

Analyse mathématique du modèle
d'électrodéposition de l'alliage Nickel-Fer
sur une électrode tournante à disque

NouEddine Alaa

The background of the slide is a solid blue color. At the bottom, there are several concentric white circles of varying sizes, resembling ripples on water, which are positioned towards the right side of the slide.

Plan

I Modélisation du problème

II Analyse mathématique du modèle

III Extensions et Problèmes ouverts

Introduction

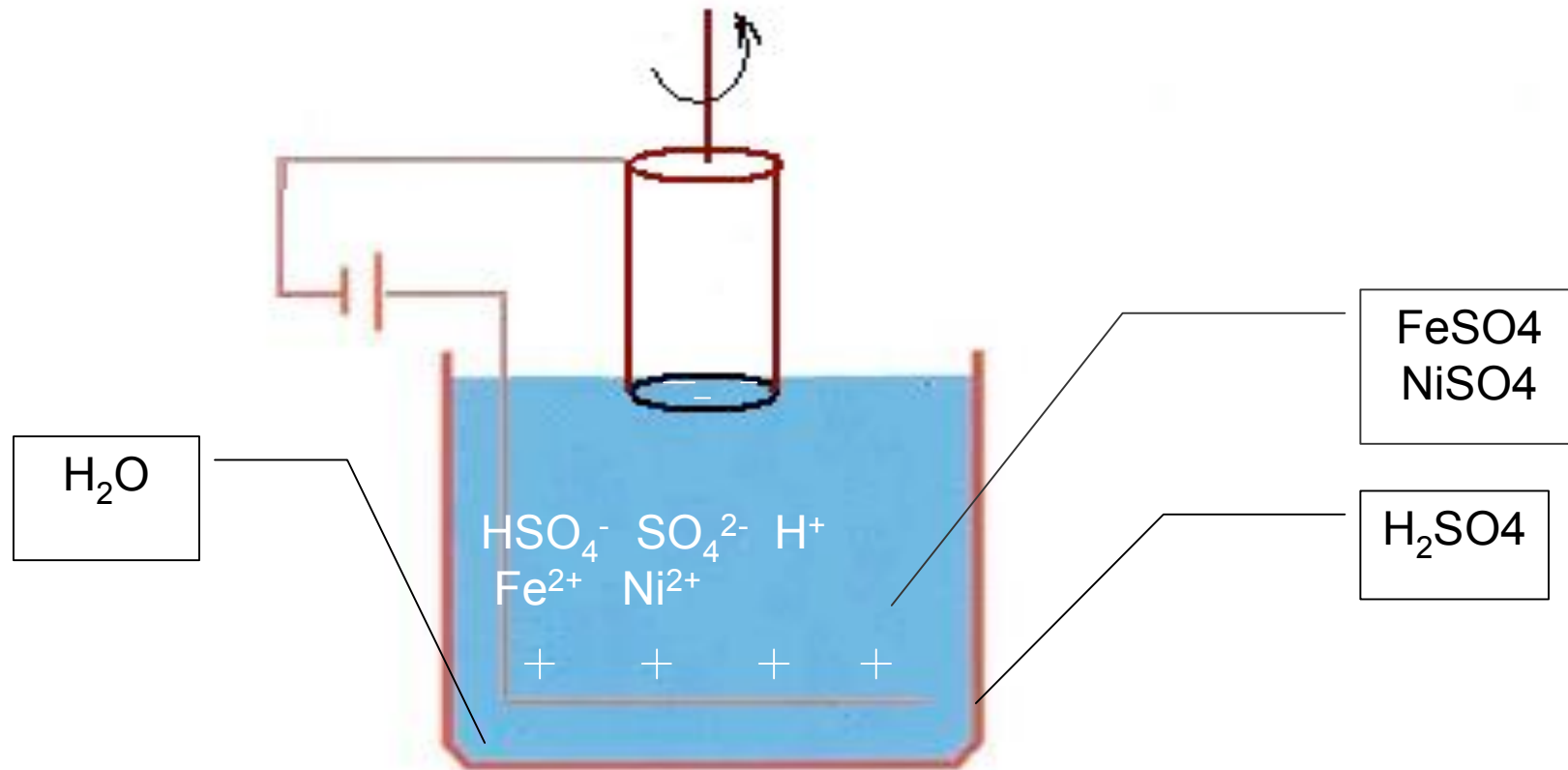
Le principe de L'électrodéposition des alliages est très simple: c'est une électrolyse. Il s'agit de réactions déclenchées par une source de courant.

- Cathode: l'objet qui doit subir le traitement
- Anode: métal avec lequel on traite la cathode
- Bain d'électrolyse: l'élément critique de la cellule

- les films d'alliages de NiFe ont largement été adoptés dans l'industrie électronique : enregistrement, mémoire et dispositifs de stockage.
- L'électrodéposition de l'alliage NiFe est anormale: le métal le moins noble se dépose préférentiellement.

- Talbot, Tobias Ramasubramanian (1993) la codéposition anormale de NiFe se produit car apparition près de la cathode de FeOH^+ avec des concentrations supérieures à NiOH^+
- Matlosz, Pritzker (1996) proposent un modèle de transport stationnaire plus probant sans tenir compte de la présence de FeOH^+ et de NiOH^+

Expérience



Le problème modèle

Nous considérons l'équation de conservation de matière pour une espèce A_i ,

$$(1.1) \quad \frac{\partial w_i}{\partial t} = -\text{div}(J_i) + S_i$$

Le flux molaire J_i devient alors

$$(1.2) \quad J_i = -d_i \nabla w_i + b w_i - m_i w_i \nabla \phi$$

$$(1.3) \quad m_i = \frac{d_i z_i F}{RT}$$

ϕ est le potentiel électrostatique dû à la circulation des ions dans la solution

ce potentiel est tel que la condition d'électro-neutralité est satisfaite partout dans le système:

$$\sum_{i=1}^{NS} F z_i w_i = 0$$

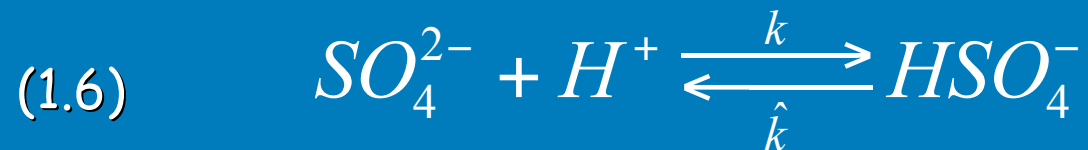
Nous considérons le modèle approché du système de transport unidimensionnel des diverses espèces sur une électrode tournante à disque avec la réaction homogène simultanée

$$(1.4) \quad \frac{\partial w_i}{\partial t} - d_i \frac{\partial^2 w_i}{\partial x^2} + b \frac{\partial w_i}{\partial x} - m_i \frac{\partial}{\partial x} \left(w_i \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) = S_i(w)$$

$$(1.5) \quad -\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} = \frac{4\pi F}{\varepsilon} \sum_{i=1}^{NS} z_i w_i$$

où NS est le nombre d'espèces solubles, v est la vitesse du fluide, le paramètre $\varepsilon \rightarrow 0$

La seule réaction homogène considérée est celle entre SO_4^{2-} et HSO_4^-



Cette réaction est généralement décrite comme une réaction bimoléculaire dans le sens direct et monomoléculaire dans le sens inverse; avec k et \hat{k} sont respectivement les constantes de vitesses de la réaction directe et inverse. Dans ce cas, les termes S_i de réaction homogène dans (1.4) sont

$$\begin{cases} S_3 = S_4 = -S(w_3, w_4) \\ S_5 = S(w_3, w_4) \\ S : \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R} \text{ continue et quasi-positive} \end{cases}$$

Comme exemple : $S(r, s) = Kr^p s^q$ où $p, q \geq 1$, $K = \frac{k\hat{k}}{k+\hat{k}}$.

Durant la codéposition de NiFe, nous considérons les deux réactions d'électrode suivantes



Toutes les espèces sont considérées inertes, à l'exception de l'hydrogène. La formation de ce dernier est impliquée seulement dans une réaction de réduction de l'ion protonium selon



D'après les travaux de Levich, Cochran & Von Karman:

* le phénomène se passe à la distance $L=3 \delta$ de la surface d'électrode

$$\delta = \left(\frac{3D_m}{a}\right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{b}{\omega}\right)^{\frac{1}{2}} \nu^{\frac{1}{6}}$$

$a = 0,51023$, $D_m = \min(d_i)$, ν = viscosité cinématique

* la composante normale de la vitesse du fluide est

$$b(x) = -a\omega \sqrt{\frac{\omega}{\nu}} x^2$$

Les flux sur la surface de cathode ($x=0$) satisfont à l'équation de Butler-Volmer :

$$(1.10) \quad J_k(t, 0) = \frac{i_k}{z_k F} = -\beta_k w_k(t, 0) \exp\left(-\frac{\alpha_k z_k F}{RT} (V_m(t) - \phi(t, 0))\right)$$

où i_k , $k = 1, 2, 3$ sont les densités du courant pour les réactions (1.7), (1.8), et (1.9). V_m est le potentiel cathodique par rapport à l'électrode de référence SHE après correction de la chute ohmique et β_k et α_k sont respectivement les constantes de vitesse et les coefficients de transfert.

Les conditions sur la frontière sont

$$(1.11) \left\{ \begin{array}{l} -d_i \frac{\partial w_i}{\partial x}(t, 0) - m_i w_i(t, 0) \frac{\partial \phi}{\partial x}(t, 0) = -\gamma_i(t) w_i(t, 0) \\ -d_i \frac{\partial w_i}{\partial x}(t, L) - m_i w_i(t, L) \frac{\partial \phi}{\partial x}(t, L) = -b(L) w_i(t, L) \\ \phi(t, 0) = V(t), \quad \phi(t, L) = 0 \end{array} \right.$$

où
$$\gamma_i(t) = \beta_i \exp\left(-\frac{\alpha_i z_i F}{RT} (V_m(t) - \phi(t, 0))\right)$$

Les concentrations initiales sont données par

$$(1.12) \quad w_i(0, x) = w_{i,0}(x)$$

où $w_{i,0}$ représente la somme des composantes A_i ajoutée initialement à la solution.

le système satisfait par les concentrations des différentes espèces impliquées dans notre modèle et le potentiel est

$$(1.13) \left\{ \begin{array}{ll} \frac{\partial w_i}{\partial t} - d_i \frac{\partial^2 w_i}{\partial x^2} + b \frac{\partial w_i}{\partial x} - m_i \frac{\partial}{\partial x} \left(w_i \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) = S_i(w) & \text{dans } Q_T \\ -\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} = \frac{4\pi F}{\varepsilon} \sum_{i=1}^{NS} z_i w_i & \text{dans } Q_T \\ -d_i \frac{\partial w_i}{\partial x}(t, 0) - m_i w_i(t, 0) \frac{\partial \phi}{\partial x}(t, 0) = -\gamma_i(t) w_i(t, 0) & \text{pour } 0 < t < T \\ -d_i \frac{\partial w_i}{\partial x}(t, L) - m_i w_i(t, L) \frac{\partial \phi}{\partial x}(t, L) = -b(L) w_i(t, L) & \text{pour } 0 < t < T \\ \phi(t, 0) = V(t), \quad \phi(t, L) = 0 & \text{pour } 0 < t < T \\ w_i(0, x) = w_{i,0}(x) & \text{pour } x \in \Omega \end{array} \right.$$

avec $S_1(w) = S_2(w) = 0$, $S_i(w) = S_i$ pour $i = 3, 4, 5$

Analyse mathématique du modèle

Notion de solution

Définition (w, ϕ) est dite solution de (1.13) ssi

$$w \in C([0, T]; L^2(\Omega)^5) \cap L^2(0, T; H^1(\Omega)^5), \quad \phi \in L^\infty(0, T; H^1(\Omega)), S_i(w) \in L^1(Q_T)$$

$$(1.14) \left\{ \begin{array}{l} \int_{Q_T} \left(-w_i \frac{\partial v}{\partial t} + d_i \frac{\partial w_i}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial x} + b \frac{\partial w_i}{\partial x} v + m_i w_i \frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial x} \right) - \int_0^L w_{i,0}(x) v(0, x) \\ + \int_0^T \gamma_i(t) w_i(t, 0) v(t, 0) - \int_0^T b(L) w_i(t, 3\delta) v(t, L) = \int_{Q_T} S_i(w) v, \\ \int_{\Omega} \frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{4\pi F}{\varepsilon} \int_{\Omega} \sum_{k=1}^5 z_k w_k \quad \forall \theta \in D(\Omega) \\ \phi(t, 0) = V(t), \quad \phi(t, L) = 0, \quad w_i(0, \cdot) = w_{i,0}(\cdot) \end{array} \right.$$

Pour tout $v \in C^1(Q_T)$ telle que $v(T, \cdot) = 0$

Théorème 1

Pour tout $V \in L^\infty(0,T)$, $w_{i,0} \in L^2(\Omega)$ telle que $w_{i,0} \geq 0$

et pour tout S continue, mesurable et localement lipschitzienne telle

$S(r,s) \geq 0$ pour tout $(r,s) \geq 0$, le problème (1.13) admet

une solution faible (w, ϕ) telle que $w \geq 0$ dans Q_T et $\phi \in L^\infty(0,T;W^{1,\infty}(\Omega))$.

Preuve du résultat principale

Schéma approché

Pour tout S_i nous associons \hat{S}_i telle que $\hat{S}_i(w) = S_i(w^+)$

Nous considérons la fonction de troncature $\eta_n \in C_0^\infty(\mathbb{R}^{NS})$ définie par

$$0 \leq \eta_n \leq 1$$

$$\eta_n(r) = 1 \text{ si } |r| \leq n$$

$$\eta_n(r) = 0 \text{ si } |r| \geq n + 1$$

définissons pour tout $w \in \mathbb{R}^5$

$$S_i^n(w) = \eta_n(|w|) \hat{S}_i(w)$$

et nous considérons la forme bilinéaire définie sur $H^1(\Omega) \times H^1(\Omega)$

$$a_{\Psi}^i(t, u, v) = \int_{\Omega} \left(d_i \frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial x} + b \frac{\partial u}{\partial x} v + m_i u \frac{\partial \Psi}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial x} + \lambda uv \right) \\ + \gamma_i(t) u(t, 0) v(t, 0) - b(L) u(t, L) v(t, L)$$

Et pour tout $v \in L^2(Q_T)$ nous définissons sa régularisation en temps

$$v^{(n)}(t, x) = \int_0^t n v(s, x) \exp(n(s-t)) ds$$

Alors le système tronqué est le suivant

$$w_n \in W(H^1), \phi_n \in L^\infty(0, T; H^1(\Omega)) \quad \text{et}$$

$$(1.15) \quad \left\{ \begin{array}{l} \int_{\Omega} \frac{\partial w_{i,n}}{\partial t} v + a_{\phi_n}^i(t, w_{i,n}, v) = \int_{\Omega} S_i^n(w_n) v + \lambda \int_{\Omega} w_{i,n} v, \quad \forall v \in H^1(\Omega) \\ \int_{\Omega} \frac{\partial \phi_n}{\partial x} \frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{4\pi F}{\varepsilon} \int_{\Omega} \sum_{k=1}^5 z_i w_{i,n}^{(n)} \theta \quad \forall \theta \in D(\Omega) \\ \phi_n(t, 0) = V(t), \quad \phi_n(t, L) = 0, \quad w_{i,n}(0, \cdot) = w_{i,0}(\cdot) \end{array} \right.$$

où

$$W(H^1) = \left\{ u \in L^2(0, T; H(\Omega)^5); \frac{\partial u}{\partial t} \in L^2(0, T; H^{-1}(\Omega)^5) \right\}$$

Théorème 2

Le problème (1.15) admet une solution faible

$(w_n, \phi_n) \in W(H^1) \times L^\infty(0, T; W^{1, \infty}(\Omega))$ telle que

$w_n \geq 0$ dans Q_T .

Estimations a priori

Lemme 3

Il existe une constante C indépendante de n telle que

$$1) \quad \sup_{0 < t < T} \int_{\Omega} \sum_{k=1}^5 |w_{i,n}(t, x)| dx \leq C$$

$$2) \quad \|\phi_n\|_{L^\infty(0, T; W^{1, \infty}(\Omega))} \leq C$$

$$3) \quad \int_{Q_T} |S_i^n(w_n)| dx dt \leq C$$

$$4) \quad \|w_{i,n}\|_{L^2(0, T; H^1(\Omega))} \leq C$$

$$5) \quad \|w_{i,n} S_i^n(w_n)\|_{L^2(Q_T)} \leq C.$$

Convergence

Il existe une sous-suite encore notée (w_n, ϕ_n) telle que

1) $w_{i,n} \rightarrow w_i$ fortement dans $L^1(Q_T)$ et p.p.

2) $w_{i,n} \frac{\partial \phi_n}{\partial x} \rightarrow w_i \frac{\partial \phi}{\partial x}$ Dans $D'(Q_T)$

3) $\frac{\partial^2 \phi_n}{\partial x^2} \rightarrow \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{4\pi F}{\varepsilon} \int_{\Omega} \sum_{k=1}^5 z_i w_i$ fort dans $L^1(\Omega)$

4) $S_i^n(w_n) \rightarrow S_i(w)$ Dans $L^1(Q_T)$

ainsi (w, ϕ) est solution de (1.13).

Simulation numérique du problème d'électrodéposition dans le cas stationnaire



Différents coefficients

espèce	$d_i * 10^9$ m ² /s	$m_i * 10^9$	$\beta_i * 10^9$ (m/s)	α_i	W_i^* Mol/litre
Ni ²⁺	0,68	52,133	350	0,175	0,5
Fe ²⁺	0,76	5,827	270	0,269	0,01
H ⁺	9,31	356,9	$7,5 * 10^3$	0,130	#
SO ₄ ²⁻	1,065	51,79	0	0	#
HSO ₄ ⁻	1,33	82,95	0	0	#

$T = 298K$, $PH = 3$, $F=96487$

Résultats numériques

les densités du courant

$$i_k(V) = -Fz_k \beta_k w_k(0) \exp\left(-\alpha_k z_k \frac{FV}{RT}\right) \quad 1 \leq k \leq 3$$

le courant total

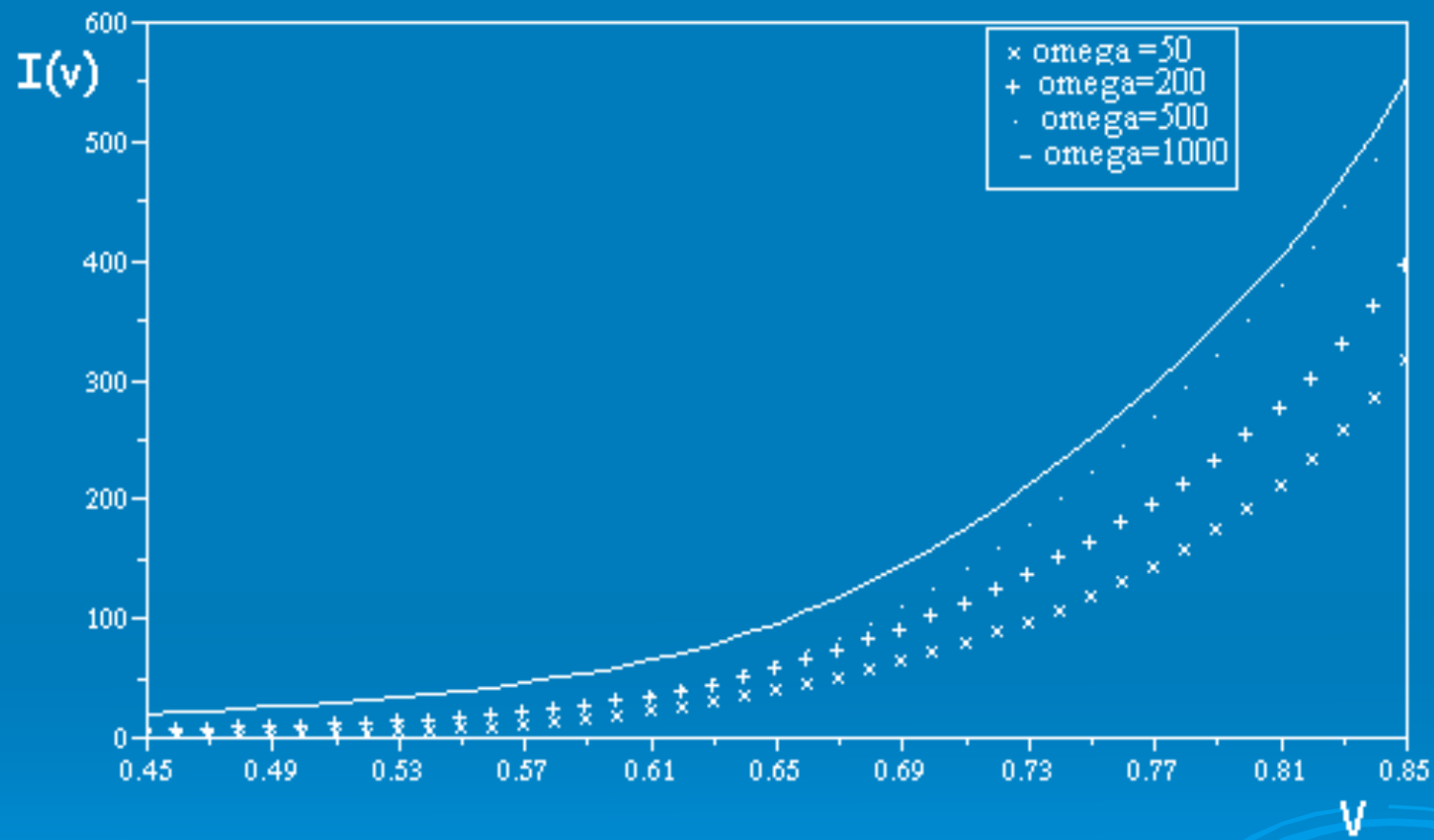
$$I(V) = \sum_{1 \leq k \leq 3} i_k(V)$$

la composition du dépôt de fer

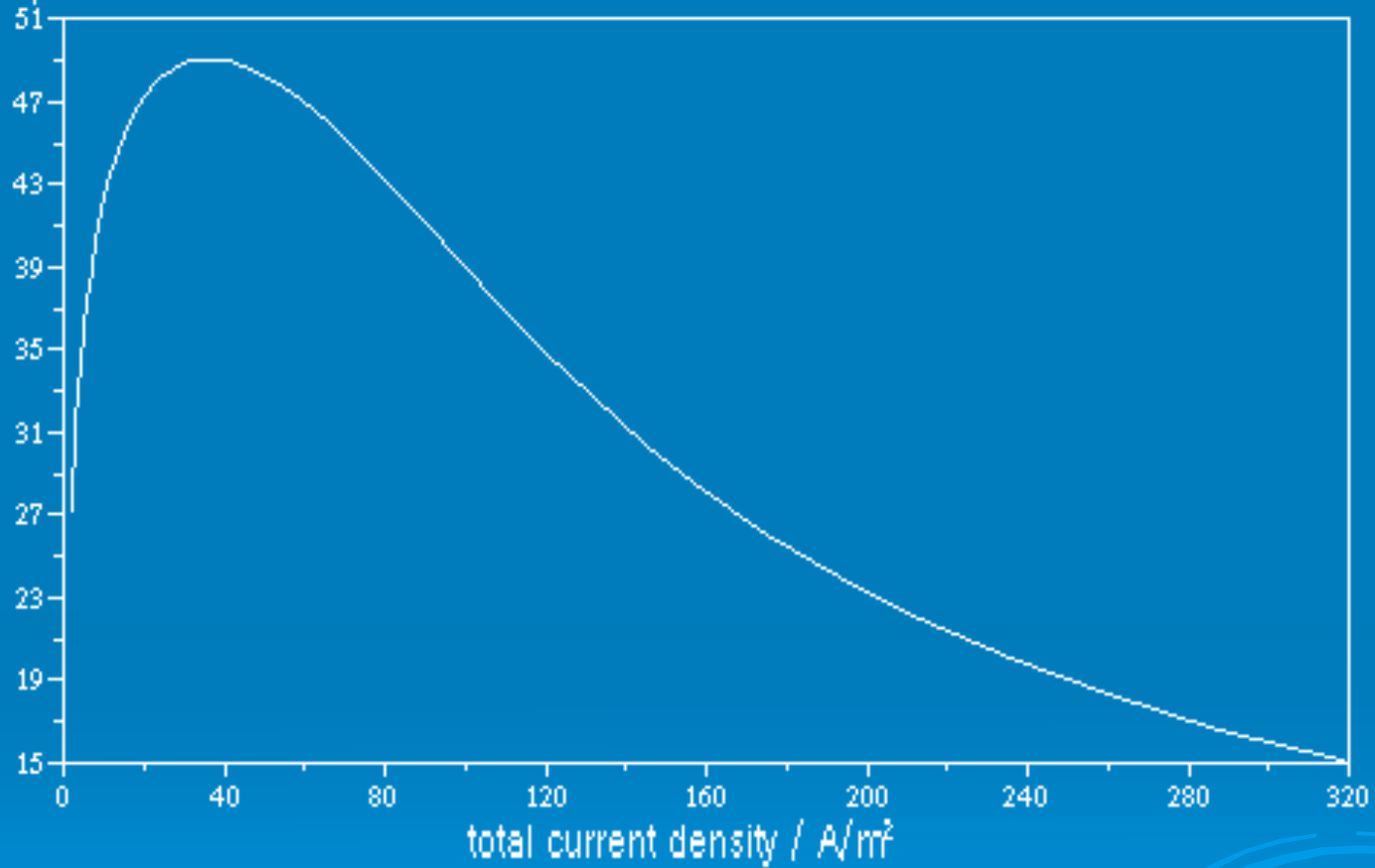
$$w_0(V) = \frac{i_2(V)M_{Fe}}{100(i_2(V)M_{Fe} + i_1(V)M_{Ni})}$$

le courant efficace

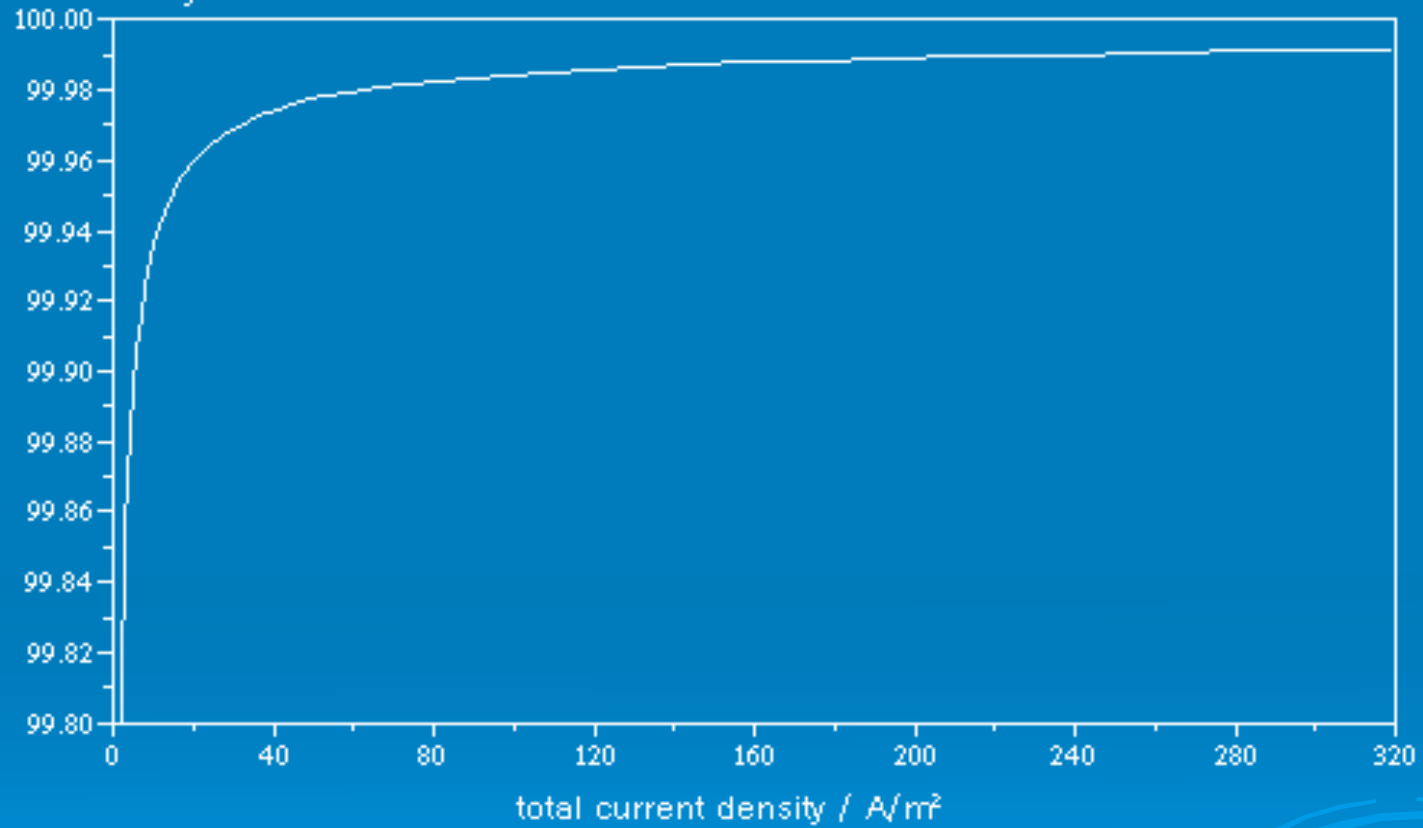
$$\eta(V) = 100 \frac{i_1(V) + i_2(V)}{I(V)}$$



deposit composition wO



current efficiency



III Extensions et Problèmes ouverts

- Cas où $w_{i,0} \in L^1(\Omega)$ et $S_i(w) = S(w_3, w_4)$

On a existence par technique « j » introduite par Michel Pierre en (1985)

- Cas où $w_{i,0} \log(w_{i,0}) \in L^2(\Omega)$ et $S_i(w) = \pm(kw_3w_4 - \hat{k}w_5)$

On a existence par technique « L^2 » introduite par Michel Pierre et inégalité d'entropie

- Cas où $w_{i,0} \in L^\infty(\Omega)$ et $S_i(w) = \pm(kw_3w_4 - \hat{k}w_5)$

On a existence et unicité de solutions régulières par technique «bootstrap »

- Cas où $\varepsilon \rightarrow 0$, avec $w_{i,0} \in M_B^+(\Omega)$ et $S_i(w) = \pm(kw_3w_4 - \hat{k}w_5)$

Existence ??

- Modèle en 2D et 3D ?
- Comportement asymptotique pour t assez grand