



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0719830-2 B1

(22) Data do Depósito: 09/10/2007

(45) Data de Concessão: 26/06/2018



(54) Título: CATODO PARA PROCESSOS ELETROLÍTICOS E MÉTODO PARA A PREPARAÇÃO DE UM CATODO

(51) Int.Cl.: C25B 11/04

(30) Prioridade Unionista: 11/10/2006 IT MI2006 A 001947

(73) Titular(es): INDUSTRIE DE NORA S.P.A.

(72) Inventor(es): ANTONIO LORENZO ANTOZZI; CLAUDIA JENNIFER BARGIONI; ALICE CALDERARA; LUCIANO IACOPETTI; GIAN NICOLA MARTELLI; CHRISTIAN URGEGHE

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**CATODO PARA PROCESSOS ELETROLÍTICOS E MÉTODO PARA A PREPARAÇÃO DE UM CATODO**".

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção refere-se a um eletrodo para processos eletrolíticos, em particular, a um catodo adequado para o desprendimento de hidrogênio em um processo de eletrólise industrial. A seguir, serão feitas referências à eletrólise cloro-alcálica como típico processo de eletrólise industrial com desprendimento catódico de hidrogênio, mas a invenção não é restrita a uma aplicação específica. Na indústria dos processos eletrolíticos, a competitividade é associada a diversos fatores, o principal dos quais é a redução do consumo energético, diretamente ligado com a tensão do processo; isto justifica os inúmeros esforços voltados a reduzir os seus vários componentes, por exemplo, as quedas ôhmicas, que dependem de parâmetros de processo como temperatura, concentração do eletrólito e distância intereletrodica, como também as sobretensões anódica e catódica. O problema da sobretensão anódica, em princípio mais crítico, foi abordado no passado desenvolvendo ânodos catalíticos sempre mais sofisticados, inicialmente à base de grafite e sucessivamente à base de matrizes de titânio revestidas com adequados catalisadores, que no caso da eletrólise cloro-alcálica são especificamente direcionados à diminuir a sobretensão no desprendimento do cloro. Reciprocamente, as sobretensões catódicas naturalmente obtidas com eletrodos feitos de material quimicamente resistente (por exemplo aço ao carbono) não-dotado de atividade catalítica, foram considerados aceitáveis por um longo tempo. O mercado demanda todavia, no caso específico, concentrações sempre maiores de produto cáustico, que tornaram impraticável o uso de catodos de aço ao carbono por problemas de corrosão; além disso, o aumento do custo da energia tornou sempre mais conveniente

o emprego de catalisadores também para facilitar o desprendimento catódico de hidrogênio. As soluções mais difusas na técnica para evitar estas exigências são representadas pelo uso de substratos de níquel, quimicamente mais resistentes que o aço ao carbono, e de materiais catalíticos à base de óxido de rutênio ou platina. US 4,465,580 e US 4,238,311 por exemplo descrevem catodos de níquel dotados de um revestimento de óxido de rutênio misturado com óxido de níquel, que por um longo tempo tem constituído uma alternativa mais onerosa mas tecnicamente a melhor alternativa para os catodos de aço ao carbono da geração precedente. Tais catodos apresentavam todavia um tempo de vida útil relativamente limitado, provavelmente devido à escassa adesão do revestimento ao substrato.

[002] Um melhoramento substancial da adesão do revestimento catalítico no substrato de níquel foi introduzido pelo catodo descrito em EP 298 055. O catodo de EP 298 055 compreende um substrato de níquel ativado com um composto de platina ou outro metal nobre e um composto de cério, aplicados simultaneamente ou sequencialmente e decompostos termicamente em modo a obter um revestimento catalítico à base de platina ou outro metal nobre diluído com cério, ou em uma modalidade preferida recoberto com uma camada porosa de cério que desempenha uma função protetora: o papel do cério é de fato destruir as eventuais impurezas à base de ferro, que resultariam prejudiciais para a atividade do catalisador de metal nobre. Embora com as melhorias da técnica anterior, o catodo de EP 298 055 apresenta uma atividade e uma estabilidade nas condições de eletrólise não ainda suficientes para as exigências dos modernos processos industriais; em particular, o revestimento de EP 298 055 tende a ser danificado seriamente pelas ocasionais inversões de corrente que podem tipicamente ocorrer no caso de funcionamento precário das plantas industriais.

[003] É um objetivo da presente invenção fornecer uma nova

composição do catodo para processos eletrolíticos industriais, em particular para processos eletrolíticos com desprendimento catódico de hidrogênio.

[004] É um ulterior objetivo da invenção fornecer uma composição de catodo para processos eletrolíticos industriais com uma atividade catalítica superior que as formulações da técnica anterior.

[005] É um ulterior objetivo da invenção fornecer uma composição de catodo para processos eletrolíticos industriais caracterizado por uma duração superior nas usuais condições de processo em relação às formulações da técnica anterior.

[006] É um ulterior objetivo da invenção fornecer uma composição de catodo para processos eletrolíticos industriais com uma tolerância superior às inversões acidentais de corrente em relação às formulações da técnica anterior.

[007] Estes e outros objetivos serão melhor esclarecidos pela seguinte descrição, que não pretende limitar a invenção, cujo objetivo é definido pelas reivindicações anexas.

DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

[008] Sob um primeiro aspecto, a invenção consiste em um catodo para processos eletrolíticos, particularmente adequado à eletrólise de salmoura cloretos alcalinos (processo cloro-alcalino) obtido em um substrato de níquel dotado de um revestimento que compreende duas zonas distintas, uma das quais compreendendo paládio e opcionalmente prata, com função protetora especialmente em relação aos fenômenos de inversão de corrente, e uma zona de ativação compreendendo platina e/ou rutênio, opcionalmente misturados a uma pequena quantidade de ródio, com função de catalisador para o desprendimento catódico de hidrogênio. A platina e o rutênio contidos na zona de ativação, assim como o paládio e a prata contidos na zona de proteção, podem ser presentes ao menos em parte sob forma de óxidos;

durante a presente descrição, a presença de um dado elemento não se entende como limitada à forma metálica, ou ao estado de oxidação zero. Em uma primeira modalidade preferida da invenção, o paládio é contido em uma camada distinta, intermediária entre a matriz de níquel e uma camada mais externa contendo o catalisador para o desprendimento de hidrogênio à base de platina e/ou rutênio. Em uma segunda modalidade preferida da invenção, o paládio é segregado em ilhas dispersas dentro de uma camada de ativação contendo o catalisador para o desprendimento de hidrogênio à base de platina e/ou rutênio.

[009] Embora o paládio seja por si adequado a catalisar em qualquer extensão o desprendimento catódico de hidrogênio, como é conhecido pela literatura científica, nas formulações de acordo com a presente invenção a disponibilidade de sítios catalíticos sensivelmente mais ativos em relação a tais reações faz com que não tenha um notável desprendimento de hidrogênio nos sítios de paládio, como resultará evidente para um versado na técnica. O paládio, reciprocamente, transmite um surpreendente efeito de aumento do tempo de vida dos catodos da invenção, sobretudo em condições de repetidas inversões de corrente devido aos maus funcionamentos acidentais dos eletrolisadores pertinentes. Sem limitar a presente invenção a uma teoria particular, pode-se hipotizar que o paládio, sobretudo em conjunção com a prata, durante o normal funcionamento catódico forme hidretos, que são ionizados no caso de inversão de corrente, evitando assim o deslocamento do potencial do catodo à valores elevados que poderiam provocar significativos fenômenos de dissolução do rutênio e da platina. O paládio ou melhor ainda a mistura paládio/prata se comportariam então como uma esponja reversível de hidrogênio capaz de liberar o hidrogênio ionizado durante as fases de inversão assim que as circunstâncias normais de funcionamento fossem restauradas (efeito de auto-hidridização). Em uma modalidade preferida, se usa vantajosa-

mente uma mistura de paládio/prata a 20% molar de Ag, mesmo que concentrações de Ag de 15 a 25% molar demonstrem uma ótima funcionalidade de auto-hidridização.

[010] Em uma modalidade preferida, o componente catalítico do catodo da invenção à base de platina e/ou rutênio opcionalmente contendo pequenas quantidades de ródio é estabilizada nas condições de descarga catódica sob adição de elementos presentes em forma de óxidos com elevado poder oxidante. De fato, foi surpreendentemente observado que a adição de elementos como Cr ou Pr podem preservar a elevada atividade do catalisador contribuindo para a estabilidade do mesmo; por exemplo a adição de Pr preferivelmente em uma relação molar 1:1 (ou em todo caso preferivelmente compreendida entre 1:2 e 2:1) com respeito a Pt se revela particularmente eficaz. Tal efeito benéfico foi também observado com ativações à base de óxidos de rutênio. O fato que o praseodímio demonstrou-se particularmente idôneo para esta função permite hipotizar que também outros elementos do grupo das terras raras são capazes de formar óxidos com alto poder oxidante geralmente adequados para transmitir estabilidade aos catalisadores à base de platina ou rutênio.

[011] Em uma modalidade particularmente preferida da invenção, adequada para a formulação de catodos para o uso em processo eletrolíticos cloro-alcálicos, um substrato de níquel (por exemplo, uma malha ou uma lâmina expandida ou perfurada ou uma estrutura de tiras paralelas inclinadas conhecida na técnica como louver) é dotado de um duplo revestimento que compreende uma camada de ativação catalítica contendo de 0,8 a 5 g/m² de metal nobre, e uma zona de proteção contendo de 0,5 a 2 g/m² de Pd opcionalmente misturado com Ag, como camada intermediária entre a camada de ativação catalítica e o substrato ou em forma de ilhas dispersas dentro da camada de ativação catalítica. A carga de metal nobre do revestimento catalítico da

invenção é relativa ao conteúdo de platina e/ou rutênio, eventualmente somada à uma pequena quantidade de ródio; em particular, o conteúdo de ródio é preferivelmente compreendido entre 10 e 20% em peso do conteúdo total de metal nobre da zona de ativação.

[012] A preparação de um catodo de acordo com a invenção é uma operação particularmente delicada sobretudo no caso relativo às formas de realização que prevêm uma camada de ativação catalítica sobreposta à zona de proteção constituída por uma camada intermediária contendo paládio; o ancoramento de tal camada intermediária à um substrato de níquel é de fato ótimo quando o mesmo é preparado, como conhecido na técnica, a partir de precursores de paládio, opcionalmente misturados à precursores da prata, em solução ácida, por exemplo pelo ácido nítrico. Deste modo, o níquel do substrato submete-se a uma modesta dissolução superficial e a sucessiva decomposição térmica dá lugar a uma formação de fase mista de óxidos de níquel e paládio que por características morfológicas é particularmente compatível com o substrato de base: a adesão da camada intermediária resulta assim ótima. Por outro lado, a sucessiva deposição da camada de ativação resulta surpreendentemente melhor quando utilizam-se soluções alcólicas ou melhor ainda hidroalcólicas; em uma modalidade particularmente preferida, para a preparação de um catodo sobre um substrato de níquel compreendendo uma zona protetora sob forma de camada intermediária, são preparadas duas soluções distintas, uma solução aquosa de um precursor de Pd, por exemplo nitrato de Pd (II), por exemplo acidificado com ácido nítrico e opcionalmente contendo um precursor de Ag; e uma segunda solução hidroalcólica, por exemplo contendo diamino dinitrato de Pt (II) ou nitrato de nitrosila de Ru (III), com uma opcional adição de uma pequena quantidade de um precursor de ródio, por exemplo cloreto de Rh (III), e opcionalmente Cr (III) ou Pr (III) ou outra terra rara, por exemplo em

uma mistura de 2-propanol, eugenol e água. Cada uma dessas soluções, partindo da solução aquosa contendo paládio, é aplicada em múltiplas camadas, por exemplo de 2 a 4 camadas, efetuando um tratamento térmico de decomposição (tipicamente a temperaturas compreendidas entre 400° e 700°C, dependendo do precursor escolhido) entre uma camada e outra. Depois da aplicação da última camada da segunda solução, o tratamento térmico final fornece um catodo de altas prestações seja em termos de sobretensão, duração e tolerância às inversões de corrente. Os precursores indicados são particularmente favoráveis para obter um catodo caracterizado por temperaturas limitadas do tratamento térmico final e por custos geralmente aceitáveis e por ótimos desempenhos também em termos de adesão ao substrato, mesmo assim outros precursores podem ser usados sem fugir do objetivo da invenção.

[013] A produção de um catodo de acordo com uma realização que prevê a zona de proteção presente em forma de ilhas ricas em paládio dentro da zona de ativação é vantajosamente efetuada mediante as aplicações em múltiplas camadas, por exemplo de 2 a 4, dos mesmos precursores do paládio, do rutênio ou da platina, e eventualmente de um metal adicional tal como o cromo, praseodímio ou outras terras raras, ainda em uma solução preferivelmente hidroalcolica, ainda mais preferivelmente constituída por uma mistura de 2-propanol, eugenol e água, com sucessivo tratamento térmico entre 400 e 700°C depois de cada camada. A impossibilidade de obter a formação de ligas de paládio com platina e rutênio em condições normais devido à diferença dos reticulados metálicos destes elementos, é vantajosamente aproveitada para manter fisicamente distintas a zona de proteção e a zona de ativação catalítica: uma fase rica de paládio (zona de proteção) tende a segregar-se em ilhas dentro da zona de ativação, que agem como sítios para a absorção preferencial de hidrogênio par-

ticularmente úteis nos fenômenos ocasionais de inversão de corrente.

[014] A invenção será melhor entendida por meio dos seguintes exemplos, que não pretendem limitar os objetivos da mesma.

EXEMPLO 1

[015] Uma malha de níquel de 30 cm x 30 cm com espessura de 1 com redes romboidais (diagonais 4 x 8 mm), submetida a fases de jato de areia, desengraxamento e lavagem como conhecido na técnica, foi revestida com 3 camadas de uma solução aquosa de nitrato de Pd (II) e AgNO₃, acidificada com ácido nítrico, com a execução de um tratamento térmico de 15 minutos a 450°C depois de cada camada até obter um depósito de 0,92 g/m² de Pd e 0,23 g/m² de Ag. Sobre o depósito assim obtido foram aplicadas 4 camadas de diamino dinitrato de Pt (II) em solução hidroalcoólica contendo 25% em peso de 2-propanol, 30% de eugenol e 45% de água, com execução de um tratamento térmico de 15 minutos a 475°C depois de cada camada até obter um depósito de 2 g/m² de Pt.

[016] A atividade catalítica do catodo assim obtido foi determinada em uma célula de eletrólise de cloreto sódico a membrana com produção de NaOH a 32% a uma temperatura de 90°C e uma densidade de corrente de 6 kA/m², e comparada com um catodo da técnica anterior constituído por uma análoga malha de níquel ativada com o revestimento Pt-Ce descrito no exemplo 1 de EP 298 055, com uma análoga carga de Pt de 2 g/m².

[017] No decorrer de 8 horas de testes, a tensão da célula, equipada nos dois casos com um anodo equivalente à base de titânio com um revestimento à base de óxidos de titânio e rutênio, manteve-se estável em torno do valor de 3.10 V para o catodo da invenção e de 3.15 V para o catodo de EP 298 055.

[018] A tolerância às inversões dos dois catodos foi comparada mediante o teste-padrão que prevê, às condições de processo indica-

das, a execução de um alternamento de polarização em voltametria cíclica no intervalo de -1,05 V/NHE a +0,5 V/NHE e retorno, a uma taxa de escaneamento de 10 mV/s, até a desativação (perda da atividade catalítica com potencial catódico que excede o valor de -1,02 V/NHE a 3 kA/m²).

[019] Em seguida a este teste, o catodo da invenção mostrou uma tolerância a 25 inversões nas condições experimentais indicadas contra 4 inversões do catodo da técnica anterior.

[020] O teste demonstra maior tolerância às inversões do catodo da invenção com relação àquele da técnica anterior, com uma atividade catalítica ao menos comparável; é também conhecido aos versados na técnica que uma maior tolerância às inversões é também uma indicação confiável de uma duração total complexa nas usuais condições de operação.

EXEMPLO 2

[021] Uma malha de níquel de 30 cm x 30 cm com espessura de 1 mm com malhas romboidais (diagonais 4 x 8 mm), submetida às fases de jato de areia, desengraxamento e lavagem como conhecido na técnica, foi envernizada com 3 camadas de uma solução aquosa de nitrato de Pd (II), acidificada com ácido nítrico, com a execução de um tratamento térmico de 15 minutos a 450°C depois de cada camada, a fim de obter um depósito de 1 g/m² de Pd. Na camada de paládio assim obtida foram aplicadas 4 camadas de solução hidroalcolica composta de 25% em peso de 2-propanol, 30% de eugenol e 45% de água, contendo diamino dinitrato de Pt (II) e nitrato de Pr (III) em uma proporção molar 1:1, com a execução de um tratamento térmico de 15 minutos a 475°C depois de cada camada até obter um depósito de 2.6 g/m² de Pt e 1.88 g/m² de Pr.

[022] A atividade catalítica do catodo assim obtido foi determinada com o mesmo teste do exemplo 1, e comparada com um catodo

da técnica anterior constituído por uma análoga rede de níquel ativada com o revestimento Pt-Ce descrito no exemplo 1 de EP 298 055, com uma análoga carga de Pt de 2.6 g/m².

[023] No decorrer de 8 horas de teste, a tensão da célula se manteve estavelmente em torno do valor de 3.05 V para o catodo da invenção e de 3.12 V para o catodo de EP 298 055.

[024] A tolerância às inversões dos dois catodos foi comparada mediante o teste-padrão em voltametria cíclica do exemplo 1.

[025] Seguindo este teste, o catodo da invenção mostrou uma tolerância a 29 inversões nas condições experimentais indicadas contra 3 inversões do catodo da técnica anterior.

EXEMPLO 3

[026] Uma rede de níquel de 30 cm x 30 cm com espessura de 1 mm com redes romboidais (diagonais 4 x 8 mm), submetida às fases de jato de areia, desengraxamento e lavagem como conhecido na técnica, foi envernizada com 5 camadas de uma solução hidroalcoólica composta de 25% em peso de 2-propanol, 30% de eugenol e 45% de água, contendo nitrato de Pd (II), diamino dinitrato de Pt (II) e nitrato de Cr (III), com a execução de um tratamento térmico de 15 minutos a 475°C depois de cada camada até obter um depósito de 2.6 g/m² de Pt, 1 g/m² de Pd e 1.18 g/m² de Cr.

[027] A atividade catalítica do catodo assim obtido foi determinada com o mesmo teste dos exemplos precedentes, e comparada com um catodo da técnica anterior constituído por uma rede análoga de níquel ativada com o revestimento Pt-Ce descrito no exemplo 1 de EP 298 055, com uma carga de Pt de 3.6 g/m².

[028] No decorrer de 8 horas de teste, a tensão da célula se manteve estavelmente em torno do valor de 3.05 V para o catodo da invenção e de 3.09 V para o catodo de EP 298 055.

[029] A tolerância às inversões dos dois catodos foi comparada

mediante o teste-padrão em voltametria cíclica dos exemplos precedentes.

[030] Seguindo este teste, o catodo da invenção demonstrou uma tolerância a 20 inversões nas condições experimentais indicadas contra 4 inversões do catodo da técnica anterior.

EXEMPLO 4

[031] Uma rede de níquel de 30 cm x 30 cm com espessura de 1 mm com redes romboidais (diagonais 4 x 8 mm), submetida às fases de jato de areia, desengraxamento e lavagem como conhecido na técnica, foi envernizada com 5 camadas de uma solução aquosa, acidificada com ácido nítrico, contendo nitrato de Pd (II), diamino dinitrato de Pt (II), cloreto de Rh (III) e nitrato de Pr (III), com a execução de um tratamento térmico de 12 minutos a 500°C depois de cada camada até obter um depósito de 1.5 g/m² de Pt, 0,3 g/m² de Rh, 1 g/m² de Pd e 2,8 g/m² de Pr.

[032] A atividade catalítica do catodo assim obtido foi determinada com o mesmo teste dos exemplos precedentes, e comparada com um catodo da técnica conhecida constituído por uma rede análoga de níquel ativada com o revestimento Pt-Ce descrito no exemplo 1 de EP 298 055, com uma carga de Pt de 3 g/m².

[033] No decorrer de 8 horas de teste, a tensão da célula se manteve estavelmente em torno do valor de 3,02 V para o catodo da invenção e de 3,08 V para o catodo de EP 298 055. A tolerância às inversões dos dois catodos foi comparada mediante o teste-padrão em voltametria cíclica dos exemplos precedentes.

[034] Seguindo este teste, catodo da invenção mostrou uma tolerância a 25 inversões nas condições experimentais indicadas contra 4 inversões do catodo da técnica anterior.

[035] A precedente descrição não pretende limitar a invenção, que pode ser utilizada de acordo com diversas formas de realização

sem fugir dos objetivos da mesma e cuja extensão é univocamente definida pelas reivindicações anexas.

[036] Nas descrições e nas reivindicações da presente aplicação, o termo “compreende” e suas variações tais como “compreendendo” e “compreendido” não pretende excluir a presença de outros elementos ou componentes adicionais.

REIVINDICAÇÕES

1. Catodo para processos eletrolíticos caracterizado pelo fato de que é constituído por um substrato de níquel dotado de um revestimento compreendendo uma zona de proteção e uma zona de ativação catalítica fisicamente distintas, em que a dita zona de proteção contém paládio e a dita zona de ativação compreendendo um catalisador para o desprendimento de hidrogênio contendo platina e/ou rutênio.

2. Catodo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o paládio da dita zona de proteção é misturado com prata em proporção molar de 15 a 25% de prata.

3. Catodo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a dita zona de proteção que compreende o paládio é constituída por uma camada intermediária em contato com o substrato de níquel e dita zona de ativação é constituída por uma camada catalítica externa.

4. Catodo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito catalisador para desprendimento de hidrogênio compreende ao menos um óxido de um elemento adicional selecionado do grupo constituído por cromo e terras raras.

5. Catodo de acordo com as reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a dita zona de proteção compreendendo paládio é constituída por ilhas dispersas dentro da dita zona de ativação.

6. Catodo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o dito catalisador para desprendimento de hidrogênio compreende ao menos um óxido de um elemento adicional selecionado do grupo constituído por cromo e terras raras.

7. Catodo de acordo com a reivindicação 4 ou 6, caracterizado pelo fato de que o dito elemento adicional é o praseodímio e a proporção molar Pt:Pr está entre 1:2 e 2:1.

8. Catodo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a carga específica de Pd expressa como elemento está entre 0,5 e 2 g/m² e a carga específica total de Pt e Ru expressa como elemento está entre 0,8 e 5 g/m².

9. Catodo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a dita zona de ativação contém ródio com uma carga específica compreendida de 10 a 20% da carga total de metal nobre dentro da dita zona de ativação.

10. Método para a preparação de um catodo como definido em uma das reivindicações de 1 a 3, caracterizado pelo fato de que compreende as etapas de:

- preparação de uma solução aquosa contendo ao menos um composto de Pd termicamente decomponível;
- preparação de uma solução hidroalcólica contendo ao menos um composto de Pt e/ou de Ru termicamente decomponível;
- aplicação da dita solução aquosa a um substrato de níquel em múltiplos ciclos, com a execução de um tratamento térmico de decomposição de 400°C a 700°C ao final de cada ciclo, até obter um depósito contendo paládio;
- aplicação da dita solução hidroalcólica ao dito depósito contendo paládio em múltiplos ciclos, com a execução de um tratamento térmico de 400°C a 700°C ao final de cada ciclo, até obter um depósito contendo Pt e/ou Ru.

11. Método de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que a dita solução aquosa contém nitrato de Pd (II).

12. Método de acordo com a reivindicação 10 ou 11, caracterizado pelo fato de a dita solução hidroalcólica contém ao menos um composto de Pt (II) e/ou Ru (III) em uma mistura de 2-propanol, eugenol e água.

13. Método de acordo com a reivindicação 12, caracteriza-

do pelo fato de que dito composto de Pt (II) é diamino dinitrato de Pt (II) e dito composto de Ru (III) é nitrosil nitrato de Ru (III).

14. Método para a preparação de um catodo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que compreende as etapas de:

- preparação de uma solução aquosa contendo ao menos um composto de Pd termicamente decomponível;

- preparação de uma solução hidroalcóolica contendo um composto de Pt e/ou de Ru e ao menos um composto de um elemento selecionado do grupo constituído por cromo e terras raras, ditos compostos decomponíveis;

- aplicação da dita solução aquosa a um substrato de níquel em múltiplos ciclos, com a execução de um tratamento térmico de decomposição de 400°C a 700°C ao final de cada ciclo, até obter um depósito contendo paládio;

- aplicação da dita solução hidroalcóolica a dito depósito contendo paládio em múltiplos ciclos, com a execução de um tratamento térmico de decomposição de 400°C a 700°C ao final de cada ciclo, até obter um depósito contendo Pt e/ou Ru misturados a ao menos um óxido de um elemento selecionado do grupo constituído de cromo e terras raras.

15. Método de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que a dita solução aquosa contém nitrato de Pd (II).

16. Método de acordo com a reivindicação 14 ou 15, caracterizado pelo fato de que a dita solução hidroalcóolica contém ao menos um composto de Pt (II) e/ou Ru (III), e ao menos um composto de um elemento selecionado do grupo constituído por cromo e terras raras, em uma mistura de 2-propanol, eugenol e água.

17. Método de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que o dito ao menos um composto de Pt (II) e/ou Ru

(III) é escolhido entre diamino dinitrato de Pt (II) e nitrosil nitrato de Ru (III), e o dito ao menos um composto de um elemento selecionado do grupo constituído por cromo e terras raras é escolhido entre nitrato de Pr (III) e nitrato de Cr (III).

18. Método para a preparação de um catodo, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que compreende as etapas de:

- preparação de uma solução hidroalcoólica contendo ao menos um composto de Pd termicamente decomponível ao menos um composto de Pt e/ou de Ru e ao menos um composto de um elemento selecionado do grupo constituído por cromo e terras raras, os ditos compostos termicamente decomponíveis

- aplicação da dita solução a um substrato de níquel em múltiplos ciclos, com a execução de um tratamento térmico de decomposição de 400°C a 700°C ao final de cada ciclo, até obter um depósito contendo Pt e/ou Ru misturados a ao menos um óxido de um elemento selecionado do grupo constituído por cromo e terras raras, e ilhas segregadas contendo paládio.

19. Método de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que a dita solução contém também ao menos um composto de um elemento selecionado do grupo constituído por cromo e terras raras.

20. Método de acordo com a reivindicação 18 ou 19, caracterizado pelo fato de que a dita solução contém também ao menos um composto de Ag e ditas ilhas segregadas contém Ag.

21. Método de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que o dito ao menos um composto de Pd é nitrato de Pd(II), dito composto de Pt e/ou Ru é escolhido entre diamino de nitrato de Pt (II) e nitrosil nitrato de Ru (III).

22. Método de acordo com a reivindicação 19, caracteriza-

do pelo fato de que o dito ao menos um composto de um elemento selecionado do grupo constituído por cromo e terras raras é escolhido entre nitrato de Pr (III) e nitrato de Cr (III).

23. Célula para a eletrólise de uma salmoura de cloreto alcalino caracterizado pelo fato de que inclui ao menos um catodo como definido em uma das reivindicações de 1 a 9.