

电镀模块简介



电镀模块简介

© 1998–2013 COMSOL

受美国专利 7,519,518; 7,596,474; 7,623,991; 和 8,457,932. 保护。

本文档和本文所述的程序根据 COMSOL 软件许可协议 (www.comsol.com/sla) 提供，且仅能按照许可协议的条款进行使用和复制。

COMSOL、COMSOL Multiphysics、Capture the Concept、COMSOL Desktop 以及 LiveLink 均为 COMSOL AB 公司的注册商标或商标。所有其他商标均为其各自所有者的财产，COMSOL AB 公司及其子公司和产品不与上述商标所有者相关联，亦不为其正式认可、赞助或支持。相关商标拥有者的清单请参见 www.comsol.com/tm。

版本：

2013 年 11 月

COMSOL 4.4

联系信息

请访问联系 COMSOL 页面 www.comsol.com/contact，提交一般咨询，联系技术支持，或查询联系地址和电话。您也可以访问全球销售办公室页面 www.comsol.com/contact/offices，查询地址和联系信息。

如果您需要联系技术支持，可以进入 COMSOL Access 页面在线填写申请表 www.comsol.com/support/case。

其他链接：

- 技术中心：www.comsol.com/support
- 产品下载：www.comsol.com/product-download
- 产品升级：www.comsol.com/support/updates
- COMSOL 社区：www.comsol.com/community
- 活动：www.comsol.com/events
- COMSOL 视频中心：www.comsol.com/video
- 技术支持知识库：www.comsol.com/support/knowledgebase

Part number: CM022502

目录

简介.....	1
电镀模块物理场接口	2
不同空间维度和求解类型对应的物理场接口列表.....	6
案例库窗口	8
教学模型 — 装饰镀层	9
模型定义.....	9
结果.....	11
教学模型 — 沟槽中镀铜.....	24
模型定义.....	24
结果与讨论	27
参考文献.....	28
求解电化学模型	49

简介

建模和仿真是一种了解、优化和控制电镀过程的经济有效的方式。

电镀模块能够用来研究各种不同参数对电镀槽或者镀层厚度和成分的影响，其中能够研究的重要参数包括：

- 电镀槽几何结构
- 电解质成分和混合
- 电极动力学
- 工作电位以及平均电流密度
- 温度

一个典型的仿真可以得到电镀槽和电极表面的电流分布，根据法拉第定律和沉积材料的性质，能够得到沉积层的厚度和组成。电镀模块不仅能够模拟沉积厚度相对于电极间隙而言可以忽略的情况，还可以使用移动边界模拟电极的生长和溶解。

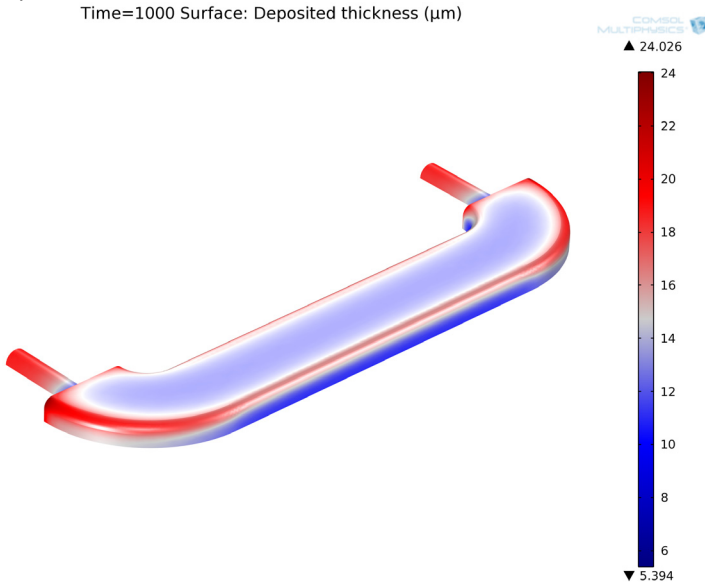


图 1：使用二次电流分布接口模拟家具饰件电镀模型，图中所示为装饰镀层的厚度分布

电镀模块的主要应用包括：

- 电子电气应用中的镀铜
- 对零件进行腐蚀防护、抗磨损防护应用中的金属电镀
- 金属和塑料制品的装饰性电镀
- 薄层或者复杂结构零件的电铸
- 金属电解冶金

下一节将介绍电镀模块的接口，并且对它们的功能做概括性的介绍。还会给出各个物理场接口适用的空间维度和预置求解类型的列表。

在本简介中包括了两个教学案例。第一个案例为二次电流密度分布模型，其中镀层的厚度可以被忽略，所以使用固定的几何。您可以翻到第 9 页“教学案例 — 装饰镀层”，开始学习该案例。

第二个案例是一个完整的三次电流密度分布案例，考虑了阳极和阴极表面的形状变化，所以使用了移动网格。您可以翻到第 24 页“教学案例 — 沟槽中镀铜”，开始学习该案例。

电镀模块的物理场接口

电镀模块具有多个物理场接口，它们分别描述了电镀槽中的电解质以及电极的不同现象。案例库模型示范了这些接口的使用，它们一般基于电流，电荷，化

学物质以及能量等守恒。图 2 显示了电镀模块中可以使用的接口，如模型向导的截图所示。

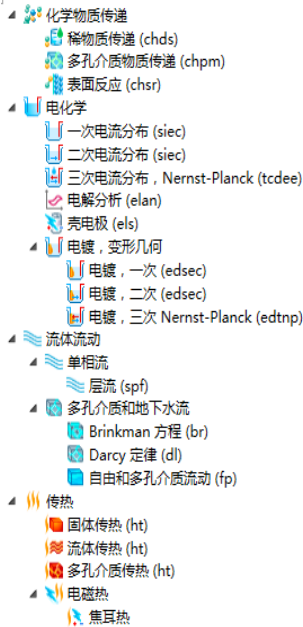




图 2: 模型向导中显示的电镀模块的物理场接口列表。

电镀，移动网格接口

电镀物理场接口含有带有和不带有移动边界的二次和三次电流分布模型。

电镀，二次电流接口 () 假设电解质是一种理想的均匀混合状态。另外，还考虑了电化学反应中由于活化能引起的活化过电位。理想混合电解质的假设意味着电流的大小不会影响电解质电导率。

电镀，三次 Nernst-Planck 接口 () 考虑了物质通过扩散，电迁移，对流进行的传递，所以可以描述电镀过程中电解质成分变化的影响。电化学反应的动力学表达式中同时考虑了活化和浓度过电位的影响。在接口中还提供了电中性方程，用于描述物质和电流守恒，这也意味着在仿真中除了那些以极低浓度存在的物质以外，必须定义电解质中的所有带电物质，这些极低浓度的物质可以被忽略，不影响电流守恒。

有些情况下，可以忽略电镀槽中由于电流分布引起的阴极表面镀层厚度，所以可以选择固定几何的二次和三次电流密度分布。即使在固定几何的情况下，镀层的厚度和成分仍然可以通过模拟计算出来，并在阴极表面绘制出来。

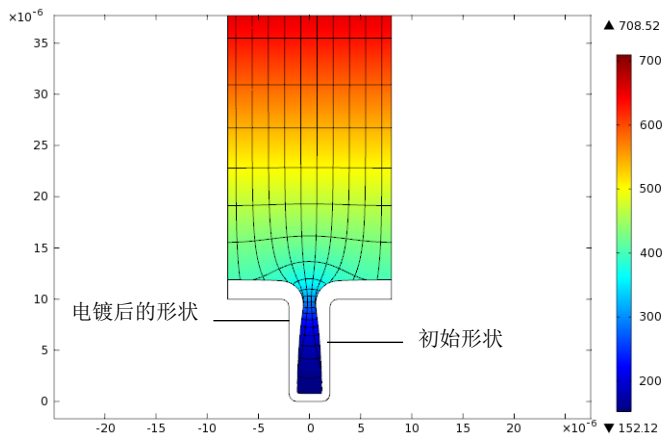


图 3: 沟槽中镀铜教学案例。黑色实线显示了阴极表面最初的形状，变形的区域是电镀 10s 之后的表面形状。图中的颜色表示浓度。


如果镀层厚度与电极的几何尺寸在同一个数量级 (或低一个数量级)，就可能需要用到移动边界，请查阅图 3 显示的例子。

电流分布接口


电化学接口还包括一次电流分布 ([Uf](#))，二次电流分布 ([Uf](#))，和三次电流分布，Nernst Planck ([Uf](#)) 接口。其中，一次电流分布接口除了忽略电解质成分的空间变化，还忽略了电荷转移反应中的活化损耗，所以这个接口只能用于电极反应非常快速的情形，即活化损耗相对于欧姆损耗相当小。

这些接口不同于电镀接口，因为在缺省情况下它们无法追踪镀层的厚度和成分变化。然而，如果与化学物质传递分支中的表面反应接口 ([Uf](#)) 耦合，这些物理场接口就能自动进行关于镀层的模拟，但是只能用于固定几何情况。




壳电极接口


壳电极接口 () 可以模拟边界切向方向上进行的电流传导。这个接口适用于模拟薄电极，其中可以忽略电极的法向电势变化。通过这种假设，可以使用建立在边界上的 PDE 代替在薄电极区域上的方程。采用这种方法，可以使问题的规模得以缩小，并且可以避免薄层区域潜在的网格各向异性问题。

电解分析接口


电解分析接口 () 可以模拟电解质中稀物质的质量传递，使用扩散 - 对流方程求解电活性物质的浓度分布。这个接口适用于包含大量惰性 "支持" 电解质的电解质溶液，这样就可以忽略欧姆损耗。该接口还有一个专门的功能，可以模拟循环伏安分析方法。


化学物质传递接口

除了上面提到的表面反应接口 ()，化学物质传递分支中还包括有稀物质传递接口 ()。通过与电镀，二次接口 () 耦合，这个接口还能用于模拟具有支持电解质的体系。在这些体系中，假设形成电流的离子浓度是均匀分布的状态。

化学物质传递分支中还有多孔介质物质传递接口 ()，它可以模拟饱和与变饱和多孔介质中液相，固相和气相之间的物质传递。它可以分析一种或多种物质在充满 (饱和) 或者部分填充 (不饱和) 固体多孔介质中空隙的流体中的传递现象。没有被液体填充的孔隙空间则包含有静止的气相。所以这个接口可以研究不同多孔介质类型的耦合问题。

其他物理场接口

流体流动物理场接口 () 能够与电镀接口耦合，用于模拟电解池中的自然和强制对流。

传热接口 () 中内置好了焦耳热和其他电化学损耗的计算公式，可以计算电池中的热平衡。

更多关于这些物理场接口的方程和假设的详细介绍，可以参考 *Electrodeposition Module User's Guide* 和 *COMSOL Multiphysics Reference Manual*。


不同空间维度和求解类型的物理场接口列表



下表列出了除 COMSOL 基本模块包含的物理场接口以外，电镀模块中可以使用的物理场接口。




接口	图例	标签	空间维度	预置求解类型
化学物质传递				
表面反应		chsr	所有维度	稳态； 瞬态
多孔介质物质传递		chpm	所有维度	稳态； 瞬态
电化学				
一次电流分布		siec	所有维度	稳态； 瞬态； 交流阻抗稳态； 交流阻抗瞬态
二次电流分布		siec	所有维度	稳态； 瞬态； 交流阻抗稳态； 交流阻抗瞬态
三次电流分布， Nernst-Planck		tcdee	所有维度	稳态； 瞬态； 交流阻抗稳态； 交流阻抗瞬态
电解分析		elan	所有维度	稳态； 瞬态； 交流阻抗稳态； 交流阻抗瞬态
壳电极		els	三维，二维， 二维轴对称	稳态； 瞬态


接口	图例	标签	空间维度	预置求解类型
电镀，移动网格				
电镀，一次		edsec	所有维度	稳态； 瞬态； 带初始化的瞬态； 带初始化的瞬态，固定几何
电镀，二次		edsec	所有维度	稳态； 瞬态； 带有初始化的瞬态； 带有初始化的瞬态，固定几何
电镀，三次 Nernst-Planck		edtnp	所有维度	稳态； 瞬态； 带初始化的瞬态； 带初始化的瞬态，固定几何
流体流动				
多孔介质和地下水流				
Brinkman 方程		br	三维，二维， 二维轴对称	稳态； 瞬态
Darcy 定律		dl	所有维度	稳态； 瞬态
自由和多孔介质流动		fp	三维，二维， 二维轴对称	稳态； 瞬态
传热				
多孔介质传热		ht	所有维度	稳态； 瞬态

案例库窗口

如果需要打开电镀模块案例库模型，可以点击 '新建' 窗口中的 '空模型'，然后在 '主屏幕' 或者主工具栏上点击 '案例库' 。然后在案例库窗口，打开电镀模块文件夹，就可以浏览或查找相关的内容。

点击 '打开案例'  打开 COMSOL Multiphysics 案例库中的案例，或者点击 '打开 PDF 文档'  查阅包含有案例背景介绍的文档，并且可以按照文档一步一步创建出该案例。COMSOL 案例库中的 MPH 文件有两种保存形式，一种是完整的 MPH 文件，另一种是精简的 MPH 文件。

- 完整的 MPH 文件，包括所有剖分好的网格和解。在案例库窗口，都带有  图标，如果 MPH 文件超过 25MB，当鼠标移动到该模型节点上时，会有一个 '大文件' 的提示。
- 精简的 MPH 文件，包括所有的设置，但是不包括剖分好的网格和解 (有少数 MPH 文件因为其他原因而没有解)。您可以打开这些模型学习模型设置，也可以剖分网格然后重新求解该案例模型。当您更新案例库时，大多数的案例，都是可以下载带有网格和解的完整版本。这些案例在案例库窗口，都带有  图标，当鼠标移动到该模型节点上时，会有一个 '没有储存解' 的提示。如果有一个完整 MPH 文件可供下载，相关节点的菜单会包含一个 '下载完整案例' 的条目 ()。

选择 '文件' > '帮助' 菜单 (Windows 用户) 或 '帮助' 菜单 (Mac 和 Linux 用户) 下的 '更新 COMSOL 案例库' ()，可以检查所有可更新的案例。

本指南中使用了案例库中的两个模型作为教学案例，请翻到第 9 页 “教学案例 — 装饰镀层” 或者第 24 页 “教学案例 — 沟槽中镀铜” 开始学习。

教学案例 — 装饰镀层

本电镀模型利用二次电流分布接口建立，这个接口中自带了表征阴极和阳极上的金属沉积 / 溶解的完整 Butler-Volmer 动力学计算公式。同时在阴极上还有竞争析氢反应发生。在模型中计算了阴极上镀层的厚度以及电流效率。

模型定义

图 4 显示了模型的几何结构。其中阳极是一个溶解平板阳极，阴极是一个家具配件，通过金属镀层进行装饰。

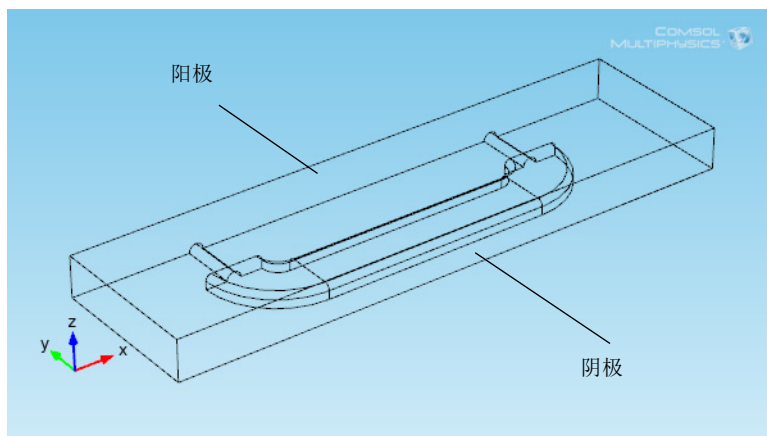


图 4: 模型的几何结构示意图。

相比于电解质的电导率而言，金属阳极和阴极的电导率非常高，因此我们可以假设在金属电极上的电势分布为常数。所以活化过电位的变化是由于电极表面上的电解质电位引起的。基于以上假设，模拟过程中可以将金属电极作为边界来处理。

开始教学案例之前，需要讨论一下在所有电流分布模型中都存在的一个难点。

过电位， η_m （下标 m 表示某一个电极反应），通过如下方程定义：

$$\eta_m = \phi_{s,0} - \phi_l - E_{\text{eq},m} \quad (5)$$

其中 $\phi_{s,0}$ 表示金属的电位， ϕ_l 表示电解质溶液的电位， $E_{eq,m}$ 表示在常用参考电位下，在电极表面上测量得到的金属电极和电解质之间的平衡电位。其中某一个电极的电位可作为基准，其他所有的电位都以此为参考进行测量（事实上，可以固定电池中任意位置的电位作为基准）。本案例中，选择金属阴极的电极电位为基准，并设置为 0V。这意味着金属阳极的电位就是电池电压。电解质的电位会浮动变化并做出调整，满足电流平衡，使得等量的电流从阴极流出，然后进入阳极。这进而确定阳极和阴极上的过电位。

电解质电荷传递

使用电镀，二次电流接口根据如下方程求解电解质电位， $\phi_l(V)$ ：

$$\begin{aligned} \mathbf{i}_l &= -\sigma_l \nabla \phi_l \\ \nabla \cdot \mathbf{i}_l &= 0 \end{aligned} \quad (6)$$

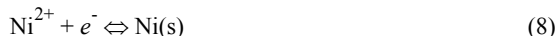
其中的 \mathbf{i}_l (A/m²) 为电解质电流密度矢量， σ_l (S/m) 为电解质电导率，并假设为常数。

除了阳极和阴极表面，其他边界都使用缺省的绝缘边界条件：

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{i}_l = 0 \quad (7)$$

其中 \mathbf{n} 为法向矢量，指向域外方向。

在阳极和阴极上的主要电极电化学反应为镍的溶解 / 沉积反应，相关反应表达式为：



使用 Butler-Volmer 公式模拟这个电镀过程中的电化学反应，可以根据下式计算局部电流密度：

$$i_{\text{loc, Ni}} = i_{0, \text{Ni}} \left(\exp\left(\frac{\alpha_a F \eta_{\text{Ni}}}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c F \eta_{\text{Ni}}}{RT}\right) \right) \quad (9)$$

阴极边界表面的沉积速率和阳极边界表面的溶解速率，以法向速度 v (m/s) 表示，可以根据下式计算得到：

$$v = \frac{i_{\text{loc, Ni}} M}{nF \rho} \quad (10)$$

其中 M 是镍原子的平均摩尔质量 (59 g/mol)， ρ 为密度 (8900 kg/m³)， n 为参加反应的电子数。需要注意的是，阳极表面处的局部电流密度为正，而在阴极表面处则为负。

在阳极处，电解质电流密度设定为镍电镀反应的局部电流密度：

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{i}_l = i_{\text{loc, Ni}} \quad (11)$$

在阴极处，再添加一个电极反应模拟次生析氢反应：



使用阴极 Tafel 方程模拟阴极处的析氢反应动力学，相应的计算局部电流的表达式为：

$$i_{\text{loc, H}} = -i_{0, \text{H}} 10^{-\eta_{\text{H}}/A_c} \quad (13)$$

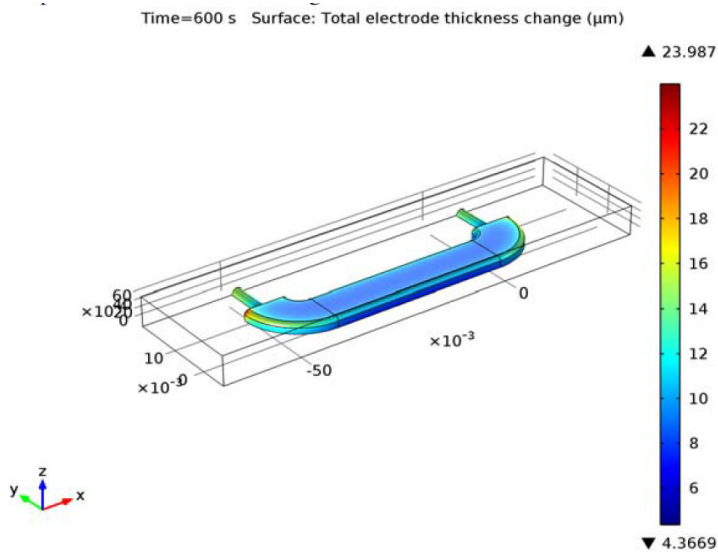
析氢反应不会对镍的沉积产生影响，但是会对阴极表面的总电流密度产生影响。

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{i}_l = i_{\text{loc, Ni}} + i_{\text{loc, H}} \quad (14)$$

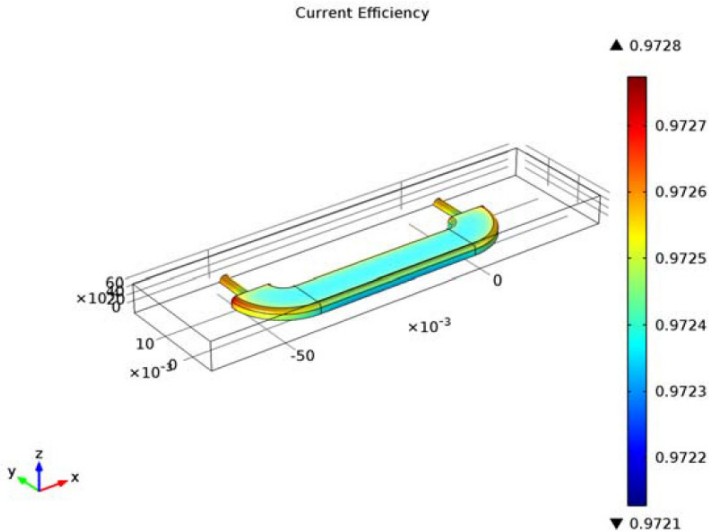
使用瞬态求解器进行求解，模拟电镀时间为 600 s。

结果

下图显示了 600s 之后镀层的厚度分布。在不同位置处，镀层厚度的分布非常不均匀，其中较厚位置处的厚度相对于较薄处要大 5 倍以上。根据这个结果，我们需要改善电镀池的几何结构。另一个途径就是添加表面活性物质，常常被称为整平剂，增大电极表面的损耗。这些矫正物质迫使电流变得更加均一，从而使损耗最小化。





下面的第二幅图显示了阴极表面的局部电流密度。电镀效率通过镍沉积电流密度与总电流密度的比值计算得到，效率值约为 97%。




模型向导





注：这些操作说明都是基于 Windows 下的用户界面，可以用于 Linux 和 Mac，只需要作细微地调整，。

- 1 双击桌面上的 COMSOL 图标启动软件。软件打开之后，您可以选择使用模型向导创建一个新的 COMSOL 模型或者使用空模型手动创建。对于本教学案例，点击 '模型向导' 按钮。

如果 COMSOL 已经打开，您可以通过选择 '文件' 菜单中的 '新建' ，然后点击 '模型向导'  开始创建模型。

模型向导将指导您进行建模的最初几个步骤，下一个窗口就是选择模型的空间维度。


- 2 在选择 '空间维度' 窗口点击 '三维' 按钮 。

- 3 在物理场选择树中, 选择 '电化学' > '电镀, 变形几何' > '电镀, 二次 (edsec)' 。
- 4 点击 '增加', 然后点击 '求解' 按钮 。
- 5 在求解类型树中, 选择 '预置求解' > '带初始化的瞬态, 固定几何' 。
- 6 点击 '完成' 。

全局定义

从参数文件中载入用于模型的参数值。

参数

- 1 在 '主屏幕' 工具栏上, 点击 '参数' 。

注: 在 Linux 和 Mac 操作系统下, 主屏幕工具栏下的相关设置在 Desktop 顶部附近的快捷工具栏。

- 2 在 '模型开发器' 窗口的 '全局定义' 下, 点击 '参数', 进入 '参数' 节点。
- 3 点击 '从文件载入' 。
- 4 浏览找到案例库文件夹 models\Electrodeposition_Module\Tutorial Models 下的 decorative_plating_parameters.txt 文件, 双击或点击 '打开' 载入文件。


注: 载入文件的确切位置与安装有关。比如, 如果软件安装在您的硬盘驱动器上, 文件位置可能就与如下路径类似: C:\Program Files\COMSOL44\models。

输入到参数列表中的参数如下表所示:

参数			
名称	表达式	值	描述
Eeq_Ni	-0.26[V]	-0.26000 V	Ni反应平衡电位
Iavg	-5[A/dm ²]	-500.00 A/m ²	平均阴极电流密度
kappa	10[S/m]	10.000 S/m	电解质电导率
M_Ni	59[g/mole]	0.059000 kg/mol	Ni的摩尔质量
rho_Ni	8900[kg/m ³]	8900.0 kg/m ³	Ni的密度
i0_Ni	0.1[A/m ²]	0.10000 A/m ²	Ni反应交换电流密度
i0_H	2e-5[A/m ²]	2.0000E-5 A/m ²	析氢反应交换电流密度


几何 1


载入模型几何文件。

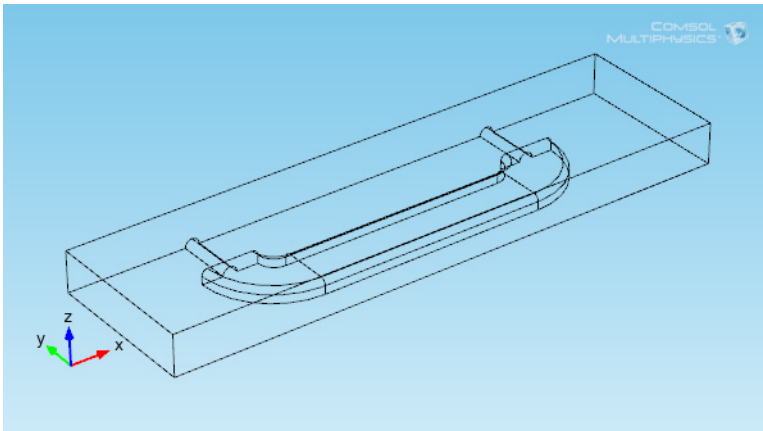
- 1 在 '主屏幕' 工具栏上点击 '导入' 。
- 2 在 '模型开发器' 窗口的 '组件 1' > '几何 1' 下点击 '导入 1'。
- 3 进入 '导入' 节点，点击 '浏览'。
- 4 在案例库文件夹 Electrodeposition_Module\Tutorial Models 中浏览文件 decorative_plating.mphbin，双击或点击 '打开'。

注：载入文件的确切位置与安装有关。如果软件安装在您的硬盘驱动器上，文件位置可能与如下路径类似：C:\Program Files\COMSOL44\models。



- 5 点击 '构建所有对象' 按钮 。

几何结构显示在主工作窗口中。点击 '图形' 工具栏上的 '线框渲染' 按钮 ，显示长方体内部的几何结构，然后完成下一步。



定义 - 选择

在模型中将多次选择表示阴极的边界，所以让我们来创建一个关于阴极的显示选择，用于设置物理场和进行后处理操作。

创建一个显示选择节点，并重命名

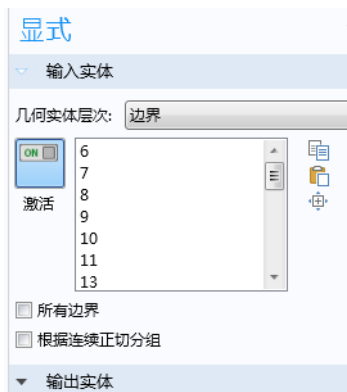
1 在'定义'工具栏上点击'显示'。



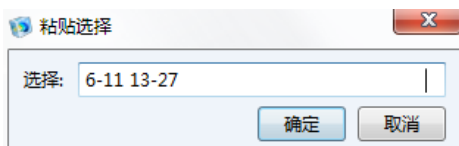
2 在'模型开发者'窗口的'组件 1' > '几何 1' 下，点击'显式 1'。

3 在'显式'设置窗口，找到'输入实体'栏。

4 在'几何实体层次'下拉列表选择'边界'，并选中边界 6-11 以及 13-27。



注：有很多种方法选择几何实体。当知道所要添加的几何实体，比如在本案例中，可以点击'粘贴选择'按钮，将相关信息输入到选择区域。所以这一步，就是点击'粘贴选择'按钮，然后在编辑框中输入 6-11,13-27。可以查看 COMSOL Multiphysics Reference Manual，了解更多的关于在图形窗口选择几何实体的信息。




5 右键点击'组件 1' > '定义' > '显式 1' (或按 F2 键)，然后选择'重命名'。

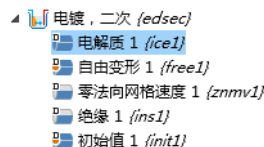
6 在'重命名'对话框的编辑框输入'阴极'，点击'确定'。

电镀，二次

接下来开始创建电流分布模型，从电解质的设置开始。

定义电解质节点

- 1 在'模型开发器'窗口展开'组件1'>'电镀，二次'节点，然后点击'电解质1' 。节点左上角的'D'代表它是缺省的节点。



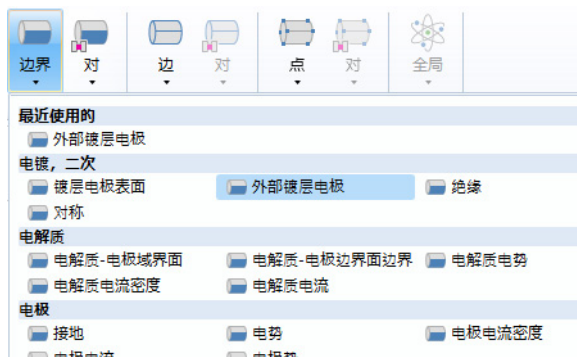
- 2 在'电解质'节点的设置窗口中，'电解质导电率 σ_1 ' 下拉列表，选择'用户定义'，在相应的编辑框中输入 kappa。



定义外部镀层电极，面属性以及电极反应节点

现在定义阴极和阳极电极反应。面属性和化学反应计量系数，将决定与电极反应电流相关的镀层厚度生长速率的量级和生长方向。

- 1 在'物理场'工具栏点击'边界' ，然后选择'外部镀层电极'。



- 2 在'模型开发器'窗口中的'组件1'>'电镀，二次'下点击'外部镀层电极1'，在'边界'选择栏从'选择'列表中选择'阴极'。

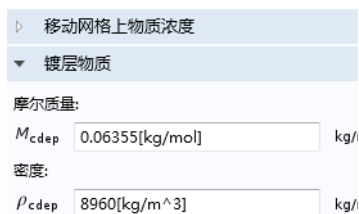
3 在'边界条件'栏下,选择'平均电流密度',并在 $I_{i,average}$ 编辑框中输入 I_{avg} 。

4 展开'外部镀层电极1'节点,点击'面属性1'



5 在'面属性'设置窗口的'镀层物质'栏下:

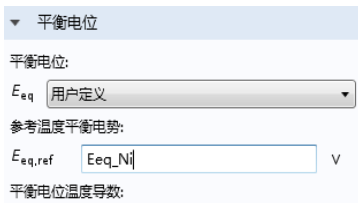
- '摩尔质量 M_{cdep} ' 编辑框中输入 M_{Ni} 。
- '密度 ρ_{cdep} ' 编辑框中输入 ρ_{Ni} 。



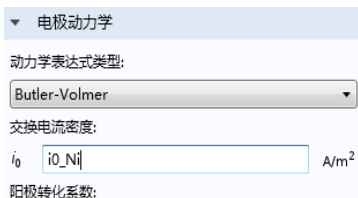
6 在'模型开发器'窗口,点击'电极反应1'节点



7 在'电极反应'设置窗口的'平衡电位'栏下,在'参考温度平衡电势 $E_{eq,ref}$ ' 编辑框中输入 $E_{eq,Ni}$ 。

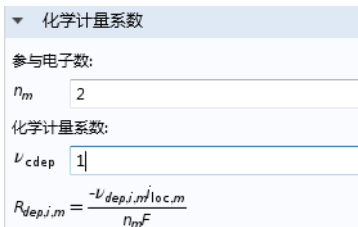


8 在'电极动力学'栏下的'动力学表达式类型'下拉菜单,选择'Butler-Volmer',在'交换电流密度 i_0 ' 编辑框中输入 $i_{0,Ni}$ 。

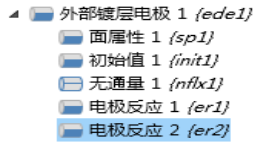


9 在'化学计量系数'栏下:

- 在'参与电子数 n_m ' 编辑框中输入 2。
- 在'化学计量数 ν_{cdep} ' 编辑框中输入 1。



10 增加析氢反应。在'模型开发器'窗口的'组件 1' > '电镀, 二次' 下, 右键点击'外部镀层电极 1', 选择'电极反应'。





11 在'电极反应'设置窗口中找到'电极动力学'栏, 在'动力学表达式类型'下拉菜单, 选择'阴极 Tafel 方程', 在 i_0 编辑框中输入 i_{0_H} 。




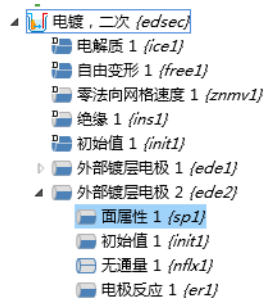
定义第二个外部镀层电极, 面属性和电极反应节点

除了无析氢反应之外, 阳极的设置与前面阴极的设定一致。

1 在'物理场工具'栏点击'边界' , 增加第二个'外部镀层电极'。

2 点击'粘贴选择'  按钮, 输入 4。


3 展开'外部镀层电极 2'节点, 点击'面属性 1' 。



4 在'面属性'设置窗口的'镀层物质'栏下:

- 在 ' M_{cdep1} ' 编辑框中输入 M_{Ni} 。

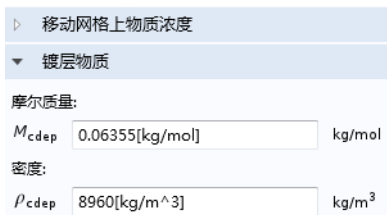
- 在 ' ρ_{cdep1} ' 编辑框中输入 ρ_{Ni} 。

5 在'外部镀层电极 2'下点击'电极反应 1'节点 。



6 在'电极反应'设置窗口的'平衡电位'栏下的'参考温度平衡电势 $E_{eq,ref}$ '编辑框中输入 E_{eq_Ni} 。

7 在'电极动力学'下的'动力学表达式类型'下拉菜单选择'Butler-Volmer', 在 ' i_0 '编辑框输入 i_{0_Ni} 。

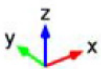
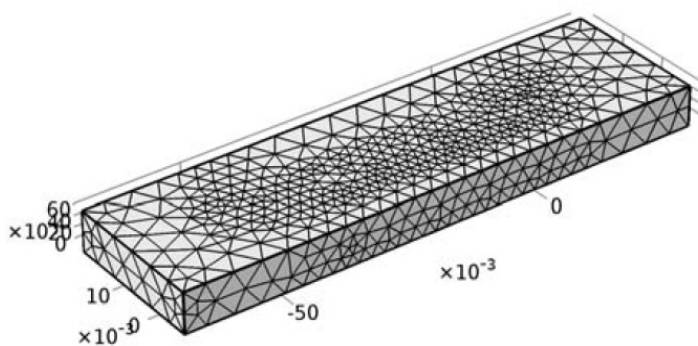
8 在'化学计量系数'栏的 ' n_m '编辑框输入 2, 在 ' v_{cdep1} '编辑框中输入 1。




网格 1

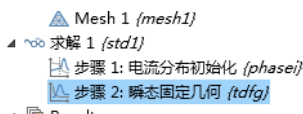
- 1 在 '模型开发者' 窗口的 '组件 1' 下点击 '网格 1'  节点。
- 2 在 '网格' 设置窗口下的 '单元尺寸' 下拉菜单中选择 '较细化'。
- 3 点击 '构建所有' 按钮 。

创建的网格应该与下图相同。




求解 1

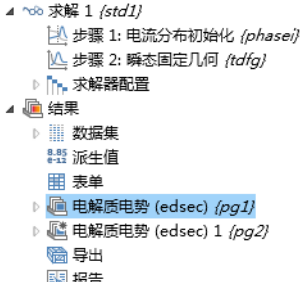
- 1 在 '模型开发者' 窗口展开 '求解 1' 节点, 然后点击 '步骤 2 瞬态, 固定几何' .



- 2 在设置窗口的 '求解设定' 栏的 '时间' 编辑框输入 'range(0,60,600)'。

3 在 '主屏幕' 工具栏点击 '计算' 。



只需较短的时间就可以得到缺省结果图，并显示在图形窗口中。另外 '求解器配置' 也会添加到模型开发者窗口中。



结果



定义阴极表面数据集，然后用该数据集绘制这些边界上的镀层厚度。

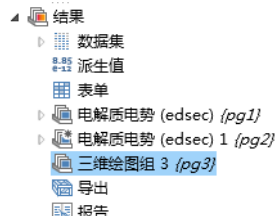
增加解数据集

- 1 在 '结果' 工具栏上点击 '更多数据集'，并选择 '解' 。
- 2 右键点击 '解 3' 节点 ，选择 '增加选择'。
- 3 在设置窗口的 '几何实体选择' 栏，从 '几何实体层次' 下拉列表中选择 '边界'。
- 4 从 '选择' 列表中选择 '阴极'。





创建表面绘图

- 1 在 '主屏幕' 工具栏中点击 '增加绘图组' ，选择 '三维绘图组' 。
- 2 在 '三维绘图组' 的数据栏下，从 '数据集' 下拉列表中选择 '解 3'。



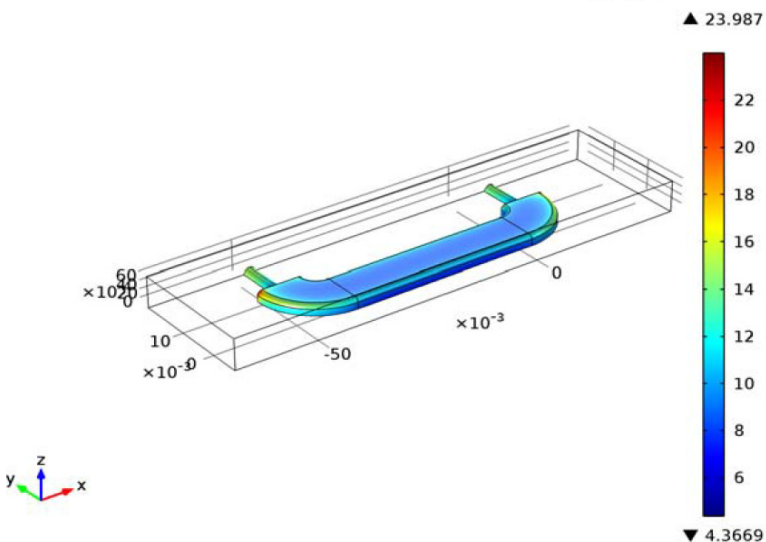
3 在 '三维绘图组' 工具栏上点击 '表面' 。







- 4 在 '表面' 设置窗口中的 '表达式' 栏, 点击 '替换表达式' 按钮 。
- 5 从菜单中选择 '电镀, 二次 '> 总电极厚度变化 (edsec.sbtot)' (或在 '表达式' 编辑框输入 edsec.sbtot)。
- 6 将 '单位' 改为 μm 。
- 7 点击 '绘图' 按钮 。

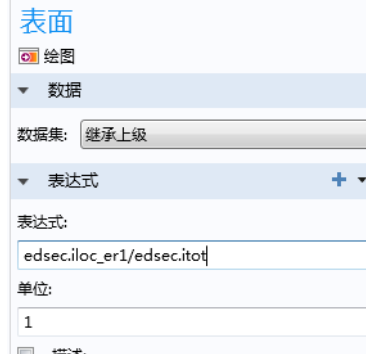


绘制得到的图应与下图相同。

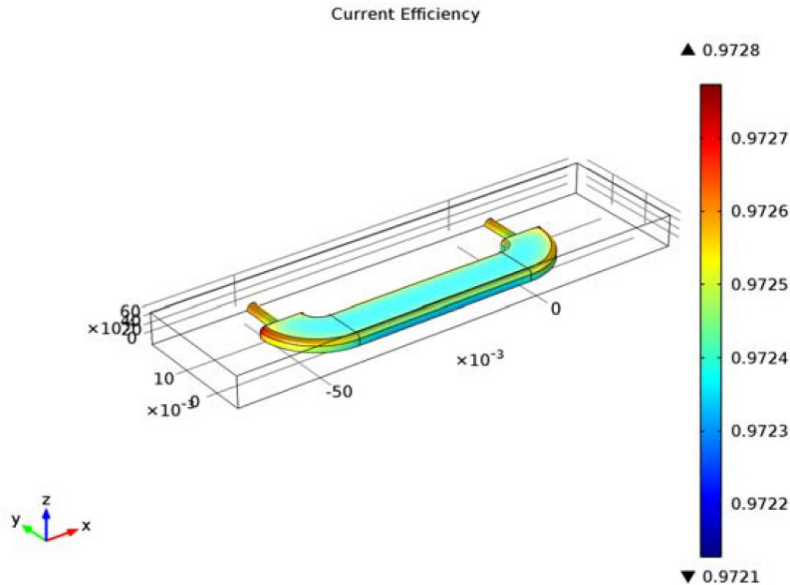


创建关于电流效率的表面图

- 1 在'主屏幕'工具栏上点击'增加绘图组' ，选择'三维绘图组' 。
- 2 在'三维绘图组'设置窗口的数据栏，从'数据集'下拉列表中选择'解3'。
- 3 点击'展开标题'栏，从'标题类型'下拉列表中选择'手动'。
- 4 在'标题'输入框中输入'电流效率'。
- 5 在'三维绘图组4'工具栏上点击'表面' 。
- 6 输入镍反应的电流密度与总电流密度变量的比值表达式。进入'表达式'栏，在'表达式'编辑框输入'edsec.iloc_er1/edsec.itot'。
- 7 点击'绘图'按钮 。



绘制得到的图应与下图相同。



教学案例 — 沟槽中镀铜

本案例模拟了电路板镀铜工艺经常遇到的微孔中镀铜。这个电镀池是一个在恒定电位控制下的实验室电解池，阳极与阴极之间很接近。案例基于一篇科研文献 (Ref.1)。

本案例的目的是用来解释如何将移动网格用于模拟电镀过程，并且研究沟槽对电镀结果的影响。其中移动网格能够模拟电镀过程中阴极边界的生长过程。

模型定义

本案例模拟 $\text{pH}=4$ 时的电镀过程，这意味着相对于铜和硫酸根离子的浓度，质子的浓度非常低。正因为如此，在模拟的时候，可以不需要考虑质子的质量守恒。硫酸也被认为是完全解离状态。假设电流的产生完全是因为阴极上的沉积和阳极上的溶解，这就意味着本案例不考虑可能发生的副反应。在电镀过程中，在封闭的电解池里面的电解质密度的差异逐渐变得很明显，其中阳极区域比阴极区域更高，这会引发引起电解池中溶液的自然对流。然而，在本案例模型条件下，浓度变化较小，所以可以忽略电解质溶液的自然对流。

整个工艺是瞬态变化的过程，在电镀过程中，阴极边界的一直在移动，代表着沉积过程的演化。本案例定义质量守恒和电中性条件，其中质量守恒考虑了： Cu ， Cu^{2+} 和硫酸根， SO_4^{2-} 。这会产生三个未知数和三个模型方程，其中的因变量为铜离子，硫酸根离子和电位。附加变量则用来追踪网格的变形。

模型几何如图 15 所示。上部水平边界表示阳极，而阴极则位于底部。垂直于电极部分的边假设为绝缘边界。

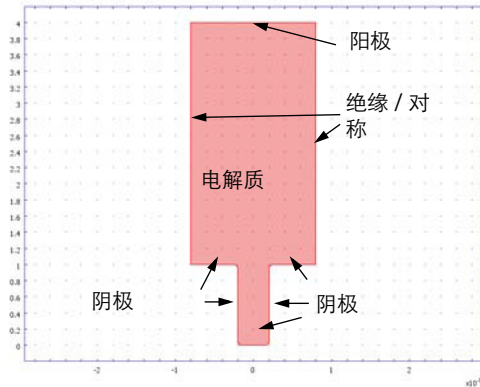


图 15: 模型域包括阳极，阴极以及垂直对称壁边界。

电解质中每一种离子的通量通过 Nernst-Planck 方程计算得到：

$$\mathbf{N}_i = -D_i \nabla c_i - z_i u_i F c_i \nabla \phi_i \quad (16)$$

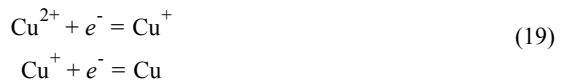
其中 \mathbf{N}_i 表示传递矢量 ($\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$)， c_i 为电解质浓度 (mol/m^3)， z_i 为离子所带的电荷数， u_i 为离子迁移率 ($\text{m}^2/(\text{s} \cdot \text{J} \cdot \text{mole})$)， F 为法拉第常数 (As/mol)， ϕ_i 为电解质电位。质量守恒方程为：

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{N}_i = 0 \quad (17)$$

$i = 1, 2$ 表示不同的物质。电中性条件通过以下表达式表示：

$$\sum_i z_i c_i = 0 \quad (18)$$

阳极和阴极边界条件通过 Butler-Volmer 公式给定。电镀过程可以根据以下简化机理来描述：



第一个步骤为速度控制步骤，RDS，而第二个步骤假设处于平衡态 (ref.1)。基于这种假设，可以通过与电位和铜离子浓度相关的方程得到局部电流密度：

$$i_{ct} = i_0 \left(\exp\left(\frac{1.5F\eta}{RT}\right) - \frac{c_{Cu^{2+}}}{c_{Cu^{2+},ref}} \exp\left(-\frac{0.5F\eta}{RT}\right) \right) \quad (20)$$

其中 η 表示过电位，定义如下：

$$\eta = \phi_{s,0} - \phi_1 - \Delta\phi_{eq} \quad (21)$$

$\phi_{s,0}$ 表示相关电极的电位。对于阴极处的边界条件由以下表达式给出：

$$\begin{aligned} \mathbf{N}_{Cu^{2+}} \cdot \mathbf{n} = & -\frac{i_0}{2F} \left(\exp\left(\frac{1.5F(\phi_{s,cat} - \phi_1 - \Delta\phi_{eq})}{RT}\right) \right. \\ & \left. - \frac{c_{Cu^{2+}}}{c_{Cu^{2+},ref}} \exp\left(-\frac{0.5F(\phi_{s,cat} - \phi_1 - \Delta\phi_{eq})}{RT}\right) \right) \end{aligned} \quad (22)$$

\mathbf{n} 表示边界法向矢量。阳极边界条件则是：

$$\begin{aligned} \mathbf{N}_{Cu^{2+}} \cdot \mathbf{n} = & -\frac{i_0}{2F} \left(\exp\left(\frac{1.5F(\phi_{s,an} - \phi_1 - \Delta\phi_{eq})}{RT}\right) \right. \\ & \left. - \frac{c_{Cu^{2+}}}{c_{Cu^{2+},ref}} \exp\left(-\frac{0.5F(\phi_{s,an} - \phi_1 - \Delta\phi_{eq})}{RT}\right) \right) \end{aligned} \quad (23)$$

其他边界都为绝缘边界：

$$\mathbf{N}_{Cu^{2+}} \cdot \mathbf{n} = 0 \quad (24)$$

对于硫酸根离子而言，在各个边界处都为绝缘条件：

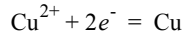
$$\mathbf{N}_{SO_4^{2-}} \cdot \mathbf{n} = 0 \quad (25)$$

电解质成分的初始条件设置为：

$$\begin{aligned} c_{Cu^{2+}} &= c_0 \\ c_{SO_4^{2-}} &= c_0 \end{aligned} \quad (26)$$

使用电镀，三次 Nernst-Planck 方程接口设定公式 16 到公式 26，移动网格接口则用来追踪网格的变形。

使用外部镀层电极节点，离子通量和边界网格速度取决于反应电流，电子数以及电极反应的化学计量数。离子的化学计量数的符号，取决于反应中粒子是被氧化（正）或者还原（负）。本案例中总的反应为：



电解质中铜离子的化学计量系数为： $\nu_{\text{Cu}^{2+}} = -1$ ，电极上铜原子的化学计量系数为： $\nu_{\text{Cu}} = 1$ 。

结果和讨论

图 27 显示了运行 14 秒之后，铜离子的浓度分布，等势线，电流密度线以及阴极和阳极表面的位移。图中清楚地表明，由于镀层厚度分布不均，沟槽开口处逐渐变窄。这种情况对于镀层的质量是有害的，因为被封闭住的电解质会引起电路板上元件的腐蚀。除此之外，模拟结果还显示了电解池中铜离子浓度的明显变化，这种变化最终可能会引起电解池中的自然对流。模型的结果沿着电解池的中心线对称，如果结果不对称，则表明当前的网格质量较差，需要进一步调整。

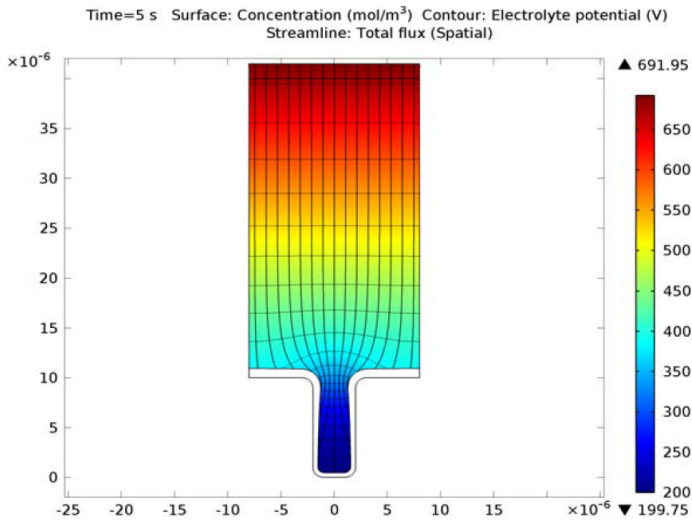


图 27: 经过 5 秒电镀之后的铜离子浓度 (mol/m^3) 分布，以及等势线，电流密度流线以及电极的表面位移。

图 28 显示了垂直阴极表面上的镀层厚度曲线。这些线揭示了因为不均匀的电流密度分布而引起的不均匀镀层，这种情况会随铜离子沿着沟槽深度的逐渐消耗而更加明显。

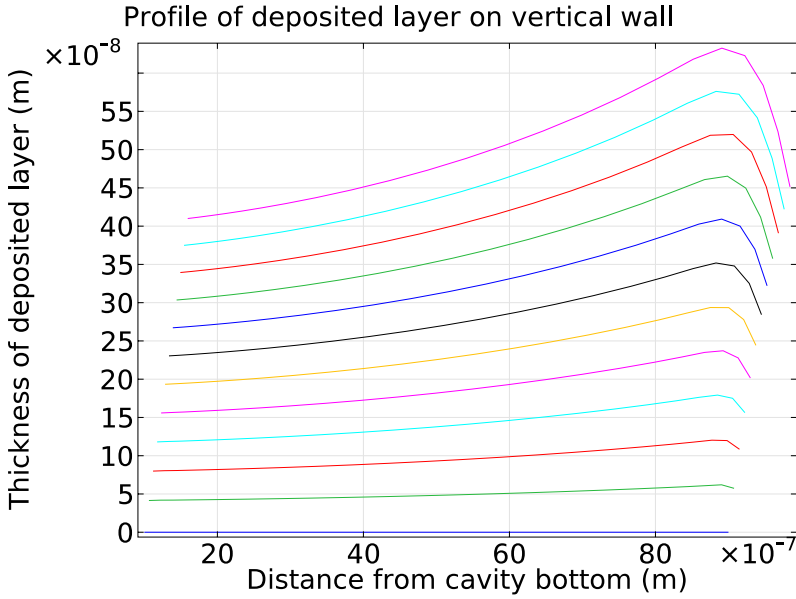









图 28: 垂直阴极边界上的镀层厚度。这些线显示的是 0-4.4 秒之间，每隔 0.4 秒的结果。

尽管本模型做了很大的简化，但是它可以很容易地扩展到更加复杂的几何，或者研究其他离子对于电镀过程的影响。

参考文献


1. E. Mattsson and J.O'M. Bockris, "Galvanostatic Studies of the Kinetics of Deposition and Dissolution in the Copper + Copper Sulphate System," *Trans. Far. Soc.*, vol. 55, p. 1586, 1959.

模型向导

- 1 如果 COMSOL 已经打开了, 可以从 '文件' 菜单中选择 '新建' , 开始模型构建, 然后点击 '模型向导' 。
- 2 在 '选择空间维度' 窗口点击 '二维' 。
- 3 在 '选择物理场' 树中, 在 '电化学' > '电镀, 变形几何' 下选择 '电镀, 三次 Nernst-Planck(edtnp)' 。
- 4 点击 '增加', 然后点击 '求解' 按钮 。
- 5 在 '预置求解' 树中选择 '带初始化的瞬态' 。
- 6 点击 '完成' 。

全局定义 - 参数

注：本练习案例中用到的 text 文件的位置取决于 COMSOL 的安装。如果安装在硬盘驱动器上, 那么文件的路径可能类似于 C:\Program Files\COMSOL44\models\。

- 1 在 '主屏幕' 工具栏上, 点击 '参数' P_1 。
- 2 在 '模型开发器' 下的全局定义下点击 '参数' 节点。
- 3 在 '参数' 设置窗口找到 '参数' 栏, 点击 '从文件载入' 按钮 。





- 4 浏览模型库文件夹 Electrodeposition_Module\Tutorial_Models，然后双击文件 cu_trench_deposition_parameters.txt。数据被添加至参数列表中，如下表所示：

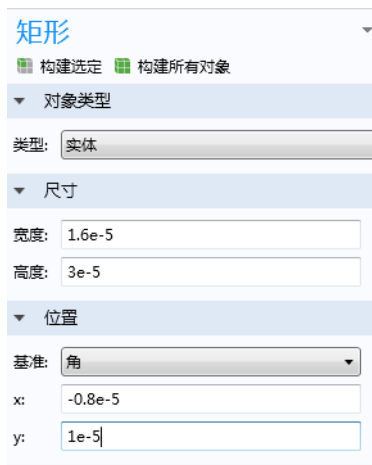
名称	表达式	值	描述
Cinit	500[mol/(m^3)]	500.00 mol/m ³	初始浓度
T0	298[K]	298.00 K	体系温度
i0	150[A/m^2]	150.00 A/m ²	交换电流密度
Eeq_rel	0[V]	0 V	相对平衡电位
phis_anode	0.135[V]	0.13500 V	阳极电位
phis_cathode	-0.135[V]	-0.13500 V	阴极电位
alpha_c	0.5[1]	0.50000	对称因子
alpha_a	1.5[1]	1.5000	对称因子
z_net	2[1]	2.0000	净电荷
z_c1	z_net[1]	2.0000	粒子c1电荷
z_c2	-z_net[1]	-2.0000	粒子c2电荷
D_c1	2e-9[m^2/s]	2.0000E-9 m ² /s	粒子c1扩散系数
D_c2	D_c1	2.0000E-9 m ² /s	粒子c2扩散系数



几何 1

几何模型通过两个矩形的并集构成，然后使用圆角来处理矩形的直角。

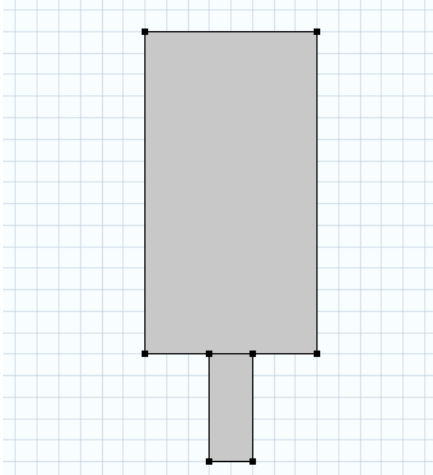
增加两个矩形

- 1 在'模型开发器'下的'组件1'，右键点击'几何1' ，选择'矩形' 。
- 2 '矩形'设置窗口下的'尺寸'栏：
 - 在'宽度'编辑框输入 1.6e-5。
 - 在'高度'编辑框输入 3e-5。
- 3 '位置'栏：
 - 在'x'编辑框输入 -0.8e-5。
 - 在'y'编辑框输入 1e-5。
- 4 增加第二个矩形。在组件下右键点击'几何1' ，选择'矩形' 。
- 5 '矩形'设置窗口下的'尺寸'栏：
 - 在'宽度'编辑框输入 0.4e-5。
 - 在'高度'编辑框输入 1e-5。








- 6 在 '位置' 栏处的 'x' 编辑框输入 $-0.2e-5$ 。
- 7 点击 '构建选定' 按钮 ，然后点击 '图形' 工具栏上的 '缩放至视窗大小' 按钮 。

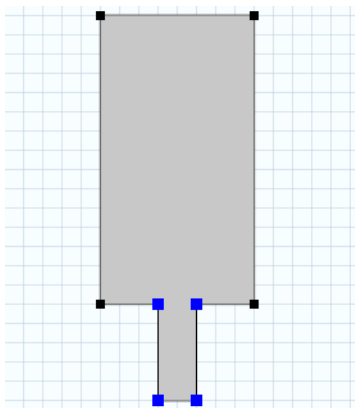
几何应与下图相同：



增加并集节点和圆角节点


- 1 在 '模型开发器' 中右键点击 '几何 1' ，选择 '布尔运算' > '并集' 。
- 2 在 '并集' 设置窗口中，去掉 '保留内部边界' 复选框，然后添加几何 r1 和 r2 至 '输入对象' 框中。
- 3 点击 '构建选定' 按钮 。
- 4 右键点击 '几何 1' ，选择 '圆角' 。

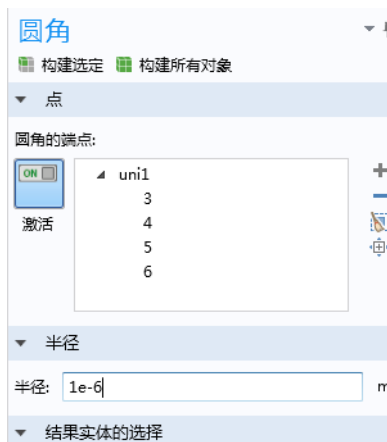
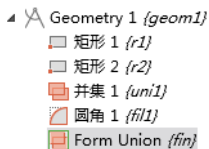
5 在图形窗口中显示的并集几何对象上，选择端点 3-6(如图所示)。



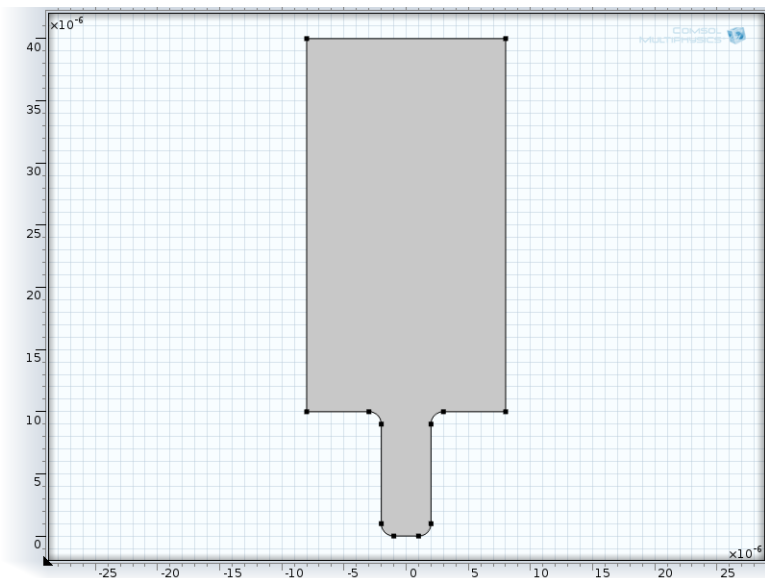
6 确保端点 3,4,5,6 被添加至圆角的 '圆角的端点' 框中。

7 在圆角设置窗口中的 '半径' 编辑框输入 $1e-6$ 。

8 在 '模型开发者' 窗口，右键点击 '形成组合体' 节点，然后点击 '构建选定' 。



最终的几何应该与下图相同。



定义 - 选择

使用定义节点下的选择特征来创建和重命名电极边界，从而在设定物理场的时候可以更加容易的选择这些边界。

创建两个显式选择节点并重命名

1 在'定义'工具栏上点击'显式'。




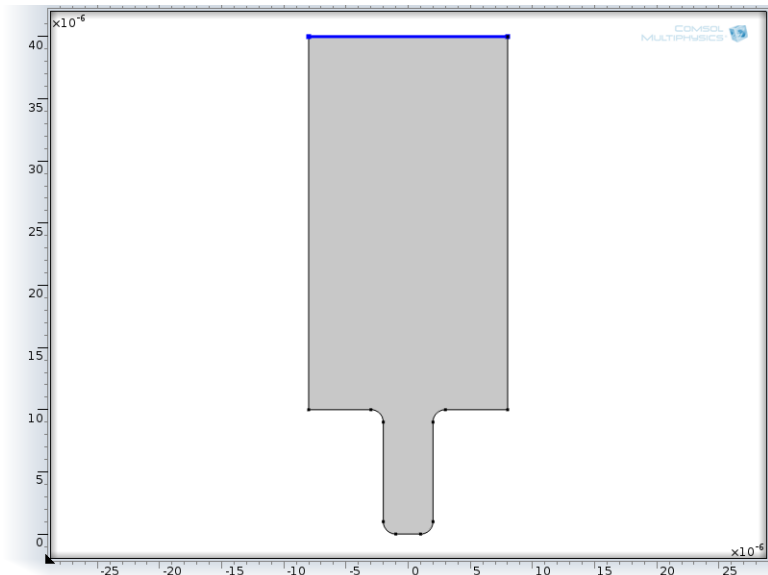
2 在'模型开发器'窗口中的'组件1'>'定义'下，右键点击'显式1'选择'重命名'，在'重命名'编辑框中输入'阳极'。

3 在'显式'设置窗口，进入'输入实体'栏。


4 在 '几何实体层次' 下拉列表, 选择 '边界'。


5 选择边界 3。

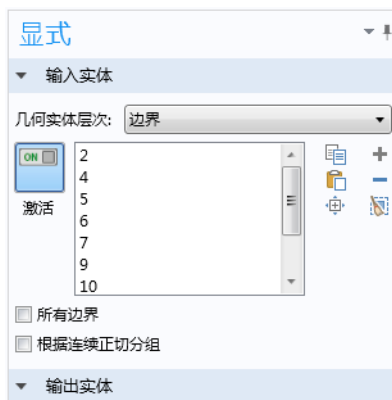
注: 有许多种方法选择几何实体。当知道所要添加的几何实体, 可以点击粘贴选择按钮 , 并将相关几何实体的编号输入到选择区域。就上一步而言, 只需输入 3, 点击 '确定'。



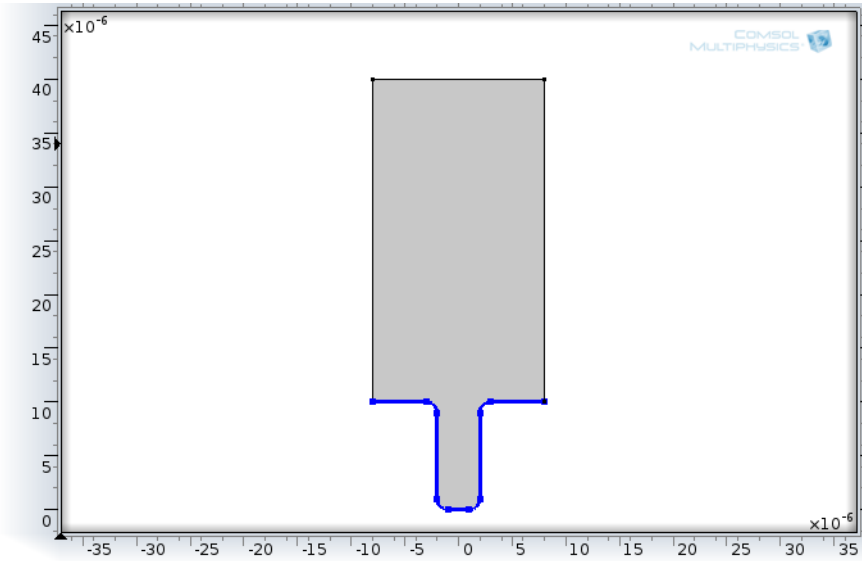
用相同的方式为阴极创建一个选择。

1 在 '定义' 工具栏上点击 '显式' , 创建另一个选择节点。

2 选择几何的底部边界: 2,4-7,9-12。(可以点击几何中的相应边界添加或点击 '粘贴选择' 按钮 , 并在 '选择' 编辑框中输入 2,4-7,9-12)。



- 3 右键点击该选择节点（或按 F2 键），重命名该节点为 '阴极'，点击 '确定'。

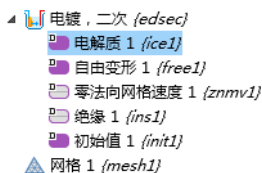


电镀，三次 Nernst-Planck

现在建立电化学模型，其包括电解质求解域和两个电极边界。

定义电解质节点

- 1 在'模型开发器'窗口中展开'电镀, 三次Nernst-Planck'节点, 然后点击'电解质 1'。




- 2 在'电解质'设置窗口, 进入'模型输入'栏, 在'温度 T'编辑框输入 T0。
- 3 在'扩散'栏中, 替换缺省的扩散系数值:

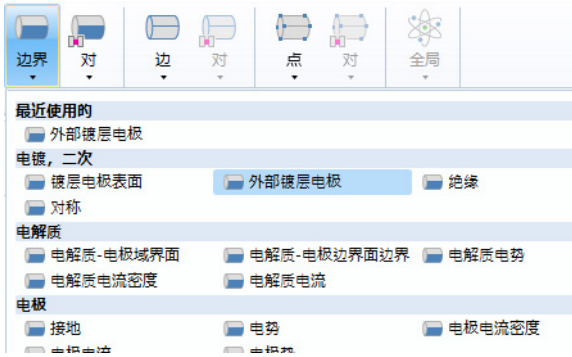
- 在 'D_{c1}' 编辑框中输入 D_c1。
- 在 'D_{c2}' 编辑框中输入 D_c2。



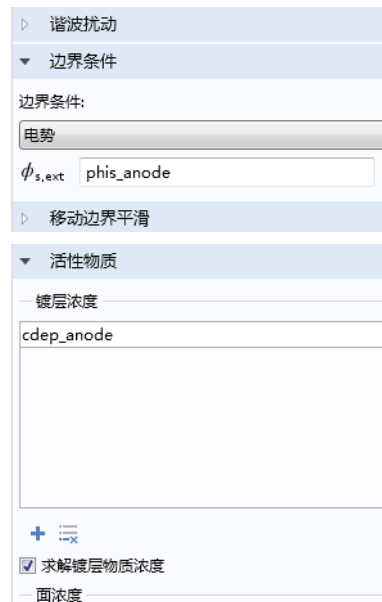
- 4 在'电场迁移'中替换缺省的电荷数值:
 - 在 'z_{c1}' 编辑框中输入 z_c1。
 - 在 'z_{c2}' 编辑框中输入 z_c2。

定义外部镀层电极和电极反应节点。

- 1 在'物理场'工具栏, 点击'边界' , 选择'外部镀层电极'。



- 2 在'外部镀层电极'设置窗口中的'边界选择'节点, 从'选择'下拉列表中选中'阳极'。
- 3 在边界条件节点下的'电势 $\phi_{s,ext}$ ' 编辑框中输入 phis_anode。

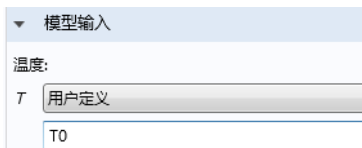


- 4 在'活性物质'节点下的'镀层浓度'编辑框中输入 cdep_anode(替换缺省值)。

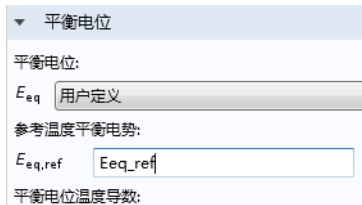
5 展开'外部镀层电极1'节点, 然后点击'电极反应1'。



6 '电极反应'设置窗口中的'模型输入'栏中'温度T'编辑框输入T0。

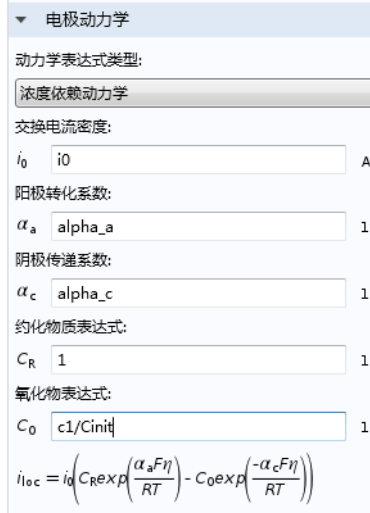


7 在'平衡电位'栏下的'参考温度平衡电势 $E_{eq,ref}$ '编辑框输入 $E_{eq,rel}$ 。



8 在'电极动力学'栏的'动力学表达式类型'下拉列表中选择'浓度依赖动力学':

- 在'交换电流密度 i_0 '编辑框中输入 i_0 。
- 在'阳极转化系数 α_a '编辑框输入 α_a 。
- 在'阳极传递系数 α_c '编辑框输入 α_c 。
- 在'氧化物质表达式 C_0 '编辑框输入 $c1/Cinit$ 。



- 9 在 '化学计量系数' 栏中:
- 在 '参与电子数 n_m ' 编辑框输入 2。
 - '化学计量系数 $\nu_{\text{cdep_anode}}$ ' 编辑框输入 1。
 - 在 ' ν_{c1} ' 编辑框中输入 -1。

化学计量系数

参与电子数:

n_m

化学计量系数:

ν_{cdep}

$$R_{\text{dep},m} = \frac{-\nu_{\text{dep},m} i_{\text{loc},m}}{n_m F}$$


化学计量系数:

ν_{c1}

ν_{c2}

$$R_{i,m} = \frac{-\nu_{i,m} i_{\text{loc},m}}{n_m F}$$

定义第二个外部镀层电极和电极反应节点

1 重复上述步骤。从 '物理场' 工具栏中添加另一个 '外部镀层电极' 节点 ，然后在 '边界' 选择下拉列表中选择 '阴极'。

2 在 '边界条件' 栏下的 '电势 $\phi_{\text{s,ext}}$ ' 编辑框中输入 phis_cathode。

谐波扰动

边界条件

边界条件:

电势

$\phi_{\text{s,ext}}$


移动边界平滑

活性物质

镀层浓度

cdep_cathode

3 在 '活性物质' 栏下的 '镀层浓度' 编辑框中输入 cdep_cathode。

4 展开 '外部镀层电极2' 节点，点击 '电极反应 1' 。

5 在 '电极反应' 设置窗口中的 '模型输入' 栏，'温度 T' 编辑框输入 T0。

- 电铸, 二次 {edsec}
 - 电解质 1 {ice1}
 - 自由变形 1 {free1}
 - 零法向网格速度 1 {znmv1}
 - 绝缘 1 {ins1}
 - 初始值 1 {init1}
 - 外部镀层电极 1 {ede1}
 - 外部镀层电极 2 {ede2}
 - 面属性 1 {sp1}
 - 初始值 1 {init1}
 - 无通量 1 {nflx1}
 - 电极反应 1 {er1}

6 在'平衡电位'栏下的'参考温度平衡电势' $E_{eq,ref}$ '编辑框中输入 $E_{eq,rel}$ 。

平衡电位

平衡电位:
 E_{eq} 用户定义

参考温度平衡电势:
 $E_{eq,ref}$ V

平衡电位温度导数:

7 在'电极动力学'栏的'动力学表达式'类型下拉列表中选择'浓度依赖动力学':

- 在'交换电流密度 i_0 '编辑框中输入 i_0 。
- 在'阳极转化系数 α_a '编辑框中输入 α_a 。
- 在'阴极传递系数 α_c '编辑框中输入 α_c 。
- 在'氧化物质表达式 C_0 '编辑框中输入 $c1/C_{init}$ 。

电极动力学

动力学表达式类型:
 浓度依赖动力学

交换电流密度:
 i_0 A/m²

阳极转化系数:
 α_a 1

阴极传递系数:
 α_c 1

约化物质表达式:
 C_R 1

氧化物表达式:
 C_0 1

$$i_{loc} = i_0 \left(C_R \exp\left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT}\right) - C_0 \exp\left(\frac{-\alpha_c F \eta}{RT}\right) \right)$$

受限电流密度

8 在'化学计量系数'栏:

- 在'参与电子数 n_m '编辑框中输入 2。
- 在'化学计量系数 $\nu_{cdep_cathode}$ '编辑框中输入 1。
- 在' ν_{c1} '编辑框中输入 -1。

化学计量系数

参与电子数:
 n_m 1

化学计量系数:
 ν_{cdep} 1


$$R_{dep,j,m} = \frac{-\nu_{dep,j,m} i_{loc,m}}{n_m F}$$

化学计量系数:
 ν_{c1} 1

$$R_{t,m} = \frac{-\nu_{i,m} i_{loc,m}}{n_m F}$$

ν_{c2} 1

定义初始值

1 点击缺省的 '初始值 1' 节点 。







2 设置窗口中的 '初始值' 栏, 在 'c2' 编辑框输入 Cinit。



网格

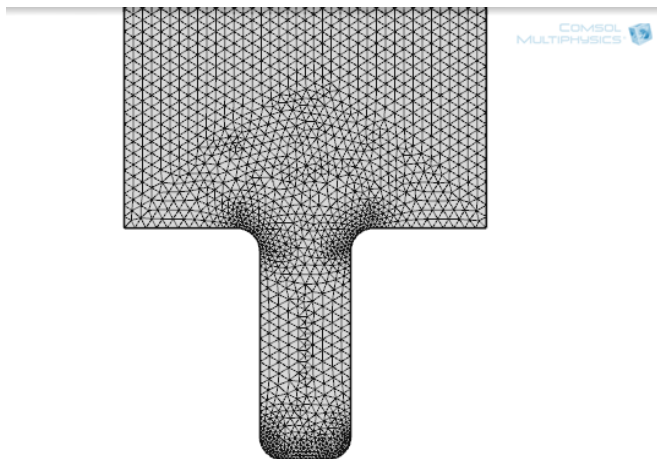
现在进行网格设置。

1 在 '模型开发器' 窗口中的 '组件 1' 下, 右键点击 '网格 1' , 选择 '编辑物理场引导序列' 。

- 2 点击'尺寸'节点 ，在设置窗口中的'单元尺寸'栏，从'预定义'下拉列表中选择'特别细化'。
- 3 点击'定制'按钮。
- 4 在'单元尺寸参数'栏下：
 - 在'最大单元尺寸'编辑框中输入 $5e-7$ 。
 - 在'曲率因子'编辑框中输入1。
 - 在'狭窄区域解析度'编辑框中输入10。
- 5 点击'构建所有'按钮 。





网格应该与下图所示相同：

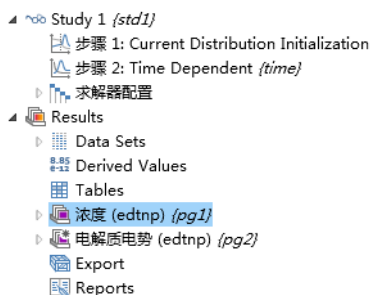


求解 1

修改模拟电镀过程的时间为 5 s，每隔 0.1 s 保存结果。然后开始进行计算。



- 1 在 '模型开发器' 窗口点击 '求解 1' 节点，然后点击 '步骤 2: 瞬态' 。
- 2 在 '求解设定' 窗口的 '时间' 编辑框中输入 $\text{range}(0,0.1,5)$ 。
- 3 在 '求解' 工具栏上点击 '计算' 。

只需很短时间就可以得到缺省的结果图，显示在图形窗口，并且求解器配置节点也被添加于模型开发器中。





结果

定义缺省浓度图节点

- 1 在 '结果' 工具栏点击 '浓度 (edtnp)' 节点 ，在 '浓度 (edtnp)' 工具栏上点击 '等值线' 。



- 2 '等值线' 设置窗口下的 '颜色和样式' 栏，在 '着色' 下拉列表中选择 '均匀'，在 '颜色' 下拉列表中选择 '黑色'。
- 3 在 '浓度 (edtnp)' 工具栏点击 '流线' 。

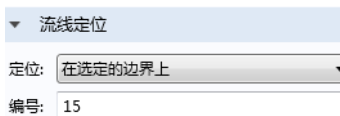
4 在'表达式'部分的右上角, 点击'替换表达式'按钮 。


5 从菜单中选择'电镀, 三次 Nernst Plank' > '物质 c1' > '总通量 (空间框架)' (edtnp.tfluxx_c1, ..., edtnp.tfluxy_c1)。

6 从'选择'下拉列表中选择'阳极'。




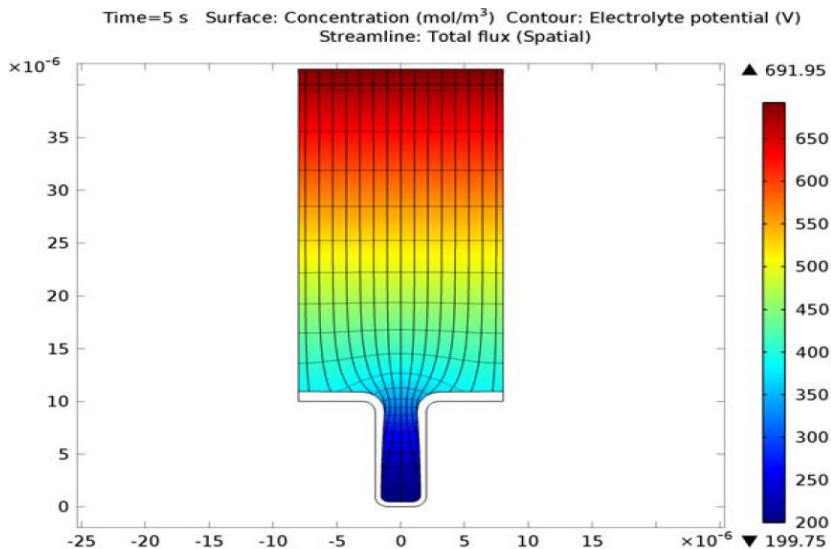
7 在'流线定位'栏中的'定位'下拉列表中选择'在选定边界上', 在'数量'编辑框输入 15。





8 在'浓度 (edtnp)' 工具栏上, 点击'线' 。

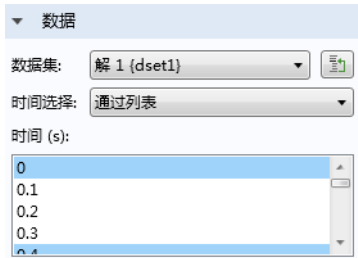
9 在'颜色和样式'栏中的'着色'下拉列表中选择'均匀', 在'颜色'下拉列表中选择'黑色'。



10 点击'绘图'按钮 。




增加一个一维绘图组，定义一个一维线图。

- 1 在'主屏幕'工具栏上，点击'增加绘图组' ，选择'一维绘图组' 。
- 2 在'一维绘图组3'设置窗口中的'数据'栏下，从'时间选择'下拉列表中选择'通过列表'。
- 3 在'时间'列表中选择0, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2, 2.4, 2.8, 3.2, 3.6, 4 和 4.4，可以通过Ctrl 键帮助选择。



- 4 点击展开'标题'栏，选择'标题类型'为'手动'，并且输入(或者复制和粘贴)'垂直壁面上的镀层演变曲线'做为标题。
- 5 找到'绘图'设定栏，选择'x轴标签'复选框，输入'距离沟槽底部距离(m)'，选择'y轴标签'复选框，输入'镀层厚度(m)'。
- 6 在'结果'点击'一维绘图组3'，在'一维绘图组3'工具栏，点击'线图' 。
- 7 在'线图'设置窗口，点击'粘贴选择'按钮 ，在'选择'编辑框输入4。



- 8 在'y轴数据'栏的'表达式'编辑框中输入 x-X。
- 9 在'x轴数据'栏的'参数'下拉列表中选择'表达式', 在'表达式'编辑框中输入 y。
- 10 点击'绘图'按钮 。

▼ y-轴数据
+ ▼ ▽ ▼

表达式:

单位:

描述:

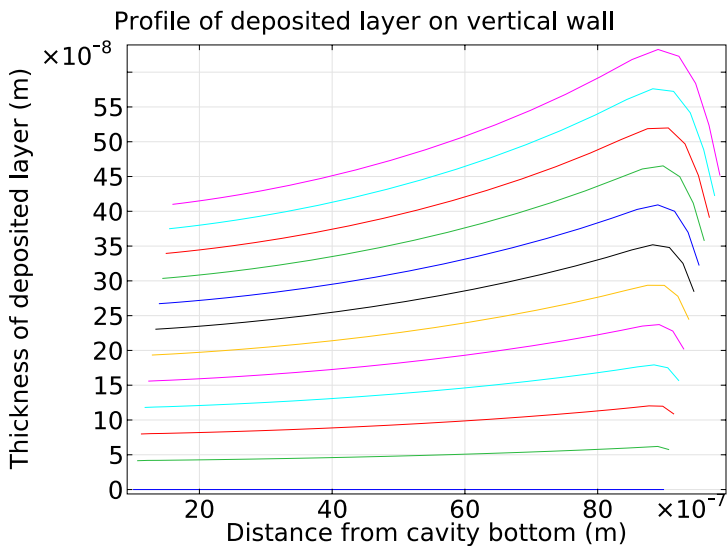
▶ 标题

▼ x-轴数据
+ ▼ ▽ ▼

参数:




表达式:

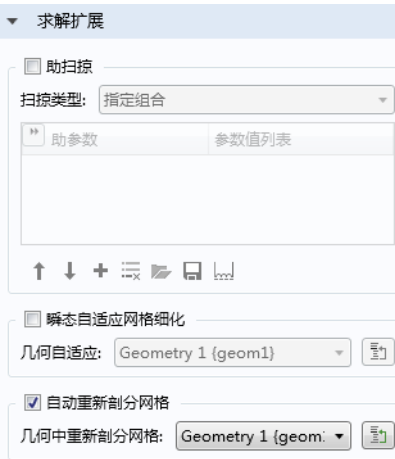
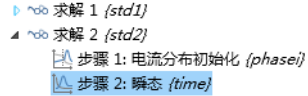
单位:




自动重新剖分网格


延长模拟时间至 14s 并且重新计算。启用自动重新剖分网格是为了当网格质量变得过差的时候，重新剖分网格。首先从模型向导增加另外一个求解节点。

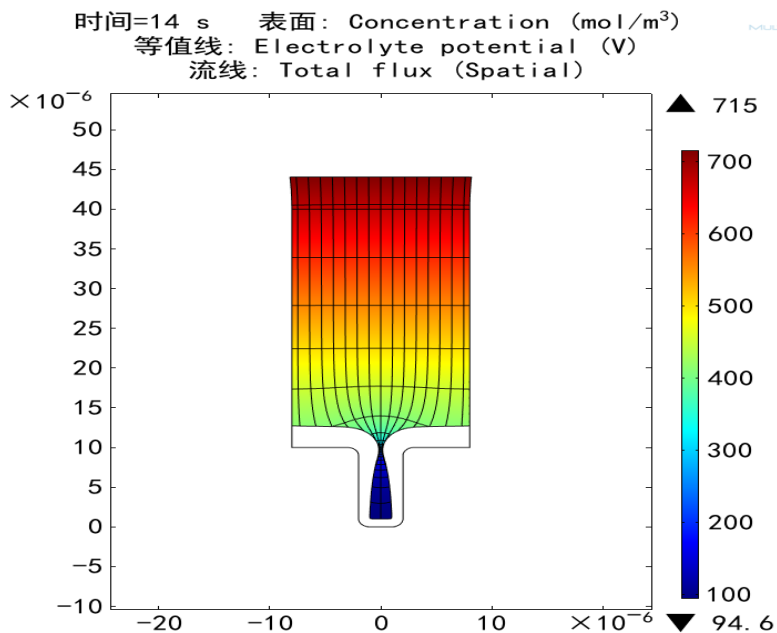
- 1 在 '主屏幕' 工具栏点击 '增加求解' ，进入 '增加求解' 窗口。
- 2 在 '增加求解' 树中选择 '预置求解' > '带初始化的瞬态'。
- 3 在 '增加求解' 窗口点击 '增加求解' 。
- 4 在 '求解 2' 节点下点击 '步骤 2: 瞬态' 。
- 5 在设置窗口中的 '求解设定' 栏，在 '时间' 编辑框输入 range(0,1,14)。
- 6 展开 '求解扩展' 一栏，选择 '自动重新剖分网格' 复选框。



- 7 在 '主屏幕' 工具栏上点击 '计算' 。

14s 之后的浓度图

在 '模型开发器' 窗口的 '结果' 节点, 点击 '浓度 (edtnp)' , 修改 '数据集' 为 '解 5', 就可以得到新的模拟结果。



因为电极动力学的高度非线性特征，许多电化学模型可能不容易求解。本章节总结了一些常用的提示和技巧来帮助模型的求解，处理难题，以及提高结果的精确度。

常见的电流分布问题

如果遇到很难求解的问题，可以参考如下建议：

- 确保在模型中设定了参考电势，最好的办法是将某一个电极接地。
- 重新检查初始值，特别是电位。合适的电位初始值常常是通过对整个几何结构的电势分布进行“电势行走”而得到，可以从接地的边界开始，并假设主要的电极反应过电位为 0。
- 如果模型的复杂程度很高，可以使用线性 Butler-Volmer 动力学表达式。因为这个模型不要求解非线性动力学，所以这种简化也许能够帮助模型得到结果，从而可以得到适合非线性问题的初始值。
- 如果模型中包含多孔电极，试着细化这些区域的网格，特别是接近电解质边界处的区域

电化学耦合质量传递

如果模型包含电化学反应，并且耦合了质量传递，那么以下一些操作可以提高模型的收敛性：

- 如果在电极表面附近存在很大的浓度梯度，推荐在这些边界处使用边界层网格。
- 当设置用户自定义动力学表达式时，可以采用诸如 $\max(c, \text{eps}^2)$ 等表达式来避免出现负浓度的情况，其中 eps 是计算机极小值，它是一个很小的浮点数值。

- 首先尝试计算低电流 / 低过电位，然后增加电池载荷（对于稳态问题，也许可以使用参数化扫描来完成这个过程）。
- 如果一个耦合有质量传递的问题在高电流情况下难以求解，但是在低电流情况下可以求解，那么这可能就是由于质量传递引起的。在这种情形下，重新检查传递参数值，并查看电流的大小是否合理。如果电流密度的大小不合理，那么需要重新检查电极反应的设置。

为多物理场问题设置求解序列

对于多物理场问题，尝试调整求解序列：

- 按照某种序列来求解多个物理场。在许多情况下，这样做能够减少计算时间，提高收敛性。为了求解不易收敛的模型，依次分析每个独立求解的物理场的结果也会很有帮助。
- 在求解完整模型序列之前，利用稳态求解步骤只计算电位是一种很好的策略（禁用质量传递和流动接口）。通过这种方法得到的稳态解可以被用作后续求解步骤的初始值。
- 在许多模型中，电流密度的变化对流形的影响很小（或完全没有）。因此，在求解序列中可以首先求解流体流动，然后求解其他物理场（如果流体流动对电流分布完全没有影响，也许可以禁用流体流动求解）。

带有载荷步骤的瞬态问题

对于瞬态问题，当遇到突变的电流或电位负载变化时，根据以下建议可以提高精度和收敛性：

- 使用平滑的电流 / 电位负载函数可以避免不连续的负载变化。
- 为模型增加双电层电容，也许可以提高数值稳定性。
- 如果希望求解器不会遗漏较短周期的负载变化，那么可以减小求解器的最大求解时间步长，或将求解器的时间步长设置从自由改为精确或中级，通过在时间编辑框中输入计算时间步长进行控制。如果负载循环变化，那么对于某些情况，使用事件接口会是一种好的选择。

求解器设置

尝试调整求解器设定

- 极少数情况下，可以尝试增加最大迭代数。

如果事先分析可以判断因变量的数量级，通过手动设置缩放比例也可以提高收敛性。

