

ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102011901941366A1

Publication Date

20121103

Applicant

INDUSTRIE DE NORA S.P.A.

Title

ELETTRODO PER PROCESSI ELETTROLITICI E METODO PER IL SUO
OTTENIMENTO

ELETTRODO PER PROCESSI ELETTROLITICI E METODO PER IL SUO OTTENIMENTO

DESCRIZIONE DI INVENZIONE INDUSTRIALE

A NOME: INDUSTRIE DE NORA S.p.A.

AMBITO DELL'INVENZIONE

L'invenzione è relativa a un elettrodo per processi elettrolitici, in particolare a un catodo adatto allo sviluppo di idrogeno in un processo elettrolitico industriale e a un metodo per ottenerlo.

ANTECEDENTI DELL'INVENZIONE

L'invenzione è relativa a un elettrodo per processi elettrolitici, in particolare a un catodo adatto allo sviluppo di idrogeno in un processo di elettrolisi industriale. L'elettrolisi di salamoie alcaline per la produzione simultanea di cloro e alcali ed i processi di produzione elettrochimica di ipocloriti e clorati sono gli esempi più tipici di applicazioni elettrolitiche industriali con sviluppo catodico di idrogeno, ma l'elettrodo non è limitato ad alcun utilizzo particolare. Nell'industria dei processi elettrolitici la competitività è legata a diversi fattori, il principale dei quali è la riduzione del consumo energetico, direttamente legato alla tensione di processo; questo giustifica i numerosi sforzi volti a ridurre le varie componenti di quest'ultima, tra le quali va annoverata la sovratensione catodica. Le sovratensioni catodiche naturalmente ottenibili con elettrodi in materiale chimicamente resistente (ad esempio acciaio al carbonio) non provvisto di attività catalitica sono state a lungo tempo considerate accettabili. Il mercato richiede tuttavia, nel caso specifico, concentrazioni di prodotto caustico sempre maggiori, che hanno reso impraticabile l'utilizzo di catodi di acciaio al carbonio per problemi di corrosione; inoltre, l'aumento del costo dell'energia ha reso

consigliabile l'impiego di catalizzatori per facilitare l'evoluzione catodica di idrogeno. Una soluzione possibile consiste nell'utilizzo di matrici di nickel, chimicamente più resistenti dell'acciaio al carbonio, e di rivestimenti catalitici a base di platino. Catodi di questo tipo sono normalmente caratterizzati da sovratensioni catodiche accettabili, presentando tuttavia costi molto elevati dovuti all'utilizzo del platino e tempi di vita utile limitati, probabilmente dovuti alla scarsa adesione del rivestimento al substrato. Un parziale miglioramento nell'adesione del rivestimento catalitico su substrato di nickel è ottenibile mediante l'aggiunta di cerio alla formulazione dello strato catalitico, opzionalmente come strato poroso esterno che svolge una funzione protettiva nei confronti del sottostante strato catalitico a base di platino; questo tipo di catodo tuttavia tende a subire gravi danni in seguito alle occasionali inversioni di corrente che inevitabilmente si producono in caso di disservizi sugli impianti industriali.

Un parziale miglioramento della resistenza alle inversioni di corrente è ottenibile attivando il substrato catodico di nickel con un rivestimento costituito da due fasi distinte, una prima fase comprendente il catalizzatore a base di metalli nobili ed una seconda fase comprendente palladio, opzionalmente in miscela con argento, in funzione protettiva. Questo tipo di elettrodo presenta tuttavia un'attività catalitica sufficiente solo nel caso in cui la fase di metalli nobili contenga elevati quantitativi di platino, preferibilmente con una significativa aggiunta di rodio; ad esempio, la sostituzione del platino con il più economico rutenio nella fase catalitica comporta l'instaurarsi di sovratensioni catodiche considerevolmente più elevate. Inoltre, la preparazione del rivestimento

costituito da due fasi distinte richiede un controllo di processo estremamente delicato al fine di conseguire risultati sufficientemente riproducibili.

Si evidenzia pertanto l'esigenza di disporre di una nuova composizione di catodo per processi elettrolitici industriali, in particolare per processi elettrolitici con evoluzione catodica di idrogeno, caratterizzato, rispetto alle formulazioni dell'arte nota, da un'attività catalitica uguale o superiore, da un costo complessivo inferiore in termini di materie prime, da una maggiore riproducibilità di preparazione e da una durata e resistenza alle inversioni accidentali di corrente uguale o superiore alle usuali condizioni di esercizio.

DESCRIZIONE DELL'INVENZIONE

Vari aspetti della presente invenzione sono enunciati nelle rivendicazioni annesse.

Sotto un aspetto, un elettrodo per processi elettrolitici comprende un substrato metallico, ad esempio di nickel, rame o acciaio al carbonio, rivestito con uno strato catalitico esterno comprendente 4-40 g/m² di ossido di rutenio cristallino con una struttura di tipo rutilo altamente ordinata, ossia con lunghezze di legame Ru-Ru e Ru-O caratterizzate da un fattore di Debye-Waller minore di $2 \cdot 10^3 \text{ \AA}^2$. Gli inventori hanno osservato che un così elevato grado di ordine dei cristalli di RuO₂ tipo rutilo è in grado di impartire sorprendenti caratteristiche di attività catalitica e di resistenza alle inversioni di corrente.

In una forma di realizzazione, lo strato catalitico esterno contiene inoltre da 1 a 10 g/m² di terre rare, opzionalmente praseodimio, in forma di ossidi. Questo può avere il vantaggio di aumentare ulteriormente la resistenza alle inversioni di corrente a parità di carico di rutenio.

In una forma di realizzazione, l'elettrodo comprende inoltre uno strato catalitico

interno interposto tra substrato e strato catalitico esterno; lo strato catalitico interno contiene un modesto quantitativo di platino, ad esempio compreso tra 0.5 e 2 g/m², in forma di metallo o di ossido. Questo può avere il vantaggio di migliorare in modo sensibile la resistenza alle inversioni di corrente dell'elettrodo, portandola sorprendentemente a valori molto vicini a quelli che caratterizzano gli elettrodi attivati con robusti quantitativi di solo platino, che è più robusto ma molto più costoso del rutenio.

In una forma di realizzazione, il substrato metallico è costituito da una rete o lamiera espansa o forata di nickel.

Sotto un altro aspetto, un metodo per preparare un elettrodo come descritto comprende l'applicazione su un substrato metallico di una soluzione acetica di rutenio esente da cloruri ottenuta a partire da un nitrato di rutenio, ad esempio Ru(III) nitrosilnitrato, un composto disponibile in commercio espresso dalla formula $Ru(NO)(NO_3)_3$ o talora come $Ru(NO)(NO_3)_x$ ad indicare che lo stato di ossidazione medio del rutenio può lievemente discostarsi dal valore di 3. Questa specie, che in una forma di realizzazione è presente in soluzione a una concentrazione di 60-200 g/l, ha il vantaggio di essere facilmente reperibile in quantitativi sufficienti per una produzione industriale di elettrodi. In una forma di realizzazione, il metodo comprende la preparazione di una soluzione di rutenio per dissoluzione di un nitrato di rutenio in acido acetico glaciale sotto agitazione, con l'aggiunta opzionale di acido nitrico, seguita da una diluizione con una soluzione acquosa di acido acetico in concentrazione compresa tra il 5 e il 20% in peso; la successiva applicazione della soluzione ottenuta su un substrato metallico in più mani, con decomposizione termica a 400-600°C per un tempo non inferiore a 2 minuti dopo ogni mano. La soluzione può essere ad

esempio applicata a una rete o lamiera stirata o perforata di nickel con tecniche di spruzzatura elettrostatica, pennellatura, immersione o altre tecniche note. Dopo la deposizione di ciascuna mano di soluzione, il substrato può essere sottoposto a una fase di asciugatura, ad esempio per 5-15 minuti a 80-100°C, seguito dalla decomposizione termica a 400-600°C per un tempo non inferiore a due minuti e solitamente compreso tra 5 e 20 minuti. Le concentrazioni precedentemente indicate consentono indicativamente la deposizione di 10-15 g/m² di rutenio in 4-10 mani.

In una forma di realizzazione, previamente all'applicazione al substrato, la soluzione di rutenio è mescolata a una soluzione di terra rara, ad esempio praseodimio, ottenuta per dissoluzione di nitrati di terre rare in acido acetico glaciale sotto agitazione, con eventuale aggiunta di acido nitrico. Opzionalmente, la concentrazione della soluzione di rutenio così ottenuta può essere opportunamente diluita, prima dell'applicazione, con una soluzione di acido acetico al 5-20% in peso.

In una forma di realizzazione, prima dell'applicazione e successiva decomposizione della soluzione di rutenio, contenente o meno terre rare, il metodo comprende l'applicazione in più mani e successiva decomposizione termica a 400-600°C per un tempo non inferiore a 2 minuti dopo ogni mano di una soluzione di platino ottenuta per dissoluzione di un nitrato o nitrito di platino (ad esempio Pt diammino dinitrato, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2$) in acido acetico glaciale sotto agitazione, con l'aggiunta opzionale di acido nitrico, seguita da una diluizione con una soluzione acquosa di acido acetico in concentrazione compresa tra il 5 e il 20% in peso.

Gli inventori hanno sorprendentemente riscontrato che il grado di ordine

cristallino e con esso l'attività, la durata e la resistenza alle inversioni di elettrodi utilizzati come catodi per evoluzione di idrogeno catalizzati con rutenio risultano considerevolmente superiori qualora per la loro preparazione si utilizzino precursori a base di nitrati in soluzione acetica sostanzialmente esente da cloruri, anziché il comune precursore della tecnica nota costituito da RuCl_3 in soluzione cloridrica. Senza voler limitare l'invenzione ad alcuna teoria particolare, questo può essere dovuto alla formazione iniziale di una specie complessa nella quale un atomo di rutenio è coordinato con gruppi acetici o carbonilici, in assenza di legami di coordinazione con il cloruro. Il cloruro eventualmente presente in una soluzione precursore per la preparazione di elettrodi deve essere eliminato nella fase di decomposizione termica; è possibile che la rimozione di uno ione così ingombrante dal reticolo cristallino in formazione produca fenomeni di deformazione dello stesso, riducendone il grado di ordine.

Alcuni tra i più significativi risultati ottenuti dagli inventori sono presentati nei seguenti esempi, che non intendono limitare l'ambito dell'invenzione.

ESEMPIO 1

Un quantitativo di $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ corrispondente a 100 g di Ru è stato disciolto in 300 ml di acido acetico glaciale con aggiunta di qualche ml di acido nitrico concentrato. La soluzione è stata agitata per tre ore mantenendo la temperatura a 50°C. La soluzione è stata quindi portata a un volume di 500 ml con acido acetico al 10% in peso (soluzione di rutenio).

Separatamente, un quantitativo di $\text{Pr}(\text{NO}_3)_2$ corrispondente a 100 g di Pr è stato disciolto in 300 ml di acido acetico glaciale con aggiunta di qualche ml di acido nitrico concentrato. La soluzione è stata agitata per tre ore mantenendo la

temperatura a 50°C. La soluzione è stata quindi portata a un volume di 500 ml con acido acetico al 10% in peso (soluzione di terra rara).

480 ml della soluzione di rutenio sono stati mescolati a 120 ml di soluzione di terra rara e lasciati sotto agitazione per cinque minuti. La soluzione così ottenuta è stata portata a 1 litro con acido acetico al 10% in peso (precursore).

Una rete di nickel 200 di dimensioni 100 mm x 100 mm x 0.89 mm è stata sottoposta a processo di sabbiatura con corindone, decapaggio in HCl al 20% a 85°C per 2 minuti e distensione termica a 500°C per 1 ora. Il precursore è stato quindi applicato per pennellatura in 6 mani successive, con effettuazione di un trattamento di asciugatura per 10 minuti a 80-90°C e di decomposizione termica per 10 minuti a 500°C dopo ogni mano fino a ottenere un deposito di 11.8 g/m² di Ru e 2.95 g/m² di Pr.

Il campione è stato sottoposto a un test di funzionamento, evidenziando un potenziale catodico iniziale, corretto per la caduta ohmica, di -924 mV/NHE a 3 kA/m² sotto evoluzione di idrogeno in NaOH al 33%, alla temperatura di 90°C, indice di un'ottima attività catalitica.

Lo stesso campione è stato successivamente sottoposto a voltammetria ciclica nell'intervallo da -1 a +0.5 V/NHE con una velocità di scansione di 10 mV/s; dopo 25 cicli, il potenziale catodico è risultata essere di -961 mV/NHE, indice di un'ottima resistenza all'inversione di corrente.

ESEMPIO 2

Un quantitativo di Ru(NO)(NO₃)₃ corrispondente a 100 g di Ru è stato disciolto in 300 ml di acido acetico glaciale con aggiunta di qualche ml di acido nitrico concentrato. La soluzione è stata agitata per tre ore mantenendo la temperatura

a 50°C. La soluzione è stata quindi portata a un volume di 1 litro con acido acetico al 10% in peso (precursore).

Una rete di nickel 200 di dimensioni 100 mm x 100 mm x 0.89 mm è stata sottoposta a processo di sabbiatura con corindone, decapaggio in HCl al 20% a 85°C per 2 minuti e distensione termica a 500°C per 1 ora. Il precursore precedentemente ottenuto è stato quindi applicato per pennellatura in 7 mani successive, con effettuazione di un trattamento di asciugatura per 10 minuti a 80-90°C e di decomposizione termica per 10 minuti a 500°C dopo ogni mano fino a ottenere un deposito di 12 g/m² di Ru.

Il campione è stato sottoposto a un test di funzionamento, evidenziando un potenziale catodico iniziale, corretto per la caduta ohmica, di -925 mV/NHE a 3 kA/m² sotto evoluzione di idrogeno in NaOH al 33%, alla temperatura di 90°C, indice di un'ottima attività catalitica.

Lo stesso campione è stato successivamente sottoposto a voltammetria ciclica nell'intervallo da -1 a +0.5 V/NHE con una velocità di scansione di 10 mV/s; dopo 25 cicli, il potenziale catodico è risultata essere di -979 mV/NHE, indice di un'ottima resistenza all'inversione di corrente.

ESEMPIO 3

Un quantitativo di Pt diammino dinitrato, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2$ corrispondente a 50 g di Pt è stato disciolto in 200 ml di acido acetico glaciale. La soluzione è stata agitata per 3 ore mantenendo la temperatura a 50°C, e quindi portata a volume con acido acetico al 10% in peso (soluzione di platino).

Un quantitativo di $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ corrispondente a 100 g di Ru è stato disciolto in 300 ml di acido acetico glaciale con aggiunta di qualche ml di acido nitrico concentrato. La soluzione è stata agitata per tre ore mantenendo la temperatura

a 50°C. La soluzione è stata quindi portata a un volume di 500 ml con acido acetico al 10% in peso (soluzione di rutenio).

Separatamente, un quantitativo di $\text{Pr}(\text{NO}_3)_2$ corrispondente a 100 g di Pr è stato disciolto in 300 ml di acido acetico glaciale con aggiunta di qualche ml di acido nitrico concentrato. La soluzione è stata agitata per tre ore mantenendo la temperatura a 50°C. La soluzione è stata quindi portata a un volume di 500 ml con acido acetico al 10% in peso (soluzione di terra rara). 480 ml della soluzione di rutenio sono stati mescolati a 120 ml di soluzione di terra rara e lasciati sotto agitazione per cinque minuti. La soluzione così ottenuta è stata portata a 1 litro con acido acetico al 10% in peso (precursore).

Una rete di nickel 200 di dimensioni 100 mm x 100 mm x 0.89 mm è stata sottoposta a processo di sabbiatura con corindone, decapaggio in HCl al 20% a 85°C per 2 minuti e distensione termica a 500°C per 1 ora.

La soluzione di platino è stata applicata via pennellatura in 1 ciclo solo con il raggiungimento di 0.9 g/m² di Pt.

Il precursore di rutenio e praseodimio è stato quindi applicato per pennellatura in 5 mani successive, con effettuazione di un trattamento di asciugatura per 10 minuti a 80-90°C e di decomposizione termica per 10 minuti a 500°C dopo ogni mano fino a ottenere un deposito di 7.8 g/m² di Ru e 1.95 g/m² di Pr.

Il campione è stato sottoposto a un test di funzionamento, evidenziando un potenziale catodico iniziale, corretto per la caduta ohmica, di -922 mV/NHE a 3 kA/m² sotto evoluzione di idrogeno in NaOH al 33%, alla temperatura di 90°C, indice di un'ottima attività catalitica.

Lo stesso campione è stato successivamente sottoposto a voltammetria ciclica nell'intervallo da -1 a +0.5 V/NHE con una velocità di scansione di 10 mV/s;

dopo 25 cicli, il potenziale catodico è risultata essere di -940 mV/NHE, indice di un'ottima resistenza all'inversione di corrente.

CONTROESEMPIO 1

Una rete di nickel 200 di dimensioni 100 mm x 100 mm x 0.89 mm è stata sottoposta a processo di sabbiatura con corindone, decapaggio in HCl al 20% a 85°C per 2 minuti e distensione termica a 500°C per 1 ora. La rete è stata quindi attivata applicando per pennellatura in 6 mani successive RuCl_3 in soluzione nitrica alla concentrazione di 96 g/l, con effettuazione di un trattamento di asciugatura per 10 minuti a 80-90°C e di decomposizione termica per 10 minuti a 500°C dopo ogni mano fino a ottenere un deposito di 12.2 g/m² di Ru.

Il campione è stato sottoposto a un test di funzionamento, evidenziando un potenziale catodico iniziale, corretto per la caduta ohmica, di -942 mV/NHE a 3 kA/m² sotto evoluzione di idrogeno in NaOH al 33%, alla temperatura di 90°C, indice di una discreta attività catalitica.

Lo stesso campione è stato successivamente sottoposto a voltammetria ciclica nell'intervallo da -1 a +0.5 V/NHE con una velocità di scansione di 10 mV/s; dopo 25 cicli, il potenziale catodico è risultata essere di -1100 mV/NHE, indice di una modesta resistenza all'inversione di corrente.

CONTROESEMPIO 2

Un quantitativo di RuCl_3 corrispondente a 100 g di Ru è stato disciolto in 300 ml di acido acetico glaciale con aggiunta di qualche ml di acido nitrico concentrato. La soluzione è stata agitata per tre ore mantenendo la temperatura a 50°C. La soluzione è stata quindi portata a un volume di 500 ml con acido acetico al 10% in peso (soluzione di rutenio).

Separatamente, un quantitativo di $\text{Pr}(\text{NO}_3)_2$ corrispondente a 100 g di Pr è stato disciolto in 300 ml di acido acetico glaciale con aggiunta di qualche ml di acido nitrico concentrato. La soluzione è stata agitata per tre ore mantenendo la temperatura a 50°C. La soluzione è stata quindi portata a un volume di 500 ml con acido acetico al 10% in peso (soluzione di terra rara).

480 ml della soluzione di rutenio sono stati mescolati a 120 ml di soluzione di terra rara e lasciati sotto agitazione per cinque minuti. La soluzione così ottenuta è stata portata a 1 litro con acido acetico al 10% in peso (precursore).

Una rete di nickel 200 di dimensioni 100 mm x 100 mm x 0.89 mm è stata sottoposta a processo di sabbiatura con corindone, decapaggio in HCl al 20% a 85°C per 2 minuti e distensione termica a 500°C per 1 ora. Il precursore è stato quindi applicato per pennellatura in 7 mani successive, con effettuazione di un trattamento di asciugatura per 10 minuti a 80-90°C e di decomposizione termica per 10 minuti a 500°C dopo ogni mano fino a ottenere un deposito di 12.6 g/m² di Ru e 1.49 g/m² di Pr.

Il campione è stato sottoposto a un test di funzionamento, evidenziando un potenziale catodico iniziale, corretto per la caduta ohmica, di -932 mV/NHE a 3 kA/m² sotto evoluzione di idrogeno in NaOH al 33%, alla temperatura di 90°C, indice di una buona attività catalitica.

Lo stesso campione è stato successivamente sottoposto a voltammetria ciclica nell'intervallo da -1 a +0.5 V/NHE con una velocità di scansione di 10 mV/s; dopo 25 cicli, il potenziale catodico è risultata essere di -1080 mV/NHE, indice di una modesta resistenza all'inversione di corrente.

CONTROESEMPIO 3

Un quantitativo di $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ corrispondente a 100 g di Ru è stato disciolto in 500 ml di acido cloridrico al 37% in volume con aggiunta di qualche ml di acido nitrico concentrato. La soluzione è stata agitata per tre ore mantenendo la temperatura a 50°C (soluzione di rutenio).

Separatamente, un quantitativo di $\text{Pr}(\text{NO}_3)_2$ corrispondente a 100 g di Pr è stato disciolto in 500 ml di acido cloridrico al 37% in volume con aggiunta di qualche ml di acido nitrico concentrato. La soluzione è stata agitata per tre ore mantenendo la temperatura a 50°C (soluzione di terra rara).

480 ml della soluzione di rutenio sono stati mescolati a 120 ml di soluzione di terra rara e lasciati sotto agitazione per cinque minuti. La soluzione così ottenuta è stata portata a 1 litro con acido cloridrico 1 N (precursore).

Una rete di nickel 200 di dimensioni 100 mm x 100 mm x 0.89 mm è stata sottoposta a processo di sabbiatura con corindone, decapaggio in HCl al 20% a 85°C per 2 minuti e distensione termica a 500°C per 1 ora. Il precursore è stato quindi applicato per pennellatura in 7 mani successive, con effettuazione di un trattamento di asciugatura per 10 minuti a 80-90°C e di decomposizione termica per 10 minuti a 500°C dopo ogni mano fino a ottenere un deposito di 13.5 g/m² di Ru e 1.60 g/m² di Pr.

Il campione è stato sottoposto a un test di funzionamento, evidenziando un potenziale catodico iniziale, corretto per la caduta ohmica, di -930 mV/NHE a 3 kA/m² sotto evoluzione di idrogeno in NaOH al 33%, alla temperatura di 90°C, indice di una buona attività catalitica.

Lo stesso campione è stato successivamente sottoposto a voltammetria ciclica nell'intervallo da -1 a +0.5 V/NHE con una velocità di scansione di 10 mV/s;

dopo 25 cicli, il potenziale catodico è risultata essere di -1090 mV/NHE, indice di una modesta resistenza all'inversione di corrente.

ESEMPIO 4

Gli elettrodi ottenuti nell'Esempio 2 e nel Controesempio 1 sono stati sottoposti a caratterizzazioni spettroscopiche per assorbimento di raggi X, XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) e EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure). Gli spettri XANES dei due campioni sono risultati qualitativamente simili ma non identici, indicando differenze di struttura a corto raggio.

I corrispondenti spettri EXAFS mostrano infatti che pur in presenza di una medesima struttura fondamentale tipo rutilo – ossia di un reticolo tetragonale primitivo nel quale gli atomi di rutenio sono circondati da sei atomi di ossigeno disposti ai vertici di un ottaedro e gli atomi di ossigeno sono circondati da 3 atomi di rutenio disposti secondo una coordinazione trigonale piana – sono visibili alcune differenze significative.

L'interpolazione della prima sfera di coordinazione, che dà informazioni interne alla struttura ottaedrica con al centro l'atomo di rutenio, mostra come il campione dell'Esempio 2 abbia un numero di coordinazione molto vicino al teorico, laddove quello del Controesempio 1 presenta due atomi di ossigeno in più, indice dell'esistenza di una fase amorfa di Ru-OH o RuOH₂ dovuta alla presenza di H₂O nel reticolo. Il fattore di Debye-Waller corrispondente mostra un grado di ordine assai maggiore per il campione dell'Esempio 2, come si evince dalla Tabella 1:

TABELLA 1

campione	r (Å)	n (atomi)	$\sigma \cdot 10^{-3}$ (Å ⁻²)
Esempio 2	1.96	6.24	1.2
Controesempio 1	1.97	7.78	4.2
Rutilo (teorico)	1.98	6	

L'interpolazione della seconda sfera dà informazioni sui legami Ru-Ru (a e b, corrispondenti ai due diversi lati della cella tetragonale primitiva) e Ru-O. In questo caso, i dati ottenuti mostrano come i campioni di esempio e controesempio differiscano di poco (tra loro, e dal modello teorico) per quanto riguarda le lunghezze di legame Ru-Ru, mentre il legame Ru-O è significativamente più lungo per il campione del controesempio (Tabella 2). Questo implica che il grado di distorsione, evidenziato in maniera drammatica dal fattore di Debye-Waller, è fondamentalmente dovuto a dislocazioni degli atomi di ossigeno.

TABELLA 2

campione	legame	r (Å)	n (atomi)	$\sigma \cdot 10^{-3}$ (Å ⁻²)
Esempio 2	Ru-Ru (a)	3.12	1.34	1
	Ru-Ru (b)	3.54	4.24	
	Ru-O	3.77	8	1.5
Controesempio 1	Ru-Ru (a)	3.10	0.94	3.4
	Ru-Ru (b)	3.56	3.32	
	Ru-O	3.87	8	5.2
Rutilo (teorico)	Ru-Ru (a)	3.11	2	
	Ru-Ru (b)	3.55	8	
	Ru-O	3.69	8	

Quelli sopra riportati sono i dati più significativi di una vasta campagna di caratterizzazioni EXAFS condotte su numerosi campioni, corrispondenti a strutture analoghe preparate secondo gli esempi (sistemi del tutto privi di cloruri, variando precursori e composizioni) e i controesempi (presenza di cloruri nei reagenti di base o come acido cloridrico nell'ambiente di reazione).

In tutti i casi, l'interpolazione della seconda sfera di coordinazione ha fornito un fattore di Debye-Waller largamente inferiore a $2 \cdot 10^3 \text{ \AA}^2$ in assenza di cloruri (sia per i legami Ru-Ru che per i legami Ru-O) e non inferiore a 3 in presenza di cloruri (in particolare, sempre maggiore di 4.8 per il legame Ru-O). È stato inoltre possibile verificare una buona correlazione tra grado di disordine (con particolare riferimento al fattore di Debye-Waller per il legame Ru-O) e prestazioni degli elettrodi, soprattutto in riferimento alla tolleranza alle inversioni di corrente.

La precedente descrizione non intende limitare l'invenzione, che può essere utilizzata secondo diverse forme di realizzazione senza per questo discostarsi dagli scopi e la cui portata è univocamente definita dalle rivendicazioni allegate. Nella descrizione e nelle rivendicazioni della presente domanda la parola "comprendere" e le sue variazioni quali "comprendente" e "comprende" non escludono la presenza di altri elementi o componenti aggiuntivi.

INDUSTRIE DE NORA S.p.A.

Paolo Dellachà, Amministratore Delegato

I

RIVENDICAZIONI

1. Elettrodo per evoluzione catodica di idrogeno in processi elettrolitici comprendente un substrato metallico rivestito con uno strato catalitico esterno contenente da 4 a 40 g/m² di ossido di rutenio cristallino avente una struttura di tipo rutilo con lunghezze di legame Ru-Ru e Ru-O caratterizzate da un fattore di Debye-Waller minore di $2 \cdot 10^3 \text{ \AA}^{-2}$.
2. L'elettrodo secondo la rivendicazione 1 ove detto strato catalitico esterno contiene inoltre da 1 a 10 g/m² di terre rare in forma di ossidi.
3. L'elettrodo secondo la rivendicazione 2 ove dette terre rare comprendono ossido di praseodimio.
4. L'elettrodo secondo una delle rivendicazioni da 1 a 3 comprendente uno strato catalitico interno contenente da 0.5 a 2 g/m² di platino in forma di ossido o metallo, interposto tra detto substrato metallico e detto strato catalitico esterno.
5. L'elettrodo secondo una delle rivendicazioni precedenti ove detto substrato metallico è di nickel o lega di nickel.
6. Metodo per la preparazione di un elettrodo secondo una delle rivendicazioni da 1 a 5, comprendente i seguenti stadi:
 - preparazione di una soluzione di rutenio per dissoluzione di un nitrato di rutenio in acido acetico glaciale sotto agitazione, con l'aggiunta opzionale di acido nitrico, seguita da una diluizione con una soluzione acquosa di acido acetico in concentrazione compresa tra il 5 e il 20% in peso;
 - applicazione di detta soluzione su un substrato metallico in più mani, con decomposizione termica a 400-600°C per un tempo non inferiore a 2 minuti dopo ogni mano.

7. Il metodo secondo la rivendicazione 6 che inoltre comprende i seguenti stadi, prima di detto stadio di applicazione:

- preparazione di una soluzione di terra rara per dissoluzione di almeno un nitrato di una terra rara in acido acetico glaciale sotto agitazione, con l'aggiunta opzionale di acido nitrico;
- mescolamento sotto opzionale agitazione di detta soluzione di rutenio con detta soluzione di terra rara;
- successiva diluizione opzionale con una soluzione acquosa di acido acetico in concentrazione compresa tra il 5 e il 20% in peso.

8. Il metodo secondo la rivendicazione 6 o 7 che inoltre comprende:

- uno stadio di preparazione di una soluzione di platino per dissoluzione di un nitrato o nitrito di platino in acido acetico glaciale sotto agitazione, con l'aggiunta opzionale di acido nitrico, seguita da una diluizione con una soluzione acquosa di acido acetico in concentrazione compresa tra il 5 e il 20% in peso;
- uno stadio di applicazione di detta soluzione di platino su detto substrato metallico in più mani, con decomposizione termica a 400-600°C per un tempo non inferiore a 2 minuti dopo ogni mano, prima dell'applicazione di detta soluzione di rutenio.

INDUSTRIE DE NORA S.p.A.

Paolo Dellachà, Amministratore Delegato

CLAIMS

1. Electrode for cathodic evolution of hydrogen in electrolytic processes comprising a metal substrate coated with an external catalytic layer containing 4 to 40 g/m² of crystalline ruthenium oxide having a rutile-type structure with Ru-Ru and Ru-O bond length characterised by a Debye-Waller factor lower than $2 \cdot 10^3 \text{ \AA}^2$.
2. The electrode according to claim 1 wherein said external catalytic layer further contains 1 to 10 g/m² of rare earths in form of oxides.
3. The electrode according to claim 2 wherein said rare earths comprise praseodymium oxide.
4. The electrode according to any one of claims 1 to 3 comprising an internal catalytic layer containing 0.5 to 2 g/m² of platinum in form of oxide or metal, interposed between said metal substrate and said external catalytic layer.
5. The electrode according to any one of the preceding claims wherein said metal substrate is made of nickel or nickel alloy.
6. Method for manufacturing an electrode according to any one of claims 1 to 5, comprising the following steps:
 - preparation of a ruthenium solution by dissolution of a ruthenium nitrate in glacial acetic acid under stirring, with optional addition of nitric acid, followed by a dilution with an aqueous solution of acetic acid at a concentration comprised between 5 and 20% by weight;
 - application of said solution on a metal substrate in multiple coats, with thermal decomposition at 400-600°C for a time not lower than 2 minutes after each coat.

7. The method according to claim 6 further comprising the following steps, prior to said application step:

- preparation of a rare earth solution by dissolution of at least one nitrate of a rare earth in glacial acetic acid under stirring, with optional addition of nitric acid;
- mixing under optional stirring of said ruthenium solution with said rare earth solution;
- subsequent optional dilution with an aqueous solution of acetic acid at a concentration comprised between 5 and 20% by weight.

8. The method according to claim 6 or 7 further comprising:

- a step of preparation of a platinum solution by dissolution of a nitrate or nitrite of platinum in glacial acetic acid under stirring, with optional addition of nitric acid, followed by a dilution with an aqueous solution of acetic acid at a concentration comprised between 5 and 20% by weight;
- a step of application of said platinum solution on said metal substrate in multiple coats, with thermal decomposition at 400-600°C for a time not lower than 2 minutes after each coat, prior to the application of said ruthenium solution.