

Modelos de convección eléctrica y magnética en electrodeposición de celdas delgadas

Electric and magnetic convection models in electrochemical deposition in thin cells.

L. Calivar, G. Gonzalez, A. Soba*, y G. Marshall

Laboratorio de Sistemas Complejos (LSC) – FCEyN, UBA
Ciudad Universitaria - Pabellón 1 - C1428EGA - Buenos Aires - Argentina
INQUIMAE – CONICET. FCEyN, UBA
Ciudad Universitaria - Pabellón 2 - C1428EHA - Buenos Aires - Argentina
*e-mail: soba@cnea.gov.ar

Recibido 30/03/2012; aprobado 10/09/2012

Se presenta un estudio experimental y se introduce un modelo teórico del transporte iónico en deposición electroquímica en celda delgada bajo la influencia de un campo magnético uniforme perpendicular a la misma. El modelo teórico consiste en las ecuaciones de Nernst-Planck para el transporte iónico, la ecuación de Poisson para el potencial electrostático, y las ecuaciones de Navier-Stokes para el electrolito. Mediciones experimentales muestran que en una celda vertical bajo un campo magnético las ramas del depósito crecen inclinadas en relación al electrodo en la dirección de la fuerza de Lorentz; lejos del depósito, la convección está suprimida resultando un fluido estratificado estable. El modelo teórico predice que en la punta de una rama el campo magnético rompe la simetría del par de vórtices electroconvectivos contrarrotantes, aumentando la intensidad de uno de ellos y disminuyendo la del otro. Esto sugiere que la asimetría provocada por el campo magnético produce una reorientación del crecimiento en la dirección de la fuerza de Lorentz. Los resultados de este estudio indican que el campo magnético podría ser utilizado eficientemente en la modulación del patrón de crecimiento en deposición magneto electroquímica (MECD).

Palabras Claves: electrodeposición, modelado computacional, diferencias finitas, hidrodinámica fisicoquímica estable.

We present an experimental study and introduce a theoretical model of ion transport in electrochemical deposition in a thin cell under the influence of an uniform magnetic field perpendicular to it. The theoretical model consists in the Nernst-Planck equations for ion transport, the Poisson equation for the electrostatic potential and the Navier-Stokes equations for the electrolyte. Experimental measurements show that in a cell in a vertical position subject to a magnetic field the deposit branches grow inclined in relation to the electrode and in the direction of the Lorentz force; far from the deposit, convection is suppressed resulting in a stable stratified fluid. The theoretical model predicts that at the tip of the branch the magnetic field breaks the symmetry of the electroconvective contrarotating vortices, enlarging one of them and diminishing the other one. This suggests that the asymmetry due to the magnetic field induces a reorientation of the deposit along the Lorentz force direction. The results of this study indicate that the magnetic field can be used to modulate the pattern of growth in magneto electrochemical deposition (MECD).

Key Word: electrodeposition, computational modeling, finite differences, stable physicochemical hydrodynamics.

I. INTRODUCCIÓN

Existen varios efectos bien establecidos que se observan al aplicar un campo magnético uniforme durante electrodeposición química en celdas delgadas (ECD). Uno de los más estudiados se relaciona con la fuerza magnetohidrodinámica que actúa sobre la electro celda esencialmente de dos maneras. En primer lugar aumenta la corriente a través del electrolito debido a la influencia de la fuerza de Lorentz sobre los iones, los que a su vez, por transferencia de momento, producen un flujo convectivo en el fluido^(1,6). El segundo efecto se produce en la capa de difusión cercana al electrodo al aplicar un campo magnético perpendicular a la corriente, que debido nuevamente a la fuerza de Lorentz sobre el exceso de carga, produce una fuerza tangencial al electrodo, provocando un movimiento paralelo a la interfaz del

electrodo con la solución (efecto electro - cinético magnetohidrodinámico)^(2,3). Este mecanismo es estudiado mediante un análisis clásico de impedancia para concluir que el campo magnético externo no afecta la cinética de transferencia^(4,5). Existen en la literatura varios trabajos que presentan resultados experimentales y teóricos de crecimientos de electrodepositos en celdas delgadas con y sin campos magnéticos^(9,10). Algunos trabajos utilizan modelos de crecimiento estocásticos de agregación por difusión limitada (diffusion-limited aggregation o DLA) con migración, convección y difusión incluidas, y simulan la morfología, densidad y orientación de los electrodepositos, obteniendo patrones similares a los anteriormente observados experimentalmente^(7,8).

En este trabajo, introducimos un nuevo modelo teórico para el análisis del transporte iónico en una ECD bajo un

campo magnético constante, consistente en las ecuaciones de Nernst-Planck para la concentración de iones, la ecuación de Poisson para el campo eléctrico y las ecuaciones de Navier-Stokes para el solvente, y su solución numérica por diferencias finitas basado en aproximaciones hechas previamente^(12,13,14). Asimismo, se presentan resultados experimentales para la validación del mismo. El plan del trabajo es el siguiente: en la sección 2 se presenta el esquema del dispositivo experimental y resultados experimentales típicos, la sección 3 describe brevemente el modelo teórico y algunos resultados numéricos. Por último, en la sección 4 se presentan las conclusiones generales del trabajo.

II. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Para las mediciones experimentales se utilizó una ECD con o sin la presencia de campos magnéticos uniformes. La solución electrolítica utilizada es sulfato de cobre 0.1 mol/lit. en agua destilada. Se emplearon como electrodos dos láminas de cobre separadas una distancia $L = 5$ mm; la celda posee un espesor $d = 0.127$ mm y un ancho de $w = 25$ mm. Para la visualización del movimiento del fluido se agregaron a la solución partículas de látex neutras de $0.9 \mu\text{m}$ de diámetro y para su observación se utilizó un microscopio Navitar con un amplio rango de distancia de enfoque acoplado a una cámara digital. Las imágenes de los experimentos fueron adquiridas a una velocidad de 10 cuadros/seg con una resolución espacial de $3.5 \mu\text{m}/\text{pixel}$ y procesadas mediante el programa Image J⁽¹⁶⁾. La celda se encuentra en posición vertical (Figura 1) con el cátodo arriba y el ánodo abajo. En algunos experimentos se utilizó un cátodo liso salvo una pequeña protuberancia en forma de diente para emular un depósito y poder estudiar en detalle la perturbación que ocasiona sobre el fluido (Figura 2, inferior). En los experimentos referidos “con campo magnético” un imán que genera un campo de $\sim 1\text{T}$ fue ubicado detrás de la celda cubriendo totalmente el espacio que separa ambos electrodos. Los experimentos fueron realizados en condiciones galvanostáticas a 2 mA.

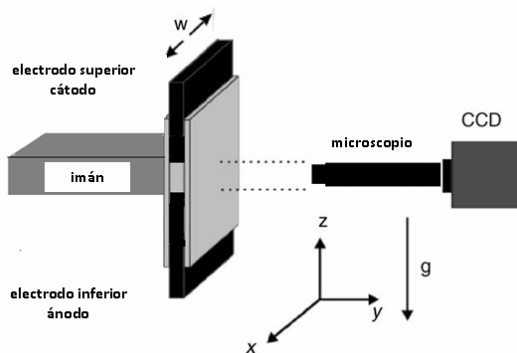


Figura 1. Esquema del dispositivo experimental utilizado.

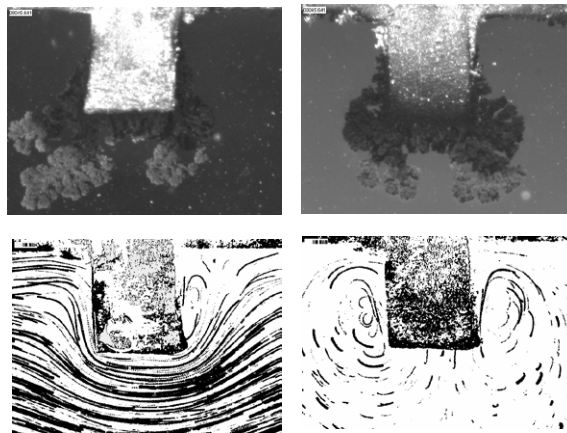


Figura 2. Crecimiento del depósito con campo magnético ($B > 0$, columna izquierda) y sin campo magnético (columna derecha). En los casos con presencia de campo magnético los vórtices se ven muy atenuados.

La Figura 2 muestra el depósito con campo magnético ($B > 0$, columna izquierda) y sin campo magnético (columna derecha). Las figuras de arriba son fotografías del electrodo y depósito, las figuras de abajo son trayectorias obtenidas con partículas trazadoras. Se observa en la figura de la derecha abajo, la existencia de un par de vórtices contrarotantes casi simétricos debidos a las fuerzas de Coulomb. Estos vórtices alimentan el crecimiento de la punta del depósito y acompañan al mismo mientras se desarrolla^(14,15). En la figura 2 (izquierda abajo) se observa la ruptura de la simetría del par de vórtices contrarotantes por el efecto del campo magnético resultando en una atenuación de uno de ellos y un aumento del otro, debido a la fuerza de Lorentz, proporcional al módulo de la velocidad de las partículas y a su dirección. La influencia del campo magnético aplicado a la ECD imprime al crecimiento del depósito una orientación levógira o dextrógira de acuerdo al signo del campo. Fuera de la zona cercana al depósito la convección está suprimida y el electrolito se encuentra en estratificación estable (no se muestra en la figura).

III. MODELO TEÓRICO Y RESULTADOS NUMÉRICOS

El modelo físico de una ECD sujeta a un campo magnético uniforme y perpendicular a la celda es descrito por las ecuaciones de Nernst-Planck para las concentraciones de las especies iónicas sujetas a difusión, convección y migración, la ecuación de Poisson para el potencial eléctrico y las ecuaciones de Navier-Stokes para el solvente. Una de las suposiciones del modelo consiste en asumir que el campo magnético, al ser uniforme, sólo tiene influencia en el electrolito a través de un forzante en las ecuaciones de Navier-Stokes⁽¹¹⁻¹⁵⁾.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{j}_i \quad (1)$$

$$\mathbf{j}_i = -\mu_i C_i \nabla \phi - D_i \nabla C_i + C_i \bar{\mathbf{v}} \quad (2)$$

$$\nabla^2 \phi = -\frac{F}{\epsilon} (z_c C - z_a A) \quad (3)$$

$$\frac{\partial \bar{v}}{\partial t} + \bar{v} \cdot \nabla \bar{v} = -\frac{1}{\rho_0} \nabla P + \nu \nabla^2 \bar{v} + \frac{\bar{f}_e}{\rho_0} + \frac{\bar{f}_g}{\rho_0} + \frac{\bar{f}_B}{\rho_0} \quad (4)$$

$$\nabla \cdot \bar{v} = 0 \quad (5)$$

Donde ϕ es el potencial electrostático, C_i y J_i son la concentración y flujo de la especie iónica i , P es la presión y v la velocidad. z_i , μ_i , y D_i son respectivamente el número de carga, la movilidad y el coeficiente de difusión de la especie i ; e es la carga del electrón, F la constante de Faraday y ϵ es la permitividad del medio. f_e , f_g , y f_B representan las fuerzas de Coulomb, empuje y magnética asociadas al campo eléctrico E , a la aceleración de la gravedad y al campo magnético constante aplicado, respectivamente. El modelo computacional resuelve el sistema anterior en su versión 2D en un plano vertical paralelo a la gravedad (cátodo arriba y ánodo abajo) con una malla bidimensional uniforme utilizando diferencias finitas y métodos de relajación estándar. Para el análisis de la interacción del flujo convectivo con la estructura de crecimiento, se propone el agregado de dientes o spikes que simulan los depósitos y permiten estudiar detalladamente el escenario fluido-estructura.

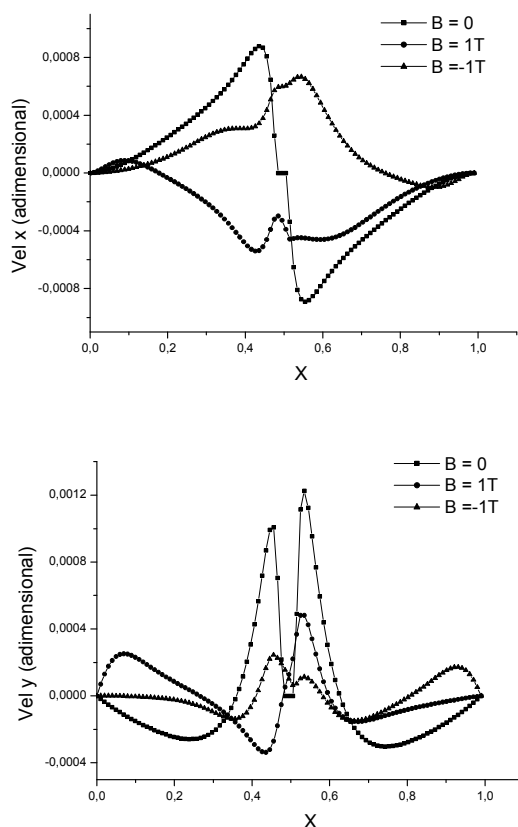


Figura 3. Componentes V_x (primer gráfico) y V_z (segundo gráfico) de la velocidad a lo largo de un eje x paralelo al electrodo, para diferentes orientaciones del campo magnético.

La Figura 3 muestra los resultados numéricos de las componentes de la velocidad en tiempos cercanos al inicial y en zonas cercanas al spike. Ambas componentes

de la velocidad se grafican en un corte paralelo al electrodo. Las simulaciones en concordancia con los experimentos, revelan la formación de vórtices alrededor del spike y su modificación por el campo magnético. En particular, se observa como la componente x de la velocidad cambia de signo con la orientación del campo magnético.

La simulación numérica con spikes permite observar la influencia de la reorientación del movimiento de las partículas y del campo de velocidades en los vórtices contrarrotantes así como la atenuación de la vorticidad en presencia de un campo magnético B . Al aumentar dicho campo la vorticidad se atenúa hasta desaparecer. En el caso experimental (Figura 2, columna izquierda, abajo) el campo magnético resulta de tal magnitud, que ningún vórtice sobrevive. El modelo numérico permite simular un rango variado de intensidad de campos magnéticos y por lo tanto, también la evolución y modificación que sufren los vórtices en su orientación e intensidad. La Figura 4, muestra la modificación de la vorticidad a lo largo de un eje x paralelo al cátodo, para distintas distancias al cátodo (la distancia al spike se mide en unidades del tamaño de la celda computacional utilizada) y para distintos valores de la intensidad del campo aplicado. Fuera de la zona de perturbación debida a la presencia de spikes, el modelo teórico predice un fluido con ausencia de convección con una estratificación de la densidad (resultados no mostrados aquí).

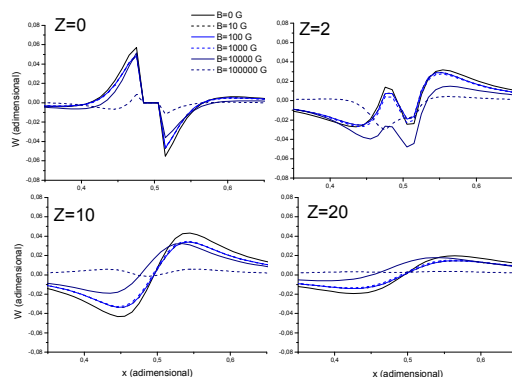


Figura 4. Vorticidad a lo largo de un eje x paralelo al cátodo, para distintas distancias al mismo (la distancia al spike se mide en unidades de celda computacional utilizada), para distintos valores de la intensidad de B (expresado en gauss).

IV. CONCLUSIONES

Al aplicar un campo magnético externo positivo sobre una ECD los crecimientos adquieren dirección oblicua respecto de los electrodos, en tanto que los vórtices tienden a perder su simetría para reacomodarse y a decaer hasta incluso desaparecer. Ambos efectos son debidos a la magnitud y dirección de la fuerza magnetohidrodinámica en competencia con las fuerzas electrostáticas y de gravedad. Esta orientación del depósito está relacionada a la dirección de la velocidad de las partículas metálicas que se adhieren al mismo debido a la fuerza de Lorentz $qv \times B$. En nuestros experimentos observamos que la aceleración que la fuerza de Lorentz imprime a las partículas es tan potente que no solo varía la dirección e

intensidad de su movimiento sino que modifica el campo de velocidades del fluido de la celda que se mueve por convección, influyendo en la formación de vórtices contrarotantes en los extremos del depósito. Esa aceleración puede observarse en las figuras 2 al medir el movimiento de las partículas trazadoras. Del mismo modo las simulaciones de la figura 3 reproducen dicho campo de velocidades, observándose como la componente paralela al electrodo cambia de signo con la orientación del campo. El modelo numérico también nos permitió estudiar detalladamente la intensidad de los vórtices generados en los extremos de los depósitos en función de la intensidad del campo magnético. La figura 4 predice que dichos vórtices desaparecerán para campos superiores a 1T.

Referencias

- 1 - C. O'Reilly, G. Hinds, and J. M. D. Coey, *J. Electrochem. Soc.* **148**, C674 (2001).
- 2 - S. Nakabayashi, K. Inokuma, and A. Karantonis, *Phys. Rev. E* **59**, 6599-6608 (1999).
- 3 - N. Leventis, M. Chen, X. Gao, M. Canalas, and P. Zhang, *J. Phys. Chem. B*, **102** (1998), 3512.
- 4 - M. Waskaas, Y. I. Kharkats, *J. Phys. Chem. B*, **103** (1999), 4876.
- 5 - O. Devos, O. Aaboubi, J. P. Chopart, E. Merienne, A. Olivier, C. Gabrielli, and B. Tribollet, *J. Phys. Chem. B*, **103** (1999) 496.
- 6 - P. Fricoteaux, B. Jonvel, and J. P. Chopart, *J. Phys. Chem. B*, **107** 35 (2003), 9459.
- 7 - S. Kenjereš, J. Verdoold, M. J. Tummers, K. Hanjalic, C. R. Kleijn, *Int. J. of Heat Fluid Flow* **30**, 494 (2009).
- 8 - G. Hinds, F. E. Spada, J. M. D. Coey, T. R. Ni Mhíocháin, and M. E. G. Lyons, *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001) 9487.
- 9 - T. R. Ni Mhíocháin, J. M. D. Coey. *Phys. Rev. E* **69**, 061404 (2004).
- 10 - T.R. Ni Mhíocháin, G. Hinds, A. Martin, E. Chang, A. Lai, L. Costiner, J.M.D. Coey, *Electrochim. Acta* **49**, 4813 (2004).
- 11 - G. González, A. Soba, G. Marshall, F. V. Molina, and M. Rosso, *Electrochim. Acta* **53** (2007) 133.
- 12 - J. Huth, H. Swinney, W. McCormick, A. Kuhn, and F. Argoul, *Phys. Rev. E* **51**, 3444 (1995).
- 13 - G. Marshall, P. Mocsos, H. L. Swinney, and J. M. Huth, *Phys. Rev. E* **59**, 2157 (1999).
- 14 - G. Gonzalez, G. Marshall, F. V. Molina, S. Dengra *Phys. Rev. E* **65**, 051607 (2002).
- 15 - E. Mocsos and G. Marshall, *ETNA* **34**, 90 (2008-2009).
- 16 - M. Abramoff, P. Magelhaes, S. Ram, *Biophot. Int.* **11** (2004) 36.