

2017-02-28

Electrochemical Nucleation of Invar Alloy on Glassy Carbon Electrode

Xian-jie HUANG

Hui YAN

Shuai-shuai HUANG

Fang-zu YANG

State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China;
fzyang@xmu.edu.cn

Zhong-qun TIAN

Shao-min ZHOU

Recommended Citation

Xian-jie HUANG, Hui YAN, Shuai-shuai HUANG, Fang-zu YANG, Zhong-qun TIAN, Shao-min ZHOU. Electrochemical Nucleation of Invar Alloy on Glassy Carbon Electrode[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2017, 23(1): 7-12.

DOI: 10.13208/j.electrochem.160318

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol23/iss1/2>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.160318

Artical ID:1006-3471(2017)01-0007-06

Cite this: *J. Electrochem.* 2017, 23(1): 7-12

Http://electrochem.xmu.edu.cn

玻碳电极表面因瓦合金的电化学成核机理

黄先杰, 闫慧, 黄帅帅, 杨防祖*, 田中群, 周绍民

(厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 在弱酸性因瓦合金(含镍质量分数为 32~36%的镍铁合金)镀液中,以线性扫描伏安法、循环伏安法和恒电位阶跃法对因瓦合金在玻碳电极表面的电沉积过程及其成核机理进行研究. 结果表明,在该体系下,因瓦合金在玻碳电极表面的电结晶属于扩散控制下的不可逆电极过程. 运用 Scharifker-Hills 理论模型 (SH) 拟合实验数据表明,因瓦合金在玻碳电极表面的共沉积更加符合三维瞬时成核的成核规律. 运用 Heerman-Tarallo 理论模型(HT)分析得到因瓦合金在玻碳电极表面的成核生长的动力学参数,当阶跃电位从 -1.11 V 变化至 -1.17 V (vs. SCE),成核密度数(N_0)由 $0.72 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 提高至 $1.91 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$,成核速率常数(A)从 40.35 s^{-1} 增至 194.38 s^{-1} ,扩散系数(D)为 $(7.67 \pm 0.15) \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,变化不大.

关键词: 因瓦合金; 电结晶; 成核机理; 循环伏安; 电位阶跃

中图分类号: O646

文献标识码: A

因瓦合金(Invar Alloy)是含镍质量分数约 32~36%的镍铁合金,可以在室温附近很宽的温度范围内保持很小的甚至接近零的热膨胀系数^[1]. 根据这一特性,因瓦合金在工业和制造业得到广泛应用,也在学术研究领域受到关注^[2-7]. 获得因瓦合金的传统方法主要是熔炼铸造法、冷塑性变形、真空蒸镀^[8]和溅射成膜^[9]等,其中尤以冶金工艺为主. 电沉积法与这些制备方法相比具有一些独到的优点,如电沉积层具有低的孔隙率和纳米晶结构^[10]、易于通过调节工艺参数和电解液成分来控制镀层厚度、组成含量、结晶组织和晶粒大小^[11],且反应温度低,能耗小. 近年来,国内外学者对电沉积法制备因瓦合金做了较多的研究^[12-15]. 电沉积因瓦合金一般选用弱酸性硫酸盐或氯化物体系,通过控制电解液中镍铁离子的摩尔比、温度、电流密度等工艺参数以获得符合特定组成的 Ni-Fe 因瓦合金镀层. 研究者通常致力于研究添加剂对镀层组成及其组织结构的影响,但对合金的电沉积机理与初期成核生长过程参数的研究尚未见报道.

金属在电极表面电沉积的最初阶段称为电结晶过程,包括晶核的形成与生长两个方面. Fleischmann 及其合作者^[16]采用恒电位阶跃法研究金

属的电沉积过程并提出了具体的成核方程^[17]: $dN/dt = AN_0e^{-(A_0)}$. 随后,在该方程的基础上不断建立完善的电结晶成核理论模型有 Scharifker-Hills 模型 (SH)^[18]、Scharifker-Mostany 模型 (SM)^[19]、Sluyters-Rehbach 模型(SR)^[20]以及 Heerman-Tarallo 模型(HT)^[21]. 其中,SH 模型可以用来定性地判断瞬时成核或连续成核. HT 理论模型进一步完善了 SM、SR 等理论模型,提出了暂态电流 $j(t)$ 的新表达式,很多学者运用 HT 理论模型对实验获得的恒电位计时电流曲线进行非线性拟合来获得金属电结晶过程中的相关动力学参数^[22-24].

本文以弱酸性镍铁因瓦合金镀液为研究体系,玻碳电极为工作电极,采用线性扫描伏安法(Linear Sweep Voltammetry, LSV)、循环伏安法(Cyclic Voltammetry, CV)和恒电位阶跃计时电流法(Fixed Potential Amperometry, FPA) 探究 Ni-Fe 因瓦合金在玻碳电极上的电沉积过程,运用 SH 理论模型揭示因瓦合金的成核方式,并用 HT 理论模型拟合分析实验数据,得到 Ni-Fe 因瓦合金在玻碳电极表面成核生长的动力学参数.

1 实验

1.1 试剂与仪器

收稿日期: 2016-03-18, 修订日期: 2016-04-20 * 通讯作者, Tel: (86-592)2185957, E-mail: fzyang@xmu.edu.cn

国家自然科学基金项目(No. 21621091)资助

实验选用三电极体系,工作电极为玻碳圆盘电极(直径为 4 mm),辅助电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),文中的电位值均是相对于 SCE. 电化学实验在 Autolab PGSTAT30 恒电位仪(荷兰 Eco Chemie BV 公司)上测试. 实验获得的 Ni-Fe 因瓦合金镀层的形貌及组成使用 Sigma 型场发射扫描电子显微镜(SEM, 德国蔡司(Zeiss)公司)进行观察测试.

所用试剂均为国药集团化学试剂有限公司生产的分析纯试剂,实验所用气体为 99.999%的高纯氮气.

1.2 电化学实验

基础电解液组成为 $16 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $11 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 二水合柠檬酸钠, $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 硼酸, $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 抗坏血酸, pH 值为 4.0(用 10% NaOH 溶液和 10% H_2SO_4 溶液调节), 实验时电解液用去离子水配制并恒温 50°C . 实验前,向电解液中鼓入氮气 10 min 以去除溶解氧. 将玻碳电极依次用 $1 \mu\text{m}$ 、300 nm 和 50 nm 粒径的 Al_2O_3 抛光粉打磨,再依次置于无水乙醇和去离子水中超声清洗 3 min,再用去离子水冲洗后开始电化学实验. 在含不同金属离子的电解液中以 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率得到不同的线性扫描伏安曲线. 改变扫描速率,得到不同扫描速率下的循环伏安曲线. 采用恒电位阶跃法,根据循环伏安曲线的结果选择合适的阶跃电位,得到玻碳电极在不同阶跃电位下的计时电流曲线.

在上述研究体系中,以铜片为阴极置于电解液中,施加不同的阶跃电位通电沉积 50 s,获得的镀层用 Sigma 型扫描电镜随机附带的能量色散谱分析组成.

2 结果与讨论

2.1 线性扫描伏安实验

图 1 是不同组成电解液的极化曲线,实验时均从 -0.30 V 开始往负向扫描. 工作电极在不含 Ni^{2+} 和 Fe^{2+} 的电解液中扫描时(曲线 a)没有明显的电流峰出现,扫描至 -1.14 V 以后,随着电极表面氢气的不断析出,阴极电流开始明显增大. 在只含有 Fe^{2+} 而不含 Ni^{2+} 的电解液中(曲线 b)扫描时,当电位负于 -1.04 V 时,由于铁络合离子的还原,阴极电流开始增大,当扫描至 -1.24 V 时出现一个明显的阴极还原峰. 在仅含 Ni^{2+} 而不含 Fe^{2+} 的电解液中(曲线 c),阴极电流在电位扫描至 -0.91 V 时开始明显增大,当电位达到 -1.14 V 时同样出现一个

明显的阴极还原峰,很明显这是镍络合离子在工作电极表面还原造成的. 当电解液中同时含有 Fe^{2+} 和 Ni^{2+} 时(曲线 d),阴极电流在 -0.97 V 附近便开始明显增大,介于曲线 b 和曲线 c 之间,EDS 测试结果显示在 -0.97 V 至 -1.17 V 电位下,镍铁合金在玻碳电极表面实现共沉积且镀层中的 ωNi 为 $33.92\% \sim 35.85\%$ (见表 1),符合 Ni-Fe 因瓦合金的组成要求,当电位扫描至 -1.15 V 左右时,出现一个峰值电流大于曲线 b 或曲线 c 的阴极电流峰,进一步说明在该电位区间内 Ni 和 Fe 同时还原析出.

由表 1 可以看出,沉积电位更负的 Fe 比沉积电位更正的 Ni 更易沉积出来,这是由于 Ni-Fe 共沉积属于异常共沉积,当电解液中 Ni^{2+} 和 Fe^{2+} 共存时, Ni^{2+} 的沉积电位负移,而 Fe^{2+} 的沉积电位正移^[25]. 控制不同的沉积电位,可以得到不同 Fe 含量的镍铁合金.

2.2 循环伏安实验

为更深入地了解 Ni-Fe 因瓦合金在玻碳电极表面的电沉积过程,分别在 20 、 40 、 60 、 80 和 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率下进行循环伏安扫描. 从开路电位(Open Circuit Potential, -0.30 V)往负向扫描,低截止电位为 -1.60 V ,高截止电位为 0 V . 结果如

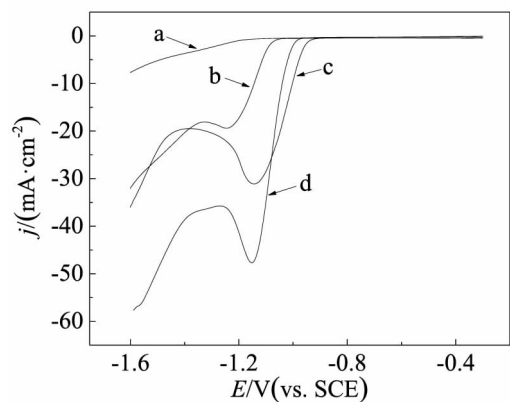


图 1 不同主盐组成电解液在玻碳电极上的极化曲线
a. 不含 Ni^{2+} 和 Fe^{2+} 的电解液; b. a 液 + $11 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; c. a 液 + $16 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; d. a 液 + $11 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + $16 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Fig. 1 The polarization curves of glassy carbon electrode in the electrolytes with different metal ions, scan rate: $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, pH = 4.0

a. Electrolyte without adding Ni^{2+} and Fe^{2+} ; b. Electrolyte a + $11 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; c. Electrolyte a + $16 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; d. Electrolyte a + $11 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + $16 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

表 1 不同阶跃电位下的镀层组成

Tab. 1 Coating compositions under different step potentials

Step potential/V	$\omega_{\text{Fe}}/\%$	$\omega_{\text{Ni}}/\%$
-0.970	64.15	35.85
-1.110	64.89	35.11
-1.125	65.16	34.84
-1.140	65.43	34.57
-1.155	65.91	34.09
-1.170	66.08	33.92

图 2 所示, 阴极方向扫描时, Ni-Fe 因瓦合金在玻碳电极表面的沉积峰型与图 1 中曲线 d 相似, 在 -1.12 V 附近出现还原峰, 且随着扫描速率的增大, 还原峰的电位逐渐负移, 峰电流也逐渐增大. 正向扫描时, 在 -0.26 V 附近出现一氧化电流峰, 归因于玻碳电极表面 Ni-Fe 因瓦合金沉积物的溶出. 图 2 中插图(100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫描速率)显示, 在 -1.03 ~ -0.77 V 范围内出现一电流环, 表明 Ni-Fe 因瓦合金在玻碳电极表面的电沉积经历了成核过程^[26], 成环电位为 -0.77 V, 故 Ni-Fe 因瓦合金在玻碳电极上沉积的平衡电位应为 -0.77 V^[27], 而 Ni-Fe 因瓦合金在玻碳电极上的起始沉积电位为 -0.97 V, 说明成核的过电位为 200 mV.

由 Randles-Sevcik 公式^[28]可知, 对于不可逆的电极过程, 其阴极峰电流 j_p 应与扫描速率的平方

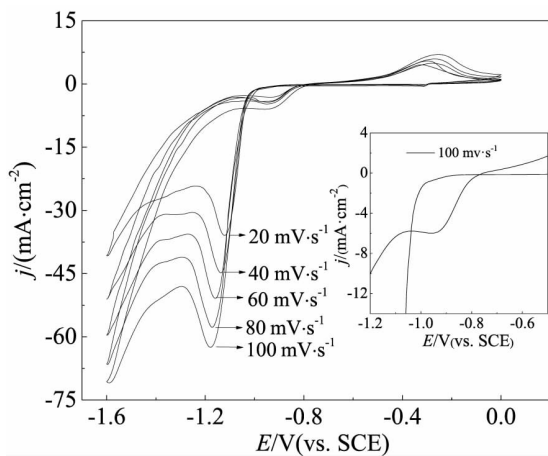


图 2 不同扫描速率下 Ni-Fe 合金在玻碳电极表面沉积的循环伏安曲线

Fig. 2 Cyclic voltammograms of Ni-Fe codeposition on glassy carbon electrode surfaces with different scan rates

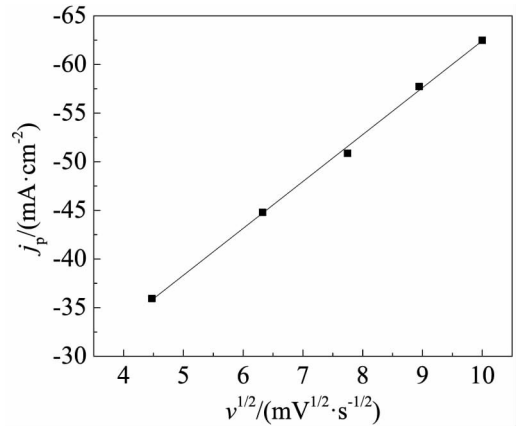


图 3 阴极峰电流(j_p)与其扫描速率平方根($v^{1/2}$)的关系

Fig. 3 The relationship between cathodic peak current and the square root of scan rate

根 $v^{1/2}$ 呈线性关系. 将图 2 中不同扫速下循环伏安曲线的阴极峰电流 j_p 与对应的扫速平方根 $v^{1/2}$ 作图, 可拟合得到一条相关系数(R^2)为 0.998 的直线, 如图 3 所示. 这进一步说明, Ni-Fe 因瓦合金在玻碳电极表面的电沉积属于扩散控制下的不可逆电极过程.

2.3 恒电位阶跃实验

为获得 Ni-Fe 因瓦合金在玻碳电极表面电结晶的动力学参数, 采用恒电位阶跃法分别以玻碳电极和铜片为阴极, 在上述 Ni-Fe 因瓦合金电解液中施加不同的阶跃电位(-1.110 V、-1.125 V、-1.140 V、-1.155 V 和 -1.170 V), 得到的计时电流曲线如图 4 所示(镀层组成如表 1 所示). 当选择一个适当的阶跃电位时, 电极表面阴极电流开始逐渐增

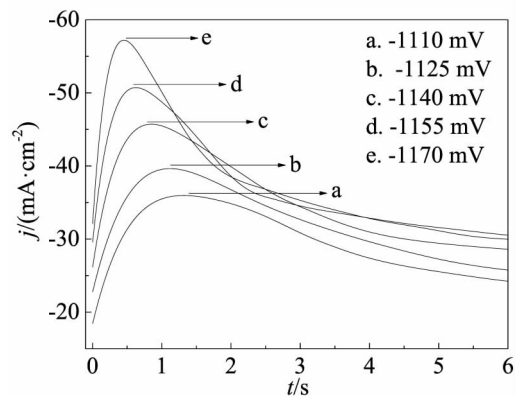


图 4 玻碳电极上不同阶跃电位的计时电流曲线

Fig. 4 Chronoamperometric curves at different potentials on GCE

大,并达到峰值(I_m),与之对应的时间称为成核诱导时间(t_m),随后电流开始下降并基本稳定.在不同阶跃电位下的 t_m 和 I_m 各不相同,随着阶跃电位的负移, t_m 越来越小, I_m 越来越大,这说明 Ni-Fe 因瓦合金在玻碳电极表面电结晶符合扩散控制下三维成核生长的特征^[29].

根据 SH 经典理论模型^[18],当电沉积过程受扩散控制时,有连续成核和瞬时成核两种不同的成核机理,成核时电流与时间的关系式如下:

瞬时成核:

$$(I/I_m)^2 = 1.9542(t/t_m)\{1-\exp[-1.2564(t/t_m)]\}^2 \quad (1)$$

连续成核:

$$(I/I_m)^2 = 1.22544(t/t_m)\{1-\exp[-2.3367(t/t_m)]\}^2 \quad (2)$$

图 5 中的实线 1、2 分别是公式 (1)(瞬时成核)和公式(2)(连续成核)的 $(I/I_m)^2-(t/t_m)$ 理论曲线,点划线分别是图 4 中的计时电流曲线通过 $(I/I_m)^2-(t/t_m)$ 形式处理所得.通过对比可以看出,实验曲线更加贴于瞬时成核理论曲线,说明当电沉积过程受扩散控制时,Ni-Fe 因瓦合金在玻碳电极表面的电结晶更加符合三维瞬时成核的成核规律,与徐超等^[30]报道的镍铁钨合金的成核过程类似.由图 5 可知,实验曲线与瞬时成核理论曲线在 $t/t_m < 2$ 时较好地吻合,当 $t/t_m > 2$ 后实验曲线开始逐渐偏离理论曲线,说明 Ni-Fe 因瓦合金在玻碳电极上的电结晶过程要比 SH 理论模型更加复杂,除了沉积合金外,电极表面还会有其他副反应(如析氢等),都可能造成实际曲线与理论值的偏离.

为求得 Ni-Fe 因瓦合金在玻碳电极表面的电结晶相关动力学参数,需要运用 HT 理论模型对实验获得的不同阶跃电位下计时电流曲线数据进行

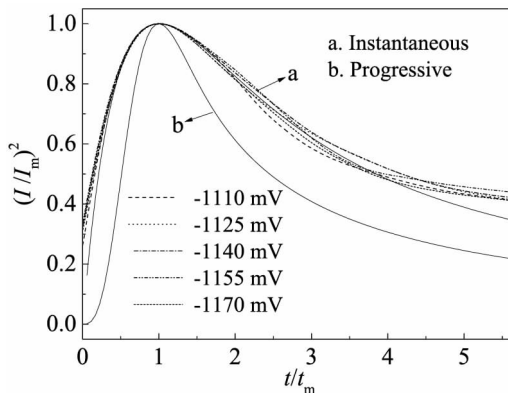


图 5 实验曲线的 $(I/I_m)^2-t/t_m$ 形式与理论曲线对比图
Fig. 5 Comparisons of experimental and theoretical $(I/I_m)^2-t/t_m$ curves at different potentials

拟合分析,HT 理论模型在 SM 理论模型和 SR 理论模型的基础上,认为扩散层的厚度应该是成核速率常数(A)和时间(t)的函数,并给出电流密度 $j(t)$ 与时间(t)、成核密度数(N_0)和成核速率常数(A)的关系式:

$$j(t) = FDzc(\pi Dt)^{-1/2}(1-\exp[-\alpha N_0(\pi Dt)^{1/2}t^{1/2}\Theta])\Phi/\Theta \quad (3)$$

$$\alpha = 2\pi(2MDc/\rho)^{1/2}; \Phi = 1 - \frac{e^{-At}}{(At)^{1/2}} \int_0^{(At)^{1/2}} e^{\lambda^2} d\lambda;$$

$$\Theta = 1 - (1 - e^{-At})/At$$

式(3)中 $j(t)$ 为电流密度($A \cdot cm^{-2}$), F 为法拉第常数, D 为扩散系数($cm^2 \cdot s^{-1}$), z 为电子转移数, c 为摩尔浓度($mol \cdot cm^{-3}$), A 为成核速率常数(s^{-1}), N_0 为表面饱和活性位数(cm^{-2} ,即成核密度数), M 为 Ni-Fe 因瓦合金的平均摩尔质量 ($g \cdot mol^{-1}$), ρ 为 Ni-Fe 因瓦合金的平均密度($g \cdot cm^{-3}$),函数 Φ 可以通过道森积分近似计算写为:

$$\Phi = (0.5209 - 1.2068A^{1/2}t^{1/2} + 1.1857At - 0.0513A^{-1/2}t^{-1/2})/(1 - 1.2068A^{1/2}t^{1/2} + 1.1857At) \quad (4)$$

运用基于 Levenberg-Marquardt 法则的非线性最小二乘法原理,以成核密度数(N_0)、成核速率常数(A)和扩散系数(D)为拟合参数,借助 Origin 9.0 数据处理软件对公式(3)进行非线性拟合(如图 6 所示),图中的点划线为拟合曲线,实线为实验曲线.由图可知,拟合曲线与实验曲线吻合度较高,拟合求得的相关参数列于表 1 中.拟合所用的相关参数值为: $F = 96500 C \cdot mol^{-1}$, $z = 2$, $c = 9.65 \times 10^{-5} mol \cdot cm^{-3}$,由 EDS 测试得到不同阶跃电位(-1110 ~

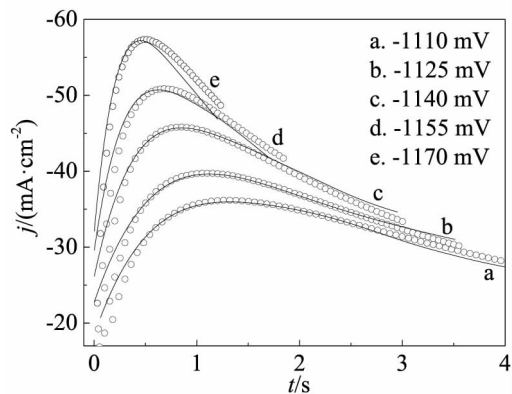


图 6 HT 模型拟合曲线(点线)与实验计时电流曲线(实线)的对比图
Fig. 6 Comparisons of theoretical curves (open circle) generated by HT model to experimental chronoamperometric curves (solid line)

表 2 由 HT 模型拟合得到的成核动力学参数

Tab. 2 Kinetic parameters of different step potentials obtained from HT model

Step potential/V	$10^5 D/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$10^5 N_0/\text{cm}^{-2}$	A/s^{-1}
-1.110	7.52	0.72	40.35
-1.125	7.63	0.84	65.22
-1.140	7.81	1.07	82.36
-1.155	7.82	1.31	121.87
-1.170	7.79	1.91	194.38

-1170 mV) 下镀层中 Fe 的平均质量分数为 $\omega_{\text{Fe}} = 65.49\%$, 推算出镀层的平均摩尔质量 $M = 56.87 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 平均密度 $\rho = 8.23 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

由表 2 可知, 当在玻碳电极表面施以不同阶跃电位时, 镍铁络合离子的平均扩散系数(D)值基本一致, 为 $(7.67 \pm 0.15) \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 说明在实验条件下已达到极限扩散、电沉积过程受扩散控制. 随着阶跃电位从 -1.10 V 负移至 -1.17 V, Ni-Fe 因瓦合金在玻碳电极表面的成核密度数(N_0)从 $0.72 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 提高至 $1.91 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$, 说明沉积电位越负, Ni-Fe 因瓦合金在玻碳电极表面成核越多, 理论上越有利于获得晶粒细致的 Ni-Fe 因瓦合金镀层, 但电位越负阴极析氢也越严重, 将会导致电极表面局部 pH 快速升高, 对镀层造成不利影响. 此外, 成核速率常数(A)值也随着阶跃电位的负移从 40.35 s^{-1} 增加至 194.38 s^{-1} , 说明阶跃电位越负, Ni-Fe 因瓦合金在玻碳电极表面成核的速率越快, 达到峰值电流 I_m 所需的成核诱导时间 t_m 越短, 这与图 4 中得到的实验结果相符.

3 结论

以较贴近实际应用的弱酸性 Ni-Fe 因瓦合金电解液为研究对象, 运用线性伏安扫描、循环伏安扫描和恒电位阶跃等研究方法, 结合 SH 和 HT 理论模型分析, 成功揭示了 Ni-Fe 因瓦合金在玻碳电极表面电沉积的成核机理并获得相关的成核动力学参数. 结果表明, Ni-Fe 因瓦合金在玻碳电极表面电结晶为扩散控制下的不可逆电极过程, 符合三维生长瞬时成核的成核规律. 随着阶跃电位从 -1.11 V 负移至 -1.17 V(vs SCE), 成核密度数(N_0)从 $0.72 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 提升至 $1.91 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$, 成核速率常数(A)也由 40.35 s^{-1} 增至 194.38 s^{-1} , 扩散系数(D)变化不大, 为 $(7.67 \pm 0.15) \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

参考文献 (References):

- [1] Matsui M, Chikazumi S. Analysis of anomalous thermal expansion coefficient of Fe-Ni invar alloys[J]. Journal of the Physical Society of Japan, 1978, 45(2): 458-465.
- [2] Ustinovshikov Y, Shabanova I. A study of microstructures responsible for the emergence of the invar and permalloy effects in Fe-Ni alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 578(11): 292-296.
- [3] Michler T. Influence of gaseous hydrogen on the tensile properties of Fe-36Ni invar alloy[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(22): 11807-11809.
- [4] Tseng A A, Müller J, Hahn Y H. Mechanical and bending characteristics of invar sheets[J]. Materials & Design, 1996, 17(2): 89-96.
- [5] Yu Y C, Chen W Q, Zheng H G. Research on the hot ductility of Fe-36Ni invar alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2014, 43(12): 2969-2973.
- [6] Gorria P, Martinez-Blanco D, Pérez M J, et al. Structure and magnetism of Fe-rich nanostructured Fe-Ni metastable solid solutions[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2005, 294(2): 159-164.
- [7] Vinogradov A, Hashimoto S, Kopylov V I. Enhanced strength and fatigue life of ultra-fine grain Fe-36Ni invar alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2003, 355(1): 277-285.
- [8] Nadutov V M, Ustinov A I, Demchenkov S A, et al. Structure and properties of nanostructured vacuum-deposited foils of invar Fe-(35-38 wt%) Ni alloys[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2015, 31(11): 1079-1086.
- [9] Rajanna K, Nayak M M. Strain sensitivity and temperature behavior of invar alloy films[J]. Materials Science and Engineering: B, 2000, 77(3): 288-292.
- [10] Liu Y C, Liu L, Shen B, et al. A study of thermal stability in electrodeposited nanocrystalline Fe-Ni invar alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2011, 528 (18): 5701-5705.
- [11] McCrea J L, Palumbo G, Hibbard G D, et al. Properties and applications for electrodeposited nanocrystalline Fe-Ni alloys[J]. Reviews on Advanced Materials Science, 2003, 5(3): 252-258.
- [12] Liu Y C, Liu L, Li J K, et al. Effect of 2-butyne-1, 4-diol on the microstructure and internal stress of electrodeposited Fe-36wt.% Ni alloy films[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 478(1): 750-753.
- [13] Kim S H, Sohn H J, Joo Y C, et al. Effect of saccharin addition on the microstructure of electrodeposited Fe-36 wt.% Ni alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 199(1): 43-48.
- [14] Grimmitt D L, Schwartz M, Nobe K. Pulsed electrodeposition of iron-nickel alloys[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1990, 137(11): 3414-3418.

- [15] Lu L(卢琳), Liu T C(刘天成), Li P(李鹏), et al. Influences of process parameters on the composition of an electrodeposited invar alloy coating[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing (北京科技大学学报), 2008, 30(8): 903-907.
- [16] Fleischmann M, Liler M. The anodic oxidation of solutions of plumbous salts. Part 1.—The kinetics of deposition of α -lead dioxide from acetate solutions[J]. Transactions of the Faraday Society, 1958, 54(9): 1370-1381.
- [17] Fleischmann M, Thirsk H R. The potentiostatic study of the growth of deposits on electrodes[J]. Electrochimica Acta, 1959, 1(2): 146-160.
- [18] Scharifker B, Hills G. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation[J]. Electrochimica Acta, 1983, 28(7): 879-889.
- [19] 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]. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1984, 177(1/2): 13-23.
- [20] Sluyters-Rehbach M, Wijenberg J, Bosco E, et al. The theory of chronoamperometry for the investigation of electrocrystallization: Mathematical description and analysis in the case of diffusion-controlled growth[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1987, 236(1/2): 1-20.
- [21] Heerman L, Tarallo A. Theory of the chronoamperometric transient for electrochemical nucleation with diffusion-controlled growth[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1999, 470(1): 70-76.
- [21] Shi J P(史纪鹏), Yang F Z(杨防祖), Tian Z Q(田中群), et al. Electrocrystallization of Cu-Sn alloy on copper electrode surface[J]. Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报), 2013, 29(12): 2579-2584.
- [22] Wu X Y(吴小英), Yang L K(杨丽坤), Yan H(闫慧), et al. Electrochemical nucleation of Au on *n*-type semiconductor silicon electrode surface[J]. Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报), 2015, 31(9): 1708-1714.
- [23] Yue J P(岳俊培), Yang F Z(杨防祖), Tian Z Q(田中群), et al. Electrocrystallization of Pd-Ni alloys on glassy carbon electrode[J]. Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报), 2011, 27(6): 1446-1450.
- [24] Li P(李平), Xu J Y(许家园), Zhou S M(周绍民). Studies on Ni-Fe alloy codeposition[J]. Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报), 1989, 5(6): 693-698.
- [25] Fletcher S. Some new formulae applicable to electrochemical nucleation/growth/collision[J]. Electrochimica Acta, 1983, 28(7): 917-923.
- [26] Fletcher S, Halliday C S, Gates D, et al. The response of some nucleation/growth processes to triangular scans of potential[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1983, 159(2): 267-285.
- [27] Feng G L, Xiong Y, Wang H, et al. Cyclic voltammetry investigation of diffusion of ferrocene within propylene carbonate organogel formed by gelator[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(28): 8253-8257.
- [28] Gunawardena G, Hills G, Montenegro I, et al. Electrochemical nucleation: part I. general considerations [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1982, 138(2): 225-239.
- [29] Xu C(徐超), Chen F C(陈范才), Wu D M(吴道明), et al. A study on the electrodeposition behaviors of nickel-iron-tungsten alloy[J]. Surface Technology(表面技术), 2010, 39(5): 26-29.

Electrochemical Nucleation of Invar Alloy on Glassy Carbon Electrode

HUANG Xian-jie, YAN Hui, HUANG Shuai-shuai, YANG Fang-zu*,
Tian Zhong-qun, ZHOU Shao-min

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: The linear sweep voltammetry, cyclic voltammetry and potential step methods were used to study the electrodeposition mechanism of Invar nickel-iron alloy (the mass fraction of nickel was 32~36%) on glassy carbon electrode surface in the weak acidic bath. The results demonstrate that the electrodeposition was a diffusion controlled irreversible electrode process in this system. The Scharifker-Hill (SH) theoretic model was employed to fitting the experimental data and the result shows that the codeposition of Invar alloy on glassy carbon electrode surface conformed the diffusion controlled three-dimensional instantaneous nucleation mechanism. The kinetic parameters were obtained by the Heerman-Tarallo (HT) theoretic model. When the step potential shifted from -1.11 V to -1.17 V, the active nucleation sites density (N_0) increased from $0.72 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ to $1.91 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$. The nucleation rate constant (A) raised from 40.35 s^{-1} to 194.38 s^{-1} and the diffusion coefficient (D) was $(7.67 \pm 0.15) \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, remaining basically constant.

Key words: invar alloy; electrocrystallization; nucleation mechanism; cyclic voltammetry; potential step