

Simulación numérica del transporte iónico en electrodeposición en condiciones más realísticas

Guillermo Santiago

Laboratorio Láser, Facultad de Ingeniería
Universidad de Buenos Aires
Paseo Colón 850, 1063 Buenos Aires, Argentina
Tel.: 54-11-43 43 08 91/224
e-mail: gsantia@fi.uba.ar

Alejandro Peuriot

Centro de Investigaciones en Láseres y Aplicaciones
Juan Bautista de Lasalle 4397, Villa Martelli
1603 Buenos Aires, Argentina
Tel.: 54-11-47 09 81 00/1117
e-mail: apeuriot@citefa.gov.ar

Guillermo Marshall

Departamento de Ciencias de la Computación
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Universidad de Buenos Aires
Ciudad Universitaria, Pabellón I
C1428EHA Buenos Aires, Argentina
Tel.: 54-11-54 76 33 90/95 ext. 709; Fax: 54-11-45 76 33 59
e-mail: marshallg@arnet.com.ar

Fernando Molina

INQUIMAE, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Universidad de Buenos Aires
Ciudad Universitaria, Pabellón II
C1428EHA Buenos Aires, Argentina
Tel.: 54-11-45 76 33 78/80 ext. 119; Fax: 54-11-45 76 33 41
e-mail: fmolina@qi.fcen.uba.ar

Resumen

El fenómeno de deposición electroquímica ramificada (ECD) en celdas delgadas presenta dos escalas que difieren notablemente: una zona de casi neutralidad que ocupa la mayor parte del espacio y una capa límite de carga varios órdenes de magnitud menor a aquélla. En la capa límite se produce la mayor parte de la caída de potencial y de las variaciones de concentración. Este problema se torna crítico cuando se pretende simular soluciones con concentraciones cercanas a las empleadas experimentalmente. Se presenta aquí un modelo numérico de las ecuaciones para transporte iónico en ECD que resuelve dicho problema. El modelo consiste en la aproximación por diferencias finitas de las ecuaciones unidimensionales de Nernst-Planck para el transporte iónico y la ecuación de Poisson para el potencial electrostático. Para resolver el problema numérico que presenta la extrema disparidad de las escalas, se introduce un método implícito iterativo en una malla de paso espacial con variación exponencial y paso temporal adaptativo. Esta metodología permite lograr, por primera vez en la literatura, soluciones numéricas estables para concentraciones del orden de 10^{17} cm^{-3} , que corresponden a soluciones diluidas del orden de 10^{-4} M.

NUMERICAL SIMULATION OF ION TRANSPORT IN ELECTRODEPOSITION UNDER MORE REALISTIC CONDITIONS

Summary

Electrochemical deposition in thin layer cells reveals two scales notably differing between themselves: a quasi neutral zone occupying most of the cell and a boundary layer charge whose thickness is many orders of magnitude smaller. Most of the potential drop and concentration variation are produced at the boundary layer, thus a special treatment is required when accurate numerical simulations are sought. This problem becomes critical when there is need to simulate concentration solutions close to those used in experiments. Here we present a numerical model for ion transport equations in ECD in which that problem is overcome. The model consists in a finite difference approximation of the one-dimensional Nernst–Planck equations for ion transport and the Poisson equation for the electrostatic potential. Due to the extreme disparity of scales present, an implicit iterative method is introduced consisting in a non uniform spatial grid varying exponentially and an adaptive time step. With this simple strategy a robust algorithm is obtained, yielding for the first time in the literature, stable and accurate numerical solutions for concentrations of the order of 10^{17} cm^{-3} corresponding to diluted solutions of the order of 10^{-4} M .

INTRODUCCIÓN

La electrodeposición en celdas delgadas (ECD) ha despertado un creciente interés como un paradigma para el estudio experimental y teórico de la formación de patrones durante el crecimiento, esto es, el crecimiento inestable de interfases. La celda electrolítica casi-bidimensional consiste en dos placas planas de vidrio (por ejemplo, portaobjetos de microscopio) que encierran dos electrodos paralelos (alambres de Cu o Zn) y un electrolito (por ejemplo, una solución de CuSO_4 , entre 10^{-4} M y 1 M). Una diferencia de voltaje o una corriente aplicada entre los electrodos produce un depósito ramificado. La literatura muestra que cuando se varían el potencial o la corriente aplicados, la concentración del electrolito o el espesor de la celda se obtiene una amplia gama de patrones de crecimiento con estructuras que van desde formas dendríticas y fractales a formas densamente ramificadas o compactas¹. Las variaciones de morfología aún no han sido totalmente elucidadas. La formación de patrones en ECD no sólo es un desafío como problema fundamental en fisicoquímica, es también un problema en el que nuevos descubrimientos pueden tener un impacto tecnológico significativo dado que la electrodeposición en celdas delgadas es de importancia en variadas aplicaciones industriales desde la producción de energía a la biología y la medicina.

La interacción de fuerzas electromagnéticas y de gravedad en un electrolito produce complejas reacciones químicas y fenómenos de transporte iónico que generan depósitos con las características ya mencionadas e incluso comportamiento caótico. El tema fue estudiado intensamente en el contexto de los sistemas lejos del estado de equilibrio² asumiendo mecanismos puramente difusivos. A pesar de los adelantos teóricos logrados los mecanismos de transición son poco conocidos. Esto es debido a que la convección en ECD es inevitable y sus efectos no pueden omitirse. Un modelo puramente difusivo no puede describir los efectos cooperativos observados tales como crecimiento oscilatorio, morfología con patrones diferentes (estructuras finas y densamente pobladas y transiciones de la morfología global de un depósito en crecimiento). En la referencia 3 se demuestra heurísticamente la importancia de la electroconvección en el patrón de crecimiento y se propone un modelo alternativo simplificado. En la referencia 4 se demuestra la relevancia de la gravitoconvección en el patrón de crecimiento y se mide por primera vez las velocidades en la punta de una ramificación, resultados que difieren de predicciones teóricas previas. Los resultados de las referencias 3 y 4 muestran que el transporte iónico en ECD está gobernado por una combinación de migración, difusión y convección, que no pueden tratarse por separado, y que a su vez, la convección está principalmente impulsada por fuerzas eléctricas (Coulomb) y gravitatorias (Arquímedes). En las referencias 5 y 6 se realizan mediciones de la concentración por métodos de schlieren y shadowgraph y se demuestra que la velocidad del frente es proporcional al campo eléctrico y a la movilidad aniónica.

En la referencia 7 se presenta el primer modelo unidimensional que describe la interacción de la difusión, la migración y el campo eléctrico en ECD; además, se muestra la importancia de la capa límite y se calcula su espesor. En dicho trabajo se resuelven analíticamente las ecuaciones del modelo en el estado estacionario, utilizando aproximaciones regionales. Los resultados muestran que existe una región cerca del cátodo en la cual hay una carga neta positiva. Esta carga determina una curvatura pronunciada en la distribución de potencial en dicha región. El ancho de esta zona de carga espacial es muy pequeño y varía inversamente con la concentración inicial del electrolito. Entonces, el sistema físico presenta dos escalas que difieren notoriamente: una zona de casi neutralidad que ocupa la mayor parte de la celda y una zona de carga espacial catódica o capa límite de carga, varios órdenes de magnitud menor que aquélla. En la referencia 7 se presenta también la solución numérica de las ecuaciones que describen ECD: las ecuaciones de Nernst–Planck para el transporte iónico y la ecuación de Poisson para el campo eléctrico, utilizando un método de diferencias finitas explícito⁹ sobre una grilla uniforme. Por problemas de estabilidad numérica y oscilación de la solución, sólo se logran simular concentraciones con un límite superior de 10^{12} cm^{-3} . En la referencia 10 se presenta un estudio numérico del mismo problema utilizando un método de diferencias finitas implícito sobre una malla uniforme. El método numérico resulta en un algoritmo robusto y exento de oscilaciones numéricas, pero asimismo limitado a la simulación de concentraciones con un límite superior de 10^{14} cm^{-3} .

Modelos más realísticos, multidimensionales, que contemplan la convección se introducen en los trabajos de las referencias 8, 10–13. Los resultados numéricos de dichos trabajos, si bien son más realísticos, por el hecho de utilizar mallas uniformes excluyen la simulación de soluciones con concentraciones cercanas a las experimentales.

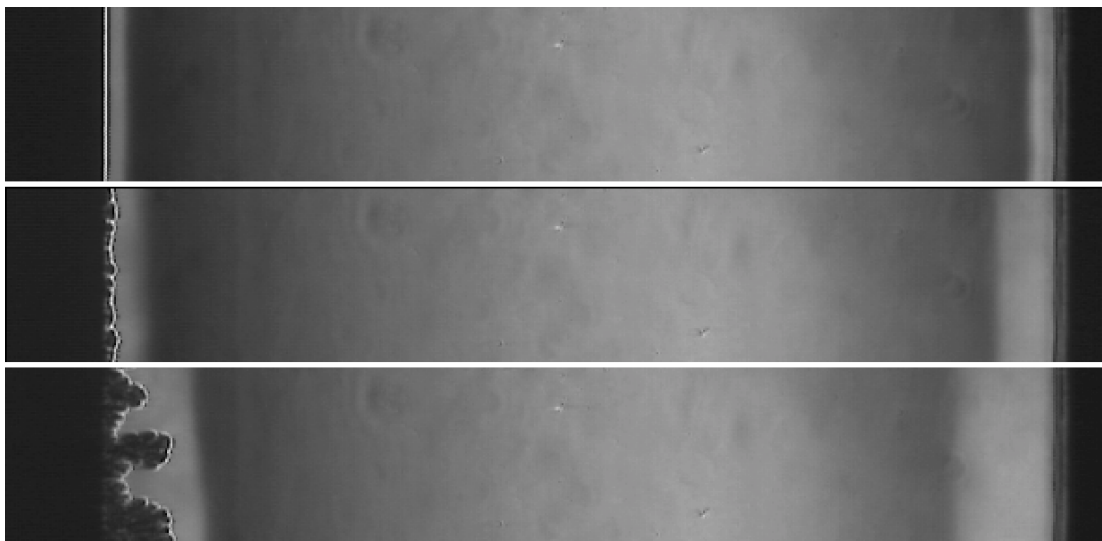


Figura 1. Imágenes de la evolución temporal del depósito obtenidas por la técnica de Schlieren a $t = 10, 30$ y 80 s (desde arriba hacia abajo). La solución utilizada fue CuSO_4 1 M entre electrodos de cobre separados 12 mm. $\phi_0 = 10$ V

Para que se tenga una idea más cabal del fenómeno en estudio, la Figura 1 muestra tres fotografías de Schlieren, a diferentes tiempos, de los comienzos de una electrodeposición típica (vista en planta)¹². Las franjas más claras en las zonas cercanas al depósito y al

ánodo indican variaciones de concentración. La Figura 2a muestra cortes longitudinales (a diferentes tiempos) del gradiente de concentración. La Figura 2b presenta los correspondientes perfiles de concentración obtenidos por integración numérica de la Figura 2a. Estas figuras muestran fehacientemente las pronunciadas variaciones de concentración que se obtienen en condiciones experimentales.

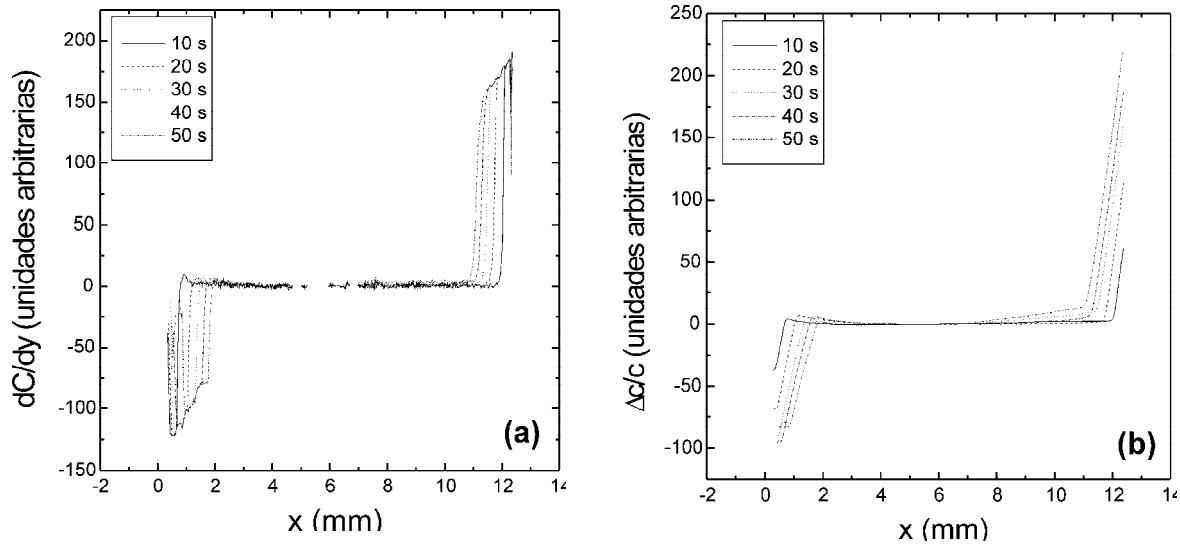


Figura 2. a) Gradientes de concentración obtenidos a partir de perfiles Schlieren experimentales similares a los de la Figura 1, antes de la aparición de depósito (condiciones como en la Figura 1); b) variaciones longitudinales relativas de concentración, referidas al centro de la celda, calculadas integrando las curvas de a)

En este trabajo se presenta un modelo numérico de las ecuaciones unidimensionales de transporte iónico en celdas electrolíticas delgadas. Para resolver el problema de escalas disímiles, se introduce una grilla de paso espacial no uniforme estático, con variación exponencial, y de paso temporal adaptativo mediante un método implícito iterativo. Con esta metodología se logran soluciones numéricas estables para concentraciones del orden de 10^{17} cm^{-3} , próximas a las utilizadas experimentalmente.

FORMULACIÓN DEL MODELO MATEMÁTICO

El fenómeno de electrodeposición introducido previamente puede ser modelado teóricamente utilizando las ecuaciones de Nernst–Planck para el transporte de iones^{14–16}, la ecuación de Poisson para el potencial electrostático, y las ecuaciones de Navier–Stokes para el electrolito. Este modelo fue introducido y comparado con resultados experimentales en la referencia 11. Para un electrolito binario, el sistema adimensional de ecuaciones deviene

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{j}_i \quad (1)$$

$$\mathbf{j}_i = -M_i C_i \nabla \phi - \frac{1}{\text{Pe}_i} \nabla C_i + C_i \mathbf{v} \quad (2)$$

$$\nabla^2 \phi = \text{Po} \sum_i z_i C_i \quad (3)$$

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} = -\nabla P + \frac{1}{\text{Re}} \nabla^2 \mathbf{v} + \left(\frac{1}{\text{Fr}} + \sum_i \text{Gg}_i \Delta C_i \right) \frac{\mathbf{g}}{g} + \mathbf{E} \text{Ge} \sum_i z_i C_i \quad (4)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (5)$$

Aquí C_i y \mathbf{j}_i representan la concentración y flujo adimensionales de las especies i ($i = C, A$, donde A indica aniones y C cationes); \mathbf{v} , ϕ , P y \mathbf{E} son las velocidades del fluido, potencial electrostático, presión y campo eléctrico, respectivamente; \mathbf{g}/g es el vector unidad en la dirección de la gravedad.

Los números adimensionales que figuran en las ecuaciones anteriores están definidos en la Tabla I¹³. En ellos se incluyen las magnitudes z_i , μ_i y D_i que son, respectivamente, la carga iónica, movilidad y constantes de difusión de las especies iónicas i ; μ_i y z_i son magnitudes con signo, siendo positivas para cationes y negativas para aniones; g es la aceleración de la gravedad adimensional; e es la carga electrónica, ϵ es la permisibilidad del medio y ν es la viscosidad cinemática. x_0 , u_0 , ϕ_0 , C_0 y ρ_0 son valores de referencia de la longitud, velocidad, voltaje, concentración y densidad del fluido, respectivamente. Aquí, para obtener un sistema cerrado, se ha utilizado la aproximación de Boussinesq para las variaciones de densidad del fluido. Los números adimensionales que se utilizan en este trabajo se discuten más abajo.

Número	Símbolo	Definición
Migración	M_C	$\frac{\mu_C \phi_0}{x_0 u_0}$
	M_A	$\frac{\mu_A \phi_0}{x_0 u_0}$
Peclet	Pe_C	$\frac{x_0 u_0}{D_C}$
	Pe_A	$\frac{x_0 u_0}{D_A}$
Poisson	Po	$\frac{x_0^2 C_0 e}{\epsilon \phi_0}$
Reynolds	Re	$\frac{x_0 u_0}{\nu}$
Froude	Fr	$\frac{u_0^2}{x_0 g}$
Grashof eléctrico	Ge	$\frac{e C_0 \phi_0}{\rho_0 u_0^2}$
Grashof gravitatorio	Gg_C	$\frac{x_0 C_0 g \alpha_C}{u_0^2}$
	Gg_A	$\frac{x_0 C_0 g \alpha_A}{u_0^2}$

Tabla I. Definición de los números adimensionales

En el modelo unidimensional que se presenta aquí, naturalmente, la convección no se tiene en cuenta y por lo tanto las ecuaciones (4) y (5) y el término convectivo en la ecuación (2) desaparecen. Asimismo, la ecuación de Poisson (3) se transforma en una ecuación diferencial ordinaria. Los números adimensionales empleados son: Peclet, Migración y Poisson. Para los cálculos se consideró $z_i = 1$, $D_i = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $\mu_C =$

$5,37 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\mu_A = 8,29 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $x_0 = 1 \text{ cm}$, $u_0 = 8,3 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ y $\phi_0 = 1 \text{ V}$. Estos valores determinan $\text{Pe}_A = \text{Pe}_C = 68,3$, $\text{M}_A = 1,0$, $\text{M}_C = 0,65$ y $\text{Po} = C_0/4,42 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$.

Las condiciones iniciales para $t = 0$ son: concentraciones uniformes de aniones y cationes, $C_A = C_C = C_0$ y una variación lineal del potencial eléctrico entre 0 y ϕ_0 . Las condiciones de contorno en los extremos de la celda unidimensional son los siguientes. Para $x = 0$: $j_A = -D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} + \mu_A C_A \frac{\partial \phi}{\partial x} = 0$; $\frac{\partial C_C}{\partial x} = 0$; $\phi = 0$. Para $x = L$: $j_A = -D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} + \mu_A C_A \frac{\partial \phi}{\partial x} = 0$; $C_C = C_A$; $\phi = V_0$. Aquí, $x = 0$ corresponde al cátodo, $x = x_0$ al ánodo y ϕ_0 es la diferencia de potencial entre ambos electrodos.

En resumen, el sistema de ecuaciones que describe la electrodeposición unidimensional consiste en un par de ecuaciones parabólicas para el transporte iónico y una ecuación elíptica unidimensional (ecuación diferencial ordinaria) para el potencial electrostático, sujeta a condiciones de Dirichlet, Neumann y Fourier. Su solución configura lo que en matemática se denomina un problema de perturbación singular, con todas las dificultades numéricas que su simulación acarrea.

EL MODELO NUMÉRICO

Hemos visto que el problema de ECD presenta dos escalas que difieren notoriamente: una zona de casi neutralidad que ocupa la mayor parte de la celda y una zona de carga espacial catódica o capa límite de carga, varios órdenes de magnitud menor que aquélla. En el método de diferencias finitas (como en cualquier otro método discreto), el uso de una grilla uniforme está severamente limitado, situación que se torna crítica a medida que se aumenta la concentración. Cuando esto sucede, es menester aumentar la densidad de nodos para poder resolver la zona de carga espacial catódica. Esto resulta notoriamente ineficiente en cuanto al uso de memoria y de tiempo de cálculo, ya que en la mayor parte de la celda la concentración de iones es prácticamente invariante.

Para superar este inconveniente aquí se utiliza una grilla exponencialmente espaciada con $N + 1$ puntos (N par), cuyos nodos están dados por

$$x_i = h \left(e^{\alpha i} - 1 \right) \quad \text{para } 0 \leq i \leq N/2 \quad (6)$$

$$x_i = h \left\{ 2e^{\alpha N/2} - e^{[\alpha(N-i)]} - 1 \right\} \quad \text{para } N/2 < i \leq N \quad (7)$$

donde h es el espaciado entre el primer y segundo punto y α se calcula por la condición $x(N/2) = 0,5$. Para los cálculos se utilizó $N = 200$ y $h = 1,6 \times 10^{-4}$ para concentraciones de 10^{17} cm^{-3} .

El sistema de ecuaciones en diferencias finitas, en el nivel temporal $n + 1$, se reduce a

$$\delta_i^+ C_i^{n+1} - \alpha_i^+ C_{i-1}^{n+1} - \beta_i^+ C_{i+1}^{n+1} = C_i^n \quad (8)$$

$$\delta_i^- A_i^{n+1} - \alpha_i^- A_{i-1}^{n+1} - \beta_i^- A_{i+1}^{n+1} = A_i^n \quad (9)$$

$$\frac{-\phi_{i+1}}{h_{i+1}} + \frac{\phi_i 2\bar{h}_i}{h_i h_{i+1}} - \frac{\phi_{i-1}}{h_i} = h_i \text{Po} \left(C_i^{n+1} - A_i^{n+1} \right) \quad i = 2, \dots, N \quad (10)$$

donde en las ecuaciones (8)–(10) el supraíndice ‘+’ en los coeficientes corresponde a cationes y el ‘-’ a los aniones. C es aquí la concentración de cationes y A la de aniones. Los coeficientes asociados a la grilla variable en el nodo i -ésimo son

$$h_i = (x_i - x_{i-1})/L \quad i = 2, \dots, N + 1 \quad (11)$$

$$\bar{h}_i = (h_i + h_{i+1})/2 \quad i = 2, \dots, N \quad (12)$$

$$\alpha_i^\pm = \frac{k}{\bar{h}_i h_i} \left[\frac{1}{\text{Pe}} + \frac{1}{2} M_\pm (\phi_{i-1} - \phi_i) \right] \quad (13)$$

$$\beta_i^\pm = \frac{k}{\bar{h}_i h_{i+1}} \left[\frac{1}{\text{Pe}} + \frac{1}{2} M_\pm (\phi_{i+1} - \phi_i) \right] \quad (14)$$

$$\delta_i^\pm = 1 + \frac{k}{h_i} \left\{ \frac{2}{\text{Pe} h_{i+1}} + \frac{1}{2} M_\pm \left[\frac{\phi_i - \phi_{i-1}}{h_i} - \frac{\phi_{i+1} - \phi_i}{h_{i+1}} \right] \right\} \quad (15)$$

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

La descripción anterior corresponde a un método implícito con diferencias centradas. Las condiciones de contorno se aproximan a segundo orden. El sistema de ecuaciones resultante es no lineal y se resuelve por un método SOR⁹. En principio, se utilizó como valores iniciales para el paso temporal $n + 1$, las valores de C , A y ϕ correspondientes al paso n . Posteriormente, se encontró que agregando una corrección de primer orden: $u^{n+1} \approx u^n + \Delta u \approx 2u^n - u^{n-1}$ y $\phi^{n+1} \approx \phi^n + \Delta \phi \approx 2\phi^n - \phi^{n-1}$ se logra una convergencia más rápida.

Se constató que, para una malla espacial fija, el algoritmo es inestable para pasos temporales superiores a un valor límite que es función del valor de la concentración. Para obtener el valor óptimo se utilizó un algoritmo adaptativo que ajusta el paso de tiempo en función de la velocidad de convergencia. La estrategia consiste en reducir el paso de tiempo cuando el sistema de ecuaciones (8)–(10) no satisface el criterio de convergencia luego de un número determinado de iteraciones; o bien incrementarlo si dicho criterio se alcanza en pocas iteraciones. En nuestro caso adoptamos, como valores límite óptimos seis y tres ciclos, respectivamente, y un factor de ajuste para el paso k del 20 %.

RESULTADOS NUMÉRICOS

Las Figuras 3 y 4 muestran la distribución de cationes y el potencial en la celda obtenidos para una concentración de 10^{15} cm^{-3} a un tiempo de 44 s (muy próximo al estado estacionario). Los resultados numéricos de la Figura 3 son cualitativamente semejantes a las mediciones experimentales presentadas en la Figura 2b, a pesar de las diferencias en la parametrización física (para 1 M, $C_0 = 6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$). En las Figuras 5 y 6 se muestra una ampliación de la zona catódica. Allí se observa la extensión de la capa límite, donde ocurre la caída abrupta del potencial. Dentro de la región de carga espacial quedan incluidos ocho puntos. Nótese que, de haber utilizado una grilla uniforme, hubiera sido necesaria una grilla de 4000 puntos. Esto evidencia una significativa economía en el procedimiento de cálculo.

En las Figuras 7 y 8 se muestra la evolución de la concentración de cationes y del potencial, donde se puede observar la convergencia hacia el estado estacionario. En dicha evolución es claramente visible el crecimiento de la zona con ausencia de electroneutralidad (presencia de cargas positivas) y la creación de una capa límite cargada. La generación de una capa límite a medida que el sistema converge al estado estacionario es un ejemplo típico de un problema de perturbación singular. Nótese en la Figura 7 las oscilaciones en la zona anódica producidas por las condiciones de borde no lineales. Esto no afecta la convergencia al estado estacionario. Igualmente, en la Figura 8 la evolución representada no se corresponde con la evolución física del sistema, sino que está motivada por la metodología

utilizada en la variación del paso temporal, buscando una mayor velocidad de convergencia al estado estacionario. Cuando, como en este caso, el paso temporal no está correctamente escalado, se está simulando un proceso denominado seudoevolucionario.

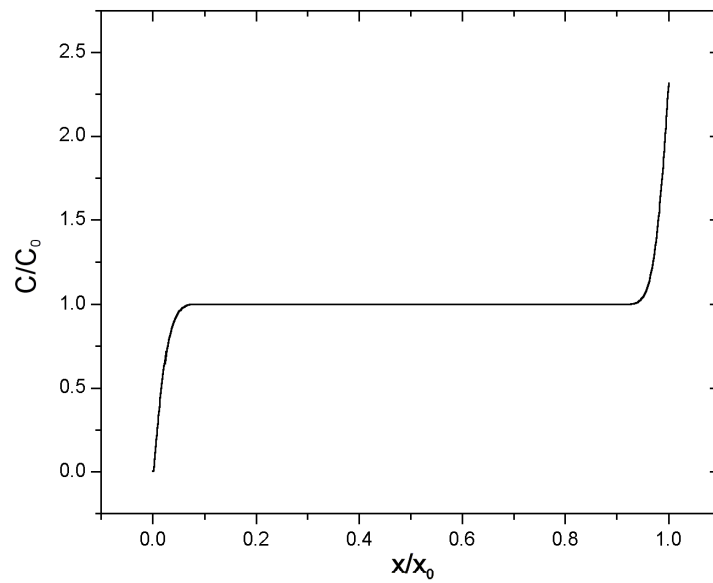


Figura 3. Perfil de concentración de iones (cationes y aniones superpuestos) simulado numéricamente para $t = 44$ s y $C_0 = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$

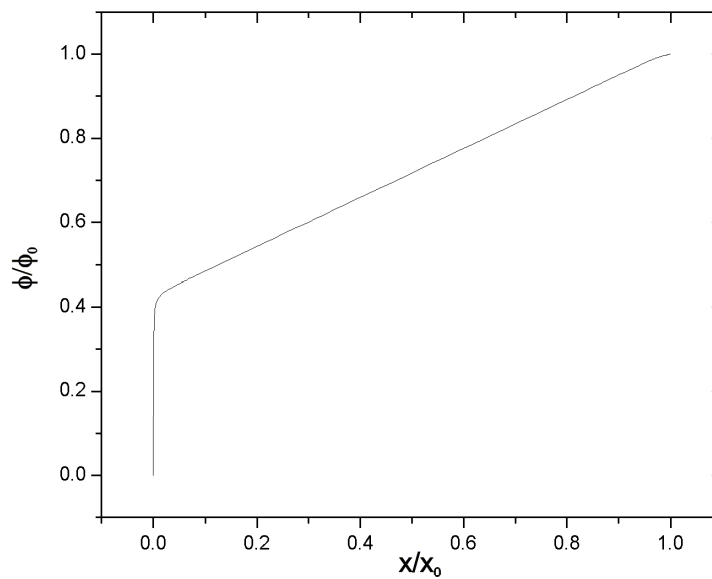


Figura 4. Perfil de potencial electrostático simulado numéricamente para $t = 44$ s y $C_0 = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$

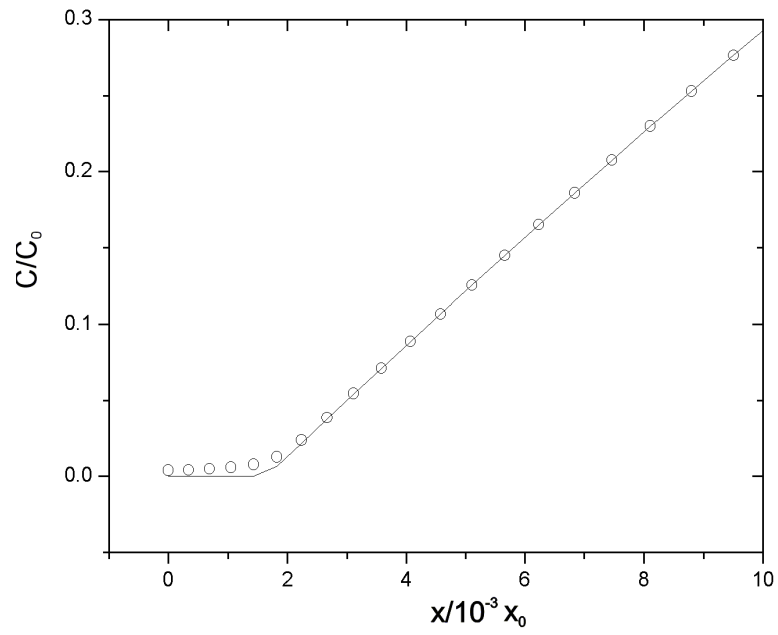


Figura 5. Detalle de la Figura 3 en la región cercana al cátodo: aniones (-); cationes (\circ)

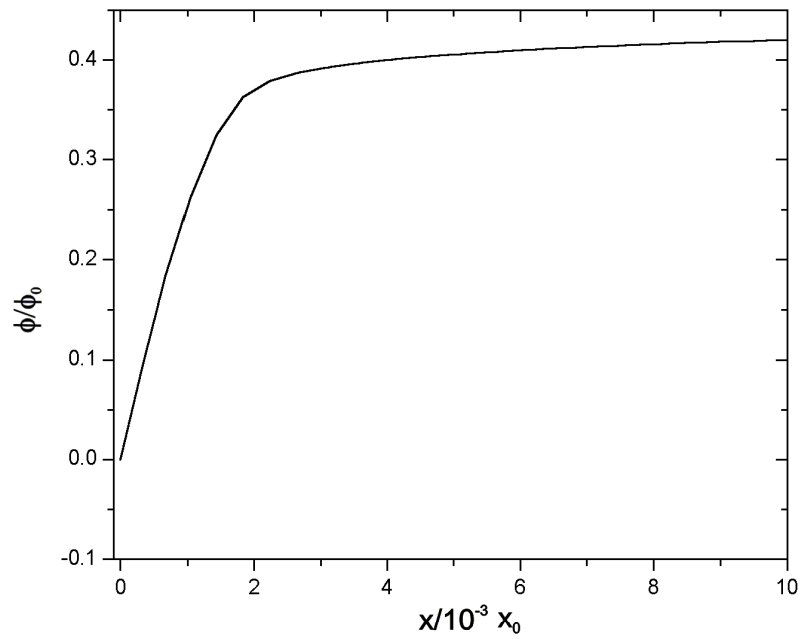


Figura 6. Detalle de la Figura 4 en la región cercana al cátodo

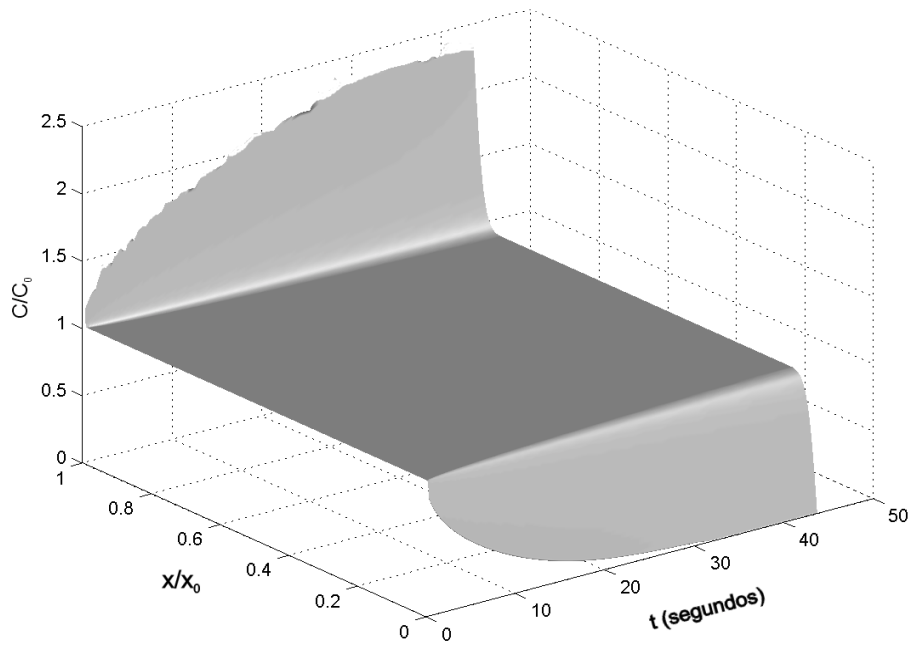


Figura 7. Evolución numérica temporal del perfil de concentración de cationes.
 $C_0 = 10^{15} \text{cm}^{-3}$

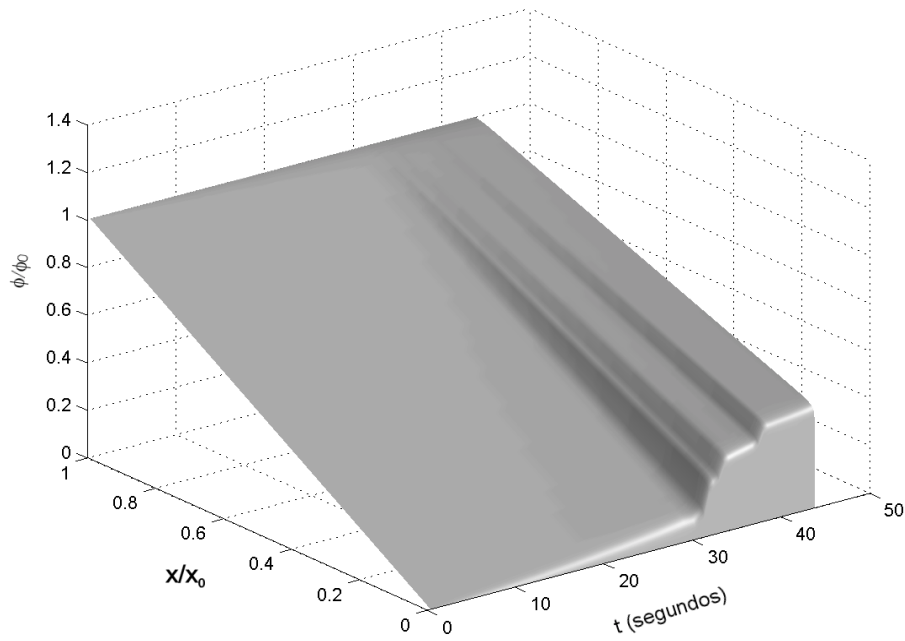


Figura 8. Evolución numérica temporal del perfil de potencial electrostático.
 $C_0 = 10^{15} \text{cm}^{-3}$

Con el objeto de comparar el comportamiento del modelo numérico a distintas concentraciones, en la Figura 9 se grafica el término fuente (forzante) de la ecuación de Poisson 3 para concentraciones de 10^{15} y 10^{17} cm^{-3} a los 5,4 s. Se observa que al aumentar la concentración, el acoplamiento con las ecuaciones de transporte es más acentuado, lo que implica una evolución más rápida del sistema físico.

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

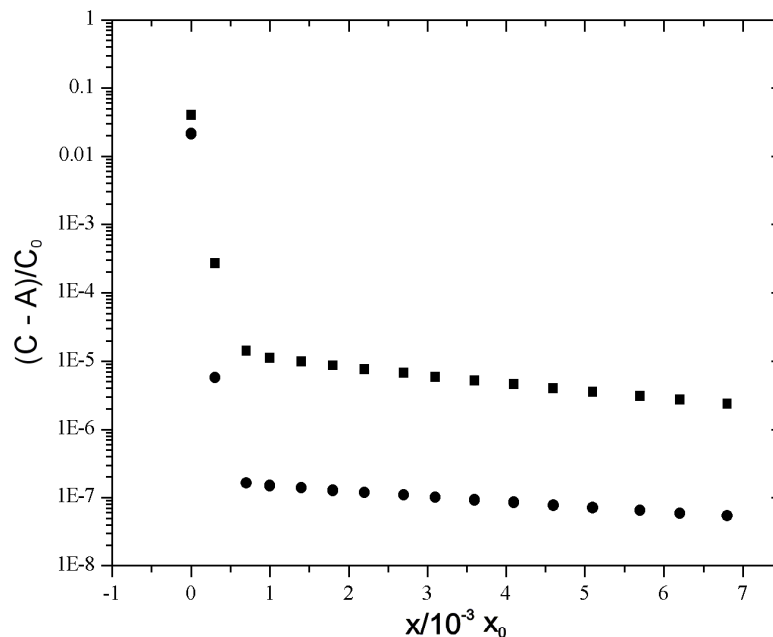


Figura 9. Simulación numérica del forzante electrostático (diferencia de concentración entre cationes y aniones) en la vecindad del cátodo, $t = 5,4$ s: $C_0 = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (\square); $C_0 = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (\circ)

AGRADECIMIENTOS

G.M. agradece el cálido recibimiento y las interesantes discusiones mantenidas con J. Claret, F. Sagues y P. Trigueros en una visita realizada al Departamento de Química Física de la Universidad de Barcelona y agradece también a la Comisión Fulbright por el otorgamiento de una beca. G.M. y F.V.M. son investigadores del CONICET, Argentina. Este trabajo fue parcialmente subvencionado por proyectos UBA TX187, FOMEC 376/98 y CONICET PIP 379/98.

REFERENCIAS

- 1 P. Trigueros, J. Claret, F. Mas y F. Sagues, *Electroanal. Chem.*, Vol. **312**, pp. 219, (1991); L. López-Tomas, J. Mach, P.P. Trigueros, F. Mas, J. Claret y F. Sagues, *Chaos, Solitons and Fractals*, Vol. **6**, pp. 287, (1995).
- 2 Y. Sawada, A. Dougherty y J.P. Golub, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. **56**, pp. 1260, (1986); D. Grier, E. Ben-Jacob, R. Clarke y L. M. Sander, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. **56**, pp. 1264, (1986); T. Vicsek, *Fractal Growth Phenomena*, World Scientific, Singapore, (1992).

- 3 V. Fleury, J. Kaufman y B. Hibbert, *Nature*, Vol. **367**, pp. 435, (1994).
- 4 J. Huth, H. Swinney, W. McCormick, A. Kuhn y F. Argoul, *Phys. Rev. E*, Vol. **51**, pp. 3444, (1995).
- 5 R.H. Cork, D.C. Pritchard y W.Y. Tam, *Phys. Rev. A*, Vol. **44**, pp. 6940, (1991).
- 6 K.A. Linehan y J.R. de Bruyn, *Can. J. Phys.*, Vol. **73**, pp. 177, (1995).
- 7 J.N. Chazalviel, *Phys. Rev. A*, Vol. **42**, pp. 7355, (1990).
- 8 J.N. Chazalviel, M. Rosso, E. Chassaing y V. Fleury, *J. Electroanal. Chem.*, Vol. **407**, pp. 61, (1996).
- 9 G. Marshall, “*Solución numérica de ecuaciones diferenciales*”, Tomo 2, Reverté, Buenos Aires, (1984).
- 10 G. Marshall y P. Mocskos, *Phys. Rev. E*, Vol. **55**, pp. 549, (1997); G. Marshall, E. Perone, P. Tarela y P. Mocskos, *Chaos, Solitons and Fractals*, Vol. **6**, pp. 315, (1995); G. Marshall, P. Mocskos y M. Olivella, in *Mater. Res. Soc. Proc.*, Vol. **407**, Pittsburg, PA, pp. 355, (1996).
- 11 G. Marshall, P. Mocskos, H.L. Swinney y J.M. Huth, *Phys. Rev. E*, Vol. **59**, pp. 2157, (1999).
- 12 S. Dengra, G. Marshall y F. Molina, *J. Phys. Soc. Japan*, Vol. **69**, pp. 963, (2000); G. Marshall, P. Mocskos, F. Molina y S. Dengra, in *Mater. Res. Soc. Proc.*, Vol. 451, pp. 147, Materials Research Society, Pittsburg, PA (1997).
- 13 G. González, G. Marshall, F.V. Molina, S. Dengra y M. Rosso, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. **148**, C479, (2001).
- 14 A.J. Bard y L.R. Faulkner, “*Electrochemical methods, fundamentals and applications*”, Wiley, New York, (1980).
- 15 J.S. Newman, “*Electrochemical Systems*”, Prentice Hall, New Jersey, (1973).
- 16 V.G. Levich, “*Physicochemical Hydrodynamics*”, Prentice Hall, New Jersey, (1962).