

低共熔溶剂电解固态 $Sb_2S_3/CNTs$ 制备 $Sb/CNTs$ 的研究

邓逸凡^{1,2}, 李敏^{1,2}, 薛伟健^{1,2}, 高炳亮^{1,2}

(1. 东北大学 多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819;

2. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘要: 以固态 Sb_2S_3 /碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)为阴极, 石墨为阳极, 在氯化胆碱-乙二醇低共熔溶剂中直接电解制备 $Sb/CNTs$ 。采用循环伏安法研究了固态 Sb_2S_3 的电化学还原行为, 并系统研究了电解电压、电解时间及温度对固态 Sb_2S_3 电脱硫的影响。循环伏安法结果表明, 低共熔溶剂中固态 Sb_2S_3 可被直接电化学还原为金属 Sb 且固态 Sb_2S_3 被电化学还原为金属 Sb 的反应是一步还原过程。XRD, EDS结果表明, 电解电压越大, 电解时间越长, 固态 Sb_2S_3 的电脱硫越彻底。353 K温度下2.4 V电压电解6 h后固态 $Sb_2S_3/CNTs$ 可被完全电化学还原为 $Sb/CNTs$ 。SEM结果表明, 电解电压越大, 电解产物颗粒越小, 表面孔隙越大。所得结果可为低温甚至室温直接电化学还原固态硫化物制备金属提供一种新路径。

关键词: 低共熔溶剂(DES); 硫化锑; 锑; 电化学还原

中图分类号: TF 818

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2025)02-0050-07

Study on Electrolysis of Solid $Sb_2S_3/CNTs$ to Prepare $Sb/CNTs$ Using Deep Eutectic Solvent

DENG Yi-fan^{1,2}, LI Min^{1,2}, XUE Wei-jian^{1,2}, GAO Bing-liang^{1,2}

(1. Key Laboratory for Ecological Metallurgy of Multimetallic Mineral (Ministry of Education), Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: LI Min, E-mail: lim@smm.neu.edu.cn)

Abstract: $Sb/CNTs$ (carbon nanotubes) nanotubes were prepared by electrolysis in choline chloride-ethylene glycol eutectic solvent using solid $Sb_2S_3/CNTs$ as cathode and graphite as anode. The electrochemical reduction behavior of solid Sb_2S_3 was studied by cyclic voltammetry and the effects of electrolysis voltage, electrolysis time and temperature on the electro-desulfurization of solid-state Sb_2S_3 were systematically investigated. The cyclic voltammetry results show that solid-state Sb_2S_3 can be directly electrochemically reduced metallic Sb in the deep eutectic solvent, and the electrochemical reduction of solid-state Sb_2S_3 to metallic Sb is a one-step reduction process. The XRD and EDS results indicate that increasing the electrolysis voltage and extending the electrolysis time lead to more comprehensive electro-desulfurization of solid-state Sb_2S_3 . After electrolysis at a voltage of 2.4 V for 6 h at 353 K, solid-state $Sb_2S_3/CNTs$ can be completely electrochemically reduced to $Sb/CNTs$. SEM results indicate that as the electrolysis voltage increases, the particles of the electrolysis product become smaller and the surface porosity increases. The findings provide a novel pathway for the direct electrochemical reduction of solid sulfides to metals at low temperatures and even at room temperature.

Key words: deep eutectic solvent(DES); antimony sulfide; antimony; electrochemical reduction

锑作为一种重要的战略资源, 在阻燃剂、机械加工、交通运输和军工制造等方面应用广泛^[1]。

收稿日期: 2023-08-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51904068); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(N2325023); 辽宁省自然科学基金资助项目(2023-MSBA-091)。

作者简介: 邓逸凡(1998—), 男, 江西宜春人, 东北大学硕士研究生; 高炳亮(1974—), 男, 新疆阜康人, 东北大学教授, 博士生导师。

美国地质调查局2021年公布的数据显示,全世界探明的锑储量约为187万t,中国锑储量达到44.88万t,约占全球的24%;2021年中国、俄罗斯、塔吉克斯坦、澳大利亚和玻利维亚锑矿产量总和占全球锑矿总产量的94.6%,其中,中国占54.5%,俄罗斯占22.7%,塔吉克斯坦占11.8%,澳大利亚占3.1%,玻利维亚占2.5%,中国已成为世界上最大的锑及其化合物生产国^[2-3].过度开采和粗犷式加工制造都造成了锑资源的浪费,同时所产生的经济附加值低,这使得锑及其产品的高效利用与持续发展成为研究重点.

辉锑矿(Sb_2S_3)是锑的主要天然资源.目前工业上主要采用煅烧后的高温碳热还原工艺,其工艺流程为将加工成粒状的原料与熔剂、燃料混合后一起投入鼓风机,使硫化锑随高温烟尘排出,随后通过降温凝结得到粗氧化锑.该工艺污染大、能耗高且不可避免地造成 SO_2 和 CO_2 的双重排放^[4].低温电沉积技术因其反应所需温度较低,有利于降低能耗,且以固态 Sb_2S_3 为原料直接进行电解,在阴极获得金属的同时硫离子在阳极被氧化成固态硫,而无 SO_2 排放,有效避免了污染气体的排放,因而有望成为一种合适的锑提取方法^[5-10].

目前,文献报道的低温电沉积金属锑主要集中在一些低温电解质体系中,如酸性水溶液、碱性水溶液、低共熔溶剂等.林艳等^[11]采用循环伏安法,探讨了 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NH}_4\text{F-SbF}_3$ 体系中三价锑的电沉积机理.结果表明, $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NH}_4\text{F-SbF}_3$ 体系中三价锑的阴极还原分两步进行,第一步电子转移数为1,第二步电子转移数为2;控制步骤为第一步电子转移步骤;还原反应存在前置转化步骤.Li等^[12]在120℃的50%氢氧化钠溶液中实现了硫化锑的电解还原.热力学结果说明增加电解液的pH可以抑制析氢反应发生,循环伏安分析表明,固态硫化锑的电还原是一步实现的,且 Sb(III) 到 Sb(0) 不涉及中间价态的变化.传统水溶液沉积制备锑粉虽然装置简单、效率高、易于工业化,但也存在常用的电解液为酸液、腐蚀性强、不易回收重复利用等问题,且电解后还需处理酸废液,最重要的是在电解过程中容易出现析氢现象,降低了电流效率.随着低共熔溶剂作为绿色溶剂的出现,它弥补了传统水溶液体系的不足.低共熔溶剂具有电化学窗口较宽、低毒甚至无毒、易降解无污染以及在电解过程中不会出现析氢现象等优点,也被研究者用作电沉积金属锑的电解

液.卜骄骄等^[13]提出在氯化胆碱-乙二醇- SbCl_3 体系中电解制备锑粉的新工艺.以氯化胆碱-乙二醇- SbCl_3 作为电解液,钛片为阴极、金属锑为阳极,通过单因素实验考察了电流密度、反应温度、 SbCl_3 浓度对电流效率、电能单耗、锑粉形貌的影响.结果表明,电流效率随着电流密度增大、反应温度升高、 SbCl_3 浓度增大而提高;电能单耗随着电流密度减小、反应温度升高、 SbCl_3 浓度增大而降低;所得锑粉粒径为微米级,且粒径随电流密度增大、反应温度降低、 SbCl_3 浓度减小而变细.汝娟坚等^[14]探究了以低碳钢片作阴极,石墨片为阳极,丙二酸为添加剂,在氯化胆碱-尿素- Sb_2S_3 体系中电沉积制备锑粉.利用扫描电镜对产物的微观形貌进行了分析.结果表明,通过控制反应温度和添加剂丙二酸可电沉积制备出不同形貌的锑粉.王蒙蒙^[15]采用伏安法研究了 Sb_2O_3 在氯化胆碱-乙二醇低共熔溶剂中的电解还原行为,伏安测试结果表明 Sb(III) 在氯化胆碱-乙二醇低共熔溶剂中一步被还原为金属锑,整个还原是受扩散控制的准可逆过程,随着温度的升高,扩散系数不断增大,扩散激活能为 $32.9\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

通过以上文献发现,有关以低共熔溶剂作为电解液直接电解固态 Sb_2S_3 制备金属Sb的相关研究鲜有报道.本文以氯化胆碱-乙二醇低共熔溶剂作为电解液,直接电解还原硫化锑/碳纳米管($\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{CNTs}$)复合物制备出 Sb/CNTs 复合材料.采用循环伏安法研究了固态 Sb_2S_3 的电还原机理,同时采用电压电解法进行电解,系统研究了电解电压、电解时间以及温度对固态 Sb_2S_3 电脱硫的影响.

1 实 验

1.1 化学试剂

实验中所用到的化学药剂氯化胆碱(ChCl)、乙二醇(EG)均购于国药集团化学试剂有限公司,纯度均为98%,硫化锑(Sb_2S_3)购于上海阿拉丁科技股份有限公司,纯度为98%,碳纳米管(CNTs)购于深圳国航科技有限公司,纯度为99%.

1.2 低共熔溶剂的配置

按照物质的量比1:2称取一定质量的氯化胆碱和乙二醇,在烧杯中将二者混合均匀,然后将烧杯放置于恒温磁力搅拌器上进行加热并搅拌,直至形成均匀无色透明的液体,即可获得氯化胆碱-乙二醇低共熔溶剂.

1.3 电化学测试与电解实验

采用CHI 660E型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司,中国)进行电化学测试和电解实验. 电化学测试采用三电极体系,使用自制的可填充固体粉末的石墨空腔电极作为工作电极.其制备如下:在直径5 mm的高纯度石墨棒($\geq 99\%$,中钢上海新石墨材料有限公司)上钻1个直径为3 mm、深为3 mm的孔制成石墨空腔电极;银丝(直径1 mm,纯度99.9%,Alfa Aesar)作为参比电极;铂丝(直径0.5 mm,纯度99.99%,Alfa Aesar)作为对电极.扫描速率设为 $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

电解实验采用两电极体系,以多孔固态 $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{CNTs}$ 复合圆片(0.4 g,直径10 mm,厚度1.3 mm)作为阴极,高纯度石墨棒(直径5 mm,纯度 $\geq 99\%$,中钢上海新石墨材料有限公司)作为阳极.其中多孔固态 $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{CNTs}$ 复合圆片制备如下:按照物质的量比($n(\text{Sb}):n(\text{C})=1:1$)、质量比($m(\text{Sb}_2\text{S}_3):m(\text{NH}_4\text{HCO}_3)=7:3$)分别称取合适质量的 Sb_2S_3 ,CNTs, NH_4HCO_3 (分析纯,国药集团化学试剂有限公司,做造孔剂)放入玛瑙研钵中手动研磨30 min,使用压片机在8 MPa的压力下压制成圆片(0.4 g),随后放入393 K的干燥箱中烧结2 h以除去其中的 NH_4HCO_3 ,即可得到多孔固态 $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{CNTs}$ 复合圆片.采用电压电解法进行电解,系统研究了电解电压(2.0,2.2,2.4 V)、电解时间(2,4,6 h)以及温度(333,343,353 K)对固态 Sb_2S_3 电脱硫的影响,电解结束后使用无水乙醇对收集的电解产物进行超声清洗,然后在353 K下干燥,备用.

1.4 电解产物表征

采用XRD(PANalytical MPDDY 2094,荷兰)分析电解产物的物相结构,SEM-EDS(日立S-4800,日本)分析电解产物的微观形貌及元素成分.

2 结果分析与讨论

2.1 电化学测试结果

为了获得氯化胆碱-乙二醇低共熔溶剂的电化学窗口,采用石墨空腔工作电极在353 K下对氯化胆碱-乙二醇低共熔溶剂进行线性伏安扫描测试.由测试结果可以看出,当电位从起始电位0 V向正方向扫描到1.25 V左右时,伏安曲线上电流开始显著增大,说明低共熔溶剂的阳极极限电位为1.25 V;而当电位从起始电位0 V向负方向扫描到-1.15 V左右时,伏安曲线上电流开始

显著增大,说明低共熔溶剂的阴极极限电位是-1.15 V.因此,氯化胆碱-乙二醇低共熔溶剂在353 K时的电化学窗口为2.40 V.

为了研究固态 Sb_2S_3 的电化学还原行为,在填充固态 Sb_2S_3 的石墨空腔电极上进行循环伏安测试,结果如图1所示.从图中可看出,硫化锑的还原电位约为0.12 V,远高于氯化胆碱-乙二醇低共熔溶剂的阴极极限电位-1.15 V,说明以氯化胆碱-乙二醇低共熔溶剂为电解液可实现固体 Sb_2S_3 的直接电化学还原.此外,伏安曲线上只存在1对氧化还原峰,表明固态硫化锑被电化学还原为金属锑的反应是一步还原过程.

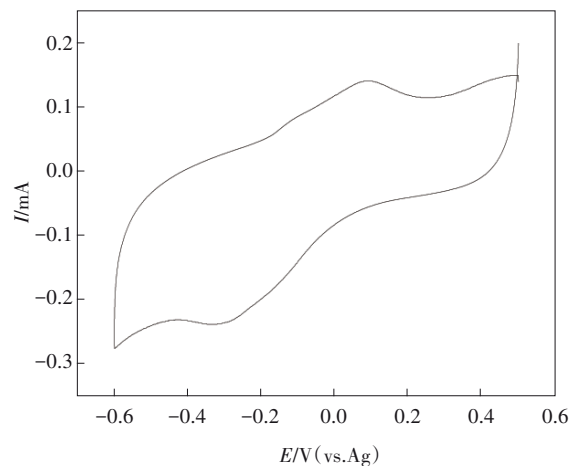


图1 353 K下装有固态 Sb_2S_3 的石墨空腔电极在氯化胆碱-乙二醇低共熔溶剂中获得的循环伏安图

Fig. 1 Cyclic voltammogram using a graphite cavity electrode containing solid Sb_2S_3 in choline chloride-ethylene glycol eutectic solvent at 353 K

2.2 电解产物的XRD分析

图2为固态 Sb_2S_3 原料及在353 K温度下2.0,2.2,2.4 V电压电解6 h后获得产物的XRD图.从图中可以看出,当电解电压为2.0 V时,XRD图中可同时观察到 Sb_2S_3 和金属Sb的衍射峰,表明此时仍有部分 Sb_2S_3 未被电化学还原为金属Sb.而当电解电压增大到2.2 V时,可观察到大量的金属Sb衍射峰及少量的 Sb_2S_3 衍射峰,表明此时绝大部分的 Sb_2S_3 已被电化学还原为金属Sb.进一步增大电解电压至2.4 V,可观察到图中衍射峰均为金属Sb的衍射峰,表明此时 Sb_2S_3 已被完全电化学还原为金属Sb.基于以上结果可知,增大电解电压有利于固态 Sb_2S_3 的电脱硫.

图3为固态 Sb_2S_3 原料及在353 K温度下2.4 V电压电解2,4,6 h后获得产物的XRD.从图中可

以看出,2.4 V 电压电解 2 h 后仍有部分的 Sb_2S_3 未被电化学还原. 延长电解时间至 4 h, 电解产物的主要相为金属 Sb, 但仍有少量的 Sb_2S_3 未被电化学还原, 表明硫化锑完成脱硫需要更长的电解时间. 而将电解时间进一步延长至 6 h, 固态 Sb_2S_3 均已被完全电化学还原为金属 Sb. 以上结果表明, 延长电解时间同样有利于固态 Sb_2S_3 的电脱硫.

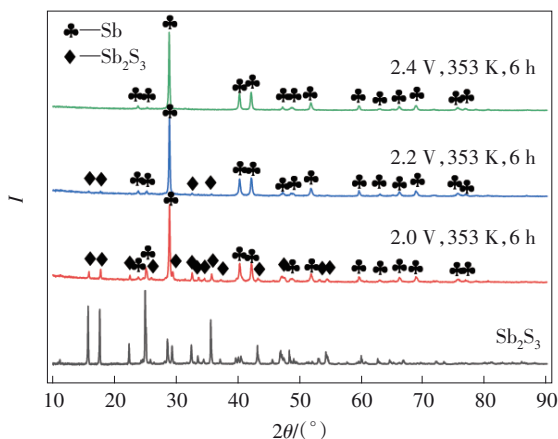


图 2 固态 Sb_2S_3 原料及在 353 K 温度下 2.0, 2.2, 2.4 V 电压电解 6 h 后获得产物的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of the solid Sb_2S_3 and the electrolytic products obtained by voltage of 2.0, 2.2, and 2.4 V for 6 h at 353 K

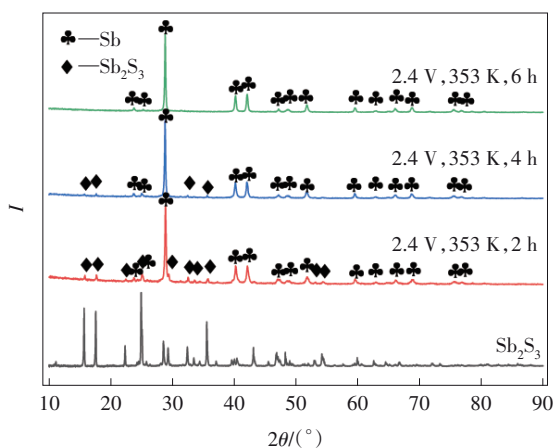


图 3 固态 Sb_2S_3 原料及在 353 K 温度下 2.4 V 电压电解 2, 4, 6 h 后获得产物的 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns of the solid Sb_2S_3 and the electrolytic products obtained by voltage of 2.4 V for 2, 4, and 6 h at 353 K

在 313, 323, 333, 343, 353 K 温度下 2.4 V 恒电压电解 6 h 后获得产物的 XRD 如图 4 所示. 在 333 K 温度以上获得的电解产物物相几乎均为金属 Sb, 表明在 333 K 及以上温度可以有效进行脱硫. 而在接近室温的条件下, 可观察到大量的 Sb_2S_3 衍射峰及少量的金属 Sb 衍射峰, 表明此时

只有少量 Sb_2S_3 被电化学还原为金属 Sb. 基于以上结果可知, 将温度控制在 333 K 及以上温度有利于固态 Sb_2S_3 的电脱硫.

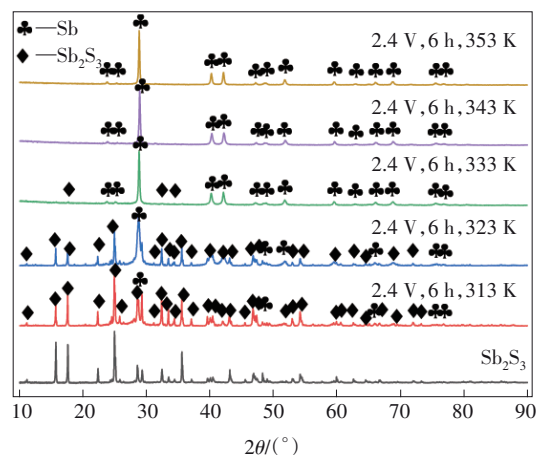


图 4 固态 Sb_2S_3 原料及在 313, 323, 333, 343, 353 K 温度下 2.4 V 电压电解 6 h 后获得产物的 XRD 图

Fig. 4 XRD patterns of the solid Sb_2S_3 and the electrolytic products obtained by voltage of 2.4 V for 6 h at 313, 323, 333, 343, and 353 K

2.3 电解产物的 SEM 分析

图 5a 和图 5b 分别为碳纳米管原料和多孔 $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{CNTs}$ 复合圆片的 SEM 图. 从图 5a 可以看出, 碳纳米管呈丝状, 分布杂乱无章, 且部分存在不均匀缠绕的团簇形貌. 从图 5b 可以看出, 块状的硫化锑与丝状的碳纳米管经过研磨实现了良好的物理复合, 且碳纳米管较均匀地包覆在硫化锑的表面, 同时经过烧结处理除去 NH_4HCO_3 后, 复合物产生较多的孔隙, 有利于后续电化学还原过程中电解液的渗透进入, 从而有利于提高电化学还原速率.

图 6a 为固态 $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{CNTs}$ 复合圆片的 SEM 图, 图 6b 为固态 Sb_2S_3 在 2.0 V 电压电解 6 h 后获得的 SEM 图, 与固态 Sb_2S_3 的 SEM 图相比电解产物的形状变得更为复杂, 大多呈颗粒状团聚, 其中有个别呈较大块状. 图 6c 和图 6d 分别为 2.2, 2.4 V 电解 6 h 后的 SEM 图, 可以看出, 随着电解电压的增大, 大块状物越来越少, 小的破碎状颗粒变多, 且基本呈团聚状, 产物表面的孔隙也变大, 随着电解电压的增大可以观察到大块状物基本消失, 只剩丝状物包裹着团聚的小颗粒. 这可能是由于随着电解电压的增大, 未被电化学还原的呈大块状的 Sb_2S_3 越来越少, 而被电化学还原出来呈小颗粒状的金属 Sb 越来越多.

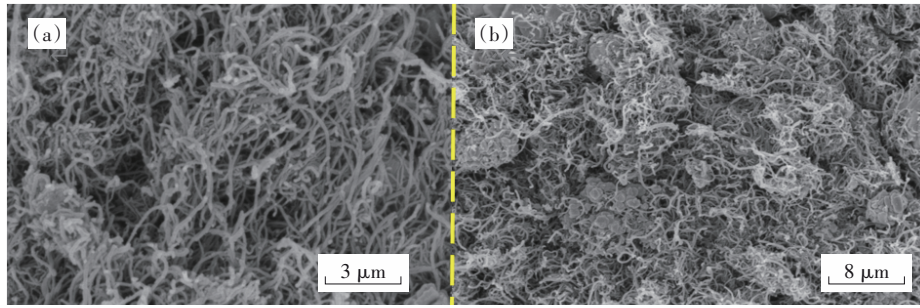


图5 碳纳米管原料及多孔固态 $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{CNTs}$ 复合圆片的SEM图

Fig. 5 SEM images of the carbon nanotube raw material and the porous solid $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{CNTs}$ pellet
(a)—碳纳米管原料; (b)—多孔固态 $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{CNTs}$ 复合圆片.

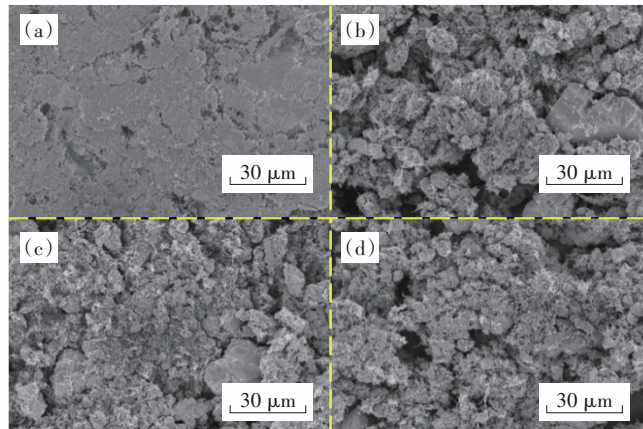


图6 多孔固态 $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{CNTs}$ 复合圆片及2.0,2.2,2.4 V电压电解6 h获得产物的SEM图

Fig. 6 SEM images of the porous $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{CNTs}$ pellet and the electrolytic products obtained by voltage of 2.0, 2.2 and 2.4 V for 6 h

(a)—多孔固态 $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{CNTs}$ 复合圆片; (b)—2.0 V; (c)—2.2 V; (d)—2.4 V.

2.4 电解产物的EDS分析

图7为353 K下2.0, 2.2, 2.4 V电压电解6 h获得产物的EDS图.EDS图显示2.0, 2.2 V电压电解获得的产物中除了Sb, C元素的特征峰之外, 还含有S元素的特征峰, 而2.4 V电压电解获得的产物中只含有Sb, C元素. 这表明2.0, 2.2 V电压电解6 h后仍含有未被电化学还原的 Sb_2S_3 , 而2.4 V电压电解6 h后 Sb_2S_3 被完全电化学还原为金属Sb, 此结果与XRD获得结果相一致.

2.5 硫化锑的电化学还原机理分析

图8是硫化锑在氯化胆碱-乙二醇低共熔溶剂中的电化学还原机理图. 在电解过程中, 包裹在CNTs网络中的 Sb_2S_3 在阴极被电化学还原为金属Sb, 从而将 S^{2-} 释放到电解质中, 而 Sb_2S_3 的体积由于 S^{2-} 的去除而缩小. 此外, 由于电子和电解质通过CNTs网络传输, Sb_2S_3 倾向于在 Sb_2S_3 -CNTs界面处被还原. 这意味着碳纳米管作为 Sb_2S_3 的电化学还原的支架. 换句话说, 在还原过

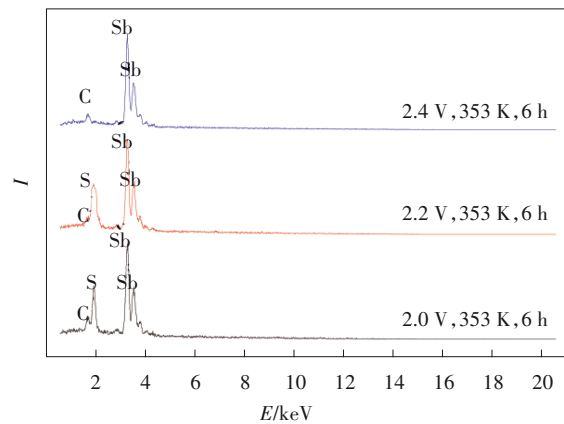


图7 2.0, 2.2, 2.4 V电压电解6 h后获得产物的EDS图

Fig. 7 EDS spectra of the electrolytic products obtained by voltage of 2.0, 2.2, and 2.4 V for 6 h

程中, 电子起到了“黏合剂”的作用, 增强了Sb与碳纳米管(电子载体)的连接. 由于制备的固态 Sb_2S_3 疏松多孔, 电解液可自动进入阴极孔隙, 阴极的电化学还原最初发生在集流体/ Sb_2S_3 /电解液

三相连接线(3PI)处,被还原的多孔金属层可作为新的导电介质,从而形成新的 Sb/Sb_2S_3 /电解液3PI^[16-19],随着电解的进行,3PI将由阴极表面逐渐向内部迁移,直至阴极被完全电化学还原.固态氧化物在 $CaCl_2$ 高温熔盐中也表现出相似的电化

学还原行为^[20].同时,所形成的多孔金属层也为生成的 S^{2-} 提供了许多有效通道,由此 S^{2-} 可从阴极经过电解液扩散到阳极,最后在阳极上氧化生成S.

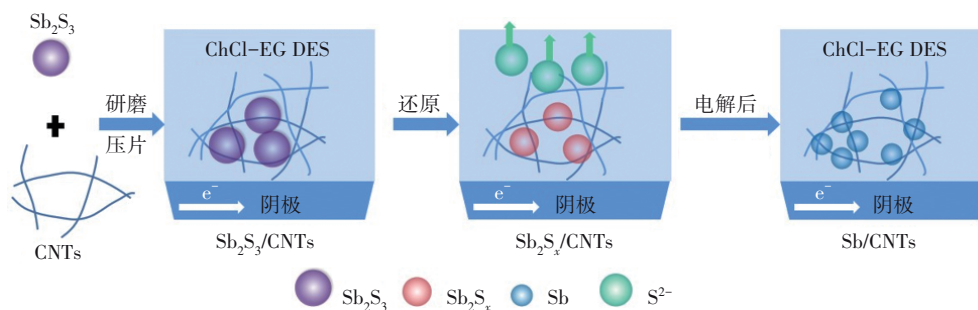


图8 $Sb/CNTs$ 复合物在氯化胆碱-乙二醇低共熔溶剂中的示意图

Fig. 8 Schematic diagram of $Sb/CNTs$ complex in choline chloride-ethylene glycol eutectic solvent

3 结 论

1) 线性伏安结果表明,固态 Sb_2S_3 被电化学还原的电位要远高于氯化胆碱-乙二醇低共熔溶剂的阴极极限电位,以氯化胆碱-乙二醇低共熔溶剂为电解液来直接电化学还原固态 Sb_2S_3 是可行的.

2) 循环伏安法结果表明,固态 Sb_2S_3 可在低共熔溶剂中被直接电化学还原为金属Sb,且该还原过程没有中间步骤,为一步反应.

3) 所施加的电解电压和电解时间对固态 Sb_2S_3 电脱硫的影响较大,且电解电压越大,电解时间越长,固态 Sb_2S_3 电脱硫越彻底.而温度对固态 Sb_2S_3 电脱硫的影响不是很明显.

4) 353 K下2.4 V电压电解6 h后,固态 Sb_2S_3 /CNTs被完全电化学还原为金属Sb/CNTs.

参考文献:

- [1] Chen Z H, Liu M K, Ma G J, et al. Removal of residual element antimony from molten steel by CaC_2 -containing refining slag[J]. *Metals*, 2023, 13(3): 441.
- [2] Ana I, Moats M, Ríos G, et al. Removal of Sb impurities in copper electrolyte and evaluation of As and Fe species in an electrorefining plant[J]. *Metals*, 2021, 11(6): 902.
- [3] Besse F, Boulanger C, Bolle B, et al. Influence of electrochemical deposition conditions on the texture of bismuth antimony alloys[J]. *Scripta Materialia*, 2006, 54(6): 1111-1115.
- [4] Zhang Q H, de Oliveira V K, Royer S, et al. Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(21): 7108-7146.
- [5] Multani R S, Feldmann T, Demopoulos G P. Antimony in the metallurgical industry: a review of its chemistry and environmental stabilization options [J]. *Hydrometallurgy*, 2016, 164: 141-153.
- [6] Wang Q, Liu F Y, Wang L, et al. Towards fast and low cost Sb_2S_3 anode preparation: a simple vapor transport deposition process by directly using antimony sulfide ore as raw material[J]. *Scripta Materialia*, 2019, 17(3): 75-79.
- [7] Weast R C, Astle M J, Beyer W H, et al. CRC handbook of chemistry and physics[J]. *American Journal of the Medical Sciences*, 1982, 257(6): 423.
- [8] Hodkin D J, Pollock J S, Sutcliffe P W. Handling, characterization, and monitoring of condensates produced by atomization from the molten state [J]. *Powder Metallurgy*, 1976, 19(1): 12-16.
- [9] Gabbittas B L, Ariff T F, Cao P. Synthesis of pewter alloy from tin-copper-antimony powder mixtures by microwave and conventional sintering [J]. *Powder Metallurgy*, 2010, 54(4): 488-496.
- [10] Li L B, Zhou L, Liu C H, et al. Preparation of antimony metal by carbothermal reduction of antimony oxide powder in a microwave field: mechanism and process [J]. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2024, 10(2): 603-624.
- [11] 林艳, 谢刚, 杨大锦. $H_2SO_4-NH_4F-SbF_3$ 体系中锑(III)的电沉积机理[J]. 有色金属(冶炼部分), 2010(3): 5-9. (Lin Yan, Xie Gang, Yang Da-jin. Electrodeposition mechanism of antimony (III) in $H_2SO_4-NH_4F-SbF_3$ electrolyte system [J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2010(3): 5-9.)
- [12] Li X Y, Qu J K, Hu Z J, et al. Electrochemically converting $Sb_2S_3/CNTs$ to $Sb/CNTs$ composite anodes for sodium-ion batteries[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(33): 17071-17083.
- [13] 卜骄骄. 氯化胆碱-乙二醇低共熔溶剂中电解制备锑粉的研究[D]. 昆明:昆明理工大学, 2020. (Bu Jiao-jiao. Study on preparation of antimony powder by electrolysis in choline chloride ethylene glycol eutectic solvent [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2020.)
- [14] 汝娟坚, 卜骄骄, 王志伟. 氯化胆碱-尿素- Sb_2S_3 体系中电沉积制备锑粉的研究[J]. 科学技术创新, 2019(18): 35-36. (Ru Juan-jian, Bu Jiao-jiao, Wang Zhi-wei. Study on preparation of antimony powder by electrodeposition in choline chloride-urea- Sb_2S_3 system [J]. *Scientific and*

