

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 969 981**

51 Int. Cl.:

**C25B 1/04** (2011.01)

**C25B 1/46** (2006.01)

**C25B 11/053** (2011.01)

**C25B 11/093** (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.06.2021 PCT/EP2021/066952**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.12.2021 WO21259914**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.06.2021 E 21732348 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.11.2023 EP 4146844**

54 Título: **Electrodo para el desprendimiento electroquímico de hidrógeno**

30 Prioridad:

**25.06.2020 IT 202000015250**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**23.05.2024**

73 Titular/es:

**INDUSTRIE DE NORA S.P.A. (100.0%)  
Via Bistolfi 35  
20134 Milano, IT**

72 Inventor/es:

**CALDERARA, ALICE y  
MORA, STEFANIA**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 969 981 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Electrodo para el desprendimiento electroquímico de hidrógeno

**5 Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un electrodo y en particular a un electrodo adecuado para su uso como cátodo para el desarrollo de hidrógeno en procesos electrolíticos industriales y a un método para su preparación.

**10 Antecedentes de la invención**

En la industria de procesos electrolíticos, tales como la electrólisis de salmueras alcalinas para la producción simultánea de cloro y álcali y los procesos de electrólisis del agua para la producción de hidrógeno y oxígeno, la competitividad está vinculada a diversos factores, el principal de los cuales es la reducción del consumo de energía, directamente vinculada a la tensión eléctrica del proceso global.

La reducción de la tensión eléctrica mencionada anteriormente se puede lograr mediante el uso de ánodos y cátodos con recubrimientos catalíticos diseñados para facilitar los procesos electroquímicos requeridos, como en el caso del desprendimiento de hidrógeno, cloro u oxígeno.

En el proceso de electrólisis de membranas de salmueras alcalinas, por ejemplo, la tensión eléctrica global depende de factores asociados con la caída óhmica y el transporte de masa, la resistencia de la membrana de intercambio iónico y del electrolito y las sobretensiones anódica y catódica respectivamente relacionadas con las reacciones de desprendimiento gaseoso de cloro e hidrógeno.

Las sobretensiones catódicas obtenibles con electrodos de materiales químicamente resistentes, pero careciendo de una buena actividad catalítica, tal como en el caso de carbono, se han considerado aceptables durante mucho tiempo.

Sin embargo, en el caso concreto, la demanda del mercado actual se centra en la obtención de productos cáusticos con concentraciones cada vez mayores, esto hace que el uso de cátodos de acero al carbono no sea práctico debido a los evidentes problemas de corrosión, además en la perspectiva de reducir el consumo de energía y los consiguientes costes, la atención se centró en el estudio de recubrimientos catalíticos capaces de reducir cada vez más la sobretensión de la reacción de desprendimiento de hidrógeno.

Por lo tanto, se ha generalizado el uso de electrodos activados con un recubrimiento catalítico capaz de reducir la sobretensión catódica del hidrógeno; se han obtenido buenos resultados mediante el uso de sustratos metálicos como, por ejemplo, níquel, cobre o el propio acero, provistos de recubrimientos catalíticos a base de óxidos de rutenio o de platino.

El uso de electrodos activados con recubrimientos catalíticos similares ha supuesto un ahorro energético como para poder compensar los costes derivados del uso de catalizadores basados en metales nobles.

Otro factor fundamental que influye en la conveniencia económica de utilizar electrodos activados con recubrimientos catalíticos a base de metales nobles, se refiere a la vida útil de los electrodos a altas densidades de corriente.

Sin embargo, la mayoría de los recubrimientos catalíticos a base de metales nobles tienden a sufrir serios daños como consecuencia de las inversiones de corriente que pueden ocurrir en caso de ineficiencias en las plantas industriales; el cambio a corriente anódica con la consiguiente elevación del potencial de electrodo a valores elevados, puede causar la disolución incontrolada del platino o del óxido de rutenio.

Se ha obtenido una resolución parcial a este problema añadiendo, a la formulación del recubrimiento catalítico, elementos del grupo de las tierras raras. Los cátodos que llevan estos recubrimientos resultan suficientemente resistentes en las condiciones normales de funcionamiento de la planta.

Se ha obtenido una mejora adicional de la resistencia a las inversiones de corriente aplicando al sustrato metálico un recubrimiento catalítico que consiste en distintas fases que incluyen platino, rodio y/o paladio. Sin embargo, este tipo de recubrimiento requiere altas cargas de platino y rodio en la fase catalítica, tal como para determinar un coste de producción bastante alto.

Por lo tanto, es evidente la necesidad de una nueva composición catódica para procesos electrolíticos industriales, en particular para procesos electrolíticos con desprendimiento catódico de hidrógeno, caracterizada, en comparación con las formulaciones de la técnica anterior, por una actividad catalítica mejorada a altas densidades de corriente, con un coste total igual o menor, en cuanto a materias primas, y con una duración y resistencia a inversiones accidentales de corriente igual o superior a las condiciones habituales de funcionamiento.

El documento US 4.300.992 A describe un electrodo para el desprendimiento de gas hidrógeno en procesos

electrolíticos que comprende un sustrato metálico provisto de un recubrimiento catalítico que comprende una capa interna que contiene rutenio y una capa externa de selenio. El documento US 4.975.161 A describe un electrodo para el desprendimiento de gas hidrógeno que tiene un único recubrimiento catalítico que comprende rutenio y selenio. El documento US 2014/008215 A1 describe un electrodo para el desprendimiento de hidrógeno gaseoso que comprende un sustrato metálico provisto de un recubrimiento catalítico hecho de una capa de platino seguida de una capa que contiene rutenio y praseodimio. El documento US 3.990.957 A describe un electrodo para el desprendimiento de gas hidrógeno que comprende un sustrato metálico provisto de un recubrimiento catalítico que comprende rutenio y estroncio.

5

10 La presente invención tiene por objeto resolver los problemas descritos anteriormente y se refiere a un cátodo caracterizado por una baja sobretensión de hidrógeno y por una excelente resistencia a la inversión de corriente cuando se interrumpe la electrólisis. La invención también se refiere a un método para producir el mismo y un electrolizador que lo contiene.

15 **Sumario de la invención**

En la industria de los procesos electrolíticos, el principal motor de competitividad se busca en la reducción de tensión eléctrica. El recubrimiento del cátodo representa un elemento significativo para lograr tal reducción de voltaje eléctrico, sin embargo todos los cambios que conducen a una mejora en la tensión eléctrica frecuentemente dan como resultado un recubrimiento más débil a las inversiones de corriente que pueden ocurrir accidentalmente en acontecimientos de mal funcionamiento en las plantas industriales.

20

El electrodo equipado con el recubrimiento catalítico, como se describe en la presente invención, soluciona el problema mencionado anteriormente al proporcionar una tensión de celda mejorada con respecto al estado de la técnica y manteniendo una robustez óptima, en términos de resistencia a las inversiones.

25

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un electrodo para desprendimiento de gas en procesos electroquímicos que comprende un sustrato metálico provisto de un recubrimiento catalítico, comprendiendo dicho recubrimiento catalítico una capa interna que contiene al menos un elemento seleccionado del grupo de los metales nobles, en forma de metales o de sus óxidos y, opcionalmente, uno o más elementos seleccionados del grupo de las tierras raras y/o un elemento seleccionado del grupo de los metales alcalinotérreos, en forma de metales o de sus óxidos, y una capa externa que comprende el 80-99,5 % en peso de rutenio y el 0,5-20 % en peso de selenio referidos a los elementos metálicos, en forma de metales o de sus óxidos.

30

El uso de selenio permite reducir considerablemente la sobretensión catódica de hidrógeno y alcanzar un valor de tensión de celda estable en poco tiempo, comparable al obtenido mediante el uso de composiciones catalíticas con cantidades muy superiores de metales nobles. El uso de rutenio en la capa externa mejora la resistencia del recubrimiento a las inversiones de corriente.

35

Composiciones como la descrita en la presente invención permiten además obtener una excelente robustez del recubrimiento del cátodo ante acontecimientos de parada, igual al mejor obtenido con altas cantidades de rutenio estabilizado debido a la presencia de tierras raras en el recubrimiento catalítico.

40

De acuerdo con la presente invención, el sustrato metálico puede ser cualquier metal adecuado para su uso como soporte electrolítico para procesos electroquímicos. En particular como sustrato metálico para un cátodo que se utilizará en procesos de electrólisis cloroalcalina y electrólisis de agua. En este caso, los sustratos metálicos más utilizados se pueden seleccionar entre níquel, aleaciones de níquel, cobre y acero.

45

De acuerdo con una realización del electrodo de acuerdo con la presente invención, en el que dicho al menos un elemento seleccionado entre el grupo de metales nobles de dicha capa interna es platino y/o rutenio.

50

De acuerdo con una realización del electrodo de acuerdo con la presente invención, dicha capa interna de dicho recubrimiento catalítico comprende el 60-100 % en peso de rutenio y el 0-40 % en peso de un metal seleccionado entre el grupo de tierras raras.

55

La presencia de uno o más elementos pertenecientes al grupo de las tierras raras tiene como finalidad estabilizar la matriz del metal noble, haciéndolo más resistente a las inversiones de corriente que pueden ocurrir en los electrolizadores durante acontecimientos de parada no controlados.

60

De acuerdo con una realización del electrodo de acuerdo con la presente invención, dicha capa externa de dicho recubrimiento catalítico comprende el 90-99,5 % en peso de rutenio y el 0,5-10 % en peso de selenio referido a metales.

65

Los inventores han observado sorprendentemente que la adición de selenio, incluso en pequeñas cantidades, a recubrimientos catalíticos compuestos principalmente de rutenio, permite obtener rendimientos inesperadamente mejorados en términos de actividad catalítica para la reacción de desprendimiento de hidrógeno.

65

En una realización adicional, dicha capa externa de dicho recubrimiento catalítico tiene una composición en peso referida a los metales que comprende el 95-99,5 % de rutenio y el 0,5-5 % de selenio.

5 En aún otra realización, dicha capa externa de dicho recubrimiento catalítico tiene una composición en peso referida a los metales que comprende el 90-99 % de rutenio y el 1-10 % de selenio.

10 El selenio constituye el componente activo encargado de mejorar la sobretensión de la reacción de evolución del hidrógeno, permitiendo una evidente mejora en la actividad catalítica incluso cuando está presente en bajas concentraciones.

15 Es más, la presencia de selenio en la matriz compuesta principalmente de rutenio, en combinación con la presencia de un metal elegido entre el grupo de tierras raras, tiene la ventaja de aumentar la vida útil del electrodo permitiendo un consumo reducido del recubrimiento catalítico, expresado en porcentaje de la cantidad de metal noble consumido.

De acuerdo con una realización adicional, la invención se refiere a un electrodo en el que la capa interna contiene uno o más elementos seleccionados entre el grupo de las tierras raras y en el que el metal seleccionado entre el grupo de las tierras raras es praseodimio, cerio y/o lantano.

20 La experimentación realizada por los inventores ha demostrado que el praseodimio proporciona mejores resultados que los demás elementos pertenecientes al grupo de las tierras raras, pero la invención también se puede practicar con éxito con cerio y/o lantano.

25 En una realización, dicha capa interna de dicho recubrimiento catalítico tiene una composición en peso referida a los metales que comprenden el 60-90 % de rutenio y el 10-40 % de praseodimio.

Los inventores han descubierto que las composiciones indicadas en peso son capaces de impartir una alta actividad catalítica combinada con una excelente resistencia a las inversiones de corriente.

30 Bajo una realización adicional, dicha capa interna de dicho recubrimiento catalítico comprende rutenio y al menos otro elemento seleccionado entre el grupo de los metales alcalinotérreos, en particular elegido entre estroncio, calcio y bario. La experimentación realizada por los inventores ha demostrado que las formulaciones de este tipo proporcionan una mejora adicional a la sobretensión de hidrógeno, permitiendo también lograr el desempeño de la celda en estado estacionario en un tiempo mejorado en comparación con el generalmente observado con otras formulaciones.

35 En una realización, dicha capa interna de dicho recubrimiento catalítico tiene una composición en peso referida a metales que comprende el 90-99 % de rutenio y el 1-10 % de un metal seleccionado entre el grupo de metales alcalinotérreos.

40 En una realización, dicho recubrimiento catalítico comprende además otra capa en contacto directo con el sustrato metálico que comprende platino y/o paladio en forma de metales o sus óxidos. Esto puede conducir a una mejora adicional en la resistencia del electrodo a las inversiones de corriente, haciéndolo sorprendentemente similar o incluso mejor que los que caracterizan a los electrodos activados con altas cantidades de platino únicamente.

45 Debe entenderse que los elementos presentes en el recubrimiento catalítico pueden estar en forma metálica o en forma de óxidos.

50 En una realización adicional, el recubrimiento catalítico tiene una carga específica de rutenio entre 4 y 15 g/m<sup>2</sup>. Los inventores han descubierto que, en el caso del recubrimiento catalítico indicado, las cargas reducidas de rutenio son más que suficientes para impartir una buena resistencia a las inversiones de corriente combinadas con una excelente actividad catalítica que no se encuentra en la técnica anterior de los recubrimientos catalíticos a base de rutenio.

55 En una realización adicional del electrodo de acuerdo con la invención, el sustrato metálico preferido es níquel o aleación de níquel.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a un método para la preparación de un electrodo para la evolución de productos gaseosos en celdas electrolíticas, por ejemplo, para el desprendimiento de hidrógeno en electrólisis de salmuera alcalina o celdas de electrólisis de agua, que comprende las siguientes fases:

- 60 a) aplicación a un sustrato metálico de una solución que contiene los precursores de los componentes de dicha capa interna;  
b) secado opcional a 30-100 °C durante un tiempo de 5 a 60 minutos;  
c) descomposición de dicha solución que contiene los precursores de los componentes de dicha capa interna por tratamiento térmico a 400-600 °C;  
65 d) repetición opcional de las etapas a-c o una o más veces hasta alcanzar la carga deseada;  
e) aplicación de una solución que contiene los precursores de los componentes de dicha capa externa;

- f) secado opcional a 30-100 °C durante un tiempo de 5 a 60 minutos;
- g) descomposición de dicha solución que contiene los precursores de los componentes de dicha capa externa por tratamiento térmico a 400-600 °C;
- h) repetición opcional de las etapas e-g, por ejemplo, una o más veces hasta alcanzar la carga deseada.

5 En una realización, dicha solución que contiene los precursores de los componentes de dicha capa interna, contiene precursores de rutenio y de un elemento seleccionado entre el grupo de las tierras raras y dicha solución contiene los precursores de los componentes de dicha capa externa, contiene los precursores de rutenio y selenio.

10 En una realización adicional, dicha solución que contiene los precursores de los componentes de dicha capa interna, contiene precursores de rutenio y praseodimio y dicha solución que contiene los precursores de los componentes de dicha capa externa, contiene los precursores de rutenio y selenio.

15 En una realización, dicha solución que contiene los precursores de los componentes de dicha capa interna, contiene precursores de rutenio y de un elemento seleccionado entre el grupo de los metales alcalinotérreos y dicha solución que contiene los precursores de los componentes de dicha capa externa, contiene los precursores de rutenio y selenio.

20 De acuerdo con una realización del método anterior, dicho método comprende etapas adicionales antes de la etapa (a), comprendiendo la aplicación en contacto directo con un sustrato metálico de una solución que contiene platino, secado opcional a 30-100 °C durante un tiempo comprendido entre 5 y 60 minutos y descomposición de dicha solución que contiene platino por tratamiento térmico a 400-600 °C.

25 En un aspecto adicional, la invención se refiere a una celda para la electrólisis de soluciones de cloruro alcalino que comprende un compartimento anódico y un compartimento catódico, separados por una membrana de intercambio iónico o un diafragma donde el compartimento catódico está equipado con un electrodo en una de las formas descritas anteriormente utilizado como cátodo para el desprendimiento de hidrógeno.

30 En otro aspecto, la invención se refiere a un electrolizador para la producción de cloro y álcali a partir de salmuera alcalina que comprende una disposición modular de las celdas electrolíticas con los compartimentos anódico y catódico separados por membranas de intercambio iónico o diafragmas, donde el compartimento catódico comprende un electrodo en una de las formas como se ha descrito anteriormente usado como cátodo.

35 En otro aspecto, la invención se refiere a un electrolizador para la producción de hidrógeno mediante electrólisis de agua que comprende un compartimento anódico y un compartimento catódico separados por un diafragma en donde el compartimento catódico está equipado con un electrodo en una de las formas descritas anteriormente.

40 Se incluyen los siguientes ejemplos para demostrar las realizaciones particulares de la invención, cuya practicabilidad ha sido ampliamente probada dentro del intervalo de valores reivindicado. Quedará evidente para los expertos en la materia que las composiciones y técnicas descritas en los siguientes ejemplos representan composiciones y técnicas de las que los inventores han encontrado un buen funcionamiento en la práctica de la invención; no obstante, el experto en la materia también apreciará que, a la luz de la presente descripción, se podrían realizar diversos cambios en las diversas realizaciones descritas, que seguirían dando lugar a resultados idénticos o similares sin apartarse del alcance de la invención.

#### 45 EJEMPLO 1

Se sometió una malla de níquel con dimensiones de 100 mm x 100 mm x 0,89 mm<sup>2</sup> a un proceso de pulido con chorro de arena de corindón, decapado en HCl y destensado por tratamiento térmico según el procedimiento conocido en la técnica.

50 Se preparó una solución que contenía un precursor de rutenio y estroncio con una composición expresada en porcentaje en peso igual al 95 % de Ru y al 5 % de Sr.

55 Se preparó una segunda solución que contenía precursores de rutenio y selenio con una composición expresada en porcentaje en peso igual al 92 % de Ru y al 8 % de Se.

La primera solución se aplicó a la malla de níquel cepillando en 6 recubrimientos.

60 Después de cada recubrimiento, el secado se llevó a cabo a 40-60 °C durante aproximadamente 10 minutos, después un tratamiento térmico de 10 minutos a 500 °C. La malla se enfrió con aire cada vez antes de aplicar el siguiente recubrimiento.

Se repitió el procedimiento hasta que se alcanzó una carga total de Ru igual a 8 g/m<sup>2</sup>.

65 Posteriormente, la segunda solución se aplicó mediante cepillado sobre 6 recubrimientos. Después de cada capa, el secado se llevó a cabo a 40-60 °C durante aproximadamente 10 minutos, después un tratamiento térmico de 10

## ES 2 969 981 T3

minutos a 500 °C. La malla se enfrió con aire cada vez antes de aplicar el siguiente recubrimiento.

Se repitió el procedimiento hasta que se alcanzó una carga total de Ru igual a 15 g/m<sup>2</sup>.

5 El electrodo así obtenido se identificó como la muestra E1.

### EJEMPLO 2

10 Se sometió una malla de níquel con dimensiones de 100 mm x 100 mm x 0,89 mm<sup>2</sup> a un proceso de pulido con chorro de arena de corindón, decapado en HCl y destensado por tratamiento térmico según el procedimiento conocido en la técnica.

15 Se preparó una solución que contenía un precursor de rutenio y praseodimio que tenía una composición expresada en porcentaje en peso igual al 83 % de Ru y al 17 % de Pr.

15 Se preparó una segunda solución que contenía precursores de rutenio y selenio con una composición expresada en porcentaje en peso igual al 95 % de Ru y al 5 % de Se.

20 La primera solución se aplicó a la malla de níquel cepillando en 5 recubrimientos.

20 Después de cada capa, el secado se llevó a cabo a 40-60 °C durante aproximadamente 10 minutos, después un tratamiento térmico de 10 minutos a 500 °C. La malla se enfrió con aire cada vez antes de aplicar el siguiente recubrimiento.

25 Se repitió el procedimiento hasta que se alcanzó una carga total de Ru igual a 5 g/m<sup>2</sup>.

30 Posteriormente, la segunda solución se aplicó mediante cepillado sobre 6 recubrimientos. Después de cada capa, el secado se llevó a cabo a 40-60 °C durante aproximadamente 10 minutos, después un tratamiento térmico de 10 minutos a 500 °C. La malla se enfrió con aire cada vez antes de aplicar el siguiente recubrimiento.

30 Se repitió el procedimiento hasta que se alcanzó una carga total de Ru igual a 11 g/m<sup>2</sup>.

El electrodo así obtenido se identificó como la muestra E2.

### 35 EJEMPLO 3

40 Se sometió una malla de níquel con dimensiones de 100 mm x 100 mm x 0,89 mm<sup>2</sup> a un proceso de pulido con chorro de arena de corindón, decapado en HCl y destensado por tratamiento térmico según el procedimiento conocido en la técnica.

40 Se preparó una solución que contenía un precursor de rutenio y praseodimio que tenía una composición expresada en porcentaje en peso igual al 84 % de Ru y al 16 % de Pr.

45 Se preparó una segunda solución que contenía precursores de rutenio y selenio con una composición expresada en porcentaje en peso igual al 98,5 % de Ru y al 1,5 % de Se.

La primera solución se aplicó a la malla de níquel cepillando en 5 recubrimientos.

50 Después de cada recubrimiento, el secado se llevó a cabo a 40-60 °C durante aproximadamente 10 minutos, después un tratamiento térmico de 10 minutos a 500 °C. La malla se enfrió con aire cada vez antes de aplicar el siguiente recubrimiento.

Se repitió el procedimiento hasta que se alcanzó una carga de Ru de 5 g/m<sup>2</sup>.

55 Posteriormente, la segunda solución se aplicó mediante cepillado sobre 5 recubrimientos. Después de cada capa, el secado se llevó a cabo a 40-60 °C durante aproximadamente 10 minutos, después un tratamiento térmico de 10 minutos a 500 °C. La malla se enfrió con aire cada vez antes de aplicar el siguiente recubrimiento.

60 Se repitió el procedimiento hasta que se alcanzó una carga total de Ru igual a 10,5 g/m<sup>2</sup>.

El electrodo así obtenido se identificó como la muestra E3.

### CONTRAEJEMPLO 1

65 Se sometió una malla de níquel con dimensiones de 100 mm x 100 mm x 0,89 mm<sup>2</sup> a un proceso de pulido con chorro de arena de corindón, decapado en HCl y destensado por tratamiento térmico según el procedimiento conocido en la

técnica.

Se prepararon 100 ml de una solución que contenía precursores de rutenio y praseodimio con una composición expresada en porcentaje en peso igual al 83 % de Ru y al 17 % de Pr.

5 A continuación, la solución se aplicó a la malla de níquel cepillando en 8 recubrimientos.

10 Después de cada capa, el secado se llevó a cabo a 40-60 °C durante aproximadamente 10 minutos, después un tratamiento térmico de 10 minutos a 500 °C. La malla se enfrió con aire cada vez antes de aplicar el siguiente recubrimiento.

Se repitió el procedimiento hasta que se alcanzó una carga total de Ru igual a 11 g/m<sup>2</sup>.

15 El electrodo así obtenido se identificó como la muestra CE1. CONTRAEJEMPLO 2

Se sometió una malla de níquel con dimensiones de 100 mm x 100 mm x 0,89 mm<sup>2</sup> a un proceso de pulido con chorro de arena de corindón, decapado en HCl y destensado por tratamiento térmico según el procedimiento conocido en la técnica.

20 Se prepararon 100 ml de una solución que contenía precursores de rutenio y estroncio con una composición expresada en porcentaje en peso igual al 97 % de Ru y al 3 % de Sr.

A continuación, la solución se aplicó a la malla de níquel cepillando en 6 recubrimientos.

25 Después de cada capa, el secado se llevó a cabo a 40-60 °C durante aproximadamente 10 minutos, después un tratamiento térmico de 10 minutos a 500 °C. La malla se enfrió con aire cada vez antes de aplicar el siguiente recubrimiento.

30 Se repitió el procedimiento hasta que se alcanzó una carga total de Ru igual a 11 g/m<sup>2</sup>.  
El electrodo así obtenido se identificó como la muestra CE2

35 Las muestras de los ejemplos descritos anteriormente se sometieron a pruebas de rendimiento, bajo desprendimiento de hidrógeno, en una celda de laboratorio alimentada con NaOH al 32 % a una temperatura de 90 °C, además, algunas muestras se sometieron posteriormente a pruebas de voltametría cíclica en el intervalo de potencial de -1 a +0,5 V/NHE con una velocidad de exploración de 10 mV/s.

40 La tabla 1 indica el potencial catódico inicial, corregido para el valor de caída óhmica, medido a una densidad de corriente de 9 kA/m<sup>2</sup>.

TABLA 1:

Muestras	mV frente al NHE
E1	932
E2	934
E3	937
CE1	952
CE2	942

45 La tabla 2 muestra el potencial catódico inicial y el potencial catódico después de 10 y 25 ciclos de voltametría cíclica (10 CV, 25 CV), índice de resistencia a las inversiones, medido a una densidad de corriente de 6 kA/m<sup>2</sup>.

TABLA 2:

Muestras	mV frente al NHE	mV frente al NHE (10 CV)	mV frente al NHE (25 CV)
E1	924	1100	1141
E2	924	1040	1094
E3	927	1027	1103
CE1	941	1052	1093
CE2	933	1112	1148

50 La tabla 3 muestra el tiempo hasta alcanzar el rendimiento de la celda en estado estacionario y el consumo específico del electrodo, expresado como porcentaje de metal noble residual y otro índice de resistencia a las inversiones de corriente. Los datos se obtuvieron utilizando una celda de membrana de laboratorio con un área catódica activa igual a 0,2 dm<sup>2</sup> a 8 kA/m<sup>2</sup> después de 8000 horas de actividad (HOL). La prueba se realizó con NaCl 210 g/l de anolito, 32 % en peso de catolito de NaOH, a T = 89 °C.

TABLA 3:

Muestras	% de carga de metal noble residual	Tiempo hasta alcanzar el estado estacionario
E1	65	<3 días
E2	75	<3 días
E3	75	<4 días
CE1	75	<7 días
CE2	65	<5 días

5 La descripción anterior no pretende limitar la invención, que puede ser utilizada de acuerdo con diferentes realizaciones sin apartarse de los fines para ello y cuyo alcance queda definido unívocamente por las reivindicaciones adjuntas.

10 En la descripción y en las reivindicaciones de la presente solicitud, el término "comprende" y "contiene", y sus variantes como "que comprende" y "que contiene", no pretenden excluir la presencia de otros elementos adicionales, componentes o etapas del proceso.

15 El análisis de los documentos, documentos, materiales, aparatos, artículos y similares se incluye en el texto con el único fin de proporcionar contexto a la presente invención; no obstante, no debe entenderse que este asunto o parte del mismo constituya conocimiento general en el campo relacionado con la invención antes de la fecha de prioridad de cada una de las reivindicaciones adjuntas a esta solicitud.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Electrodo para desprendimiento de gas en procesos electrolíticos que comprende un sustrato metálico provisto de un recubrimiento catalítico, comprendiendo dicho recubrimiento catalítico una capa interna que contiene al menos un elemento seleccionado del grupo de los metales nobles, en forma de metales o de sus óxidos y, opcionalmente, uno o más elementos seleccionados del grupo de las tierras raras y/o un elemento seleccionado del grupo de los metales alcalinotérreos, en forma de metales o de sus óxidos, y una capa externa que comprende el 80-99,5 % en peso de rutenio y el 0,5-20 % en peso de selenio referidos a los elementos metálicos, en forma de metales o de sus óxidos.
- 10 2. El electrodo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho al menos un elemento seleccionado entre el grupo de metales nobles de dicha capa interna es platino y/o rutenio.
- 15 3. El electrodo de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que dicha capa externa comprende el 90-99 % en peso de rutenio y el 1-10 % en peso de selenio con respecto a los elementos metálicos.
- 20 4. El electrodo de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha capa interna contiene uno o más elementos seleccionados entre el grupo de tierras raras, en el que dichos uno o más elementos seleccionados entre el grupo de tierras raras de dicha capa interna son praseodimio, cerio y/o lantano.
- 25 5. El electrodo de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicha capa interna contiene rutenio y un elemento seleccionado entre el grupo de metales alcalinotérreos.
6. El electrodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho recubrimiento catalítico comprende una capa adicional en contacto directo con el sustrato metálico que comprende platino y/o paladio en forma de metales o sus óxidos.
7. Método para la preparación de un electrodo como se define en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende las etapas siguientes:
- 30 a. aplicación a un sustrato metálico de una solución que contiene los precursores de los componentes de dicha capa interna;
- b. secado opcional a 30-100 °C durante un tiempo de 5 a 60 minutos;
- c. descomposición de dicha solución por tratamiento térmico a 400-600 °C;
- d. repetición opcional de las etapas a-c una o más veces hasta alcanzar la carga deseada;
- 35 e. aplicación de una solución que contiene los precursores de los componentes de dicha capa externa;
- f. secado opcional a 30-100 °C durante un tiempo de 5 a 60 minutos;
- g. descomposición de dicha solución por tratamiento térmico a 400-600 °C;
- h. repetición opcional de las etapas e-g una o más veces hasta alcanzar la carga deseada.
- 40 8. Celda para la electrólisis de soluciones alcalinas de cloruro que comprende un compartimiento anódico y un compartimiento catódico separados por una membrana de intercambio iónico o por un diafragma donde el compartimiento catódico está equipado con un electrodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
- 45 9. Electrolizador para la producción de cloro y álcali a partir de salmuera alcalina, que comprende una disposición modular de celdas, en la que cada celda es la celda de acuerdo con la reivindicación 8.
- 50 10. Electrolizador para la producción de hidrógeno por electrólisis de agua que comprende un compartimiento anódico y un compartimiento catódico separados por un diafragma en el que el compartimiento catódico está equipado con un electrodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.