

HOCHAUFLÖSENDE, ELEKTRODENNAHE STRÖMUNGSMESSUNGEN IN EINER ELEKTROLYSEZELLE

HIGH-RESOLUTION FLOW MEASUREMENTS NEAR AN ELECTRODE INSIDE AN ELECTROLYSIS CELL

Jörg König¹, Sascha Mühlhoff², Kerstin Eckert², Lars Büttner¹, Jürgen Czarske¹

¹ Technische Universität Dresden, Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik, Professur für Mess- und Prüftechnik, Helmholtzstr. 18, 01069 Dresden
E-Mail: Joerg.Koenig@tu-dresden.de, Internet: <http://eeemp1.et.tu-dresden.de>

² Technische Universität Dresden, Fakultät Maschinenwesen, Professur für Magnetofluidynamik, George-Bähr-Str. 3, 01069 Dresden

Laser-Doppler-Geschwindigkeitsprofilsensor, Elektrochemie, Konvektion, Diffusionsgrenzschicht

Laser Doppler velocity profile sensor, electrochemistry, convection, diffusion layer

Zusammenfassung

In diesem Beitrag wird über das transiente Verhalten der Grenzschichtströmung an einer Elektrode während der elektrochemischen Kupferabscheidung mit vertikaler Elektrodenanordnung in einem inhomogenen Magnetfeld berichtet. Um erstmals die Geschwindigkeitsverteilung innerhalb der Diffusionsgrenzschicht in einer mit 0,05 M CuSO₄ Lösung zu messen wurde der Laser-Doppler-Geschwindigkeitsprofilsensor mit Zeitmultiplex eingesetzt. Die Sichtbarkeit der Streupartikel in unmittelbarer Nähe der Elektrode konnte durch fluoreszierende Partikel sichergestellt werden. Das zu erwartende lineare Geschwindigkeitsprofil der Lorentz-Kraft getriebenen Strömung innerhalb des Messbereiches konnte bestätigt werden. Eine zeitlich aufgelöste Messung ergab, dass aufgrund der einsetzenden natürlichen Konvektion, die in der gewählten Messposition der Lorentz-Kraft getriebenen Strömung entgegenwirkt, dieses Verhalten zeitlich limitiert ist. Für $t > 42,5$ Sekunden nach dem Einschalten der Elektrolyse dominiert die natürliche Konvektion innerhalb der Diffusionsgrenzschicht.

1. Einleitung

Konvektion hat einen wesentlichen Einfluss auf die elektrochemische Abscheidung oder Anlagerung während der Elektrolyse. Reduziert man die Dicke der Diffusionsgrenzschicht an der Kathode, z.B. durch eine zusätzliche Konvektion, die durch eine Lorentz-Kraft hervorgerufen wird, dann erhöht sich der Grenzstrom und damit auch der Massentransport. Dies führt zu einer höheren Abscheidungsrate sowie zu einer feineren Mikrostrukturierung der abgelagerten Schicht auf der Elektrode. Quantitative Aussagen zu den sich ausbildenden Geschwindigkeitsfeldern in elektrochemischen Zellen der Größenordnung von einigen 10 mm sind für die natürliche Konvektion [1,2] sowie auch für die durch eine Lorentz-Kraft hervorgerufene Konvektion [3,4] verfügbar. Jedoch sind diese auf 200 µm bis 400 µm von der Elektrode beschränkt. Aufgrund der komplexen Wechselwirkung von natürlicher und der durch Lorentz-Kraft getriebener Konvektion direkt an der Elektrode und dem wachsenden Interesse

an elektrochemischen Systemen im Mikroskalenbereich sind detaillierte Geschwindigkeitsinformationen in unmittelbarer Nähe der Elektrode wünschenswert.

Abhilfe kann der hier vorgestellte Laser-Doppler-Geschwindigkeitsprofilsensor bieten. Dieser stellt eine Erweiterung konventioneller Laser-Doppler-Anemometer dar und nutzt die Wellenfrontkrümmung Gaußscher Laserstrahlen aus, um die axiale Position innerhalb des Messvolumens zu bestimmen [5]. Im Vergleich zur konventionellen Laser-Doppler-Anemometrie wird eine signifikant höhere Ortsauflösung von bis zu $< 1 \mu\text{m}$ erreicht [6]. Daher können aufgrund des interferometrischen Prinzips des Sensors Geschwindigkeitsverteilungen im Messvolumen hochauflösend mit Unsicherheiten von bis zu 10^{-4} erfasst werden. Des Weiteren besitzt der Sensor einen langen Arbeitsabstand. In der hier vorgestellten Konfiguration beträgt der Arbeitsabstand derzeit 50 mm. Demzufolge bietet der Sensor die Möglichkeit mikroskopische Strömungsvorgänge in makroskopischen Umgebungen zu beobachten. Dies erweist sich vor allem in der Elektrochemie als vorteilhaft.

2. Der Laser-Doppler-Geschwindigkeitsprofilsensor

2.1. Prinzip

Das Prinzip des Laser-Doppler-Geschwindigkeitsprofilsensors basiert auf zwei fächerartige Interferenzstreifensysteme die im Messvolumen überlagert sind. Dabei ist das erste Streifensystem konvergierend und das zweite Streifensystem divergierend entlang der optischen z-Achse. Somit besitzen beide Streifensysteme entgegengesetzte Gradienten, siehe Abbildung 1.

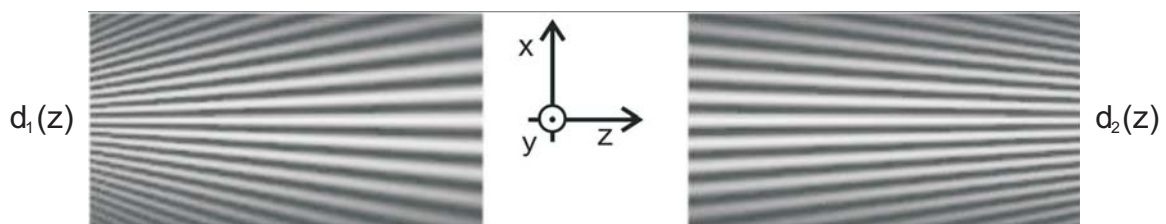


Abb.1 Fächerartige Interferenzstreifensysteme des Laser-Doppler-Geschwindigkeitsprofilsensors. Beide Streifensysteme werden im Messvolumen des Sensors überlagert.

Mit einer zuvor durchgeführten Kalibrierung der Streifensysteme sind die Streifensystemfunktionen $d_{1,2}(z)$ bestimmt. Eine eindeutige Kalibrierfunktion für den Ort $q(z) = d_2(z)/d_1(z)$ wird durch die Division beider Funktionen erreicht. Durchquert ein kleines Streuteilchen das Messvolumen, so streut es das Licht beider Streifensysteme und die Dopplerfrequenzen der zwei koinzidenten Bursts signale können bestimmt werden. Der Quotient der Dopplerfrequenzen

$$q(z) = \frac{f_1(v, z)}{f_2(v, z)} = \frac{v/d_1(z)}{v/d_2(z)} = \frac{d_2(z)}{d_1(z)}$$

entspricht dabei der Kalibrierfunktion. Somit ist die axiale Streuteilchenposition im Messvolumen durch die Messung beider Dopplerfrequenzen bestimmt. Mit den für die axiale Position z gültigen Streifenabständen kann dann die Geschwindigkeit $v_x(z)$ abgeleitet werden.

$$v_x(z) = f_1(v, z) \cdot d_1(z) = f_2(v, z) \cdot d_2(z)$$

Beide Streifensysteme müssen physikalisch unterscheidbar sein. Aufgrund von Grenzflächenübergängen zwischen Luft, Glas und Flüssigkeit sowie aufgrund der zu erwartenden relativ geringen Geschwindigkeiten in der Mikroskala stellt die Zeitmultiplextechnik (Time Division Multiplex technique TDM) die geeignete Methode dar um beide Streifensysteme zuverlässig zu unterscheiden [6]. Die TDM- Technik offeriert dabei zwei wesentliche Hauptvorteile.

- Dispersionseffekte werden vermieden, da nur eine Wellenlänge verwendet wird.
- Diese Technik kann mit Fluoreszenz kombiniert werden, was zu einer gesteigerten Signalqualität führt, indem unerwünschte Wandreflexionen unterdrückt werden.

2.2 Setup des Sensors mit Zeitmultiplex

Der Aufbau des Laser-Doppler-Geschwindigkeitsprofilsensors mit Zeitmultiplex ist in Abbildung 2 schematisch dargestellt. Schwerpunkt hierbei liegt auf der Realisierung des Zeitmultiplex.

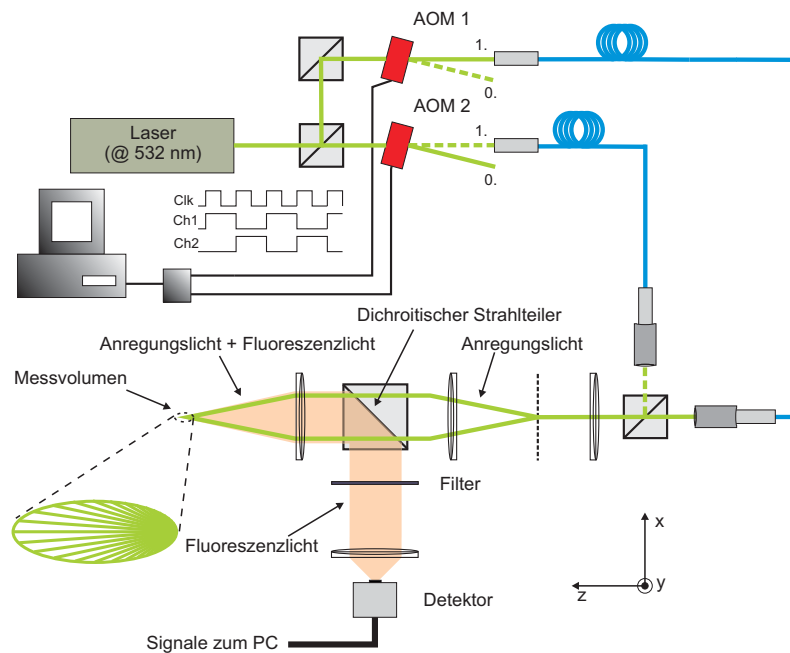


Abb. 2 Schematischer Aufbau des Laser-Doppler-Geschwindigkeitsprofilsensors mit Zeitmultiplex und Detektion des fluoreszierenden Lichtes von Streupartikeln in Rückwärtsrichtung

Der TDM Sensor verwendet einen diodengepumpten und frequenzverdoppelten Nd:YVO₄ Laser bei einer Wellenlänge von 532 nm. Das Laserlicht wird durch zwei Strahlteilerwürfel in zwei separate Laserstrahlen aufgeteilt, wobei jeder einen akusto-optischen Modulator (AOM) durchquert. Durch einen alternierenden Betrieb der AOMs wird das Zeitmultiplex realisiert. Zu diesem Zweck wird die jeweils 1. Beugungsordnung in eine Monomodefaser eingekoppelt und zum Messkopf geführt. In Abhängigkeit des aktiven AOMs bildet sich entweder das konvergierende oder divergierende Streifensystem im Messvolumen aus. Um eine Synchronisation der Datenaufnahme mit den gepulsten Interferenzstreifensystemen sicherzustellen, wird wie folgt vorgegangen. Eine externe Elektronik teilt die Abtastfrequenz der Messkarte durch

2, um entsprechend zwei Interferenzstreifensysteme unterscheiden zu können. Dieses frequenzgeteilte Signal wird abwechselnd den AOMs zugewiesen. Zusätzlich wird eines der beiden AOM-Treibersignale auf einen zweiten Eingang der Messkarte zurückgeführt. Dieses Signal indiziert, welches der beiden Streifensysteme zu den jeweiligen Abtastwerten der Messkarte im Messvolumen ausgebildet ist. Damit ist eine korrekte Zuweisung sichergestellt und beide Burstsignale können zuverlässig separiert werden.

In Verbindung mit fluoreszierenden Streuteilchen, kann die oftmals formulierte Forderung nach nur einem optischen Zugang ebenfalls erfüllt werden. Entsprechend des TDM Schemas, emittiert ein sich durch das Messvolumen bewegendes fluoreszierendes Streuteilchen abwechselnd Licht von beiden Streifensystemen. Dieses Licht wird in Rückwärtsrichtung detektiert, an einem dichroitischen Spiegel reflektiert und durch einen zusätzlichen optischen Filter auf die Detektionseinheit fokussiert.

3. Experimentelle Beschreibung

Der Sensor wurde angewendet um die lokale Geschwindigkeitsverteilung $v_x(z)$ in der unmittelbaren Umgebung einer Elektrode während einer Kupferelektrolyse zu beobachten. Entsprechend der Lorentz-Kraft wird diese Geschwindigkeitskomponente von der Stromdichte j und der lokalen magnetischen Flussdichte B_y beeinflusst. Vom besonderen Interesse war hierbei die Grenzschichtströmung innerhalb der ersten 200 μm vor der Elektrode. Die experimentelle Messanordnung ist in Abb. 3(a) schematisch dargestellt.

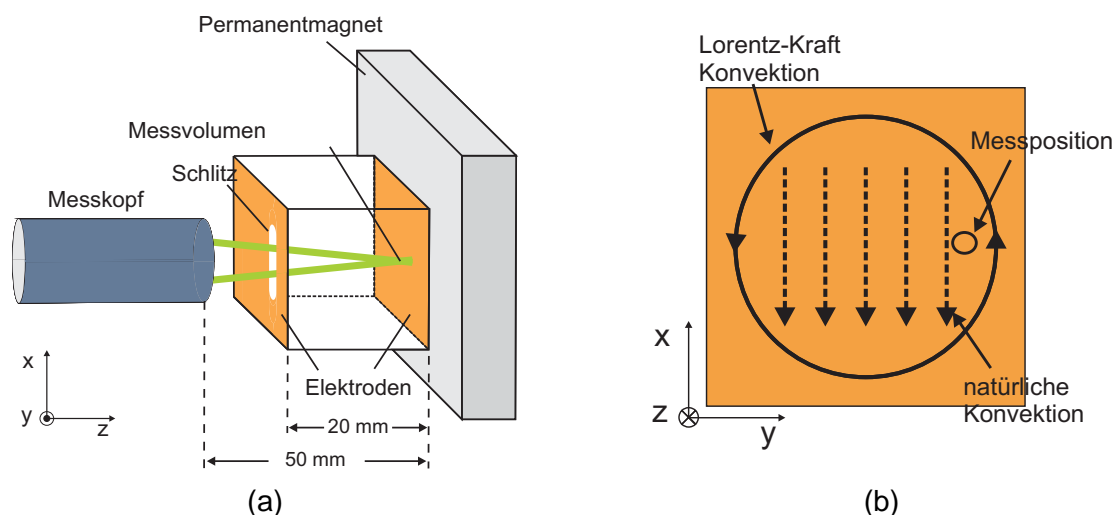


Abb. 3 (a) Schematische Darstellung der experimentellen Anordnung (b) Darstellung der auftretenden Konvektionen an der Anode (Draufsicht)

Die elektrochemische Zelle bestand aus einer kubischen Glasküvette mit inneren Abmessungen von 20 mm x 20 mm x 20 mm. Der verwendete Elektrolyt war eine Lösung aus 0,05 mol CuSO_4 mit destilliertem Wasser. Die Kupferelektroden – mit einer Fläche von 20 mm x 20 mm – wurden vertikal an zwei sich gegenüberliegenden Seiten der Glasküvette fixiert. Ein zylindrischer Permanentmagnet aus Neodym-Eisen-Bor (NdFeB) (20 mm Durchmesser und 10 mm Tiefe) wurde direkt hinter der Arbeitselektrode befestigt. Um den optischen Zugang für die Geschwindigkeitsmessungen mit dem Laser-Doppler-Geschwindigkeitsprofilsensor zu gewährleisten, wurde die Gegenelektrode mit einem kleinen 1mm breiten Schlitz ausgestattet. Aufgrund des langen Arbeitsabstands des Sensors von 50 mm konnte so durch die gesamte Zelle hindurch die Geschwindigkeitsverteilung innerhalb der Grenzschichtströmung in Normalenrichtung der Elektrode beobachtet werden. Gemessen wurde an der Anode. Um die Sichtbarkeit der Streuobjekte in Elektrodennähe sicherzustellen, wurden fluoreszierende monodisperse Partikel (542 nm/612 nm) aus Polysterol mit 2 μm Durchmesser (Duke Scien-

tific Co.) verwendet. Ihre Dichte von $1,05 \text{ g/cm}^3$ entspricht dabei in sehr guter Näherung der Dichte des Elektrolyten. Das emittierte Fluoreszenzlicht der Partikel wurde in Seitwärtsrichtung unter einem Winkel von ca. 85° zur optischen Achse detektiert. Dabei wurde zusätzlich eine Zweipunkt-Detektion durchgeführt, wobei die Elektrode innerhalb des einen Detektionsbereiches lag. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 4 zu sehen. Mit Blick auf das transiente Verhalten der Strömung erweist sich eine Mehrpunktdetektion als vorteilhaft, da die Partikelkonzentration und damit auch die Datenrate entsprechend erhöht werden kann. Des Weiteren werden seltene und langsame Bursts signale in unmittelbarer Umgebung der Elektrode nicht durch häufige und weiter entfernte Ereignisse überlagert. Im Gegensatz zu einer Trennung von Doppel- oder Mehrfachereignissen allein über den Frequenzbereich erweist sich eine Mehrpunktdetektion als deutlich zuverlässiger und robuster.

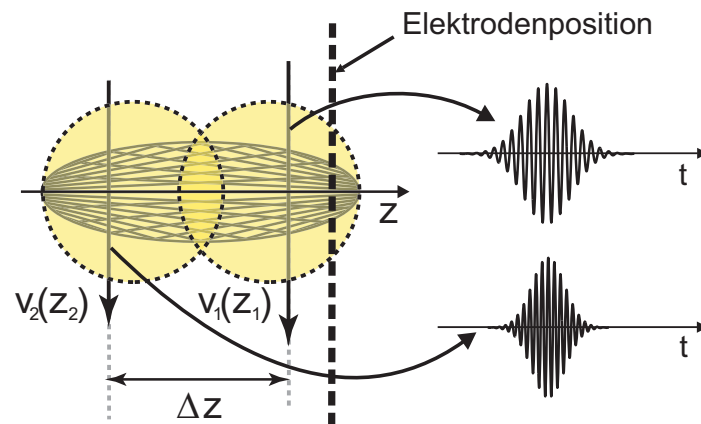


Abb. 4 Schematische Darstellung der Zweipunkt-Detektion

Zunächst konnte die Elektrodenposition bestimmt werden. Zu diesem Zweck wurde die Zelle in x-Richtung mit einer konstanten Geschwindigkeit bewegt ($\pm 1,4 \text{ mm}$ um die Messposition an der Elektrode). Da die Elektrodenoberfläche eine bestimmte Rauheit aufweist, ist das gestreute Licht beider Interferenzstreifensysteme von der Elektrodenoberfläche ebenfalls mit den Dopplerfrequenzen moduliert [7]. Somit konnte die Position der Elektrode gemäß der oben beschriebenen Vorgehensweise mit dem Laser-Doppler-Geschwindigkeitsprofilensensor bestimmt werden. Die Elektrodenposition lag bei $84 \mu\text{m}$ innerhalb des Koordinatensystems des Sensors.

Während der Elektrolyse betrug die Stromdichte $-2,5 \text{ mA/cm}^2$ und wurde über die gesamte Dauer von 380 Sekunden konstant gehalten. Da das zu erwartende Strömungsverhalten instationär ist, wurde zusätzlich für die Messungen der Geschwindigkeitsverteilung mit dem Laser-Doppler-Geschwindigkeitsprofilensensor der Potentialverlauf mit einem zweiten Eingang der Messkarte aufgezeichnet. Damit war die genaue Startzeit der Elektrolyse bekannt. Mit der bereits bekannten Position der Elektrode, konnte so jedem Streupartikel, das das Messvolumen durchquerte, eine Geschwindigkeit, eine Position relativ zur Elektrode und eine Zeit nach dem Anschaltmoment der Elektrolyse zugeordnet werden.

Generell ist mit dem hier verwendeten Laser-Doppler-Geschwindigkeitsprofilensensor mit Homodyntechnik keine Richtungssinnerkennung der Strömung gegeben. Jedoch konnte mit Hilfe einer geringen Dejustage der beiden Streifensysteme im Messvolumen eine Richtungsempfindlichkeit erreicht werden. Der Versatz beider Interferenzstreifensysteme in Strömungsrichtung betrug dabei $< 8 \mu\text{m}$. Die Abbildungen 5(a) und 5(b) verdeutlichen die Richtungssinnerkennung mit leicht versetzten Interferenzstreifensystemen in Strömungsrichtung. Ändert sich die Richtung der Strömung, so wird dies durch die geringfügig unterschiedlichen Ankunftszeiten beider Bursts signale indiziert.

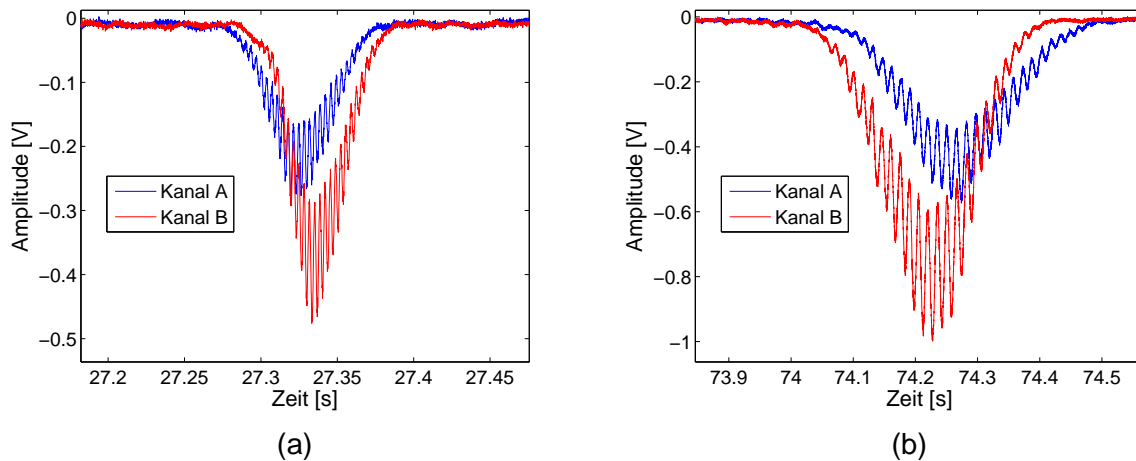


Abb. 5 Beispielsignale zur Richtungssinnerkennung mit einem Homodyn-Laser-Doppler-Geschwindigkeitsprofilsensor durch geringfügigen Versatz beider Streifensysteme in Strömungsrichtung

4. Ergebnisse und Diskussion

Nach dem Start der Elektrolyse bildete sich umgehend das zu erwartende lineare Geschwindigkeitsprofil der durch die Lorentz-Kraft getriebenen Strömung im Messbereich aus. Der Geschwindigkeitsgradient dv/dz steigt dabei rasch an und bleibt für einige Sekunden nach dem Start der Elektrolyse weitestgehend konstant. Abbildung 6 bestätigt das zu erwartende lineare Geschwindigkeitsprofil. In dieser sind für den Zeitbereich von 5 Sekunden bis 15 Sekunden nach dem Start der Elektrolyse alle detektierten Burstereignisse zusammengefasst. Aufgrund einer Konzentrationszunahme der Kupferionen und der damit einhergehenden lokalen Dichteänderung innerhalb der Diffusionsgrenzschicht an der Anode bildet sich im Verlauf der Elektrolyse eine natürliche Konvektion aus. In der gewählten Messposition wirkt diese der Lorentz-Kraft getriebenen Strömung entgegen, siehe hierzu Abbildung 3(b). Um die Entwicklung der natürlichen Konvektion zu charakterisieren, wurde die zeitliche Änderung des Geschwindigkeitsgradienten dv/dz an der Elektrode bestimmt. Für den Zeitraum bis 50 Sekunden nach dem Start der Elektrolyse wurden hierzu innerhalb eines festen Zeitfensters von 5 Sekunden alle detektierten Bursts signale zusammengefasst und der Gradient dv/dz bestimmt. Das Zeitfenster wurde dann gleichmäßig um 2,5 Sekunden verschoben. Für den Zeitraum von 50 Sekunden bis 380 Sekunden wurde ein Zeitfenster von 20 Sekunden ge-

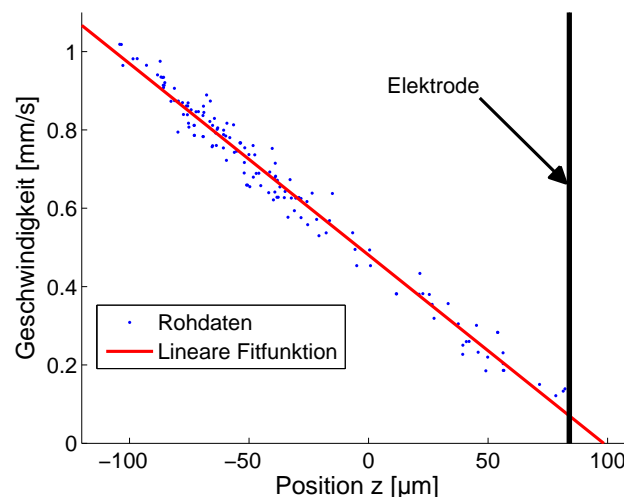


Abb. 6 Gemessenes Geschwindigkeitsprofil für den Zeitbereich von 5 Sekunden bis 15 Sekunden nach dem Start der Elektrolyse

wählt, welches dann um jeweils 10 Sekunden verschoben wurde. Das transiente Verhalten des Geschwindigkeitsgradienten ist in Abbildung 7 dargestellt. Es wird ersichtlich, dass die Lorentz-Kraft getriebene Strömung unverzüglich einsetzt und der maximale Geschwindigkeitsgradient bereits nach 5 Sekunden erreicht wird. Für den Zeitraum bis 25 Sekunden ist dieser näherungsweise konstant und weist auf ein quasi-stationäres Verhalten innerhalb der Diffusionsgrenzschicht hin. Es wird weiterhin ersichtlich, dass sich die natürliche Konvektion offenbar für $t > 25$ Sekunden signifikant ausbildet. Da diese der Lorentz-Kraft getriebenen Strömung entgegengerichtet ist, nimmt mit Einsetzen der natürlichen Konvektion der Geschwindigkeitsgradient rasch ab. Für $t > 42,5$ Sekunden ist die durch die Lorentz-Kraft hervorgerufene Strömung innerhalb der Diffusionsgrenzschicht vollständig von der natürlichen Konvektion verdrängt. Des Weiteren kann offenbar für den weiteren Verlauf der Elektrolyse ein geringer Anstieg der natürlichen Konvektion dokumentiert werden.

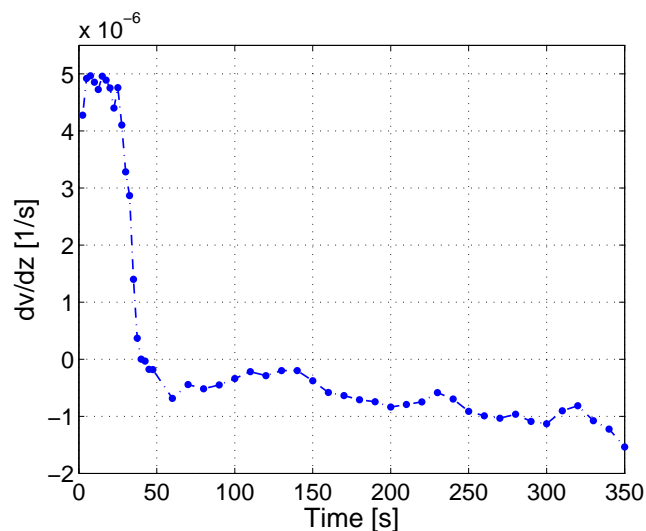


Abb. 7 Transientes Verhalten des Geschwindigkeitsgradienten dv/dz bis 350 Sekunden nach dem Start der Elektrolyse

Dankesworte

Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 609 „Elektromagnetische Strömungsbeeinflussung in Metallurgie, Kristallzucht und Elektrochemie“ (Teilprojekte A8 und C11) gefördert.

Literatur

- [1] Bark F H, Alavyoon F und Dahlkild A: On unsteady free-convection in vertical slots due to prescribed fluxes of heat or mass at the vertical walls *Fluid Mech.* 235 (1992) 665-89
- [2] Kawai S, Nishikawa K, Fukunaka Y und Kida S: Numerical simulation of transient natural convection induced by electrochemical reactions confined between vertical plane Cu electrodes *Electrochimica Acta* 53 (2007) 257-64
- [3] Yang X, Eckert K, Seidel K und Uhlemann M: The start-up of natural convection during copper electrolysis in the presence of an opposing Lorentz force, *Electrochimica Acta* 54 (2008) 352-59
- [4] Yang X, Eckert K, Mühlhoff S und Odenbach S: On the decay of the Lorentz-force-driven convection in vertical concentration stratification during magnetoelectrolysis, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 7056-65
- [5] Czarske J, Büttner L, Razik T und Müller H: Boundary layer velocity measurements by a laser Doppler profile sensor with micrometre spatial resolution, *Meas. Sci. Technol.* 13 (2002) 1979-89

[6] König J, Voigt A, Büttner L und Czarske J: Precise micro flow rate measurements by a laser Doppler velocity profile sensor with time division multiplexing, *Meas. Sci. Technol.* 21 (2010) 074005

[7] Pfister T, Büttner L und Czarske J: Laser Doppler profile sensor with sub-micrometre position resolution for velocity and absolute radius measurements of rotating objects *Meas. Sci. Technol.* 16 (2005) 627-41

[8] Dopheide D, Rinker M und Strunck V: High-frequency pulsed laser diode application in multi-component laser Doppler anemometry, *Opt. Lasers Eng.* 18 (1993) 135-43