

SOLUCIÓN NUMÉRICA DE LAS ECUACIONES DE TRANSPORTE IÓNICO EN ELECTRODEPOSICIÓN PARA SOLUCIONES ALTAMENTE DILUIDAS

G. D. Santiago[#], A. L. Peuriot^{*} y G. Marshall[†]

[#] Facultad de Ingeniería UBA

^{*} CELAP (CITEFA-CONICET)

[†] FCEyN UBA, CONICET

Se presenta un modelo numérico de las ecuaciones para transporte iónico en problemas de deposición electroquímica en celdas delgadas con soluciones altamente diluidas. El modelo consiste en la aproximación por diferencias finitas de las ecuaciones unidimensionales de Nernst-Planck para el transporte iónico y la ecuación de Poisson para el potencial eléctrico. El problema presenta dos escalas que difieren notablemente: una zona de casi neutralidad que ocupa la mayor parte del espacio y una capa límite de carga varios órdenes de magnitud menor a aquella. En la capa límite se produce la mayor parte de la caída del potencial. Para resolver el problema numérico que presenta la extrema disparidad de escalas, se introduce un método implícito iterativo en una malla de paso espacial con variación exponencial y paso temporal adaptivo. Esta metodología permite lograr por primera vez en la literatura soluciones numéricas estables para concentraciones del orden de 10^{17} cm⁻³ que corresponden a soluciones diluidas de 0.001 M.

We present a numerical model for ion transport equation in electrochemical deposition in thin layer cells with highly diluted solutions. The model consists in a finite difference approximation of the one-dimension Nernst-Planck equation for ion transport and the Poisson equation for the electrostatic potential. The problem presents two scales that differ notably: a quasi-neutral zone occupying most of the space between electrodes and a charged boundary layer several orders of magnitude smaller. Most of the potential drop takes place in the boundary layer. To solve the numerical problem due to extreme disparity of scales we introduce an implicit iterative method in a grid with spatial exponential step variation and adaptive time step. With this simple strategy we obtained a robust algorithm yielding, for the first time in literature, stable and accurate numerical solution for concentrations of the order of 10^{17} cm⁻³ corresponding to highly diluted solutions (0.001 M).

Introducción

En este trabajo se presenta un modelo numérico de las ecuaciones unidimensionales de transporte iónico en celdas electrolíticas delgadas. Experimentalmente, estas celdas consisten en dos placas de vidrio espaciadas por un par de alambres de Cu paralelos (electrodos) y una solución de CuSO₄ (≈ 0.1 M). La separación entre electrodos es de 1 a 2 cm y la distancia entre placas de 0.2 a 0.4 mm. El sistema físico presenta dos escalas que difieren notoriamente: una zona de cuasi neutralidad que ocupa la mayor parte de la celda y una zona de carga espacial catódica o capa límite de carga, varios órdenes de magnitud menor que aquella.

Para resolver el problema de la extrema disparidad de escalas, se introduce un método de malla estacionaria, con variación espacial exponencial, y un método implícito iterativo con paso temporal adaptivo. Con esta metodología se ha obtenido soluciones numéricas estables para concentraciones del orden de 10^{17} iones/cm³, próximas a las utilizadas experimentalmente.

Modelo 1-D

Las ecuaciones que rigen el funcionamiento de sistemas electroquímicos binarios son conocidas desde hace tiempo¹, pero en general se resolvían utilizando hipótesis de casi neutralidad, despreciando el acopla-

miento no lineal entre el campo eléctrico y la concentración de iones. Estas ecuaciones son:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{j}_C, \quad \frac{\partial A}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{j}_A \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \vec{j}_C &= -\mu_C C \nabla \phi - D_C \nabla C \\ \vec{j}_A &= -\mu_A A \nabla \phi - D_A \nabla A \end{aligned} \quad (2)$$

$$\nabla^2 \phi = \frac{F}{\varepsilon} (z_C C - z_A A) \quad (3)$$

La (1) son las ecuaciones de Nernst-Planck para la concentración de cationes (C) y aniones (A), y la (3) es la ecuación de Poisson para el potencial eléctrico ϕ .

D_C y D_A son los coeficientes de difusión, μ_C y μ_A los coeficientes de movilidad y z_C y z_A las constantes de carga correspondientes a cationes y aniones respectivamente. $F = e/\varepsilon_0$ es la constante de Faraday, e la carga del electrón y ε la permitividad del medio.

En el caso más simple de una dimensión, en las ecuaciones (1)-(3) el operador ∇ se reduce a una $\partial/\partial x$, donde x es la posición a lo largo de la celda. Las condiciones de contorno consideradas para los bordes de la celda en una dimensión son^{2,3}:

$$\bar{j}_A(0) = -D_A \frac{\partial A(0)}{\partial x} + \mu_A A(0) \frac{\partial \phi(0)}{\partial x} = 0 \quad (4)$$

$$\bar{j}_A(L) = -D_A \frac{\partial A(L)}{\partial x} + \mu_A A(L) \frac{\partial \phi(L)}{\partial x} = 0 \quad (5)$$

$$C(L) = A(L) \quad (6)$$

$$\frac{\partial C(0)}{\partial x} = 0 \quad (7)$$

$$\phi(0) = 0, \quad \phi(L) = V_0 \quad (8)$$

donde $x=0$ corresponde al cátodo, $x=L$ al ánodo y V_0 es la diferencia de potencial aplicado a la celda.

Chazalviel² resolvió analíticamente estas ecuaciones en el estado estacionario, utilizando aproximaciones regionales, encontrando que existe una región cerca del cátodo en la cual hay una carga neta positiva, la que determina una curvatura en la distribución de potencial entre ánodo y cátodo.

El ancho de esta zona de carga espacial es muy pequeño y varía inversamente con la concentración inicial del electrolito.

Resolución numérica

La resolución numérica de las ecuaciones anteriores ha sido efectuada por otros autores^{2,3} utilizando esquemas de diferencias finitas⁴ sobre una grilla lineal, para concentraciones muy diluidas ($< 10^{12}$ iones/cm³) donde las soluciones no presentan problemas de estabilidad numérica.

A medida que se aumenta la concentración, el uso de una grilla espacial lineal, requiere de un número creciente de puntos, para poder resolver la zona de carga espacial catódica. Esto resulta notoriamente ineficiente en cuanto al uso de memoria y de tiempo de cálculo, ya que en la mayor parte de la celda la concentración de iones es prácticamente invariante.

Para eliminar este inconveniente hemos utilizado una grilla exponencialmente espaciada con $N+1$ puntos (N par), cuyos nodos están dados por:

$$\begin{aligned} x_i &= h(\exp(\alpha i) - 1) \quad \text{para } 0 \leq i \leq N/2 \\ x_i &= h \left\{ 2 \exp(\alpha N/2) - \exp[\alpha(N-i)] - 1 \right\} \\ &\quad \text{para } N/2 < i \leq N \end{aligned} \quad (9)$$

donde h es el espaciado entre el primer y segundo punto y α se calcula por la condición que $x_{N/2} = 0.5$. Para los cómputos se utilizó $N=200$ y $h = 1.6 \times 10^{-4}$ para concentraciones de 10^{17} iones/cm³.

Las concentraciones fueron normalizadas al valor inicial C_0 , la posición al largo de la celda L y el potencial al valor aplicado externamente. Las ecuaciones 1-D se reformulan utilizando los siguientes números adimensionales: $Pe_{C,A} = \mu V_0 / D_{C,A}$, $M_{C,A} = \mu / \mu_{C,A}$ y $Po_{C,A} = \epsilon_r V_0 / (F z_{C,A} C_0 L^2)$, donde $\mu = (\mu_C + \mu_A) / 2$ y ϵ_r es la

constante dieléctrica relativa del medio. Con esta elección el tiempo queda normalizado al valor $t_0 = L^2 / (V_0 \mu)$. Para los cálculos se consideró: $z_{C,A} = 1$, $D_{C,A} = 10^{-5}$ cm²/s, $\mu_C = 5.37 \times 10^{-4}$ cm²/V.s, $\mu_A = 8.29 \times 10^{-4}$ cm²/V.s, $L = 1$ cm y $V_0 = 1$ Volt. Estos valores determinan $Pe = 68.3$ y $Po = 4.42 \times 10^7$ cm³/C₀.

El sistema de ecuaciones en diferencias, para el paso de iteración temporal $n+1$, se puede reducir a:

$$d_i^\pm u_i^{n+1} - a_i^\pm u_{i-1}^{n+1} - b_i^\pm u_{i+1}^{n+1} = u_i^n \quad (10)$$

$$\begin{aligned} -\phi_{i+1} / h_{i+1} + \phi_i 2\bar{h}_i / (h_i h_{i+1}) - \phi_{i-1} / h_i = \\ = \bar{h}_i / Po(C_i^{n+1} - A_i^{n+1}) \quad i = 2, \dots, N \end{aligned} \quad (11)$$

donde en la (10) el signo (+) en los coeficientes corresponde a cationes, $u_i = C_i$ y el signo (-) a los aniones, $u_i = A_i$. Los coeficientes asociados a la grilla variable en el nodo i -ésimo son:

$$h_i = (x_i - x_{i-1}) / L \quad i = 2, \dots, N+1$$

$$\bar{h}_i = (h_i + h_{i+1}) / 2 \quad i = 2, \dots, N$$

$$a_i^\pm = k / \bar{h}_i h_i [1 / Pe \pm 1 / 2 M_\pm (\phi_{i-1} - \phi_i)] \quad (12)$$

$$b_i^\pm = k / \bar{h}_i h_{i+1} [1 / Pe \pm 1 / 2 M_\pm (\phi_{i+1} - \phi_i)] \quad (13)$$

$$\begin{aligned} d_i^\pm = 1 + k / h_i \{ 2 / (Pe h_{i+1}) \pm \\ 1 / 2 M_\pm [(\phi_i - \phi_{i-1}) / h_i - (\phi_{i+1} - \phi_i) / h_{i+1}] \} \end{aligned} \quad (14)$$

donde k es el paso temporal y ϕ_i en todas las ecuaciones corresponde al estado $n+1$.

La descripción anterior corresponde a un método implícito por diferencias centradas. Las condiciones de contorno se aproximan a segundo orden en las derivadas. El sistema de ecuaciones resultante es alineal y se resuelve por el método de iteraciones sucesivas. En principio, se utilizó como semilla para el paso temporal $n+1$, los valores de C , A y ϕ correspondientes al paso n . Posteriormente, se encontró que agregando una corrección a primer orden: $u^{n+1} \approx u^n + \Delta u \approx 2u^n - u^{n-1}$ y $\phi^{n+1} \approx \phi^n + \Delta \phi \approx 2\phi^n - \phi^{n-1}$ se logra una convergencia más rápida.

Se observa que el algoritmo es inestable, para pasos temporales superiores a un límite dado por el valor de la concentración.

Este problema se resolvió con un algoritmo adaptivo que ajusta el paso de tiempo en función de la velocidad de convergencia en cada paso temporal. La estrategia consiste en reducir el paso de tiempo cuando el sistema de ecuaciones 10-14 no encuentra solución luego de un número dado de iteraciones; o bien incrementarlo si la solución se alcanza en pocas iteraciones. En nuestro caso adoptamos, como valores límite convenientes seis y tres ciclos respectivamente; y un factor de ajuste para el paso k del 20%.

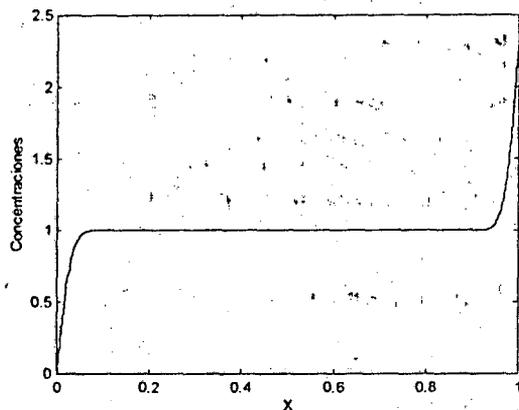


Figura 1. Distribución de iones a los 44 seg.

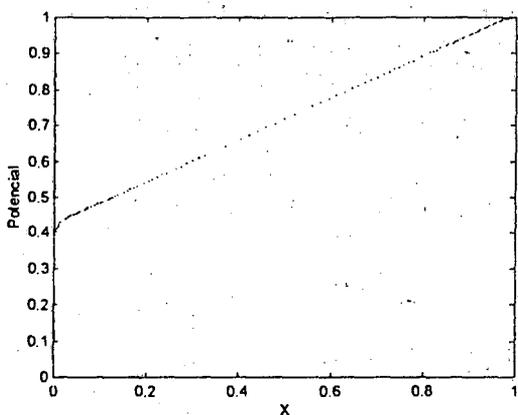


Figura 2. Potencial a los 44 seg

Las figuras 1 y 2 muestran la distribución de iones y el potencial en la celda obtenidos para una concentración de 10^{15} iones/cm³ a un tiempo de 44 seg (muy próximo al estado estacionario) y en la figuras 3 y 4 se tiene un detalle ampliado de la zona catódica. Se observa que dentro de la región de carga espacial quedan incluidos 8 puntos, y por lo tanto, de haberse usado una grilla lineal, habrían sido necesarios 4000 puntos, lo cual muestra una significativa mejora en el procedimiento de cálculo.

Las figuras 5 y 6 muestran la evolución de la concentración de cationes y del potencial.

Con objeto de comparar la evolución a distintas concentraciones, en la figura 7 se grafica el término fuente de la ecuación de Poisson (11) para 10^{15} y 10^{17} iones/cm³ a los 5.4 seg. Se ve que al aumentar la concentración, el acoplamiento con las ecuaciones de transporte es más importante, lo que determina una evolución más rápida del sistema físico.

Estos resultados muestran que el esquema implementado permite resolver eficientemente el problema de electrodeposición, aún cuando la zona de carga espacial se reduzca a algunos micrones de espesor frente a la longitud de la celda de 1 cm.

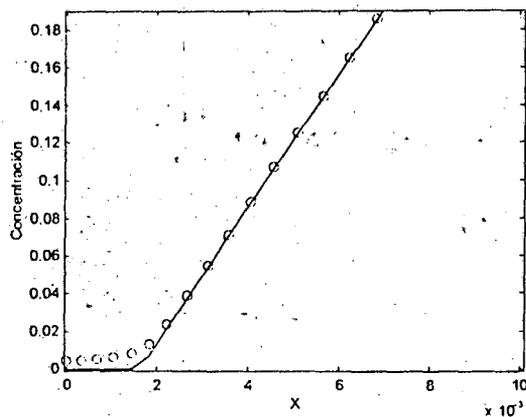


Figura 3. Detalle de la concentración de iones cerca del cátodo a los 44 seg. Línea continua: aniones, círculos: cationes

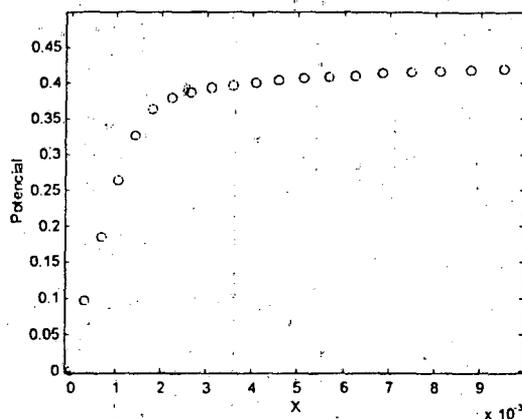


Figura 4. Detalle del potencial cerca del cátodo a los 44 seg.

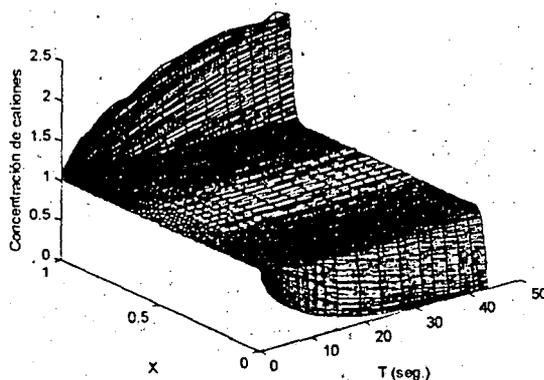


Figura 5. Evolución de los cationes entre 0 y 44 seg.

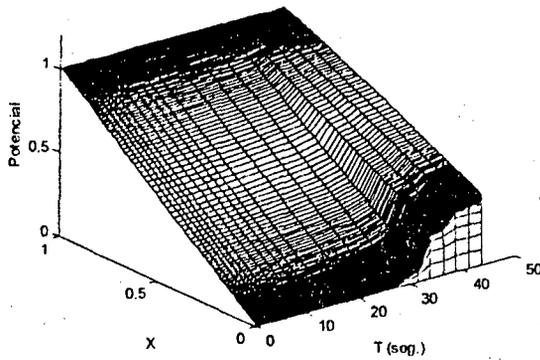


Figura 6. Evolución del potencial entre 0 y 44 seg.

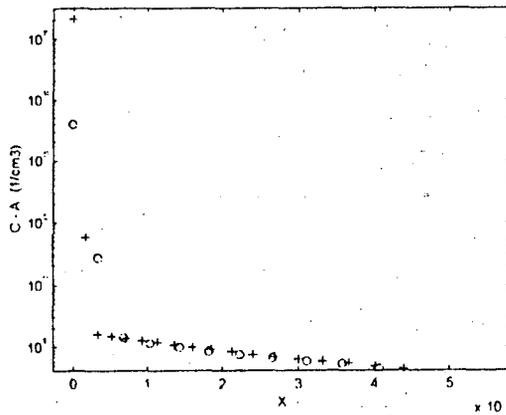


Figura 7. Forzante en la región catódica a los 5.4 seg. para dos concentraciones C_0 : (o): 10^{13} iones cm^3 , (+): 10^{17} iones cm^3

Referencias

- 1) J.S. Newman, Electrochemical System, Prentice Hall, NJ, (1973)
- 2) J.N. Chazalviel, Phys. Rev. A, 42, 7355, (1990)
- 3) G. Marshall and P. Mocskos, Phys. Rev. E, 55, 549, (1997)
- 4) G. Marshall, Solución numérica de ecuaciones diferenciales, tomo 2, Reverté, Bs.As, 1984.