



Вісник Дніпропетровського університету. Серія хімія  
 Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry  
 ISSN 2306-871X (Print),  
 ISSN 2313-4984 (Online)

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



УДК 544.654.2

## DISCUSSION ASPECTS OF THE THEORY OF GALVANOSTATIC PHASE FORMATION

Iurii G. Krysh-top\*, Vitaliy V. Trofimenko

Oles Honchar Dnipropetrovsk National University, 72, Gagarin Ave., Dnipropetrovsk, 49010, Ukraine

Received 12 November 2013; revised 2 December 2013; accepted 17 December 2013

### Abstract

The thermodynamic and kinetic peculiarities of metal nucleation under galvanostatic conditions are considered. The alternative expressions for supersaturation in electrochemical systems in terms of overall overpotential (Kaischew, Budevski, Malev, Polukarov, de Levi at al.) or crystallization overpotential (Fischer, Volmer, Schottky, Vetter, Lorenz, Gerischer at al.) are discussed. It is shown that incorrect use of expression for supersaturation in terms of overall overpotential leads some authors to unreasonable interpretation of experimental data. This leads to negative impact on electrochemical nucleation theory development. Some kinetic theories (Schottky, Baraboshkin, Kashchiev) take into account changes of supersaturation and atoms consumption by growing nuclei during the current pulse. However this corrections are difficult to identify. Computer modeling of galvanostatic phase formation (Isaev, Baraboshkin, Volegov) correctly describes the time dependence of the main parameters of nucleation. Moreover, applying of this approach in data processing of experimental overpotential transients requires the kinetic and thermodynamic constants of the process determination. Gutsov's kinetic model is still more suitable for the analysis of experimental overpotential transients, because this theory takes into account the influence of crystallization overpotential on the rate of phase formation.

*Keywords:* galvanostatic nucleation; supersaturation, crystallization overpotential; adatoms; overpotential transient.

## ДИСКУСІЙНІ АСПЕКТИ ТЕОРІЇ ГАЛЬВАНОСТАТИЧНОГО ФАЗОУТВОРЕННЯ

Юрій Г. Криштоп\*, Віталій В. Трофименко<sup>1</sup>

Дніпропетровський національний університет імені Олеса Гончара, просп. Гагаріна, 72, Дніпропетровськ, 49010, Україна

### А н о т а ц і я

Розглянуто дискусійні аспекти термодинаміки і кінетики фазоутворення в гальваностатичному режимі електролізу. Проаналізовано альтернативне вираження пересичення в електрохімічних системах через сумарну перенапругу електродного процесу  $\eta$  або перенапругу стадії кристалізації  $\eta_k$ . Застосування еквівалентної пересиченню величини  $\eta$  негативно вплинуло на розвиток теорії електрохімічної нуклеації. Врахування в деяких кінетичних моделях фазоутворення впливу пересичення та витрачання атомів на ріст зародків пов'язане з великою кількістю наближень, які іноді важко навіть оцінити. Рациональною для аналізу гальваностатичних транз'єнтів  $\eta$  залишається модель Гуцова, що враховує вплив на швидкість нуклеації  $\eta_k$ .

*Ключові слова:* гальваностатичне фазоутворення; пересичення; перенапруга кристалізації; адатоми; транз'єнт перенапруги.

## ДИСКУССИОННЫЕ АСПЕКТЫ ТЕОРИИ ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКОГО ФАЗООБРАЗОВАНИЯ

Юрий Г. Криштоп\*, Виталий В. Трофименко<sup>2</sup>

Днепропетровский национальный университет имени Олеса Гончара, просп. Гагарина, 72, Днепропетровск, 49010, Украина

### А н н о т а ц и я

Рассмотрены дискуссионные аспекты термодинамики и кинетики фазообразования в гальваностатическом режиме электролиза. Проанализированы альтернативные выражения пересыщения в электрохимических системах через суммарное перенапряжение электродного процесса  $\eta$  или перенапряжение стадии кристаллизации  $\eta_k$ . Использование эквивалентной пересыщению величины  $\eta$  оказало негативное влияние на развитие теории электрохимической нуклеации. Учет в некоторых кинетических моделях фазообразования влияния пересыщения и потребления атомов растущими зародышами связан с большим числом приближений, которые иногда трудно даже оценить. Рациональной для анализа гальваностатических транз'єнтов  $\eta$  остается модель Гуцова, учитывающая влияние на скорость нуклеации  $\eta_k$ .

*Ключевые слова:* гальваностатическое фазообразование; пересыщение; перенапряжение кристаллизации; адатоми; транз'єнт перенапряжения.

\*Corresponding author: Tel.: +380567768253; fax: +380563749841; e-mail address: [y.krishtop@gmail.com](mailto:y.krishtop@gmail.com)

© 2014 Oles Honchar Dnipropetrovsk National University

doi: 10.15421/081414

Изучение специфики процессов гальваностатического образования новой фазы имеет не только теоретическое значение для понимания явлений зарождения, но и представляет известный прикладной интерес, так как режим постоянного тока характерен для технологии электроосаждения металлов. Гальваностатическое фазообразование – принципиально нестационарный процесс, сопровождающийся изменением во времени пересыщения. Поэтому некоторые авторы [1], на наш взгляд, необоснованно считают возможности исследования нуклеации в гальваностатических условиях ограниченными по сравнению с потенциостатическим режимом, которому, якобы, отвечает постоянство пересыщения. Такая точка зрения, базирующаяся на некорректном определении пересыщения в электрохимической системе, получила широкое распространение [2 – 4] и оказала негативное влияние на развитие теории гальваностатического фазообразования, о чем свидетельствует ограниченное число соответствующих публикаций и отсутствие обзорных работ.

Согласно Фишеру [5] и Феттеру [6], пересыщение определяется исключительно термодинамическими факторами, которые отражаются соответствующим изменением химического потенциала:

$$\Delta\mu = \mu^M - \mu_o^M, \quad (1)$$

где  $\mu_o^M$  и  $\mu^M$  – химические потенциалы выделяемого металла  $M$  в равновесном и неравновесном состояниях. Однако адекватное пересыщению выражение через перенапряжение имеет принципиально различные трактовки [7]. Согласно одной из распространенных концепций величина пересыщения принимается эквивалентной общему перенапряжению  $\eta$  электродного процесса [3 – 5; 7 – 10]. При таком подходе пересыщение определяется изменением электрохимического потенциала системы  $\Delta\bar{\mu}$  при переходе ионов  $M^{n+}$  из фазы раствора ( $\bar{\mu}^{n+}$ ) в неравновесную фазу металла  $M$  ( $\bar{\mu}^M$ ) [4]:

$$\Delta\bar{\mu} = \bar{\mu}^{n+} - \bar{\mu}^M = nF\eta, \quad (2)$$

то есть энергетически идентифицируется с электродным процессом.

Другая точка зрения основана на учете стадийности электродного процесса и энергетического проявления отдельных стадий через соответствующие перенапряжения перехода  $\eta_n$ , реакции  $\eta_p$ , диффузии  $\eta_d$  и кристаллизации  $\eta_k$  [11]:

$$\eta = \eta_n + \eta_d + \eta_p + \eta_k. \quad (3)$$

Согласно этой концепции пересыщение

определяется только перенапряжением кристаллизации [6; 7; 11 – 14]:

$$\Delta\mu = nF\eta_k. \quad (4)$$

Детальный анализ условий, отвечающих уравнениям (2) и (4), показал [7], что термодинамически оправданным является выражение (4), которое исключает при определении пересыщения затраты энергии на стадии «приготовления» атомов металла из ионов. Это заключение, имеющее принципиальное значение для фундаментальной теории электрокристаллизации, принято как основополагающее при выполнении последующего анализа.

Дискуссия об адекватности пересыщения уравнениям (2) и (4) по существу затрагивает обоснованность кинетической системы Феттера [11]. Для многостадийных процессов парциальные величины  $\eta_n$ ,  $\eta_d$ ,  $\eta_p$  и  $\eta_k$  термодинамически отражают соответствующие составляющие электрохимической энергии Гиббса  $\Delta\bar{G}_i$ , обуславливающие ту или иную стадию. Поэтому разложение  $\eta$  на составляющие – это фактически разложение полного изменения энергии электродного процесса  $\Delta\bar{G}$  на упомянутые слагаемые  $\Delta\bar{G}_i$ . На этой основе Феттер развил концепцию построения электрохимической кинетики [11] и, в частности, разработал методы расчета и определения  $\eta_k$  стадий фазообразования [15 – 20].

Несмотря на термодинамическую обусловленность, система Феттера продолжает вызывать дискуссию. В 1998 г. Кондрашин опубликовал аргументированный анализ подхода Феттера, подтвердивший с термодинамических и кинетических позиций обоснованность уравнения (3) [21]. Однако в последовавшей статье де Леви [9] концепция уравнения (3) подверглась критике и была охарактеризована как некорректная. Приведенные в работе [21] возражения основываются на ошибочной трактовке сущности уравнения (3). Вопреки мнению де Леви, суммирование перенапряжений  $\eta_n$ ,  $\eta_k$ ,  $\eta_d$  и  $\eta_p$  в уравнении (3) не является аддитивной процедурой, а реализуется с учетом взаимного влияния стадий электродного процесса и берется во внимание обоснованной Феттером методологией последовательных предельных переходов [1]. Неаддитивный характер суммирования парциальных перенапряжений в уравнении (3) полностью отвечает стандарту по электрохимической номенклатуре [22]. Примеры анализа ошибочной трактовки уравнения (3) приведены в работах [23 – 25]. Если согласно работе [9] нет принципиальной возможности деления  $\eta$  на составляю-

щие, то нельзя говорить об определенном механизме процесса, его элементарных стадиях, их числе и последовательности. Позиция де Леви и разделяющих ее электрохимиков создает тупиковое положение в решении кинетической задачи и не может быть принята.

Исследования процессов образования новой фазы в электрохимических системах основаны на классической флуктуационной концепции, которую развили Фольмер и Вебер [26]. Фундаментальные идеи флуктуационной теории перенесли на электрохимические условия Фольмер и Томфор [27], которые получили основополагающее уравнение скорости образования трехмерных зародышей для условия постоянства пересыщения:

$$J = \frac{qSc}{n_k} \left( \frac{K_2}{3\pi\eta_k^2} \right) \exp\left(\frac{K_2}{\eta_k^2}\right) = K_1 \exp\left(\frac{K_2}{\eta_k^2}\right), \quad (5)$$

где  $q$  – плотность потока частиц к поверхности зародыша  $S$ ;  $c$  – концентрация адатомов;  $n_k$  – число атомов в зародыше;  $K_2 = K_2^0 \Phi$  – термодинамическая постоянная, пропорциональная работе нуклеации ( $K_2^0$  характеризует работу гомогенного фазообразования, а  $\Phi$  – каталитическую активность центров нуклеации). Величина  $K_1$  обычно принимается постоянной и ее расшифровка связана в основном с детализацией потока  $q$  в рамках механизмов прямого разряда ионов в область активного центра фазообразования или разряда в произвольном месте электрода с последующей поверхностной диффузией адатомов (адионов) к формирующимся зародышам [4]. Следует отметить, при конкретизации значений  $q$  большинство авторов не делает различий между величинами  $\eta_n$ ,  $\eta_k$  и  $\eta$ , на что обращалось внимание в работе [28].

Развитие теории кинетики гальваностатической нуклеации шло по пути учета изменения в течение импульса тока пересыщения и потребления атомов металла растущими зародышами [14; 29]. Экспериментальное изучение зарождения при  $i = const$  связано с фиксацией характерных экстремальных зависимостей ( $\eta$ ,  $t$ ) (далее время и перенапряжение экстремума обозначены соответственно  $\tau$  и  $\eta_\tau$ ), которые содержат основную информацию о процессе фазообразования [14; 15; 17; 18; 29].

Впервые влияние потребления «строительного» материала ранее возникшими зародышами на образование новых центров нуклеации в условиях постоянной скорости подвода вещества проанализировал Кальвейт на примере осаждения AgCl [30]. Шоттки [31; 32] использовал развитый в теории Кальвейта [30]

подход для расчета зависящего от времени числа зародышей  $N_t$  при гальваностатическом фазообразовании. Значения  $N_t$  рассчитывались по формуле

$$N_t = \int_{t_0}^t J(c(t')) dt' \quad (6)$$

где  $J(c(t'))$  – скорость нуклеации в момент  $t'$ , отсчитанный от времени  $t_0$  достижения  $E_p$ . Величина определялась из уравнения баланса количества электричества, прошедшего в импульсе  $i$ :

$$\frac{it}{nF} = c(t) - c_0 + \int_{t_0}^t J(c(t')) m(t, t') dt', \quad (7)$$

где  $m$  – размер кристалла (в молях), возникшего в момент  $t'$  и росшего до времени  $t$ . В соответствии с моделью Шоттки скорость роста зародыша определялась потоками прямого разряда на зародышах или предшествующей встраиванию поверхностной диффузией адатомов. Полученные для обоих механизмов выражения предельного числа зародышей  $N_s$  требуют знания ряда величин (например, коэффициента поверхностной диффузии  $D$ , значения  $d \ln J / d \ln c$ ), которые трудно даже оценить, что снижает ценность теории. Вместе с этим функциональные зависимости  $N_s(i)$  позволяют на основании экспериментов сделать выбор между механизмами нуклеации.

Теорию числа кристаллов Кальвейта – Шоттки применили к условиям гальваностатического фазообразования из расплавленных солей Барабошкин, Косихин и Салтыкова [33; 34]. Эти авторы, основываясь на уравнении (5), представили функцию  $J(c(t'))$  в выражениях (6) и (7) через  $\eta_k$ , однако приняли во внимание только характерный для расплавов механизм прямого разряда в места нуклеации, связанный с диффузионным или омическим контролем транспортной стадии. Полученные формулы позволяют оценить влияние величин  $i$ ,  $K_2$ ,  $\eta_\tau$  на число кристаллов  $N_s$ . При этом в теории, развитой в исследованиях [33; 34], не учитывалось влияние на рост зародышей  $\eta_k$ ; считалось, что рост всех кристаллов сопровождается  $\eta_r$ , которому приписываются свойства  $\eta_0$  перенапряжения диффузии (раствор) или омического перенапряжения  $\eta_{om}$  (индивидуальный расплав соли); не учитывалось взаимное влияние зародышей на их рост. Следует отметить, что в своих работах (указанных выше) Шоттки, Барабошкин и их соавторы не решают кинетическую задачу гальваностатического фазообразования и игнорируют собственно процесс зарождения.

Иной подход при расчете числа зародышей предложил Гуцов [15], который учел влияние на величину  $N$  изменяющегося в импульсе  $i$  пересыщения, но игнорировал процессы роста зародышей. В соответствии с уравнением (5) можно записать, что к моменту импульса  $\tau$  образуется  $N_\tau$  трехмерных зародышей:

$$N_\tau = K_1 \int_0^\tau \exp\left(\frac{-K}{\eta K}(t) dt^*\right) \quad (8)$$

Зависимость  $\eta_\kappa(t)$  расшифровывается на основе фундаментального уравнения (9):

$$\eta_\kappa(t) = \frac{RT}{nF} \ln \left( 1 + \frac{\eta'_0 t}{\frac{RT}{nF}} \right), \quad (9)$$

где  $\eta'_0 = (\partial\eta_\kappa(t)/\partial t)_{t=0}$ ,  $t = 0$  принято для  $E = E_p$ . Так как точное аналитическое решение уравнения (8) с учетом зависимости (9) оказалось невозможным, Гуцов ограничился следующим приближением для средней в интервале  $0 - \tau$  импульса  $i$  скорости нуклеации  $I = N_\tau/\tau$ :

$$\ln \frac{N_\tau P}{\tau} = K_1 - \frac{K_2}{\eta_{\kappa(\tau)}^2} \quad (10)$$

Поправочный множитель

$$P = \frac{\eta_0 \tau}{\left(1 + \frac{nF\tau}{RT} \eta'_0\right) \eta_{\kappa(\tau)}^3}, \quad (11)$$

учитывает влияние функции  $\eta_\kappa(t)$  на значения  $N_s$  и  $J$ . Уравнение (10) сопоставлялось с экспериментальными данными, полученными при зарождении Cd, Sn, Ag, Cu, Zn, Pb на различных чужеродных электродах. Как правило, приведенные в этих работах кинетические зависимости в координатах уравнения (10) являются нелинейными, что было объяснено на основе экспериментального анализа функций  $N(t)$  и  $\eta_\kappa(t)$  существенным изменением скорости нуклеации в течение импульса тока [18]. Нестационарный характер кинетики фазообразования связывается с ростом  $\eta_\kappa(t)$  и соответствующей динамикой заполнения активных центров электрода [18; 35]. Согласно этим работам для заданного  $i$  всегда  $N_\tau < N_s$ , то есть процесс нуклеации затрагивает определенный интервал  $\tau \pm \Delta t$  транзиента  $\eta(t)$ .

Роль процесса роста зародышей в кинетике гальваностатической нуклеации рассматривалась на основе теории [36] Кащевым [37] путем анализа баланса тока в импульсе:

$$i = i_{d.c.} + i_{ad} + i_p \quad (12)$$

Здесь значения тока  $-i_{d.c.}$ ,  $i_{ad}$ ,  $i_p$  - относятся к зарядению двойного электрического слоя, образованию адатомов и росту зародышей. В развитой модели ток  $i_p$  рассматривается для

случаев контроля роста зародышей омическим сопротивлением электролита, диффузией ионов металла и замедленным разрядом. В области совместных процессов нуклеации и роста аналитическое описание кинетики фазообразования вследствие сильной зависимости  $N$  и  $dN/dt$  от  $t$  и  $\eta(t)$  связано с принципиальными математическими затруднениями, что вызвано необходимостью прибегать к различным упрощениям и приближениям. Выражения для  $N_s$ ,  $\eta_\tau$  и  $\tau$ , выведенные в работе [37] для указанных типов торможения роста, хорошо согласуются с формулами Шоттки, Барабошкина и их соавторов, но в то же время они не содержат величин, являющихся неизвестными функциями тока. Ценность теории, описанной в работах [36; 37], снижает использование перенапряжения  $\eta$ , функциональный смысл которого в уравнении остается неясным.

Сходная с рассмотренной задача решалась в предположении образования трехмерных зародышей из расплавленных солей в работах [19; 20]. При этом расчет  $i_p$  ограничивался, как и в случае исследований [33; 34], контролирующей ролью объемной диффузии ионов металла (раствор) или омического контроля и стадии разряда (индивидуальный расплав соли). Путем математического моделирования были определены функции  $\eta(t)$ ,  $c(t)$ ,  $N(t)$  и  $m(t)$ , изучено влияние на эти величины концентрации электролита и тока обмена стадии разряда на зародышах (определение тока обмена на зародышах, состоящих из нескольких атомов, вызывает сомнение). Важно отметить, что расчеты значений токов  $i_{ad}$  и  $i_p$  в уравнении (12) выполнены с позиции разделения  $\eta$  на слагаемые  $\eta_\tau$ ,  $\eta_d$  и  $\eta_\kappa$ . Полученные исходные уравнения для токов  $i_{ad}$  и  $i_p$  решались совместно численно. Анализ результатов (включая транзисты  $\eta(t)$  и  $\eta_\kappa(t)$ ) подтвердил основные закономерности гальваностатической нуклеации и позволил сделать ряд новых выводов. В частности, впервые было обосновано образование зародышей при  $t > \tau$ , позже экспериментально подтвержденное и исследованное в работах [18; 35]. Вместе с этим предложенные решения вряд ли могут быть полезными при анализе экспериментальных транзистов  $\eta(t)$ , так как соответствующие расчеты требуют использования таких заведомо неизвестных параметров, как  $K_1$ ,  $K_2$  и др. Поэтому единственно рациональной для анализа экспериментальных транзистов  $\eta(t)$  остается теория Гуцова [15].

**Библиографические ссылки**

1. Каишев Р. Процессы образования новой фазы при электролитическом осаждении металлов / Р. Каишев, С. Тошев, И. Марков // Изв. отд-ния хим. наук Болг. АН. – 1969. – Т. 2, № 3. – С. 467–477.
2. Данилов А. И. Современные представления о процессах образования и роста зародышей новой фазы в потенциостатических условиях / А. И. Данилов, Ю. М. Полукаров // Успехи химии. – 1987. – Т. 56, № 7. – С. 1082–1104.
3. Budevski E. Electrochemical phase formation and growth / E. Budevski, G. Staikov, W. I. Lorenz // *Advances in Electrochemical Science and Engineering*. – Weinheim: VCH, 1996. – 410 p.
4. Milchev A. Electrocrystallization. Fundamentals of nucleation and growth / A. Milchev. – Boston-Dordrecht-London: Kluwer academic publisher, 2002. – 265 p.
5. Fischer H. Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen / H. Fischer. – Berlin: Springer, 1954. – 514 s.
6. Vetter K. Zur Kristallisationsberspannung / K. Vetter, K. I. Bachmann // *Z. Phys. Chem. N. F.* – 1967. – Bd. 53, № 1/2. – S. 9–28.
7. Трофименко В. В. Аналитическое описание пересыщения при электрокристаллизации металлов / В. В. Трофименко // Укр. хим. журн. – 1987. – Т. 53, № 3. – С. 272–275.
8. Гамбург Ю. Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов / Ю. Д. Гамбург. – М.: Янус-К, 1997. – 384 с.
9. Де Леви Р. К вопросу о парциальных перенапряжениях / Р. де Леви // *Электрохимия*. – 1999. – Т. 35, № 1. – С. 142–144.
10. Yin K. M. Mathematical model of galvanostatic pulse with reverse plating in the presence of a surface blocking agent / K. M. Yin // *J. Electrochem. Soc.* – 2003. – Vol. 150, № 6. – P. 435–439.
11. Феттер К. Электрохимическая кинетика / К. Феттер [пер. с нем. под ред. проф. Я. М. Колотыркина]. – М.: Химия, 1967. – 856 с.
12. Fischer H. Elektrokristallisation von Metallen unter idealen und realen Bedingungen / H. Fischer // *Angew. Chem.* – 1969. – Bd. 81, № 3. – S. 101–114.
13. Дамаскин Б. Б. Введение в электрохимическую кинетику / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий. – М.: Высш. шк., 1975. – 416 с.
14. Барабошкин А. Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей / А. Н. Барабошкин. – М.: Наука, 1976. – 279 с.
15. Гуцов И. Кинетика на електролитното фазообразуване при гальваностатични условия / И. Гуцов // Изв. ин-та физикохимия Бълг. АН. – 1964. – Т. 4. – С. 69–87.
16. Klapka V. To the problem of crystallization overvoltage during electrocrystallization of metals / V. Klapka // *Coll. Czech. Chem. Commun.* – 1970. – Vol. 35, № 3. – P. 899–906.
17. Трофименко В. В. О разделении перенапряжений кристаллизации и перехода при электролитическом фазообразовании / В. В. Трофименко, Ю. М. Лошкарев, В. С. Коваленко // Докл. АН СССР. – 1976. – Т. 227, № 5. – С. 1181–1184.
18. Кинетика нестационарного зародышеобразования в гальваностатическом режиме электролиза / В. В. Трофименко, В. С. Коваленко, В. П. Житник, Ю. М. Лошкарев // *Электрохимия*. – 1983. – Т. 19, № 7. – С. 887–893.
19. Барабошкин А. Н. Зарождение кристаллов в гальваностатическом режиме. Математическое моделирование / А. Н. Барабошкин, В. А. Исаев, В. Н. Чеботин // Там же. – 1981. – Т. 17, № 4. – С. 483–487.
20. Исаев В. А. Кинетика гальваностатического фазообразования в расплавах / В. А. Исаев, А. В. Волегов, А. Н. Барабошкин // Там же. – 1989. – Т. 25, № 5. – С. 85–87.
21. Кондрашин В. Ю. О составляющих перенапряжения электродного процесса / В. Ю. Кондрашин // Там же. – 1998. – Т. 34, № 2. – С. 160–165.
22. Инструкция по обозначениям и терминологии для физико-химических величин и единиц. Приложение III. Электрохимическая номенклатура // Там же. – 1975. – Т. 11, № 2. – С. 1780–1797.
23. Трофименко В. В. Особенности анализа стадий электрокристаллизации металлов методом гальваностатического транзиента потенциала / В. В. Трофименко // Укр. хим. журн. – 1997. – Т. 64, № 8. – С. 117–120.
24. Шахворостов А. В. Особенности использования гальваностатического метода в исследовании кристаллизации металлов / А. В. Шахворостов, В. В. Трофименко, Ю. М. Лошкарев // *Электрохимия*. – 1997. – Т. 33, № 9. – С. 1023–1027.
25. Трофименко В. В. Влияние пересыщения на стадию разряда при электрокристаллизации металлов / В. В. Трофименко, В. С. Коваленко, Ю. М. Лошкарев // Укр. хим. журн. – 1987. – Т. 53, № 5. – С. 504–508.
26. Volmer M. Keimbildung in übersättigten Gebilden / M. Volmer, A. Weber // *Z. Phys. Chem.* – 1926. – Bd. A119, № 3/4. – S. 277–301.
27. Tomfor G. Die Keimbildung unter dem Einflub electrischer Zadungen / G. Tomfor, M. Volmer // *Ann. der Phys.* – 1938. – Bd. 33, № 5. – 109–131.
28. Трофименко В. В. Перенапряжение кристаллизации в процессах зарождения новой фазы / В. В. Трофименко, Ю. М. Лошкарев // Изв. Сибир. отд-ния АН СССР. Сер. хим. наук. – 1986. – Вып. 6, № 17. – С. 17–22.
29. Полукаров Ю. М. Начальные стадии электрокристаллизации металлов / Ю. М. Полукаров // Итоги науки и техники. Электрохимия. – 1979. – Т. 15. – С. 361.
30. Kahlweit M. Uber die kinetik der Phasenbildung in kondensierten Systemen. 1. Die Fallung schwerloslicher Electrolyte aus wabrigen Losungen / M. Kahlweit // *Z. Phys. Chem.* – 1960. – Bd. 25. – S. 1–25.

31. Schottky W. F. Zur elektrolytischen Keimbildung von Silber auf Metallelektroden / W. F. Schottky // *Z. Phys. Chem. N. F.* – 1962. – Bd. 31, № 1/2. – S. 40–70.
  32. Mierke G. Zue electrolytischen keimbildung von silber auf metallelektroden / G. Mierke, W. Schottky // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* – 1967. – Bd. 72, № 5. – S. 516526.
  33. Барабошкин А. Н. Изучение образования зародышей кристаллов при электролизе расплавленных солей. 1. Осаждение серебра из нитратных расплавов / А. Н. Барабошкин, Л. Т. Косихин, Н. А. Салтыкова // *Тр. Ин-та электрохимии УФАН СССР.* – 1964. – Вып. 5. – С. 89–100.
  34. Барабошкин А. Н. Изучение образования зародышей кристаллов при электролизе расплавленных солей. 2. Электролиз чистого расплавленного нитрата серебра / А. Н. Барабошкин, Л. Т. Косихин, Н. А. Салтыкова // *Тр. Ин-та электрохимии УФАН СССР.* – 1965. – Вып. 7. – С. 47–58.
  35. Влияние адсорбции органических веществ на фазообразование в гальваностатическом режиме / В. В. Трофименко, В. П. Житник, В. С. Коваленко, Ю. М. Лoshкарев // *Укр. хим. журн.* – 1986. – Т. 52, № 8. – С. 839–842.
  36. Kashchiev D. Kinetics of the initial stage of electrolytic deposition of metals. I. General theory / D. Kashchiev, A. Milchev // *Thin Solid Films.* – 1975. – Vol. 28, № 2. – P. 189–200.
  37. Kashchiev D. Kinetics of the initial stage of electrolytic deposition of metals. III. Galvanostatic conditions / D. Kashchiev // *Thin Solid Films.* – 1975. – Vol. 29, № 2 – P. 193–209.
- References**
1. Kaischew R., Toshev S., Markov I. Processes of new phase formation during electrodeposition of metals. *Izv. Otd. Khim. Nauki (Bulg. Akad. Nauk.)*, 1969, vol. 2, no. 3, p. 467–477.
  2. Danilov A.I., Polukarov Yu. M. Modern ideas about the processes involving the formation and growth of the nuclei of a new phase under potentiostatic conditions *Russ. Chem. Rev.*, 1987, vol. 56, no. 7, p. 619–632.
  3. Budevski E., Staikov G., Lorenz W. I. Electrochemical phase formation and growth. *Advances in Electrochemical Science and Engineering*. Weinheim: VCH, 1996, 410 p.
  4. Milchev A. Electrocrystallization. Fundamentals of nucleation and growth. Boston-Dordrecht-London: Kluwer academic publisher, 2002, 265 p.
  5. Fischer H. Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen. Berlin: Springer, 1954, 514 p.
  6. Vetter K., Bachmann K. I. Crystallization overpotential. *Z. Phys. Chem. NF.*, 1967, vol. 53, no. 1/2, p. 9–28.
  7. Trofimenko V. V. Analytical description of supersaturation during metals electrocrystallization. *Ukr. Khim. Zh.*, 1987, vol. 53, no. 3, p. 272–275.
  8. Gamburg Yu. D. Elektrohimicheskaya kristallizatsiya metallov i splavov. Moscow: Yanus-K, 1997, 384 p.
  9. De Levi R. On the issue of partial overpotentials. *Elektrokhimiya*, 1999, vol. 35, no. 1, p. 142–144.
  10. Yin K. M. Mathematical model of galvanostatic puls with reverse plating in the presence of a surface blocking agent. *J. Electrochem. Soc.*, 2003, vol. 150, no. 6, p. 435439.
  11. Vetter K. Electrochemical kinetics: theoretical and experimental aspects. New York: Academic Press, 1967, 807 p.
  12. Fischer H. Electrocrystallization of metals under ideal and real conditions. *Angew. Chem.*, 1969, vol. 81, no. 3, p. 101–114.
  13. Damaskin B. B., Petriy O. A. Vvedenie v elektrohimicheskuyu kinetiku. Moscow: Vysshaya shkola, 1975, 416 p.
  14. Baraboshkin A. N. Elektrokristallizatsiya metall-ov iz rasplavlennyih soley. Moscow: Nauka, 1976, 279 p.
  15. Gutzov I. Kinetics of electrolytic phase formation under galvanostatic conditions. *Izv. Inst. Fizikokhim., Bulg. Akad. Nauk.* 1964, vol. 4, p. 69–87.
  16. Klapka V. To the problem of crystallization over-voltage during electrocrystallization of metals. *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 1970, vol. 35, no. 3, p. 899–906.
  17. Trofimenko V. V., Loshkarev Yu. M., Kovalenko V. S. On the issue of separation of crystallization and charge transfer overpotentials during electrolytic phase formation. *Dokl. Akad. Nauk SSSR. Ser. Khim.*, 1976, vol. 227, no. 5, p. 1181–1184.
  18. Trofimenko V. V., Kovalenko V. S., Loshkarev Yu. M., Zhitnik V. P. Kinetics of nonstationary nucleation under galvanostatic conditions. *Elektrokhimiya*, 1983, vol. 19, no. 7, p. 887–893.
  19. Baraboshkin A. N., Isaev V. A., Chebotin V. N. Crystal nucleation under galvanostatic conditions. *Mathematic modeling. Elektrokhimiya*, 1981, vol. 17, no. 4, p. 483–487.
  20. Isaev V. A., Volegov A. V., Baraboshkin A. N. Kinetics of phase formation in the melts under galvanostatic conditions. *Elektrokhimiya*, 1989, vol. 25, no. 5, p. 85–87.
  21. Kondrashin V. Yu. On the issue of overpotential summand of electrode process. *Elektrokhimiya*, 1998, vol. 34, no. 2, p. 160–165.
  22. Instruction and terminology for physicochemical quantities and units. Appendix III. Electrochemical nomenclature. *Elektrokhimiya*, 1975, vol. 11, no. 2, p. 1780–1797.
  23. Trofimenko V. V. Features of analysis electrocrystallization metals stages by galvanostatic transient of potential method. *Ukr. Khim. Zh.*, 1997, vol. 64, no. 8, p. 117120.
  24. Shahvorostov A. V., Trofimenko V. V., Loshkarev Yu., M. Features of using galvanostatic method in the study of crystallization of metals. *Elektrokhimiya*,

- 1997, vol. 33, no. 9, p. 1023–1027.
25. Trofimenko V. V., Kovalenko V. S., Loshkarev Yu. M. Influence of supersaturation on charge transfer stage of metals electrocrystallization. *Ukr. Khim. Zh.*, 1987, vol. 53, no. 5, p. 504–508.
  26. Volmer M., Weber A. Nucleation in supersaturated systems. *Z. Phys. Chem.*, 1926, vol. A119, no. 3/4, p. 277–301.
  27. Tomfor G., Volmer M. Nucleation under the influence of electric charges. *Ann. Phys. Chem.*, 1938, vol. 33, no. 5, p. 109–131.
  28. Trofimenko V. V., Loshkarev Yu. M. Crystallization overpotential of a new phase nucleation. *Izv. Sib. Fil. Akad. Nauk SSSR, Khim. Nauk.*, 1986, vol. 6, no. 7, p. 17–22.
  29. Polukarov Yu. M. The initial stages of metals electrocrystallization. *Itogi nauki i tehniki. Elektrokhimiya*, 1979, vol. 15, p. 3–61.
  30. Kahlweit M. About kinetics of phase formation in condensed systems. 1 The precipitation of soluble heavy electrolyte from aqueous solutions. *Z. Phys. Chem.*, 1960, vol. 25, p. 1–25.
  31. Schottky W. F. Electrolytic nucleation of silver on metal electrodes. *Z. Phys. Chem. NF.*, 1962, vol. 31, no. 1/2, p. 40–70.
  32. Mierke G., Schottky W. Electrolytic nucleation of silver on metal electrodes. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1967, vol. 72, no. 5, p. 516–526.
  33. Baraboshkin A. N., Kosihin L. T., Saltyikova N. A. Study of crystals nucleation during electrolysis of molten salts. 1. The deposition of silver from nitrate melts. *Tr. Inst. Elektrokhim., Ural. Nauchn. Tsentr, Akad. Nauk SSSR*, 1964, vol. 5, p. 89–100.
  34. Baraboshkin A. N., Kosihin L. T., Saltyikova N. A. Study of crystals nucleation during electrolysis of molten salts 2. Electrolysis of pure molten silver nitrate. *Tr. Inst. Elektrokhim., Ural. Nauchn. Tsentr, Akad. Nauk SSSR*, 1965, vol. 7, p. 47–58.
  35. Trofimenko V. V., Zhitnik V. P., Kovalenko V. S., Loshkarev Yu. M. Influence of adsorption of organic additives on the phase formation under galvanostatic conditions. *Ukr. Khim. Zh.*, 1986, vol. 52, no. 8, p. 839–843.
  36. Kashchiev D., Milchev A. Kinetics of the initial stage of electrolytic deposition of metals. I. General theory. *Thin Solid Films*, 1975, vol. 28, no. 2, p. 189–200.
  37. Kashchiev D. Kinetics of the initial stage of electrolytic deposition of metals. III. Galvanostatic conditions. *Thin Solid Films*, 1975, vol. 29, no. 2, p. 193–209.
-