

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.07.001

镍电沉积界面层流/气泡-形核生长模拟研究

梁晓雨, 徐波, 赵明*, 于佳正, 张斌

(北方工业大学 机械与材料工程学院, 北京 100144)

摘要: 为探明镍电沉积过程中电沉积基体/电沉积液界面低流速层流场内电沉积副反应产生的气泡演变规律、 Ni^{2+} 浓度场变化和镍晶体形核及生长特点, 建立了电场、低流速层流场、浓度场、气泡/沉积液/镍晶体多相场的气泡/层流-镍晶体形核生长模型, 并利用有限元方法计算该模型。结果表明, 当形核前的气泡从镍基体脱附到浓度扩散层边界时, 在气泡脱附位置周围气泡迎流区和背流区的基体表面镍以瞬时形核方式形核, 当离开 Ni^{2+} 浓度扩散层后, 其产生的低 Ni^{2+} 浓度区与层流对流和 Ni^{2+} 扩散作用使镍晶体沿 Ni^{2+} 流动最大方向择优生长, 在气泡迎流区的枝晶高度最高。与此不同, 形核后的气泡从镍基体脱附到浓度扩散层边界时, 气泡产生的涡流只能使已经形核的晶体不均匀生长; 当离开 Ni^{2+} 浓度扩散层后, 随后镍晶体以枝晶形式生长, 沿 Ni^{2+} 流动最大方向枝晶的生长速度最快。

关键词: 多场耦合; 镍电沉积; 模拟; 气泡; 流场

中图分类号: TQ153.1 **文献标识码:** A

Simulation of laminar flow/bubble-nucleation and growth at the interface of the nickel electrodeposition

Liang Xiaoyu, Xu Bo, Zhao Ming*, Yu Jiazheng, Zhang Bin

(School of Mechanical and Materials Engineering, North China University of Technology, Beijing 100144, China)

Abstract: In order to investigate the evolution of bubble, the variation of Ni^{2+} concentration field, the characteristics of nucleation and the growth of nickel crystals at the substrate/electrodeposition solution interface in the low-flow laminar flow during the process of nickel electrodeposition, a simulation model of bubble/laminar flow-nickel crystal nucleation and growth coupled electric field, low-flow laminar flow field, concentration field, and bubble/solution/nickel crystal multiphase field has been established, which was calculated using the finite element method. The results showed that during the period of the pre-nucleation bubble desorbing from the nickel matrix to the boundary of the concentration diffusion layer, the nickel atoms on the surface of the matrix in the bubble upstream and downstream zones nucleated according to a transient nucleation mode, and when left the Ni^{2+} diffusion layer, due to the low- Ni^{2+} concentration zone and the effect of laminar convection and Ni^{2+} diffusion, the nickel crystals grew preferentially along the direction of Ni^{2+} flow then form nickel dendrites, The highest dendrites were found in the bubble upstream zones. Compared with this results, in the course of the post-nucleation bubble detaching from the nickel matrix to the boundary of the diffusion layer, the eddy current generated by the bubble can only cause the nucleated nickel crystals to grow unevenly; after

收稿日期: 2023-12-20

修回日期: 2023-12-28

作者简介: 梁晓雨(1998—), 男, 硕士, email: bdliangxy@mail.ncut.edu.cn

*通信作者: 赵明, email: zmncut@126.com.

基金项目: 国家自然科学基金项目(51271003).

bubble left the Ni^{2+} concentration diffusion layer, the nickel crystals subsequently grew in the form of dendrite, and the rapidest growth direction of nickel crystals depended on the direction of Ni^{2+} flow.

Keywords: multi-field coupling; nickel electrodeposition; simulation; bubbles; flow field

随着电沉积技术的发展,金属镍电沉积、复合电沉积及与其它金属共沉积方法不仅广泛用于制备合金材料^[1]、复合材料^[2],还可作为研发负载型微纳米材料的联接和包覆技术^[3-4]。电沉积形核与长大机制决定电沉积微观结构,一直是电沉积技术的重要研究领域。倪修任等^[5]研究发现低电流密度和高主盐浓度有利于镍纳米锥晶的形成。Gorobets等^[6]研究发现外加磁场电沉积可获得尺寸较大的镍树枝状晶。然而,电沉积液在电极/溶液界面一定范围内以低速层流流动,并且在电极/溶液界面存在浓度扩散层。此外,副反应将使离解的气体离子在电极/电沉积液界面产生气体析出。至今,电沉积液电极/溶液界面流动及气泡对镍电沉积形核和生长影响机制未见报道。目前相关研究主要通过观察镍电沉积形核长大形貌结合电沉积电流和电压等测试信号推断镍电沉积机制,难以揭示流动条件下气泡产生、脱附对镍电沉积的影响过程。近来,电沉积枝晶生长研究取得显著成果,Wang等^[7]的模拟结果表明锌枝晶生长受过电位、自由能各向异性和电解液流动控制。Gao等^[8]的实验与模拟研究发现气泡明显影响锂离子的迁移路径,减少枝晶生长点。本文通过相场模拟镍形核生长,采用水平集模拟气泡产生、脱附过

程,揭示电沉积过程层流和气泡对镍形核生长的影响机制。本研究结果对于通过镍电沉积技术研发镍基体负载催化材料、光电材料和磁性材料具有重要参考意义。

1 气泡/层流-镍晶体形核生长耦合模型

气泡/层流-镍晶体形核生长耦合模型的假设如下:(1)电沉积液为pH为7的稀溶液,电解质采用的是 NiSO_4 , SO_4^{2-} 浓度为常量。(2)不考虑气泡形核长大过程的水化氢离子、氢原子和氢气分子的演化过程,只考虑达到脱附尺寸的氢气泡上浮过程镍离子传输,忽略电沉积液低浓度氢离子影响。本文前期相同条件下镍电沉积的计算结果表明,氢离子只在电极表面狭缝或凹坑处富集,pH值降低到4.46,外加阴极电流将使水化氢离子形成氢气泡。在距氢分子富集区大于 $10\text{ }\mu\text{m}$,氢离子浓度急剧降低到中性条件浓度,水化氢离子浓度很低。吸附氢气泡上浮过程中对电沉积液中氢离子吸附行为很弱。(3)在电极表面发生 $\text{Ni}^{2+}+2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$ 反应。

1.1 控制方程

镍晶体形核生长固液界面由Allen-Cahn方程所确定^[9]:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -L_\sigma (g'(u) - \kappa \nabla^2 u) - L_\eta h'(u) \left\{ \exp \left[\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT} \right] - c \exp \left[-\frac{\alpha nF\eta}{RT} \right] \right\} \quad (1a)$$

$$g(u) = Wu^2(1-u)^2 \quad (1b)$$

$$h(u) = u^3(6u^2 - 15u + 10) \quad (1c)$$

$$\kappa(\theta) = \kappa_0 [1 + \tau \cos(\omega\theta)] \quad (1d)$$

式(1a)中, u 为序变量,当 u 为1和0时分别代表镍和沉积液;式(1b)表示双势阱函数 $g(u)$;式(1c)表示插值函数 $h(u)$;式(1d)表示考虑各向异性的梯度能系数 κ 。 L_σ 、 L_η 、 n 、 α 、 F 、 R 、 T 、 c 、 η 、 W 、 κ_0 、 τ 、 ω 、 θ 分别表示界面迁移率、反应常数、转移电子数、对称系数、法拉第常数、理想气体常数、体系的温度、 Ni^{2+} 浓度、活化过电位、势垒高度、梯度能系数、各向异性强度、各向异性模量、固液界面法向量与水平方向的夹角。本文 Ni^{2+} 运动和电势分布遵循式(2)所示方程^[9]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot \left(D^{\text{eff}} \nabla c + \frac{D^{\text{eff}} c}{RT} nF \nabla \psi \right) + \mathbf{v} \cdot \nabla c - c_s \frac{\partial u}{\partial t} \quad (2a)$$

$$\nabla \cdot (\sigma^{\text{eff}} \nabla \psi) = nF c_s \frac{\partial u}{\partial t} \quad (2b)$$

式(2a)右边最后一项表示 Ni^{2+} 消耗或产生^[10]; D^{eff} 和 ψ 分别为有效扩散系数^[11]和电势; c_s 和 σ^{eff} 分别表示Ni的点位密度和有效电导率^[12]。氢气泡运动由水平集方程确定^[13]:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \phi = \gamma \nabla \cdot \left(\varepsilon \nabla \phi - \phi(1-\phi) \frac{\nabla \phi}{|\nabla \phi|} \right) \quad (3)$$

式中: ϕ 为距离函数(电解质 $\phi=0$,气泡 $\phi=1$); \mathbf{v} 为流体的速度; ε 为气液界面厚(本文 $\varepsilon=0.025\text{ }\mu\text{m}$); γ 为

初始化参数(本文 $\gamma=4.5\times 10^{-7}$ m/s)。流场遵守式(4) Navier-Stokes 方程^[14]:

$$\rho\left[\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t}+(\mathbf{v}\cdot\nabla)\mathbf{v}\right]=\nabla\cdot\left[-p\mathbf{I}+\mu\left(\nabla\mathbf{v}+(\nabla\mathbf{v})^T\right)\right]+\mathbf{G}\quad(4a)$$

$$\nabla\cdot\mathbf{v}=0\quad(4b)$$

式中: \mathbf{G} 为体积力,本模型中体积力只包含重力; ρ 表示密度; μ 表示黏度; p 表示压强; \mathbf{I} 表示单位矩阵,采用体积平均法区分气液两相。

1.2 计算边界条件及计算参数

本文采用有限元方法求解气泡/层流-镍晶体形核生长耦合模型,建立一个 $100\text{ }\mu\text{m}\times 100\text{ }\mu\text{m}$ 的二维模型,下边界代表镍电极。初始时刻,电极处电势为 0,在此模型上方施加 0.8 V 电压,为模拟低流速层流

镍电沉积过程,0.50 mol/L 浓度 Ni^{2+} 电沉积液以 3×10^{-7} m/s 的速度从模型左侧流入,右侧流出,模型内和上侧 Ni^{2+} 浓度为 0.50 mol/L。根据本课题组研究^[15],低黏度和低流速电沉积液层流边界层厚度达 $258\text{ }\mu\text{m}$,在此尺度晶核可充分生长;此外,速度为 3×10^{-7} m/s 时电极/电沉积液界面浓度扩散层大约为 $36\text{ }\mu\text{m}$ 。由文献[16]可知临界脱附气泡直径大约 $15\text{ }\mu\text{m}$,为了研究当形核前基体表面已有气泡的情况,在距离几何模型左边界 $23\text{ }\mu\text{m}$ 狭缝处,将一直径为 $15\text{ }\mu\text{m}$ 圆置于狭缝处作为临界脱附氢气泡。因此本计算模型可充分研究低流速层流条件下浓度扩散层内和浓度扩散层外气泡演变和镍形核和生长规律,具体的模拟参数如表 1 所示。

表 1 模拟参数表

Tab.1 Parameter values of the model

参数	界面迁移率/ ($\text{m}^3\cdot\text{J}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	初始浓度/ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	各向异性模量	梯度能系数/ ($\text{J}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$)	固相 Ni^{2+} 扩散系 数/($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	液相 Ni^{2+} 扩散 系数/($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	对称系数
数值	0.4×10^{-6}	0.50	4	1.5×10^{-6}	7.5×10^{-14}	6.49×10^{-12}	0.5
参数	固相电导率/ ($\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$)	液相电导率/ ($\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$)	液相密度/ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	气相密度/ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	液相黏度/ ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)	气相黏度/ ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)	各向异性强度
数值	1.4×10^6	10	1×10^3	0.089	3×10^{-3}	3.84×10^{-6}	0.3

2 结果与讨论

2.1 形核前的气泡演变和镍电沉积形核和生长

2.1.1 形核前的气泡在浓度扩散层内的电沉积阶段

形核前的气泡在浓度扩散层内的模拟结果如图 1 所示,图 1(a)中使用复合变量 m 同时表征气泡的形貌和电沉积晶体的形貌,其中 $m=V_i+2u$, V_i 代表液相的体积分数。图 1(a)中 $m=0$ 的部分代表气泡所在区域, $m=1$ 的部分代表电沉积液所在区域, $m=3$ 的部分代表电沉积晶体所在区域, m 数值在 0 到 1 的部分代表气相与液相的平滑过渡区域, m 数值在 1 到 3 的部分代表电沉积液与晶体间的平滑过渡区域。由于电沉积液中 Ni^{2+} 浓度 c 在 0.45 mol/L 到 0.50 mol/L 间变化,为了更清楚地表征电沉积液中 c 的变化,设定图 1(b)中 c 在 0.45 mol/L 及以下时为同一种颜色,气泡和晶体所在区域 c 为 0,因此设定为白色。后文皆以此法表征模拟结果。

气泡未从基体脱附时,由于气泡搅动, Ni^{2+} 在气泡迎流区和背流区基体表面以瞬时形核方式形核,

由放大图知,此时镍晶粒较小,在气泡脱附点由于气泡阻隔尚无晶体长出。形核前的气泡在浓度扩散层内时的流场速度如图 2 所示,气泡未从基体脱附时,气泡运动在气泡迎流区和背流区产生涡流。气泡持续向上运动,流场破坏浓度扩散层稳定,此阶段晶体较小,在基体表面生长速度较为均匀。

2.1.2 形核前的气泡在浓度扩散层外的电沉积阶段

形核前气泡在浓度扩散层外时的模拟结果如图 3 所示。气泡在电沉积液中留下 Ni^{2+} 低浓度带状区,此 Ni^{2+} 低浓度带状区受流场作用向右移动,在气泡脱附点枝晶开始生长,该区域附近的枝晶也开始偏向气泡脱附点生长。形核前的气泡在浓度扩散层外时的流场速度如图 4 所示,此时气泡运动导致的流场速度较大的区域主要分布在浓度扩散层外,电极表面流场自右向左流动,当气泡上浮足够远后,流场基本呈层流态,此时流场自左向右流动,枝晶迎 Ni^{2+} 流动方向择优生长,导致靠近沉积液入口处镍枝晶的生长速度比远离入口处更快。

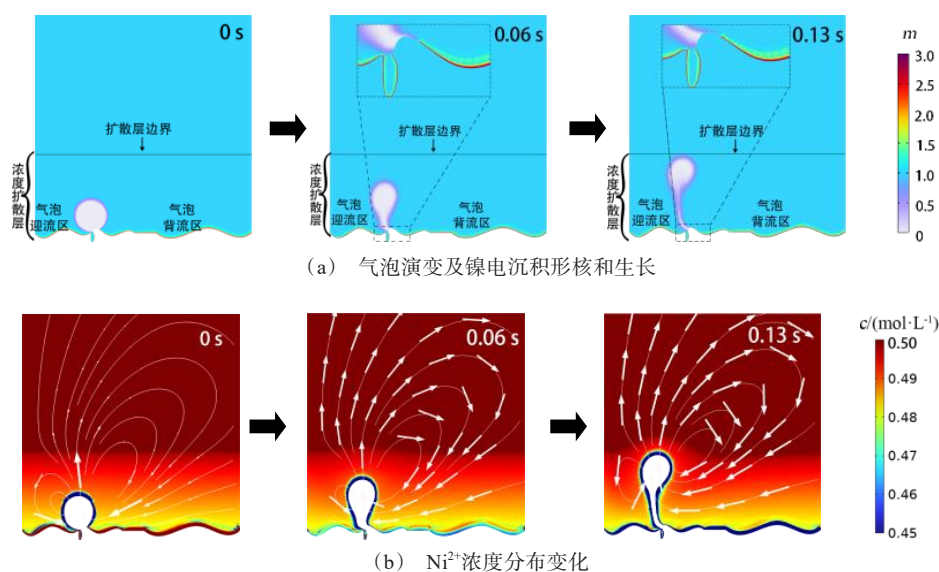


图1 形核前的气泡在浓度扩散层内时的模拟结果

Fig. 1 Simulation results of a pre-nucleation bubble in diffusion layer

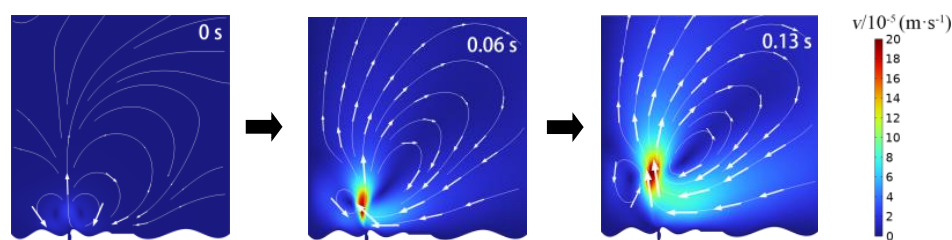


图2 形核前的气泡在浓度扩散层内时的流场图

Fig. 2 Distribution of flow velocity of a pre-nucleation bubble in diffusion layer

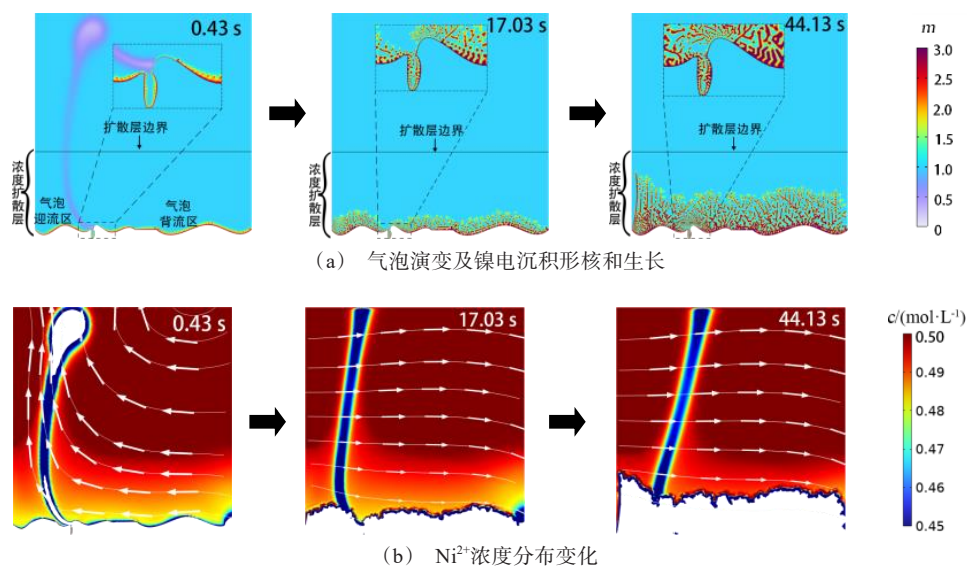


图3 形核前的气泡在浓度扩散层外时的模拟结果

Fig. 3 Simulation results of a pre-nucleation bubble escaping from diffusion layer

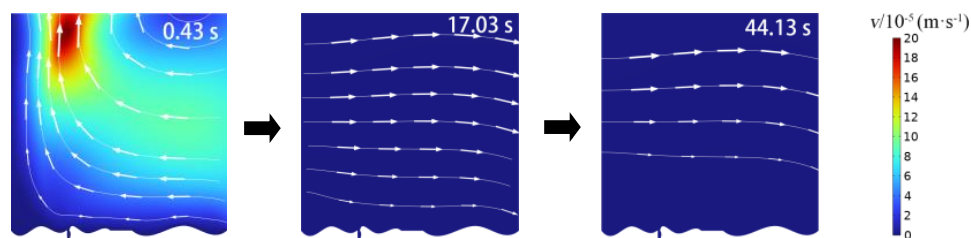


图 4 形核前气泡在浓度扩散层外时的流场图

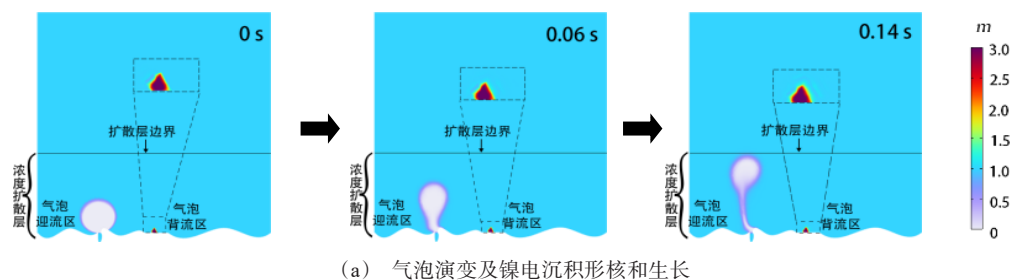
Fig. 4 Distribution of flow velocity of a pre-nucleation bubble escaping from diffusion layer

2.2 形核后的气泡演变和镍电沉积形核和生长

2.2.1 形核后的气泡在浓度扩散层内的电沉积阶段

为探究形核后气泡演变和形核和生长情况,在镍表面中心设定了已形成的椭圆晶核。模拟结果如图 5 所示,由图 5(b)可知晶体附近,由于晶体生长消耗 Ni^{2+} ,产生了低 Ni^{2+} 浓度区, Ni^{2+} 主要在初始晶体表面沉积长大,左右两侧沉积量并不相同,0.06 s 时右

侧累积沉积量比左侧要多 $0.1057 \mu\text{m}^2$, 0.14 s 时右侧累积沉积量比左侧要多 $0.3017 \mu\text{m}^2$ 。形核后的气泡在浓度扩散层内时的流场速度如图 6 所示,在气泡背流区流场将扩散层外的 Ni^{2+} 带到晶体的右侧,将晶体左侧的 Ni^{2+} 带走,这导致了晶体左右两侧 Ni^{2+} 浓度分布的不均匀和沉积量的差异。



(a) 气泡演变及镍电沉积形核和生长

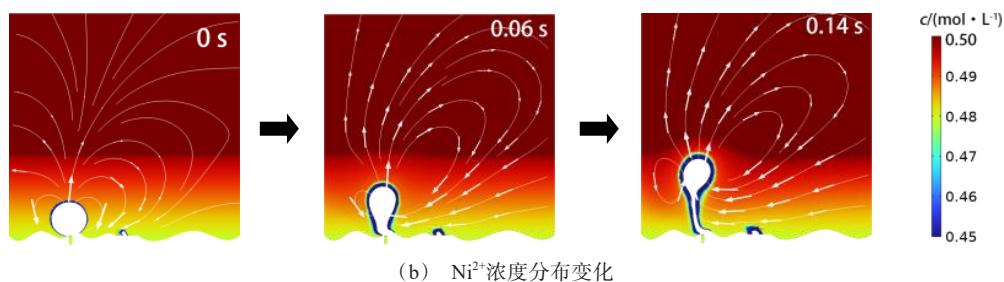
(b) Ni^{2+} 浓度分布变化

图 5 形核后的气泡在浓度扩散层内时的模拟结果

Fig. 5 Simulation results of a post-nucleation bubble in diffusion layer

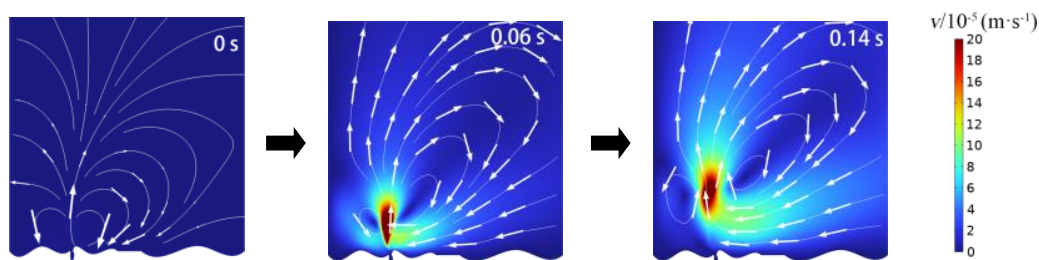


图 6 形核后的气泡在浓度扩散层内时的流场图

Fig. 6 Distribution of flow velocity of a post-nucleation bubble in diffusion layer

2.2.2 形核后的气泡在浓度扩散层外的电沉积阶段

形核后的气泡在浓度扩散层外时的结果如图7所示。气泡运动留下 Ni^{2+} 低浓度带状区,晶体开始以枝晶的形式生长。由图7(a)知,枝晶的生长并不均匀,向沉积液入口处生长的晶轴长度要比向出口处生长的晶轴长度要长。此阶段流场速度如图8所示

示,气泡的搅动会使晶体左侧的 Ni^{2+} 低浓度区面积不断增大。气泡上浮足够远后,流场变为平稳层流,枝晶左侧的低浓度 Ni^{2+} 区域得到补充,晶体左侧低浓度 Ni^{2+} 区逐渐变小, Ni^{2+} 低浓度带状区向右移动,在迎 Ni^{2+} 流动方向枝晶的生长速度最快。

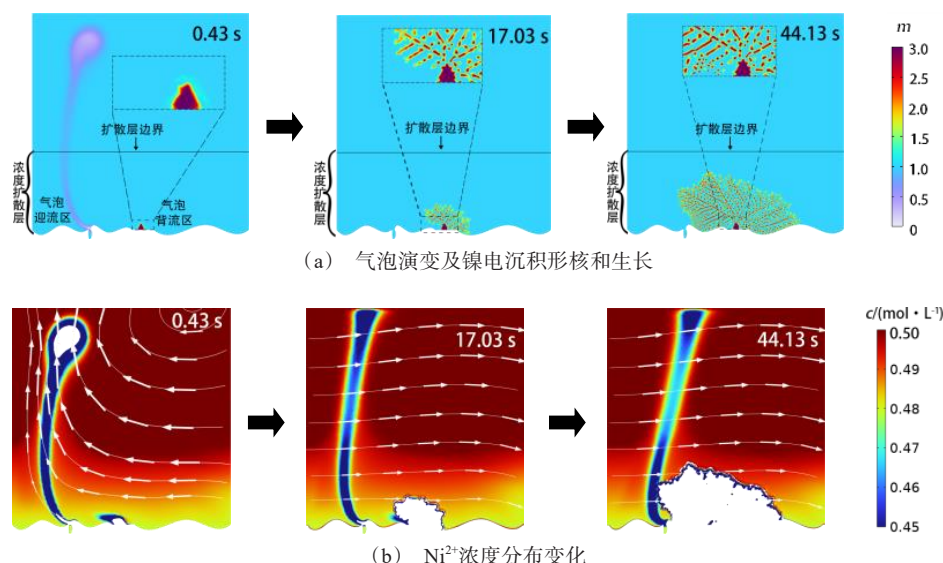


图7 形核后的气泡在浓度扩散层外的模拟结果

Fig. 7 Simulation results of a post-nucleation bubble escaping from diffusion layer

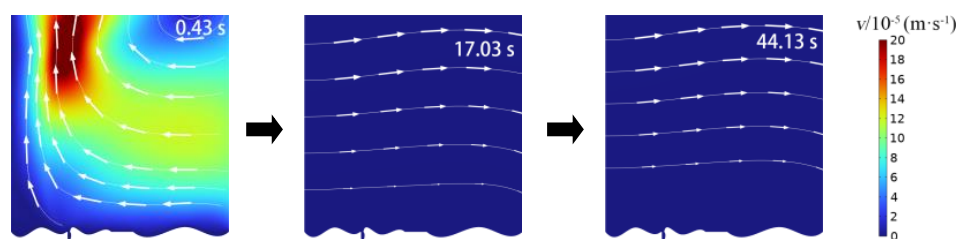


图8 形核后气泡在浓度扩散层外的流场图

Fig. 8 Distribution of flow velocity of a post-nucleation bubble escaping from diffusion layer

结 论

(1)当形核前的气泡从基体表面脱附到浓度扩散层边界时,在气泡迎流区和气泡背流区基体表面镍以瞬时形核特点形核。

(2)形核前的气泡在离开浓度扩散层后,在层流对流、扩散和电迁移作用下,镍枝晶沿 Ni^{2+} 流动最大方向择优生长。

(3)当形核后的气泡从基体表面脱附到浓度扩散层边界时,气泡迎流区和气泡背流区产生涡流,这

不能促使镍电沉积新晶粒的形成,但可使已经形核的镍晶体不均匀生长。

(4)形核后的气泡离开浓度扩散层后,镍晶粒开始以枝晶形态生长,沿 Ni^{2+} 流动方向枝晶的生长速度最快。

参考文献

- [1] 陈汉斌,夏江冰,龚政,等.电沉积镍钨合金多层膜耐腐蚀性能研究[J].电镀与精饰,2023,45(1): 1-7.
- [2] 马红雷.镍基-氧化铝复合镀层的电沉积法制备及其性能研究[J].电镀与精饰,2018,40(2): 5-10.

- [3] 魏永生, 王茂森, 康健, 等. 电沉积法制备三维泡沫镍负载钴催化剂及其工艺条件优化[J]. 材料导报, 2018, 32(19): 3304-3308.
- [4] 陈睿, 赵明, 李建国, 等. 海绵镍表面负载 TiO_2 纳米颗粒复合电沉积技术及光催化性能定量分析[J]. 中国科技成果, 2018(9): 20-21.
- [5] 倪修任, 张雅婷, 王翀, 等. 电沉积纳米锥镍的生长机理及其性能的研究[J]. 电化学, 2022, 28(7): 70-80.
- [6] Gorobets O Y, Gorobets V Y, Derecha D O, et al. Nickel electrodeposition under influence of constant homogeneous and high-gradient magnetic field[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(9): 3373-3375.
- [7] Wang K, Xiao Y, Pei P, et al. A phase-field model of dendrite growth of electrodeposited zinc[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2019, 166(10): D389.
- [8] Gao L T, Huang P, Feng J, et al. In situ characterization and phase-field modeling of the interaction between dendrites and gas bubbles during an electrochemical process[J]. ChemElectroChem, 2021, 8(15): 2881-2887.
- [9] Chen L, Zhang H W, Liang L Y, et al. Modulation of dendritic patterns during electrodeposition: A nonlinear phase-field model[J]. Journal of Power Sources, 2015, 300: 376-385.
- [10] Liang L, Chen L Q. Nonlinear phase field model for electrodeposition in electrochemical systems[J]. Applied Physics Letters, 2014, 105(26): 263903.
- [11] Jeon J, Yoon G H, Vegge T, et al. Phase-field investigation of lithium electrodeposition at different applied overpotentials and operating temperatures[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(13): 15275-15286.
- [12] Meulenbroek A M, Vreman A W, Deen N G. Competing marangoni effects form a stagnant cap on the interface of a hydrogen bubble attached to a microelectrode[J]. Electrochimica Acta, 2021, 385: 138298.
- [13] Rivera-Salinas J E, Gregorio-Jáuregui K M, Cruz-Ramírez A, et al. Computational study in bottom gas injection using the conservative level set method[J]. Processes, 2020, 8(12): 1643.
- [14] Deshpande K B, Zimmerman W B. Simulation of interfacial mass transfer by droplet dynamics using the level set method[J]. Chemical Engineering Science, 2006, 61(19): 6486-6498.
- [15] 邓港. 铜基复合电沉积层制备的模拟研究[D]. 北京: 北方工业大学, 2023.
- [16] 张会. 气泡对电解加工过程影响的仿真模拟及实验研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2017.