

Journal of Electrochemistry

Volume 9 | Issue 4

2003-11-28

Electrochemical and in-situ Scanning Tunneling Microscopy Studies on the Sb Underpotential Deposition on Cu Single Crystal Electrodes

Ji-hong WU

Jia-wei YAN

Jing TANG

Wen-yun HU

Bing-wei MAO

Recommended Citation

Ji-hong WU, Jia-wei YAN, Jing TANG, Wen-yun HU, Bing-wei MAO. Electrochemical and in-situ Scanning Tunneling Microscopy Studies on the Sb Underpotential Deposition on Cu Single Crystal Electrodes[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2003 , 9(4): 393-401.

DOI: 10.61558/2993-074X.1523

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol9/iss4/3>

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.

文章编号:1006-3471(2003)04-0393-09

Sb 在 Cu 单晶电极上欠电位沉积的电化学和现场 STM 研究

吴继红, 颜佳伟, 汤 僮, 胡文云, 毛秉伟*

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

摘要: 应用循环伏安法和现场扫描隧道显微镜研究了在 HClO_4 和 H_2SO_4 两种溶液中 Sb 于 Cu(111) 和 Cu(100) 电极上的欠电位沉积。结果表明, 不同的表面原子排列和强吸附阴离子的存在将明显影响 Sb 的欠电位沉积行为。在结构较为开放的 Cu(100) 表面上, Sb 形成的欠电位沉积层结构也较为开放, 并且伴随着表面合金的形成;而在密堆积的 Cu(111) 表面上, Sb 形成了致密的单层结构。又当 Cu(111) 表面存在强吸附的 SO_4^{2-} 时, Sb 原子首先在 SO_4^{2-} 吸附层与 Cu 表面交接的新台阶处成核, 随后通过取代 SO_4^{2-} 向上一层晶面发展, 表现出独特的成核—生长行为;而在弱吸附的 HClO_4 溶液中, Sb 的欠电位沉积系以在晶面上随机形成一些单原子层高度的 Sb 岛为特征。在 Cu(100) 表面上, 通过 SO_4^{2-} 的诱导共吸附, 欠电位沉积的 Sb 原子形成了开放性更大的(4×4) 结构, 不同于在 HClO_4 溶液中所形成的($2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2}$) R45 结构。

关键词: Sb; Cu(100); Cu(111); 欠电位沉积; 现场 STM

中图分类号: O 646

文献标识码: A

在金属电沉积中, 第 1 层原子的沉积往往可在正于其体相还原的热力学平衡电位下发生。这一现象称为欠电位沉积(Underpotential Deposition, UPD), 一般认为这是由于基底与沉积原子之间的相互作用强于沉积原子之间的相互作用。欠电位沉积过程包含着原子向金属相过渡等基本理论问题, 也是获得异种金属单原子层, 研究和制备具有特异物理化学性能修饰表面的有效手段^[1~3], 故是表面科学和电化学领域经久不衰的一个研究方面。

自 1986 年现场扫描隧道显微术(Scanning Tunneling Microscopy, STM)应用于电沉积研究以来, 人们就电极表面结构^[4~6], 阴离子吸附^[7]和表面合金过程^[8]对金属欠电位沉积的影响进行了大量研究。但是, 已有的研究主要集中于金属性较强, 沉积金属和基底功函差值大且晶系相同(面心立方)的体系, 其中尤以 Cu, Ag, Pb 在 Au, Pt 和 Ag 上的欠电位沉积的研究最为深入^[9]。而对功函差值小且具有不同晶系的 UPD 体系的研究则相对甚少。因而, 至今欠电位沉积现象的本质远未被清楚认识。

收稿日期: 收稿日期: 2003-06-12

* 通讯联系人, Tel: (86-592) 2186979 E-mail: bwmao@xmu.edu.cn

国家自然科学基金(29973040, 29833060(重点项目))资助

由于 Cu 的功函较小 ,限制了能在 Cu 上形成欠电位沉积层的金属种类 ;其面心立方结构的晶格常数 (0.4 nm) 较小 ,且易形成表面氧化物 ,也影响欠电位沉积层有序结构的形成 . 目前在 Cu 上的欠电位沉积研究仅有少量报道 ,沉积金属限于 Cd^[10,11] , Pd^[12,13] , Sn^[14,15] 和 Sb^[16] . Sb 是一种具有重要应用背景的金属 ,具有独特的物理化学性能 ,例如 ,Pt 单晶上不可逆吸附的 Sb 能增强 Pt 对有机小分子的电催化活性^[17~19] ;单晶电极表面沉积少量的 Sb 具有表面活性剂的作用 ,能改变一些贵金属的沉积机制^[20,21] . Sb 和 Cu 的原子直径相差较大 (12%) ,与面心立方结构的金属 Cu 不同 ,常温下稳定的 -Sb 具有 R 心六方结构 .

基于以上考虑 ,本文应用 STM 现场研究了在 HClO₄ 和 H₂SO₄ 两种介质中 Sb 于 Cu(111) 和 Cu(100) 表面上的欠电位沉积 ,并对晶面结构和阴离子吸附对 Sb 欠电位沉积行为的影响进行了讨论 .

1 实 验

Sb 欠电位沉积在含 Sb(III) 的 H₂SO₄ 或 HClO₄ 溶液中进行 . 电化学测试和现场 STM 实验使用 CHI631A 电化学测试系统 (上海辰华仪器公司) 和 Nanoscope IIIa 仪 (美国 DI 公司) . 实验前 ,Cu 单晶研究电极线在 50% 磷酸溶液中于 2.2 V 阳极电位下电抛光 30~40 s ,用超纯水冲洗干净后迅速转移至电解池中 . 现场 STM 所用 W 针尖在 1.5 mol/L 的 KOH 溶液中经交流电腐蚀而得 ,再经绝缘包封以有效抑制法拉第电流 . 电化学测量和现场 STM 实验所用参比电极分别为饱和甘汞电极和 Pt 丝 ,对电极为 Pt 丝或 Pt 片 . 文中所提电极电位皆相对于饱和甘汞电极 . Sb(III) 溶液由 Sb₂O₃ 粉末溶解于热的 H₂SO₄ 或 HClO₄ 溶液而制得 , H₂SO₄ 和 HClO₄ 试剂均为优级纯 ,全部溶液均由 Milli-Q 超纯水配制 .

2 结果与讨论

2.1 Sb 在 Cu(111) 上的欠电位沉积

SO₄²⁻ 可强吸附在 Cu(111) 表面 ,并在一定程度上与 Cu(111) 表面原子键合 ,从而形成了由强吸附阴离子覆盖的基底 . 而 Sb 在 Cu(111) 上的欠电位沉积又恰发生在 SO₄²⁻ 强吸附区 ,这为研究阴离子竞争吸附对欠电位沉积的影响提供了一个很好的实验体系 .

图 1 示出 Cu(111) 电极在 0.1 mmol/L Sb(III) + 0.01 mol/L H₂SO₄ 溶液中的循环伏安扫描曲线 (CV) . 图中起扫电位为 -0.09 V ,可以看到 ,电位负扫过程出现两个阴极峰 ,其中 ,C₁ 峰对应于 Sb 在 Cu(111) 上的欠电位沉积 ,其电量约为 610

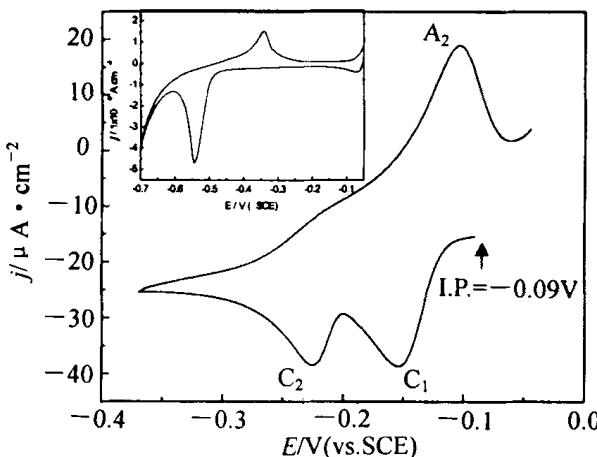


图 1 Cu(111) 在 0.1 mmol/L Sb(III) + 0.01 mol/L H₂SO₄ 中的循环伏安曲线 插图 :Cu(111) 0.01 mol/L H₂SO₄ 中的循环伏安曲线

Fig. 1 Cyclic Voltammogram of Cu(111) in 0.1 mmol/L Sb(III) + 0.01 mol/L H₂SO₄ scan rate : 5 mV/s. inset : CV of Cu(111) in 0.01 mol/L H₂SO₄ solution free of Sb(III). scan rate : 20 mV/s

$\mu\text{Q}/\text{cm}^2$,以Sb(III)还原为Sb(0)计算,并考虑到沉积过程中伴随着 SO_4^{2-} 脱附所损耗的电量(约为 $30 \mu\text{Q}/\text{cm}^2$),则Sb的覆盖度约为0.88 ML。C₂峰对应于Sb在Cu(111)上的过电位沉积。此外,于电位正扫过程中出现的A₂峰,则对应于过电位沉积Sb的阳极溶出。由于受到Cu(111)基底溶解的限制,对应的伏安曲线并未观察到Sb欠电位沉积层的溶出过程。

现场STM实验先在不含Sb(III)的H₂SO₄溶液中进行,观察到 SO_4^{2-} 在Cu(111)表面强吸附所形成的($\sqrt{3} \times \sqrt{7}$)结构或Moire图案^[22, 23]之后,再将电位控制在-0.15 V下,现场加入Sb(III)溶液,继续观察即如图2所示,Sb首先在晶面边缘未被 SO_4^{2-} 覆盖的部分成核。电位负移后,Sb欠电位沉积层从晶面边缘向上一层晶面的中央发展,此时,Sb原子吸附区与 SO_4^{2-} 的吸附区共存于Cu(111)表面。由于Sb原子与Cu(111)基底之间的相互作用强于 SO_4^{2-} 与基底之间的相互作用,吸附在Cu(111)表面的 SO_4^{2-} 逐渐被Sb原子所取代,最后,整个晶面被Sb欠电位沉积层覆盖(见图3c)。这一现象与Sn在 SO_4^{2-} 覆盖的Cu(111)表面的欠电位沉积过程相似^[14, 15]。

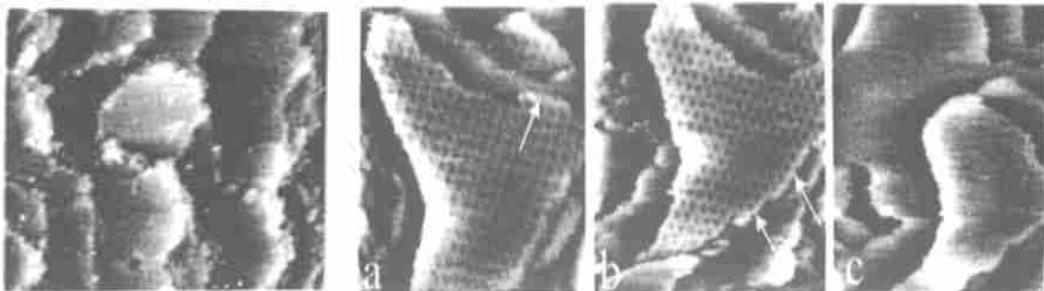


图2 0.015 mmol/L Sb(III)+0.01 mol/L H₂SO₄溶液中,欠电位沉积Sb在 SO_4^{2-} 与Cu(111)表面交接处成核的现场STM图

Fig. 2 STM images of Sb UPD on Cu(111) at -0.15 V in 0.015 mmol/L Sb(III)+0.01 mol/L H₂SO₄ scan size: 100 nm, Z range: 0.4 nm

图3 0.015 mmol/L Sb(III)+0.01 mol/L H₂SO₄溶液中Cu(111)上Sb欠电位沉积的现场STM图

Fig. 3 Sequence STM images of Sb UPD on Cu(111) in 0.015 mmol/L Sb(III)+0.01 mol/L H₂SO₄ at -0.11 V
a) -0.25 V, b) -0.30 V, scan size: 66 nm, Z range: 0.3 nm

在HClO₄介质中,由于不存在强吸附阴离子的影响,Sb的欠电位沉积表现出不同行为。图4为Cu(111)电极在饱和Sb(III)(约为0.1 mmol/L)的0.01 mol/L HClO₄溶液中的循环伏安扫描曲线。图中阴极峰C₂和阳极峰A₂分别为Sb的过电位沉积及其阳极溶出,阴极峰C₁为Sb的欠电位沉积,其峰电量约为 $640 \mu\text{Q}/\text{cm}^2$,即Sb欠电位沉积层在表面的覆盖度约为0.97 ML,与在硫酸溶液中所测值接近。

现场STM研究表明,HClO₄介质中Sb在晶面上随机形成一些单原子层高度的Sb岛,随

着电位的负移,这些 Sb 岛逐渐联成一片,最终在表面上形成一层比较致密的膜,如图 5 所示。

以上结果表明,Sb 的欠电位沉积与 Cu(111) 表面是否存在强吸附的阴离子密切相关。在 HClO₄ 介质中,由于没有阴离子吸附的影响,金属欠电位沉积行为主要取决于欠电位沉积金属与基底之间的相互作用,表现出 Sb 岛在 Cu 表面上的随机成核;而在 H₂SO₄ 介质中,由于 SO₄²⁻ 离子强吸附于 Cu(111) 表面,甚至导致 Cu 表面发生重构,从而对 Sb 的欠电位沉积产生了显著的影响。SO₄²⁻ 吸附层与 Cu 表面上的交接处形成了一种新的台阶,Sb 原子首先在这一新的台阶处成核,随后通过取代 SO₄²⁻ 而向上一层晶面发展,表现出独特的欠电位沉积行为。

2.2 Sb 在 Cu(100) 上的欠电位沉积

沉积金属与基底的相互作用不但与阴离子的吸附密切相关,而且也与基底表面原子的排

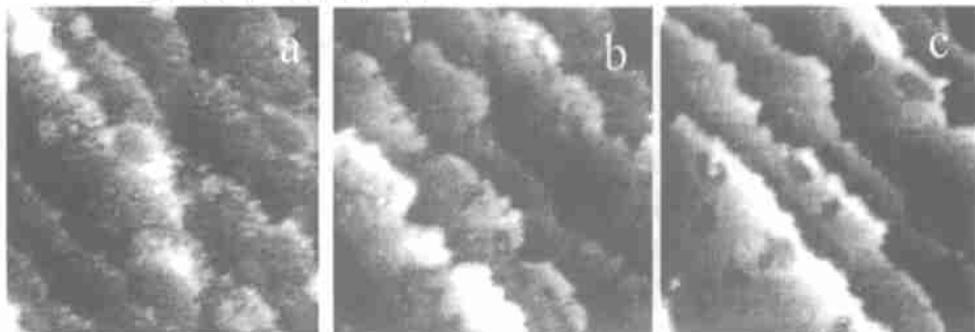


图 5 0.015 mmol/L Sb(III) + 0.01 mol/L HClO₄ 溶液中 Sb 在 Cu(111) 上欠电位沉积的现场 STM 图

Fig. 5 In-situ STM images showing the Sb UPD process from 0.015 mmol/L Sb(III) + 0.01 mol/L HClO₄ scan size: 55 nm, Z range: 0.3 nm, At - 0.15 V (a), - 0.19 V (b) and - 0.27 V (c)

列结构有关。作为 Cu 的另一个重要低指数晶面,Cu(100) 具有更为开放的表面结构,研究 Sb 在其上的欠电位沉积可进一步加深对 Sb 与 Cu 之间相互作用的认识。

图 6 为 Cu(100) 电极分别在 0.1 mmol/L Sb(III) + 0.01 mol/L H₂SO₄ 和饱和 Sb(III) 的 0.01 mmol/L HClO₄ 溶液中的 CV 曲线。图中所示的阴极峰 C₁ 和 C₂ 分别对应于 Sb 的欠电位沉积和过电位沉积。由图 6a 可见,Sb 在 Cu(100) 上的欠电位沉积十分缓慢,其 C₁ 峰于欠电位区起峰,一直延伸至过电位区,这一伏安特征明显与 Cu(111) 上的不同。由于该体系发生欠电

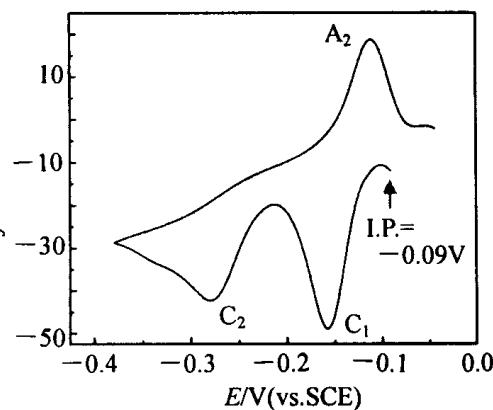


图 4 Cu(111) 在饱和 Sb(III) 的 0.01 mol/L HClO₄ 溶液中的循环伏安图

Fig. 4 Cyclic Voltammogram of Cu(111) in 0.01 mol/L HClO₄ saturated with Sb (TIT) scan rate: 5 mV/s

位沉积和过电位沉积这两过程的电位甚为接近,故难以由C₁峰电量估算欠电位沉积Sb在Cu(100)表面的覆盖度。实验表明,在不含Sb(III)的0.01 mol/L H₂SO₄溶液中,Cu(100)于-0.09 V处已经发生氧化(见图6a中插图)。因此,在电位正扫过程中只出现了与C₂峰相应的阳极溶出峰,而无法观察到Sb欠电位沉积层的溶出峰。图6b给出在0.01 mol/L HClO₄溶液中,Sb的电沉积CV曲线,与H₂SO₄溶液中基本相同。

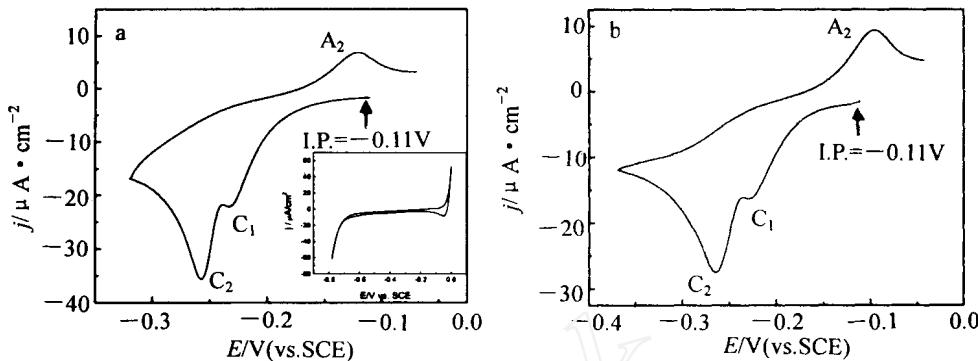


图6 Cu(100)在0.1 mmol/L Sb(III)+0.01 mol/L H₂SO₄(a)和饱和Sb(III)的0.01 mol/L HClO₄溶液中(b)的循环伏安曲线

Fig. 6 Cyclic Voltammogram of Cu(100) in 0.1 mmol/L Sb(III) + 0.01 mol/L HClO₄ (a) and 0.01 mol/L HClO₄ saturated with Sb(III) (b) scan size: 5 mV/s

在Cu(100)电极上,由于Sb的欠电位沉积和过电位沉积的电位甚为接近,给现场STM研究带来困难。据此,本文使用低浓度的Sb(III)溶液(0.002 mmol/L),因在体积为约为0.4 ml的现场STM电解池中,如此低浓度Sb(III)不会在Cu表面上引起过于严重的过电位沉积,故而可以避免过电位沉积对欠电位沉积过程观察的干扰。为避免Cu表面的溶解,将电位控制在-0.11 V时加入Sb(III)溶液,在此电位下Sb(III)可在Cu(100)表面上发生欠电位沉积,图7示出Cu(100)在含Sb(III)的H₂SO₄溶液中的STM观察结果。可以看到,Cu(100)表面为某种有序结构所覆盖,该有序结构所构成的区域之间具有十分清楚的边界。由图7b可见,这是一种较为开放的(4×4)有序结构,其取向与基底Cu(100)的对称性一致,在[011]和[011]两个方向上相互垂直,最临近的两个亮点之间的间距为1.04 nm。这种结构的表面起伏仅为0.066 nm,远小于Sb单层的几何高度(Sb的原子直径为0.29 nm)。尽管STM所观察到的高度是电子和几何因素的综合结果,但如此小的表面起伏很可能是Sb原子嵌入到最外层Cu晶格中的结果,即与Sb与Cu(100)形成了表面合金。

与Cu(111)的相比,Sb在Cu(100)电极上的欠电位沉积,伴随着明显的表面合金化。这是由于Cu(100)因其更为开放的结构而更易于形成表面合金。此外,阴离子的存在可能以两种形式影响欠电位沉积:其一,在欠电位沉积层上共吸附,从而有助于形成稳定有序的欠电位沉积晶格结构;再者,阴离子强吸附在基底表面,从而阻碍了欠电位沉积的进行。据文献[24]报道,在H₂SO₄溶液中,于Au(111)上欠电位沉积的Cu,Hg原子与SO₄²⁻共吸附从而形成稳定

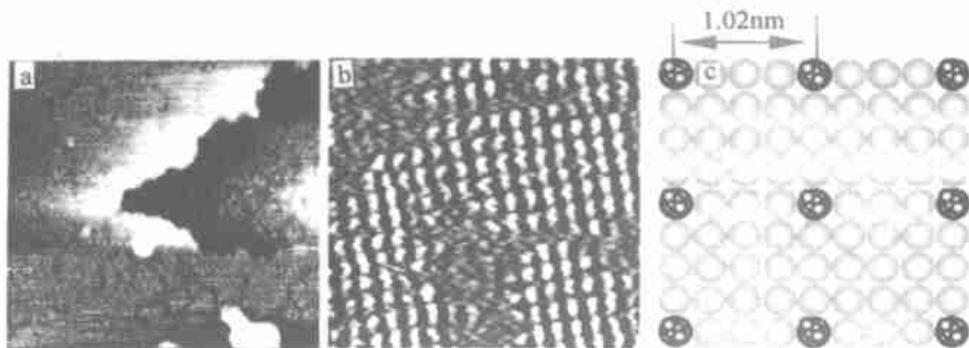


图 7 H_2SO_4 溶液中 $\text{Cu}(100)$ 上 Sb 欠电位沉积层的大范围 STM 图像(a)和原子分辨 STM 图像(b)及相应的模型

Fig. 7 Large area (a) and atomic resolution (b) STM images of Sb adlayer. solution: 0.002 mmol/L Sb(III) + 0.01 mol/L H_2SO_4 . scan size and Z range: 50 nm \times 50 nm \times 0.08 nm and (b) 15 nm \times 15 nm \times 0.03 nm. (c) the corresponding structural model of the Sb adlayer and induced co-adsorption of SO_4^{2-} . for simplicity, the possible surface alloying is not shown

的有序结构。仔细分析图 7b, 图中的亮点与通常原子分辨的原子图形不同, 它不是一个光滑的半球, 却像是梨子的形状, 这很可能就是欠电位沉积的 Sb 原子诱导 SO_4^{2-} 共吸附所形成的超晶格结构。综上, 本文提出如图 7c 所示的原子排列模型。

按上述实验方法, 图 8 给出 $\text{Cu}(100)$ 在含 Sb(III) 的 HClO_4 溶液中的 STM 观察结果。可以看到, $\text{Cu}(100)$ 表面仍由某种有序结构所覆盖, 形成了原子间距为 0.7 nm 的 Sb 吸附结构(见图 8b), 这种有序结构在 z 方向上的起伏只有 0.033 nm, 远小于 Sb 原子层的几何高度。因此, Sb 原子很可能也进入了 $\text{Cu}(100)$ 最外层的晶格中。其原子模型即如图 8c 所示。此处, Sb 的欠电位沉积层具有 $(2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})\text{R}45^\circ$ 结构。

3 结 论

Sb 在 Cu 单晶电极上的欠电位沉积对电极表面的结构十分敏感, 在结构较为开放的 $\text{Cu}(100)$ 表面, Sb 欠电位沉积层的结构也较为开放, 并且伴随着表面合金的形成; 而在原子排列紧密的 $\text{Cu}(111)$ 表面, Sb 的欠电位沉积层形成致密的单层结构。另一方面, 强吸附的阴离子也显著影响 Sb 的欠电位沉积行为, 在 H_2SO_4 溶液中于 $\text{Cu}(111)$ 表面, Sb 原子首先在 SO_4^{2-} 吸附层与 Cu 表面交接的新台阶处成核, 随后通过取代 SO_4^{2-} 而向上一层晶面发展, 表现出了独特的成核-生长行为; 而在 HClO_4 溶液中, Sb 的欠电位沉积以在晶面上随机形成一些单原子层高度的 Sb 岛为特征。在 $\text{Cu}(100)$ 表面, 通过 SO_4^{2-} 的诱导共吸附, 欠电位沉积的 Sb 原子形成 (4×4) 结构, 不同于在 HClO_4 溶液中所形成的 $(2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})\text{R}45^\circ$ 结构。

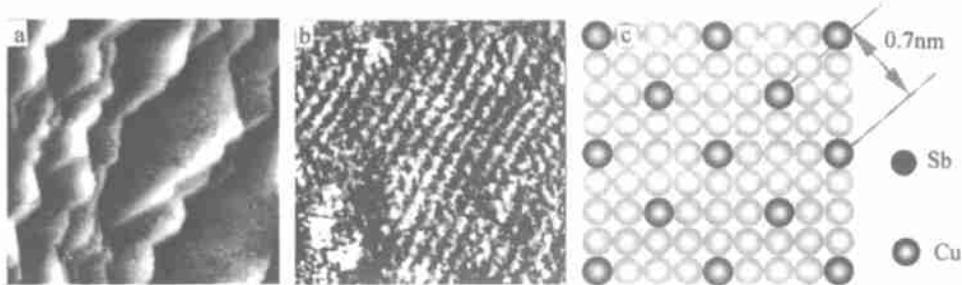


图8 HClO₄溶液中Cu(100)上Sb欠电位沉积层的大范围STM图像(a)和原子分辨STM图像(b)及相应的模型(c)

Fig. 8 In-situ STM images of Sb adlayer on Cu(100) from 0.002 mmol/L Sb(III) + 0.01 mol/L HClO₄ (a,b) proposed model for the Sb adlayer structure(c) for simplicity, the possible surface alloying is not shown scan size and Z range: 100 nm × 100 nm × 0.08 nm (a) and 8 nm × 8 nm × 0.05 nm (b)

Electrochemical and in-situ Scanning Tunneling Microscopy Studies on the Sb Underpotential Deposition on Cu Single Crystal Electrodes

WU Ji-hong, YAN Jia-wei, TANG Jing, HU Wen-yun, MAO Bing-wei *
*(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces,
Chemistry Department, Xiamen University, Xiamen 361005, China)*

Abstract: We report electrochemical and in-situ STM studies on Sb UPD onto Cu(111) and Cu(100) electrode surfaces in HClO₄ and H₂SO₄ solutions. The results indicate that the electrode surface structure as well as anion can considerably influence Sb UPD. Sb UPD on Cu(100) forms open adlayer structures, which is accompanied by surface alloying due to the more open structure of the (100) surface. On Cu(111), a more compact Sb adlayer is formed instead. Anion adsorption influences the dynamics as well as the adlayer structure of Sb UPD. Owing to the strong adsorption of SO₄²⁻, the UPD of Sb on Cu(111) in H₂SO₄ solution initiates at the edge of the terrace followed by spreading towards the centre of the terrace. But in HClO₄ solution, atomic height Sb islands are formed on Cu(111). On Cu(100), a (2 $\sqrt{2}$ × 2 $\sqrt{2}$) R45° superstructure is formed in HClO₄ solution. In contrast, a (4 × 4) superstructure is observed in co-adsorption with SO₄²⁻ in H₂SO₄ solution.

Key words : Sb , Cu(100) , Cu(111) , Underpotential deposition , In-situ STM

References :

- [1] Adzic R R in Gerischer H (Ed.) , Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering. Vol. 13 [M]. New York : Wiley- Interscience , 1984. 159.
- [2] Gunther C , Gunther S , Kopatzki E , et al. Microscopic aspects of thin metal film epitaxial growth on metallic substrates[J]. Ber. Bunsen. Phys. Chem. , 1993 , 97 : 522.
- [3] Kolb D M. in Gerischer H and Tobias Ch W(Eds) , Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering , Vol. 11[M]. New York : Wiley , 1978. 125.
- [4] Nakamura M , Endo O , Ohta T , et al. Surface X-ray diffraction study of Cu UPD on Au(111) electrode in 0.5 M H₂SO₄ solution : the coadsorption structure of UPD copper , hydration water molecule and bisulfate anion on Au(111) [J]. Surf. Sci. , 2002 , 514 : 227.
- [5] Randler R J , Kolb D M , Ocko B M , et al. Electrochemical copper deposition on Au(100) : a combined in situ STM and in situ surface X-ray diffraction study[J]. Surf. Sci. , 2000 , 447 : 187.
- [6] Ocko B M , Robinson I K , Weinert M , et al. Thickness induced buckling of bcc copper films[J]. Phys. Rev. Lett. , 1999. 83(4) : 780.
- [7] Shue C H , Yau S L. In situ scanning tunneling microscopy of underpotential deposition of copper at Pt(100) electrodes coated with an iodine monolayer[J]. J. Phys. Chem. B , 2001 , 105(23) : 5 489.
- [8] Lay M D , Stickney J L. Electrodeposition of Au-Cd alloy nanostructures on au(111) [J] , J. Amer. Chem. Soc. , 2003 , 125(5) : 1 352.
- [9] Herrero E , Buller L J , Abruna H D , Undepotential deposition at single crystal surfaces of Au , Pt , Ag and other materials[J] , Chem. Rev. , 2001 , 101(7) : 1 897.
- [10] Jovic V D , Jovic B M. Underpotential deposition of cadmium onto Cu(111) and Cu(110) from chloride containing solutions , J. Serbian Chem. Soc. , 2001 , 66 (5) : 345 ~ 357.
- [11] Humann S , Hommrich J , Wandelt K. In situ scanning tunneling microscopy of underpotential deposition of lead on Cu(100) in sulfuric acid solutions[J]. Thin solid films , 2003 , 428 (1 ~ 2) : 76.
- [12] Moffat T P , Oxidative chloride adsorption and lead upd on Cu(100) : Investigations into surfactant-assisted epitaxial growth[J]. J. Phys. Chem. B , 1998 , 102 (49) : 10 020.
- [13] Brisard G M , Zenati E , Gasteiger H A , et al. Ex situ low-energy electron diffraction and Auger electron spectroscopy and electrochemical studies of the undepotential deposition of lead on Cu(100) and Cu(111) , Solid-liquid eletrochem[J]. Interface (ACS Symposium Series) 1997 , 656 : 142.
- [14] Yan J W(颜佳伟) ,Wu Q(吴琼) ,Lin L G(林龙刚) ,et al. In-Situ STM study of Sn UPD on Cu(111) electrode[J]. Journal of Chinese Electron Microscopy Society(in Chinese) , 2001 , 20(5) :363.
- [15] Yan J W , Wu J M , Wu Q , et al. Competitive Adsorption and Surface Alloying: Underpotential Deposition of Sn on Sulfate-Covered Cu(111) , Langmuir , 2003 , 19(19) :7 948.
- [16] Ward L C , Stickney J L. Electrodeposition of Sb onto the low-index planes of Cu in aqueous chloride solutions: studies by LEED , AES and electrochemistry[J]. Phys. Chem. Chem. Phys. , 2001(3) : 3 364.
- [17] Climent V , Herrero E , Feliu J M. Electrocatalysis of formic acid and CO oxidation on antimony-modified Pt (111) electrodes[J]. Electrochim. acta , 1998 , 44 : 1 403.
- [18] Yang Y Y , Zhou Z Y , Sun S G. In situ FTIRS studies of kinetics of HCOOH oxidation on Pt(110) elec-

- trode modified with antimony adatoms[J]. J. Electroanal. Chem., 2001, 500:233.
- [19] Kizhakevariam N, Weaver M J. Structure and reactivity of bimetallic of electrochemical interfaces-Infrared spectroscopic studies of carbon-monoxide adsorption and formic-acid electroxidation on antimony-modified Pt (100) and Pt (100)[J]. Surf. Sci., 1994, 310: 183.
- [20] Van der Vegt H A, Vrijmoeth J, Behm R J, et al. Sb-enhanced nucleation in the homoepitaxial growth of Ag(111)[J]. Phys. Rev. B, 1998, 57: 4 127.
- [21] Scheuch V, Potthast K, Voigtlander B, et al. Investigation of the growth of co on cu(111) and sb/cu(111) using photoelectron forward scattering[J]. Surf. Sci. 1994, 318: 115.
- [22] Wilms M, Broekmann P, Kruft M, et al. STM investigation of specific anion adsorption on Cu(111) in sulfuric acid electrolyte[J]. Surf. Sci., 1998, 404: 83.
- [23] Wilms M, Broekmann P, Stuhlmann C, et al. In-situ STM investigation of adsorbate structures on Cu (111) in sulfuric acid electrolyte[J]. Surf. Sci., 1998, 416: 121.
- [24] Inukai J, Sugita S, Itaya K. Underpotential deposition of mercury on Au(111) investigated by in situ scanning tunnelling microscopy[J]. J. Electroanal. Chem., 1996, 403: 159.