

УДК 533.92

ХРОНОАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ НАХОЖДЕНИЕ СКОРОСТИ НУКЛЕАЦИИ, КОЛИЧЕСТВА ЗАРОДЫШЕЙ И КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ ПРИ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ¹

© 2023 г. Ю. Д. Гамбург*

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский просп., 31, корп. 4, Москва, Россия

*e-mail: gamb@list.ru

Поступила в редакцию 26.01.2022 г.

После доработки 12.12.2022 г.

Принята к публикации 20.01.2023 г.

В предположении о смешанной кинетике процесса выведены новые формулы для вычисления коэффициента диффузии, скорости нуклеации и количества растущих кластеров исходя из экспериментальных кривых зависимости тока от времени при потенциостатической нуклеации и росте осадка при электрокристаллизации. С этой точки зрения проанализирован ряд опубликованных экспериментальных данных. Показано, что при кристаллизации на активной металлической подложке число зародышей может резко возрастать с потенциалом, в отличие от бесструктурных подложек (типа стеклоуглерода), где это число слабо зависит от потенциала.

Ключевые слова: электрокристаллизация, коэффициент диффузии, число зародышей, хроноамперометрия при постоянном потенциале

DOI: 10.31857/S0424857023080042, **EDN:** XXTEGG

ВВЕДЕНИЕ

В технологии электроосаждения металлов и сплавов важное значение имеет структура осадков и, прежде всего, размер субзерен, который определяется параметрами процессов образования и разрастания кристаллических зародышей. Поэтому широкое распространение получило предварительное исследование этих процессов, чаще всего методом изучения потенциостатической зависимости тока от времени на начальной стадии нуклеации. Этот метод стал одним из важнейших в данной области, причем удается определить, мгновенная или прогрессирующая нуклеация имеет место, а также каковы основные параметры процесса – коэффициент диффузии, скорость нуклеации и количество зародышей. Для этого разработаны процедуры, к настоящему времени практически используемые как стандартные [1–4] и уже отраженные в ряде учебников, например [5].

Скорость образования и роста зародышей на инородной подложке отражается на зависимости тока I от времени t на начальной стадии потенциостатического процесса электроосаждения (в дальнейшем под I подразумевается величина

тока на единицу поверхности, но мы не будем ее называть плотностью тока, в силу того, что это просто суммарный ток на множество растущих кластеров). Эта зависимость исходит из нуля в момент включения, и если пренебречь током заряжения двойного слоя и некоторыми нестационарными процессами, которые заканчиваются в первые малые доли секунды, то сначала ток пропорционален времени в степени n , причем величина показателя степени составляет от 0.5 до 3 и зависит от того, является ли рост двумерным или трехмерным, нуклеация мгновенной или прогрессирующей, а также от степени влияния диффузионного торможения этого процесса [5]. В дальнейшем зависимость I от времени проходит через максимум (рис. 1), достижение которого связано с перекрытием полусферических диффузионных зон, образуемых вокруг каждого кластера, и формированием общего плоского диффузионного фронта, после чего процесс переходит в стадию спада тока; при достаточно большом размере электрода и достаточном времени спад описывается уравнением Коттрелла

$$I = nFDC \left[(\pi Dt)^{-1/2} \right]. \quad (1)$$

Точка максимума зависимости $I-t$ характеризует переход от преимущественно полусферической диффузии к преимущественно плоской. Исходя из координат этой точки, находят величины

¹ Статья подготовлена для специального выпуска журнала, посвященного памяти выдающегося электрохимика Олега Александровича Петрия (1937–2021).

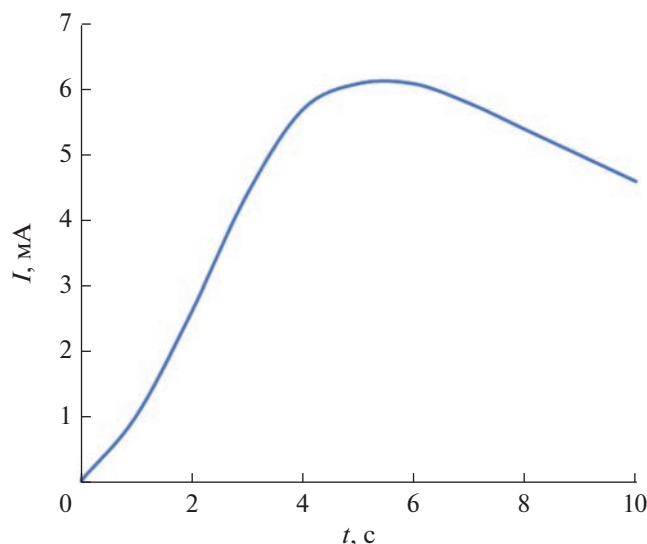


Рис. 1. Типичная экспериментальная кривая время–ток при потенциостатическом включении с последующей нуклеацией и ростом зародышей.

коэффициента диффузии D и количества растущих зародышей N , а в случае прогрессирующей нуклеации также и константу скорости этого процесса [5]. Произведение $(I^2t)_{\max}$ оказывается зависящим только от коэффициента диффузии D и концентрации ионов-реагентов C и равно при мгновенной нуклеации $0.163D(nFC)^2$, а при прогрессирующей $0.260D(nFC)^2$. Время достижения максимума тока равно в первом случае $0.08(DN)^{-1}(CV)^{-1/2}$, откуда можно найти N . Важно отметить, что мгновенная и прогрессирующая нуклеация являются не более чем предельными случаями, соответствующими высокой и низкой константе скорости нуклеации A в уравнении для зависимости N от времени: $N = N_0(1 - \exp(-At))$; при большом это выражение переходит в $AN = N_0$, а при малом $N = N_0At$.

Необходимо подчеркнуть, что в рассматриваемой модели принимаются во внимание только диффузионные процессы, и поэтому в соответствующие формулы не вошли никакие параметры электрохимической кинетики.

Изложенные выше результаты, касающиеся величины D , вполне очевидны, так как произведение (I^2t) в случае уравнения (1) *всегда* (при любом t) равно $(D/\pi)(nFC)^2 \approx 0.3183D(nFC)^2$. Поэтому приведенные выше коэффициенты 0.163 и 0.260 показывают только, что первоначальная сферическая диффузия несколько снизила величину тока в максимуме, особенно при мгновенной (очень быстрой) нуклеации. При этом сама форма зависимости I от t в начале процесса и вблизи максимума существенно различна в случаях мгновенной и прогрессирующей нуклеации.

Но если величина D по указанной причине близко совпадает с определяемой другими методами, то величина N , как правило, на 2–3 порядка ниже экспериментально наблюдаемой (с помощью электронной микроскопии) величины. Это очень значительное расхождение, которое можно объяснить только каким-то дефектом модели [1–4]. Высказывалось предположение, что столь сильное несовпадение связано с произвольностью описания наиболее важной части зависимости тока от времени, а именно той части, которая содержит максимум. Однако анализ, выполненный в [6], показал, что это не так: альтернативная модель рассмотрения перехода диффузии от полусферической к плоской привела примерно к тем же результатам, что и традиционная. То есть некоторый произвол в определении координат максимума кривой $I-t$ нельзя считать причиной несоответствия расчетной и экспериментальной величин количества зародышей.

Мы предполагаем теперь [7], что причиной этого несоответствия является пренебрежение кинетикой электрохимической стадии процесса. Начальный участок зависимости тока от времени после включения потенциала (исключая самый ранний участок, где имеет место зарядка двойного слоя и другие процессы) в действительности почти всегда соответствует случаю смешанной кинетики, когда, согласно модели Флетчера [8], суммарный ток приблизительно пропорционален времени. Точка максимума в обычных условиях также достигается при смешанной кинетике, и лишь впоследствии ток начинает спадать в соответствии с законом Коттрелла.

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

В [7] было показано, что момент достижения максимума тока, как и несколько более ранние моменты, может соответствовать той стадии процесса роста зародышей, при которой грубо-уравнение, описывающее скорость процесса, в случае мгновенной нуклеации и отсутствии перекрытия диффузионных зон имеет линейную форму

$$I_1(t) \approx 4i_{\text{kin}}DNCVt. \quad (2)$$

Коэффициент 4 является приближенным, как и коэффициент 3 в следующем уравнении для прогрессирующей нуклеации. Зависимость I от t при одновременном росте N полусферических кластеров, согласно [8, 9], имеет довольно протяженный линейный участок, описываемый уравнением (2). Это уравнение содержит как диффузионные, так и кинетические параметры и, следовательно, относится к смешанному режиму роста. При прогрессирующей нуклеации оно переходит в квадратичное по времени:

$$I_1(t) \approx 3i_{\text{kin}}DAN_0CVt. \quad (3)$$

В этих двух уравнениях важную роль играет величина i_{kin} , которая означает величину плотности тока (в традиционном понимании, т.е. тока на единицу поверхности при равномерном распределении), достигаемого при заданном потенциале в отсутствие диффузионных ограничений.

В общем случае необходимо рассмотреть всю целиком зависимость тока от времени для роста единичного кластера. В течение очень короткого начального периода она является чисто кинетической и не зависит от коэффициента диффузии. В следующий период оно принимает форму (2), а затем роль кинетики постепенно спадает (но очень долго остается существенной). Далее следует учесть роль перекрытия диффузионных зон с последующим спадом тока. Очевидно, что в уравнения для I_{max} и t_{max} должны войти как D , так и i_{kin} . В таком общем виде задача является сложной, и поэтому мы ограничимся простейшими случаями, которые описываются уравнениями (2) и (3). В [7] было показано, что это соответствует наиболее типичным условиям электрокристаллизации.

Когда начинается перекрытие диффузионных зон и образование плоского диффузионного фронта, то процесс в целом следует рассматривать как состоящий из двух последовательных стадий (линейных по концентрации C), и тогда для суммарного тока I получается при мгновенной нуклеации

$$I^{-1} = (4i_{kin} DNCVt)^{-1} + (nFDC)^{-1} [(\pi Dt)^{1/2}], \quad (4)$$

а при прогрессирующей нуклеации

$$I^{-1} = (3i_{kin} DAN_0 CVt^2)^{-1} + (nFDC)^{-1} [(\pi Dt)^{1/2}]. \quad (5)$$

И та, и другая зависимости имеют максимум.

В первом случае, если обозначить $4i_{kin} DNCV = P$, $nFC(D/\pi)^{1/2} = Q$, а координаты максимума, как и ранее, I_{max} и t_{max} , то $P = 3I_{max}/t_{max}$, $Q = 1.5I_{max}(t_{max})^{1/2}$. Это легко проверить простым дифференцированием. Отсюда после простых преобразований получаются следующие выражения для D и N :

$$D = (9\pi/4) (I^2 t)_{max} (nFC)^{-2}, \quad (6)$$

$$N = (nF)^2 C / (3\pi V i_{kin} I_{max} t_{max}),$$

или, то же самое

$$N = 3I_{max} / (4DCV i_{kin} t_{max}). \quad (7)$$

Во втором случае (прогрессирующая нуклеация) аналогичным образом получается

$$D = (25\pi/16) (I^2 t)_{max} (nFC)^{-2}, \quad (8)$$

$$N(t) = AN_0 t = 16(nF)^2 Ct / (15\pi V i_{kin} I_{max} t_{max}^3), \quad (9)$$

или, то же самое

$$N(t) = 5I_{max} t / (3DCV i_{kin} t_{max}^2). \quad (10)$$

Очевидно, что в формулах (9)–(10), в отличие от случая мгновенной нуклеации, речь идет о количестве зародышей в момент времени t . Стационарная скорость нуклеации составляет при этом

$$J(t) = AN_0 = 5I_{max} t / (3DCV i_{kin} t_{max}^2). \quad (11)$$

Обращаем внимание на то, что формулы для коэффициента диффузии отличаются от традиционных лишь незначительными изменениями коэффициента в той же формуле. Формулы же для количества зародышей оказываются совершенно другими.

Этот же подход можно графически представить с помощью координат $t/I - t^{3/2}$ (в случае прогрессирующей нуклеации $t/I - t^{5/2}$). Здесь используется тот факт, что частное t/I — линейно зависит в первом случае от $t^{3/2}$, а во втором от $t^{5/2}$. Поэтому экспериментальная зависимость в указанных координатах переходит в прямую линию с начальной ординатой и угловым коэффициентом, по которым можно найти все необходимые параметры процесса. Так, при мгновенной нуклеации начальная ордината составляет $(4Ni_{kin}CVD)^{-1}$, а угловой коэффициент $(\pi/D)^{1/2}(nFC)^{-1}$. Из углового коэффициента можно найти D , а, зная эту величину, из начальной координаты определяется N . Тип нуклеации определяется по тому, в каких координатах зависимость лучше спрямляется, а также по показателю степени зависимости I от t в самой начальной стадии.

В виде безразмерных зависимостей $I^* = I/I_{max}$ от $t^* = t/t_{max}$ формулы (4) и (5) выглядят соответственно как

$$I^* = 3t^* / [1 + 2(t^*)^{3/2}], \quad (12)$$

$$I^* = 5(t^*)^2 / [1 + 4(t^*)^{5/2}]. \quad (13)$$

Для промежуточного случая быстрой, но не мгновенной нуклеации можно по аналогии предложить промежуточную формулу

$$I^* = 4(t^*)^{3/2} / [1 + 3(t^*)^2]. \quad (14)$$

Вид графиков (12)–(14) показан на рис. 2.

Как правило, эти графики точнее описывают экспериментальные данные, чем значительно более сложные традиционные выражения. График (12) соответствует случаю, когда нуклеация заканчивается на порядок раньше достижения максимума тока, график (13) — случаю, когда при достижении максимума тока нуклеация продолжается с той же скоростью, график (14) — когда нуклеация в основном завершается к моменту достижения максимума тока.

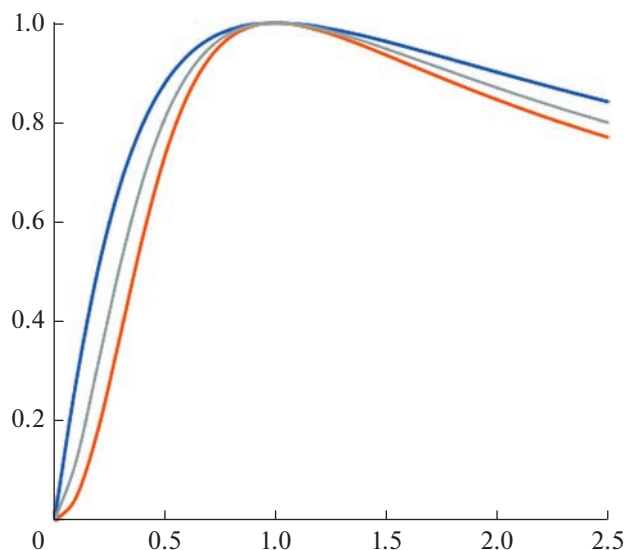


Рис. 2. Вид зависимостей тока от времени в безразмерных координатах: верхняя кривая — мгновенная нуклеация (12), нижняя кривая — прогрессирующая нуклеация (13), средняя кривая — промежуточный случай (14).

Сопоставление с литературными данными

К сожалению, многие авторы экспериментальных работ свои данные приводят главным образом именно в безразмерных координатах $I/I_{\max} - t/t_{\max}$, не приводя абсолютных значений тока и времени. Это не позволяет выполнить достаточно полный анализ этих результатов с нашей точки зрения. Кроме того, большинство авторов не приводят сведений о кинетике процесса выделения металла в изученной области потенциалов, и это не позволяет вычислить количество зародышей из их данных по формулам (7) или (10), так как нет данных о i_{kin} при заданном потенциале, и приходится пользоваться какими-либо независимыми данными, полученными в несколько иных условиях. Вообще, как правило, при исследованиях кинетики нуклеации не придают значения кинетическим параметрам электрохимического процесса, в то время как в классической работе [9] имеются прямые указания на зависимость кинетики нуклеации от плотности тока обмена и коэффициента переноса.

Тем не менее, в нескольких случаях нам удалось сопоставить литературные данные с приведенным выше анализом. Ниже рассмотрены несколько опубликованных ранее работ [10–15].

Данные Смолина и др. [10], полученные при изучении нуклеации меди на монокристаллическом серебряном электроде, интересны тем, что в них нет постоянства произведения $I_{\max}^2 t_{\max}$. В связи с этим сами авторы не пользуются точкой максимума для определения коэффициента диффу-

зии, а находят его из совершенно другой области, относящейся к значительно более высоким потенциалам и к спадающей части кривой ток–время.

Рассмотрение данных [10] показывает, что произведение $I_{\max}^2 t_{\max}$ падает примерно вдвое в интервале перенапряжений от 0.032 до 0.048 В, причем приведенный массив данных показывает, что в этом интервале происходит постепенный переход от прогрессирующей нуклеации к мгновенной. Это хорошо видно, например, из характера кривых $I-t$, которые около 0.040 В теряют перегиб, характерный для прогрессирующей нуклеации. Если быть более точным, то происходит значительное возрастание константы скорости нуклеации A (поскольку мгновенная нуклеация это просто $A \gg t_{\max}^{-1}$).

В то же время такой переход, согласно нашей модели, должен привести к падению $I_{\max}^2 t_{\max}$ лишь примерно в 1.44 раза (по модели Шарифкера–Хилса в 1.6 раза). Это говорит о том, что, видимо, в рассматриваемых данных имеется систематическая ошибка. Можно предположить, что эта ошибка относится к измерениям времени и во всех случаях составляет около 0.4 с. Скорее всего, это связано с несовершенством настройки задающего устройства потенциостата ПИ-50, который использовался в работе, и существенно только на малых временах. Если вместо t_{\max} использовать

величину $(t_{\max} + 0.4)$, то величина $I_{\max}^2 t_{\max}$ в указанной области потенциалов спадает примерно в 1.5 раза, составляя при 0.032 В 4.45×10^{-6} (при температуре 25°C и концентрации ионов меди $C = 10^{-5}$ моль/см³), а при 0.048 В 3.08×10^{-6} .

Учитывая, что в данном случае $n = 2$ и $V = 7.12$ см³/моль, получаем для коэффициента диффузии соответственно по формулам (6) и (8) в обоих случаях $D \approx 0.58 \times 10^{-5}$ см²/с, что довольно близко совпадает с данными [10] и другими литературными данными для диффузии ионов меди. Далее, пользуясь этой величиной коэффициента диффузии, мы рассчитали количество зародышей N по формуле для мгновенной нуклеации при перенапряжениях 40–48 мВ (поскольку, как было указано, в диапазоне перенапряжений ниже 40 мВ имеет место скорее прогрессирующая нуклеация, и невозможно сопоставить расчетные данные с экспериментальными, так как не указан момент, в который определяли N). Как оказалось (табл. 1), это количество существенно возрастает с потенциалом, что совпадает с расчетами, выполненными указанными авторами.

При этом нам пришлось дополнительно воспользоваться своими данными о кинетике процесса в растворе данного состава, так как в [10] таких данных нет. Наши данные также приведены в табл. 1.

В [10] приведено экспериментальное значение количества зародышей, найденное с помощью электронной микроскопии: $2 \times 10^8 \text{ см}^{-2}$, что совпадает с нашими расчетами. Величина стационарной скорости нуклеации в указанном диапазоне перенапряжений (всего 16 мВ) возрастала более чем на 5 десятичных порядков! Это характерно для зародышей, состоящих из 9–10 атомов (что близко к вычислениям авторов статьи, которые приводят величину 7–8 атомов), однако никак не соответствует известным значениям удельной поверхностной энергии меди. Поэтому столь сильную зависимость следует отнести за счет того, что по мере увеличения перенапряжения резко возрастает не только скорость нуклеации, но и количество включаемых в процесс активных центров на поверхности.

Данные [11] для выделения меди на стеклоуглеродном электроде (при перенапряжении 0.45 В и концентрации 0.025 М) в координатах $t/I-t^{3/2}$ хорошо спрямляются, что говорит о мгновенной нуклеации в этом случае. Приведенные в [11] рисунки показывают, что в общепринятых координатах $I-t$ данные не соответствуют ни мгновенной, ни прогрессирующей нуклеации. Обработка результатов [11] по приведенным выше формулам показывает, что суммарное количество зародышей довольно слабо зависит от перенапряжения, а рост максимальной регистрируемой плотности тока при повышении перенапряжения связан главным образом с возрастанием обычного кинетического тока. Вычисленные нами величины N составили для перенапряжения 0.45 В приблизительно $5 \times 10^7 \text{ см}^{-2}$, что близко к экспериментально найденной величине.

Таким образом, можно констатировать существенное различие между кристаллизацией металла на металлической (и притом близко родственной) подложке (медь на серебре) и кристаллизацией на бесструктурной основе (медь на стеклоуглероде).

Этот вывод подтверждается и при анализе других публикаций. Так, в работе Шарифкера и Хиллса [4] по нуклеации жидкой ртути на катоде из стеклоуглерода (мгновенная нуклеация) произведение $N i_{\text{kin}}$ увеличивается от 10^5 до 10^6 А/см^4 в диапазоне перенапряжений от 0.23 до 0.29 В, т.е. на порядок при увеличении перенапряжения на 60 мВ. Очевидно, что в таком диапазоне кинетическая плотность тока возрастает тоже почти на порядок, и, следовательно, возрастание произведения $N i_{\text{kin}}$, практически полностью объясняется ростом плотности тока при постоянстве N . Величину N можно оценить в 10^7 см^{-2} , так как в данном случае при 0.23 В i_{kin} составляет около $10^{-2} \text{ А см}^{-2}$. Следовательно, такова общая плотность активных центров на применявшихся в этой работе образцах

Таблица 1. Плотности тока i_{max} и i_{kin} , времена достижения максимума тока t_{max} и количества растущих зародышей N_0 при различных перенапряжениях η . Концентрация CuSO_4 $C = 10^{-5} \text{ моль/см}^3$, $T = 25^\circ\text{C}$, $V \approx 7.12 \text{ см}^3/\text{моль}$, $D \approx 0.52 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ (по данным [10])

η , мВ	$10^3 i_{\text{max}}$, А/см ²	$10^3 i_{\text{kin}}$, А/см ²	t_{max} , с	$10^{-8} N_0$, см ⁻²
40	0.868	1.98	4.64	1.9
42	1.102	2.14	2.88	3.7
44	1.370	2.32	1.92	7.0
46	1.658	2.51	1.04	18.5
48	1.944	2.72	0.80	32.0

стеклоуглерода. К сожалению, в данном случае можно оценить только порядок величины N .

В статье [12], которая в основном имеет теоретический характер, тем не менее приведены несколько экспериментально полученных транзитных кривых для нуклеации меди на платиновом катоде из подкисленного 0.1 М раствора сульфата при 60°C . Диапазон перенапряжений составлял 0.1 В, осаждение проводилось после предварительного нанесения UPD-слоя меди. Следует отметить, что найденный нами из представленных данных коэффициент диффузии ионов меди при указанной температуре ($5 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$) оказался более чем вдвое выше приведенного в работе. Произведение $N i_{\text{kin}}$, вычисленное по формуле (7), составило от 0.6×10^6 до $7 \times 10^6 \text{ А/см}^4$ в указанном интервале перенапряжений. Как и в предыдущем случае, такое возрастание можно объяснить только возрастанием кинетического тока при практическом постоянстве количества зародышей. То есть количество зародышей и в случае покрытого UPD-слоем платинового электрода также определяется плотностью активных центров, которые все сразу включаются в процесс нуклеации. К сожалению, в данном случае трудно с достаточной точностью определить величину кинетической плотности тока, но если воспользоваться вполне правдоподобной величиной 0.1 А см^{-2} при максимальном перенапряжении, то N имеет порядок 10^8 см^{-2} .

Значительный интерес представляют данные о нуклеации цинка, опубликованные В. Трофименко, Н. Юрченко и И. Криштопом [13]. В этой тщательно выполненной работе исследовали образование зародышей цинка при его выделении на поверхности полированного циркониевого катода из деаэрированного электролита, содержащего 0.5 М ZnO и 6 М NaOH и приготовленного анодным растворением высокочистого цинка в особо чистой щелочи и дополнительно очищенного предварительным электролизом. Эксперименты проводились при 25°C в интервале перена-

Таблица 2. Плотности тока i_{\max} , времена достижения максимума тока t_{\max} , величины произведений $N_0 i_{\text{kin}}$ и количества растущих зародышей N при различных перенапряжениях η . Концентрация цинката $C = 5 \times 10^{-4}$ моль/см³, $V \approx 9.12$ см³/моль, $D \approx 0.37 \times 10^{-5}$ см²/с (по данным [13])

η , мВ	$10^3 i_{\max}$, А/см ²	t_{\max} , с	$N_0 i_{\text{kin}}$, А/см ⁴	$10^{-7} N$, см ⁻²
110	64.4	1.45	1.95	1.21
120	66.1	0.98	2.96	1.23
130	81.4	0.83	4.32	1.20
140	86.0	0.68	5.56	1.05
150	103.4	0.44	10.34	1.28

пряжений η от 0.11 до 0.15 В. Авторам удалось показать, что обработка экспериментальных данных о потенциостатических транзитах тока приводит к непостоянной, сильно изменяющейся во времени скорости нуклеации.

По нашим расчетам, выполненным на основе данных [13], коэффициент диффузии ионов цинката составил 0.37×10^{-5} см²/с. Величины произведения $N i_{\text{kin}}$, вычисленные в соответствии с предположением о мгновенной нуклеации, приведены в табл. 2.

Как и в большинстве подобных работ, авторы не сообщают данных о кинетике выделения цинка из данного раствора. По нашим данным, величина плотности тока обмена в растворах данного типа имеет порядок 2×10^{-3} А/см², что дает в предположении $\alpha = 0.5$ кинетическую (не ограниченную диффузией) плотность тока i_{kin} 0.16 А/см² при $\eta = 0.11$ В и 0.8 А/см² при $\eta = 0.15$ В. Следовательно, величину N можно на основании данных таблицы оценить при всех потенциалах в $(1.1-1.2) \times 10^7$ см⁻². Итак, в данном случае полированный циркониевый электрод ведет себя как бесструктурный, и плотность активных центров опять-таки не зависит от потенциала осаждения. Если обработать данные [13] с точки зрения прогрессирующей нуклеации, то аналогичный расчет приводит для перенапряжения 0.13 В к величине AN_0 около 3×10^7 см⁻² с⁻¹. Авторы этой работы попытались отдельно определить величины A и N_0 , однако, по нашему мнению, главный дефект традиционного подхода, а именно отсутствие учета электрохимической кинетики, делает такие расчеты сомнительными. Отметим, что данные [13] лучше всего описываются уравнением (14), и действительно, в этом случае нуклеация, как установили авторы [13], заканчивается примерно к моменту достижения максимума тока.

В статье [14] изложены результаты изучения процесса выделения серебра на катоде из стеклоглиерода. Использовался 0.01 М раствор нитрата

серебра с фоном 0.1 М нитрата калия. В целом приведенные данные посвящены главным образом анализу термодинамики нуклеации и нахождению числа атомов в критическом зародыше. Однако они позволяют также оценить число одновременно растущих кластеров (имеет место мгновенная нуклеация). Произведение $N i_{\text{kin}}$, найденное согласно (7), составило при перенапряжении 0.20 В 1.4×10^6 А/см⁴, а при перенапряжении 0.24 В уже 7.0×10^6 А/см⁴, т.е. в 5 раз больше. Однако при выделении серебра из раствора простых ионов кинетическая плотность тока возрастает в указанном интервале перенапряжений (при $\alpha = 0.5$) примерно в 2.2 раза. Поэтому можно сделать вывод, что и в этом случае количество зародышей возрастает незначительно. Если учесть, что в данной системе при 0.2 В порядок i_{kin} составляет 0.1 А/см², то число активных центров имеет порядок 10^7 см⁻², что близко к результатам, полученным ранее в той же лаборатории на стеклоглиероде в [4].

Наконец, рассмотрим результаты [15] для нуклеации цинка из довольно концентрированного раствора (1.3 М Zn²⁺) при 50°C на малоуглеродистой стали. В этом случае предположение о значительной роли кинетического контроля процесса заведомо верно. По данным о максимуме тока в этом случае получается несколько завышенная для температуры 50°C величина коэффициента диффузии (около 6×10^{-5} см²/с), что ставит под сомнение дальнейшие вычисления. Тем не менее, мы их выполнили, так как в данном случае авторы привели поляризационную кривую для выделения цинка! Пользуясь значениями кинетических токов из этой кривой, удалось найти отдельно величины N при двух перенапряжениях с разницей 0.05 В, соответственно 3×10^6 и 6×10^6 см⁻². Таким образом, в данном случае имеет место некоторое возрастание числа зародышей с перенапряжением, как и в случае серебряного электрода [10], хотя и в меньшей степени.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, рассмотрение экспериментальных данных показывает, что в большинстве случаев предлагаемый метод расчета, учитывающий кинетику электрохимического процесса, а не только диффузию, приводит к разумным результатам, причем вычисленное количество растущих зародышей ближе к экспериментально наблюдаемому, чем в случае ранее развитых моделей. Показано, что в случае бесструктурных подложек, в отличие от крупнокристаллических металлов, как правило, число зародышей слабо зависит от потенциала.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hills, G.J., Schiffrin, D.J., and Thompson, J., Electrochemical nucleation from molten salts. I., *Electrochim. Acta*, 1974, vol. 19, p. 657.
2. Hills, G.J., Schiffrin, D.J., and Thompson, J., Electrochemical nucleation from molten salts. II, *Electrochim. Acta*, 1974, vol. 19, p. 671.
3. Sharifker, B.R. and Mostany, J., Three-dimensional nucleation with diffusion-controlled growth, *J. Electroanal. Chem.*, 1984, vol. 177, p. 13.
4. Sharifker, B.R. and Hills, G., Theoretical and experimental studies of multiple nucleation, *Electrochim. Acta*, 1983, vol. 28, p. 879.
5. Дамаскин, Б.Б., Петрий, О.А., Цирлина, Г.А. *Электрохимия*, М.: Химия, 2008. 672 с.
6. Гамбург, Ю.Д. Зависимость тока от времени при потенциостатическом росте кластеров в диффузионном режиме электрокристаллизации. *Электрохимия*. 2018. Т. 54. С. 693. [Gamburg, Yu.D., Time dependence of current during potentiostatic growth of clusters in diffusion mode of electrodeposition, *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. 604.]
7. Гамбург, Ю.Д. Вычисление количества зародышей при потенциостатической электрохимической нуклеации с учетом кинетической стадии. *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 253. [Gamburg, Yu.D., Calculation of the number of nuclei at potentiostatic nucleation taking into account the kinetic stage, *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. 1292.]
8. Fletcher, S., Some formulae describing spherical and hemispherical diffusion to small crystals in unstirred solutions, *J. Crystal. Growth*, 1983, vol. 62, p. 505.
9. Milchev, A., *Electrocrystallization: Fundamentals of nucleation and growth*, Kluwer Acad. Publishers, 2002. 265 p.
10. Смолин, А.В., Гвоздев, В.Д., Данилов, А.И., Полукаров, Ю.М. Начальные стадии электрокристаллизации меди на поликристаллическом серебре. *Электрохимия*. 1994. Т. 30. С. 157.
11. Grujicic, D. and Pesic, B., Electrodeposition of copper: the nucleation mechanisms, *Electrochim. Acta*, 2002, vol. 47, p. 2901.
12. Heerman, L. and Tarallo, A., Theory of the chronoamperometric transient for electrochemical nucleation with diffusion controlled growth, *J. Electroanal. Chem.*, 1999, vol. 470, p. 70.
13. Krishtop, I.G., Yurchenko, N.P., and Trofimenko, V.V., Potentiostatic nucleation of zinc on Zr electrode from alkaline solution, *ECS Transactions*, 2009, vol. 25, p. 97.
14. Мостани, Х., Шарифкер, Б.Р., Сааведра, К., Боррас, К. Зародышеобразование и классическая теория. *Электрохимия*. 2008. Т. 44. С. 704. [Mostany, J., Scharifker, B.R., Saavedra, K., and Borrás, K., Electrochemical nucleation and the classical theory: overpotential and temperature dependence of the nucleation rate, *Russ. J. Electrochem.*, 2008, vol. 44, p. 652.]
15. Vasilakopoulos, D., Bouroushian, M., and Spyrellis, N., Electrocrystallization of zinc from acidic baths; nucleation and crystal growth process, *Electrochim. Acta*, 2009, vol. 54, p. 2509.