
Fak. Maschinenwesen, Inst. Verfahrenstechnik u. Umwelttechnik, Prof. für Transportprozesse an Grenzfächen

Diplomarbeit

Validierung eines numerischen Modells zur Elektroabscheidung im Magnetfeld

vorgelegt zur Erlangung des akademischen Grades „Diplomingenieur“

Alexander Bidmon

geboren am

06. Dezember 1994

in

Zwickau

eingereicht am

31. Juli 2021

1. Gutachter

Prof. Dr. et Ing. habil.

Kerstin Eckert, IVU, TU Dresden

2. Gutachter

Dr. Gerd Mutschke, HZDR

Betreuerin

Dipl.-Ing. Mengyuan Huang, HZDR

Aufgabenstellung für die Diplomarbeit

im Studiengang: Maschinenbau
in der Studienrichtung: Simulationsmethoden des Maschinenbaus
Name des Studierenden: Alexander Bidmon
Matrikelnummer: 3963916

Thema: Validierung eines numerischen Modells zur Elektroabscheidung im Magnetfeld

Motivation:

Das Magnetfeld ist ein hilfreiches Mittel zur Kontrolle elektrochemischer Prozesse. Die durch das Magnetfeld verursachten Kräfte, Lorentzkraft und Gradientenkraft, können die Konvektion des Elektrolyts anregen und damit den Stofftransport der abzuscheidenden Spezies beeinflussen. Ein richtig eingestelltes Magnetfeld kann eine strukturierte Elektroabscheidung unterstützen und damit potentiell zur Herstellung geordneter, ferromagnetischer Nanostrukturen mit verbesserten elektrokatalytischen Eigenschaften angewendet werden.

Numerische Untersuchungen können zum detaillierten Verständnis der magnetohydrodynamischen Konvektion und des Stofftransports bei der Elektroabscheidung beitragen und ermöglichen es, zeit- und kostenintensive experimentelle Parameteroptimierungen zu vermeiden. Ein numerisches Modell für die magnetfeldunterstützte Elektroabscheidung wurde in das kommerzielle Finite-Elemente-Programm (Comsol) implementiert und mit experimentellen Daten validiert. Um mehr Flexibilität zu erreichen und möglicherweise die Berechnungen zu beschleunigen, soll das Modell in das Open-Source Finite-Volumen-Programm OpenFOAM am Institut für Flüssigdynamik des Helmholtz-Zentrums Dresden-Rossendorf implementiert und für die Elektroabscheidung im Magnetfeld validiert werden.

Ziel dieser Diplomarbeit ist es, mittels des OpenFOAM Modells die Elektroabscheidung zu simulieren und die Ergebnisse an experimentellen Daten und den numerischen Ergebnissen der Comsol-Berechnung zu validieren. Die Arbeit dient der Weiterentwicklung des OpenFOAM Modells zur Simulation der magnetfeldunterstützten Elektroabscheidung und soll darüber hinaus zu einem verbesserten Verständnis des Einflusses von Magnetfeldern auf die Elektroabscheidung beitragen.

Folgende Hauptaufgaben sind zu bearbeiten:

- Literaturrecherche zu Elektroabscheidung unter dem Einfluss von Magnetfeldern
- Berechnung der Strömung und des Stofftransports bei der Elektroabscheidung an konischen Strukturen im Magnetfeld mit Comsol
- Implementierung des magnetischen Feldes in OpenFOAM
- Berechnung der Strömung und des Stofftransports bei der Elektroabscheidung im Magnetfeld mit OpenFOAM
- Vergleich der Ergebnisse von OpenFOAM, Comsol und vorliegenden Experimenten
- Optional: Validierung des OpenFOAM Modells für Elektrolyte mit Leitsalz
- Erstellung der schriftlichen Diplomarbeit

Betreuer: Dipl.-Ing. Mengyuan Huang, Dr. Gerd Mutschke (2. Gutachter) - HZDR
Prof. Dr. et Ing. habil. Kerstin Eckert, IVU, TU Dresden

Umfang: 5 Monate
Ausgabe: 01.02.2021
Abgabe: 30.06.2021

Thomas
Wallmersperger

Digital unterschrieben von
Thomas Wallmersperger
Datum: 2021.01.20 22:49:24
+01'00'

Prof. Dr.-Ing. T. Wallmersperger
Studienrichtungsleitung

Kerstin Eckert

Verantw. Hochschullehrer
Prof. Dr. Kerstin Eckert

Kurzfassung

Validierung eines numerischen Modells zur Elektroabscheidung im Magnetfeld

Konisch strukturierte Kathoden bieten diverse Vorteile für den Vorgang der Elektrolyse. Eine beliebte Methode zur Herstellung der konischen Strukturen ist die Elektroabscheidung. Dafür ist es notwendig, die chemisch-physikalischen Prozesse des Vorgangs zu verstehen. Im Rahmen dieser Arbeit werden numerische Untersuchungen für einen Einzelkonus und für drei Konen in der kommerziellen Finite-Elemente-Software COMSOL durchgeführt und mit experimentellen Ergebnissen verglichen. Weiterhin wird in der Open-Source-Software OpenFOAM ein numerisches Modell für den Vorgang der Elektroabscheidung im Magnetfeld validiert. Die Ergebnisse des OpenFOAM-Modells für verschiedene Elektrolytkonzentrationen werden den Resultaten eines COMSOL-Referenzmodells gegenübergestellt. Dabei zeigte sich eine gute Übereinstimmung.

Abstract

Validation of a numerical model for electrodeposition in the magnetic field

Conically structured cathodes offer various advantages for the process of electrolysis. A popular method for producing the conical structures is electrodeposition. For this purpose, it is necessary to understand the chemical-physical processes of the procedure. In this work, numerical investigations are carried out for a single cone and for three cones in the commercial finite element software COMSOL and compared with experimental results. Furthermore, a numerical model for the process of electrodeposition in the magnetic field is validated in the open source software OpenFOAM. The results of the OpenFOAM model for different electrolyte concentrations are compared to the results of a COMSOL reference model. This showed good agreement.

Inhaltsverzeichnis

Symbolverzeichnis	III
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	3
2.1 Physikalische Grundlagen	3
2.1.1 Abscheidung durch Elektrolyse	3
2.1.2 Prozessrelevante Kräfte bei Magnetfeldabscheidung	6
2.1.3 Gleichungen und Randbedingungen	10
2.2 Vergleich von OpenFOAM und Comsol	12
2.2.1 COMSOL	12
2.2.2 OpenFOAM	13
2.2.3 FEM und FVM	14
2.3 OpenFOAM-Löser	17
3 Versuchsdurchführung und Vorgehen	23
3.1 Versuchsaufbau und Berechnungsbereich	23
3.2 Modellierung in Comsol	23
3.2.1 Struktur des Berechnungsverfahrens	23
3.2.2 COMSOL-Modell für experimentelle Validierung	24
3.2.3 COMSOL-Modell für die OpenFOAM-Modell-Validierung	28
3.3 Modellierung in OpenFOAM	29
3.3.1 Übertragung des Magnetfeldes von Comsol in OpenFOAM	29
3.3.2 Gittermodellierung in OpenFOAM und Berechnungsart	30
3.3.3 Randbedingungen des OpenFOAM Modells	35
3.4 Materialparameter für COMSOL und OpenFOAM	36
4 Ergebnisse	38
4.1 COMSOL-Berechnungen zum Vergleich mit experimentellen Resultaten	38
4.1.1 Einzelkonusversuch	38

4.1.2	Drei-Konen-Versuch	44
4.2	Ergebnisse zur Validierung des OpenFOAM-Modells	46
4.2.1	Numerische Studien	47
4.2.2	Einfluss des magnetischen Feldes	59
4.2.3	Einfluss der Kupferionenkonzentration	65
4.2.4	Geschwindigkeitsfeld und Konzentrationsverteilung in Konusnähe	68
5	Zusammenfassung und Ausblick	72
	Literaturverzeichnis	75
	Anhang	81
A.1	OpenFOAM Modell	81
A.1.1	Numerische Studien	82
A.1.2	Einfluss des magnetischen Feldes	94
A.1.3	Einfluss der Kupferionenkonzentration	98
A.1.4	Weitere Grafiken	101

Symbolverzeichnis

Lateinische Symbole	Einheit	Bedeutung
B	T	magnetische Flussdichte
c	mol/m ³	Stoffmengenkonzentration
D	m ² /s	Diffusionskoeffizient
d	m	Durchmesser
F	As/mol	Faraday-Konstante
f	N	Kraft
g	m/s ²	Fallbeschleunigung
H	A/m	magnetische Feldstärke
I	A	elektrische Stromstärke
j	A/m ²	elektrische Stromdichte
M	A/m	Magnetisierung
p	MPa	Druck
R	$\frac{kgm^3}{molK}$	Universelle Gaskonstante
r	m	Radius
t	s	Zeit
U	m/s	Geschwindigkeit
z	-	Ladungszahl

Griechische Symbole	Einheit	Bedeutung
α	-	Ladungstransferkoeffizient
β	m^3/mol	Raumausdehnungskoeffizient
γ	-	Kinetik-Exponent der Austauschstromdichte
η	$Pa\cdot s$	dynamische Viskosität
μ	H/m	magnetische Permeabilität
ρ	kg/m^3	Dichte
ϕ	V	Elektrisches Potential
χ	-	Magnetische Suszeptibilität

Indizes	Bedeutung
a	Anode
c	Kathode
cen	Zellzentrum
e	Elektrode
f	Zelloberfläche
eq	Gleichgewicht
i	Komponente
L	Lorentz
mag	Betrag
s	Oberfläche
∇B	Gradient der magnetischen Flussdichte
W	Widerstand

Abkürzungen	Bedeutung
CFL	Courant-Friedrichs-Lowy
FEM	Finite-Elemente-Methode
FVM	Finite-Volumen-Methode
HER	hydrogen evolution reaction
KV	Kontrollvolumen
MHD	magnetohydrodynamisch
WRM	Methode der gewichteten Residuen

1 Einleitung

Die Voltasche Säule des italienischen Physiker Alessandro Volta gilt als Vorform der modernen Batterie. Durch Voltas Notizen konnte bereits im Jahre 1800 die erste erfolgreiche Wasserstoffelektrolyse durchgeführt werden [1]. Durch die Pionierarbeit von Michael Faraday und vielen anderen entwickelte sich über die letzten zweihundert Jahre das Fachgebiet der Elektrochemie, in welchem die Elektrolyse eine wichtige Rolle einnimmt.

Ein Thema, welches in der heutigen Forschungswelt viel Aufmerksamkeit erhält, ist die Anwendung von konusförmigen Strukturen im Mikro- und Nanometerbereich. Konische Strukturen können als hydrophobe Beschichtung dienen [2]. Als Elektrode steigern sie die Lichtabsorption an einer photoelektrochemischen Zelle [3] und bringen für die Wasserstoffelektrolyse mehrere Vorteile mit sich [4].

Die Herstellung konischer Strukturen im Mikro- und Nanobereich gilt als eine herausfordernde Aufgabe. Eine beliebte Methode ist die Elektroabscheidung, wobei die Abscheidungsschicht an der Elektrode strukturiert wird [5]. Die Elektroabscheidung stellt eine sehr kosteneffiziente, nichtinvasive und recht simple Möglichkeit dar [6]. Da die Spitze einer konischen Struktur eine geringere Distanz zur Gegenelektrode aufweist, als es bei flacheren und ebenen Bereichen der Kathode der Fall ist, zeigt sich am obersten Teil der Konusgebiilde eine vergleichsweise höhere Abscheidungsrate. [7, 8]. Das bietet einen inhärenten Strukturierungseffekt für das Wachstum des Konus.

Bereits 1973 fanden Fahidy et al. heraus, dass ein magnetisches Feld mittels der Lorentzkraft f_L den Massentransport an den Elektroden begünstigen kann [9]. Es folgten viele Untersuchungen hinsichtlich der Grundlagen Magnetohydrodynamik (MHD) [10–12]. Schließlich fanden Fahidy und Mohanta 1978 heraus, dass unter Einfluss eines inhomogenen magnetischen Feldes, die Abscheidungsrate von Kupfer zehnfach höher ist als im homogenen Feld [13]. Im inhomogenen Magnetfeld tritt eine weitere Volumenkraft auf, die Magnetgradientenkraft $f_{\nabla B}$ [14].

So kann ein richtig konfiguriertes Magnetfeld durch f_L und $f_{\nabla B}$ die Konvektion des mit Reaktionsionen angereicherten Elektrolyts in Kathodennähe gezielt fördern, wodurch die Herstellung konischer Nanostrukturen begünstigt werden kann.

Um zeit- und kostenintensive experimentelle Parameterstudien zu vermeiden, wurde am Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf (HZDR) bereits erfolgreich ein numerisches Modell zur Elektroabscheidung im Magnetfeld in dem kommerziellen Finite-Elemente-Programm

COMSOL implementiert [15]. Mit der Implementierung des Modells für die Elektroabscheidung im magnetischen Feld in dem Fintie-Methoden-Programm OpenFOAM können höhere Flexibilität und möglicherweise kürzere Berechnungszeiten erreicht werden.

Ziel dieser Arbeit ist die Validierung eines OpenFOAM-Modells zur magnetfeldunterstützten Elektroabscheidung. Dafür werden zu Beginn Strömungs - und Stofftransportberechnungen an konischen Strukturen im Mikrometerbereich in COMSOL durchgeführt und mit experimentellen Resultaten verglichen. Daraufhin erfolgt die Implementierung des magnetischen Feldes im OpenFOAM-Modell und numerische Studien zur Modelloptimierung. Anschließend gibt es den Vergleich des OpenFOAM-Modells mit den Ergebnissen der bereits validierten COMSOL-Berechnungen für zwei Magnetfeldarten und verschiedene Elektrolytkonzentrationswerte der aktiven Kupferionen.

2 Theoretische Grundlagen

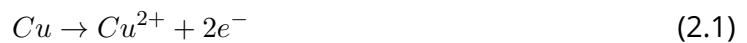
2.1 Physikalische Grundlagen

2.1.1 Abscheidung durch Elektrolyse

Das zugrundeliegende Modell dieser Arbeit basiert auf dem Konzept der Elektrolyse beziehungsweise der Abscheidung von Elektronen in einer elektrochemischen Zelle.

Die Hauptbestandteile des Systems sind zwei Elektroden, zwischen welchen sich ein Elektrolyt befindet. Durch das Anlegen einer Gleichspannung zwischen den beiden Elektroden wird eine konstante Stromstärke I gewährleistet und folglich eine Redoxreaktion herbeigeführt.

So werden beispielsweise bei der Kupferelektrolyse an der positiv geladenen Anode Kupferionen in die Lösung abgegeben. Dieser Vorgang wird Oxidation genannt (Gl. 2.1). An der Kathode findet die Reduktion statt. Die äquivalente Anzahl von Ionen fügt sich in das Gitter der negativ geladenen Elektrode ein, sie werden reduziert (Gl. 2.2). Folglich entsteht an der Anode ein Elektronenmangel und an der Kathode ein Elektronenüberschuss [16, 17].



Das Projekt, zu welchem diese Arbeit ihren Teil beitragen wird, nutzt das Verfahren der Elektrolyse zur gezielten Erzeugung einer Metallschicht durch Reduktion. Dieser Vorgang wird Elektroabscheidung genannt. Ein wichtiges Merkmal des verwendeten Systems, sind die zwei metallischen Elektroden und eine Elektrolytlösung, welche die entsprechenden Metallionen enthält. Eine schematische Darstellung der Hauptbestandteile des Modells zeigt Abb. 2.1.

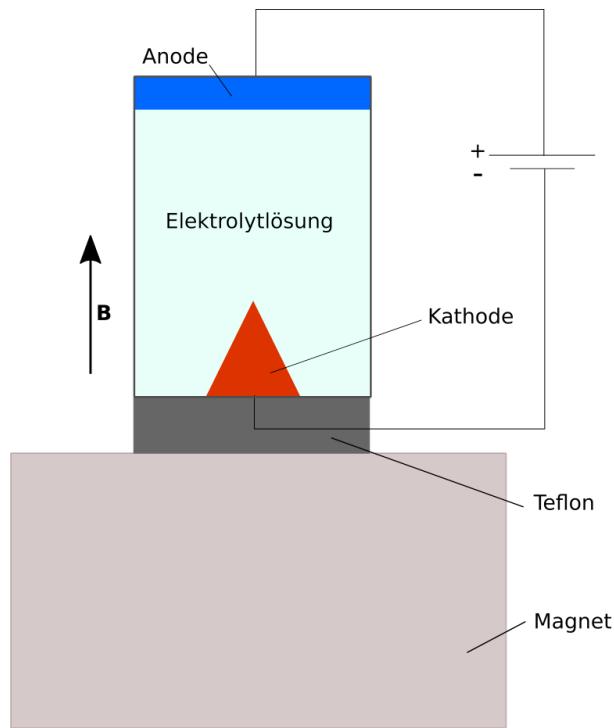


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der elektrochemischen Zelle

Der Vorgang der Elektroabscheidung kann auf der Kathode zur Erzeugung konischer Strukturen im Nanometerbereich genutzt werden. Die konische Form der Kathode bringt für die Verwendung bei der Elektrolyse von Wasser diverse Vorteile. So begünstigt beispielsweise die Vergrößerung der aktiven Elektrodenoberfläche die Reduzierung der Überspannung in der Zelle und fördert die *hydrogen evolution reaction* (HER), die Reduktion des Wasserstoffes an der Kathode [4, 18]:



Durch die leichtere Ablösung der Blasen von scharfkantigen Oberflächen entsteht eine zusätzliche Förderung der HER [18–20]. Weiterhin hilft die konische Struktur dabei, unerwünschte Koalsezenz bei der Blasenentstehung zu unterbinden, wodurch sich die Größe der Blasen bei der Ablösung von der Elektrodenoberfläche reduziert [21, 22].

Zur Herbeiführung der Elektrolysereaktion ist es notwendig, dass eine Überspannung zwischen der Elektrode und dem angrenzenden Elektrolyt anliegt. Sie ist abhängig vom Elektrodenmaterial, der Elektrolytzusammensetzung und der Oberfläche zwischen den beiden. Die Überspannung η_s kann als zusätzliche Aktivierungsenergie betrachtet werden und bildet die Differenz zwischen dem Potential der Elektrode ϕ_e und dem Gleichgewichtspotential der Elektrolytlösung ϕ_{eq} [23]:

$$\eta_s = \phi_e - \phi_{eq} - \phi \quad (2.4)$$

Der Zusammenhang zwischen der elektrischen Stromdichte j und dem Überpotential η kann mittels der Butler-Volmer Gleichung (Gl. 2.5) beschrieben werden [17].

$$j = j_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta_s\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_c F}{RT} \eta_s\right) \right] \quad (2.5)$$

In Gleichung 2.5 sind j_0 , α_a , α_c und η_s die Austauschstromdichte bezogen auf die Elektrodenoberfläche, der Ladungstransferkoeffizient der anodischen Reaktion, der Ladungstransferkoeffizient der kathodischen Reaktion. Die Butler-Volmer-Gleichung zeigt den exponentiellen Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit an der Elektrode und dem Oberflächenüberpotential η .

Unter der Annahme von Elektroneutralität im Gesamtsystem (Gl.2.6) kann durch Berechnung der Nernst-Planck Gleichung für verdünnte Lösungen (Gl. 2.7) die Speziesverteilung im Elektrolyt beschrieben werden [17].

$$\sum_i z_i c_i = 0 \quad (2.6)$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) c_i = z_i F \frac{D_i}{RT} \nabla \cdot (c_i \nabla \phi) + D_i \nabla c_i \quad (2.7)$$

Die Größe z_i steht hier für die Ladungszahl der entsprechenden Spezies i . In Gleichung 2.7 bezeichnen F , D_i , R , T und ϕ den Diffusionskoeffizienten, die Faraday-Konstante, die universelle Gaskonstante, die Temperatur und das elektrische Potential. Die Werte für die Strömungsgeschwindigkeit \mathbf{u} stammen aus den Navier-Stokes Gleichungen (Kap. 2.1.3).

Im elektrischen Feld herrscht Ladungserhaltung ($\nabla \cdot \mathbf{j} = 0$) vor und es gilt die Annahme der Elektroneutralität. Bei dem Transport von Ionen innerhalb der Elektrolytlösung besitzt die elektrische Stromdichte \mathbf{j} einen Migrations- und einen Diffusionsanteil. Zusammengefasst kann die elektrische Stromdichte definiert werden als

$$\mathbf{j} = -F^2 \nabla \phi \sum_i z_i^2 \frac{D_i}{RT} c_i - F \sum_i z_i D_i \nabla c_i \quad . \quad (2.8)$$

Durch Anwendung der Gleichung der Ladungserhaltung $\nabla \cdot \mathbf{j} = 0$ auf die Poisson-Gleichung des elektrischen Potentials (Gl.2.8), ergibt sich die Verteilung des elektrischen Feldes innerhalb der elektrochemischen Zelle.

2.1.2 Prozessrelevante Kräfte bei Magnetfeldabscheidung

Liegt, wie in Abb. 2.1 dargestellt, ein Magnetfeld in der Zelle an, führt dieses in einer Elektrolytlösung mit metallischen Ionen auf Grund verschiedener magnetischer Kräfte zur Entstehung einer Strömung, durch welche frisches Elektrolyt mit noch nicht reduzierten Metallionen in Richtung der Konusspitze transportiert und somit die Reduktion der Metallionen beschleunigt wird. Somit kann durch das Anlegen eines Magnetfeldes die Abscheidung be-

einflusst und die Kathode gezielt strukturiert werden [24].

Da die elektrische Leitfähigkeit wässriger Elektrolyte und die Strömungsgeschwindigkeit durch Konvektion im hier vorhandenen System relativ gering sind, werden sowohl durch Induktion erzeugte elektrische Ströme, als auch induzierte magnetische Felder vernachlässigt [6]. Das magnetische Feld kann unter Vernachlässigung der Induktion durch die maxwellschen Gleichungen und dessen Folgebeziehungen (Gl. 2.9 - 2.11) charakterisiert werden [25].

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2.9)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = 0 \quad (2.10)$$

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad (2.11)$$

Dabei bezeichnen \mathbf{B} , \mathbf{H} , \mathbf{M} und μ_0 die magnetische Flussdichte, die magnetische Feldstärke, die Magnetisierung und die magnetische Feldkonstante. Die magnetohydrodynamischen (MHD) Effekte gehen unter anderem aus der Lorentzkraft \mathbf{f}_L hervor, welche durch die Überlagerung des elektrischen Feldes \mathbf{j} und des magnetischen Feldes \mathbf{B} resultiert (Gl. 2.12) [10].

$$\mathbf{f}_L = \mathbf{j} \times \mathbf{B} \quad (2.12)$$

In dem hier vorhandenen elektrochemischen System (Abb. 2.1) verlaufen die elektrischen Stromlinien in Anodennähe geradezu vertikal und in Annäherung an die Kathode zunehmend horizontaler (Abb. 2.2). Durch ein extern angelegtes Magnetfeld mit vertikaler Magnetisierungsrichtung überlagern sich das magnetische und das elektrische Feld zwischen den beiden Elektroden der Zelle (Abb. 2.3).

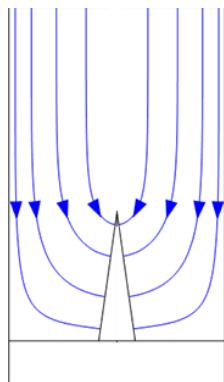


Abb. 2.2: Stromlinienverlauf des elektrischen Feldes

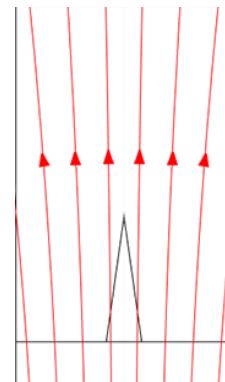


Abb. 2.3: Feldlinienverlauf des durch den Magneten erzeugte magnetische Feld

Die hier auftretende Lorentzkraft kann zusätzliche Konvektion in der Lösung erzeugen und somit den Stofftransport verstärken [9]. Liegen die Flussrichtung der elektrischen Stromdichte j_z und die Richtung des vertikal ausgerichteten magnetischen Feldes \mathbf{B} auf einer Achse, so ist der Betrag der Lorentzkraft f_L gleich Null. Befinden sich die Richtungen von j_z und \mathbf{B} in einem rechten Winkel zueinander, beträgt die Lorentzkraft f_L ihr Maximum. So entsteht in der elektrochemischen Zelle primär ein azimutaler Fluss um die konische Struktur [26]. Die daraus resultierende Zentrifugalkraft sorgt für eine Sekundärströmung, welche vertikal in Richtung Kathode fließt (Abb. 2.4, Fig.a) [25]. In Zusammenhang mit der Elektroabscheidung gab es bereits eine Vielzahl von Untersuchungen zu den Effekten der Lorentzkraft [27–31].

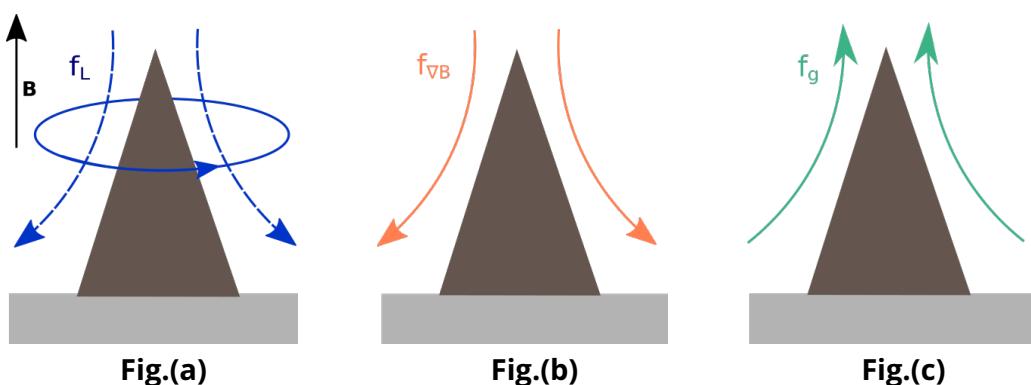


Abb. 2.4: Schematische Darstellung des Strömungsverlaufes erzeugt durch (a) Lorentzkraft (Primärströmung als durchgezogene Linie Sekundärströmung als gestrichelte Linie), (b) magnetische Gradientenkraft, (c) Auftriebskraft (nach Huang et al. [7], Fig. 1)

Während sich ein Großteil der Arbeiten zur Elektroabscheidung mit Magnetfeldunterstützung sich mit homogenen Magnetfeldern beschäftigen, ist die Anzahl an Veröffentlichungen zu den Vorgängen im inhomogenen Magnetfeld deutlich geringer [6].

Liegt ein inhomogenes Magnetfeld vor, tritt eine zweite bedeutende Kraft auf [27,32]. Diese Kraft wird Magnetgradientenkraft oder auch Kelvinkraft genannt und kann wie folgt definiert werden (Abb.2.4, Fig.b) [7]:

$$\mathbf{f}_{\nabla B} = \frac{\chi_{sol}}{\mu_0} (\mathbf{B} \cdot \nabla) \mathbf{B} \quad (2.13)$$

Hierbei bezeichnet μ_0 die magnetische Permeabilität im Vakuum und χ_{sol} die magnetische Suszeptibilität (Gl 2.14).

$$\chi_{sol} = \chi_{H_2O} + \sum_i \chi_i^{mol} c_i \quad (2.14)$$

Die magnetische Suszeptibilität einer wässrigen Lösung setzt sich zusammen aus dem Wert der Suszeptibilität von Wasser χ_{H_2O} und der Summe der Werte aller weiteren Bestandteile. Wobei χ_i^{mol} die molare Suszeptibilität und c_i die Konzentration der Spezies bezeichnet.

Die Magnetgradientenkraft bringt neben der Lorentzkraft ebenfalls frisches mit Metallionen angereichertes Elektrolyt in Richtung der Konusspitze. Ihr Einfluss steigt mit der Verteilung über kleinere Längenskalen, wodurch sie in der Lage ist über die Lorentzkraft zu dominieren und ihr folglich eine besondere Bedeutung zugeschrieben wird [33]. Da für die Versuche innerhalb dieser Arbeit nur homogene Magnetfelder genutzt werden, wird die Magnetgradientenkraft im Folgenden nicht weiter behandelt.

Neben den beiden magnetischen Kräften, gibt es eine dritte Kraft, die in der Lage ist die Fluidströmung maßgeblich zu beeinflussen. Während der Elektroabscheidung kommt es durch die elektrochemischen Reaktionen an den Elektroden zu Veränderungen der Elektrolytdichte, was zu natürlicher Konvektion führen kann. Der Grund dafür ist die Auftriebskraft f_g (Abb. 2.4, Fig.c), welche definiert werden kann als [17]:

$$f_g = (\rho - \rho_0) \mathbf{g} \quad (2.15)$$

Wobei ρ die lokale Dichte und ρ_0 die Schüttdichte des Elektrolyts bezeichnen. Die dritte Größe ist die Fallbeschleunigung $\mathbf{g} \approx (0 \ 0 \ 9,81 \frac{m}{s^2})$.

Da die Veränderungen der Dichte hinreichend gering sind, kann die Auftriebskraft mittels der Boussinesq-Approximation dargestellt werden als [34]

$$f_g = \rho_0 \mathbf{g} \beta (c_i - c_i^0) \quad . \quad (2.16)$$

In Gleichung Gl.2.15 bezeichnet β den Raumausdehnungskoeffizienten der Elektrolytlösung, c_i die lokale Konzentration und c_i^0 die Gesamtkonzentration der Spezies i.

Da sich in diesem Versuchsaufbau die Kathode am unteren Ende der Zelle befindet (Abb. 2.1), entsteht durch die Auftriebskraft f_g eine Aufwärtsströmung (Abb. 2.4, Fig.c), welche das Wachstum der konischen Strukturen an der Kathode verringert [7].

Durch den Einfluss der drei erwähnten Volumenkräfte entsteht eine komplexe dreidimensionale Strömung, welche mittels den Navier-Stokes-Gleichungen berechnet werden kann (Gl. 2.18).

2.1.3 Gleichungen und Randbedingungen

Die numerische Grundlage der Berechnung besteht aus einem Gleichungssystem mehrerer gekoppelter partieller Differentialgleichungen. Die im Folgenden vorgestellten mathematischen Modelle beschreiben einzelne Teilprozesse, welche in Verbindung eine näherungsweise Abbildung der physikalisch-chemischen Vorgänge darstellt.

Die Stromzufuhr an den Elektroden erfolgt galvanostatisch. Durch den Anschluss einer variablen Spannungsquelle, wird eine konstante Stromstärke \mathbf{I} an den Elektroden des Systems gewährleistet (Gl. 2.17)

$$\phi_e = \mathbf{f}(I), \mathbf{I} = \text{const} \quad (2.17)$$

Durch das Anlegen eines homogenen Magnetfeldes während der Elektroabscheidung, treten die zwei Volumenkräfte Lorentzkraft und Auftriebskraft auf und Erzeugen eine Strömung innerhalb des Systems (siehe Kap. 2.1.2). Die Elektrolyt-Geschwindigkeit \mathbf{u} wird über die Navier-Stokes Gleichungen mit den Volumenkräften (Gl. 2.18) und der Inkompressibilitätsbedingung (Gl. 2.19) beschrieben. Hierbei bezeichnen p und η den Druck und die dynamische Viskosität.

$$\rho \left[\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \right] = -\nabla p + \eta \Delta \mathbf{u} + \mathbf{f}_L + \mathbf{f}_g \quad (2.18)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (2.19)$$

Die Kopplung der verwendeten partiellen Differentialgleichungen wird in der folgenden schematischen Grafik (Abb. 2.5) abgebildet. Die in dunklerem Grau hinterlegten Felder, beinhalten Randbedingungen des Systems.

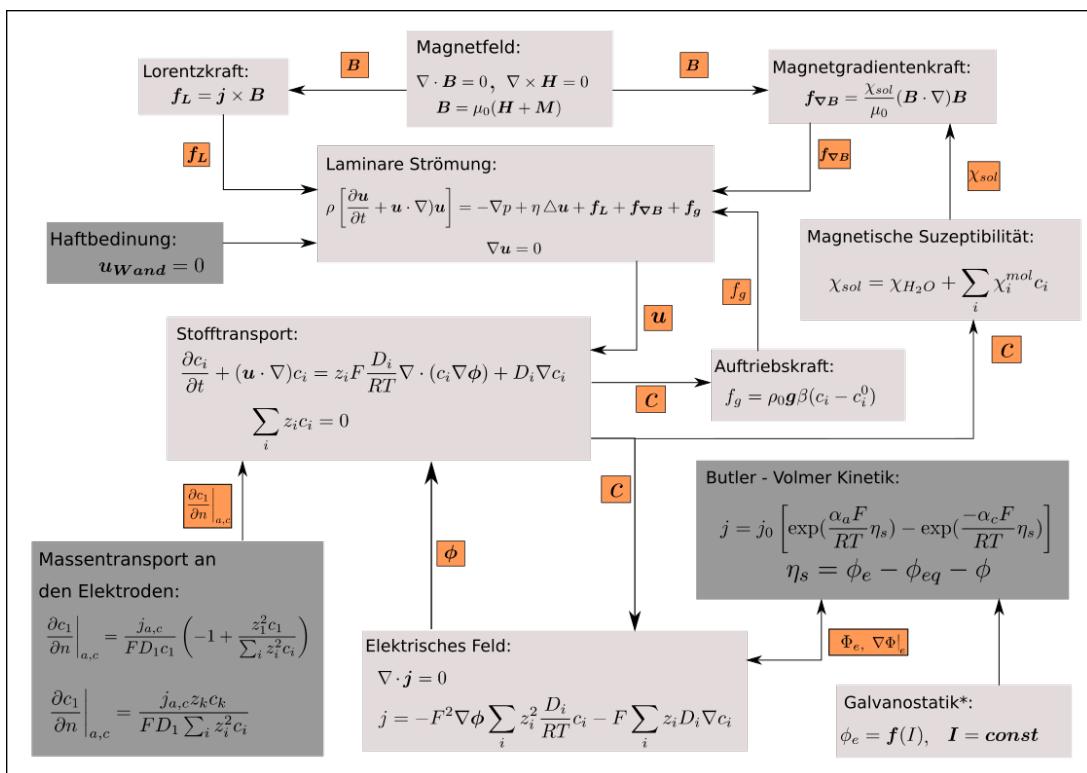


Abb. 2.5: Übersicht Numerisches Gleichungsmodell (zu lösende Gleichungen in hellgrau, Randbedingungen in dunkelgrau)

(*) Die Stromzufuhr wird im Falle der Vorversuche in COMSOL galvanostatisch reguliert, da sich die Versuchsbedingungen an einem experimentellen Versuchsaufbau orientieren. Für die Berechnungen in OpenFOAM und die zum Vergleich in COMSOL ausgeführten Versuche, ist die Energieversorgung potentiostatisch geregelt.

2.2 Vergleich von OpenFOAM und Comsol

2.2.1 COMSOL

Das kommerzielle Finite-Elemente-Programm COMSOL sowohl in der Wissenschaft als auch in der Industrie oft verwendet und hat sich auch für die Lösung strömungsmechanischer Probleme etabliert. COMSOL Multiphysics ist eine modular aufgebaute Software, in welcher eine einfache Kopplung verschiedenster physikalischer Probleme möglich ist. Dies stellt einen großen Vorteil gegenüber der Anwendung OpenFOAM dar, welche sich prinzipiell auf die Strömungsberechnung ausgelegt ist und die Kopplung mit anderen Problemen weitaus aufwendiger ist. Durch die grafische Benutzeroberfläche (GUI) und den modularen Aufbau liegt es auch hinsichtlich der Benutzerfreundlichkeit vorn. Über ausführliche Dokumentation, ein Forum auf der COMSOL Webseite und Telefonberatung erfolgt zusätzlich eine umfangreiche externe Unterstützung. COMSOL bietet weiterhin viele integrierte Funktionen zur Auswertung und Visualisierung von Daten (engl. *post processing*). Diese Vorteile gegenüber OpenFOAM gehen jedoch auch mit einigen Nachteilen einher. So benötigt man für die kommerzielle Software COMSOL eine kostenpflichtige Lizenz und der Quellcode ist für Nutzer nicht einsehbar, wodurch Prozesse intransparenter und wissenschaftliches Arbeiten erschwert wird.

In COMSOL ist gerade für große dreidimensionale Geometrien sowohl die Berechnungszeit, als auch der dafür benötigte Speicherplatz deutlich höher als in der freien Software OpenFOAM, was praktische und nicht zuletzt ökonomische Nachteile mit sich bringt.

2.2.2 OpenFOAM

Diese Arbeit dient zur Validierung eines OpenFOAM Modells zur Simulation der magnetfeldunterstützten Elektroabscheidung und zum besseren Verständnis der Auswirkungen eines Magnetfeldes auf diesen Prozess.

Die *open source* C++ Bibliothek *OpenFOAM* findet sowohl in vielen akademischen als auch industriellen Bereichen Anwendung [35]. Auch in diversen wissenschaftlichen Arbeiten, welche sich mit magnetischen Krafteinflüssen in Fluid-Strömungen beschäftigen, wurde OpenFOAM bereits erfolgreich verwendet. Charbel Habchi et al. untersuchten durch elektromagnetische Kräfte, wie die Lorzentzkraft, verursachte Strömungen mittels Direkten numerischen Simulationen (DNS) in OpenFOAM [36]. Auch Singh und Gohil nutzten OpenFOAM in mehreren Arbeiten zur Untersuchung von Strömungen, welche als Folge elektromagnetischer Kräfte entstehen [37, 38].

OpenFOAM wurde von OpenCFD Ltd. entwickelt und als freie Software mit einer GNU Public license (GPL) veröffentlicht. Der gesamte Quellcode ist frei einsehbar und kann bearbeitet werden. Zudem ist OpenFOAM kostenfrei. Somit gibt es keine Einschränkungen, die Software für eigene Zwecke zu nutzen und zu modifizieren. Die seit 2004 veröffentlichte Anwendung ist momentan in Version 8 verfügbar und bietet über 80 Löser (engl. Solver), wovon die meisten auf der Finiten-Volumen Methode (FVM) basieren [39]. In OpenFOAM existieren Implementierungen für die FEM, welche bei verhältnismäßig wenigen Lösern verwendet wird und die vorwiegend genutzte FVM. Das in dieser Arbeit entwickelte Berechnungsmodell basiert auf der FVM.

Im Gegensatz zu COMSOL, gibt es statt einer grafischen Benutzeroberfläche (GUI) eine Befehlszeilenschnittstelle (CLI) und die Dokumentation der Funktionsweise ist bei OpenFOAM teilweise unvollständig. OpenFOAM besitzt die zwei integrierten Gitter-Entwicklungs-umgebungen *blockMesh* und *snappyHexMesh*, welche jedoch ein extern erstelltes Gitter (Datei im *.stl - Format*) als Grundlage benötigt. OpenFOAM bietet selbst keine Möglichkeiten zur Visualisierung von Daten und verlässt sich hierbei auf die ebenfalls kostenfreie Software ParaView [40].

Insgesamt ist zu sagen, dass OpenFOAM im Vergleich zu COMSOL mehr Freiheiten und Transparenz in der Ausführung von Strömungssimulationen bietet. Weiterhin kann möglicherweise eine Beschleunigung der Berechnungen bewirkt werden. Grundlegende Eigenschaften der beiden Programme können in Tabelle 2.1 verglichen werden.

Eigenschaften	OpenFOAM	COMSOL
Diskretisierungsmethode	FVM	FEM
Benutzerschnittstelle	CLI	GUI
Kosten	kostenfrei	kostenpflichtig (Lizenz)
Betreuung durch Unternehmen	nein	ja
Dokumentation	teilweise unvollständig	sehr ausführlich
Quellcode	einsehbar	nicht einsehbar
relative Berechnungszeit	+	-
Anpassbarkeit	+	-
Benutzerfreundlichkeit	-	+

Tabelle 2.1: Eigenschaftsvergleich von COMSOL und OpenFOAM

2.2.3 FEM und FVM

Mit Hilfe von numerischen Verfahren, wie beispielsweise der FEM oder der FVM, können partielle Differentialgleichungen diskretisiert und numerisch gelöst werden. Um die grundlegenden Unterschiede von FEM und FVM zu charakterisieren, wird im Folgenden vorerst auf die generelle Formulierung der Methode der gewichteten Residuen (engl. *method of weighted residuals*, (WRM)) eingegangen [41]. Ausgangspunkt sei hierbei beispielhaft die eindimensionale partielle Differentialgleichung Gl. 2.20 mit der gesuchten Lösung $\bar{T}(x, y, z, t)$.

$$\frac{\partial \bar{T}}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 \bar{T}}{\partial x^2} \quad (2.20)$$

Dabei bezeichnen x, y, z drei Koordinatenrichtungen und t die Zeit. Grundlage der WRM ist die Annahme einer Näherungslösung \bar{T} in der Form:

$$T(x, y, z, t) = T_o(x, y, z, t) + \sum_{j=0}^J a_j(t) \psi_j(x, y, z) \quad (2.21)$$

Hierbei wird $T_o(x, y, z, t)$ so gewählt, dass es die Rand- und Anfangsbedingungen erfüllt. Für

die Ansatzfunktion $\psi_j(x, y, z)$ wird eine passender Ansatz gewählt. Die Koeffizienten $a_j(t)$ sind unbekannt und werden im Folgenden durch Lösung des Gleichungssystems bestimmt. Welchen Wert J annimmt, ist abhängig von der Anzahl der diskreten Elemente im System.

Für die exakte Lösung \bar{T} der Differentialgleichung gilt:

$$L(\bar{T}) = \alpha \frac{\partial^2 \bar{T}}{\partial x^2} - \frac{\partial \bar{T}}{\partial t} = 0 \quad (2.22)$$

Wird an Stelle der exakten Lösung die Näherungslösung T (Gl. 2.21), ergibt sich ein Fehler, welcher Residuum der Gleichung genannt wird (Gl. 2.23). Das Residuum R ist eine Funktion des Ortes (x, y, z) und der Zeit t .

$$L(T) = R \quad (2.23)$$

Im folgenden wird das Integral der gewichteten Residuen im Berechnungsgebiet gleich null gesetzt (Gl. 2.24). Die Koeffizienten $a_j(t)$ ergeben sich durch das daraus entstehende Gleichungssystem mit M Gleichungen.

$$\iiint W_m(x, y, z) L(\bar{T}) dx dy dz = 0, \quad m = 0 \dots M \quad (2.24)$$

Hierbei bezeichnet $W_m(x, y, z)$ die Wichtungsfunktion. Es gibt eine Reihe an Methoden, welche verschiedene Wichtungsfunktionen nutzen, wovon im Folgenden zwei hier relevante genauer erläutert werden.

Die erste ist die Teilbereich-Methode (engl. *subdomain-method*, welche das Berechnungsgebiet D_m in M Unterbereiche aufteilt [41]. Diese Unterteile können sich überlappen und es gilt $W_m = 1$ innerhalb von D_m und $W_m = 0$ außerhalb des Berechnungsgebietes.

Eine andere Variante der WRM ist die Galerkin-Methode. Als Wichtungsfunktion wird hierbei eine Funktion vom gleicher Art wie die Näherungslösung gewählt [41]:

$$W_m(x, y, z) = \psi(x, y, z) \quad (2.25)$$

FVM

Die Finite-Volumen-Methode deckt sich zum Großteil mit der Teilbereich-Methode, nur gibt es bei der FVM keinen Ansatz für die Näherungslösung. Es erfolgt die Integration der partiellen Differentialgleichungen über Kontrollvolumen.

So ergibt sich für ein Kontrollvolumen KV für eine partielle Differentialgleichung $L(T)$ mit der Lösung das Integral

$$\int_{KV} 1 \cdot L(T) dV = 0 \quad (2.26)$$

Da in jedem Kontrollvolumen die Erhaltungsgleichungen erfüllt werden müssen, gilt die FVM als konservative Methode und ist deshalb in der numerischen Strömungssimulation (engl. *CFD*) sehr beliebt.

Weiterhin ist die Berechnung des Flusses bei dieser Art der Simulation nur an den Zellrändern notwendig, was auch für nichtlineare Probleme gilt und folglich eine exzellente Wahl für die Handhabung nichtlinearer Erhaltungssätze darstellt [42].

FEM

Bei der Finiten-Elemente-Methode wird das Berechnungsgebiet in Knoten (engl. *nodes*) aufgeteilt, welche miteinander verbunden sind. Dadurch ist es möglich eine willkürliche und unstrukturierte Unterteilung verschiedenster Geometrien vorzunehmen [43]. Es gibt verschiedene Arten der FEM. Eine häufig verwendete ist die Galerkin-Methode. Im Vergleich zur Galerkin-Methode in der WRM, ist in der Näherungslösung der FEM direkt in Hinsicht auf die Unbekannten der Knotenpunkte j formuliert (Gl. 2.27).

$$T(x, y, z, t) = \sum_{j=0}^J T_j \psi_j(x, y, z) \quad (2.27)$$

Für die Ansatzfunktionen $\psi_j(x, y, z)$ in der FEM werden meist stückweise Polynome niedriger Ordnung gewählt, was zu Erleichterungen bei der Lösung des Gleichungssystems führt.

Während die FEM mehr aus dem Fachgebiet der Festkörpermechanik entstammt, hat sie

sich genau wie die FVM in der numerischen Strömungsmechanik etabliert [39]. Die FEM kann selbst für unregelmäßige Geometrien mit unstrukturierten Gittern akkurate Ergebnisse liefern, benötigt dafür aber erfahrungsgemäß weitaus mehr Speicher als die FVM. Verallgemeinerte Aussagen darüber, welche Methode für strömungsmechanische Probleme geeigneter ist, lassen sich nicht machen.

Eigenschaften des Versuchsaufbaus

Mit dieser Arbeit werden neben den dreidimensionalen Vorversuchen in COMSOL, axial-symmetrische Berechnungen in COMSOL und OpenFOAM durchgeführt, um eine gewisse Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Von vornherein ist klar, dass es essenzielle Unterschiede zwischen beiden Anwendungen gibt. Eine Gegenüberstellung wichtiger Eigenschaften der konkreten Vergleichsmodelle dieser Untersuchung ist in Tab. 2.2 zu finden.

Eigenschaften	OpenFOAM	COMSOL
Diskretisierungsmethode	FVM	FEM
Gitterform	strukturiert	unstrukturiert
axialsymmetrische Geometrie	Keil (2D)	zweidimensional
Zeitintegration	rückwärts	rückwärts

Tabelle 2.2: Merkmalvergleich der Modelle in OpenFOAM und COMSOL

2.3 OpenFOAM-Löser

Der OpenFOAM-Löser, welcher in den folgenden Versuchen Anwendung findet, wurde am Helmholtz-Zentrum Dresden Rossendorf (HZDR) schrittweise erarbeitet und entwickelt¹.

Grundlage des Lösen ist der PIMPLE-Algorithmus, welche für transiente Berechnungen mit inkompressiblen Fluiden geeignet ist [44]. PIMPLE ist eine Kombination aus den beiden Al-

¹Der verwendete Algorithmus wurde von Dr. Norbert Weber und Mengyuan Huang implementiert

gorithmen PISO und SIMPLE. Während PIMPLE und PISO für transiente Berechnungen verwendet werden können, ist SIMPLE nur für stationäre Fälle nutzbar.

Der PISO-Algorithmus ist eine explizite Methode, weshalb die CFL-Zahl (Gl. 2.28) einen Wert von $CFL < 1$ annehmen muss. Für hohe Geschwindigkeiten und ein hoch aufgelöstes Gitter kann dies zu relativ kleinen Zeitschritten mit insgesamt hohen Berechnungszeiten führen. Innerhalb des PIMPLE-Algorithmus sind Zeitschritte größer als durch die CFL-Bedingung $CFL < 1$ erlaubt möglich [44]. Die CFL-Zahl (Courant-Friedrichs-Lowy-Zahl) CFL gibt an, wie weit sich eine betrachtete Größe innerhalb eines Zeitschrittes fortbewegen kann und kann wie folgt formuliert werden [45]:

$$CFL = \frac{U \cdot \Delta t}{\Delta x} \quad (2.28)$$

Die Größen u , Δt und Δx bezeichnen hier die Strömungsgeschwindigkeit des Fluids, die diskrete Zeitschrittweite und die diskrete Schrittweite zwischen zwei Zellen.

Folglich ist der iterativ rechende PIMPLE-Algorithmus geeignet für transiente Berechnungen mit inkompressiblen Fluiden unter Nutzung großer Zeitschrittweiten. In OpenFOAM ist es mit dem Parameter $CoMax$ möglich, einen Maximalwert für die CFL-Zahl festzulegen und damit die Zeitschrittweite der Iterationsschritte während der Berechnung anzupassen.

In Anlehnung an das numerische Gleichungsmodell in Abb.2.5 wurden die einzelnen Gleichungen gekoppelt und stellen nun ein Gleichungssystem dar. Das magnetische Feld wird im Moment nicht in OpenFOAM berechnet, sondern aus COMSOL importiert. Eine detailliertere Erläuterung zur Übertragung des magnetischen Feldes von COMSOL zu OpenFOAM folgt in Kapitel 3.3.1.

Da für diese Arbeit ausschließlich mit einem homogenen magnetischen Feld gearbeitet wird und die Magnetgradientenkraft $f_{\nabla B}$ keinen signifikanten Krafteinfluss ausübt, können die Navier-Stokes-Gleichungen gemäß Gl.2.18 und Gl. 2.19 formuliert werden.

Bei dem vorliegenden Modell handelt es sich um ein geschlossenes System, in welchem der hydrostatische Druck eine wichtige Rolle spielt. Numerisch ist es günstig, einen modifizierten Druck p' im Fluid einzuführen als [46]

$$p' = p - \rho(\mathbf{g} \cdot \mathbf{h}) \quad . \quad (2.29)$$

Die Größen p , ρ , \mathbf{g} und \mathbf{h} bezeichnen in Gleichung 2.29 den Druck, die Dichte des Fluids, die Fallbeschleunigung und die Ausdehnung der Flüssigkeitssäule in vertikaler Richtung.

Des Weiteren erfolgt die Beschreibung der Speziesverteilung innerhalb des Elektrolyts unter Annahme der Elektroneutralität (Gl. 2.6) mittels der Nernst-Planck Gleichung (Gl. 2.7) und das elektrische Feld wird durch die Gleichung 2.8 und die Ladungserhaltung $\nabla \cdot \mathbf{j} = 0$ beschrieben.

In den ersten Versionen des Lösers wurden für das elektrische Potential an den Elektroden eine Dirichlet-Randbedingung verwendet. Dafür wurde die elektrische Stromdichte an den Elektroden $j_{a,c}$ berechnet. Folglich kann mit den errechneten Werten und mit Hilfe der Butler-Volmer Gleichung die Oberflächenüberspannung η_s bestimmt werden. Mit den bekannten Größen Elektrodenpotential ϕ_e und dem Gleichgewichtspotential ϕ_{eq} des Elektrolyts an der Elektrode kann mittels Gleichung 2.4 eine Randbedingung für ϕ aufgestellt werden.

Ein zweiter Ansatz war die Definition der Normalableitung des elektrischen Potentials an den Elektroden als Neumann-Randbedingung (Gl. 2.30), resultierend aus Gleichung 2.8. Die elektrische Stromdichte an den Elektroden $j_{a,c}$ wird hierbei mittels der Butler-Volmer Gleichung (Gl. 2.5) unter Nutzung des elektrischen Potentials der vorherigen Iteration berechnet.

$$\nabla\phi = \frac{-\mathbf{j} - F \sum_i z_i D_i \nabla c_i}{F^2 \sum_i z_i^2 \frac{D_i}{RT} c_i} \quad (2.30)$$

Für die Berechnungen an konischen Strukturen zeigten sich an beiden Methoden Konver-

genzprobleme. Der Grund dafür, wird im Folgenden erläutert. In der Butler-Volmer Gleichung (Gl.2.5) stehen die elektrische Stromdichte j und das elektrische Potential ϕ in einem exponentiellen Zusammenhang zueinander (Gl. 2.5, 2.4). Eine exponentielle Beziehung kann zu starken Schwankungen der Berechnungsergebnisse führen und begünstigt somit die numerische Instabilität des iterativen Lösers. Aus diesem Grund wird eine Linearisierung des Zusammenhangs mittels Taylorreihenentwicklung durchgeführt. Die Entwicklung der Taylorreihe einer Funktion $f(x)$ an einer Stelle x_0 besitzt folgende Form [47]:

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(x_0)}{n!} (x - x_0)^n \quad (2.31)$$

Zur Linearisierung der Funktion für die elektrische Stromdichte in Abhängigkeit des elektrischen Potentials (Gl. 2.5) an den Elektroden in jedem diskreten Punkt wird die Taylorreihe bis zum linearen Glied ($n = 1$) entwickelt.

Im Laufe der Entwicklung des Lösers hat sich herausgestellt, dass für die Linearisierung der Butler-Volmer Gleichung eine Kombination aus Dirichlet- und Neumann- Randbedingung zu einer Robin-Randbedingung (Gl. 2.35) erforderlich ist. Die Beschreibung der elektrische Stromdichte entspricht Gleichung 2.8.

Im Folgenden wird beispielhaft an der Gleichung 2.32 das Aufstellen der Robin- Randbedingung dargestellt.

$$\mathbf{j} = -\sigma \nabla \phi \quad . \quad (2.32)$$

Hier bezeichnet σ die elektrische Leitfähigkeit. In Nähe der Elektrodenoberfläche kann der Gradient des elektrischen Potentials $\nabla \phi$ in Gleichung 2.32 als Differenz des elektrischen Potentials auf der Oberfläche der Elektrode ϕ_f und des elektrischen Potentials des nächstgelegenen Zellkerns des Gitters ϕ_{cen} geteilt durch die Distanz der beiden Punkte zueinander δ , approximiert werden:

$$j_e = \sigma \frac{\phi_f - \phi_{cen}}{\delta} \quad (2.33)$$

Setzt man nun die Gleichungen 2.32 und 2.33 gleich, ergibt sich durch Anwendung der Linearisierung mittels Taylorreihenentwicklung (Gl. 2.31) der Zusammenhang [48]

$$\sigma \frac{\phi_f - \phi_{cen}}{\delta} = j(\phi_{i-1}) - \frac{\partial j(\phi_{i-1})}{\partial \phi_{i-1}} \phi_{i-1} + \frac{\partial j(\phi_{i-1})}{\partial \phi_{i-1}} \phi_i \quad . \quad (2.34)$$

Der Index i bezeichnet den aktuellen Zeitschritt, während die Entwicklungsstelle $i - 1$ den vorherigen Zeitschritt definiert. Aus Gleichung 2.34 ergibt sich die Robin-Randbedingung in Gleichung 2.35.

$$\phi_f = \frac{\frac{\delta}{\sigma} (j_0 - \frac{\partial j_0}{\partial \phi} \phi_{f,0})}{1 - \frac{\delta}{\sigma} \frac{\partial j_0}{\partial \phi}} + \frac{1}{1 - \frac{\delta}{\sigma} \frac{\partial j_0}{\partial \phi}} \phi_{cen} \quad (2.35)$$

Dies kann auch geschrieben werden als

$$\phi_f = \frac{b}{1+a} + \frac{1}{1+a} \phi_{cen} \quad , \quad (2.36)$$

mit

$$a = -\frac{\delta}{\sigma} \frac{\partial j_0}{\partial \phi} \quad (2.37)$$

und

$$b = -\frac{\delta}{\sigma} \left(j_0 - \frac{\partial j_0}{\partial \phi} \phi_{f,0} \right) \quad . \quad (2.38)$$

Die Robin-Randbedingung wird in OpenFOAM implementiert als:

$$\phi_f = f \cdot valueExpression + (1 - f)(\phi_{cen} + gradExpression \cdot \delta) \quad (2.39)$$

Dafür gelten die Substitutionen

$$f = \frac{a}{1+a} \quad , \quad (2.40)$$

$$valueExpression = \frac{b}{a} \quad (2.41)$$

und

$$gradExpression = 0 \quad . \quad (2.42)$$

3 Versuchsdurchführung und Vorgehen

3.1 Versuchsaufbau und Berechnungsbereich

Die Geometrie für die numerische Berechnung orientiert sich am Aufbau einer realen elektrochemischen Zelle (Abb. 2.1). In COMSOL werden zum Vergleich mit experimentellen Daten Versuche für einen Einzelkonus und für drei in einer Reihe positionierte Konen durchgeführt. Für diese Berechnungen werden dreidimensionale Modelle verwendet (Kap. 4.1).

Im weiteren wird für die Gegenüberstellung des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten OpenFOAM-Modells und des COMSOL-Referenzmodells eine Einzelkonusgeometrie genutzt. Zur Berechnung der physikalischen Prozesse in Nähe des einzelnen Konus genügt eine axialsymmetrische zweidimensionale Berechnungsmethode, welche in Kapitel 4.2 für COMSOL und OpenFOAM angewandt werden.

3.2 Modellierung in Comsol

3.2.1 Struktur des Berechnungsverfahrens

Das kommerzielle Finite-Elemente-Programm COMSOL ist in dem Gebiet der Elektrochemie weitverbreitet und kann durch einfache Implementierung für verschiedene Problemstellungen schnell theoretische Ergebnisse liefern [49]. So fand COMSOL auch schon in früheren Arbeiten mit verwandten Themen Anwendung. Cheng et al. [50] untersuchten mittels COMSOL die Elektroabscheidung von Chitosanhydrogel zwischen zwei Seitenwandelektroden und Heidari et al. [51] beschäftigten sich mit der Elektroabscheidung von Kupferionen in Sulfatlösungen.

Aufgrund seiner modularen Struktur, kann die Berechnung in COMSOL in zwei Teilschritte aufgeteilt werden (Tab. 3.1). Im ersten Schritt werden das stationäre Magnetfeld (*magnetic fields, no currents (MFNC)*) und das elektrische Feld (*engl. electric currents (EC)*) berechnet.

Wie schon in Kap. 2.1.2 erwähnt, sind induzierte magnetische Felder und induzierte elektrische Ströme für die hier vorgesehenen Versuche vernachlässigbar klein. Das MFNC-Modul für Permanentmagneten ist stationär formuliert und wendet für die Berechnung die Maxwell-Gleichungen für Magnetfelder an (Gl. 2.9 - 2.11).

Innerhalb des EC-Moduls werden die Elektrodenkinetik und Masse-Transport-Effekte vernachlässigt. Mit Hilfe einer elektrischen Strom- Kontinuitätsgleichung, basierend auf dem Ohmschen Gesetz, wird die Laplace-Gleichung des Potentials in leitenden Medien berechnet ($\Delta\phi = 0$) [52]. Die so berechnete Potentialverteilung dient als Anfangsbedingung für die Potentialbestimmung in den Bereichen, in welchen die Elektrodenkinetik der Butler-Volmer Gleichung und der Massentransport betrachtet werden (NPE-Modul).

Tabelle 3.1: Modularer Ablauf der COMSOL-Berechnungen

Berechnung	Typ	Laminar Flow	MFNC	EC	NPE	GE
Schritt 1	stationär		×	×		
Schritt 2	zeitabhängig	×			×	×

Sobald Schritt 1 der Berechnung abgeschlossen ist, startet Schritt 2. Hierzu gehören das Modul für die lamiare Strömung (*engl. laminar flow*), welches die Navier-Stokes Gleichungen (Gl. 2.18) nutzt, das Modul zur Lösung der Nernst-Planck-Gleichung (*engl. Nernst-Planck equation (NPE)*, Gl. 2.7) und das Modul der globalen Gleichungen (*engl. global equations (GE)*). Das Modul der globalen Gleichungen sorgt für einen konstanten Strom j_{set} innerhalb der Zelle und so mittels Einstellung des Elektrodenpotentials ϕ_e zu galvanostatischen Versuchsbedingungen (Abb. 2.5). Die Module in Schritt 2 sind miteinander gekoppelt.

3.2.2 COMSOL-Modell für experimentelle Validierung

Bevor für den Vergleich in OpenFOAM und COMSOL axialsymmetrische Berechnungen durchgeführt werden, finden Vorversuche in COMSOL als dreidimensionale Simulation statt. Die Abmaße der Vorversuchsgeometrie entsprechen denen, eines experimentell durchge-

führten Versuchsaufbaus.

Im Folgenden werden die einzelnen Versuche, welche in COMSOL durchgeführt wurden, näher beschrieben. Die Maße für den Versuch mit drei Konussen (Konus 1-3) und für den Einzelkonusversuch können Tab.3.2 entnommen werden.

Tabelle 3.2: Größe der einzelnen Konusse **in mm**

	Konus 1	Konus 2	Konus 3	Einzelkonus
Radius r_{ki}	0,069	0,086	0,1187	0,17
Höhe h_{ki}	0,5	0,677	0,562	0,6

Berechnung für Einzelkonus-Konfiguration

Gemäß der Abmaße eines experimentell durchgeföhrten Versuches, wurden die dreidimensionale Geometrie der Einzelkonusberechnung erstellt (Abb. 3.1). Der zylinderförmige Magnet misst einen Radius von $r_m = 70$ mm und eine Höhe von $h_m = 35$ mm. Die Zelle hat die Form einer Küvette mit einer Breite, Tiefe und Höhe von $b_z = 20$ mm, $t_z = 10$ mm und $h_z = 30$ mm (Abb.3.2).

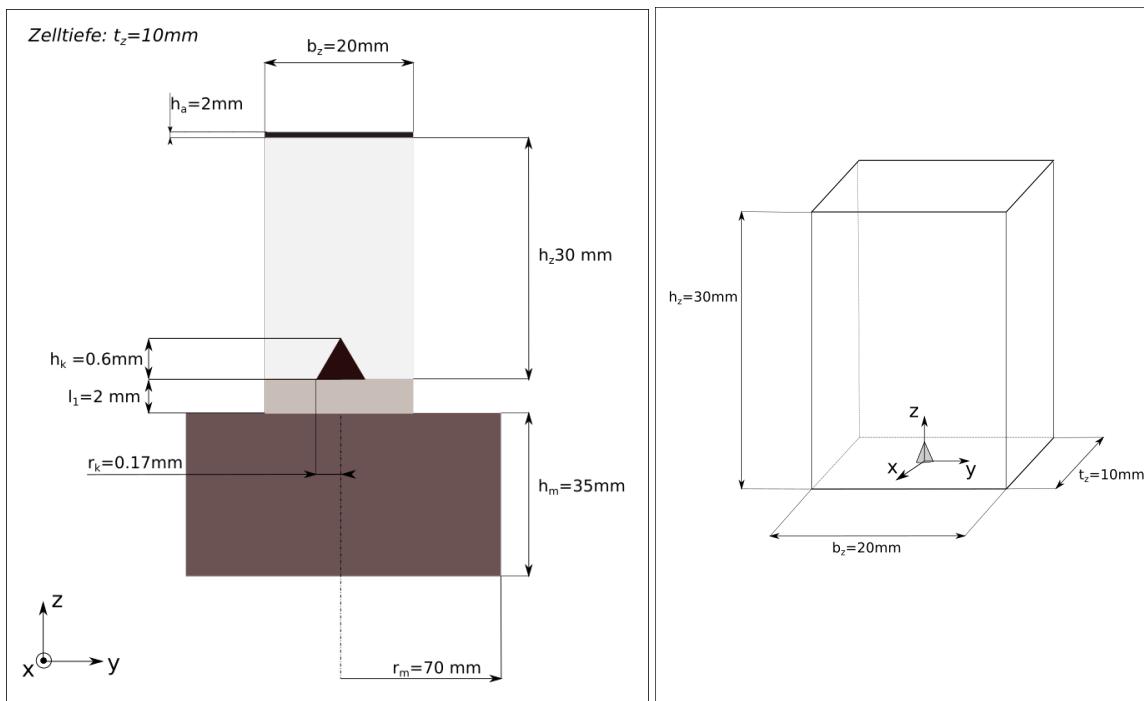


Abb. 3.1: Schematische Darstellung der Einzelkonusgeometrie

Abb. 3.2: Schematische Darstellung der Küvette

Um die Versuchsgeometrie herum befindet sich eine Sphäre (Abb. 3.3, grau), welche als magnetische Isolierung dient. Die Isolierungssphäre misst einen Radius von $r_s = 200$ mm. Von der geschlossenen Spähre ist in Abb. 3.3 aus Gründen der Veranschaulichung nur die untere Hälfte ($z < 0$ mm) sichtbar. Konzentrisch zum Kreis der Sphärenschnittfläche, ist der zylinderförmige Magnet (grün) zu sehen, auf welchem sich mittig die elektrochemische Zelle befindet. Dabei ist die Anode in braun, die Küvettenwände in blau und die Telfonschicht unterhalb der Zelle in gelb dargestellt.

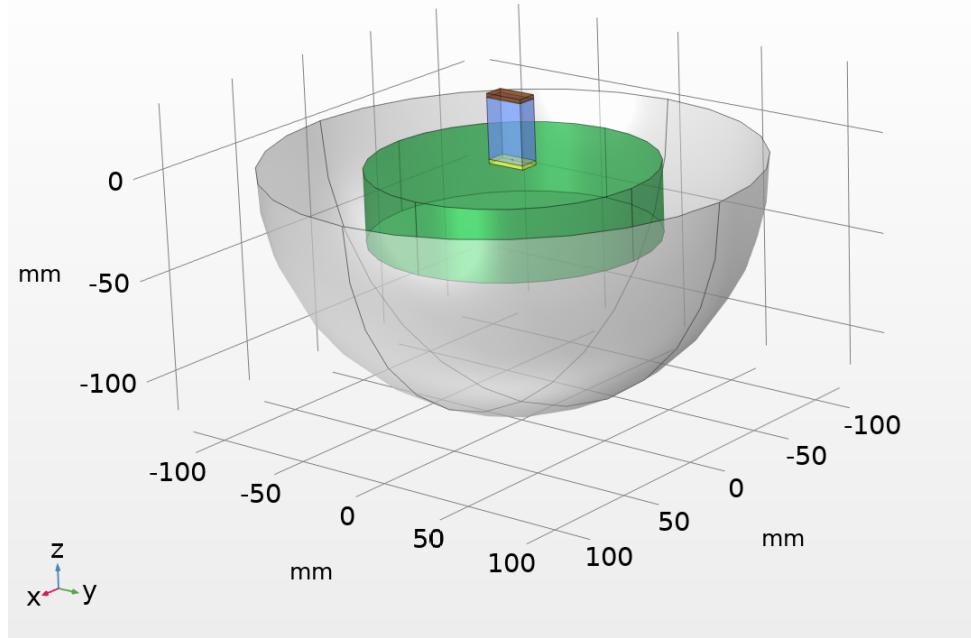


Abb. 3.3: Geometriemodell für Einzelkonus-Berechnung in COMSOL

Berechnung für 3-Konen-Konfiguration

Die Geometrie für den 3-Konen-Versuch gleicht der Versuchsgeometrie des Einzelkonusversuches (Abb. 3.1), nur dass sich statt einem Konus nun drei Konen in der Küvette aneinanderreihen (Abb. 3.4).

Die Mittelpunkte der Konusgrundflächen liegen alle auf einer Linie entlang der y-Koordinatenachse ($x = 0 \text{ mm}$, $z = 0 \text{ mm}$). Die Konen haben gemäß Tabelle 3.2 von links nach rechts eine Höhe von $h_{k1} = 0,5 \text{ mm}$, $h_{k2} = 0,67 \text{ mm}$ und $h_{k3} = 0,562 \text{ mm}$. Dabei ist die Distanz zwischen den Konen k_1 zu k_2 etwa $dy_{c12} = 0,249 \text{ mm}$ und von k_2 zu k_3 etwa $dy_{c23} = 0,28 \text{ mm}$ (Abb. 3.5). Analog zu dem Einzelkonusversuch, befindet sich um die Versuchsgeometrie eine Sphäre mit einem Radius von $r_s = 200 \text{ mm}$, welche als magnetische Isolierung dient.

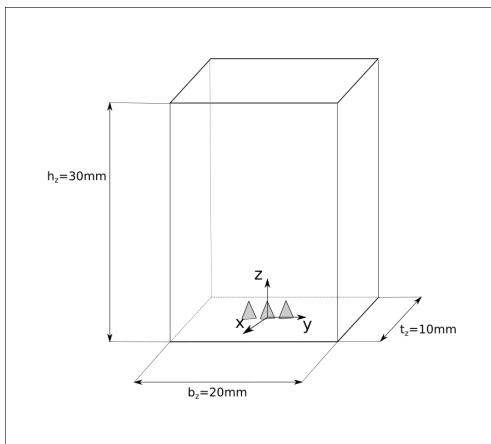


Abb. 3.4: Schematische Darstellung der Küvette des 3-Konus-Versuchs

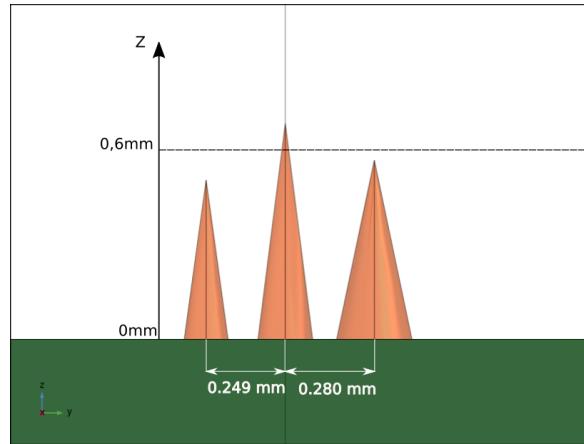


Abb. 3.5: Ansicht der drei Konusse in YZ-Koordinatenebene mit Abständen

3.2.3 COMSOL-Modell für die OpenFOAM-Modell-Validierung

Das Geometriemodell orientiert sich an einem realen Versuchsaufbau einer elektrochemischen Zelle (Abb. 2.1). Hierbei können die Abmaße der Vergleichsgeometrie Abb. 3.6 entnommen werden. Im Unterschied zu den Vorversuchen für den Vergleich mit experimentell gewonnenen Ergebnissen in Kapitel 3.2.2, wird zur axialsymmetrischen Berechnung statt einer quaderförmigen Küvette, eine zylinderförmige Zellgeometrie verwendet. Dies ist möglich, da für diesen Vergleich nur Einzelkonusberechnungen angestellt werden.

Dafür wird in COMSOL ein zweidimensionales Geometriemodell erstellt und mit Hilfe der automatischen Gittererstellung ein Gitter mit dreieckiger Elementform generiert (Abb. 3.7). Das Gitter innerhalb der elektrochemischen Zelle hat eine feinere Struktur, als im restlichen Teil der Sphäre. In Konusnähe findet eine erneute Verfeinerung des Gitters statt, um die hohen lokalen Gradienten des elektrischen Potentials, der Konzentration und Geschwindigkeit auflösen zu können. Diese Regionen sind von besonderem Interesse, da dort die für die Untersuchungen relevanten physikalischen Phänomene zu erwarten sind.

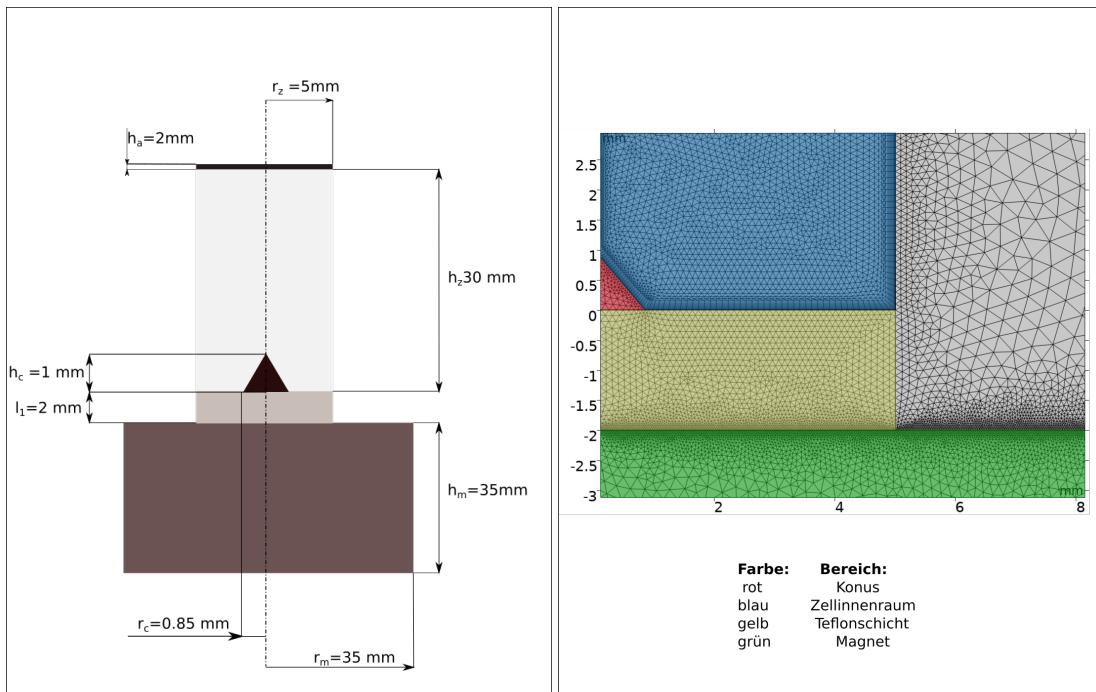


Abb. 3.6: Abmaße der Zellgeometrie

Abb. 3.7: Gitter der Zellgeometrie

3.3 Modellierung in OpenFOAM

3.3.1 Übertragung des Magnetfeldes von Comsol in OpenFOAM

Wie bereits in Kapitel 2.3 erwähnt, wird vor der Strömungsberechnung in OpenFOAM das stationäre Magnetfeld des Magneten in COMSOL berechnet und daraufhin in OpenFOAM importiert.

Nach der Erzeugung eines Netzes in OpenFOAM werden die Zellmittelpunkte des Gitters mittels einer C++-Anwendung¹ in einer Textdatei extrahiert. Im FEM-Programm COMSOL wird das benötigte magnetische Feld berechnet. Anschließend wird die Textdatei der Zellmittelpunkte in COMSOL importiert und mit den zugeordneten Werten der Flussdichte B in eine neuen Textdatei exportiert. Durch ein für diesen Zweck erstelltes Python-Skript wird aus den Rohdaten eine Datei ' B ' erstellt, welche der OpenFOAM-Syntax angepasst ist und folglich an passender Stelle in die Dateien der OpenFOAM-Berechnung eingefügt wird (Abb. 3.8).

¹Anwendung `getCellCenters` erstellt von Dr. Vladimir Galindo

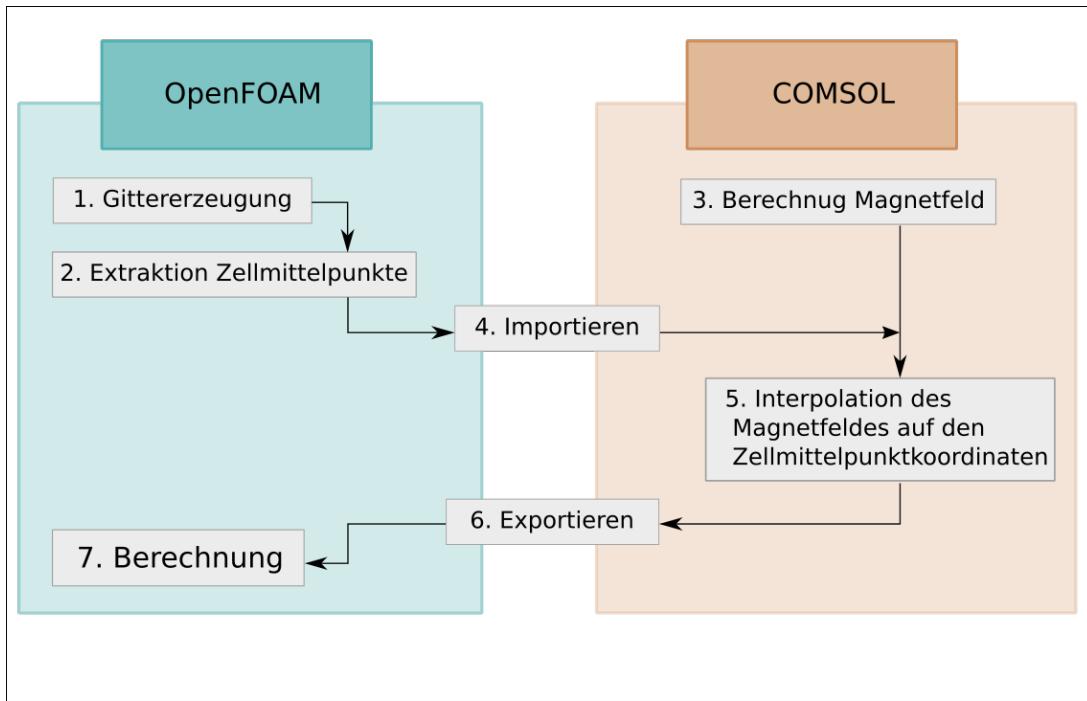


Abb. 3.8: Schritte zur Magnetfeldübertragung von COMSOL zu OpenFOAM

Ausgehend von dem importierten Magnetfeld B wird in OpenFOAM die Strömung berechnet (Gl. 2.18). Mit den erhaltenen Geschwindigkeitswerten u und den Konzentrationsgradien-ten an den Elektroden (Gl. 3.2, 3.3) als Randbedingungen wird anschließend der Speziestransport im Elektrolyt bestimmt (Gl. 2.7). Mittels den Potentialwerten an den Elektroden, resultierend aus der Butler-Volmer-Gleichung (Gl. 2.35), kann folglich das elektrische Feld berechnet werden (Gl. 2.8).

3.3.2 Gittermodellierung in OpenFOAM und Berechnungsart

Für die Modellierung der Geometrie in OpenFOAM, werden zwei Möglichkeiten zur Gittererstellung getestet. Die Grundlage stellt dabei jeweils das von OpenFOAM mitgelieferte Netzgenerierungsprogramm *blockMesh* dar.

Zum einen gibt es die Möglichkeit eine keilförmige Geometrie (*engl. wedge*) zu erstellen und damit eine zweidimensionale axialsymmetrische Berechnung durchzuführen. Dabei ist es

notwendig die achsensymmetrischen Flächen der Keilgeometrie dem Typ „*wedge*“ zuzuordnen (Abb. 3.9). Der Winkel φ des Keils beträgt hier $\varphi = 4^\circ$. Weiterhin ist es erforderlich, dass sich zwischen den beiden *wedge*-Flächen in Tiefenrichtung nur eine Zelle befindet.

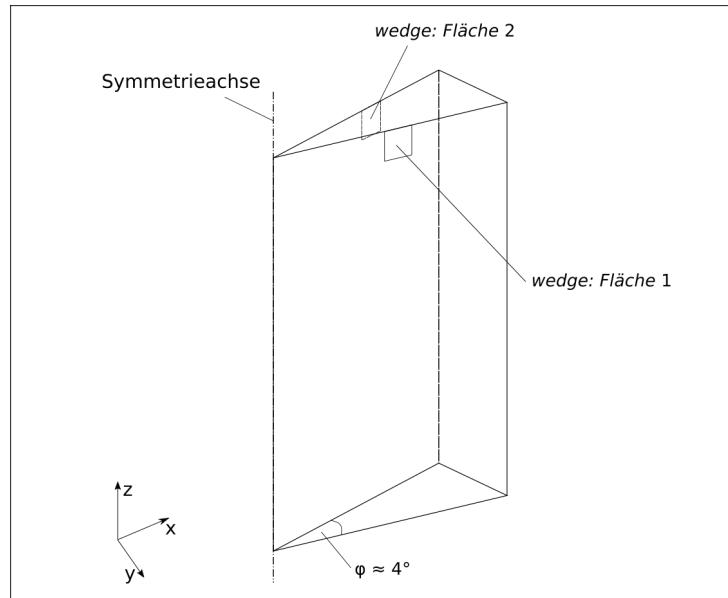


Abb. 3.9: Achsensymmetrische Geometrie für Nutzung der *wedge*-Funktion

Für die Keilgeometrie werden in *blockMesh* zwei Blöcke erstellt. Block 1 reicht vom oberen Ende der Zelle bis zur Spitze des Konusausschnittes. Darunter folgt Block 2, welcher direkt anschließt und den unteren Teil des Zellenmodells einnimmt (Abb. 3.10).

Das mit der Anwendung *blockMesh* erstellte Gitter ist nicht orthogonal. In Abb. 3.11 ist zu erkennen, dass die vertikal gerichteten Gitterlinien parallel zu der linken schrägen Kante verlaufen. Die Zellenbreite in X-Koordinatenrichtung nimmt mit Annäherung an die Symmetriearchse des Keils, was dabei hilft die Ergebnisse in Konusnähe besser darzustellen.

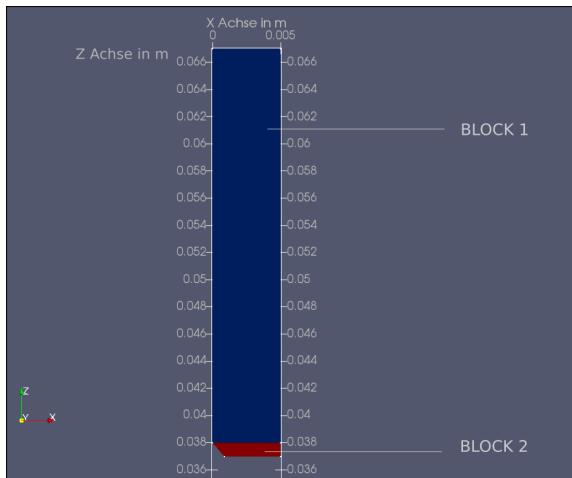


Abb. 3.10: Blöcke der keilförmigen Geometrie für *blockMesh* in OpenFOAM

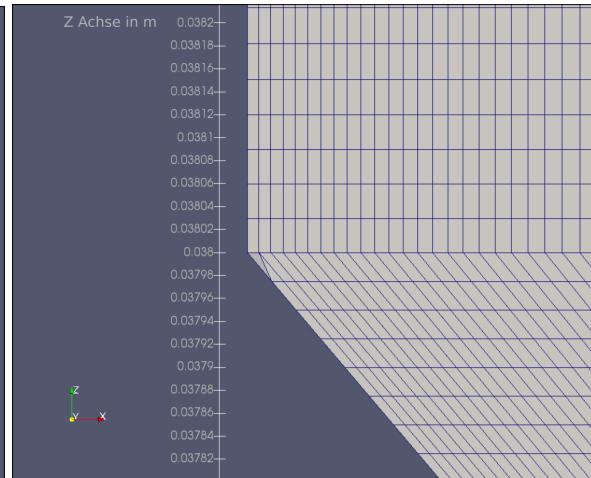


Abb. 3.11: Gitter im Bereich der Konusspitze, generiert mit *blockMesh* in OpenFOAM

Zum anderen kann das Netz der COMSOL-Berechnung als Datei im „.stl“-Format exportiert und mittels des Netzgenerierungsprogramms *snappyHexMesh* in OpenFOAM abgebildet werden [53]. Dafür wird im Bereich um die importierte Geometrie (Abb. 3.12, Fig.a) ein Hintergrundgitter aus hexaedrischen Zellen generiert (Abb. 3.12, Fig.b). Im nächsten Schritt findet die Zellteilung an Oberflächen und Kanten der importierten Ausgangsgeometrie statt (Abb. 3.12, Fig.c).

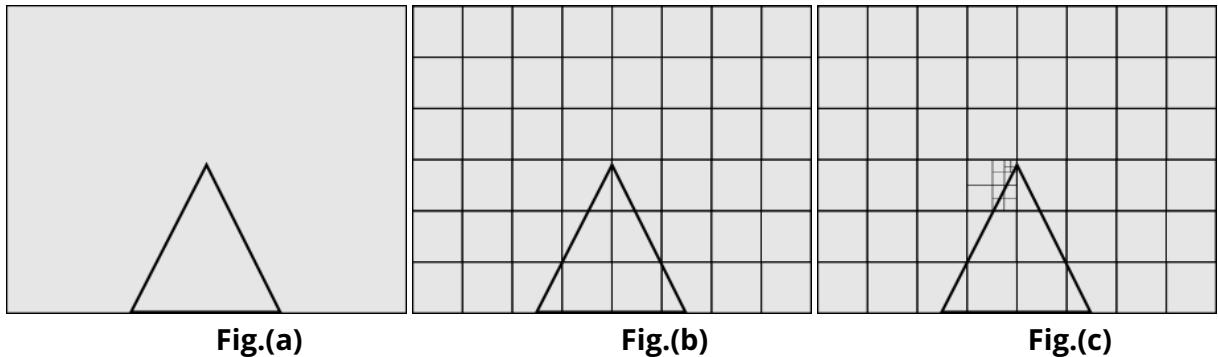


Abb. 3.12: Zweidimensionale Darstellung der *snappyhexmesh*-Anwendung für eine dreidimensionale Konusgeometrie

Im Anschluss an die Aufteilung, folgt die Entfernung der vorher bestimmten Zellen. Liegen etwa 50% des Zellvolumens außerhalb des gewünschten Bereiches, wird die Zelle ent-

fernt. Die übrigen Zellen bilden die gewünschte Zielgeometrie (Abb. 3.13) mit Gitter, welche im Folgenden für eine dreidimensionale OpenFOAM-Berechnung verwendet werden kann. *SnappyHexMesh* bietet viele weitere Funktionen zur Anpassung der Geometrie. Es ist möglich die Oberfläche der Geometrie samt Gitter zu glätten oder zusätzliche Gitterschichten hinzuzufügen. Dadurch können Unregelmäßigkeiten der Oberfläche ausgeglichen werden. Eine umfangreichere Erläuterung der Prozessschritte und eine Auflistung aller Funktionen können der offiziellen OpenFOAM-Dokumentation entnommen werden [54].

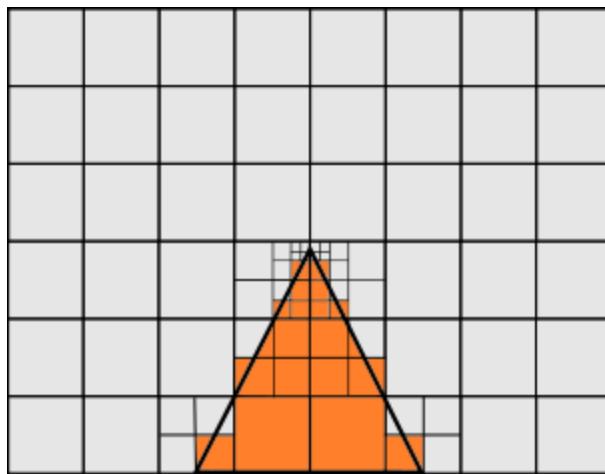


Abb. 3.13: Geometrie (orange) nach *snappyhexmesh*-Anwendung

Mittels der Gitterentwicklungsumgebung *snappyhexmesh* besteht die Möglichkeit zur Erzeugung eines dreidimensionalen Gitters. Auch, wenn im Rahmen dieser Arbeit für OpenFOAM-Berechnungen eine in *blockMesh* erstelle Keilgeometrie Anwendung findet (Abb. 3.9), stellt das dreidimensionale *snappyhexmesh* eine Alternative dazu dar und wird im folgenden kurz beschrieben. Für die folgenden *snappyhexmesh*-Gitter dient das Gitter des COMSOL-Modells für die OpenFOAM-Validierung aus Kapitel 3.2.3 als Grundlage. Das erzeugte Gitter in OpenFOAM ist in Abb. 3.14 dargestellt. Es handelt sich um ein orthogonales Gitter, bestehend aus hexaedrischen Zellen (Abb. 3.15).

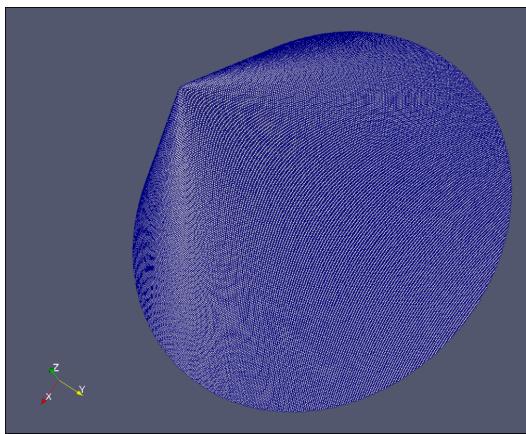


Abb. 3.14: Bestandteil des *snappyhexmesh*-Gitters für Konusgeometrie

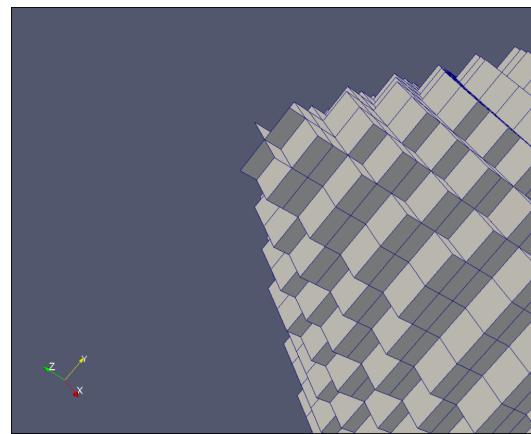


Abb. 3.15: Vergrößerung der Konusspitze des *snappyhexmesh*-Gitters

Neben der Erzeugung der Geometrie mit orthogonalem Gitter, gibt es auch die Möglichkeit, die Oberfläche des Modells zu glätten und auf ihr ein nicht orthogonales Gitter zu erstellen (Abb. 3.16).

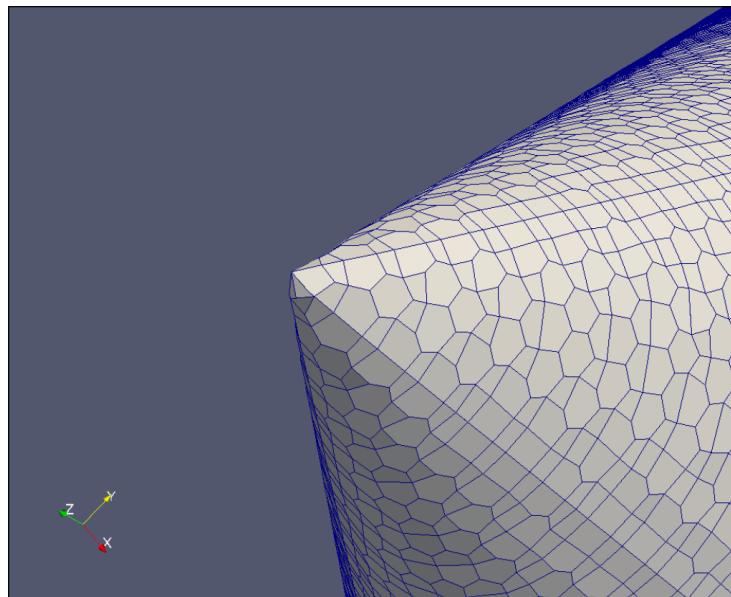


Abb. 3.16: Nonorthogonales *snappyhexmesh*- Gitter mit geglätteter Oberfläche

Für das in dieser Arbeit entwickelte OpenFOAM-Modell wird im weiteren die in blockMesh erstellte, keilförmige Geometrie verwendet.

3.3.3 Randbedingungen des OpenFOAM Modells

Für die Strömungsgeschwindigkeit u gilt im geschlossenen System an allen Wänden die Haftbedingung (*engl. no slip*):

$$u_{Wand} = 0 \quad (3.1)$$

Die Konzentrationsverteilung der Ionen an den Elektroden der Zelle ergibt sich unter anderem aus dem Fluss der jeweiligen Spezies. Mit der elektrischen Stromdichte (Gl. 2.8) und unter Annahme der Elektroneutralität (Gl. 2.6) ergeben sich folgende Randbedingungen für den Speziestransport [23]:

$$\frac{\partial c_1}{\partial n} \Big|_{a,c} = \frac{j_{a,c}}{FD_1 z_1} \left(-1 + \frac{z_1^2 c_1}{\sum_i z_i^2 c_i} \right) \quad (3.2)$$

$$\frac{\partial c_k}{\partial n} \Big|_{a,c} = \frac{j_{a,c} z_k c_k}{FD_1 \sum_i z_i^2 c_i} \quad (3.3)$$

Darin bezeichnet c_1 den Konzentrationswert der aktiven Ionen und c_k den Konzentrationswert der jeweiligen passiven Ionen in der Elektrolytlösung. Die beiden Randbedingungen werden sowohl für die Kathode und als auch für die Anode aufgestellt. Die Gleichungen 3.2 und 3.3 wurden in dieser Form in den OpenFOAM-Löser implementiert.

Mittels elektrischer Isolation der passiven Wände in der elektrochemischen Zelle, sind die Normalgradienten der Stoffkonzentrationen c_i und des elektrischen Potentials ϕ an dieser Stelle gleich Null (*zeroGradient*-Bedingung).

Die Funktion der Randbedingung *faradayConcentration*² beinhaltet die Gleichungen 3.2 und 3.3. Die *butlerVolmerLinear*-Bedingung basiert auf der Gleichung 2.35 für die Robin- Randbedingung. Die Randbedingungen sind in Tab. 3.3 zusammengefasst.

²Die Anwendung *faradayConcentration* wurde von Dr. Norbert Weber erstellt

Tabelle 3.3: Randbedingungen der OpenFOAM Simulation

	top	cone	bottom tankWall	front back
p'	fixedFluxPressure			wedge
\mathbf{U}	no slip			wedge
c_{Cu}	faradayConcentration	zeroGradient	wedge	wedge
c_{SO_4}	faradayConcentration	zeroGradient	wedge	wedge
ϕ	butlerVolmerLinear	zeroGradient	wedge	wedge

3.4 Materialparameter für COMSOL und OpenFOAM

Für die COMSOL-Berechnungen des Einzelkonusversuchs und des Drei-Konen-Versuchs werden als Elektrolyt $0,1M\ CuSO_4$ mit $0,1M\ Na_2SO_4$ verwendet, was der Elektrolytzusammensetzung der experimentellen Untersuchungen entspricht.

Die Versuche für die Validierung des Modells in OpenFOAM und den dazugehörigen COMSOL-Referenzversuchen werden als Elektrolyt zwischen $0,1MCuSO_4$ und $0,5CuSO_4$ genutzt. Wesentliche Parameter für die Elektroden der elektrochemischen Zelle sind in Tab. 3.4 aufgelistet [34].

Tabelle 3.4: Parameter der Elektrodenkinetik

Parameter	Symbol	Gleichung	Wert
Ladungstransferkoeffizient der Anode	α_a	2.5	1,5
Ladungstransferkoeffizient der Kathode	α_c	2.5	0,5
Kinetikexponent der Austauschstromdichte	γ	-	0,42
Anodenpotential	ϕ_a	2.5,2.7	$0,2V$
Kathodenpotential	ϕ_c	2.5,2.7	$-0,2V$

In den Tabellen 3.5 und 3.6 sind Parameter der Ionen (Cu^{2+} , SO_4^{2-} , Na^+) im Elektrolyt und der Elektrolytlösungen ($CuSO_4$, Na_2SO_4) dargestellt. Die Werte der in beiden Programmen genutzten Lösung $CuSO_4$ sind hierbei in beiden gleich.

Tabelle 3.5: Parameter der Ionen im Elektrolyt

Parameter	Bezeichnung	Cu^{2+}	SO_4^{2-}	Na^+
D in $\frac{m^2}{s}$	Diffusionskoeffizient	$5,6 \cdot 10^{-10}$	$10,04 \cdot 10^{-10}$	$13,44 \cdot 10^{-10}$
<i>active</i>	Aktive Ionen	<i>true</i>	<i>false</i>	<i>true</i>
z_i	Ladungszahl	2	-2	1

Tabelle 3.6: Parameter der Elektrolytlösung

Parameter	Bezeichnung	$CuSO_4$	Na_2SO_4
β in $\frac{m^3}{mol}$	Raumausdehnungskoeffizient	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$1,24 \cdot 10^{-4}$
ν in $\frac{m^2}{s}$	Viskosität	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$
ρ_0 in $\frac{kg}{m^3}$	Schüttdichte	1014	1010,7

4 Ergebnisse

4.1 COMSOL-Berechnungen zum Vergleich mit experimentellen Resultaten

4.1.1 Einzelkonusversuch

Der Berechnungszeitraum für den Einzelkonusversuch beträgt $t = 10\text{s}$. Mit Annäherung an die Konusoberfläche sinkt die Konzentration der Kupferionen stark ab (Abb. 4.1). Dies geschieht als Folge der Reduktion (Gl. 2.2) der Kupferionen an der Kathode.

Das durch Pfeile dargestellte Vektorfeld der Geschwindigkeit zeigt deutlich die Dominanz der Auftriebskraft f_g (Abb. 2.4 c) über die Wirkung der Lorentzkraft f_L (Abb. 2.4 a). Das Geschwindigkeitsfeld in Abb. 4.1 zeigt eine Aufwärtsströmung über der Konusspitze, welche durch die Auftriebskraft erzeugt wird. Weiterhin ist die azimutale Primärströmung der Lorentzkraft deutlich in Abb. 4.2 zu sehen.

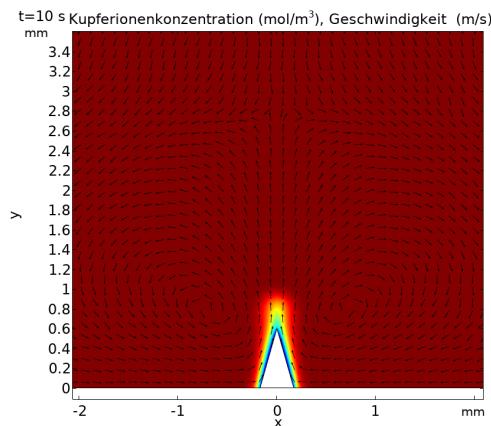


Abb. 4.1: Kupferkonzentration am Konus und Geschwindigkeitsfeld in YZ-Ebene

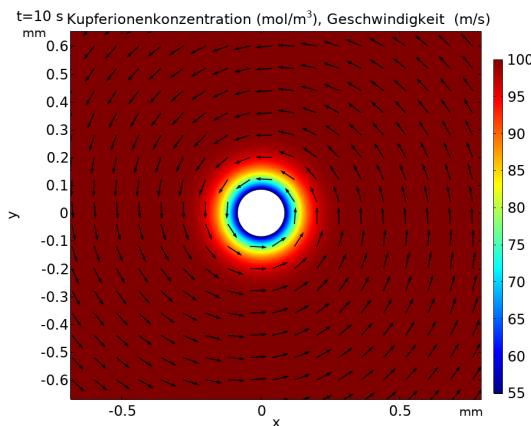


Abb. 4.2: Kupferkonzentration am Konus und Geschwindigkeitsfeld in XY-Ebene

Die Konzentration der aktiven Ionen entlang der Datenpunktlinie auf der Konusoberfläche gemäß Abb. 4.3 sinkt über die Berechnungszeit $t = 10\text{s}$ tendenziell ab, bis sie nach $t = 10\text{s}$ Werte unter $c = 70 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$ gezeigt (Abb. 4.4). Nach zehn Sekunden hat die Konzentration ein

lokales Extremum an der Konusspitze und sinkt bis $y \approx 0.7\text{ mm}$ ab. Anschließend steigt c_{Cu} bis zum Fuß des Konus wieder an.

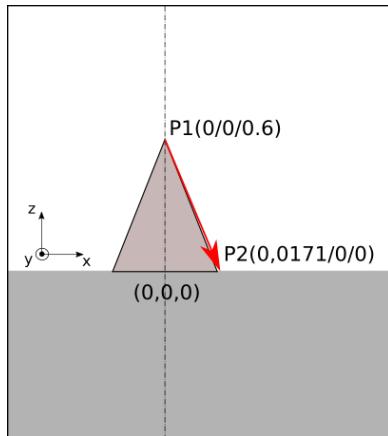
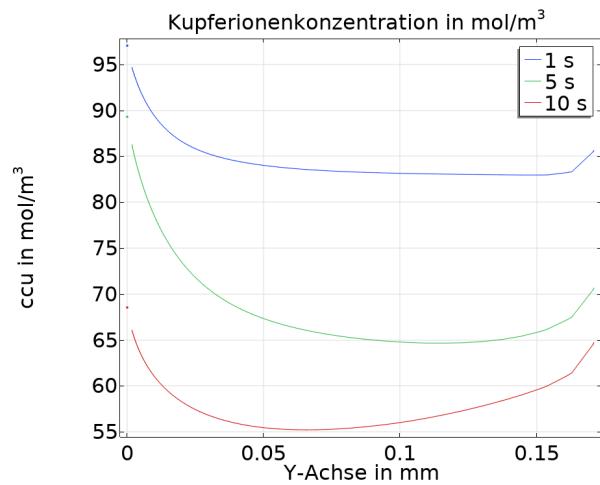


Abb. 4.3: Datenpunktlinie auf Konusoberfläche **Abb. 4.4:** Kupferionenkonzentration c_{Cu} für
(in mm) verschiedene Zeitwerte



Die Absolutwerte des elektrischen Potentials ϕ auf der Konus-Kathode sinken über die Berechnungszeit ab, bis es in Nähe des Konusfußes zu einem erneuten leichten Anstieg der absoluten Werte kommt (Abb. 4.5).

Im Gegensatz zu c_{Cu} und ϕ ist die prozentuale Änderung der elektrischen Stromstärke in Z-Koordinatenrichtung j_z über den Berechnungszeitraum relativ gering. Die Absolutwerte von j_z sind an der Spitze des Konus ($y \approx 0$) relativ hoch und sinken mit steigenden Y-Koordinatenwerten (Abb. 4.6).

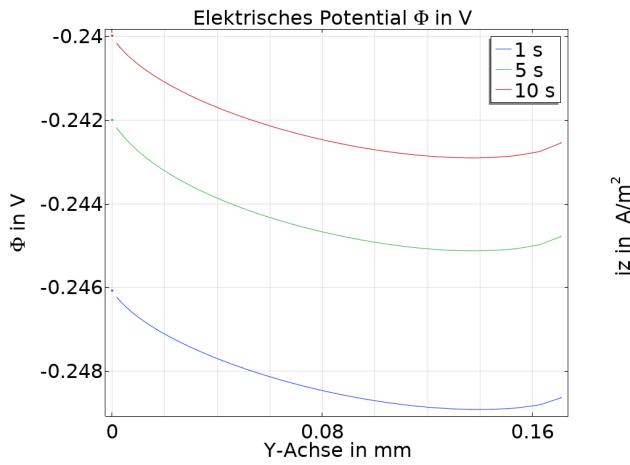


Abb. 4.5: Elektrisches Potential ϕ für verschiedene Zeitwerte

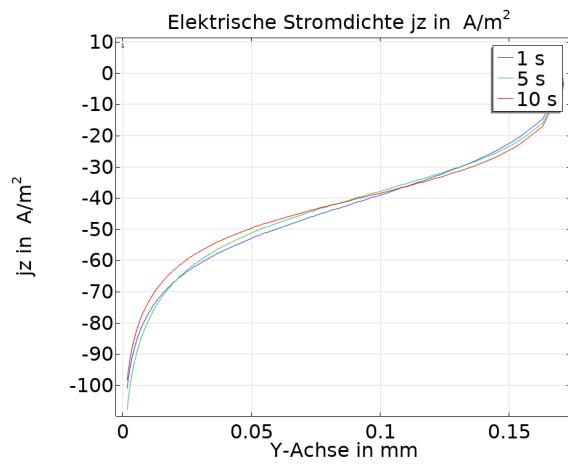


Abb. 4.6: Verlauf der elektrischen Stromdichte j_z für verschiedene Zeitwerte

Das Geschwindigkeitsprofil entlang der y-Achse ($-10mm \leq y \leq 10mm$) wird im Folgenden gemäß Abb. 4.7 für die einzelnen Komponenten auf Höhe knapp unterhalb der Konusspitze ($z_D = 0,55mm$, gestrichelte Linie) oder über dem Konus ($z_D = 0,65mm$, durchgezogene Linie) entlang einer Geraden abgebildet. Hier zeigt das Geschwindigkeitsprofil entlang der y-Achse in Höhe $z_D = 0,55mm$ deutlich die rotierende Strömung in Tiefenrichtung (x-Koordinatenrichtung), welche aus dem Einfluss der Lorentzkraft folgt (Abb. 4.8), der in Abb. 4.2 bereits beobachtbar war. Die hier dominierende Auftriebskraft und die dadurch entstehende Aufwärtsströmung über dem Konus kann an den lokalen Maxima im Geschwindigkeitsprofil in Höhenrichtung (z-Koordinatenrichtung) in Abb. 4.9 beobachtet werden. Aus dem Verlauf Horizontalgeschwindigkeit ($U_h = \sqrt{U_x^2 + U_y^2}$) ist zu erkennen, dass in geringer Distanz zur Konusspitze die horizontale Strömung maximale Werte erreicht (Abb. 4.10). Von den beiden lokalen Maxima aus, sinkt U_h steil zum Konusmittelpunkt und etwas flacher in Richtung Zellaußenwand ab.

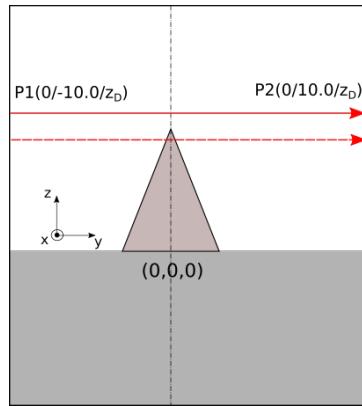


Abb. 4.7: Datenpunktlinien in Nähe der Konusspitze (in mm)

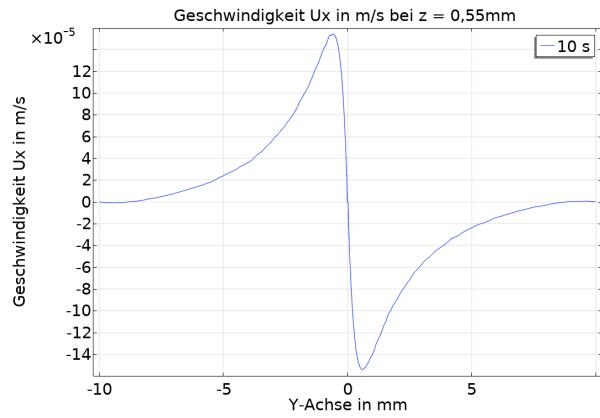


Abb. 4.8: Strömungsgeschwindigkeit U_x in Tiefenrichtung ($z_D = 0,55\text{mm}$)

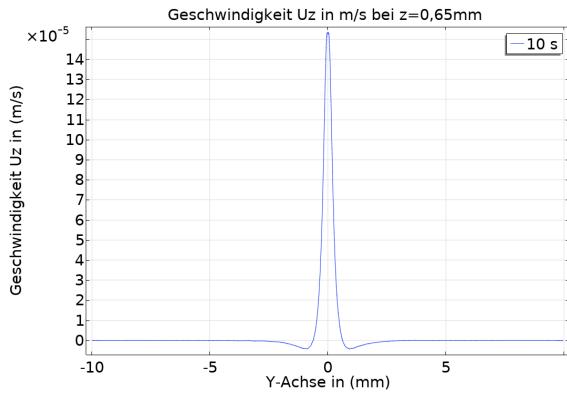


Abb. 4.9: Strömungsgeschwindigkeit U_z in Höhenrichtung ($z_D = 0,65\text{mm}$)

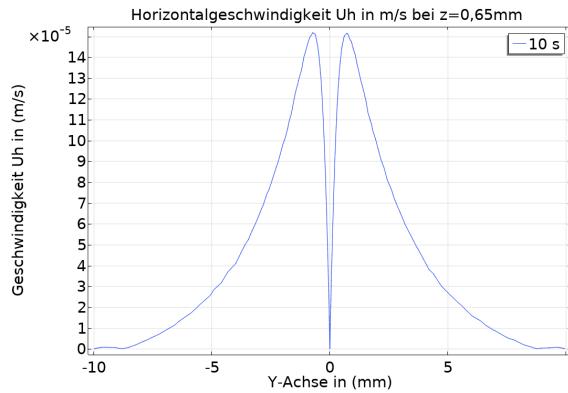


Abb. 4.10: Strömungsgeschwindigkeit U_h in der Horizontalebene ($z_D = 0,65\text{mm}$)

Die COMSOL-Ergebnisse für Strömungsgeschwindigkeit U in Konusnähe werden im Bereich von $-1,5\text{mm} < y < 1,5\text{mm}$ mit den experimentellen Resultaten verglichen. Die experimentellen Ergebnisse stammen von Lukas Krause, welcher auch die Versuche am Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf durchgeführt hat. Dabei wurden Untersuchungen mittels Particle Image Velocimetry (PIV) durchgeführt [55].

In Abb. 4.11 wird der Verlauf der Geschwindigkeit in X-Koordinatenrichtung U_x der experimentellen Daten, den Simulationsergebnissen aus COMSOL (Abb. 4.8) gegenübergestellt. Es ist eine tendenziell gleiche Verlaufsform der Resultate zu beobachten.

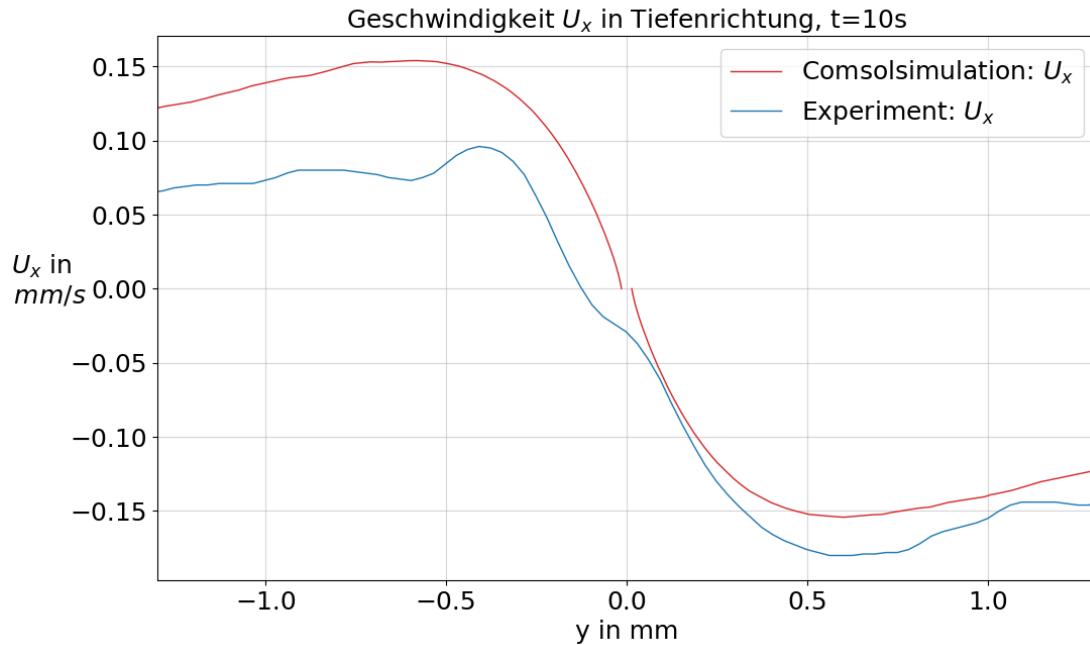


Abb. 4.11: Strömungsgeschwindigkeit U_x in Tiefenrichtung für Experiment und COMSOL-Simulation ($z_D = 0,55\text{mm}$)

Die Daten in Abb. 4.12 befinden sich auf der Datenpunktlinie mit einer Höhe von $z_D = 0,65\text{mm}$. Im Vergleich der Strömungsgeschwindigkeit in Höhenrichtung U_z der Simulationsergebnisse mit den experimentellen Daten, zeigt sich ein ähnliches, von der Auftriebskraft f_g dominiertes Geschwindigkeitsprofil, welches monoton mit der X-Koordinate anwächst und bei $x \approx 0\text{mm}$ einen Maximalwert erreicht. Nach dem Extremum fällt die Geschwindigkeit tendenziell wieder ab.

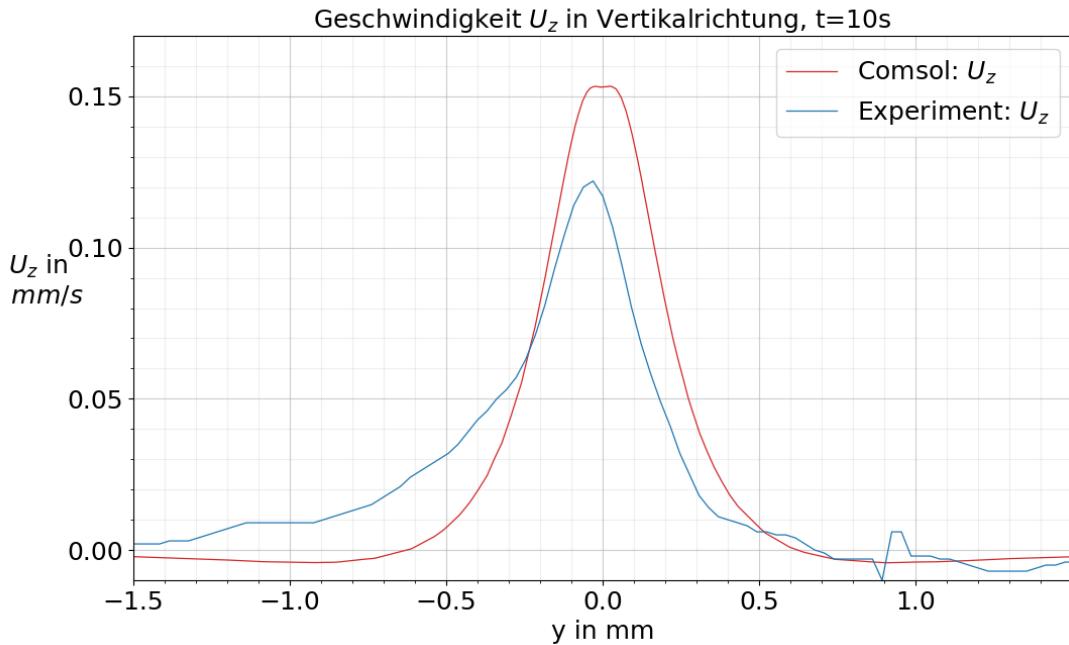


Abb. 4.12: Strömungsgeschwindigkeit U_z in Vertikalrichtung für Experiment und COMSOL-Simulation ($z = 0,65mm$)

Im Vergleich der Komponenten der Strömungsgeschwindigkeit U in Abb. 4.11 und Abb. 4.12 zeigen die Ergebnisse der numerischen Berechnung tendenziell höhere Werte als die der experimentellen Untersuchung. Das Geschwindigkeitsprofil von U_x bei $z_D = 55m$ schneidet die Konusspitze, weshalb es in den Ergebnissen der Simulation eine Lücke gibt. Da auf dieser Höhe das für die Messung verwendete Laserblech breiter ist als der Konus, werden hier Partikel erfasst und es zeigt sich keine Lücke [55]. Die Schrägstellung der Konusachse, welche im experimentellen Aufbau vorhanden ist (Abb. 4.13), wurde in der COMSOL-Berechnung nicht beachtet. Damit ist die Verschiebung der experimentellen Ergebnisse begründbar.

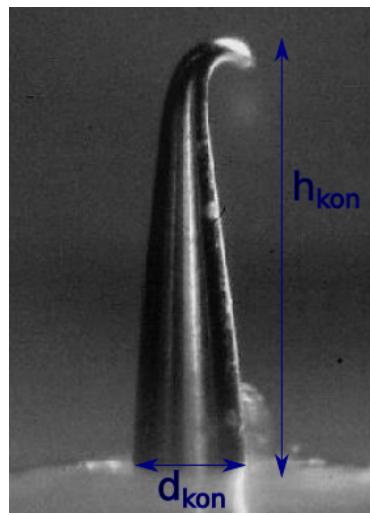


Abb. 4.13: Fotografie des Konus aus dem experimentellen Versuch von Lukas Krause mit $h_{kon} \approx 0,6\text{mm}$, $d_{kon} \approx 0,34\text{mm}$ ([55], Seite 19)

4.1.2 Drei-Konen-Versuch

Befinden sich mehrere Konen nebeneinander, nehmen sie aufeinander Einfluss. Während die Auswirkungen auf den Strömungseinfluss der Magnetgradientenkraft geringer zu sein scheint, wird durch nahegelegene Nachbarkonusse der azimutale Fluss der Lorentzkraft stark abgedämpft [7].

Im seitlichen Querschnitt der drei Konen (YZ-Ebene) in Abb. 4.14 ähnelt der Verlauf der resultierenden Fluidströmung der des Einzelkonusversuches (Abb. 4.1). Bei Betrachtung der Draufsicht der drei Konen (Abb. 4.15) zeigen sich jedoch deutliche Unterschiede zum Strömungsbild der Einzelkonusberechnung in Abbildung 4.2. Um jeden der Konen bildet sich auf Grund des Einflusses der Lorentzkraft eine gegen den Uhrzeigersinn gerichtete azimutale Strömung aus. Dadurch kommt es zwischen den Konen zu entgegengesetzt gerichteten Teilströmungen, welche einander behindern. Dies hat eine Abschwächung der azimutalen Strömungen um die Konen zur Folge [7].

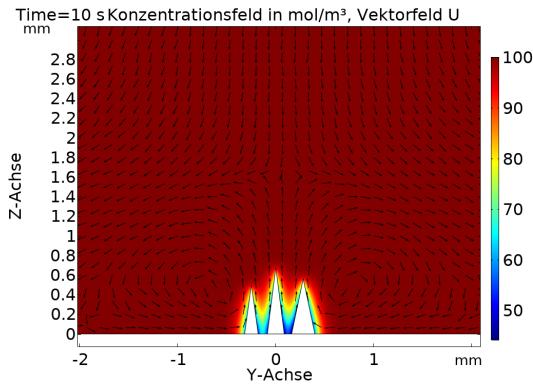


Abb. 4.14: Kupferkonzentration am Konus und Geschwindigkeitsfeld in YZ-Ebene , $x = 0\text{mm}$

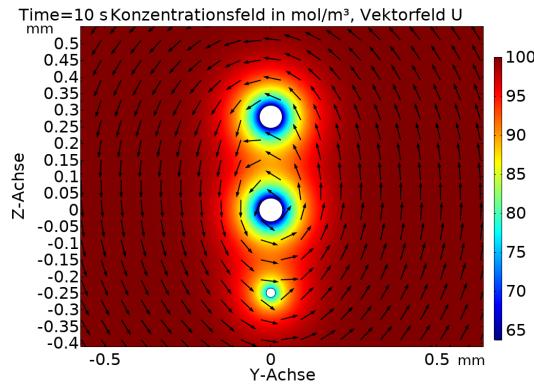


Abb. 4.15: Kupferkonzentration am Konus und Geschwindigkeitsfeld in XY-Ebene, $z = 0,4\text{mm}$

Entlang der Datenpunktlinie in Abb. 4.16 zeigt sich aus dem Verlauf von U_x (Abb. 4.17) die rotierende Strömung innerhalb der Zelle und weißt Ähnlichkeit zu den Resultaten des Einzelkonusversuches (Abb. 4.8) auf. Es ist zu beobachten, dass die rotierende Strömung in der Mitte der Konen ($U_x \approx 0,05 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$) viel schwächer ausgeprägt ist, als die außen um die Konen fließende Strömung ($U_x \approx 0,2 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$), wodurch deutlich der Abschwächungseffekt zwischen den benachbarten Konen zeigt.

Weiterhin sind die genauen Schnittbereiche mit den drei Konen an den Lücken im Verlauf des Graphen sichtbar.

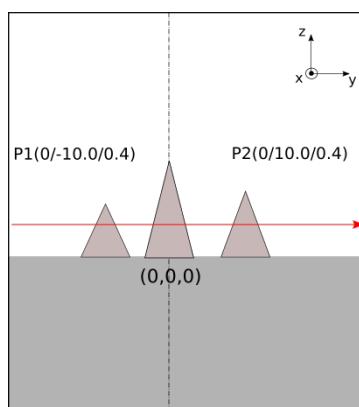


Abb. 4.16: Datenpunktlinie für Drei-Konen-Versuch ($z = 0,65\text{mm}$)

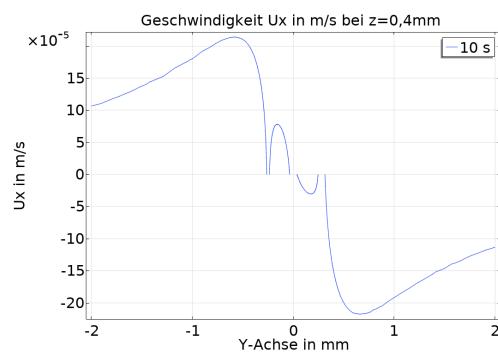


Abb. 4.17: Strömungsgeschwindigkeit U_x in Tiefenrichtung ($z_D = 0,4\text{mm}$)

Für die Geschwindigkeit in Z-Koordinatenrichtung U_z zeigen sich zwischen fünf lokalen Extrema die Lücken, an denen die Konen geschnitten werden (Abb. 4.18). Die Größenverhältnisse der lokalen Extremwerte sind links und rechts vom größten Konus, dem Mittleren, am höchsten. Ursache dafür könnte die schwächer ausgeprägte Lorentzkraft f_L in Nähe des mittleren Konus sein (Abb. 4.17). Das Geschwindigkeitsprofil in horizontale Richtung für U_h weist Ähnlichkeiten zum U_h -Profil des Einzelkonusversuchs (Abb. 4.10) auf.

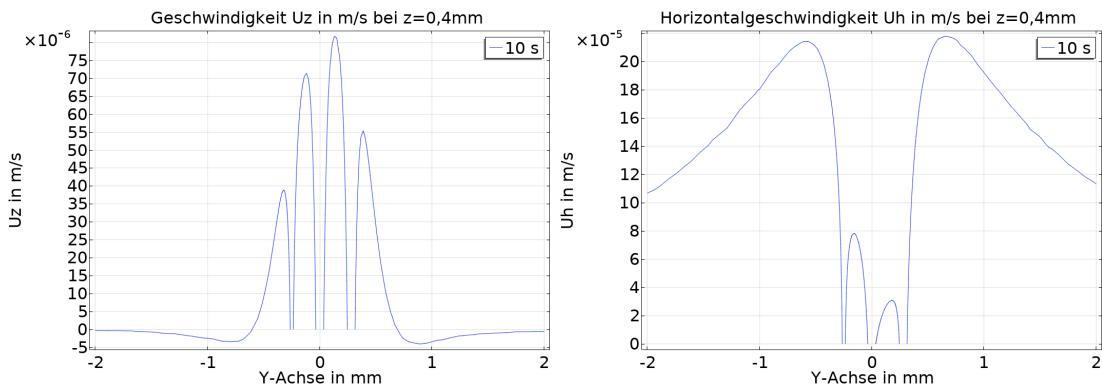


Abb. 4.18: Strömungsgeschwindigkeit U_z in Höhenrichtung ($z_D = 0,4\text{mm}$)

Abb. 4.19: Strömungsgeschwindigkeit U_h in Horizontalrichtung ($z_D = 0,4\text{mm}$)

4.2 Ergebnisse zur Validierung des OpenFOAM-Modells

Durch verschiedene numerische Studien wird ein OpenFOAM-Modell zur Elektronenabscheidung im Magnetfeld erarbeitet. Mit diesem Modell werden im weiteren Berechnungen zum Einfluss des magnetischen Feldes und der Kupferionenkonzentration durchgeführt. Die Ergebnisse der Berechnungen werden anhand von Datenpunkten entlang einer Linie auf der Konusoberfläche gegenüber gestellt (Abb. 4.20). Dabei werden die Resultate der elektrischen Stromdichte in Z-Koordinatenrichtung j_z , der Kupferionenkonzentration c_{Cu} und des elektrischen Potentials ϕ sowohl untereinander, als auch mit den COMSOL-Resultaten verglichen. Für einige Grafiken gibt es eine größere Darstellung im Anhang dieser Arbeit, wofür es einen Verweis in Form einer Klammer „(A.X)“ in der Grafikbeschreibung gibt.

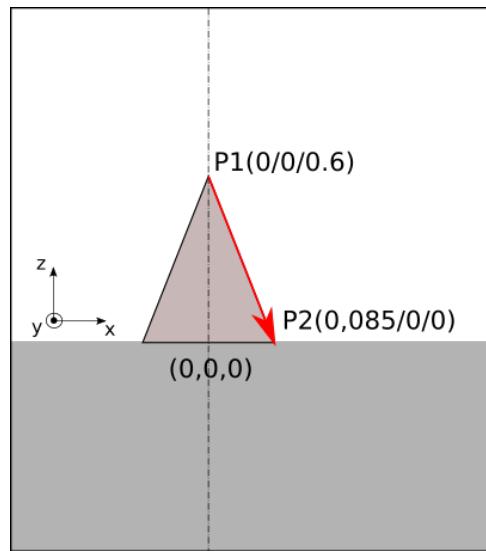


Abb. 4.20: Linie für Darstellung der Datenpunkte (in mm)

4.2.1 Numerische Studien

An das hier entwickelte OpenFOAM-Modell besteht der Anspruch, hinreichend genaue Resultate nach einer akzeptablen Berechnungszeit zu erhalten. Zu diesem Zweck werden Versuche für verschiedene Gitter, Courant-Zahlen, Konvergenzkriterien und Diskretisierungsordnung durchgeführt. Für die Berechnungen wird ein vertikales Magnetfeld $B_z = 0,4T$ verwendet (Abb. 2.1).

Für die Berechnungen der magnetischen Flussdichte \mathbf{B} , der Geschwindigkeit \mathbf{U} , der Konzentration c und des elektrischen Potentials ϕ werden in COMSOL Funktionen der zweiten Ordnung, für den Druck Funktionen erster Ordnung verwendet. Im OpenFOAM-Modell erfolgt für alle diese Größen die Anwendung von Funktionen zweiter Ordnung.

Gitterstudie

Die erste Studie besteht aus der Berechnung mit verschiedenen Gitterauflösungen. Ein Gitter mit einer geringen Auflösung kann die numerische Lösung beeinflussen. Durch eine hohe Gitterauflösung kann die Unabhängigkeit der numerischen Lösung vom Gitter ge-

währleistet werden. Ziel dieser Untersuchung ist eine hinreichend geringe Veränderung der Lösung bei weiterer Erhöhung der Gitterauflösung.

In Tabelle 4.1 sind die verschiedenen Konfigurationen des Gitters dargestellt. Der Verfeinungsgrad der Zellengröße in X-Koordinatenrichtung und in Z-Koordinatenrichtung hin zum Konus sind in allen Einstellungen gleich. Die Anzahl der Zellen in X- und Z-Koordinatenrichtung ist bei Gitter 1 am niedrigsten und bei Gitter 3 am höchsten. Für alle drei Versuche werden acht Prozessoren für eine parallele Berechnung verwendet. In allen Gitterstudien-Versuchen beträgt $CoMax = 0,5$ (Kap. 2.3) und die Divergenzschemata gehören der ersten Ordnung an. Weiterhin betragen die Toleranzwerte des Druckes und der Geschwindigkeit als Konvergenzkriterien der Rechnung $tol_p = 10e - 10$ und $tol_U = 10e - 10$, zu denen es in diesem Kapitel später noch genauere Erläuterungen gibt. Die Dauer der Berechnung steigt mit der Gitterauflösung.

Tabelle 4.1: Zellenanzahl der einzelnen Gitter, n_x - Zellenanzahl in X-Koordinaten Richtung, $n_{z1,2}$ - Zellenanzahl von Block 1,2 in Z-Koordinatenrichtung (Abb. 3.10)

Konfiguration	n_x	n_{z1}	n_{z2}	Berechnungsdauer in h
Gitter 1 (grob)	63	125	20	0,64h
Gitter 2 (mittel)	125	150	40	3,30h
Gitter 3 (fein)	150	300	38	3,40h

Die Ergebnisse für den Verlauf der elektrischen Stromdichte j_z an der Konusoberfläche des COMSOL-Versuchs und der Versuche mit verschiedenen Gittern in OpenFOAM sind in Abb. 4.21 dargestellt. Es ist zu sehen, dass die lokalen Extrema ($x \approx 0,4mm$) der OpenFOAM-Graphen im Vergleich zu dem COMSOL-Graphen eine Verschiebung in Richtung Konus zeigen. Die lokalen Extremwerte in OpenFOAM haben weiterhin höhere Absolutwerte als es bei dem COMSOL-Ergebnis der Fall ist.

Zwischen den Resultaten der Versuche von Gitter 1 (grob) und Gitter 2 (mittel) zeigt sich grafisch deutlich eine Veränderung (Abb. 4.22). Dem Gegenüber ist der Unterschied zwischen Gitter 2 (mittel) und Gitter 3 (fein) sehr gering.

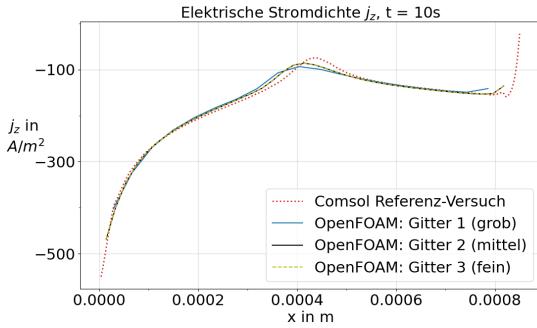


Abb. 4.21: Elektrische Stromdichte j_z für verschiedene Gitterqualitäten in OpenFOAM (A.2)

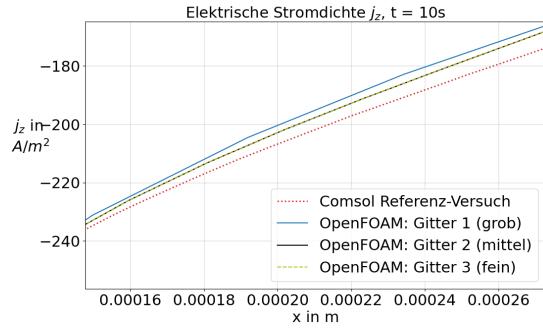


Abb. 4.22: Vergrößerter Ausschnitt
Abb. 4.21, $x \approx 0,2\text{mm}$

Im Vergleich des Verlaufs der Kupferionenkonzentration entlang der Konusoberfläche für die OpenFOAM-Versuche zum COMSOL-Referenzversuch, ist ebenfalls eine Verschiebung der lokalen Extrema in Richtung Konusspitze ($x \approx 0,4\text{mm}$) erkennbar (Abb. 4.23). Auch wenn die Konzentrationswerte der OpenFOAM-Ergebnisse insgesamt vergleichsweise niedrig sind, liegen die Werte der lokalen Extremwerte ($x \approx 0,4\text{mm}$) etwa auf Höhe des COMSOL-Resultats. Bei näherer Betrachtung der OpenFOAM-Graphen in Abb. 4.24 zeigt sich ähnlich zu Abb. 4.22, dass die Resultate der Versuche für Gitter 2 und Gitter 3 sehr nah aneinander liegen und die Ergebnisse des Versuchs für Gitter 1 eine deutliche Abweichung zeigen.

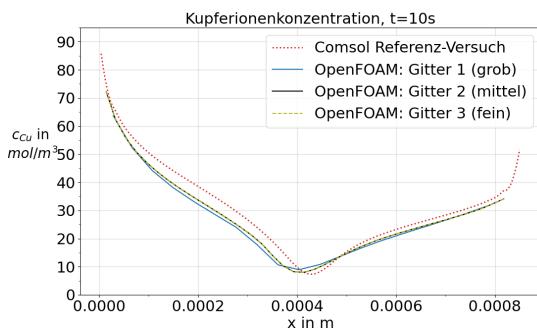


Abb. 4.23: Kupferionenkonzentration c_{Cu} für verschiedene Gitterqualitäten in OpenFOAM (A.3)

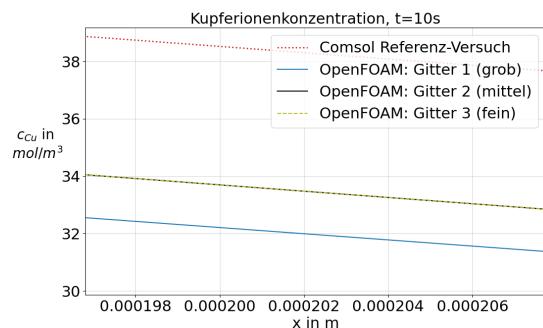


Abb. 4.24: Vergrößerter Ausschnitt
Abb. 4.23, $x \approx 0,2\text{mm}$

Das elektrische Potential ϕ zeigt im Verlauf entlang der Konusoberfläche parallelen zu den Beobachtungen für die elektrische Stromdichte j_z und die Kupferionenkonzentra-

on c_{Cu} . So ist auch in Abb. 4.25 die Verschiebung der lokalen Extrema der OpenFOAM-Berechnungen bei $x \approx 0,4mm$ Richtung Konus im Vergleich zum COMSOL-Referenzversuch beobachtbar. Die Absolutwerte der Extremwerte von ϕ sind in den OpenFOAM-Resultaten sind hier jedoch niedriger als in COMSOL.

Die OpenFOAM-Ergebnisse zeigen auch hier starke Übereinstimmung zwischen den Versuchen von Gitter 2 und Gitter 3 und eine Abweichung vom Gitter 1 - Versuch (Abb. 4.26).

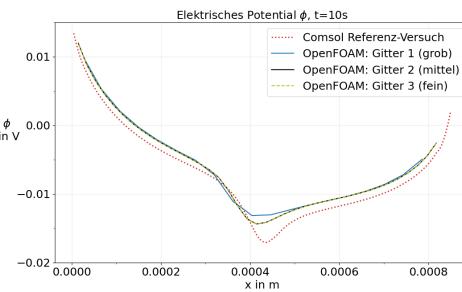


Abb. 4.25: Elektrisches Potential ϕ für verschiedene Gitterqualitäten in OpenFOAM (A.4)

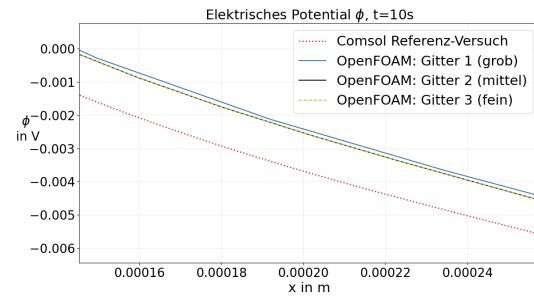


Abb. 4.26: Vergrößerter Ausschnitt
Abb. 4.25, $x \approx 0,2mm$

Da das Gitter des Modells mit dem Versuch für Gitter 2 eine hinreichend genaue Unabhängigkeit der Lösung erreicht zu hat, wird für die weiteren Studien mit Gitter 2 gearbeitet (Tab. 4.1).

Studie zur Courant-Zahl

Für hohe Strömungsgeschwindigkeiten U bei fester Zellschrittweite Δx und zu großen Zeitschrittweiten Δt treten große Abbruchfehler in der numerischen Berechnung auf. Die mathematische Lösung konvergiert nicht und das Verfahren wird instabil [45]. Das beschriebene Verhältnis der drei Größen U , Δx und Δt wird durch die CFL-Zahl beschrieben (Gl. 2.28). Um solche Instabilitäten zu vermeiden, gibt es in OpenFOAM die Möglichkeit mittels der *CoMax*-Funktion den Zeitschritt während der Rechnung so zu beeinflussen, dass die CFL-Zahl unterhalb eines maximal erlaubten Höchstwertes liegt. Ausgehend von der Konfiguration des Versuches mit Gitter 2 aus der Gitterstudie, werden drei Versuche mit verschiedenen *CoMax*-Werten verglichen (Tab. 4.2), wobei hier analog zur Gitterstudie, die Toleranz-

werte der Konvergenzkriterien für Druck und Geschwindigkeit die Werte $tol_p = 10e - 10$ und $tol_U = 10e - 10$ haben. Die Divergenzschemata entsprechen ebenfalls der ersten Ordnung. Beginnend bei Versuch VC1 mit einem Wert von $CoMax = 0,5$ wird die CFL-Zahl schrittweise reduziert. So gilt für VC2 $CoMax = 0,2$ und für VC3 $CoMax = 0,1$. Die Berechnungen zeigen, dass die Rechenzeit mit sinkendem $CoMax$ ansteigt, wobei für alle Versuche parallel mit acht Prozessoren gerechnet wird.

Tabelle 4.2: Versuche für verschiedene $CoMax$ -Werte in OpenFOAM

Versuch	CoMax	Berechnungsdauer in h
VC1	0,5	3,3h
VC2	0,2	6,6h
VC3	0,1	9,1h

Der Versuch VC1 mit $CoMax = 0,5$ entspricht der Konfiguration der Berechnung mit Gitter 2 der Gitterstudie. Für die elektrische Stromdichte j_z liegen die Ergebnisse der drei Versuche VC1, VC2 und VC3 nahe bei einander (Abb. 4.27). Fernab der Distanz zwischen den lokalen Extrema ($x \approx 0,4mm$) von OpenFOAM und COMSOL, gibt es eine geringere Differenz zwischen den Resultaten. In der vergrößerten Darstellung in Abb. 4.28 ist die Dimension der Abweichung zwischen COMSOL- und OpenFOAM-Daten zu sehen. Wobei auch hier, die Graphen der unterschiedlichen $CoMax$ -Versuche geringe Abstände zueinander zeigen.

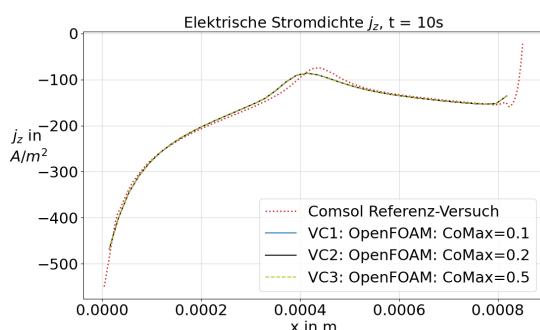


Abb. 4.27: Elektrische Stromdichte j_z für verschiedene $CoMax$ (A.5)

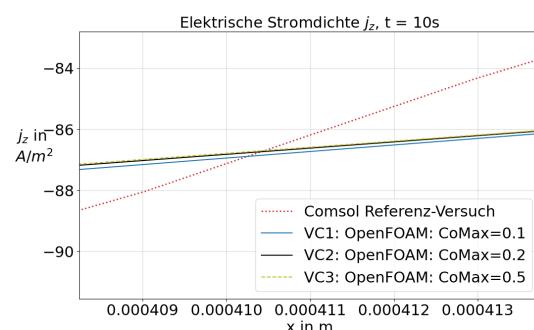


Abb. 4.28: Vergrößerter Ausschnitt
Abb. 4.27, $x \approx 0,41mm$

Bezüglich der Kupferionenkonzentration c_{Cu} (Abb. 4.29) und des elektrischen Potentials ϕ (Abb. 4.31) sind für die OpenFOAM-Versuche keine großen Abweichungen in Relation zu den Differenzen gegenüber den COMSOL-Ergebnissen zu beobachten.

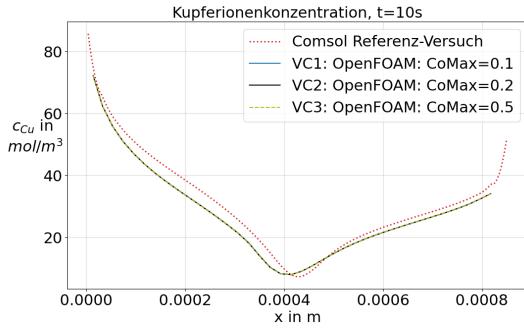


Abb. 4.29: Kupferionenkonzentration c_{Cu} für verschiedene CoMax (A.6)

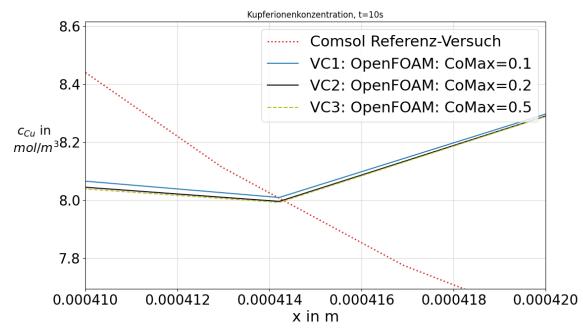


Abb. 4.30: Vergrößerter Ausschnitt
Abb. 4.29, $x \approx 0,41\text{mm}$

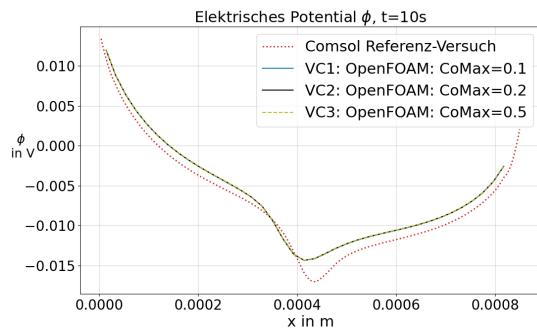


Abb. 4.31: Elektrisches Potential ϕ für verschiedene CoMax (A.7)

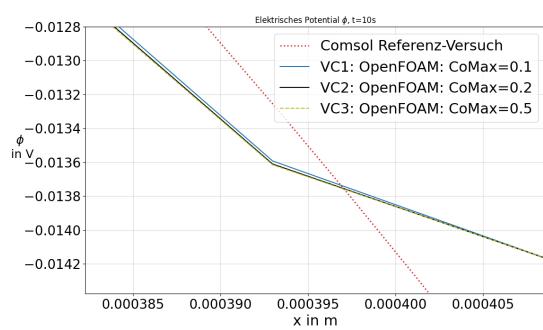


Abb. 4.32: Vergrößerter Ausschnitt
Abb. 4.31, $x \approx 0,41\text{mm}$

Da die drei OpenFOAM-Versuchsergebnisse nicht nur für die elektrische Stromdichte j_z , sondern auch für die Kupferionenkonzentration c_{Cu} (Abb. 4.30) und das elektrische Potential ϕ (Abb. 4.32) hinreichend geringe Abweichungen aufzeigen, wird im Folgenden mit der Konfiguration $CoMax = 0,5$ für das OpenFOAM-Modell gearbeitet.

Konvergenzkriterienstudie

Die numerische Berechnung in OpenFOAM ist iterativ. Bevor es zur Lösung einer Gleichung eines bestimmten Feldes kommt, wird mittels Iteration das Anfangsresiduum auf Grund-

lage der aktuellen Werte des jeweiligen Feldes bestimmt. Das Residuum wird in jedem Iterationsschritt neu bewertet [56]. Die Iteration stoppt, wenn einer der drei folgenden Fälle eintritt:

- die festgelegte Maximalanzahl an Iterationen ist erreicht (*maxIter*-Parameter)
- der aktuelle Wert des Residuums verändert sich relativ zum Anfangswert zu weit (*relTol*-Parameter)
- der Wert des Residuums fällt unter den festgelegten Toleranzwert des Lösers (*tolerance*-Parameter)

Im folgenden wird auf den dritten Fall genauer eingegangen. Es werden Versuche mit verschiedenen Toleranzwerten für die Geschwindigkeit tol_U und für den Druck tol_p durchgeführt.

In Tabelle 4.3 sind fünf Versuche aufgelistet, wobei in allen Berechnungen $CoMax = 0,5$ beträgt und alle Divergenzschemata der ersten Ordnung angehören. Die Versuche VT1 bis VT3 haben bei einem konstanten Toleranzwert für den Druck von $tol_p = 10e - 8$ und verschiedene Werte für die Toleranz der Strömungsgeschwindigkeit tol_U . Da der Versuch VT2 auch für die Untersuchung des Drucktoleranzwertes verwendet werden kann, folgen nur noch zwei weitere Versuche, VT4 und VT5. Bei den Berechnungen zur Untersuchung des Toleranzwertes für den Druck beträgt der Toleranzwert für die Geschwindigkeit $tol_U = 10e - 8$.

Tabelle 4.3: Versuchskonfigurationen für verschiedene Toleranzwerte der Geschwindigkeit tol_U und des Drucks tol_p

Versuch	Parameter	tol_U	tol_p	Berechnungsdauer in h
VT1	tol_U	$10e - 5$	$10e - 8$	9,99h
VT2	tol_U	$10e - 8$	$10e - 8$	3,29h
VT3	tol_U	$10e - 9$	$10e - 8$	3,58h
VT4	tol_p	$10e - 8$	$10e - 5$	9,00h
VT2	tol_p	$10e - 8$	$10e - 8$	3,29h
VT5	tol_p	$10e - 8$	$10e - 9$	3,24h

Der Versuch VT2 entspricht in dieser Studie dem zur weiteren Untersuchung gewählten OpenFOAM-Versuch VC1 der CFL-Zahl-Studie ($tol_U = 10e - 8$, $tol_p = 10e - 8$). So zeigt sich auch in Abb. 4.33 und Abb. 4.34 die Verschiebung des lokalen Extremums von VT2 für den Verlauf der elektrischen Stromdichte j_z bei $x \approx 0,4$ hin zum Konus gegenüber dem COMSOL-Ergebnis.

Die Variation des Toleranzwertes der Strömungsgeschwindigkeit tol_U zeigt in Abb. 4.33 deutlich, dass für die Berechnung mit dem höchsten Wert von $tol_U = 1e - 5$ das Ergebnis noch nicht exakt ist. Das lokale Extremum ($x \approx 0,4$) ist für Versuch VT1 nicht vorhanden. Bei Betrachtung der beiden Berechnungen mit niedrigeren Toleranzwerten für die Geschwindigkeit, VT2 und VT3, sind grafisch kaum Unterschiede auszumachen.

Der Verlauf der Kupferionenkonzentration c_{Cu} (Abb. 4.35) und des elektrischen Potentials ϕ (Abb. 4.37) bezüglich dem Geschwindigkeitstoleranzwert stimmen mit dieser Beobachtung überein. In Gegenüberstellung zu den Ergebnissen des COMSOL-Versuchs, zeigen die Graphen für $tol_U = 10e - 5$ deutlich andere Werte und Abweichungen im Formverlauf.

Im Unterschied zur Untersuchung von tol_U , liegen die Ergebnisse aller drei Berechnungen zum Toleranzwert des Druckes tol_p relativ nah beieinander. Sowohl für die elektrische Stromdichte j_z (Abb. 4.34), als auch für den Verlauf der Kupferionenkonzentration c_{Cu} (Abb. 4.36) und das elektrische Potential ϕ (Abb. 4.38) entlang der Konusoberfläche gleichen sich die Ergebnisse der OpenFOAM Versuche.

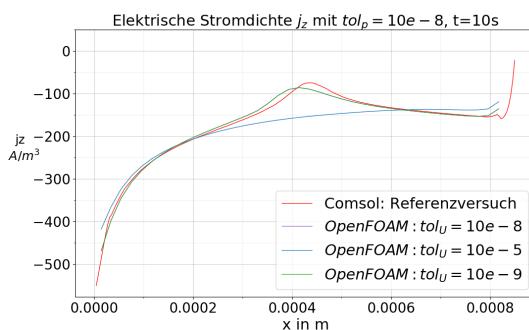


Abb. 4.33: Elektrische Stromdichte j_z für verschiedene Geschwindigkeitstoleranzen des Lösers tol_U (A.8)

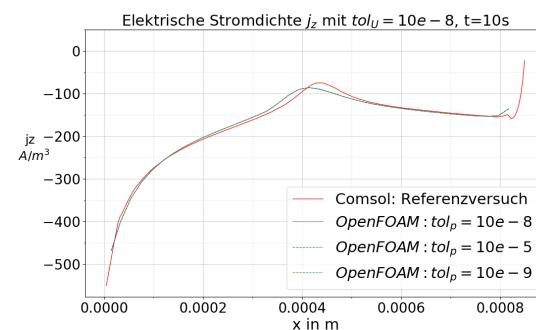


Abb. 4.34: Elektrischen Stromdichte j_z für verschiedene Drucktoleranzen des Lösers tol_p (A.9)

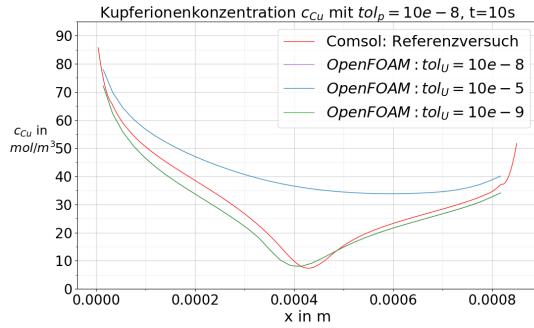


Abb. 4.35: Kupferionenkonzentration c_{Cu} für verschiedene Geschwindigkeitstoleranzen des Lösers tol_U (A.10)

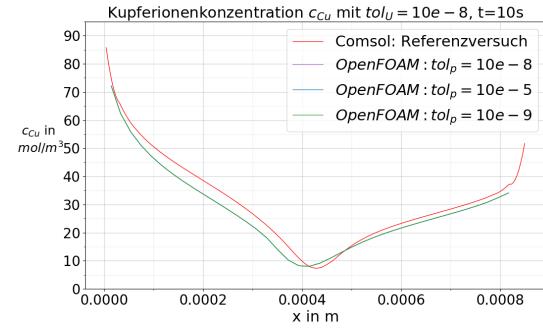


Abb. 4.36: Kupferionenkonzentration c_{Cu} für verschiedene Drucktoleranzen des Lösers tol_p (A.11)

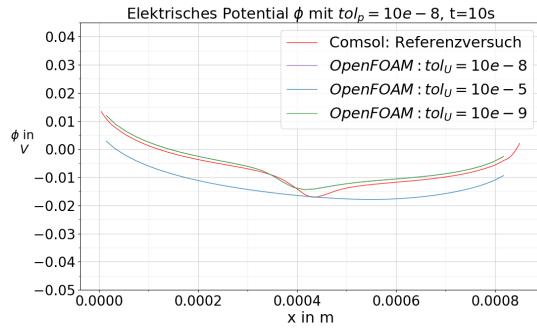


Abb. 4.37: Elektrisches Potential ϕ für verschiedene Geschwindigkeitstoleranzen des Lösers tol_U (A.12)

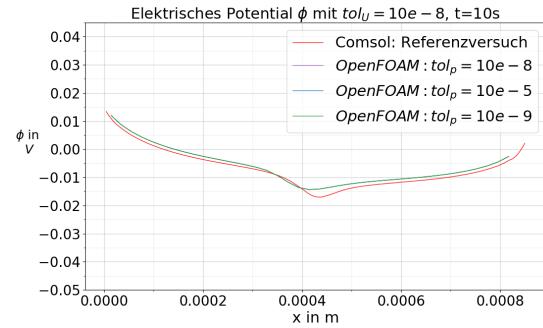


Abb. 4.38: Elektrisches Potential ϕ für verschiedene Drucktoleranzen des Lösers tol_p (A.13)

Es zeigt sich, dass die Werte niedriger als $tol_U = 10e-8$ des VT2-Berechnung keine signifikanten Veränderungen der Lösung bewirken, weshalb dieser Wert in den weiteren Versuchen als Geschwindigkeitstoleranzwert verwendet wird. Für den Toleranzwert des Drucks war bereits $tol_p = 10e-5$ sehr ähnlich zu den Ergebnissen für niedrigere Werte, jedoch wird auf Grund der hohen benötigten Berechnungszeit von VT4 $tol_p = 10e-8$ aus Versuch VT2 für weitere Untersuchungen übernommen.

Studie der Diskretisierungsordnung

Für die Untersuchung des Einflusses der Diskretisierungsordnung wird als CFI- Grenzwert der Wert $CoMax = 0,5$ und für die Toleranzwerte der Konvergenzkriterien von Druck und Geschwindigkeit die Werte $tol_p = 10e - 8$ und $tol_v = 10e - 5$.

Zur Diskretisierung von partiellen Differentialgleichungen gibt es verschiedene Schemata. Innerhalb dieser Studie findet ausschließlich eine Untersuchung der Divergenzschemata statt.

Für alle hier verwendeten Schemen wird das gaußsche Fehlerintegral verwendet, wobei Werte auf den Zellrändern aus den Zellmittelpunktswerten interpoliert werden müssen. Innerhalb dieser Arbeit werden Schemata erster und zweiter Ordnung genutzt. Mit der Ordnung ist die höchsten Ordnung der Ableitung in der Gleichung des Schemas gemeint. Zum einen wird das *upwind*-Schema, ein numerisches Schema erster Ordnung, und zum anderen das *linear*-Schema, ein numerisches Schema zweiter Ordnung, in OpenFOAM genutzt. Die Versuche dieser Studie sind in Tab. 4.4 dargestellt.

Tabelle 4.4: Versuche zur Ordnung der Divergenzschemata in OpenFOAM

Versuch	Ordnung	Schemabezeichnung
VO1	1. Ordnung	Gauss upwind
VO2	2. Ordnung	Gauss linear

In der Gegenüberstellung der OpenFOAM-Ergebnisse mit den Resultaten der COMSOL-Referenzberechnung zeigt sich eine Annäherung an das COMSOL-Ergebnis mit Erhöhung der Ordnung (Abb. 4.39).

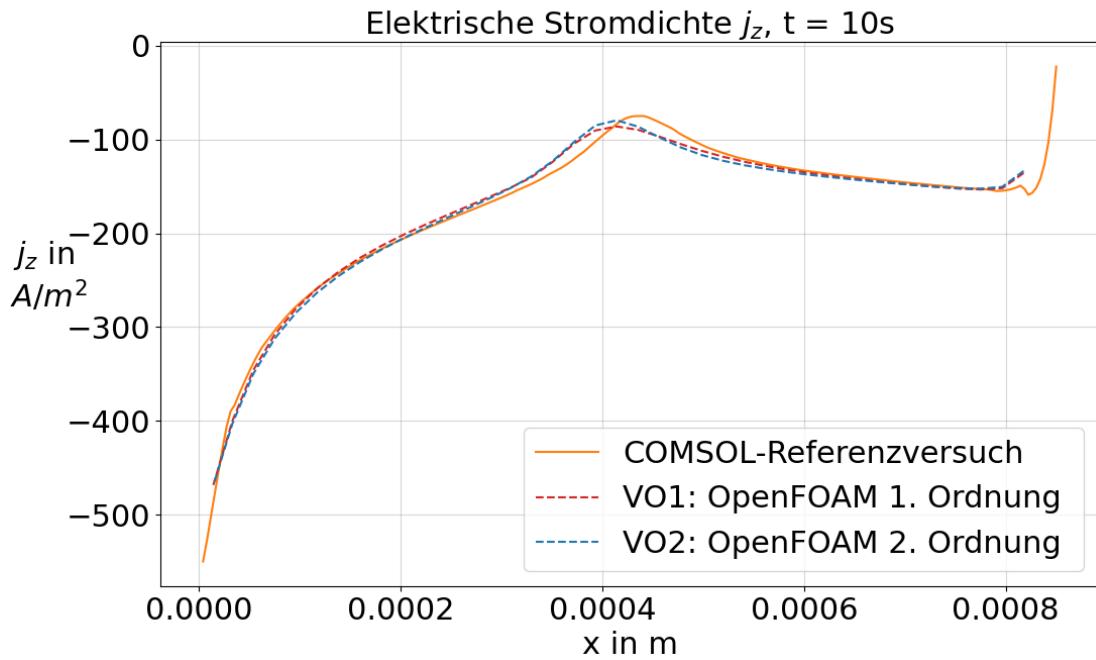


Abb. 4.39: Elektrische Stromdichte j_z für verschiedene Ordnungen der Diskretisierungsschemata (A.14)

Bei Betrachtung der Ergebnisse für die Kupferionenkonzentration c_{Cu} (Abb. 4.40) und dem elektrischen Potential ϕ (Abb. 4.41) auf der Konusoberfläche, zeigt sich ebenfalls eine Verbesserung der OpenFOAM-Ergebnisse durch Divergenzschemata höherer Ordnung.

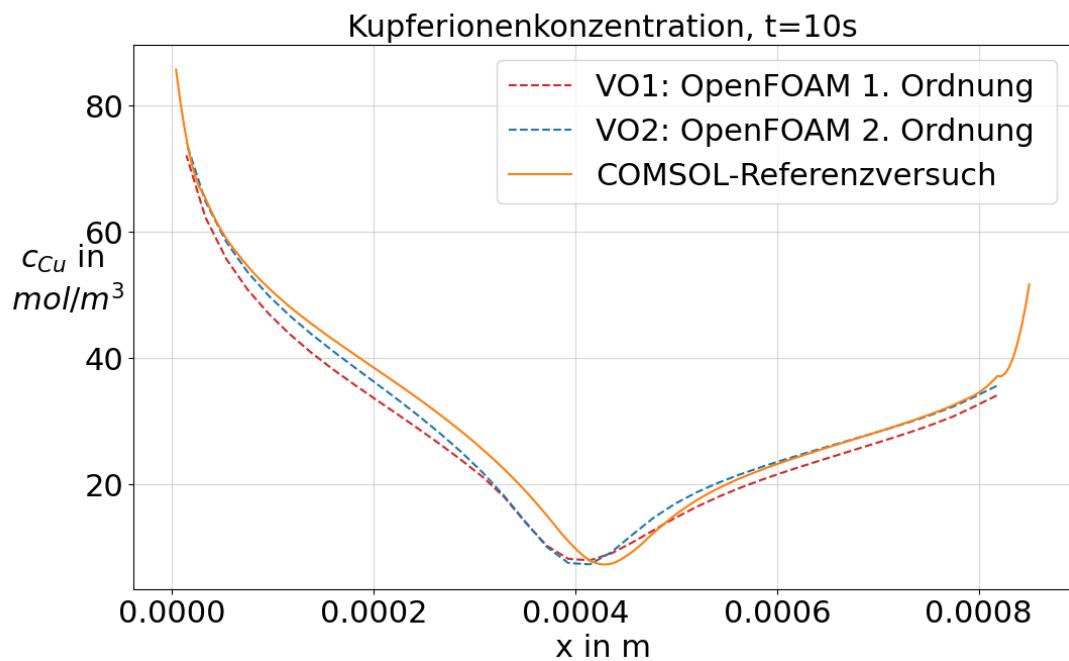


Abb. 4.40: Kupferionenkonzentration c_{Cu} für verschiedene Ordnungen der Diskretisierungsschemata (A.15)

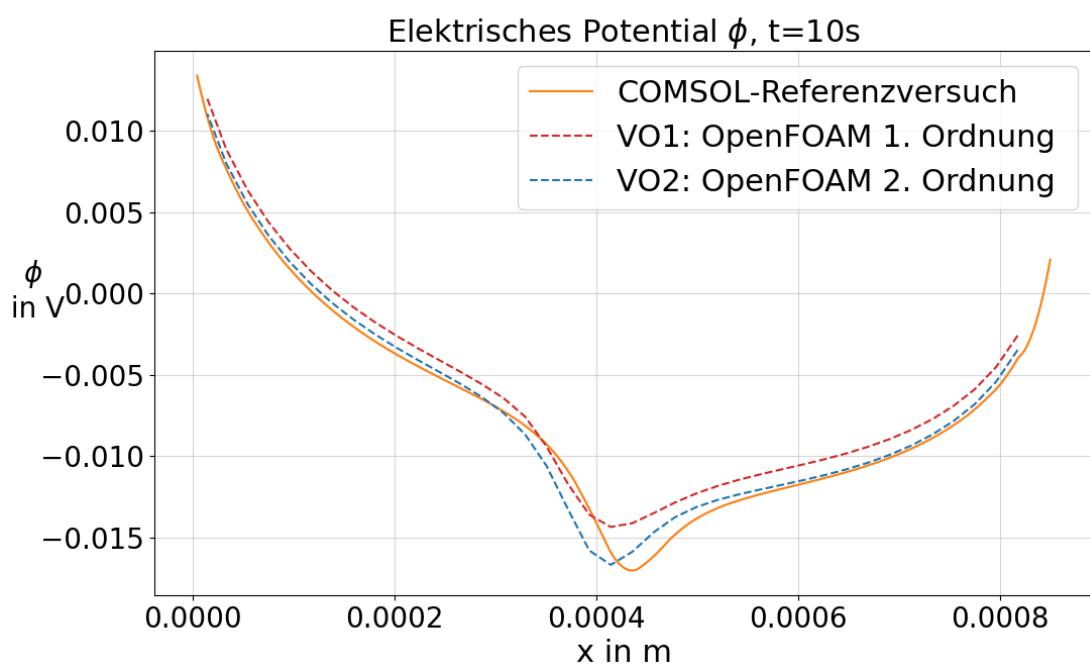


Abb. 4.41: Elektrisches Potential ϕ für verschiedene Ordnungen der Diskretisierungsschemata (A.16)

OpenFOAM-Modellkonfiguration

Aus den Ergebnissen der numerischen Studien hinsichtlich des Gitters, des verwendeten CFL-Maximalwertes und der Toleranzgrenzwerte für die Iterationen ergibt sich die in Tabelle 4.5 dargestellte Konfiguration für das OpenFOAM-Modell, welche im Weiteren Verwendung finden.

Tabelle 4.5: Resultierendes Modell der numerischen Untersuchung in OpenFOAM

OpenFOAM-Modell	Konfiguration
Gitter	Gitter 2 (mittel)
$CoMax$	0,5
tol_U	$10e - 8$
tol_p	$10e - 8$
Diskretisierungsordnung	2. Ordnung

4.2.2 Einfluss des magnetischen Feldes

Für die Untersuchung des Magnetfeldeinflusses werden Versuche für zwei verschiedene Magnetfelder betrachtet. Das erste magnetische Feld $B = (0\ 0\ 0,4)T$, welches auch für die numerischen Studien (Kap. 4.2.1) verwendet wurde, zeigt konstant gleiche Werte im gesamten Wirkungsbereich (Abb. 2.1) und kann in OpenFOAM direkt definiert werden.

Als zweites wird das in COMSOL-Modell berechnete magnetische Feld von COMSOL nach OpenFOAM übertragen (Kap. 3.3.1). Das COMSOL-Magnetfeld entspricht hierbei dem magnetischen Feld des Magneten im Berechnungsmodell und orientiert sich dabei an einem realen Versuchsaufbau (Abb. 3.6).

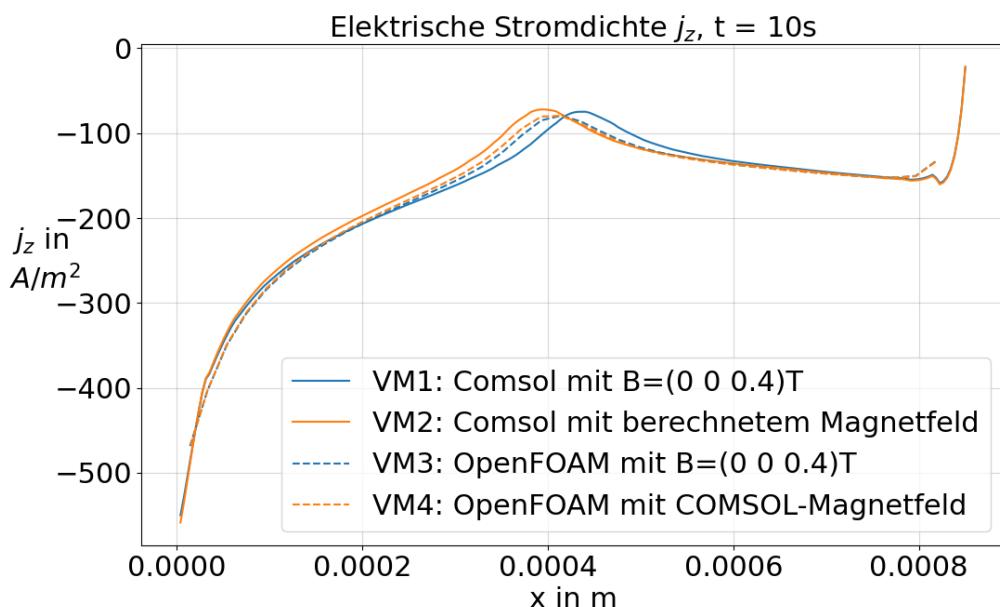
Damit nicht nur die OpenFOAM-Ergebnisse mit dem COMSOL-Magnetfeld mit COMSOL verglichen werden können, wird auch in COMSOL ein Versuch mit dem magnetischen Feld $B = (0\ 0\ 0,4)T$ durchgeführt. Die insgesamt vier Berechnungen sind in Tabelle 4.6 unter VM1 bis VM4 aufgeführt.

Tabelle 4.6: Versuche zur Untersuchung des Magnetfeldeinflusses in OpenFOAM und COMSOL

Versuch	Programm	Magnetfeld
VM1	COMSOL	$B = (0 \ 0 \ 0,4)T$
VM2	COMSOL	Berechnung in COMSOL
VM3	OpenFOAM	$B = (0 \ 0 \ 0,4)T$
VM4	OpenFOAM	Berechnung in COMSOL

Im Vergleich der COMSOL-Ergebnisse für die elektrische Stromdichte j_z an der Konusoberfläche, zeigt sich eine relative Verschiebung des lokalen Extremums ($x \approx 0,4\text{mm}$) der Berechnung VM 2 mit dem berechneten Magnetfeld gegenüber dem Resultat des Versuchs VM1 ($B_z = 0,4\text{T}$) in Richtung Konus.

Diese Verschiebung zeigt sich auch in den OpenFOAM-Resultaten zwischen den Versuchsergebnissen von VM3 und VM4, nur dass die Differenz hier viel geringer ist. Die lokalen Extrema der OpenFOAM-Versuche liegen zwischen den lokalen Extrempunkten von Versuch VM1 und VM2. Die Absolutwerte der OpenFOAM-Berechnung sind im oberen Bereich des Konus tendenziell geringer, als bei den COMSOL-Ergebnissen.

**Abb. 4.42:** Elektrische Stromdichte j_z für verschiedene Magnetfelder (A.17)

Der Verlauf der Kupferionenkonzentration c_{Cu} an der Oberfläche des Konus für die vier Versuche VM1 bis VM4 zeigt auch hier die Verschiebungen der lokalen Extrema zueinander in horizontaler Richtung (Abb. 4.43). Die lokalen Extrema in OpenFOAM tendenziell etwas höher sind als die der COMSOL-Ergebnisse mit berechnetem magnetischem Feld (VM2).

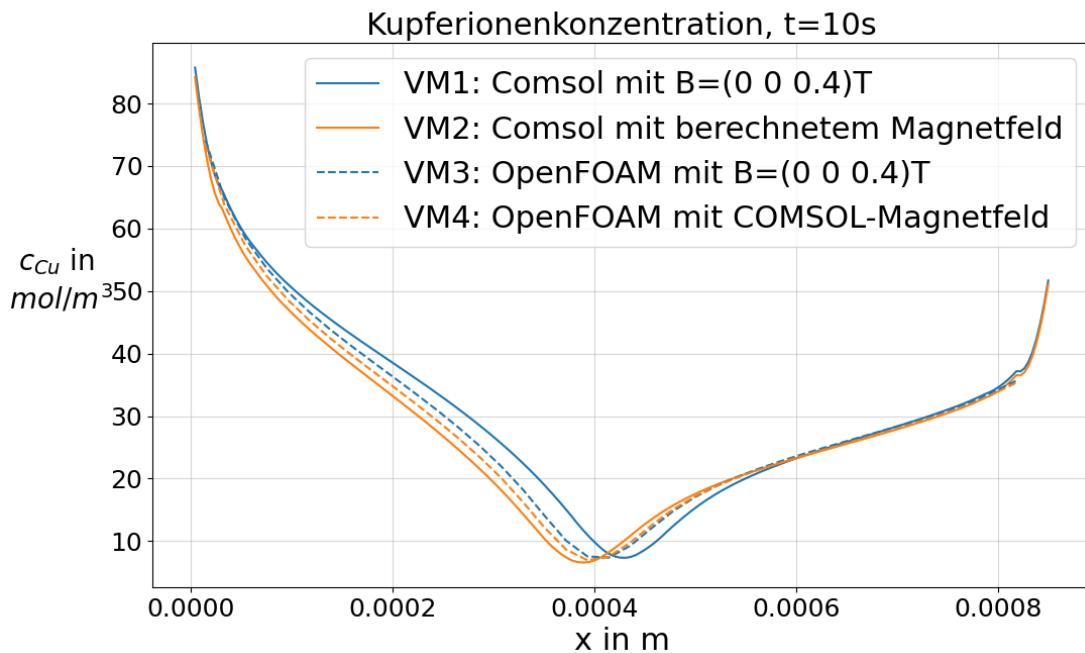


Abb. 4.43: Kupferionenkonzentration c_{Cu} für verschiedene Magnetfelder (A.18)

Für das elektrische Potential ϕ ist zwischen den Versuchen VM1 und VM2 der COMSOL-Berechnung ebenfalls eine starke horizontale Verschiebung der lokalen Extrema zu beobachten (Abb. 4.44). Die OpenFOAM-Resultate der Versuche VM3 und VM4 hingegen zeigen relativ dazu kaum Abweichungen zwischen den Extrempunkten bei $x \approx 0,4\text{mm}$. Die Werte der lokalen Extrema für VM3 und VM4 aus OpenFOAM sind tendenziell höher als die der COMSOL-Versuche mit berechnetem magnetischem Feld (VM2)..

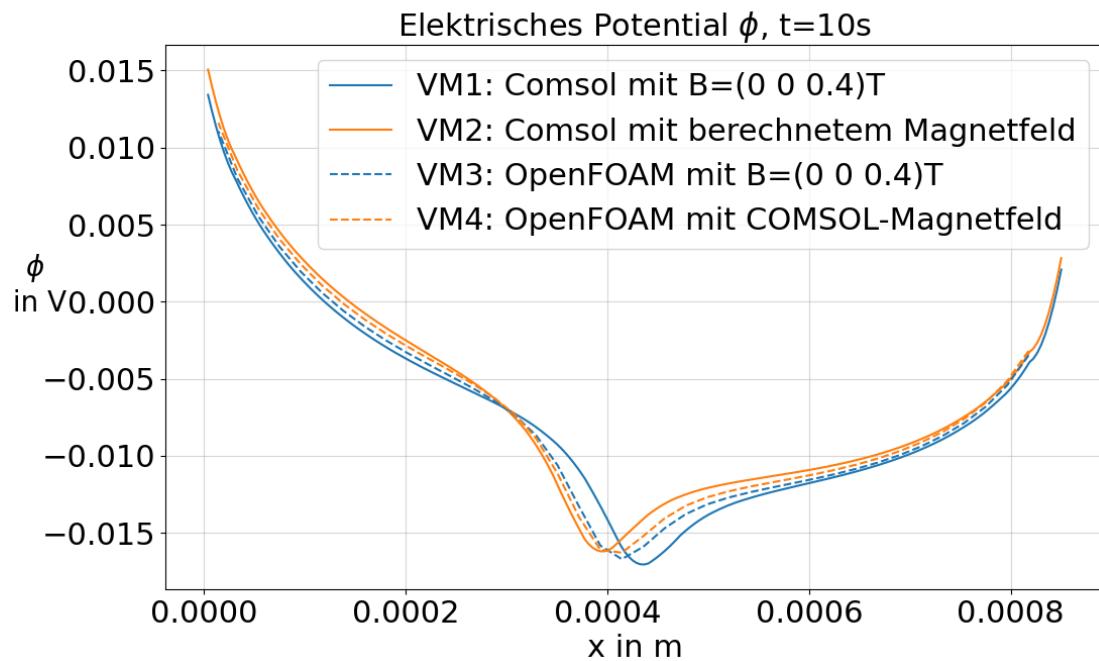


Abb. 4.44: Elektrisches Potential ϕ für verschiedene Magnetfelder (A.19)

Ein auffälliger Unterschied zwischen den OpenFOAM- und COMSOL-Resultaten ist die Verschiebung der lokalen Extrempunkte, wobei die Punkte der OpenFOAM-Ergebnisse zwischen den beiden COMSOL-Extrema liegen. Innerhalb jeder Software liegt das Extremum des Versuches mit berechneten Magnetfeld weiter in Richtung $x = 0\text{mm}$ als für ein Magnetfeld von $B_z = 0,4\text{T}$ (Abb. 4.45). Auch liegen die Extrema der OpenFOAM-Berechnung näher beieinander.

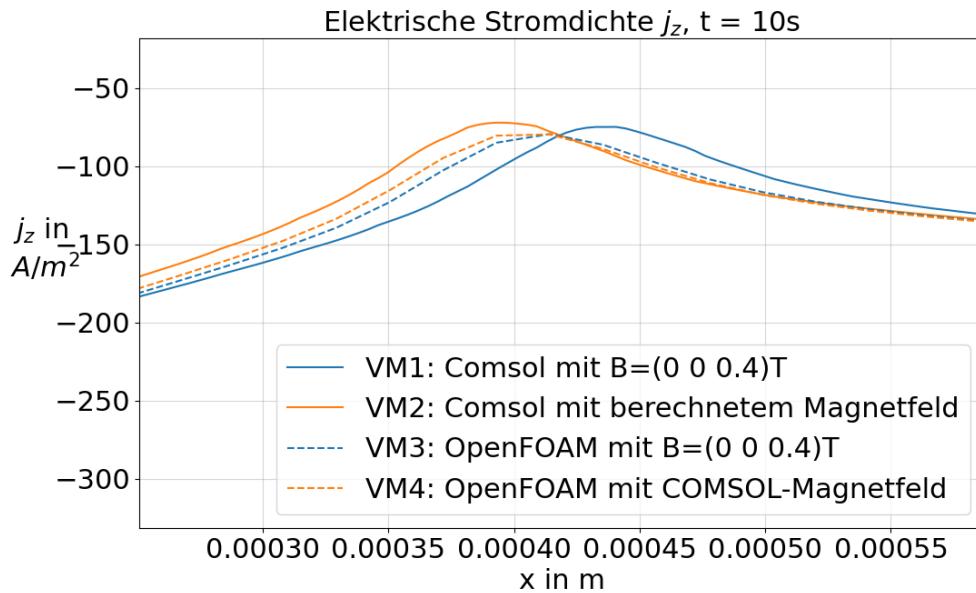


Abb. 4.45: Elektrische Stromdichte j_z für verschiedene Magnetfelder als Nahaufnahme (A.17)

Die lokalen Extrema stellen den Übergangspunkt der Dominanz der Volumenkräfte Lorentzkraft f_L und Auftriebskraft f_g dar. Die Lorentzkraft, welches eine vertikale Strömung hin zur Konusspitze erzeugt (Abb.2.4, a) dominiert über f_g im oberen Abschnitt des Konus beziehungsweise im Bereich von $x \approx 0mm$ bis zur X-Koordinate des Übergangspunktes. Die Auftriebskraft f_g , welche eine vertikale Strömung aufwärts erzeugt (Abb.2.4, c) ist im unteren Teil des Konus die stärkere Kraft. In der Folge entsteht eine Strömung an der Konusoberfläche gemäß Abb. 4.46.

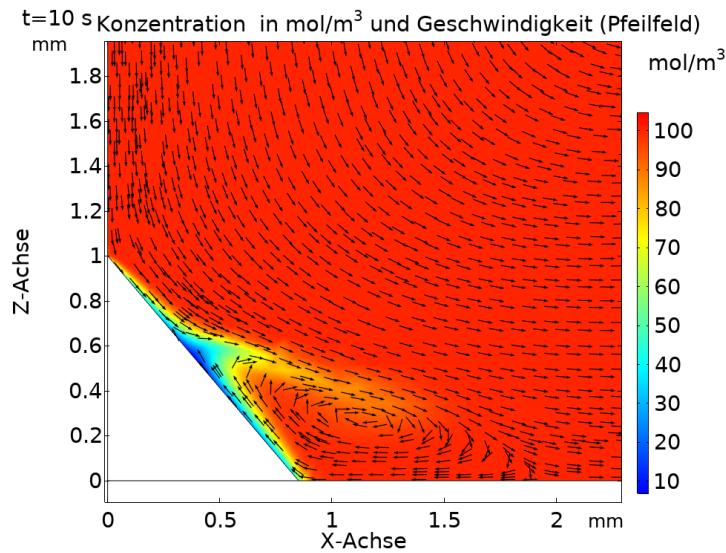


Abb. 4.46: Konzentrationsfeld und Geschwindigkeitsfeld an Konusoberfläche in COMSOL

Während die Lorentzkraft aus der magnetischen Flussdichte B und der elektrischen Feldsträke j resultiert (Gl. 2.12), hängt die Auftriebskraft von der Gesamtkonzentration c_i und der lokalen Konzentration der Spezies c_i^0 ab (Gl.2.16). Es besteht die Möglichkeit, dass durch unterschiedliche Berechnungen, das Kraftverhältnis von f_L zu f_g verändert wird und dadurch die Verschiebung begründet werden könnte. So steigt der Einfluss der Auftriebskraft f_g mit steigender Konzentration der aktiven Spezies (Gl. 2.16) und das lokale Extremum verschiebt sich je nach dominierender Kraft entlang der Konusoberfläche.

Weiterhin wird das magnetische Feld, welches für die OpenFOAM-Berechnung Anwendung findet, in COMSOL auf den Gitterpunkten des OpenFOAM-Gitters interpoliert. Da dieser Prozess nicht transparent ist, kann das in COMSOL interpolierte Magnetfeld nicht als potentielle Fehlerquelle ausgeschlossen werden.

Dass OpenFOAM-Ergebnisse für das in COMSOL berechnete Magnetfeld denen des magnetischen Feldes von $B_z = 0,4T$ so ähnlich sind, ist möglicherweise auf eine fehlerhafte Magnetfeldübertragung zurückzuführen.

4.2.3 Einfluss der Kupferionenkonzentration

Nachdem das OpenFOAM-Modell für die Konfiguration von $c_{Cu} = 100 \frac{mol}{m^3}$ untersucht wurde, folgen Berechnungen für Konzentrationswerte der Kupferionen von $c_{Cu} = 200 \frac{mol}{m^3}$ und $c_{Cu} = 500 \frac{mol}{m^3}$. In Tabelle 4.7 sind die Versuche VK1-VK6 für drei verschiedene Ausgangswerte der Kupferionenkonzentration c_{Cu} in der Elektrolytlösung jeweils für OpenFOAM und COMSOL aufgelistet.

Tabelle 4.7: Versuche zur Untersuchung des Magnetfeldeinflusses in OpenFOAM und COMSOL

Versuch	Programm	Kupferionenkonzentration c_{Cu} in $\frac{mol}{m^3}$
VK1	COMSOL	100
VK2	COMSOL	200
VK3	COMSOL	500
VK4	OpenFOAM	100
VK5	OpenFOAM	200
VK6	OpenFOAM	500

Die Berechnungen VK1 und VK4 mit $c_{Cu} = 100 \frac{mol}{m^3}$ haben die gleiche Kupferionenkonzentration wie vorher gegangene Berechnungen. In Abb. 4.47 ist deutlich zu sehen, dass mit Erhöhung der Konzentration der aktiven Ionen im Elektrolyt, auch der Absolutwert der elektrischen Stromdichte j_z tendenziell ansteigt. Der Zusammenhang von j_z und der Konzentration c_i wird in Gleichung 2.8 abgebildet.

Die Differenzen zwischen den Einzelnen Versuchen sind hierbei in Nähe der Konusspitze am höchsten ($x \approx 0mm$) und nehmen in X-Koordinatenrichtung hin ab, was darin begründet sein kann, dass die Auflösung des OpenFOAM-Gitters an der Konusspitze nicht hoch genug ist. In Abb. 4.21 der Gitterstudie ist zu sehen, dass mit steigender Gitterauflösung die Ergebnisse in Nähe der Konusspitze mehr denen des COMSOL-Versuches entsprechen. Dabei verschiebt sich auch das lokale Extremum mit Steigerung der Kupferionenkonzentration weg von der Konusspitze, da mit steigender Konzentration aktiver Ionen der Einfluss der Auftriebskraft f_g (Gl. 2.16) abnimmt.

Im Vergleich der OpenFOAM-Ergebnisse mit den COMSOL-Resultaten zeigt sich, dass die

relative Verschiebung des lokalen Extremums hin zur Konusspitze für $c_{Cu} = 100 \frac{mol}{m^3}$, auch bei höheren Konzentrationswerten auftritt. Eine ähnliche Verschiebung ist für die Ergebnisse der Versuche VK3 und VK6 ($c_{Cu} = 500 \frac{mol}{m^3}$) beobachtbar. Für die Ergebnisse von Versuch VK2 und VK4 mit $c_{Cu} = 200 \frac{mol}{m^3}$ ist die Verschiebung der lokalen Extrema am geringsten.

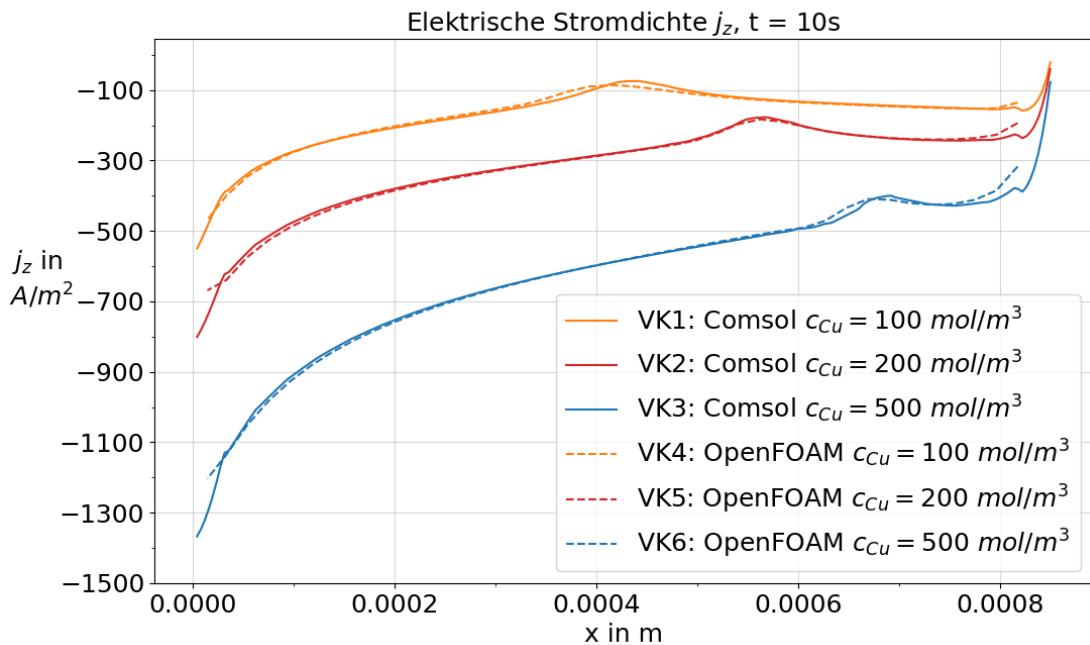


Abb. 4.47: Elektrische Stromdichte j_z für verschiedene Kupferkonzentrationswerte in der Elektrolytlösung (A.20)

Der Verlauf der lokalen Konzentrationswerte für c_{Cu} entlang der Oberfläche des Konus ist für VK1 bis VK 6< in Abb. 4.48 dargestellt. Es zeigt sich analog zum elektrischen Stromdichte j_z die Verschiebung der lokalen Extrema in Richtung Konusrand mit Anstieg der Konzentration aktiver Ionen. Im direkten Vergleich der Ergebnisse für $c_{Cu} = 500 \frac{mol}{m^3}$ und $c_{Cu} = 100 \frac{mol}{m^3}$ ist deutlich das Abflachen des lokalen Extremums mit sinkender Konzentration sichtbar.

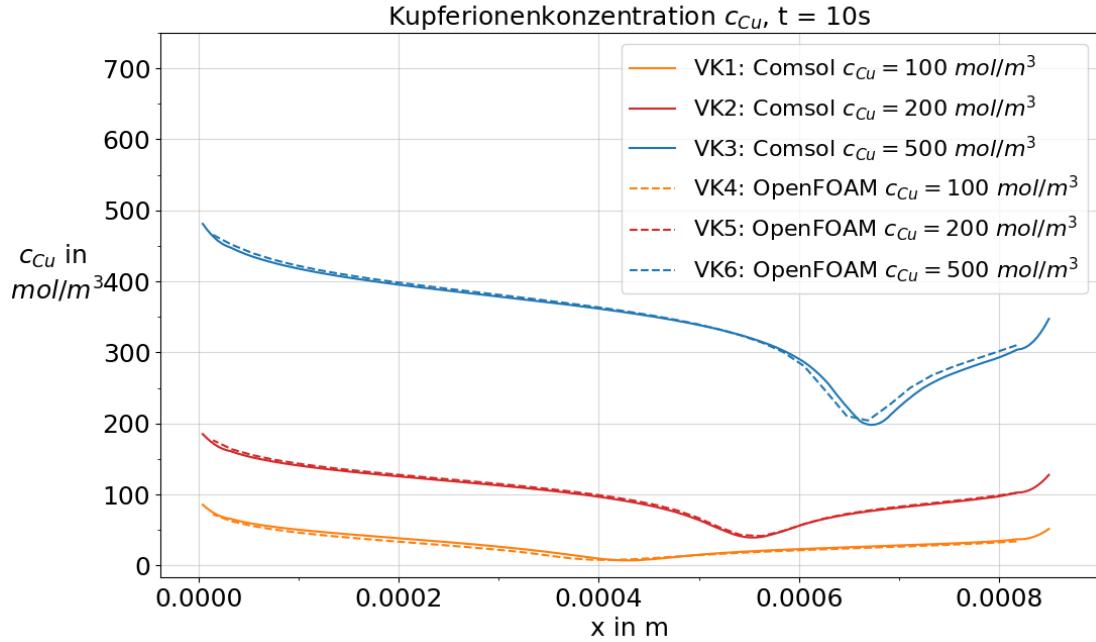


Abb. 4.48: Kupferionenkonzentrationsverlauf c_{Cu} für verschiedene Kupferkonzentrationswerte in der Elektrolytlösung (A.21)

Das elektrische Potential ϕ steigt mit Erhöhung der Kupferionenkonzentration deutlich an (Abb. 4.49). Die Ergebnisse für die Versuche VM1 und VM4 mit $c_{Cu} = 100 \frac{mol}{m^3}$ zeigen deutliche Abweichung in Nähe des lokalen Extremums. Dieser Unterschied ist bei den Resultaten der Versuche VM2 zu VM5 und VM4 zu VM6 sichtbar geringer.

Ein höherer Wert des elektrischen Potentials ϕ , also ein größeres Überpotential (Gl. 2.4), entsteht durch den Anstieg der elektrischen Stromdichte j_z (Gl. 2.5), was auch der Grund der Verlaufsform des elektrischen Potentials über die Konusoberfläche ist.

Mit steigender Kupferionenkonzentration c_{Cu} steigt zum einen auch die elektrische Stromdichte j_z an (Abb. 4.47), was zur Verstärkung der Lorentzkraft und der Abwärtsströmung führt. Zum anderen steigt mit der Konzentration die Auftriebskraft f_g (Gl. 2.16), was eine Verstärkung der Aufwärtsströmung zur Folge hat. Da die beiden Teilströme an der Stelle des lokalen Extremums aufeinander treffen, könnte dies der Grund für die Verlaufsform der Ergebnisse an dieser Stelle sein.

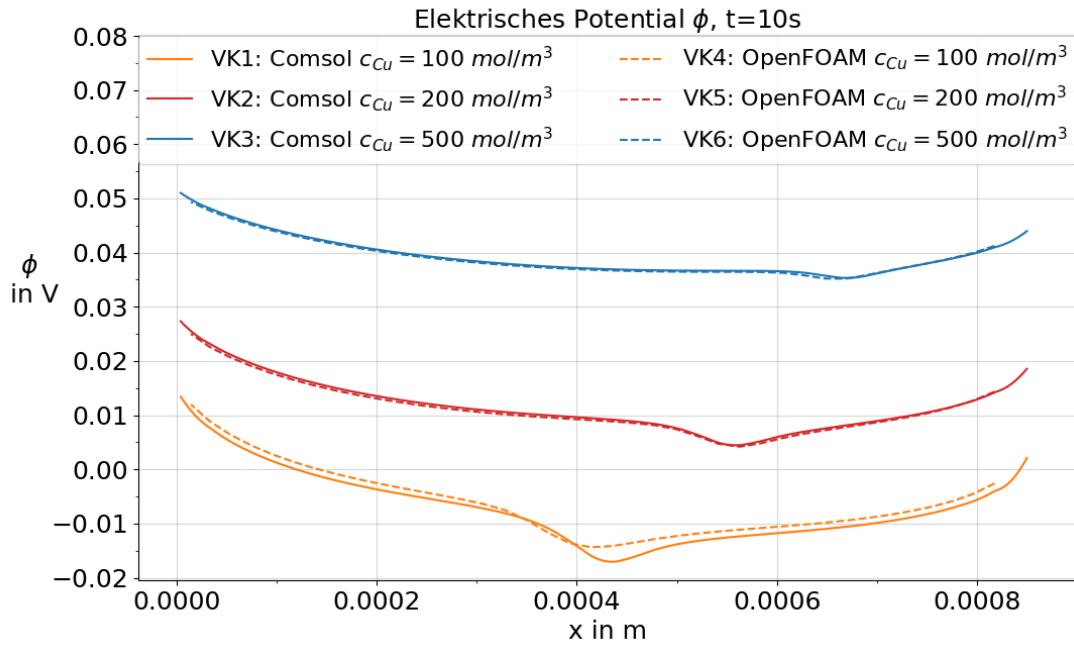


Abb. 4.49: Elektrisches Potential ϕ für verschiedene Kupferkonzentrationswerte in der Elektrolytlösung (A.22)

4.2.4 Geschwindigkeitsfeld und Konzentrationsverteilung in Konusnähe

Das Geschwindigkeitsfelder von U_{mag} stehen im Vergleich von COMSOL (Abb. 4.50) und OpenFOAM (Abb. 4.51) in guter Übereinstimmung. Bei Betrachtung des Konzentrationsfeldes der aktiven Ionen für $c_{Cu} = 100 \frac{mol}{m^3}$ in COMSOL (Abb. 4.52) und OpenFOAM (Abb. 4.53) ist auf einer Höhe von $z \approx 0,6mm$ deutlich der Punkt zu sehen, an dem die Dominanz von f_L im oberen Teil des Konus zu f_g im unteren Konusbereich übergeht.

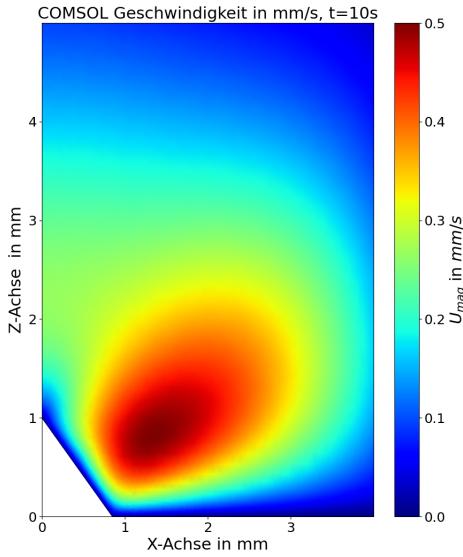


Abb. 4.50: Geschwindigkeitsfeld nach $t=10\text{s}$ in COMSOL
 $(c_{Cu} = 100 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}, B_z = 0,4T)$

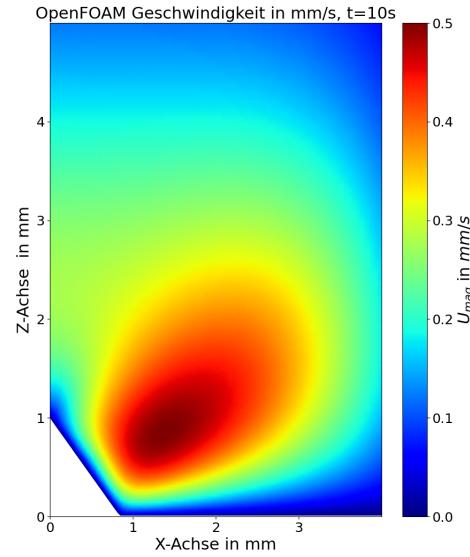


Abb. 4.51: Geschwindigkeitsfeld nach $t=10\text{s}$ in OpenFOAM
 $(c_{Cu} = 100 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}, B_z = 0,4T)$

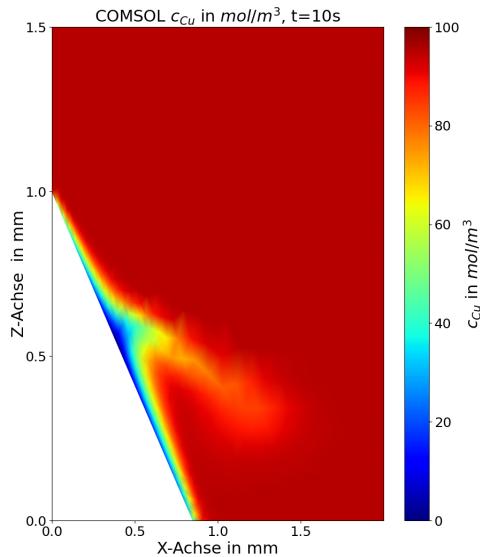


Abb. 4.52: Konzentrationsfeld nach $t=10\text{s}$ in COMSOL
 $(c_{Cu} = 100 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}, B_z = 0,4T)$

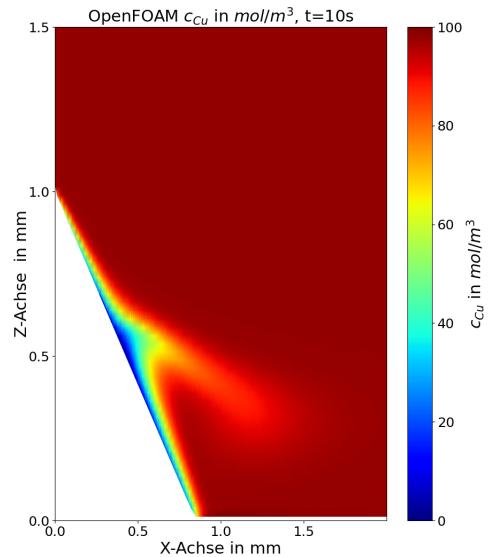


Abb. 4.53: Konzentrationsfeld nach $t=10\text{s}$ in OpenFOAM
 $(c_{Cu} = 100 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}, B_z = 0,4T)$

Auch für die Konzentrationswerte von $c_{Cu} = 200 \frac{mol}{m^3}$ (Abb. 4.54 und 4.55) und $c_{Cu} = 500 \frac{mol}{m^3}$ (Abb. 4.56 und 4.57) ist eine zufriedenstellende Übereinstimmung der Konzentrationsverteilung in COMSOL und OpenFOAM beobachtbar. Im Vergleich zwischen den einzelnen Konzentrationswerten ist deutlich die Verschiebung des Übergangspunktes der Dominanz von Lorentzkraft gegenüber der Auftriebskraft zu sehen. Mit steigender Konzentration weitet sich der obere Bereich, in welchem die Abwärtsströmung der Lorentzkraft stärker ist nach unten aus.

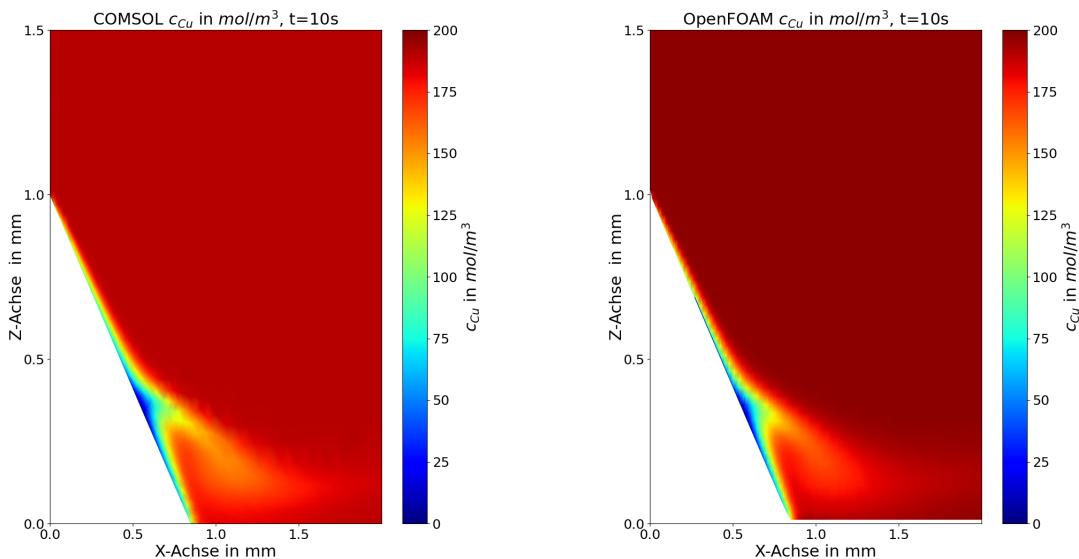


Abb. 4.54: Konzentrationsfeld nach $t=10\text{s}$ in COMSOL
($c_{Cu} = 200 \frac{mol}{m^3}, B_z = 0,4T$)

Abb. 4.55: Konzentrationsfeld nach $t=10\text{s}$ in OpenFOAM
($c_{Cu} = 200 \frac{mol}{m^3}, B_z = 0,4T$)

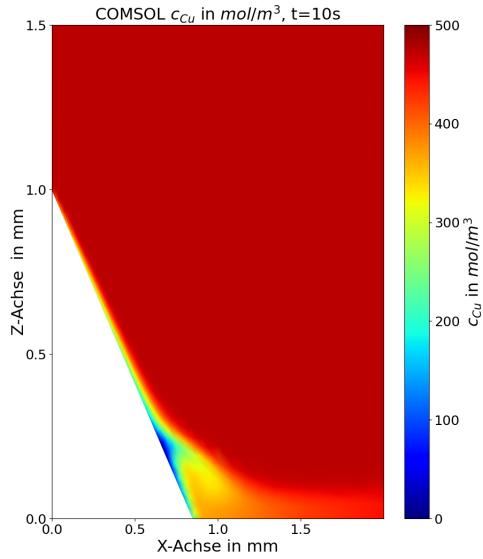


Abb. 4.56: Konzentrationsfeld nach $t=10\text{s}$ in COMSOL
 $(c_{Cu} = 500 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}, B_z = 0,4T)$

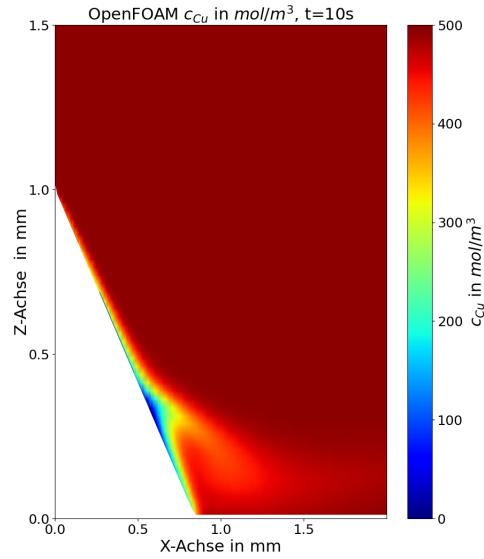


Abb. 4.57: Konzentrationsfeld nach $t=10\text{s}$ in OpenFOAM
 $(c_{Cu} = 500 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}, B_z = 0,4T)$

5 Zusammenfassung und Ausblick

In der hier vorliegenden Arbeit wurden Strömungs- und Stofftransportberechnungen an konischen Strukturen im Mikrometerbereich ($h_{ki} \approx 0,6mm$) als Einzelkonusversuch und Drei-Konen-Versuch in COMSOL angestellt und die Ergebnisse experimentell ermittelten Resultaten gegenübergestellt.

Die rotierende Fluidströmung, resultierend aus der Abwärtsströmung durch die wirkende Lorentzkraft f_L und der Aufwärtsströmung mittels der Auftriebskraft f_g , ist sowohl in den experimentellen als auch den Simulationsergebnissen klar sichtbar. Zwischen den Resultaten von Simulation und Experiment zeigten sich Ähnlichkeiten im Verlauf der Geschwindigkeitsprofile in Konusnähe auf einer Höhe von $z_D = 0,55mm$ und $z_D = 0,6mm$. Die Unregelmäßigkeiten im Verlauf der experimentellen Ergebnisse gegenüber den Simulationsresultaten ist vermutlich auf das Messverfahren und geometrische Unebenheiten an der Konusgeometrie zurückzuführen.

Im Vergleich der Strömung des mittleren Konus der Drei-Konen-Berechnung mit seinem linken und rechten Nachbarn konnten deutlich die Dämpfungseffekte bezüglich der durch die Lorentzkraft bedingten Strömung beobachtet werden.

Weiterhin wurde das magnetische Feld einer darauf angepassten COMSOL-Berechnung erfolgreich in ein OpenFOAM-Modell zur Elektroabscheidung implementiert. Folglich wurden auch in OpenFOAM Berechnungen zu Strömung und Stofftransport während der Elektroabscheidung im Magnetfeld für den Einzelkonusfall ($h_k = 1mm$) berechnet. Es erfolgten numerische Studien zur Optimierung des Gitters, der CFL-Zahl, der Iterationstoleranzwerte für die Strömungsgeschwindigkeit U und den Druck p im System und der Diskretisierungsordnung um eine optimale Konfiguration der Simulationsparameter zu bestimmen. Für diese Konfiguration wurden Versuche mit dem in COMSOL berechnete magnetische Feld und dem Feld $B_z = 0,4T$ durchgeführt. Die OpenFOAM- Ergebnisse wurden im Anschluss mit den Resultaten COMSOL- Referenzversuch mit gleicher Geometrie verglichen und ausgewertet.

Bezüglich der OpenFOAM-Ergebnisse war eine Verschiebung der lokalen Extrema für die elektrische Stromdichte j_z , die Kupferionenkonzentration c_{Cu} und das elektrische Potential ϕ auf einer Linie entlang der Konusoberfläche hin zum Konusmittelpunkt beobachtbar. Ursache dafür kann die Interpolation des magnetischen Feldes auf den Punkten des OpenFOAM-Gitters sein. Das lokale Extremum stellt den Übergang der Dominanz zwischen Lorentzkraft f_L und Auftriebskraft f_g dar. Es ist denkbar, dass durch abweichende Berechnung das Verhältnis der Kräfte zueinander verändert wird. Zudem gibt es relativ geringe Unterschiede zwischen den Absolutwerten der OpenFOAM- und COMSOL-Ergebnisse.

Des Weiteren wurden, neben den anfänglichen Wert der Kupferionenkonzentration von $c_{Cu} = 100 \frac{mol}{m^3}$, Berechnungen für die Werte $c_{Cu} = 200 \frac{mol}{m^3}$ und $c_{Cu} = 500 \frac{mol}{m^3}$ angestellt. Die Resultate von COMSOL und OpenFOAM zeigten eine recht genaue Übereinstimmung, jedoch blieb die Verschiebung des Lokalen Extremums aus dem Versuch für $c_{Cu} = 100 \frac{mol}{m^3}$ auch bei den weiteren Berechnungen bestehen.

Mit Erhöhung Konzentration der aktiven Ionen steigt auch die elektrische Stromdichte in der Zelle, was eine Verstärkung der Lorentzkraft f_L und der daraus entstehenden Abwärtsströmung zur Folge hat. Weiterhin verstärkt der Konzentrationsanstieg auch die Aufwärtsströmung der Auftriebskraft f_g . Da sich im Vergleich der Ergebnisse für verschiedene Konzentrationswerte das lokale Extremum mit steigender Konzentration weg von der Konusspitze verschiebt, ist davon auszugehen, dass der Einfluss Lorentzkraft stärker anwächst, als es für die Auftriebskraft der Fall ist.

Die Ergebnisse des erarbeiteten OpenFOAM-Modells zeigen zufriedenstellend genaue Näherung zu den Resultaten der COMSOL-Berechnungen. Die Verschiebungen der Ergebnisse zwischen den beiden Anwendungen OpenFOAM und COMSOL bedürfen weiteren Untersuchungen in zukünftigen Arbeiten. Zur Vereinfachung des Berechnungsverfahrens und um die Genauigkeit zu erhöhen, sollte die Berechnung des magnetischen Feldes direkt in OpenFOAM durchgeführt werden. Das mit der Gitter-Entwicklungs-Umgebung *blockMesh* erstellte *wedge*-Geometriemodell, welches für die Versuche verwendet wurde stellt nur eine Möglichkeit der Modellierung dar. Mittels der Open-Source-Software *GMSH* können auch Gitter mit tetraedrischen Zellgeometrien erstellt werden (Abb. A.23). Daneben kön-

nen die mit der *snappyHexMesh*-Umgebung dreidimensionalen Modelle aus Kapitel 3.3.2 die Grundlage für weitere Studien darstellen.

Literaturverzeichnis

- [1] Peter Kurzweil. *Elektrolyse von Wasser*. Springer Fachmedien Wiesbaden, 2015.
- [2] Wenjing Zhang, Zheyin Yu, Zhuo Chen, and Ming Li. Preparation of super-hydrophobic cu/ni coating with micro-nano hierarchical structure. *Materials Letters*, 67(1):327–330, jan 2012.
- [3] Jinkai Li, Yongcai Qiu, Zhanhua Wei, Qingfeng Lin, Qianpeng Zhang, Keyou Yan, Haining Chen, Shuang Xiao, Zhiyong Fan, and Shihe Yang. A three-dimensional hexagonal fluorine-doped tin oxide nanocone array: a superior light harvesting electrode for high performance photoelectrochemical water splitting. *Energy Environ. Sci.*, 7(11):3651–3658, jul 2014.
- [4] Ning Wang, Tao Hang, Dewei Chu, and Ming Li. Three-dimensional hierarchical nanostructured cu/ni-co coating electrode for hydrogen evolution reaction in alkaline media. *Nano-Micro Letters*, 7(4):347–352, jun 2015.
- [5] T. Nagaura, F. Takeuchi, Y. Yamauchi, K. Wada, and S. Inoue. Fabrication of ordered ni nanocones using a porous anodic alumina template. *Electrochemistry Communications*, 10(5):681–685, may 2008.
- [6] Margitta Uhlemann, Kristina Tschulik, Annett Gebert, Gerd Mutschke, Jochen Fröhlich, Andreas Bund, Xuegeng Yang, and Kerstin Eckert. Structured electrodeposition in magnetic gradient fields. *The European Physical Journal Special Topics*, 220(1):287–302, mar 2013.
- [7] Mengyuan Huang, Kerstin Eckert, and Gerd Mutschke. Magnetic-field-assisted electrodeposition of metal to obtain conically structured ferromagnetic layers. *Electrochimica Acta*, 365:1374, jan 2021.
- [8] Koichi Aoki. Theory of stationary current—potential curves at interdigitated microarray electrodes for quasi-reversible and totally irreversible electrode reactions. *Electroanalysis*, 2(3):229–233, apr 1990.
- [9] T.Z. Fahidy. Hydrodynamic models in magnetoelectrolysis. *Electrochimica Acta*, 18(8):607–614, aug 1973.
- [10] Ryoichi AOGAKI, Kazuo FUEKI, and Takashi MUKAIKO. Application of magnetohydrody-

- namic effect to the analysis of electrochemical reactions 2. diffusion process MHD forced flow of electrolyte solutions. *Denki Kagaku oyobi Kogyo Butsuri Kagaku*, 43(9):509–514, sep 1975.
- [11] Ryoichi AOGAKI, Kazuo FUEKI, and Takashi MUKAIBO. Diffusion process in viscous flow of electrolyte solution in magnetohydrodynamic pump electrodes. *Denki Kagaku oyobi Kogyo Butsuri Kagaku*, 44(2):89–94, feb 1976.
- [12] S. Mohanta and T. Z. Fahidy. Hydrodynamic and mass transport phenomena in a multiple-electrode magnetoelectrolytic cell. *Journal of Applied Electrochemistry*, 8(1):5–10, jan 1978.
- [13] S. Mohanta and T. Z. Fahidy. Magnetoelectrolysis in non-uniform solenoidal fields. *Journal of Applied Electrochemistry*, 8(3):265–267, may 1978.
- [14] H Long. *Exploiting magnets and magnetic fields in electrochemical systems and devices*. Electrochemical Society, Pennington, N.J, 2008.
- [15] Comsol v. 5.6, 2021. <http://www.comsol.com/products/multiphysics/>.
- [16] Sascha Mühlenhoff. *Analyse konvektiver Transportprozesse während der Mangetoelektrolyse*. PhD thesis, TU Dresden, Fakultät Maschinenwesen, Institut für Strömungsmechanik, Professur für Magnetofluidynamik, 2012.
- [17] Karen E Thomas-Alyea John S Newman. *Electrochemical Systems*. J. Wiley, Hoboken, N.J., 2004.
- [18] Sang Hyun Ahn, Seung Jun Hwang, Sung Jong Yoo, Insoo Choi, Hyoung-Juhn Kim, Jong Hyun Jang, Suk Woo Nam, Tae-Hoon Lim, Taeho Lim, Soo-Kil Kim, and Jae Jeong Kim. Electrodeposited ni dendrites with high activity and durability for hydrogen evolution reaction in alkaline water electrolysis. *Journal of Materials Chemistry*, 22(30):15153, 2012.
- [19] H Matsushima, T Nishida, Y Konishi, Y Fukunaka, Y Ito, and K Kuribayashi. Water electrolysis under microgravity. *Electrochimica Acta*, 48(28):4119–4125, dec 2003.
- [20] Ghasem Barati Darband, Mahmood Aliofkhazraei, and Sangaraju Shanmugam. Recent advances in methods and technologies for enhancing bubble detachment during electrochemical water splitting. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 114:109300, oct 2019.

- [21] Jakub Adam Koza, Sascha Mühlenhoff, Piotr Żabiński, Petr A. Nikrityuk, Kerstin Eckert, Margitta Uhlemann, Annett Gebert, Tom Weier, Ludwig Schultz, and Stefan Odenbach. Hydrogen evolution under the influence of a magnetic field. *Electrochimica Acta*, 56(6):2665–2675, feb 2011.
- [22] Katharina Brinkert, Matthias H. Richter, Ömer Akay, Janine Liedtke, Michael Giersig, Katherine T. Fountaine, and Hans-Joachim Lewerenz. Efficient solar hydrogen generation in microgravity environment. *Nature Communications*, 9(1), jul 2018.
- [23] Gerd Mutschke. *Über den Einfluss von Magnetfeldern auf Strömung und Stoffübergang bei der elektrochemischen Metallabscheidung*. TUDpress Verlag der Wissenschaften GmbH, 2013.
- [24] Giovanni Marinaro, Mengyuan Huang, Gerd Mutschke, Xuegeng Yang, and Kerstin Eckert. Oscillatory copper deposition on conical iron electrodes in a nonuniform magnetic field. *Magnetochemistry*, 7(4):46, mar 2021.
- [25] M. Huang, G. Marinaro, X. Yang, B. Fritzsche, Z. Lei, M. Uhlemann, K. Eckert, and G. Mutschke. Mass transfer and electrolyte flow during electro-deposition on a conically shaped electrode under the influence of a magnetic field. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 842:203 – 213, jun 2019.
- [26] G. Mutschke, A. Hess, A. Bund, and J. Fröhlich. On the origin of horizontal counter-rotating electrolyte flow during copper magnetoelectrolysis. *Electrochimica Acta*, 55(5):1543 – 1547, feb 2010.
- [27] G. Hinds, J.M.D. Coey, and M.E.G. Lyons. Influence of magnetic forces on electrochemical mass transport. *Electrochemistry Communications*, 3(5):215–218, may 2001.
- [28] A. Ispas, H. Matsushima, W. Plieth, and A. Bund. Influence of a magnetic field on the electrodeposition of nickel–iron alloys. *Electrochimica Acta*, 52(8):2785–2795, feb 2007.
- [29] Andreas Bund, Adriana Ispas, and Gerd Mutschke. Magnetic field effects on electrochemical metal depositions. *Science and Technology of Advanced Materials*, 9(2):024208, apr 2008.
- [30] Jakub Adam Koza, Margitta Uhlemann, Annett Gebert, and Ludwig Schultz. Desorption of hydrogen from the electrode surface under influence of an external magnetic field. *Electrochemistry Communications*, 10(9):1330–1333, sep 2008.

-
- [31] Jakub Adam Koza, Franziska Karnbach, Margitta Uhlemann, Jeffrey McCord, Christine Mickel, Annett Gebert, Stefan Baunack, and Ludwig Schultz. Electrocristallisation of CoFe alloys under the influence of external homogeneous magnetic fields—properties of deposited thin films. *Electrochimica Acta*, 55(3):819–831, jan 2010.
 - [32] J. M. D. Coey, F. M. F. Rhen, P. Dunne, and S. McMurry. The magnetic concentration gradient force—is it real? *Journal of Solid State Electrochemistry*, 11(6):711–717, feb 2007.
 - [33] G. Mutschke, K. Tschulik, T. Weier, M. Uhlemann, A. Bund, and J. Fröhlich. On the action of magnetic gradient forces in micro-structured copper deposition. *Electrochimica Acta*, 55(28):9060 – 9066, dec 2010.
 - [34] D. Koschichow, G. Mutschke, X. Yang, A. Bund, and J. Fröhlich. Numerical simulation of the onset of mass transfer and convection in copper electrolysis subjected to a magnetic field. *Russian Journal of Electrochemistry*, 48(7):682 – 691, jul 2012.
 - [35] Goong Chen, Qingang Xiong, Phillip J. Morris, Eric G. Paterson, Alexey Sergeev, and Yi-Ching Wang. OpenFOAM for computational fluid dynamics. *Notices of the American Mathematical Society*, 61(4):354, apr 2014.
 - [36] Charbel Habchi and Ghassan Antar. Direct numerical simulation of electromagnetically forced flows using OpenFOAM. *Computers & Fluids*, 116:1–9, aug 2015.
 - [37] Ranjit J. Singh and Trushar B. Gohil. The numerical analysis on the variation of electric potential, electric current and lorentz force with its influence on buoyancy-driven conjugate heat transfer and fluid flow using OpenFOAM. *Fusion Engineering and Design*, 148:111300, nov 2019.
 - [38] Ranjit J. Singh and Trushar B. Gohil. Numerical analysis of unsteady natural convection flow and heat transfer in the existence of lorentz force in suddenly expanded cavity using open FOAM. *Journal of Thermal Science*, 29(6):1513–1530, aug 2020.
 - [39] Alexandra Krieger Moritz Begall. An overview of cfd tools and comparison of a 2d testcase. *CES Seminar Project Thesis*, 2015.
 - [40] <https://www.paraview.org/>. Eingesehen am 27.05.2021.
 - [41] Clive Fletcher. *Computational Techniques for Fluid Dynamics 1 : Fundamental and General Techniques*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1998.

-
- [42] W. Malalasekera H. Versteeg. *An Introduction to Computational Fluid Dynamics: The Finite Volume Method, 2nd Edition*. Pearson, 2007.
 - [43] O. C. Zienkiewicz. *The finite element method for fluid dynamics*. Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford Boston, 2005.
 - [44] Hemen Dutta. *Mathematical methods in engineering and applied sciences*. CRC Press, Boca Raton, 2020.
 - [45] Herbert Oertel. *Strömungsmechanik Grundlagen, Grundgleichungen, Lösungsmethoden, Softwarebeispiele*. Vieweg + Teubner, Wiesbaden, 2011.
 - [46] OpenCFD Ltd., 2018. <https://www.openfoam.com/documentation/guides/latest/doc/guide-applications-solvers-variable-transform-p-rgh.html>. Eingesehen am 12.04.2021.
 - [47] Lothar Papula. *Mathematik für Ingenieure und Naturwissenschaftler Band 1*. Springer-Verlag GmbH, 2014.
 - [48] A. N. Colli and J. M. Bisang. Editors' choice—coupling k convection-diffusion and laplace equations in an open-source CFD model for tertiary current distribution calculations. *Journal of The Electrochemical Society*, 167(1):013513, oct 2019.
 - [49] Edmund J.F. Dickinson, Henrik Ekström, and Ed Fontes. Comsol multiphysics®: Finite element software for electrochemical analysis. a mini-review. *Electrochemistry Communications*, 40:71–74, 2014.
 - [50] Yi Cheng, Xiaolong Luo, Jordan Betz, Susan Buckhout-White, Omar Bekdash, Gregory F. Payne, William E. Bentley, and Gary W. Rubloff. In situ quantitative visualization and characterization of chitosan electrodeposition with paired sidewall electrodes. *Soft Matter*, 6(14):3177, 2010.
 - [51] G. Heidari, S. M. Mousavi Khoie, M. Yousefi, and M. Ghasemifard. Kinetic model of copper electrodeposition in sulfate solution containing trisodium citrate complexing agent. *Russian Journal of Electrochemistry*, 52(5):470–476, may 2016.
 - [52] COMSOL. Ac/dc module user's guide, 2018.
 - [53] <https://www.cfd.at/sites/default/files/tutorialsv4/12-examplertwelve.pdf>, 2021. Eingesehen am 11.02.2021.
 - [54] OpenCFD Ltd. <https://www.openfoam.com/documentation/guides/latest/doc/guide-applications-solvers-variable-transform-p-rgh.html>.

- meshing-snappyhexmesh.html Eingesehen am 25.06.2021.
- [55] Lukas Krause. Flow visualization during magneto-electrodeposition flow, February 2021.
- [56] Openfoam ltd. <https://www.openfoam.com/documentation/user-guide/6-solving/6.3-solution-and-algorithm-control> (Eingesehen am 27.07.21).

Anhang

A.1 OpenFOAM Modell

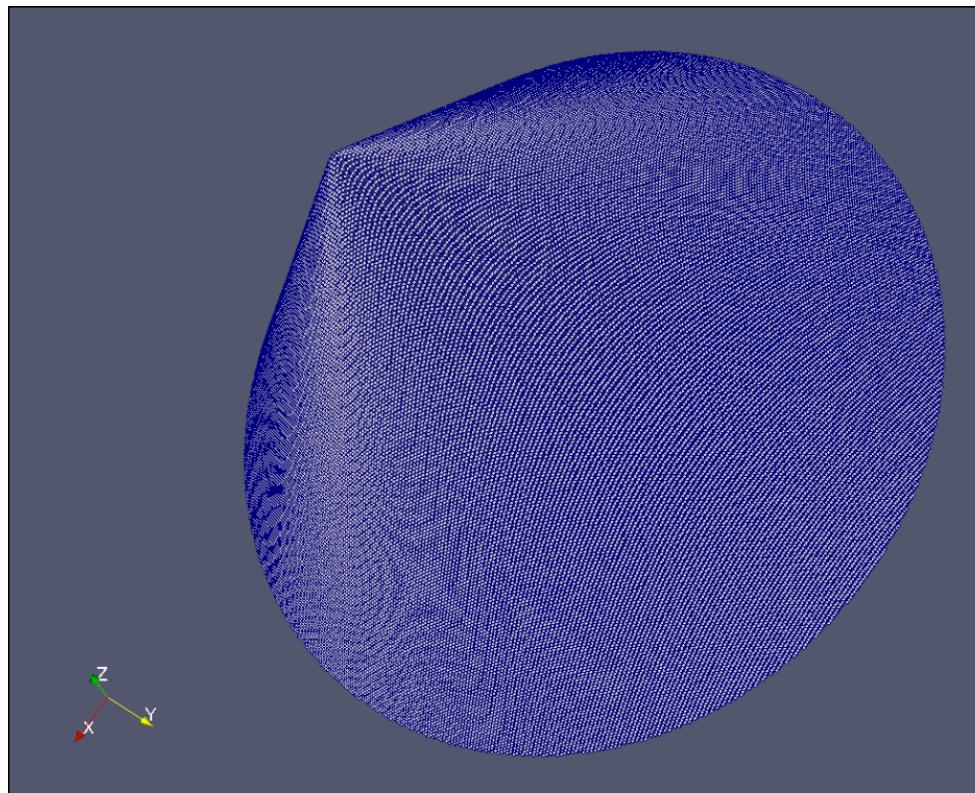


Abb. A.1: *snappyhexmesh*-Gitter für Konus

A.1.1 Numerische Studien

Gitterstudie

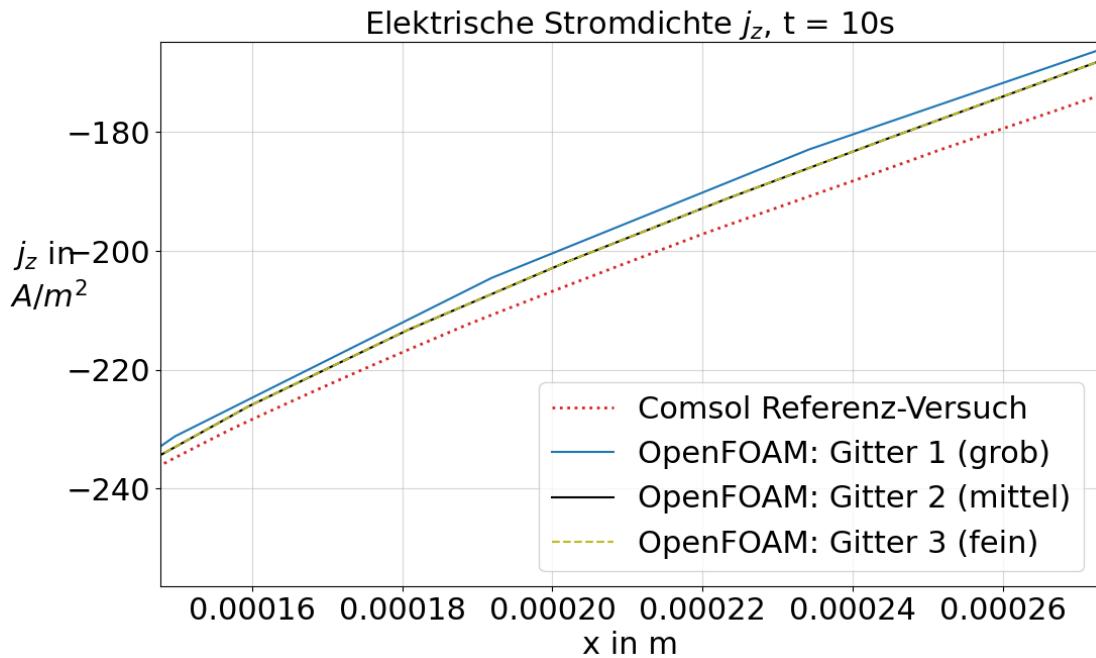


Abb. A.2: Elektrische Stromdichte j_z für verschiedene Gitterqualitäten in OpenFOAM gegenüber COMSOL-Ergebnissen

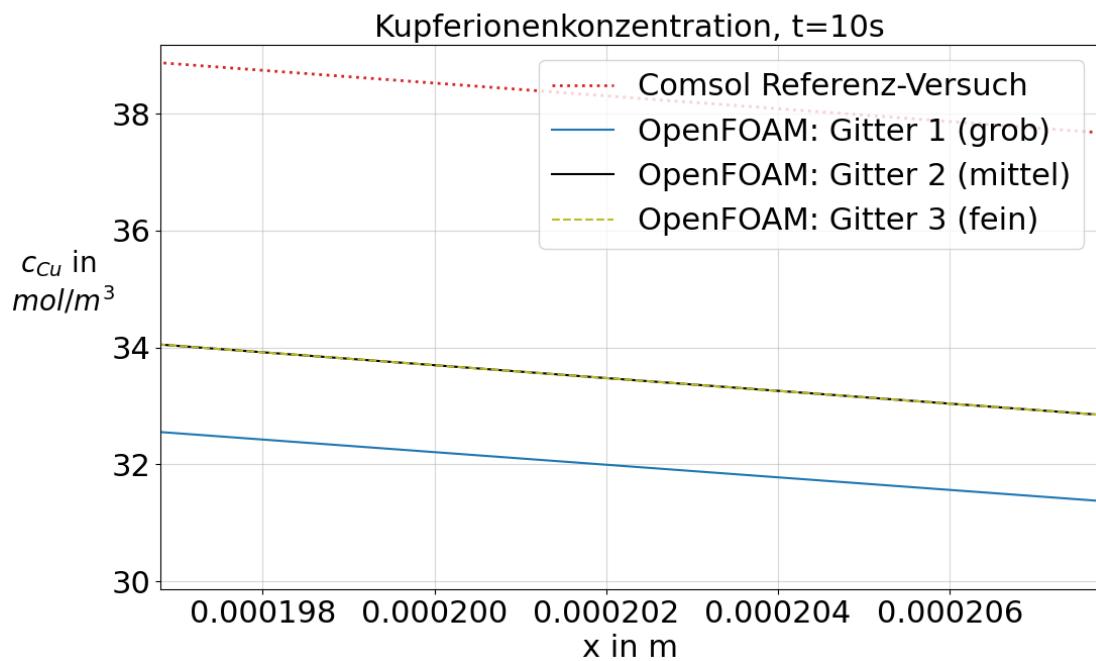


Abb. A.3: Kupferionenkonzentration c_{Cu} für verschiedene Gitterqualitäten in OpenFOAM gegenüber COMSOL-Ergebnissen

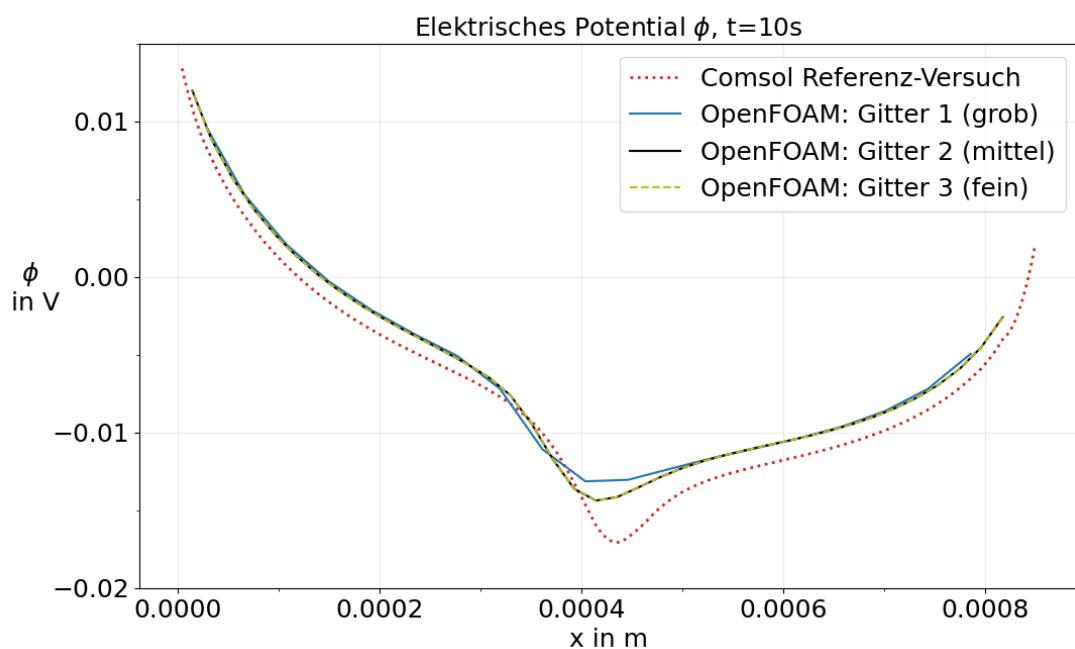


Abb. A.4: Elektrisches Potential ϕ für verschiedene Gitterqualitäten in OpenFOAM gegenüber COMSOL-Ergebnissen

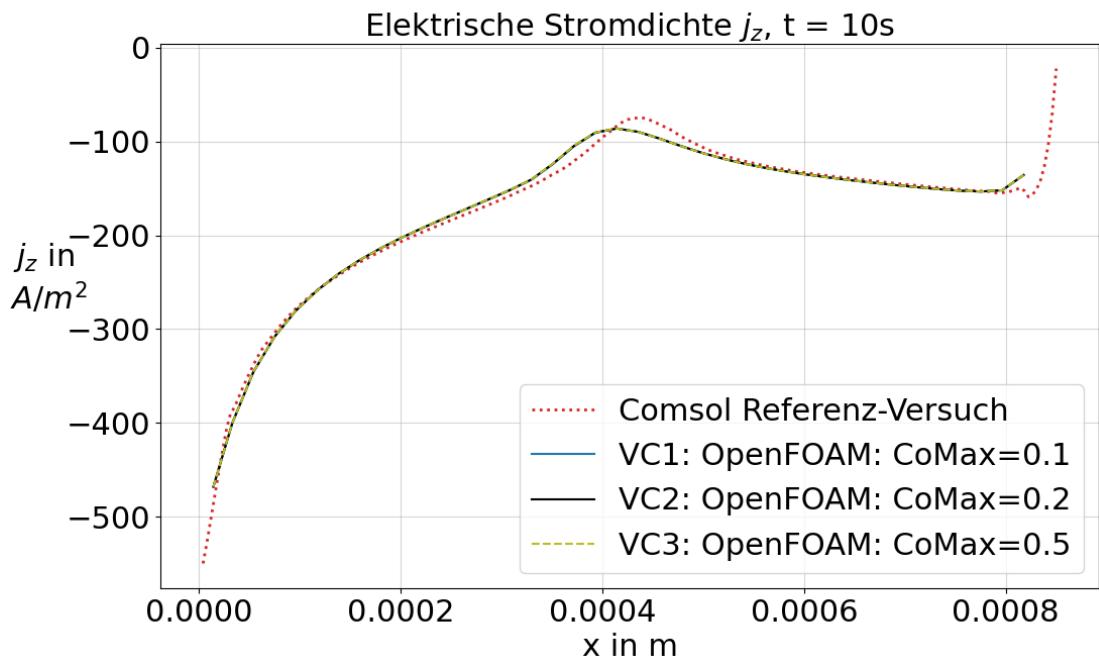
Studie der Courant-Zahl

Abb. A.5: elektrische Stromdichte j_z für verschiedene CoMax in OpenFOAM gegenüber COMSOL-Ergebnissen

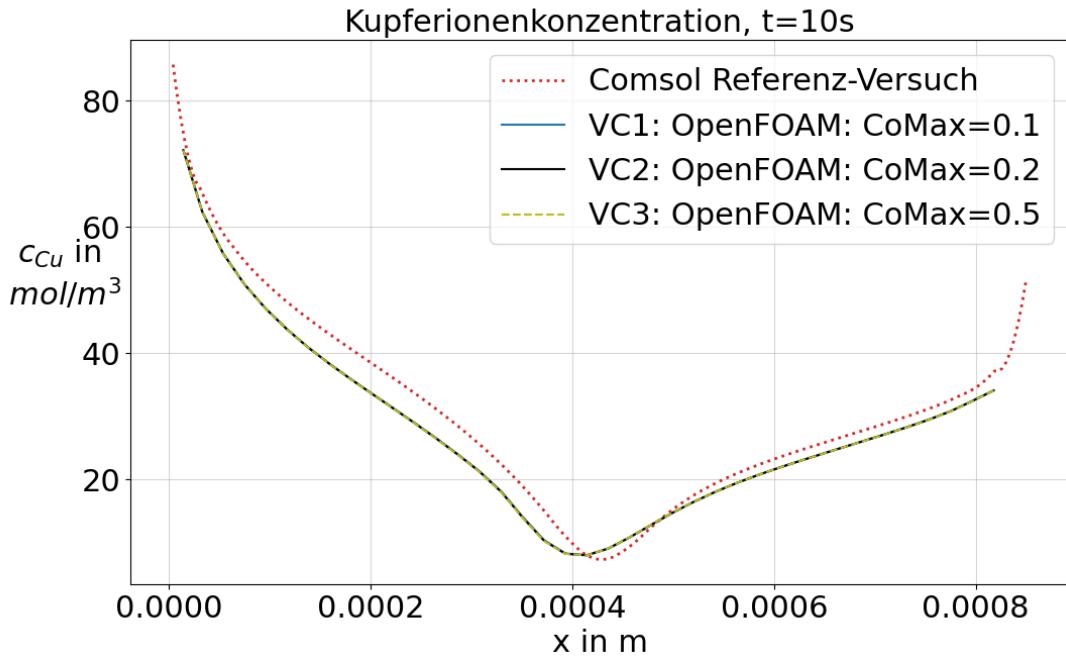


Abb. A.6: Kupferionenkonzentration c_{Cu} für verschiedene CoMax in OpenFOAM gegenüber COMSOL-Ergebnissen

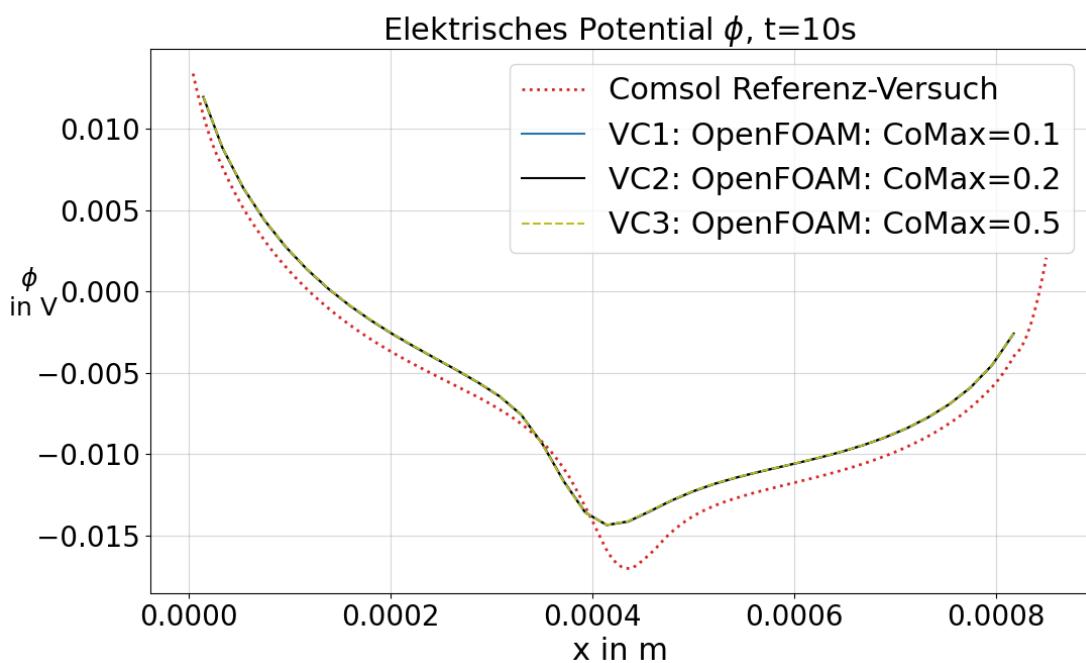


Abb. A.7: Elektrisches Potential ϕ für verschiedene CoMax in OpenFOAM gegenüber COMSOL-Ergebnissen

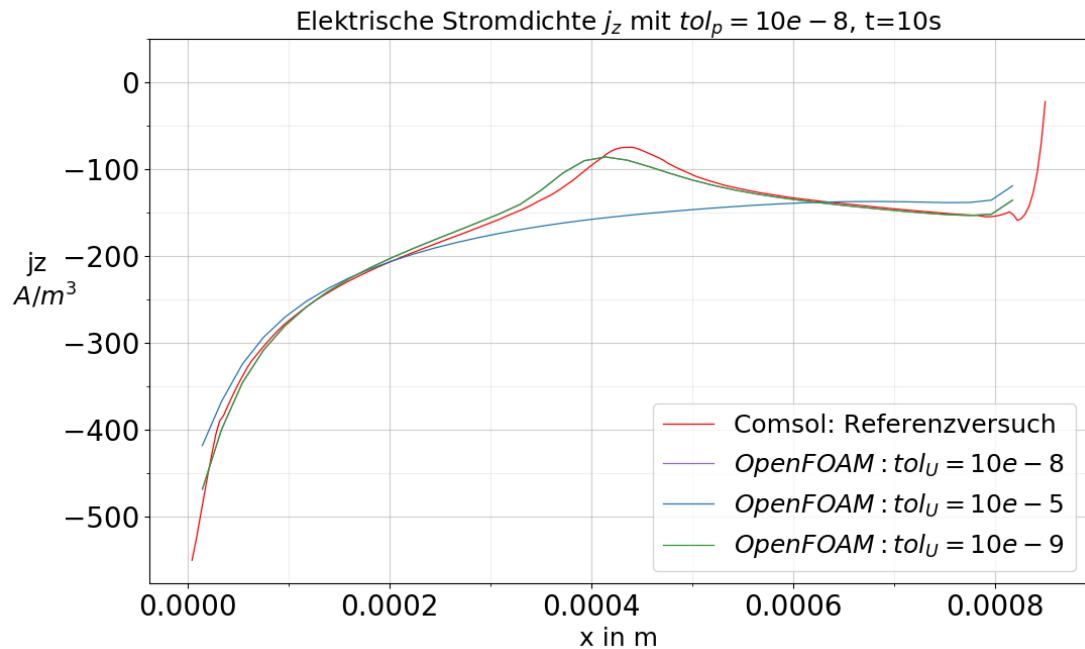
Konvergenzkritierenstudie

Abb. A.8: Vergleich der elektrischen Stromdichte j_z für verschiedene Toleranzgrenzwerte der Strömungsgeschwindigkeit tol_U in OpenFOAM gegenüber COMSOL-Ergebnissen

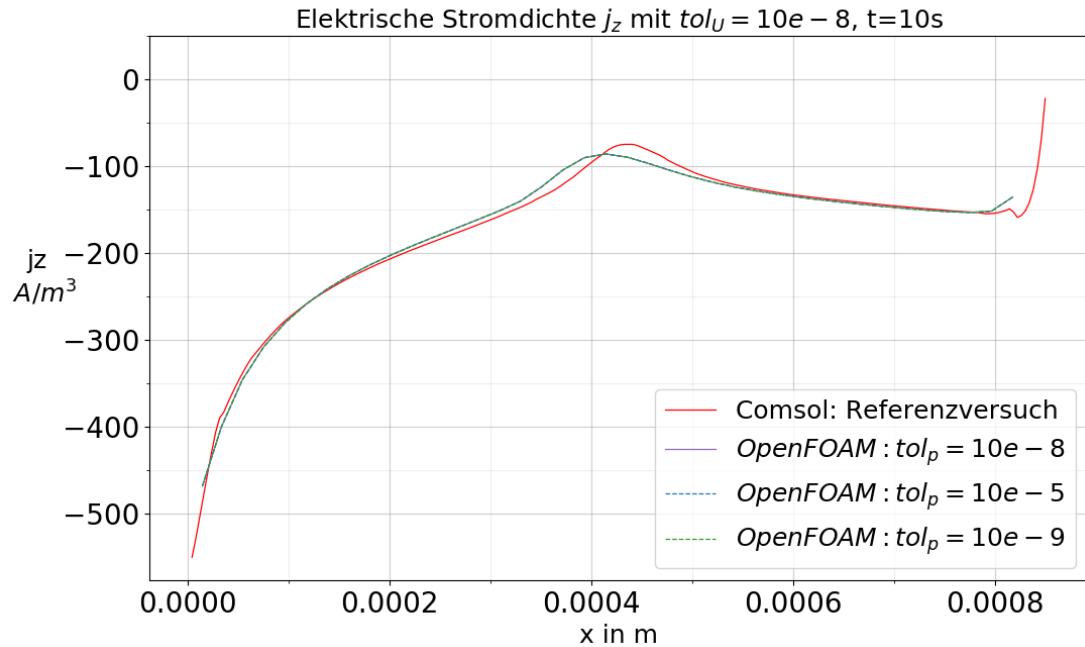


Abb. A.9: Elektrische Stromdichte j_z für verschiedene Toleranzgrenzwerte des Druckes tol_p in OpenFOAM gegenüber COMSOL-Ergebnissen

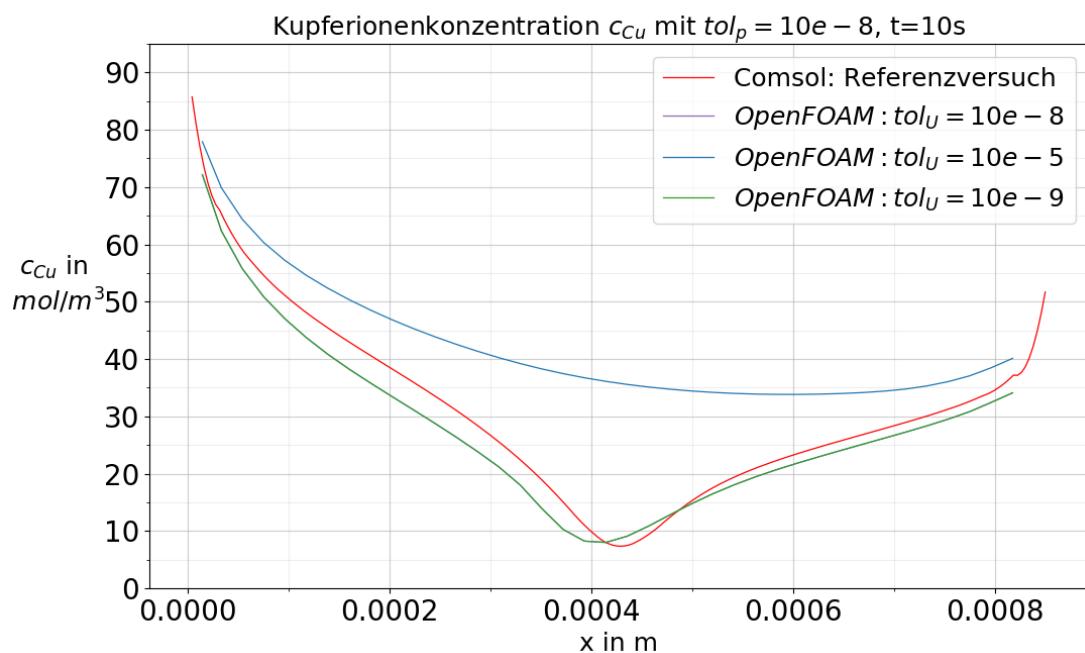


Abb. A.10: Vergleich der Kupferionenkonzentration c_{Cu} für verschiedene Toleranzgrenzwerte der Strömungsgeschwindigkeit tol_U in OpenFOAM gegenüber COMSOL-Ergebnissen

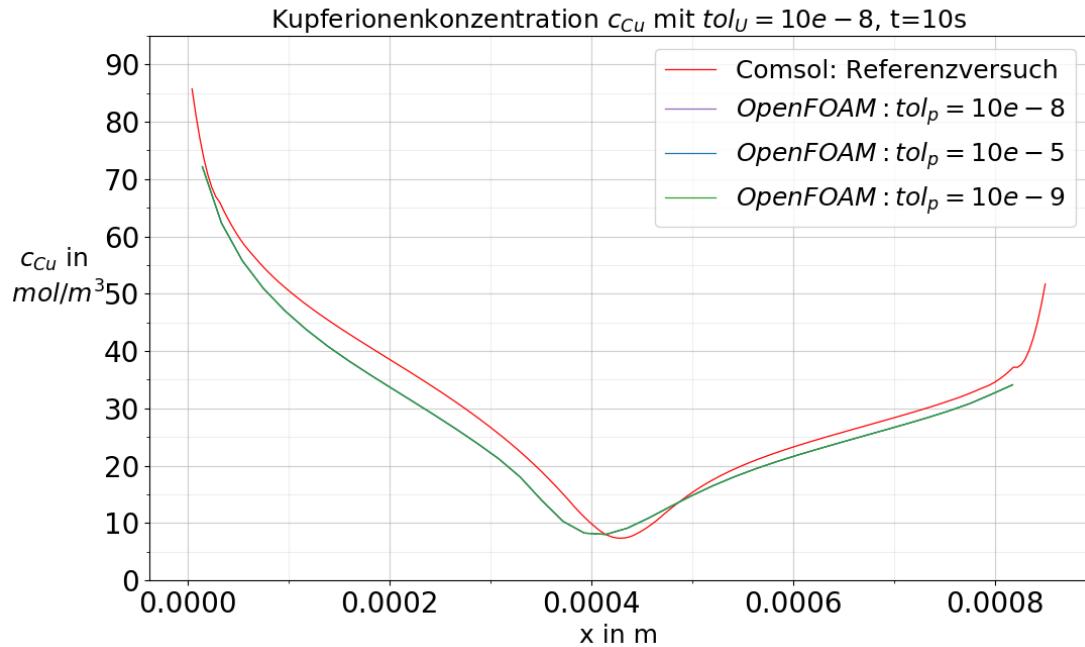


Abb. A.11: Vergleich der Kupferionenkonzentration c_{Cu} für verschiedene Toleranzgrenzwerte des Druckes tol_p in OpenFOAM gegenüber COMSOL-Ergebnissen

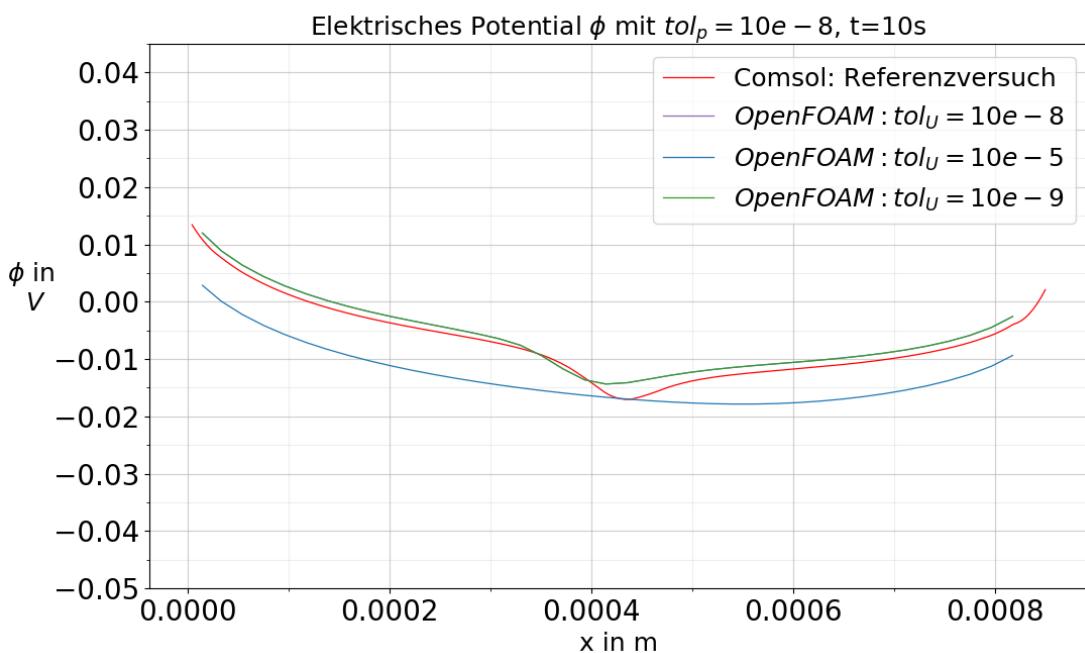


Abb. A.12: Elektrisches Potential ϕ für verschiedene Toleranzgrenzwerte der Strömungsgeschwindigkeit tol_U in OpenFOAM gegenüber COMSOL-Ergebnissen

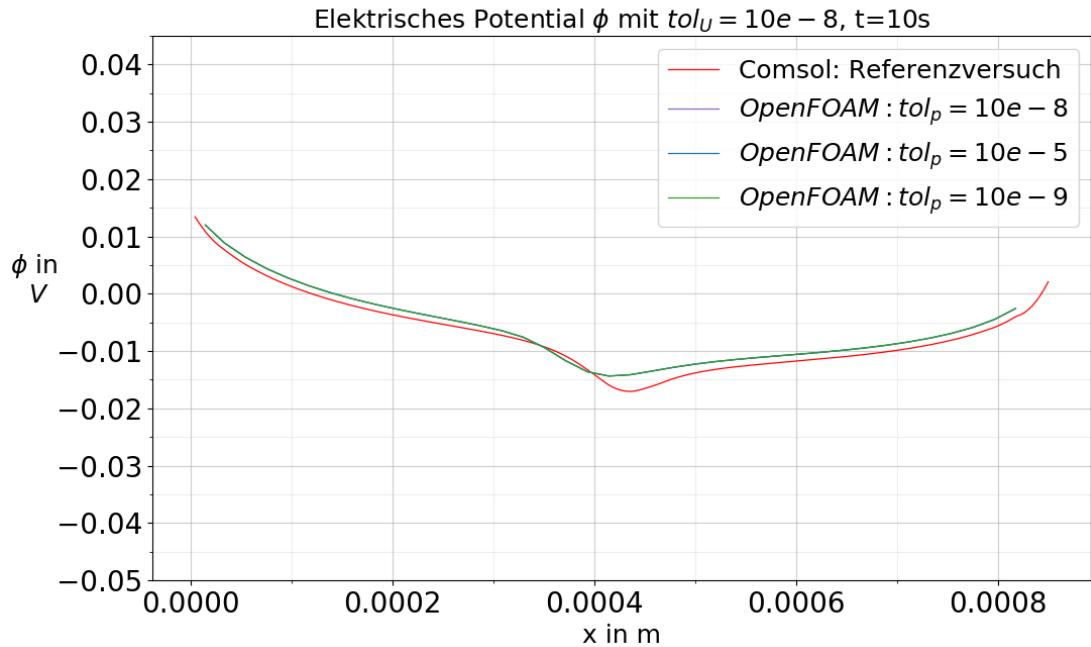


Abb. A.13: Elektrisches Potential ϕ für verschiedene Toleranzgrenzwerte des Druckes tol_p in OpenFOAM gegenüber COMSOL-Ergebnissen

Studie der Diskretisierungsordnung

-here is stuff

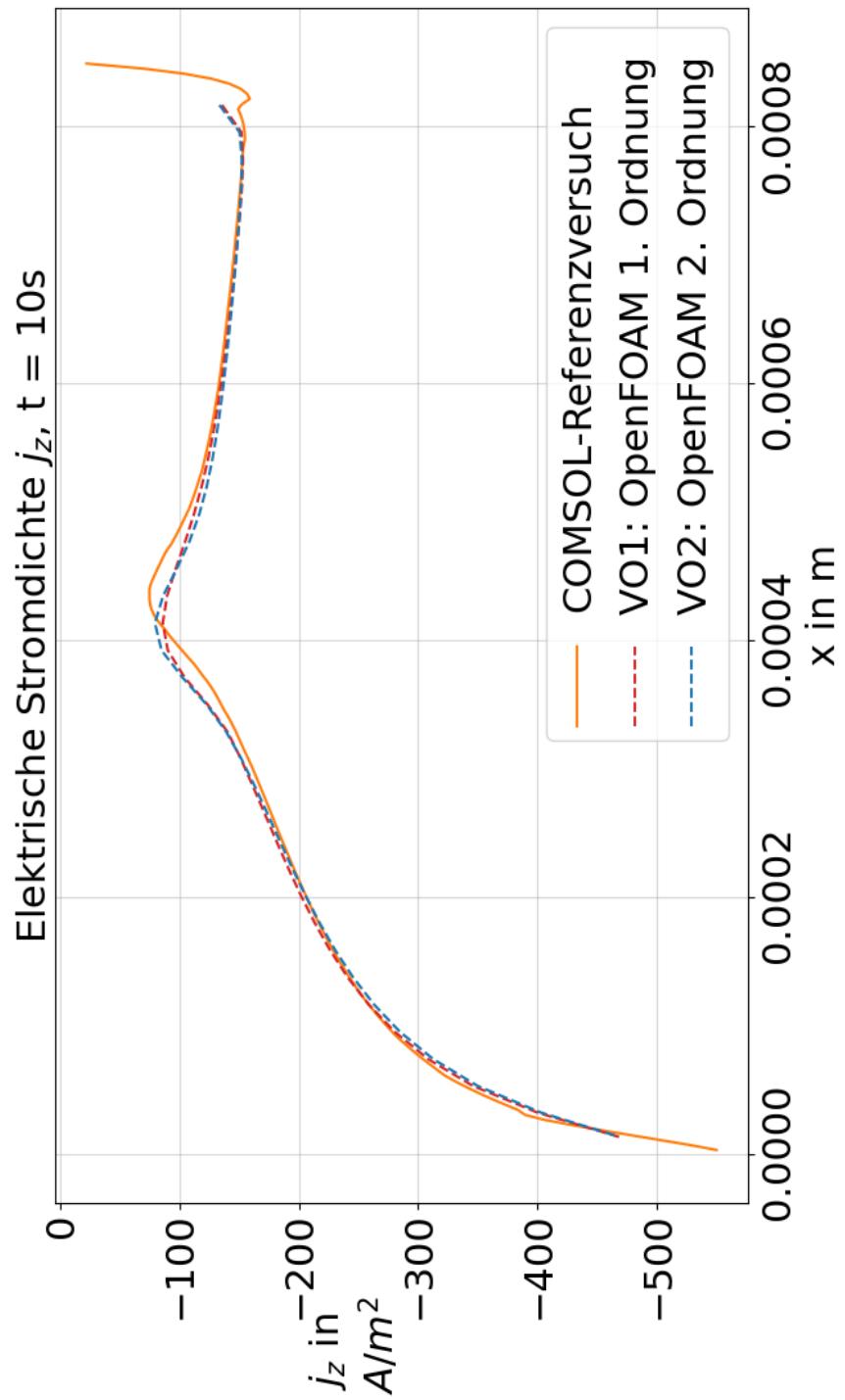


Abb. A.14: Elektrische Stromdichte j_z für verschiedene Ordnungen der Diskretisierungsschemata

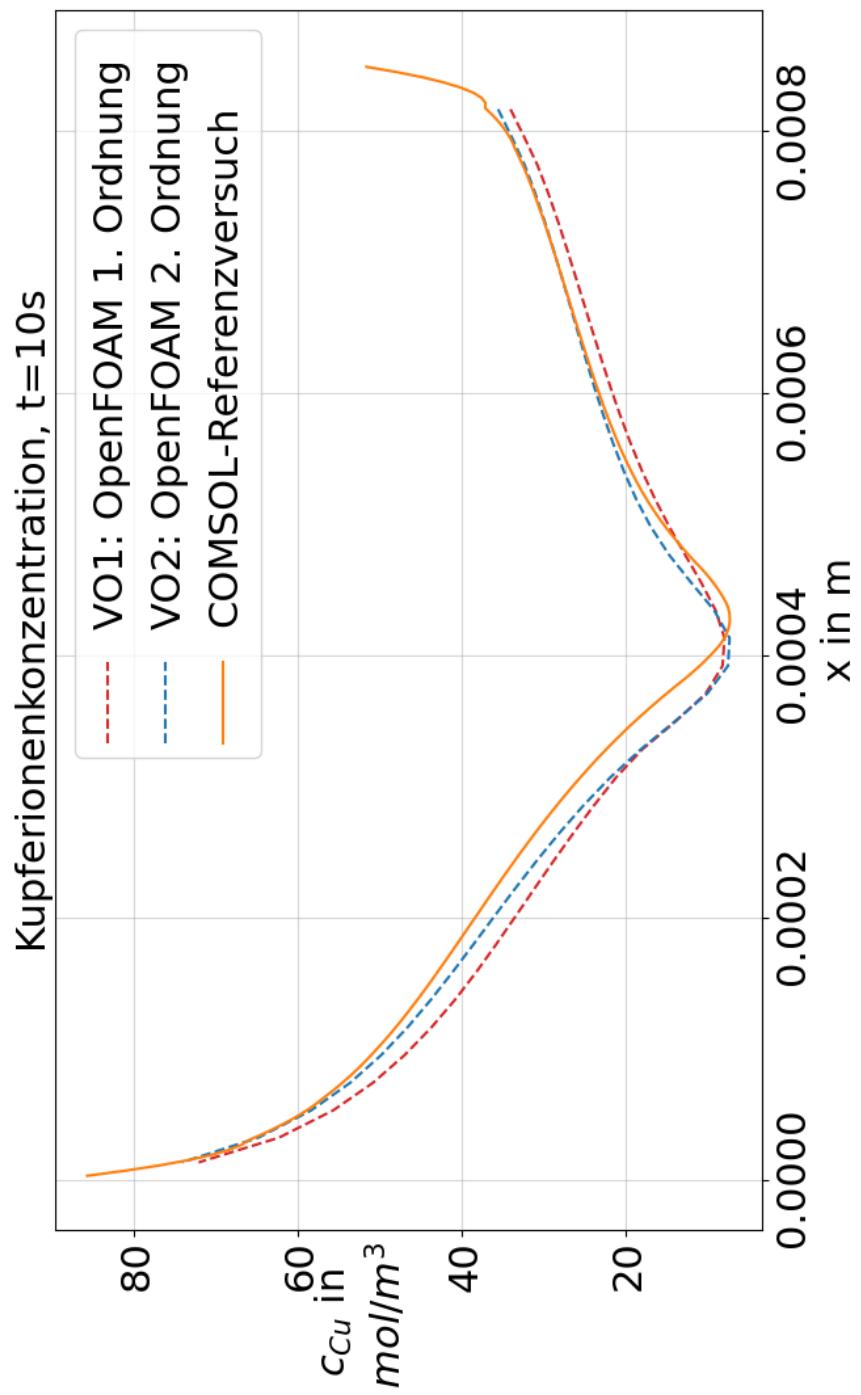


Abb. A.15: Kupferionenkonzentration c_{Cu} für verschiedene Ordnungen der Diskretisierungsschemata

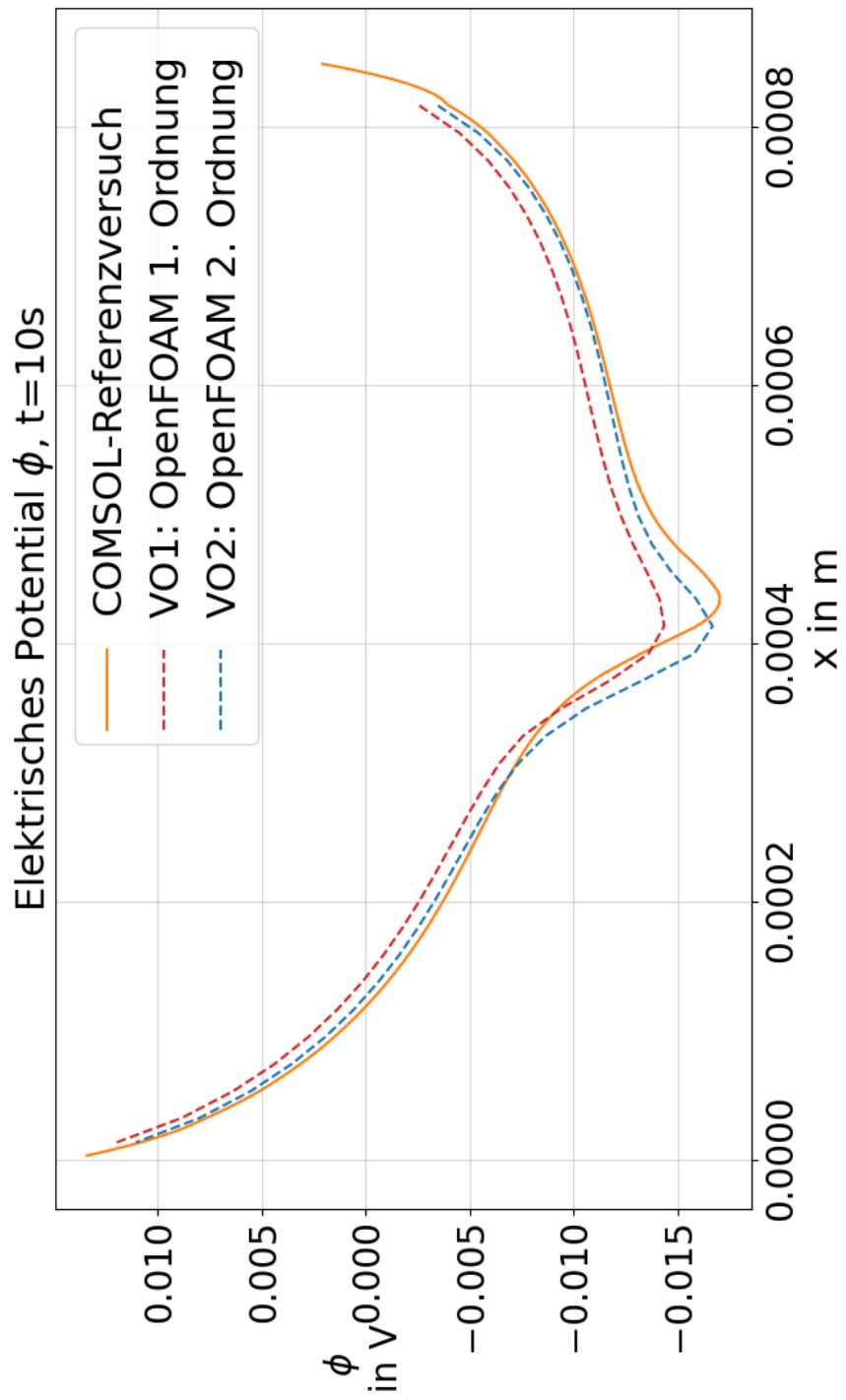


Abb. A.16: Elektrisches Potential ϕ für verschiedene Ordnungen der Diskretisierungsschemata

A.1.2 Einfluss des magnetischen Feldes

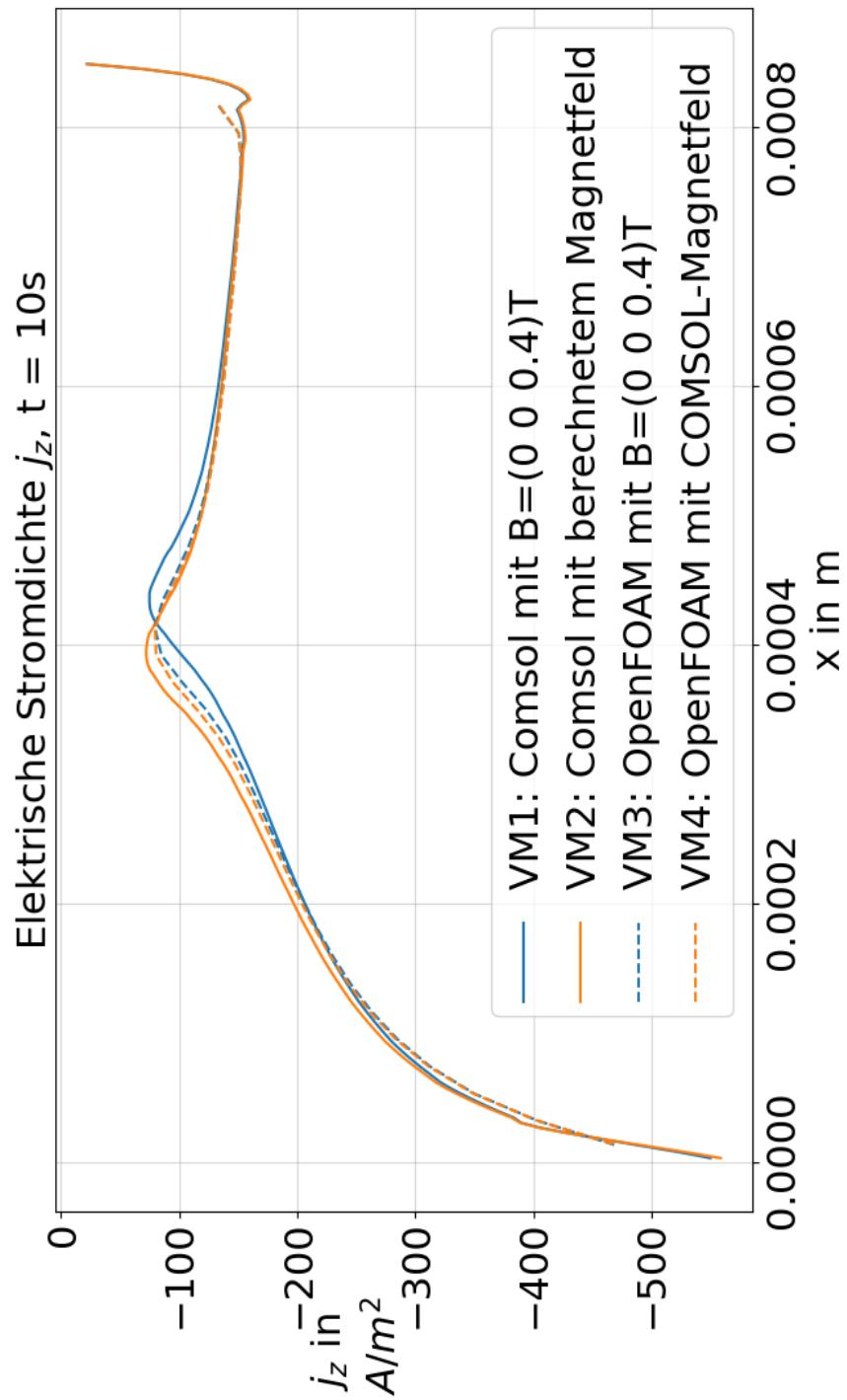


Abb. A.17: Elektrische Stromdichte j_z für verschiedene Magnetfelder in COMSOL und OpenFOAM

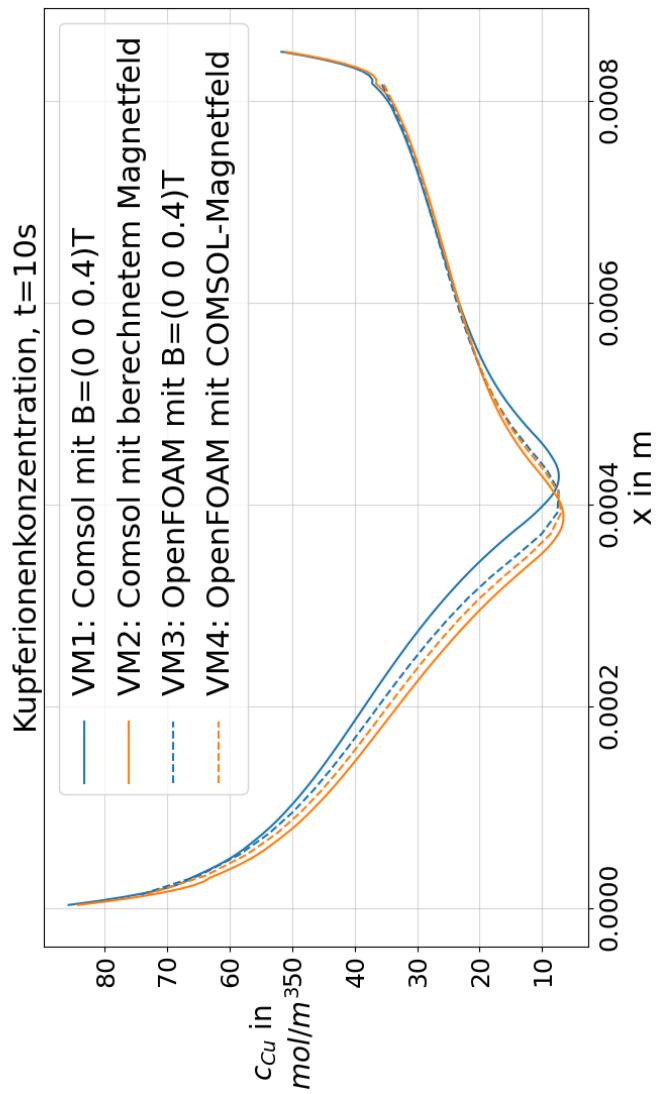


Abb. A.18: Kupferionenkonzentration c_{Cu} für verschiedene Magnetfelder in COMSOL und OpenFOAM

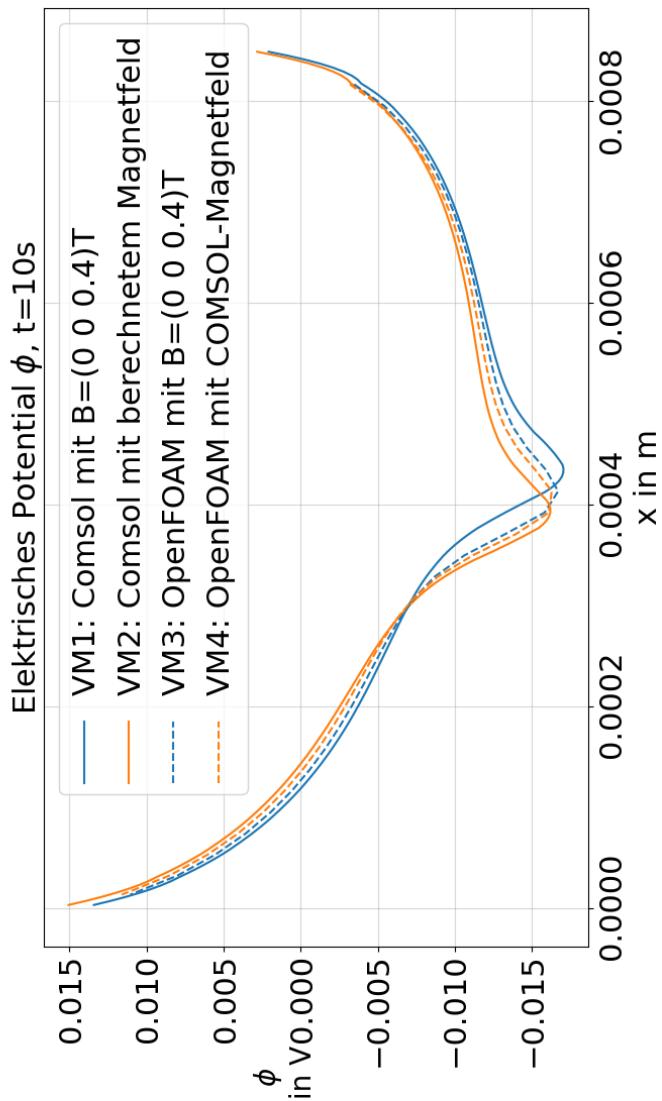


Abb. A.19: Elektrisches Potential ϕ für verschiedene Magnetfelder in COMSOL und OpenFOAM

A.1.3 Einfluss der Kupferionenkonzentration

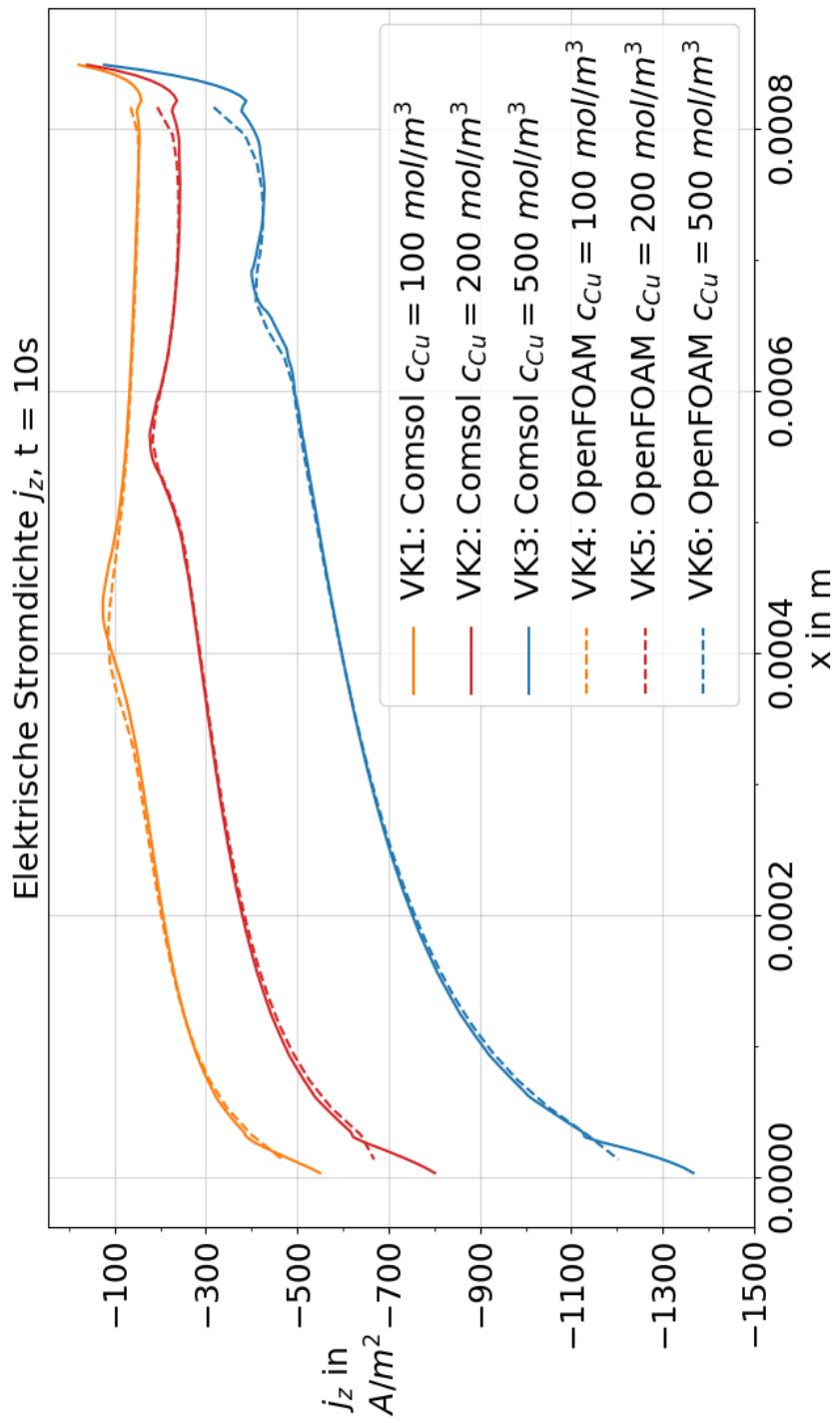


Abb. A.20: Elektrische Stromdichte j_z für verschiedene Kupferkonzentrationswerte in der Elektrolytlösung

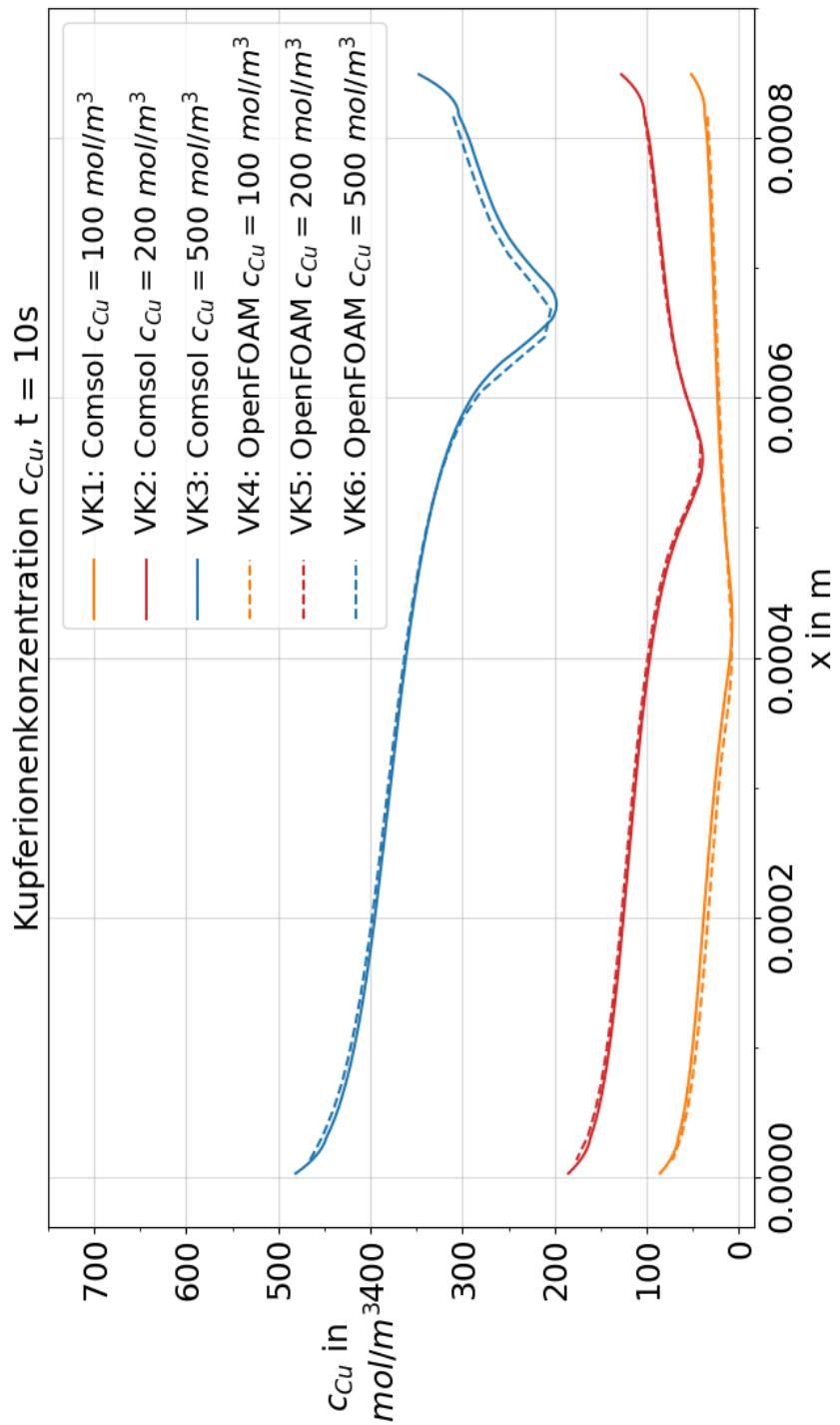


Abb. A.21: Kupferionenkonzentrationsverlauf c_{Cu} für verschiedene Kupferkonzentrationswerte in der Elektrolytlösung

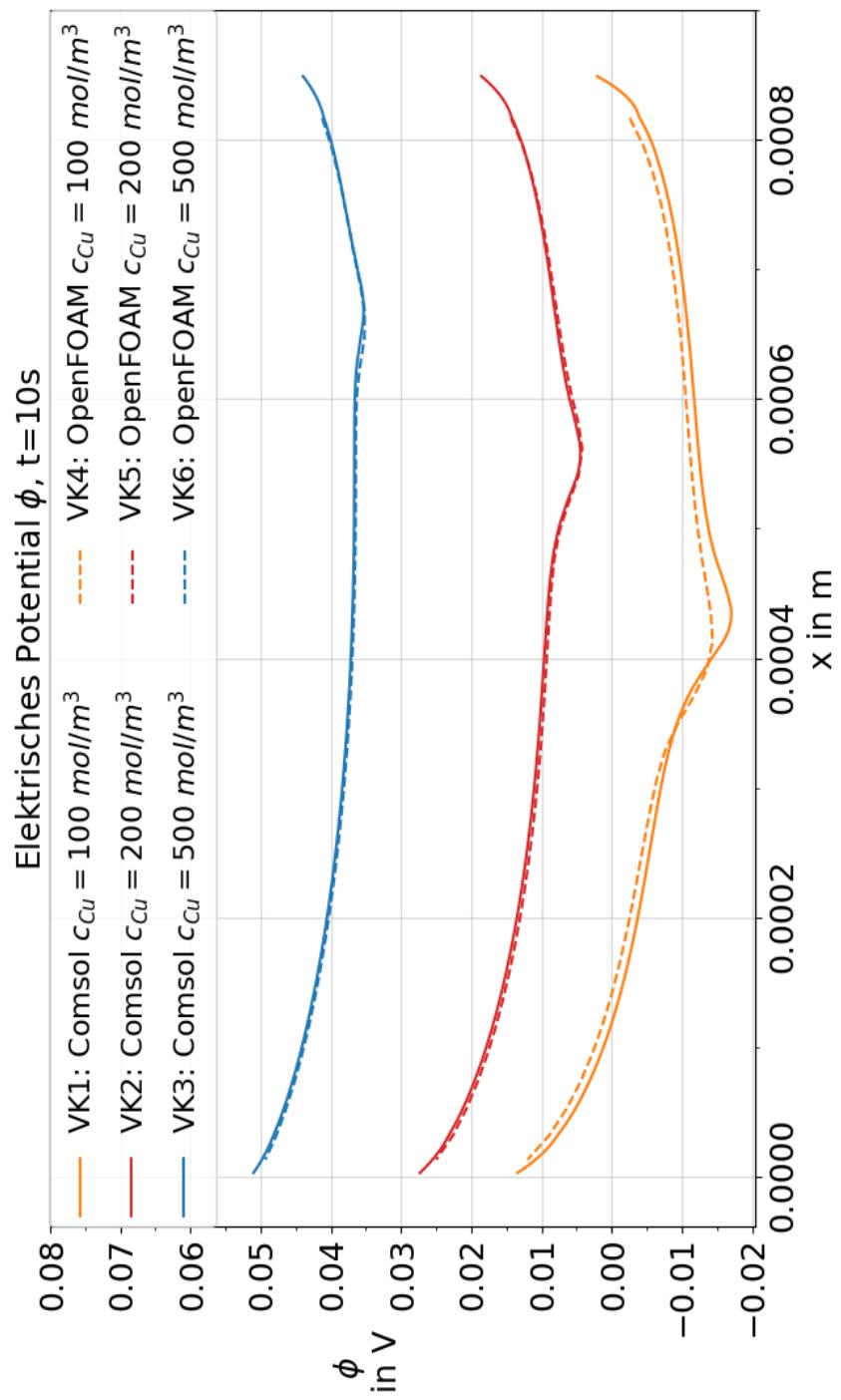


Abb. A.22: Elektrisches Potential ϕ für verschiedene Kupferkonzentrationswerte in der Elektrolytlösung

A.1.4 Weitere Grafiken

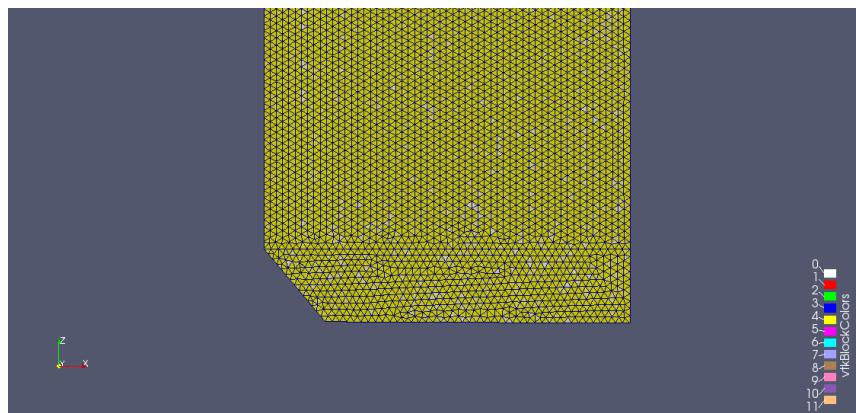


Abb. A.23: Tetraedergitter aus *gmsh*

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die von mir am heutigen Tag der Professur für Transportprozesse an Grenzfächen eingereichte Diplomarbeit zum Thema

Validierung eines numerischen Modells zur Elektroabscheidung im Magnetfeld

vollkommen selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt, sowie Zitate kenntlich gemacht habe.

Dresden, 31. Juli 2021

Alexander Bidmon