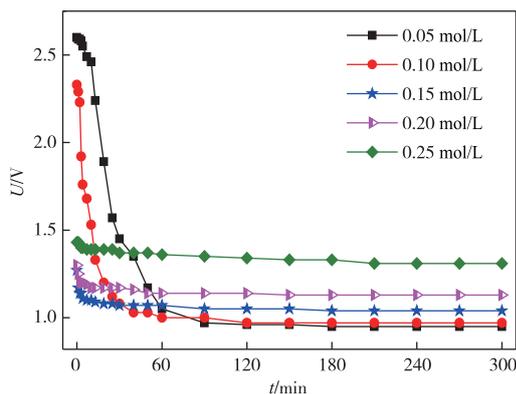


图 4 343 K 下 $SbCl_3 + ChCl-EG$ DES 中不同 $SbCl_3$ 浓度下电解分离高铅锑合金的槽电压-时间关系曲线
Fig. 4 $U-t$ plots of the electrorefining of Sb from Pb-containing Sb alloy at 343 K and different C_{SbCl_3} in $SbCl_3 + ChCl-EG$ solution

$SbCl_3$ 浓度对 $SbCl_3 + ChCl-EG$ DES 中电解分离高铅锑合金的电流效率和电能单耗的影响如图 5 所示。由图 5 可知, 随着 $SbCl_3$ 浓度的升高, 电流

效率从 0.05 mol/L 时的 88.62 kW · h/t 逐渐升高为 0.2 mol/L 时的 94.31 kW · h/t, 然后在 0.25 mol/L 时突然降低为 91.97 kW · h/t, 电能单耗首先从 0.05 mol/L 时的 752.76 kW · h/t 降低为 0.1 mol/L 时的 742.29 kW · h/t, 然后又升高到 0.25 mol/L 时的 962.34 kW · h/t。这是因为, 在低浓度下, 参与还原反应的 $Sb(III)$ 数量有限, 且在电解前期槽电压较高, 发生了大量副反应, 致使电流效率较低而电能单耗偏高。当升高 $SbCl_3$ 浓度, 溶液中 $Sb(III)$ 的数量增加, 且在电解过程中阳极溶解不断补充 $Sb(III)$, 减小了浓差极化, 从而提高了电流效率。由于升高 $SbCl_3$ 浓度使得溶液的黏度增大, 电导率减小, 槽电压升高, 纵然电流密度也在升高, 但槽电压的增幅大于电流效率的, 因此, 电能单耗逐渐增大。

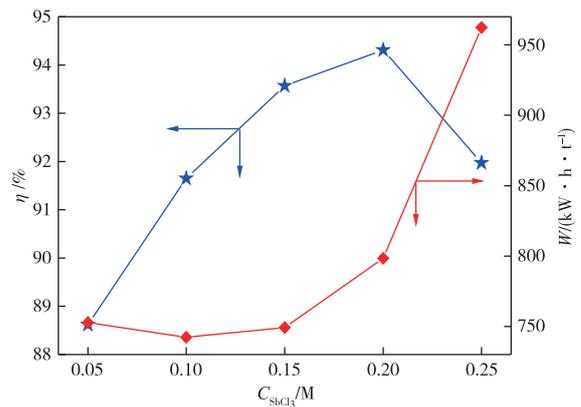


图 5 343 K 下 $SbCl_3 + ChCl-EG$ DES 中 $SbCl_3$ 浓度对电解分离高铅锑合金的电流效率和电能单耗的影响
Fig. 5 Effects of C_{SbCl_3} on current efficiency and specific energy consumption at 343 K in $SbCl_3 + ChCl-EG$ solution

不同 $SbCl_3$ 浓度下, $SbCl_3 + ChCl-EG$ DES 中电解分离高铅锑合金产物组成见表 1。由表 1 可知, 在 $SbCl_3$ 浓度为 0.15 mol/L 时, 能够获得纯度高达 99.980% 的锑粉。杂质铅的含量由 0.05 mol/L 时的 0.201% 先降低到 0.15 mol/L 时的 160.5 g/t, 然后又升高到 0.25 mol/L 时的 0.279%, 杂质砷的含量则在 36.0~58.1 g/t 内变化。这是因为, 在 $SbCl_3$ 浓度为 0.05 mol/L 时, 溶液中 $Sb(III)$ 数量较少, 电解初期槽电压较高, 由于阴极消耗的 $Sb(III)$ 不能得到及时补充, 从而产生浓差极化。同时, 由于锑和铅在 $SbCl_3 + ChCl-EG$ DES 中的起始氧化电位较接近, 因此阳极溶解后产生的 $Pb(II)$ 和其他杂质也将在阴极被还原。当 $SbCl_3$ 浓度

表 1 SbCl_3 浓度对 343 K 下 $\text{SbCl}_3 + \text{ChCl-EG DES}$ 中电解分离高铅锑合金产物组成的影响Table 1 Effects of C_{SbCl_3} on the product composition obtained by electrolytic separation from Pb-containing Sb alloy at 343 K in $\text{SbCl}_3 + \text{ChCl-GE DES}$

$C_{\text{SbCl}_3} / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\eta / \%$	$W / (\text{kW} \cdot \text{h} \cdot \text{t}^{-1})$	产物成分 / %			
			Sb	Pb	As	Fe
0.05	88.62	752.76	99.789	0.201	36.7 ¹⁾	64.8
0.10	91.65	742.29	99.979	162.300 ¹⁾	47.5 ¹⁾	0.0
0.15	93.57	749.18	99.980	160.500 ¹⁾	36.0 ¹⁾	0.0
0.20	94.31	798.40	99.841	0.153	58.1 ¹⁾	0.0
0.25	91.97	962.34	99.716	0.279	42.2 ¹⁾	0.0

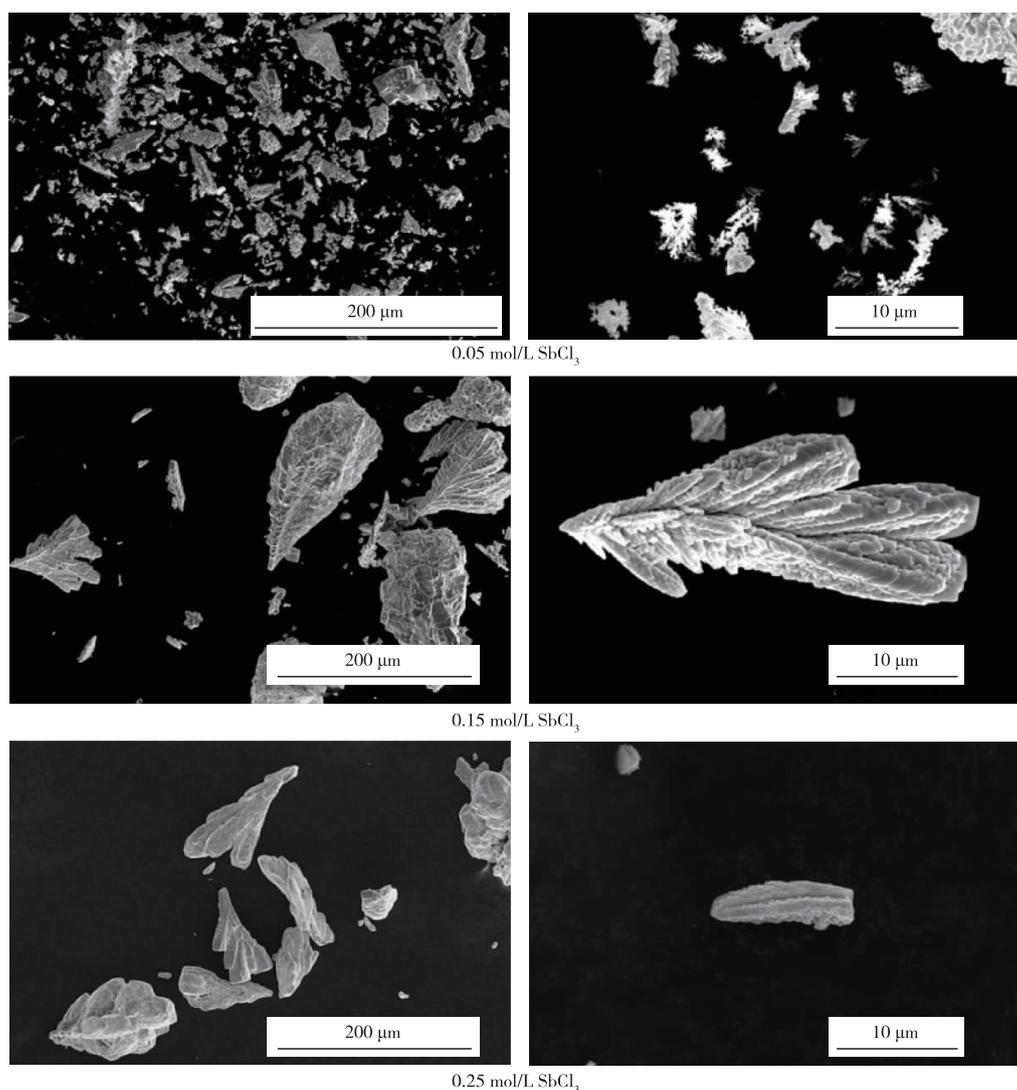
注：1)单位为 g/t

为 0.10~0.15 mol/L 时，溶液中的 Sb(III) 数量增多，且槽电压降低，所以在阴极只有少量的杂质金属离子被还原，但当 SbCl_3 浓度为 0.20~0.25 mol/L 时，由于溶液的黏度较大，使槽电压有所升高，因此，杂质金属离子可能在阴极被还原。此外，在电解后期，溶液中的金属离子浓度达到饱和状态，少

量的 SbCl_3 和其他氯化物杂质将会在溶液中析出，并附着在沉积物表面，从而导致锑粉纯度降低。

2.4 锑粉的微观形貌和物相

在不同 SbCl_3 浓度下的 $\text{SbCl}_3 + \text{ChCl-EG DES}$ 中电解分离高铅锑合金所得锑粉的形貌如图 6 所示。从图 6 可以看出，通过电解分离高铅锑合金

图 6 不同 SbCl_3 浓度的 $\text{SbCl}_3 + \text{ChCl-EG DES}$ 中电解分离高铅锑合金所得锑粉的微观形貌Fig. 6 SEM images of Sb powder obtained by electrolytic separation from Pb-containing Sb alloy in $\text{SbCl}_3 + \text{ChCl-EG DES}$ at different SbCl_3 concentration

能够获得团聚且不规则的锑粉。当 SbCl_3 浓度为 0.05 mol/L 时, 锑粉的枝晶较多, 当浓度升高到 0.15 mol/L 时, 锑粉枝晶变得粗大, 由较小的枝晶逐渐长大并叠加在一起, 且晶粒尺寸明显增大, SbCl_3 浓度进一步升高时, 其晶粒形状与 0.15 mol/L 时的无较大差异, 但晶粒尺寸有所减小。

3 结论

1) 在氯化胆碱—乙二醇低共熔溶剂中电解分离高铅锑合金可制备出高纯锑粉。

2) SbCl_3 浓度对共熔溶剂 $\text{SbCl}_3 + \text{ChCl-EG-DES}$ 黏度和电导率均有影响: 343 K 下, 随着 SbCl_3 浓度的升高, $\text{SbCl}_3 + \text{ChCl-EG-DES}$ 的黏度增大, 而电导率缓慢降低; 升高 SbCl_3 浓度有利于高铅锑合金的电解分离。

3) 343 K 下, 随着 SbCl_3 浓度的升高, 其电流效率先升高后降低, 电能单耗先小幅下降, 然后逐渐升高, 当 SbCl_3 浓度为 0.15 mol/L 时, 在阴极上可获得不规则锑粉, 其纯度达到 99.980%, 电流效率和电能单耗分别为 93.57% 和 749.18 kW·h/t。

参考文献

[1] WEN X, GUO L, BAO Q, et al. Efficient separation of lead and antimony metals from the Sb-Pb alloy by super-gravity technology[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 806: 1012-1021.

[2] 雷霆, 朱从杰, 张汉平. 锑冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009: 342-346.

LEI T, ZHU C J, ZHANG H P. Antimony metallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009: 342-346.

[3] 林艳. 粗锑电解精炼的工艺及机理研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2006: 6-8.

LIN Y. Technological and theoretical research on electrolytic refining of primary antimony [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2006: 6-8.

[4] ZHANG X, FRIEDRICH S, FRIEDRICH B. Separation behavior of arsenic and lead from antimony during vacuum distillation and zone refining [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, 9(3): 4386-4398.

[5] 何发泉, 刘中华, 陈雯. 铅锑合金分离研究现状及问题初探[J]. *有色矿冶*, 2000, 16(2): 38-40.

HE F Q, LIU Z H, CHEN W. The present research and forecast on separation of lead-antimony alloys [J]. *Non-ferrous Mining and Metallurgy*, 2000, 16(2): 38-40.

[6] 陆庆桃, 颜晓勇. 熔盐电解技术在重有色冶金中的应用[J]. *上海金属(有色分册)*, 1989, 10(4): 20-24.

LU Q T, YAN X Y. Application of electrolysis in ion melts for heavy nonferrous metals metallurgy[J]. *Shanghai Metals(Nonferrous Fascicule)*, 1989, 10(4): 20-24.

[7] MARCUS Y. Applications of deep eutectic solvents[M]. *Deep Eutectic Solvents*, 2019: 111-151.

[8] 汪瑞, 华一新, 徐存英, 等. 电沉积法制备纳米铜粉的研究[J]. *矿冶*, 2015, 24(5): 32-36.

WANG R, HUA Y X, XU C Y, et al. Study on electrodeposition preparation of copper nanoparticles[J]. *Mining and Metallurgy*, 2015, 24(5): 32-36.

[9] 李富宇, 徐存英, 华一新, 等. EG-ZnCl₂-MgCl₂ 离子液体中电沉积 Zn-Mg 合金的研究[J]. *矿冶*, 2016, 25(2): 36-39.

LI F Y, XU C Y, HUA Y X, et al. Electrodeposition behavior of Zn-Mg in EG-ZnCl₂-MgCl₂ ionic liquid [J]. *Mining and Metallurgy*, 2016, 25(2): 36-39.

[10] 张贤杰. 乙酰胺—乙二醇低共熔溶剂中电解分离铅锑合金的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2016: 80-81.

ZHANG X J. Study on electrolytic separation of lead-antimony alloy in acetamide-ethylene glycol deep eutectic solvent[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2016: 80-81.

[11] 苏波. 氯化胆碱—乙二醇低共熔溶剂中电解分离锡铅合金的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2018: 60-61.

SU B. Study on electrolytic separation of Sn-Pb alloy in choline chloride-ethylene glycol deep eutectic solvent [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2018: 60-61.

[12] WANG Z, RU J, BU J, et al. Direct electrochemical desulfurization of solid Sb₂S₃ to antimony powders in deep eutectic solvent [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2019, 166(14): D747-D754.