

2004-08-28

Nucleation and Crystal Growth of Pt Electrodeposition on Poly Crystal Au Microdisc Electrode

Zhi-yong TAO

Pei-fang LIU

Recommended Citation

Zhi-yong TAO, Pei-fang LIU. Nucleation and Crystal Growth of Pt Electrodeposition on Poly Crystal Au Microdisc Electrode[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2004 , 10(3): 279-286.

DOI: 10.61558/2993-074X.1575

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol10/iss3/5>

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(2004)03-0279-08

Pt 在多晶 Au 微盘电极上 电沉积成核与晶体生长

陶芝勇, 刘佩芳*

(武汉大学化学与分子科学学院, 湖北 武汉 430072)

摘要: 于不同 H_2PtCl_6 浓度和超电势下, 应用 Fleischmann 的电结晶成核及晶体生长模型和 Barradas-Bosco 的电化学成相吸附成核模型, 拟合多晶 Au 微盘电极 ($\varnothing = 30 \mu\text{m}$) 上电沉积 Pt 的恒电势阶跃电流暂态曲线. 得出: 在稀 H_2PtCl_6 溶液中, 上述沉积过程初期, 发生 H_2PtCl_6 吸附并遵循二维瞬时成核与圆柱形生长模型. 二维生长速率常数随超电势线性增加. 跟随其后的是核的层状生长, 其速率常数随超电势呈非线性变化. 而在高浓 H_2PtCl_6 溶液中, 沉积机理转变为 H_2PtCl_6 的吸附、瞬时成核及三维正圆锥形的生长模式. 其晶核的垂直生长速率常数 k_{PERP} 比水平生长速率常数 k_{PARA} 大两个数量级以上. 况且, $\log k_{\text{PERP}}$ 随超电势线性增加, 而 $\log k_{\text{PARA}}$ 则随超电势呈反 S 形变化的关系. 相同超电势下, 无论 k_{PERP} 还是 k_{PARA} , 均比稀 H_2PtCl_6 溶液中的二维层状生长速率常数大几个数量级.

关键词: 电沉积; 成核与生长; 铂在金基底上电沉积; 微电极

中图分类号: O 646

文献标识码: A

应用 STM、ECQCM、XRD、Quartz Crystal Impedance 结合恒电势阶跃等方法研究单晶 Au (111), (100)^[14] (常规尺寸) 电极上 Pt 的成核与晶体生长机理已有一些报道, 但与此相关的采用多晶 Au 电极的研究工作^[5] 却很少. 据文献报道, 载体的晶型对电结晶有重要影响. 即使在单晶电极上, 不同的晶面, 成核与晶体生长机理也不同; 不同的作者在相同的晶面上得到的结论也不尽相同.

常规尺寸电极的电结晶机理与微电极并不相同, 应用微电极研究电沉积的成核与晶体生长理论有其独特的优势^[6]. 虽然, Correia^[7]、Heerman^[8] 等已曾提出了微电极上电沉积的成核与扩散控制生长模型. 而 West 等^[9] 也对微盘电极的晶体成核与三维扩散控制生长进行了直接数字模拟, 但该模型只能用于有限的体系. 况且由于在 Au 微盘电极上, Pt 电沉积的初期, 其控制步骤是电子传递过程, 所以 Correia、Heerman 及 West 的模型并不适用. 本文依据电结晶成核与晶体生长理论模型^[10,11] 以及电化学成相与晶体生长模型^[12], 应用恒电势阶跃法, 研究 Pt 在直径为 $30 \mu\text{m}$ 的多晶 Au 微盘电极上电沉积的成核、晶体生长机理以及 H_2PtCl_6 溶液浓度和超电势的影响.

收稿日期: 2004-01-20, 修订日期: 2004-04-13

* 通讯联系人, Tel: (86-27) 87684039, E-mail: jtlu@whu.edu.cn

国家自然科学基金项目 (20173041) 资助

1 实 验

由多晶 Au 微盘工作电极 (Au - MDE、 $\varnothing = 30 \mu\text{m}$), Pt 辅助电极和配有盐桥的饱和甘汞电极组成三电极体系. 实验温度为 25 ± 0.5 ; 试剂均为分析纯; 溶液用二次蒸馏水配置. 实验仪器为 CHI634A 电化学系统 (上海辰华).

Au 电极依次用 3# ~ 5# 金相砂纸打磨, 再分别用 0.3 和 $0.05 \mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 粉在抛光毡上水磨, 然后超声波清洗 10 min . 将处理后的 Au 电极置于 $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 中, 在 $-0.24 \sim -1.46 \text{ V}$ 电势范围内, 以 50 mV/s 的扫速扫描数十周直至得到重现的循环伏安图. 用恒电势阶跃法测定电流时间暂态曲线.

2 结果和讨论

2.1 多晶 Au 微盘电极 (Au-MDE) 上的循环伏安曲线

图 1 是 Au-MDE 在 $2.5 \text{ mmol/L H}_2\text{PtCl}_6 + 0.1 \text{ mol/L HCl}$ 溶液中循环伏安曲线. 由图可见, PtCl_6^{2-} 在 0.4 V 下开始还原. 随着扫描周数的增加, 于 $0 \sim -0.2 \text{ V}$ 区域开始出现氢的吸脱附峰, 表明此时 Pt 已在 Au 电极上沉积.

2.2 Au 微盘电极 Pt 的电沉积机理

1) 低浓 H_2PtCl_6 溶液 $I \sim t$ 暂态曲线

图 2 给出在 $0.6 \text{ mmol/L H}_2\text{PtCl}_6 + 0.1 \text{ mol/L HCl}$ 稀溶液中, 不同超电势下, Pt 在 Au-MDE 上沉积的电流 ~ 时间暂态曲线. 由图可见, 整个测量时间内, 除与 -0.17 V 对应的曲线显示 3 个电流极大外, 其余电势下的 $I \sim t$ 变化均只出现两个电流极大; 升高超电势, 极大出现的时间缩短, 电流极大也随之增高. 多个电流峰的出现暗示多重成核过程^[10,11]. 由于不同超电势下各暂态曲线的形状基本相似, 为简便起见, 仅选图 2 中与 -0.17 V 对应的曲线进行分析 (见图 2 右 上插图 a).

据图 2a, 可将整个 $I \sim t$ 曲线分成 A、B、C、D 四个电位区. 其中, A 区电流下降延续的时间远远超过双电层充、放电时间, 暗示存在其他过程. 已有文献报道, 在 Pt 电沉积的同时, 发生了 H_2PtCl_6 在沉积的 Pt 表面吸附^[7]. 又因此阶段的电流起伏变化的形状以及极大出现的时间与 Bosco-Rangarajan^[12] 的吸附 瞬时成核与晶体生长模型之暂态曲线相似, 故可认为 A 区的电流 j_{total} 是吸附电流和成核与晶体生长电流的叠加, 即:

$$j_{\text{total}} = j_{\text{ad}} + j_{\text{nu}} \tag{1}$$

式中, j_{ad} 为吸附电流. 如按 Langmuir 类型的吸 脱附过程^[13],

$$j_{\text{ad}} = r_1 \exp(-r_2 t) \tag{2}$$

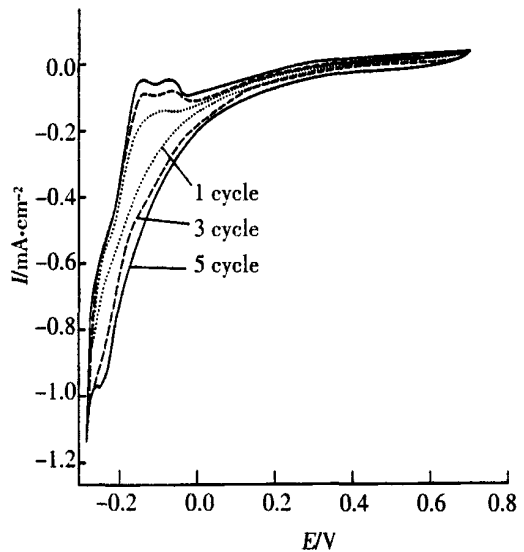


图 1 Au-MDE 电极的循环伏安图
Fig. 1 Cyclic voltammograms of the Au-MDE in $2.5 \text{ mmol/L H}_2\text{PtCl}_6 + 0.1 \text{ mol/L HCl}$ scan rate: $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

此处 $r_1 = r_2 q_{ads}$, q_{ads} 是吸附过程的总电量. r_2 是与电荷传递有关的金属离子吸附速率, 遵循 Butler-Volmer 关系, 有:

$$r_2 = r_a^0 \exp[-(1 - \alpha) nFE/RT] \quad (3)$$

r_a^0 是吸附速率常数.

式(1)的第 2 项 j_{nc} 为成核及其生长电流. 假定此阶段符合二维瞬时成核与圆柱形生长机理, 则据 Fleischmann-Thirsk^[11] 提出的相关模型:

$$j_{nc} = P_1 t \exp(-P_2 t^2) \quad (4)$$

式中, $P_1 = 2 n F M h N_0 k_{2D}^2 / \rho = 2 P_2 q_{nuc}$, $P_2 = N_0 M^2 k_{2D}^2 / \rho$; N_0 是成核活化位置的总数 (cm^{-2}); h 是沉积金属的厚度 (cm); M 是沉积金属摩尔质量 (g mol^{-1}); ρ 是沉积金属的密度 (g cm^{-3}); k_{2D} 是二维晶核生长速率常数 ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$); q_{nuc} 是成核电量.

实际上, 吸附电流可延续到 B 区. 即如图 2a, 由于吸附过程比成核过程快得多, 当 It 变化达到第一个电流极大时, 吸附几乎完成. 极大的出现仅是成核与生长过程的反映. 因而 B 区暂态电流的成分与 A 区相似, 也可分别由以上公式表示.

C 区可能属于单独的二维成核与层状晶体生长过程, 只需由式(3)描述. 用上述公式分别对不同超电势下, 各电位区的 It 曲线作非线性最小二次方拟合 (nonlinear least-square fitting), 结果如图 3 所示. 表 1 列出相应的拟合参数. 图 3 中, 除了 -0.17V 的 B 区与 C 区于长时间段有所偏离外, 其它实验曲线均与理论曲线相符. -0.17V 下出现的实验曲线偏离可能反映了高超电势下, 核的生长速率随时间的变化.

表 1 不同电势下 A, B, C 区暂态曲线的拟合参数

Tab. 1 Parameters of nonlinear least-square fitting by eq. (1) for A and B and C zones in Fig 3

E/V	P_1 (A, B)	P_2 (A, B)	P_1 (C)	P_2 (C) / 10^{-3}	r_1	r_2
	/ mA cm^{-2}	/ s^{-2}	/ mA cm^{-2}	/ s^{-2}		
- 0.17	0.092	0.018	0.055	5.28	0.41	0.48
- 0.15	0.042	0.007	0.032	3.42	0.26	0.42
- 0.14	0.027	0.004	0.024	2.80	0.16	0.38
- 0.13	0.018	0.002	0.013	1.80	0.14	0.32

*: P_1 (A, B), P_2 (A, B), 以及 P_1 (C) 和 P_2 (C) 分别表示 A, B 以及 C 区的参数

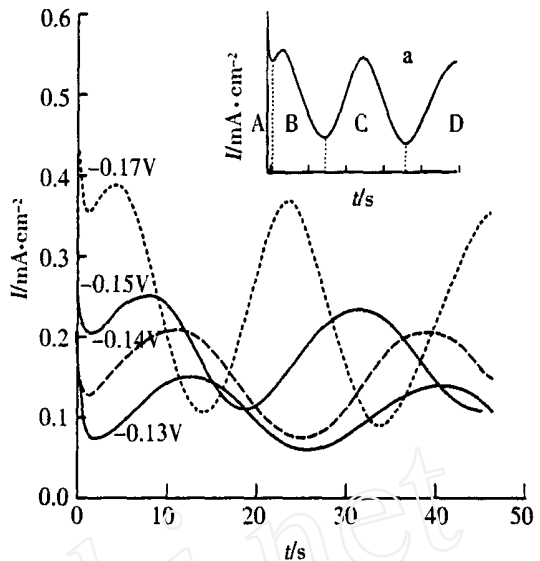


图 2 0.6 mmol/L $\text{H}_2\text{PtCl}_6 + 0.1 \text{ mmol/L HCl}$ 溶液中不同超电势下, Pt 沉积的 It 曲线
插图: $E = -0.17 \text{ V}$ 时的 It 曲线

Fig. 2 It plots for Pt deposition in 0.6 mmol/L $\text{H}_2\text{PtCl}_6 + 0.1 \text{ mol/L HCl}$ at different over-potential
inset: It plot at - 0.17 V

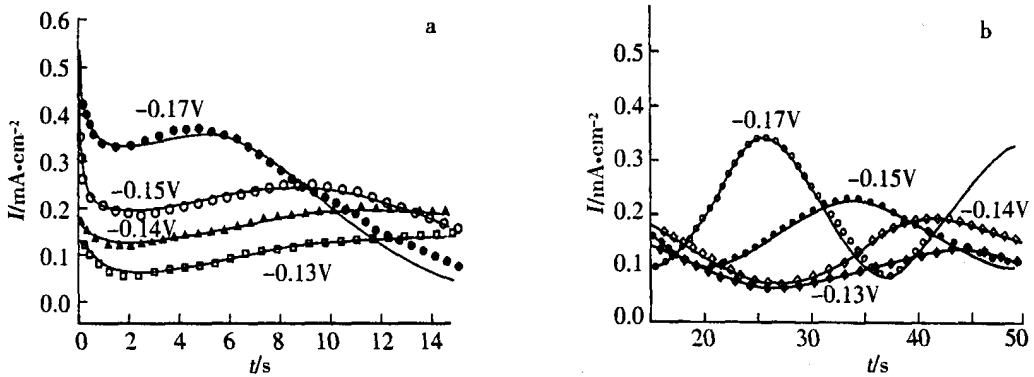


图 3 图 2 中不同电势下 A、B 区 (a) 和 C 区 (b) 的拟合曲线 :实验数据;实线:模拟曲线

Fig. 3 Theoretical $I \sim t$ fitting curves according to the Fig. 2 at different overpotential

a) for A and B zones, b) for C zone, points: experimental data, solid lines: theoretical fitting curves

依照文献[10,11]方法,再就图 2 各 $I-t$ 暂态曲线分别按瞬时成核和连续成核机理作 $I_{\max}/I-t_{\max}/t$ 无量纲拟合^[15],结果如图 4 所示.一般情况下,对图 2 中第 1 个电流极大的上升部分,若超电势越高,实验曲线与瞬时成核的理论曲线偏离越大,此似暗示随着超电势的增加,吸附电量增加,其吸附与成核、生长的叠加程度也同时增大.根据表 1 拟合参数,分别算出不同超电势下的成核电量 Q_{nuc} 与吸附电量 Q_{ad} .即如表 2 所列, Q_{ad} 随超电势增加而增加,这证实了上述推论.但在 C 区,于低超电势 ($\geq 0.13 \text{ V}$) 下拟合曲线更倾向于连续成核(见图 4b).由此可见,低超电势时,第二层核的形成不可能是纯粹的瞬时成核过程.无论如何,在 B 区第 1 电流峰附近,瞬时成核过程确定无疑.

按表 1,由参数 P_2 可求 $k_{2D}^2 N_0$.一般, N_0 数值约在 $10^4 \sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 之间^[21].据此,若设 $N_0 \cong 10^4 \text{ cm}^{-2}$,则 k_{2D} 在 $10^{-9} \sim 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 之间; $N_0 \cong 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, k_{2D} 为 $10^{-15} \sim 10^{-16} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.计算表明, $\log k_{2D}$ 随超电势的变化关系是:在 A、B 区,呈线性增加,而在 C 区,则 $\log k_{2D}$ 随超电势呈非线性上升(图略).

表 2 图 2 A 中 B 区和 C 区的成核速率常数以及 AB 区的吸附电量和成核电量

Tab. 2 The rate constants of nucleation for AB zones and C zone and the charges of adsorption and nucleation for AB zones in Fig. 2

E/V	$* k_{2D}^{AB1} / 10^{-9}$	$k_{2D}^{AB2} / 10^{-15}$	$k_{2D}^{C1} / 10^{-9}$	$k_{2D}^{C2} / 10^{-15}$	$Q_{\text{ad}}(\text{AB})$	$Q_{\text{Nuc}}(\text{AB})$	$Q_{\text{Nuc}}(\text{AB}) / Q_{\text{ad}}(\text{AB})$
	$\text{mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$				$10^{-9} \text{ C} / \text{cm}^{-2}$		
- 0.17	3.40	3.40	1.00	1.00	0.85	2.56	0.75
- 0.15	1.40	1.40	0.66	0.66	0.62	3.00	0.83
- 0.14	0.67	0.67	0.54	0.54	0.42	3.80	0.90
- 0.13	0.39	0.39	0.35	0.35	0.44	4.50	0.91

* : k_{2D}^{AB1} , k_{2D}^{C1} 以及 k_{2D}^{AB2} , k_{2D}^{C2} 分别为 $N^0 = 10^4 \text{ cm}^{-2}$ 以及 $N^0 = 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 时, AB 区以及 C 区的成核速率常数

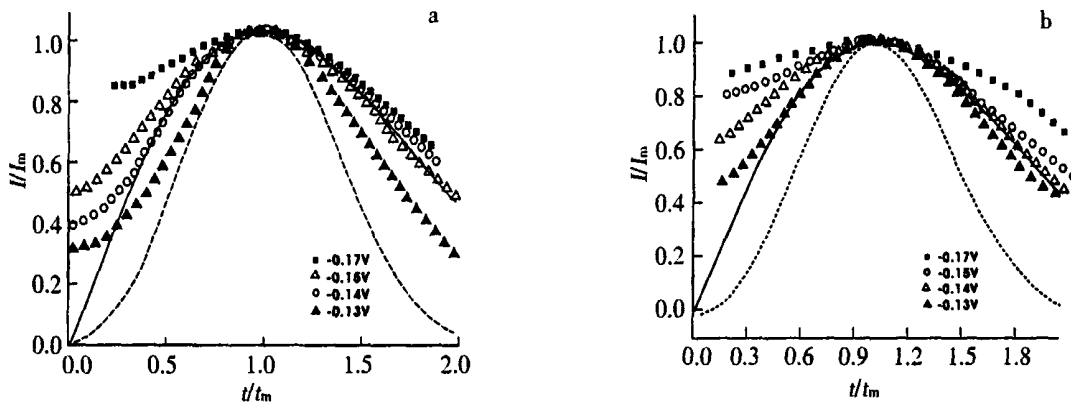


图 4 图 2 B 区 (a) 以及 C 区 (b) 的无量纲拟合曲线(图中实线和虚线分别是瞬时成核与连续成核的理论曲线)

Fig. 4 Non-dimensional It fitting curves according to region B(a) and C(b) of Fig. 2 at different over potential solid line : for instantaneous nucleation ,dot line : for progressive nucleation

2) 高浓 H_2PtCl_6 溶液 It 暂态曲线

图 5 给出 Pt 在 7 mmol/L H_2PtCl_6 溶液中于多晶 Au-MDE 上沉积的 It 曲线. 与图 2 相比, 两蓄脉冲宽度相同, 但暂态曲线的形状变化却明显不同. 图 5 中, 不同超电势下的 It 曲线只出现一个电流极大, 而且极大出现的时间明显延迟. 但在初始阶段, 其电流变化的暂态特征与低浓度时的相似(见图 2), 这表明在高浓度的 H_2PtCl_6 溶液中仍存在吸附的影响, 而其成核与晶体生长机理却发生了改变, 相应的暂态曲线特征与 Armstrong-Fleischman-Thirsk^[11] 的三维瞬时成核及正圆锥形生长模型类似. 结合吸附, 该模型的暂态电流可表示为:

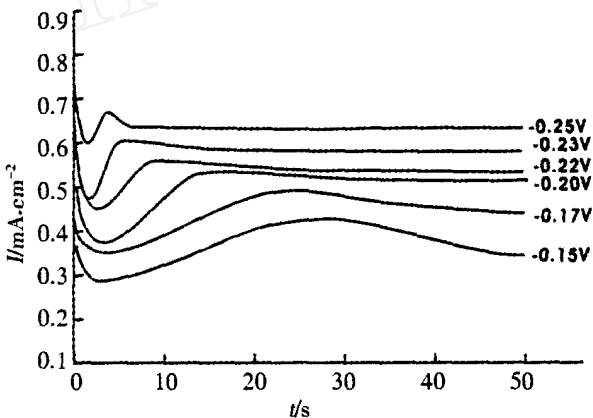


图 5 铂在 Au 微盘电极上沉积的 It 曲线
Fig. 5 Transients It curves of Pt deposited on Au microelectrode in 7 mmol/L H_2PtCl_6

$$j = r_1 \exp(-r_2 t) + P_3 [1 - \exp(-P_4 t^2)] \tag{5}$$

上式的第 1 项即式 (2) 表示的吸附电流. 第 2 项为三维成核与晶体生长电流, 其中 $P_3 = nFk_{perp}$, $P_4 = M^2 k_{para}^2 N_0 / \rho^2$, k_{perp} 和 k_{para} 分别是垂直和水平方向上的晶核生长速率 ($mol \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$), 其它符号的意义同前.

按式 (5) 拟合实验曲线, 结果与理论曲线相当吻合(见图 6). 这表明在浓的 H_2PtCl_6 溶液中, Pt 沉积的成核生长机理已经转变. 表现在吸附和成核与正圆锥形生长同时进行, 观察到的暂

态曲线正是这两部分电流的叠加. 据表 3, 可从参数 P_3 求出晶核的垂直生长速率常数 k_{pep} ; 从参数 P_4 求 $k_{\text{para}} N_0$. 与稀的 H_2PtCl_6 溶液相似, 可由 $N_0 (10^4 \sim 10^{10} \text{ cm}^{-2})$ 估算晶核水平生长速率常数 k_{para} 的变动范围. 表 3 同时列出相关计算结果, 其中 $\log k_{\text{pep}}$ 随超电势上升而线性增加, 而 $\log k_{\text{para}}$ 则随超电势呈反 S 形变化 (图略). 表 3 指出, 随着超电势增加, 水平生长速率较慢, 但垂直生长速率增加较快. 比较表 2 与表 3 可知, 垂直生长速率常数 k_{pep} 较之水平生长速率 k_{para} 约大 2~8 个数量级, 从而导致晶核以三维圆锥形模式生长. 其原因可能是当金属离子发生阴极沉积时, 最初吸附离子沿表面扩散, 到达一个生长点并在那里与生长着的晶格结合, 由侧面生长成一个原子厚度的单层^[14]; 当溶液浓度从稀变浓时, 电极表面因吸附离子浓度的增加阻碍了离子扩散, 侧面生长被阻断, 致使叠加在生长着的晶核上产生三维圆锥的微晶, 即晶核生长机理由二维层状变为三维圆锥形生长. 此外, 在浓 H_2PtCl_6 溶液中, 无论垂直生长还是水平生长, 两者的生长速率均比相同超电势下, H_2PtCl_6 稀溶液中的二维生长速率大几个数量级.

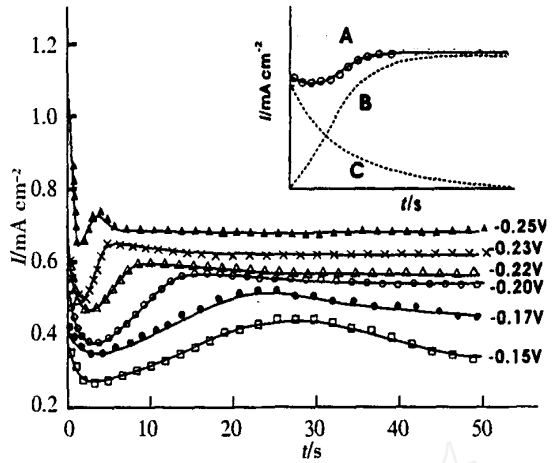


图 6 不同超电势下, 实验暂态曲线 (各种形状的点) 及其应用方程 (4) 的拟合曲线 (实线)

插图: $E = -0.20 \text{ V}$, 吸附和三维成核曲线叠加拟合示意图 A: 实验数据, B: 成核模型, C: 吸附模型

Fig. 6 Experimental current transient curves (various points) and fitting curves using equation (4) (solid line)
Inset: The scheme for superposition of adsorption and nucleation curves at $E = -0.20 \text{ V}$ A: experimental data. B: nucleation model. C: adsorption model

表 3 由方程 (5) 拟合图 6 暂态曲线的参数以及垂直生长和水平生长速率常数

Tab. 3 The parameters fitting current transient curves in Fig. 6 by equation (5) and rate constants for perpendicular and parallel growths

E/V	P_3 $/\text{mAcm}^{-2}$	P_4 $/\text{mol}^2\text{s}^{-2}$	r_1 $/\text{mAcm}^{-2}$	r_2 $/\text{s}^{-1}$	$k_{\text{pep}}/10^{-6}$ $\text{molm}^{-2}\text{s}^{-1}$	$k_{\text{para}}^{(1)}/10^{-8}$ $/\text{molm}^{-2}\text{s}^{-1}$	$k_{\text{para}}^{(2)}/10^{-14}$ $/\text{molm}^{-2}\text{s}^{-1}$
- 0.25	0.68	0.24	1.14	0.75	3.5	4.6	4.6
- 0.23	0.62	0.12	0.73	0.52	3.2	2.3	2.3
- 0.22	0.57	0.04	0.70	0.28	3.0	0.7	0.7
- 0.20	0.54	0.01	0.51	0.16	2.8	0.3	0.3
- 0.17	0.45	0.01	0.45	0.12	2.3	0.2	0.2

3 结 论

Pt在多晶Au微盘电极($\varnothing=30\mu\text{m}$)上电沉积初期,控制步骤是电子传递过程,其沉积过程可成功地应用Fleischmann等^[10,11]的成核与晶体生长模型并结合Barradas-Bosco^[12]的吸附与成核模型描述.其中,成核与生长机理与超电势以及 H_2PtCl_6 的浓度有关,表现为:在稀 H_2PtCl_6 溶液中,二维生长速率常数随超电势上升而线性增加.跟随其后的是核的层状生长,此时的生长速率常数则随超电势呈非线性变化.浓 H_2PtCl_6 溶液中, I_t 暂态曲线形状发生明显变化,其初始阶段的暂态电流变化特征与稀 H_2PtCl_6 溶液的相似.此后,晶核的生长转变为三维正圆锥形式,而且垂直生长速率常数 k_{perp} 比水平生长速率常数 k_{para} 大两个数量级以上.此外, $\log k_{\text{perp}}$ 随超电势上升而线性增加, $\log k_{\text{para}}$ 随超电势呈反S形变化,相同超电势下,不论 k_{perp} 还是 k_{para} ,均比 H_2PtCl_6 稀溶液中的二维层状生长速率常数大几个数量级.

Nucleation and Crystal Growth of Pt Electrodeposition on Poly Crystal Au Microdisc Electrode

TAO Zhi-yong, LIU Pei-fang*

(College of Chemistry and Molecular Science, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: Based on the Fleischmann's model of nucleation and crystal growth for electrodeposition combined with the Barradas-Bosco's adsorption-nucleation model for electrochemical phase formation, the chronoamperometry was well fitted for Pt deposition on polycrystalline Au micro disc electrodes (30 μm in diameter) in different H_2PtCl_6 concentrations at different over-potentials. The initial stage of Pt deposition in dilute H_2PtCl_6 could be interpreted by the model of H_2PtCl_6 adsorption combined with instantaneous nucleation and two-dimensional cylindrical growth. The rate constant of the two-dimensional growth increased linearly with overpotential. Then the deposit grew layer by layer and the rate constant increased non-linearly with overpotential. In contrast to the situation in dilute solutions, Pt deposition in higher H_2PtCl_6 concentrations was found to follow the mechanism of adsorption-instantaneous nucleation and three-dimensional cone growth. The rate constant of perpendicular growth (k_{perp}) appeared two orders of magnitude larger than that of parallel growth (k_{para}) and increased linearly with overpotential. However, the k_{para} increased with overpotential in S shape. Both k_{perp} or k_{para} in concentrated solutions were larger than the growth rate constant in dilute solutions.

Key words: Electrodeposition, Nucleation and crystal growth, Electrodeposition of Pt on Au, Microelectrodes

References :

- [1] Uosaki K, Naohara S Ye, Oda H Y, et al. Electrochemical epitaxial growth of a Pt(111) phase on an Au(111) electrode[J]. J. Phys. Chem. , 1997, 101 : 7 5667 571.
- [2] Waibel H F, Kleinert M, Kibler L A, et al. Initial stages of Pt deposited on Au(111) and Au(100) [J]. Electrochimica Acta , 2002 , 47 : 1 4611 470.
- [3] Brankovic S R, Wang J X, Adzic R. Metal monolayer deposition by replacement of metal adlayers on electrode surfaces[J]. Surface Sci. , 2001 , 474 : L173180.
- [4] Gollas B, Elliott J M, Bartlett P N. Electrodeposition and properties of nano - structured platinum films studied by quartz crystal impedance measurement at 10 MHz[J]. Electrochim Acta , 2000 , 45 : 3 7113 716.
- [5] Jiang Lin - Cai, Fletcher D. A substrate effect on the catalytic activity of electrodeposited platinum layers[J]. J. Electroanal. Chem. , 1983 , 149 : 237247.
- [6] Fleischmann M, Pons S, Sousa J, et al. Electrodeposition and electrocatalysis: the deposition and dissolution of single catalyst centers[J]. J. Electroanal. Chem. 1994 , 366 : 171179.
- [7] Correia A N, Machado S A S, Sampaio J C V, et al. Electrochemical nucleation on disc - shaped ultramicroelectrodes [J]. J. Electroanal. Chem. , 1996 , 407 : 3743.
- [8] Heerman L, Tarallo N J. Electrochemical nucleation on microelectrodes[J]. J. Electroanal. Chem. , 1998 , 451 : 101109.
- [9] Cao Y A, West C J. Direct numerical simulation of nucleation and three - dimensional diffusion - controlled growth on disk microelectrodes[J]. J. Electroanal. Chem. , 2001 , 514 : 103108.
- [10] Fleischmann M, Thirsk H R. Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, Vol 3 [M]. New York: Wiley, 1963. 123.
- [11] Armstrong R D, Fleischmann M, Thirsk H R. The behavior of mercury in hydroxide ion solutions[J]. J. Electroanal Chem. , 1966 , 11 : 208213.
- [12] Bosco E, Rangarajan S K. Some adsorption nucleation - based models for electrochemical phase formation[J]. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1981 , 77(1) : 1 6731 696.
- [13] Holzle H, Retter U, Kolb D M. The kinetics of structural changes in Cu adlayers on Au(111) [J]. J. Electroanal. Chem. , 1994 , 371 : 101 ~ 109.
- [14] Schrebler R, Grez P, Cury P, et al. Nucleation and growth mechanisms of poly(thiophene) [J]. J. Electroanal. Chem. , 1997 , 430 : 7790.
- [15] Palomar-Pardave M, Miranda-Hernandez M, Gonzalez I, et al. Detailed characterization of potentiostatic current transients with 2D-2D and 2D-3D nucleation transitions[J]. Surf. Sci. , 1998 , 399 : 8089.