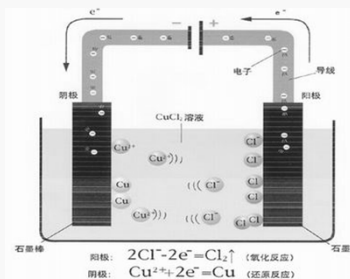


探究磁场加快酸性溶液中金属阳极溶解速度的原理及其应用

中国科学技术大学化学系 倪慧琦

电解精炼的背景



电解经历的是电子交换的过程。

探究磁场加快酸性溶液中金属阳极溶解速度的原理及其应用

洛伦兹力对金属-溶液界面的影响

磁场改变电流密度从而造成的影响

磁场作用对特定反应机理的要求

磁场加快阳极溶解在实际中的应用

洛伦兹力对金属-溶液界面电化学反应的影响

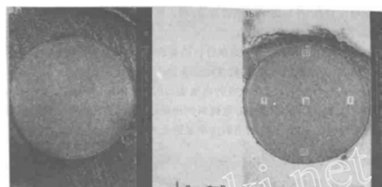
$$F = ev \times B$$

带电离子以非常高的速度运动，整个液体流动只经历了非常短的时间，这样就可以忽略地球重力对带电离子的影响。

离子流动方向与洛伦兹力作用方向成直角，所以在磁场中离子的运动受磁场影响很大。

洛伦兹力对金属-溶液界面电化学反应的影响

外加磁场下极化后的电极形貌在水平方向基本对称，在重力方向也基本对称，但水平方向的形貌与重力方向的形貌不一致。



铁在0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄溶液中200mV下恒电位极化5min后的SEM形貌
a)0T ; b)0.4T

探究磁场加快酸性溶液中金属阳极溶解速度的原理及其应用

洛伦兹力对金属-溶液界面的影响

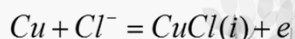
磁场改变电流密度从而造成的影响

磁场作用对特定反应机理的要求

磁场加快阳极溶解在实际中的应用

磁场改变电流密度从而对金属溶解造成的影响

在Cu/NaCl体系铜的阳极溶解通过以CuCl为中间物的渐进步骤进行



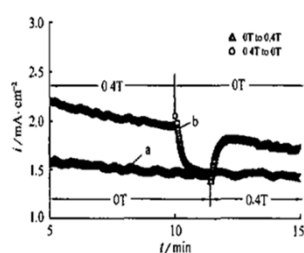
其中后者被认为是速率控制步骤。

磁场改变电流密度从而对金属溶解造成的影响

$$i = \frac{zFD[\text{CuCl}_{1+m}^{m-}(i)]}{\delta}$$

平行于电极表面的外加磁场通过洛伦兹力使运动的离子产生周向运动，结果导致界面扩散层的厚度 δ 减小，加速铜的阳极溶解。

磁场改变电流密度从而对金属溶解造成的影响



在-150mV恒电位极化时外加磁场扰动前后Cu/2.0mol·L⁻¹NaCl体系的阳极电流密度-时间曲线

探究磁场加快酸性溶液中金属阳极溶解速度的原理及其应用

洛伦兹力对金属-溶液界面的影响

磁场改变电流密度从而造成的影响

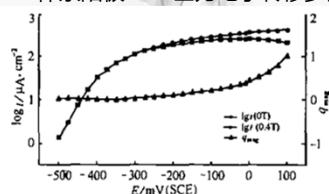
磁场作用对特定反应机理的要求

磁场加快阳极溶解在实际中的应用

磁场加速铜阳极溶解对特定反应机理的要求

在金属阳极溶解的过程中主要有两个过程，即电极-溶液界面的传质过程和电子转移步骤。

Fe/H₂SO₄体系阳极Tafel区为电子转移步骤控制。



Fe/0.5 mol·L⁻¹H₂SO₄体系的阳极极化曲线及磁场作用系数，100mV/min, 25°C

磁场加速铜阳极溶解对特定反应机理的要求

在活化区，无论磁场取向还是强度都不影响铁的活化溶解；相反，在预钝化区，磁场对铁的阳极过程有着明显的作用，磁场愈强，铁的溶解速度愈快。当电极电位进一步增加，铁进入钝化状态后，观察不到磁场在钝化区的明显作用。

在预钝化区，电极-溶液界面上存在下述Fe(OH)₂厚膜生成与溶解的动态平衡。

探究磁场加快酸性溶液中金属阳极溶解速度的原理及其应用

洛伦兹力对金属-溶液界面的影响

磁场改变电流密度从而造成的影响

磁场作用对特定反应机理的要求

磁场加快阳极溶解在实际中的应用

磁场加快金属阳极溶解在实际中的应用

当电极体系反应机理不明时，利用外加磁场的方法可以为判断反应速率控制过程提供有用的信息。



结论

- 在电化学反应中，磁场可以通过影响电极附近的带电离子流动和电解质的扩散，从而改变电解速度。
- 磁场对于不同速率控制步骤作用下的金属腐蚀过程会表现出不同的作用，其主要通过增加液相传质速度影响电化学反应过程，而对电子转移步骤控制的过程几乎没有影响。
- 由于外加磁场下电极表面的电流密度分布不均匀，磁场对阳极溶解的作用具有方向性，也会改变析出相的形貌。
- 尽管磁场技术难以应用到电解精炼的实际生产过程中，却能为我们判断反应速率控制过程提供依据。

参考文献

- [1]吕战鹏,陈俊劼,肖茜,夏小峰.磁场对铜在几种酸性溶液中阳极溶解的影响[J].腐蚀与防护, 2014,35(12):1187-1193
- [2]吕战鹏,黄德伦,杨武.磁场作用下铁电极的不均匀阳极溶解[J].电化学, 2001,7(3):326-331
- [3]吕战鹏,黄德伦,杨武.磁场对Cu/NaCl体系表现Tafel区阳极溶解的作用[J].腐蚀与防护, 2001,22(3):95-97
- [4]王超,陈慎豪.磁场作用下铁/硫酸体系阳极过程全息显微研究[J].腐蚀科学与防护技术, 1999,11(1):13-23
- [5]蒋秉植,杨健美.磁场效应影响化学反应研究的概况及前景[J].化学进展, 1992(2):15-36
- [6]徐洋,程从前,赵杰,张忠涛.低稳恒磁场对锡锌合金液与铜片界面反应的影响[J].机械工程材料, 2009,33(5):76-79
- [7]贺慧生.废杂铜直接电解精炼的研究进展[J].世界有色金属, 2010:25-27
- [8]奈斯特·派雷兹著,朱永春,曹中秋等译.电化学与腐蚀科学[M].北京:化学工业出版社, 2013
- [9]曹楚南.腐蚀电化学原理[M].北京:化学工业出版社, 2008

谢谢大家

中国科学技术大学化学系 倪慧琦