

La investigación científica en la Universidad
Nacional de Santiago del Estero
y sus aportes a la sociedad

Mónica Martínez, María Lidia Juliá, Ana María del Pilar Domínguez, Marcia Riso Patrón, Marta Gulotta, Miguel Sarmiento, María José Benac y Ana María Ledesma. (Compiladores)



UNSE

Universidad Nacional
de Santiago del Estero

**La investigación científica en la
Universidad Nacional de Santiago del Estero
y sus aportes a la sociedad**

*Mónica Martínez. María Lidia Juliá, Ana María
del Pilar Domínguez. Marcia Riso Patrón, Marta
Gulotta, Miguel Sarmiento, María José Benac y
Ana María Ledesma. (Compiladores)*

Consejo de Investigaciones Científicas y Tecnológicas
(CICyT) - Universidad Nacional de Santiago del Estero

Rector
Ing. Héctor Rubén Paz

Vicerrectora
Lic. Marcela Hilda Juárez

Subsecretaria de Comunicaciones
Lic. María Gabriela Moyano

Coordinador Editorial
Dr. Lucas Cosci

Facultad de Agronomía y Agroindustrias

Decana: Dra. Myriam Villarreal

Vicedecana: Dra. Judith Ochoa

Facultad de Ciencias Exactas y Tecnologías

Decano: Ing. Pedro Juvenal Basualdo

Vicedecano: Dra. Fernanda Mellano

Facultad de Ciencias Forestales

Decano: Dr. Juan Carlos Medina

Vicedecana: Dra. Nancy Giannuzzo

Facultad de Humanidades, Ciencias Sociales y de la Salud

Decano: Lic. Hugo Marcelino Ledesma

Vicedecano: Lic. Sandra Moreira

Facultad de Ciencias Médicas

Decano Normalizador: Dr. Eduardo Lian Allub

Consejo de Investigaciones Científicas y Tecnológicas

Susana Isabel Herrera (Presidente)

Miguel Ángel Sarmiento (Presidente Alterno - FCF)

Patricia Hernández (FCF)

María José Benac (FCEyT)

Elsa Marcela Terribile (FCEyT)

Marta Elena Gutiérrez (FHCSyS)

Luis Ángel Moyano (FHCSyS)

Marcia Beatriz Rizo Patrón (FAyA)

Sandra Luz Martínez (FAyA)

Melchor Emilio Luque (FCM)

Consejo de Investigaciones Científicas y Tecnológicas
(CICYT) - Universidad Nacional de Santiago del Estero

**La investigación científica en la
Universidad Nacional de Santiago del Estero
y sus aportes a la sociedad**

*Mónica Martínez. María Lidia Juliá, Ana María
del Pilar Domínguez. Marcia Riso Patrón, Marta
Gulotta, Miguel Sarmiento, María José Benac y
Ana María Ledesma. (Compiladores)*



UNSE

Universidad Nacional
de Santiago del Estero

Consejo de Investigaciones Científicas y Tecnológicas
-CICyT

La investigación científica en la universidad y sus aportes
a la sociedad : Consejo de Investigaciones Científicas y
Tecnológicas-CICyT. Universidad Nacional de Santiago
del Estero. - 1a ed - Santiago del Estero : EDUNSE, 2021.
Libro digital, PDF - (Ciencia y técnica)

Archivo Digital: descarga
ISBN 978-987-4456-27-4

1. Ciencias Sociales y Humanidades. 2. Cien-
cias Naturales. 3. Ciencias Tecnológicas. I. Título
CDD 378

Corrección: María Cecilia Elías
Diseño editorial y maquetación: María Eugenia Alonso
Diseño de tapa: María Eugenia Alonso
Edición: Lucas Cosci
Editor Asociado: Santiago Isorni

© **EDUNSE**, 2021
Av. Belgrano (s) 1912 - G4200ABT
Santiago del Estero, Argentina
email: infoedunse@gmail.com
www.edunse.unse.edu.ar

Las opiniones expresadas en los libros publicados por EDUNSE no necesari-
amente reflejan los puntos de vista de la Subsecretaría de Comunicaciones
ni del Comité Académico u otras autoridades de la Universidad Nacional de
Santiago del Estero.

Cualquier tipo de reproducción total o parcial de este libro, no autorizada por
los editores, viola derechos reservados.

Hecho el depósito que marca la ley 11.723

VOLTAMETRÍA COMPUTACIONAL DE SUPERFICIES MODIFICADAS

OSCAR A. PINTO¹; PEDRO MARCELO PASINETTI ²;
MAXIMILIANO GAVILÁN ARRIAZU³; RODRIGO GIMÉNEZ⁴

Resumen

El avance de las tecnologías computacionales ha permitido que la simulación por computadora juegue un rol relevante en el avance de la ciencia actual. En este capítulo, describiremos los resultados y progresos que se han obtenido en la simulación de procesos superficiales asociados a voltametría lineal, aplicados a electrodos modificados para mejorar sus propiedades eléctricas. Indagaremos sobre una aproximación teórica para describir el proceso desde la matemática y la compararemos con resultados de la simulación computacional. También describiremos la transferencia de carga de dos especies sobre un electrodo. El estudio se basa principalmente en la simulación de Monte Carlo y en él

- 1 Doctor en Física, INBIONATEC UNSE CONICET.
- 2 Doctor en Física, INFAP UNSL CONICET.
- 3 Doctor en Química, INBIONATEC UNSE CONICET
- 4 Doctor en Química, CIBAL UNSE CONICET.

se analizarán diferentes escenarios energéticos.

Palabras clave: Monte Carlo, Voltametría, Electroodos Modificados.

Abstract

The advancement of computer technology has allowed computer simulation to play a relevant role in the advancement of current science. In this chapter, we will describe the results and progress that have been obtained in the simulation of surface processes associated with linear voltammetry, applied to modified electrodes to improve their electrical properties. We will investigate a theoretical approach to describe the process from mathematics and we will compare it with results of the computational simulation. We will also describe the transfer of charge of two species on an electrode. The study is mainly based on the Monte Carlo simulation, and different energy scenarios will be analyzed.

Keywords: Monte Carlo, Voltammetry, Modified Electrodes.

Introducción

La búsqueda de nuevos materiales capaces de mejorar sus prestaciones físicas, mecánicas, químicas, eléctricas, etc., es un campo que está en continuo desarrollo dentro de todas las áreas de la Ciencia y la Tecnología. En las ciencias químicas existe una rama que se denomina *electroquímica*, que estudia la transformación entre la energía eléctrica y la energía quími-

ca. Estas transformaciones se dan a través de reacciones químicas que se producen en la interfaz de un conductor eléctrico que se denomina *electrodo*, que es usualmente un sólido metálico o un semiconductor. También se considera un conductor iónico llamado *electrolito*, el cual puede ser una disolución. La creación de electrodos con mejores propiedades electroquímicas y analíticas, entre los que se incluyen polímeros, nanomateriales y películas de polímeros inorgánicos (Fei, 2005; Ricci, 2005; Li, 2005), se desarrolla a una velocidad notable.

En particular, las superficies de los electrodos pueden modificarse mediante la deposición de partículas externas, como nanopartículas (Welch, 2006) u otros tipos de moléculas. Esto tiene muchas aplicaciones, por ejemplo, en biosensores (Rad, 2011).

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 puede bloquear los sitios de deposición. Por ejemplo, existen procesos catalíticos en los que los sitios activos se apagan virtualmente, los que 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 manejar directamente en un laboratorio experimental. El fenómeno electroquímico se ha abordado mediante varios métodos de simulación, como los de elementos finitos (Compton 2013) o las simulaciones digitales (Speiser, 2016). 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, 2009).

Además de la simulación, también se han desarrollado enfoques teóricos. Una ventaja de esto es la posibilidad de ob-

tener información relevante a través de una expresión matemática. Mediante el enfoque de aproximaciones de campo medio y aproximaciones cuasi químicas en electrodos limpios, se realizaron análisis en voltametría para electrodeposición en modelos que incluyen interacciones laterales repulsivas para adsorción de bromuro en Ag (100), Ag (110) y Ag (111) (Koper, 1998). Los voltagramas de electrodeposición con interacciones laterales atractivas se han analizado en detalle mediante simulación cinética de MC y enfoque de campo medio (MFA) (Berthier, 2004).

Por otro lado, la deposición de mezclas binarias sobre superficies sólidas se ha estudiado en las ciencias de la superficie por su importancia en muchas aplicaciones tecnológicas, en áreas tales como la separación y la purificación de gases (Helfferich, 1984). Como en cualquier proceso de adsorción, las interacciones adsorbato-adsorbato en sustratos regulares inducen la formación de estructuras ordenadas. Estas estructuras tienen un fuerte efecto en la fabricación de microelectrónica, catalizadores, sensores y electrodos químicos, superficies sometidas a corrosión (Matsushima, 2004), etc. Este tema ha sido ampliamente estudiado en mezclas de adsorción de gases con varias técnicas y niveles de enfoques (Tovbin, 1997; Pinto, 2015). Se han utilizado muchas técnicas teóricas y computacionales para comprender diferentes procesos internos. En este sentido, la electrodeposición de dos tipos de iones pequeños ha sido estudiada con modelado computacional (Rikvold, 1995).

En el presente capítulo describiremos dos tópicos asociados con el estudio de electrodos modificados: 1) un enfoque matemático, como la *aproximación de campo medio*, que nos proporciona una descripción teórica de la corriente que circula en un electrodo modificado, y 2) deposición de una mezcla de dos componentes, que nos permitirá describir cómo es el proceso múltiple de transferencia de carga sobre

electrodos modificados. Para todo esto se utilizarán modelos matemáticos y simulaciones computacionales como lo es el método de Monte Carlo.

Modelos de superficies modificadas: voltametría y simulación de Monte Carlo

El sistema bajo estudio, como se ha mencionado, es un electrodo metálico en el que se depositará una partícula cargada. Este se modela con una red geométrica de M sitios, donde cada sitio de la red corresponde a un posible sitio de deposición. En la figura 1, se observa una red cuadrada donde se identifican los sitios de deposición. Para la modificación de estos electrodos limpios, se incorpora una cantidad de impurezas (átomos, moléculas o combinación de ellos). Estas impurezas podrán ser de diferente naturaleza a la del sólido y le otorgarán a la superficie nuevos entornos energéticos, los cuales modificarán su capacidad de transferencia de carga eléctrica. Estas impurezas podrán cubrir o no la totalidad de la superficie. En nuestro modelo, vamos a modificar la superficie plana de geometría cuadrada, depositando al azar una cantidad N_c de impurezas. La densidad de impurezas será monitoreada por el parámetro σ , el cual puede variar entre 0 y 1. Si $\sigma = 0(1)$, la superficie se considerará libre (ocupada) de impurezas. El rol de estas impurezas en este caso es bloquear la transferencia de carga, es decir, en los sitios donde haya una impureza no podrá depositarse nada y no habrá transferencia de carga.

La técnica voltamétrica se basa en el análisis de la intensidad eléctrica que circula por un circuito formado por un electrodo, el cual está sumergido en una disolución que posee la especie cargada. Esta corriente se controla con un potencial eléctrico

y es útil para caracterizar el electrodo. La superficie o electrodo es expuesta a la deposición reversible de una especie con carga eléctrica no nula, denominada *especie electroactiva*. El proceso de transferencia de carga es el siguiente: si una especie electroactiva, llamémosle A, se adsorbe en la superficie, esta adquiere una cantidad de carga dada por $+\gamma_A e^-$, mientras que si se desorbe, la superficie pierde una cantidad de carga igual a $-\gamma_A e^-$, donde γ_A es la valencia de electroadsorción, que es una medida de la cantidad de la carga eléctrica e^- (electrones) que puede transferir la especie electroactiva⁵. Este proceso de adsorción-desorción se repite varias veces, y así se pueden obtener las corrientes medias asociadas al fenómeno electroquímico. A nivel microscópico, los procesos son controlados por el potencial químico μ , que es propio de cada especie estudiada. Sin embargo, tanto en el laboratorio como en la simulación, este proceso se controla a través del potencial del electrodo E, que es la fuerza impulsora de todo el fenómeno. Por esto el fenómeno también se conoce como *electrodeposición*. Estos dos parámetros pueden conectarse para una especie arbitraria “X” a través de la siguiente expresión simplificada:

$$E = \frac{\mu_X - \mu_{0X}}{-\gamma_X e^-} \quad (1)$$

donde μ_{0X} está relacionada a las condiciones iniciales en que se prepara el sistema. En todos estos procesos termodinámicos, la relación entre energías laterales (sobre la superficie) y temperatura son fundamentales. Cuando una partícula A es depositada en la superficie, esta podrá interaccionar energé-

5 Si bien puede ser variable, en nuestro caso siempre será constante.

ticamente con su entorno. Si en su entorno hay otra partícula A, una interacción w_{AA} será considerada; si, en cambio, una impureza está presente, la interacción será w_{AC} . Si las energías son mayores que cero, se denominan repulsivas y, si son negativas, son atractivas⁶. La figura 1 muestra un esquema de una superficie plana de geometría rectangular, donde se ilustran las energías mencionadas.

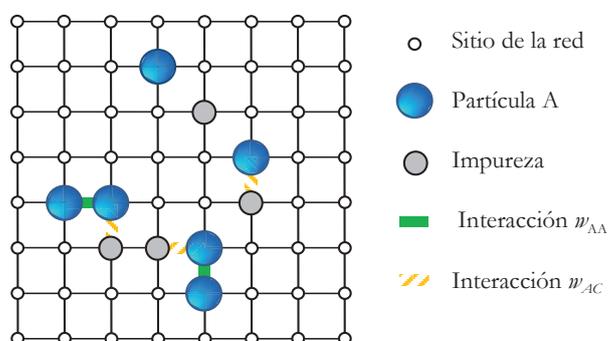


Figura 1. Esquema de una superficie plana de geometría rectangular. Las intersecciones de las líneas indican los sitios de deposición de la red (círculos blancos). Se muestra una distribución arbitraria donde se identifican impurezas, partículas e interacciones laterales.

La técnica de cálculo permite obtener la corriente asociada al proceso de deposición y, con ello, realizar el análisis de la influencia de impurezas en la superficie de un electrodo plano. El proceso de equilibrio de adsorción-desorción se simula mediante la técnica estándar de MC en el conjunto Grand Canonical, utilizando el algoritmo de Glauber (Binder, 1984; Kehr,

6 En caso de tomar el valor 0, se considera un sistema sin interacción que se conoce como régimen de Langmuir, que se observa a altas temperaturas.

1987) y el esquema de Metropolis (Metropolis, 1953). Este consiste en elegir un sitio al azar de la red y , dependiendo de si el sitio elegido está vacío u ocupado, se intentará depositar o desorber una partícula con una probabilidad dada por su entorno energético y la temperatura de funcionamiento. Este proceso se repite una cantidad M de veces, que corresponde a intentar cambiar una vez todos los sitios disponibles. Esto es lo que se denomina paso elemental de Monte Carlo, el cual, al ser repetido un número muy grande de veces (típicamente del orden de 10^5 a 10^7), tiene la finalidad de equilibrar el sistema y hacer promedios estadísticos. Una vez equilibrado y promediado el sistema, es posible obtener las variables que son útiles para el análisis. El proceso general se puede establecer como sigue: i) se establecen las condiciones iniciales; ii) se fijan la cantidad de impurezas $N_{c,l}$, a temperatura T , la cantidad de sitios M , las energías laterales y el rango de muestreo dado por un intervalo para el potencial E ; iii) luego se ejecuta en el programa, primero con una cantidad de pasos de Monte Carlo necesaria para alcanzar el equilibrio y, luego, un número similar de veces para medir las variables de estudio.

Aproximación de campo medio para superficies planas modificadas

En general, el cálculo computacional necesita de cierta capacidad informática para obtener resultados a corto plazo. Por otro lado, existe la posibilidad de obtener información útil de un sistema a través del desarrollo de expresiones matemáticas que sean capaces de manifestar con gran certeza los aspectos más relevantes del fenómeno bajo estudio. Una de las teorías más usadas en este ámbito es la conocida aproximación de Campo Medio, también denominada aproximación de Bragg-Williams (BWA), la cual vamos a aplicar a nuestro sistema.

La energía total E_T de un sistema de N_A partículas A , N_C impurezas y M sitios, se puede escribir como sigue:

$$E_T = 4(1 - \sigma)N_C \frac{N_A}{M^*} W_{AC} + 2N(1 - \sigma) \frac{N_A}{M^*} W_{AA}, \quad (2)$$

donde $\sigma = N_{CM}$ es la concentración de impurezas y $M^* = M - N_C$ es el número de sitios accesibles a las partículas. En el formalismo de la aproximación de Bragg-Williams, luego de aplicar varios pasos algebraicos (ver Apéndice I), el potencial toma la forma siguiente:

$$\beta E = \gamma_A e^{-\ln\left(\frac{1-\sigma-\theta_A}{\theta_A}\right)} + 4\beta\gamma_A e^{-(\sigma W_{AA} + \theta_A W_{AC})}, \quad (3)$$

donde $\theta_A = \langle N_A/M \rangle$ es la densidad media de partículas A o simplemente cubrimiento superficial, $\beta = 1/k_B T$ es la inversa de la temperatura y k_B es la constante de Boltzman. La corriente asociada respectiva puede expresarse mediante la expresión dada a continuación:

$$i_{BWA} = \frac{\partial \theta_A}{\partial (\beta E)} \quad (4)$$

Esta última expresión puede obtenerse a través de cálculo de los incrementos matemáticos o derivada.

Para el desarrollo de la simulación, se ha desarrollado un código en el lenguaje C/C++, donde una red cuadrada emula la superficie del electrodo. En este código se establecen las energías, temperaturas, valencias de electrosorción, se determina la cantidad de sitios M , se distribuyen N_C impurezas al azar, etc. Para la dinámica, se utiliza el algoritmo de Glauber (Glauber, 1963), el cual consiste en elegir al azar un sitio de la red, si ese sitio está libre se intenta depositar una partícula A y se transfiere la carga eléctrica al sólido con una dada probabilidad de ocurrencia. En cambio, si está ocupado por una partícula A , se

intenta desorber y quitar carga eléctrica, con otra probabilidad. Sin embargo, si en el sitio elegido hay una impureza, se anula el intento y se pasa a elegir otro sitio. Esto se repite una gran cantidad de veces, para luego obtener los resultados finales a través de un promedio sobre intentos.

Los resultados de estas expresiones fueron comparados con simulaciones de Monte Carlo (MC) para obtener fortalezas y limitaciones de la aproximación. Para esta parte se eligieron los siguientes parámetros de simulación: $M = 40000$ y $\gamma = -1$. Por razones de simplicidad, utilizaremos $k_B T = 1$ y expresaremos todas las magnitudes en unidades de $k_B T$, es decir, $E/k_B T$, $w_{AA}/k_B T$, etc. Esto nos permitirá independizarlos de las unidades; sin embargo, es posible transformar los resultados a las unidades estándar utilizadas en el laboratorio con una simple operación matemática.

En primer lugar, nos centraremos en la interacción lateral entre partículas e impurezas. La figura 2 muestra la curva voltamétrica (i versus βE) para una concentración fija de $\sigma = 0.3$, lo que implica un 30% de la superficie cubierta por impurezas y $w_{AA}/k_B T > 0$ y $w_{AC}/k_B T = 0$. Las curvas de la simulación de MC (símbolos) como de la aproximación teórica BWA (líneas) están expresada en función del potencial electroquímico. Como puede verse, los resultados teóricos y de MC presentan un buen acuerdo cualitativo y cuantitativo, especialmente a valores pequeños o moderados de las interacciones laterales ($w_{AA}/k_B T < 1$).

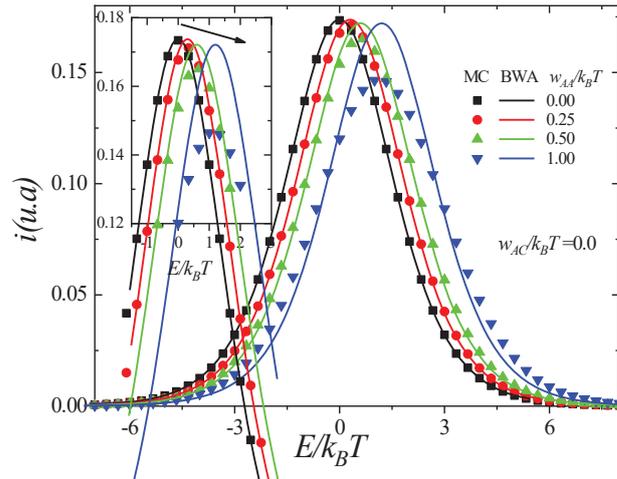


Figura 2. Voltagramas simulados para $\sigma = 0.3$ y $w_{AC}/k_B T = 0.0$ para varios valores repulsivos de $w_{AA}/k_B T$ como se indica. Los símbolos corresponden a la simulación de MC y las líneas corresponden al enfoque teórico (BWA). La figura inserta muestra una ampliación de los picos, donde la flecha indica la tendencia.

La posición del máximo de la corriente, E_p , se desplaza a valores más altos de potencial a medida que aumenta la magnitud de la interacción lateral. Al mismo tiempo, la corriente máxima, i_p , muestra una ligera disminución que, en este caso, no se reproduce por las curvas teóricas. Esto se observa en la figura inserta, que es una ampliación de la región del pico; la flecha indica la tendencia observada. Los resultados para la interacción lateral atractiva ($w_{AA}/k_B T < 0$) se muestran en la figura 3. Se observa un comportamiento similar, excepto que los picos se desplazan hacia la dirección opuesta. Como era de esperar, se observan los mejores acuerdos para interacciones laterales débiles o nulas.

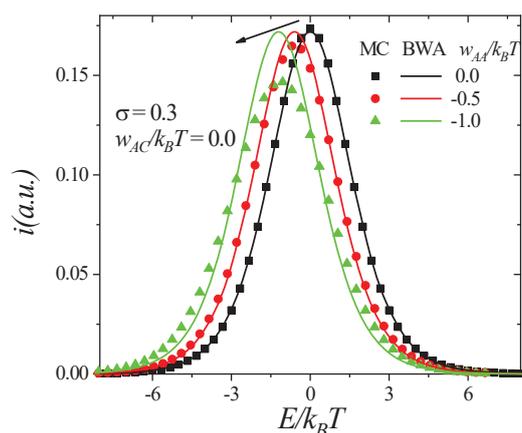


Figura 3. Voltagramas simulados para $\sigma = 0.3$ y $w_{AC}/k_B T = 0.0$ a varios valores atractivos de $w_{AA}/k_B T$ como se indica. Los símbolos corresponden a la simulación de MC y las líneas corresponden al enfoque teórico (BWA). La flecha indica la tendencia de los picos con $w_{AA}/k_B T$.

Con el fin de comprender mejor el comportamiento del sistema, la figura 4 muestra las curvas voltamétricas, pero a diferentes concentraciones de impurezas, σ e interacción lateral fija de $w_{AA}/k_B T = 0.5$. La corriente máxima disminuye linealmente a medida que aumenta la concentración σ ; esto es debido a que la superficie accesible disminuye al aumentar las impurezas. Sin embargo, debido a las interacciones laterales, los potenciales máximos $E_p/k_B T$ se desplazan. Para una comparación adicional, en el inserto de la figura 4 se muestra las posiciones de los picos, i_p versus $E_p/k_B T$, correspondientes a los diferentes valores de σ , tanto para MC como para BWA. Como puede verse, existe un muy buen acuerdo para todos los valores considerados de σ .

De estos estudios podemos concluir que, a mayor cantidad de impurezas, menor transferencia de carga y menor corriente.

Los desplazamientos de los picos hacia potenciales más altos (derecha) o más bajos (izquierda) está fuertemente relacionado con la intensidad de las interacciones laterales. Por otro lado, la aproximación teórica reproduce los datos de la simulación para un rango aceptable de interacciones tanto atractivas como repulsivas e identifica correctamente la posición de los picos. Sin embargo, para interacciones más fuertes la aproximación falla y hace necesario buscar otro desarrollo teórico que pueda describir mejor el fenómeno. Esto está actualmente en desarrollo.

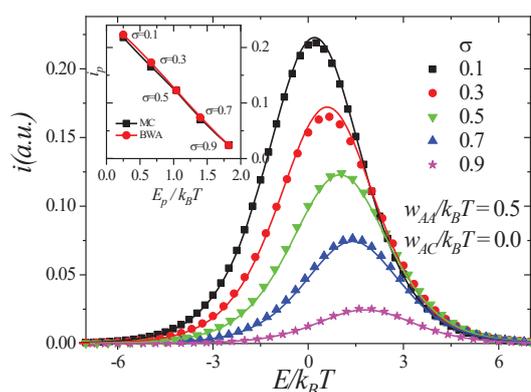


Figura 4. Voltagramas teóricos y simulados para $w_{AA}/k_B T = 0.5$, $w_{AC}/k_B T = 0.0$ y varios valores de σ , como se indica. La figura inserta muestra el buen acuerdo de la posición de los picos en función de σ , tanto para MC como para BWA.

Voltametría computacional de mezcla binaria en superficies planas modificadas

El modelo que venimos describiendo puede ser aplicado a la deposición de mezclas binarias. En este caso, dos especies

electroactivas con diferente valencia de electrosorción podrán depositarse en la superficie de un electrodo modificado con impurezas. En consecuencia, la corriente total será la suma de las corrientes individuales. Al igual que antes, para este estudio se generaron modelos de gas de red y se aplicó simulación de Monte Carlo.

La superficie del electrodo se considera una red cuadrada homogénea con sitios de adsorción M , donde se puede depositar una mezcla binaria y transferir la carga. La superficie del electrodo puede modificarse de la misma manera que lo ya descrito en la sección 3. Estas impurezas bloquean la transferencia de carga. Como dijimos en este modelo, consideraremos dos especies electroactivas, A y B, con sus respectivas valencia de electrosorción, $\gamma_A = 1$ para la especie A y $\gamma_B = -1$ para la especie B. Esto significa que cuando una partícula A (partícula B) es adsorbida (desorbida), un electrón se transfiere al electrodo. El proceso inverso también es considerado. Luego habrá una expresión similar a la ecuación (1), para cada especie, donde consideraremos en este estudio $\mu_{0A} = \mu_{0B} = 0.0$. En el modelo actual ambas especies pueden interactuar entre sí. Las energías de interacción consideradas son: entre especies, w_{AB} e intraespecie, w_{AA} y w_{BB} . La densidad superficial de ambas especies es medida a través del *cubrimiento superficial parcial* de cada una de ellas, es decir $\theta_A = \langle NA/M \rangle$ y $\theta_B = \langle NB/M \rangle$. Si el cubrimiento superficial es 1(0), la superficie está cubierta (vacía). Tal como fue expuesto antes, las corrientes parciales i_A e i_B y la total i se obtienen con el cálculo de derivadas similares a la ecuación (4).

En esta etapa el electrodo es preparado de la siguiente manera: a potenciales bajos E (grandes y negativos), el electrodo está cubierto únicamente de partículas B, es decir, $\theta_B = 1.0$ y $\theta_A = 0.0$. A medida que E comienza a incrementarse, las partículas B se irán desorbiendo a la vez que las A se irán adsorbiendo, hasta que finalmente a potenciales altos y positivos se

obtendrá la situación inversa, $\theta_B = 0.0$ y $\theta_A = 1.0$. Esto genera una dinámica de interacción entre las partículas que resulta de interés para su descripción.

La figura 5 (a) muestra las isotermas; cubrimiento versus potencial de electrodo, θ_A , θ_B versus $E/k_B T$ para el electrodo limpio ($\sigma = 0.0$). La interacción se estableció en $w_{AA}/k_B T = 0.0, 1.0, 3.0$ y 5.0 y $w_{BB}/k_B T = 0.0$. Para la condición sin interacciones, $w_{AA}/k_B T = 0.0$, las isotermas para ambas especies son sigmoides, que son típicas de un sistema a altas temperaturas. Como sabemos, a potenciales de electrodo bajos ($E/k_B T < -5$), las partículas B cubren totalmente la superficie del electrodo.

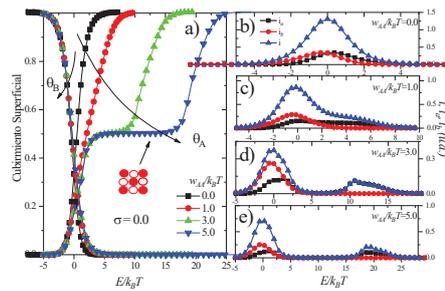


Figura 5. a) Isotermas de adsorción para electrodo limpio para ambas especies para $w_{BB}/k_B T = w_{AB}/k_B T = 0.0$ y diferentes valores de $w_{AA}/k_B T$. El plateau asociado al cubrimiento medio indica la formación de la estructura ordenada $c(2 \times 2)_A$. Para las corrientes asociadas i_A , i_B y la total i , a medida que aumentan las interacciones repulsivas, las corrientes disminuyen y los picos comienzan a dividirse en dos, como se observa en los paneles (b) - (e)

Cuando aumenta el potencial, la especie A comienza a adsorberse y a desplazar a la otra especie hasta llegar a cubrir toda la superficie del electrodo. Este fenómeno produce una corriente positiva para cada especie, como se muestra en la figura 5 (b), donde se observan las corrientes de cada especie (líneas roja y negra) y la corriente total (línea azul). El pico

asociado a la corriente total se centra en $E/k_B T \approx 0.0$, en correspondencia con la superposición de las corrientes individuales. A medida que $w_{AA}/k_B T$ aumenta, las isothermas de la especie A comienzan a formar una meseta, que se corresponde con la formación de la estructura ordenada $c(2 \times 2)_A$ en la superficie. Esta estructura está formada por partículas A con sitios vecinos más cercanos vacíos, como un tablero de ajedrez, como se muestra en el inserto de la figura 5 (a), donde los círculos rojos son partículas depositadas y los blancos, sitios vacíos. A medida que aumentan las interacciones repulsivas, las corrientes disminuyen y los picos comienzan a dividirse en dos, como se observa en las figuras 5 (c) - (e). Esto corresponde a los puntos de inflexión en las isothermas antes y después de la formación de la estructura $c(2 \times 2)_A$. Finalmente, la corriente total muestra dos picos, el primero es más intenso porque está formado por la contribución de las dos especies. El segundo depende únicamente de la especie A, porque la especie B es expulsada completamente de la superficie del electrodo.

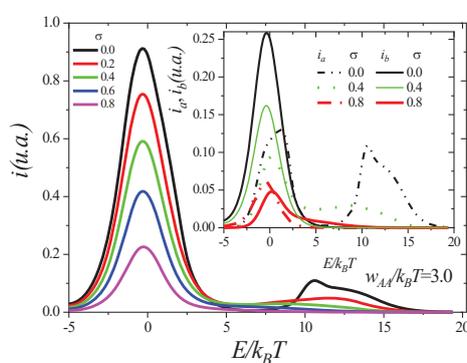


Figura 6. Corriente total para diversos valores de σ , para $w_{AA}/k_B T=3.0$ y $w_{BB}/k_B T=w_{AB}/k_B T=0.0$. Se observa disminución en la intensidad de los picos y la desaparición del segundo pico para $\sigma \geq 0.6$. La figura inserta muestra las corrientes parciales para misma situación.

Para dar seguimiento al análisis, se deposita luego una cantidad de impurezas en la superficie del electrodo. Las interacciones se han establecido en $w_{AA}/k_B T = 3.0$ y $w_{BB}/k_B T = w_{AB}/k_B T = 0.0$; estos valores se eligen puesto que es posible identificar los dos picos con claridad. La figura 6 muestra la corriente total para valores crecientes de σ . Se pueden identificar claramente dos fenómenos: 1) la disminución en la intensidad de los picos, y 2) la desaparición del segundo pico para $\sigma \geq 0.6$. Esto se puede entender por la funcionalidad de los sitios bloqueados. A medida que aumenta σ , los sitios vacíos disponibles disminuyen y hay menos sitios disponibles para transferir la carga, por lo que la corriente disminuye. Por otro lado, las impurezas reducen las interacciones de cada sitio y, en consecuencia, la estructura ordenada no se puede formar por completo. El inserto en la figura 6 muestra las corrientes individuales para los casos indicados. Como se puede ver, la especie B solo contribuye al pico de la izquierda.

La figura 7 muestra las corrientes parciales y totales para el caso $w_{AA}/k_B T = 7.0$ y $\sigma = 0.0$. En la misma figura se observan tres picos, los cuales fueron identificados con números. El primer pico identificado con (1) y ubicado en $E/k_B T \approx 0.0$ está formado por el aporte de ambas especies, ya que las corrientes individuales se superponen.

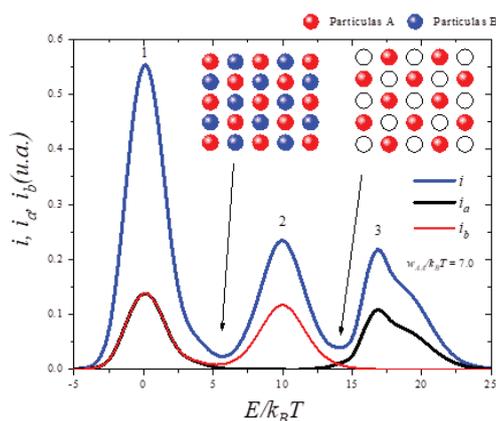


Figura 7. Corriente total y parcial para $w_{AA}/k_B T = 7.0$, $w_{BB}/k_B T = w_{AB}/k_B T = 0.0$ y $\sigma = 0.0$. Los picos son enumerados y entre los mínimos se establecen las fases indicadas.

Sin embargo, los picos segundo y tercero solo dependen de la contribución individual de las especies B y A, respectivamente. El segundo pico se observa alrededor de $E/k_B T \approx 10.0$ y el tercero a $E/k_B T \approx 17.0$. Los mínimos indican los potenciales donde se establecen estructuras ordenadas. El primer mínimo corresponde a una estructura ordenada $c(2 \times 2)_{AB}$ (ver figura) formada por ambas especies. Dado que la especie B no interactúa, ocupa los sitios vacíos de la estructura ordenada A. En el segundo mínimo, las partículas B son expulsadas, por consiguiente, la estructura contiene solo partículas A. Esto se indica mediante las instantáneas insertadas en la figura 7. En resumen, es posible identificar la contribución de las especies a cada pico de la siguiente manera: el primer pico corresponde a ambas especies, el segundo pico a la especie B y el tercer pico solo a la especie A.

Conclusiones

En este capítulo describimos algunos avances en el área del cálculo computacional para el estudio de electrodos modificados. Las nuevas tecnologías tratan de mejorar las prestaciones fisicoquímicas de nuevos materiales con la incorporación o modificación con partículas de diferente naturaleza en el electrodo. Como base se realizaron modelos matemáticos donde un parámetro permite controlar la cantidad de impurezas. Estos modelos fueron adaptados al lenguaje C/C++ y, con la técnica de Monte Carlo, se ejecutaron programas de simulación de donde se obtuvieron diversos parámetros que permiten la caracterización del sistema bajo estudio. En una primera instancia, desarrollamos y describimos una aproximación teórica de campo medio o Bragg-Williams donde, a diferencia de lo encontrado en la literatura específica, hemos incluido la modificación de los electrodos. Esta teoría fue comparada directamente con los resultados de las simulaciones a fin de valorar sus fortalezas y debilidades. Se analizaron diferentes escenarios: la dependencia con las interacciones atractivas y repulsivas y también la cantidad de impurezas depositadas.

A partir de los análisis realizados, podemos concluir que, a mayor concentración de impurezas, es menor la transferencia de carga y, por consiguiente, menor la corriente. La aproximación es capaz de detectar la posición y los desplazamientos de los picos hacia potenciales más altos (derecha) o más bajos (izquierda), lo que está fuertemente relacionado con la intensidad de las interacciones laterales. Por otro lado, la aproximación teórica reproduce los datos de la simulación para un rango aceptable de interacciones tanto atractivas como repulsivas. Sin embargo, para interacciones más fuertes la aproximación falla; a pesar de eso, está dentro de los márgenes esperados para el grado de aproximación considerada.

La segunda parte del capítulo está orientada al estudio

computacional de la deposición de una mezcla de dos especies cargadas, donde dos corrientes individuales contribuyen para obtener una corriente total. El modelo aplicado considera que cuando una partícula cargada A es adsorbida o una partícula B es desorbida, en ambos casos un electrón se transfiere al electrodo. Cuando la interacción lateral es nula, los picos de cada corriente están próximos y el sistema exhibe un único pico central, pero, a medida que se incrementan las interacciones, este se separa en dos y una estructura ordenada se observa en el electrodo.

En todo el estudio aquí presentado, podemos establecer ciertas conclusiones generales aplicables a sistemas con impurezas. A medida que la densidad de impurezas se incrementa, hay menos sitios disponibles para transferir la carga, por lo que la corriente disminuye. El valor de las interacciones laterales desplaza los picos en el eje horizontal E.

Bibliografía

- Berthier, Fabienne, Braems, Isabelle, Creuze, Jérôme, Tétot, Robert y Legrand, Bernard (2004). Voltammetry and electrodeposition in the presence of attractive interactions: I. a mean-field approach. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 573(2), 365-376.
- Binder Kurt y Heermann Dieter. (2012) *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics - An Introduction*. Berlin: Springer.
- Binder Kurt y Stauffer D. (1984). *Applications of the Monte Carlo Method in Statistical Physics, Vol. 36*. Berlin: Springer.
- Compton, Richard G., Laborda Eduardo y Ward, Kristofer R. (2013). *Understanding Voltammetry: Simulation of Electrode Processes*. London: Imperial College Press.
- Fei, Shidong, Chen Jinhua, Yao, Shouzhuo, Deng, Guohong, He, Deliang, Kuang, Yafei (2005). "Electrochemical behavior of l-cysteine and its detection at carbon nanotube electrode modified with platinum", *Anal. Biochem.*(339), 29–35.
- Glauber, Roy J. (1963). Time-dependent statistics of the Ising model. *J. Math. Phys.*4, 94–306.
- Helfferich, Friedrich G.(1985). *Principles of adsorption & adsorption processes*, by D. M. Ruthven, John Wiley & Sons, 1984, xxiv + 433 pp, *AIChE J.* 31 523–524.
- Hill, Terrence L. (1986). *An introduction to statistical thermodynamics*. Courier Corporation.
- Kehr, K. y Binder Kurt.(1987). "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*. Berlin: Springer.
- Koper, Mark T. (1998). "A lattice-gas model for halide adsorption on single-crystal electrodes". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 450(2), 189-201.
- Kuznetsov, Aleksey N., Zaikovskii, Vladimir I., Parmon, Valentin N., y Savinova, Elena R. (2012). "Site blocking with gold adatoms as an approach to study structural effects in electrocatalysis". *Electrocatalysis*, 3(3), 211-220.

- Li C.M., Sun, C.Q., Chen, W., y Pan L.(2005) "Electrochemical thin film deposition of polypyrrole on different substrates". *Surf. Coatings Technol.* (198), 474–477.
- Matsushima, Takashy (2004), "Interactions among adsorbates on metal surfaces". *Surface Science* 558, 1–3.
- Metropolis Nicholas, Rosenbluth Ariaana W., Rosenbluth Marshall N., Teller Augusta H., y Teller Edward. (1953). "Equation of state calculations by fast computing machines." *The journal of chemical physics*, 21(6), 1087-1092.
- Pinto, Oscar A., Pasinetti, Pedro M., Ramirez-Pastor, Antonio J. y Nieto, Felix D.(2015)."The adsorption of a mixture of particles with non-additive interactions: a Monte Carlo study", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17, 3050–3058.
- Rad Ali S., Mirabi, Ali, Binaian, Enhsan, y Tayebi, Habibollah. (2011). "A Review on Glucose and Hydrogen Peroxide Biosensor Based on Modified Electrode Included Silver Nanoparticles".*Int. J. Electrochem. Sci.*, (6), 3671 – 3683.
- Ricci, Francesco y Palleschi, G. (2005)."Sensor and biosensor preparation, optimisation and applications of Prussian Blue modified electrodes". *Biosens. Bioelectron.* (21), 389–407.
- Rikvold, Per A., Gamboa-Aldeco, Maria, Zhang, J., Han, M., Wang, Q., Richards, Howard L. y Wieckowski, Andrzej.(1995). "Computational lattice-gas modeling of the electrosorption of small molecules and ions". *Surf. Sci.* 335 389–400.
- Rikvold, Per A., Hamad, Ibrahim A., Juwono, Tjipto, Robb, Daniel T., y Novotny, Matej A(2009). *Modern Aspects of Electrochemistry No. 44*. New York: Springer.
- Speiser, Bernd (2016).*Organic Electrochemistry: Application of Digital Simulation*, 5th Edn.(205-227). Boca Raton: CRC Press.
- Tovbin, Yu K.(1997). "The Hierarchy of Adsorption Models for Laterally Interacting Molecules on Heterogeneous Surfaces".*Langmuir* 13, 979–989.
- Welch, Christine M. y Compton, Richard G., (2006) "The use of nanoparticles in electroanalysis: a review. Analytical and bioanalytical chemistry".*Anal. Bioanal. Chem.* 384 (3), 601-619.

Zolfaghari, Alireza, Villiard, Francis, Chayer, M., y Jerkiewicz Gregory. (1997). "Hydrogen adsorption on Pt and Rh electrodes and blocking of adsorption sites by chemisorbed sulfur". *Journal of alloys and compounds*, 253, 481-487.

Apéndice I: Aproximación de Bragg-Williams

Teniendo en cuenta las energías de interacción lateral tanto partícula-partícula, $w_{AA'}$, como partícula-impureza, w_{AC} , podemos escribir la energía configuracional total de un sistema de N_A partículas, N_C impurezas y M sitios como,

$$E_T = c(1 - \sigma)N_C \frac{N_A}{M^*} w_{AC} + \frac{c}{2} N_A (1 - \sigma) \frac{N_A}{M^*} w_{AA} + N_A \varepsilon, \quad (A1)$$

donde $\sigma = \frac{N_C}{M}$ viene a ser la concentración de impurezas y $M^* = M - N_C$ el número de sitios accesibles a las partículas.

Siguiendo el procedimiento estándar (Hill, 1986), el número total de configuraciones, Ω , en que se pueden acomodar N_A partículas ubicadas sobre los M^* sitios accesibles, puede ser, en este caso, calculado de forma exacta (dado que cada partícula puede ocupar solo un sitio), obteniendo,

$$\Omega = \frac{M^*!}{N_A! (M^* - N_A)!} \quad (A2)$$

Esto nos permite escribir la denominada *función de partición* (ver Hill, 1986) para el sistema de N partículas, con una concentración de impurezas σ , y sobre un total de M sitios con conectividad c ,

$$Q(N_A, \sigma, M, T) = \Omega q^{N_A} e^{-E_T/K_B T} \quad (A3)$$

Como es sabido, esta función de partición contiene toda la información del sistema, permitiendo derivar a partir de ella, por ejemplo, el potencial químico, a partir de la siguiente expresión,

$$-\beta \mu_{BWA} = \frac{\partial \ln Q}{\partial N_A} = \frac{1}{M} \frac{\partial \ln Q}{\partial \theta}, \quad (A4)$$

donde $\theta = \frac{N_A}{M}$ es el cubrimiento (concentración) de partículas. Luego, según el procedimiento estándar de la aproximación de Bragg-Williams, esta última expresión nos permite obtener la isoterma (μ como función de θ) que puede ser expresada como,

$$\beta\mu_{BWA} = -\ln\left(\frac{1-\sigma-\theta}{\theta}\right) + \beta c(\sigma w_{AC} + \theta w_{AA} + \varepsilon), \quad (A5)$$

y la respectiva corriente asociada,

$$i_{BWA} = \frac{\partial\theta}{\partial(\beta\mu)} = \frac{\theta(1-\sigma-\theta)}{\beta c w_{AA}(\theta - \sigma w_{AA} - \theta^2) + 1 - \sigma}. \quad (A6)$$