

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年5月31日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2012

課題番号：24656458

研究課題名（和文） イオン液体を用いる高効率マンガン電析

研究課題名（英文） High Efficiency Electrodeposition of Manganese Using Ionic Liquids

研究代表者

邑瀬 邦明 (MURASE KUNIAKI)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：30283633

研究成果の概要(和文): 電位窓の広いイオン液体を溶媒とする金属 Mn の電解採取を検討した。イオン液体 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride は電位窓が 0~2 V vs. Mn 程度であり還元耐性が不足していた。イミダゾリウム環の 2 位をメチル置換した 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium chloride (**1**) を用いたところ、電位窓は約 0.5 V 広がり、Mn の析出溶解にともなう酸化還元波が観測された。イオン液体 **1** を用いた定電位電解ではマンガンを含むアモルファスの灰色電析物が得られた。しかしながら、電析量は通電電気量から期待される値に比べ低く、水溶液系の電流効率 (60%) の改善には至らなかった。

研究成果の概要(英文): Electrodeposition of manganese was tried using ionic liquids as solvents having relatively wide electrochemical windows compared to water. A conventional ionic liquid, 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride, however, had the window ranging from 0 to 2 V vs. Mn, that was insufficient for Mn deposition. In contrast, 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium chloride (**1**), in which the 2-position of imidazolium cation was substituted, or masked, by methyl group, made possible a reversible deposition/dissolution of Mn on a cyclic voltammerty. Potentiostatic electrolysis using ionic liquid **1** gave a gray amorphous deposit containing manganese. The deposition current efficiency was, however, lower than that reported for aqueous systems.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2012年度	3,100,000	930,000	4,030,000
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：材料電気化学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：電析、マンガン、イオン液体、常温溶融塩、室温溶融塩

1. 研究開始当初の背景

金属マンガン Mn は、鉄鋼や軽金属へ添加し、材料に耐食性や展伸性を付与する目的で使用される。このうち、Mn を添加したアルミニウム合金(飲用缶など)の製造には、Mn²⁺ イオンを含む水溶液から電解採取によって得られる電解金属マンガン(以下、「電解 Mn」)が添加源として使われる。電解 Mn の製造は国内でもかつて行われていた。しかし

現在は、国内需要(約 8 万 t)のほぼ全量が中国や南アフリカから輸入されている。一方、産地偏在による供給不安の解消や、使用済み電池活物質などの含マンガン化成品(MnO₂ など)から金属 Mn をリサイクルする目的で、国内での電解 Mn 製造を省みる動きがある。

図 1 は Mn-H₂O 系の電位-pH 図である。標準電位 $E^{\circ}_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^0}$ が -1.19 V vs. SHE のマンガンは、亜鉛 ($E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0} = -0.76 \text{ V}$) よりもさら

に卑である。それにもかかわらず水溶液での電解採取が可能なのは、その大きな水素過電圧 (18 °C で 0.642 V) による。ただし、水素発生電位が低い pH 7 付近で電解を行っても、Mn 電析の電流効率は 60% 程度でしかない。このため、電力単価の高い国内でのマンガン電解採取の復活には、水素発生 (溶媒の還元分解) のない非水溶液を用いる手法確立が切望される。

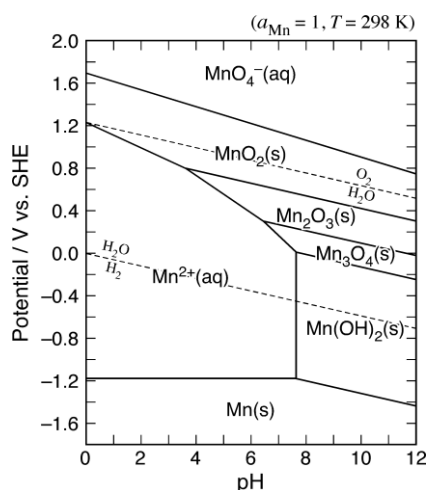


図 1 Mn-H₂O 系電位-pH 図

イオン液体とは、室温付近で液体状態を保つイオン性物質の総称である。特徴は、(i) 通常の有機溶媒と異なり事実上蒸気圧がなく (難揮発性)、(ii) 比較的高い温度域でも分解や燃焼を起こさず (化学的安定性、難燃性)、(iii) 電気化学的にも安定な点 (広い電位窓) である。研究代表者は電析溶媒としてのイオン液体に早い段階で着目し、貴な Cu の電析から、卑な Mg の電析まで幅広く取り組んだ結果、Cu と Mg の中間程度の E° をもつ Mn 電析のための非水溶媒として、イオン液体が熱力学的観点から適しているとの着想に至った。

2. 研究の目的

以上を踏まえ、本研究ではイオン液体を電解浴とする Mn 電析を試みた。いくつかのイオン液体について浴条件を最適化し、主として中低温域 (100 °C 以上) での電析を試みた。

本研究の第 1 の目的は、金属 Mn の安価な製造プロセスの構築であるが、中長期的にはイオン液体を用いた新しい冶金学的方法論の体系化にもつながる。また、学術的には、研究例が少ないイオン液体中でのマンガンの電気化学を明らかにする意義がある。

3. 研究の方法

本研究ではまず、熱的安定性に優れるイミダゾリウム系陽イオンをもつイオン液体のうち、汎用塩である MnCl₂ の溶解性が大きい

と期待された 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride (図 2 参照; EMImCl、融点 77–79 °C) を用いた。電解浴の建浴はオープンドライチャンパー中 (乾燥空気雰囲気) で行った。建浴後の電解浴は、さらに温度 120 °C で減圧真空乾燥し、水分含量が 20 ppm 以下のものを使用に供した。

電解試験には通常の 3 電極セル (電解液量 20~30 mL) を用いた。素地 (カソード) には、イオン液体系電解液を用いる電析研究でよく使われ、イオン液体中で安定に使用できることが知られている Cu 板 (電極面積は 2 cm² 程度) を用いた。電極電位の測定には、疑似参照電極として金属 Mn を使用した。電解浴温は浴物性の評価結果を踏まえ、200 °C 程度を上限に種々の温度に設定した。

電解により得られた析出物は、析出状態を目視ならびに各種顕微鏡観察するとともに X 線回折による析出相の同定を行った。電流効率算出のための析出量はカソードの重量変化から定量した。重量変化の測定にはマイクロ天秤を用いた。

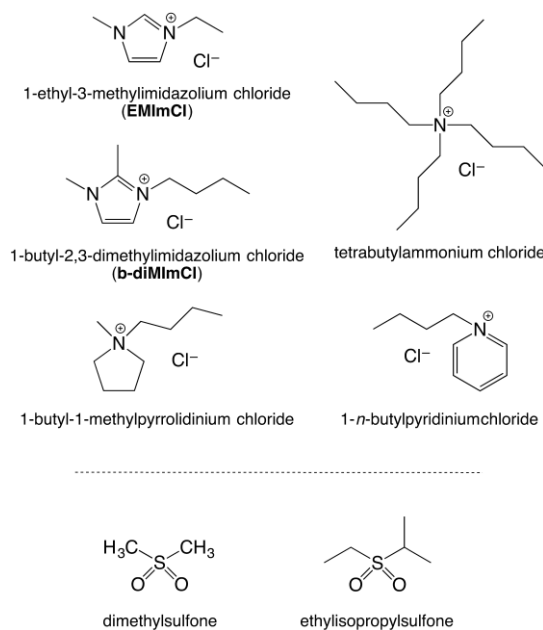


図 2 本研究で試したイオン液体 (上 5 つ)、および比較のために用いたスルホン系有機溶媒 (下 2 つ)

4. 研究成果

本研究では当初、溶媒のイオン液体として EMImCl を用い、そこに濃度 0.5 mol kg⁻¹ となるように MnCl₂ を溶解させてマンガン電析のための浴としていた。しかしながら、EMImCl は電位窓が Mn 基準で 0~2 V 程度であり、マンガン電析に用いるには還元に対する耐性が不足していることが明らかとなった。EMImCl を用いた浴 (100 °C) から、銀白色の電析物が得られたが、X 線回折からは金

属 Mn に帰属できる回折は観測されなかったため、電析物はアモルファスもしくは基板に用いた銅への固溶体であり、その量も微量であると判断した。また、サイクリックボルタンメトリーからは、電析した Mn の再酸化に対応するアノード溶解波 ($\text{Mn} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{e}$) が観測されなかった。これらを総合し、耐還元性の不足によって、EMImCl を溶媒とする浴からの Mn の電析は本質的に起こりにくいと結論した。

イオン液体 EMImCl の還元耐性の不足は、EMIm 陽イオンの 2 位が水素であるためと思われる。そこで、2 位がアルキル基で置換され、なおかつ比較的低い融点をもつイオン液体を探索した結果、2 位がメチル置換された 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium chloride (図 2 参照; b-diMImCl, 融点 99 °C) を用い、電析を試みることにした。図 3 に濃度 0.5 mol kg⁻¹ の MnCl₂ を溶解させたイオン液体 b-diMImC のサイクリックボルタモグラムを、純粋なイオン液体 (EMImCl および b-diMImCl) のものと比較して示す。EMImCl を b-diMImCl に変えることで、還元側の電位窓は約 0.5 V 広がるのがわかった。イオン液体を MnCl₂ を溶解させた b-diMImC 浴には、カソード側での還元電流に対応し、電位 +0.5 V より貴側に 1 mA cm⁻² 程度の酸化波が観測された。これは、カソード側への掃引中に電析した Mn のアノード溶解であると考えられる。また、より還元耐性の高い脂肪族アンモニウム陽イオンをもつイオン液体として、図 2 に示す tetrabutylammonium chloride や 1-butyl-1-methylpyrrolidinium chloride も検討したが、前者は高粘性でかつ温度 140 °C で熱分解すること、後者は既存の報告に反して温度 170 °C においても融解しないことが明らかとなり、マンガン電析への適用には至らなかった。さらに、古典的イオン液体として、1-*n*-butylpyridinium chloride も試したが、このイオン液体中では耐還元性にきわめて乏しく、参照電極の金属マンガンと自発的に反応してしまうことがわかった。

以上より、b-diMImC 浴を使用することで、Mn の還元析出と酸化溶解が可逆的に起こることが明らかとなった。またここでは、溶媒の高い粘性を緩和し、Mn²⁺イオンの拡散と反応速度を高めるために、浴温度を 160~170 °C 程度まで高める必要があることがわかった。これらを踏まえ、定電位電解による Mn 電析試験をすすめた。なお、EMImCl には MnCl₂ が 0.5 mol kg⁻¹ までしか溶けなかったが、b-diMImC には MnCl₂ を 1.5 mol kg⁻¹ 程度まで溶解可能であることも明らかとなった。

さらに、本研究に付随して、金属 Mn の疑似参照電極としての安定性評価も行った。ここでは、電解浴に 2 本の Mn 電極を浸漬し、その電位差を長時間にわたってモニターし、

時間変動を調べた。その結果、電位差の揺らぎは 20 時間で 10 mV 以内におさまっており、金属 Mn を疑似参照電極として使用するのはおおむね妥当と判断した。

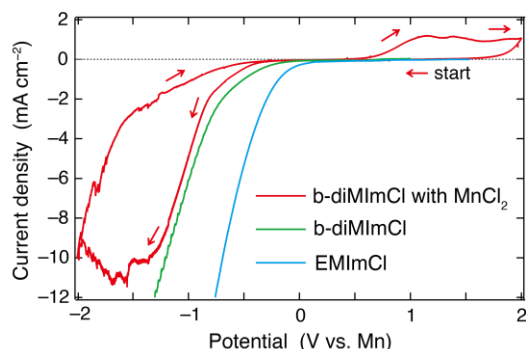


図 3 2 種類のイオン液体 (b-diMImCl および EMImCl)、ならびに MnCl₂ を溶解させた b-diMImCl のサイクリックボルタモグラム

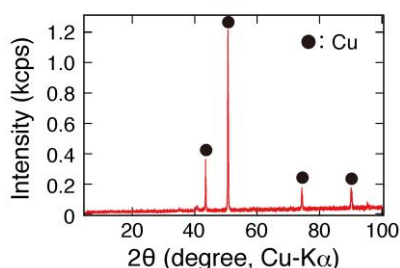
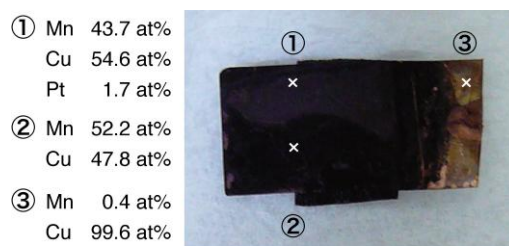


図 4 イオン液体 b-diMImCl からの電析物の実体写真、EDX 分析結果、ならびに X 線回折

図 4 は電位 -0.8 V vs. Mn、浴温度 160 °C の定電位電解で、イオン液体 b-diMImCl を溶媒とする電解浴から得られた電析物である。電析物に金属光沢は見られなかったが、EDX 分析によって電析物がマンガンを含むことを確認したことから、このイオン液体からのマンガン電析は成功したといえる。このときの X 線回折パターンには単体 Mn に帰属できる回折は観測されず、電析物はアモルファスであると思われる。しかしながら、電析物の通電電量から期待した量に比べ、実際の電析量は少なく電流効率は水溶液系での 60% にも満たなかった。図 3 から明らかなように、Mn の電析が起こる電位 -0.4 V vs. Mn 以下ではイオン液体自体の還元分解も進行しており、これが電流効率を下げる要因となってい

ると推察された。また、本実験では電析物から白金が検出された(②の部位)。これは、対極に用いた白金メッシュ電極がアノード溶出し、それが還元されて共析したためと思われる。このことより、対極にはカーボン等の不溶性アノードを使用すべきであることがわかった。

さらに本研究では、比較のためスルホン系の有機溶媒を用いる Mn 電析も試みた。より電気化学的に卑なアルミニウム電析等で実績のあるジメチルスルホン(もしくはさらにアセトアミドを添加した溶媒)に MnCl_2 を溶解させて建浴した場合、Mn の電析を容易に行わせることができた。しかしながら、dimethylsulfone(図 2)は揮発性がきわめて高く取り扱いに難があった。一方、より揮発性が低い methylisopropylsulfone に対しては、 MnCl_2 の溶解度がきわめて低いことが明らかとなった。

以上をまとめると、本研究では 2 位がメチル置換されたイオン液体 b-diMImC を用いることで、マンガンの電析に成功したが、高い電流効率を実現するにはさらに電位窓の広いイオン液体を探索する必要があることが明らかとなった。より電位窓の広いイオン液体として、tetrabutylammonium chloride や 1-butyl-1-methylpyrrolidinium chloride といった脂肪族アンモニウム陽イオンをもつイオン液体も試みたが、これらは粘性や融点の観点から満足いく溶媒とはいえなかった。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

- (1) 邑瀬邦明, イオン液体の基礎 (第 2 回) ~イオン液体とは? その構造と歩み~, めっき技術, Vol. 26, No. 4, pp. 49-58, 2013, (解説記事) 査読なし, URL なし
- (2) 邑瀬邦明, イオン液体の基礎 (第 1 回) ~イオン液体とは? その構造と歩み~, めっき技術, Vol. 26, No. 3, pp. 45-54, 2013, (解説記事) 査読なし, URL なし

[学会発表] (計 2 件)

- (1) 邑瀬邦明, イオン液体における参照電極 ~金属電極を実例に~, 第 4 2 回電気化学講習会 非水溶液の電気化学の基礎 ~データの実例とその考え方~, 2012 年 11 月 21 日, 大阪商工会議所 (依頼講演)
- (2) 邑瀬邦明, 水溶液系およびイオン液体系における電析プロセスの熱力学的設計, 電気化学会ナノ・マイクロファブリケーション研究会/表面技術協会エレクトロニクス部会 講演会, 2012 年 11 月 19 日, 豊橋技術科学大学 豊橋駅前サテライトオフィス (依頼講演)

[その他]

Web site :

www.mtl.kyoto-u.ac.jp/groups/murase-g/

6. 研究組織

(1) 研究代表者

邑瀬 邦明 (MURASE KUNIAKI)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号 : 30283633

(2) 研究分担者

北田 敦 (KITADA ATSUSHI)

京都大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号 : 30636254

(3) 連携研究者 なし

(4) 研究協力者

鈴木 遼平 (SUZUKI RYOHEI)

京都大学・大学院工学研究科・修士課程学生

杉村 博之 (SUGIMURA HIROYUKI)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号 : 10293656

一井 崇 (ICHI TAKASHI)

京都大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号 : 30447908