

# EL ROL DE LA VISCOSIDAD EN ELECTRODEPOSICION EN CELDAS PLANAS DELGADAS BAJO CAMPOS MAGNETICOS UNIFORMES.

## THE ROLE OF VISCOSITY DURING ELECTROEPOSITION IN THIN FLAT CELL UNDER UNIFORM MAGNETIC FIELDS.

L. Calivar, G. González\*, A. Soba And G. Marshall

Laboratorio de Sistemas Complejos - Departamento de Computación - Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires

Pabellón I, Ciudad Universitaria - (C1428) - Buenos Aires - Argentina

INQUIMAE- Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física - Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires

Pabellón II, Ciudad Universitaria - (C1428) - Buenos Aires - Argentina

Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica - Buenos Aires - Argentina

*e-mail: graciaela@qi.fcen.uba.ar*

*Recibido: 07/12/12 – Aceptado: 05/08/13*

La electro deposición en celdas planas delgadas en posición vertical en relación a la gravedad (ECD) genera la formación de patrones de crecimiento conteniendo dendritas que adoptan una dirección normal al cátodo. En presencia de un campo magnético transversal uniforme (magneto-electrodeposición: MECD) genera dendritas inclinadas en relación al cátodo y en la dirección de la fuerza magnética. Aquí se estudia el patrón de crecimiento en ECD y MECD para fluidos altamente viscosos a través de modelos experimentales y teóricos. Los experimentos en ECD bajo condiciones galvanostáticas revelan que viscosidades crecientes (mediante el agregado de glicerol) inducen un decaimiento de la convección sin rotura de simetría del par de vórtices contrarrotantes asociados al crecimiento de una dendrita, y un crecimiento de los gradientes de concentración. Concomitantemente, el crecimiento de la dendrita se acelera debido al aumento del campo eléctrico producido por una disminución de la conductividad a su vez por efecto de la adición de glicerol. Los experimentos en MECD muestran un comportamiento del transporte iónico similar pero con una rotura de la simetría del par de vórtices, uno de ellos debilitándose frente al otro y produciendo una inclinación en la dirección del crecimiento dendrítico. La teoría predice correctamente el rol de la viscosidad en ECD y MECD en el transporte iónico y en el patrón hidrodinámico encontrado experimentalmente.

Palabras Claves: electrodeposición, magneto-electrodeposición, viscosidad, vórtices.

The electro deposition in thin flat cell on vertical position relative to gravity (ECD) generates the formation of dendrites containing growth patterns that take a direction normal to the cathode. In the presence of a uniform transverse magnetic field (magneto-electrodeposición: MECD) generates dendrites inclined relative to the cathode and in the direction of the magnetic force. Here we study the growth pattern in ECD and MECD for highly viscous fluids through experimental and theoretical models. Experiments in ECD under galvanostatic conditions reveal that increasing viscosity (by adding glycerol) induce a convective decay without breaking the symmetry of the pair of counterrotating vortices associated with the growth of a dendrite, and an increase of the concentration gradients. Concomitantly, the dendrite growth is accelerated due to the increase of the electric field produced by a decrease in the conductivity in turn due to the addition of glycerol. The experiments show MECD ionic transport behavior similar but with a broken symmetry of the pair of vortices weaken against one another and producing a slope in the direction of dendrite growth. Theory predicts correctly the role of viscosity during MECD and ECD ionic transport hydrodynamic and pattern found experimentally.

KeyWords: electrodeposition, magneto-electrodeposition, viscosity, eddies.

### I. INTRODUCCIÓN

El crecimiento inestable de interfaces es un fenómeno común en un amplio rango de problemas tecnológicos en áreas tan diversas como la física o la biología. Un

subgrupo de estos problemas lo conforman aquellos en donde se analizan procesos electroquímicos de deposición, técnica utilizada en: fabricación de circuitos semiconductores, deposición de películas magnéticas

(en una gran variedad de sistemas de almacenamiento de información como discos magnéticos, discos rígidos, etc.), conformación de estructuras multicapa, y aplicaciones en el campo de la medicina.

Mediante esta técnica se producen depósitos cuyas morfologías pueden ser muy variadas, que van desde una capa uniforme y pareja hasta sistemas ramificados con diferentes densidades dendríticas, y estos cambios morfológicos se producen a través de modificaciones (a veces muy sutiles) en las condiciones experimentales. En general, la formación de depósitos irregulares está considerada como dañina o no productiva en los procesos industriales; un ejemplo donde ello se convierte en un problema crítico se observa en el la tecnología de baterías <sup>(1, 2, 3)</sup>, ya que en el proceso de recarga de una batería de Litio se produce crecimiento sobre uno de los electrodos, lo que resulta en una disminución del tiempo de vida de las mismas.

Para estudiar la dinámica de estos sistemas y profundizar en su conocimiento, la electrodeposición en celda plana delgada (ECD) se convierte en un modelo paradigmático utilizado frecuentemente. En particular en este trabajo, aplicamos un campo magnético desde el exterior generado por un imán, logrando manipular el crecimiento al direccionar su orientación<sup>(4)</sup>; además para lentificar el fluido, se modifica la viscosidad de la solución lo que nos facilita su estudio <sup>(5)</sup>. En el mismo sentido, se propone un modelo teórico para estudiar el transporte iónico en ECD bajo un campo magnético constante (MECD). Estas ecuaciones son tratadas numéricamente mediante la discretización en diferencias finitas como se ha explicado en otras publicaciones previas <sup>(4,11)</sup>.

El plan del trabajo es el siguiente: en la sección 2 se presenta el esquema del dispositivo experimental utilizado. En la sección 3 los resultados experimentales obtenidos. La sección 4 describe brevemente el modelo teórico y numérico presentando algunos de los escenarios analizados con el mismo. Finalmente, en la sección 5 se presentan las conclusiones generales del trabajo.

## II. Condiciones experimentales

Los experimentos fueron llevados a cabo con una celada cuasi-bi-dimensional que se compone de dos placas de vidrio que intercalan dos electrodos de cobre y una solución de sulfato de cobre, sin electrolito soporte. Cuando circula corriente eléctrica continua, aplicada entre los electrodos producimos un depósito ramificado debido a la reducción de los iones de cobre. La celda, con un ancho  $w = 2.5$  cm, está colocada en posición vertical a la gravedad como se puede observar en la figura 1, donde la separación entre electrodos es 0.5 mm, y el espesor de la celda es de 0.127 mm, el cual queda determinado por el espesor de los electrodos. La solución empleada es  $\text{CuSO}_4$ , en concentración 0.1 mol/l a temperatura ambiente, a la cual se han agregado partículas trazadores de látex de  $0.5 \mu\text{m}$  de diámetro para analizar el movimiento del fluido. El sistema se completa mediante un microscopio Navitar de alta

profundidad de campo, empleando una magnificación 1.8X, y acoplándolo a una cámara CCD, que permite realizar la captura de imágenes de los experimentos, a una velocidad de 0.1 segundos, y con resolución 6.45 micrones/pixel. Con la iluminación adecuada es posible visualizar las partículas trazadoras por efecto Tyndall y seguir así sus trayectorias, originadas en el movimiento del fluido. Con este dispositivo, se aplica una corriente constante entre ambos electrodos de 2 mA, y un imán de neodimio es colocado perpendicular a la celda, de modo de cubrir completamente el área entre electrodos y generar así un campo magnético uniforme de un tesla. La viscosidad de la solución de sulfato de cobre, se incrementó con adiciones de glicerol de 0%, 30%, 50%, 70% v/v. Estas soluciones presentan viscosidades iguales a 1, 2.5, 6.05 y 22.9 $v_0$ , respectivamente, donde  $v_0 = 1\text{cP}$ . Paquetes de software de dominio público fueron utilizados para la captura y procesamiento de imágenes <sup>(6, 7, 8)</sup>.

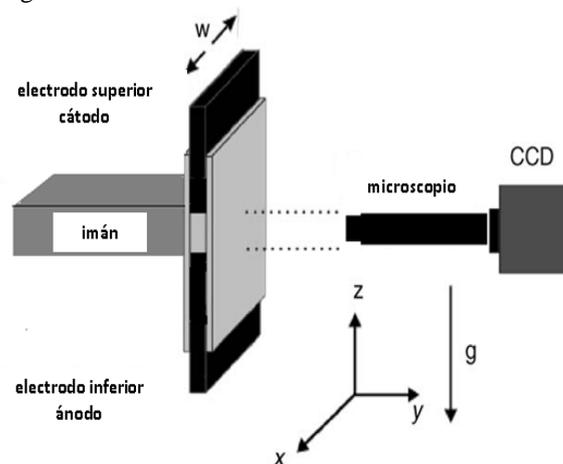


Figura 1. Dispositivo experimental.

## III. Resultados experimentales

Los cambios en los parámetros experimentales de control en MECD introducen modificaciones en la dinámica del sistema y en la morfología de los electro depósitos. Una muestra de esta variación en la dinámica se observa en la figura 2 en donde se presentan cuatro imágenes cada una de ellas resultado de la superposición de 600 frames capturados durante 60 segundos de un experimento con un spike que simula un depósito. En blanco se captura la posición y trayectoria de partículas trazadoras diluidas en la solución con la celda. La primer imagen (superior izquierda) se observa la dinámica del fluido en electrodeposición sin campo magnético ni agregado de glicerina, en tanto que la imagen inferior izquierda corresponde a un experimento en donde la viscosidad del fluido fue modificada por el agregado de glicerina de 50 % v/v. En la columna de la derecha podemos ver imágenes de experiencias con un campo magnético constante exterior de un tesla presente, siendo la imagen superior la correspondiente a cuando se realizó la experiencia sin modificar las viscosidad del fluido mientras la imagen inferior es de una experiencia con campo magnético y en la cual al fluido se le agrego glicerina 50 % v/v.



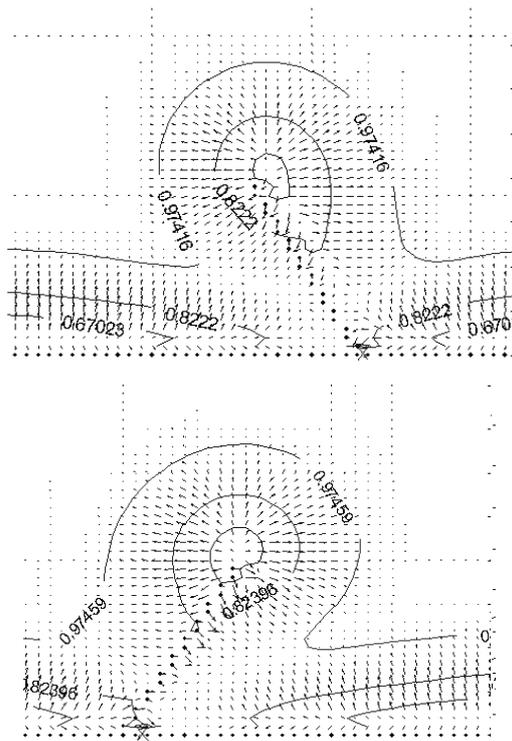


Figura 4: Gradiente de concentración de cationes (vectores) en presencia de un campo positivo (superior) y negativo (inferior para spikes inclinados). Las curvas de nivel representan los isoconcentraciones de cationes.

## V. Conclusiones

Un campo magnético constante y exterior a la celda permite dirigir los electrodepositos en la dirección deseada debido a la fuerza de Lorentz generada. La variación de la viscosidad en la solución permite, en un sistema fuertemente acoplado como el estudiado, analizar la dinámica del fluido en detalle. El movimiento del fluido se halla fuertemente influenciado por la presencia del campo magnético, modificándose dirección e intensidad de la vorticidad. El análisis numérico con spikes artificiales permite observar la influencia de la reorientación del movimiento de los

cationes y del campo de velocidades en los vórtices que naturalmente se forman sin campo exterior. Para los casos experimentales el campo magnético resulta de tanta potencia que ningún vórtice sobrevive. Numéricamente pudimos recorrer un rango elevado de intensidad de campo externo para observar el momento en que los vórtices sufren modificaciones en su orientación y disminuyen su intensidad. En el análisis numérico hemos observado la existencia de mínimos vórtices solidarios a los spikes que crecen orientados de acuerdo a la forma de pegado de los cationes que viajan hacia ellos.

## Referencias

- 1 - Tarascon, J.-M. and Armand, M. Nature, **414**, 359-367, (2001).
- 2 - Armand, M. and Tarascon, J.-M. Nature, **451**, 652-657, (2008).
- 3 - Armand, M., Endres, F., MacFarlane, D., Ohno, H. and Scrosati, B. Nature Materials, **8**, 621-629, (2009).
- 4 - Soba, A., Gonzalez, G., Calivar L. and Marshall G. Physical Review E, (2012) (en prensa).
- 5 - Gutman Grinbank, G., Diaz Costanzo, G., Soba, A., Gonzalez, G. and Marshall, G. Journal of Electrostatics, **67**, 672-677, (2009).
- 6 - NIH image. <http://rsb.info.nih.gov> (2011).
- 7 - Schindelin, J. et. al. Nature Methods, **9** (7), 676-682, (2012).
- 8 - Vennemann, P. JPIV, <http://www.jpiv.vennemann-online.de/>, (2009).
- 9 - T. R. Ní Mhíocháin, and J. M. D. Coey. Phys. Rev. E **69**, 061404 (2004).
- 10 - T.R. Ní Mhíocháin, G. Hinds, A. Martin, Z .Y. E. Chang, A. Lai, L. Costiner, and J.M.D. Coey, Electrochim. Acta **49**, 4813 (2004).
- 11- L. Calivar, G. Gonzalez, A. Soba, G. Marshall. AFA-SUF 2011, (en prensa).