

# 基于低共熔溶剂稀土金属钇、钆、铽的电沉积研究

姜欣, 陈成, 黄单妮, 赵新生, 韦露

(江苏师范大学 物理与电子工程学院, 江苏 徐州 221116)

**摘要:** 低共熔溶剂是一种新型离子液体类似物, 具有宽的电化学窗口和独特的物理化学性质, 在电沉积领域有着潜在的应用前景。本研究提出以氯化胆碱-尿素基低共熔溶剂为介质, 系统研究3种稀土金属(钇、钆、铽)在该介质中的电沉积行为, 并采用循环伏安法和恒电位法成功实现了稀土金属(钇、钆、铽)的电沉积。研究表明, 60 °C时, 在该低共熔溶剂中钇、钆、铽的电沉积过程为扩散控制过程, 扩散系数分别为  $7.3744 \times 10^{-13}$ 、 $1.1032 \times 10^{-12}$  和  $9.2936 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , 沉积获得的稀土金属钇、钆、铽具有二维纳米网络结构。本研究为稀土金属的电沉积及提炼提供新的策略。

**关键词:** 稀土金属; 电沉积; 低共熔溶剂; 循环伏安曲线

**中图分类号:** TF845

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2023)07-2478-07

稀土元素因其独特的外层电子和空轨道结构而具有优异的电、磁、光和催化等特性, 使稀土金属及其合金纳米材料在能源存储与转换、医疗诊断、电子通信、环境工程、国防军工等领域备受青睐, 已成为一种不可或缺的战略材料<sup>[1-4]</sup>。然而, 稀土金属的性质非常活泼, 具有非常负的标准电极电势 ( $E^\ominus$ , 详见表1)<sup>[5]</sup>, 如 Y(III)/Y(0)、Sm(III)/Sm(0)、Tb(III)/Tb(0)的标准电极电势 (vs. SHE) 分别为 -2.372、-2.304、-2.28 V, 导致稀土金属及其合金在水溶液中电沉积受到极大的限制<sup>[6]</sup>。目前, 稀土金属及其合金的纳米材料通常在较苛刻的条件下制备, 如采用超高真空相沉积技术或者高温熔盐电解法等<sup>[7-9]</sup>。

探索一种条件温和的稀土金属及合金纳米材料的制备方法是当今科学研究的热点之一。自离子液体问世以来, 因其良好的导电性和宽的电化学窗口等特性, 在电沉积领域备受关注<sup>[10-11]</sup>。近年来, 基于离子液体的稀土电沉积取得了长足的发展<sup>[12]</sup>。最近, Bagri 等人<sup>[13]</sup>合成了一种由双三氟甲烷磺酰亚胺稀土盐 ( $\text{Ln}(\text{NTf}_2)_3$ , Ln 为镧系元素) 和磷酸三甲酯组成的功能化离子液体。在室温条件下, 他们在该离子液体中成功电沉积了 Nd、Dy、Gd 和 Pr 4 种稀土金属, 为稀土金属在离子液体中的电沉积提供了新的思路。Xu 等人<sup>[14]</sup>利用 1-乙基-3-甲基咪唑二氰胺 ([EMIM][DCA])

离子液体为介质成功制备出 NdFe 合金。然而, 离子液体存在合成过程复杂、提纯困难和成本昂贵等缺点, 在一定程度上限制了它们大规模工业化应用及发展。此外, 相关研究表明大部分离子液体具有较大的毒性和较差的可生物降解性<sup>[15-16]</sup>。为了克服离子液体高昂的成本以及潜在的毒性等缺点, Abbott 等人<sup>[17]</sup>合成了一种更为绿色的新型离子液体类似物—低共熔溶剂 (deep eutectic solvents, DESs)。低共熔溶剂是由一种廉价、可生物降解和非毒性的季铵盐或季磷盐与另一组分氢键给体 (如尿素、羧酸、多元醇) 按一定摩尔比混合形成的一种低共熔混合物。因其物理化学性质, 如密度、粘度、折射率、电导率、表面张力和化学惰性等性质, 与传统离子液体非常相似, 故在一些研究领域低共熔溶剂被称为“生物相容性”或“生物可再生”离子液体<sup>[18-19]</sup>。本研究以氯化胆碱-尿素基低共熔溶剂为介质, 研究稀土金属钇、钆、铽在该介质中的电沉积行为, 在室温条件下沉积出具有网络结构的钇、钆、铽金属纳米材料, 为稀土金属的电沉积及提炼提供新的策略。

## 1 实验

本研究所使用的六水合硝酸钇、六水合硝酸钆、六水合硝酸铽、氯化胆碱和尿素均为分析纯, 购买于

收稿日期: 2022-06-14

基金项目: 国家自然科学基金 (2170308); 江苏省科技计划 (BE2020759); 徐州市科技计划 (KC21013, KC19071); 江苏省研究生科研与实践创新计划 (KYCX21\_2615)

作者简介: 姜欣, 女, 1997年生, 硕士生, 江苏师范大学物理与电子工程学院, 江苏 徐州 221116, E-mail: 1299947002@qq.com

表 1 稀土金属标准电极电势

Table 1 Standard electrode potential ( $E^\ominus$ ) of rare earth metals

Electrode reaction	$E^\ominus/V$ vs. SHE
$\text{Sc}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Sc}$	-2.077
$\text{Y}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Y}$	-2.372
$\text{La}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{La}$	-2.379
$\text{Ce}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Ce}$	-2.336
$\text{Pr}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Pr}$	-2.353
$\text{Nd}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Nd}$	-2.323
$\text{Pm}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Pm}$	-2.30
$\text{Sm}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Sm}$	-2.304
$\text{Eu}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Eu}$	-1.991
$\text{Gd}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Gd}$	-2.279
$\text{Tb}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Tb}$	-2.28
$\text{Dy}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Dy}$	-2.295
$\text{Ho}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Ho}$	-2.33
$\text{Er}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Er}$	-2.331
$\text{Tm}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Tm}$	-2.319
$\text{Yb}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Yb}$	-2.19
$\text{Lu}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Lu}$	-2.28

国药集团化学试剂有限公司；使用的玻碳电极（GC， $\Phi=6$  mm）和氧化铝研磨粉（粒径为 1 和 0.3  $\mu\text{m}$ ）购买于天津艾达恒晟科技发展有限公司。

氯化胆碱-尿素基低共熔溶剂制备简述如下<sup>[20-21]</sup>：氯化胆碱和尿素按摩尔比为 1:2 添加到圆底烧瓶中，密封，置于 80  $^\circ\text{C}$  甘油浴中并磁力搅拌至呈无色液体，

即制得目标产物氯化胆碱-尿素基低共熔溶剂，记为 DES。

镀液配制：称量一定量的稀土硝酸盐溶于盛有一定量 DES 的烧杯中，密封，置于 60  $^\circ\text{C}$  甘油浴中并磁力搅拌至稀土硝酸盐完全溶解，转移至 100 mL 的容量瓶定容，配制成含有 10 mmol/L 稀土硝酸盐的 DES 溶液。

电化学实验：将适量新配制的含 10 mmol/L 稀土硝酸盐的 DES 溶液加入自制的三电极电解池中，通过上海辰华仪器有限公司生产的 CHI 660D 电化学工作站进行电化学循环伏安和恒电位实验。参比电极和对电极分别为铂丝电极和铂片电极。电化学实验均在 60  $^\circ\text{C}$  下进行，且每次实验前，对玻碳工作电极先后使用 1 和 0.3  $\mu\text{m}$  粒径的氧化铝研磨粉进行机械抛光，超声清洗，然后置于红外灯下晾干备用。

对沉积得到的稀土金属的形貌及微观结构使用日本日立公司生产的 SU8010 场发射扫描电子显微镜表征。

## 2 结果与讨论

### 2.1 低共熔溶剂中钇的电沉积

图 1a 给出了在 60  $^\circ\text{C}$  下玻碳电极在纯的 DES 和含有 10 mmol/L 硝酸钇的 DES 溶液中的循环伏安曲线。从图 1a 中可以清晰地看出，在纯 DES 中的循环伏安曲线中，位于 -1.19~-2.30 V 电势区间内没有明显的阴

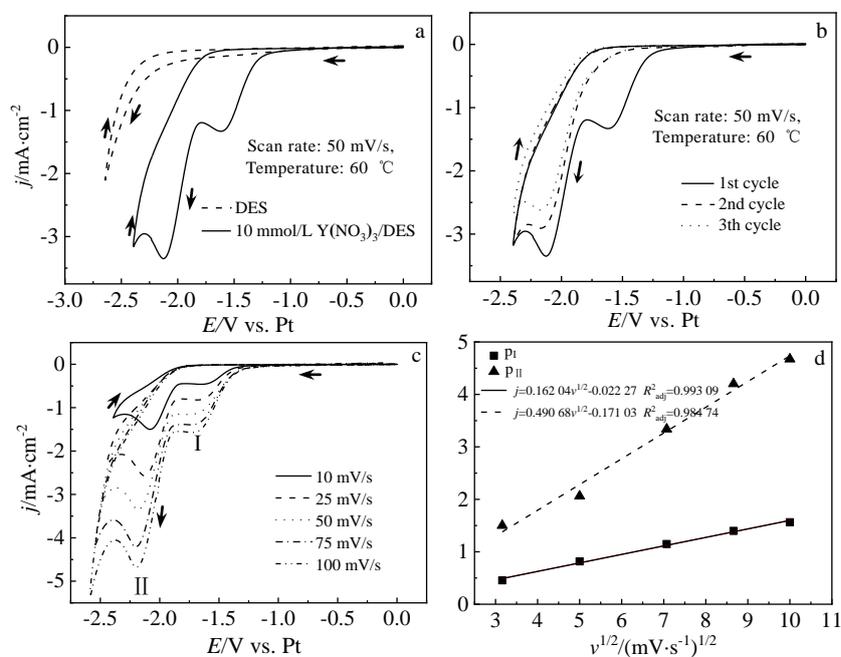


图 1 玻碳电极在含有 10 mmol/L  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$  的 DES 溶液中的循环伏安行为

Fig.1 Cathodic cyclic voltammetry (CV) curves of GC electrode in DES and 10 mmol/L  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3/\text{DES}$  (a), CV curves of different cycles in 10 mmol/L  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3/\text{DES}$  (b); CV curves in 10 mmol/L  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3/\text{DES}$  under different scan rates at 60  $^\circ\text{C}$  (c), linear fitting curves for current density vs scan rate at peak I and II of CV curves in Fig.1c (d)

极还原电流。值得注意的是,在硝酸钇的 DES 溶液中,当负向扫描至该电势区间时出现了明显的阴极还原电流,并分别在-1.72 和-2.18 V 形成强的阴极还原峰。由此可知,这些阴极还原电流归属于钇阳离子还原反应至金属钇过程 ( $Y^{3+} + 3e \rightleftharpoons Y$ )。随后,从-2.40 V 正向扫描至 0 V 时,没有阳极氧化电流,这表明新还原的金属钇在该电势区间没有发生氧化。如图 1b 所示,当循环扫描周数增加时,如在随后的第 2 和第 3 周循环扫描过程中,位于-2.18 V 处的还原峰电流密度显著降低,这主要是由电极表面的电活性物质  $Y^{3+}$  的消耗引起。即在首周负向扫描过程中,因  $Y^{3+}$  在电极表面发生还原反应,导致电极表面附近  $Y^{3+}$  浓度减少,从而在电极表面附近形成浓度梯度,使  $Y^{3+}$  从本体溶液中向电极表面附近扩散迁移。因  $Y^{3+}$  在电极表面的电极反应速率比  $Y^{3+}$  在溶液中物质传递过程的速率快,故在第 2 周负向扫描时,受扩散控制电极表面附近的  $Y^{3+}$  浓度低于首周负向扫描过程,导致第 2 周的还原峰电流密度显著下降。此外,研究还发现在第 2 和第 3 周的循环扫描过程中,位于-1.72 V 的还原峰消失了,表明在首周循环扫描过程中该还原电流峰归属于电活性物质  $Y^{3+}$  在玻碳电极表面的预活化过程。

为了确定电极反应过程中电活性物质  $Y^{3+}$  阳离子的扩散系数,进一步研究了不同扫描速率下  $Y^{3+}$  阳离子的循环伏安行为。如图 1c 所示,随着扫描速率的增加,阴极还原峰电流密度逐渐增大。如图 1d,位于-1.72 V (峰 I) 和-2.18 V (峰 II) 的阴极还原峰的电位 ( $j$ ) 与扫描速率平方根 ( $v^{1/2}$ ) 呈良好的线性关系,表明该过程为扩散控制过程。根据公式 (1) [22] 计算可知,在 60 °C 下电活性物质  $Y^{3+}$  阳离子在氯化胆碱-尿素基低共熔溶剂中的扩散系数 ( $D_0$ ) 为  $7.3744 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 。

$$I_p = 0.6105AC \left[ \frac{(nF)^3 D_0 v}{RT} \right]^{1/2} \quad (1)$$

其中,  $I_p$  为峰电流 (A);  $A$  为电极面积 ( $\text{cm}^2$ );  $n$  为电子数;  $F$  为法拉第常数 ( $96484.5 \text{ C mol}^{-1}$ );  $D_0$  为扩散系数 ( $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ );  $v$  为扫描速率 ( $\text{V s}^{-1}$ );  $C$  为浓度 ( $\text{mol cm}^{-3}$ );  $R$  为摩尔气体常数 ( $8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ );  $T$  为热力学温度 (K)。

图 2a 和 2b 为 60 °C 下,在含有 10 mmol/L 硝酸钇的 DES 溶液中,采用循环伏安法沉积得到的钇沉积物的 SEM 形貌。其中,扫描范围为 0~-2.40 V,扫描速率为 50 mV/s,扫描周数为 40 周。如图 2a 所示,在该条件下,沉积得到一种钇纳米薄膜。根据高倍

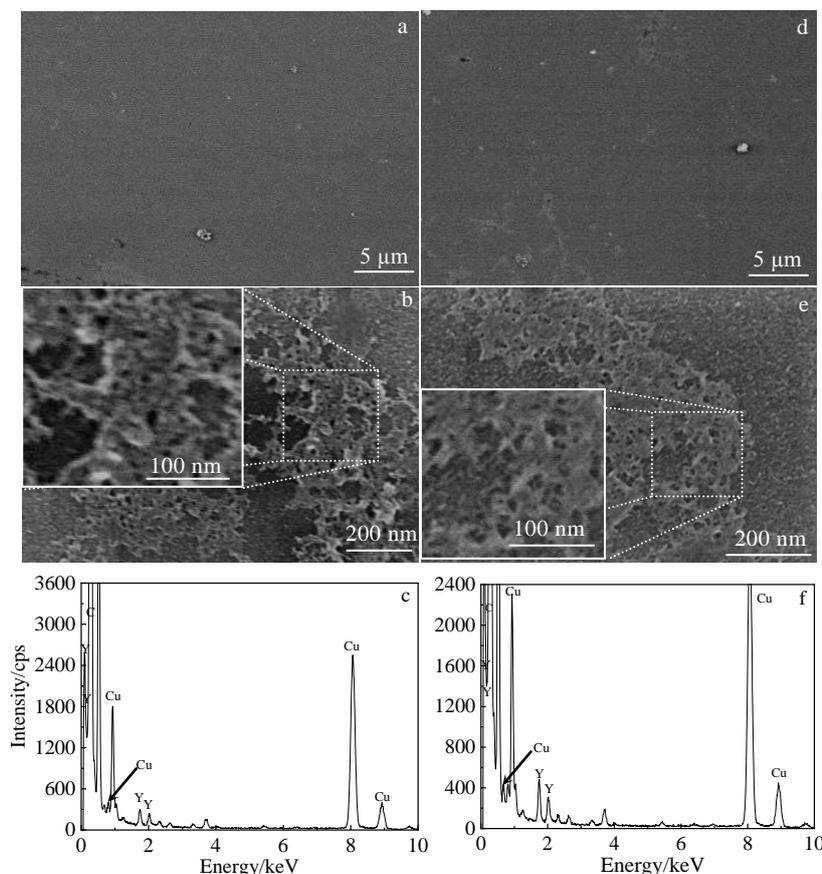


图 2 采用循环伏安和恒电位法沉积得到的钇沉积物 SEM 形貌和 EDS 能谱

Fig.2 SEM morphologies (a, b, d, e) and EDS spectra (c, f) of Y electrodeposited by cyclic voltammetry (a-c) and chronoamperometry (d-f)

SEM 观察结果(图 2b)可知, 所制备的钐纳米薄膜具有介孔的二维网络结构。此外, 在上述镀液中, 在-2.40 V 电位下, 采用恒电位法沉积 40 min 后获得的钐沉积物的 SEM 形貌如图 2d 和 2e 所示。从 SEM 表征结果可知, 采用恒电位法沉积得到的钐沉积物的微观结构与循环伏安法沉积得到的类似。图 2c 和图 2f 分别为循环伏安法和恒电位法沉积得到的钐沉积物的 EDS 能谱。从图中可看到, 除了碳和铜元素(碳和铜元素源于用于 EDS 测试时的铜网碳载膜)外只检测到钐元素, 指示电沉积得到的沉积物为金属钐。

## 2.2 低共熔溶剂中钐的电沉积

图 3 给出了钐在氯化胆碱-尿素基低共熔溶剂的电沉积行为。如图 3a 所示, 在含有 10 mmol/L 硝酸钐的 DES 溶液中, 当负向扫描至-1.10~-2.38 V 电势区间时出现了明显的阴极还原电流, 并分别在-1.70 和-2.20 V 形成强的阴极还原峰。该还原峰归属于  $\text{Sm}^{3+}$  阳离子还原反应至金属钐过程( $\text{Sm}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Sm}$ )。但当循环扫描周数增加时, 如在随后的第 2 和第 3 周循环扫描过程中, 位于-2.20 V 处的还原峰电流密度显著降低(图 3b), 这主要是由于电极表面的电活性物质  $\text{Sm}^{3+}$  的消耗引起。因  $\text{Sm}^{3+}$  在电极表面的电极反应速率比  $\text{Sm}^{3+}$  在溶液中物质传递速率快, 故在随后的沉积中电极表面的  $\text{Sm}^{3+}$  浓度总是低于上一周的浓度。值得一提的是, 在第 2 和第 3 周的循环扫描过程中, 位于-1.70 V 的还原峰消失了, 指示

在首周循环扫描过程中该还原电流峰归属于电活性物质  $\text{Sm}^{3+}$  在玻碳电极表面的预活化过程。此外, 在正向扫描过程中没有观察到阳极氧化电流, 这表明新沉积的金属钐在该扫描电势区间没有发生氧化。上述结果表明, 在 DES 中金属钐的电沉积行为与钐类似。

图 3c 为不同扫描速率下玻碳电极在含 10 mmol/L 硝酸钐的 DES 溶液中的循环伏安曲线。研究结果显示, 随着扫描速率的增加, 阴极还原峰电流密度逐渐增大。如图 3d 所示, 位于-1.70 V(峰 I)和-2.20 V(峰 II)的阴极还原峰的电流密度( $j$ )与扫描速率平方根( $v^{1/2}$ )呈良好的线性关系, 指示金属钐在 DES 中的电沉积过程为扩散控制过程。根据公式(1)计算可知, 在 60 °C 下  $\text{Sm}^{3+}$  阳离子在 DES 中的扩散系数( $D_0$ )为  $1.1032 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 。

图 4a 和 4b 为 60 °C 下, 在含有 10 mmol/L  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$  的 DES 溶液中, 采用循环伏安法沉积得到的钐沉积物的 SEM 形貌。其中, 扫描范围为 0~-2.50 V, 扫描速率为 50 mV/s, 扫描周数为 40 周。如图 4a 和 4b 所示, 在该条件下, 沉积得到的钐沉积物为二维纳米链状网络结构。此外, 在-2.40 V 电位下采用恒电位法沉积 40 min 后获得的钐沉积物的微观结构与循环伏安法沉积得到的类似(4d 和 4e)。图 4c 和图 4f 分别给出了循环伏安法和恒电位法沉积得到的钐沉积物的 EDS 能谱。由 EDS 能谱结果可知, 得到的沉积物为金属钐。

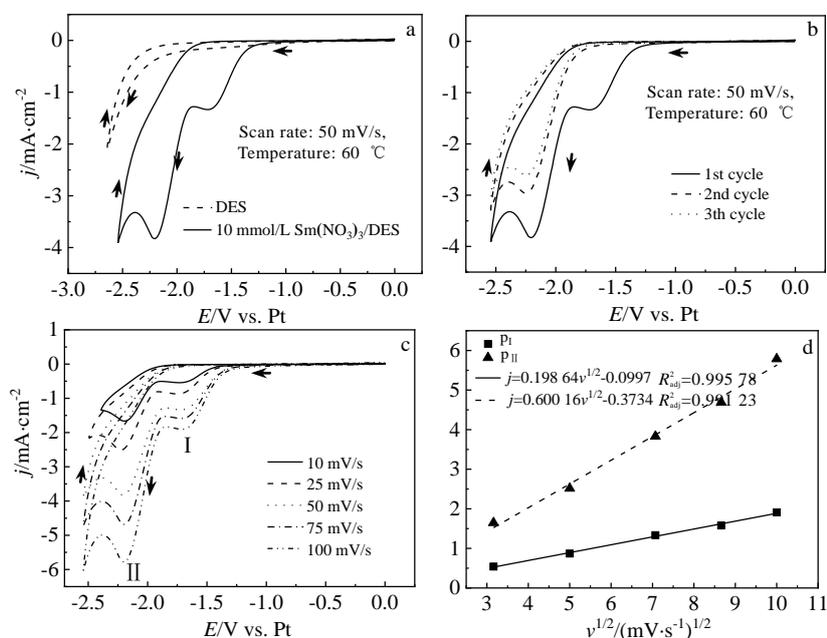


图 3 玻碳电极在含有 10 mmol/L  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$  的 DES 溶液中的循环伏安行为

Fig.3 Cathodic cyclic voltammetry (CV) curves of GC electrode in DES and 10 mmol/L  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3/\text{DES}$  (a), CV curves of different cycles in 10 mmol/L  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3/\text{DES}$  (b); CV curves in 10 mmol/L  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3/\text{DES}$  under different scan rates at 60 °C (c), linear fitting curves for current density vs scan rate at peak I and II of CV curves in Fig.3c (d)

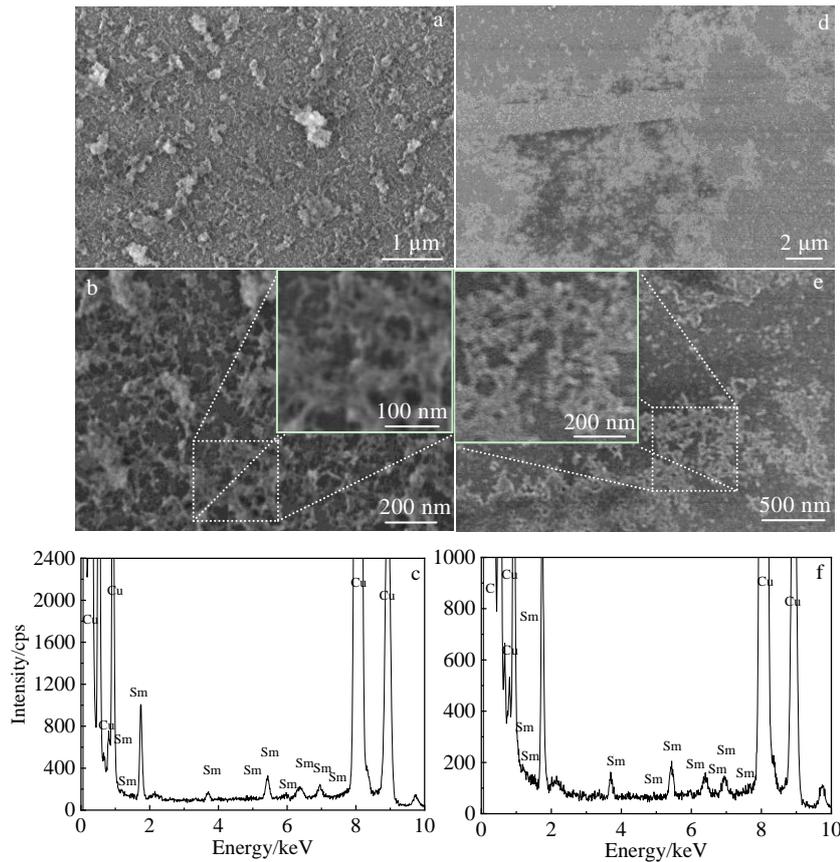


图 4 采用循环伏安法和恒电位法沉积得到的钐沉积物 SEM 形貌和 EDS 能谱

Fig.4 SEM morphologies (a, b, d, e) and EDS spectra (c, f) of Sm electrodeposited by cyclic voltammetry (a-c) and chronoamperometry (d-f)

### 2.3 低共熔溶剂中铽的电沉积

图 5 给出了铽在氯化胆碱-尿素基低共熔溶剂的电沉积行为。如图 5a 所示, 在含有 10 mmol/L 硝酸铽的 DES 溶液中, 当负向扫描至 -1.16~-2.44 V 电势区间时出现了明显的阴极还原电流, 并分别在 -1.73 和 -2.19 V 形成强的阴极还原峰, 其归属于  $Tb^{3+}$  阳离子还原反应至金属铽过程 ( $Tb^{3+} + 3e \rightleftharpoons Tb$ )。与钇和钐类似, 当循环扫描周数增加时, 如在随后的第 2 和第 3 周循环扫描过程中, 位于 -2.19 V 处的还原峰电流密度显著降低 (图 5b), 这主要是由于电极表面的电活性物质  $Tb^{3+}$  的消耗引起。因  $Tb^{3+}$  在电极表面的电极反应速率比  $Tb^{3+}$  在溶液中物质传递的速率快, 故在随后的沉积中电极表面的  $Tb^{3+}$  浓度总是低于上一周的浓度。同样地, 在第 2 和第 3 周的循环扫描过程中, 位于 -1.73 V 的还原峰消失了, 指示在首周循环扫描过程中该还原电流峰归属于电活性物质  $Tb^{3+}$  在玻碳电极表面的预活化过程。此外, 在正向扫描过程中没有观察到阳极氧化电流, 这表明新沉积的金属铽在该扫描电势区间没

有发生氧化。上述结果显示, 在 DES 中铽的电沉积行为与钇和钐类似。

图 5c 为不同扫描速率下玻碳电极在含 10 mmol/L 硝酸铽的 DES 溶液中的循环伏安曲线, 随着扫描速率的增加, 阴极还原峰电流密度逐渐增大。其中, 位于 -1.73 V (峰 I) 和 -2.19 V (峰 II) 的阴极还原峰的电流密度 ( $j$ ) 与扫描速率平方根 ( $v^{1/2}$ ) 呈良好的线性关系 (图 5d), 表明铽在 DES 中的电沉积为扩散控制过程。根据公式 (1) 计算可知, 在 60 °C 下  $Tb^{3+}$  阳离子在 DES 中的扩散系数 ( $D_0$ ) 为  $9.2936 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 。

图 6a 和 6b 为 60 °C 下, 在含有 10 mmol/L  $Tb(NO_3)_3$  的 DES 溶液中, 采用循环伏安法沉积得到的铽沉积物的 SEM 形貌。其中, 扫描范围为 0~-2.50 V, 扫描速率为 50 mV/s, 扫描周数为 40 周。在该条件下, 沉积得到的铽沉积物为二维纳米絮状结构 (图 6a 和 6b)。值得注意的是, 在 -2.40 V 电位下采用恒电位法沉积 40 min 后获得的铽沉积物, 其微观结构与循环伏安法沉积得到的具有显著差异, 后者呈二维纳米

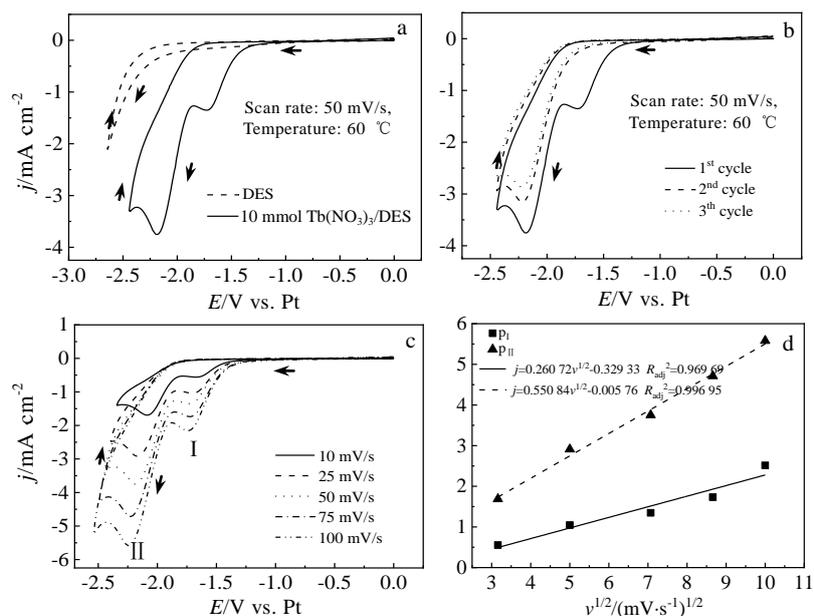


图 5 玻碳电极在含有 10 mmol/L Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 的 DES 溶液中的循环伏安行为

Fig.5 Cathodic cyclic voltammetry (CV) curves of GC electrode in DES and 10 mmol/L Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/DES (a), CV curves of different cycles in 10 mmol/L Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/DES (b); CV curves in 10 mmol/L Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/DES under different scan rates at 60 °C (c), linear fitting curves for current density vs scan rate at peak I and II of CV curves in Fig.5c (d)

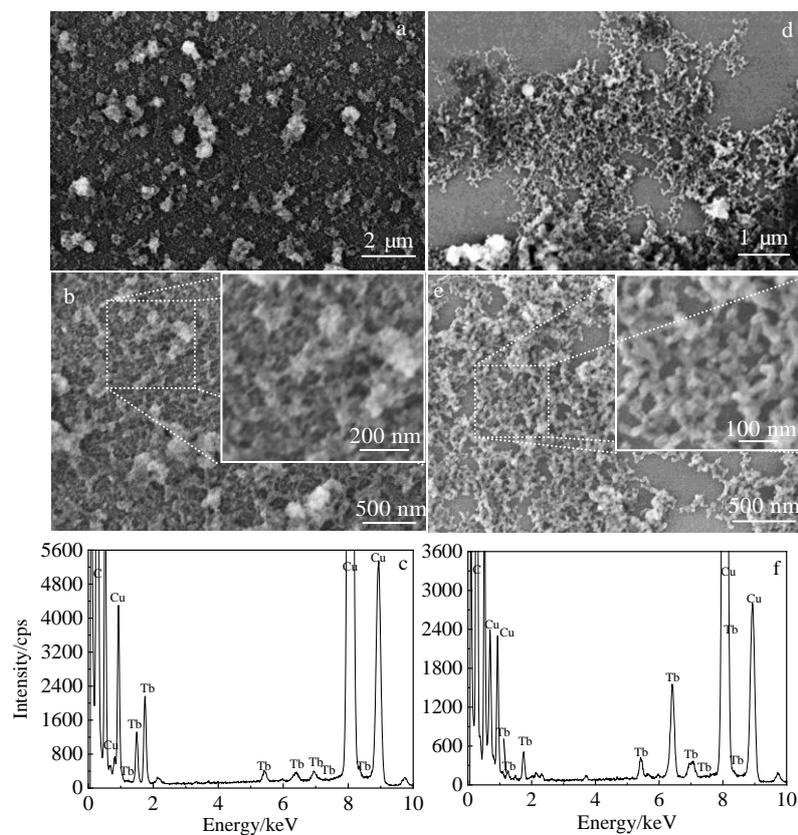


图 6 采用循环伏安法和恒电位法沉积得到的铽沉积物 SEM 形貌和 EDS 能谱

Fig.6 SEM morphologies (a, b, d, e) and EDS spectra (c, f) of Tb electrodeposited by cyclic voltammetry (a-c) and chronoamperometry (d-f)

链状网络结构 (6d 和 6e)。图 6c 和图 6f 分别为循环伏安法和恒电位法沉积得到的铽沉积物的 EDS 能谱。从图谱中可以看出,除了碳和铜元素外只检测到铽元素,指示得到的沉积物为金属铽。

### 3 结 论

1) 在 60 °C 下稀土钇、钐、铽在氯化胆碱-尿素基低共熔溶剂中的电沉积过程为扩散控制过程。

2) 60 °C 下,稀土阳离子  $Y^{3+}$ 、 $Sm^{3+}$ 、 $Tb^{3+}$  在氯化胆碱-尿素基低共熔溶剂中的扩散系数分别为  $7.3744 \times 10^{-13}$ 、 $1.1032 \times 10^{-12}$  和  $9.2936 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 。

3) 循环伏安法和恒电位法电沉积获得的稀土金属钇、钐、铽具有二维网络结构。

#### 参考文献 References

- [1] Xu J, Chen X Y, Xu Y S *et al.* *Advanced Materials*[J], 2020, 32(3): 1 806 461
- [2] Liang S F, Wang H Y, Li Y *et al.* *Sustainable Energy & Fuels*[J], 2020, 4(8): 3825
- [3] Zhao H Y, Xia J L, Yin D D *et al.* *Coordination Chemistry Reviews*[J], 2019, 390(1): 32
- [4] Kostelnik T I, Orvig C. *Chemical Reviews*[J], 2019, 119(2): 902
- [5] Vanýsek P. *Electro-chemical Series in CRC Handbook of Chemistry and Physics, 81st ed*[M]. Boca Raton, FL: CRC Press, 2000: 8
- [6] Huang Qing'an(黄清安), Wang Yinping(王银平), Wu Jun(吴俊). *Materials Protection(材料保护)*[J], 2000, 33(1): 51
- [7] Zhang X W, Wang Z Q, Chen D H *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2016, 45(11): 2793
- [8] Han W, Li M, Zhang M L *et al.* *Rare Metals*[J], 2016, 35: 811
- [9] Escudero-Escribano M, Malacrida P, Hansen M H *et al.* *Science*[J], 2016, 352(6281): 73
- [10] Hapiot P, Lagrost C. *Chemical Reviews*[J], 2008, 108(7): 2238
- [11] Abbott A P, McKenzie K J. *Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2006, 8(37): 4265
- [12] Zhang Q B, Hua Y X, Xu C Y *et al.* *Journal of Rare Earths*[J], 2015, 33(10): 1017
- [13] Bagri P, Luo H M, Popovs I *et al.* *Electrochemistry Communications*[J], 2018, 96: 88
- [14] Xu X, Sturm S, Zavasnik J *et al.* *Chem Electro Chem*[J], 2019, 6(11): 2860
- [15] Romero A, Santos A, Tojo J *et al.* *Journal of Hazardous Materials*[J], 2008, 151: 268
- [16] Plechkova N V, Seddon K R. *Chemical Society Reviews*[J], 2008, 37: 123
- [17] Abbott A P, Capper G, Davies D L *et al.* *Chemical Communications*[J], 2003(1): 70
- [18] Yu Y H, Lu X M, Zhou Q *et al.* *Chemistry-A European Journal*[J], 2008, 14(35): 11 174
- [19] Weaver K D, Kim H J, Sun J Z *et al.* *Green Chemistry*[J], 2010, 12(3): 507
- [20] Liu F, Jiang X, Wang H H *et al.* *ACS Sustainable Chemistry Engineering*[J], 2022, 10: 696
- [21] Mao Y J, Liu F, Chen Y H *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2021, 9: 26 277
- [22] Berzins T, DeLahay P. *Journal of the American Chemical Society*[J], 1953, 75(22): 555

## Electrodeposition of Rare-Earth Metals (Yttrium, Samarium and Terbium) from a Deep Eutectic Solvent

Jiang Xin, Chen Cheng, Huang Danni, Zhao Xinsheng, Wei Lu

(School of Physics and Electronic Engineering, Jiangsu Normal University, Xuzhou 221116, China)

**Abstract:** Deep eutectic solvents (DESs) are a new class of ionic liquid (IL) analogues, which show a wide electrochemical window and the unique physicochemical properties, and have promising applications in electrodeposition. Herein, a choline chloride-urea based DES was proposed as a medium for electrodeposition of three rare-earth metals (yttrium, samarium and terbium). All three metals were successfully deposited in the DES by cyclic voltammetry and potentiostatic methods. The results indicate that the electrodepositions of yttrium, samarium and terbium in the DES are diffusion controlled processes, and the diffusion coefficients of yttrium, samarium and terbium in DES at 60 °C are  $7.3744 \times 10^{-13}$ ,  $1.1032 \times 10^{-12}$ , and  $9.2936 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ , respectively. The deposits of three rare-earth metals with two-dimensional nanonetwork structure are obtained by cyclic voltammetry and potentiostatic methods.

**Key words:** rare-earth metals; electrodeposition; deep eutectic solvents; cyclic voltammetry curves

Corresponding author: Wei Lu, Ph. D., Associate Professor, School of Physics and Electronic Engineering, Jiangsu Normal University, Xuzhou 221116, P. R. China, Tel: 0086-516-83500482, E-mail: lwei057@jsnu.edu.cn