doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2022.12.005

1-丁基-3-甲基咪唑对电沉积锰的影响

叶昌美,李武斌,黄健,张谊,胡志同,吴占新

(贵州省新材料研究开发基地,贵阳 550014)

摘要:以 1-丁基-3-甲基咪唑为添加剂,在 $MnSO_4$-$(NH_4)_2SO_4$-H_2O 体系中电沉积金属锰,考察了电流密度、1-丁基-3-甲基咪唑浓度、硫酸铵用量、Mn^{2+} 浓度及槽电压对阴极锰沉积量和电流效率的影响,并采用 XRD、SEM 对沉积锰进行表征。结果表明,$MnSO_4$-$(NH_4)_2SO_4$-H_2O 体系电解锰,在温度 40 ℃、Mn^{2+} 浓度 35 g/L、硫酸铵浓度 90 g/L、pH=7.5、电流密度 364.58 A/m²、1-丁基-3-甲基咪唑用量 0.12 g/L条件下,电流效率为 79.60%,电流效率比 SO_2 和 SeO_2 的高,电沉积的锰为 α-Mn。

关键词:1-丁基-3-甲基咪唑;电沉积;锰;电流效率

中图分类号:TF792 **文献标志码**:A **文章编号**:1007-7545(2022)12-0029-05

Effects of 1-butyl-3-methylimidazole on Electrodeposition of Manganese

YE Chang-mei, LI Wu-bin, HUANG Jian, ZHANG Yi, HU Zhi-tong, WU Zhan-xin

(Guizhou New Materials Research and Development Institute, Guiyang 550014, China)

Abstract: Manganese was electrodeposited in $MnSO_4$-$(NH_4)_2SO_4$-H_2O system applying 1-butyl-3-methylimidazole as additive. Effects of current density, 1-butyl-3-methylimidazole concentration, ammonium sulfate dosage, Mn^{2+} mass concentration and cell voltage on cathode manganese deposition and current efficiency were investigated. The morphology of deposited manganese was characterized by XRD and SEM. The results show that in $MnSO_4$-$(NH_4)_2SO_4$-H_2O system, the current efficiency is 79.60%, which is higher than that of SO_2 and SeO_2, under the optimum conditions including temperature of 40 ℃, Mn^{2+} mass concentration of 35 g/L, ammonium sulfate mass concentration 90 g/L, pH value of 7.5, current density of 364.58 A/m², and 1-butyl-3-methylimidazole dosage of 0.12 g/L. The electrodeposited manganese is α-Mn.

Key words: 1-butyl-3-methylimidazole; electrodeposition; manganese; current efficiency

早在 20 世纪的 20 至 60 年代,SO_2 与 SeO_2 先后作为添加剂成功应用于电解金属锰工艺中[1-3]。随着锰行业的迅速发展,人们发现二氧化硫作为添加剂存在各种问题[4],如容易引起析氢反应、生产成本较高、电流效率较低、生产管理水平要求较高等[5]。SeO_2 与 SO_2 相比,其电流效率提高 15 个百分点,可以达到 75%,但是产品中含硒量高,导致得不到纯度高的锰,并且也存在其他问题[6-11]。

因此,近年来寻找新型添加剂替代 SO_2 与 SeO_2 在电解锰工业中受到广泛关注。邹婷等[12]采用含硫杂原子的噻吩类有机物作为添加剂进行电解试验,在电流密度 430 A/m²、添加剂用量 0.01 g/L 时,电流效率在 68%。阳卫军采用 50 g/L 柠檬酸钠与 40 mg/L 硫代硫酸钠组成的复合添加剂电解

收稿日期:2022-08-03

基金项目:贵州科学院省级科研专项资金资助项目(黔科院科专合字[2020]05 号)

作者简介:叶昌美(1993-),女,硕士,助理工程师;**通信作者**:李武斌(1984-),男,硕士,正高级工程师

金属锰,电流效率可达70%[13]。杨萍[14]筛选出硫脲+有机物Y复合添加剂,在硫酸铵浓度130 g/L、电流密度400 A/m²、温度35 ℃、pH=8的条件下,锰电流效率在65%~70%。可见,合适的添加剂可以抑制析氢反应、促进锰的电沉积,但由于新型添加剂可操作性不详,缺少工业化试验,至今未在工业生产中规模化应用。

目前,国内外对于离子液体1-丁基-3-甲基咪唑作为添加剂对电解锰未见相关报道,为有效针对性地设计新型无硒添加剂,解决电解锰行业的硒污染问题,本文研究1-丁基-3-甲基咪唑作为添加剂对电解锰反应的影响。

1 试验部分

1.1 试剂与仪器

试验采用的1-丁基-3-甲基咪唑、硫酸锰等均为分析纯试剂;电解液:硫酸锰、硫酸铵的混合水溶液加入1-丁基-3-甲基咪唑后用氨水调pH=7.5。水为去离子水[5]。

仪器设备:恒温水浴锅(HH-W420/W600);电子天平(P6107-C);酸度计(B6275-01);恒温鼓风干燥箱(101-1BS);智能直流稳压电源(WYJ-15V10A);自制电解槽(0.616 L)。

1.2 电解试验

以Pb-Sb-Sn-Ag四元合金为阳极、不锈钢板(有效面积0.005 2 m²)为阴极[15-17],在自制的工业隔膜电解槽中按照文献[5]的方法进行电沉积锰试验,并计算电流效率[3]。

1.3 沉积锰产品表征

沉积锰样品的形貌表征采用Quanta200型扫描电子显微镜;结构测试采用XRD-600型X射线衍射仪。

2 试验结果与讨论

2.1 电流密度对电流效率的影响

在温度40 ℃、Mn^{2+}质量浓度35 g/L、硫酸铵质量浓度110 g/L、1-丁基-3-甲基咪唑质量浓度0.09 g/L、pH=7.5条件下,电流密度对电流效率的影响如图1所示。由图1可知,在$MnSO_4$-$(NH_4)_2SO_4$中加入0.09 g/L的1-丁基-3-甲基咪唑离子,随着电流密度增大,电流效率也随着增大。电流密度为364.58 A/m²时,电流效率达到了最大值。当电流密度高于364.58 A/m²后,电流效率随着电流密度的增大而减小。根据Tafel公式[17]可知,提高电流密度,析氢过电位随之增大,有利于抑制氢气的析出,并在阴极上沉积更多的锰,从而电流效率也随之增大。但过高的电流效率会导致锰沉积速度过快、阴极板表面不平整、阴极板边缘产生枝晶,从而降低电流密度[5],促进析氢反应,电流效率反而减小。由此可知,电流密度适宜值为364.58 A/m²。

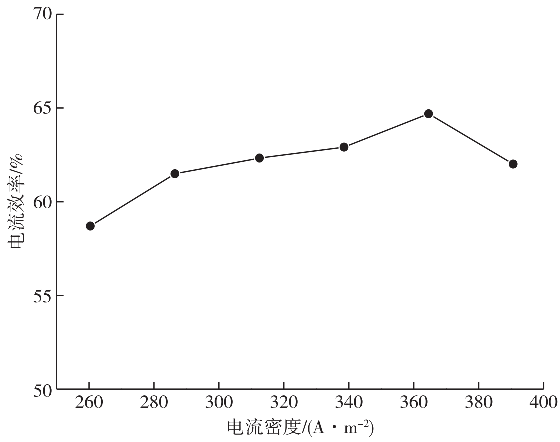

图1 电流密度对电流效率的影响

Fig. 1 Effects of current density on current efficiency

2.2 1-丁基-3-甲基咪唑用量对电流效率的影响

在Mn^{2+}质量浓度35 g/L、温度40 ℃、电流密度364.58 A/m²、硫酸铵质量浓度110 g/L的条件下,1-丁基-3-甲基咪唑用量对电流效率的影响如图2所示。由图2可知,1-丁基-3-甲基咪唑用量对电解锰的电流效率有明显的影响。当1-丁基-3-甲基咪唑低于0.12 g/L时,电流效率随着1-丁基-3-甲基咪唑用量的增加而逐渐增大;当1-丁基-3-甲基咪唑高于0.12 g/L时,电流效率有所减小,但幅度不大。因此,适宜的1-丁基-3-甲基咪唑浓度为0.12 g/L。

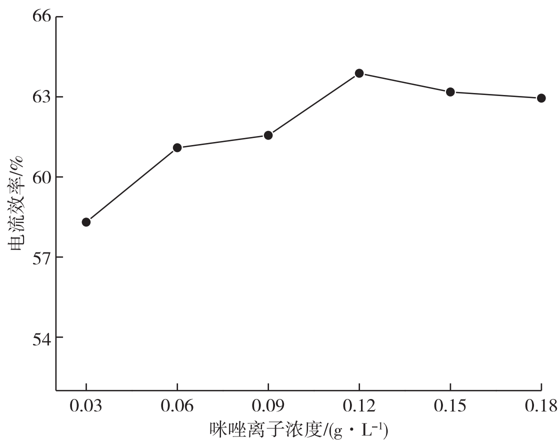

图2 1-丁基-3-甲基咪唑用量对电流效率的影响

Fig. 2 Effects of 1-butyl-3-methylimidazole dosage on current efficiency

2.3　硫酸铵浓度对锰沉积及槽电压的影响

在 1-丁基-3-甲基咪唑质量浓度 0.12 g/L、Mn^{2+} 质量浓度 35 g/L、温度 40 ℃、电流密度 364.58 A/m^2，硫酸铵浓度对锰沉积质量及槽电压的影响如图 3 所示。由图 3 可知，硫酸铵浓度对锰沉积质量和槽电压影响极大。锰沉积质量随着硫酸铵浓度的增大而迅速减小，槽电压随着硫酸铵浓度的增大而减小。结合硫酸铵浓度对锰沉积质量和槽电压的关系曲线，最后选出两种比较合适的硫酸铵浓度进行探索，分别为 90 和 110 g/L。

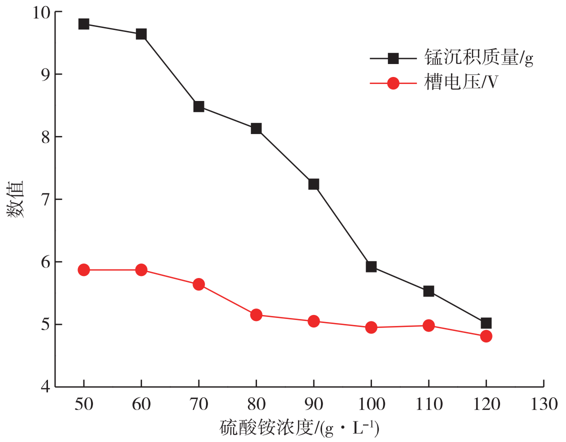

图 3　硫酸铵浓度对锰沉积和槽电压的影响

Fig. 3　Effects of ammonium sulfate concentration on manganese deposition and cell voltage

2.4　两种硫酸铵浓度对锰沉积的影响

条件 1：温度 40 ℃、硫酸铵质量浓度 90 g/L、1-丁基-3-甲基咪唑质量浓度 0.12 g/L、电流密度 364.58 A/m^2。

条件 2：温度 40 ℃、硫酸铵质量浓度 110 g/L、1-丁基-3-甲基咪唑质量浓度 0.12 g/L、电流密度 364.58 A/m^2。

两种硫酸铵浓度对锰沉积及槽电压的影响如图 4 所示。由图 4 可知，90 g/L 的硫酸铵电解情况均比 110 g/L 的硫酸铵要好。由此选择硫酸铵适宜浓度为 90 g/L。此外，Mn^{2+} 浓度对锰沉积质量的影响较大：随着 Mn^{2+} 浓度增大，锰沉积质量一直持续上升。在实际的电解工业中，电解液中 Mn^{2+} 浓度取 30～40 g/L 较为合适。若 Mn^{2+} 浓度过低，Mn^{2+} 在阴极沉积缓慢[5]，析氢反应严重，降低电流效率[19]；若 Mn^{2+} 浓度过高，为维持电解的正常进行，要求 Mn^{2+} 补加液的浓度更高。综合考虑，确定 Mn^{2+} 浓度适宜值为 35 g/L。

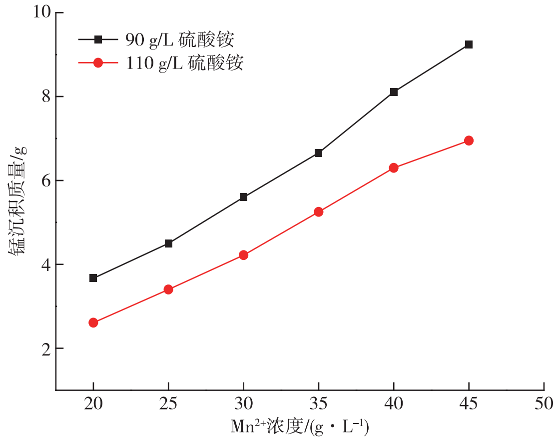

图 4　硫酸铵浓度对锰沉积的影响

Fig. 4　Effects of ammonium sulfate concentration on manganese deposition

3　综合试验

在单因素试验中确定的适宜条件下(硫酸铵质量浓度 90 g/L、Mn^{2+} 质量浓度 35 g/L、温度 40 ℃、1-丁基-3-甲基咪唑质量浓度 0.12 g/L、pH＝7.5、电流密度 364.58 A/m^2)，进行了 3 组平行试验，结果见表 1。在上述条件下，锰的阴极沉积质量达到 6.85 g，电流效率为 79.60%，效果较好。

表 1　综合试验结果

Table 1　Comprehensive experimental results

序号	阴极锰沉积量/g	电流效率/%
1	6.66	77.35
2	6.79	78.86
3	7.11	82.58
平均值	6.85	79.60

4　电沉积锰产品表征

在电流密度 364.58 A/m^2、Mn^{2+} 浓度 35 g/L、硫酸铵浓度 90 g/L，1-丁基-3-甲基咪唑用量 0.12 g/L时，电解 6 h 后所得电解产品的表面 SEM 形貌如图 5 所示。从图 5 可见，锰结晶形貌为由大小不一的小颗粒聚集形成的球状大颗粒[5]。另外，可以看出不同粒径的团簇交替堆积，表明沉积的锰结合较为紧密，此时的电流效率也稳定在 78.86% 左右，此时的电流效率较 SO_2 和 SeO_2 的高[4,6-11]。

金属锰有 α、β、γ 和 δ 四种同素异形体，以 α-Mn 最稳定(常温下)。DEAN[20] 认为，金属锰在阴极先以 γ-Mn 沉积，必须转化成 α-Mn 才能连续稳定地沉积。GONG 等[21] 研究室温下金属锰沉积过程，发现金属锰是由 γ-Mn 向 α-Mn 转化的相变过程。图 6

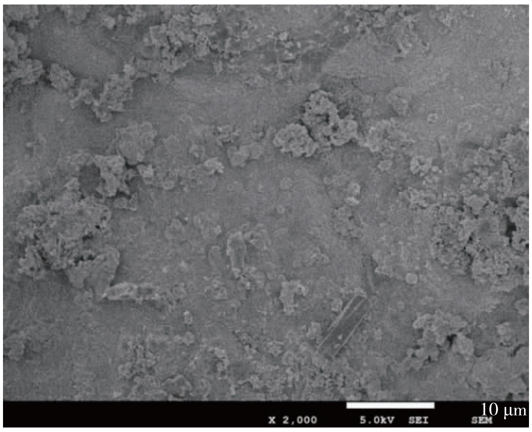

图 5　电沉积锰表面 SEM 形貌

Fig. 5　SEM morphology of electrodeposited manganese surface

是电沉积锰样品的 XRD 谱，该试验以 1-丁基-3-甲基咪唑为添加剂，可促进电沉积锰的晶型转化，电沉积 6 h 即可得到 α-Mn。

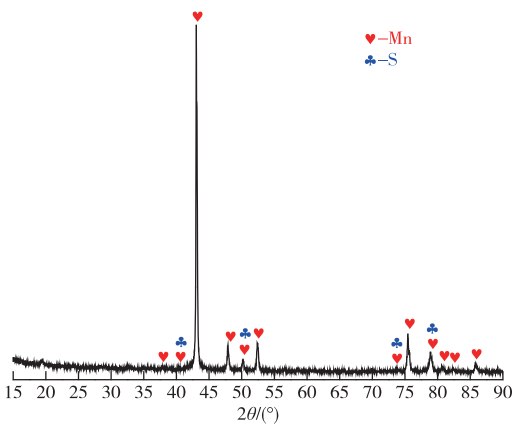

图 6　电沉积锰的 XRD 谱

Fig. 6　XRD pattern of electrodeposited manganese

5　结论

1)在 $MnSO_4$-$(NH_4)_2SO_4$-H_2O 体系中，电解锰的最佳条件为：温度 40 ℃、Mn^{2+} 浓度 35 g/L、硫酸铵浓度 90 g/L、1-丁基-3-甲基咪唑用量 0.12 g/L、pH=7.5、电流密度 364.58 A/m²，在上述最佳条件下得到阴极锰沉积量为 6.85 g，电流效率为 79.60%，该电流效率较 SO_2 和 SeO_2 的高。

2)1-丁基-3-甲基咪唑可以促进电沉积锰，晶型为 α-Mn。

参考文献

[1]　习苏芸.电解锰电极过程机理的研究[D].重庆：重庆大学，2012.
XI S Y. Study on the mechanism of electrode process in the electrolytic manganese system[M]. Chongqing: Chongqing University，2012.

[2]　MNRTI R. Electrodeposition of manganese from aqueous manganese sulphate solutions[J]. Indian Journal of Technology，1986，24(5)：270-274.

[3]　朱华，郑凡，祝佳丽，等.几种添加剂对锰沉积过程的作用机理[J].武汉大学学报(理学版)，2017，63(1)：75-80.
ZHU H，ZHENG F，ZHU J L，et al. Roles of several additives in the manganese electrodeposition[J]. Journal of School of Resource and Environmental Science，2017，63(1)：75-80.

[4]　陈上，吴显明，张帆.锰产业技术及应用[M].北京：化学工业出版社，2019：31-32.
CHEN S，WU X M，ZHANG F. Manganese industry technology and application[M]. Beijing: Chemical Industry Press，2019：31-32.

[5]　叶昌美，黄健，李武斌，等.亚硫酸铵在电沉积锰工艺中的作用[J].湿法冶金，2022，41(4)：351-354.
YE C M，HUANG J，LI W B. Effects of ammonium sulfite on electrolytic manganese[J]. Hydrometallurgy of China，2022，41(4)：351-354.

[6]　谭柱中，梅光贵，李维健.锰冶金学[M].长沙：中南大学出版社，2004：315-322.
TAN Z Z，MEI G G，LI W J. Metallurgy of manganese[M]. Changsha：Central South University Press，2004：315-322.

[7]　FAN X，XI S Y，SUN D G，et al. Mn-Se interaction at the cathode interface during the electrolytic-manganese process[J]. Hydrometallurgy，2012，127-128：24-29.

[8]　LEWIS I E，SCAIFE P H，SWINKELS D A J. Electrolytic manganese metal from chloride electrolytes. Ⅱ. effect of additives[J]. Journal of Applied Electrochemistry，1976，6(5)：453-462.

[9]　MEHDI Y，HORNICK J L，ISTASSE L，et al. Selenium in the environment，metabolism and involvement in body function[J]. Molecules，2013，18：3292-3311.

[10]　VINCETI M，WEI E T，MALAGOLI C，et al. Adverse health effects of selenium in humans[J]. Rewiews on Environmental Health，2001，16(4)：233-252.

[11]　EDELMAN P. Environmental and workplace contamination in the semiconductor industry：implications for future health of the workforce and community[J]. Environmental Health Perspectives，1990，86：291-295.

[12]　邹婷，陈上，李金龙，等.电解锰有机添加剂的研究[J].有色金属(冶炼部分)，2014(1)：12-14.

ZOU T, CHEN S, LI J L, et al. Study on organic additive for electrolytic manganese [J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2014(1): 12-14.

[13] 屈晓娟. 贫软锰矿制高纯 $MnSO_4$ 溶液并用于电解锰和电催化过程的研究[D]. 长沙:湖南大学, 2014.
QU X J. High-purity manganese sulfate solution preparation from low-grade pyrolusite and applied to EMM and electrocatalysis [D]. Changsha: Hunan University, 2014.

[14] 杨萍. 电解锰无硒、无铬清洁制备技术的研究及应用[D]. 长沙:中南大学, 2013.
YANG P. The research and application of preparing electrolytic manganese cleanly without selenium and chromium[D]. Changsha: Central South University, 2013.

[15] 唐敏. 电解锰复合添加剂的试验研究[D]. 重庆:重庆大学, 2010.
TANG M. Study on compound additive of electrolytic manganese [D]. Chongqing: Chongqing University, 2010.

[16] 习苏芸. 电解锰电极过程机理的研究[D]. 重庆:重庆大学, 2012.
XI S Y. Study on the mechanism of electrode process in the electrolytic manganese system [D]. Chongqing: Chongqing University, 2012.

[17] 陈胜, 陈步明, 冷和, 等. 电解锰节能措施的研究现状[J]. 中国有色冶金, 2019, 48(3): 29-33.
CHEN S, CHEN B M, LENG H, et al. Study on energy-saving measures for electrolytic manganese[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2019, 48(3): 29-33.

[18] 郭平. 析氢反应与过电位的关系以及氢过电位的应用[J]. 河北化工, 2009, 32(7): 12-15.
GUO P. The relationship between hydrogen evolution reaction and overpotential and the application of hydrogen overpotential[J]. Coal and Chemical Industry, 2009, 32(7): 12-15.

[19] 陈南雄, 廖赞伟. 电解液成分对电解金属锰生产过程的影响[J]. 中国锰业, 2008, 26(4): 6-8.
CHEN N X, LIAO Z W. The influence of the electrolytic composition on EMM[J]. China Manganese Industry, 2008, 26(4): 6-8.

[20] DEAN R S. Electrolytic manganese and its alloys: Chap. 1[M]. New York: Reinhold Press, 1952.

[21] GONG J, ZANGARI G. Electrodeposition and characterization of manganese coatings[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2002, 149(4): C209-C217.