

УДК 541.138

**СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПРОЦЕССАХ
ОБРАЗОВАНИЯ И РОСТА ЗАРОДЫШЕЙ НОВОЙ ФАЗЫ
В ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ**

Данилов А. И., Полукаров Ю. М.

Рассмотрены основные достижения теории и практики начальных стадий электрохимической кристаллизации металлов. Проанализированы термодинамические и кинетические закономерности процессов фазообразования в электрохимических системах, влияние кинетики разряда ионов и адсорбции поверхностно-активных веществ на стационарную скорость нуклеации. Обсуждены теории нестационарного зародышеобразования и модели, учитывающие процесс разрастания зародышей новой фазы.

Библиография — 196 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1082
II. Термодинамика образования зародышей новой фазы	1082
III. Стационарная кинетика нуклеации	1086
IV. Нестационарное зародышеобразование	1091
V. Вероятностный анализ процессов нуклеации	1094
VI. Влияние поверхностно-активных веществ на процессы образования и роста зародышей	1096
VII. Модели нуклеации, учитывающие процесс разрастания зародышей	1097

I. ВВЕДЕНИЕ

Изучение механизма образования и роста зародышей новой фазы при электроосаждении металлов имеет большое теоретическое и прикладное значение, поскольку именно на начальных стадиях процесса закладываются многие свойства гальванических покрытий. Развитие новой техники требует получения тонких беспористых токонесущих, магнитных и защитных слоев, а это возможно лишь на основе тщательного исследования закономерностей формирования новой фазы.

В последние годы опубликован ряд обзоров и монографий [1—10], в которых подробно проанализированы теории гомогенного и гетерогенного зародышеобразования. Фазообразование в гальваниостатических условиях исследовано в работах [11—28]. Трактовка результатов, полученных при изучении электрохимической кристаллизации серебра [11, 12, 16], кадмия [13], олова [15], меди [23—25, 28] и цинка [26, 27] в гальваниостатических условиях, осложнена тем, что пересыщение системы, определяющее термодинамику и кинетику нуклеации, изменяется по сложному закону; параллельно с процессом фазообразования идет зарядка двойного электрического слоя, часть тока расходуется на рост уже образовавшихся зародышей, значительной величины может достигать омическое падение потенциала. Теория гальваниостатического зародышеобразования, предложенная в работах [13, 14, 17—22], в силу перечисленных причин содержит много допущений, осложняющих адекватное описание реальных процессов. Поэтому в настоящем обзоре мы рассмотрим, главным образом, новейшие достижения теории и практики электрохимической нуклеации металлов применительно к потенциостатическим условиям.

II. ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ ЗАРОДЫШЕЙ НОВОЙ ФАЗЫ

Первоначально теория фазообразования была развита для гомогенных систем, например для процесса формирования капли жидкости из пересыщенного пара [2, 29—31]. Изменение свободной энергии системы

ΔG при возникновении зародыша новой фазы, равное работе нуклеации, складывается из изменения объемной и поверхностной энергий:

$$\Delta G = -n\Delta\mu + \varphi(n) = -\frac{4\pi r^3 \Delta\mu}{3V} + 4\pi r^2 \sigma$$

где n — число атомов или молекул в зародыше, r — его радиус, $\varphi(n)$ — поверхностная энергия зародыша, σ — удельная поверхностная энергия на границе пар/жидкость, V — атомный или молекулярный объем, $\Delta\mu$ — разность химических потенциалов пересыщенного и равновесного пара, т. е. пересыщение системы.

Зависимость работы образования капли от ее радиуса имеет вид кривой с максимумом [2], который соответствует критическому при данном пересыщении размеру зародыша, определяемому уравнением Гиббса — Томсона:

$$r_{\text{кр}} = 2\sigma V / \Delta\mu \quad (1)$$

Капли с радиусом $r < r_{\text{кр}}$ имеют тенденцию к самопроизвольному растворению, а для зародышей с радиусом $r > r_{\text{кр}}$ термодинамически выгодно увеличивать свой размер. С увеличением пересыщения в системе критический размер зародышей и работа их образования уменьшается, а кривая $\Delta G(r)$ смещается к началу координат.

Используя соотношение (1), можно записать выражение для работы нуклеации в виде [2]

$$\Delta G = \frac{16\pi r^3 V^2}{3\Delta\mu^2} = \frac{1}{2} n_{\text{кр}} \Delta\mu \quad (2)$$

где индекс «кр» соответствует критическому состоянию.

Критическому зародышу можно дать несколько определений. Это агрегат новой фазы, который отвечает одному из следующих условий:

- 1) он находится в состоянии метастабильного равновесия с пересыщенной материнской фазой;
- 2) он имеет размер, при котором вероятность дальнейшего роста равна вероятности растворения;
- 3) при флуктуационном образовании он требует затраты максимальной работы.

В рамках классической теории нуклеации, оперирующей с непрерывными величинами размера зародыша и работы его образования, эти три определения эквивалентны [32].

Гетерогенное зародышобразование рассмотрено в работах [1, 2, 6, 29, 31, 33]. Формальная теория предполагает, что зародыш жидкости на поверхности твердой подложки имеет форму шарового сегмента, а изменение энергии системы $\Delta G^{\text{гет}}$ при его образовании пропорционально работе гомогенного зарождения $\Delta G^{\text{гом}}$:

$$\Delta G^{\text{гет}} = \Phi \Delta G^{\text{гом}} \quad (3)$$

где Φ — фактор формы, равный отношению объемов шарового сегмента жидкой фазы на поверхности подложки и шара того же радиуса и зависящий от угла смачивания. Подобное соотношение справедливо и при образовании кристаллических зародышей.

В работе [34] показано, что по периметру капли, смачивающей поверхность подложки, действует сила, стремящаяся увеличить радиус кривизны. С учетом этого явления расчет работы образования критического зародыша и его размера дает величины, на 1—2 порядка большие, чем при рассмотрении изменений лишь объемной и поверхностной энергии зародыша. Поэтому, оставаясь в рамках макроскопической термодинамической теории гетерогенного образования новой фазы, необходимо учитывать линейное натяжение. Пренебрежение линейным натяжением, возможно, является причиной того, что, например, при электролитическом выделении новой фазы на постороннем электроде вычисленные размеры зародышей получаются порядка нескольких молекул или даже долей молекулы. Интересно отметить, что при этом в других отношениях эксперимент согласуется с макроскопической теорией [34].

Наблюдающееся часто хорошее согласие классических представлений о нуклеации с экспериментом в условиях высоких пересыщений можно объяснить и тем, что в зародыше существует внутреннее равновесие (т. е. отсутствует градиент химического потенциала). В этом случае термодинамическая теория может быть применена для описания процесса зарождения весьма малых кристаллов. При этом нужно помнить, что свойства таких ультрадисперсных систем (в том числе и поверхностная энергия), уже не совпадают с таковыми для макрофаз, и радиус кривизны или размер кластера в уравнениях нуклеации получаются в результате замены реальной системы, состоящей из двух фаз и поверхностного слоя между ними, двумя телами — кластером и материнской средой с четко определенными границами раздела [35]. Поэтому определение размеров кристаллов и значений поверхностной энергии на основе экспериментальных данных по нуклеации при высоких пересыщениях дает нам некоторые идеализированные значения параметров процесса (термины «зародыш» и «кластер» мы будем считать эквивалентными; имеется в виду агрегат новой фазы, состоящий из некоторого числа атомов или молекул).

С другой стороны, многочисленные исследования свойств ультрадисперсных систем показывают [36, 37], что для многих металлов ряд свойств макрофазы сохраняется вплоть до весьма малых размеров.

Основные термодинамические и кинетические закономерности фазообразования в электрохимических системах были впервые рассмотрены около 50-ти лет тому назад [38, 39]. Специфика электрохимической нуклеации обсуждалась также в работах [1, 2, 6, 40, 41]. Существенными особенностями электрохимических систем являются [40] следующие:

1) наличие двойного электрического слоя (ДЭС) и электрического заряда на частицах (ионах), поступающих на поверхность электрода, а следовательно, необходимость учета кинетики переноса заряда;

2) адсорбция молекул воды, катионов, анионов и органических веществ на электроде, приводящая к изменению работы образования зародышей и кинетики разряда ионов;

3) возможно также наличие слоев частично или полностью восстановленных атомов осаждаемого металла (адатомов), образующихся при потенциалах положительнее равновесного [42, 43].

Рассмотрим некоторую идеальную систему, представляющую собой погруженный в электролит инертный электрод (термин «инертный» подразумевает отсутствие взаимодействия осаждаемого металла с подложкой). В равновесии электрод имеет потенциал E_0 , электрохимический потенциал системы μ_0 при этом определяется выражением [44]

$$\bar{\mu}_0 = \mu_p + zF\psi_0$$

где μ_p — химический потенциал ионов в растворе, ψ_0 — гальванический потенциал на границе металл — раствор при E_0 (для простоты примем, что внешний потенциал равен нулю), z — заряд ионов, F — число Фарадея.

При поляризации электрода электрическим током на нем устанавливается некоторый потенциал E , изменяется гальванический потенциал ψ и электрохимический потенциал системы:

$$\bar{\mu} = \mu_p + zF\psi$$

Величина

$$\Delta\bar{\mu} = \bar{\mu} - \bar{\mu}_0 = zF(\psi - \psi_0) = zF(E - E_0) = zF\eta \quad (4)$$

характеризует отклонение системы от положения равновесия, т. е. пересыщение в системе [45]. Уравнение (4) справедливо, если при протекании тока не изменяется химический потенциал раствора. Такие условия реализуются при незначительном изменении объемной концентрации электролита и характерны для начальных стадий электрокристаллизации металлов.

Зародыш металла имеет потенциал, равный потенциалу электрода E , и для его образования необходимо затратить работу, пропорциональную

разности электрохимических потенциалов [1, 2, 6, 40, 41, 46]:

$$\Delta G = \Phi \frac{16\pi\sigma^3 V^2}{3(zF\eta)^2} = \frac{1}{2} n_{kp} zF\eta \quad (5)$$

Аналогичным образом для электрохимических систем можно записать уравнение Гиббса — Томсона [46]:

$$r_{kp} = \frac{2\sigma V}{zF\eta} \quad (6)$$

Однако существуют другие точки зрения на природу пересыщения при электрохрустализации металлов. Например, авторы [11—13, 23, 24, 47] полагают, что энергетика нуклеации определяется не разностью электрохимических потенциалов, а избыточным количеством адатомов осаждаемого металла на поверхности электрода. Причем в [11—13] принимается, что концентрация адатомов зависит лишь от потенциала катода

$$c_{ad} = c_0 \cdot \exp\left(\frac{zF}{RT} \eta\right) \quad (7)$$

где c_0 — концентрация адатомов при равновесном потенциале, а в работах [23, 24, 47] отмечается необходимость вычтывать из общего перенапряжения η перенапряжение перехода η_{pi} для выделения перенапряжения кристаллизации η_k

$$\eta_k = \eta - \eta_{pi} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{ad}}{c_0}$$

а работу образования зародыша определять из соотношения:

$$\Delta G = \Phi \frac{16\pi\sigma^3 V^2}{3(zF\eta_k)^2}$$

Такой подход соответствует представлениям о независимости стадий разряда ионов с образованием адатомов и собственно нуклеации из имеющихся на поверхности подложки разряженных атомов, что фактически отрицает возможность формирования зародыша по механизму прямого встраивания, который, по мнению ряда авторов [10, 48], наиболее вероятен для процессов электрохимической нуклеации. Кроме того, в работе [49] на примере зародышобразования меди на пирографите из сернокислого электролита показано, что концентрация адатомов влияет лишь на предэкспоненциальный фактор в уравнении для скорости процесса, а работа нуклеации определяется перенапряжением катода η .

В атомистической теории [50, 51] пересыщение также принимается равным $\bar{\Delta\mu} = zF\eta$, а работу образования критического зародыша вычисляют по формуле

$$\Delta G = -n_{kp}\bar{\Delta\mu} + \varphi(n_{kp})$$

где функция $\varphi(n_{kp})$ характеризует разницу между энергией n_{kp} -атомного комплекса и суммарной энергией n_{kp} атомов, являющихся частью бесконечного кристалла:

$$\varphi(n_{kp}) = n_{kp}\varphi_{1/2} - \sum_{n=1}^{n_{kp}} \varphi_n \quad (8)$$

где $\varphi_{1/2}$ — работа отделения атома от положения полукристалла, а φ_n — работа отделения атома от n -атомного кластера. По своему физическому смыслу $\varphi(n_{kp})$ является эквивалентом поверхностной энергии комплекса, состоящего из n_{kp} атомов.

В отличие от классического подхода, в данном случае работа образования зародыша не является непрерывной функцией от n , поэтому нарушается эквивалентность трех данных ранее определений критического зародыша. В атомистической теории зародыш считается критическим, если его образование требует затраты максимальной работы. Конкрет-

ный размер зародыша зависит от структуры комплекса и сил взаимодействия между атомами и подложкой.

Анализ соотношений между работой образования зародыша, его критическим размером и скоростью нуклеации проведен в работе [52]. Независимо от используемого подхода к процессам фазообразования можно записать следующие выражения:

$$\Delta G(n, \Delta\mu) = -n \Delta\mu + F(n, \Delta\mu) \quad (9)$$

$$J = A(\Delta\mu) \cdot \exp\left[-\frac{\Delta G(n_{kp}, \Delta\mu)}{RT}\right] \quad (10)$$

где число атомов в зародыше n является функцией от пересыщения, $F(n, \Delta\mu)$ — изменение поверхностной энергии системы при образовании n -атомного комплекса, $A(\Delta\mu)$ — кинетический фактор в уравнении для скорости нуклеации J . Из уравнения (9) следует:

$$\left[\frac{d \Delta G}{d \Delta\mu} \right]_{n=n_{kp}} = -n_{kp} + \left[\frac{d F(n, \Delta\mu)}{d \Delta\mu} \right]_{n=n_{kp}}$$

После логарифмирования и дифференцирования соотношения (10) по $\Delta\mu$ при постоянной температуре получено:

$$n_{kp} = RT \frac{d \ln J}{d \Delta\mu} - RT \frac{d \ln A}{d \Delta\mu} + \left[\frac{d F(n, \Delta\mu)}{d \Delta\mu} \right]_{n=n_{kp}}$$

При рассмотрении процессов нуклеации в узких интервалах пересыщений изменением поверхностной энергии и кинетического фактора можно пренебречь:

$$n_{kp} = RT \frac{d \ln J}{d \Delta\mu} \quad (11)$$

Это уравнение позволяет определить размер критического зародыша по экспериментальной зависимости скорости нуклеации от пересыщения независимо от используемой модели зародышеобразования. Согласно проведенному в работе [52] анализу влияния предэкспоненциального множителя в уравнении (10) и поверхностной энергии $F(n, \Delta\mu)$ на критический размер зародыша ошибка определения n_{kp} по уравнению (11) не превышает 1—2 атома.

Кроме того, приведенные выше уравнения дают возможность экспериментально оценить границы применимости уравнения Гиббса — Томсона, так как определив скорость зарождения кристаллов при различных пересыщениях, легко найти зависимость критического размера зародыша от $\Delta\mu$.

III. СТАЦИОНАРНАЯ КИНЕТИКА НУКЛЕАЦИИ

Зависимость стационарной скорости нуклеации J_0 от работы образования зародышей получена в фундаментальном исследовании [33]:

$$J_0 = D_{kp} \cdot Z(1) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) = K_1 \cdot \exp\left(-\frac{K_2}{n^2}\right) \quad (12)$$

где D_{kp} — поток присоединения атомов к критическому зародышу, $Z(1)$ — концентрация единичных атомов, K_1 и K_2 — константы. В результате флюктуаций в системе образуется набор кластеров различного размера, причем их количество подчиняется распределению Больцмана, так что произведение

$$Z(1) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)$$

определяет число критических зародышей.

Дальнейшее развитие флюктуационная теория получила в работах [6, 30, 41, 53—58]. Беккер и Деринг [53] использовали кинетический подход для установления связи между J_0 и ΔG . Они рассмотрели процесс

формирования критических зародышей как цепь последовательных реакций присоединения к кластеру или отрыва от него единичных атомов и получили следующее уравнение для скорости нуклеации:

$$J_0 = K_1 \left(\frac{\Delta G}{n_{kp}^2 RT} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \exp \left(- \frac{\Delta G}{RT} \right) \quad (13)$$

где ΔG определяется выражением (2). Множитель $(\Delta G/n_{kp}^2 RT)^{\frac{1}{2}}$, часто называемый неравновесным фактором Зельдовича [6], характеризует отклонение стационарного распределения кластеров по размерам от равновесного. Аналогичные выражения для J_0 получены в работах [41, 54, 57].

Кинетике образования кристаллических зародышей посвящены работы [6, 53, 55], также основанные на подходе Беккера и Деринга. Авторы этих работ частоты присоединения и отрыва выражали через энергию связи между ближайшими соседями в кластере и получили уравнения для скорости нуклеации, аналогичные выражению (13).

Математический аппарат для решения задач по нуклеации был усовершенствован в работах [30, 56, 59]. Для скорости зародышеобразования получено уравнение

$$J = - D(n_{kp}, t) \cdot Z_e(n_{kp}, t) \cdot \left[\frac{\partial}{\partial n} \left| \frac{Z(n, t)}{Z_e(n, t)} \right| \right]_{n=n_{kp}} \quad (14)$$

где $Z_e(n, t)$ — равновесная функция распределения зародышей по размерам, $Z(n, t)$ — число n -атомных кластеров в момент времени t . Для нахождения конкретного вида функции $Z(n, t)$ необходимо решить дифференциальное уравнение

$$\frac{\partial Z(n, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial n} \left[D(n, t) \cdot Z_e(n, t) \cdot \frac{\partial}{\partial n} \left| \frac{Z(n, t)}{Z_e(n, t)} \right| \right] \quad (15)$$

что представляет собой сложную математическую задачу. Однако в стационарном случае, когда функцию $Z(n, t)$ можно считать независимой от времени, решение значительно упрощается. Выражение для стационарной скорости нуклеации, полученной в [30, 56], подобно уравнению (13), которое дает возможность довольно точно описать процесс зародышеобразования в реальных системах. Однако для анализа экспериментальных данных, полученных в узких интервалах изменения пересыщения, часто бывает оправданным использование более простого выражения (12).

При рассмотрении процессов нуклеации в гетерогенных системах необходимо учитывать изменение скорости зародышеобразования за счет изменения как работы образования зародыша, согласно уравнению (3), так и частот присоединения и отрыва атомов.

В газовой фазе протекание гетерогенной нуклеации по механизму прямого встраивания атомов или молекул в зародыш маловероятно [31], поэтому наличие адатомов на подложке и их диффузия по поверхности приобретают большое значение. В обзоре [2] рассмотрены эти факторы и показано, что скорость нуклеации тем выше, чем меньше энергия активации поверхностной диффузии и чем сильнее взаимодействие адатомов с подложкой.

Влиянию состояния подложки на кинетику нуклеации из растворов уделяли внимание многие исследователи [2, 60—71]. Автор работы [60] рассмотрел влияние химических взаимодействий при адсорбции и роль реальной поверхности в процессах кристаллизации новой фазы. В работах [61—71] развита концепция зародышеобразования на активных центрах, под которыми понимаются места на поверхности подложки, имеющие повышенную свободную энергию. На этих центрах преимущественно и реализуется образование зародышей. Роль активных центров могут играть дефекты кристаллической решетки (дислокации, вакансии, включения ионородных атомов), механические повреждения поверхности

или дефекты оксидного слоя, как правило, присутствующего на поверхности всех подложек. Активность центров может меняться в довольно широких пределах на одном и том же электроде, причем сначала «работают» центры с наибольшей активностью, а по мере увеличения пересыщения в процессе нуклеации начинают принимать участие и менее активные центры. Если в некоторой конкретной системе можно пренебречь влиянием зон экранирования, возникающих вокруг растущих зародышей [72], то на основании экспериментальных зависимостей числа зародышей от пересыщения можно определить функцию распределения центров по активностям [73].

Рассмотренные выше закономерности классической теории могут быть применены и к процессам нуклеации в электрохимических системах, если пересыщение выразить через перенапряжение катода, согласно уравнению (4). Однако уравнение (12) удовлетворительно описывает лишь экспериментальные данные, полученные в системах с высокими токами обмена в достаточно узких интервалах перенапряжений катода, когда можно пренебречь влиянием кинетики разряда ионов на поверхности подложки. В этом случае данные по скорости нуклеации укладываются на прямые в координатах $\ln J_0$, $1/\eta^2$ или $\ln J_0$, η , по наклону которых можно определить значения K_2 в уравнении (12) или числа атомов в критическом зародыше.

Для описания зародышеобразования в широких интервалах перенапряжений в системах, где существенное значение имеет стадия переноса заряда, необходим учет кинетики разряда ионов. Этой проблеме посвящен ряд работ [23, 24, 46, 50, 51, 74—79]. В работе [75] предложено плотность потока присоединения атомов к критическому зародыше, растущему по механизму прямого встраивания, выражать через катодную составляющую тока i_k

$$i_k = i_0 \cdot \exp \left(\alpha \frac{zF}{RT} \eta \right)$$

и получено следующее уравнение для стационарной скорости нуклеации:

$$J_0 = K_1 \cdot \exp \left(\alpha \frac{zF}{RT} \eta \right) \cdot \exp \left(-\frac{K_2}{\eta^2} \right)$$

где α — электрохимический коэффициент переноса, i_0 — плотность тока обмена.

Аналогичным образом учитывалась кинетика разряда при выводе уравнений для J_0 в области высоких перенапряжений катода в работах [50, 51, 76]. Однако такой подход оправдан не всегда. Зародыши новой фазы имеют значительную кривизну поверхности, что сказывается на кинетике разряда ионов на их поверхности. В работе [77] получены уравнения замедленного разряда на искривленной поверхности, однако эффект Гиббса — Томсона [46] учтен лишь для анодного процесса. Более детальное рассмотрение кинетики разряда ионов на искривленной поверхности показывает, что кривизна оказывает влияние на величины энергии активации как катодного, так и анодного процесса [74, 79, 80].

Кинетика разряда ионов на искривленной поверхности кластеров учтена в работе [79]. Вывод уравнений для стационарной скорости нуклеации основан на кинетическом методе Беккера и Деринга [53]. При выводе выражения для плотности потоков присоединения и отрыва атомов использовали катодную и анодную составляющие плотности тока соответственно:

$$i_k = i_0 \cdot \exp \left(\alpha \frac{zF}{RT} \eta \right) \cdot \exp \left(-\alpha \frac{2\sigma V}{rRT} \right)$$

$$i_a = i_0 \cdot \exp \left[-(1-\alpha) \frac{zF}{RT} \eta \right] \cdot \exp \left[(1-\alpha) \frac{2\sigma V}{rRT} \right]$$

Для скорости нуклеации, протекающей по механизму прямого встраивания

ния атомов в зародыш, получено выражение [79]:

$$J_0 = K_1 \left(\frac{\Delta G}{n_{kp}^2 RT} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \exp \left[(1 + \alpha) \frac{zF}{RT} \eta \right] \exp \left(- \frac{\Delta G}{RT} \right) \quad (16)$$

Работу образования зародыша можно выразить различными способами в зависимости от того, какой параметр нуклеации необходимо определить. Для оценки удельной поверхностной энергии зародыша выражают ΔG согласно первой части равенства (5), и уравнение (16) записывают в виде:

$$J_0 = K_1 \eta^2 \cdot \exp \left[(1 + \alpha) \frac{zF}{RT} \eta \right] \cdot \exp \left(- \frac{K_2}{\eta^2} \right) \quad (17)$$

Константу K_2 определяют по наклону экспериментальной зависимости скорости нуклеации от перенапряжения в координатах $\ln \{J_0 \eta^{-2} \cdot \exp [-(1 + \alpha) zF/RT \eta]\}, 1/\eta^2$, а затем рассчитывают σ [79].

Для вычисления числа атомов в критическом зародыше n_{kp} надо воспользоваться второй частью формулы (5). Тогда уравнение (16) преобразуется к виду

$$J_0 = K_1 \eta^2 \cdot \exp \left[\left(1 + \alpha - \frac{n_{kp}}{2} \right) \frac{zF}{RT} \eta \right]$$

а n_{kp} можно определить по формуле:

$$n_{kp} = \frac{RT}{zF} \left(\frac{d \ln J_0}{d \eta} - \frac{2}{\eta} \right) - 1 - \alpha$$

В работе [79] приведены также выражения для стационарной скорости двумерной нуклеации и зародышеобразования по механизму поверхностной диффузии.

Для описания процессов нуклеации в области высоких пересыщений в работах [50, 51, 76, 81—83] предложены модели, не использующие макроскопических физических величин. Атомистическая теория электрохимической нуклеации разработана в [50, 51]. Для механизма прямого встраивания получено выражение

$$J_0 = K_1 (n_{kp}) \cdot Z_0 \cdot \exp [-\varphi (n_{kp})/RT] \cdot \exp \left[(n_{kp} + \alpha) \frac{zF}{RT} \eta \right]$$

где $K_1 (n_{kp})$ — параметр, слабо зависящий от перенапряжения катода, функция $\varphi (n_{kp})$ определяется выражением (8), Z_0 — число активных центров подложки. В первом приближении зависимостью поверхностной энергии от η пренебрегают и пользуются уравнением:

$$J_0 = K_1 Z_0 \cdot \exp \left[(n_{kp} + \alpha) \frac{zF}{RT} \eta \right] \quad (18)$$

Для процесса формирования зародыша по механизму поверхностной диффузии атомов в [50] получено выражение:

$$J_0 = K_1 Z_0^2 \cdot \exp \left[(n_{kp} + 1) \frac{zF}{RT} \eta \right]$$

Как показано в работах [50, 51], классическая и атомистическая модели зародышеобразования являются предельными случаями единой теории, справедливыми в условиях низких и высоких пересыщений соответственно. Согласно атомистической теории, число атомов в критическом зародыше может быть сколь угодно малым и даже равным нулю. В этом случае критическим зародышем является активный центр подложки, присоединение одного атома к которому делает такой комплекс стабильным образованием, способным самопроизвольно расти при данном пересыщении. В пределах некоторого интервала значений η число атомов в зародыше остается постоянным, а затем меняется скачком, так что зависимость логарифма скорости нуклеации $\ln J_0$ от перенапряжения η должна представлять собой ломаную прямую. Наклон каждого из отрезков

дает величину n_{kp} , причем критический размер зародыша в соседних интервалах не обязательно должен отличаться на единицу [45, 84].

Зародышеобразование при наличии на подложке центров с различной активностью рассмотрено в работе [76]. Используя основные принципы атомистической теории, авторы получили следующее выражение для стационарной скорости нуклеации на активных центрах k -го сорта:

$$J_k = K_k \cdot \exp \left[(m_k + \alpha) \frac{zF}{RT} \eta \right] \cdot \left[1 + a_k \exp \left(\frac{zF}{RT} \eta \right) \right]^{-1} \quad (19)$$

где K_k — постоянная, не зависящая от η в данном интервале перенапряжений, $a_k = \left[\frac{Z_k(1)}{Z_{0,k}} \right]_{\eta=0}$, а m_k — число атомов в критическом зародыше на активных центрах k -го сорта. Числитель уравнения (19) дает линейную зависимость $\ln J_k$ от η , аналогичную описанной в [50, 51], а знаменатель — отклонение от нее, которое может быть существенным в случае высоких перенапряжений и при высокой адсорбционной способности подложки, когда a_k достаточно велико. В общем случае при данном перенапряжении имеется некоторый набор значений m_k , и общая стационарная скорость зародышеобразования определяется суммой выражений вида (19) по различным сортам активных центров [76].

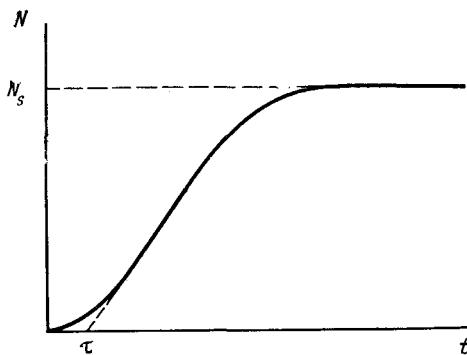


Рисунок. Схематическое изображение зависимости числа зародышей от длительности потенциостатического импульса (t — период индукции, N_s — предельное число зародышей)

нуклеации в электрохимических системах, останавливаются на результатах, полученных в узких интервалах перенапряжений, поскольку они подробно рассмотрены в ряде обзоров [1, 2, 4—6, 8, 9]. Отметим лишь, что их анализ на основе термодинамической и атомистической моделей приводит к практически одинаковым заключениям, а расчеты дают близкие величины критического размера и работы образования зародышей.

Получение данных по кинетике нуклеации в широких интервалах перенапряжений связано со значительными экспериментальными трудностями. Основным методом получения информации о процессах зародышеобразования является определение зависимостей числа зародышей осаждаемого металла N от длительности потенциостатического импульса t (см. рисунок). Использование двухимпульсной методики [6, 85] позволяет дорастить образовавшиеся во время первого импульса зародыши до видимых под микроскопом размеров и произвести их подсчет. По наклону линейной части кривой $N(t)$ определяют стационарную скорость нуклеации, а затем рассчитывают термодинамические параметры процесса.

Ценные результаты по образованию зародышей серебра на стеклоуглероде получены в работах [45, 84]. На графике зависимости $\ln J_0$ от $1/\eta^2$ наблюдаются значительные отклонения от линейности, что свидетельствует о неприменимости уравнения (12) для описания процесса. Обработка данных согласно атомистической модели показала [45, 84], что эта теория хорошо описывает эксперимент и дает возможность оценить интервалы перенапряжений, в которых критический размер зародыша сохраняет постоянное значение: $n_{kp}=4$ при $\eta=25 \div 51$ мВ, $n_{kp}=1$ при $\eta=51 \div 160$ мВ и $n_{kp}=0$ при $\eta>160$ мВ. Однако трактовка результатов [45, 84] возможна и на основе термодинамической теории [79]. В коор-

динатной системе $\ln J_0$ — $1/\eta^2$ кривые для различных значений n_{kp} представляют собой прямые с одинаковыми наклонами, но различными сдвигами по оси $\ln J_0$.

В настоящее время накоплен богатый экспериментальный материал, который может быть использован для проверки теоретических расчетов по стационарной

динатах уравнения (17) экспериментальные данные хорошо укладываются на прямую, по наклону которой можно рассчитать значение константы K_2 и критический размер зародыша.

IV. НЕСТАЦИОНАРНОЕ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЕ

Стационарное протекание нуклеации может реализоваться лишь в течение некоторого отрезка времени, а до и после него зародышеобразование идет в условиях изменяющейся скорости зарождения. Возрастание скорости нуклеации J на начальных стадиях процесса обычно связывают с тем, что установление пересыщения в системе происходит не мгновенно, а также с медленным формированием стационарного распределения кластеров по размерам, с накоплением адатомов осаждаемого металла и с изменением во времени активности чужеродного электрода. Последующее за стационарным участком уменьшение скорости нуклеации обусловлено исчерпанием активных центров подложки, перекрыванием зон экранирования или коалесценцией растущих кристаллов, что приводит к прекращению процесса зарождения.

Рассмотрим ранние стадии зародышеобразования. В условиях постоянного значения пересыщения процесс нуклеации может быть описан уравнениями Френкеля — Зельдовича (14) и (15) [30, 56], наиболее точное решение которых получено в [86] при допущении, что концентрация адатомов мгновенно принимает значение, соответствующее данному пересыщению (см. уравнение (7)):

$$J(t) = J_0 \left[1 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \cdot \exp \left(-m^2 \frac{t}{\tau} \right) \right] \quad (20)$$

где

$$J_0 = D_{kp} \left(\frac{K}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} Z(1) \cdot \exp \left(-\frac{\Delta G}{RT} \right) \quad (21)$$

$$\tau = 4/\pi^2 D_{kp} K \quad (22)$$

Здесь m — целые положительные числа, τ — период индукции, а значение K определяется выражением:

$$K = -\frac{1}{2RT} \left[\frac{d^2 \Delta G(n)}{dn^2} \right]_{n=n_{kp}}$$

Основной причиной нестационарности на ранних стадиях процесса, согласно этой теории, считается конечная скорость установления стационарного распределения кластеров по размерам.

В работах [87, 88] получены решения уравнения (15) с учетом изменяющейся во времени концентрации адатомов при использовании различных математических подходов. В работе [88] получено выражение

$$J(t) = \frac{2J_0}{\tau} \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^{m+1} m^2 \int_0^t c(x) \cdot \exp \left[-\frac{m^2(t-x)}{\tau} \right] dx \quad (23)$$

где J_0 и τ определяются уравнениями (21) и (22), c — изменяющаяся во времени концентрация адатомов, x — вспомогательная переменная.

Уравнение для скорости нуклеации, полученное в работе [87], имеет вид

$$J(t) = \frac{J_0}{c_0} \left\{ c(t) - \exp \left(-\frac{t}{\tau_1} \right) \left[c_0 + \int_0^t \frac{dc(x)}{dx} \cdot \exp \left(\frac{x}{\tau_1} \right) dx \right] \right\} \quad (24)$$

где τ_1 — период индукции, обусловленный процессом перераспределения кластеров по размерам:

$$\tau_1 = \frac{1}{4D_{kp}K} = \frac{16RT\sigma}{i_0 z F \eta^2} \quad (25)$$

Вторая часть равенства (25) получена с учетом эффекта Гиббса — Томсона, согласно которому поток присоединения атомов к критическому зародышу для электрохимических систем равен произведению поверхности критического зародыша на плотность тока обмена, а не на катодную составляющую тока. Этот вывод вытекает из второго определения критического зародыша, данного на с. 1083. Действительно, вероятность роста зародыша лишь тогда равна вероятности растворения, когда выполняется равенство:

$$i_{\kappa} = i_a = i_0$$

Этот факт многие исследователи не учитывают при рассмотрении кинетических закономерностей электрохимической нуклеации.

Зависимость концентрации адатомов от времени в уравнении (24) определяется выражением [89]:

$$c(t) = c_{\eta} - (c_{\eta} - c_0) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right)$$

где

$$\tau_2 = \frac{zFc_0}{i_0^{\text{ад}}} \cdot \exp\left[\left(1 - \alpha\right) \frac{zF}{RT} \eta\right] \quad (26)$$

— период индукции, обусловленный конечной скоростью накопления адатомов, c_{η} и c_0 — предельная при данном перенапряжении и равновесная концентрации адатомов (см. уравнение (7)), $i_0^{\text{ад}}$ — плотность тока обмена адатомов. Видно, что τ_1 уменьшается, а τ_2 возрастает с увеличением перенапряжения катода [87].

Оценка длительности периода нестационарности на основании выражений (25) и (26) дает времена порядка нескольких миллисекунд, что близко к определяемым экспериментально, тогда как пренебрежение эффектом Гиббса — Томсона при выводе формулы (25) приводит к величинам, которые на 3—5 порядков меньше наблюдаемых в экспериментах.

При $\tau_1 = \tau_2 = \tau$ уравнение (24) сводится к выражению

$$J(t) = J_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) - \frac{c_{\eta} - c_0}{c_{\eta}} \cdot \frac{t}{\tau} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right]$$

а если одна из составляющих периода индукции много больше другой, то получим [87]:

$$J(t) = J_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] \quad (27)$$

При низких перенапряжениях эффективный период индукции определяется процессом перераспределения кластеров по размерам и с возрастанием перенапряжения убывает по уравнению (25), при $\eta \approx 200$ мВ должен наблюдаться минимальный период индукции, а в области высоких пересыщений τ возрастает с увеличением η согласно выражению (26), и длительность нестационарного участка определяется скоростью накопления адатомов на поверхности подложки [87]. Эти теоретические оценки подтверждаются экспериментальными данными [84] по нуклеации серебра на стеклоуглероде: зависимость $\tau(\eta)$ проходит через минимум при перенапряжениях ~ 200 мВ.

Влияние изменяющегося со временем пересыщения $\Delta\mu(t)$ на кинетику нуклеации проанализировано Кашибиевым в рамках квазистационарного приближения в работах [90, 91] и получены уравнения

$$\begin{aligned} J(t) &= J_0(t) \left[1 - \frac{\pi^2}{6} n_{\text{кр}}(t) \cdot \tau(t) \cdot \frac{d\Delta\mu(t)}{dt} \right] \quad (28) \\ J_0(t) &= D_{\text{кр}}(t) \cdot [K(t)]^{1/2} Z_e[n_{\text{кр}}(t), t] \\ \tau(t) &= 4/\pi^2 D_{\text{кр}}(t) \cdot K(t) \\ K(t) &= -\frac{1}{2RT} \left[\frac{d^2 \Delta G(n, t)}{dn^2} \right]_{n=n_{\text{кр}}(t)} \end{aligned}$$

которые справедливы при условии:

$$\frac{d \Delta \mu}{d t} < \frac{6}{\pi^2 n_{kp}(t) \tau(t)}$$

Уравнения (20), (23), (24) и (28) получены для гомогенного зародышеобразования, однако вводя фактор формы в выражение для работы образования зародыша согласно уравнению (3), можно использовать их для описания гетерогенных процессов [92].

В работе [93] учтена возможность протекания нуклеации с преодолением нескольких энергетических барьеров при постоянном пересыщении и проведен анализ влияния стадийного протекания процесса на кинетику нуклеации. Показано в частности, что при наличии двух энергетических барьеров экстраполированное значение периода индукции может иметь отрицательную величину.

Милчев [94, 95] разработал теорию нестационарной нуклеации, основанную на предположении, что активные центры подложки могут возникать во время действия зарождающего импульса со скоростью, зависящей от величины пересыщения. Поскольку скорость нуклеации пропорциональна числу центров, активных в данный момент времени, стационарное состояние наступает лишь после некоторого периода индукции, во время которого возникнут все активные центры, которые могут возникнуть при данном пересыщении. Для электрохимических систем активными центрами являются, в частности, дефекты оксидного слоя металлического электрода, существующие до наложения импульса перенапряжения или возникающие во время его действия. Кинетика нестационарной нуклеации описывается уравнением, по форме совпадающим с выражением (27), однако период индукции τ должен уменьшаться с увеличением перенапряжения.

Теории нестационарной нуклеации подвергнуты тщательной проверке в работах [95—102]. Для сопоставления с экспериментальными данными более удобна интегральная форма уравнений (20) и (27) в бесразмерных координатах $F = (J_0 \tau)^{-1} \int_0^\infty J(t) dt$, $y = t/\tau$:

$$F(y) = y - \frac{\pi^2}{6} + 2 \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m m^{-2} \cdot \exp(-m^2 y) \quad (29)$$

$$F(y) = y - 1 + \exp(-y) \quad (30)$$

Установлено, что выражение (29) удовлетворительно описывает нестационарную нуклеацию ртути [96—99], серебра [100] и кадмия [97, 101] на платине, меди на пирографите [102], однако наблюдаются систематические отклонения экспериментальных данных от теоретической кривой в области малых значений отношения t/τ . Проведенный в работе [95] вероятностный анализ экспериментальных данных по нуклеации ртути на платине показал, что более точное описание этого процесса возможно на основе теории, учитывающей изменение числа активных центров подложки [94] и соответствующего ей уравнения (30).

Следует отметить, однако, что одни и те же экспериментальные данные довольно хорошо укладываются на теоретические кривые, соответствующие уравнениям (29) и (30) [87], поскольку сами теоретические зависимости различаются незначительно. Отклонения от них соизмеримы с ошибками эксперимента, поэтому для установления природы нестационарности (перераспределение кластеров по размерам, медленное накопление адатомов, проявление активных центров подложки и др.) нужна дополнительная информация. Возможно, для каждой конкретной системы нестационарность на начальных стадиях процесса нуклеации обусловлена своими причинами: состоянием и природой подложки, условиями эксперимента и т. д.

На поздних стадиях нуклеации скорость процесса уменьшается от величины J_0 (если она была достигнута) до нуля. Причины этого явле-

ния проанализированы в работах [72, 103—106] на основе концепции о зарождении агрегатов новой фазы на активных центрах подложки.

Авторы работы [106] объясняли явление насыщения при зародышеобразовании ртути на платине энергетической неоднородностью поверхности катода. В [72, 103] показана возможность объяснения этого факта с точки зрения концепции развития и перекрывания зон экранирования, возникающих вокруг растущих зародышей. Обобщение этих моделей сделано в работе [104], согласно которой скорость нуклеации выражается соотношением

$$J(t) = \frac{dN(t)}{dt} = J_0 \frac{Z_0(t)}{Z_0(0)} = J_0 \frac{S(t)}{S(0)}$$

где $Z_0(t)$ — количество незанятых активных центров, $S(t)$ — поверхность подложки, не покрытая зонами экранирования. При $t \rightarrow \infty$ имеем $Z_0(t) \rightarrow 0$ и $S(t) \rightarrow 0$, что приводит к прекращению процесса нуклеации. В зависимости от условий эксперимента определяющую роль может играть либо исчерпание активных центров, либо перекрывание зон экранирования.

Первый случай описывается уравнением

$$N(t) = N_s \{1 - \exp[-J_0(t - \tau)/N_s]\}$$

где $N_s = Z_0(0)$. При определяющей роли зон экранирования получено выражение

$$N(t) = N_s \gamma \left\{ \Gamma \left(\frac{2q+2}{2q+1} \right) \frac{J_0(t - \tau)}{N_s} \right\}$$

где Γ и γ — полная и неполная гамма-функции.

Величины $N(t)$, N_s , J_0 и τ определяются непосредственно по экспериментальным графикам зависимости числа зародышей от длительности импульса (см. рисунок), а параметр q — по наклону зависимости $\ln N_s$ от $\ln J_0$ [104]. В безразмерных координатах $N(t)/N_s$, $J_0(t - \tau)/N_s$ можно определить механизм насыщения. Например, установлено, что при зародышеобразовании ртути на платине [105—107] и меди на пирографите [102] основную роль играет процесс перекрывания зон экранирования, а в присутствии поверхностно-активных веществ насыщение при нуклеации меди определяется исчерпанием активных центров подложки [102].

V. ВЕРОЯТНОСТНЫЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ НУКЛЕАЦИИ

Одним из методов экспериментального изучения кинетики нуклеации является фиксирование времени и вероятности появления первого зародыша. Флуктуационный случайный процесс подчиняется закону Пуассона, а вероятность появления по крайней мере одного зародыша равна [108]:

$$P_{\geq 1} = 1 - \exp[-N(t)]$$

где $N(t)$ — среднее число зародышей, образующихся при данном перенапряжении за время t . Если индукционный период отсутствует, то $N(t) = J_0 t$, а среднее время ожидания зародыша, легко определяемое экспериментально, дается формулой:

$$\bar{t}_1 = \int_0^{\infty} t dP_{\geq 1}(t) = \frac{1}{J_0}$$

Аналогичным образом определяется стационарная скорость нуклеации J_0 по вероятности образования m зародышей:

$$P_{\geq m+1} = 1 - \exp(-J_0 t) \cdot \sum_{k=0}^m (J_0 t)^k / m!$$

$$\bar{t}_{m+1} = \int_0^{\infty} t dP_{\geq m+1}(t) = \frac{m+1}{J_0}$$

В этом случае, однако, необходимо доказать, что процесс появления m зародышей случаен и подчиняется закону Пуассона; это не всегда справедливо, например в работах [45, 65] было показано, что при нуклеации серебра на стеклоуглероде наблюдаются отклонения от закона Пуассона для распределения расстояний между ближайшими зародышами, обусловленные взаимным влиянием растущих кристаллитов.

Если стационарное состояние наступает после некоторого индукционного периода τ , то вероятность $P_{\geq 1}$ определяется выражением:

$$P_{\geq 1} = 1 - \exp \left[- \int_0^t J(t) dt \right]$$

Зная теоретическую зависимость

$$J(t) = J_0 F(t, \tau)$$

где $F(t, \tau)$ — некоторая функция времени и τ , можно оценить величины стационарной скорости нуклеации и периода индукции по координатам точки перегиба P_n и t_n на экспериментальных зависимостях вероятности появления зародыша от времени при постоянном перенапряжении. Из соотношения

$$P_n = 1 - \exp \left\{ - \left[\int_0^{t_n} F(t, \tau) dt \right] \cdot F^{-2}(t_n, \tau) \left[\frac{dF(t, \tau)}{dt} \right]_{t=t_n} \right\}$$

вычисляют τ , а затем по формуле

$$J_0 = - \ln(1 - P_n) / \int_0^{t_n} F(t, \tau) dt$$

рассчитывают стационарную скорость нуклеации [108].

Несколько иная математическая процедура определения J_0 и τ использована в работе [95]. Величина произведения $J_0 \tau$ рассчитывается по формуле

$$J_0 \tau = \left[\frac{d^2 F(y)}{dy^2} \right]_{y=y_n} \cdot \left[\frac{dF(y)}{dy} \right]_{y=y_n}^{-2} \quad (31)$$

где $F(y) = N(t)/J_0 \tau$, $y = t/\tau$. Ордината точки перегиба зависимости $P_{\geq 1}(t)$ дается выражением

$$P_n = 1 - \exp \left\{ - \left[\frac{d^2 F(y)}{dy^2} \right]_{y=y_n} \cdot \left[\frac{dF(y)}{dy} \right]_{y=y_n}^{-2} \cdot F(y_n) \right\}$$

по которому, зная теоретическую зависимость $F(y)$, строят калибровочную кривую $P_n(y)$. Далее значения P_n и t_n определяют по экспериментальной зависимости вероятности образования зародыша от длительности потенциостатического импульса, затем с помощью калибровочной кривой по величине P_n находят $y_n = t_n/\tau$, рассчитывают индукционный период τ и по формуле (31) вычисляют стационарную скорость нуклеации [95].

Экспериментальная проверка теоретических зависимостей (29) и (30) проведена в работах [95, 101, 108] для процессов нуклеации ртути и кадмия на платине; показано удовлетворительное соответствие значений J_0 и τ , определяемых по экспериментальным зависимостям $N(t)$, и рассчитанных по данным вероятностного анализа.

В последнее время выполнено довольно много работ в области вероятностного анализа процессов образования и роста зародышей [1, 2, 10, 109–115], однако их подробное рассмотрение потребовало бы слишком много места. Отметим лишь, что разработанные методы рас-

чата пространственного и временного распределения актов нуклеации позволяют глубже понять механизм зародышеобразования, проанализировать природу активных центров подложки и их влияние на кинетику и термодинамику нуклеации.

VI. ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ И РОСТА ЗАРОДЫШЕЙ

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) давно и широко используются при катодном выделении металлов и сплавов для управления физико-механическими и структурными свойствами гальванических осадков. В ряде обзоров и монографий [116–119] обстоятельно изложены теоретические и экспериментальные работы по изучению влияния ПАВ на различные стадии электрохимических процессов, однако их действие на процессы фазообразования изучалось значительно меньше [2, 24, 73, 107, 120–125].

В [120, 121] показано, что адсорбция ПАВ в системе может изменять работу образования зародышей и их критический размер за счет изменения поверхностных энергий на границах раздела зародыш/электролит и зародыш/подложка (которое сопровождается изменением угла смачивания и фактора формы).

Изучено влияние сапонина на процесс нуклеации ртути на платине [122]. Показано, что с увеличением концентрации добавки в растворе происходит уменьшение стационарной скорости зародышеобразования и числа зародышей N_s в области насыщения N , t -кривой (см. рисунок), однако работа нуклеации при этом практически не изменяется. По данным электрокапиллярных измерений не обнаружено заметной адсорбции сапонина на ртути в изученном интервале потенциалов и концентраций добавки, поэтому уменьшение J_0 и N_s авторы объяснили в терминах блокировки активных центров подложки. Было высказано предположение, что одни и те же центры являются активными по отношению как к адсорбции, так и к процессу фазообразования. К аналогичным выводам пришли авторы работы [107], изучавшие механизм влияния полипропиленгликоля на процесс нуклеации ртути на платине.

Влияние акриламида (АА) и акрилонитрила (АН) на гальваниостатическое зарождение кристаллов цинка на пирографите изучалось в работах [26, 27]. Проведенный в [27] расчет показывает, что АН существенно увеличивает ΔG вследствие его сильной адсорбции на поверхности подложки, а при введении в электролит комбинированной добавки — смеси АН и АА работа нуклеации остается практически неизменной по сравнению с чистым раствором сульфата цинка. Этот факт объяснен одновременной адсорбцией ПАВ на зародышах и подложке, взаимно компенсирующей изменения ΔG . Однако эти расчеты, основанные на разделении перенапряжений кристаллизации и перехода, вызывают сомнения, поскольку в этой же работе делается вывод об уменьшении размера критического зародыша при адсорбции АН, что не согласуется с фактом возрастания ΔG .

Исследование влияния полиакриламида (ПАА) и акриловой кислоты (АК) на электрокристаллизацию меди в потенциостатических условиях [73, 125] показало, что ПАА адсорбируется только на зародышах определенной величины и не адсорбируется на подложке, что приводит к увеличению N_s при совпадении начальных участков кривых $N(t)$ в присутствии ПАА для данного перенапряжения. Этот эффект объяснен уменьшением скорости роста зон экранирования, возникающих вокруг растущих кристаллитов. В отличие от полиакриламида, АК адсорбируется на пирографитовой подложке и элиминирует активные центры, что приводит к уменьшению J_0 и N_s , а также к возрастанию периода нестационарности.

Таким образом, большинство исследователей пришло к выводу, что влияние ПАВ на начальные стадии электрокристаллизации проявляется, главным образом, в перераспределении соотношения скоростей обра-

зования и роста зародышей новой фазы за счет блокировки активных центров подложки и ингибирования разряда ионов на поверхности растущих кристаллитов.

VII. МОДЕЛИ НУКЛЕАЦИИ, УЧИТЫВАЮЩИЕ ПРОЦЕСС РАЗРАСТАНИЯ ЗАРОДЫШЕЙ

Изучение характера разрастания зародышей позволяет получить важную информацию о процессах нуклеации [1, 2]. В последнее время для установления закономерностей фазообразования все шире применяется анализ потенциостатических зависимостей тока от времени (транзиентов). Теории разрастания двумерных слоев [10, 127—139] и трехмерных кристаллов подтверждаются экспериментальными исследованиями электрокристаллизации на бездислокационных гранях монокристаллов серебра [10, 140—146], образования анодных пленок [147—154] и металлических зародышей [155—159], математическим моделированием [139, 160—165]. Большое внимание исследователи уделяют роли процессов массопереноса к растущим зародышам [166—173].

В настоящем обзоре мы ограничимся анализом наиболее важных исследований, направленных на изучение трехмерного зародышеобразования и роста, широко распространенного в процессах цинкесения гальванических покрытий на чужеродные подложки. Обобщенная модель, учитывающая двумерное зарождение и последующий трехмерный рост кристаллов, предложена в работах [174—177].

Впервые закономерности роста зародышей проанализированы авторами работы [126], которые вывели зависимости тока роста единичного полусферического зародыша I_1 от времени t для различных лимитирующих стадий. В условиях замедленного разряда ионов ток пропорционален t^2 , а при диффузионном и омическом контроле — пропорционален $t^{1/2}$, но существенно отличается характер зависимости тока от потенциала, что позволяет экспериментально различить указанные механизмы разрастания.

При дальнейшем развитии теории был рассмотрен рост асамбля зародышей. Для диффузионного режима роста удовлетворительные результаты дала модель локальной полусферической диффузии [178], поправки на начальный радиус зародыша и на эффект Гиббса — Томсона сделаны в работах [17, 80, 179]. Экспериментальные зависимости $I(t)$ обрабатывали в предположении о независимом росте N кристаллитов, т. е. считали, что общий ток равен сумме индивидуальных токов роста зародышей. Тогда для мгновенной нуклеации (образование N зародышей со скоростью, значительно превышающей скорость их роста) получается выражение

$$I_N(t) = N I_1(t)$$

а для прогрессирующей нуклеации (сравнимые скорости зародышеобразования и роста) — выражение

$$I_N(t) = J_1 Z_0 I_1(t) \cdot t$$

где J_1 — удельная (на один активный центр) скорость нуклеации, $I_1(t)$ — ток роста единичного зародыша. Экспериментальная проверка показала [17, 80, 178—184], что, несмотря на хорошее согласие эксперимента и теории при описании роста единичных зародышей, $N \cdot I_1(t) > > I_N(t)$ даже на начальных стадиях процесса. Это свидетельствует о существенном взаимном влиянии растущих зародышей.

Авторы работы [185] учли перекрывание полусферических диффузионных зон, возникающих вокруг растущих кристаллитов, и получили следующее выражение для тока роста N одновременно образовавшихся зародышей:

$$I_N(t) = z F c_v \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} \cdot [1 - \exp(\pi N k D t)] \quad (32)$$

где c_v — объемная концентрация электролита, D — коэффициент диффу-

зии, k — константа скорости роста зоны:

$$k = (8\pi c_v V)^{1/2}$$

При прогрессирующей нуклеации ток описывается выражением:

$$I_N(t) = zF c_v \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} \cdot \left[1 - \exp \left(-\frac{2}{3} \pi J_1 Z_0 k D t^2 \right) \right] \quad (33)$$

Графики зависимости тока роста, отвечающие уравнениям (32) и (33), проходят через максимум, координаты которого I_m и t_m легко найти из условия равенства нулю производных тока по времени. Произведение

$$I_m^2 t_m = \delta D (zF c_v)^2$$

где δ — числовой множитель, равный 0,1629 для мгновенной нуклеации и 0,2598 для прогрессирующей, не содержит величин N и $J_1 Z_0$, а следовательно, является диагностическим критерием механизма зарождения [185]. Кроме того, по экспериментальным зависимостям $I(t)$, представленным в координатах $(I/I_m)^2$, t/t_m , также можно различить мгновенную и прогрессирующую нуклеацию, а затем рассчитать величины N и $J_1 Z_0$. Если зарождение прекращается в результате перекрывания диффузионных зон, то предельное число зародышей определяется выражением:

$$N_s = \left(\frac{3J_1 Z_0}{8kD} \right)^{1/2}$$

Сравнение полученных зависимостей с экспериментальными данными по нуклеации свинца на окиси цинка и сульфида меди на меди [185] показало удовлетворительное согласие теории и эксперимента.

Дальнейшее развитие эта теория получила в работе [186]. При рассмотрении диффузионно-контролируемой нуклеации на ограниченном количестве активных центров подложки авторам этой работы удалось вывести систему трансцендентных уравнений, решение которой позволяет независимо друг от друга рассчитать величины J_1 и Z_0 по экспериментально определяемым координатам максимума токового транзиента. Еще одним достоинством этой теории является возможность описания процесса потенциостатического зарождения и роста при диффузионном контроле в общем виде, где мгновенная и прогрессирующая нуклеации являются частными предельными случаями.

Анализ транзиентов тока процесса нуклеации свинца на бесструктурном углероде [187] показал, что количество активных центров, на которых реализуется образование зародышей, увеличивается с ростом перенапряжения, но практически не зависит от концентрации электролита. Кроме того, концентрационная зависимость скорости нуклеации позволяет сделать вывод о прямом встраивании атомов в зародыш без промежуточного осаждения адатомов. Обработка экспериментальных данных, проведенная согласно классической и атомистической теориям нуклеации, приводит к практически одинаковым величинам критического размера зародыша ($n_{kp} < 1$).

Интересный подход при анализе образования и роста зародышей использован в работе [188]. На основе теории Колмогорова выведены уравнения, позволяющие описать процессы нуклеации при диффузионном и при кинетическом контроле роста. Если мгновенная нуклеация протекает в условиях замедленного разряда ионов, то ток определяется выражением

$$I = 2i_p x_1 \omega(x_1)$$

где

$$i_p = i_0 \cdot \exp \left(\alpha \frac{zF}{RT} \eta \right) - i_0 \cdot \exp \left[- (1 - \alpha) \frac{zF}{RT} \eta \right]$$

$\omega(x_1)$ — табулированный интеграл Дауссона

$$\omega(x_1) = \exp(-x_1^2) \cdot \int_0^{x_1} \exp(x^2) dx$$

а переменная x_1 определяется выражением

$$x_1 = i_p V (\pi N)^{1/2} t / zF$$

Зависимость $I(x_1)$ имеет максимум при $x_1 = 1,50$, что соответствует величине произведения $x_1 \omega(x_1) = 0,64$ и степени заполнения поверхности электрода растущим осадком $\theta = 0,90$.

При диффузионном контроле роста x_2 описывается выражением

$$x_2^2 = 2Dc_v V \cdot \pi N t \left[1 - \exp \left(- \frac{zF}{RT} \eta \right) \right]$$

а для тока справедливо уравнение

$$I = 2zFDc_v (\pi N)^{1/2} \cdot \omega(x_2) \left[1 - \exp \left(- \frac{zF}{RT} \eta \right) \right]$$

При $x_2 = 0,92$ наблюдается максимум тока, соответствующий $\omega(x_2) = 0,54$ и $\theta = 0,57$.

В случае прогрессирующего зародышеобразования с кинетическим контролем получено уравнение

$$I = 3i_p \omega_2(x_3)$$

где

$$\begin{aligned} \omega_2(x_3) &= \exp(-x_3^3) \cdot \int_0^{x_3} (x_3^2 - x^2) \cdot \exp(3x_3 x^2 - 2x^3) dx \\ x_3^3 &= \frac{i_p^2 V^2 \pi J_0}{3(zF)^2} t^3 \end{aligned}$$

Здесь величины $x_3 = 1,34$, $\omega_2(x_3) = 0,44$ и $\theta = 0,91$ отвечают максимуму тока.

Если скорость процесса лимитируется объемной диффузией, то справедливо соотношение

$$I = zF \left\{ 4Dc_v \left[1 - \exp \left(- \frac{zF}{RT} \eta \right) \right]^{3/4} \right\} \cdot \left(\frac{\pi J_0}{V} \right)^{1/4} \omega_4(x_4)$$

где

$$\begin{aligned} \omega_4(x_4) &= \exp(-x_4^4) \cdot \int_0^{x_4} (x_4^2 - x^2) \cdot \exp(2x_4^2 x^2 - x^4) dx \\ x_4^4 &= Dc_v V \pi J_0 \left[1 - \exp \left(- \frac{zF}{RT} \eta \right) \right] \cdot t^2 \end{aligned}$$

В этом случае максимуму тока соответствуют значения $x_4 = 1,08$, $\omega_4(x_4) = 0,36$ и $\theta = 0,74$.

Полученные уравнения позволяют оценить механизм нуклеации (мгновенная или прогрессирующая) и контроль роста зародышей (замедленный разряд ионов или объемная диффузия), рассчитать степень заполнения электрода осадком и параметры процесса зарождения.

Метод транзиентов тока использован авторами работ [189—193] для изучения влияния степени заполнения поверхности электрода адатомами на кинетику трехмерной нуклеации. При потенциалах положительнее равновесного потенциала выделения свинца на гранях монокристаллов серебра (111) и (100) осаждали некоторое определенное количество адатомов, накладывали импульс перенапряжения и фиксировали зависимость тока от времени. Транзиенты обрабатывали в предположении о прогрессирующей нуклеации с диффузионным контролем роста полусферических зародышей согласно теории, развитой в работах [180—183, 194—196], и рассчитывали скорость зарождения кристаллов свинца. Показано, что с увеличением степени заполнения поверхности адатомами скорость нуклеации уменьшается, а не возрастает, как следовало бы ожидать.

Этот нетривиальный факт был объяснен следующим образом. Ранее было установлено, что структуры адсорбционного слоя адатомов и объемной фазы металла в значительной степени отличаются друг от друга [189, 190, 192]. Поэтому образование трехмерного зародыша требует перестройки адсорбционного слоя, скорость которой зависит от плотности, симметрии и степени совершенства двумерной пленки. Зависимость скорости нуклеации от потенциала, при котором на поверхности формировался адсорбционный слой, может быть связана также с уменьшением числа активных центров подложки в результате образования двумерных ассоциатов адатомов или адсорбции микропримесей.

Согласно расчету по атомистической модели нуклеации, критический зародыш состоит из 11 и 13 атомов при перенапряжениях 10—20 мВ на гранях (111) и (100) монокристаллов серебра соответственно. Поскольку скорость зарождения на грани (100) значительно выше, чем на плоскости (111), а работа образования зародышей примерно одинаковая, можно сделать вывод, что предварительная выдержка электрода при потенциалах положительнее равновесного влияет главным образом на кинетический фактор в уравнении (18) для скорости нуклеации [193]. Поэтому совершенно очевидно, что при рассмотрении зародышеобразования на чужеродных подложках необходимо учитывать возможность образования адсорбционных слоев или двумерных зародышей уже в анодной области потенциалов.

* * *

Из рассмотренного в обзоре материала видно, что за последние годы существенно расширился круг работ по изучению начальных стадий электрокристаллизации. Появились новые направления исследований, в частности, произведен более последовательный учет специфики протекания электрохимических реакций в процессах зарождения кристаллов, развит метод анализа зависимостей тока от времени, позволяющий оценить число возникающих зародышей и механизм их разрастания, который прекрасно дополняет классический двухимпульсный метод. Интересные результаты получены при изучении зависимости скорости зарождения кристаллов от степени заполнения адсорбционных слоев, образованных атомами выделяющегося металла в области потенциалов положительнее равновесного потенциала фазы. Начались систематические исследования влияния поверхностно-активных веществ на стадии зарождения и разрастания кристаллов.

В основе модельных представлений рассмотренных работ предполагалось отсутствие взаимодействия образующихся зародышей между собой. Однако в условиях высоких пересыщений, которые обычно имеют место при электроосаждении металлов, процессы коалесценции зародышей с образованием агрегатов кажутся вполне вероятными. Несомненно, дальнейшее изучение влияния поверхностно-активных веществ и стадийного протекания электрохимических реакций на процессы нуклеации позволит получить полезный материал как для теории электрохимического фазообразования, так и для практики нанесения гальванических покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Барабошкин А. Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. М.: Наука, 1976.
2. Полукаров Ю. М. Начальные стадии электрокристаллизации металлов. В кн.: Итоги науки. Электрохимия. М.: ВИНИТИ, 1979. т. 15, с. 3.
3. Кидяров Б. И. Кинетика образования кристаллов из жидкой фазы. Новосибирск: Наука, 1979.

4. *Stoyanov S.* Current Topics in Mater. Sci., 1979, v. 3, p. 422.
5. *Kashchiev D.* Surface Sci., 1979, v. 86, p. 14.
6. *Кашев Р.* Избрани трудове. София: Изд. БАН, 1980.
7. *Чернов А. А.* В кн.: Современная кристаллография. М.: Наука, 1980, т. 3, с. 7.
8. *Stoyanov S., Kashchiev D.* Current Topics in Mater. Sci., 1981, v. 7, p. 69.
9. *Kaischew R., Stoyanov S., Kashchiev D.* J. Crystal Growth, 1981, v. 52, p. 3.
10. *Budevski E., Bostanov V., Staikov G.* Ann. Rev. Mater. Sci., 1980, v. 10, p. 85.
11. *Schottky W. F.* Z. phys. Chem. (N. F.), 1962, B. 31, S. 40.
12. *Mierke G., Schottky W. F.* Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1967, B. 71, S. 516.
13. *Гуцов И.* Изв. ин-та физ. хим. БАН, 1964, т. 4, с. 69.
14. *Будевски Е., Стойнов З.* Там же, 1964, т. 4, с. 35.
15. *Klapka V.* Coll. Czech. Chem. Commun., 1969, v. 34, p. 1131.
16. *Klapka V.* Ibid., 1971, v. 36, p. 1181.
17. *Kashchiev D., Milchev A.* Thin Solid Films, 1975, v. 28, p. 189.
18. *Kashchiev D.* Ibid., 1975, v. 29, p. 193.
19. *Барабошкин А. Н., Исаев В. А.* Электрохимия, 1983, т. 19, с. 806.
20. *Барабошкин А. Н., Исаев В. А.* Там же, 1977, т. 13, с. 106.
21. *Барабошкин А. Н., Исаев В. А., Себотин В. Н.* Там же, 1981, т. 17, с. 483.
22. *Fletcher S.* Canad. J. Chem., 1978, v. 56, p. 908.
23. *Трофименко В. В., Лошкарев Ю. М., Коваленко В. С.* Докл. АН СССР, 1976, т. 227, с. 1181.
24. *Трофименко В. В., Коваленко В. С., Лошкарев Ю. М., Артеменко В. П., Замулюкин А. Т.* Укр. хим. журн., 1977, т. 43, с. 152.
25. *Трофименко В. В., Коваленко В. С., Лошкарев Ю. М., Артеменко В. П., Замулюкин А. Т.* Там же, 1977, т. 43, с. 341.
26. *Трофименко В. В., Коваленко В. С., Литовка Г. П., Лошкарев Ю. М.* Электрохимия, 1979, т. 15, с. 282.
27. *Коваленко В. С., Литовка Г. П., Лукьяненко А. С., Трофименко В. В., Лошкарев Ю. М.* Укр. хим. журн., 1981, т. 47, с. 10.
28. *Трофименко В. В., Коваленко В. С., Житник В. П., Лошкарев Ю. М.* Электрохимия, 1983, т. 19, с. 887.
29. *Гиббс Д. В.* Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982.
30. *Френкель Я. Н.* Кинетическая теория жидкостей. Собр. избр. трудов. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1959, т. 3, с. 358.
31. *Фольмер М.* Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986.
32. *Van Leeuwen C., Bennema P.* Surface Sci., 1975, v. 51, p. 109.
33. *Volmer M., Weber A.* Z. phys. Chem., 1926, B. 119A, S. 277.
34. *Шелудко А., Тошев Б. В., Платиканов Д.* В кн.: Современная теория капиллярности. Л.: Химия, 1980, с. 275.
35. *Русанов А. И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967, с. 384.
36. *Морозов Н. Д., Петинов В. Н., Трусов Л. И., Петрунин В. Ф.* Успехи физ. наук, 1981, т. 133, с. 653.
37. *Петров Ю. И.* Поверхность. 1982, т. 1, с. 1.
38. *Brandes H.* Z. phys. Chem., 1929, B. 142A, S. 97.
39. *Erdey-Gruz T., Volmer M.* Ibid., 1931, B. 157A, S. 165.
40. *Бокрис Д., Дамъянович А. В.* В кн.: Современные аспекты электрохимии. М.: Химия, 1967, с. 259.
41. *Tomfor G., Volmer M.* Ann. der Phys., 1938, B. 33, S. 109.
42. *Kolb D. M.* In: Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering. N. Y.: Intersci., 1978, v. 11, p. 125.
43. *Juttner K., Lorenz W.* J. Z. phys. Chem. (N. F.), 1980, B. 122, S. 163.
44. *Дамаскин Б. Б., Петрий О. А.* Введение в электрохимическую кинетику. М.: Выш. шк., 1983.
45. *Milchev A., Vassileva E., Kertov V. J.* Electroanalyl. Chem., 1980, v. 107, p. 323.
46. *Кашев Р.* Годишн. Софийского унив., физ.-мат. фак. (хим.), 1946/1947, т. 43, с. 53.
47. *Pangarov N.* Electrochim. Acta, 1983, v. 28, p. 763.
48. *Vitanov T., Popov A., Budevski E.* J. Electrochim. Soc., 1974, v. 121, p. 207.
49. *Данилов А. И., Полукаров Ю. М.* Электрохимия, 1983, т. 19, с. 1427.
50. *Милчев А., Стоянов С., Кашев Р.* Там же, 1977, т. 13, с. 855.
51. *Milchev A., Stoyanov S., Kaischew R.* Thin Solid Films, 1974, v. 22, p. 255.
52. *Kashchiev D.* J. Chem. Phys., 1982, v. 76, p. 5098.
53. *Becker R., Doring W.* Ann. der Phys., 1935, B. 24, S. 719.
54. *Farkas L.* Z. phys. Chem., 1927, B. 125, S. 236.
55. *Kaischew R., Stranski I. N.* Ibid., 1934, B. 26B, S. 312.
56. *Зельдович Я. Б.* Журн. эксперим. и теорет. физики, 1942, т. 12, с. 525.
57. *Bradly M.* Quartely Rev. (London), 1951, v. 5, p. 315.
58. *Кашчиев Д.* Изв. отд. хим. наук БАН, 1976, т. 9, с. 52.
59. *Любов Б. Я., Ройтбурд А. Л.* В кн.: Проблемы металловедения и физики металлов. М.: Металлургиздат, 1958, т. 3, с. 91.
60. *Ickert L.* Z. phys. Chem., 1962, B. 221, S. 328.
61. *Markov I., Kashchiev D.* Thin Solid Films, 1973, v. 15, p. 181.
62. *Stoyanov S.* J. Crystal Growth, 1974, v. 24/25, p. 293.
63. *Markov I., Kashchiev D.* Ibid., 1972, v. 13/14, p. 131.
64. *Markov I., Kashchiev D.* Ibid., 1972, v. 16, p. 170.
65. *Milchev A.* Electrochim. Acta, 1983, v. 28, p. 947.

66. Косихин Л. Т. Расплавленные и твердые электролиты. Тр. ин-та электрохимии УНЦ АН СССР, Свердловск, 1975, вып. 22, с. 28.
67. Джюве А. П., Яслайтена В. В., Матулис Ю. Ю. В сб.: Исследования в области электроосаждения металлов. Материалы XV респ. конф. электрохимиков ЛитССР. Вильнюс, 1977, с. 5.
68. Джюве А. П., Яслайтена В. В., Матулис Ю. Ю. В кн.: Исследования в области электроосаждения металлов. Материалы XVI респ. конф. электрохимиков ЛитССР. Вильнюс, 1978, с. 22.
69. Яслайтена В. В., Джюве А. П., Матулис Ю. Ю. В сб.: Структура и механические свойства электролитических покрытий. Тольятти, 1979, с. 19.
70. Яслайтена В. В., Джюве А. П. Расширенные тезисы VI Междунар. конф. по росту кристаллов. М., 1980, т. 3, с. 451.
71. Obretenov W., Petrov I., Nachev I., Staikov G. J. Electroanalyt. Chem., 1980, v. 109, p. 195.
72. Markov I., Toschev S. Electrodeposition and Surface Treatment, 1975, v. 3, p. 385.
73. Трофименко В. В., Житник В. П., Лошарев Ю. М. Электрохимия, 1981, т. 17, с. 1644.
74. Исаев В. А., Чеботин В. Н. В сб.: Ионные расплавы и твердые электролиты. Тр. ин-та электрохимии УНЦ АН СССР. Свердловск, 1978, вып. 27, с. 46.
75. Milchev A. Ext. Abstr. XXVIII Meeting International Society of Electrochemistry. Electrocystallization. Varna, 1977, v. 1, p. 122.
76. Чеботин В. Н., Исаев В. А., Барабошкин А. Н. Электрохимия, 1979, т. 15, с. 1234.
77. Kaischev R., Kaschiev D. Ext. Abst. XXVIII Meeting International Society of Electrochemistry. Electrocystallization. Varna, 1977, v. 1, p. 63.
78. Трофименко В. В., Коваленко В. С., Лошарев Ю. М. Докл. АН СССР, 1977, т. 233, с. 1142.
79. Данилов А. И., Полукаров Ю. М. Электрохимия, 1981, т. 17, с. 1883.
80. Hills G. J., Schiffrin D. J., Thompson J. Electrochim. Acta, 1974, v. 19, p. 671.
81. Walton D. J. Chem. Phys., 1962, v. 37, p. 2182.
82. Walton D., Rhodin T. N., Rollins R. W. Ibid., 1963, v. 38, p. 2698.
83. Stoyanov S. Thin Solid Films, 1973, v. 18, p. 91.
84. Milchev A., Vassileva E. J. Electroanalyt. Chem., 1980, v. 107, p. 337.
85. Шелюко А., Тодорова М. Изв. БАН. Сер. физ., 1952, т. 3, с. 61.
86. Kashchiev D. Surface Sci., 1969, v. 14, p. 209.
87. Родыгин В. И., Данилов А. И., Полукаров Ю. М. Электрохимия, 1985, т. 21, с. 661.
88. Kashchiev D. Crystal Research and Technol., 1985, v. 20, p. 723.
89. Полукаров Ю. М., Данилов А. И. Электрохимия, 1984, т. 20, с. 374.
90. Kashchiev D. Surface Sci., 1969, v. 18, p. 293.
91. Kashchiev D. Ibid., 1970, v. 22, p. 319.
92. Toschev S., Gutsov I. Phys. Stat. Solid, 1967, v. 21, p. 683.
93. Aleksandrov L. N., Kediarov B. I. J. Crystal Growth, 1974, v. 24/25, p. 507.
94. Milchev A. Electrochim. Acta, 1985, v. 30, p. 125.
95. Milchev A., Tsakova V. Ibid., 1985, v. 30, p. 133.
96. Toschev S., Markov I. Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1969, B. 73, S. 184.
97. Каишев Р., Тошев С., Марков И. Изв. отд. хим. наук, БАН, 1969, т. 2, с. 467.
98. Toschev S., Markov I. J. Crystal Growth, 1968, v. 3/4, p. 436.
99. Gunawardena G., Hills G., Scharifker B. J. Electroanalyt. Chem., 1981, v. 130, p. 99.
100. Тошев С., Милчев А., Попова К., Марков И. Докл. БАН, 1969, т. 22, с. 1413.
101. Toschev S., Markov I. Electrochim. Acta, 1967, v. 12, p. 281.
102. Трофименко В. В., Житник В. П., Лошарев Ю. М. Электрохимия, 1979, т. 15, с. 1035.
103. Markov I., Boynov A., Toschev S. Electrochim. Acta, 1973, v. 18, p. 377.
104. Markov I. Thin Solid Films, 1976, v. 35, p. 11.
105. Markov I., Stoycheva E. Ibid., 1976, v. 35, p. 21.
106. Kaischev R., Mutafchiev B. Electrochim. Acta, 1965, v. 10, p. 643.
107. Цакова В., Данилов А. И., Михайлова Е., Витанова И., Стойчев Д., Милчев А. Электрохимия, 1984, т. 20, с. 1498.
108. Toschev S., Milchev A., Stoyanov S. J. Crystal Growth, 1972, v. 13/14, p. 123.
109. Deutscher R. L., Fletcher S. J. Electroanalyt. Chem., 1984, v. 164, p. 1.
110. Fletcher S. Ibid., 1984, v. 164, p. 11.
111. Fletcher S., Lwin T. Electrochim. Acta, 1983, v. 28, p. 237.
112. Obretenov W., Bostanov V., Budeuski E. J. Electroanalyt. Chem., 1984, v. 170, p. 51.
113. Barradas R. G., Boag P. T., Porter J. D., Vandernoot T. J., Bostanov V., Obretenov W., Budeuski E. Ibid., 1983, v. 154, p. 1.
114. Budeuski E., Fleischmann M., Gabrielli C., Labram M. Electrochim. Acta, 1983, v. 28, p. 925.
115. Barradas R. G., Bowie-Reed R., Fletcher S., Porter J. D. J. Electroanalyt. Chem., 1979, v. 103, p. 165.
116. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Батраков В. В. Адсорбция органических соединений на электродах. М.: Наука, 1968.
117. Дамаскин Б. Б., Афанасьев Б. Н. Электрохимия, 1977, т. 13, с. 1099.
118. Федорович Н. В., Стенина Е. В. В кн.: Итоги науки. Электрохимия, М.: ВИНИТИ, 1981, т. 17, с. 3.
119. Турьян Я. И. Успехи химии, 1973, т. 42, с. 969.
120. Каишев Р., Мутафчиев Б. Изв. хим. ин-та БАН, 1959, т. 7, с. 145.

121. Близнаков Г. Изв. БАН. Сер. физ., 1952, т. 3, с. 28; 1954, т. 4, с. 135; 1956, т. 6, с. 301.
122. Мустафчиев Б., Тошев С. Изв. ин-та физ. хим. БАН, 1960, т. I, с. 59.
123. Гроњ Н. Л., Поляков А. В. В кн.: Новое в теории и технологии металлургических процессов. Красноярск, 1973, с. 44.
124. Милчев А., Василева Е. Изв. по химии, БАН, 1976, т. 9, с. 496.
125. Трофименко В. В., Житник В. П., Александрова Т. Г., Логикарев Ю. М. Электрохимия, 1980, т. 16, с. 1129.
126. Шелудко А., Близнаков Г. Изв. БАН. Сер. физ., 1951, т. 2, с. 239.
127. Fletcher S., Barradas R. G., Porter J. D. J. Electrochem. Soc., 1978, v. 125, p. 1960.
128. Barradas R. G., Fletcher S. J. Electroanalyt. Chem., 1978, v. 92, p. 1.
129. Smith A., Fletcher S. Electrochim. Acta, 1980, v. 25, p. 583.
130. Fletcher S., Smith A. Ibid., 1980, v. 25, p. 1019.
131. Smith A., Fletcher S. Ibid., 1980, v. 25, p. 889.
132. Fletcher S. Ibid., 1981, v. 26, p. 211.
133. Fletcher S. Ibid., 1981, v. 26, p. 219.
134. Fletcher S. J. Electroanalyt. Chem., 1981, v. 118, p. 419.
135. Bosco E., Rangarajan S. K. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1981, v. 77, p. 483.
136. Bosco E., Rangarajan S. K. Ibid., 1981, v. 77, p. 1673.
137. Bosco E., Rangarajan S. K. J. Electroanalyt. Chem., 1981, v. 129, p. 25.
138. Rangarajan S. K. Faraday Symp. Chem. Soc., 1977, v. 12, p. 101.
139. Staikov G., Harrison J. A. J. Electroanalyt. Chem., 1977, v. 77, p. 187.
140. Obretenov W., Kossev T., Bostanov V., Budevski E. Ibid., 1983, v. 159, p. 257.
141. Bostanov V., Obretenov W., Staikov G., Budevski E. Ibid., 1983, v. 146, p. 303.
142. Obretenov W., Bostanov V., Popov V. Ibid., 1982, v. 132, p. 273.
143. Bostanov V., Obretenov W., Staikov G., Roe D. K., Budevski E. J. Crystal Growth, 1981, v. 52, p. 761.
144. Staikov G., Obretenov W., Bostanov V., Budevski E., Bort H. Electrochim. Acta, 1980, v. 25, p. 1619.
145. Bostanov V., Staikov G., Roe D. K. J. Electrochim. Soc., 1975, v. 122, p. 1301.
146. Bostanov V., Budevski E., Staikov G. Faraday Symp. Chem. Soc., 1977, v. 12, p. 83.
147. Barradas R. G., Porter J. D. J. Electroanalyt. Chem., 1980, v. 110, p. 159.
148. Peter L. M., Reid J. D., Scharifker B. R. Ibid., 1981, v. 119, p. 73.
149. Scharifker B., Ferreira L., Mozota J. Electrochim. Acta, 1985, v. 30, p. 677.
150. Barradas R. G., Porter J. D. Ibid., 1982, v. 27, p. 541.
151. Scharifker B., Rugeles R., Mozota J. Ibid., 1984, v. 29, p. 261.
152. Barradas R. G., Benson F. C., Fletcher S. J. Electroanalyt. Chem., 1977, v. 80, p. 305.
153. Barradas R. G., Fletcher S., Porter J. D. Ibid., 1977, v. 80, p. 295.
154. Barradas R. G., Contractor A. Q. Ibid., 1982, v. 138, p. 425.
155. Scharifker B., Hills G. Ibid., 1981, v. 30, p. 81.
156. Hills G. J., Montenegro I., Scharifker B. J. Appl. Electrochem. 1980, v. 10, p. 807.
157. Hills G. J., Pour A. K., Scharifker B. Electrochim. Acta, 1983, v. 28, p. 891.
158. Gunawardena G., Pletcher D., Razzaq A. J. Electroanalyt. Chem., 1984, v. 164, p. 363.
159. Gunawardena G. A., Hills G. J., Montenegro I. Faraday Symp. Chem. Soc., 1977, v. 12, p. 90.
160. Barradas R. G., Fletcher S., Porter J. D. Canad. J. Chem., 1978, v. 56, p. 336.
161. Gilmer G. H. Faraday Symp. Chem. Soc. 1977, v. 12, p. 59.
162. Harrison J. A., Rangarajan S. K. Ibid., 1977, v. 12, p. 70.
163. Barradas R. G., Vandernoot T. J. J. Electroanalyt. Chem., 1982, v. 142, p. 107.
164. Trevisan-Souleyrand E., Maurin G., Mercier D. Ibid., 1984, v. 161, p. 17.
165. Barradas R. G., Benson F. C., Fletcher S., Porter J. D. Ibid., 1977, v. 85, p. 57.
166. Полукаров Ю. М., Данилов А. И. Тезисы докл. VI Всесоюз. конф. по электрохимии. М., 1982, т. 1, с. 286.
167. Пнев В. В., Парубочая К. С. Электрохимия, 1979, т. 15, с. 1804.
168. Пнев В. В. Там же, 1983, т. 19, с. 1540.
169. Люнерин Д. Д., Пнев В. В., Захаров М. С. Журн. аналит. химии, 1975, т. 30, с. 1227.
170. Люнерин Д. Д., Пнев В. В., Захаров М. С. Там же, 1975, т. 30, с. 1523.
171. Pnev V. V., Zakharov M. S. Ext. Abstr. of XXVIII Meeting International Society of Electrochemistry. Electrocrystallization, Varna, 1977, v. 1, p. 236.
172. Parubotchaya K. S., Zakharov M. S., Pnev V. V. Ext. Abstr. of XXIX Meeting International society of Electrochemistry. Budapest, 1978, v. 2, p. 960.
173. Pnev V. V. Ibid., v. 2, p. 1047.
174. Abyaneh M. Y., Fleischmann M. J. Electroanalyt. Chem., 1981, v. 119, p. 187.
175. Abyaneh M. Y., Fleischmann M. Ibid., 1981, v. 119, p. 197.
176. Abyaneh M. Y., Fleischmann M. Electrochim. Acta, 1982, v. 27, p. 1513.
177. Abyaneh M. Y. Ibid., 1982, v. 27, p. 1329.
178. Hills G. J., Schiffri D. J., Thompson J. Electrochim. Acta. 1974, v. 19, p. 657.
179. Kashchiev D., Milchev A. Thin Solid Films, 1975, v. 28, p. 201.
180. Milchev A., Scharifker B., Hills G. J. Electroanalyt. Chem., 1982, v. 132, p. 277.
181. Gunawardena G. A., Hills G. J., Montenegro I., Scharifker B. Ibid., 1982, v. 138, p. 225.
182. Gunawardena G. A., Hills G. J., Montenegro I. Ibid., 1982, v. 138, p. 241.
183. Gunawardena G. A., Hills G. J., Montenegro I., Scharifker B. Ibid., 1982, v. 138, p. 255.

184. Gunawardena G. A., Hills G. J., Montenegro I. *Electrochim. Acta*, 1978, v. 23, p. 693.
185. Scharifker B., Hills G. J. *Ibid.*, 1983, v. 28, p. 879.
186. Scharifker B. R., Mostany J. *J. Electroanal. Chem.*, 1984, v. 177, p. 13.
187. Mostany J., Mozota J., Scharifker B. R. *Ibid.*, 1984, v. 177, p. 25.
188. Исаев В. А., Барабошкин А. Н. *Электрохимия*, 1985, т. 21, с. 960.
189. Lorenz W. J., Schmidt E., Staikov G., Bort H. *Faraday Symp. Chem. Soc.*, 1977, v. 12, p. 14.
190. Juttner K., Lorenz W. J., Staikov G., Budevski E. *Electrochim. Acta*, 1978, v. 23, p. 741.
191. Staikov G., Juttner K., Lorenz W. J., Schmidt E. *Ibid.*, 1978, v. 23, p. 305.
192. Стайков Г., Лоренц В., Будевски Е. *Изв. БАН*, 1978, т. 11, с. 474.
193. Bort H., Juttner K., Lorenz W. J., Staikov G., Budevski E. *Electrochim. Acta*, 1983, v. 28, p. 985.
194. Harrison J. A. *J. Electroanal. Chem.*, 1972, v. 36, p. 71.
195. Harrison J. A., Hill R. P., Thompson J. *Ibid.*, 1973, v. 44, p. 445.
196. Davison V., Harrison J. A. *Ibid.*, 1973, v. 44, p. 213.

Институт физической химии АН СССР,
Москва