

Adsorción de aniones en electrodos nanoestructurados de Ag sobre HOPG

Adsorption of anions on Ag nanostructured electrodes on HOPG

Ana Silvina Fuentes¹, Lucia Avalle^{1,2,3}, Elizabeth Santos^{2,3}

1 Facultad de Ciencias Exactas y Naturales- UNCA- Av. Belgrano 300, Catamarca, Argentina.

e-mail: anasilvafuentes@gmail.com

2 Facultad de Astronomía, Matemática y Física. FAMAFA- UNC, Córdoba, Argentina.

3 Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina.

RESUMEN

La estructura y propiedades de la interfase electroquímica, son el resultado de las interacciones que se producen entre los distintos componentes de una solución electrolítica y el electrodo metálico. En particular, las interacciones anión/metal han sido objeto de considerable interés en los últimos años gracias al desarrollo de nuevas técnicas que han permitido el estudio tanto “in-situ” como “ex-situ”; de las características de este enlace de adsorción. Los iones específicamente adsorbidos modifican la distribución de carga y la estructura de la interfase y consecuentemente influyen en los procesos que ocurren en ella. De allí que la comprensión de las interacciones anión/electrodo son de fundamental importancia en relación con procesos electroquímicos de relevancia tales como corrosión, UPD y Electrocatálisis. Este trabajo tiene como objetivo analizar la tendencia que presentan electrodos sintetizados nanoestructurados (Ag/HOPG) en adsorber aniones, como por ejemplo Cl^- y Br^- . Los resultados permiten concluir que las nanoestructuras de Ag presentan capacidad de adsorber aniones, pero el comportamiento es diferente a sus monocristales.

Palabras clave: Adsorción de Aniones, Nanoestructuras, Voltamperometría cíclica, Electrocatálisis.

ABSTRACT

The structure and properties of the electrochemical interface result from the interactions that occur between the different components of an electrolytic solution and the metal electrode. In particular, the anion / metal interactions have been of great interest in recent years, mainly due to the development of new techniques that have allowed the study of in situ and ex situ tests of the characteristics of this chemical adsorption bond. Specifically adsorbed ions modify the charge distribution and the structure of the interface, affecting the processes that occur in this interface. Therefore the detailed knowledge of the anion / electrode interactions are extremely important, such as the electrochemical processes of corrosion, UPD and Electrocatalysis. This paper aims to analyze the tendency of synthesized nanostructured electrodes (Ag / HOPG) to adsorb anions, such as Cl^- and Br^- . The results indicate that the Ag nanostructures have the ability to adsorb anions, but the behavior is different from their monocystals.

Keywords: Anion adsorption, Nanostructures, Cyclic voltammetry Electrocatalysis.

1. INTRODUCCIÓN

La adsorción específica de iones sobre electrodos de metal es otro fenómeno estudiado por los electroquímicos. Hay evidencia que, en solución acuosa, algunos iones (por lo general aniones) son al contacto adsorbido sobre la superficie del metal mientras que otras no lo son; este fue encontrado en forma experimental hace mucho tiempo, en primer lugar para el mercurio y más tarde para electrodos sólidos [1-2]. Gran parte de los trabajos más recientes se han llevado a cabo sobre las superficies de metales nobles que dan una descripción comparativa de las propiedades del electrodo (interfaz de electrolito) [1-2]. La fuerte adsorción de aniones influye en la estructura y dinámica de las capas adsorbidas sobre electrodos [1-2]. La adsorción de haluros sobre metales monocristalinos es un ejemplo paradigmático de la competición entre la interacción adsor-

bato-substrato y adsorbato-adsorbato. Debido a que sus esferas de solvatación son débiles, los aniones se adsorben fácilmente en la superficie de los metales, particularmente a potenciales positivos del potencial de carga cero (pzc) [1]. En estos sistemas los haluros adsorbidos sobre superficies de metales monocristalinos han sido extensamente estudiados desde un punto de vista experimental y teórico en las últimas décadas. Ejemplos de estos estudios incluyen la adsorción de halogenuros sobre superficies de Ag de bajo índice [2-3] empleando técnicas electroquímicas clásicas [1,4-5], microscopía de efecto túnel (STM) [6-7] y técnicas estructurales como la electroreflectancia [8]. El primer estudio sistemático de adsorción de sobre estructuras cristalina de Ag(111) usando voltamperometría cíclica fue realizada por HUBBARD [9] en 1987, mientras que adsorción de haluros sobre Au(111) ha sido descritos por LIPKOWSKI *et al.* [10-12]. Nuestro grupo ha investigado los procesos de adsorción de cloruro y bromuro en Ag(111) por medio de espectroscopia de impedancia [13] y por generación de segundos armónicos [14] y también la adsorción de aniones (ClO_4^- , F^- , Br^- , Cl^-) sobre Au (100), Au(111) y Au(210) [15]. Pero hasta este momento hay pocos estudios de adsorción de aniones sobre nanoestructuras, es por eso, que este trabajo tiene por objetivo analizar la tendencia que presentan estos electrodos de nanoestructuras diseñadas [16] por este grupo en adsorber aniones haluros como Cl^- y Br^- .

2. MÉTODOS

Para obtener el electrodo de Ag/HOPG se utilizó como substrato un electrodo de HOPG, que consistió en una hoja de SPI-3 (7x7x1 mm), y como precursor 10 mM de Ag_2SO_4 (Tetrahedron) en 0,1 M de H_2SO_4 98,2% de pureza (Baker Analyzed- ACS. Reagent). Se depositó Ag utilizando como técnica la deposición autocatalítica (deposición espontánea) a circuito abierto [17], esto es, se sumerge el substrato en las soluciones que contienen el precursor disuelto durante 10s. Una vez finalizada la deposición, se lava la plancha de HOPG varias veces para asegurar así que no haya quedado exceso de la solución precursora.

La superficie de las muestras de Ag/HOPG se estudió con un microscopio electrónico de barrido (SEM) de emisión de campo Carl Zeiss Sigma.

La caracterización electroquímica se llevó a cabo por voltamperometría cíclica (VC). Las medidas fueron realizadas con un potenciostato – galvanostato metrohm-autolab, modelo PGSTAT302/302N controlado por computadora. Todos los experimentos fueron realizados a temperatura ambiente ($25 \pm 1^\circ C$). La celda utilizada, con capacidad de 50 ml, presenta cinco entradas y una salida, de las entradas de la celda, tres fueron asignadas a los electrodos de trabajo, referencia (electrodo de hidrogeno) y contra-electrodo (electrodo de Pt). Las dos entradas restantes son empleadas para el llenado de la celda con electrolito soporte, y entrada de flujo de N_2 al sistema para mantener una atmósfera inerte durante los experimentos. Con el fin de lograr una superficie limpia y reproducible el electrodo de trabajo se lavó con agua ultrapura (18 M Ω cm) varias veces.

Los electrodos (HOPG y Ag/HOPG) de área geométrica de 0,2cm², se ciclaron en soluciones acuosas de NaCl y KBr 50 mM. Luego de 5 ciclos el sistema se estabiliza y no se observaron diferencias con ciclos sucesivos. Se trabajó en un intervalo de potencial entre $-0,47 < E / V < 0,20$ vs ERH, Las mediciones de VC se iniciaron a partir de 0,18V vs ERH en dirección de barrido hacia potenciales (E) negativos. Siempre a una velocidad de barrido de 0,100 V s⁻¹, y a una temperatura de $25^\circ C \pm 1$. También se caracterizó el electrodo de Ag/HOPG en una solución de H_2SO_4 0,5 M en las mismas condiciones de trabajo para luego utilizarlo como referencia.

3. RESULTADOS

3.1 Estudio por SEM de depósitos de Ag sobre HOPG

En las Figuras 1 y Figura 2 se observan las deposiciones de Ag sobre HOPG. El tipo de nucleación y crecimiento de las deposiciones de Ag se producen principalmente en direcciones perpendiculares a los escalones del substrato, como se presenta en la Figura 1. Se observa además, que las nanoestructuras coalescen en una dirección preferencial. El tamaño varía aproximadamente entre 300 nm y 2 μ m.

Los factores que influyen en la morfología de las nanopartículas es la competencia entre la interacción metal-metal y metal-substrato (HOPG). El HOPG utilizado como substrato, proporciona una superficie plana con amplias terrazas que contienen átomos de carbono en la matriz hexagonal. Estos al ser oxidados (contener grupos aldehídos, cetonas y carbonilos) durante la exfoliación proporcionan defectos con mayor energía. Los ad-átomos se depositan iniciando su nucleación hasta llegar a un tamaño crítico, crecen a lo largo y además se van ensanchando en dirección perpendicular hasta que coalescen en nanoalambres (NW) como se observa en la Figura 2, debido a la movilidad de los ad-átomos de Ag y la fuerte interacción entre ellos, (comparada con la interacción entre Ag-substrato). Como las terrazas son suficientemente amplias, ocurre la coalescencia de las nanopartículas, obteniéndose pequeñas formas irregulares y porosas en grupos de nano-

cristales. Los nanocristales de Ag son adsorbidos en la superficie del HOPG preferentemente en defectos con alta reactividad. En todas las deposiciones la mayor parte de las nanoestructuras parecen estar formadas por nanocristales cúbicos unidos algunas veces por los vértices como se observa en la Figura 2.

El proceso de coalescencia también fue observado por MACIOLLEK *et al* [18] donde obtuvieron conglomerados de Ag pero la mayor parte de las nanoestructuras presentaban formas esféricas. Estos autores emplearon para la síntesis $AgNO_3$ como precursor, agentes reductores y estabilizantes, metodología diferente a utilizados por este trabajo.

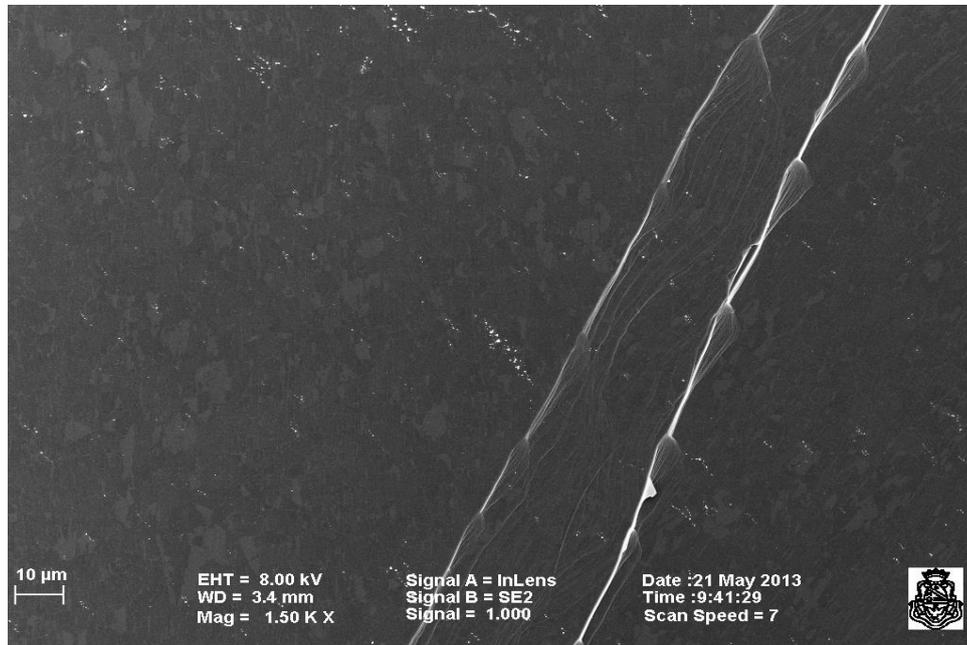


Figura 1: Caracterización morfológica a través de SEM de Ag /HOPG- tiempo de deposición 10 s.

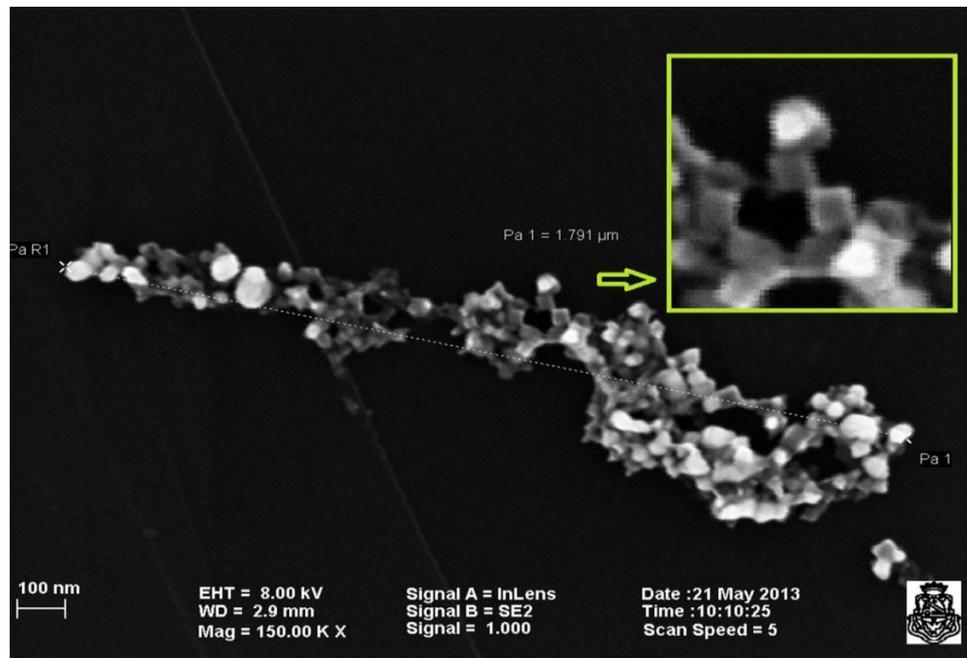


Figura 2: Caracterización morfológica a través de SEM de Ag /HOPG.

En el espectro obtenido de la muestra Ag/HOPG, a partir de EPMA/EDS como se presenta en la Figura 3, se advierte la presencia de azufre. Esto nos hace creer en la posible existencia de iones sulfato en la su-

perficie de las nanoestructuras [19], lo que aumentaría la movilidad de las partículas en la superficie. Efectivamente, se puede afirmar la existencia de iones sulfatos sobre Ag por otros métodos. SMOLÍNSKI *et al.* [20] han realizado estudios sistemáticos de la interacción de estos iones con diferentes estructuras cristalinas de Ag y por medio de mediciones radiométricas han detectado claramente su presencia en dichas superficies. Por otro lado, SCHWEIZER y KOLB [21] también han probado la existencia de capas ordenadas de sulfato adsorbidas sobre monocristales de Ag mediante experimentos de STM in-situ. Como se puede observar en la Figura 2, la forma cúbica indica que los nanocristales exponen predominantemente facetas (100). Este resultado es de gran importancia porque está en contraposición con estudios realizados por SUN [22] donde consideraron que nanocubos de plata {100} son difíciles de preparar en solución, y siempre deben utilizar un agente de estabilización. En nuestro caso es posible que los iones sulfato actúen como agente de estabilización.

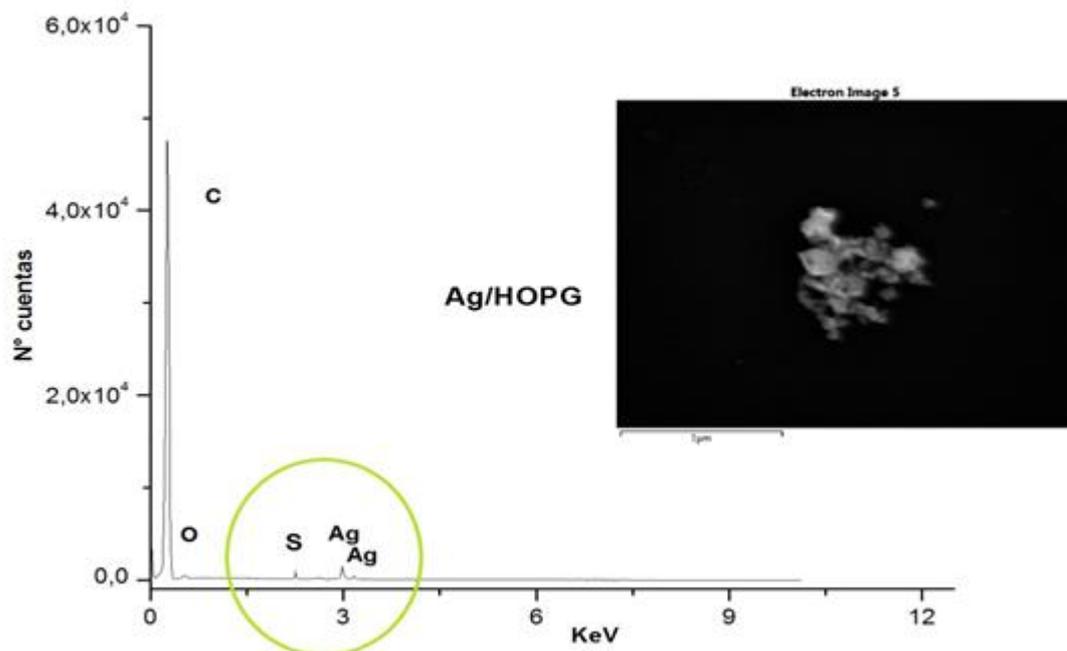


Figura 3: Imagen de SEM de nanoestructuras de Ag/ HOPG y espectro obtenido a través de EPMA/EDS

3.2 Caracterización electroquímica de aniones sobre electrodos de Ag/HOPG

En la Figura 4 se observa la respuesta potenciodinámica del electrodo de Ag/HOPG en solución de NaCl a un tiempo de deposición de 10 s. Observando en la zona anódica un pico agudo a potenciales cercanos a 0,03 V que podría deberse a la adsorción de iones. En la zona catódica el pico se encuentra desplazado a valores más negativos cercanos a -0,22 V producido por la desorción de Cl^- . La integración del pico voltamperométrico correspondiente a la desorción de los iones Cl^- nos proporciona la densidad de carga sobre el electrodo y esto es de $71 \mu C.cm^{-2}$, (igual a la densidad de carga obtenida por la integración del pico de adsorción). Los resultados obtenidos en este trabajo se diferencian notablemente a lo reportado por nuestro grupo [13-15] y otros autores como ser WHITE [16], HUBBARDS [9] cuando trabajaron con monocristales Ag (111) y ABOU HAMADA *et al* [23] Ag(100). En el caso de superficies metálicas planas, se observa un proceso de transición de fase, evidente a través de componente reversible en el barrido negativo de potencial. Para que ocurra una transición de fase es necesario un pico muy agudo como la presencia de terrazas amplias donde las interacciones de largo alcance se tornan evidentes. Esto no es posible en las nanoestructuras, ya que se trata de estructuras irregulares y porosas, exhibiendo predominantemente facetas (100) (ver Figura 2). En cuanto a la densidad de carga obtenida a 10 s es muy similar a la reportada por WHITE [16].

La adsorción de iones Br^- sobre el electrodo de Ag/HOPG se representa en la misma Figura 4. En el caso de las nanoestructuras de Ag/HOPG la adsorción proporciona un comportamiento similar. Con un pico

de menor intensidad que los de cloruros y más desplazados hacia valores negativos, a potenciales -0,14 V y la desorción a potenciales 0,31 V. La integración del pico voltamperométricos correspondiente a la desorción de los iones sobre el electrodo de Ag/HOPG a 10 s es $6,16 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. En el caso de las nanoestructuras de Ag/HOPG la adsorción de es menor a los iones Br^- y diferente a lo reportado para la Ag (111) [9-11], esto podría deberse a la presencia del HOPG que tienden a disminuir la capacidad de adsorción de aniones haluros (ver Figura 4). Estos valores de corrimiento en los potenciales de pico presentan similitud con los resultados de la literatura para la Ag [9,13-16]. También se ha representado en la Figura 4 el VC para el electrodo HOPG en solución de NaCl en el mismo intervalo de potencial. Se observa que el HOPG no presenta respuesta frente a esta solución electrolítica por lo que se podría decir que no hay adsorción de aniones en el sustrato sin depósito. Cabe mencionar que no se incorporó la respuesta voltamperométría del HOPG en KCl debido a que su comportamiento es similar

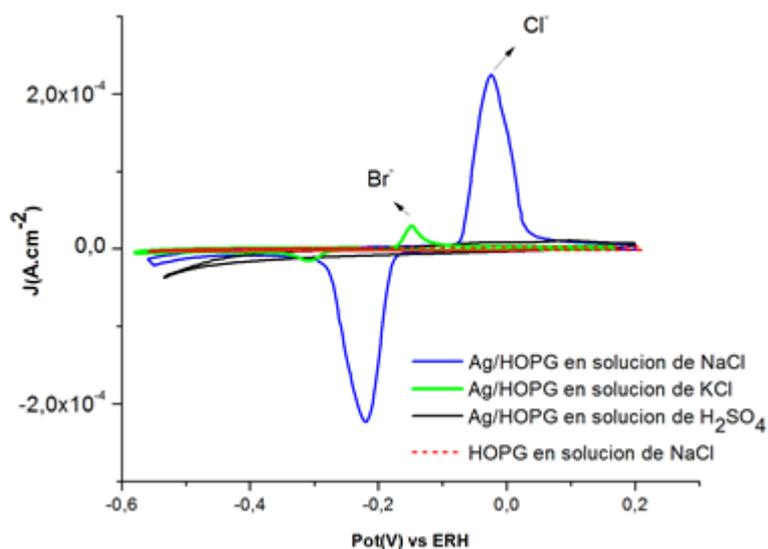


Figura 4: Voltamperometría Cíclica de electrodos de HOPG y Ag/HOPG a un tiempo de deposición de 10 s en soluciones de NaCl, KBr 50 mM y H_2SO_4 0,5 M, a $\nu = 0,100 \text{ V s}^{-1}$. (densidad de corriente normalizada por área geométrica).

En la misma gráfica (Figura 4) se representa el VC del electrodo en H_2SO_4 0,5 M. Se observa que el Ag/HOPG no muestra picos en esta región de potenciales. HUBBARD[9], al igual que nuestro grupo ha demostrado que para Ag(111) y Ag(100) [9-11] se observan dos picos, uno intenso debido a una transición de fase orden-desorden y otro más ancho referido a la difusión que experimentan los aniones sobre las superficie de los electrodos. En los voltamogramas de las nanopartículas de Ag/HOPG no se observa el pico agudo que se obtiene para electrodos monocristalinos de Ag [9-11], siendo la causa más probable que para observar una transición de fase se necesita una extensión grande de superficie, como en el caso de los monocristales, que existe un orden de largo alcance. En el caso de nanoestructuras, este orden de largo alcance no existe y por eso no se pueden observar tales transiciones de fase, el pico es ancho y mucho más irreversible.

El proceso de adsorción de iones haluros sobre los electrodos de Ag, corresponden a la formación de AgX (siendo $\text{X} = \text{Cl}^-$ o Br^-) en estado sólido. BIRSS *et al.* [24-25] sugieren que la capa de AgX ocurre inicialmente por la nucleación en islas, donde éstas se extienden lateralmente hasta que sólo pequeños poros quedan entre ellos. Es probable que el estado inicial del proceso de adsorción de iones sobre electrodos de Ag/HOPG involucre la participación de iones haluros adsorbidos químicamente sobre átomos ionizados de Ag y la formación de complejos intermediarios que se difunden sobre la superficie del electrodo de la siguiente forma [24-25]:

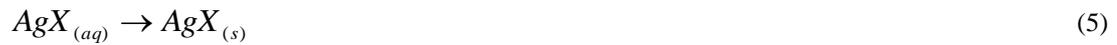


Donde $0 < n \leq 3$

En la segunda etapa, el proceso involucra la participación de iones complejos y la nucleación para formar AgX de acuerdo a la siguiente reacción:



Esta reacción es continuada por la precipitación de AgX en la superficie del electrodo:



La electroreducción de AgX(s) en la superficie de electrodo ocurre en sentido opuesto, la disolución de AgX(s) ocurre probablemente a lo largo de la superficie seguida por la difusión y la reacción de transferencia de carga sobre la superficie descubierta de Ag como se describe por la siguiente secuencia de reacción:



La presencia de excesos de iones X^- (Br^- o Cl^-) en la solución aumenta la solubilidad de AgX por la formación de complejos solubles de $AgX_{n(aq)}^{-(n-1)}$. Tal proceso de acomplejamiento conduce a disminuir la concentración de iones libre de Ag^+ en la superficie del electrodo y consecuentemente retrasa la precipitación de AgX, generando nuevamente la reducción de Ag.

Se sabe que los iones haluros pueden llegar a ser adsorbidos químicamente en la superficie de Ag formando sitios potencialmente activos [24-25]. De acuerdo a los resultados obtenidos se observa claramente que los iones Cl^- se adsorben a potenciales menores que los iones Br^- , donde la competencia entre la interacción adsorbato-substrato y adsorbato-adsorbato es aún mayor. Estos resultados están concordancia con los obtenidos por ROMAN *et al* [26] cuando estudió la adsorción de haluro en electrodos de metales utilizando DFT observando que la fuerza de adsorción de iones Cl^- es mayor Br^- sobre electrodos de Ag.

4. CONCLUSIONES

Los experimentos muestran que los nanoalambres de Ag pueden ser obtenidos a lo largo de los bordes y/o defectos del substrato. El crecimiento de los nanoalambres se produce perpendicularmente a los bordes, con nanocristales que muestran preferentemente facetas (100), donde la presencia de iones favorece tal crecimiento. Las microfotografías de barrido electrónico (SEM) corroboraron esta afirmación. Las nanoestructuras de Ag presentan la capacidad de adsorber aniones.

La electroformación de la película de AgX se encuentra limitada por la difusión de los iones X^- sobre la superficie del electrodo Ag/HOPG.

Se observa claramente que los iones Cl^- se adsorben más fuertemente, es decir, a potenciales menores que los iones Br^- . Estos resultados pueden considerarse como punto de partida para futuras investigaciones.

5. AGRADECIMIENTOS

Agradecemos por el apoyo financiero recibido la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales –Universidad Nacional de Catamarca (FACEN-UNCA).

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] SCHMICKLER, W., SANTOS, E., “Adsorption on metal electrodes: examples”, *Interfacial Electrochemistry*, 2 ed., chapter 7, New York, Springer-Verlag, 2010.
- [2] WIECKOWSKI, A., SAVINOVA, E. R., VAYENAS, C. G., *In Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticles surfaces*, eds, Nueva York ,Marcel Dekker, 2003.
- [3] SCHMICKLER, W., “A unified model for electrochemical electron and ion transfer reactions”, *Chemical Physics Letters* 237, pp. 152-160, 1995.
- [4] MAHDAVI, B., MIOUSSE, D., FOURNIER, J., *et al.*, “Hydrogen evolution reaction at nickel boride electrodes in aqueous and in aqueous methanolic and ethanolic solutions”, *Can. J. Chem.*, v. 74, pp. 9, 1996.
- [5] SAVADOGO, O., PIRON, D.L., “New hydrogen cathodes in acid medium: Case of nickel electrodeposited with heteropolyacids (HPAs)”, *Int. d. Hydrogen Energy*, v. 15, n. 10, pp. 715-721, 1990
- [6] IWASITA, T., SCHMICKLER, W., SCHULTZE, J.W., “The influence of the metal on the kinetics of outer sphere redox reactions”, *Phys. Chem.*, v. 89, pp. 138–142, 1985.
- [7] SANTOS, E., IWASITA, T. VIELSTICH, W., “On the use of the coulostatic method for the investigation of fast redox systems”, *Electrochimica Acta*, v. 31, n 4, pp. 431-437, April 1986.
- [8] MARKOVIC, N.M., ROSS, P. N, “*In Interfacial Electrochemistry - Theory, Experiments an applications*”, New York, A. Wicckowski (Marcel Dekker), 1999.
- [9] SALAITA, G.N., LU, F., LAGUREN- DAVIDSON, L., *et al.*, “Structure and composition of the Ag (111) surface as a function of electrode potential in aqueous halide solutions”, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, v.229, pp.1-17, 1987.
- [10] SHI Z. AND LIPKOWSKI, J., “Chloride adsorption at the Au(111) electrode surface”, *J. Electroanal. Chem.*, v. 403, n. 81, pp. 225-239, 1996.
- [11] SHI, Z., LIPKOWSKI, J., MIRWALD S., *et al.*, “Electrochemical and second harmonic generation study of bromide adsorption at the Au(111) electrode surface”, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, v. 92, pp. 3737-3746, 1996.
- [12] LIPKOWSKI, J., SHI, Z. C., CHEN, A. C., *et al.*, “Ionic adsorption at the Au(111) electrode”, *Electrochim. Acta* , v. 43, pp. 2875– 2888,1998.
- [13] BELTRAMO, G., SANTOS, E., “Characterisation of chloride and bromide specific adsorption process on silver single crystal surfaces by impedance spectroscopy. Part I. An extended model to obtain the charge density from impedance spectra applied to Ag (111) at low concentrations of halides”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, n. 556, pp. 127-136, 2003.
- [14] BELTRAMO, G., SANTOS, E., SCHMICKLER, W., “Investigation of Adsorbed Halide Layers on Single Crystal Silver Electrodes by Second-Harmonic Generation”; *Langmuir*, v. 19, pp. 4723-4727, 2003.
- [15] EBERHARDT, D., SANTOS, E., SCHMICKLER, W., “Hydrogen evolution on silver single crystal electrodes-first results”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 461, pp. 76–79, 1999.
- [16] STEVENSON, K. J., GAO1, X., HATCHETT, D. W., *et al.*, “Voltammetric measurement of anion adsorption on Ag(111)”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 447, pp. 1–2, 1998.
- [17] ZOVAL, J. V., LEE, J., GORER, S., *et al.*, “Electrochemical Preparation of Platinum Nanocrystallites with Size Selectivity on Basal Plane Oriented Graphite Surfaces”, *Journal of Physical Chemistry B*, v. 102, n.7, pp. 1166–1175, 1998.
- [18] MACIOLLEK, A., RITTER H., “One pot synthesis of silver nanoparticles using a cyclodextrin containing polymer as reductant and stabilizer”, *Beilstein Journal . Nanotechnology*, n 5, pp. 380–385, 2014.
- [19] ALONSO, C., SALVAREZZA, R.C., VARA, J. M., *et al.*, “The Evaluation of Surface Diffusion Coefficients of Gold and Platinum Atoms at Electrochemical Interfaces from Combined STM-SEM Imaging and Electrochemical Techniques”, *Journal of the Electrochemical Society*, v. 137, n.7 , pp. 2161-2166, 1992.
- [20] SMOLINSKI, S., ZELENAY, P., SOBKOWSKI, J., “Effect of surface order on adsorption of sulfate ions on silver electrodes”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 442, pp. 41–47, 1998.
- [21] SCHWEIZER, M., KOLB, D.M., “First observation of an ordered sulfate adlayer on Ag single crystal electrode”, *Surface Science*, n. 544, pp. 93–102, 2003.
- [22] SUN, Y. AND XIA, Y., “Shape-Controlled Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles”, *Science*, n. 298, pp.2176, 2002.

- [23] ABOU HAMADA, I., MITCHELL, S.J., WANDLOWSKIE, TH., *et al.*, “Cl electrosorption on Ag(100): Lateral interactions and electrosorption valency from comparison of Monte Carlo simulations with chronocoulometry experiments”, *Electrochimica Acta*, n 50, pp. 5518–5525, 2005.
- [24] BRISS, V.I., WRIGHT, G. A., “The kinetics of silver bromide film formation on the silver anode”, *Electrochimica Acta*, n. 27, pp. 1429-1437, 1982.
- [25] BRISS, V.I., WRIGHT, G. A., “The kinetics of silver iodide film formation on the silver anode”, *Electrochimica Acta*, n. 27, pp. 1439-1443, 1982.
- [26] ROMAN, T, GOSENBERGER, F., FORSTER-TONIGOLD, K., *et al.*, “Halide adsorption on close-packed metal electrodes”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, n.16, pp. 13630-13634, 2014.