(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 542 609**

(51) Int. Cl.:
***C25B 11/04*** (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.02.2011 E 11704080 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2015 EP 2539490**

(54) Título: **Electrodo para procesos electroquímicos y método para obtener el mismo**

(30) Prioridad:

**22.02.2010 IT MI20100268**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
**07.08.2015**

(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 2 542 609 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 procesos electroquímicos y método para obtener el mismo

Campo de la invención

La invención se refiere a un electrodo para procesos electrolíticos, en particular a un cátodo adecuado para el desprendimiento de hidrógeno en un proceso electrolítico industrial y a un método para obtener el mismo.

Antecedentes de la invención

La invención se refiere a un electrodo para procesos electrolíticos, en particular a un cátodo adecuado para el desprendimiento de hidrógeno en un proceso electrolítico industrial. La electrólisis de salmueras alcalinas para la producción simultánea de cloro y álcali y los procesos electroquímicos de fabricación de hipoclorito y clorato son los ejemplos más típicos de aplicaciones electrolíticas industriales en las que el hidrógeno se desprende catódicamente, pero el electrodo no está limitado a ninguna aplicación particular. En la industria de los procesos electrolíticos, la competitividad depende de varios factores y primordialmente de la reducción del consumo de energía, que se asocia directamente con la tensión de funcionamiento. Este es el principal motivo detrás de los esfuerzos dirigidos a reducir los diversos componentes que componen la tensión de celda, siendo la sobretensión catódica uno de ellos. Las sobretensiones catódicas que pueden obtenerse de manera natural con electrodos de materiales químicamente resistentes (por ejemplo acero al carbono) libres de activación catalítica se consideraron aceptables durante mucho tiempo. No obstante, el mercado requiere cada vez más, para esta tecnología específica, un producto cáustico de alta concentración, haciendo inviable el uso de cátodos de acero al carbono debido a problemas de corrosión; además, el aumento del coste de energía ha hecho económicamente más conveniente el uso de catalizadores que facilitan el desprendimiento catódico de hidrógeno. Una posible solución es el uso de sustratos de níquel, químicamente más resistentes que el acero al carbono, acoplado con recubrimientos catalíticos a base de platino. Los cátodos de este tipo normalmente están caracterizados por sobretensiones de cátodo aceptablemente reducidas, aunque resultan bastante costosos debido a su contenido en platino y a su limitada vida útil, probablemente provocada por la mala adhesión del recubrimiento al sustrato. Puede obtenerse una mejora parcial en la adhesión de recubrimientos catalíticos sobre sustratos de níquel añadiendo cerio a la formulación de la capa catalítica, opcionalmente como capa porosa externa cuyo objetivo es proteger la capa catalítica a base de platino subyacente. Sin embargo, este tipo de cátodo es propenso a sufrir daños considerables tras las inversiones de corriente ocasionales que tienen lugar de manera inevitable en caso de un funcionamiento defectuoso de las centrales industriales.

Puede obtenerse una mejora parcial en la tolerancia a inversión de corriente activando el sustrato catódico de níquel con un recubrimiento que consiste en dos fases distintas, una primera fase que contiene el catalizador a base de metal noble y una segunda fase que comprende paladio, opcionalmente en mezcla con plata, que tiene una función protectora. Sin embargo, este tipo de electrodo presenta una actividad catalítica suficiente sólo cuando la fase de metal noble contiene altas cantidades de platino, preferiblemente con una adición significativa de rodio; sustituir el platino por un rutenio más económico en la fase catalítica conlleva por ejemplo la generación de sobretensiones catódicas considerablemente más altas. Además, la preparación del recubrimiento que consiste en dos fases distintas requiere un control del proceso extremadamente delicado para conseguir resultados suficientemente reproducibles.

El documento US 5358889 da a conocer un precursor que contiene ácido acético en una concentración del 1 al 30% en peso. El documento WO 2008/043766 da a conocer un método de fabricación de un electrodo similar.

Por tanto, se ha demostrado la necesidad de proporcionar una nueva composición de cátodo para procesos electrolíticos industriales, en particular para procesos electrolíticos con desprendimiento catódico de hidrógeno, que se caracterice, con respecto a las formulaciones de la técnica anterior, por una actividad catalítica equivalente o superior, un coste global menor en cuanto a materiales de partida, una reproducibilidad más alta de la preparación y una vida útil y tolerancia a inversión de corriente accidental equivalente o superior en condiciones de funcionamiento normales.

Sumario de la invención

En las reivindicaciones adjuntas se indican diversos aspectos de la invención.

En una realización, un electrodo para procesos electrolíticos comprende un sustrato de metal, por ejemplo compuesto por níquel, cobre o acero al carbono, recubierto con una capa catalítica que comprende 4-40 g/m$^2$ de rutenio opcionalmente en forma de óxido, preparado mediante aplicación y descomposición térmica en múltiples capas de recubrimiento de un precursor que comprende un nitrato de rutenio en disolución acética libre de cloruros. En una realización, la capa catalítica también contiene 1-10 g/m$^2$ de tierras raras, por ejemplo praseodimio, en forma de óxidos, y opcionalmente 0,4-4 g/m$^2$ de paladio.

Según otro aspecto, un precursor adecuado para la fabricación de un electrodo para desprendimiento de gas en procesos electrolíticos, por ejemplo desprendimiento catódico de hidrógeno, comprende un nitrato de rutenio disuelto en una disolución libre de cloruro que contiene más del 30%, y más preferiblemente desde el 35 hasta el 50% en peso, de ácido acético. Los inventores observaron con sorpresa que la actividad, la duración y la tolerancia a inversiones de los electrodos usados como cátodos para el desprendimiento de hidrógeno catalizada con rutenio resultan ser notablemente superiores siempre que se usen precursores a base de nitrato en una disolución acética sustancialmente libre de cloruro en la fabricación de los mismos, en lugar del precursor común de la técnica anterior que consistía en $RuCl_3$ en una disolución de ácido clorhídrico. Sin desear limitar la invención a ninguna teoría en particular, esto puede deberse a la formación de una especie compleja en la que un átomo de rutenio se coordina con grupos acéticos o carbonilos, en ausencia de uniones de coordinación con cloruro; esta especie compleja aporta efectos morfológicos, estructurales o compositivos que se reflejan en rendimientos mejorados del electrodo obtenidos por medio de su descomposición especialmente en cuanto a duración y tolerancia a inversión de corriente. En una realización, el nitrato de rutenio empleado es nitrato de Ru(III)-nitrosilo, un compuesto comercialmente disponible expresado por la fórmula $Ru(NO)(NO_3)_3$ o escrito a veces como $Ru(NO)(NO_3)_x$ para indicar que el estado de oxidación promedio del rutenio puede ser ligeramente diferente a 3. Esta especie, que en una realización está presente en el precursor a una concentración de 60-200 g/l, tiene la ventaja de estar fácilmente disponible en cantidades suficientes para una producción industrial de electrodos. En una realización, la disolución de precursor también comprende nitratos de tierras raras, que tienen la ventaja de proporcionar una estabilidad adicional al recubrimiento de electrodo que puede obtenerse por la descomposición térmica del mismo precursor. Los inventores han descubierto que la adición de $Pr(NO_3)_2$ a una concentración de 15-50 g/l aporta características deseables de estabilidad de funcionamiento y tolerancia a inversiones de corriente al recubrimiento obtenido por la descomposición del precursor. En una realización, la disolución de precursor también comprende 5-30 g/l de nitrato de paladio; la presencia de paladio en el recubrimiento que puede obtenerse por descomposición térmica del precursor puede tener la ventaja de aportar una tolerancia mejorada a inversiones de corriente, especialmente a largo plazo. Según otro aspecto, un método para producir un precursor a base de rutenio adecuado para la fabricación de un electrodo para desprendimiento de gas en procesos electrolíticos comprende la preparación de una disolución de rutenio mediante la disolución de nitrato de rutenio en ácido acético glacial con agitación, añadiendo opcionalmente unas pocas gotas de ácido nítrico para facilitar su disolución, seguido por una dilución con ácido acético al 5-20% en peso hasta obtenerse la concentración requerida de rutenio. En una realización, un método para la fabricación de un precursor a base de rutenio y tierras raras comprende: la preparación de una disolución de rutenio mediante la disolución de un nitrato de rutenio en ácido acético glacial con agitación, añadiendo opcionalmente unas pocas gotas de ácido nítrico; la preparación de una disolución de tierras raras mediante la disolución de un nitrato de tierras raras, por ejemplo $Pr(NO_3)_2$, en ácido acético glacial con agitación, añadiendo opcionalmente unas pocas gotas de ácido nítrico; el mezclado, opcionalmente con agitación, de la disolución de rutenio con la disolución de tierras raras; la dilución con ácido acético al 5-20% en peso hasta obtenerse la concentración requerida de rutenio y de tierras raras. En una realización, la dilución con ácido acético al 5-20% también puede efectuarse sobre la disolución de rutenio y/o sobre la disolución de tierras raras antes del mezclado.

Según otro aspecto, un método para la fabricación de un electrodo para desprendimiento de gas en procesos electrolíticos, por ejemplo para desprendimiento catódico de hidrógeno, comprende la aplicación en múltiples capas de recubrimiento sobre un sustrato de metal y la posterior descomposición térmica a 400-600ºC de un precursor a base de nitrato de rutenio con la adición opcional de nitratos de tierras raras o paladio en disolución acética como se describió anteriormente; el precursor puede aplicarse a una malla o a una malla expandida o perforada de níquel, por ejemplo por medio de técnicas de pulverización electrostática, cepillado, inmersión u otras técnicas conocidas. Tras la deposición de cada capa de recubrimiento de precursor, el sustrato puede someterse a una etapa de secado, por ejemplo de 5-15 minutos a 80-100ºC, seguida por descomposición térmica a 400-600ºC durante un tiempo no inferior a dos minutos y habitualmente comprendido entre 5 y 20 minutos. Las concentraciones indicadas anteriormente permiten de manera indicativa la deposición de 10-15 $g/m^2$ de rutenio en 4-10 capas de recubrimiento.

Algunos de los resultados más significativos obtenidos por los inventores se describen en los siguientes ejemplos que no pretenden limitar la extensión de la invención.

**EJEMPLO 1**

Se disolvió una cantidad de $Ru(NO)(NO_3)_3$ correspondiente a 100 g de Ru en 300 ml de ácido acético glacial con adición de unos pocos ml de ácido nítrico concentrado. Se agitó la disolución durante tres horas manteniendo la temperatura a 50ºC. Entonces se llevó la disolución hasta un volumen de 500 ml con ácido acético al 10% en peso (disolución de rutenio).

De manera separada, se disolvió una cantidad de $Pr(NO_3)_2$ correspondiente a 100 g de Pr en 300 ml de ácido acético glacial con adición de unos pocos ml de ácido nítrico concentrado. Se agitó la disolución durante tres horas manteniendo la temperatura a 50ºC. Entonces se llevó la disolución hasta un volumen de 500 ml con ácido acético al 10% en peso (disolución de tierras raras).

Se mezclaron 480 ml de la disolución de rutenio con 120 ml de la disolución de tierras raras y se dejó con agitación durante cinco minutos. La disolución así obtenida se llevó hasta 1 litro con ácido acético al 10% en peso (precursor).

Se sometió una malla de níquel de 200 con un tamaño de 100 mm x 100 mm x 0,89 mm a un proceso de granallado con corindón, ataque químico en HCl al 20% a 85ºC durante 2 minutos y recocido térmico a 500ºC durante 1 hora. Entonces se aplicó el precursor mediante cepillado en 6 capas de recubrimiento subsiguientes, llevando a cabo un tratamiento de secado durante 10 minutos a 80-90ºC y una descomposición térmica durante 10 minutos a 500ºC después de cada capa de recubrimiento hasta obtenerse una deposición de 11,8 g/m$^2$ de Ru y 2,95 g/m$^2$ de Pr.

La muestra se sometió a una prueba de rendimiento, que mostró un potencial catódico inicial de caída óhmica corregida de -924 mV/NHE a 3 kA/m$^2$ con desprendimiento de hidrógeno en NaOH al 33%, a una temperatura de 90ºC, lo que indica una actividad catalítica excelente.

La misma muestra se sometió posteriormente a voltametría cíclica en un intervalo de -1 a +0,5 V/NHE a una velocidad de barrido de 10 mV/s; después de 25 ciclos, el potencial catódico fue de -961 mV/NHE, lo que indica una tolerancia a inversión de corriente excelente.

**EJEMPLO 2**

Se disolvió una cantidad de $Ru(NO)(NO_3)_3$ correspondiente a 100 g de Ru en 300 ml de ácido acético glacial con adición de unos pocos ml de ácido nítrico concentrado. Se agitó la disolución durante tres horas manteniendo la temperatura a 50ºC. Entonces se llevó la disolución hasta un volumen de 1 litro con ácido acético al 10% en peso (precursor).

Se sometió una malla de níquel de 200 con un tamaño de 100 mm x 100 mm x 0,89 mm a un proceso de granallado con corindón, ataque químico en HCl al 20% a 85ºC durante 2 minutos y recocido térmico a 500ºC durante 1 hora. Entonces se aplicó el precursor obtenido anteriormente mediante cepillado en 7 capas de recubrimiento subsiguientes, llevando a cabo un tratamiento de secado durante 10 minutos a 80-90ºC y una descomposición térmica durante 10 minutos a 500ºC después de cada capa de recubrimiento hasta obtenerse una deposición de 12 g/m$^2$ de Ru.

La muestra se sometió a una prueba de rendimiento, que mostró un potencial catódico inicial de caída óhmica corregida de -925 mV/NHE a 3 kA/m$^2$ con desprendimiento de hidrógeno en NaOH al 33%, a una temperatura de 90ºC, lo que indica una actividad catalítica excelente.

La misma muestra se sometió posteriormente a voltametría cíclica en un intervalo de -1 a +0,5 V/NHE a una velocidad de barrido de 10 mV/s; después de 25 ciclos, el potencial catódico fue de -979 mV/NHE, lo que indica una tolerancia a inversión de corriente excelente.

**CONTRAEJEMPLO 1**

Se sometió una malla de níquel de 200 con un tamaño de 100 mm x 100 mm x 0,89 mm a un proceso de granallado con corindón, ataque químico en HCl al 20% a 85ºC durante 2 minutos y recocido térmico a 500ºC durante 1 hora. Entonces se activó la malla aplicando $RuCl_3$ en disolución nítrica mediante cepillado a una concentración de 96 g/l, llevando a cabo un tratamiento de secado durante 10 minutos a 80-90ºC y una descomposición térmica durante 10 minutos a 500ºC después de cada capa de recubrimiento hasta obtenerse una deposición de 12,2 g/m$^2$ de Ru.

La muestra se sometió a una prueba de rendimiento, que mostró un potencial catódico inicial de caída óhmica corregida de -942 mV/NHE a 3 kA/m$^2$ con desprendimiento de hidrógeno en NaOH al 33%, a una temperatura de 90ºC, lo que indica una actividad catalítica decente.

La misma muestra se sometió posteriormente a voltametría cíclica en un intervalo de -1 a +0,5 V/NHE a una velocidad de barrido de 10 mV/s; después de 25 ciclos, el potencial catódico fue de -1100 mV/NHE, lo que indica una tolerancia a inversión de corriente modesta.

**CONTRAEJEMPLO 2**

Se disolvió una cantidad de $RuCl_3$ correspondiente a 100 g de Ru en 300 ml de ácido acético glacial con adición de unos pocos ml de ácido nítrico concentrado. Se agitó la disolución durante tres horas manteniendo la temperatura a 50ºC. Entonces se llevó la disolución hasta un volumen de 500 ml con ácido acético al 10% en peso (disolución de rutenio).

De manera separada, se disolvió una cantidad de $Pr(NO_3)_2$ correspondiente a 100 g de Pr en 300 ml de ácido acético glacial con adición de unos pocos ml de ácido nítrico concentrado. Se agitó la disolución durante tres horas manteniendo la temperatura a 50ºC. Entonces se llevó la disolución hasta un volumen de 500 ml con ácido acético al 10% en peso (disolución de tierras raras).

Se mezclaron 480 ml de la disolución de rutenio con 120 ml de la disolución de tierras raras y se dejó con agitación durante cinco minutos. La disolución así obtenida se llevó hasta 1 litro con ácido acético al 10% en peso (precursor).

Se sometió una malla de níquel de 200 con un tamaño de 100 mm x 100 mm x 0,89 mm a un proceso de granallado con corindón, ataque químico en HCl al 20% a 85ºC durante 2 minutos y recocido térmico a 500ºC durante 1 hora. Entonces se aplicó el precursor mediante cepillado en 7 capas de recubrimiento subsiguientes, llevando a cabo un tratamiento de secado durante 10 minutos a 80-90ºC y una descomposición térmica durante 10 minutos a 500ºC después de cada capa de recubrimiento hasta obtenerse una deposición de 12,6 g/m$^2$ de Ru y 1,49 g/m$^2$ de Pr.

La muestra se sometió a una prueba de rendimiento, que mostró un potencial catódico inicial de caída óhmica corregida de -932 mV/NHE a 3 kA/m$^2$ con desprendimiento de hidrógeno en NaOH al 33%, a una temperatura de 90ºC, lo que indica una actividad catalítica buena.

La misma muestra se sometió posteriormente a voltametría cíclica en un intervalo de -1 a +0,5 V/NHE a una velocidad de barrido de 10 mV/s; después de 25 ciclos, el potencial catódico fue de -1080 mV/NHE, lo que indica una tolerancia a inversión de corriente modesta.

**CONTRAEJEMPLO 3**

Se disolvió una cantidad de $Ru(NO)(NO_3)_3$ correspondiente a 100 g de Ru en 500 ml de ácido clorhídrico al 37% en volumen con adición de unos pocos ml de ácido nítrico concentrado. Se agitó la disolución durante tres horas manteniendo la temperatura a 50ºC. Entonces se llevó la disolución hasta un volumen de 500 ml con ácido acético al 10% en peso (disolución de rutenio).

De manera separada, se disolvió una cantidad de $Pr(NO_3)_2$ correspondiente a 100 g de Pr en 500 ml de ácido clorhídrico al 37% en volumen con adición de unos pocos ml de ácido nítrico concentrado. Se agitó la disolución durante tres horas manteniendo la temperatura a 50ºC (disolución de tierras raras).

Se mezclaron 480 ml de la disolución de rutenio con 120 ml de la disolución de tierras raras y se dejó con agitación durante cinco minutos. La disolución así obtenida se llevó hasta 1 litro con ácido clorhídrico 1 N (precursor).

Se sometió una malla de níquel de 200 con un tamaño de 100 mm x 100 mm x 0,89 mm a un proceso de granallado con corindón, ataque químico en HCl al 20% a 85ºC durante 2 minutos y recocido térmico a 500ºC durante 1 hora. Entonces se aplicó el precursor mediante cepillado en 7 capas de recubrimiento subsiguientes, llevando a cabo un tratamiento de secado durante 10 minutos a 80-90ºC y una descomposición térmica durante 10 minutos a 500ºC después de cada capa de recubrimiento hasta obtenerse una deposición de 13,5 g/m$^2$ de Ru y 1,60 g/m$^2$ de Pr.

La muestra se sometió a una prueba de rendimiento, que mostró un potencial catódico inicial de caída óhmica corregida de -930 mV/NHE a 3 kA/m$^2$ con desprendimiento de hidrógeno en NaOH al 33%, a una temperatura de 90ºC, lo que indica una actividad catalítica buena.

La misma muestra se sometió posteriormente a voltametría cíclica en un intervalo de -1 a +0,5 V/NHE a una velocidad de barrido de 10 mV/s; después de 25 ciclos, el potencial catódico fue de -1090 mV/NHE, lo que indica una tolerancia a inversión de corriente modesta.

La descripción anterior no debe interpretarse como que limita la invención, que puede usarse según diferentes realizaciones sin apartarse del alcance de la misma, y cuya extensión sólo se define por las reivindicaciones adjuntas.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones de la presente solicitud, el término “comprender” y variaciones del mismo tales como “que comprende” y “comprende” no pretenden excluir la presencia de otros elementos, componentes o etapas de proceso adicionales.

**REIVINDICACIONES**

1. Precursor adecuado para la producción de un electrodo para el desprendimiento de gas en procesos electrolíticos, que comprende un nitrato de rutenio disuelto en una disolución acuosa libre de cloruro que contiene ácido acético a una concentración superior al 30% en peso.

2. Precursor según la reivindicación 1, en el que la concentración de dicho ácido acético es del 35 al 50% en peso.

3. Precursor según la reivindicación 1 ó 2, en el que dicho nitrato de rutenio es nitrato de rutenio-nitrosilo a una concentración de 60 a 200 g/l.

4. Precursor según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicha disolución acuosa comprende al menos un nitrato de una tierra rara.

5. Precursor según la reivindicación 4, en el que dicho al menos un nitrato de una tierra rara es $Pr(NO_3)_2$ a una concentración de 15 a 50 g/l.

6. Precursor según la reivindicación 4 ó 5, en el que dicha disolución acuosa comprende nitrato de paladio a una concentración de 5 a 30 g/l.

7. Método para la preparación del precursor según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende la preparación de una disolución de rutenio mediante la disolución de dicho nitrato de rutenio en ácido acético glacial con agitación, con la adición opcional de ácido nítrico, seguido por una dilución con una disolución acuosa de ácido acético a una concentración del 5 al 20% en peso.

8. Método para la preparación del precursor según la reivindicación 4 ó 5, que comprende las siguientes etapas simultáneas o secuenciales:

- preparar una disolución de rutenio mediante la disolución de dicho nitrato de rutenio en ácido acético glacial con agitación, con la adición opcional de ácido nítrico;

- preparar una disolución de tierras raras mediante la disolución de dicho al menos un nitrato de una tierra rara en ácido acético glacial con agitación, con la adición opcional de ácido nítrico;

- mezclar con agitación opcional dicha disolución de rutenio con dicha disolución de tierras raras;

- posteriormente diluir opcionalmente con una disolución acuosa de ácido acético a una concentración del 5 al 20% en peso.

9. Método según la reivindicación 8, que comprende una etapa de dilución de dicha disolución de rutenio y/o dicha disolución de tierras raras con una disolución acuosa de ácido acético a una concentración del 5 al 20% en peso antes de dicha etapa de mezclado.

10. Método para la fabricación de un electrodo para el desprendimiento de gas en procesos electrolíticos, que comprende la aplicación del precursor según una de las reivindicaciones 1 a 6 a un sustrato de metal en múltiples capas de recubrimiento, con descomposición térmica a 400-600ºC durante un tiempo de no menos de 2 minutos después de cada capa de recubrimiento.

11. Método según la reivindicación 10, en el que dicho sustrato de metal es una malla o una lámina expandida o perforada compuesta por níquel.

12. Electrodo para el desprendimiento catódico de hidrógeno en procesos electrolíticos que comprende un sustrato de metal recubierto con una capa catalítica que contiene de 4 a 40 $g/m^2$ de rutenio en forma de metal u óxido basado en un precursor que comprende un nitrato de rutenio disuelto en una disolución acuosa libre de cloruro que contiene ácido acético a una concentración superior al 30% en peso, que puede obtenerse mediante el método según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11.

13. Electrodo según la reivindicación 12, en el que dicha capa catalítica contiene además de 1 a 10 $g/m^2$ de tierras raras en forma de óxidos y opcionalmente de 0,4 a 4 $g/m^2$ de paladio en forma de óxido o metal.

14. Electrodo según la reivindicación 13, en el que dichas tierras raras comprenden óxido de praseodimio.

15. Electrodo según una de las reivindicaciones 12 a 14, en el que dicho sustrato de metal está compuesto por níquel o aleación de níquel.