

离子液体氯化胆碱在电解锰中的应用研究

吴占新¹, 李武斌¹, 黄健¹, 李勇¹, 胡志同¹, 叶昌美¹, 郑凯², 李杰瑞²

(1. 贵州省新材料研究开发基地, 贵州 贵阳 550014;
2. 贵州理工学院 材料与能源工程学院, 贵州 贵阳 550003)

摘要:研究了以离子液体氯化胆碱替代二氧化硒作为添加剂,在模拟工业电解条件下电解锰,通过 SEM、XRD 对电解产物进行了表征,并利用循环伏安法(CV)、阴极极化曲线法(LSV)等手段分析了阴极的电化学机制。结果表明:以离子液体氯化胆碱为添加剂所得电解产物表面光滑致密、具有金属光泽;添加氯化胆碱可促进锰沉积反应,抑制析氢反应;模拟工业电解条件下,电流效率最高可达 68.1%。

关键词:氯化胆碱;电解锰;二氧化硒;添加剂;电化学;析氢

中图分类号:TF803.27;TF792 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-2617(2024)06-0672-07

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2024.06.012

锰在金属行业中占有重要地位,广泛应用于钢铁、有色冶金、电子工业和新能源等领域^[1]。目前,世界上大部分锰制品均产自我国。金属锰的生产主要以电解法为主,但在电解过程中,由于氢的电极电势远高于锰,导致锰与氢气在阴极上发生相互竞争反应。为减少氢气析出,可通过加入添加剂来提高氢的超电势,进一步抑制氢气析出。目前,锰行业广泛采用 SeO₂ 作为添加剂生产电解锰,但 SeO₂ 属于无机剧毒品,会对人体造成危害;同时,硒会夹杂在金属锰中一同沉积,影响金属锰质量^[2]。鉴于 SeO₂ 存在的上述缺点,研究人员一直在寻找更为安全、高效的添加剂替代品,包括复合添加剂、有机添加剂、辅助添加剂、杂质离子等^[3-11];此外,还对不同材质的电解隔膜进行了相关研究,但发现电解隔膜在电解锰过程中能耗占比较大^[12];也有选用氯盐电解质进行电沉积锰工艺研究的报道,虽然在适宜工艺条件下电流效率能达到较高水平,但是氯盐电解质在实际生产中的应用仍面临诸多挑战^[13]。所以,受到实际生产情况的限制,目前电解锰企业仍主要使用 SeO₂ 作为添加剂。为了推动电解锰行业的可持续发展,

研究既可降低电解能耗,又对人体无害的添加剂十分重要。

氯化胆碱是一种无毒,且可用作禽畜饲料的添加剂,具有不易引入新杂质的优点。因此,提出了以离子液体氯化胆碱作为电解锰添加剂,并模拟了工业条件多槽情况进行试验,研究其对电解锰的影响,以期为电解锰行业提供一种更安全、更环保的添加剂选择。

1 试验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:氯化胆碱、硫酸锰、氨水、硅酸钠、硫酸铵、重铬酸钾,均为分析纯;水为去离子水。

仪器:IT6831 型数字恒流电源、自制电解槽、CN-LPC10002 型电子天平、HH-1 型恒温水浴锅、LabV 型蠕动泵、101-1BS 型鼓风干燥箱、上海辰华 CHI660 电化学工作站。

1.2 电解液制备及极板处理

电解液按照工业电解液所需配制。根据自制电解槽体积称取一定量硫酸铵溶解于去离子水中,滴加氨水,调节 pH 在 6.5~7.5 范围内;称取

收稿日期:2024-04-28

基金项目:贵州科学院省级科研专项资金项目(黔科院科专合字[2020]05号);贵州省高层次创新型百层次人才项目(黔科合平台人才-GCC[2023]092)。

第一作者简介:吴占新(1997—),男,硕士,工程师,研究方向为锰冶金及电极材料研发。

通信作者简介:李武斌(1984—),男,硕士,正高级工程师,研究方向为湿法冶金。E-mail:li-wubin@163.com。

一定量硫酸锰溶解于硫酸铵溶液中,缓慢滴加氨水,调节 pH 在 7.0~7.2 范围内;然后称取一定量氯化胆碱,完全溶解,得试验用电解液。

电解沉积选用自制四元铅合金板作为阳极板,不锈钢作为阴极板。阴、阳极板分别经砂纸打磨、抛光、去离子水洗净、干燥备用。其中阴极板预先用 0.5% 硅酸钠溶液浸泡 30 s,干燥后称质量。

1.3 电解试验

利用自制电解槽模拟工业化电解试验。自制电解槽设有阴极室、阳极室、假底,阳极室与阴极室用隔膜隔开,电解液从阴极室导入,经阳极室、假底后导出。电解锰过程示意如图 1 所示。设置水浴锅温度 40 °C, Mn^{2+} 质量浓度 35 g/L,同名极距 7 cm,电流密度 360 A/m²,氯化胆碱质量浓度分别选用 0.00、0.02、0.03、0.04、0.05 g/L,电解液 pH 及硫酸铵浓度按照试验方案进行调整,恒电流电解 12 h。电解后阴极板在 3% 重铬酸钾溶液中钝化 1 min,水洗,干燥后称质量。根据式(1)计算电流效率^[9]。

$$\eta = \frac{m_t - m_0}{qJS\Delta t} \times 100\% \quad (1)$$

式中: η —电流效率,%; m_t —电沉积后阴极板质量,g; m_0 —初始阴极板质量,g; q —锰的电化学当量,1.025 g/(A·h); J —电流密度,A/m²; S —阴极板面积,m²; Δt —电解时间,h。

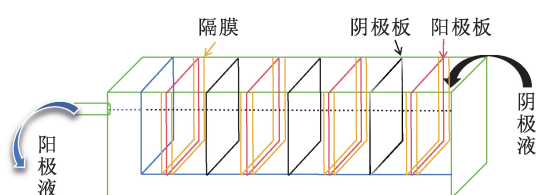


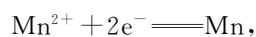
图 1 电解锰过程示意

1.4 电化学测试

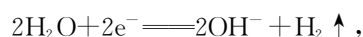
利用上海辰华 CHI660 电化学工作站、三电极体系测试其电化学行为,其中不锈钢、铅合金板和汞/氯化汞分别作为工作电极、辅助电极和参比电极。电化学测试前将三电极处理干净、无污染,用去离子水冲洗。设置循环伏安法、线性伏安法电势范围-0.6~-2.4 V、-0.6~-1.7 V,扫描速度 0.01 V/S;电化学阻抗图谱初始电位-1.4 V、振幅 5 mV、频率区间 1~10 000 Hz。

1.5 反应原理

在电解锰过程中,阴极上发生沉锰与析氢 2 个竞争的电化学反应^[10],反应式如下:



$$\phi^\ominus(Mn^{2+}/Mn) = 1.18 \text{ V}; \quad (2)$$



$$\phi^\ominus(H^+/H_2) = 0 \text{ V}. \quad (3)$$

在实际生产中,为了稳定电解液的环境和促进锰的电沉积过程,加入 NH_3 以形成 $NH_4^+ - NH_3$ 缓冲体系十分必要。因此,阴极除了锰与氢的反应外,氨的反应也起到了关键作用。阴极的反应主要包括:1) 氨与 Mn^{2+} 在电解液中反应生成配离子;2) 配离子在电极上吸附并放电,释放出电子,使锰还原;3) 还原后的锰原子(或离子)进入晶格中,形成锰的沉积层,即电沉积过程;4) 氨分子在电极脱附,释放回电解液中,以维持 $NH_4^+ - NH_3$ 缓冲体系平衡。整个反应过程中,锰的电沉积和电结晶是 2 个核心步骤,共同确保锰在阴极上的有效沉积和形成稳定的沉积层。加入 NH_3 既有助于稳定电解液,还能促进锰的还原和沉积。

2 试验结果与讨论

2.1 氯化胆碱浓度对电解锰的影响

2.1.1 电流效率

电解条件:水浴温度 40 °C, Mn^{2+} 质量浓度 35 g/L,同名极距 7 cm,电流密度 360 A/m²,pH=7.0~7.2,硫酸铵质量浓度 100 g/L。氯化胆碱质量浓度对电流效率的影响试验结果如图 2 所示。

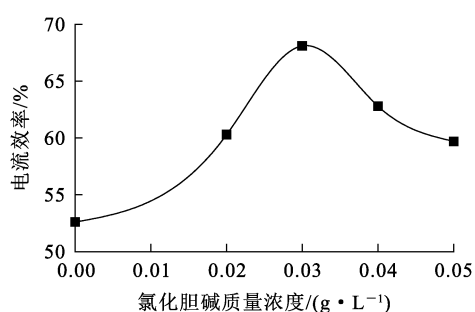


图 2 氯化胆碱质量浓度对电流效率的影响

由图 2 看出:电流效率先随氯化胆碱质量浓度增大而增大;氯化胆碱质量浓度达 0.03 g/L 时,电流效率达最大,为 68.1%;继续增加氯化胆碱质量浓度,电流效率随之降低。其原因在于:当氯化胆

碱浓度较低时,体系处于流动相状态,仅靠近进液端的阴极板附近,氯化胆碱能更有效地提高氢的超电势,进而抑制析氢反应;而随着电解液流向出液端,氯化胆碱的浓度逐渐降低,其抑制析氢反应的效果也随之减弱,因此,靠近出液端的阴极板无法充分提高氢的超电势,从而不能有效抑制析氢反应;当氯化胆碱质量浓度超过 0.03 g/L 时,情况相反,氯化胆碱在电解液中的分布更加均匀,无论是进液端还是出液端的阴极板附近,氯化胆碱浓度都足以提高氢的超电势并抑制析氢反应,因此,进液端的阴极板与出液端的阴极板产锰质量相差不大;当氯化胆碱的浓度过高时,其会在阴阳极表面发生吸附,阻碍锰的沉积反应进行。因此,虽然高浓度的氯化胆碱可以更有效地抑制析氢反应,但同时也会降低锰的沉积效率。

2.1.2 循环伏安曲线

电解条件:水浴温度 40 °C, Mn^{2+} 质量浓度 35 g/L,氯化胆碱质量浓度 0.03 g/L, pH=7.0~7.2,硫酸铵质量浓度 100 g/L。利用循环伏安法研究氯化胆碱浓度对电解锰反应的影响,试验结果如图 3 所示。

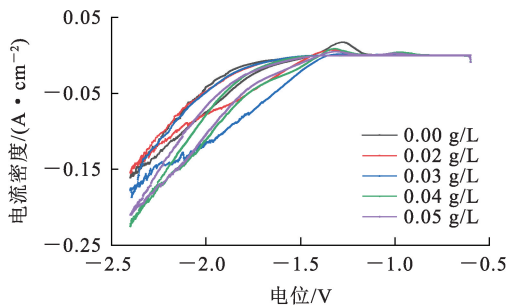


图 3 不同质量浓度氯化胆碱电解锰的循环伏安曲线

由图 3 看出:不同质量浓度的氯化胆碱循环伏安曲线线型一致,说明反应机制相同,先进行析氢反应,然后析氢反应与锰电解反应同时发生;电位为 -2.4 V 时,不同氯化胆碱质量浓度的电流密度由高到低排序依次为 0.04、0.05、0.03、0.02、0.00 g/L,表明氯化胆碱的加入可提高电解液导电率;电位在 -2.4~-1.4 V 之间时,随电位增大,电流密度明显增大,同时有大量气泡逸出电解液体系;氯化胆碱质量浓度为 0.03 g/L 的阴极峰面积最大,说明该质量浓度的电解液还原反应更剧烈,可有效抑制副反应发生,提高电流效率。

2.1.3 阴极极化曲线

在热力学中,采用硫酸锰-水电解液体系电解锰过程必然会发生析氢副反应,因此,选用适当浓度的添加剂抑制析氢反应十分必要。电解条件:水浴温度 40 °C, Mn^{2+} 质量浓度 35 g/L,氯化胆碱质量浓度 0.03 g/L, pH=7.0~7.2,硫酸铵质量浓度 100 g/L。利用线性伏安法研究氯化胆碱添加剂对电解过程的影响,考察不同氯化胆碱质量浓度对锰电解反应尚未发生阶段的析氢反应的抑制作用。阴极极化曲线如图 4 所示。

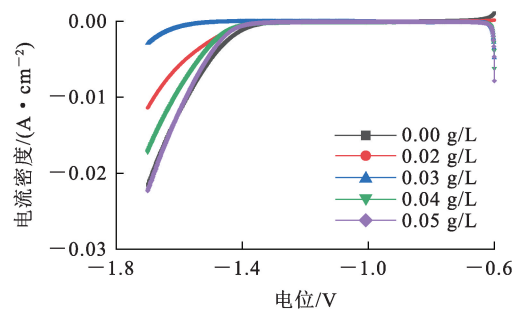


图 4 不同质量浓度氯化胆碱电解锰的阴极极化曲线

由图 4 看出:电位为 -1.70 V、添加不同质量浓度氯化胆碱时,析氢反应的电流密度由高到低排序依次为 0.05、0.00、0.04、0.02、0.03 g/L,质量浓度为 0.03 g/L 的析氢反应电流密度最小,为 0.002 91 A/cm²,表明该质量浓度氯化胆碱的加入能有效抑制析氢反应发生,效果最佳。

2.1.4 交流阻抗

电解条件:水浴温度 40 °C, Mn^{2+} 质量浓度 35 g/L,氯化胆碱质量浓度 0.03 g/L, pH=7.0~7.2,硫酸铵质量浓度 100 g/L。对不同质量浓度氯化胆碱的电解液进行电化学阻抗图谱测试,其结果及拟合的等效电路如图 5 所示,拟合数据见表 1。

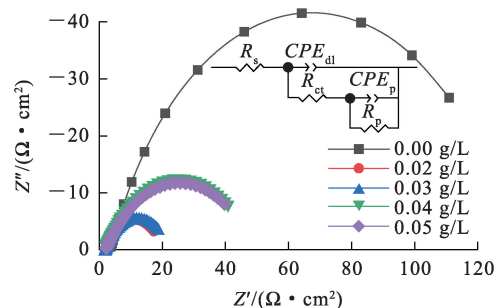


图 5 不同质量浓度氯化胆碱电解锰的交流阻抗图谱

表 1 不同氯化胆碱浓度电解锰电化学阻抗谱拟合数据

氯化胆碱质量浓度/(g·L ⁻¹)	R _s /Ω	CPE _{dl} /F	R _{ct} /Ω	CPE _p /F	R _p /Ω
0.00	3.340	3×10 ⁻⁴	9.715	2.6×10 ⁻⁵	119.1
0.02	1.767	4.3×10 ⁻³	5.063	8.7×10 ⁻³	15.05
0.03	1.736	4.5×10 ⁻³	4.977	6.1×10 ⁻⁵	15.60
0.04	1.913	1.8×10 ⁻³	7.068	2.6×10 ⁻³	44.08
0.05	2.013	2.2×10 ⁻³	10.83	3.2×10 ⁻³	40.81

由图 5 看出:添加不同质量浓度氯化胆碱时,电解液的 Nyquist 图均为一个容抗半圆环,且不同质量浓度的氯化胆碱对应的容抗半圆弧半径由大到小依次为 0.00、0.05、0.04、0.03、0.02 g/L,说明氯化胆碱质量浓度为 0.02 和 0.03 g/L 时抑制析氢效果最好。在等效电路图中,R_s代表电解液电阻,R_p代表法拉第电阻,R_{ct}代表电荷转移电阻,CPE 代表常相位元件代替电容元件 C,其中 CPE_{dl}代表双电层电容,CPE_p代表与法拉第并联的电容。结合表 1 可知:未添加氯化胆碱时,电解锰反应的法拉第电阻 R_p为 119.1 Ω,明显高于添加氯化胆碱的法拉第电阻,进一步表明添加氯化胆碱可以降低整个电解反应过程的电阻,添加不同质量浓度氯化胆碱的电解液电阻 R_s最大差值为 1.064,说明电解液体系较为一致。

2.2 电解产物的表征

2.2.1 XRD 表征

采用 0.03 g/L 氯化胆碱作为添加剂,在温度 40 °C、电解液 pH=7.0~7.2、Mn²⁺质量浓度 35 g/L、硫酸铵质量浓度 100 g/L 电解条件下所得电解产物的 XRD 图谱如图 6 所示。可以看出:电解产物的特征峰与标准卡片 PDF # 32-0637 基本一致,属于立方结构的 α-Mn,且无明显的杂质峰,表明离子液体氯化胆碱可作为替代 SeO₂ 添加剂电解锰的一种备选方案。

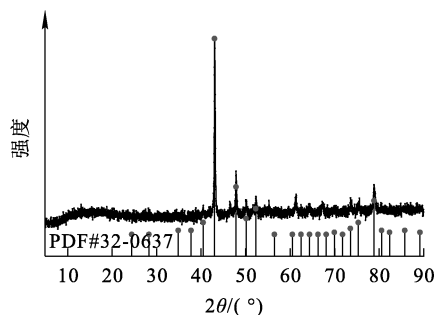


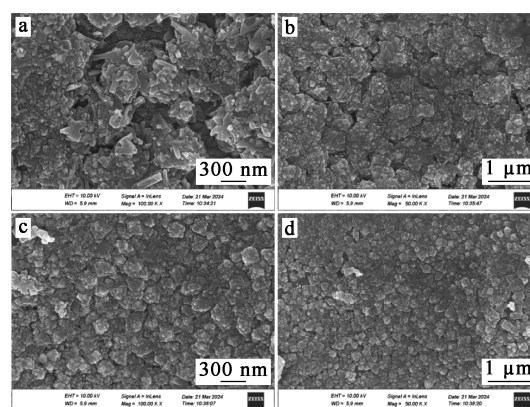
图 6 电解锰的 XRD 图谱

2.2.2 SEM 表征

分别采用 0.03 g/L 氯化胆碱、0.03 g/L SeO₂ 作为添加剂,在温度 40 °C、电解液 pH=7.0~7.2、Mn²⁺质量浓度 35 g/L、硫酸铵质量浓度 100 g/L 条件下电解锰,对比研究 2 种添加剂的主要经济技术指标,结果见表 2,并通过扫描电镜观察所得电解产物的微观形貌,结果如图 7 所示。

表 2 氯化胆碱与 SeO₂ 的主要经济技术指标对比

添加剂	槽电压/V	电流密度/(A·m ⁻²)	电流效率/%	能耗/(kWh·t ⁻¹)
氯化胆碱	4.79	360	68.1	6 862.22
二氧化硒	5.03	360	65.7	7 469.28



SeO₂: a—放大 10 万倍; b—放大 5 万倍。

氯化胆碱: c—放大 10 万倍; d—放大 5 万倍。

图 7 SeO₂ (a、b)与氯化胆碱(c、d)电解锰的 SEM 照片

由表 2 看出:在相同工艺条件下,相比 SeO₂,以氯化胆碱作为添加剂时,槽电压低 0.24 V、电流效率高 2.4%、能耗低 607.06 kWh/t,说明作为添加剂,氯化胆碱的经济价值更高。由图 7 看出:当电解液中添加 SeO₂ 与氯化胆碱时,金属锰表面团簇形状一致,表明锰沉积机制相同;进一步观察放大 10 万倍率扫描电镜照片可知,添加氯化胆碱所沉积的金属锰更加致密,表明氯化胆碱可以更好地抑制副反应发生,从而提高电流效率。

2.3 其他条件对电解锰的影响

为更真实的模拟工业环境电解锰,在添加 0.03 g/L 氯化胆碱条件下考察其他工艺条件对电解锰的影响。

2.3.1 温度的影响

在电解液 pH=7.0~7.2、硫酸铵质量浓度 100 g/L 条件下,温度对电解锰的影响试验结果如图 8 所示。

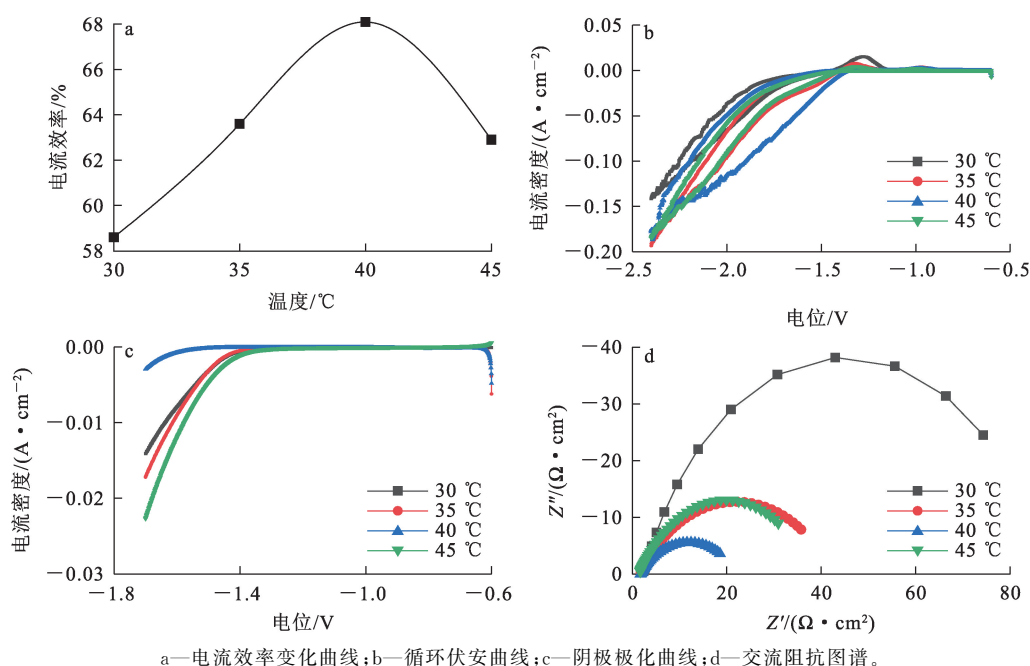


图 8 温度对电解锰的影响

由图 8(a)看出:温度为 40 °C 时,电流效率最高。这是因为温度过低时,电解液导电性差,导致锰沉积缓慢,会生成过细粒度的锰;而温度过高又会显著降低塔菲尔值,影响其电流效率。由图 8(b)看出:温度为 40 °C 时,锰的还原反应与析氢反应都很剧烈,须借助没有锰沉积时的电流密度来判断是否抑制了析氢反应。由图 8(c)看出:随温度升高,析氢反应的电流密度增大,说明随温度升高,析氢反应加剧;但当温度升至

40 °C 时,析氢反应程度最小,说明此时的氯化胆碱活性最高,对析氢反应抑制作用最明显。由图 8(d)看出:不同温度的 Nyquist 图均为一个容抗半圆环,表明析氢反应受电化学控制;当温度升至 40 °C 时,容抗环半径最小,表明此温度下的电解锰整体反应电阻较小。

2.3.2 电解液 pH 的影响

在温度 40 °C、硫酸铵质量浓度 100 g/L 条件下,pH 对电解锰的影响试验结果如图 9 所示。

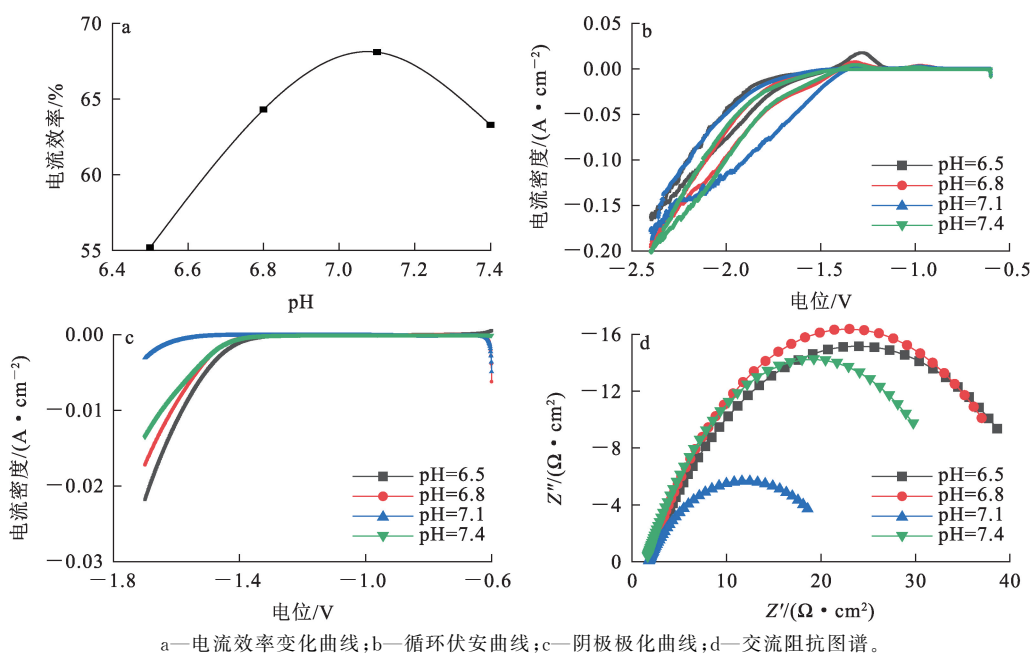


图 9 pH 对电解锰的影响

由图 9(a)看出:pH 低于 7.1 时,电流效率随 pH 升高而增大;当 pH 超过 7.1 时,电流效率明显下降。这是因为 pH 过高或过低时,析氢反应均较严重,降低金属锰的沉积速度,造成电流效率下降;除此之外,过剩的氨会导致 Mn^{2+} 水解,而另一方面,随 pH 升高游离 NH_3 会增加,导致氨损失。由图 9(b)看出:pH 在 6.5~7.4 范围内,循环伏安曲线形状相似,且最大电流密度相差不大;pH 升至 7.1 时,阴极峰面积最大,说明此时的还原反应最剧烈,电流效率最大。由图 9(c)看出:电解液 pH 为 7.1 时,析氢反应在 -1.70 V 的电流密度最小,为 $0.00291 A/cm^2$,说明在电解锰过程中,当电解液偏酸或偏碱都会加剧析氢反应发生,只有当电解液属于中性条件下,可最大程度地抑制析氢反应发生。由图 9(d)看出:pH 过高或过低时,容抗环半径都较大,说明电解锰整体反应电阻较大;pH 升至 7.1 时,容抗环半径较小,说明此时电解锰整体反应电阻最小。因此,确

定最佳电解液 pH 为 7.1。

2.3.3 硫酸铵质量浓度对电解锰的影响

在温度 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 、pH 7~7.2 的电解条件下,硫酸铵质量浓度对电解锰的影响如图 10 所示。由图 10(a)看出:电流效率在硫酸铵质量浓度为 100 g/L 时达最大,这是因为增大硫酸铵质量浓度可提高 Mn^{2+} 在溶液中的稳定性,防止其在高 pH 下水解,此外,还可以增强溶液导电性。由图 10(b)看出:电流密度随硫酸铵质量浓度升高而增大,电解锰整体反应剧烈。由图 10(c)看出:未发生锰沉积反应时,在电位为 -1.70 V 时,不同硫酸铵质量浓度下的析氢反应电流密度由高到低依次为 60、120、80、 100 g/L ,可见质量浓度为 100 g/L 时对析氢反应的抑制最为明显,此时的电流密度为 $0.00291 A/cm^2$ 。由图 10(d)看出:当硫酸铵质量浓度为 100 g/L 时,容抗环半径最小,说明此时电解液体系电阻最小。因此,确定最佳的硫酸铵质量浓度为 100 g/L 。

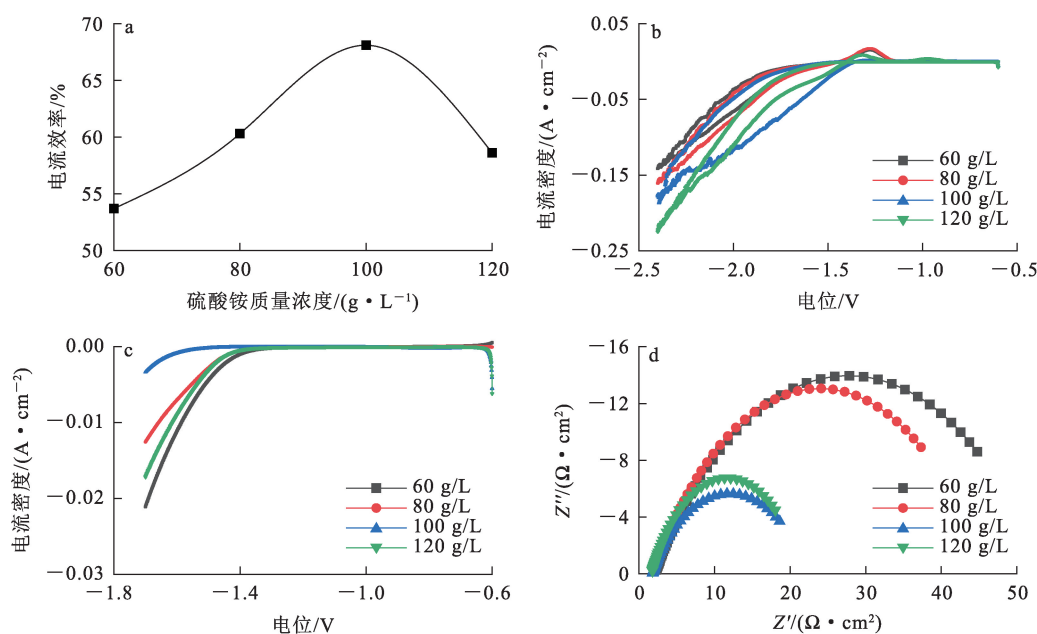


图 10 硫酸铵质量浓度对电解锰的影响

3 结论

采用离子液体氯化胆碱替代 SeO_2 电解锰是可行的,添加氯化胆碱可增加阴极峰面积,抑制析氢反应电流,降低电解锰反应过程电阻,减少能耗

损失,提高电流效率。在温度 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 、电解液 pH = 7.0~7.2、 Mn^{2+} 质量浓度 35 g/L 、硫酸铵质量浓度 100 g/L 、离子液体氯化胆碱质量浓度为 0.03 g/L 、电流密度 360 A/m^2 、电解液处于流动相条件下,电流效率最高可达 68.1%,且所得电

解锰表面光滑,致密。温度、电解液 pH、硫酸铵质量浓度等工艺条件对电解锰的电流效率影响较大,实际生产中应加以严格控制。

参考文献:

- [1] XIE Z A, LIU Z H, TAO C Y, et al. Production of electrolytic manganese metal using a new hyperchaotic circuit system[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, 18: 4804-4815.
- [2] 刘伟, 陈上, 李长安, 等. 5-氨基四氮唑存在下的锰电沉积行为[J]. *中国有色金属学报*, 2014, 24(2): 484-490.
- [3] 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.
- [4] 迟晓鹏, 张瑞莹, 翁威, 等. 有机添加剂对电解锰的影响[J]. *工程科学学报*, 2024, 46(5): 835-843.
- [5] 袁爱群, 郭雨桐, 明宪权, 等. 有机物对电解锰电流效率的影响[J]. *湿法冶金*, 2020, 39(1): 46-50.
- [6] 袁爱群, 郭雨桐, 李维健, 等. 杂质离子对锰电解电流效率的影响[J]. *湿法冶金*, 2020, 39(4): 325-328.
- [7] 秦吉涛, 王家伟, 王海峰, 等. Mg^{2+} 对硫酸锰电解液理化性质的影响[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2019(1): 12-15.
- [8] 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.
- [9] 吴占新, 李勇, 李武斌, 等. 添加剂硫酸胍在电解锰中的应用[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2023(7): 9-14.
- [10] 焦朋朋. 硒在锰电沉积过程中的作用与机制研究[D]. 天津: 天津大学, 2017.
- [11] XU F Y, DAN Z G, ZHAO W N, et al. Electrochemical analysis of manganese electrodeposition and hydrogen evolution from pure aqueous sulfate electrolytes with addition of SeO_2 [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2015, 741: 149-156.
- [12] REYES-MORALES Q L, REYES-CRUZ V E, TRUJILLO ESTRADA A, et al. The effect of two anionic membranes (AMI 7001s and Neosepta AMX) on the electrodeposition of manganese from sulphate solutions[J]. *RSC Advances*, 2022, 12: 17661-17674.
- [13] 李佳敏, 常麟辉, 陈步明, 等. 氯化物体系单槽双室电沉积锰工艺研究[J]. *材料导报*, 2024, 38(3): 137-142.

Application of Ionic Liquid Choline Chloride in Electrolysis of Manganese

WU Zhanxin¹, LI Wubin¹, HUANG Jian¹, LI Yong¹, HU Zhitong¹, YE Changmei¹,
ZHENG Kai², LI Jierui²

(1. *Guizhou New Materials Research and Development Institute*,
Guiyang 550014, Guizhou, China;

2. *School of Materials and Metallurgical Engineering, Guizhou Institute of Technology*,
Guiyang 550003, China)

Abstract: Electrolysis of Manganese using Ionic liquid choline chloride as additive instead of selenium dioxide, under simulated industrial electrolytic conditions was studied. The electrolytic products were characterized by SEM and XRD, and the electrochemical mechanism of the cathode was analyzed by cyclic voltammetry (CV) and cathode polarization curve (LSV). The results show that the electrolytic product with ionic liquid choline chloride as additive has smooth, dense surface, and has a metallic luster. The addition of choline chloride can promote manganese deposition and inhibit hydrogen evolution. Under simulated industrial electrolysis conditions, the current efficiency is up to 68.1%.

Key words: choline chloride; electrolytic manganese; selenium dioxide; additives; electrochemistry; hydrogen evolution