

电沉积法从废弃 FCC 催化剂中回收稀土元素的研究

何玲*, 孙福海, 徐琪鹏

(兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050)

摘要:为缓解稀土资源紧缺的现状,提出一种利用电沉积从废弃的流化催化裂化(Fluid Catalytic Cracking, FCC)催化剂的浸出液中回收稀土元素的方法。结果表明,该方法可有效抑制杂质铝对稀土回收的影响,回收所得混合稀土纯度可达 96.57%,总的稀土回收率为 85.39%。通过添加络合剂氨基乙酸可以促使稀土离子沉积时的电位正向移动,杂质铝沉积电位负向移动,增大两者的电位差,实现稀土与非稀土元素的有效分离。同时阐明了稀土回收的电沉积机理。

关键词:稀土元素;FCC 催化剂;电沉积;稀土回收率

中图分类号:TF803.2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)05-0108-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.05.023

Recovery of rare earth elements from spent FCC catalysts by electrodeposition

HE Ling*, SUN Fu-hai, XU Qi-peng

(College of Material Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract:In order to alleviate the tight supply of rare earth resources, a method is proposed to recover rare earth elements from the leachate of spent fluid catalytic cracking (FCC) catalysts by electrodeposition method. It is indicated that this method can effectively suppress the influence of aluminum impurity on the recovery of rare earth. The purity of the recovered mixed rare earth can reach 96.57%, and the total rare earth recovery rate can reach 85.39%. Results show that the addition of glycine complexing agent can promote the positive potential shift of rare earth ion deposition, and the negative potential of the aluminum deposition potential, increasing the difference between two depositing potentials, and realizing effective separation between rare earth and non-rare earth elements. Electrodeposition mechanism in rare earth recovery is described.

Key words: rare earth elements; FCC catalyst; electrodeposition; recovery rate of rare earth

稀土元素是一类特殊的金属元素,作为国家发展的战略资源之一,不断得到重视^[1-3],我国对稀土开采出台了一系列的政策措施,如提高行业准入、生产总量计划控制、限制稀土出口额度等,来规范国内稀土生产与出口方面存在的问题,保证我国的稀土资源战略安全^[4]。稀土元素在磁性材料^[5-6]、发光材料^[7-9]、陶瓷和农业^[10-12]等方面都有不同程度的应用。到 2019 年为止,全世界范围内稀土在催化剂中质量占稀土总质量 23%,同时稀土在 FCC 催化剂中的用量正在以每年 4%~5% 的速度逐步增长。从废弃的 FCC 催化剂中回收稀土对缓解稀土资源的紧缺具有实际意义与战略前景^[13-14]。全球石油炼制行业催化裂化催化剂(FCC 催化剂)使用量在 80 万 t 以上,我国的催化裂化催化剂每年使用量超过 8 万 t^[15-17]。废弃的 FCC 催化剂中含有 2%~8%

的稀土元素,稀土含量与品位较高的稀土矿石含量相当^[18]。国内外对从废弃 FCC 催化剂中回收稀土元素的方法按机理可分为沉淀分离法^[19-22]、溶剂萃取法^[23-25]和离子交换法^[26]。其中,化学沉淀法中沉淀剂的用量较大,对人体和环境有较大的危害,并且沉淀完成后,沉淀过滤分离困难,滤液难以处理;有机溶剂萃取易发生乳化现象,操作复杂且会消耗大量有机溶剂;离子交换膜和离子交换树脂制备难度较大,且不可反复使用,分离成本高昂。采用电沉积的方法则可以很好地规避这些问题,实现废弃 FCC 催化剂中的稀土有效回收。电沉积制备稀土薄膜和相关合金材料已有相关报道^[27-32]。如将 Y₂O₃ 电沉积到 Ni 基体上^[33];将 Eu 金属膜电沉积到 FTO 涂层的玻璃基体上^[34];电沉积法制备纳米结构的 CeO₂ 薄膜^[29]和 Tb₄O₇ 薄膜^[35]等。以上研

收稿日期:2020-06-23;修回日期:2021-03-07

基金项目:国家自然科学基金(51674130);甘肃省重点研究开发项目(17JR7GA014)

作者简介:何玲(1976-),女,博士,教授,研究方向为稀土资源的回收再利用,通讯联系人,hlswm@163.com。

究表明,稀土沉积时的电位是电沉积过程中的重要控制因素,稀土元素在沉积时,沉积电位越正越易于沉积;在回收过程中,增大稀土和杂质的沉积电位差有利于稀土与杂质的分离。

笔者采用电沉积的方法从废弃的 FCC 催化剂浸出液中回收稀土元素,确定了最佳电沉积工艺参数,研究了在沉积过程中络合剂对稀土离子和非稀土离子沉积电位的作用规律,并阐明了稀土回收的电沉积机理。

1 实验部分

1.1 实验原料

实验原料为废弃的 FCC 催化剂,主要成分如表 1 所示。其中稀土元素质量分数为 4.4%。有助浸剂添加的硝酸 FCC 浸出液 ICP-AES 组分分析如表 2 所示。酸浸时 SiO₂ 几乎不溶,浸出液主要杂质元素为 Al。添加助浸剂柠檬酸钠提高稀土元素的浸出率,浸出率为 96.55%,所用浸出液均为在助浸剂添加的硝酸酸浸条件下所得,实验中所用试剂均为分析纯。

表 1 废弃 FCC 催化剂的组分分析

成分	存在形式	质量分数/%	成分	存在形式	质量分数/%
Fe	Fe ₂ O ₃	1.73	Al	Al ₂ O ₃	40.80
Si	SiO ₂	51.67	Ce	CeO ₂	1.26
Ca	CaO	0.92	La	La ₂ O ₃	3.14
K	K ₂ O	0.48			

表 2 浸出液 ICP-AES 组分分析

成分	存在形式	质量分数/(μg·g ⁻¹)	成分	存在形式	质量分数/(μg·g ⁻¹)
Fe	Fe ₂ O ₃	106.23	Al	Al ₂ O ₃	532.60
Si	SiO ₂	未检出	Ce	CeO ₂	81.61
Ca	CaO	55.84	La	La ₂ O ₃	197.34
K	K ₂ O	21.67			

1.2 实验方法

将有助浸剂柠檬酸钠作用的最佳硝酸酸浸工艺条件(FCC 催化剂的粒度为 200 目、液固比为 15 g/mL、 $C_{\text{硝酸}} = 2 \text{ mol/L}$ 、 $C_{\text{柠檬酸钠}} = 0.05 \text{ g/mL}$ 、水浴恒温为 70℃、搅拌转速为 300 r/min、酸浸 150 min)下得到的废弃 FCC 催化剂浸出液离心后取上清液,按 $C_{\text{氯化铵}} = 0.05 \text{ g/mL}$ 添加氯化铵作为浸出液的稳

定剂,再加入络合剂氨基乙酸,然后使用体积比为 1:1 的氨水和硝酸水溶液调节 pH 至指定值,实验过程中将调好 pH 的浸出液转移至 50 mL 配有三电极的密闭电解槽中,利用电化学工作站(CHI660D,上海辰华仪器有限公司生产)进行直流恒流电沉积实验研究最佳电沉积工艺条件。

采用是否有络合剂的对照实验研究络合剂对沉积电位的影响。按照最佳浸出工艺条件下浸出液的稀土元素的质量浓度 10 倍直接溶解 La 和 Ce 在硝酸溶液中(La₂O₃ 质量分数为 810 μg/g, CeO₂ 质量分数为 1 970 μg/g),其他辅助试剂(助浸剂柠檬酸钠和溶液稳定剂氯化铵)用量都按最佳工艺添加,涉及工艺参数(pH、电流密度)都按最佳参数添加设置,研究添加络合剂对混合稀土沉积时的电位和稀土浸出液占比最大的铝元素沉积电位的影响。具体为:2 mol/L 的硝酸添加 0.1 g/mL 柠檬酸钠、0.05 g/mL 氯化铵。其中 1 组添加 0.1 g/mL 络合剂氨基乙酸,另一组作为空白对照。此外,按最佳的工艺配置单一的稀土离子溶液,采用循环伏安法对二者的电化学行为进行分析。

1.3 样品测试与表征

稀土元素的回收率是指混合稀土氧化物的回收率,回收率是回收产物中的稀土氧化物与对应使用的原料中的稀土氧化物的比值。由于回收到的产品干燥后为固体粉末,在研磨混匀之后采用 XRF 测定其成分含量。稀土回收率的计算式为:

$$R = (m_p \cdot p_p) / (m_m \cdot p_{rc}) \quad (1)$$

式中:R 为稀土回收率(混合稀土氧化物回收率); m_p 为回收产物质量,g; m_m 为对应使用原料质量,g; p_p 为回收产物的稀土氧化物纯度,%; p_{rc} 为废弃 FCC 催化剂中的稀土氧化物的质量分数,%。

回收产物的纯度计算式为:

$$p_p = m_{\text{Rees}} / m_p \quad (2)$$

式中: p_p 为回收产物的稀土氧化物纯度,%; m_{Rees} 为回收产物中的稀土氧化物的质量; m_p 为回收产物质量,g。

利用 X-射线荧光光谱(XRF-1800, Shimadzu, Japan)对废荧光粉及稀土回收产物进行成分分析;利用电感耦合等离子体(Inductively Coupled Plasma, ICP725-AES, America)测定浸出液中的稀土元素浓度;利用 X-射线衍射仪(D8/Advance, Bruker, Germany)和扫描电子显微镜(JSEM6700F, JEOL, Japan)对产物的物相和表面形貌进行分析。

2 结果与分析

2.1 最佳回收工艺研究

由表 2 中可以看出,稀土浸出液中没有出现在原料中占比超过 50% 的 SiO_2 ,说明浸出过程很好地实现了 SiO_2 的分离。浸出液最主要的杂质是 Al_2O_3 ,质量分数超过 $500 \mu\text{g/g}$, Fe_2O_3 为 $106.23 \mu\text{g/g}$,还有其他微量非稀土杂质如 CaO 和 K_2O ,分别为 $55.84 \mu\text{g/g}$ 和 $21.67 \mu\text{g/g}$ 。

以氨基乙酸为络合剂,考察 pH 对稀土回收率的影响,结果如图 1 所示。

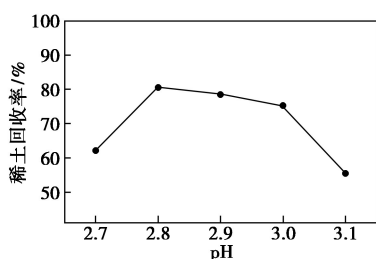


图 1 pH 对稀土回收率的影响

由图 1 中可以看出,在 pH 低于或者高于 2.8 时,稀土元素的回收率都会不同程度的降低。在低于 2.8 时,稀土元素回收率大幅下降;在高于 2.8 时,阴极出现析氢现象,并且 pH 越大反应越剧烈。在 $\text{pH}=2.8$ 时,稀土元素回收率为 80.64%。

电流密度对废弃 FCC 催化剂中稀土元素的回收率的影响如图 2 所示。

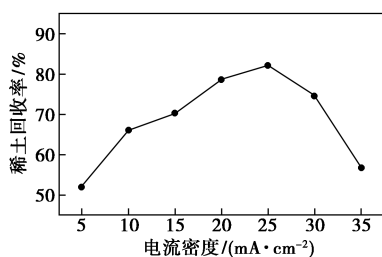


图 2 电流密度对稀土回收率的影响

由图 2 中可以看出,在电流密度小于 $25 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时,在稀土浸出液的电沉积过程中,随着电流密度变大,电极间产生的电场力就会增大,带正电荷的稀土金属离子受电场力的作用就会加大,移动速度就会随之加快,电沉积还原反应的速度也就变快;但电流密度超过 $25 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时,析氢反应加剧,稀土离子无法沉积在阴极表面。因而,最佳沉积电流密度为 $25 \text{ mA}/\text{cm}^2$,此条件下的稀土回收率为 82.26%。

络合剂质量浓度对电沉积过程中稀土回收率的影响如图 3 所示。

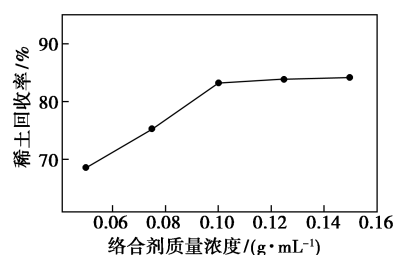


图 3 络合剂质量浓度对稀土回收率的影响

由图 3 中可以看出,在络合剂质量浓度低于 $0.1 \text{ g}/\text{mL}$ 时,络合剂质量浓度的增加对稀土回收率的影响呈正线性增长关系;但在络合剂质量浓度超过 $0.1 \text{ g}/\text{mL}$ 之后,络合剂质量浓度的增加对稀土回收率的提高作用不明显。因此确定最佳的络合剂质量浓度为 $0.1 \text{ g}/\text{mL}$,在此条件下的稀土回收率为 83.25%。

电沉积时间对稀土回收率的影响如图 4 所示。

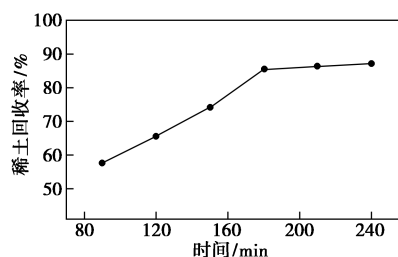


图 4 电沉积时间对稀土回收率的影响

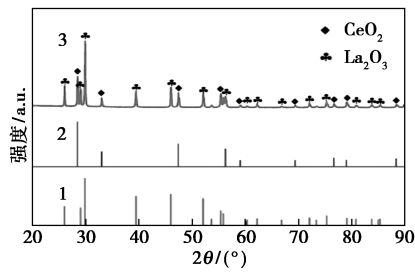
由图 4 中可以看出,整体上,电沉积时间的延长会带来稀土回收率的增加,这是由于随着电沉积时间的延长,电解槽中的浸出液离子扩散对流更加充分,稀土在阴极的沉积反应更加充分。在 180 min 之前增加电沉积时间对稀土元素回收率的正向提高较为明显;在 180 min 以后则出现了增长乏力的现象。所以,最佳电沉积时间确定为 180 min,在此条件下的稀土回收率为 85.39%。

综上所述,最佳的电沉积工艺条件为:室温 (25°C)、稀土浸出液分别添加 $0.05 \text{ g}/\text{mL}$ 的氯化铵、氨基乙酸质量浓度为 $0.1 \text{ g}/\text{mL}$ 、 $\text{pH}=2.8$ 、电流密度为 $25 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 、沉积时间为 180 min。

2.2 电沉积回收产物的分析

2.2.1 电沉积产物的物相分析

在最佳电沉积工艺下得到的产物在 60°C 下干燥 2 h 除去水分,再经过 800°C 灼烧晶化后,电沉积产物的 XRD 衍射图如图 5 所示。与物相标准卡片对比发现,回收产物中有稀土氧化物存在,所得产物物相分别是 La_2O_3 、 CeO_2 ,在衍射图中未发现其他的物相出现,表明回收产物中的其他杂质极少。



1—JCPDS #05-06#2;2—JCPDS #43-1002;3—电沉积产物

图 5 电沉积产物的 XRD 衍射图

2.2.2 电沉积产物的组分分析

最佳工艺条件下电沉积回收产物的 XRF 检测结果如表 3 所示。

表 3 电沉积回收产物的 XRF 检测结果

成分	存在形式	质量分数/%	成分	存在形式	质量分数/%
Ce	CeO ₂	28.92	Fe	Fe ₂ O ₃	0.71
La	La ₂ O ₃	67.65	Ca	CaO	0.31
Al	Al ₂ O ₃	2.26	K	K ₂ O	0.15

由表 3 中可以看出,回收产物的主要成分是稀土氧化物,混合稀土氧化物的质量分数达 96.57%,其中,La₂O₃ 为 67.65%,CeO₂ 为 28.92%,非稀土杂质元素占有比例不超过 4%,Al₂O₃ 为 2.26%,此外,还有微量的铁、钙和钾元素,总质量分数为 1.17%。表明借助络合剂采用电沉积的方法直接从硝酸浸出液中回收稀土元素是一种行之有效的回收方法。

2.2.3 电沉积产物形貌分析

最佳电沉积条件下产物的 SEM 图如图 6 所示。由图 6 中可以看出,沉积产物主要是由不规则的细小碎屑组成,碎屑表面又出现了极细的亚微米颗粒。这是由于在电沉积的过程中浸出液中稀土离子浓度降低导致,碎屑则为稀土离子浓度下降前溶液中的稀土离子浓度较高时沉积形成的。

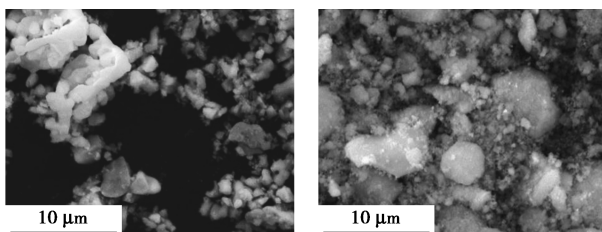
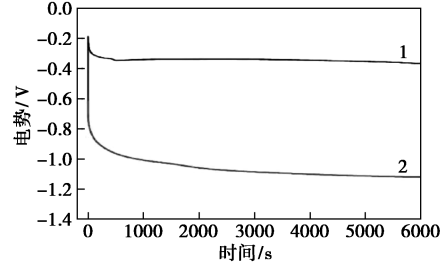
(a) 电沉积产物放大倍数
5 000 倍(b) 电沉积产物放大倍数
5 000 倍

图 6 电沉积产物的 SEM

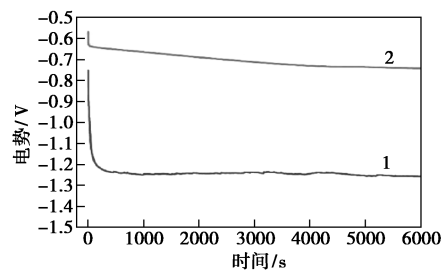
2.3 稀土元素的电沉积回收机理

络合剂对稀土元素和 Al 沉积电位的影响如

图 7 所示。



(a) 对稀土元素的影响



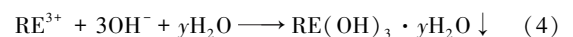
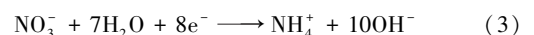
(b) 对 Al 的影响

1—有络合剂添加;2—无络合剂添加

图 7 络合剂对稀土元素和 Al 沉积电位的影响

由图 7(a)可知,未加络合剂之前,沉积电位在 -1.2 V 以下;在络合剂加入之后,沉积电位从 -1.2 V 正向移动至 -0.4 V 以上,证明络合剂为电沉积回收稀土元素创造了有利条件。由图 7(b)中可以看出,在络合剂加入之前,Al 的沉积电位在 -0.8 V 以上;加入络合剂后,Al 也发生了络合反应,电位发生负向移动,从 -0.8 V 以上移动到 -1.2 V 以下,意味着在稀土浸出液中 Al 在沉积过程中得到抑制,由于回收产物有较高纯度,推测 Fe 也发生了类似的络合反应。

稀土氢氧化物通过电化学和化学机理沉积在阴极表面上,稀土氢氧化物的沉积机理如下^[36]:



电极表面的 NO_3^- 在电极上发生还原反应生成 OH^- ,电极表面生成的 OH^- 使得电极溶液界面附近的液层 pH 升高, OH^- 浓度增大,达到并超过了稀土氢氧化物析出的溶度积,稀土以其氢氧化物形式析出沉积。反应过程中电极表面的 NO_3^- 被消耗,会与本体溶液产生浓度差,溶液中的 NO_3^- 借助扩散、对流、液相传质和电场中电子迁移的综合作用向阴极表面运动,完成 OH^- 的还原生成,进而补充了电极溶液界面附近 OH^- 的消耗,形成源源不断的反应供给链,直到溶液中的绝大多数稀土离子以氢氧化物的形式析出沉积为止。

在研究络合剂对稀土和铝沉积电位的影响基础上,为进一步了解稀土元素在水溶液中的电化行为,继续采用络合剂直接添加质量浓度为 0.1 g/mL,硝酸溶液中是纯的 La 和 Ce 稀土元素配置的对应稀土离子,利用循环伏安曲线研究其电化行为。在最佳电沉积工艺条件下添加络合剂后的 Ce^{3+} 和 La^{3+} 硝酸水溶液的循环伏安曲线如图 8 所示。

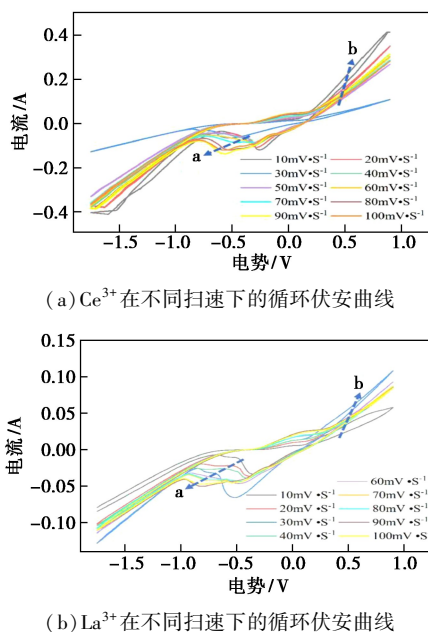


图 8 Ce^{3+} 和 La^{3+} 硝酸水溶液的循环伏安曲线

由图 8 中可以看出,氧化峰的峰值电位在 B 处附近,还原峰峰值电位在 -0.75~0.5 V 的范围内 A 处变化,判定 A 处为硝酸根的还原峰。分别观察峰值电流和峰值电位的测试结果可得以下两点: $|I_{p,b}| \neq |I_{p,a}|$ (氧化峰值电流 \neq 还原峰值电流);随着扫描速率的增大, E_{pa} 负移 (E_{pa} 为还原峰值电压), E_{pb} 正移 (E_{pb} : 氧化峰值电压), 电势差 ΔE_p 增大^[37-38]。综上可知,添加络合剂的 La^{3+} 和 Ce^{3+} 溶液中的 NO_3^- 还原过程是一步不可逆反应,也就是说在电沉积反应的过程中, NO_3^- 源源不断地还原出 OH^- , 为稀土氢氧化物的沉积提供反应物,直到浸出液中的稀土离子反应趋于完全。在电沉积中络合剂氨基乙酸的添加使得稀土沉积时的电位正向移动,从而沉积在阴极表面。铝离子发生了络合反应,沉积电位发生负向移动,与稀土沉积时的电位差增大,这就使得在电沉积回收稀土元素的整个过程中铝元素的阴极析出得到抑制。

3 结论

(1) 采用电沉积方法成功地从废弃的 FCC 催化

剂浸出液中回收出稀土元素,并得到了最佳的沉积工艺条件,回收产物的纯度可达 96.57%,总的稀土回收率为 85.39%。

(2) 络合剂氨基乙酸可以使稀土沉积时的电位发生正向移动,溶液中的主要杂质转化为相应的络合物沉积电位发生了一个负向的移动,在沉积时,稀土会优先在阴极沉积出,而铝和铁离子受到相应的抑制保留在浸出液中。

(3) NO_3^- 还原生成 OH^- 是一步不可逆的反应,沉积反应进行时 OH^- 源源不断还原出来,为稀土在阴极反应生成稀土氢氧化物提供充足的反应物,从而保证了稀土的回收率和纯度。

参考文献

- [1] He D, Hao H, Chen D, *et al.* Synthesis and application of rare-earth elements (Gd, Sm, and Nd) doped ceria-based solid solutions for methyl mercaptan catalytic decomposition [J]. *Catalysis Today*, 2017.
- [2] Zhao Jinbei, Fan Xinhui, Li Bing, *et al.* Application of rare earth elements Y, Gd and Sc in copper zirconium based amorphous alloys [J]. *Foundry Technology*, 2019, 40(2): 176-178.
- [3] Gao Z, Jiang X, Wang X, *et al.* Rare-earth element doping in glass frit for improved performance in silicon solar cells [J]. *Functional Materials Letters*, 2019, 12(6): 4-10.
- [4] 赖丹, 吴一丁. 稀土资源与环境税收政策研究 [M]. 北京: 中国财政经济出版社, 2016: 126-135.
- [5] 周寿增, 董清飞. 超强永磁体: 稀土铁系永磁材料 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010: 26-35.
- [6] 曹华苑, 侯仰龙. 稀土高新材料 [J]. *化学教育*, 2000, 2000(21): 1-4.
- [7] 洪广言. 稀土发光材料 [M]. 北京: 科学出版社, 2001: 357-364.
- [8] 李建宇. 稀土发光材料及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 145-162.
- [9] 苏文斌, 谷学新, 朱若华, 等. 稀土元素发光特性及其应用化工研究 [J]. 2001, 12(4): 55-60.
- [10] 耿谦, 张育兵. 稀土元素在玻璃陶瓷中的应用 [J]. *陶瓷*, 2004, (1): 40-43.
- [11] Gall M Le, Huntz A M, Lewsage B, *et al.* Self-diffusion in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and growth rate of alumina scales formed by oxidation: Effect of Y_2O_3 doping [J]. *Journal of Materials Science*, 1995, 30(1): 201-211.
- [12] 唐志阳. 稀土氧化物在陶瓷中的应用 [J]. *山东陶瓷*, 2005, 28(2): 16-19.
- [13] 陈健, 吴楠. 世界稀土资源现状分析与我国稀土资源可持续发展对策 [J]. *农业现代化研究*, 2012, 33(1): 74-77.
- [14] Christmann P A. Forward look into rare earth supply and demand: A role for sedimentary phosphate deposits [J]. *Procedia Engineering*, 2014, 83: 19-26.
- [15] 寇栓虎, 王继武, 田金光. 催化裂化装置催化剂废渣对炼厂及周

- 边环境的污染研究[J].延安大学学报,2009,28(4):65-68.
- [16] 郑淑琴,黄石,钱东,等.FCC 废催化剂的改性及其对重金属离子的吸附性[J].石油学报,2010,26(4):612-616.
- [17] 郭斌,任爱玲,董文庚,等.炼油厂废催化裂化催的再生技术[J].化工环保,1998,2:100-103.
- [18] 苑志伟,孟佳,赵世伟.从废 FCC 催化剂中回收稀土的研究[J].石油炼制与化工,2010,41(10):33-39.
- [19] 秦玉芳,许涛,马莹,等.废催化剂中稀土资源的回收与综合利用[J].稀土,2016,35(1):76-81.
- [20] Wang Jinyu, Huang Xiaowei, Wang Liangshi, *et al.* Kinetics study on the leaching of rare earth and aluminum from FCC catalyst waste slag using hydrochloric acid[J]. Hydrometallurgy, 2017, 171: 312-319.
- [21] Michele Maidela, Maria José Jerônimo, *et al.* Recycling lanthanum from effluents of elektrokinetic treatment of FCC spent catalyst, using a selective precipitation technique[J]. Separation and Purification Technology, 2018, 210: 251-257.
- [22] 郑文芳.FCC 催化剂中镧和铈的浸取与分离技术[D].兰州:西北师范大学,2014.
- [23] Ye Sishi, Jing Yu, Wang Yundong. Recovery of rare earths from spent FCC catalysts by solvent extraction using saponified 2-ethylhexyl phosphoric acid-2-ethylhexyl ester (EHEHPA) [J]. Journal of Rare Earths, 2017, 35(7): 716-723.
- [24] Zhao Zhexuan, Qiu Zhaofu, Yang Ji, *et al.* Recovery of rare earth elements from spent fluid catalytic cracking catalysts using leaching and solvent extraction techniques[J]. Hydrometallurgy, 2017, 167: 183-188.
- [25] Innocenzi, Francesco Ferella, Ida De Michelis, *et al.* Treatment of fluid catalytic cracking spent catalysts to recover lanthanum and cerium; Comparison between selective precipitation and solvent extraction[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 24: 92-97.
- [26] Felipe E C B, Batista K A, Ladeira A C Q. Recovery of rare earth elements from acid mine drainage by ion exchange [J]. Environmental Technology, 2020, 272: 1-32.
- [27] Barmi M A A, Aghazadeh M, Shiri H M, *et al.* Cathodic electrodeposition and characterization of nanostructured Y_2O_3 from nitrate solution. Part I: Effect of current density[J]. Russian Journal of Electrochemistry, 2013, 49(6): 583-593.
- [28] Aghazadeh M, Barmi M A A, Shiri H M, *et al.* Cathodic electrodeposition of $Y(OH)_3$ and Y_2O_3 nanostructures from chloride bath. Part II: Effect of the bath temperature on the crystal structure, composition and morphology[J]. Ceramics International, 2013, 39: 1045-1055.
- [29] Yang L, Pang X, Fox-Rabinovich G, *et al.* Electrodeposition of cerium oxide film and composites[J]. Surface & Coatings Technology, 2011, 206: 1-7.
- [30] 王玲玲,唐黎明,彭军,等.水溶液中电沉积稀土合金的研究现状[J].材料保护,2004,37(6):30-33.
- [31] Igor Zhitomirsky, Anthony Petric. Electrochemical deposition of yttrium oxide [J]. Journal of Materials Chemistry, 2000, 10: 1215-1218.
- [32] Fu Jie, Zhao Jijun. Gupta potential for rare earth elements of the fcc phase: lanthanum and cerium[J]. Modelling and Simulation in Materials Science, 2013, (21): 1-12.
- [33] Zhitomirsky I, Petric A. Electrochemical deposition of yttrium oxide [J]. Chemistry of Materials, 2000, 10: 1215-1218.
- [34] Gaikwad N S, Bhosale C H. Electrodeposition of europium and its oxide formation [J]. Materials Chemistry and Physics, 2001, 71(3): 242-247.
- [35] Izaki M, Chigane M, Ishikawa M. Preparation of terbium oxide films through electrochemical reaction [J]. Journal of Surface Finishing Society of Japan, 2001, 52(1): 153-154.
- [36] Wang X F, You Z, Ruan D B. A hybrid metal oxide supercapacitor in aqueous KOH electrolyte [J]. Chinese Journal of Chem, 2010, 24: 1126-1132.
- [37] 藤嶋昭,相泽益男,井上彻澈.电化学测试方法[M].陈震,姚建年译.北京大学出版社,1995:156-159.
- [38] 胡会利,李宁.电化学测量[M].北京:国防工业出版社,2007:124-205. ■

(上接第 107 页)

- [16] Hu Z, Niu T, Guo R, *et al.* Two-dimensional black phosphorus: Its fabrication, functionalization and applications [J]. Nanoscale, 2018, 10(46): 21575-21603.
- [17] Jiang Q Q, Li J, Yuan N N, *et al.* Black phosphorus with superior lithium-ion batteries performance directly synthesized by the efficient thermal-vaporization method [J]. Electrochimica Acta, 2018, 263: 272-276.
- [18] Sun J, Zheng G, Lee H W, *et al.* Formation of stable phosphorus-carbon bond for enhanced performance in black phosphorus nanoparticle-graphite composite battery anodes [J]. Nano Letters, 2014, 14(8): 4573-4580.
- [19] Hariharan D, Thangamuniyandi P, Christy A J, *et al.* Enhanced photocatalysis and anticancer activity of green hydrothermal synthesized $Ag@TiO_2$ nanoparticles [J]. Photochemistry and Photobiology. B, Biology, 2019, 202: 111636.
- [20] Wang D Y, Yi P, Wang L, *et al.* Revisiting the growth of black phosphorus in Sn-I assisted reactions [J]. Frontiers in Chemistry, 2019, 7: 21.
- [21] Luxa J, Boua D, Zoller F, *et al.* Black phosphorus-arsenicalloys for lithium ion batteries [J]. Flat Chem, 2020, 19: 100143.
- [22] Jensen H, Soloviev A, Li Z, *et al.* XPS and FT-IR investigation of the surface properties of different prepared titania nano-powders [J]. Applied Surface Science, 2005, 246(1-3): 239-249.
- [23] Jansson I, Suárez S, García-García F J, *et al.* Zeolite- TiO_2 hybrid composites for pollutant degradation in gas phase [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 178: 100-107.
- [24] Xia Y, Xiao Z, Dou X, *et al.* Green and facile fabrication of hollow porous MnO/C microspheres from microalgae for lithium-ion batteries [J]. ACS Nano, 2013, 7(8): 7083-7092. ■