

INDICE DEL CONTENIDO

CAPITULO 1.- Electrocatálisis de la reducción de oxígeno molecular.

1. Introducción.
2. Complejidades de la reacción de O_2 en ambas direcciones.
3. Electroadsorción de O_2 y formación de óxidos superficiales sobre Pt.
4. Intermediarios de reacción en la electroreducción de O_2 .
5. El problema de la cinética de la electroreducción de O_2 en medio ácido.

CAPITULO 2.- Reacciones electrocatalíticas sobre superficies cristalográficamente orientadas.

1. Introducción.
2. Los métodos de fabricación de superficies monocristalinas y de orientación preferencial. Su importancia en la cinética de las reacciones electrocatalíticas.
3. La catálisis de la electroreducción de O_2 y el problema de la topología de la superficie electródica.
 3. 1. Antecedentes del problema de la influencia de la morfología del electrodo en la actividad electrocatalítica.

CAPITULO 3.- Dependencia de la velocidad de las reacciones electroquímicas con la temperatura y el potencial.

1. Conceptos preliminares.
2. Aspectos generales sobre la dependencia de la velocidad de las reacciones electroquímicas con el potencial de electrodo y la temperatura.
3. Aspectos fenomenológicos de la dependencia de la pendiente de Tafel con la temperatura.
4. Interpretaciones teóricas propuestas para la dependencia de la pendiente de Tafel con la temperatura.
5. Desarrollo teórico de la ecuación de velocidad para un proceso electrocatalítico. Aspectos generales sobre la electrocatálisis de la reducción del oxígeno molecular.
6. El mecanismo de la electroreducción de O_2 . La configuración del adsorbato de O_2 más probable.
7. Interpretaciones teóricas de la dependencia del coeficiente de transferencia de carga con la temperatura.

8. Resultados experimentales.
8. 1. Consideraciones previas.
8. 2. Resultados.

CAPITULO 4.- Estados adsorbidos en interfases electrificadas.

1. Introducción.
2. Estados standard para la adsorción interfacial.
3. La adsorción del anión $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{O}^-$.
4. Consideraciones teóricas para el cálculo de potenciales de electrodo.
 4. 1. El nivel de Fermi y la función trabajo.
 4. 2. Función trabajo de un metal en contacto con el vacío.
 4. 3. Función trabajo de un metal en contacto con una fase polar.
 4. 4. Función trabajo de un metal a diferentes potenciales.

CAPITULO 5.- Electrodo rotantes de disco y de disco-anillo.

1. Generalidades.
2. Métodos de resolución de las ecuaciones de transporte.
3. Determinación de parámetros cinéticos.
4. Generalidades del electrodo rotante de disco-anillo.
 4. 1. Distinción entre intermediarios producidos en una reacción principal y laterales.
5. Aplicación de las técnicas de disco y disco-anillo al estudio de procesos múltiples.
 5. 1. La electroreducción de oxígeno molecular.
 5. 1. 1. Esquema de reacción de Damjanovic.
 5. 1. 2. Esquema de reacción de Wroblowa.
 5. 1. 3. Esquema de reacción de Bagotskii.
6. El problema del orden de reacción con respecto al O_2 .
 6. 1. El orden de reacción electroquímico.
 6. 2. El orden de reacción en la electroreducción de O_2 .

CAPITULO 6.- Parte experimental.

1. Instrumentación electrónica.
 1. 1. Potenciostato.
 1. 1. 1. Métodos de compensación de caída óhmica.
 1. 1. 1. 1. Determinación experimental de R_s .
 1. 1. 1. 2. Por variación directa del potenciómetro del potenciostato.
 1. 1. 1. 3. Extrapolación del valor de R_s .

1. 1. 2. Bipotenciostato.
1. 2. Generador de funciones.
1. 3. Registradores.
2. Celda electroquímica.
3. Electrodo.
3. 1. Electrodo de trabajo.
3. 2. Electrodo auxiliar.
3. 3. Electrodo de referencia.
4. Drogas utilizadas.
4. 1. Purificación del ácido trifluorometansulfónico.

CAPITULO 7.- Métodos teóricos utilizados para el estudio de sistemas electroquímicos.

1. 1. Introducción.
 1. 1. 1. Algunos aspectos sobre estudios teóricos y experimentales de la adsorción de O_2 .
 1. 2. Método de Hueckel extendido.
 1. 2. 1. Aspectos teóricos introductorios.
 1. 2. 2. Método de Hueckel.
 1. 2. 3. Método de Hueckel extendido.
 1. 2. 3. 1. Integrales Culómbicas (H_{ii}).
 1. 2. 3. 2. Integrales de Resonancia (H_{ij}).
 - i) Fórmula de Wolfsberg-Helmholz.
 - ii) Fórmula de Ballhausen-Gray.
 1. 2. 3. 3. Integrales de Recubrimiento (S_{ij}).
 1. 2. 3. 4. Constante de Hueckel y término repulsivo.
 1. 3. La reacción de electroreducción de O_2 .
 1. 4. Procedimiento de cálculo.
 2. Superficies de electrodo como agrupamientos atómicos (clusters).
 3. Resultados de los cálculos y discusión general. Diferentes configuraciones de adsorción para los adsorbatos de O_2 .
 3. 1. Análisis de las diferentes configuraciones estudiadas.
 4. Estudio comparativo de la disociación de O_2 sobre Pt(111) y Pt(100).
 5. Coadsorción de O_2 y OH en la electroreducción del oxígeno molecular.

CAPITULO 8.- Resultados e Interpretación.

1. Experiencias en disoluciones de KOH saturada y libre de O_2 .
 1. 1. Respuesta ciclovoltamperométrica para los diferentes electrodos de Pt.
 1. 2. Experiencias con electrodo rotante de disco.
 1. 3. Experiencias con electrodo rotante de disco-anillo.
 1. 4. Análisis de los resultados.
 1. 4. 1. El orden de reacción con respecto al O_2 .
 1. 4. 2. Curvas de polarización.
 1. 4. 3. Influencia de la presencia de H_2O_2 en disolución y la adición de electrolito soporte.
 1. 4. 4. El mecanismo de reacción más probable.
 2. Experiencias en disoluciones de H_2SO_4 saturada y libre de O_2 .
 2. 1. Respuesta ciclovoltamperométrica para los diferentes electrodos de Pt.
 2. 2. Curvas de polarización.
 2. 3. El grado de recubrimiento superficial del Pt por especies oxigenadas.
 2. 4. La influencia del agregado del electrolito soporte.
 2. 5. Experiencias rotantes de disco-anillo.
 2. 6. Medida directa del orden de reacción con respecto al O_2 .
 2. 6. 1. Líneas de Tafel en medio ácido.
 2. 6. 2. Líneas de Tafel en medio alcalino.
 2. 6. 3. Curvas corriente -potencial para el sistema de disco-anillo en medio ácido y alcalino.
 3. Experiencias en disoluciones de H_2SO_4 1.0 M saturada y libre de O_2 a diferentes temperaturas.
 3. 1. Consideraciones previas.
 3. 2. Comportamiento electroquímico de las superficies preferentemente orientadas de Pt en H_2SO_4 1.0 M entre 8 y 62°C.
 3. 3. Curvas de polarización estacionarias.
 3. 4. Curvas de Arrhenius.
 3. 5. Análisis de los resultados. El efecto neto del potencial en los valores de las pendientes de Tafel.
 3. 5. 1. Consideraciones previas.
 3. 5. 2. La dependencia de las pendientes de Tafel con la temperatura.
 3. 5. 2. 1. El electrodo de Pt tipo (100).

3. 5. 2. 2. El electrodo de Pt tipo (111).
4. Experiencias en disoluciones de ácido trifluorometansulfónico (ATFMS).
 4. 1. La influencia de la adsorción del anión $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{O}^-$ en los voltamperogramas cíclicos.
 4. 1. 1. Detalles experimentales.
 4. 1. 2. Voltamperogramas cíclicos de las superficies de Pt en soluciones de ATFMS.
 4. 2. Ordenes de reacción con respecto al O_2 sobre Pt en ATFMS.
 4. 3. Experiencias con el sistema rotante de disco-anillo.
 4. 4. Líneas de Tafel.
 4. 5. Análisis de las experiencias de disco-anillo.

CAPITULO 9.- Discusión general y conclusiones.

1. Consideraciones generales sobre la electroreducción de O_2 .
2. Una posible explicación estructural acerca de las especies adsorbidas sobre los electrodos de Pt en la electroreducción de O_2 .
3. El efecto de la morfología de la superficie de Pt sobre la cinética de la electroreducción de O_2 .
4. La influencia del potencial de electrodo en la cinética de la electroreducción de O_2 .
5. El efecto de la adsorción del anión $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{O}^-$ en la cinética de la electroreducción de O_2 .
6. El efecto de la morfología del electrodo de Pt en el mecanismo de la electroreducción de O_2 .

Conclusiones.