

INDICE

| | Página |
|--|--------|
| A los Lectores..... | iii |
| | |
| CAPITULO 1. ASPECTOS GENERALES DE LA ELECTRO- CATALISIS..... | 1 |
| | |
| Introducción..... | 1 |
| 1. Concepto de Electrocatálisis..... | 1 |
| 2. Objetivo de la Electrocatálisis..... | 1 |
| 3. Electrocatálisis y Catálisis Heterogénea..... | 2 |
| 4. Electrocatalizadores..... | 3 |
| 5. Actividad Superficial..... | 4 |
| | |
| Adsorción..... | 5 |
| 1. Definición..... | 5 |
| 2. Fenómenos de la Adsorción..... | 7 |
| 3. Isotermas de Adsorción..... | 7 |
| 4. Isotermas con Interacción Adsorbato/Adsorbato | 8 |
| | |
| Adsorción sobre Superficies Heterogéneas..... | 9 |
| 1. Isotermas de Quimiadsorción..... | 9 |
| 2. Adsorción Simultánea de Varias Especies..... | 10 |
| 3. Efecto del Número de Coordinación..... | 11 |
| 4. Adsorción Activada..... | 11 |
| | |
| Adsorción en Interfases Sólido/Solución..... | 13 |
| 1. Modelo sin Interacción..... | 13 |
| 2. Modelo con Interacción Adsorbato/Adsorbato..... | 14 |
| a) Isotherma de Frumkin..... | 14 |
| b) Isotherma de Temkin..... | 15 |
| | |
| Aplicación de las Isotermas de Adsorción a la Interfase Electrodo/Solución..... | 15 |
| 1. Dependencia del Grado de Recubrimiento con el Po- tencial..... | 18 |
| 2. Procesos de Adsorción con Transferencia de Carga..... | 18 |
| | |
| CAPITULO 2. CONSIDERACIONES CINETICAS DE LAS REACCIONES ELECTROCATALITICAS..... | 21 |
| | |
| Velocidad de Reacción..... | 21 |
| 1. Definición..... | 21 |
| 2. La Ecuación de Velocidad..... | 22 |

| | Página |
|---|--------|
| Efecto de Compensación..... | 23 |
| Efecto de Compensación y Electrocatálisis..... | 26 |
| 1. Expresión de la Ecuación de Velocidad en Electrocatálisis..... | 26 |
| 2. Gráficas Tipo Volcán..... | 27 |
| 3. Propiedades que Influyen en el Factor Preexponencial | 28 |
| Intermediarios de Reacción Adsorbidos sobre Electrodo... .. | 30 |
| CAPITULO 3. METODOS EXPERIMENTALES UTILIZADOS EN EL ESTUDIO DE LA ELECTROCATALISIS | |
| Mediciones Fundamentales | 33 |
| 1. Eficiencia de la Reacción Electrocatalítica | 33 |
| Características de los Diferentes Métodos Experimentales.. | 35 |
| 1. La Relación Corriente/Potencial (Curva de Polarización) Estacionaria | 35 |
| 2. Métodos no Estacionarios para Medir el Grado de Recubrimiento y la Seudocapacitancia..... | 37 |
| 3. Medida de la Impedancia Faradaica..... | 39 |
| 4. Barrido Lineal de Potencial..... | 39 |
| 5. Barridos Lineales de Potencial con Modulación Triangular..... | 41 |
| Métodos Físicos..... | 42 |
| 1. Resistencia Superficial..... | 43 |
| 2. Métodos Ópticos..... | 43 |
| 3. Elipsometría..... | 43 |
| 4. Espectroscopias Electrónicas..... | 45 |
| 5. Espectroscopia LEED..... | 45 |
| 6. Espectroscopia Auger..... | 46 |
| 7. Espectroscopia Raman | 46 |
| 8. Espectroscopia Infrarroja | 47 |
| Determinación de Áreas Superficiales de Sólidos..... | 47 |
| CAPITULO 4. CARACTERISTICAS DE DIFERENTES ELECTROCATALIZADORES..... | |
| Características Deducidas de Medidas Electroquímicas..... | 49 |
| 1. Multiplicidad de Estados en los Procesos de Electroadsorción | 50 |
| 2. Influencia de la Estructura Cristalográfica | 50 |
| 3. Influencia de la Reestructuración Superficial..... | 51 |
| 4. Influencia de la Adsorción Específica de Iones | 52 |
| 5. Influencia del Estado de Agregación..... | 52 |
| Superficies Modificadas por Átomos Metálicos Adsorbidos.. | 52 |
| Electrodos Implantados | 54 |

| | |
|---|----|
| Electrodos de Metales no Nobles..... | 55 |
| Modificación de Electrodos por Vía Química..... | 56 |
| Sistemas Redox de Esfera Externa..... | 57 |
| Electrocatalizadores de Estructura Metal/Oxido..... | 58 |
| Estabilidad a la Corrosión..... | 59 |
| CAPITULO 5. CINETICA Y MECANISMO DE LELECTRODO DE HIDROGENO..... | |
| La Reacción Global..... | 61 |
| Cinética de la Reacción..... | 61 |
| Mecanismos de Reacción Convencionales para el Desprendimiento de Hidrógeno..... | 62 |
| 1. Mecanismo del Electrodo de Hidrógeno sobre Platino..... | 65 |
| 2. Mecanismos de Electrooxidación de Hidrógeno..... | 66 |
| 3. Efecto de la Presión..... | 67 |
| Electroadsorción y Electrodesorción de Adátomos de Hidrógeno sobre Platino..... | 68 |
| 1. Influencia de los Aniones..... | 68 |
| 2. Influencia de los Diferentes Planos Cristalinos..... | 69 |
| 3. Influencia de la Morfología..... | 70 |
| 4. Empleo de Aleaciones..... | 70 |
| 5. Electrodos de Materiales no Nobles..... | 71 |
| CAPITULO 6. CINETICA Y MECANISMO DEL ELECTRODO DE OXIGENO..... | |
| La Reacción Global..... | 73 |
| Cinética de la Electrorreducción de Oxígeno Molecular..... | 74 |
| La Interacción Oxígeno-Electrocatalizador..... | 75 |
| Mecanismos para la Electrorreducción de Oxígeno..... | 76 |
| El Mecanismo Conjunto de Seudorruptura y Formación de Peróxido..... | 77 |
| Electroadsorción de Oxígeno y Formación de Películas..... | 78 |
| 1. Submonocapa y Monocapa de Oxígeno sobre Platino.. | 78 |
| 2. Multiplicidad de Estados para el Oxígeno Electroadsorbido..... | 80 |
| 3. Multiplicidad de Estados. Mecanismo Generalizado.. | 82 |
| 4. Adsorción de Aniones y Monocapa de Oxígeno..... | 83 |

| | |
|--|------------|
| Crecimiento de la Película de Oxido..... | 84 |
| La Reacción de Desprendimiento de Oxígeno..... | 84 |
| Descarga de Oxígeno sobre Níquel, Hierro y Cobre..... | 84 |
| Quimiadsorción de Oxígeno y Propiedades Magnéticas de los Oxidos Semiconductores..... | 85 |
| Electrorreducción del Oxígeno sobre Diferentes Materiales..... | 85 |
| 1. Electrodo de Oxido de Níquel Litiado..... | 86 |
| 2. Otros Materiales..... | 86 |
| CAPITULO 7. REACCIONES DE OXIDACION ELECTROCA- TALITICAS TÍPICAS..... | 89 |
| Oxidaciones Electrocatalíticas..... | 89 |
| Oxidación Electroquímica de Hidrocarburos..... | 90 |
| 1. Electrooxidación del Etileno..... | 91 |
| 2. Electrooxidación de Hidrocarburos Alifáticos de Bajo Peso Molecular..... | 92 |
| 3. Electrooxidación del Acetileno..... | 94 |
| viii Electrooxidación del Monóxido de Carbono..... | 94 |
| Electrooxidación del Metanol..... | 95 |
| 1. Electrólitos Ácidos..... | 95 |
| 2. Electrólitos Alcalinos..... | 98 |
| Electrooxidación de Otros Alcoholes..... | 98 |
| Electrooxidación del Ácido Fórmico..... | 100 |
| Electrooxidación de la Glucosa..... | 101 |
| CAPITULO 8. ALGUNAS APLICACIONES DE LA ELEC- CATALISIS..... | 105 |
| Celdas a Combustible..... | 105 |
| 1. Introducción..... | 105 |
| 2. Diferentes Aportes al Sobrepotencial..... | 109 |
| 3. Empleo de Electrodos Porosos..... | 110 |
| 4. Posibilidad de Empleo de los Distintos Dispositivos para la Conversión de Energía..... | 112 |
| 5. Electrodos de Níquel de Raney..... | 114 |
| Ejemplos de Celdas a Combustible..... | 115 |
| 1. Celda de Hidrógeno/Oxígeno..... | 115 |
| 2. Celdas Ácidas de Potencia..... | 117 |
| 3. Celdas en Medio Alcalino..... | 117 |

| | |
|---|-----|
| 4. Celdas de Carbonatos Fundidos | 117 |
| 5. Celdas Redox | 119 |
| 6. Celdas a Combustible con Electrolitos Sólidos..... | 119 |
| Producción de Hidrógeno. Descomposición del Agua..... | 120 |
| 1. La Descomposición Electrolytica del Agua..... | 121 |
| Hidrogenación Catalítica del Acido Nítrico..... | 122 |
| Oxidación de Dióxido de Azufre..... | 123 |
| Aplicación de ElectrodoS Semiconductores..... | 123 |
| Fotoelectrólisis del Agua | 127 |
| Semiconducción y Fotosíntesis..... | 128 |
| BIBLIOGRAFIA..... | 131 |