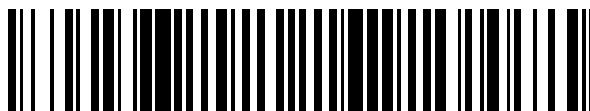


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 432 028**

51 Int. Cl.:

C25B 11/06 (2006.01)

C25B 11/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.05.2010 E 10720911 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2013 EP 2432919**

54 Título: **Cátodo para procesos electrolíticos**

30 Prioridad:

19.05.2009 IT MI20090880

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

29.11.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BRICHESE, MARIANNA;
ANTOZZI, ANTONIO LORENZO y
CALDERARA, ALICE**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 432 028 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

Cátodo para procesos electrolíticos

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un electrodo adecuado para actuar como cátodo en celdas electrolíticas, por ejemplo como cátodo que desprende hidrógeno en celdas alcalinas de cloro.

Antecedentes de la Invención

10 La invención se refiere a un electrodo para procesos electrolíticos, en particular a un cátodo adecuado para el desprendimiento de hidrógeno en un proceso industrial de electrolisis. Aquí se hará referencia a la electrolisis alcalina de cloro como un proceso electrolítico industrial típico con desprendimiento catódico de hidrógeno, pero la invención no esta limitada a una aplicación particular. En la industria de procesos electrolíticos, la competitividad está asociada con varios factores, siendo el principal la reducción en el consumo de energía, relacionada directamente al voltaje eléctrico de operación. Entre los diversos componentes que contribuyen a la determinación del voltaje de operación, además de los factores asociados con la caída óhmica y el transporte de masa, los sobrevoltajes de las reacciones de desprendimiento de los dos productos, anódico y catódico (en el caso de electrolisis alcalina de cloro, el sobrevoltaje de desprendimiento anódico de cloro y el sobrevoltaje de desprendimiento catódico de hidrógeno) son de alta relevancia. En la practica industrial, tales sobrevoltajes son minimizados mediante el uso de catalizadores apropiados. El uso de cátodos que consisten de substratos metálicos, por ejemplo de níquel, cobre o acero, provistos con recubrimientos catalíticos a base de óxidos de rutenio, platino u otros metales nobles es conocido en el arte. La patente de los Estados Unidos No. 4.465.580 y la patente de los Estados Unidos No. 4.238.311 por ejemplo, divulgan cátodos de níquel provistos con un recubrimiento a base de óxido de rutenio mezclados con óxido de níquel capaces de disminuir el sobrevoltaje para el desprendimiento de hidrógeno catódico. También se conocen otros tipos de recubrimiento catalítico para substratos metálicos adecuados para catalizar el desprendimiento de hidrógeno, por ejemplo, con base en platino, en renio, en molibdeno opcionalmente en aleación con níquel, sobre óxido de molibdeno. La mayoría de estas formulaciones sin embargo muestran un tiempo de vida operativa bastante limitada en aplicaciones industriales comunes, probablemente debido a la pobre adhesión del recubrimiento con el substrato.

25 Puede obtenerse un cierto incremento en el tiempo de vida útil de los cátodos activados con metal noble en condiciones usuales de proceso mediante el depósito de una capa externa en la parte superior de la capa catalítica, que consiste de una aleación de níquel, cobalto o hierro con fósforo, boro o azufre, por ejemplo mediante un procedimiento químico (*electroless*), como se revela en la patente de los Estados Unidos No. 4.798.662. Además, la patente de los Estados Unidos No. 4.377.454 describe un cátodo que tiene un recubrimiento intermedio para protección contra la corrosión.

30 Tal tipo de hallazgo, sin embargo, deja totalmente sin resolver el problema de la tolerancia a las inversiones de corriente que algunas veces pueden tener lugar en los electrolizadores, casi siempre debidas a un mal funcionamiento inesperado, por ejemplo, durante las operaciones de mantenimiento. En tal situación, el anclaje del recubrimiento catalítico al substrato se ve más o menos seriamente comprometido, parte del componente activo siendo propenso al desprendimiento del substrato del cátodo, con la consecuente disminución de la eficiencia catalítica y el incremento del voltaje de operación. Este fenómeno es particularmente relevante en el caso de cátodos que contienen dióxido de rutenio, los cuales son vastamente aplicados en procesos industriales debido a su excelente actividad catalítica. Una medida de tal pérdida rápida de actividad puede ser detectada, como será claro para una persona capacitada en el arte, sometiendo muestras del electrodo a voltametría cíclica dentro de un rango de potencial entre la descarga catódica de hidrógeno y anódica de oxígeno: un decaimiento en el potencial de un electrodo en el rango de decenas de milivolts casi siempre es detectable desde los primeros ciclos. Esta pobre resistencia a las inversiones constituye un problema sin resolver para los principales tipos de cátodos activados para aplicaciones electrolíticas y especialmente para cátodos a base de óxido de rutenio opcionalmente en mezcla con óxido de níquel comúnmente empleado en procesos de electrolisis alcalina de cloro.

Resumen de la invención

Varios aspectos de la invención son expuestos en las reivindicaciones acompañantes.

50 En una forma de realización, la presente invención se refiere a un electrodo adecuado para funcionar como cátodo en procesos electrolíticos que comprenden un substrato conductor recubierto secuencialmente con una primer capa protectora intermedia, una capa catalítica y una segunda capa protectora externa, la primera y segunda capas protectoras comprenden una aleación que consiste de uno o más metales seleccionados entre níquel, cobalto y cromo y uno o más no metales seleccionados entre fósforo y boro; la aleación de las capas protectoras puede contener adicionalmente un elemento de transición, por ejemplo, seleccionado entre tungsteno y renio. En una forma de realización, la capa catalítica contiene óxidos de metales de transición no nobles, por ejemplo renio o molibdeno. En una forma de realización, la capa catalítica contiene metales del grupo del platino y óxidos o compuestos de los

mismos, por ejemplo, dióxido de rutenio. Las pruebas experimentales mostraron que el depósito de capas compactas y coherentes de las aleaciones definidas anteriormente, de manera externa a la capa catalítica y al mismo tiempo entre la capa catalítica y el sustrato, favorece en gran medida el anclaje catalítico, sin la caída óhmica adicional que afecta significativamente el potencial del electrodo.

- 5 En una forma de realización, por lo menos una de las dos capas protectoras consiste de una aleación la cual puede ser depositada mediante reducción química autocatalítica, de acuerdo con el proceso conocido por aquellos capacitados en el arte como "químico". Este tipo de procedimiento de fabricación puede tener la ventaja de ser fácilmente aplicable a sustratos de diferentes geometrías tales como laminas sólidas, perforadas o expandidas así como mallas, opcionalmente de espesor muy reducido, sin que se tengan que introducir cambios substanciales al proceso de fabricación en función de las diversas geometrías y tamaños, como ocurriría en el caso de un depósito galvánico. El depósito químico es adecuado para sustratos de varias clases de metales usados en la producción de cátodos, por ejemplo níquel, cobre, zirconio y varios tipos de aceros tales como los aceros inoxidables.

10 En una forma de realización, la aleación que puede ser depositada en forma química, es una aleación de níquel y fósforo en una proporción variable generalmente indicada como Ni - P.

- 15 En una forma de realización, la carga específica de la primera capa protectora, que es la capa intermedia que está directamente en contacto con el sustrato metálico, es menor, siendo por ejemplo aproximadamente la mitad de la carga específica de la segunda capa protectora más externa. En una forma de realización, la carga específica de la capa intermedia es de 5 - 15 g/m² y que la carga específica de la capa protectora externa es de 10 - 30 g/m². Las cargas anteriormente especificadas son suficientes para obtener capas macroscópicamente compactas y coherentes que confieren un anclaje apropiado de la capa catalítica a la base y una protección contra la acción agresiva del electrolito, sin obstaculizar el transporte de masa del mismo electrolito a los sitios catalíticos y la liberación del hidrógeno desprendido mediante la reacción catódica.

- 20 En una forma de realización, un método para la preparación de un cátodo como el descrito, comprende una etapa de deposición de la capa protectora intermedia en forma química poniendo al sustrato en contacto, por un tiempo suficiente, con una solución, gel o líquido iónico o secuencialmente con más soluciones, geles o líquidos iónicos que contienen los precursores de la aleación seleccionada; una etapa posterior de deposición de la capa catalítica mediante la aplicación de una solución precursora de los componentes catalíticos en uno o más ciclos con descomposición térmica después de cada ciclo; una etapa posterior de deposición de la capa protectora externa en forma química, análoga a la etapa de deposición de la capa intermedia.

- 25 En una forma de realización, se puede depositar una capa de una aleación de níquel-fósforo como la capa intermedia protectora o la capa externa por medio de una inmersión secuencial en una primera solución que contiene 0,1 - 5 g de PdCl₂ en un medio ácido durante 10 - 300 s; una segunda solución que contiene 10 - 100 g/l de NaH₂PO₂ durante 10 - 300 s; una tercera solución que contiene 5 - 50 g/l de NaH₂PO₂ y opcionalmente NiSO₄, (NH₄)₂SO₄ y Na₃C₃H₅O(CO₂)₃ en un medio básico de amoníaco durante 30 minutos - 4 horas.

- 30 En una forma de realización, la solución precursora catalizadora contiene Ru(NO)_x(NO₃)₂ o RuCl₃.

Algunos de los resultados más significativos obtenidos por los inventores se presentan en los siguientes ejemplos, que no pretenden constituirse en limitantes del alcance de la invención.

Ejemplo 1

- 35 Una malla de níquel con dimensiones de 100 mm X 100 mm X 1 mm, fue limpiada con un chorro de arena, atacada con HCl y desengrasada con acetona de acuerdo con un procedimiento estándar, luego sometida a un tratamiento de deposición química mediante inmersión secuencial en tres soluciones acuosas que tienen la siguiente composición:

– Solución A: 1 g/l PdCl₂ + 4 ml/l de HCl

– Solución B: 50 g/l de NaH₂PO₂

- 40 – Solución C: 20 g/l NiSO₄ + 30 g/l de (NH₄)₂SO₄ + 30 g/l de NaH₂PO₂ + 10 g/l de Na₃C₃H₅O(CO₂)₃ (citrato trisódico) + 10 ml/l de amoníaco.

Se sumergió secuencialmente la malla durante 60 segundos en la solución A, segundos en la solución B y 2 horas en la solución C.

Al final del tratamiento, se observó un depósito superficial de aproximadamente 10 g/m² de aleación de Ni - P.

- 50 La misma malla fue activada posteriormente con un recubrimiento de RuO₂ que consiste de dos capas, la primera

5 depositada en un solo recubrimiento por medio de la aplicación de RuCl_3 disuelto en una mezcla de HCl acuoso y 2-propanol, seguido por descomposición térmica, de la última capa depositada en dos recubrimientos por medio de la aplicación de RuCl_3 disuelto en 2-propanol, con posterior descomposición térmica después de cada recubrimiento. Las etapas de descomposición térmica fueron llevadas a cabo en un horno de ventilación forzada con un ciclo térmico de 10 minutos a 70 - 80 °C y 10 minutos a 500 °C. De ésta manera se depositaron 9 g/m² de Ru expresado como metal.

La malla así activada fue nuevamente sometida a un tratamiento de deposición química mediante inmersión en las tres soluciones indicadas anteriormente, hasta obtener el depósito de una capa protectora externa que consiste de aproximadamente 20 g/m² de aleación de Ni - P.

10 Tres muestras de 1 cm² cortadas de la malla activada mostraron un potencial catódico promedio inicial corregido por IR de -930 mV/NHE a 3 kA/m² con desprendimiento de hidrógeno en NaOH al 33%, a una temperatura de 90 °C, que indica una excelente actividad catalítica. Las mismas muestras fueron posteriormente sometidas a voltametría cíclica en el intervalo de -1 a +0,5 V/NHE con una velocidad de barrido de 10 mV/s; el cambio de potencial catódico promedio después de 25 ciclos fue de 35 mV indicando una excelente tolerancia a la inversión de corriente.

15 A partir de la misma malla activada se cortaron también 3 muestras de 2 cm² de superficie para ser sometidas a una prueba de vida acelerada con desprendimiento de hidrógeno catódico en condiciones de proceso exasperado utilizando NaOH al 33% a 90°C como electrolito y programando una densidad de corriente de 10 kA/m². La prueba consiste en la detección periódica del potencial catódico, siguiendo su evolución en el tiempo y registrando el tiempo de desactivación. Esto último se define como el tiempo requerido para alcanzar un incremento de potencial de 100 mV con respecto al valor de partida. El tiempo de desactivación promedio de las tres muestras fue de 3.670 horas.

Ejemplo 2

25 Una malla de níquel con dimensiones de 100 mm X 100 mm X 1 mm, fue limpiada con un chorro de arena, atacada con HCl y desengrasada con acetona de acuerdo con un procedimiento estándar, luego sometida a un tratamiento de deposición química mediante inmersión durante 1 hora en una solución acuosa que tienen la siguiente composición: 35 g/l NiSO_4 + 20 g/l de MgSO_4 + 10 g/l de NaH_2PO_2 + 10 g/l de $\text{Na}_3\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{CO}_2)_3$ 10 g/l de CH_3COONa .

Al final del tratamiento, se observó un deposición superficial de aproximadamente de 8 g/m² de aleación de Ni - P.

30 La misma malla fue activada posteriormente con un recubrimiento de RuO_2 que consiste de dos capas, la primera depositada en un solo recubrimiento por medio de la aplicación de RuCl_3 disuelto en una mezcla de HCl acuoso y 2-propanol, seguido por descomposición térmica, de la última capa depositada en dos recubrimientos por medio de la aplicación de RuCl_3 disuelto en 2-propanol, con posterior descomposición térmica después de cada recubrimiento. Las etapas de descomposición térmica fueron llevadas a cabo en un horno de ventilación forzada con un ciclo térmico de 10 minutos a 70 - 80 °C y 10 minutos a 500 °C. De ésta manera se depositaron 9 g/m² de Ru expresado como metal.

35 La malla así activada fue nuevamente sometida a un tratamiento de deposición química mediante inmersión en la solución indicada anteriormente, hasta obtener el depósito de una capa protectora externa que consiste de aproximadamente 25 g/m² de aleación de Ni - P.

40 Tres muestras de 1 cm² cortadas de la malla activada mostraron un potencial catódico promedio inicial corregido por IR de -935 mV/NHE a 3 kA/m² con desprendimiento de hidrógeno en NaOH al 33%, a una temperatura de 90 °C. Las mismas muestras fueron posteriormente sometidas a voltametría cíclica en el intervalo de -1 a +0,5 V/NHE con una velocidad de barrido de 10 mV/s; el cambio de potencial catódico promedio después de 25 ciclos fue de 35 mV indicando una excelente tolerancia a la inversión de corriente.

45 A partir de la misma malla activada, se cortaron también 3 muestras de 2 cm² de superficie para ser sometidas a la misma prueba de vida acelerada descrita en el ejemplo 1. El tiempo de desactivación promedio de las tres muestras fue de 3.325 horas.

Ejemplo 3

50 Se repitió el ejemplo 1 sobre una malla de níquel de un tamaño de 100 mm X 100 mm X 0.16 mm después de añadir una pequeña cantidad del espesante (goma xantana) a las soluciones A y B, y del mismo componente a una solución equivalente a C pero con todos los solutos en una concentración triple. Se obtuvieron geles homogéneos que podían ser aplicados con una brocha en los tres casos.

Se aplicaron secuencialmente los tres geles a la malla de níquel, hasta obtener una deposición superficial de aproximadamente 5 g/m² de aleación de Ni - P.

La misma malla fue activada posteriormente con un recubrimiento de RuO₂ que consiste de dos capas, la primera depositada en un solo recubrimiento por medio de la aplicación de RuCl₃ disuelto en una mezcla de HCl acuoso y 2-propanol, seguido por descomposición térmica, de la última capa depositada en dos recubrimientos por medio de la aplicación de RuCl₃ disuelto en 2-propanol, con posterior descomposición térmica después de cada recubrimiento.

- 5 Las etapas de descomposición térmica fueron llevadas a cabo en un horno de ventilación forzada con un ciclo térmico de 10 minutos a 70 - 80 °C y 10 minutos a 500 °C. De ésta manera se depositaron 9 g/m² de Ru expresado como metal.

Los tres geles anteriores fueron aplicados nuevamente en forma secuencial a la malla así activada, hasta obtener el depósito superficial de aproximadamente 10 g/m² de aleación de Ni - P.

- 10 Tres muestras de 1 cm² cortadas de la malla activada mostraron un potencial catódico promedio inicial corregido por IR de -936 mV/NHE a 3 kA/m² con desprendimiento de hidrógeno en NaOH al 33%, a una temperatura de 90 °C. Las mismas muestras fueron posteriormente sometidas a voltametría cíclica en el intervalo de -1 a +0,5 V/NHE con una velocidad de barrido de 10 mV/s; el cambio de potencial catódico promedio después de 25 ciclos fue de 38 mV indicando una excelente tolerancia a la inversión de corriente.

- 15 A partir de la misma malla activada se cortaron también 3 muestras de 2 cm² de superficie para ser sometidas a la misma prueba de vida acelerada descrita en el ejemplo 1. El tiempo de desactivación promedio de las muestras fue de 3.140 horas.

Ejemplo comparativo 1

- 20 Una malla de níquel de 100 mm X 100 mm X 1 mm fue limpiada con chorro de arena, atacada con HCl y desengrasada con acetona de acuerdo con un procedimiento estándar, luego activada directamente sin la aplicación de ninguna capa intermedia protectora con un recubrimiento de RuO₂ que consiste de dos capas con una carga total de 9 g/m² de Ru expresado como metal, de acuerdo con los ejemplos previos.

- 25 Tres muestras de 1 cm² cortadas de la malla activada mostraron un potencial catódico promedio inicial corregido por IR de -928 mV/NHE a 3 kA/m² con desprendimiento de hidrógeno en NaOH al 33%, a una temperatura de 90 °C. Las mismas muestras fueron posteriormente sometidas a voltametría cíclica en el intervalo de -1 a +0,5 V/NHE con una velocidad de barrido de 10 mV/s; el cambio de potencial catódico promedio después de 25 ciclos fue de 160 mV indicando una tolerancia no óptima a la inversión de corriente.

- 30 A partir de la misma malla activada se cortaron también 3 muestras de 2 cm² de superficie para ser sometidas a la misma prueba de vida acelerada descrita en el ejemplo 1. El tiempo de desactivación promedio de las muestras fue de 2.092 horas.

Ejemplo comparativo 2

- 35 Una malla de níquel de 100 mm X 100 mm X 1 mm fue limpiada con chorro de arena, atacada con HCl y desengrasada con acetona de acuerdo con un procedimiento estándar, luego activada directamente sin la aplicación de ninguna capa intermedia protectora con un recubrimiento de RuO₂ que consiste de dos capas con una carga total de 9 g/m² de Ru expresado como metal, de acuerdo con los ejemplos previos.

La malla así activada fue nuevamente sometida a un tratamiento de deposición química mediante inmersión en las tres soluciones del Ejemplo 1, hasta obtener el depósito superficial de una capa protectora externa que consiste de aproximadamente 30 g/m² de aleación de Ni - P.

- 40 Tres muestras de 1 cm² cortadas de la malla activada mostraron un potencial catódico promedio inicial corregido por IR de -927 mV/NHE a 3 kA/m² con desprendimiento de hidrógeno en NaOH al 33%, a una temperatura de 90 °C. Las mismas muestras fueron posteriormente sometidas a voltametría cíclica en el intervalo de -1 a +0,5 V/NHE con una velocidad de barrido de 10 mV/s; el cambio de potencial catódico promedio después de 25 ciclos fue de 60 mV indicando una tolerancia no óptima a la inversión de corriente.

- 45 A partir de la misma malla activada se cortaron también 3 muestras de 2 cm² de superficie para ser sometidas a la misma prueba de vida acelerada descrita en el ejemplo 1. El tiempo de desactivación promedio de las muestras fue de 2.760 horas.

La descripción previa no pretende limitar la invención, que puede ser usada de acuerdo con las diferentes formas de realización sin apartarse de los alcances de la misma, y cuya extensión está unívocamente definida mediante las reivindicaciones adjuntas.

- 50 A lo largo de toda la descripción y las reivindicaciones de la presente solicitud, el término "comprende" y las diferentes variaciones de la misma tales como "que comprende" no pretenden excluir la presencia de otros elementos o aditivos.

La discusión de los documentos, actas, materiales, dispositivos, artículos y similares está incluida en ésta memoria descriptiva solamente con el propósito de proporcionar un contexto para la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Cátodo adecuado para el desprendimiento de hidrógeno en procesos electrolíticos que comprende un sustrato conductor recubierto con una primera capa protectora intermedia, una capa catalítica y una segunda capa protectora externa, dichas primera y segunda capas protectoras comprendiendo una aleación que consiste de al menos un metal seleccionado entre níquel, cobalto y cromo, al menos un no metal seleccionado entre fósforo y boro y opcionalmente un elemento de transición seleccionado entre tungsteno y renio.
- 5 2. Un cátodo de acuerdo con la reivindicación 1 en donde dicha capa catalítica comprende al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste de los metales del grupo del molibdeno, renio y platino.
3. El cátodo de acuerdo con la reivindicación 2 en donde dicha capa catalítica contiene RuO_2 .
- 10 4. El cátodo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones previas en donde al menos una de dicha primera y dicha segunda capas protectoras comprende una aleación de níquel y fósforo.
5. El cátodo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones previas en donde dicho sustrato conductor es un sólido, perforado sobre una lámina expandida o una malla elaborada a partir de níquel, cobre, zirconio o acero inoxidable.
- 15 6. El cátodo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones previas en donde dicha primera capa protectora tiene una carga específica de 5 - 15 g/m^2 y dicha segunda capa protectora tiene una carga específica de 10 - 30 g/m^2 .
7. Método para fabricar un cátodo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 que comprende las etapas de:
 - a) deposición química de dicha primera capa protectora poniendo en contacto dicho sustrato conductor con al menos una primera solución, gel o líquido iónico que contiene los precursores de dicha aleación
 - b) aplicación de dicha capa catalítica por medio de descomposición térmica de al menos una solución precursora catalítica en uno o más ciclos
 - c) deposición química de dicha segunda capa protectora poniendo en contacto dicho sustrato conductor que cuenta con una capa catalítica con al menos una segunda solución, gel o líquido iónico que contiene los precursores de dicha aleación.
- 25 8. El método de acuerdo con la reivindicación 7 en donde al menos una de dicha al menos una primera y dicha al menos una segunda solución que contiene los precursores de dicha aleación contiene NaH_2PO_2 .
9. El método de acuerdo con la reivindicación 7 en donde dicha deposición de dicha primera y/o de dicha capa protectora se lleva a cabo mediante inmersión secuencial en:
 - 30 a) una primera solución que contiene 0,1 - 5 g de PdCl_2 en un medio ácido durante 10 - 300 s;
 - b) una segunda solución que contiene 10 - 100 g/l de NaH_2PO_2 durante 10 - 300 s;
 - c) una tercera solución que contiene 5 - 50 g/l de NaH_2PO_2 y opcionalmente NiSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y $\text{Na}_3\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{CO}_2)_3$ que se tornó alcalina por medio de amoníaco durante 0,5 - 4 horas.
- 35 10. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9 en donde dicha al menos una solución precursora catalítica contiene $\text{Ru}(\text{NO})_x(\text{NO}_3)_2$ o RuCl_3 .