

УДК 544.654.2

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЙ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ  
МЕТОДОМ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ****© 2021 г. О. В. Гришенкова<sup>а, \*</sup>, А. В. Косов<sup>а</sup>, О. Л. Семерикова<sup>а</sup>,  
В. А. Исаев<sup>а</sup>, Ю. П. Зайков<sup>а</sup>**<sup>а</sup>*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия**\*e-mail: o.grishenkova@ihte.uran.ru, olagris@mail.ru*

Поступила в редакцию 04.01.2021 г.

После доработки 16.01.2021 г.

Принята к публикации 29.01.2021 г.

Рассмотрена проблема изучения начальных стадий электрохимического фазообразования методом циклической вольтамперометрии. Выведены аналитические выражения для циклических вольтамперограмм и размеров независимых зародышей новой фазы, образующихся на индифферентном электроде в условиях линейной развертки потенциала, для случаев мгновенной и прогрессирующей нуклеации с последующим диффузионно-контролируемым ростом. Установлено, что полученные функции тока от перенапряжения для указанных предельных случаев нуклеации имеют разную зависимость от скорости развертки. Приведены результаты численного моделирования. Продемонстрировано, что логарифмические зависимости максимального и минимального токов от скорости развертки имеют наклон  $-1/2$ , если зародыши появляются в узком временном интервале задолго до реверса, их количество не меняется при изменении скорости развертки и рост происходит в условиях диффузионного контроля. При образовании зародышей до и после реверса и уменьшении их количества с увеличением скорости развертки наклон подобных зависимостей равен  $-3/2$ . Возможность использования предложенных критериев для интерпретации экспериментальных циклических вольтамперограмм проанализирована и подтверждена на примере модельной системы расплав  $\text{KNO}_3\text{--NaNO}_3\text{--AgNO}_3$ /иридиевая подложка/серебро. Показано, что в этой системе при низких концентрациях осаждаемых ионов, обеспечивающих диффузионный контроль процесса, в зависимости от других условий эксперимента может реализоваться как мгновенная, так и прогрессирующая нуклеация.

*Ключевые слова:* циклическая вольтамперограмма, скорость развертки, нуклеация, рост, диффузия, серебро, нитратный расплав

**DOI:** 10.31857/S0235010621030063**ВВЕДЕНИЕ**

Актуальность исследований механизма и кинетики процессов электрохимической нуклеации и роста связана как с развитием фундаментальных представлений о закономерностях фазообразования, так и с разработкой новых технологий получения наноматериалов [1–5].

Следует отметить, что в большинстве экспериментальных работ выводы о механизмах начальных стадий электрокристаллизации основаны на анализе потенциостатических транзиентов плотности тока в рамках общепринятых моделей [6, 7] и данных электронной микроскопии. Вследствие допущений, связанных с учетом взаимного

влияния растущих зародышей новой фазы, зачастую обнаруживаются значительные расхождения результатов, полученных при интерпретации транзиентов, с прямыми наблюдениями роста зародышей или кластеров на поверхности электрода [2, 8]. Поэтому остается потребность в развитии других методов исследования процессов нуклеации/роста [1, 2].

Метод циклической вольтамперометрии обычно используется только качественно, для подтверждения гипотезы о наличии стадии нуклеации/роста, т.к. теория этого метода для начальных стадий электрокристаллизации пока недостаточно разработана. В работе [9] впервые была описана и математически обоснована типичная форма циклической вольтамперограммы (ЦВА) для случая образования и роста на электроде не взаимодействующих трехмерных зародышей новой фазы: петля тока (нуклеационная петля) в катодной области и пик, связанный с растворением осажденного вещества, в анодной. Подобные результаты были получены в работах [10–16] с использованием других численных и аналитических методов. Адекватность наших моделей для нуклеации и диффузионно-контролируемого роста единичных зародышей [12, 15] была подтверждена сравнением теоретических зависимостей с экспериментальными ЦВА, полученными при использовании нано- и микроэлектродов [15, 17].

В настоящей работе исследованы зависимости ЦВА от скорости развертки при мгновенной и прогрессирующей нуклеации с последующим диффузионно-контролируемым ростом, проанализированы экспериментальные ЦВА в модельной системе, оценена возможность использования предложенных критериев для определения механизма нуклеации.

## ТЕОРИЯ

В методе циклической вольтамперометрии временная зависимость перенапряжения  $\eta(t)$  различна для развертки в прямом и обратном направлении и имеет вид:

$$\eta = vt, \quad 0 \leq t < t_\lambda, \quad (1)$$

$$\eta = v(2t_\lambda - t), \quad t \geq t_\lambda \quad (2)$$

(катодные перенапряжения и токи в этой работе считаем положительными). Здесь  $v$  – скорость развертки,  $V \cdot c^{-1}$ ;  $t_\lambda$  – время реверса, с.

Предположим, что в ходе развертки потенциала на поверхности индифферентного электрода при  $t = t_0$  ( $\eta = \eta_0$ ) одновременно образовались  $N$  независимых полусферических зародышей. Если рост зародышей происходит в условиях диффузионного контроля, то пренебрегая начальным радиусом зародышей ( $r(t_0) = 0$ ), можем записать для их размера [12]

$$r = (2c_0vD/fv)^{1/2} (A - A_0)^{1/2} \quad (3)$$

с учетом (1) и

$$r = (2c_0vD/fv)^{1/2} (2A_\lambda - A_0 - A)^{1/2} \quad (4)$$

с учетом (2), где  $D$  – коэффициент диффузии,  $cm^2 \cdot c^{-1}$ ;  $c_0$  – концентрация осаждаемых ионов в объеме электролита,  $cm^{-3}$ ;  $v$  – объем одного атома новой фазы,  $cm^3$ ;  $f = ze/kT$ ;  $z$  – валентность осаждаемых ионов;  $e$  – элементарный электрический заряд, Кл;  $k$  – постоянная Больцмана, Дж  $\cdot$  К $^{-1}$ ;  $T$  – температура, К;  $A = f\eta + \exp(-f\eta)$ ;  $A_0 = f\eta_0 + \exp(-f\eta_0)$ ;  $A_\lambda = f\eta_\lambda + \exp(-f\eta_\lambda)$ .

Зная размеры зародышей и плотность тока роста [18, 19]

$$i_g = zec_0D[1 - \exp(-f\eta)]/r, \quad (5)$$

**Таблица 1.** Уравнения для расчета результирующей зависимости тока от перенапряжения в случае прогрессирующей нуклеации и диффузионно-контролируемого роста

Текущее время	Время образования зародышей	Уравнение
$t < t_\lambda$	$t_0 < t_\lambda$	$I(\eta) = Lv^{-3/2} \int_0^\eta [A(\eta) - A_0(\xi)]^{1/2} \exp(-K_2/\xi^2) d\xi$ (11)
$t \geq t_\lambda$	$t_0 < t_\lambda$	$I(\eta) = Lv^{-3/2} \int_0^\eta [2A_\lambda - A_0(\xi) - A(\eta)]^{1/2} \exp(-K_2/\xi^2) d\xi$ (12)
$t < t_\lambda$	$t_0 \geq t_\lambda$	$I(\eta) = 0$ (13)
$t \geq t_\lambda$	$t_0 \geq t_\lambda$	$I(\eta) = Lv^{-3/2} \int_0^\eta [A_0(\xi) - A(\eta)]^{1/2} \exp(-K_2/\xi^2) d\xi$ (14)
Любое	Любое	$L = \pi z e (2c_0 D)^{3/2} (v/fv)^{1/2} s K_1 [1 - \exp(-f\eta)]$ (15)

можно рассчитать суммарный ток

$$I = 2\pi r^2 i_g N. \quad (6)$$

Из (3)–(6) легко получить уравнения, описывающие зависимости тока от перенапряжения при прямой и обратной развертке, соответственно:

$$I = \pi z e N (2c_0 D)^{3/2} (v/fv)^{1/2} (A - A_0)^{1/2} [1 - \exp(-f\eta)], \quad (7)$$

$$I = \pi z e N (2c_0 D)^{3/2} (v/fv)^{1/2} (2A_\lambda - A_0 - A)^{1/2} [1 - \exp(-f\eta)]. \quad (8)$$

Из уравнений (7) и (8) следует, что при одновременном образовании зародышей и диффузионном контроле роста ток обратно пропорционален корню квадратному из скорости развертки.

Теперь допустим, что зародыши образуются постепенно и скорость их появления описывается уравнением Фольмера:

$$J(t) = s K_1 \exp(-K_2/\eta^2), \quad (9)$$

где  $s$  – площадь электрода,  $\text{см}^2$ ;  $K_1$  ( $\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ) и  $K_2$  ( $\text{В}^2$ ) – константы нуклеации. Поскольку при прогрессирующей нуклеации зародыши также могут образовываться как до, так и после реверса, то вклад каждого из них в общий ток [19]

$$I(t) = \int_0^t J(\tau) I_g(\tau, t) d\tau \quad (10)$$

будет зависеть от времен его появления и растворения. Здесь  $\tau$  – время появления зародыша,  $\text{с}$ ;  $I_g(\tau, t)$  – ток роста,  $A$ , в момент времени  $t$  для зародыша, образовавшегося в момент времени  $\tau$ . В зависимости от сочетания текущего времени и времени образования зародышей возможны несколько вариантов, которые перечислены в табл. 1. При выводе этих уравнений были использованы формулы (7)–(10), замена переменных (переход от  $\tau$  к  $\xi$ ) была осуществлена с учетом (1) и (2).

Размеры зародышей, образовавшихся до реверса, можно рассчитать по уравнениям (3) и (4), но с учетом разных значений  $A_0$  для появившихся при разных  $\eta_0$ . Если же зародыши сформировались после реверса и  $t \geq t_\lambda$ , то

$$r = (2c_0 v D / fv)^{1/2} (A_0 - A)^{1/2}. \quad (16)$$

Уравнения (11)–(14) демонстрируют, что в случае прогрессирующей нуклеации и диффузионно-контролируемого роста ток обратно пропорционален скорости развертки в степени  $3/2$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТ

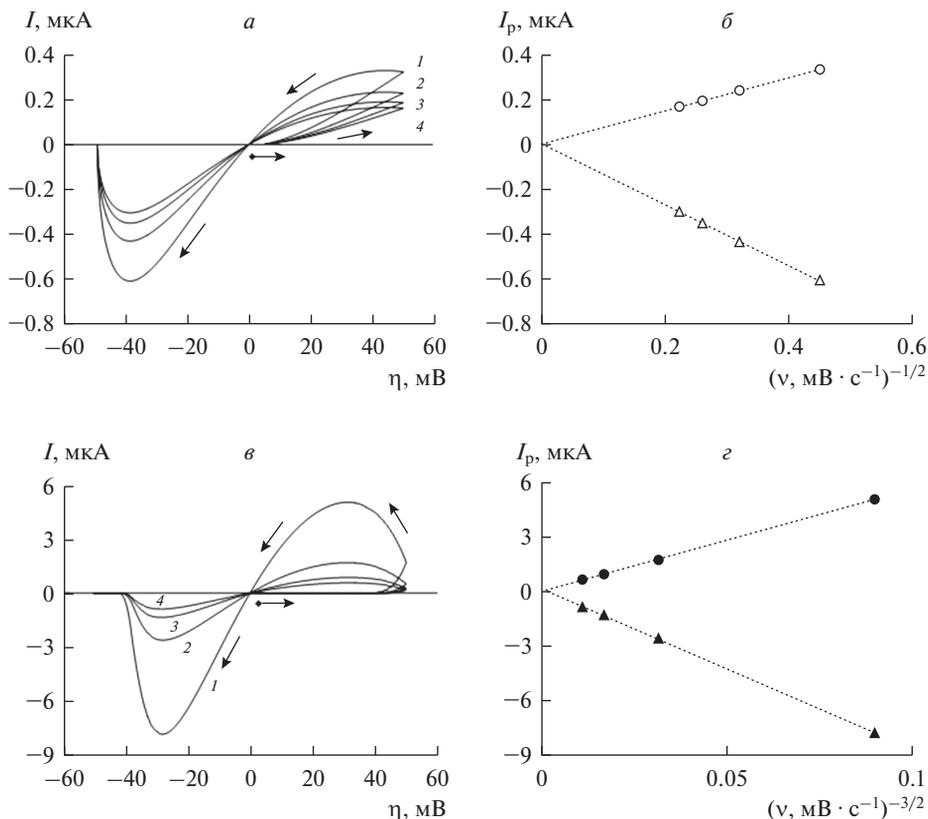
В качестве объекта для исследования процессов нуклеации/роста в условиях циклической развертки потенциала была выбрана система нитратный расплав/иридиевая подложка/Ag, т.к. это обычный модельный объект для изучения начальных стадий электрохимического фазообразования с минимумом побочных процессов [20]. Электролит  $\text{KNO}_3\text{--NaNO}_3$  (1 : 1) –  $\text{AgNO}_3$  был приготовлен из химически чистых индивидуальных солей (Вектон, Россия). Контейнером для расплава служила кварцевая пробирка. В качестве рабочего электрода использовали торцевой микроэлектрод, представляющий собой иридиевую проволоку диаметром 0.1 мм, заплавленную в тугоплавкое стекло. Поверхность рабочего электрода полировали алмазными пастами и промывали этанолом. Для первой серии экспериментов электрод полировали до зеркального блеска (с алмазными пастами до зернистости 1/0), для второй – менее тщательно (с пастами до зернистости 3/2). Серебряная проволока диаметром 1 мм служила анодом и электродом сравнения. Эксперименты были выполнены при 523 К на воздухе.

Электрохимические измерения проводили с помощью потенциостата/гальваностата Autolab PGStat 302N (Metrohm, Netherlands) с программным обеспечением Nova 1.9. Для растворения осадка и поддержания стабильного состояния рабочего электрода перед записью каждой ЦВА применяли процедуру анодной обработки в течение 3 мин при анодном потенциале  $|5|$  мВ. При одной и той же скорости развертки регистрировали несколько (до десяти) ЦВА. При записи одной из этих кривых развертку потенциала останавливали при  $t = 2t_\lambda$ , электрод вынимали из расплава, отмывали дистиллированной водой и анализировали количество зародышей, образовавшихся в катодном полуцикле, с помощью оптического микроскопа Altami Met 1C (Altami, Россия) или электронного микроскопа TESCAN MIRA 3 LMU (TESCAN, CR).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Серии рассчитанных ЦВА приведены на рис. 1а, 1б. При моделировании использовали уравнения (1), (2), а также (7), (8) для мгновенной нуклеации и (11)–(15) – для прогрессирующей. Расчеты выполняли при следующих значениях параметров:  $T = 523$  К,  $z = 1$ ,  $\nu = 1.7 \cdot 10^{-23}$  см<sup>3</sup>,  $D = 2 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup> · с<sup>-1</sup>,  $c_0 = 6 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>,  $s = 7.85 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>,  $\Delta t = 2 \cdot 10^{-3}$  с,  $\eta_\lambda = 50$  мВ. Кривые, приведенные на рис. 1а, получены при  $\eta_0 = 5$  мВ и  $N = 1$ , а на рис. 1б – при  $K_1 = 10^7$  см<sup>-2</sup> · с<sup>-1</sup> и  $K_2 = 10^{-2}$  В<sup>2</sup>. Скорость развертки варьировали от 5 до 20 мВ · с<sup>-1</sup>.

Можно видеть, что форма ЦВА существенно отличается для разных типов нуклеации (рис. 1а, 1б). Тем не менее, во всех случаях в катодной области можно наблюдать нуклеационную петлю, а в анодной – пик, связанный с растворением образовавшихся в катодном полуцикле зародышей. Как показывает анализ полученных результатов, формирование нуклеационной петли, характеризующейся более высоким значением тока после реверса по сравнению с током до реверса при одном и том же перенапряжении, связано с увеличением поверхности осадка. Факторы, способствующие росту площади осадка, приводят к расширению петли и увеличению максимального значения тока. В частности, снижение скорости развертки при одном и том же потенциале реверса приводит к удлинению периодов нуклеации и роста и, как следствие, к увеличению электроактивной площади не взаимодействующих зародышей и тока. Если это



**Рис. 1.** Рассчитанные серии ЦВА для мгновенной (а) и прогрессирующей (в) нуклеации с последующим диффузионно-контролируемым ростом. Зависимости максимального и минимального токов от скорости развертки в степени  $-1/2$  при мгновенной нуклеации (б) и  $-3/2$  при прогрессирующей (г). Скорость развертки  $v, \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ : 1 – 5, 2 – 10, 3 – 15, 4 – 20. Количество зародышей, образовавшихся в катодном процессе при прогрессирующей нуклеации: 1 – 26, 2 – 13, 3 – 8, 4 – 6. Катодные токи и перенапряжения считали положительными в этой работе.

условие перестанет выполняться, например, в результате перекрытия зародышей, то петля исчезнет.

На рис. 1б, 1г приведены зависимости пиков катодного и анодного тока ( $I_p$ ) от  $v^{-1/2}$  при мгновенной нуклеации и  $v^{-3/2}$  при прогрессирующей. На рис. 2 эти зависимости представлены в логарифмической форме. Эти рисунки наглядно демонстрируют результаты, полученные при теоретическом анализе процессов нуклеации и роста: наклон прямых в координатах  $\ln I_p - \ln v$  может служить диагностическим критерием для определения типа нуклеации и подтверждением гипотезы о диффузионном контроле роста.

Несмотря на то, что осуществление на практике рассмотренных здесь предельных случаев нуклеации (одновременное образование всех зародышей или их появление по какому-либо заданному закону) маловероятно, предложенные критерии, безусловно, будут полезны для получения информации о механизме начальных стадий электрокристаллизации, наряду с данными других методов [6–8, 21–23]. Например, если в ис-

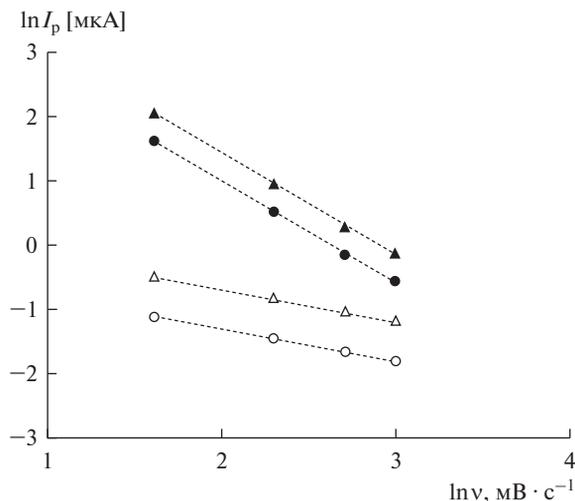
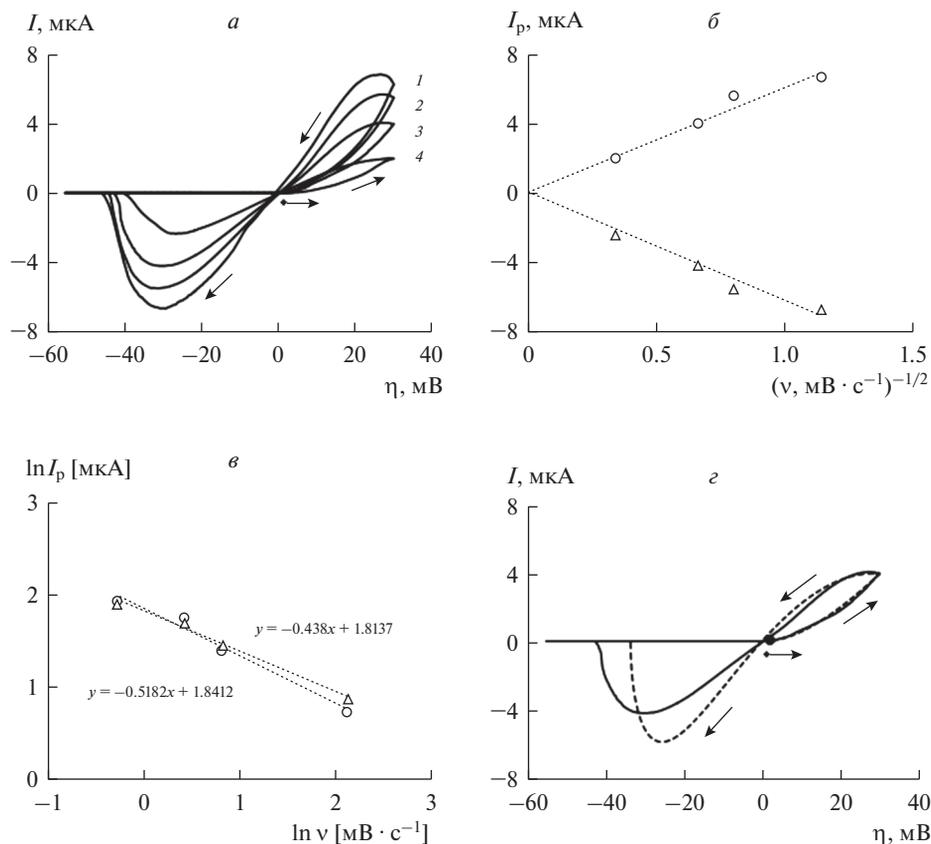


Рис. 2. Логарифмические зависимости максимального и минимального токов от скорости развертки с наклонами  $-1/2$  ( $\circ$ ,  $\triangle$ ) и  $-3/2$  ( $\bullet$ ,  $\blacktriangle$ ) (для данных рис. 1).

следуемом интервале скоростей развертки все зародыши появляются в короткий промежуток времени задолго до реверса и их количество практически не меняется при варьировании  $v$ , а рост контролируется диффузией, то наклон  $\ln I_p - \ln v$  будет близок к  $-1/2$ . Этот случай может реализоваться при нуклеации на фиксированном числе активных центров (дефектов) подложки в электролите с низкой концентрацией осаждаемых ионов. Если зародыши появляются постепенно, как до, так и после реверса и их количество зависит от скорости развертки, то при диффузионном контроле роста наклон вышеупомянутых зависимостей будет близок к  $-3/2$ .

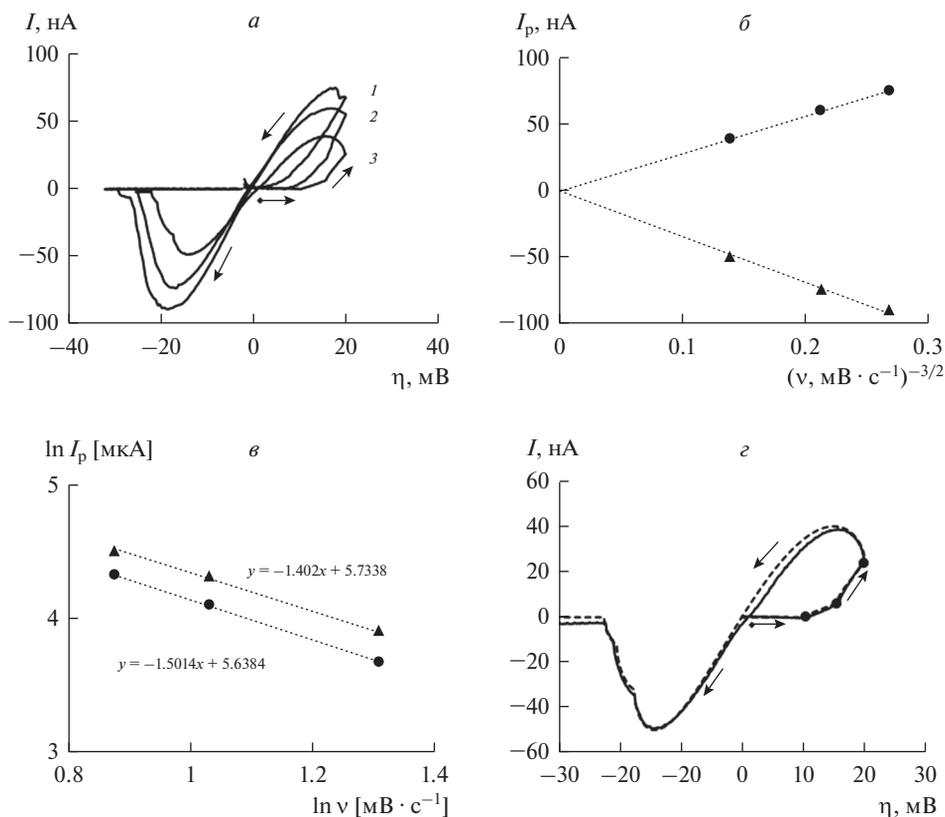
Возможность использования предложенных критериев для анализа экспериментальных ЦВА была исследована нами при электроосаждении/электрорастворении зародышей серебра на иридиевых электродах с разной подготовкой поверхности из нитратного расплава на основе  $\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3$  (1 : 1) с добавками  $\text{AgNO}_3$ .

На рис. 3а приведена типичная серия экспериментальных ЦВА, полученных в расплаве с концентрацией осаждаемых ионов  $c_0 = 2.45 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  в интервале скоростей развертки от 0.8 до 8.4  $\text{МВ} \cdot \text{с}^{-1}$  на тщательно отполированном иридиевом электроде. Общий вид этих кривых подобен представленному на рис. 1а. Прямолинейность зависимостей  $I_p - v^{-1/2}$  (рис. 3б) и наклон прямых в координатах  $\ln I_p - \ln v$  (рис. 3в), равный 0.518 для катодных пиков и 0.438 для анодных, свидетельствуют в пользу механизма мгновенной нуклеации и диффузионно-контролируемого роста. Микроскопические исследования поверхности электрода с зародышами, образовавшимися в катодном полуцикле при тех же  $v$ , показали, что в этих условиях формируются 3 или 4 близких по размеру кристалла серебра неправильной формы, расположение которых мало меняется в разных опытах. На рис. 3г приведено сравнение экспериментальной кривой с рассчитанной по уравнениям (1), (2), (7) и (8) при  $T = 523 \text{ К}$ ,  $z = 1$ ,  $v = 1.7 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$ ,  $v = 2.3 \text{ МВ} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $\eta_0 = 5 \text{ МВ}$ ,  $\eta_\lambda = 30 \text{ МВ}$ ,  $c_0 = 2.45 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ,  $D = 2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $N = 3$ . Катодные части ЦВА практически совпадают, расхождения в анодной области могут быть связаны с явлениями пассивации, не полусферической формой зародышей, некоторым различием в их размерах и другими неучтенными в модели факторами [24, 25].



**Рис. 3.** Серия экспериментальных ЦВА (*а*), полученных в расплаве  $\text{KNO}_3\text{--NaNO}_3\text{--AgNO}_3$  ( $c_0 = 2.45 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ) на тщательно отполированном иридиевом электроде при скорости развертки  $v$ ,  $\text{мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ : 1 – 0.8, 2 – 1.6, 3 – 2.3, 4 – 8.4. Зависимости пиков тока от скорости развертки в степени  $-1/2$  (*б*) и в логарифмической форме (*в*). Сравнение экспериментальной и расчетной ЦВА при  $v = 2.3 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$  (*г*). Параметры расчета указаны в тексте.

На рис. 4*а* представлена типичная серия экспериментальных ЦВА, зарегистрированных в расплаве с концентрацией осаждаемых ионов  $c_0 = 1.1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  в интервале скоростей развертки от 2.4 до 3.7  $\text{мВ} \cdot \text{с}^{-1}$  на слабо отполированном иридиевом электроде. Увеличение катодного тока после реверса в данном случае более выражено, что может объясняться появлением зародышей как до, так и после реверса. Прямолинейность зависимостей  $I_p \sim v^{-3/2}$  (рис. 4*б*) и наклон прямых в координатах  $\ln I_p \sim \ln v$  (рис. 4*в*), равный 1.5 для катодных пиков и 1.4 для анодных (средние значения, полученные с учетом шести ЦВА, записанных при каждой скорости развертки), также указывают на прогрессирующую нуклеацию с последующим диффузионно-контролируемым ростом. Микроскопические наблюдения подтвердили существенную разницу в размерах кластеров серебра и уменьшение количества зародышей при увеличении скорости развертки. Общее количество зародышей увеличилось по сравнению с тщательно отполированным электродом. На рис. 4*г* одна из экспериментальных ЦВА с рис. 4*а* сопоставлена с рассчитанной по уравнениям (1), (2), (11)–(15) при  $T = 523 \text{ К}$ ,  $z = 1$ ,  $v =$



**Рис. 4.** Серия экспериментальных ЦВА (*а*), полученных в расплаве  $\text{KNO}_3\text{--NaNO}_3\text{--AgNO}_3$  ( $c_0 = 1.1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) на слабо отполированном иридиевом электроде при скорости развертки  $v$ ,  $\text{мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ : 1 – 2.4, 2 – 2.8, 3 – 3.7. Зависимости пиков тока от скорости развертки в степени  $-3/2$  (*б*) и в логарифмической форме (*в*). Сравнение экспериментальной и расчетной кривой при  $v = 3.8 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$  (*г*). Параметры расчета указаны в тексте.

$= 1.7 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$ ,  $v = 3.7 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $\eta_\lambda = 20 \text{ мВ}$ ,  $c_0 = 1.1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ,  $D = 2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ . При расчетах зародыши вводили небольшими группами в точках, отмеченных на кривой, ориентируясь на количество и размеры наиболее крупных кластеров серебра по данным электронной микроскопии. Стоит отметить хорошее совпадение экспериментальной и рассчитанной ЦВА. Приведенные примеры подтверждают возможность использования предложенных критериев для определения механизма процесса.

### ВЫВОДЫ

Рассмотрена задача об образовании и диффузионно-контролируемом росте не взаимодействующих зародышей новой фазы на поверхности индифферентного электрода при циклической развертке потенциала. Получены аналитические выражения для циклических вольтамперограмм и размеров зародышей при мгновенной и прогрессирующей нуклеации с последующим диффузионно-контролируемым ростом. Проведено численное моделирование зависимостей тока от перенапряжения с использованием выведенных уравнений. Показано, что в случае мгновенной нуклеации токи пропор-

циональны скорости развертки в степени  $-1/2$ , а при прогрессирующей – в степени  $-3/2$ . Соответствующие наклоны логарифмических зависимостей максимального и минимального токов от скорости развертки могут служить диагностическими критериями для вышеуказанных механизмов нуклеации/роста. Обсуждены причины формирования нуклеационных петель. Возможности применения предложенных критериев на практике продемонстрированы на примере анализа экспериментальных серий циклических вольтамперограмм, зарегистрированных в ходе электроосаждения/электродиссольвирования серебра на иридиевом электроде в расплаве  $\text{KNO}_3\text{--NaNO}_3\text{--AgNO}_3$ .

Исследование выполнено (частично) с использованием оборудования ЦКП “Состав вещества” (ИВТЭ УрО РАН).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Milchev A. Electrochemical formation and growth of a new phase: what to do next? // *J. Solid State Electrochem.* 2020. **24**. P. 2143–2144.
2. Tsakova V. Theory of electrochemical nucleation and growth – revisited? // *J. Solid State Electrochem.* 2020. **24**. P. 2183–2185.
3. Milchev A. Electrocrystallization: Nucleation and growth of nano-clusters on solid surfaces // *Russ. J. Electrochem.* 2008. **44**. P. 619–645.
4. Staikov G., Milchev A. The Impact of Electrocrystallization on Nanotechnology. In: Staikov G. (Ed.), *Electrocrystallization in Nanotechnology*. Weinheim: Wiley-VCH, 2007. P. 1–29.
5. Bicelli L.P., Bozzini B., Mele C., D’Urzo L. A Review of Nanostructural Aspects of Metal Electrodeposition // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2008. **3**. P. 356–408.
6. Scharifker B.R., Hills G.J. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation // *Electrochim. Acta.* 1983. **28**. P. 879–889.
7. Scharifker B.R., Mostany J. Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth. Part I. Number density of active sites and nucleation rates per site // *J. Electroanal. Chem.* 1984. **177**. P. 13–23.
8. Ustarroz J., Ke X., Hubin A., Bals S., Terryn H. New insights into the early stages of nanoparticle electrodeposition // *J Phys. Chem. C.* 2012. **116**. P. 2322–2329.
9. Fletcher S., Halliday C.S., Gates D., Westcott M., Lwin T., Nelson G. The response of some nucleation/growth processes to triangular scans of potential // *J. Electroanal. Chem.* 1983. **159**. P. 267–285.
10. Pritzker M.D. Voltammetric response for the diffusion controlled electrodeposition onto growing hemispherical nuclei // *J. Electroanal. Chem.* 1988. **243**. P. 57–80.
11. Mirkin M.V., Nilov A.P. Three-dimensional nucleation and growth under controlled potential // *J. Electroanal. Chem.* 1990. **283**. P. 35–51.
12. Isaev V.A., Grishenkova O.V., Kosov A.V., Semerikova O.L., Zaykov Yu.P. On the theory of cyclic voltammetry for formation and growth of single metal cluster // *J. Solid State Electrochem.* 2017. **21**. P. 787–791.
13. Isaev V.A., Grishenkova O.V., Zaykov Yu.P. Theoretical modeling of electrochemical nucleation and growth of a single metal nanocluster on a nanoelectrode // *RSC Adv.* 2020. **10**. P. 6979–6984.
14. Isaev V.A., Grishenkova O.V., Zaykov Yu.P. Theory of cyclic voltammetry for electrochemical nucleation and growth // *J. Solid State Electrochem.* 2018. **22**. P. 2775–2778.
15. Isaev V.A., Grishenkova O.V., Kosov A.V., Semerikova O.L., Zaykov Yu.P. Simulation of the potentiodynamic and galvanostatic phase formation in the melts // *Russian Metallurgy (Metally).* 2017. **2017**. P. 146–151.
16. Grishenkova O.V., Zaykov Yu.P., Isaev V.A. Computer simulation of the initial stages of electrocrystallization during cyclic potential sweep // *Russian Metallurgy (Metally).* 2020. **2020**. P. 107–111.
17. Velmurugan J., Noël J.-M., Nogala W., Mirkin M.V. Nucleation and growth of metal on nanoelectrodes // *Chem. Sci.* 2012. **3**. P. 3307–3314.
18. Hills G.J., Schiffrin D.J., Thompson J. Electrochemical nucleation from molten salts – I. Diffusion controlled electrodeposition of silver from alkali molten nitrates // *Electrochim. Acta.* 1974. **19**. P. 657–670.
19. Исаев В.А. Электрохимическое фазообразование. Екатеринбург: УрО РАН, 2007.
20. Барабошкин А.Н. Электрорекристаллизация металлов из расплавленных солей. М.: Наука, 1976.
21. Milchev A., Montenegro M.I. A galvanostatic study of electrochemical nucleation // *J. Electroanal. Chem.* 1992. **333**. P. 93–102.
22. Isaev V.A., Grishenkova O.V. Galvanostatic nucleation and growth under diffusion control // *J. Solid State Electrochem.* 2013. **17**. P. 1505–1508.

23. Isaev V.A., Grishenkova O.V. Galvanostatic phase formation // *J. Solid State Electrochem.* 2014. **18**. P. 2383–2386.
24. Brainina Kh.Z., Galperin L.G., Kiryuhina T.Yu., Galperin A.L., Stozhko N.Yu., Murzakaev A.M., Timoshenkova O.R. Silver nanoparticles electrooxidation: theory and experiment // *J. Solid State Electrochem.* 2012. **16**. P. 2365–2372.
25. Saltykova N.A., Kosikhin L.T., Chebykin V.V., Pankratov A.A., Plaksin S.V., Semerikova O.L. Electrolytic nucleation and growth of silver crystals in silver nitrate melts containing oxidants // *Russ. J. Electrochem.* 2010. **46**. P. 263–271.

## THEORETICAL AND EXPERIMENTAL STUDY OF THE INITIAL STAGES OF ELECTROCRYSTALLIZATION USING CYCLIC VOLTAMMETRY

O. V. Grishenkova<sup>1</sup>, A. V. Kosov<sup>1</sup>, O. L. Semerikova<sup>1</sup>, V. A. Isaev<sup>1</sup>, Yu. P. Zaikov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of High-Temperature Electrochemistry, Ural Branch of RAS, Yekaterinburg, Russia*

The problem of studying the initial stages of electrochemical phase formation by means of cyclic voltammetry was considered. Analytical expressions were derived for cyclic voltammograms and sizes of independent new-phase nuclei formed on an indifferent electrode under linear potential sweep conditions for cases of instantaneous and progressive nucleation with diffusion-controlled growth. It was found that the functions of the current on the overpotential depend differently on the scan rate in the considered limiting cases of nucleation. The results of the numerical simulation were presented. It was demonstrated that if nuclei appear in a narrow time interval long before the reversal point, their number does not change with a change in the scan rate and growth occurs under diffusion control, then the logarithmic dependences of the maximum and minimum currents on the scan rate have the slope of  $-1/2$ . The slope of such dependences is  $-3/2$  if nuclei are formed before and after the reversal point and their number decreases with an increase in the scan rate. The results obtained in the model system  $\text{KNO}_3\text{--NaNO}_3\text{--AgNO}_3$  melt/iridium substrate/silver confirmed the possibility of using the proposed criteria for interpreting experimental cyclic voltammograms. It was detected that at low concentrations of depositing ions, which provide diffusion control of the process, both instantaneous and progressive nucleation can be realized in this system, depending on other experimental conditions.

*Keywords:* cyclic voltammogram, scan rate, nucleation, growth, diffusion, silver, nitrate melt

## REFERENCES

1. Milchev A. Electrochemical formation and growth of a new phase: what to do next? // *J. Solid State Electrochem.* 2020. **24**. P. 2143–2144.
2. Tsakova V. Theory of electrochemical nucleation and growth – revisited? // *J. Solid State Electrochem.* 2020. **24**. P. 2183–2185.
3. Milchev A. Electrocrystallization: Nucleation and growth of nano-clusters on solid surfaces // *Russ. J. Electrochem.* 2008. **44**. P. 619–645.
4. Staikov G., Milchev A. The Impact of Electrocrystallization on Nanotechnology. In: Staikov G. (Ed.), *Electrocrystallization in Nanotechnology*. Weinheim: Wiley-VCH, 2007. P. 1–29.
5. Bicelli L.P., Bozzini B., Mele C., D'Urzo L. A Review of Nanostructural Aspects of Metal Electrodeposition // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2008. **3**. P. 356–408.
6. Scharifker B.R., Hills G.J. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation // *Electrochim. Acta.* 1983. **28**. P. 879–889.
7. Scharifker B.R., Mostany J. Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth. Part I. Number density of active sites and nucleation rates per site // *J. Electroanal. Chem.* 1984. **177**. P. 13–23.
8. Ustarroz J., Ke X., Hubin A., Bals S., Terryn H. New insights into the early new insights into the early stages of nanoparticle electrodeposition // *J Phys. Chem. C.* 2012. **116**. P. 2322–2329.
9. Fletcher S., Halliday C.S., Gates D., Westcott M., Lwin T., Nelson G. The response of some nucleation/growth processes to triangular scans of potential // *J. Electroanal. Chem.* 1983. **159**. P. 267–285.
10. Pritzker M.D. Voltammetric response for the diffusion controlled electrodeposition onto growing hemispherical nuclei // *J. Electroanal. Chem.* 1988. **243**. P. 57–80.

11. Mirkin M.V., Nilov A.P. Three-dimensional nucleation and growth under controlled potential // *J. Electroanal. Chem.* 1990. **283**. P. 35–51.
12. Isaev V.A., Grishenkova O.V., Kosov A.V., Semerikova O.L., Zaykov Yu.P. On the theory of cyclic voltammetry for formation and growth of single metal cluster // *J. Solid State Electrochem.* 2017. **21**. P. 787–791.
13. Isaev V.A., Grishenkova O.V., Zaykov Yu.P. Theoretical modeling of electrochemical nucleation and growth of a single metal nanocluster on a nanoelectrode // *RSC Adv.* 2020. **10**. P. 6979–6984.
14. Isaev V.A., Grishenkova O.V., Zaykov Yu.P. Theory of cyclic voltammetry for electrochemical nucleation and growth // *J. Solid State Electrochem.* 2018. **22**. P. 2775–2778.
15. Isaev V.A., Grishenkova O.V., Kosov A.V., Semerikova O.L., Zaykov Yu.P. Simulation of the potentiodynamic and galvanostatic phase formation in the melts // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2017. **2017**. P. 146–151.
16. Grishenkova O.V., Zaykov Yu.P., Isaev V.A. Computer simulation of the initial stages of electrocrystallization during cyclic potential sweep // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2020. **2020**. P. 107–111.
17. Velmurugan J., Noël J.-M., Nogala W., Mirkin M.V. Nucleation and growth of metal on nanoelectrodes // *Chem. Sci.* 2012. **3**. P. 3307–3314.
18. Hills G.J., Schiffrin D.J., Thompson J. Electrochemical nucleation from molten salts – I. Diffusion controlled electrodeposition of silver from alkali molten nitrates // *Electrochim. Acta.* 1974. **19**. P. 657–670.
19. Isaev V.A. *Elektrokhimicheskoye fazoobrazovaniye* [Electrochemical phase formation]. Ekaterinburg: UB RAS, 2007. [In Russian].
20. Baraboshkin A.N. *Elektrokristallizatsiya metallov iz rasplavlennykh soley* [Electrocrystallization of metals from molten salts]. M.: Nauka, 1976. (in Russian).
21. Milchev A., Montenegro M.I. A galvanostatic study of electrochemical nucleation // *J. Electroanal. Chem.* 1992. **333**. P. 93–102.
22. Isaev V.A., Grishenkova O.V. Galvanostatic nucleation and growth under diffusion control // *J. Solid State Electrochem.* 2013. **17**. P. 1505–1508.
23. Isaev V.A., Grishenkova O.V. Galvanostatic phase formation // *J. Solid State Electrochem.* 2014. **18**. P. 2383–2386.
24. Brainina Kh.Z., Galperin L.G., Kiryuhina T.Yu., Galperin A.L., Stozhko N.Yu., Murzakaev A.M., Timoshenkova O.R. Silver nanoparticles electrooxidation: theory and experiment // *J. Solid State Electrochem.* 2012. **16**. P. 2365–2372.
25. Saltykova N.A., Kosikhin L.T., Chebykin V.V., Pankratov A.A., Plaksin S.V., Semerikova O.L. Electrolytic nucleation and growth of silver crystals in silver nitrate melts containing oxidants // *Russ. J. Electrochem.* 2010. **46**. P. 263–271.