

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 536 832**

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 12175438 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.02.2015 EP 2508651**

54 Título: **Método de electrodeposición de cobalto**

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:

29.05.2015

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 2 536 832 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 de electrodeposición de cobalto.

Campo técnico

La presente invención se refiere a métodos de electrodeposición de cobalto.

5 Antecedentes

En la electrodeposición de cinc, se extraen iones cinc (Zn^{2+}) de un mineral de cinc y se sumergen un ánodo y un cátodo en una disolución (de ahora en adelante, un electrólito) que contiene los iones cinc extraídos y fluye corriente entre el ánodo y el cátodo, depositándose de ese modo cinc de alta pureza sobre el cátodo. El electrólito es una disolución acuosa acidificada típicamente 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, tiene lugar otra reacción en el ánodo. La reacción es la oxidación de iones manganeso divalentes (Mn^{2+}) contenidos en el electrólito. Los iones manganeso se mezclan en el electrólito durante el procedimiento de extracción de iones cinc. Específicamente, en el procedimiento de extracción de iones cinc, el mineral de cinc se somete a tostación oxidante y después se lixivian iones cinc en la disolución de ácido sulfúrico, mientras en el tostado, algo de cinc contenido en el mineral de cinc reacciona con hierro, formándose de ese modo ferrita de cinc. La ferrita de cinc es un compuesto del que es difícil lixiviar iones cinc y, por lo tanto, durante la lixiviación, se añade mineral de manganeso, dióxido de manganeso o permanganato de potasio como oxidante, oxidándose de ese modo y retirándose ferrita de cinc. De esta manera, la ferrita de cinc se convierte en removible, pero el electrólito de ácido sulfúrico final que tiene iones cinc extraídos de ahí contiene iones manganeso, divalentes.

En la electrodeposición de cinc descrita anteriormente, se usa plomo o una aleación de plomo como el ánodo, pero por razones tales como el alto potencial de desprendimiento de oxígeno, el alto consumo de energía eléctrica requerido para el desprendimiento de oxígeno y que se reduce la pureza del cinc depositado sobre el cátodo mediante iones plomo disueltos del ánodo, se ha usado cada vez más un electrodo insoluble, que tiene un sustrato conductor, tal como titanio, recubierto con una capa catalítica que contiene metal noble u óxido de metal noble, como ánodo que supere las desventajas como se mencionó anteriormente. Por ejemplo, el Documento de Patente 1 describe un método de electrodeposición de cobre que usa un electrodo insoluble cubierto con un recubrimiento activo que contiene óxido de iridio. Un electrodo insoluble con titanio como sustrato conductor que está recubierto con una capa catalítica que contiene óxido de iridio, en particular, una capa catalítica que comprende óxido de iridio y óxido de tántalo, presenta altas propiedades catalíticas y alta durabilidad con respecto al desprendimiento de oxígeno de una disolución acuosa ácida y se usa como ánodo para desprendimiento de oxígeno en electrogalvanizado o electrorevestimiento de acero o producción de hoja de cobre electrolítica. Por ejemplo, en el Documento de Patente 2, el presente autor describe un ánodo de desprendimiento de oxígeno capaz de inhibir la deposición de dióxido de plomo sobre el ánodo durante la electrólisis como ánodo de desprendimiento de oxígeno insoluble adecuado para recubrimiento de cobre o producción de hoja de cobre electrolítica. En los últimos años, la aplicación de dicho ánodo insoluble está también bajo estudio en el campo de la electrodeposición de metales.

También, en la electrodeposición de cobalto, se extraen iones cobalto divalentes (Co^{2+}) de un mineral que contiene cobalto y se sumergen el ánodo y el cátodo en una disolución (de ahora en adelante, un electrólito) que contiene los iones cobalto extraídos y fluye corriente entre el ánodo y el cátodo, de manera que se deposita cobalto de alta pureza sobre el cátodo. La disolución es típicamente una disolución acuosa ácida y ejemplos típicos del electrólito incluyen un electrólito a base de cloruro obtenido por disolución de iones cobalto divalentes en una disolución acuosa que contiene iones cloruro típicamente acidificados con ácido clorhídrico y un electrólito a base de ácido sulfúrico obtenido por disolución de iones cobalto divalentes en una disolución acuosa acidificada con ácido sulfúrico. En la electrodeposición de cobalto, se sumergen el ánodo y el cátodo en el electrólito, se deposita una cierta cantidad de cobalto sobre el cátodo y después se retira el cátodo para recuperar cobalto. Por otra parte, en el caso en que se use un electrólito a base de cloruro, típicamente, la reacción principal sobre el ánodo es desprendimiento de cloro y en el caso en que se use un electrólito a base de ácido sulfúrico, la principal reacción es el desprendimiento de oxígeno. Sin embargo, la reacción principal sobre el ánodo puede variar dependiendo del tipo de reacción para el que el ánodo tenga propiedades catalíticas y puede tener lugar tanto desprendimiento de cloro como desprendimiento de oxígeno.

En la electrodeposición de cobalto ya descrita, un electrodo a base de plomo, tal como plomo o una aleación de plomo, se usa principalmente como ánodo, que es desventajoso, por ejemplo, por que tiene lugar la reacción del ánodo a alto potencial, por lo tanto se requiere alto consumo de energía eléctrica para la reacción del ánodo y los iones plomo disueltos del ánodo reducen la pureza del cobalto depositado sobre el cátodo. También, en el caso en que se use el electrodo a base de plomo como ánodo, tiene lugar desprendimiento de cloro o de oxígeno, la reacción principal sobre el ánodo, y simultáneamente, tiene lugar una reacción secundaria en que se oxidan los iones cobalto divalentes contenidos en el electrólito, de manera que se desprende oxihidróxido de cobalto ($CoOOH$) en el ánodo y los iones cobalto divalentes en el electrólito que se deberían reducir originalmente sobre el cátodo a través de la reacción se consumen innecesariamente en el ánodo. Por otra parte, en dicha deposición de oxihidróxido de cobalto, también tiene lugar al mismo tiempo la reacción de los iones cobalto u oxihidróxido de cobalto con el material del

electrodo a base de plomo, de manera que se genera un compuesto sobre el electrodo, que se conoce que contribuye parcialmente a la estabilización del electrodo a base de plomo, pero debido a que se depositan iones cobalto divalentes sobre el cátodo disminuyen debido a que se consumen iones cobalto divalentes sobre el ánodo a través de la reacción, la reacción secundaria es principalmente innecesaria si el propio ánodo presenta alta durabilidad. Como ánodo para superar las desventajas ya descritas relacionadas con el electrodo a base de plomo, está bajo estudio un electrodo insoluble que incluye un sustrato conductor, tal como titanio, recubierto con una capa catalítica que contiene metal noble u óxido de metal noble. Por ejemplo, el Documento No de Patente 1 describe electrodeposición de cobalto en que se usa un electrodo insoluble como ánodo en un electrólito a base de cloruro.

Documentos de la técnica anterior.

10 Documentos de patente

Documento de Patente 1: Publicación de Patente Japonesa Abierta al Público N° 2007-162050.

Documento de Patente 2: Patente Japonesa N° 3914162

Documentos No de Patente

15 Documento No de Patente 1: T. Akre, G. M. Haarberg, S. Haarberg, J. Thonstad, y O. M. Dotterud, ECS Proceedings, PV 2004-18, págs. 276-287 (2.005)

Documento No de Patente 2: S. Nijjer, J. Thonstad, G. M. Haarberg, Electrochimica Acta, Vol. 46, N° 23, págs. 3.503-3.508 (2.001)

20 La patente japonesa JP 2004 238697 A describe un electrodo para uso para generación de oxígeno como ánodo insoluble en recubrimiento de cobre o producción de hoja de cobre, en el que se suprime la reducción de la calidad del recubrimiento de cobre u hoja de cobre, la reducción de la actividad catalítica del ánodo y el aumento del consumo de energía y también se puede alargar la propia vida activa y se hace innecesaria también la operación de mantenimiento de eliminación de óxido de plomo y sulfato de plomo y que opere de manera estable durante un largo periodo, suprimiendo la producción de dióxido de plomo sobre el ánodo en la electrólisis. En el electrodo para generación de oxígeno con un sustrato electroconductor y una capa catalítica formada sobre el sustrato electroconductor, la capa catalítica comprende óxido de iridio amorfo.

30 La patente japonesa JP 2007 146215 A describe un electrodo de tipo catalizador recubierto para generación de oxígeno, en el que la deposición de dióxido de plomo sobre un ánodo cuando se está usando como un ánodo insoluble en la producción de hoja de cobre se suprime para evitar el desprendimiento de una capa catalítica, para mejorar la durabilidad y reducir el coste de producción. La capa catalítica que contiene óxido de iridio amorfo mezclado apropiadamente o un óxido excepto el óxido de iridio además se forma sobre la superficie de un sustrato electroconductor que comprende un metal válvula tal como titanio a través de una capa intermedia que comprende una mezcla obtenida por mezclamiento de manera apropiada de óxido de iridio cristalino o un óxido excepto el óxido de iridio además.

35 La patente de EE.UU. 3.718.551 describe un ánodo para la electrolisis de salmueras. El ánodo tiene un miembro de base de titanio y un recubrimiento electroconductor sobre el mismo. El recubrimiento electroconductor comprende una mezcla de dióxido de titanio amorfo y un miembro del grupo que consiste en rutenio y óxido de rutenio.

40 La patente de EE.UU. 6 210 550 B1 describe un electrodo adecuado para uso como ánodo para desprendimiento de oxígeno de electrólitos que contienen ácido sulfúrico, o sulfatos, en presencia de manganeso, en procedimientos electrometalúrgicos para la producción de cinc, cobre, níquel y cobalto y procedimientos galvánicos para la deposición de cromo, níquel y metales nobles. El ánodo comprende un sustrato de titanio proporcionado con un recubrimiento electrocatalítico para desprendimiento de oxígeno fabricado de óxidos de iridio y bismuto. En una realización alternativa, el recubrimiento comprende agentes dopantes seleccionados de los grupos IV A, V A y V B, en particular estaño y/o antimonio.

Descripción de la invención

45 **Problemas que se tienen que resolver por la invención.**

Sin embargo, la electrodeposición de cinc presenta problemas como se describe a continuación.

50 Específicamente, es ventajoso un electrodo insoluble recubierto con una capa catalítica que contiene óxido de iridio, por ejemplo, por que, debido a que se puede reducir el potencial desprendimiento de oxígeno comparado con electrodos de plomo convencionales y electrodos de aleación de plomo y la durabilidad frente al desprendimiento de oxígeno en una disolución acuosa ácida es alta, puede ser posible reducir el consumo de energía eléctrica para electrolisis incluso en electrodeposición de metales y también proporciona un entorno de electrolisis estable a largo plazo. Sin embargo, cuando se usa dicho electrodo en electrodeposición de cinc, dichas propiedades superiores podían perderse. Esto se asocia a la reacción de oxidación de los iones manganeso divalentes contenidos en el

electrólito. Como se describe en el Documento No de Patente 2, en el caso en que se electroliza un ánodo insoluble en una disolución acuosa ácida de ácido sulfúrico como se usa en electrodeposición de cinc, si los iones manganeso divalentes están contenidos en el electrolito, los iones manganeso se oxidan para cambiar de la forma divalente (Mn^{2+}) a trivalente (Mn^{3+}) antes del desprendimiento de oxígeno y se cambian los iones manganeso divalentes a oxihidróxido de manganeso insoluble ($MnOOH$) o dióxido de manganeso (MnO_2) por una reacción química o reacción electroquímica posterior y se depositan los compuestos de manganeso sobre el ánodo. En electrodeposición de cinc, un electrolito que contiene iones cinc divalentes e iones manganeso divalentes se suministra de manera continua entre el ánodo y el cátodo, la electrolisis se realiza de manera continua hasta que se deposita una cierta cantidad de cinc sobre el cátodo y se requiere que se recupere y por lo tanto la concentración de iones manganeso divalentes no disminuye alrededor del ánodo, la deposición de los compuestos de manganeso continúa sobre el ánodo junto con desprendimiento de oxígeno, de manera que los compuestos de manganeso se acumulan sobre el ánodo. A diferencia de la capa catalítica del electrodo insoluble, los compuestos de manganeso no presentan altas propiedades catalíticas con respecto al desprendimiento de oxígeno y, por lo tanto, a medida que se depositan los compuestos de manganeso, las propiedades catalíticas inherentes al electrodo insoluble, que son originalmente altas, se hacen menores, de manera que aumenta el potencial de desprendimiento de oxígeno, dando como resultado un alto voltaje de electrolisis. Además, los compuestos de manganeso presentan baja conductividad y, por lo tanto, su deposición conduce a una distribución de corriente desigual sobre el ánodo, causando deposición desigual del cinc sobre el cátodo, dando como resultado problemas tales como cortocircuito debido a que crece de manera dendrítica cinc para alcanzar el ánodo. Para evitar tales problemas, es necesario suspender la electrolisis a intervalos regulares o antes de que se deposite cinc en una cantidad suficiente para ser recuperado, retirar el ánodo del electrolito y eliminar los compuestos de manganeso. En tal tarea de eliminación, la superficie de la capa catalítica del ánodo podría separarse por desprendimiento parcialmente al mismo tiempo que se eliminan los compuestos de manganeso depositados, dañando la superficie de la capa catalítica, dando como resultado una vida acortada del ánodo.

Como se describió anteriormente, en electrodeposición de cinc, cuando se usa un electrodo insoluble que tiene una capa catalítica que contiene óxido de iridio formada sobre un sustrato conductor como ánodo, se presenta un bajo potencial de desprendimiento de oxígeno al comienzo de la electrolisis y el voltaje de la electrolisis se puede fijar más bajo comparado con electrodos de plomo y electrodos de aleación de plomo, pero se oxidan los iones manganeso divalentes en el electrolito sobre el ánodo a fin de que se deposite un compuesto de manganeso e igualmente el potencial de desprendimiento de oxígeno aumenta, apareciendo un problema donde el voltaje de electrolisis aumenta, dando como resultado un consumo de energía eléctrica aumentado. También, para eliminar esta acción del compuesto de manganeso, es necesario suspender la electrolisis y retirar el compuesto de manganeso sobre el ánodo, pero esto origina un problema en el caso de que la continuidad de la electrolisis se interrumpa. Además, en la eliminación de los compuestos de manganeso, la capa catalítica se daña parcialmente e incluso la capa catalítica, junto con el compuesto de manganeso, se separa por desprendimiento del electrodo insoluble, originando un problema en el caso de que se reduzca la durabilidad del electrodo insoluble. Además, el compuesto de manganeso depositado produce una distribución de corriente desigual sobre el ánodo, por lo tanto deposición de cinc desigual sobre el cátodo, y crece cinc de manera dendrítica para alcanzar el ánodo, produciendo de ese modo cortocircuito en la celda de electrolisis, originando un problema en el caso de que llegue a ser difícil continuar la electrolisis. Además, a medida que progresa la electrolisis, el electrodo de plomo o el electrodo de aleación de plomo se gasta y su espesor cambia, que son razones para cambiar la distancia entre el ánodo y el cátodo, al tiempo que el electrodo insoluble presenta una capa catalítica resistente a la disolución y, por lo tanto, es básicamente ventajoso por que el cambio en la distancia entre el ánodo y el cátodo es menor, pero hay posibilidades en el caso de que se pueda depositar el compuesto de manganeso e igualmente podría crecer de manera dendrítica cinc, y por lo tanto, no se puede reducir la distancia entre el ánodo y el cátodo, aunque en el caso de los electrodos insolubles, se puede acortar básicamente cuando se compara con el caso en que se usa el electrodo a base de plomo, originando un problema en el que aumenta el voltaje de la electrolisis debido a pérdida óhmica en el electrolito.

También, la electrodeposición de cobalto presenta problemas como se describe a continuación.

Específicamente, como también se describe en el Documento No de Patente 1, cuando se usa el electrodo insoluble como ánodo, se deposita oxihidróxido de cobalto ($CoOOH$) sobre el ánodo, y en este caso, el oxihidróxido de cobalto es simplemente un material no conductor para recubrir simplemente el ánodo, que no contribuye a mejoras en la estabilidad del ánodo y, por lo tanto, que debilita las altas propiedades catalíticas inherentes a la capa catalítica del ánodo con respecto al desprendimiento de cloro u oxígeno, a fin de que los iones cobalto divalentes en el electrolito se consuman innecesariamente sobre el ánodo. Específicamente, en electrodeposición de cobalto, puesto que se suministra de manera continua un electrolito que contiene iones cobalto divalentes entre el ánodo y el cátodo y la electrolisis se realiza de manera continua hasta que se deposita una cierta cantidad de cobalto sobre el cátodo y se requiere que se recupere, la concentración de iones cobalto divalentes no disminuye alrededor del ánodo y la deposición de oxihidróxido de cobalto, junto con desprendimiento de cloro u oxígeno, continúa sobre el ánodo a fin de que se acumule el oxihidróxido de cobalto sobre el ánodo. En el caso en que sólo tenga lugar el desprendimiento de cloro u oxígeno como una reacción anódica, el electrodo insoluble indica un potencial anódico inferior y mayor durabilidad comparado con el electrodo a base de plomo, pero a diferencia de la capa catalítica del electrodo insoluble, el oxihidróxido de cobalto no presenta altas propiedades catalíticas con respecto al desprendimiento de

oxígeno o cloro y, por lo tanto, las altas propiedades catalíticas inherentes al electrodo insoluble llegan a ser menos eficaces a medida que se deposita cada vez más oxihidróxido de cobalto, a fin de que aumente un potencial de desprendimiento de cloro u oxígeno y aumente un voltaje de la electrolisis, que puede acortar la vida del ánodo. Además, el oxihidróxido de cobalto presenta baja conductividad y, por lo tanto, su deposición produce distribución de corriente desigual sobre el ánodo, que va acompañado por deposición de cobalto desigual sobre el cátodo, dando como resultado problemas tales como cortocircuito debido a que está creciendo de manera dendrítica cobalto para alcanzar el ánodo. Para evitar tales problemas, es necesario suspender la electrólisis a intervalos regulares o antes de que se deposite una cantidad significativa de cobalto sobre el cátodo, retirar el ánodo del electrólito y eliminar el oxihidróxido de cobalto depositado sobre el ánodo. En dicha tarea de eliminación, la superficie de la capa catalítica del ánodo podía separarse por desprendimiento parcialmente al mismo tiempo cuando se elimina oxihidróxido de cobalto coherente, dañando la superficie de la capa catalítica, dando como resultado una vida acortada del ánodo.

Como se describió anteriormente, en el caso de electrodeposición de cobalto usando un electrodo insoluble que presente un sustrato conductor recubierto con una capa catalítica que contenga metal noble u óxido de metal noble, se indica un bajo potencial anódico al comienzo de la electrólisis, a fin de que se pueda reducir un voltaje de electrolisis comparado con el electrodo a base de plomo, pero se oxidan iones cobalto divalentes en el electrólito sobre el ánodo a fin de que se deposite oxihidróxido de cobalto, e igualmente, aumenta el potencial anódico, que aumenta el voltaje de la electrolisis, originando un problema en el caso de que aumente el consumo de energía eléctrica. También, hay un problema en el caso de que los iones cobalto divalentes que se deberían reducir originalmente sobre el cátodo se consuman innecesariamente sobre el ánodo. Además, para eliminar esta acción del oxihidróxido de cobalto, es necesario suspender la electrolisis y retirar el oxihidróxido de cobalto sobre el ánodo, pero esto origina un problema en el caso de que se interrumpa la continuidad de la electrólisis. Además, en la eliminación del oxihidróxido de cobalto, la capa catalítica se daña parcialmente e incluso la capa catalítica, junto con el oxihidróxido de cobalto, se separa por desprendimiento del electrodo insoluble, originando un problema en el caso de que se reduzca la durabilidad del electrodo insoluble. Además, el oxihidróxido de cobalto depositado ocasiona una distribución de corriente desigual sobre el ánodo, por lo tanto deposición de cobalto desigual sobre el cátodo, dando como resultado que crezca de manera dendrítica cobalto para alcanzar el ánodo, ocasionando de ese modo cortocircuito en la celda de electrólisis, originando un problema en el caso de que llegue a ser difícil continuar la electrólisis. Además, a medida que transcurre la electrólisis, el electrodo de plomo o el electrodo de aleación de plomo se desgasta y su espesor cambia, que son razones para cambiar la distancia entre el ánodo y el cátodo, al tiempo que el electrodo insoluble presenta una capa catalítica resistente a la disolución, y por lo tanto es básicamente ventajoso por que el cambio en la distancia entre el ánodo y el cátodo es menor, pero hay posibilidades en el caso de que se pueda depositar el oxihidróxido de cobalto e igualmente podría crecer de manera de crítica cobalto, y por lo tanto, la distancia entre el ánodo y el cátodo no se puede acortar, aunque en el caso de los electrodos insolubles, se puede acortar básicamente cuando se compara con el caso en que se usa el electrodo a base de plomo, originando un problema en el caso de que aumente el voltaje de la electrólisis debido a pérdida óhmica en el electrólito.

A la vista de los problemas ya mencionados, la presente invención tiene por objetivo proporcionar un método de electrodeposición de cobalto que permita la inhibición de la deposición de oxihidróxido de cobalto sobre un ánodo durante la electrodeposición.

40 Solución a los problemas

El presente autor condujo diversos estudios para resolver los problemas mencionados con la electrodeposición de cobalto y llegó a la presente invención por el hallazgo de que el uso de una capa catalítica que contiene óxido de iridio u óxido de rutenio, amorfo, es decir de baja cristalinidad, inhibe la deposición de oxihidróxido de cobalto sobre un ánodo de electrodeposición de cobalto.

45 Específicamente, la presente invención proporciona un ánodo de electrodeposición de cobalto para uso en electrodeposición de cobalto, incluyendo un sustrato conductor y una capa catalítica formada sobre el sustrato conductor, conteniendo la capa catalítica óxido de iridio u óxido de rutenio, amorfo. Aquí, los sustratos conductores adecuados son metales válvula, tales como titanio, tántalo, circonio y niobio, aleaciones a base de metal válvula, tales como titanio-tántalo, titanio-niobio, titanio-paladio y titanio-tántalo-niobio y diamantes conductores (por ejemplo, diamantes dopados con boro) y se pueden tomar diversas conformaciones, incluyendo en forma de placas, en forma de malla, en forma de varilla, en forma de lámina, tubular, lineal, conformaciones en forma de placa porosa y conformaciones de materiales porosos tridimensionales constituidos por partículas metálicas esféricas unidas. También, se pueden usar los metales, aleaciones y diamantes conductores mencionados para recubrir superficies de metales distintos de metales válvula, tales como hierro y níquel o superficies de materiales cerámicos conductores.

A continuación, el ánodo de electrodeposición de cobalto de acuerdo con la presente invención se describirá con más detalle con respecto a la acción de la capa catalítica. Primero, en el caso en que la capa catalítica contenga óxido de iridio amorfo, cuando se compara con óxido de iridio cristalino, el óxido de iridio amorfo presenta mayor actividad catalítica para desprendimiento de oxígeno y, por lo tanto, presenta un bajo sobrepotencial para desprendimiento de oxígeno a fin de que se desprenda oxígeno a potenciales menores. El presente autor encontró que la acción de fomentar el desprendimiento de oxígeno es eficaz en la inhibición de la deposición de oxihidróxido

de cobalto sobre el ánodo. Específicamente, los iones cobalto divalentes, cuando se oxidan, se vuelven iones cobalto trivalentes (Co^{3+}) y después reaccionan con agua para volverse oxihidróxido de cobalto. La deposición de oxihidróxido de cobalto implica el desprendimiento de protones (H^+). En cuanto a la reacción química en que se generan oxihidróxido de cobalto y protones a partir de iones cobalto trivalentes y agua, cuando es bajo el pH de una disolución acuosa en que tiene lugar esta reacción (es decir, la concentración de protones es alta), la reacción se inhibe relativamente, mientras se fomenta la reacción cuando el pH es alto (es decir, la concentración de protones es baja). Por otra parte, mientras el desprendimiento de oxígeno es una reacción producida por agua que se oxida para generar oxígeno, también se desprenden protones al mismo tiempo. Esto es, la activación del desprendimiento de oxígeno sobre el ánodo aumenta la concentración de protones sobre la superficie anódica. Además, considerando un caso en que se realiza electrodeposición con corriente constante, en el desprendimiento de oxígeno y la deposición de oxihidróxido de cobalto que podían tener lugar simultáneamente sobre el mismo ánodo, la corriente puede ser compartida entre desprendimiento de oxígeno y la reacción en que los iones cobalto divalentes se vuelven iones cobalto trivalentes, pero cuando se activa el desprendimiento de oxígeno, la corriente es más consumida por el desprendimiento de oxígeno. De esta manera, la deposición de oxihidróxido de cobalto sobre una capa catalítica que contiene óxido de iridio amorfo se puede inhibir por activación de desprendimiento de oxígeno de manera que la corriente se consume más por desprendimiento de oxígeno que por deposición de oxihidróxido de cobalto y además dicha activación del desprendimiento de oxígeno ocasiona un aumento en la concentración de protones sobre la superficie anódica, que también inhibe la deposición de oxihidróxido de cobalto.

El modo de acción ya mencionado se describirá además con respecto a la relación con el tipo de electrólito. Primero, hay dos electrólitos típicos para uso en electrodeposición de cobalto, es decir, electrólitos a base de ácido sulfúrico y a base de cloruro y en el caso del electrólito a base de ácido sulfúrico, la reacción principal sobre el ánodo es el desprendimiento de oxígeno, así se inhibe la deposición de oxihidróxido de cobalto por el modo de acción ya mencionado. Por otra parte, en el caso del electrólito a base de cloruro, la reacción principal sobre el ánodo es típicamente desprendimiento de cloro, pero cuando se usa una capa catalítica que contiene óxido de iridio en el ánodo, el desprendimiento de oxígeno también tiene lugar al mismo tiempo que el desprendimiento de cloro puesto que el óxido de iridio presenta alta actividad catalítica para desprendimiento de oxígeno. Específicamente, cuando se usa un ánodo que tiene una capa catalítica que contiene óxido de iridio amorfo en electrodeposición de cobalto en que se usa un electrólito a base de cloruro, no sólo tiene lugar desprendimiento de cloro sino también desprendimiento de oxígeno y está más fomentado el desprendimiento de oxígeno que en el caso de óxido de iridio cristalino, de manera que el desprendimiento de protones, que básicamente no se ocasiona que ocurra simplemente por reacción de desprendimiento de cloro, tiene lugar sobre la superficie del ánodo, y la concentración de protones sobre la superficie del ánodo aumenta considerablemente comparado con el caso en que se usa óxido de iridio cristalino. De esta manera, también en electrodeposición de cobalto usando no sólo el electrólito a base de ácido sulfúrico sino también el electrólito a base de cloruro, el ánodo de la presente invención, que presenta una capa catalítica que contiene óxido de iridio amorfo, presenta el efecto de inhibir la deposición de oxihidróxido de cobalto.

A continuación, se describirá el ánodo de electrodeposición de cobalto de acuerdo con la presente invención con más detalle con respecto a la acción de la capa catalítica que contiene óxido de rutenio amorfo. Cuando se compara con el óxido de rutenio cristalino, el óxido de rutenio amorfo presenta mayor actividad catalítica para desprendimiento de cloro y, por lo tanto, presenta un sobrepotencial bajo para desprendimiento de cloro a fin de que se desprenda cloro a potenciales menores. El presente autor encontró que la acción de fomentar desprendimiento de cloro es eficaz en la inhibición de la deposición de oxihidróxido de cobalto sobre el ánodo. Sin embargo, el modo de acción difiere del del ánodo con una capa catalítica que contiene óxido de iridio amorfo. Específicamente, cuando se usa el ánodo que presenta una capa catalítica que contiene óxido de rutenio en un electrólito a base de cloruro, tiene lugar menos desprendimiento de oxígeno a diferencia del caso del óxido de iridio. De acuerdo con esto, el modo de acción en que se inhibe la deposición de oxihidróxido de cobalto por activación del desprendimiento de protones acompañado por desprendimiento de oxígeno sobre el ánodo no se aplica al ánodo con una capa catalítica que contiene óxido de rutenio. Sin embargo, el presente autor encontró que el óxido de rutenio amorfo fomenta el desprendimiento de cloro considerablemente más comparado con el óxido de rutenio cristalino y dicha promoción tiene el efecto de inhibir la deposición de oxihidróxido de cobalto sobre el ánodo. Dicho modo de acción está considerablemente asociado a una disminución en la relación de corriente consumida por deposición de oxihidróxido de cobalto. Específicamente, considerando un caso en que se realiza electrodeposición de cobalto con corriente constante, en el desprendimiento de cloro y deposición de oxihidróxido de cobalto que podía tener lugar simultáneamente en el mismo ánodo, la corriente se puede compartir entre el desprendimiento de cloro y la reacción en que los iones cobalto divalentes se vuelven iones cobalto trivalentes, pero cuando se fomenta el desprendimiento de cloro, la corriente se consume más por desprendimiento de cloro. De esta manera, concebiblemente, la deposición de oxihidróxido de cobalto sobre la capa catalítica que contiene óxido de rutenio amorfo puede ser inhibida por promoción del desprendimiento de cloro de manera que la corriente se consume más por desprendimiento de cloro que por deposición de oxihidróxido de cobalto. Obsérvese que tiene lugar desprendimiento de oxígeno cuando se usa el ánodo que presenta una capa catalítica que contiene óxido de rutenio amorfo en el electrólito a base de ácido sulfúrico, a fin de que se inhiba la deposición de oxihidróxido de cobalto por el mismo modo de acción que en el caso en que se use el ánodo con una capa catalítica que contenga óxido de iridio amorfo, pero el ánodo que tiene una capa catalítica principalmente constituida por óxido de iridio amorfo, más bien que óxido de rutenio amorfo, es más adecuado para el electrólito a base de ácido sulfúrico debido a su durabilidad superior.

El modo de acción en que se inhibe la deposición de oxihidróxido de cobalto por el ánodo que tiene una capa catalítica que contiene óxido de iridio o rutenio, amorfo, formada sobre un sustrato conductor, como se describió anteriormente, se basa en los nuevos hallazgos del presente autor como se describirá a continuación. El presente autor describió ya en el Documento de Patente 2 que, cuando se usa un electrodo para desprendimiento de oxígeno, que presenta una capa catalítica que contiene óxido de iridio amorfo formada sobre un sustrato conductor, como un ánodo para recubrimiento de cobre electrolítico o producción de hoja de cobre electrolítica, es posible inhibir la deposición de dióxido de plomo que tiene lugar simultáneamente con el desprendimiento de oxígeno sobre el ánodo. El modo de acción para inhibir el desprendimiento de dióxido de plomo por óxido de iridio amorfo es debido a una capa catalítica que contiene óxido de iridio amorfo que requiere una gran energía de cristalización de dióxido de plomo con respecto a una reacción en que se deposita dióxido de plomo. Específicamente, una reacción en que se deposita dióxido de plomo al mismo tiempo que desprendimiento de oxígeno en un electrólito que contiene iones plomo divalentes consta de dos etapas: una reacción electroquímica en que se oxidan iones plomo divalentes para convertirse en iones tetravalentes y, al mismo tiempo, reaccionan con agua para llegar a ser dióxido de plomo amorfo y una reacción de cristalización en 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 presentan estructuras cristalográficas similares, y por lo tanto la reacción de cristalización ya mencionada progresa fácilmente sobre la capa catalítica que contiene óxido de iridio cristalino, a fin de que se deposite dióxido de plomo cristalizado sobre la capa catalítica y se unan después firmemente y se acumulen. Por otra parte, la cristalización de dióxido de plomo sobre la capa catalítica que contiene óxido de iridio amorfo requiere una energía significativa, y por lo tanto la reacción de cristalización ya mencionada no progresa fácilmente. De acuerdo con la cinética de la reacción química conocida en general, cuando la reacción completa consta de dos etapas consecutivas, es evidente que, si la primera o la segunda reacción es muy lenta, no es probable que progrese la reacción total, y de hecho, el presente autor ya demostró que la energía (energía de cristalización) requerida para la cristalización de dióxido de plomo ya mencionada es considerablemente mayor para óxido de iridio amorfo o que para óxido de iridio cristalino.

Por otra parte, en la presente invención, se encontró que la deposición de iones cobalto divalentes como oxihidróxido de cobalto se puede inhibir sobre la capa catalítica que contiene óxido de iridio amorfo. Aquí, a diferencia del dióxido de plomo, el oxihidróxido de cobalto no es un producto cristalino sino un producto amorfo. Esto es, el procedimiento de deposición de oxihidróxido de cobalto no implica reacción de cristalización. Para inhibir esto, es necesario reducir la progresión de una reacción electroquímica de iones cobalto de la forma divalente a trivalente o reducir la progresión de una reacción química posterior de iones cobalto trivalentes con agua, pero la reactividad de la reacción electroquímica que implica transferencia de carga depende enormemente de los constituyentes mismos de la capa catalítica y, por lo tanto, en el caso de que se use óxido de iridio, llega a ser difícil controlar la velocidad de reacción de la reacción electroquímica dependiendo de la diferencia entre estructuras cristalina y amorfa. Por otra parte, en cuanto 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 evoluciona reduciendo la concentración de la especie química. Específicamente, en la reacción química en que se deposita oxihidróxido de cobalto, se generan oxihidróxido de cobalto y protones a partir de iones cobalto trivalentes y agua, y en este caso, si otra reacción da como resultado condiciones para aumentar los protones, se inhibe la deposición de oxihidróxido de cobalto.

En la presente invención, el modo de acción para conseguir dicho aumento en protones usando óxido de iridio amorfo se establece como se muestra a continuación. Debido a la amorfización de óxido de iridio, la capa catalítica que contiene óxido de iridio amorfo presenta una superficie eficaz aumentada comparada con la capa catalítica que contiene óxido de iridio cristalino. La superficie eficaz no es un área geométrica sino una "superficie reactiva" sustancial determinada por un sitio activo donde tiene lugar desprendimiento de oxígeno. También, la amorfización potencia las propiedades catalíticas para desprendimiento de oxígeno con referencia al sitio activo. Dicho aumento en superficie eficaz y propiedades catalíticas aumentadas con referencia al sitio activo fomentan el desprendimiento de oxígeno. De acuerdo con esto, incluso en el caso en que las capas catalíticas son iguales en área geométrica, el desprendimiento de oxígeno está más favorecido por óxido de iridio amorfo que por óxido de iridio cristalino, a fin de que la generación de protones acompañada por desprendimiento de oxígeno esté más fomentada. Las reacciones tienen lugar sobre la superficie de la capa catalítica en el caso de que la capa catalítica esté en contacto con el electrólito y por lo tanto la concentración de protones aumenta espectacularmente sobre la superficie de la capa catalítica que contiene óxido de iridio amorfo comparado con la superficie de la capa catalítica que contiene óxido de iridio cristalino. Con el aumento en la concentración de protones sobre la superficie de la capa catalítica, se consume más corriente por desprendimiento de oxígeno que por oxidación de iones cobalto a partir de los iones divalentes a trivalentes, a fin de que se inhiba de manera eficaz cualquier reacción química en la deposición de oxihidróxido de cobalto. Esta acción inhibitoria se ve afectada obviamente por la concentración de protones en el electrólito y la concentración de iones cobalto trivalentes que se tienen que desprender, en otras palabras, la concentración de iones cobalto divalentes presentes inicialmente en el electrólito, pero en la presente invención, se encontró que la deposición de oxihidróxido de cobalto se inhibe de manera eficaz incluso en un electrólito con altas concentraciones de iones cobalto divalentes y protones, en el caso en que no sea probable que tenga lugar la acción inhibitoria anterior.

Además, en la presente invención, se encontró que, cuando se usa el ánodo que tiene una capa catalítica que contiene óxido de rutenio amorfo en un electrólito a base de cloruro, la activación del desprendimiento de cloro

5 inhiere de manera eficaz la deposición de oxihidróxido de cobalto incluso sobre la capa catalítica que contiene óxido de rutenio amorfo, que no implica un aumento en la energía de cristalización y un aumento en los protones como se consigue sobre la capa catalítica que contiene óxido de iridio amorfo. También se encontró que, en el caso en que se use el ánodo que tiene una capa catalítica que contiene óxido de rutenio amorfo en un electrólito a base de ácido sulfúrico, la deposición de oxihidróxido de cobalto se inhiere de manera eficaz por el mismo modo de acción que en el caso en que se use el ánodo con una capa catalítica que contenga óxido de iridio amorfo. Obsérvese que el ánodo de electrodeposición de cobalto de la presente invención incluye obviamente un ánodo que tiene una capa catalítica que contiene tanto óxido de iridio amorfo como óxido de rutenio amorfo formada sobre un sustrato conductor.

10 Como se describió anteriormente, la presente invención se basa en un modo de acción recién encontrado para el ánodo de electrodeposición de cobalto con una capa catalítica que contiene óxido de iridio u óxido de rutenio amorfo formado sobre un sustrato conductor y por lo tanto difiere sustancialmente de la invención del Documento de Patente 2 descrito anteriormente por el presente autor y básicamente habría sido difícil encontrar fácilmente inhibición de deposición de oxihidróxido de cobalto por el modo de acción de la presente invención. Obsérvese que la invención descrita del Documento de Patente 1 es un método para evitar un accidente de cortocircuito debido al crecimiento dendrítico de un material no conductor que se esté depositando de manera desigual sobre parte de un electrodo dimensionalmente estable usado como un ánodo cuando se detiene la corriente durante la electrodeposición de metal, ocasionando de ese modo concentración de corriente en un área sin deposición de ningún material no conductor cuando se aplica de nuevo corriente, pero el material no conductor deseado es antimonio, la deposición tiene lugar cuando se detiene la electrólisis y su método de prevención es usar un ánodo con sus superficies recubiertas con un material anódico como una capa catalítica sólo en las áreas que se tienen que situar debajo de la superficie de un electrólito cuando sólo se sumerge el ánodo en el electrólito, que hace obvio que el material que se tiene que evitar que se deposite, el mecanismo de depositar el material y la solución para prevenir la deposición, son todos diferentes de los de la presente invención y la presente invención no habría llegado a partir de la descripción del Documento de Patente 1.

25 De ahora en adelante, el contenido de la presente invención se describirá con más detalle. Como métodos para formar una capa catalítica que contiene óxido de iridio u óxido de rutenio amorfo sobre un sustrato conductor, diversos métodos de deposición de vapor físicos y químicos, tales como pulverización y CVD (deposición química de vapor, por sus siglas en inglés), se pueden usar además de un método de descomposición térmica en que se aplica una disolución precursora que contiene iones iridio o iones rutenio o un compuesto que contiene rutenio al sustrato conductor y después se trata térmicamente a una temperatura predeterminada.

30 Aquí, entre los métodos para producir el ánodo de electrodeposición de cobalto de la presente invención, en particular, se describirá además un método de producción por descomposición térmica. Por ejemplo, se aplica una disolución de butanol que tiene iones iridio disueltos en la misma a un sustrato de titanio y después se descompone por calor a una temperatura de 340 °C a 400 °C, dando como resultado que se forme una capa catalítica que contenga óxido de iridio amorfo sobre el sustrato de titanio. Además, cuando se aplica una disolución de butanol que tiene iones iridio y tántalo disueltos en la misma al sustrato de titanio y se descompone térmicamente, por ejemplo, si la relación en moles 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 que contiene óxido de iridio amorfo constituida por óxido de iridio y óxido de tántalo, y por ejemplo, si la relación en moles de iridio a tántalo en la disolución de butanol es 50: 50, se forma una capa catalítica que contiene óxido de iridio amorfo constituida por óxido de iridio y óxido de 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 que contiene óxido de iridio amorfo sobre un sustrato conductor por descomposición térmica, la capa catalítica contiene o no contiene óxido de iridio amorfo dependiendo de, por ejemplo, un constituyente metálico de la disolución que se tiene que aplicar al sustrato de titanio, la composición del constituyente metálico y la temperatura de descomposición térmica. En este caso, cuando otra disolución tiene los mismos constituyentes de la disolución que se tiene que aplicar, excluyendo cualquier constituyente metálico, y también presenta dos constituyentes metálicos, tales como iridio y tántalo, si la proporción de composición de iridio en la disolución es menor, como se describió anteriormente, el intervalo de temperaturas de descomposición térmica en que se puede obtener óxido de iridio amorfo llega a ser más amplio. Además, las condiciones en que se forma una capa catalítica que contiene óxido de iridio amorfo cambian dependiendo no sólo de la proporción de composición de dicho constituyente metálico sino también del tipo de disolvente usado en la disolución que se tiene que aplicar y el tipo y la concentración de un aditivo que se tiene que proporcionar a una disolución para activar la descomposición térmica. De acuerdo con esto, en la presente invención, las condiciones en que se forma una capa catalítica que contiene óxido de iridio amorfo no se limitan al uso de un disolvente de butanol en la descomposición térmica ya mencionada, las proporciones de composición de iridio y tántalo y el intervalo de temperaturas de descomposición térmica relacionado. Obsérvese que la generación de óxido de iridio amorfo se puede reconocer si no se observa perfil del pico de difracción correspondiendo a óxido de iridio cristalino o dicho perfil de pico se debilita o se ensancha por difracción de rayos X comúnmente usada.

60 Además, entre los métodos para producir el ánodo de electrodeposición de cobalto de la presente invención, se describirá un método en que se forma una capa catalítica que contiene óxido de rutenio amorfo sobre un sustrato conductor formado por descomposición térmica. Por ejemplo, se aplica una disolución de butanol con iones rutenio o un compuesto que contenga rutenio disuelto en la misma a un sustrato de titanio y después se descompone

térmicamente a 360°C, dando como resultado que se forme una capa catalítica que contiene óxido de rutenio amorfo sobre el sustrato de titanio. Además, cuando se aplica una disolución de butanol que tiene iones rutenio o un compuesto que contiene rutenio disuelto en la misma, junto con iones titanio o un compuesto que contiene titanio, al sustrato de titanio y se descompone térmicamente, por ejemplo, si la relación en moles 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 que contiene óxido de rutenio amorfo constituida por óxido de material compuesto de rutenio y titanio. De esta manera, en el método para formar una capa catalítica que contiene óxido de rutenio amorfo sobre un sustrato conductor por descomposición térmica, la capa catalítica contiene o no contiene óxido de rutenio amorfo dependiendo, por ejemplo, de un constituyente metálico de la disolución que se tiene que aplicar al sustrato de titanio, la composición del constituyente metálico y la temperatura de descomposición térmica. Además, las condiciones en que se forma una capa catalítica que contiene óxido de rutenio amorfo cambia dependiendo no sólo de la proporción de la composición de dicho constituyente metálico sino también del tipo de disolvente usado en la disolución que se tiene que aplicar y el tipo y la concentración de un aditivo que se tiene que proporcionar a una disolución para fomentar la descomposición térmica. De acuerdo con esto, en la presente invención, las condiciones en que se forma una capa catalítica que contiene óxido de rutenio amorfo no se limita al uso de un disolvente de butanol en la descomposición térmica mencionada, las proporciones de composición de rutenio y titanio y el intervalo de temperatura de descomposición térmica relacionado. Obsérvese que la generación de óxido de rutenio amorfo se puede reconocer si no se observa perfil de pico de difracción correspondiendo a óxido de rutenio cristalino o se debilita o se ensancha dicho perfil del pico por difracción de rayos X usada comúnmente.

También, la presente invención proporciona un electrodo de electrodeposición de cobalto con una capa catalítica que contiene óxido de iridio amorfo y óxido de metal seleccionado de entre: titanio, tántalo, niobio, tungsteno y circonio. Por adición del óxido de metal seleccionado de entre: titanio, tántalo, niobio, tungsteno y circonio al óxido de iridio amorfo, se inhibe que el óxido de iridio, por ejemplo, se desgaste y se desprenda/separe del sustrato conductor, evitándose de ese modo la fragilización de la capa catalítica, haciendo posible producir el efecto de mejorar la durabilidad del electrodo. En este caso, los elementos metálicos en la capa catalítica son preferiblemente 45 a 99% de át., en particular preferiblemente 50 a 95% de át., de óxido de iridio en términos de metal y preferiblemente 5 a 1% de át., en particular preferiblemente 5 a 5% de át., de óxido de metal que se tiene que mezclar con óxido de iridio en términos de metal.

La presente invención también proporciona un ánodo de electrodeposición de cobalto 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 mejora la dispersibilidad de óxido de iridio en la capa catalítica y también actúa como aglutinante para mejorar la compactabilidad de la capa catalítica comparado con el caso en que se usa sólo óxido de iridio, haciendo posible producir el efecto de reducir el sobrepotencial para desprendimiento de oxígeno al tiempo que se mejora la durabilidad. También, el óxido de tántalo amorfo tiene el efecto de mejorar la amorfización del óxido de iridio.

La presente invención también proporciona un ánodo de electrodeposición 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 del óxido de rutenio en la capa catalítica y también actúa como un aglutinante para inhibir que la capa catalítica completa se desgaste, desprenda, descame y agriete comparado con el caso en que se usa sólo óxido de rutenio, haciendo posible producir el efecto de reducir más el sobrepotencial para desprendimiento de cloro al tiempo que se mejora la durabilidad.

La presente invención también proporciona un ánodo de electrodeposición de cobalto con una capa intermedia resistente a la corrosión proporcionada entre un sustrato conductor y una capa catalítica. Aquí, por ejemplo, pero no limitado a, es adecuado tántalo o una aleación del mismo para la capa intermedia resistente a la corrosión y un electrolito ácido permeando por la capa catalítica durante el uso a largo plazo evita la oxidación/corrosión del sustrato conductor, haciendo posible producir el efecto de mejorar la durabilidad del ánodo de electrodeposición. Como métodos para formar la capa intermedia, se usan pulverización, recubrimiento de iones, CVD, electrodeposición, etc.

La presente invención también proporciona un método de electrodeposición de cobalto en que se realiza electrólisis usando cualquiera de los ánodos de electrodeposición de cobalto mencionados anteriormente.

También, en el método de electrodeposición de cobalto de la presente invención, se usa un electrolito a base de cloruro o se realiza electrólisis usando un baño electrolítico a base de ácido sulfúrico. Aquí, tanto el electrolito a base de cloruro como el electrolito a base de ácido sulfúrico incluyen electrolitos usados generalmente en electrodeposición de cobalto, siendo el electrolito a base de cloruro un electrolito que contiene al menos iones cobalto divalentes e iones cloruro y que tiene su pH ajustado para que sea ácido, siendo el electrolito a base de ácido sulfúrico un electrolito que contiene al menos iones cobalto divalentes e iones ácido sulfúrico y teniendo su pH ajustado para que sea ácido. Cuando se realiza electrodeposición de cobalto usando un ánodo de electrodeposición con una capa catalítica que contiene óxido de iridio amorfo sobre un sustrato conductor en el electrolito a base de cloruro, el desprendimiento de oxígeno sobre el ánodo está fomentado como se describió anteriormente, inhibiéndose de ese modo la deposición de oxihidróxido de cobalto. También, cuando se realiza electrodeposición de cobalto usando un ánodo de electrodeposición con una capa catalítica que contiene óxido de rutenio amorfo formada

sobre un sustrato conductor en el electrolito a base de cloruro, se fomenta el desprendimiento de cloro sobre el ánodo como se describió anteriormente, inhibiéndose de ese modo la deposición de oxihidróxido de cobalto. Además, cuando se realiza electrodeposición de cobalto usando un ánodo de electrodeposición con una capa catalítica que contiene óxido de iridio amorfo formado sobre un sustrato conductor en el electrolito a base de ácido sulfúrico o cloruro, se fomenta significativamente el desprendimiento de oxígeno sobre el ánodo, restringiéndose casi completamente de ese modo la deposición de oxihidróxido de cobalto. La presente invención proporciona además un método de electrodeposición de cobalto en que se usa un ánodo de electrodeposición que tiene una capa catalítica, que contiene óxido de iridio amorfo y óxido de tántalo amorfo, formada sobre un sustrato conductor en un electrolito a base de ácido sulfúrico, que produce un efecto extremadamente destacable de restricción de deposición de oxihidróxido de cobalto y hace el ánodo de electrodeposición altamente durable, haciendo posible conseguir electrodeposición estable a largo plazo.

Aunque se ha descrito la presente invención con respecto a los ánodos de electrodeposición para uso en electrodeposición de cobalto y los procedimientos de electrodeposición de cobalto usando electrolitos que contienen iones cobalto divalentes extraídos de un mineral de cobalto, la invención es obviamente útil en un procedimiento de reciclado o recuperación en que se produce cobalto de alta pureza a través de cualquiera de los procedimientos anteriores y se usa para diversos fines en diversas aplicaciones y se recupera en cobalto usado para extraer iones cobalto divalentes de nuevo y producir cobalto de alta pureza a través de electrólisis.

Efecto de la invención

La presente invención consigue los efectos como sigue.

- 1) En la electrodeposición de cobalto, el potencial de desprendimiento de oxígeno o cloro es bajo y se inhibe un aumento de potencial debido a oxihidróxido de cobalto, a fin de que se pueda reducir significativamente un voltaje de electrolisis, haciendo posible conseguir el efecto de reducir significativamente la energía eléctrica requerida para producir una cantidad equivalente de metal cobalto.
- 2) También, como se puede reducir el consumo de energía eléctrica, es posible conseguir el efecto de reducir significativamente el coste de la electrólisis y el coste de la producción de cobalto.
- 3) También, como se puede inhibir la deposición de oxihidróxido de cobalto sobre el ánodo, es posible conseguir el efecto de inhibir la existencia de dicha deposición dando como resultado que se limite una superficie eficaz sobre el ánodo por oxihidróxido de cobalto o que un área electrolizable sobre el ánodo se convierta en no uniforme, a fin de que se deposite cobalto de manera no uniforme sobre un cátodo y llegue a ser difícil de recuperar o que se deposite cobalto con deficiente lisura, dando como resultado una calidad reducida del metal cobalto que se tiene que producir.
- 4) También, es posible conseguir el efecto de evitar el crecimiento de manera no uniforme del cobalto sobre el cátodo por la razón anterior a partir de alcanzar el ánodo, ocasionando de ese modo cortocircuito a fin de que no se pueda realizar electrodeposición.
- 5) También, como se puede inhibir el crecimiento del cobalto de manera no uniforme y de manera dendrítica debido a oxihidróxido de cobalto como se describió anteriormente, es posible conseguir el efecto de acortar la distancia entre el ánodo y el cátodo, inhibiéndose de ese modo que aumente el voltaje de la electrólisis debido a pérdida óhmica en el electrolito.
- 6) También, como se puede inhibir la deposición de oxihidróxido de cobalto sobre el ánodo, se puede reducir el mantenimiento de rutina de eliminación del depósito y la necesidad de suspender la electrólisis para que disminuya la eliminación de oxihidróxido de cobalto, haciendo posible conseguir el efecto de permitir que se realice sucesivamente electrodeposición estable.
- 7) También, como se inhibe el deterioro del ánodo debido a la deposición de oxihidróxido de cobalto o el deterioro del ánodo relacionado con el mantenimiento de la eliminación, tal como desprendimiento de la capa catalítica del ánodo que se produce cuando se elimina oxihidróxido de cobalto unido estrechamente y coherentemente, es posible conseguir el efecto de alargar la vida del ánodo.
- 8) También, como se consumen pocos iones cobalto positivos divalentes en un electrolito usado para electrodeposito sobre el ánodo durante la electrólisis, es posible conseguir el efecto de inhibir que se consuman innecesariamente iones cobalto divalentes en el electrolito.
- 9) También, como se pueden resolver diversos problemas debidos a la deposición de oxihidróxido de cobalto sobre el ánodo como se describió anteriormente, es posible conseguir el efecto de permitir que se realice sucesivamente electrodeposición estable, a fin de que se puedan reducir las tareas de mantenimiento y tratamiento para la electrodeposición de cobalto y se pueda facilitar el tratamiento del producto de metal de cobalto obtenido.

Breve descripción de los dibujos.

La FIG. 1 proporciona voltamperogramas cíclicos obtenidos en el Ejemplo 2-1 y el Ejemplo comparativo 2-1.

La FIG. 2 proporciona voltamperogramas cíclicos obtenidos en el Ejemplo 2-2 y el Ejemplo comparativo 2-2.

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

Mejor modo de llevar a cabo la invención.

5 Aunque la presente invención se describirá con más 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 electrodeposición de cobalto]

(Ejemplo 2-1)

10 Se sumergió una placa de titanio comercialmente disponible (5 cm de largo, 1 cm de ancho, 1 mm de espesor) y se atacó químicamente en una disolución de ácido oxálico al 10% a 90°C durante 60 minutos y después se lavó con agua y se secó. Se preparó un líquido de aplicación de manera que la relación en moles de hexacloroiridato de hidrógeno hexahidratado ($\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) a pentacloruro de tántalo (TaCl_5) en una disolución de butanol ($n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$) que contiene ácido clorhídrico concentrado al 6% en volumen fue 80 : 20 y una cantidad total de iridio y tántalo fue 70 mg/ml en términos de metal. Se aplicó el líquido de aplicación a la placa de titanio y después se secó a 120°C durante 10 minutos antes de descomposición térmica durante 20 minutos en un horno eléctrico mantenido a 360°C. La aplicación, el secado y la calcinación se repitieron cinco veces, produciéndose de ese modo un electrodo con una capa catalítica formada sobre la placa de titanio. El electrodo se analizó de manera estructural mediante difracción de rayos X, dando como resultado una imagen de difracción de rayos X sin perfil del pico de difracción correspondiendo a IrO_2 o Ta_2O_5 y por lo tanto se confirmó que se había formado la capa catalítica del electrodo de óxido de iridio amorfo y óxido de tántalo amorfo. A continuación, la capa catalítica del electrodo, que estaba recubierta con cinta de politetrafluoroetileno y tenía un área regulada de 1 cm^2 y se usó una placa de platino como un electrodo de trabajo y un contraelectrodo, respectivamente, y se midió un voltamperograma cíclico en las siguientes condiciones: temperatura del líquido 60°C, velocidad de barrido 5 mV/s, usando un electrólito a base de cloruro con pH de 2,4 obtenido por disolución de 0,3 moles/l de CoCl_2 en agua destilada con adición de ácido clorhídrico. En este momento, se usó un electrodo de Ag/AgCl sumergido en una disolución saturada de KCl como electrodo de referencia.

(Ejemplo comparativo 2-1)

30 Se produjo un electrodo de la misma manera que el método de producción de electrodos del Ejemplo 2-1, excepto que se cambió la temperatura de descomposición térmica de 360°C a 470°C. El electrodo obtenido se analizó estructuralmente por difracción de rayos X, siendo el resultado que se reconoció un perfil del pico de difracción correspondiendo a IrO_2 pero no se reconoció ningún perfil de pico de difracción correspondiendo a Ta_2O_5 , a fin de que se confirmara que se formaba la capa catalítica de óxido de iridio cristalino y óxido de tántalo amorfo. A continuación, se midió un voltamperograma cíclico con el método y las condiciones mostradas en el Ejemplo 2-1.

35 Los voltamperogramas cíclicos obtenidos en el Ejemplo 2-1 y Ejemplo Comparativo 2-1 se muestran en la FIG. 1. Como se muestra en la FIG. 1, se observó elevada corriente de oxidación y elevada corriente de reducción con un perfil de pico para el Ejemplo Comparativo 2-1, mientras en cuanto al Ejemplo 2-1, la corriente de oxidación fue considerablemente menor que en el Ejemplo comparativo 2-1 y no se observó corriente de reducción. La corriente de oxidación observada para el Ejemplo Comparativo 2-1 corresponde a deposición de oxihidróxido de cobalto y la elevada corriente de reducción con un perfil de pico corresponde a la reducción del oxihidróxido de cobalto unido al electrodo. Por otra parte, en cuanto al Ejemplo 2-1, como se observó corriente de oxidación pero no se observó corriente de reducción, la reacción de oxidación corresponde a desprendimiento de oxígeno y cloro, en vez de a desprendimiento de oxihidróxido de cobalto. Esto es, en el Ejemplo 2-1, se inhibió de manera notable el desprendimiento de oxihidróxido de cobalto comparado con el Ejemplo Comparativo 2-1.

(Ejemplo 2-2)

45 Se sumergió una placa de titanio comercialmente disponible (5 cm de largo, 1 cm de ancho, 1 mm de espesor) y se atacó químicamente en una disolución de ácido oxálico al 10% a 90°C durante 60 minutos y después se lavó con agua y se secó. A continuación se preparó un líquido de aplicación de manera que la relación en moles de tricloruro de rutenio trihidratado ($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) a n-butóxido de titanio ($\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$) en butanol ($n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$) fue 30 : 70 y una cantidad total de rutenio y titanio fue 70 mg/ml en términos de metal. Se aplicó el líquido de aplicación a la placa de titanio y después se secó a 120°C durante 10 minutos antes de descomposición térmica durante 20 minutos en un horno eléctrico mantenido a 360°C. La aplicación, el secado y la calcinación se repitieron cinco veces, produciéndose de ese modo un electrodo con una capa catalítica formada sobre la placa de titanio. El electrodo se analizó de manera estructural mediante difracción de rayos X, pero no se reconoció ningún perfil del pico en una imagen de difracción de rayos X a un ángulo de difracción correspondiendo a RuO_2 pero se reconoció una débil línea de difracción en un patrón ensanchado correspondiendo 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. A continuación, se usó la capa catalítica del electrodo, que estaba recubierta con cinta de politetrafluoroetileno y tenía un área regulada de 1 cm^2 y una placa de platino como electrodo de trabajo y contraelectrodo, respectivamente, y se midió un voltamperograma

cíclico en las siguientes condiciones: temperatura del líquido 60°C, velocidad de barrido 25 mV/s, usando un electrolito a base de cloruro con pH de 1,6 obtenido por disolución de 0,9 moles/l de CoCl₂ en agua destilada con adición de ácido clorhídrico. En este momento, se usó un electrodo de Ag/AgCl sumergido en una disolución saturada de KCl como electrodo de referencia.

5 (Ejemplo comparativo 2-2)

Se produjo un electrodo de la misma manera que el método de producción de electrodos del Ejemplo 2-2, excepto que se cambió la temperatura de descomposición térmica de 360°C a 500°C. El electrodo obtenido se analizó estructuralmente por difracción de rayos X, siendo el resultado que se reconocieron distintos perfiles del pico de difracción correspondiendo a RuO₂ y a una disolución sólida de RuO₂-TiO₂, a fin de que se confirmara que la capa catalítica contenía óxido de rutenio cristalino pero no óxido de rutenio amorfo. A continuación, se midió un voltamperograma cíclico con el método y las condiciones mostradas en el Ejemplo 2-2.

Los voltamperogramas cíclicos obtenidos en el Ejemplo 2-2 y Ejemplo Comparativo 2-2 se muestran en la FIG. 2. Como se muestra en la FIG. 2, se observó elevada corriente de oxidación y elevada corriente de reducción con un perfil de pico para el Ejemplo Comparativo 2-2, mientras en cuanto al Ejemplo 2-2, la corriente de oxidación fue menor que la del Ejemplo Comparativo 2-2 y se redujo considerablemente la corriente de reducción. La corriente de oxidación observada para el Ejemplo Comparativo 2-2 corresponde a deposición de oxihidróxido de cobalto y la elevada corriente de reducción con un perfil de pico corresponde a la reducción del oxihidróxido de cobalto unido al electrodo. Por otra parte, en cuanto al Ejemplo 2-2, como tanto la corriente de oxidación como la corriente de reducción fueron menores que las del Ejemplo Comparativo 2-2, se inhibió notablemente la deposición de oxihidróxido de cobalto en el Ejemplo 2-2 comparado con el Ejemplo Comparativo 2-2.

(Ejemplo 2-3)

Se produjo un electrodo de la misma manera que en el Ejemplo 2-2. Se usó la capa catalítica del electrodo, que estaba recubierta con cinta de politetrafluoroetileno y tenía un área regulada de 1 cm² y una placa de platino como ánodo y cátodo, respectivamente, para realizar electrolisis a corriente constante en un electrolito a base de cloruro con pH de 1,6 obtenido por disolución de 0,9 moles/l de CoCl₂ en agua destilada con adición de ácido clorhídrico, con temperatura del líquido de 60 °C, densidad de corriente 10 mA/cm², tiempo de electrolisis 40 minutos. También, se midió la masa del ánodo antes y después de la electrolisis.

(Ejemplo comparativo 2-3)

Se produjo un electrodo de la misma manera que en el Ejemplo Comparativo 2-2. A continuación, se realizó electrolisis a corriente constante con las condiciones y el método mostrado en el Ejemplo 2-3, y se midió la masa del ánodo antes y después de la electrolisis.

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 en la masa antes y después de la electrolisis, se depositó oxihidróxido de cobalto de 6,9 mg/cm². Por otra parte, el oxihidróxido de cobalto depositado sobre el ánodo del Ejemplo 2-3 fue 1,2 mg/cm², que es significativamente bajo y equivalente a 17% de la cantidad de deposición en el Ejemplo Comparativo 2-3.

(Ejemplo 2-4)

Se produjo un electrodo de la misma manera que el método de producción de electrodos del Ejemplo 2-1, excepto que se cambió la temperatura de descomposición térmica de 360°C a 340°C. El electrodo se analizó estructuralmente por difracción de rayos X, dando como resultado una imagen de difracción de rayos X sin perfil de pico de difracción correspondiendo a IrO₂ o Ta₂O₅ y por lo tanto se confirmó que se había formado la capa catalítica del electrodo de óxido de iridio amorfo y óxido de tántalo amorfo. A continuación, se usó la capa catalítica del electrodo, que estaba recubierta con cinta de politetrafluoroetileno y tenía un área regulada de 1 cm² y una placa de platino como electrodo de trabajo y contraelectrodo, respectivamente, y se midió un voltamperograma cíclico con las siguientes condiciones: temperatura del líquido 60 °C, velocidad de barrido 5 mV/s, usando un electrolito a base de ácido sulfúrico con pH de 2,4 obtenido por disolución de 0,3 moles/l de CoSO₄·7H₂O en agua destilada con adición de ácido clorhídrico. En este momento, se usó un electrodo de Ag/AgCl sumergido en una disolución saturada de KCl como electrodo de referencia. Un voltamperograma cíclico mostrado en la FIG. 3 demuestra que la corriente de oxidación fluyó a través del electrodo pero no se observó corriente de reducción. Esto es, se inhibió completamente el desprendimiento de oxihidróxido de cobalto.

Aplicabilidad industrial

La presente invención es aplicable a electrodeposición de cobalto para producir cobalto de alta pureza por electrolisis usando una disolución de iones cobalto divalentes extraídos de un mineral de cobalto y también es aplicable a electrodeposición de cobalto destinada, por ejemplo, a recuperar metal cobalto de una sustancia que contiene cobalto recuperada por reciclado, por electrolisis usando una disolución con iones cobalto divalentes disueltos en la misma.

REIVINDICACIONES

1. Un método de electrodeposición de cobalto, en el que se realiza electrólisis usando un ánodo de electrodeposición, 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 u óxido de rutenio amorfo.
- 5 2. El método de electrodeposición de cobalto según la reivindicación 1, en el que la capa catalítica contiene óxido de iridio amorfo y óxido de metal seleccionado de entre: titanio, tántalo, niobio, tungsteno y circonio.
3. El método de electrodeposición de cobalto según la reivindicación 1 ó 2, en el que la capa catalítica contiene óxido de iridio amorfo y óxido de tántalo amorfo.
- 10 4. El método de electrodeposición de cobalto según la reivindicación 1, en el que la capa catalítica contiene óxido de rutenio y óxido de titanio amorfo.
5. El método de electrodeposición de cobalto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende una capa intermedia entre la capa catalítica y el sustrato conductor.
6. El método de electrodeposición de cobalto según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la electrólisis se realiza usando un electrólito a base de cloruro.
- 15 7. El método de electrodeposición de cobalto según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la electrólisis se realiza usando un electrólito a base de ácido sulfúrico.

Fig.1

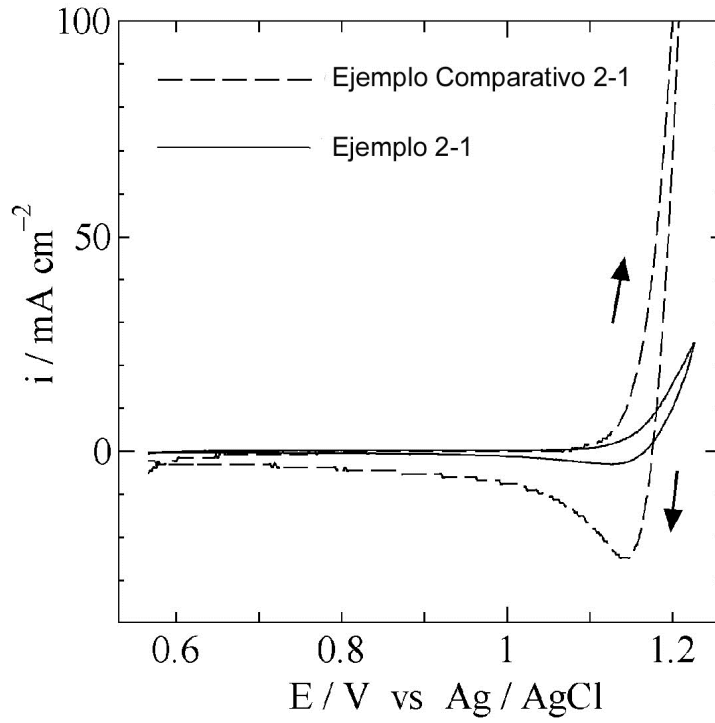


Fig.2

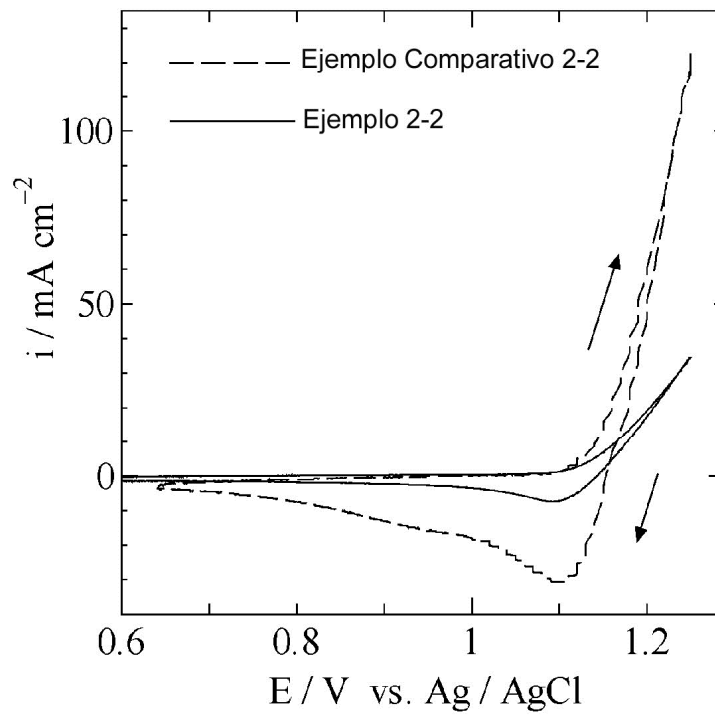


Fig.3

