

## Deposición superficial en superficies triangulares modificadas: un estudio de Monte Carlo

Pena Ausar J. E.<sup>1</sup> y Pinto O.A.<sup>2</sup>

(1) *Facultad de Agronomía y Agroindustrias, Universidad Nacional de Santiago del Estero, Argentina, joaquinezequi7.jp@gmail.com*

(2) *Facultad de Ciencias Exactas y tecnológicas, Universidad Nacional de Santiago del Estero, Argentina, oapinto2010@gmail.com*

### RESUMEN

En el presente trabajo estudiamos, la deposición superficial sobre una superficie modificada de geometría triangular, con la técnica de simulación de Monte Carlo. La superficie ha sido modificada con la deposición irreversible aleatoria de partículas, no electroactivas, que cumplen el rol de impurezas, que pueden bloquear una fracción de los sitios de deposición. Seguidamente una segunda especie electroactiva es capaz de depositarse. El proceso de adsorción/desorción implica la transferencia de carga, es decir, cuando se adsorbe una partícula, se transfiere un electrón a la superficie del electrodo y viceversa. El análisis se basa en el estudio de isothermas y compresibilidades de la monocapa. Esta última es equivalente a la corriente eléctrica asociadas a los voltagramas. Se han considerado interacciones laterales a primeros vecinos entre partículas electroactivas e impurezas. Diferentes escenarios energéticos se han estudiado como también diferentes concentraciones de impurezas. También se planteó la aplicación de una isoterma teórica la cual ha sido modificada para incluir las impurezas. Con esto exploramos el efecto de las impurezas en el proceso descripto.

### ABSTRACT

In the present work we study the surface deposition on a modified surface of triangular geometry, with the Monte Carlo simulation technique. The surface has been modified with the random irreversible deposition of particles that play the role of impurities, which can block a fraction of the adsorption sites. A second electroactive species is capable of being adsorbed or deposited. The adsorption / desorption process involves charge transfer, that is, when a particle is adsorbed, an electron is transferred to the surface of the electrode. The analysis is based on the study of adsorption isotherms and compressibilities of the monolayer. The compressibility is equivalent to the electric current associated with the voltagrams. Lateral interactions have been considered to first nearest neighbors between electroactive particles and impurities. Different energy scenarios have been studied as well as different concentrations of impurities. The application of a theoretical isotherm was also proposed, which has been modified to include impurities. With this we explore the effect of impurities in the described process.

Palabras claves: Superficies modificadas-Monte Carlo-Impurezas-Deposición superficial

Keywords: modified surfaces-Monte Carlo-Impurities-surface deposition

## 1. INTRODUCCION

La posibilidad de combinar materiales para mejorar las propiedades electroquímicas y termodinámicas ha captado la atención en muchas áreas de la ciencia en los últimos años. En electroquímica, la técnica de voltamperometría permite el análisis de los mecanismos asociados a la transferencia de carga y estudios relacionados con superficies modificadas (Bard 2001, Schmickler 2010). Esto se ha aplicado largamente en diversas áreas, como por ejemplo, en biosensores (Rad 2011). En el último tiempo diferentes estrategias se han practicado para modificar la superficie de un electrodo y así mejorar propiedades. La deposición de partículas extrañas, como las nanopartículas (Welch 2006), es una estrategia de modificación clave, ya que no solo es capaz de conferir un rango único de propiedades, sino que también permite modular las características electroquímicas de la superficie por ejemplo: mejorar las propiedades electrocatalíticas o limitar el acceso de algunas sustancias en una muestra compleja. La deposición irreversible de partículas externas sin carga, denominadas partículas no electroactivas, en la superficie del electrodo puede aumentar o reducir la corriente en el circuito, ya que afecta el entorno energético y pueden bloquear los sitios de deposición. Por ejemplo, existen procesos catalíticos en que los sitios activos modificados, aceleran o desaceleran la velocidad de reacción (Kuznetsov 2012, Zolfaghari 1997). Recientemente, los métodos computacionales han tenido un gran auge, desde la posibilidad de manipular parámetros que no se pueden controlar directamente en un laboratorio experimental. El fenómeno electroquímico se ha abordado mediante varios métodos de cálculo; de elementos finitos (Compton 2013) o las simulaciones digitales (Speiser 2016). Por otro lado la simulación de Monte Carlo (MC) (Binder, 2010) junto con modelos de gas de red son estrategias de uso común para comprender los fenómenos que ocurren en los procesos electroquímicos (Rikvold 2015). Además de la simulación, también se han desarrollado enfoques teóricos. Una ventaja de esto es la posibilidad de obtener información relevante a través de una expresión matemática simple. Mediante el enfoque de aproximaciones tipo Langmuir (Hill 1960), de campo medio y aproximaciones cuasi químicas en electrodos limpios, se estudió la voltametría para electrodeposición en modelos que incluyen interacciones laterales repulsivas para adsorción de bromuro en Ag (100), Ag (110) y Ag (111) (Koper 1998), en estos últimos ejemplos, los primeros dos corresponde a redes con geometría cuadrada y el último a una red triangular. Los voltagramas de electrodeposición con interacciones laterales atractivas, se han estudiado en detalle mediante

simulación cinética de MC y enfoques del tipo de campo medio (MFA) (Berthier 2004). En este trabajo estudiaremos la termodinámica y la electrosorción de un electrodo modelado con red de geometría triangular, modificado con impurezas. Este modelo de redes triangulares son usados en diversos sistemas reales como superficies del tipo (111) y también en baterías de ion Litio (Perassi 2016, Gavilan Arriazu 2017). En este trabajo, la superficie será modificada con la deposición irreversible de partículas que bloquearan sitios de adsorción. Luego una partícula electroactiva podrá adsorber o desorberse en los sitios disponibles. La técnica usada en este trabajo es la simulación de Monte Carlo en el conjunto estadístico gran canónico.

## 2. MODELO Y SIMULACION DE MONTE CARLO

En trabajos anteriores (Arriazu 2017, 2018, Gimenez 2020) se aplicó un modelo de gas de red de geometría cuadrada para describir los efectos de una especie electroactiva en la interfase electrolito-electrodo, sobre una superficie modificada con impurezas. Siguiendo esta línea, la superficie del electrodo, o sustrato, se modela mediante una red triangular con  $M = L \times L$  sitios de adsorción, siendo  $L$  el tamaño lateral del sistema. Cada sitio de deposición posee coordinación con 6 primeros vecinos. Este tipo de red se utiliza para emular una red de grafeno, típica en una batería de ion litio (Gavilan-Arriazu 2018). La transferencia de carga eléctrica ocurre cuando una partícula electroactiva es adsorbida o desorbida de la superficie, liberando o removiendo un electrón del electrodo. Consideramos que dos electrones no se pueden transferir en la misma dirección simultáneamente. Para una partícula cargada  $A^-$ , esto se puede expresar como;



donde (\*) representa un sitio vacío,  $A_{ads}$  la partícula adsorbida y  $e^-$  es la unidad de carga elemental. Este mecanismo produce una corriente efectiva en el circuito electroquímico. En otras palabras, el proceso de adsorción/desorción genera fluctuaciones que pueden relacionarse con la corriente obtenida en un voltagrama experimental (Rikvold 2015, Saravanan 2002). Para estudiar los efectos de impurezas sobre la transferencia de carga, consideramos un electrodo modificado, el cual se obtiene depositando de forma aleatoria e irreversible, una determinada concentración de impurezas. Estas impurezas una

vez en la superficie bloquearan determinados sitios de deposición. Cuando la superficie tiene  $\eta$  sitios bloqueados, habrá  $M^* = M - \eta$  sitios disponibles (efectivos) donde las partículas electroactivas pueden ser adsorbidas. La concentración superficial de impurezas se define como  $r = \eta/M$ . En este modelo solo consideraremos energías laterales de interacción entre el adsorbato (partícula A) y las impurezas. En la Fig. 1 se muestra un esquema de modelo de gas de red triangular, donde los círculos son sitios vacíos, las esferas rojas corresponden a las partículas A y las negras a las impurezas. Las flechas indican el par partícula-impureza, los números indican la cantidad de los mencionados pares.

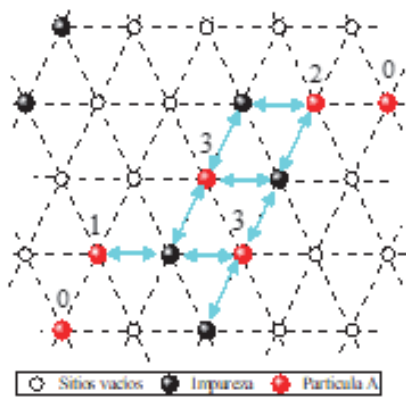


Figura 1: Modelo de gas de red triangular, los círculos simbolizan sitios vacíos, las esferas rojas corresponden a las partículas A y las negras a las impurezas. Las flechas indican el par partícula-impureza. Lo números indican la cantidad de estos pares. Finalmente el Hamiltoniano o energía total del sistema puede escribirse como

$$H(N, \eta) = \frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} (w \delta_{c_i,1} \delta_{c_j,2}) - (\epsilon + \mu) \sum_i^M c_i \delta_{c_i,1} \tag{2}$$

donde  $c_i$  es la variable de ocupación del  $i$ -ésimo sitio, que puede tomar el valor 1 (2), si el sitio está ocupado por una partícula (impureza), o 0 si el sitio está vacío;  $\delta$  es el delta de Kronecker. La primera suma cubre todos los NN pares de sitios ( $i, j$ ). En esta ecuación,  $w$  es la energía de interacción lateral entre una partícula y una impureza (se incluye el factor 1/2 para evitar el doble conteo de pares) que se considera en este trabajo únicamente atractiva (negativas). En el último término, la suma es sobre todos los sitios disponibles,  $\mu$  es el potencial químico y  $\epsilon$  corresponde a la interacción adsorbato-adsorbente. En la aproximación de solución diluida, el potencial

químico y el potencial del electrodo,  $E$ , están relacionados por (Brown 1999),

$$\beta\mu = \beta\mu_0 + \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) - \beta\gamma\epsilon^{-}E, \tag{3}$$

donde  $\mu_0$  es un potencial químico de referencia,  $\beta = 1/(k_B T)$  es inverso de la temperatura ( $k_B$  es la constante de Boltzmann).  $C$  y  $C_0$  son la concentración iónica global y la concentración de referencia, respectivamente. La carga transferida a través del circuito externo se expresa mediante  $\gamma\epsilon^{-}$  donde  $\gamma$  es la valencia de electroorción (Saravana 2002, Schultze 1973), que es constante durante todo el estudio (Hamad 2003, 2004).

Los parámetros que vamos a considerar en este trabajo son:

Cubrimiento superficial  $\theta$ ,

$$\theta(\mu) = \frac{\langle N_A \rangle}{M^*} \tag{4}$$

Donde  $N_A$  es la cantidad de partículas A depositadas. La compresibilidad de la monocapa,

$$Cm = k_B T \left( \frac{\partial \theta}{\partial \mu} \right) = \langle N_A^2 \rangle - \langle N_A \rangle^2 \tag{5}$$

Esta cantidad es proporcional a la corriente medida

en un experimento voltamétrico. La derivada  $\left(\frac{\partial \theta}{\partial \mu}\right)$  puede ser calculada en el conjunto gran canónico a través de la normalización de las fluctuaciones cuadráticas medias. Estas fluctuaciones representan el flujo neto de partículas adsorbidas.  $\langle \dots \rangle$  simboliza el promedio sobre diversas condiciones iniciales del proceso. El fenómeno en cuestión es simulado mediante la técnica de Monte Carlo en el conjunto estadístico Gran Canónico, con la dinámica de Glauber. Consideramos la superficie del electrodo modificado en contacto con un reservorio de partículas a temperatura  $T$  y potencial químico  $\mu$ , o potencial eléctrico  $E$ . Para el proceso de equilibrio de adsorción/desorción se sigue el algoritmo Metrópolis (Binder 1985, Kehr 1987, Metrópolis 1953). La dinámica usada será de Glauber, y es la siguiente: 1) Se define una red con simetría triangular de  $L^2$  sitios de adsorción con una determinada cantidad de impurezas dada por  $r$ . 2) Se elige al azar un sitio de la red, y se genera un número aleatorio

comprendido en el siguiente rango  $\xi \in [0, 1)$ . i) Si el sitio está vacío se adsorbe una partícula A, si  $\xi \leq P_{Ad}$

donde,  $P_A \propto \exp \left[ - \left( \frac{\Delta H - \mu}{k_B T} \right) \right]$ , es la probabilidad de transición. Aquí  $\Delta H$ , simboliza el cambio de energía en la deposición de la partícula. ii) Si el sitio está ocupado con una partícula A, se intenta desorber, si

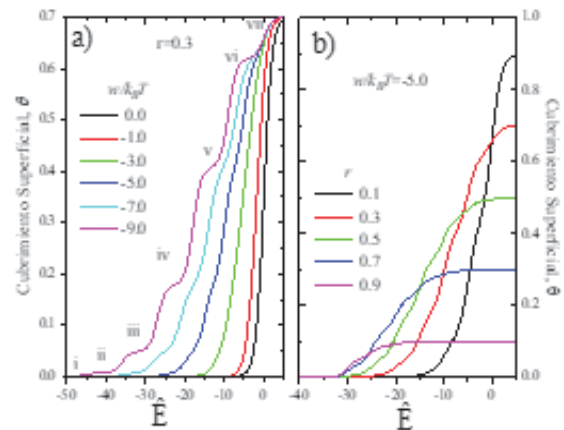
$\xi \leq P_D$ , donde  $P_D \propto \exp \left[ - \left( \frac{\Delta H + \mu}{k_B T} \right) \right]$ . iii) Si el sitio es una impureza, se elige al azar un nuevo sitio y se repite desde 2). 3) Se repite desde 2)  $L^2$  veces, una vez alcanzado el equilibrio se calcula el promedio de las magnitudes de interés. Se considera un paso de Monte Carlo (MCs) después de que se haya testado cada uno de los  $M^*$  sitios. Normalmente, el estado de equilibrio se puede alcanzar después de descartar los primeros  $5 \times 10^6$  MCs. Luego, los siguientes  $2 \times 10^6$  MCs se utilizan para calcular los promedios.

### 3. RESULTADOS

La superficie del electrodo limpio considerado consta de  $M=8100$  sitios con condiciones de contorno periódica en ambos ejes. A este valor de  $M$ , no se observa efectos de tamaño finito. Como se dijo, la concentración superficial de impurezas depositadas será monitoreada por  $r$ . Si,  $r=0(1)$  la superficie está limpia (cubierta) de impurezas. La temperatura será considerada en unidades de la  $k_B T$ . Para simplificar, el potencial químico y las energías laterales se expresarán también en unidades de  $k_B T$ . La valencia de electrodo constante se estableció en  $\gamma=-1$ . Siguiendo el esquema adimensional, de la ecuación (3), definimos un potencial adimensional como

$$\hat{E} = -\beta\gamma e^{-E}.$$

Figura 2: Isotermas de adsorción a) Impurezas fijas en  $r=0.3$  y varios valores de la energía lateral. b) Para energía lateral fija  $w/k_B T=5.0$  y diversos grados de impurezas como se indica.



La Fig. 2 (a) muestran las isotermas de adsorción,

$\theta$  versus  $\hat{E}$  Para una superficie cubierta en un 30% de impurezas que corresponde con  $r=0.3$  y diferentes valores de energía de interacciones lateral como está indicado. Todas las isotermas saturan al valor  $\theta_{sat}=1-r=0.7$ . El caso de  $w/k_B T=0.0$  corresponde al sistema sin interacciones, donde el llenado de la superficie se hace de manera gradual. La isoterma es similar a una sigmoidea. Como las interacciones son nulas, la deposición es al azar, no hay sitios preferenciales de deposición. Pero a medida que las interacciones se hacen más negativas, más atractivas, las isotermas muestran la formación de diversos plateaus los cuales han sido rotulados con números romanos como se indican para  $w/k_B T=-9.0$ . Estos plateaus pueden ser explicados a través de la formación de entornos energéticos. Las impurezas atraen a las partículas del adsorbato, por el carácter atractivo de las interacciones laterales. Las partículas A “preferirán” depositarse en sitios con la mayor cantidad de impurezas en su entorno cercano. Entonces se pueden distinguir 7 entornos energéticos con energía  $E_n=nw$ , donde  $n=0,1, \dots, 6$ . donde  $n$  corresponde a la cantidad de enlaces con las impurezas. El entorno de menor energía será el 6, y el de mayor energía el cero. En la Fig. 3 se muestran los entornos arbitrarios de  $n=1$  hasta  $n=6$ , centrados en la partícula A que está identificado con la esfera roja, las impurezas con las esferas negras y los círculos blancos sitios vacíos o con partículas A, ya que estos últimos son energéticamente equivalente.

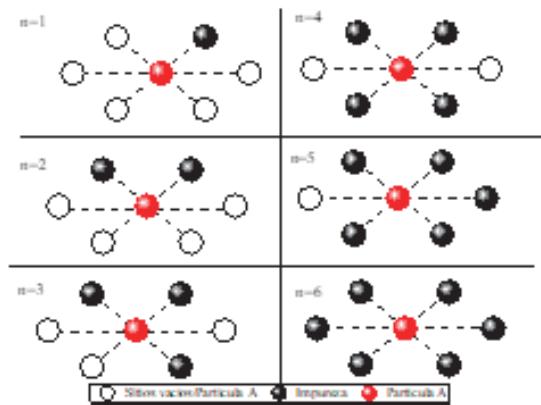


Figura 3: Diferentes entornos energéticos.

Siguiendo con el análisis de las isotermas, el plateau i, se corresponde con el entorno más preponderante que es el 6, en el plateau ii) al 6 que ya se había formado, se le suma el 5, ya que estos entornos son lo que minimizan la energía total del sistema. A medida que se incrementa el potencial, el plateau iii) que viene formado por 6, 5 se le suma el 4, así sucesivamente hasta alcanzar el plateau vi. A partir de este estado todas las impurezas están rodeadas de partículas A, esto se denomina “encapsulación”. En este punto el sistema alcanza la energía final. A partir de este punto hasta llenar completamente la red, la deposición se realiza de manera al azar en los sitios vacíos disponibles, sin incremento de energía. Este fenómeno fue observado en sistemas nanoestructurados en (Gavilan-Arriazu 2020). La Fig. 2(b) muestras las isotermas para una energía de  $w/k_B T = -5.0$  y diferentes valores de  $r$ . Vemos que todas las isotermas saturan en  $\theta_{sat} = 1-r$ . Se observa la formación incipiente de los mismos plateaus, descrito en la figura anterior. Como se dijo antes es posible obtener la compresibilidad de monocapa a través de la ecuación 5. La Fig. 4 muestra la compresibilidad para los datos asociados a la Fig. 2(a). Para el caso de  $w/k_B T = 0.0$  la curva muestra un único pico centrado en 0.0. A medida que las interacciones se vuelven más negativas, la intensidad del pico decrece y se desplaza a potenciales más negativos. El pico principal tiende a separarse en varios picos sucesivos, hasta 6 picos para el caso de  $w/k_B T = -9.0$ .

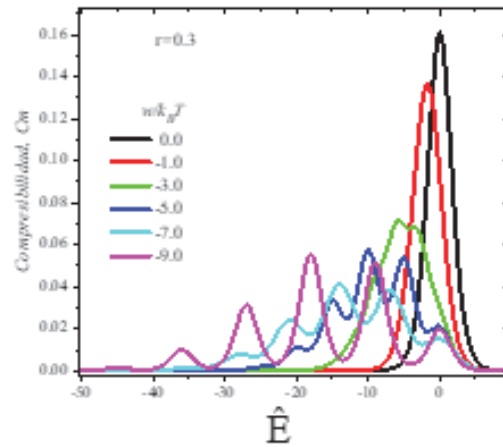


Figura 4: Compresibilidad para  $r=0.3$  y diferentes interacciones laterales.

Como la compresibilidad está asociada a la derivada de la isoterma de adsorción, cada pico está asociado a punto de inflexión de la isoterma. Por otro lado la posición de estos picos está relacionada con la formación de los entornos antes mencionados. Una forma de poder identificarlos es mediante el uso de la isoterma de Langmuir modificada. La cual es una isoterma que no considera explícitamente interacciones laterales, pero si una energía de campo medio. Si consideramos la energía de campo medio como la energía de cada entorno, se podrá identificar con claridad el potencial  $E_n$  de cada entorno en la simulación. La isoterma de Langmuir para un entorno  $n$  y una determinada cantidad de impurezas  $r$ , puede escribirse como:

$$\theta_{Lang-n}(n, r) = (1 - r) \frac{e^{-\beta(E_n - \mu)}}{1 + e^{-\beta(E_n - \mu)}}, \quad (6)$$

donde  $E_n$  representa la energía el entorno,  $n$ . Su correspondiente compresibilidad teórica:

$$Cm_L = k_B T \left( \frac{\partial \theta}{\partial \mu} \right) = \frac{(1-r) e^{-\beta(E_n - \mu)}}{(1 + e^{-\beta(E_n - \mu)})^2} \quad (7)$$

Si  $r=0$ , la expresión (6) y (7) se reducen a la conocida isoterma de Langmuir (Hill 1960). En la Fig. 5 (a, b, c) para  $r=0.3$ ,  $w/k_B T = -9.0, -5.0, -1.0$ , se muestran en línea continua azul las compresibilidades de MC y en continuas rojas las compresibilidades teóricas, surgidas de la ecuación (7), para cada entorno. En el panel (a) se incluyó  $Cm_L$  para  $E_1 = -9.0, E_2 = -2*9.0$ ,

$E_3 = -3 \cdot 9.0$ , ...  $E_6 = -6 \cdot 9.0$ . Los números indican el entorno "n" para cada  $C_{m_L}$  así como también para los picos de la simulación. Se hizo lo mismo para las otras energías correspondientes a los paneles b) y c). Observemos que la posición de los picos tanto teóricos como computacionales coinciden, como lo indican las líneas punteadas, esto puede usarse para identificar los entornos poco visibles en la simulación. Para el caso de la simulación,  $w/k_B T = -9.0$  y  $w/k_B T = -5.0$ , los entornos del 0 hasta 4 son observables, ya que los picos están bien separados unos de otros, sin embargo los entornos 5 y 6 no se observan a simple vista. La principal utilidad de esta comparación es que permite utilizar  $C_{m_L}$  para identificar los potenciales del electrodo en la simulación donde se establezcan los entornos. Por ejemplo para el caso  $w/k_B T = -1.0$ , en la curva azul los picos no son fácilmente identificables, sin embargo estos coinciden con los máximos de las curvas de  $C_{m_L}$  líneas rojas. Esto permite utilizar la aproximación teoría para obtener información que en simulación no es posible. Esto sucede así ya que los puntos de inflexión coinciden para la expresión teórica y la simulada.

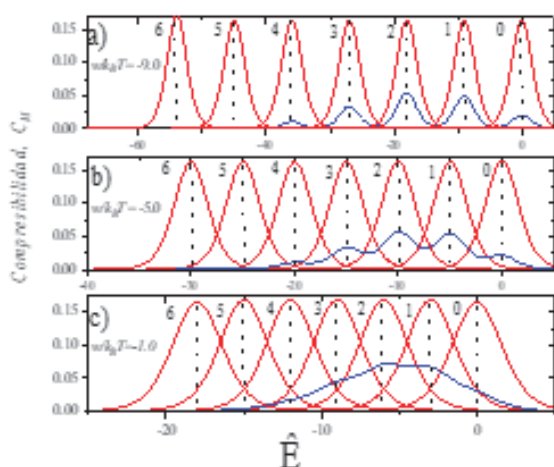


Figura 5: Compresibilidad para  $r=0.3$  y para las energías indicadas. Las líneas azules corresponden a la simulación mientras que las líneas continuas corresponden a la isoterma de Langmuir modificada.

#### 4. CONCLUSIONES

En este trabajo utilizamos simulaciones de Monte Carlo con aproximaciones teóricas para estudiar el comportamiento de la termodinámica y voltametría de un modelo bidimensional de gas de red con geometría triangular. Dicha red emula la superficie de un electrodo en el cual se deposita la especie electroactiva responsable de la transferencia de carga eléctrica. Esta superficie ha sido modificada con

la deposición aleatoria de impurezas, medidas en cantidad por  $r$ . Desde el punto de vista de la energética se ha considerado interacciones puramente atractivas entre las partículas y las impurezas. A temperaturas altas, ( $w/k_B T = 0.0$ ) las isothermas son sigmoideas, y la compresibilidad muestra un único pico intenso, para todos los valores de  $r$ , las impurezas no tienen ningún efecto y el llenado de la superficie es aleatorio y secuencial. Para un dado valor de  $r$ , a medida que las interacciones se vuelven más negativas se observa la formación de diversos plateaus en las isothermas y nuevos picos en la compresibilidad de la monocapa. Estos picos coinciden con los puntos de inflexión de la isoterma. Estos nuevos fenómenos pueden ser explicados con la formación de entornos energéticos. Esos entornos energéticos se asocian a la cantidad de enlaces de cada partícula A. El menos energético será aquel sitio donde una partícula A tenga 6 impurezas en sus primeros vecinos, y el mayor cuando no hayan impurezas cercanas, tenga presente que se consideran interacciones atractivas únicamente. Finalmente también se planteó una expresión teórica, la isoterma de Langmuir para incluir las impurezas. Esta expresión es útil para identificar los picos de la simulación cuando estos no son diferenciales.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad Nacional de Santiago del Estero, Argentina, bajo proyecto CICyT 23/A242. Todas las simulaciones fueron realizadas, el Cluster Huauke, perteneciente al INBIONATEC-UNSE-CONICET.

#### 6. REFERENCIAS

- Arriazu, E. G., Zanini V. I. P, Gulotta F. A, Araujo V. M, Pinto O. A., Electrochemical behavior of a typical redox mediator on a modified electrode surface: Experiment and computer simulations, *Surface Science*, 658, 15-21, 2017.
- Arriazu, E. G., Pinto O. A., Electrosorption of a modified electrode in the vicinity of phase transition: A Monte Carlo study, *Applied Surface Science*, 433, 705-712, 2018.
- Bard A. J., Faulkner L. R., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, John Wiley and Sons, New York, 2001.
- Berthier, F., Braems, I., Creuze, J., Tétot, R., & Legrand, B. Voltammetry and electrodeposition in the presence of attractive interactions: I. a mean-field approach. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 573(2), 365-376 2004.
- Binder K. Heermann D., *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics - An Introduction*, Springer,

- Berlin, 2010.
- Binder K., Stauffer D., edited by K. Binder, *Applications of the Monte Carlo Method in Statistical Physics*, Vol. 36, Springer, Berlin, 1984.
- Brown G., Rikvold P. A., Mitchell S. J., Novotny M. A., *Monte Carlo Methods for Equilibrium and Nonequilibrium Problems in Interfacial Electrochemistry Theory, Experiment, and Applications* edited by A. Wieckowski, Marcel Dekker, New York, 1999.
- Compton R.G., Laborda E., Ward K.R., *Understanding Voltammetry: Simulation of Electrode Processes*, Imperial College Press, London, 2013.
- Gavilán-Arriazu E. M., Giménez R. E., Pinto, O. A., Structural surface and thermodynamics analysis of nanoparticles with defects, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(40), 23148-23157, 2020.
- Gavilán Arriazu E.M., López de Mishima B.A., Oviedo O.A., Leiva E.P.M., Pinto O.A., Criticality of the phase transition on stage two in a lattice-gas model of a graphite anode in a lithium-ion battery, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 19 23138–23145. 2017
- Gavilán-Arriazu, E. M., Pinto, O. A., de Mishima, B. L., Leiva E. P. M., Oviedo O. A., Grand canonical Monte Carlo study of Li intercalation into graphite. *Journal of The electrochemical Society*, 165 (10) A2019. 2018.
- Giménez R. E., Gavilán-Arriazu, E. M., Pinto, O. A. Electrosorption of a repulsive binary mixture on modified electrodes, *Surface Science*, 695, 121587, 2020.
- Hamad I., Wandlowski T., Brown G., Rikvold P. A., Electrosorption of Br and Cl on Ag (1 0 0): experiments and computer simulations, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 554, 211-219, 2003.
- Hamad I., Rikvold P.A., Brown G., Determination of the basic timescale in kinetic Monte Carlo simulations by comparison with cyclic-voltammetry experiments, *Surface science*, 572(2-3), L355-L361, 2004
- Hill T. L., *An Introduction to Statistical Thermodynamics*, Addison-Wesley, Reading, MA, 1960.
- Kehr K., Binder K., *Simulation of Diffusion in Lattice Gases and Related Kinetic Phenomena*, in: K. Binder (Ed.) *Applications of the Monte Carlo Method in Statistical Physics, Topics in Current Physics Vol. 36*, Springer, Berlin, 1987.
- Koper M. T. A lattice-gas model for halide adsorption on single-crystal electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 450(2), 189-201, 1998.
- Kuznetsov A. N., Zaikovskii V. I., Parmon V. N., Savinova E. R., Site blocking with gold adatoms as an approach to study structural effects in electrocatalysis. *Electrocatalysis*, 3(3), 211-220, 2012.
- Metropolis N., Rosenbluth A. W., Rosenbluth M. N., Teller, A. H., Teller, E, Equation of state calculations by fast computing machines, *The journal of chemical physics*, 21(6), 1087-1092, 1953.
- Perassi E.M., Leiva E.P.M, A theoretical model to determine intercalation entropy and enthalpy: Application to lithium/graphite, *Electrochemical Communication*. 65 48–52. 2016.
- Rad A.S., Mirabi A., Binaian E., Tayebi H., Review on Glucose and Hydrogen Peroxide Biosensor Based on Modified Electrode Included Silver Nanoparticles, *International Journal of Electrochemical Science.*, 6 3671 – 3683, (2011)
- Rikvold P. A., Brown G., Mitchell S., *Statistical Mechanics of Lattice Models of Electrochemical Interfaces*. Encyclopedia of Surface and Colloid Science, CRC Press, Boca Raton, 2015.
- Saravanan, C., Koper, M. T. M., Markovic, N. M., Head-Gordon, M., & Ross, P. N., Modeling base voltammetry and CO electrooxidation at the Pt (111)-electrolyte interface: Monte Carlo simulations including anion adsorption, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4(12), 2660-2666, 2002.
- Schultze J.W., Vetter K.J. Experimental determination and interpretation of the electrosorption valency  $\gamma$ , *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 44(1), 63-81, (1973).
- Schmickler W., Santos E., *Interfacial Electrochemistry*, Springer Science & Business Media, Berlin, 2010.
- Speiser B., *Organic Electrochemistry: Application of Digital Simulation*, 5th Edn. CRC Press, Boca Raton, 2016.
- Welch C. M., Compton R. G., The use of nanoparticles in electroanalysis: a review. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 384(3), 601-619, 2006.
- Zolfaghari A., Villiard F., Chayer M., Jerkiewicz, G. Hydrogen adsorption on Pt and Rh electrodes and blocking of adsorption sites by chemisorbed sulfur. *Journal of alloys and compounds*, 253, 481-487. 1997.