

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 428 006**

51 Int. Cl.:

**C25C 7/02** (2006.01)

**C25C 1/08** (2006.01)

**C25C 1/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.06.2009 E 09762474 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2013 EP 2287364**

54 Título: **Método para la obtención electrolítica de zinc**

30 Prioridad:

**09.06.2008 JP 2008151007**

**23.06.2008 JP 2008163714**

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

**05.11.2013**

73 Titular/es:

**THE DOSHISHA (100.0%)  
601 Genbu-cho Karasuma-higashi-iru  
Imadegawa-dori Kamigyō-ku Kyoto-shi  
Kyoto 602-8580, JP**

72 Inventor/es:

**MORIMITSU, MASATSUGU**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 428 006 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

Método para la obtención electrolítica de zinc

## 5 CAMPO TÉCNICO

La presente invención se refiere a un método para la obtención electrolítica de zinc.

## 10 TÉCNICA DE ANTECEDENTES

15 En la obtención electrolítica de zinc, los iones zinc ( $Zn^{2+}$ ) se extraen de un mineral de zinc, y un ánodo y un cátodo se sumergen en una disolución (en lo que sigue, un electrolito) que contiene los iones zinc extraídos, y fluye corriente entre el ánodo y el cátodo, depositando con ello zinc de elevada pureza sobre el cátodo. El electrolito es una disolución acuosa, típicamente acidificada con ácido sulfúrico y, por lo tanto, la reacción principal en el ánodo es el desprendimiento de oxígeno. Sin embargo, además del desprendimiento de oxígeno, se produce otra reacción en el ánodo. La reacción es la oxidación de iones manganeso divalentes ( $Mn^{2+}$ ) contenidos en el electrolito. Los iones manganeso son incorporados en el electrolito durante el proceso de extracción de iones zinc. Específicamente, en el proceso de extracción de iones zinc, el mineral de zinc se somete a un tostado oxidante, y luego los iones zinc son lixiviados en la disolución de ácido sulfúrico, mientras que en el tostado, algo del zinc contenido en el mineral de zinc reacciona con hierro, formando con ello ferrita de zinc. La ferrita de zinc es un compuesto difícil de separar por lixiviación iones zinc y, por lo tanto, en el curso de la lixiviación, mineral de manganeso, dióxido de manganeso o permanganato potásico se añade en calidad de un oxidante, oxidando con ello y separando la ferrita de zinc. De esta manera, la ferrita de zinc se vuelve separable, pero el electrolito de ácido sulfúrico final que tiene iones zinc extraídos del mismo contiene iones manganeso divalentes.

25 En la obtención electrolítica de zinc arriba descrita, plomo o una aleación de plomo se utiliza como ánodo, pero por motivos tales como un elevado potencial de desprendimiento de oxígeno, un elevado consumo de energía eléctrica requerida para el desprendimiento del oxígeno y la pureza del zinc depositado en el cátodo que es reducido por iones plomo disueltos a partir del ánodo, un electrodo insoluble que tiene un sustrato conductor tal como titanio, revestido con una capa catalítica que contiene un metal noble o un óxido de metal noble, ha sido utilizado cada vez más como un ánodo que supera desventajas como las antes mencionadas. Por ejemplo, el Documento de Patente 1 describe un método para la obtención electrolítica de cobre que utiliza un electrodo insoluble cubierto con un revestimiento activo que contiene óxido de iridio. Un electrodo insoluble con titanio en calidad de un sustrato conductor, el cual está revestido con una capa catalítica con contenido en óxido de iridio, particularmente una capa catalítica que comprende óxido de iridio y óxido de tántalo, tiene elevadas propiedades catalíticas y una elevada durabilidad con respecto al desprendimiento de oxígeno a partir de una disolución acuosa de carácter ácido y se utiliza como un ánodo para el desprendimiento de oxígeno en la electro galvanización o el electro estañado de acero o para producir una lámina de cobre electrolítica. Por ejemplo, en el Documento de Patente 2, el autor de esta invención describe un ánodo de desprendimiento de oxígeno capaz de inhibir la deposición de dióxido de plomo en el ánodo durante la electrolisis en calidad de un ánodo de desprendimiento de oxígeno insoluble, adecuado para el chapado de cobre o la producción de una lámina de cobre electrolítica. En los últimos años, la aplicación de un ánodo insoluble de este tipo se encuentra también bajo estudio en el sector de la obtención electrolítica de metales.

45 También, en la obtención electrolítica de cobalto, iones cobalto divalentes ( $Co^{2+}$ ) se extraen de un mineral con contenido en cobalto, y el ánodo y el cátodo se sumergen en una disolución (en lo que sigue un electrolito) que contiene los iones cobalto extraídos, y fluye corriente entre el ánodo y el cátodo, de modo que sobre el cátodo se deposita cobalto de elevada pureza. La disolución es típicamente una disolución acuosa de carácter ácido, y ejemplos típicos del electrolito incluyen un electrolito basado en cloruro, obtenido al disolver iones cobalto divalentes en una disolución acuosa que contiene iones cloruro, típicamente acidificados con ácido clorhídrico y un electrolito basado en ácido sulfúrico, obtenido al disolver iones cobalto divalentes en una disolución acuosa acidificada con ácido sulfúrico. En la obtención electrolítica de cobalto, el ánodo y el cátodo son sumergidos en el electrolito, una determinada cantidad de cobalto es depositada sobre el cátodo y luego el cátodo se retira para recuperar cobalto. Por otra parte, en el caso de que se utilice un electrolito basado en cloruro, típicamente la reacción principal en el ánodo es el desprendimiento de cloro, y en el caso en el que se utilice un electrolito basado en ácido sulfúrico, la reacción principal es el desprendimiento de oxígeno. Sin embargo, la reacción principal en el ánodo puede variar dependiendo del tipo de reacción para la cual el ánodo tenga propiedades catalíticas, y se puede producir tanto un desprendimiento de cloro como un desprendimiento de oxígeno.

60 En la obtención electrolítica de cobalto arriba descrita se utiliza principalmente como ánodo un electrodo basado

en plomo tal como plomo o una aleación de plomo, lo cual es desventajoso, por ejemplo debido a que la reacción en el ánodo se produce a un elevado potencial, por lo que se requiere un elevado consumo de energía eléctrica para la reacción en el ánodo, y los iones plomo disueltos a partir del ánodo reducen la pureza del cobalto depositado en el cátodo. También, en el caso en el que el electrodo basado en plomo se utilice en calidad de ánodo se produce el desprendimiento de cloro u oxígeno, la reacción principal en el ánodo, y simultáneamente se produce una reacción secundaria en la que se oxidan iones cobalto divalentes contenidos en el electrolito, de modo que oxihidróxido de cobalto (CoOOH) se desprende en el ánodo y los iones cobalto divalentes en el electrolito, que deberían ser originalmente reducidos en el cátodo a través de la reacción, son innecesariamente consumidos en el ánodo. Por otra parte, en una deposición de oxihidróxido de cobalto de este tipo, también se produce al mismo tiempo la reacción de iones cobalto u oxihidróxido de cobalto con el material del electrodo basado en plomo, de modo que se genera un compuesto en el electrodo que se sabe contribuye parcialmente en la estabilización del electrodo basado en plomo, pero que, debido a que disminuyen los iones cobalto divalentes a depositar en el cátodo debido a que iones cobalto divalentes en el ánodo están siendo consumidos a través de la reacción, la reacción secundaria es mayormente innecesaria si el propio ánodo tiene una elevada durabilidad. En calidad de ánodo para superar las desventajas arriba descritas, relacionadas con el electrodo basado en plomo, se encuentra bajo estudio un electrodo insoluble que incluye un sustrato conductor tal como titanio, revestido con una capa catalítica que contiene metal noble u óxido de metal noble. Por ejemplo, el Documento No Patente 1 describe la obtención electrolítica de cobalto en la que se utiliza un electrodo insoluble en calidad de ánodo en un electrolito basado en cloruro.

#### Documentos de la técnica anterior

#### Documentos de Patente

Documento de Patente 1: publicación de patente japonesa, abierta a inspección pública, N° 2007-162050  
Documento de Patente 2: patente japonesa N° 3914162

El documento JP 2004 238697 A describe un electrodo para uso en la generación de oxígeno en calidad de un ánodo insoluble en el chapado con cobre o la producción de una lámina de cobre, en donde se suprime la reducción de la calidad del chapado de cobre o de la lámina de cobre, la reducción de la actividad catalítica del ánodo y el aumento del consumo de energía, y la propia vida útil también se puede prolongar y también se hace innecesaria una operación de mantenimiento para la separación de óxido de plomo y sulfato de plomo, y que opera establemente a lo largo de un largo período, suprimiendo la producción de dióxido de plomo en el ánodo en la electrolisis. En el electrodo para la generación de oxígeno que tiene un sustrato electro-conductor y una capa catalítica formada sobre el sustrato electro-conductor, la capa catalítica comprende óxido de iridio amorfo.

El documento JP 2007 146215 A describe un electrodo tipo revestido con catalizador para la generación de oxígeno, en donde se suprime la deposición de dióxido de plomo sobre un ánodo que está siendo utilizado como un ánodo insoluble en la producción de una lámina de cobre para prevenir el pelado de una capa catalítica, para mejorar la durabilidad y para reducir el coste de producción. La capa catalítica que contiene óxido de iridio amorfo adecuadamente mezclado o un óxido, excepto el óxido de iridio, se forma adicionalmente sobre la superficie de un sustrato electro-conductor que comprende un metal válvula tal como titanio a través de una capa intermedia que comprende una mezcla obtenida al mezclar adecuadamente, además, óxido de iridio cristalino o un óxido, excepto el óxido de iridio.

El documento US 6 210 550 B1 describe un electrodo adecuado para uso como un ánodo para el desprendimiento de oxígeno a partir de electrolitos que contienen ácido sulfúrico, o sulfatos, en presencia de manganeso, en procesos electrometalúrgicos para la producción de zinc, cobre, níquel y cobalto, y procesos galvánicos para la deposición de cromo, níquel y metales nobles. El ánodo comprende un sustrato de titanio provisto de un revestimiento electro-catalítico para el desprendimiento de oxígeno, hecho de óxidos de iridio y bismuto. En una realización alternativa, el revestimiento comprende agentes de impurificación seleccionados de los grupos IV A, V A y V B, particularmente estaño y/o antimonio.

#### Documentos No Patente

Documento No Patente 1: T. Åkre, G. M. Haarberg, S. Haarberg, J. Thonstad y O. M. Dotterud, ECS Proceedings, PV 2004-18, págs. 276-287 (2005)  
Documento No Patente 2: S. Nijjer, J. Thonstad, G. M. Haarberg, Electrochimica Acta, Vol. 46, N° 23, págs. 3503-3508 (2001)

**DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION****PROBLEMAS A RESOLVER POR PARTE DE LA INVENCION**

5 Sin embargo, la obtención electrolítica de zinc tiene problemas como los que se describen a continuación.

Específicamente, es ventajoso un electrodo insoluble revestido con una capa catalítica con contenido en óxido de iridio, por ejemplo debido a que se puede reducir el potencial de desprendimiento de oxígeno en comparación con electrodos de plomo y electrodos de aleación de plomo convencionales, y es elevada la durabilidad frente al desprendimiento de oxígeno en una disolución acuosa de carácter ácido, podría ser posible reducir el consumo de energía eléctrica para la electrolisis, incluso en la obtención electrolítica de metales y también ser posible proporcionar un entorno de electrolisis estable a largo plazo. Sin embargo, cuando se utiliza un electrodo de este tipo en la obtención electrolítica de zinc, se podrían perder este tipo de propiedades superiores. Esto se asocia con la reacción de oxidación de iones manganeso divalentes contenidos en el electrolito. Como se describe en el Documento No Patente 2, en el caso en el que un ánodo insoluble se electroliza en una disolución acuosa de carácter ácido de ácido sulfúrico tal como se utiliza en la obtención electrolítica de zinc, si en el electrolito están contenidos iones manganeso divalentes, los iones manganeso se oxidan para convertirse de la forma divalente ( $Mn^{2+}$ ) en la forma trivalente ( $Mn^{3+}$ ) antes del desprendimiento de oxígeno, y los iones manganeso trivalentes se convierten en oxihidróxido de manganeso ( $MnOOH$ ) insoluble o dióxido de manganeso ( $MnO_2$ ) mediante una reacción química subsiguiente o la reacción electroquímica, y los compuestos de manganeso se depositan en el ánodo. En la obtención electrolítica de zinc, un electrolito que contiene iones zinc divalentes e iones manganeso divalentes es suministrado continuamente entre el ánodo y el cátodo, la electrolisis se realiza de forma continua hasta que se haya depositado una determinada cantidad de zinc en el cátodo y necesite ser recuperada y, por lo tanto, la concentración de iones manganeso divalentes no disminuye alrededor del ánodo, la deposición de compuestos de manganeso continúa en el ánodo junto con el desprendimiento de oxígeno, de modo que los compuestos de manganeso se acumulan en el ánodo. A diferencia de la capa catalítica del electrodo insoluble, los compuestos de manganeso no tienen elevadas propiedades catalíticas con respecto al desprendimiento de oxígeno y, por lo tanto, a medida que los compuestos de manganeso se depositan, se reducen las propiedades catalíticas inherentes al electrodo insoluble, las cuales son originalmente elevadas, de modo que aumenta el potencial de desprendimiento de oxígeno, dando como resultado un voltaje de la electrolisis elevado. Además de ello, los compuestos de manganeso tienen una baja conductividad y, por lo tanto, su deposición conduce a una distribución irregular de la corriente en el ánodo, provocando una deposición irregular de zinc en el cátodo, dando como resultado problemas tales como un cortocircuito debido a que el zinc se desarrolla dendríticamente para alcanzar el ánodo. Para prevenir este tipo de problemas, es necesario suspender la electrolisis a intervalos regulares o antes de que se deposite zinc en una cantidad suficiente a recuperar, retirar el ánodo del electrolito y eliminar los compuestos de manganeso. En una misión de eliminación de este tipo, la superficie de la capa catalítica del ánodo podría ser separada parcialmente por pelado al mismo tiempo que se eliminan compuestos de manganeso depositados, dañando la superficie de la capa catalítica y dando como resultado una vida acortada del ánodo.

40 Tal como se describe antes, en la obtención electrolítica de zinc, cuando se utiliza como ánodo un electrodo insoluble que tiene una capa catalítica con contenido en óxido de iridio formada sobre un sustrato conductor, se exhibe al comienzo de la electrolisis un bajo potencial de desprendimiento de oxígeno, y el voltaje de la electrolisis puede establecerse en un valor menor en comparación con electrodos de plomo y electrodos de aleación de plomo, pero iones manganeso divalentes en el electrolito se oxidan en el ánodo, de modo que se deposita un compuesto de manganeso y, correspondientemente, aumenta el potencial de desprendimiento de oxígeno, surgiendo un problema en los casos en los que aumente el voltaje de la electrolisis, dando como resultado un consumo de energía eléctrica incrementado. También, para eliminar esta acción del compuesto de manganeso, es necesario suspender la electrolisis y separar el compuesto de manganeso sobre el ánodo, pero esto supone un problema, debido a que se interrumpe la continuidad de la electrolisis. Además de ello, al separar los compuestos de manganeso, la capa catalítica se deteriora parcialmente, e incluso la capa catalítica, junto con el compuesto de manganeso, se separa por pelado del electrodo insoluble, constituyendo un problema debido a que se reduce la durabilidad del electrodo insoluble. Además de ello, el compuesto de manganeso depositado provoca una distribución irregular de la corriente en el ánodo, por lo tanto una deposición irregular de zinc en el cátodo, y el zinc se desarrolla dendríticamente para alcanzar el ánodo, provocando con ello un cortocircuito en la celda de electrolisis, constituyendo un problema debido a que resulta difícil continuar la electrolisis. Además, a medida que prosigue la electrolisis, el electrodo de plomo o el electrodo de aleación de plomo se desgasta y su grosor cambia, lo cual son motivos para modificar la distancia entre el ánodo y el cátodo al tiempo que el electrodo insoluble tenga una capa catalítica resistente a la disolución y, por lo tanto, es básicamente ventajoso que la modificación de la distancia sea pequeña entre el ánodo y el cátodo, pero existen posibilidades en las que el compuesto de manganeso podría depositarse y, de manera correspondiente, el zinc podría desarrollarse dendríticamente y, por lo

tanto, no se puede acortar la distancia entre el ánodo y el cátodo, a pesar de que en el caso de los electrodos insolubles, puede acortarse básicamente cuando se compara con el caso en el que se utiliza el electrodo basado en plomo, constituyendo un problema en el que aumenta el voltaje de la electrolisis debido a la pérdida óhmica en el electrolito.

5

También la obtención electrolítica de cobalto tiene problemas según se describe a continuación.

Específicamente, también como se describe en el Documento No Patente 1, cuando el electrodo insoluble se utiliza como ánodo, oxihidróxido de cobalto ( $\text{CoOOH}$ ) se deposita en el ánodo y, en este caso, el oxihidróxido de cobalto es meramente un material no conductor para revestir simplemente el ánodo, que no contribuye en mejoras de la estabilidad del ánodo y, además de ello, que empeora las elevadas propiedades catalíticas inherentes a la capa catalítica del ánodo con respecto al desprendimiento de cloro u oxígeno, de modo que en el ánodo se consumen innecesariamente iones cobalto divalentes en el electrolito. Específicamente, en la obtención electrolítica de cobalto, dado que un electrolito que contiene iones cobalto divalentes es suministrado de forma continua entre el ánodo y el cátodo, y la electrolisis se realiza de forma continua hasta que se haya depositado una determinada cantidad de cobalto en el cátodo y necesite ser recuperado, la concentración de iones cobalto divalentes no disminuye en torno al ánodo, y la deposición de oxihidróxido de cobalto, junto con el desprendimiento de cloro u oxígeno, continúa en el ánodo de modo que el oxihidróxido de cobalto se acumula en el ánodo. En este caso, en que solamente el desprendimiento de cloro u oxígeno se produce como una reacción en el ánodo, el electrodo insoluble indica un menor potencial en el ánodo y una mayor durabilidad en comparación con el electrodo basado en plomo, pero, a diferencia de la capa catalítica del electrodo insoluble, el oxihidróxido de cobalto no tiene propiedades catalíticas elevadas con respecto al desprendimiento de oxígeno o cloro y, por lo tanto, se vuelven menos eficaces las propiedades catalíticas elevadas inherentes al electrodo insoluble a medida que se deposita de forma creciente oxihidróxido de cobalto, de modo que aumenta el potencial de un desprendimiento de cloro u oxígeno y aumenta un voltaje de la electrolisis, que podrían acortar la vida del ánodo. Además, el oxihidróxido de cobalto tiene una baja conductividad y, por lo tanto, su deposición provoca una distribución irregular de la corriente en el ánodo, que va acompañada por una deposición irregular de cobalto en el cátodo, dando como resultado problemas tales como un cortocircuito, debido a que el cobalto está desarrollándose dendríticamente para alcanzar el ánodo. Para evitar este tipo de problemas, es necesario suspender la electrolisis a intervalos regulares o antes de que se deposite en el cátodo una cantidad significativa de cobalto, separar el ánodo del electrolito y eliminar el oxihidróxido de cobalto depositado en el ánodo. En una emisión de eliminación de este tipo, la superficie de la capa catalítica del ánodo podría ser separada parcialmente por pelado al mismo tiempo que se elimine oxihidróxido de cobalto coherente, dañando la superficie de la capa catalítica y dando como resulta una vida acortada del ánodo.

Tal como se describe antes, en el caso de una obtención electrolítica de cobalto que utilice un electrodo insoluble que tenga un sustrato conductor revestido con una capa catalítica que contiene metal noble u óxido de metal noble, se indica un bajo potencial en el ánodo al comienzo de la electrolisis, de modo que se puede reducir el voltaje de la electrolisis en comparación con el electrodo basado en plomo, pero iones cobalto divalentes en el electrolito se oxidan en el ánodo, de modo que se deposita oxihidróxido de cobalto y, de manera correspondiente, aumenta el potencial en el ánodo, lo cual incrementa el voltaje de la electrolisis, constituyendo un problema debido a que aumenta el consumo de energía eléctrica. También, existe un problema en el caso en el que se consuman innecesariamente en el ánodo iones cobalto divalentes que deberían ser originalmente reducidos en el cátodo. Además, para eliminar esta acción del oxihidróxido de cobalto, es necesario suspender la electrolisis y separar el oxihidróxido de cobalto en el ánodo, pero esto constituye un problema debido a que se interrumpe la continuidad de la electrolisis. Además de ello, al separar el oxihidróxido de cobalto, la capa catalítica es dañada parcialmente e incluso la capa catalítica, junto con el oxihidróxido de cobalto, se separa por pelado del electrodo insoluble, constituyendo un problema debido a que se reduce la durabilidad del electrodo insoluble. Además de ello, el oxihidróxido de cobalto depositado provoca una distribución irregular de la corriente en el ánodo, por lo tanto una deposición irregular de cobalto en el cátodo, dando como resultado que el cobalto se desarrolle dendríticamente para alcanzar el ánodo, provocando con ello un cortocircuito en la celda de electrolisis, constituyendo un problema debido a que se vuelve difícil continuar con la electrolisis. Además, a medida que prosigue la electrolisis, el electrodo de plomo o el electrodo de aleación de plomo se desgasta y su grosor cambia, lo cual son razones para modificar la distancia entre el ánodo y el cátodo mientras que el electrodo insoluble tenga una capa catalítica resistente a la disolución y, por lo tanto, es básicamente ventajoso que la modificación en la distancia entre el ánodo y el cátodo sea pequeña, pero existen posibilidades en las que el oxihidróxido de cobalto podría depositarse y, correspondientemente, el cobalto podría desarrollarse dendríticamente y, por lo tanto, no se puede acortar la distancia entre el ánodo y el cátodo a pesar de que en el caso de los electrodos insolubles, ésta se puede acortar básicamente cuando se compara con el caso en el que se utiliza un electrodo basado en plomo, constituyendo un problema debido a que aumenta el voltaje de la electrolisis debido a pérdida óhmica en el electrolito.

60

A la vista de los problemas arriba mencionados, la presente invención pretende proporcionar un método para la obtención electrolítica de zinc que permita la inhibición de la deposición de un compuesto de manganeso en un ánodo durante la obtención electrolítica.

## 5 SOLUCIÓN A LOS PROBLEMAS

El autor de la presente invención llevó a cabo diversos estudios para resolver los problemas anteriores relacionados con la obtención electrolítica de zinc, y llegó a la presente invención en base a hallazgos de que la deposición de compuesto de manganeso en un ánodo para la obtención electrolítica es inhibida utilizando una  
10 capa catalítica con contenido en óxido de iridio amorfo.

Específicamente, la presente invención proporciona un ánodo para la obtención electrolítica de zinc para uso en la obtención electrolítica de zinc, que incluye un sustrato conductor y una capa catalítica formada sobre el sustrato conductor, conteniendo la capa catalítica óxido de iridio amorfo. En este caso, sustratos conductores adecuados son metales válvula tales como titanio, tántalo, zirconio y niobio, aleaciones basadas en metales válvula tales como titanio-tántalo, titanio-niobio, titanio-paladio y titanio-tántalo-niobio, y diamantes conductores (p. ej. diamantes impurificados con boro), y pueden adoptar diversas formas, incluidas formas a modo de placa, de malla, a modo de varilla, a modo de lámina, tubular, lineal, a modo de placa porosa, y formas de materiales porosos tridimensionales compuestos por partículas de metales esféricas unidas. También, los metales,  
15 aleaciones y diamantes conductores antes mencionados se pueden utilizar para revestir superficies de metales que no sean metales válvula tales como hierro y níquel, o superficies de materiales cerámicos conductores.

Cuando se compara con óxido de iridio cristalino, el óxido de iridio amorfo en la capa catalítica tiene una actividad catalítica mayor para el desprendimiento de oxígeno y, por lo tanto, tiene un bajo sobrepotencial para el desprendimiento de oxígeno, de modo que el oxígeno se desprende a potenciales menores. El autor de la presente invención encontró que la acción de fomentar el desprendimiento de oxígeno es eficaz para inhibir la deposición de compuesto de manganeso en el ánodo. Específicamente, iones manganeso divalentes, cuando se oxidan, se convierten en iones manganeso trivalentes y luego reaccionan con el agua para convertirse en oxihidróxido de manganeso ( $\text{MnOOH}$ ). Cuando oxihidróxido de manganeso se oxida adicionalmente, se convierte en dióxido de manganeso ( $\text{MnO}_2$ ). Tanto la deposición de oxihidróxido de manganeso como la deposición de dióxido de manganeso implican el desprendimiento de protones ( $\text{H}^+$ ). En particular, al igual que para una reacción química en la que oxihidróxido de manganeso y protones se producen a partir de iones manganeso trivalentes y agua, cuando el pH de una disolución acuosa en la que se produce esta reacción (es decir, la concentración de protones es elevada), queda relativamente inhibida la reacción, mientras que la reacción es fomentada cuando el pH es elevado (es decir, la concentración de protones es baja). Por otra parte, mientras que el desprendimiento de oxígeno es una reacción provocada por el agua que está siendo oxidada para generar oxígeno, también se producen protones al mismo tiempo. Aquí, considerando un caso en el que la obtención electrolítica se realiza con una corriente constante, en el desprendimiento de oxígeno y la deposición de compuesto de manganeso, los cuales podrían producirse simultáneamente en el mismo ánodo, la corriente puede ser compartida entre el desprendimiento de oxígeno y la reacción en la que iones manganeso divalentes se convierten en iones manganeso trivalentes o tetravalentes ( $\text{Mn}^{4+}$ ), pero cuando se fomenta el desprendimiento de oxígeno, la corriente es consumida en mayor grado por el desprendimiento de oxígeno. De esta manera, se puede inhibir la deposición del compuesto de manganeso en una capa catalítica con contenido en óxido de iridio amorfo fomentando el desprendimiento de oxígeno de modo que la corriente es consumida en mayor grado por el desprendimiento de oxígeno que por la oxidación de iones manganeso divalentes y, además de ello, un fomento de este tipo del desprendimiento de oxígeno provoca un incremento en la concentración de protones en la superficie del ánodo, que también inhibe la deposición de compuesto de manganeso. Un modo de acción de este tipo en el que óxido de iridio amorfo inhibe la deposición de compuesto de manganeso es un nuevo hallazgo por parte del autor de la presente invención tal como se describirá a continuación.  
25  
30  
35  
40  
45  
50

El autor de la presente invención describió en el Documento de Patente 2 que cuando un electrodo para el desprendimiento de oxígeno, que contiene una capa catalítica con contenido en óxido de iridio amorfo formada sobre un sustrato conductor se utiliza como un ánodo para el chapado de cobre electrolítico o la producción de una lámina de cobre electrolítica es posible inhibir la deposición de dióxido de plomo que se produce simultáneamente con el desprendimiento de oxígeno en el ánodo. El modo de acción para inhibir la deposición de dióxido de plomo por parte de óxido de iridio amorfo se debe a una capa catalítica con contenido en óxido de iridio amorfo que necesita una gran energía para la cristalización de dióxido de plomo con respecto a una reacción en la que se deposita dióxido de plomo. Específicamente, una reacción en la que se deposita dióxido de plomo al mismo tiempo que el desprendimiento de oxígeno en un electrolito que contiene iones plomo divalentes ( $\text{Pb}^{2+}$ ) consiste en dos etapas: una reacción electroquímica en la que los iones plomo divalentes se oxidan para convertirse en iones  
55  
60

plomo tetravalentes ( $Pb^{4+}$ ) y, al mismo tiempo, reaccionan con el agua para convertirse en dióxido de plomo amorfo; y una reacción de cristalización en la que dióxido de plomo amorfo se convierte en dióxido de plomo cristalino. Aquí, óxido de iridio y dióxido de plomo pertenecen al mismo grupo cristalino y tienen estructuras cristalográficas similares y, por lo tanto, la reacción de cristalización antes mencionada de dióxido de plomo progresa fácilmente en el ánodo insoluble que tiene la capa catalítica con contenido en óxido de iridio cristalino, de modo que dióxido de plomo cristalizado se deposita en la capa catalítica y luego se fija firmemente y se acumula. Por otra parte, la cristalización de dióxido de plomo en el óxido de iridio amorfo requiere una energía significativa y, por lo tanto, la reacción de cristalización antes mencionada de dióxido de plomo no progresa fácilmente. De acuerdo con cinéticas de reacciones químicas generalmente conocidas, cuando toda la reacción consiste en dos etapas consecutivas, es evidente que si la primera o la segunda etapa es muy lenta, no es probable que toda la reacción progrese y, de hecho, el autor de la presente invención ya demostró que la energía (energía de cristalización) requerida para la cristalización de dióxido de plomo antes mencionada es considerablemente mayor para óxido de iridio amorfo que para óxido de iridio cristalino.

Por otra parte, en la presente invención se encontró que la deposición de iones manganeso divalentes en calidad de compuestos de manganeso puede ser inhibida en la capa catalítica con contenido en óxido de iridio amorfo. Oxihidróxido de manganeso, que es un compuesto de manganeso a ser generado primero, es un producto amorfo a diferencia de dióxido de plomo, que es cristalino. Es decir, el proceso de la deposición de oxihidróxido de manganeso no implica una reacción de cristalización. Para inhibir esto, es necesario ralentizar el progreso de una reacción electroquímica de iones manganeso de la forma divalente a la forma trivalente o ralentizar el progreso de una reacción química subsiguiente de iones manganeso trivalentes con agua, pero la reactividad de la reacción electroquímica que implica una transferencia de carga depende grandemente de los propios constituyentes de la capa catalítica y, por lo tanto, en el caso en el que se utilice óxido de iridio, resulta difícil controlar la velocidad de reacción de la reacción electroquímica dependiendo de la diferencia entre las estructuras cristalina y amorfa. Por otra parte, al igual que para la reacción química que sigue a la reacción electroquímica, de acuerdo con el principio del equilibrio químico, cuando aumenta la concentración de cualquier especie química contenida en la reacción química, la reacción química progresa para reducir la concentración de la especie química. Específicamente, en la reacción química en la que se deposita oxihidróxido de manganeso, oxihidróxido de manganeso y protones se producen a partir de iones manganeso trivalentes y agua y, en este caso, si otra reacción resulta en condiciones para aumentar los protones, se inhibe la deposición de oxihidróxido de manganeso.

En la presente invención, el modo de acción para conseguir un incremento de protones de este tipo utilizando la capa catalítica con contenido en óxido de iridio amorfo se establece como se muestra a continuación. Cuando se compara con la capa catalítica con contenido en óxido de iridio cristalino, la capa catalítica con contenido en óxido de iridio amorfo tiene una superficie específica eficaz incrementada debido a la amorfización de óxido de iridio. La superficie específica eficaz no es un área geométrica, si no una "superficie específica reactiva" sustancial determinada por un sitio activo en el que se produce el desprendimiento de oxígeno. También, la amorfización potencia las propiedades catalíticas para el desprendimiento de oxígeno con referencia al sitio activo. Un incremento de este tipo en la superficie específica eficaz y propiedades catalíticas potenciadas con referencia al sitio eficaz fomentan el desprendimiento de oxígeno. Por consiguiente, incluso en el caso en el que las capas catalíticas sean iguales en el área geométrica, el desprendimiento de oxígeno es fomentado más por el óxido de iridio amorfo que por el óxido de iridio cristalino, de modo que se fomenta más el desprendimiento de protones acompañado por el desprendimiento de oxígeno. Las reacciones se producen en la superficie de la capa catalítica debido a que la capa catalítica está en contacto con el electrolito y, por lo tanto, la concentración de protones aumenta drásticamente en la superficie de la capa catalítica con contenido en óxido de iridio amorfo, en comparación con la superficie de la capa catalítica con contenido en óxido de iridio cristalino. Con el aumento en la concentración de protones en la superficie de la capa catalítica, se consume más corriente por el desprendimiento de oxígeno que por la oxidación de ion manganeso a partir de los iones divalentes a trivalentes, de modo que se inhibe eficazmente la deposición de oxihidróxido de manganeso. Esta acción inhibitoria se ve obviamente afectada por la concentración de protones en el electrolito y la concentración de iones manganeso trivalentes a generar, en otras palabras, la concentración de iones manganeso divalentes inicialmente presentes en el electrolito, pero en la presente invención se encontró que la deposición de oxihidróxido de manganeso es inhibida eficazmente incluso en un electrolito con elevadas concentraciones de iones manganeso divalentes y protones, debido a que es improbable que se produzca la acción inhibitoria anterior. Tal como se ha descrito antes, la presente invención se basa en un modo de acción recientemente encontrado para el ánodo para la obtención electrolítica que tiene una capa catalítica con contenido en óxido de iridio amorfo formada sobre un sustrato conductor y, por ello, difiere sustancialmente de la invención del Documento de Patente 2 descrito anteriormente por el autor de la presente invención, y hubiera sido difícil encontrar fácilmente la inhibición de una deposición del compuesto de manganeso a través del modo de acción de la presente invención. Es de señalar que mientras que el Documento de Patente 1 describe un método para prevenir un accidente de cortocircuito debido al desarrollo dendrítico de un material no

conductor que se deposita de manera irregular sobre parte de un electrodo insoluble utilizado como ánodo cuando se detiene la corriente durante la obtención electrolítica del metal, provocando con ello una concentración de corriente en un área sin la deposición de ningún material no conductor cuando se aplica de nuevo corriente sigue siendo antimonio el material no conductor pretendido, la deposición se produce cuando se detiene la electrolisis, y su método de prevención consiste en utilizar un ánodo que tenga sus superficies revestidas con un material del ánodo en forma de una capa catalítica solamente en las zonas a ser dispuestas por debajo de la superficie de un electrolito cuando solamente el ánodo se sumerge en el electrolito, lo cual hace obvio que se evite que sea depositado el material, el mecanismo de la deposición del material y la solución para prevenir la deposición son todas diferentes de la presente invención, y la presente invención no podría haberse alcanzado a partir de la descripción del Documento de Patente 1.

En lo que sigue se describirá con mayor detalle el contenido de la presente invención. En cuanto a los métodos para formar una capa catalítica con contenido en óxido de iridio amorfo sobre un sustrato conductor, se pueden utilizar diversos métodos de deposición de vapor físicos y químicos tales como bombardeo iónico en fase gaseosa y CVD, además de un método de descomposición térmica en el que una disolución precursora que contiene iones iridio se aplica al sustrato conductor y luego se trata térmicamente a una temperatura predeterminada. En este caso, entre los métodos para producir el ánodo para la obtención electrolítica de la presente invención se describirá adicionalmente, en particular, un método de producción a través de descomposición térmica. Por ejemplo, una disolución de butanol que tiene iones iridio disueltos en la misma, se aplica a un sustrato de titanio y luego se descompone mediante calor a una temperatura de 340°C hasta 400°C, dando como resultado una capa catalítica con contenido en óxido de iridio amorfo formada sobre el sustrato de titanio. Además, cuando una disolución de butanol que tiene iones iridio y tántalo disueltos en la misma se aplica al sustrato de titanio y se descompone térmicamente, por ejemplo si la relación molar de iridio a tántalo en la disolución de butanol es de 80 : 20 y la temperatura de descomposición térmica está en el intervalo de 340°C a 420°C, se forma una capa catalítica con contenido en óxido de iridio amorfo compuesta de óxido de iridio y óxido de tántalo y, por ejemplo, si la relación molar de iridio a tántalo en la disolución de butanol es 50 : 50, se forma una capa catalítica con contenido en óxido de iridio amorfo compuesta por óxido de iridio y tántalo dentro de un intervalo más amplio de temperaturas de descomposición térmica de 340°C a 470°C. De esta manera, en el método para formar una capa catalítica con contenido en óxido de iridio amorfo sobre un sustrato conductor a través de descomposición térmica, la capa catalítica contiene o no contiene óxido de iridio amorfo, dependiendo, por ejemplo, de si se ha de aplicar un constituyente metálico de la disolución al sustrato de titanio, de la composición del constituyente metálico y de la temperatura de descomposición térmica. En este caso, cuando otra disolución tiene los mismos constituyentes que la disolución a aplicar, excluido cualquier constituyente metálico, y también tiene dos constituyentes metálicos tales como iridio y tántalo, si la relación molar de iridio en la disolución es menor, según se describe arriba, se vuelve más amplio el intervalo de temperaturas de descomposición térmica a las que se puede obtener óxido de iridio amorfo. Además de ello, las condiciones en las que se ha de formar una capa catalítica con contenido en óxido de iridio amorfo cambian en función no sólo de la proporción composicional de un constituyente metálico de este tipo, sino también del tipo de disolvente utilizado en la disolución a aplicar y del tipo y concentración de un aditivo a proporcionar a una disolución para fomentar la descomposición térmica. Por consiguiente, en la presente invención, las condiciones en las que se ha de formar una capa catalítica con contenido en óxido de iridio amorfo no están limitadas al uso de un disolvente de butanol en la descomposición térmica antes mencionada, a las proporciones composicionales de iridio y tántalo y al intervalo de temperaturas de descomposición térmica relacionadas. Obsérvese que el desprendimiento de óxido de iridio amorfo puede reconocerse no observándose perfil de pico de difracción alguno correspondiente al óxido de iridio cristalino o un perfil de pico de este tipo está debilitado o ensanchado a través de difracción de rayos X comúnmente utilizada.

También, la presente invención proporciona un ánodo para la obtención electrolítica de zinc con una capa catalítica que contiene óxido de iridio amorfo y óxido de metal seleccionado entre titanio, tántalo, niobio, wolframio y zirconio. Añadiendo el óxido de metal seleccionado entre titanio, tántalo, niobio, wolframio y zirconio al óxido de iridio amorfo el óxido de iridio es inhibido, por ejemplo, de desgastarse y de separarse por pelado/desprendimiento del sustrato conductor, evitando con ello una fragilización de la capa catalítica, haciendo posible producir el efecto de potenciar la durabilidad del electrodo. En este caso, los elementos metálicos en la capa catalítica serán preferiblemente de 45 a 99% en at., de manera particularmente preferida de 50 a 95% en at. de óxido de iridio en términos de metal y, preferiblemente, 55 a 1% en at., de manera particularmente preferida 50 a 5% en at., de óxido de metal a mezclar con óxido de iridio en términos de metal.

La presente invención proporciona también un ánodo para la obtención electrolítica de zinc con una capa catalítica que contiene óxido de iridio amorfo y óxido de tántalo amorfo. Cuando la capa catalítica contiene óxido de tántalo amorfo junto con óxido de iridio amorfo, el óxido de tántalo actúa para potenciar la dispersibilidad del óxido de iridio en la capa catalítica y óxido de iridio en nanopartículas, y también actúa como un aglutinante para potenciar

la compactibilidad de la capa catalítica en comparación con el caso en el que se utiliza óxido de iridio solo, haciendo posible producir el efecto de reducir el sobrepotencial para el desprendimiento de oxígeno y potenciar la durabilidad. También, el óxido de tántalo amorfo actúa para fomentar la amorfización de óxido de iridio.

5 La presente invención proporciona también un ánodo para la obtención electrolítica de zinc con una capa catalítica que contiene óxido de iridio amorfo, óxido de iridio cristalino y óxido de tántalo amorfo. La capa catalítica contiene una mezcla de óxido de iridio cristalino con óxido de iridio amorfo y, por lo tanto, el óxido de iridio cristalino produce un efecto de anclaje para potenciar la adherencia de la capa catalítica a un sustrato conductor, inhibiendo con ello la fragilización del óxido de iridio amorfo, haciendo posible producir el efecto de reducir el desgaste de  
10 óxido de iridio. También, cuando el óxido de tántalo amorfo se mezcla junto con los óxidos anteriores, el óxido de tántalo amorfo une el óxido de iridio cristalino al óxido de iridio amorfo, inhibiendo con ello al desgaste, pelado, formación de escamas y agrietamiento de toda la capa catalítica, haciendo posible producir el efecto de potenciar la durabilidad de la capa catalítica.

15 La presente invención proporciona también un ánodo para la obtención electrolítica de zinc con una capa intermedia resistente a la corrosión prevista entre un sustrato conductor y una capa catalítica. Aquí, por ejemplo, pero no limitado a tántalo o a una aleación del mismo es adecuado para la capa intermedia resistente a la corrosión, y un electrolito de carácter ácido que permea a través de la capa catalítica durante el uso a largo plazo, evita la oxidación/corrosión del sustrato conductor, haciendo posible producir el efecto de potenciar la durabilidad  
20 del ánodo para la obtención electrolítica. Como métodos para formar la capa intermedia se utilizan el bombardeo iónico en fase gaseosa, el chapado iónico, CVD, el electrochapado, etc.

La presente invención proporciona también un método para la obtención electrolítica de zinc, en el que la electrolisis se realiza utilizando cualquiera de los ánodos para la obtención electrolítica arriba mencionados.

25 Aun cuando la presente invención se ha descrito con respecto a los ánodos para la obtención electrolítica para uso en la obtención electrolítica de zinc y a los procedimientos de obtención electrolítica de zinc utilizando electrolitos que contienen iones zinc divalentes extraídos de un mineral de zinc, la invención es obviamente útil en un proceso de reciclaje o recuperación en el que zinc de elevada pureza se produce a través de cualquiera de los  
30 procedimientos anteriores y se utiliza para diversos fines en diversas aplicaciones, y el zinc utilizado se recupera para extraer de nuevo iones zinc divalentes y producir zinc de elevada pureza a través de electrolisis.

También, el autor de la presente invención realizó diversos estudios para resolver los problemas antes mencionados con la obtención electrolítica de cobalto, y encontró que el uso de un óxido de iridio amorfo, es decir,  
35 de baja cristalinidad, o una capa catalítica con contenido en óxido de iridio u óxido de rutenio inhibe la deposición de oxihidróxido de cobalto sobre un ánodo para la obtención electrolítica de cobalto.

Específicamente, se proporciona un ánodo para la obtención electrolítica de cobalto para uso en la obtención electrolítica de cobalto que incluye un sustrato conductor y una capa catalítica formada sobre el sustrato  
40 conductor, conteniendo la capa catalítica óxido de iridio amorfo u óxido de rutenio. En este caso, sustratos conductores adecuados son metales válvula tales como titanio, tántalo, zirconio y niobio, aleaciones basadas en metales válvula tales como titanio-tántalo, titanio-niobio, titanio-paladio y titanio-tántalo-niobio, y diamantes conductores (p. ej. diamantes impurificados con boro) y pueden adoptar diversas formas, incluidas las formas a modo de placa, en malla, a modo de varilla, a modo de lámina, tubular, lineal, a modo de placa porosa, y formas  
45 de materiales porosos tridimensionales compuestos por partículas de metal esféricas unidas. También, los metales, aleaciones y diamantes conductores antes mencionados se pueden utilizar para revestir superficies de metales que no sean metales válvula tales como hierro y níquel, o superficies de materiales cerámicos conductores.

50 Seguidamente, se describirá con mayor detalle el ánodo para la obtención electrolítica de cobalto con respecto a la acción de la capa catalítica. Primeramente, en el caso en el que la capa catalítica contenga óxido de iridio amorfo, cuando se compara con óxido de iridio cristalino, el óxido de iridio amorfo tiene una actividad catalítica mayor para el desprendimiento de oxígeno y, por lo tanto, tiene un bajo sobrepotencial para el desprendimiento de oxígeno, de modo que el oxígeno se desprende a potenciales menores. El autor de la presente invención encontró que la acción  
55 de fomentar el desprendimiento de oxígeno es eficaz para inhibir la deposición de oxihidróxido de cobalto en el ánodo. Específicamente, iones de cobalto divalentes, cuando se oxidan, se convierten en iones cobalto trivalentes, ( $\text{Co}^{3+}$ ) y luego reaccionan con agua para convertirse en oxihidróxido de cobalto. La deposición de oxihidróxido de cobalto implica el desprendimiento de protones ( $\text{H}^+$ ). En cuanto a la reacción química en la que se generan oxihidróxido de cobalto y protones a partir de iones de cobalto trivalentes y agua, cuando el pH de una disolución acuosa en la que se produce esta reacción es bajo (es decir, la concentración de protones es elevada), la reacción  
60

es inhibida relativamente, mientras que la reacción es fomentada cuando el pH es alto (es decir, la concentración de protones es baja). Por otra parte, mientras que el desprendimiento de oxígeno es una reacción provocada por el agua que está siendo oxidada para generar oxígeno, los protones son también desprendidos al mismo tiempo. Es decir, el fomento del desprendimiento de oxígeno en el ánodo aumenta la concentración de protones en la superficie del ánodo. Además de ello, considerando un caso en el que la obtención electrolítica se realiza con una corriente constante, en el desprendimiento de oxígeno y la deposición de oxihidróxido de cobalto, que podrían producirse simultáneamente en el mismo ánodo, la corriente puede ser compartida entre el desprendimiento de oxígeno y la reacción en la que iones cobalto divalentes se convierten en iones cobalto trivalentes, pero cuando se fomenta el desprendimiento de oxígeno, la corriente es consumida más por el desprendimiento de oxígeno. De esta manera, la deposición de oxihidróxido de cobalto sobre una capa catalítica con contenido en óxido de iridio amorfo puede ser inhibida fomentando el desprendimiento de oxígeno de modo que la corriente sea consumida más por el desprendimiento de oxígeno que por la deposición de oxihidróxido de cobalto y, además de ello, un fomento de este tipo del desprendimiento de oxígeno provoca un incremento en la concentración de protones sobre la superficie del ánodo que también inhibe la deposición de oxihidróxido de cobalto.

El modo de acción antes mencionado se describirá adicionalmente con respecto a la relación con el tipo de electrolito. Primeramente, existen dos electrolitos típicos para uso en la obtención electrolítica de cobalto, es decir, electrolitos basados en ácido sulfúrico y en cloruro, y en el caso del electrolito basado en ácido sulfúrico, la reacción principal en el ánodo es desprendimiento de oxígeno, de modo que la deposición de oxihidróxido de cobalto es inhibida por el modo de acción antes mencionado. Por otra parte, en el caso del electrolito basado en cloruro, la reacción principal en el ánodo es típicamente el desprendimiento de cloro, pero cuando en el ánodo se utiliza una capa catalítica con contenido en óxido de iridio, el desprendimiento de oxígeno también se produce al mismo tiempo que el desprendimiento de cloro, ya que el óxido de iridio tiene una elevada actividad catalítica para el desprendimiento de oxígeno. Específicamente, cuando se utiliza un ánodo que tiene una capa catalítica con contenido en óxido de iridio amorfo en la obtención electrolítica de cobalto en la que se utiliza un electrolito basado en cloruro, no sólo se produce el desprendimiento de cloro, sino también el desprendimiento de oxígeno, y el desprendimiento de oxígeno es fomentado más que en el caso del óxido de iridio cristalino, de modo que en la superficie del ánodo se produce un desprendimiento de protones que, básicamente, no se provoca que ocurra simplemente por una reacción de desprendimiento de cloro, y la concentración de protones en la superficie del ánodo se ve considerablemente incrementada en comparación con el caso en el que se utiliza óxido de iridio cristalino. De esta manera, también en la obtención electrolítica de cobalto utilizando no sólo el electrolito basado en ácido sulfúrico, sino también el electrolito basado en cloruro, el ánodo, que tiene una capa catalítica con contenido en óxido de iridio amorfo, tiene el efecto de inhibir la deposición de oxihidróxido de cobalto.

Seguidamente, se describirá con mayor detalle el ánodo para la obtención electrolítica de cobalto con respecto a la acción de la capa catalítica con contenido en óxido de rutenio amorfo. Cuando se compara con el óxido de rutenio cristalino, el óxido de rutenio amorfo tiene una actividad catalítica mayor para el desprendimiento de cloro y, por lo tanto, tiene un bajo sobrepotencial para el desprendimiento de cloro, de modo que el cloro se desprende a potenciales menores. El autor de la presente invención encontró que la acción de fomentar el desprendimiento de cloro es eficaz para inhibir la deposición en el ánodo de oxihidróxido de cobalto. Sin embargo, el modo de acción difiere del del ánodo que tiene una capa catalítica con contenido en óxido de iridio amorfo. Específicamente, cuando se utiliza el ánodo que tiene una capa catalítica con contenido en óxido de rutenio en un electrolito basado en cloruro, se produce un menor desprendimiento de oxígeno, a diferencia del caso del óxido de iridio. Por consiguiente, el modo de acción en el que la deposición de oxihidróxido de cobalto es inhibida por el fomento del desprendimiento de protones acompañado por el desprendimiento de oxígeno en el ánodo no se aplica al ánodo que tiene una capa catalítica con contenido en óxido de rutenio. Sin embargo, el autor de la presente invención encontró que el óxido de rutenio amorfo fomenta considerablemente más el desprendimiento de cloro en comparación con el óxido de rutenio cristalino, y un fomento de este tipo tiene el efecto de inhibir la deposición de oxihidróxido de cobalto en el ánodo. Un modo de acción de este tipo está considerablemente asociado con una disminución en la relación de corriente consumida por la deposición de oxihidróxido de cobalto. Específicamente, considerando un caso en el que se realiza una obtención electrolítica de cobalto con corriente constante, en el desprendimiento de cloro y la deposición de oxihidróxido de cobalto, que podrían producirse simultáneamente en el mismo ánodo, la corriente puede ser compartida entre el desprendimiento de cloro y la reacción en la que iones cobalto divalentes se convierten en iones cobalto trivalentes, pero cuando se fomenta el desprendimiento de cloro, la corriente es consumida más por el desprendimiento de cloro. De esta manera, de manera concebible, la deposición de oxihidróxido de cobalto en la capa catalítica con contenido en óxido de rutenio amorfo puede ser inhibida fomentando el desprendimiento de cloro, de modo que se consuma más corriente por el desprendimiento de cloro que por la deposición de oxihidróxido de cobalto. Obsérvese que el desprendimiento de oxígeno se produce cuando el ánodo que tiene una capa catalítica con contenido en óxido de rutenio amorfo se utiliza en el electrolito basado en ácido sulfúrico, de modo que la deposición de oxihidróxido de cobalto es inhibida por el

mismo modo de acción que en el caso en el que se utiliza el ánodo que tiene una capa catalítica con contenido en óxido de iridio amorfo, pero teniendo el ánodo una capa catalítica compuesta principalmente por óxido de iridio amorfo más que por óxido de rutenio amorfo, es más adecuada para el electrolito basado en ácido sulfúrico debido a su superior durabilidad.

5

El modo de acción en el que la deposición de oxihidróxido de cobalto es inhibida por el ánodo que tiene una capa catalítica con contenido en óxido de iridio u óxido de rutenio amorfo formada sobre un sustrato conductor, según se describe arriba, se basa en los nuevos hallazgos del autor de la presente invención tal como se describirá a continuación. El autor de la presente invención describió ya en el Documento de Patente 2 que, cuando un electrodo para el desprendimiento de oxígeno, que tiene una capa catalítica con contenido en óxido de iridio amorfo formada sobre un sustrato conductor se utiliza como un ánodo para el chapado de cobre electrolítico o la producción de una lámina de cobre electrolítica, es posible inhibir la deposición de dióxido de plomo, lo cual ocurre simultáneamente con el desprendimiento de oxígeno en el ánodo. El modo de acción para inhibir el desprendimiento de dióxido de plomo por parte de óxido de iridio amorfo se debe a una capa catalítica con contenido en óxido de iridio amorfo que necesita de una gran energía de cristalización de dióxido de plomo con respecto a una reacción en la que se deposita dióxido de plomo. Específicamente, una reacción en la que se deposita dióxido de plomo al mismo tiempo que se desprende oxígeno en un electrolito que contiene iones plomo divalentes consiste en dos etapas: una reacción electroquímica en la que iones plomo divalentes son oxidados para convertirse en iones tetraivalentes y, al mismo tiempo, reaccionan con el agua para convertirse en dióxido de plomo amorfo; y una reacción de cristalización en la que el dióxido de plomo amorfo cambia a dióxido de plomo cristalino. Aquí, el óxido de iridio y el dióxido de plomo pertenecen al mismo grupo cristalino y tienen estructuras cristalográficas similares y, por lo tanto, la reacción de cristalización antes mencionada progresa fácilmente en la capa catalítica con contenido en óxido de iridio cristalino, de modo que el dióxido de plomo cristalizado se deposita sobre la capa catalítica y luego se fija firmemente y se acumula. Por otra parte, la cristalización de dióxido de plomo sobre la capa catalítica con contenido en óxido de iridio amorfo requiere una energía significativa y, por lo tanto, la reacción de cristalización antes mencionada no progresa fácilmente. De acuerdo con cinéticas de reacciones químicas generalmente conocidas, cuando toda la reacción consiste en dos etapas consecutivas, es evidente que si la primera o segunda reacción es muy lenta, es poco probable que progrese la reacción completa y, de hecho, el autor de la presente invención ya demostró que la energía (energía de cristalización) requerida para la cristalización de dióxido de plomo antes mencionada es considerablemente mayor para el óxido de iridio amorfo que para el óxido de iridio cristalino.

Por otra parte, se encontró que la deposición de iones cobalto divalentes en forma de oxihidróxido de cobalto puede ser inhibida en la capa catalítica con contenido en óxido de iridio amorfo. Aquí, a diferencia del dióxido de plomo, el oxihidróxido de cobalto no es un producto cristalino, sino un producto amorfo. Es decir, el proceso de deposición de oxihidróxido de cobalto no implica una reacción de cristalización. Para inhibir esto, es necesario ralentizar el progreso de una reacción electroquímica de iones cobalto de la forma divalente a la forma trivalente, o ralentizar el progreso de una subsiguiente reacción química de iones cobalto trivalentes con agua, pero la reactividad de la reacción electroquímica que implica una transferencia de carga depende grandemente de los propios constituyentes de la capa catalítica y, por lo tanto, en el caso de que se utilice óxido de iridio, resulta difícil controlar la velocidad de reacción de la reacción electroquímica dependiendo de la diferencia entre estructuras cristalina y amorfa. Por otra parte, en lo que se refiere a la reacción química que sigue a la reacción electroquímica, de acuerdo con el principio de equilibrio químico, cuando aumenta la concentración de cualquier especie química contenida en la reacción química, la reacción química progresa para reducir la concentración de las especies químicas. Específicamente, en la reacción química en la que se deposita oxihidróxido de cobalto, oxihidróxido de cobalto y protones se generan a partir de iones cobalto trivalentes y agua y, en este caso, si resulta otra reacción en condiciones para aumentar protones, se inhibe la deposición de oxihidróxido de cobalto.

El modo de acción para conseguir un incremento de este tipo en los protones, utilizando óxido de iridio amorfo se establece tal como se muestra a continuación. Debido a la amorfización de óxido de iridio, la capa catalítica con contenido en óxido de iridio amorfo tiene una superficie específica eficaz incrementada en comparación con la capa catalítica con contenido en óxido de iridio cristalino. La superficie específica eficaz no es un área geométrica, sino una "superficie específica reactiva" sustancial determinada por un sitio activo en donde se produce el desprendimiento de oxígeno. También, la amorfización potencia las propiedades catalíticas para el desprendimiento de oxígeno con referencia al sitio activo. Un incremento de este tipo en la superficie específica eficaz y las propiedades catalíticas potenciadas con referencia al sitio activo fomentan el desprendimiento de oxígeno. Por consiguiente, incluso en el caso en el que las capas catalíticas sean de un área geométrica igual, el desprendimiento de oxígeno es fomentado en mayor medida por óxido de iridio amorfo que por óxido de iridio cristalino, de modo que se fomenta más la generación de protones acompañada por un desprendimiento de oxígeno. Las reacciones se producen en la superficie de la capa catalítica, en que la capa catalítica está en

60

contacto con el electrolito y, por lo tanto, la concentración de protones aumenta drásticamente en la superficie de la capa catalítica con contenido en óxido de iridio amorfo en comparación con la superficie de la capa catalítica con contenido en óxido de iridio cristalino. Con el aumento en la concentración de protones sobre la superficie de la capa catalítica, se consume más corriente por el desprendimiento de oxígeno que por la oxidación de iones cobalto de los iones divalentes a los trivalentes, de modo que se inhibe eficazmente cualquier reacción química en la deposición de oxihidróxido de cobalto. Esta acción inhibitoria se ve obviamente afectada por la concentración de protones en el electrolito y la concentración de iones cobalto trivalentes a desprender, en otras palabras, la concentración de iones cobalto divalentes inicialmente presente en el electrolito, pero se encontró que la deposición de oxihidróxido de cobalto es eficazmente inhibida incluso en un electrolito con elevadas concentraciones de iones cobalto divalentes y protones, en que no es probable que se produzca la acción inhibitoria anterior.

Además de ello, se encontró que cuando el ánodo que tiene una capa catalítica con contenido en óxido de rutenio amorfo se utiliza en un electrolito basado en cloruro, el fomento del desprendimiento de cloro inhibe eficazmente la deposición de oxihidróxido de cobalto, incluso en la capa catalítica con contenido en óxido de rutenio amorfo, que no implica un incremento en la energía de cristalización y un incremento en protones según se consigue en la capa catalítica con contenido en óxido de iridio amorfo. Se encontró también que, en el caso en el que se utilice el ánodo que tiene una capa catalítica con contenido en óxido de rutenio amorfo en un electrolito basado en ácido sulfúrico, la deposición de oxihidróxido de cobalto es eficazmente inhibida por el mismo modo de acción que en el caso de que se utilice el ánodo que tiene una capa catalítica con contenido en óxido de iridio amorfo. Obsérvese que el ánodo para la obtención electrolítica de cobalto abarca obviamente un ánodo que tiene una capa catalítica que contiene tanto óxido de iridio amorfo como óxido de rutenio amorfo formado sobre un sustrato conductor.

Tal como se describe antes, el modo de acción recientemente encontrado para el ánodo para la obtención electrolítica de cobalto que tiene una capa catalítica con contenido en óxido de iridio amorfo u óxido de rutenio amorfo formada sobre un sustrato conductor, difiere sustancialmente de la invención del Documento de Patente 2 descrito antes por el autor de la presente invención y, básicamente, hubiese sido difícil encontrar fácilmente una inhibición de la deposición de oxihidróxido de cobalto a través del modo de acción. Obsérvese que la invención descrita en el Documento de Patente 1 es un método para prevenir un accidente de cortocircuito debido a un desarrollo dendrítico de un material no conductor que es irregularmente depositado sobre parte de un electrodo dimensionalmente estable utilizado como un ánodo cuando se detiene la corriente durante la obtención electrolítica del metal, provocando con ello una concentración de corriente en una zona sin deposición de cualquier material no conductor cuando se aplica de nuevo corriente, pero el material no conductor pretendido es antimonio, la deposición se produce cuando se detiene la electrolisis y su método de prevención consiste en utilizar un ánodo que tenga sus superficies revestidas con un material de ánodo en calidad de una capa catalítica sólo en zonas a situarse por debajo de la superficie de un electrolito cuando sólo el ánodo es sumergido en el electrolito, lo que hace obvio que se evite que el material sea depositado, el mecanismo de deposición del material y la disolución para prevenir la deposición son todos diferentes de los de la presente descripción.

En lo que sigue se describirá con mayor detalle el contenido de la presente invención. Como métodos para formar una capa catalítica con contenido en óxido de iridio amorfo u óxido de rutenio amorfo sobre un sustrato conductor, se pueden utilizar diversos métodos de deposición de vapor físicos y químicos tales como bombardeo iónico en fase gaseosa y CVD, además de un método de descomposición térmica, en el que una disolución precursora que contiene iones iridio o iones rutenio o un compuesto con contenido en rutenio se aplica al sustrato conductor y luego se trata térmicamente a una temperatura predeterminada.

Aquí, entre los métodos para producir el ánodo para la obtención electrolítica de cobalto, en particular, se describirá con mayor detalle un método de producción a través de descomposición térmica. Por ejemplo, una disolución de butanol que tiene iones iridio disueltos en ella, se aplica a un sustrato de titanio y luego se descompone mediante calor a una temperatura de 340°C a 400°C, dando como resultado una capa catalítica con contenido en óxido de iridio amorfo que se forma sobre el sustrato de titanio. Además, cuando una disolución de butanol que tiene iones iridio y tántalo disueltos en ella se aplica al sustrato de titanio y se descompone térmicamente, por ejemplo si la relación molar de iridio a tántalo en la disolución de butanol es 80 : 20 y la temperatura de descomposición térmica está en el intervalo de 340°C a 400°C, se forma una capa catalítica con contenido en óxido de iridio amorfo compuesta de óxido de iridio y óxido de tántalo y, por ejemplo, si la relación molar de iridio a tántalo en la disolución de butanol es 50 : 50, se forma una capa catalítica con contenido en óxido de iridio amorfo compuesta por óxido de iridio y óxido de tántalo dentro de un mayor intervalo de temperaturas de descomposición térmica de 340°C a 470°C. De esta manera, en el método para formar una capa catalítica con contenido en óxido de iridio amorfo sobre un sustrato conductor a través de descomposición térmica, la capa catalítica contiene o no contiene óxido de iridio amorfo, dependiendo, por ejemplo, de un constituyente metálico de

la disolución a aplicar al sustrato de titanio, de la composición del constituyente metálico y de la temperatura de descomposición térmica. En este caso, cuando otra disolución tiene los mismos constituyentes que la disolución a aplicar, excluido cualquier constituyente metálico, y también tiene dos constituyentes metálicos tales como iridio y tántalo, si la proporción composicional de iridio en la disolución es menor, tal como se describe antes, se vuelve más amplio el intervalo de temperaturas de descomposición térmica a las que se puede obtener óxido de iridio amorfo. Además de ello, las condiciones en las que se forma una capa catalítica con contenido en óxido de iridio amorfo cambian dependiendo no sólo de la proporción composicional de un constituyente metálico de este tipo, sino también del tipo de disolvente utilizado en la disolución a aplicar y del tipo y concentración de un aditivo a proporcionar a una disolución para fomentar la descomposición térmica. Por consiguiente, las condiciones en las que se ha de formar una capa catalítica con contenido en óxido de iridio amorfo no están limitadas al uso de un disolvente de butanol en la descomposición térmica antes mencionada, las proporciones composicionales de iridio y tántalo y el intervalo de temperaturas de descomposición térmica relacionadas. Obsérvese que la generación de óxido de iridio amorfo se puede reconocer independientemente de que no se observe un perfil del pico de difracción alguno correspondiente al óxido de iridio cristalino o que un perfil del pico de este tipo se debilite o amplíe a través de difracción de rayos X comúnmente utilizada.

Además de ello, entre los métodos para producir el ánodo para la obtención electrolítica de cobalto, se describirá un método en el que se forma una capa catalítica con contenido en óxido de rutenio amorfo sobre un sustrato conductor formado a través de descomposición térmica. Por ejemplo, una disolución de butanol que tiene iones rutenio o un compuesto con contenido en rutenio disuelto en la misma, se aplica a un sustrato de titanio y luego se descompone térmicamente a 360°C, dando como resultado una capa catalítica con contenido en óxido de rutenio amorfo que se forma sobre el sustrato de titanio. Además, cuando una disolución de butanol que tiene iones rutenio o un compuesto con contenido en rutenio disuelto en la misma junto con iones titanio o un compuesto con contenido en titanio, se aplica al sustrato de titanio y se descompone térmicamente, por ejemplo si la relación molar de rutenio a titanio en la disolución de butanol es 30 : 70 y la temperatura de descomposición térmica está en el intervalo de 340°C a 400°C, se forma una capa catalítica con contenido en óxido de rutenio amorfo compuesta por óxido compuesto de rutenio y titanio. De esta manera, en el método para formar una capa catalítica con contenido en óxido de rutenio amorfo sobre un sustrato conductor a través de descomposición térmica, la capa catalítica contiene o no contiene óxido de rutenio amorfo, dependiendo, por ejemplo, de un constituyente metálico de la disolución a aplicar al sustrato de titanio, de la composición del constituyente metálico y de la temperatura de descomposición térmica. Además de ello, las condiciones en las que se ha de formar una capa catalítica con contenido en óxido de rutenio amorfo cambian en función de no sólo la proporción composicional de un constituyente metálico de este tipo, sino también del tipo del disolvente utilizado en la disolución a aplicar y del tipo y concentración de un aditivo a proporcionar a una disolución para fomentar la descomposición térmica. Por consiguiente, en la presente invención, las condiciones en las que se ha de formar una capa catalítica con contenido en óxido de rutenio amorfo no están limitadas al uso de un disolvente de butanol en la descomposición térmica antes mencionada, las proporciones composicionales de rutenio y titanio y el intervalo de temperaturas de descomposición térmica relacionadas. Obsérvese que la generación de óxido de rutenio amorfo se puede reconocer independientemente de que no se observe perfil del pico de difracción alguno correspondiente al óxido de rutenio cristalino o que un perfil del pico de este tipo se debilite o amplíe a través de difracción de rayos X comúnmente utilizada.

También se proporciona un electrodo para la obtención electrolítica de cobalto con una capa catalítica que contiene óxido de iridio amorfo y un óxido de metal, seleccionado entre titanio, tántalo, niobio, wolframio y zirconio. Añadiendo el óxido de metal, seleccionado entre titanio, tántalo, niobio, wolframio y zirconio, al óxido de iridio amorfo el óxido de iridio es inhibido, por ejemplo, de desgastarse y de separarse por pelado/desprendimiento del sustrato conductor, evitando con ello la fragilización de la capa catalítica y haciendo posible producir el efecto de potenciar la durabilidad del electrodo. En este caso, los elementos metálicos en la capa catalítica son preferiblemente 45 a 99% en at., de manera particularmente preferida 50 a 95% en at. de óxido de iridio en términos de metal y, preferiblemente, 55 a 1% en at., de manera particularmente preferida 50 a 5% en at. de óxido de metal a mezclar con óxido de iridio en términos de metal.

Se proporciona un ánodo para la obtención electrolítica de cobalto con una capa catalítica que contiene óxido de iridio amorfo y óxido de tántalo amorfo. Cuando la capa catalítica contiene el óxido de tántalo amorfo junto con óxido de iridio amorfo, el óxido de tántalo potencia la dispersibilidad de óxido de iridio en la capa catalítica y también actúa como un aglutinante para potenciar la compactibilidad de la capa catalítica en comparación con el caso en el que se utiliza óxido de iridio solo, haciendo posible producir el efecto de reducir el sobrepotencial para el desprendimiento de oxígeno al tiempo que se potencia la durabilidad. También, el óxido de tántalo amorfo tiene el efecto de fomentar la amorfización de óxido de iridio.

60

Se proporciona un ánodo para la obtención electrolítica de cobalto con una capa catalítica que contiene óxido de rutenio amorfo, y óxido de titanio. Cuando la capa catalítica contiene óxido de titanio junto con óxido de rutenio amorfo, el óxido de titanio fomenta la amorfización de óxido de rutenio en la capa catalítica y también actúa como un aglutinante para inhibir a toda la capa catalítica frente al desgaste, pelado, formación de escamas y agrietamiento en comparación con el caso en el que el óxido de rutenio se utilice solo, haciendo posible producir el efecto de reducir adicionalmente el sobrepotencial para el desprendimiento de cloro al tiempo que se potencia la durabilidad.

Se proporciona un ánodo para la obtención electrolítica de cobalto con una capa intermedia resistente a la corrosión prevista entre un sustrato conductor y una capa catalítica. Aquí, por ejemplo, pero no limitado, tántalo o una aleación del mismo, es adecuado para la capa intermedia resistente a la corrosión, y un electrolito de carácter ácido que permea a través de la capa catalítica durante el uso a largo plazo, evita la oxidación/corrosión del sustrato conductor, haciendo posible producir el efecto de potenciar la durabilidad del ánodo para la obtención electrolítica. En cuanto a métodos para formar la capa intermedia se utilizan el bombardeo iónico en fase gaseosa, el chapado iónico, CVD, el electrochapado, etc.

Se proporciona un método para la obtención electrolítica de cobalto, en el que la electrolisis se realiza utilizando cualquiera de los ánodos para la obtención electrolítica de cobalto antes mencionados.

También, en el método para la obtención electrolítica de cobalto se utiliza un electrolito basado en cloruro o la electrolisis se realiza utilizando un baño electrolítico basado en ácido sulfúrico. En este caso, tanto el electrolito basado en cloruro como el electrolito basado en ácido sulfúrico incluye electrolitos generalmente utilizados en la obtención electrolítica de cobalto, siendo el electrolito basado en cloruro un electrolito que contiene al menos iones cobalto divalentes e iones cloruro y que tiene su pH ajustado para que sea de carácter ácido, siendo el electrolito basado en ácido sulfúrico un electrolito que contiene al menos iones cobalto divalentes e iones ácido sulfúrico y que tiene su pH ajustado para que sea de carácter ácido. Cuando se realiza la obtención electrolítica de cobalto utilizando un ánodo para la obtención electrolítica que tiene una capa catalítica con contenido en óxido de iridio amorfo formada sobre un sustrato conductor en el electrolito basado en cloruro, se fomenta el desprendimiento de oxígeno en el ánodo según se describe anteriormente, inhibiendo con ello la deposición de oxihidróxido de cobalto. También, cuando la obtención electrolítica de cobalto se realiza utilizando un ánodo para la obtención electrolítica que tiene una capa catalítica con contenido en óxido de rutenio amorfo formada sobre un sustrato conductor en el electrolito basado en cloruro, se fomenta el desprendimiento de cloro en el ánodo según se describe antes, inhibiendo con ello la deposición de oxihidróxido de cobalto. Además de ello, cuando la obtención electrolítica de cobalto se realiza utilizando un ánodo para la obtención electrolítica que tiene una capa catalítica con contenido en óxido de iridio amorfo formada sobre un sustrato conductor en el electrolito basado en ácido sulfúrico o en cloruro, se fomenta significativamente el desprendimiento de oxígeno en el ánodo, restringiendo con ello casi por completo la deposición de oxihidróxido de cobalto. Se proporciona un método para la obtención electrolítica de cobalto en el que se utiliza un ánodo para la obtención electrolítica que tiene una capa catalítica que contiene óxido de iridio amorfo y óxido de tántalo amorfo, formada sobre un sustrato conductor en un electrolito basado en ácido sulfúrico que produce un efecto extremadamente notorio de restringir la deposición de oxihidróxido de cobalto y que hace al ánodo para la obtención electrolítica altamente duradero, siendo posible conseguir una obtención electrolítica estable a largo plazo.

Aun cuando se han descrito ánodos para la obtención electrolítica para uso en la obtención electrolítica de cobalto y los procedimientos para la obtención electrolítica de cobalto utilizando electrolitos que contienen iones cobalto divalentes extraídos de un mineral de cobalto, el ánodo y los procedimientos son obviamente útiles en un proceso de reciclaje o recuperación en el que cobalto de elevada pureza se produce a través de cualquiera de los procedimientos anteriores y se utiliza para diversos fines en diversas aplicaciones, y el cobalto utilizado se recupera para extraer de nuevo iones cobalto divalentes y producir cobalto de alta pureza a través de electrolisis.

## EFFECTO DE LA INVENCION

La presente invención consigue efectos como sigue.

1) En la obtención electrolítica de zinc es bajo un potencial de desprendimiento de oxígeno y se inhibe un incremento potencial debido a un compuesto de manganeso, de modo que se puede reducir significativamente un voltaje de la electrolisis haciendo posible conseguir el efecto de reducir significativamente el consumo de energía eléctrica requerida para producir una cantidad equivalente de metal zinc en el cátodo.

2) También, dado que se puede reducir el consumo de energía eléctrica, es posible conseguir el efecto de reducir significativamente el coste de la electrolisis y el coste de la producción de zinc.

3) También, dado que se puede inhibir la deposición de compuesto de manganeso en el ánodo, es posible conseguir el efecto de inhibir la aparición de una deposición de este tipo que resulte de una superficie específica eficaz en el ánodo, limitada por un compuesto de manganeso o un área electrolizable en el ánodo que se vuelve no uniforme, de modo que el zinc es depositado de manera no uniforme en un cátodo y se hace difícil recuperarlo o se deposita zinc con una lisura deficiente, dando como resultado una calidad reducida de metal zinc a producir.

4) También es posible conseguir el efecto de prevenir el desarrollo no uniforme de zinc en el cátodo por el motivo anterior de alcanzar al ánodo, provocando con ello un cortocircuito de modo que no se pueda realizar una obtención electrolítica.

5) También, dado que el zinc puede ser inhibido de desarrollarse no uniformemente y dendríticamente debido al compuesto de manganeso según se describe arriba, es posible conseguir el efecto de acortar la distancia entre el ánodo y el cátodo, inhibiendo con ello el aumento del voltaje de la electrolisis debido a una pérdida óhmica en el electrolito.

6) También, dado que puede ser inhibida la deposición de compuesto de manganeso en el ánodo, se puede reducir el mantenimiento rutinario de la separación del depósito y se reduce la necesidad de suspender la electrolisis para la separación del compuesto de manganeso, siendo posible conseguir el efecto de permitir realizar sucesivamente una obtención electrolítica estable.

7) También, dado que se inhibe el deterioro del ánodo debido a la deposición de compuesto de manganeso o a la eliminación del deterioro relacionado con el mantenimiento del ánodo, tal como un pelado de la capa catalítica del ánodo que es provocado cuando se separa un compuesto de manganeso estrecha y coherentemente fijado, es posible conseguir el efecto de alargar la vida del ánodo.

8) También, dado que durante la electrolisis se consumen en el ánodo unos pocos iones manganeso divalentes en una disolución utilizada para la obtención electrolítica, el ion manganeso divalente se concentra después de la electrolisis, haciendo posible conseguir el efecto de obtener una disolución disponible para la extracción/recuperación de manganeso.

9) También, dado que, como se ha descrito antes, se pueden resolver diversos problemas debido a la deposición de compuesto de manganeso en el ánodo, es posible conseguir el efecto de permitir que se realice sucesivamente una obtención electrolítica estable, de modo que se pueden reducir las misiones de mantenimiento y gestión para la obtención electrolítica y se puede facilitar la gestión del producto de metal zinc obtenido.

Además de ello, también se pueden conseguir los siguientes efectos.

1) En la obtención electrolítica de cobalto es bajo un potencial de desprendimiento de oxígeno o cloro y se inhibe un incremento potencial debido a un compuesto de manganeso, de modo que se puede reducir significativamente un voltaje de la electrolisis haciendo posible conseguir el efecto de reducir significativamente el consumo de energía eléctrica requerida para producir una cantidad equivalente de metal cobalto en el cátodo.

2) También, dado que se puede reducir el consumo de energía eléctrica, es posible conseguir el efecto de reducir significativamente el coste de la electrolisis y el coste de la producción de cobalto.

3) También, dado que se puede inhibir la deposición de oxihidróxido de cobalto en el ánodo, es posible conseguir el efecto de inhibir la aparición de una deposición de este tipo que resulte de una superficie específica eficaz en el ánodo, limitada por oxihidróxido de cobalto o un área electrolizable en el ánodo que se vuelve no uniforme, de modo que el cobalto es depositado de manera no uniforme en un cátodo y se hace difícil recuperarlo o se deposita cobalto con una lisura deficiente, dando como resultado una calidad reducida de metal cobalto a producir.

4) También es posible conseguir el efecto de prevenir el desarrollo no uniforme de cobalto en el cátodo por el motivo anterior de alcanzar al ánodo, provocando con ello un cortocircuito de modo que no se pueda realizar una obtención electrolítica.

5) También, dado que el cobalto puede ser inhibido de desarrollarse no uniformemente y dendríticamente debido al oxihidróxido de cobalto según se describe arriba, es posible conseguir el efecto de acortar la distancia entre el ánodo y el cátodo, inhibiendo con ello el aumento del voltaje de la electrolisis debido a una pérdida óhmica en el electrolito.

6) También, dado que puede ser inhibida la deposición de oxihidróxido de cobalto en el ánodo, se puede reducir el mantenimiento rutinario de la separación del depósito y se reduce la necesidad de suspender la electrolisis para la separación del oxihidróxido de cobalto, siendo posible conseguir el efecto de permitir realizar sucesivamente una obtención electrolítica estable.

7) También, dado que se inhibe el deterioro del ánodo debido a la deposición de oxihidróxido de cobalto o a la eliminación del deterioro relacionado con el mantenimiento del ánodo, tal como un pelado de la capa catalítica del ánodo que es provocado cuando se separa oxihidróxido de cobalto estrecha y

coherentemente fijado, es posible conseguir el efecto de alargar la vida del ánodo.

8) También, dado que durante la electrolisis se consumen en el ánodo unos pocos iones cobalto divalentes en un electrolito utilizado para la obtención electrolítica, posible conseguir el efecto de inhibir que iones cobalto divalentes sean consumidos innecesariamente en el electrolito.

9) También, dado que, como se ha descrito antes, se pueden resolver diversos problemas debido a la deposición de oxihidróxido de cobalto en el ánodo, es posible conseguir el efecto de permitir que se realice sucesivamente una obtención electrolítica estable, de modo que se pueden reducir las misiones de mantenimiento y gestión para la obtención electrolítica y se puede facilitar la gestión del producto de metal cobalto obtenido.

## BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La FIG. 1 proporciona voltamogramas cíclicos obtenidos en el Ejemplo 2-1 y en el Ejemplo Comparativo 2-1.

La FIG. 2 proporciona voltamogramas cíclicos obtenidos en el Ejemplo 2-2 y en el Ejemplo Comparativo 2-2.

La FIG. 3 proporciona un voltamograma cíclico obtenido en el Ejemplo 2-4.

## MEJOR MODO PARA LLEVAR A CABO LA INVENCION

Aun cuando la presente invención será descrita con mayor detalle a continuación por medio de Ejemplos y Ejemplos Comparativos, la presente invención no está limitada a los siguientes ejemplos.

[Ejemplos y Ejemplos Comparativos Relacionados con la Obtención Electrolítica de Zinc]

### (Ejemplo 1-1)

Una placa de titanio comercialmente disponible (5 cm de longitud, 1 cm de anchura, 1 mm de grosor) se sumergió y atacó químicamente en una disolución de ácido oxálico al 10% a 90°C durante 60 minutos y luego se lavó con agua y se secó. Se preparó un líquido de aplicación de modo que la relación molar de hexacloroiridato de hidrógeno hexahidrato ( $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) a cloruro de tántalo ( $\text{TaCl}_5$ ) en una disolución de butanol ( $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ) que contenía 6% en vol. de ácido clorhídrico concentrado, era 80 : 20 y una cantidad total de iridio y tántalo era 70 mg/mL en términos de metal. El líquido de aplicación se aplicó a la placa de titanio y luego se secó a 120°C durante 10 minutos antes de la descomposición térmica durante 20 minutos en un horno eléctrico mantenido a 360°C. La aplicación, el secado y la calcinación se repitieron cinco veces, produciendo con ello un electrodo que tenía una capa catalítica formada sobre la placa de titanio. El electrodo se analizó estructuralmente mediante difracción de rayos X, dando como resultado una imagen de difracción de rayos X sin ningún perfil de pico de difracción correspondiente a  $\text{IrO}_2$  o  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  y, por lo tanto, se confirmó que la capa catalítica del electrodo estaba constituida por óxido de iridio amorfo y óxido de tántalo amorfo. Seguidamente, la capa catalítica del electrodo, que estaba revestida con una cinta de politetrafluoroetileno y que tenía un área regulada de  $1 \text{ cm}^2$ , y una placa de platino, se utilizaron en calidad de ánodo y cátodo, respectivamente, para realizar una electrolisis a corriente constante en una disolución de sulfato de manganeso obtenida al disolver 0,1 mol/L de sulfato de manganeso en una disolución acuosa de ácido sulfúrico de 2 mol/L, con una densidad de corriente de  $10 \text{ mA/cm}^2$ , una temperatura de 40°C y un tiempo de electrolisis de 20 minutos. Aun cuando el estado de la superficie del ánodo no cambiaba significativamente antes y después de la electrolisis, mediciones en el cambio de peso del ánodo antes y después de la electrolisis demostraron que un compuesto de manganeso de  $0,9 \text{ mg/cm}^2$  se depositó por electrolisis. Obsérvese que asumiendo que se depositó por electrolisis un compuesto de manganeso con una eficacia de corriente de 100%, un valor de incremento de peso calculado era  $11 \text{ mg/cm}^2$ , es decir, la cantidad de deposición era equivalente al 8% del valor calculado.

### (Ejemplo 1-2)

Un electrodo se produjo de la misma manera que el método de producción del electrodo del Ejemplo 1-1, excepto que la temperatura de descomposición térmica se varió de 360°C a 380°C. El electrodo obtenido se analizó estructuralmente mediante difracción de rayos X, siendo el resultado que una línea de difracción correspondiente a  $\text{IrO}_2$  tenía un modelo más amplio con pequeños picos solapantes y no se reconoció perfil de pico de difracción alguno correspondiente a  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , de modo que se confirmó que la capa catalítica estaba constituida por óxido de iridio amorfo, óxido de iridio cristalino y óxido de tántalo amorfo. Seguidamente, se realizó la electrolisis a corriente constante con el método y las condiciones mostradas en el Ejemplo 1-1. Un cambio en el peso del ánodo antes y después de la electrolisis reveló que se depositó por medio de electrolisis un compuesto de

manganeso de 2,3 mg/cm<sup>2</sup>.

**(Ejemplo Comparativo 1-1)**

- 5 Un electrodo se produjo de la misma manera que el método de producción del electrodo del Ejemplo 1-1, excepto que la temperatura de descomposición térmica se varió de 360°C a 470°C. El electrodo obtenido se analizó estructuralmente mediante difracción de rayos X, siendo el resultado que se reconoció un perfil de pico de difracción nítido correspondiente a IrO<sub>2</sub>, pero no se reconoció perfil de pico de difracción alguno correspondiente a Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, de modo que se confirmó que la capa catalítica estaba constituida por óxido de iridio cristalino y óxido de tántalo amorfo. Seguidamente, se realizó la electrolisis a corriente constante con el método y las condiciones mostradas en el Ejemplo 1-1. Después de la electrolisis se observó claramente un depósito sobre la capa catalítica del ánodo y se examinó un cambio en el peso del ánodo antes y después de la electrolisis, revelando que se depositó por medio de electrolisis un compuesto de manganeso de 5 mg/cm<sup>2</sup>.
- 10
- 15 Tal como se describe antes, se reveló que en el Ejemplo 1-1, en el que óxido de iridio en la capa catalítica es amorfo, la cantidad de compuesto de manganeso depositada puede ser tanto como 82% menos que en el Ejemplo Comparativo 1-1, en el que óxido de iridio amorfo no está contenido en la capa catalítica. También se reveló que la cantidad de compuesto de manganeso depositado en el Ejemplo 1-2 puede ser tanta como un 54% menos que en el Ejemplo Comparativo 1-1. Por otra parte, mediciones de capacitancia de la capa doble eléctrica en la disolución de ácido sulfúrico revelaron que los electrodos en los Ejemplos 1-1 y 1-2 tienen superficies específicas eficaces incrementadas en comparación con el electrodo en el Ejemplo Comparativo 1-1, y particularmente en el Ejemplo 1-1 el electrodo tenía una superficie específica eficaz seis o más veces mayor que la del Ejemplo Comparativo 1-1, de modo que se fomentó significativamente el desprendimiento de oxígeno. Además de ello, se compararon potenciales de desprendimiento de oxígeno en la disolución de ácido sulfúrico, y el resultado demostró que el potencial de desprendimiento de oxígeno a 50 mA/cm<sup>2</sup> era 0,2 V menor en el Ejemplo 1-1 que en el Ejemplo Comparativo 1-1, revelando que se puede reducir drásticamente el potencial de desprendimiento de oxígeno.
- 20
- 25

**[Ejemplos y Ejemplos Comparativos Relacionados con la Obtención Electrolítica de Cobalto]**

30 **(Ejemplo 2-1)**

- Una placa de titanio comercialmente disponible (5 cm de longitud, 1 cm de anchura, 1 mm de grosor) se sumergió y atacó químicamente en una disolución de ácido oxálico al 10% a 90°C durante 60 minutos y luego se lavó con agua y se secó. Se preparó un líquido de aplicación de modo que la relación molar de hexacloroiridato de hidrógeno hexahidrato (H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O) a pentacloruro de tántalo (TaCl<sub>5</sub>) en una disolución de butanol (n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH) que contenía 6% en vol. de ácido clorhídrico concentrado, era 80 : 20 y una cantidad total de iridio y tántalo era 70 mg/mL en términos de metal. El líquido de aplicación se aplicó a la placa de titanio y luego se secó a 120°C durante 10 minutos antes de la descomposición térmica durante 20 minutos en un horno eléctrico mantenido a 360°C. La aplicación, el secado y la calcinación se repitieron cinco veces, produciendo con ello un electrodo que tenía una capa catalítica formada sobre la placa de titanio. El electrodo se analizó estructuralmente mediante difracción de rayos X, dando como resultado una imagen de difracción de rayos X sin ningún perfil de pico de difracción correspondiente a IrO<sub>2</sub> o Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y, por lo tanto, se confirmó que la capa catalítica del electrodo estaba constituida por óxido de iridio amorfo y óxido de tántalo amorfo. Seguidamente, la capa catalítica del electrodo, que estaba revestida con una cinta de politetrafluoroetileno y que tenía un área regulada de 1 cm<sup>2</sup>, y una placa de platino, se utilizaron como un electrodo de trabajo y un electrodo contador, respectivamente, y un voltamograma cíclico se midió bajo las siguientes condiciones: temperatura del líquido 60°C, velocidad de barrido 5 mV/s, utilizando un electrolito basado en cloruro con pH de 2,4, obtenido al disolver 0,3 mol/L de CoCl<sub>2</sub> en agua destilada con adición de ácido clorhídrico. En este instante, como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de Ag/AgCl sumergido en una disolución saturada con KCl.
- 35
- 40
- 45
- 50

**(Ejemplo Comparativo 2-1)**

- Un electrodo se produjo de la misma manera que el método de producción del electrodo del Ejemplo 2-1, excepto que la temperatura de descomposición térmica se varió de 360°C a 470°C. El electrodo obtenido se analizó estructuralmente mediante difracción de rayos X, siendo el resultado que se reconoció un perfil de pico de difracción correspondiente a IrO<sub>2</sub>, pero no se reconoció perfil de pico de difracción alguno correspondiente a Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, de modo que se confirmó que la capa catalítica estaba constituida por óxido de iridio cristalino y óxido de tántalo amorfo. Seguidamente, se midió un voltamograma cíclico con el método y las condiciones mostradas en el Ejemplo 2-1.
- 55
- 60

En la FIG. 1 se muestran los voltamogramas cíclicos obtenidos en el Ejemplo 2-1 y el Ejemplo Comparativo 2-1. Tal como se muestra en la FIG. 1, se observaron una amplia corriente de oxidación y una amplia corriente de reducción con un perfil de pico para el Ejemplo Comparativo 2-1, mientras que para el Ejemplo 2-1, la corriente de oxidación era considerablemente menor que en el Ejemplo Comparativo 2-1 y no se observó corriente de reducción alguna. La corriente de oxidación observada para el Ejemplo Comparativo 2-1 corresponde a la deposición de oxihidróxido de cobalto, y la gran corriente de reducción con un perfil de pico corresponde a la reducción de oxihidróxido de cobalto fijado al electrodo. Por otra parte, tal como para el Ejemplo 2-1, dado que se observó una corriente de oxidación, pero no se observó corriente de reducción, la reacción de oxidación corresponde al desprendimiento de oxígeno y cloro más que al desprendimiento de oxihidróxido de cobalto. Es decir, en el Ejemplo 2-1, el desprendimiento de oxihidróxido de cobalto estaba acusadamente inhibido en comparación con el Ejemplo Comparativo 2-1.

### (Ejemplo 2-2)

Una placa de titanio comercialmente disponible (5 cm de longitud, 1 cm de anchura, 1 mm de grosor) se sumergió y atacó químicamente en una disolución de ácido oxálico al 10% a 90°C durante 60 minutos y luego se lavó con agua y se secó. Seguidamente, se preparó un líquido de aplicación de modo que la relación molar de tricloruro de rutenio trihidrato ( $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) a n-butóxido de titanio ( $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$ ) en butanol ( $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ) era 30 : 70 y una cantidad total de rutenio y titanio era 70 mg/mL en términos de metal. El líquido de aplicación se aplicó a la placa de titanio y luego se secó a 120°C durante 10 minutos antes de la descomposición térmica durante 20 minutos en un horno eléctrico mantenido a 360°C. La aplicación, el secado y la calcinación se repitieron cinco veces, produciendo con ello un electrodo que tenía una capa catalítica formada sobre la placa de titanio. El electrodo se analizó estructuralmente mediante difracción de rayos X, pero no se reconoció perfil de pico alguno en una imagen de difracción de rayos X a un ángulo de difracción correspondiente a  $\text{RuO}_2$ , pero se reconoció una débil línea de difracción en un modelo ensanchado correspondiente a una disolución sólida de  $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$  y, por lo tanto, se confirmó que la capa catalítica del electrodo contenía óxido de rutenio amorfo. Seguidamente, la capa catalítica del electrodo, que estaba revestida con una cinta de politetrafluoroetileno y que tenía un área regulada de 1  $\text{cm}^2$ , y una placa de platino, se utilizaron como un electrodo de trabajo y un electrodo contador, respectivamente, y un voltamograma cíclico se midió bajo las siguientes condiciones: temperatura del líquido 60°C, velocidad de barrido 25 mV/s, utilizando un electrolito basado en cloruro con pH de 1,6, obtenido al disolver 0,9 mol/L de  $\text{CoCl}_2$  en agua destilada con adición de ácido clorhídrico. En este instante, como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de  $\text{Ag/AgCl}$  sumergido en una disolución saturada con KCl.

### (Ejemplo Comparativo 2-2)

Un electrodo se produjo de la misma manera que el método de producción del electrodo del Ejemplo 2-2, excepto que la temperatura de descomposición térmica se varió de 360°C a 500°C. El electrodo obtenido se analizó estructuralmente mediante difracción de rayos X, siendo el resultado que se reconocieron perfiles de pico de difracción distintos, correspondiente a  $\text{RuO}_2$ , y se reconoció una disolución sólida de  $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ , de modo que se confirmó que la capa catalítica contenía óxido de rutenio cristalino, pero no óxido de rutenio amorfo. Seguidamente, se midió un voltamograma cíclico con el método y las condiciones mostradas en el Ejemplo 2-2.

En la FIG. 2 se muestran los voltamogramas cíclicos obtenidos en el Ejemplo 2-2 y el Ejemplo Comparativo 2-2. Tal como se muestra en la FIG. 2, se observaron una amplia corriente de oxidación y una amplia corriente de reducción con un perfil de pico para el Ejemplo Comparativo 2-2, mientras que para el Ejemplo 2-2, la corriente de oxidación era menor que en el Ejemplo Comparativo 2-2 y la corriente de reducción se redujo considerablemente. La corriente de oxidación observada para el Ejemplo Comparativo 2-2 corresponde a la deposición de oxihidróxido de cobalto, y la gran corriente de reducción con un perfil de pico corresponde a la reducción de oxihidróxido de cobalto fijado al electrodo. Por otra parte, tal como para el Ejemplo 2-2, dado que tanto la corriente de oxidación como la corriente de reducción eran menores que en el Ejemplo Comparativo 2-2, la deposición de oxihidróxido de cobalto estaba acusadamente inhibida en el Ejemplo 2-2 en comparación con el Ejemplo Comparativo 2-2.

### (Ejemplo 2-3)

Se produjo un electrodo de la misma manera que en el Ejemplo 2-2. La capa catalítica del electrodo, que estaba revestida con una cinta de politetrafluoroetileno y que tenía un área regulada de 1  $\text{cm}^2$ , y una placa de platino se utilizaron en calidad de un ánodo y un cátodo, respectivamente, para realizar la electrolisis a corriente constante en un electrolito basado en cloruro con un pH de 1,6, obtenido al disolver 0,9 mol/L de  $\text{CoCl}_2$  en agua destilada con la adición de ácido clorhídrico, con una temperatura del líquido de 60°C, una densidad de corriente de 10  $\text{mA/cm}^2$  y un tiempo de electrolisis de 40 minutos. También la masa del ánodo se midió antes y después de la electrolisis.

**(Ejemplo Comparativo 2-3)**

5 Un electrodo se produjo de la misma manera que en el Ejemplo Comparativo 2-2. Seguidamente, se realizó la electrolisis a corriente constante con las condiciones y el método mostrados en el Ejemplo 2-3 y se midió la masa del ánodo antes y después de la electrolisis.

10 En el Ejemplo 2-3 y el Ejemplo Comparativo 2-3 se observó un depósito en el ánodo del Ejemplo Comparativo 2-3 después de la electrolisis y del cambio de masa antes y después de la electrolisis, se depositó oxihidróxido de cobalto de  $6,9 \text{ mg/cm}^2$ . Por otra parte, el oxihidróxido de cobalto depositado en el ánodo del Ejemplo 2-3 era de  $1,2 \text{ mg/cm}^2$ , que es significativamente bajo y es equivalente al 17% de la cantidad de deposición en el Ejemplo Comparativo 2-3.

**(Ejemplo 2-4)**

15 Un electrodo se produjo de la misma manera que el método de producción del electrodo del Ejemplo 2-1, excepto que la temperatura de descomposición térmica se varió de  $360^\circ\text{C}$  a  $340^\circ\text{C}$ . El electrodo se analizó estructuralmente mediante difracción de rayos X, dando como resultado una imagen de difracción de rayos X sin ningún perfil de pico de difracción correspondiente a  $\text{IrO}_2$  o  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  y, por lo tanto, se confirmó que la capa catalítica del electrodo  
20 estaba constituida por óxido de iridio amorfo y óxido de tántalo amorfo. Seguidamente, la capa catalítica del electrodo, que estaba revestida con una cinta de politetrafluoroetileno y que tenía un área regulada de  $1 \text{ cm}^2$ , y una placa de platino, se utilizaron como un electrodo de trabajo y un electrodo contador, respectivamente, y un voltamograma cíclico se midió bajo las siguientes condiciones: temperatura del líquido  $60^\circ\text{C}$ , velocidad de barrido  $5 \text{ mV/s}$ , utilizando un electrolito basado en cloruro con pH de 2,4, obtenido al disolver  $0,3 \text{ mol/L}$  de  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  en  
25 agua destilada con adición de ácido clorhídrico. En este instante, como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de  $\text{Ag/AgCl}$  sumergido en una disolución saturada con  $\text{KCl}$ . Un voltamograma cíclico mostrado en la FIG. 3 demuestra que la corriente de oxidación fluye a través del electrodo, pero no se observó corriente de reducción alguna. Es decir, se inhibió por completo el desprendimiento de oxihidróxido de cobalto.

**30 APLICABILIDAD INDUSTRIAL**

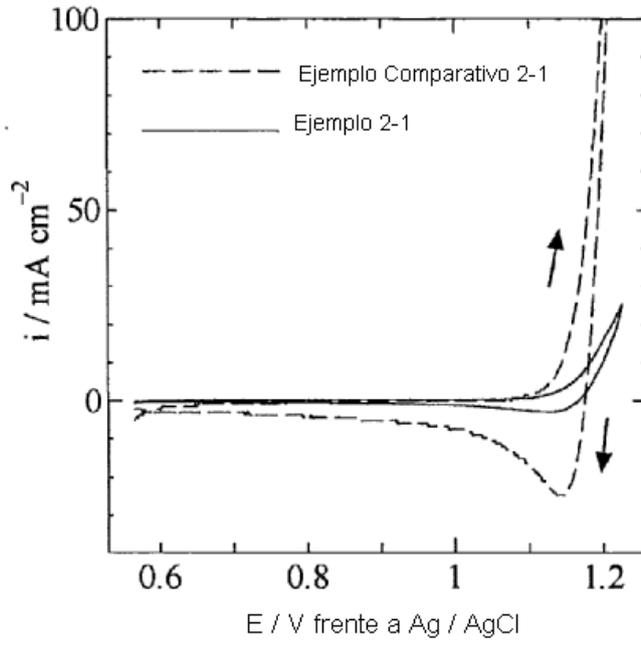
La presente invención es aplicable a la obtención electrolítica de zinc para producir zinc de alta pureza a través de electrolisis, utilizando una disolución de iones zinc divalentes extraídos de un mineral de zinc, y también es aplicable a la obtención electrolítica de zinc destinada, por ejemplo, a recuperar metal zinc a partir de una  
35 sustancia con contenido en zinc recuperada para el reciclaje a través de electrolisis, utilizando una disolución que tenga iones zinc divalentes disueltos en ella.

Además de ello, el ánodo es aplicable a la obtención electrolítica de cobalto para producir cobalto de elevada pureza a través de electrolisis, utilizando una disolución de iones cobalto divalentes extraídos de un mineral de cobalto, y también es aplicable a la obtención electrolítica de cobalto destinada, por ejemplo, a recuperar metal  
40 cobalto a partir de una sustancia con contenido en cobalto recuperada para el reciclaje a través de electrolisis, utilizando una disolución que tenga iones cobalto divalentes disueltos en ella.

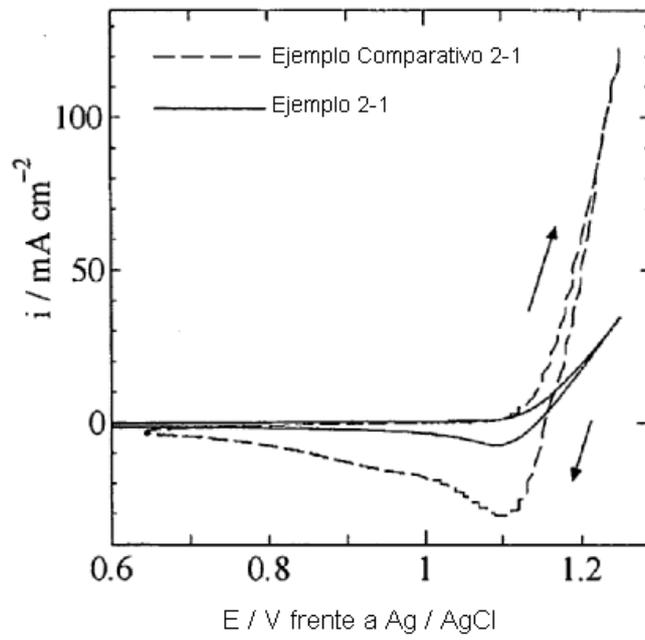
**REIVINDICACIONES**

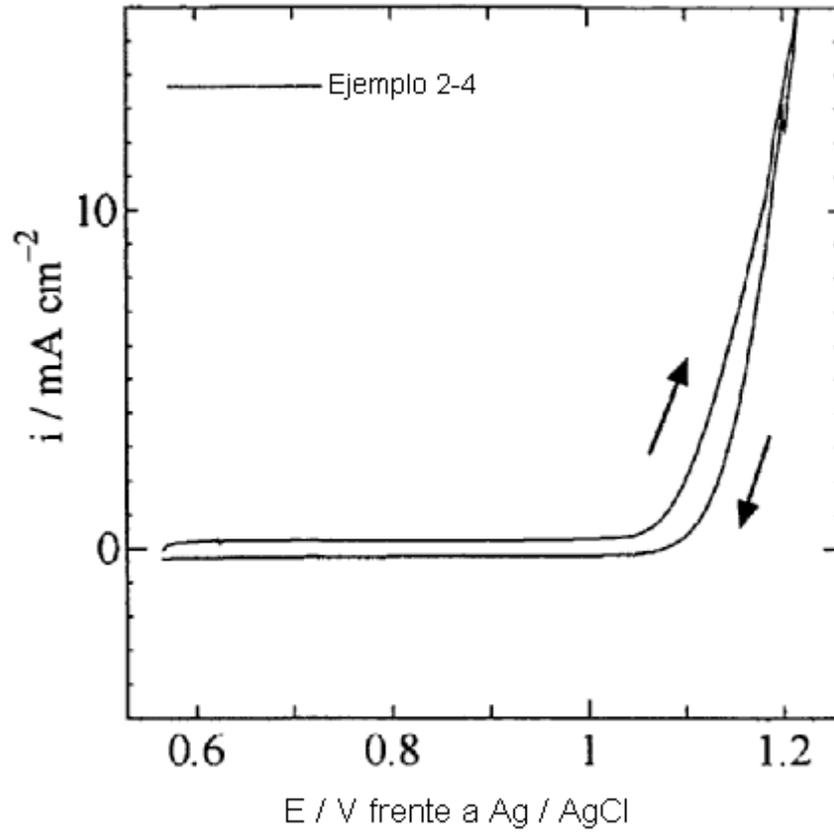
- 5 1.- Un método para la obtención electrolítica de zinc, en el que la electrolisis se realiza utilizando un ánodo de obtención electrolítica, que comprende un sustrato conductor y una capa catalítica formada sobre el sustrato conductor, caracterizado por que la capa catalítica contiene óxido de iridio amorfo.
- 2.- El método para la obtención electrolítica de zinc de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la capa catalítica contiene óxido de iridio amorfo y óxido de metal seleccionado entre titanio, tántalo, niobio, wolframio y zirconio.
- 10 3.- El método para la obtención electrolítica de zinc de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que la capa catalítica contiene óxido de iridio amorfo y óxido de tántalo amorfo.
- 4.- El método para la obtención electrolítica de zinc de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la capa catalítica contiene óxido de iridio amorfo, óxido de iridio cristalino y óxido de tántalo amorfo.
- 15 5.- El método para la obtención electrolítica de zinc de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende una capa intermedia entre la capa catalítica y el sustrato conductor.

**Fig.1**



**Fig.2**





**Fig.3**