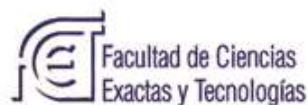




# INVESTIGACIONES EN FACULTADES DE INGENIERÍA DEL NOA



## **INVESTIGACIONES EN FACULTADES DE INGENIERÍA DEL NOA**

ISSN:1853-6662

Número 10

Diciembre de 2024

### **PROPIEDAD:**

Esta publicación es propiedad del Consejo de Decanos de Ingeniería del NOA (CODINOA)

### **PUBLICACIÓN Y COMPAGINACIÓN:**

Secretaría de Investigación y Posgrado -  
Editorial Científica Universitaria - Universidad  
Nacional de Catamarca - Av. Belgrano N° 300  
Edif. Pab. Variante I - 2do. Piso - Predio  
Universitario. C. P. 4700 - San Fernando del  
Valle de Catamarca - Catamarca - República  
Argentina.

### **DISEÑO Y DIAGRAMACIÓN:**

María Noelia Ariza (Editorial Científica Universitaria)  
Juan José Salas (Editorial Científica Universitaria)  
Guillermo Blanco

## Aproximación de niveles de energía para deposición de superficies modificadas. Un primer análisis

Pena-Ausar, Joaquín E.<sup>1</sup>; Pinto, Oscar A.<sup>1,2</sup>

(1) Instituto de Bionanotecnología del NOA (INBIONATEC-CONICET), Universidad Nacional de Santiago del Estero, RN 9 Km 1125 Villa el Zanjón, Santiago del Estero, G4206XCP, Argentina

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

### RESUMEN

El presente trabajo tiene como principal objetivo presentar una nueva base teórica para describir el proceso de deposición en superficies de electrodos modificadas con impurezas, las cuales bloquean sitios de adsorción en dichas superficies. En el proceso de electrodeposición, una especie electroactiva es adsorbida en los sitios disponibles de la superficie y transfiere carga eléctrica. Presentamos la aproximación teórica de niveles de energía mediante la consideración de la distribución binomial y la isoterma estándar de Langmuir en el uso de la ecuación integral. Las isothermas de adsorción y la compresibilidad de la capa adsorbida obtenidas mediante la aproximación teórica fueron comparadas con las obtenidas mediante simulación de Monte Carlo (MC). Dicho estudio se realizó para diferentes energías de interacción lateral, a primeros vecinos, tanto atractivas como repulsivas, y para diferentes grados de ocupación de la red por parte de las impurezas.

### ABSTRACT

The main objective of this work is to present a new theoretical basis to describe the deposition process on electrode surfaces modified with impurities, which block adsorption sites on said surfaces. In the electrodeposition process, an electroactive species is adsorbed on available sites on the surface and transfers electrical charge. We present the energy level approximation by considering the binomial distribution and the standard Langmuir isotherm in the use of the integral equation. The adsorption isotherms and the compressibility of the adsorbed layer obtained by the theoretical approach were compared with those obtained by Monte Carlo (MC) simulation. This study was carried out for different energies of lateral interaction, to first neighbors, both attractive and repulsive, and for different degrees of occupation of the lattice by impurities.

Palabras Claves: Mecánica Estadística – Electrodos modificados – Simulación de Monte Carlo – Aproximación teórica

Keywords: Statistical Mechanics – Modified electrodes – Monte Carlo simulation – Theoretical approach

### 1. INTRODUCCION

La interfase electroquímica ha sido un campo de interés en los últimos años pues el estudio del proceso de electrodeposición permite mejorar las características fisicoquímicas de los electrodos planos o superficies en los que ocurre (Schmickler, 2010). Dicho proceso es particularmente importante en estudios de voltametría (Bard, 2001). Las propiedades fisicoquímicas pueden

modificarse mediante la presencia de agentes externos en la superficie ya que introducen heterogeneidad energética (debido a que afectan la energía de interacción lateral de la especie adsorbida con su entorno) y geométrica (por ejemplo, afectando la disponibilidad de sitios) en la misma afectando así el proceso de electrodeposición y, por ende, la transferencia de carga en el electrodo. En el presente trabajo, dichos agentes externos pueden ser moléculas, partículas (Welch 2006) o, incluso, nanopartículas (Arvand,

2013, Ghoreishi 2012). Numerosos modelos computacionales y teóricos han sido desarrollados para entender el proceso de electrodeposición (Brown 1999, Nann 1999, Britz 2005). Un modelo muy útil del sistema experimental es el llamado Modelo de Gas de Red (Rikvold, 2015), en el cual se considera a la superficie como una red de geometría definida en la cual la especie electroactiva puede ser adsorbida en determinados sitios. Dicho modelo es ampliamente utilizado en simulaciones de Monte Carlo (MC) (Brown 1991, Gavilán-Arriazu 2018). Otra herramienta utilizada en conjunto con el modelo son las aproximaciones teóricas basadas en el formalismo de la ecuación integral (Kumar 2011, 2019), que se utiliza en estudios semi empíricos ricos de superficies heterogéneas. El principal objetivo de este trabajo es presentar una nueva aproximación teórica basada en la ecuación integral de superficies heterogéneas, aplicada a los fenómenos de electrosorción sobre un electrodo modificado. La heterogeneidad surge de la modificación de la superficie del electrodo a través de la deposición irreversible de partículas de bloqueo, o impurezas, a cierta concentración. La teoría se basa en la consideración de los niveles de energía generados por estas impurezas y la modificación de la isoterma de Langmuir. Los resultados se compararán con los obtenidos por simulaciones de MC en el conjunto Gran Canónico.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1. Modelo de gas de red y simulación de MC

Según el modelo de gas de red, la superficie electroactiva del electrodo puede ser considerada como una red bidimensional de geometría triangular y de tamaño lateral  $L$ , conteniendo así  $M=L \times L$  nodos, los cuales son considerados sitios de adsorción. Una fracción  $r = N_B/M$  de los  $M$  sitios es ocupada aleatoria e irreversiblemente por impurezas, llamadas partículas B, donde  $N_B$  es la cantidad absoluta de los sitios de la red ocupados por impurezas. Finalmente, existen  $M^* = M - N_B$  sitios disponibles para la adsorción de una especie electroactiva A, cuyas interacciones laterales se consideran de a pares y a primeros vecinos. Bajo estos supuestos, deseamos calcular el grado de ocupación o cubrimiento superficial ( $\theta = N_A/M^*$ ) de las partículas A, para un dado valor del potencial químico  $\mu$  tanto como la compresibilidad de la monocapa  $\varphi = k_B T \partial \theta / \partial \mu$ , siendo  $k_B$  la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura

absoluta. La compresibilidad es proporcional a la corriente medida en un experimento voltamperométrico (Brown 1999). Dichas variables serán calculadas mediante simulación de Monte Carlo los valores obtenidos serán comparados con los resultados de la aproximación teórica de niveles energéticos. El proceso de equilibrio de adsorción-desorción de la partícula A se simula mediante la técnica de Monte Carlo en el Ensamble Gran Canónico, utilizando una dinámica de Glauber (Newman 1999, Binder 1987). En dicho ensamble el aporte energético de las interacciones laterales adsorbato-adsorbato es cero o despreciable con respecto al de las interacciones adsorbato-impureza. De esta manera, el hamiltoniano correspondiente al ensamble estadístico es el siguiente:

$$H(N_A, N_B) = \frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} (w \delta_{c_i,1} \delta_{c_j,2}) - (\gamma - \mu) \sum_i^M c_i \delta_{c_i,1} \quad (1)$$

Donde  $c_i$  es la variable de ocupación del sitio  $i$ -ésimo, que puede tomar el valor 1(2), si el sitio está ocupado por una partícula A (partícula B), o 0 si el sitio está vacío;  $\delta_{(i,j)}$  es el delta de Kronecker. La primera suma se ejecuta sobre todos los NN pares de sitios ( $i,j$ ). En esta ecuación,  $w$  es la energía de interacción lateral entre las partículas A-B; aquí se incluye el factor 1/2 para evitar el doble conteo de pares. En el último término, la suma corre sobre todos los sitios disponibles y el parámetro  $\gamma$  corresponde a la interacción adsorbato-adsorbente. El esquema Metrópolis (Metrópolis 1953) se utiliza para satisfacer el principio de equilibrio detallado. Se logra un paso de Monte Carlo (MCS) cuando cada uno de los sitios  $M-N_B$  ha sido probado para cambiar de estado. El estado de equilibrio es alcanzado después de descartar los primeros  $5 \times 10^6$  MCS. Luego, los siguientes  $2 \times 10^6$  MCS se utilizan para calcular los promedios. Se utilizaron 5000 configuraciones inicialmente aleatorias diferentes. En este contexto, las variables de interés se calculan mediante los promedios

$$\theta = \frac{N_A}{M} \quad (2)$$

$$\varphi = k_B T \frac{\partial \theta}{\partial \mu} \quad (3)$$

Aquí  $\langle \dots \rangle$  simbolizan los promedios totales. En todos los resultados computacionales de este trabajo, las simulaciones de MC se obtuvieron con un error menor al %2.

## 2.2. Aproximación teórica de niveles de energía

El modelo teórico presentado aquí se basa en la ecuación integral:

$$\theta(E) = \int_{-R}^R \theta_L(E, \mu) f(E) dE \quad (4)$$

aquí, la isoterma total  $\theta(E)$  de una superficie heterogénea se puede obtener, integrando isothermas homogéneas locales  $\theta_L(E, \mu)$ , asociadas a los sitios de adsorción con energía  $E$ , potencial  $\mu$  y temperatura  $T$ , multiplicadas por  $f(E)$ , que es la distribución de estos sitios de diferente energía. R se extiende sobre el conjunto de sitios de adsorción físicamente permitidos. En nuestro modelo, las partículas B establecen niveles de energía asociados con entornos o configuraciones. Estos niveles de energía corresponden a números de enlaces “ $m$ ” entre partículas A-B, por lo que hay niveles  $z+1$ , es decir,  $m=0, 1, 2, \dots, z$ . Cada nivel de energía corresponde a un entorno  $m$ , con energía  $\varepsilon_m = mw + \gamma$  y su degeneración viene dada por  $\binom{z}{m}$ . La Fig. 1 muestra una configuración arbitraria de entornos para redes triangulares, donde se muestran todos los niveles de energía. Las esferas rojas y negras corresponden a partículas A y partículas B, mientras que los círculos blancos corresponden a sitios vacíos. Desde el punto de vista energético, los sitios vacíos son equivalentes a las partículas A. En un trabajo anterior Pena-Ausar(2021), los autores lograron aproximar las posiciones de los puntos de inflexión y los picos en los perfiles de  $\theta$ ,  $\varphi$  vs  $\mu/k_B T$  mediante isothermas locales, pero no el detalle de los plateaus ni la intensidad de los picos. No se logró expresar la ocupación total  $\theta$  de la superficie en términos de isothermas locales debido a que faltaba la componente  $f(E)$  al construir el modelo. En este trabajo para construir el modelo teórico, para las isothermas locales consideramos la isoterma estándar de Langmuir modifica con energía de interacción de las partículas con la red como  $\varepsilon_m = mw + \gamma$

$$\theta_L(\mu) = (1-r) \cdot \frac{e^{-\beta(\mu-mw-\gamma)}}{1+e^{-\beta(\mu-mw-\gamma)}} \quad (5)$$

Observe que si  $r=0$ , la Ecuación (5) se corresponde con la isoterma de Langmuir estándar. Para  $f(E)$  consideramos la distribución binomial estándar. Debido a que la energía total  $E$  es una variable discreta en este caso, la integral (4) se convierte en la siguiente sumatoria:

$$\theta(\mu) = \sum_{m=0}^z \frac{z!}{m!(z-m)!} r^m (1-r)^{z-m+1} \cdot \frac{e^{-\beta(\mu-mw-\gamma)}}{1+e^{-\beta(\mu-mw-\gamma)}} \quad (6)$$

Donde la suma se realiza sobre  $z+1$  estados posibles. Y la compresibilidad de la monocapa toma la forma:

$$\varphi_T(\mu) = \sum_{m=0}^z \frac{z!}{m!(z-m)!} r^m (1-r)^{z-m+1} \cdot \frac{e^{\beta(\mu-mw-\gamma)}}{(1+e^{\beta(\mu-mw-\gamma)})^2} \quad (7)$$

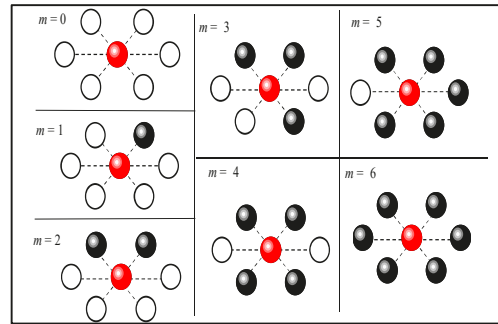


Figura 1. Ilustración de los diferentes entornos energéticos que puede experimentar la especie adsorbida. No se muestran todas las configuraciones posibles para cada  $m$ . Esferas rojas: adsorbato; esferas negras: impurezas; puntos blancos: sitio vacío.

En las expresiones anteriores  $(1-r)^{z-m+1} = (1-r)(1-r)^{z-m}$  corresponde a la distribución binomial multiplicado por la fracción de sitios disponibles  $(1-r)$ .

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para simular el proceso de adsorción, se testeó una red triangular bidimensional de  $L=180$  de manera tal que fuera lo suficientemente grande para evitar efectos de tamaño finito. Para simplificar, tanto el potencial químico como las energías laterales se expresarán en unidades de  $k_B T$ . Se fijó  $k_B T = 1$  y  $\gamma = 0$ , sin pérdida de generalidad. El análisis se separará en dos partes, relacionadas con el tipo de interacciones entre adsorbato e impureza.

### 3.1. Interacciones atractivas $\frac{w}{k_B T} < 0$

En la Fig. 2 se pueden observar los perfiles de  $\theta$  y  $\varphi$  vs  $\mu/k_B T$  obtenidos mediante simulación de MC (puntos) y mediante la aproximación teórica

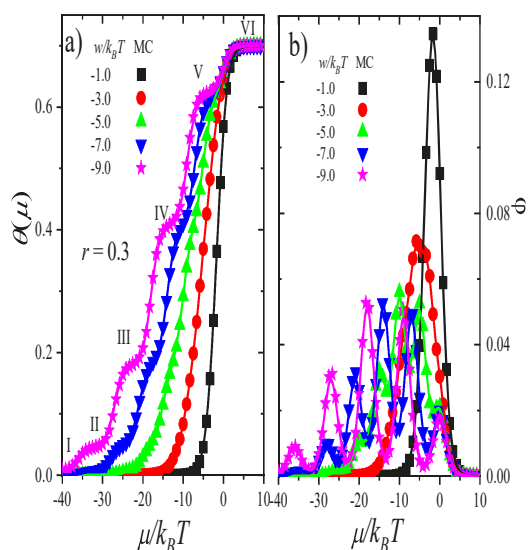


Figura 2. Perfiles de  $\theta$  (a) y  $\phi$  (b) vs  $\mu/k_B T$  para distintos valores de energía de interacción atractiva Adsorbato-Impureza  $w$ . Los puntos: datos de MC; líneas continuas: aproximación teórica.

(líneas continuas) para diferentes valores de  $w/k_B T < 0$  y un  $r=0.3$  fijo. En el panel a) se muestran las isothermas respectivas las cuales todas saturan al valor esperado de  $\theta_{sat} = 1 - r$ . Para el caso de  $w/k_B T = -1.0$  la curva muestra una sigmoide, lo cual implica un llenado aleatorio de la superficie modificada, es decir no hay sitios o entornos presenciales donde se deposite las partículas A.

Pero a medida que la interacciones se vuelven más negativas, se observa la formación de diversos plateaus los cuales son visibles para  $w/k_B T < -5.0$ . Estos plateaus denotan la formación de cada uno de los entornos energéticos, identificados en la Fig. 1. En la aproximación teórica presentada aquí, el sustrato puede considerarse como la suma de un conjunto de “subredes”, cada una con energía de interacción adsorbato-adsorbente  $\varepsilon_m = mw + \gamma$  donde ocurre el proceso de adsorción de forma independiente entre ellas. Cada una de estas subredes esta ponderada por su respectiva distribución. A medida que crece la diferencia energética entre los distintos niveles energéticos (subredes), el ancho de los plateaus se incrementa. En este caso de  $w/k_B T = -9.0$  el llenado se produce de una manera secuencial donde el entorno de menor energía se completa primero, en este caso se corresponde con el entorno  $m=6$ , con una energía de  $\varepsilon_6/k_B T = -54.0$ , hasta llegar al nivel más energético  $\varepsilon_1/k_B T = -9.0$ . En la Fig.

2A cada plateau están etiquetado con el número romano el cual corresponde con el nivel “ $m$ ”. En todos los casos mencionados la aproximación teórica (línea continua) reproduce todas las características observadas en la simulación. El panel B muestra las respectivas compresibilidades de la monocapa, para el caso de  $w/k_B T = -9.0$ , y diferentes valores de  $r$ . Cada pico observado corresponde con el punto de inflexión de las isothermas, y los mininos corresponden con los plateaus. La aproximación teórica reproduce todos los picos de los datos de MC tanto en posición como en intensidad. En la Fig. 3 se muestra el perfil de  $\phi$  vs  $\mu/k_B T$  para diferentes grados de ocupación  $r$  para el caso de interacciones  $w/k_B T = -9.0$ . En este esquema, la aproximación reproduce todos los picos, tanto en la posición en el eje horizontal como en su intensidad. Recuerde que este parámetro es equivalente a la curva voltametrica, corriente versus potencial del electrodo en experimentos de electroquímica. En este esquema, la expresión (7) es sensible a cambios en  $r$ .

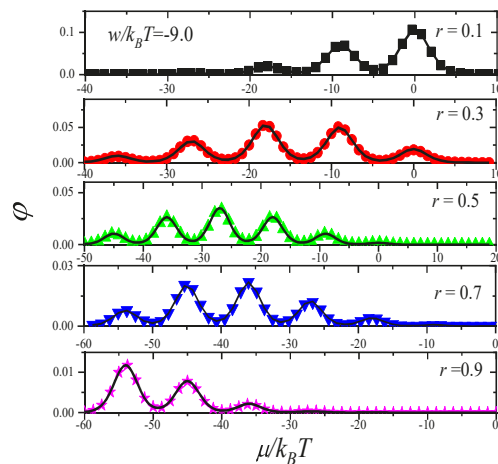


Figura 3. Perfiles de  $\phi$  vs  $\mu/k_B T$ . Para distintos grados de ocupación  $r$  de la red por impurezas para interacciones  $w$  atractivas. Puntos: Datos de MC; Líneas continuas: aproximación teórica.

### 3.2. Interacciones repulsivas $\frac{w}{k_B T} > 0$

Ahora analizamos el comportamiento de la aproximación teórica para las interacciones repulsivas. la Fig. 4 A se muestran las isothermas para un  $r=0.3$  fijo y diversos valores de la energía de interacción lateral. Al igual que antes los puntos corresponden a los datos de la simulación y las líneas a la aproximación teórica. Observe que la



situación es opuesta al caso atractivo. La isothermas son sigmoideas para  $w/k_B T < 5.0$ , indicando un llenado aleatorio, pero para  $w/k_B T > 5.0$  la situación cambia, aparecen la formación de plateaus, que al igual que antes, representan los entornos energéticos. Para la energía  $w/k_B T = 9.0$ , el entorno de menor energía repulsiva, identificado con la etiqueta “I”, el cual corresponde  $m=1$ , con  $\varepsilon_1/k_B T = 9.0$ . El último plateau corresponde con el nivel vi, con energía  $\varepsilon_6/k_B T = 54.0$ .

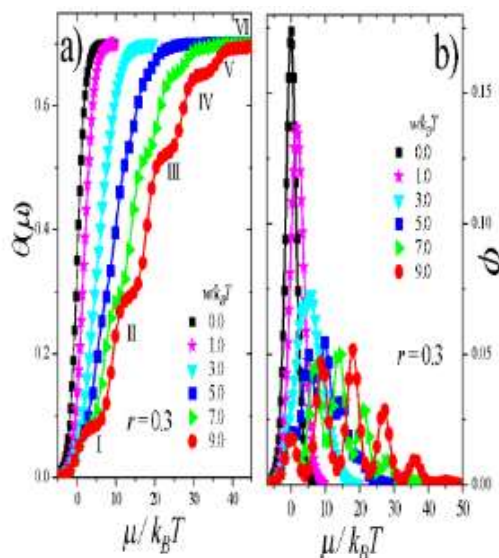


Figura 4. Perfiles de  $\theta$  (a) y  $\phi$  (b) vs  $\mu/k_B T$  para distintos valores de energía de interacción repulsiva adsorbato-impureza  $w$ . Los puntos: datos de MC; líneas continuas: aproximación teórica.

En el panel B se muestra la compresibilidad respectiva. La aproximación teórica reproduce todas las características de los datos de simulación. La influencia de las impurezas para estas interacciones es analizada en la Fig. 5. Donde se muestra la compresibilidad de la monocapa para  $w/k_B T = 9.0$  y diversos valores de  $r$ . Al igual que antes la teoría reproduce los datos computacionales. En la figura inserta se muestra las isothermas correspondientes. Finalmente, se puede concluir nuevamente que la aproximación reproduce todos los detalles tanto en isothermas como en compresibilidad en todos los rangos analizados para  $w/k_B T$  y  $r$ .

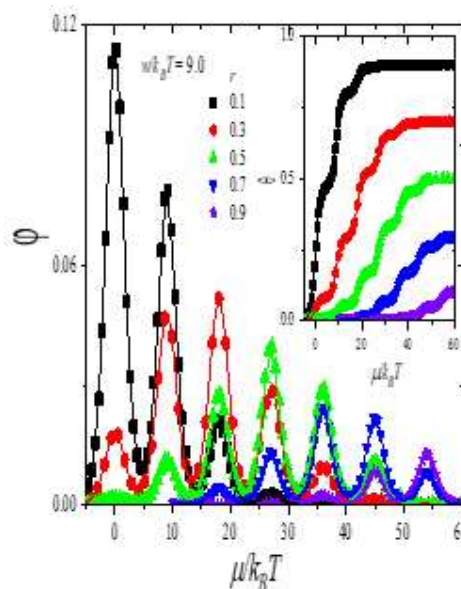


Figura 5. Compresibilidad de la monocapa  $\phi$  (b) vs  $\mu/k_B T$  para distintos valores  $r$ , con energía de interacción repulsiva constante. Los puntos: datos de MC; líneas continuas: aproximación teórica.

#### 4. CONCLUSIONES

El objetivo principal del presente trabajo es ofrecer una nueva base teórica para describir el fenómeno superficial en un electrodo modificado.

En nuestro modelo matemático, la superficie del electrodo ha sido modificada por la deposición irreversible de una densidad superficial  $r$ , de especies no electroactivas que pueden bloquear los sitios de adsorción. Una segunda especie electroactiva puede adsorberse o desorberse en los sitios restantes, transfiriendo una carga eléctrica. Esta carga eléctrica genera un corriente que es equivalente a la compresibilidad de la monocapa. Entre estas especies se han considerado interacciones laterales atractivas y repulsivas. La aproximación teórica a los niveles de energía aquí considerada ha sido presentada a través del formalismo de la ecuación integral, donde los niveles de energía y las isothermas estándar de Langmuir se consideraron en función del parámetro  $r$ . Se compararon las isothermas teóricas de adsorción y la compresibilidad con datos de la simulación de Monte Carlo, en varias condiciones; Interacciones laterales atractivas y repulsivas, diferentes valores de  $r$ .

En base al presente estudio, algunas conclusiones:

- a) Para la superficie bidimensional de la geometría analizada, tanto para interacción atractiva como repulsiva en  $r$  fijo; la aproximación teórica reproduce en todo el rango de potencial químico, las isothermas con los plateaus y la compresibilidad con sus respectivos picos.
- b) En el caso donde la energía lateral es fija, la aproximación es sensible a cambios de valores de  $r$  y reproduce todos los picos asociados a las mesetas de isothermas.

## 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo financiero de la Universidad Nacional de Santiago del Estero (Argentina), en el marco del Proyecto CICyT-UNSE 23 A212. Las simulaciones se llevaron a cabo en un clúster paralelo HUAUKE ubicado en el Instituto de Bionanotecnología del NOA, Universidad Nacional de Santiago del Estero, Santiago del Estero, Argentina.

## 6. REFERENCIAS

- Arvand M., Dehsaraei, M. A simple and efficient electrochemical sensor for folic acid determination in human blood plasma based on gold nanoparticles-modified carbon paste electrode. *Materials Science and Engineering: C*, 33(6), 3474-3480. 2013.
- Bard A. J., Faulkner L. R., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* John Wiley and Sons, New York, 2001.
- Binder K., *Simulation of Diffusion in Lattice Gases and Related Kinetic Phenomena, Applications of the Monte Carlo Method in Statistical Physics, Topics in Current Physics V*, vol. 36, K. Binder, Ed. Berlin: Springer, 181, 1987.
- Britz D., *Digital Simulation in Electrochemistry*, Springer, Berlin, 2005.
- Brown G., Rikvold P. A., Mitchell S. J., Novotny M. A., *Monte Carlo methods for Equilibrium and Nonequilibrium problems in Interfacial Electrochemistry in: A. Wieckowski (Ed.), Interfacial electrochemistry, Theory, Experiment, and Applications*, Marcel Dekker, New York, 1999.
- Gavilan-Arriazu E.M, O.A. Pinto, Electrosorption of a modified electrode in the vicinity of phase transition: A Monte Carlo study. *Applied Surface Science*, 433, 705-712, 2018.
- Ghoreishi S.M., Behpour M., Saeidinejad F., Electrochemical determination of tryptophan, uric acid and ascorbic acid at a gold nanoparticles modified carbon paste electrode. *Analytical methods*, 4(8), 2447-2453, 2012.
- Kumar K. V., Gadipelli S., Wood B., Ramisetty K.A., Stewart A.A., Howard C. A., Brett D. J. L., Rodriguez-Reinoso F.J., Characterization of the adsorption site energies and heterogeneous surfaces of porous materials. *Journal of materials chemistry A*, 7(17), 10104-10137, 2019.
- Kumar, K. V., Serrano-Ruiz, J. C., Souza, H. K., Silvestre-Albero, A. M., Gupta, V. K., Site energy distribution function for the sips isotherm by the condensation approximation method and its application to characterization of porous materials. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56(5), 2218-2224, 2011.
- Metropolis N., Rosenbluth A. W., Rosenbluth M. N., Teller A. H., Teller E., J. Equation of state calculations by fast computing machines. *The journal of chemical physics*, 21(6), 1087-1092, 1953.
- Nann T., Heinze J., *Electrochem. Commun., Simulation in electrochemistry using the finite element method: Part 1: The algorithm. Electrochemistry communications*, 1(7), 289-294. 1999.
- Newman M. E. J., Barkema G. T., *Monte Carlo Method in statistical physics*, Clarendon -Press Oxford, 1999.
- Pena-Ausar J. E., O. A. Pinto, Deposición superficial en superficies triangulares modificadas: un estudio de Monte Carlo, *Investigación en Facultades de Ingenierías del NOA*, 7, 403-409, 2021.
- 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.
- Schmickler W., Santos E., *Interfacial Electrochemistry*, Springer Science & Business Media, Berlin, 2010.
- Welch C. M., R. G. Compton, The use of nanoparticles in electroanalysis: a review. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 384, 601-619, 2006.