

ВЕСЦІ НАЦЫЯНАЛЬНАЙ АКАДЭМІІ НАВУК БЕЛАРУСІ № 3 2014  
СЕРЫЯ ФІЗІКА-ТЭХНІЧНЫХ НАВУК

УДК 621.357.7

И. И. КУЗЬМАР, Н. В. БОГУШ, Л. К. КУШНЕР, А. А. ХМЫЛЬ

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МАССОПЕРЕНОСА  
В СУЛЬФАТНО-АММИАКАТНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ СЕРЕБРЕНИЯ  
ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники*

*(Поступило в редакцию 10.02.2014)*

**Введение.** Разработка технологических процессов электроосаждения тонкопленочных материалов связана с необходимостью проведения множества экспериментов. Современные тенденции развития электрохимии предполагают применение методов математического моделирования для прогнозирования их функциональных свойств. В продолжение работы [1] проведено физико-математическое моделирование процессов массопереноса в сульфатно-аммиакатном электролите серебрения при формировании композиционных материалов серебро-вольфрам в стационарных и динамически изменяющихся условиях электролиза. Модель базируется на классических законах электрохимической кинетики [2–6].

**Результаты расчетов и их обсуждение.** Равновесную систему сульфатно-аммиакатного электролита (в состав которого входит  $\text{AgNO}_3 - 35$  г/л;  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - 3,5-20,0$  г/л;  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - 170$  г/л;  $\text{NH}_4\text{OH} - 20$  г/л) математически представили в виде матрицы состава с учетом существующих электрохимических равновесий и соответствующих значений термодинамических констант нестойкости комплексных ионов и констант ионизации кислот и оснований, а также коэффициентов диффузии (таблица).

**Матрица состава сульфатно-аммиакатного электролита серебрения**

| Частица $A_j$                        | Компонент                |       |       |       |       |       | Константа образования  |
|--------------------------------------|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--|
|                                      | $k_1$                    | $k_2$ | $k_3$ | $k_4$ | $k_5$ | $k_6$ |  |
|                                      | матрица состава $a_{ij}$ |       |       |       |       |       |  |
| $k_1 = A_1 = [\text{H}^+]$           | 1                        | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | $\beta_1 = 1$  |
| $k_2 = A_2 = [\text{Ag}^+]$          | 0                        | 1     | 0     | 0     | 0     | 0     | $\beta_2 = 1$  |
| $k_3 = A_3 = [\text{WO}_4^{2-}]$     | 0                        | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | $\beta_3 = 1$  |
| $k_4 = A_4 = [\text{NH}_4^+]$        | 0                        | 0     | 0     | 1     | 0     | 0     | $\beta_4 = 1$  |
| $k_5 = A_5 = [\text{SO}_4^{2-}]$     | 0                        | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | $\beta_5 = 1$  |
| $k_6 = A_6 = [\text{NO}_3^-]$        | 0                        | 0     | 0     | 0     | 0     | 1     | $\beta_6 = 1$  |
| $A_7 = [\text{OH}^-]$                | -1                       | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | $\beta_7 = [\text{OH}^-] [\text{H}^+]$                                   |
| $A_8 = [\text{AgNH}_3^+]$            | 0                        | 1     | 0     | 0     | -1    | 0     | $\beta_8 = [\text{AgNH}_3^+]/[\text{Ag}^+] [\text{NH}_3]$                |
| $A_9 = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$ | 0                        | 1     | 0     | 0     | -2    | 0     | $\beta_9 = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]/[\text{Ag}^+] [\text{NH}_3]^2$   |
| $A_{10} = [\text{NH}_3]$             | 0                        | 0     | 0     | -1    | 0     | 0     | $\beta_{10} = [\text{NH}_4^+]/[\text{NH}_3] [\text{H}^+]$                |
| $A_{11} = [\text{HSO}_4^-]$          | 1                        | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | $\beta_{11} = [\text{HSO}_4^-]/[\text{H}^+] [\text{SO}_4^{2-}]$          |
| $A_{12} = \text{H}_2\text{SO}_4$     | 2                        | 0     | 0     | 0     | 1     | 0     | $\beta_{12} = [\text{H}_2\text{SO}_4]/[\text{H}^+]^2 [\text{SO}_4^{2-}]$ |
| $A_{13} = \text{HNO}_3$              | 1                        | 0     | 0     | 0     | 0     | 1     | $\beta_{13} = [\text{HNO}_3]/[\text{H}^+] [\text{NO}_3^-]$               |
| $A_{14} = [\text{HWO}_4^-]$          | 1                        | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | $\beta_{14} = [\text{HWO}_4^-]/[\text{H}^+] [\text{WO}_4^{2-}]$          |
| $A_{15} = \text{H}_2\text{WO}_4$     | 2                        | 0     | 1     | 0     | 0     | 0     | $\beta_{15} = [\text{H}_2\text{WO}_4]/[\text{H}^+]^2 [\text{WO}_4^{2-}]$ |

Применительно к сульфатно-аммиачному электролиту серебрения математическая модель процесса массопереноса имеет следующий вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{[H^+]} = [H^+] - [OH^-] + [NH_3] + [NH_4^+] + [AgNH_3^+] + [Ag(NH_3)_2^+] + \\ + [HSO_4^-] + 2[H_2SO_4] + [HNO_3]; \\ C_{[Ag^+]} = [Ag^+] + [AgNH_3^+] + [Ag(NH_3)_2^+]; \\ C_{[WO_4^{2-}]} = [WO_4^{2-}] + [HWO_4^-] + [H_2WO_4]; \\ C_{[NH_4^+]} = [NH_4^+] + [AgNH_3^+] + [Ag(NH_3)_2^+]; \\ C_{[NO_3^-]} = [NO_3^-] + [HNO_3]; \\ C_{[SO_4^{2-}]} = [SO_4^{2-}] + [HSO_4^-] + [H_2SO_4]; \end{array} \right. \quad (1)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} K_{H_2O} \Leftrightarrow [OH^-][H^+]; \\ WO_4^{2-} + H^+ \Leftrightarrow HWO_4^-; \\ AgNH_3^+ \Leftrightarrow Ag^+ + NH_3; \\ Ag(NH_3)_2^+ \Leftrightarrow AgNH_3^+ + NH_3; \\ HSO_4^- \Leftrightarrow H^+ + SO_4^{2-}; \\ H_2SO_4 \Leftrightarrow HSO_4^- + H^+; \\ Ag_2O + 4NH_3 + H_2O \Leftrightarrow 2[Ag(NH_3)_2]OH; \end{array} \right. \quad (2)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} D_{H^+} \frac{\partial}{\partial x} [H^+] - D_{OH^-} \frac{\partial}{\partial x} [OH^-] + 4D_{NH_4^+} \frac{\partial}{\partial x} [NH_4^+] + 3DAgNH_3^+ \frac{\partial}{\partial x} [AgNH_3^+] + \\ + 6D_{Ag(NH_3)_2^+} \frac{\partial}{\partial x} [Ag(NH_3)_2^+] - D_{HSO_4^-} \frac{\partial}{\partial x} [HSO_4^-] = \frac{i_{H^+} \delta_c}{F}; \\ D_{Ag^+} \frac{\partial}{\partial x} [Ag^+] + 3D_{AgNH_3^+} \frac{\partial}{\partial x} [AgNH_3^+] + D_{Ag(NH_3)_2^+} \frac{\partial}{\partial x} [Ag(NH_3)_2^+] = \frac{i_{Ag^+} \delta_c}{F}; \\ -2D_{WO_4^{2-}} \frac{\partial}{\partial x} [WO_4^{2-}] = \frac{i_{WO_4^{2-}} \delta_c}{F}; \\ D_{NH_4^+} \frac{\partial}{\partial x} [NH_4^+] - D_{AgNH_3^+} \frac{\partial}{\partial x} [AgNH_3^+] - 2D_{Ag(NH_3)_2^+} \frac{\partial}{\partial x} [Ag(NH_3)_2^+] = 0; \\ -2D_{SO_4^{2-}} \frac{\partial}{\partial x} [SO_4^{2-}] - D_{HSO_4^-} \frac{\partial}{\partial x} [HSO_4^-] = 0; \\ -D_{NO_3^-} \frac{\partial}{\partial x} [NO_3^-] = 0; \end{array} \right. \quad (3)$$

$$[C_i]_{x=\delta} = [C_i]^0; \quad C_i]_{x=0} = [C_i]^s, \quad (4)$$

где  $[C_i]^0, [C_i]^s$  – концентрации  $i$ -го компонента в объеме электролита и на поверхности электрода соответственно. Толщину диффузионного слоя  $\delta_c$  приняли равной  $1,6 \cdot 10^{-3}$  дм [6].

Левая часть системы уравнений (1) равна значению общих концентраций:  $C_{(Ag^+)} = 0,2061$ ,  $C_{(WO_4^{2-})} = 0,0109$ ,  $C_{(NH_4^+)} = 3,4447$ ,  $C_{(SO_4^{2-})} = 1,2869$ ,  $C_{(NO_3^-)} = 0,2061$  моль/л, которые рассчитали исходя из состава электролита согласно [3].

Система уравнений (3) описывает общий перенос тока по металлу и водороду в плоскости, перпендикулярной к поверхности электрода, а также поток ионных и молекулярных форм, не участвующих в электрохимической реакции. Решение полученных уравнений при граничных условиях (4) позволяет установить зависимость между изменением концентрации ионов в объеме электролита и на поверхности электрода в процессе электролиза в зависимости от плотности тока, проходящего через систему.

Система уравнений (1)–(4) численно решена с использованием программы Mathcad 7.0 Professional для сульфатно-аммиачного электролита серебрения, в котором присутствуют растворимые соединения вольфрама, при монотонном изменении pH и заданных значениях общих концентраций компонентов (рис. 1). Серебро существует в электролите в виде простых ионов  $[Ag^+]$  и комплексов  $[AgNH_3^+]$ ,  $[Ag(NH_3)_2^+]$ . При увеличении pH от 1 до 14 наблюдается линейный рост концентрации  $[AgNH_3^+]$  в объеме электролита, концентрация же  $[Ag(NH_3)_2^+]$  линейно растет до значения pH = 5, достигает максимума, а затем остается неизменной. Так как электролит серебрения используется при pH = 9–10, то при расчетах наибольший интерес представлял данный диапазон. В рабочем интервале pH в объеме электролита серебрения преобладают ионные и молекулярные формы, которые определяют характер протекающих процессов и качество получаемых покрытий. Концентрации  $[NH_3]$ ,  $[NH_4^+]$ ,  $[HSO_4^-]$ ,  $[SO_4^{2-}]$  являются сильными буферами,  $[Ag(NH_3)_2^+]$  и  $[WO_4^{2-}]$  остаются постоянными при pH  $\geq 5$ . Концентрации  $[AgNH_3^+]$  и  $[OH^-]$  увеличиваются с повышением pH, концентрация  $[Ag^+]$  уменьшается с повышением pH (рис. 1).

Решение системы уравнений (1)–(3) при граничных условиях (4), исходном значении температуры  $T = 293$  К и pH = 10 позволило рассчитать распределение концентраций ионных форм в прикатодном слое электролита серебрения в зависимости от приложенного тока (рис. 2). С увеличением плотности катодного тока резко уменьшаются значения поверхностных концентраций разряжающихся на катоде серебросодержащих ионов, которые в области предельного тока стремятся к нулю. Концентрация ионов  $[OH^-]^s$  в приповерхностной области с ростом плотности тока увеличивается. Происходит подщелачивание прикатодного пространства.

Кинетика электроосаждения серебра из сульфатно-аммиачного электролита имеет смешанный характер [7]. На основании результатов моделирования процессов массопереноса и полученных концентрационных распределений ионов на поверхности электрода и в объеме электролита рассчитаны диффузионные предельная плотность тока и перенапряжение, оценено его влияние на катодную поляризацию. Значение предельной диффузионной плотности тока, найденное по поляризационной характеристике, снятой в гальваностатическом режиме на потенциостате ПИ-50-1, равно  $i_d^{эксп} = 2,000$  А/дм<sup>2</sup>. Оно совпадает с расчетной величиной предельной диффузионной плотности тока катодного процесса  $i_d^{теор} = 2,051$  А/дм<sup>2</sup>.

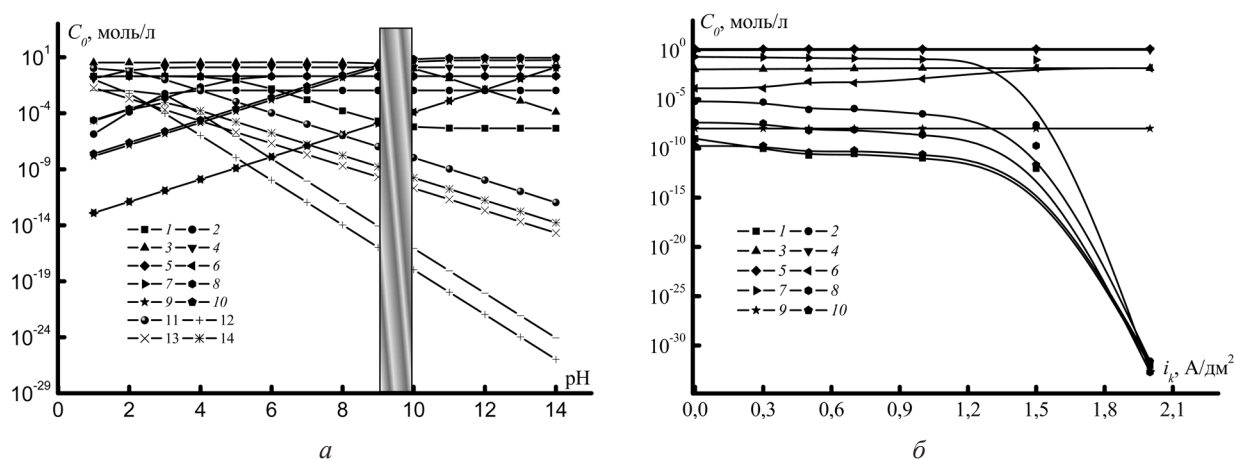


Рис. 1. Концентрационные распределения в объеме сульфатно-аммиачного электролита серебрения при различных значениях pH и плотности тока 0,7 А/дм<sup>2</sup> (а), при pH = 10 и различных плотностях тока (б):

1 –  $[Ag^+]$ , 2 –  $[WO_4^{2-}]$ , 3 –  $[NH_4^+]$ , 4 –  $[SO_4^-]$ , 5 –  $[NO_3^-]$ , 6 –  $[OH^-]$ , 7 –  $[AgNH_3^+]$ , 8 –  $[Ag(NH_3)_2^+]$ , 9 –  $[HSO_4^-]$ , 10 –  $[HWO_4^-]$ ,  
11 –  $[NH_3]$ , 12 –  $H_2SO_4$ , 13 –  $[HNO_3]$ , 14 –  $[H_2WO_4]$

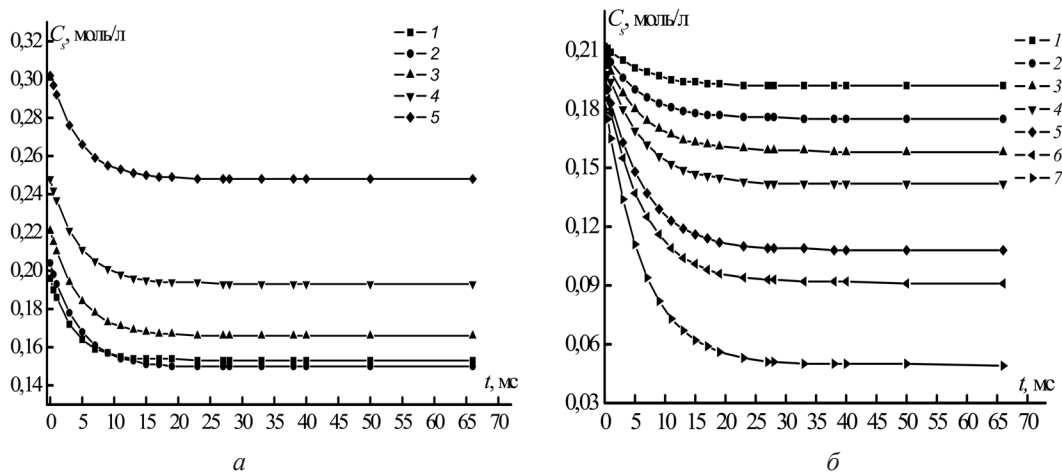


Рис. 2. Концентрационные изменения в прикатодном слое сульфатно-аммиакатного электролита серебрения: *a* – при различном содержании  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и плотности тока  $0,7 \text{ A/дм}^2$ : 1 – без соли вольфрама, 2 – 3,5 г/л  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , 3 – 9 г/л, 4 – 18 г/л, 5 – 35 г/л  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ; *б* – при различной плотности тока и содержании в электролите 3,5 г/л  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 1 –  $0,3 \text{ A/дм}^2$ ; 2 – 0,5; 3 – 0,7; 4 –  $0,9 \text{ A/дм}^2$ ; 5 – 1,3; 6 – 1,5; 7 –  $2,0 \text{ A/дм}^2$

Метод математического моделирования использован для изучения процессов массопереноса при электроосаждении тонкопленочных материалов серебро–вольфрам в динамических условиях нестационарного электролиза [8, 9]. Разработанная аналитическая модель массопереноса в сульфатно-аммиакатном электролите серебрения, учитывающая присутствие соединений вольфрама, в условиях нестационарного электролиза отражает зависимость концентрации разряжающихся ионов на электроде и в толще диффузионного слоя от амплитуды и частоты различных форм периодического тока. Установлено, что при наложении тока в электролите наблюдается резкое уменьшение концентрации ионов серебра. При катодной плотности тока  $0,7 \text{ A/дм}^2$  уменьшение концентрации до минимума происходит в течение 24 мс. Чем больше величина плотности тока, тем значительнее снижение концентрации. После уменьшения или отключения тока происходит восстановление концентрации ионов металла (рис. 3).

Согласно методике, приведенной в [10, 11], рассчитано оптимальное амплитудное значение импульсного тока, которое позволяет избежать существенного обеднения прикатодного слоя разряжающимися ионами и максимально использовать достоинства импульсного режима электроосаждения. Рекомендуемая средняя плотность тока при концентрации соли вольфрама 3,5 г/л равна  $0,5\text{--}0,7 \text{ A/дм}^2$ . Из условия массопереноса определены длительность импульса (с учетом переходного времени) и длительность паузы (исходя из постоянной времени диффузии, определяющей время, в течение которого происходит частичное выравнивание концентрации в приэлектродном

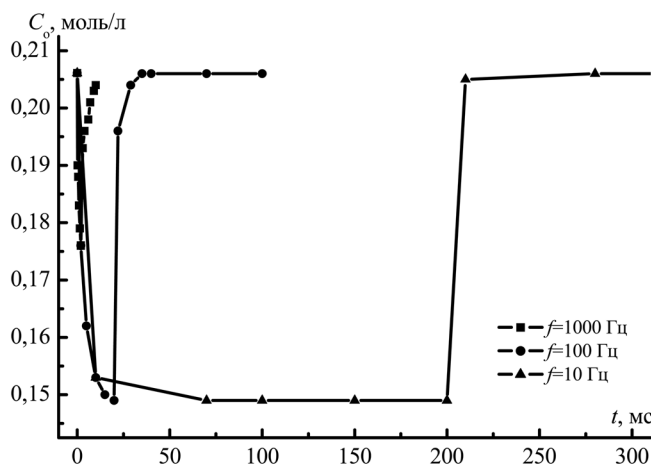


Рис. 3. Влияние частоты импульсного тока на концентрационные изменения в прикатодной области при содержании в электролите 3,5 г/л  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

слое) с учетом кинетических постоянных процесса электроосаждения покрытий серебро–вольфрам из сульфатно-аммиачного электролита. Выполненные расчеты показали, что длительность импульса должна быть  $t_{\text{и}} \leq 95$  мс, а длительность паузы  $t_{\text{п}} \geq 157$  мс (рис. 3).

**Заключение.** Представленный феноменологический подход адекватно описывает процессы массопереноса в сульфатно-аммиачном электролите серебрения в присутствии соли вольфрама на постоянном и периодическом токах. Полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с расчетными значениями, подтверждая адекватность предложенной математической модели. Результаты моделирования позволили оптимизировать состав электролита и параметры импульсного тока.

## Литература

1. Мушовец И. И., Достанко А. П., Хмыль А. А. // Весці НАН Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. 2001. № 4. С. 75–81.
2. Бек М., Надьнал И. Исследование комплексообразования новейшими методами. М., 1989.
3. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М., 1967.
4. Кублановский В. С., Гордынский А. В., Белинский В. Н., Глуцук Т. С. Концентрационные изменения в приэлектродных слоях в процессе электролиза. Киев, 1978.
5. Справочник по электрохимии / Под ред. А. М. Сухотина. Л., 1981.
6. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М., 1979.
7. Кузьмар И. И., Бозуш Н. В., Кушнер Л. К., Хмыль А. А. // Инженерия поверхности. Новые порошковые композиционные материалы. Сварка: Сб. докл. Междунар. симпозиума. Минск, 22–25 марта 2011 г.: в 2 ч. Мн., 2011. Ч. 2. С. 174–179.
8. Полукаров Ю. М., Гринина В. В. // Электрохимия. 1985. Т.22. С. 3–61.
9. Костин Н. А., Кублановский В. С., Заблудовский А. В. Импульсный электролиз. 1989.
10. Мушовец И. И., Хмыль А. А., Достанко А. П. // Докл. НАН Беларусі. 2001. Т. 45, № 3. С. 116–119.
11. Кузьмар И. И., Вакульчик В. А., Кушнер Л. К., Хмыль А. А. // Докл. БГУИР. 2011. № 6 (60). С. 34–38.

*I. I. KUZMAR, N. V. BOGUSH, L. K. KUSHNER, A. A. KHYML*

## MATHEMATICAL MODELLING OF MASS TRANSPORT PROCESSES AT ELECTRODEPOSITION OF SILVER FROM AMMINE-SULPHATE ELECTROLYTE AT FORMATION OF THIN FILM MATERIALS

### Summary

The mechanism and kinetics of electrodeposition of silver coatings from ammine-sulphate electrolyte are studied. Outgoing from a composition and properties of the electrolyte, the distribution of ionic forms in the bulk solution and in the pre-cathode layer has been calculated on the basis of equations of a steady-state diffusion. The mathematical modelling of the current-potential relationship and limiting currents are reviewed. The contribution of a diffusive overpotential to electrode polarization has been estimated. Modes of pulsed current have been optimized.