



田宗军

# 电解质浓度对电沉积中枝晶分形生长的影响

田宗军,王桂峰,黄因慧,刘志东,陈劲松,高雪松

(南京航空航天大学 机电学院,南京 210016)

**摘 要:**将分形几何与电化学原理相结合,以 Microsoft Visual C++ 6.0 为平台,编程模拟了电解质浓度对点电极电沉积和喷射电沉积中枝晶分形生长的影响。采用圆形电解池点电极电沉积的方法,制备了不同浓度下的金属镍枝晶;以平行板金属镍为阳极,石墨板为阴极,用自行设计的试验设备研究了不同浓度时金属镍枝晶二维电沉积生长的行为特性,并分别与模拟结果进行比较。结果表明,电解质浓度变化对电沉积的影响与采用模型模拟所得的结果具有相似性,模拟的结果对电沉积枝晶的试验研究具有很好的指导意义,气泡对沉积产物的形貌影响显著。

**关 键 词:**镍;喷射电沉积;分形几何;枝晶

中图分类号: TG622

文献标识码: A

文章编号: 1003-8728(2008)11-1266-05

## Dendrite Growth in Electrodeposition at Various Concentration of Electrolyte

Tian Zongjun, Wang Guifeng, Huang Yinhui, Liu Zhidong, Chen Jinsong, Gao Xuesong

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016)

**Abstract:** By applying fractal geometry to electrodeposition, the growth process of quasi-two-dimensional dendrite at various concentration of electrolyte with a point electrode and parallel plate anode is successfully simulated by Microsoft Visual C++ 6.0. The two-dimensional dendrites of Ni are manufactured at various concentration of electrolyte in a ring-shaped electrolysis tank. Using parallel plate Ni as anode and graphite plate as cathode, the growth characteristic of dendrite at various concentration of electrolyte is studied by jet-electrodeposition, and all the results of experiments are compared with the simulation results. The results show that the dendrites of Ni at various concentration of electrolyte obtained by the above systems are similar to the results of simulation. The simulation results can be used to direct the experimentations of dendrite electrodeposition. Our research also shows that the bubble has a great influence on dendrite growth.

**Key words:** Ni; jet-electrodeposition; fractal geometry; dendrite

枝晶生长是金属电沉积中存在的一个较为重要的问题,在以电解法生产金属时,往往会因为枝晶的生长而影响生产的正常进行,而有时则要求有特殊形态的枝晶形成,所以,对枝晶生长动力学进行研究,深入了解这一生长现象,实现电沉积产物形态的可控生长<sup>[1]</sup>,无疑有利于错综复杂的工业过程的顺利进行以及得到优质的产品。

金属电沉积或凝固过程中产生的枝状晶,具有

形式上的对称性和实质上难以理解的复杂性,用传统的欧氏几何来对其进行处理是十分困难的,分形几何学的建立为这一研究提供了新的思路<sup>[2]</sup>。

自 1984 年 M. Matsushita<sup>[3]</sup>把有限扩散凝聚模型(diffusion-limited aggregation, DLA)成功地应用到金属锌二维电化学沉积过程和分形结构以后,金属盐溶液的电镀就成为人们研究分形生长理想的系统。

所谓喷射电沉积就是将含有金属离子的电解液以高速喷射的形式,有选择地喷向阴极进行金属电镀。这种沉积形式比普通电沉积具有更多的优点<sup>[4]</sup>。对喷射电沉积中枝晶的生长特性进行研究

收稿日期: 2007-07-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(50575104)资助

作者简介: 田宗军(1971-),副教授,博士,研究方向为特种加工新技术, tianzj@nuaa.edu.cn

具有非常重要的应用价值。迄今,还没有将分形生长模型应用到喷射电沉积中的相关报道。

本文利用改进的 DLA 模型,对电解质浓度对点电极电沉积产物的影响进行了模拟,并采用圆形电解池恒电压点电极电沉积的方法,制备了不同浓度时的金属镍枝晶,接着利用基于 DLA 模型思想的平行板电极喷射电沉积的模型,模拟了电解质浓度对喷射电沉积中枝晶二维生长的影响,并采用平行板电极喷射电沉积的方法制备了不同电解质浓度时的金属镍枝晶簇,从而对模拟结果进行了很好的验证。

## 1 模拟方法和试验手段

### 1.1 电沉积中枝晶二维生长的模拟方法

DLA 模型是 T. A. Witten 和 L. M. Sander<sup>[5]</sup> 于 1981 提出的,用于描述分形生长的机制。该模型是用来模拟单个凝聚体的分形生长,它是一个特殊的粒子系统。

在金属电沉积的过程中,金属离子先是在溶液中以随机的方式漂浮着,当施加电压时,金属离子在移动过程中碰到阴极或沉积的金属时得到电子而发生沉积,这与 DLA 模型的生长规则是比较吻合的,因此这一凝聚过程可以使用 DLA 模型进行表述<sup>[6]</sup>。

本文基于 Microsoft Visual C++ 6.0 编程,实现了点电极电沉积和喷射电沉积中枝晶二维生长的模拟。为了能恰当表述电沉积过程中金属离子在阴极的还原情况,本文对 DLA 模型的思想进行了改进以针对实际的点电极电沉积的过程,并基于 DLA 模型的思想提出了平行板电极喷射电沉积的模型,两种模型均考虑了金属离子在电场力作用下的移动以及在阴极发生还原反应几率的不同这两方面,在模拟喷射电沉积中枝晶生长时,同时考虑了喷射高度这一参数对沉积产物形貌的影响。

### 1.2 点电极电沉积的试验原理和方法

点电极电沉积的试验装置如图 1 所示。用培养皿为容器,以环绕培养皿边缘的环形金属镍板作为阳极,培养皿中央悬挂的石墨芯作为阴极,中间为两块同样大小正方形的有机玻璃和普通玻璃相配合,在中间用一定层数的纸张以使两块玻璃之间保持一定的间隙,有机玻璃的正中间穿有 0.6 mm 的小孔,以从中悬挂直径为 0.5 mm 的石墨芯。

试验在恒定的外加电压下进行,采用恒温加热仪以保持一定的温度,试验的具体操作过程为:放入环形镍阳极,在阴阳两电极间施加一定的电压,镍将很快在阴极石墨芯附近沉积。一段时间后,沉积的金属镍会生成具有一定分形形式的凝聚体。

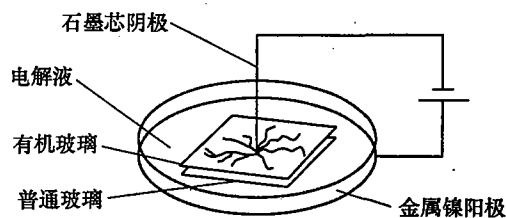


图 1 点电极下电沉积的试验装置

### 1.3 平行板电极喷射电沉积的试验原理和方法

本文采用平行板电极喷射电沉积的方法,制备了二维的金属镍枝晶簇。自行设计的喷射电沉积装置和喷嘴分别如图 2 和图 3 所示,其中电解液从喷嘴顶部进液口流入,经平行板镍阳极后从喷嘴底部的细缝流出,细缝的尺寸为 1 mm × 20 mm。

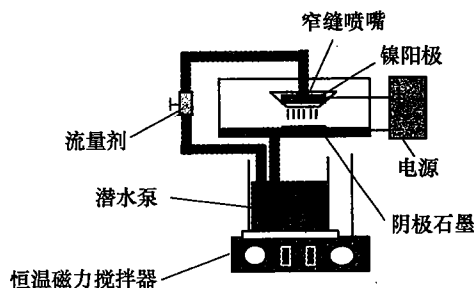


图 2 平行板电极喷射电沉积的试验装置

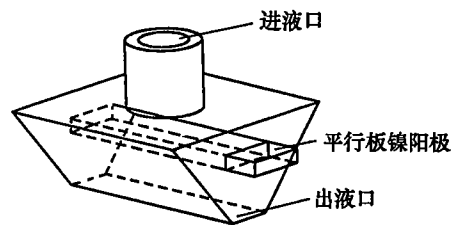


图 3 平行板电极喷射电沉积的喷嘴结构图

### 1.4 镀液配方和工艺条件

电沉积中所使用的镀液配方和工艺条件如表 1 所示,其中硫酸镍是主盐,氯化镍是阳极活化剂,硼酸是缓冲剂。试验中所用的试剂均为分析纯。

### 1.5 试验分析方法

由于计盒维数易于程序化计算,在实际中得到了广泛的应用<sup>[7]</sup>。本文采用计盒维数的原理,并基于 Microsoft Visual C++ 6.0 编程对电沉积所得到的电沉积产物的分形维数进行了计算。计算枝晶分形维数的步骤如下:首先,用计算机图像软件将枝晶的数码图片处理成黑白位图,然后运行自行编写的分形维数计算软件调用黑白位图后很快会计算出图片的分形维数,显示计算结果。

表1 电镀液配方和工艺条件

| 电镀液成分                                           | 配方 A    | 配方 B | 配方 C |
|-------------------------------------------------|---------|------|------|
| $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g/L) | 150     | 250  | 350  |
| $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g/L) | 40      |      |      |
| 硼酸 (g/L)                                        | 38      |      |      |
| PH                                              | 3.8~4.3 |      |      |
| 温度 (°C)                                         | 55      |      |      |

## 2 结果与讨论

### 2.1 电解质浓度对点电极电沉积影响的模拟

在电沉积中,溶液中电解质浓度的高低,会影响金属离子沉积速度,而金属离子沉积速度的不同,对沉积产物的组态、形貌以及性质都有一定的影响<sup>[8]</sup>。因此,本文通过改变粒子速度(对应着电沉积中离子沉积速度)这一参数,模拟获得了不同形貌的粒子团簇。该程序是通过改变粒子每一步移动的像素点的多少来模拟离子沉积速度的不同。图4所示为释放粒子数为800,粒子移动速度分别为:1,2,3个像素点的情况下,得到的粒子簇的形貌图。

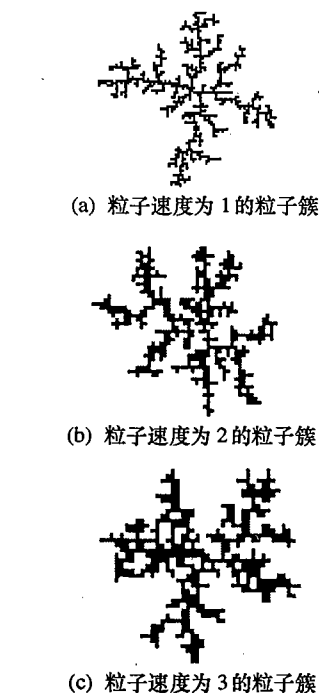


图4 点电极模拟不同离子沉积速度得到的粒子簇

从图4中可以看出,随着粒子移动速度的加快,所得到的粒子簇的形貌呈现由疏松结构逐步发展为致密结构,同时枝干变得粗大,并且所得到粒子簇在各个方向上的生长也趋于均匀。这和本文在后面对点电极电沉积过程中枝晶二维分形生长的研究时所得到的结果基本一致,分析认为,粒子移动速度越快,团簇外层生长粒子对内层生长点所产生的屏蔽作用越小,移动粒子越容易克服屏蔽作用而进入内层生长点,即随着粒子移动速度的加大,粒子在内层生长点上生长的机会增多<sup>[9]</sup>,因而出现了上图所示的粒子移动速度加大时,粒子团簇由疏松分枝结构发展为致密的结构,并且分枝变得粗大。

本文对图4所得到的粒子团簇的分形维数进行了计算,以进一步分析粒子移动速度对粒子团簇形貌的影响,表2为通过程序求得的图4中各粒子簇

的分形维数。

表2 点电极下不同粒子速度时粒子簇的分形维数

| 图号    | 粒子速度(像素点) | 分形维数     |
|-------|-----------|----------|
| 图4(a) | 1         | 1.411867 |
| 图4(b) | 2         | 1.422903 |
| 图4(c) | 3         | 1.430640 |

由表2可以看出,随着粒子移动速度的加大,所得到的粒子团簇的分形维数逐渐增加,这主要由于其形貌向致密型转变而使分形维数增加。这于本文在后面进行金属的电沉积试验时所得到的结果基本相一致:在点电极电沉积金属镍的试验中,当提高电解质溶液中硫酸镍浓度时,所得到的金属沉积团簇的分形维数逐渐升高。

### 2.2 电解质浓度对点电极电沉积影响的试验研究

图5为外加电压恒为7 V,利用点电极电沉积90 min得到的金属镍沉积产物的形貌图,此时气泡析出量极少。从各图中所示的沉积镍产物的形貌可以看出,随着硫酸镍浓度的增加,分枝增多,沉积产物形貌有由开放型向致密型转变的趋势。

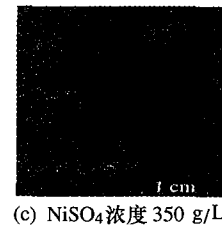
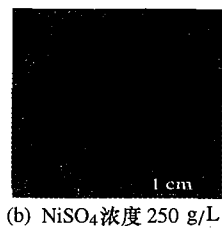
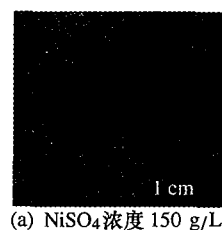


图5 外加电压7 V时  
 $\text{NiSO}_4$  浓度变化  
时的沉积图像

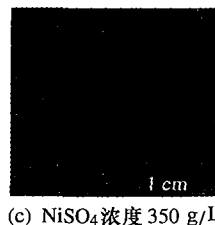
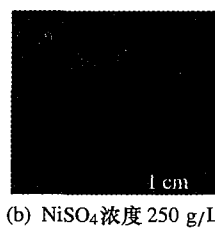
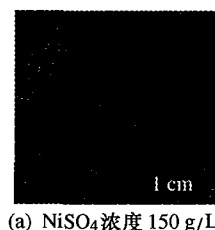


图6 外加电压21 V时  
 $\text{NiSO}_4$  浓度变化  
时的沉积图像

图6为外加电压恒定为21 V、温度为55 °C时,采用不同浓度的硫酸镍时得到的沉积产物,此时气泡大量析出,生长速度极快,由于装置尺寸的限制,

此时,电沉积时间控制为 15 min。在图 6 中,沉积产物形貌向致密型转变的趋势不是很明显,在浓度低的时候也出现了很多的分枝,分析认为,此时气泡对各图中沉积产物的形貌起主导作用,浓度对其形貌的影响已不明显。在后文的平行板电极喷射电沉积的试验中也发现了同样的现象,沉积的枝晶簇在低浓度时由于大量气泡析出的影响反而较为致密。

对应于图 5 和图 6 所获得沉积产物的分形维数分别如表 3 和表 4 所示。从两表中的情况可以明显看出,在外加电压恒定时,随着电解液中硫酸镍浓度的增加,电沉积所得枝晶的分形维数均随之增大。

表 3 电压(7 V)  $\text{NiSO}_4$  浓度变化时枝晶的分形维数

| 图号     | $\text{NiSO}_4$ 浓度(g/L) | 分形维数     |
|--------|-------------------------|----------|
| 图 5(a) | 150                     | 1.422812 |
| 图 5(b) | 250                     | 1.456387 |
| 图 5(c) | 350                     | 1.547129 |

表 4 电压(21 V)  $\text{NiSO}_4$  浓度变化时枝晶的分形维数

| 图号     | $\text{NiSO}_4$ 浓度(g/L) | 分形维数     |
|--------|-------------------------|----------|
| 图 6(a) | 150                     | 1.521316 |
| 图 6(b) | 250                     | 1.626677 |
| 图 6(c) | 350                     | 1.653333 |

分析认为,在金属镍的电沉积过程中,电解质溶液中二价镍离子浓度的增加,加速了镍离子在阴极的析出,随着金属镍沉积速度的加快,减弱了屏蔽效应的影响,增加了粒子到达团簇内部的几率,从而使分枝增多,使得沉积产物的分形维数变大,形貌有向粗大分枝组成的致密型转变的趋势<sup>[10]</sup>。图 5 中,在气泡析出量极少的情况下,即出现了这种转变,这与模拟的结果相应,同时浓度增加时,在相同电压下的电流也随之增大,使相同时间内实际沉积的离子数增加,即出现了表 3 中分形维数增加很快的趋势。图 6 中,在气泡大量析出时,硫酸镍浓度越低,气泡的析出量越多,所以在浓度低的时候,也出现了很多的分枝,从而对分形维数产生影响,出现了表 4 所示的现象,其分形维数虽然在增加,但增加的速度较慢。

2.3 电解质浓度对喷射电沉积影响的模拟

本文模拟了不同浓度电解液时进行喷射电沉积的沉积产物。图 7 所示为在释放粒子数为 8000,粒子移动速度分别为:1,2,3 个像素点的情况下,得到

的粒子簇的形貌图。

从获得粒子簇的形貌可以看出,模拟的粒子簇和试验制备的枝晶簇具有很好的相似性,均表现出明显的屏蔽效应,表明本文采用的模型是可以对平行板电极喷射电沉积中枝晶的分形生长进行正确表述的。同时发现,随着粒子移动速度的加快,所得到的粒子簇的形貌由疏松分枝逐步发展为致密结构,同时粒子簇的高度减小。分析认为,粒子移动速度越快,在克服屏蔽作用而使粒子团簇发展为致密结构的同时,也使粒子更容易游离出此平行板区域,使实际沉积的粒子数减少,从而在相同释放粒子数的情况下,粒子团簇的高度变低,这和张皓东等人<sup>[11]</sup>的模拟结果基本相同。

表 5 列出了通过编制的分形维数计算程序求得的不同粒子速度下沉积的粒子簇的分形维数。可以看出,随着粒子移动速度的加快,沉积产物的分形维数上升到一定值后开始减小,这是因为,粒子移动速度的加快使最终实际沉积的粒子数大量减少,从而使分形维数减小。

表 5 平行板电极下不同粒子速度时粒子簇的分形维数

| 图号     | 粒子速度(像素点) | 分形维数     |
|--------|-----------|----------|
| 图 7(a) | 1         | 1.774201 |
| 图 7(b) | 2         | 1.784667 |
| 图 7(c) | 3         | 1.765796 |

2.4 电解质浓度对喷射电沉积影响的试验研究

在平行板电极喷射电沉积时发现,枝晶簇的生长需要很高的电流。图 8 为在电沉积过程中保持通过试验装置的电流恒定(1 A),喷射电沉积 55 min 得到的金属镍枝晶簇的形貌图。

从各图中所示的枝晶簇的形貌可以看出,随着硫酸镍浓度的增加,分枝减少,沉积产物形貌由致密型结构向开放型结构转变,且在相同的沉积时间内,枝晶簇的生长高度逐渐增加。这与模拟的结果有所

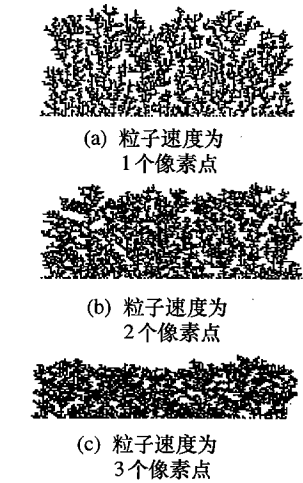


图 7 平行板电极下模拟不同离子沉积速度得到的粒子簇

不同,在上文研究点电极下金属电沉积时发现,大量气泡的析出更加有利于产生分枝,在大电流平行板电极电沉积且电解液浓度比较小的时候,气泡的析出量较多,所以此时沉积产物的形貌比较致密;同时由于随着浓度的增加,实际沉积的镍离子数增加,最终使得枝晶簇的生长高度增加。由于模拟时并未考虑气泡对电沉积产物形貌的影响,所以试验得到的沉积产物与模拟结果存在差异,但同时也说明了气泡对沉积产物的形貌起着显著的影响。

图9为图8(b)中枝晶簇的显微形貌图。可以看出,在枝晶的分枝上又生长出很多小的分枝,喷射电沉积的产物属于具有明显分形结构的枝晶。

本文对平行板电极喷射电沉积所得到的枝晶簇的分形维数进行了计算,图7中各枝晶簇的分形维数如表6所示。

从表6中可以看出,随着电解液中硫酸镍浓度的增加,电沉积产物的分形维数随之减小,分析认为,虽然浓度低的时候,实际沉积的镍离子数减少,但因为沉积产物形貌向开放型生长形态转变明显,所以使分形维数减小。

表6  $\text{NiSO}_4$  浓度变化时喷射电沉积枝晶簇的分形维数

| 图号    | $\text{NiSO}_4$ (g/L) | 分形维数     |
|-------|-----------------------|----------|
| 图8(a) | 150                   | 1.865496 |
| 图8(b) | 250                   | 1.851065 |
| 图8(c) | 350                   | 1.828039 |

### 3 结论

(1) 在模拟点电极下离子沉积速度对沉积产物形貌的影响时发现,粒子移动速度增加时,生成的粒子团簇形貌有由疏松分枝发展为致密结构的生长趋势。计算沉积产物的分形维数表明,随着粒子沉积速

度的加大,所得到的粒子团簇的分形维数逐渐增加。

(2) 在点电极电沉积过程中,电解质浓度的变化会对阴极上沉积产物的形貌产生影响。随着硫酸镍浓度的提高,在气泡析出量极少的情况下,沉积产物形貌由开放型向致密型转变,分枝增多,这与模拟的结果相对应,沉积产物的分形维数增加的越来越快,而在气泡大量析出的情况下,各个浓度下的沉积产物的形貌变化不明显,此时气泡对沉积产物的形貌起主导作用。

(3) 在模拟不同离子沉积速度对平行板电极喷射电沉积产物形貌的影响时发现,模拟的粒子簇和试验制备的枝晶簇具有很好的相似性,表明本文建立的模型是可以对平行板电极喷射电沉积中枝晶的分形生长进行正确表述的,同时发现,不同的离子沉积速度,对模拟结果的表现形貌影响很大,粒子簇的分形维数上升到一定值后开始减小。

(4) 在平行板电极喷射电沉积金属镍枝晶簇的试验研究中发现,枝晶簇的形貌随电解液浓度的升高向开放型转变明显,这与模拟结果存在着差异,这主要由于大量气泡析出的影响,同时枝晶簇的分形维数逐渐减小。

### [参考文献]

- [1] Brady R M, Ball R C. Fractal growth of copper electrodeposits [J]. *Nature*, 1984, 309(5): 225 ~ 229
- [2] 王桂峰等. 金属镍电沉积中枝晶分形生长的研究[J]. *电镀与环保*, 2007, 27(3): 14 ~ 16
- [3] Matsushita M, et al. Fractal structures of zinc metal leaves grown by electro-deposition [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1984, 53(3): 286 ~ 289
- [4] 王帮峰等. 选择性射流电铸技术初探[J]. *机械科学与技术*, 2002, 21(2): 263 ~ 265
- [5] Witten T A, Sander L M. Effective harmonic-fluid approach to low-energy properties of one-dimensional quantum fluids [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1981, 47(25): 1400 ~ 1408
- [6] 孙斌等. 铅的电沉积枝晶生长[J]. *武汉大学学报(理学版)*, 2002, 48(1): 81 ~ 83
- [7] 杨兵初等. 锌电解沉积物生长形态转变的研究[J]. *长沙理工大学学报(自然科学版)*, 2005, 2(3): 85 ~ 88
- [8] 雷卫宁等. 纳米晶脉冲电铸的试验研究[J]. *机械科学与技术*, 2002, 21(6): 975 ~ 978
- [9] 谢刚等. 点阴极下金属电沉积过程枝晶二维生长的计算机模拟[J]. *科学技术与工程*, 2003, 22(4): 343 ~ 346
- [10] 欧阳礼等. 电化学沉积金属铅的二维枝晶生长及其结构[J]. *武汉大学学报(自然科学版)*, 2000, 46(6): 689 ~ 691
- [11] 张皓东等. 金属锌电沉积过程的分形研究[J]. *化学研究*, 2005, 16(1): 52 ~ 54

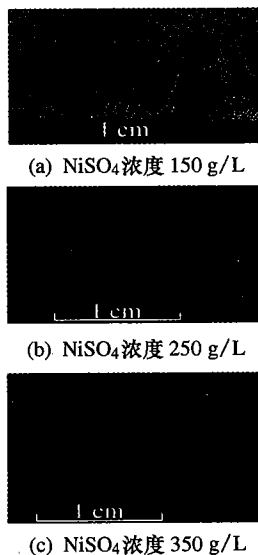


图8  $\text{NiSO}_4$  浓度变化时喷射电沉积得到的枝晶簇



图9 镍沉积物的显微图