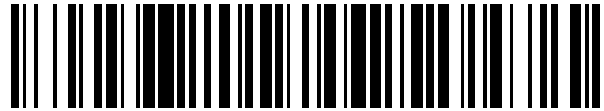


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 557 194**

51 Int. Cl.:

C25C 7/02

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.03.2012 E 12763572 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.10.2015 EP 2690200**

54 Título: **Ánodo para electroextracción y método de electroextracción que usa el mismo**

30 Prioridad:

25.03.2011 JP 2011067365

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

22.01.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MORIMITSU, MASATSUGU

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 557 194 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

Ánodo para electroextracción y método de electroextracción que usa el mismo

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un ánodo empleado para la electroextracción de un metal deseado mediante electrólisis y a un método de electroextracción que usa el mismo. Más particularmente, la presente invención se refiere a un ánodo empleado para electroextracción en una disolución electrolítica basada en ácido sulfúrico con oxígeno producido por la reacción anódica y a un método para electroextracción que usa el mismo.

Antecedentes de la técnica

La electroextracción de un metal se realiza mediante inmersión y activación de un ánodo y un cátodo en una disolución acuosa (denominada a continuación en el presente documento la disolución electrolítica) que contiene iones de un metal que va a extraerse, permitiendo de ese modo que se deposite el metal sobre el cátodo. Los ejemplos de electroextracción típica pueden incluir un método para la electroextracción de un metal mediante electrólisis en una disolución electrolítica. En este caso, para preparar una disolución electrolítica, se tritura en primer lugar una mena que contiene uno cualquiera o más de cobre, zinc, níquel, cobalto, plomo, metales de la familia del platino (tales como platino, iridio, rutenio, o paladio), metales preciosos (plata u oro), otros elementos de los metales de transición, y elementos metálicos denominados colectivamente metal raro o metal crítico, etc. Posteriormente, por ejemplo, se disuelven iones de metal en un ácido adecuado, etc., y entonces se extrae un ion de metal objetivo, preparando de ese modo la disolución electrolítica. Además, en la electroextracción, también pueden volver a producirse metales y extraerse mediante electrólisis en una disolución electrolítica que contiene iones de metal objetivo. En este caso, la disolución electrolítica se prepara mediante trituración del metal o la aleación usados y permitiendo que los iones de metal se disuelvan en la misma, etc. Esto puede realizarse para reciclar el metal o la aleación usados en diversas aplicaciones, por ejemplo, para baterías primarias, baterías secundarias, pilas de combustible, dispositivos móviles tales como teléfonos celulares, otros dispositivos electrónicos, componentes eléctricos y electrónicos, planchas de acero chapado u ornamentos chapados. Además, en la electroextracción, pueden extraerse iones de metal de un desecho de líquido de chapado de modo que se prepare una disolución electrolítica que contiene iones de metal objetivo, etc., de modo que se extrae un metal mediante electrólisis en la disolución electrolítica. Centrándose en un componente distinto a los iones de metal en una disolución electrolítica empleada para electroextracción, las disoluciones electrolíticas pueden incluir una disolución electrolítica basada en ácido sulfúrico con un componente de electrolito que se compone principalmente de ácido sulfúrico, una disolución electrolítica basada en cloruro con un componente de electrolito que se compone principalmente de ácido clorhídrico o cloruro, y además de estas disoluciones, diversos tipos de disoluciones electrolíticas basadas en una disolución acuosa con pH ajustado a pH ácido o básico.

La energía consumida en la electroextracción es el producto de la tensión electrolítica y la cantidad de electricidad usada para la activación, de modo que la cantidad de metal obtenido sobre el cátodo es proporcional a la cantidad de electricidad. Por tanto, la cantidad de energía eléctrica consumida requerida para la electroextracción de un metal por peso unitario del metal que va a extraerse (denominada a continuación en el presente documento la tasa de consumo de energía eléctrica) disminuye con tensiones electrolíticas decrecientes. Esta tensión electrolítica es la diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo, y la reacción catódica puede diferir dependiendo del metal obtenido sobre el cátodo, de modo que el potencial del cátodo puede diferir dependiendo del tipo de la reacción. Por otro lado, cuando se ilustra según el tipo de las disoluciones electrolíticas mencionadas anteriormente, la reacción anódica es la producción de oxígeno para la disolución electrolítica basada en ácido sulfúrico y la producción de cloro para la disolución electrolítica basada en cloruro. Por ejemplo, en la electroextracción que actualmente está disponible comercialmente, se usa la disolución electrolítica basada en ácido sulfúrico para la electroextracción de un metal tal como cobre, zinc, níquel o cobalto. Cuando se usa la disolución electrolítica basada en ácido sulfúrico, el potencial del ánodo cuando se produce oxígeno varía dependiendo del material del ánodo. Por ejemplo, una comparación entre materiales con una alta y una baja actividad catalítica para la producción de oxígeno muestra que cuanto mayor es la actividad catalítica del material, menor es el potencial del ánodo. Por tanto, para reducir la tasa de consumo de energía eléctrica para electroextracción en la misma disolución electrolítica, es crítico y necesario emplear un material de una alta actividad catalítica para el ánodo de modo que se reduzca el potencial del ánodo.

Además, se requiere que el ánodo para electroextracción en la disolución electrolítica basada en ácido sulfúrico no sólo tenga una alta actividad catalítica para la producción de oxígeno sino también que tenga una baja actividad catalítica, al contrario que el caso de la producción de oxígeno, para una reacción que se produce posiblemente sobre el ánodo (denominada a continuación en el presente documento la reacción secundaria) distinta de la producción de oxígeno. Por ejemplo, en la electroextracción de zinc, cobre, cobalto o níquel, etc., la disolución electrolítica puede contener iones de metal distintos de un componente esencial en la misma tal como iones de zinc, iones de cobre, iones de cobalto o iones de níquel. Tales iones de metal conocidos incluyen, por ejemplo, iones de manganeso e iones de plomo. En la electroextracción en disolución electrolítica que contiene iones de manganeso o iones de plomo, se produce la oxidación de iones de manganeso divalentes positivos de modo que se deposita, sobre el ánodo, un compuesto de manganeso tal como oxihidróxido de manganeso (MnOOH) o dióxido de

manganeso (MnO_2), o se produce la oxidación de iones de plomo divalentes positivos de modo que se deposita dióxido de plomo (PbO_2) sobre el ánodo. Estas reacciones se producen sobre el ánodo al mismo tiempo que la producción de oxígeno como reacción anódica en la disolución electrolítica basada en ácido sulfúrico. Sin embargo, el compuesto de manganeso o el dióxido de plomo tienen una baja actividad catalítica para la producción de oxígeno y una menor conductividad eléctrica, inhibiendo por tanto la reacción para la producción de oxígeno sobre el ánodo. Esto conducirá a un aumento del potencial del ánodo, haciendo que aumente la tensión electrolítica. Además, por ejemplo, supóngase que se añaden a la disolución electrolítica no iones de metal que van a extraerse mediante la electroextracción, sino iones de cobalto como componente de aditivo a la disolución electrolítica. En este caso, no sólo se produce oxígeno sobre el ánodo sino que también se produce la oxidación de iones de cobalto divalentes positivos como reacción secundaria, haciendo que el oxihidróxido de cobalto ($CoOOH$) producido de ese modo se deposite sobre el ánodo. Esto provoca a su vez un aumento de la tensión electrolítica de la misma manera que la deposición mencionada anteriormente del compuesto de manganeso o el dióxido de plomo sobre el ánodo. La deposición mencionada anteriormente y la acumulación de óxido de metal u oxihidróxido de metal sobre el ánodo por la reacción secundaria provocan un aumento de la tensión electrolítica y, al mismo tiempo, la degradación en la vida útil y la durabilidad del ánodo.

Por los motivos mencionados anteriormente, se requiere que el ánodo para electroextracción en la disolución electrolítica basada en ácido sulfúrico esté compuesto por un material que se adopta para que tenga las siguientes características:

- 1) Una alta actividad catalítica para la producción de oxígeno;
- 2) una baja actividad catalítica para una reacción secundaria de deposición de óxido de metal u oxihidróxido de metal sobre el ánodo y para una reacción secundaria de permitir que un depósito se adhiera o acumule sobre el ánodo incluso cuando no está contenido componente de metal;
- 3) por tanto, una alta selectividad para la producción de oxígeno;
- 4) como resultado, el ánodo está a un bajo potencial, en otras palabras, la sobretensión para la reacción anódica es baja, y no se provoca un aumento del potencial del ánodo por los efectos de una reacción secundaria incluso cuando se continúa con la electroextracción;
- 5) por tanto, la tensión electrolítica es baja y la baja tensión electrolítica se mantiene incluso cuando se continúa con la electroextracción, reduciendo de ese modo la tasa de consumo de energía eléctrica para la electroextracción de un metal objetivo;
- 6) al mismo tiempo, no se provoca la degradación de la vida útil y la durabilidad del ánodo por los efectos de una reacción secundaria; y
- 7) una alta durabilidad para la producción de oxígeno.

Por otro lado, ánodos típicos que van a usarse como ánodo para electroextracción en la disolución electrolítica basada en ácido sulfúrico pueden incluir un electrodo de plomo, un electrodo de aleación de plomo o un electrodo (denominado a continuación en el presente documento el electrodo de titanio recubierto) para el que se recubre un sustrato de titanio con una capa catalítica de un metal de la familia del platino o un óxido de metal de la familia del platino o una mezcla o un óxido mixto de estos metales u óxidos, etc. Un ejemplo específico del electrodo de titanio recubierto es un electrodo de titanio recubierto con una capa catalítica que contiene óxido de iridio, y en particular, se ha usado un electrodo de titanio recubierto que está recubierto con una capa catalítica de una mezcla de óxidos de óxido de iridio y óxido de tántalo o una capa catalítica de la mezcla de óxidos mezclada adicionalmente con otro metal u óxido de metal. Además, tomando ejemplos del electrodo de titanio recubierto no sólo para la electroextracción sino también para otros campos de aplicación, se divulgan en el documento de patente 1 al documento de patente 7 electrodos de titanio recubiertos que se usan como ánodo para diversos tipos de procesos electrolíticos en una disolución acuosa, tales como electrodeposición, fabricación de lámina metálica electrolítica, electrólisis de sal común, fabricación de una disolución electrolítica o fabricación de una disolución de función electrolítica. Obsérvese que los ánodos divulgados en el documento de patente 1 al documento de patente 7 incluyen los que se emplean no sólo para producir oxígeno sino también los usados para producir cloro. Además, se divulgan en el documento de patente 8 una disolución precursora que se usa cuando el electrodo de titanio recubierto para electroextracción se fabrica mediante descomposición térmica y un método para preparar la disolución precursora. El inventor de la presente solicitud divulga, en el documento de patente 9 y el documento de patente 10, un ánodo para electroextracción, que incluye un electrodo de titanio recubierto, y un método para electroextracción que usa el ánodo.

El documento EP 2 287 364 A1 divulga un ánodo para la electroextracción de cobalto que tiene una capa catalítica de óxido de iridio amorfo y óxido de tántalo amorfo sobre un sustrato de titanio.

Lista de referencias

Bibliografía de patentes

PTL 1: Solicitud de patente japonesa no examinada publicada n.º H06-101083

PTL 2: Solicitud de patente japonesa no examinada publicada n.º H09-87896

PTL 3: Solicitud de patente japonesa no examinada publicada n.º 2007-246987

PTL 4: Solicitud de patente japonesa no examinada publicada n.º 2008-050675

PTL 5: Solicitud de patente japonesa no examinada publicada n.º 2010-507017

PTL 6: Solicitud de patente japonesa no examinada publicada n.º 2011-017084

PTL 7: Solicitud de patente japonesa no examinada publicada n.º 2011-503359

PTL 8: Publicación de solicitud de patente estadounidense n.º 2009/0288958

PTL 9: Patente japonesa n.º 4516617

PTL 10: Patente japonesa n.º 4516618

Sumario de la invención

Problema técnico

Tal como se describió anteriormente, en el documento de patente 9, el inventor de la presente solicitud divulgó un ánodo para la electroextracción de zinc con una capa catalítica que contiene óxido de iridio amorfo formada sobre un sustrato conductor y un método para la electroextracción de zinc que usa el mismo. Se muestra claramente de ese modo que en comparación con un ánodo para la electroextracción de zinc y método para electroextracción convencionales, el potencial del ánodo y la tensión electrolítica pueden reducirse para la producción de oxígeno en el momento de la electroextracción de zinc y que puede limitarse la deposición de oxihidróxido de manganeso y dióxido de manganeso que se produce como reacción secundaria del ánodo, etc. En este caso, puede limitarse la deposición de oxihidróxido de manganeso y dióxido de manganeso, que es una reacción secundaria porque la capa catalítica que contiene óxido de iridio amorfo tiene una alta actividad catalítica para la producción de oxígeno y por tanto da una mayor prioridad a la producción de oxígeno que a la reacción secundaria, permitiendo por tanto que la corriente eléctrica en el momento de la activación se consuma no para la reacción secundaria sino para la reacción principal o la producción de oxígeno. Es decir, el ánodo para electroextracción en la disolución electrolítica basada en ácido sulfúrico podría limitar una reacción secundaria aumentando la actividad catalítica para la producción de oxígeno de modo que se permita que se produzca oxígeno con una mayor prioridad sobre la reacción secundaria. Mientras tanto, se divulgan en el documento de patente 10 un ánodo para la electroextracción de cobalto con una capa catalítica que contiene óxido de rutenio amorfo formada sobre un sustrato conductor y un método para la electroextracción de cobalto que usa el mismo. Se muestra claramente de ese modo que en comparación con un ánodo para la electroextracción de cobalto en una disolución electrolítica basada en cloruro y un método para electroextracción en la misma convencionales, el potencial del ánodo y la tensión electrolítica pueden reducirse para la producción de cloro, y puede limitarse la deposición de oxihidróxido de cobalto que se produce como reacción secundaria del ánodo, etc. En estas técnicas de la técnica anterior, se encontró que en la electroextracción de zinc o cobalto en la disolución electrolítica basada en ácido sulfúrico, la capa catalítica que contiene óxido de iridio amorfo tiene selectivamente una alta actividad catalítica para la producción de oxígeno sobre el ánodo, mientras que en la electroextracción de cobalto en la disolución electrolítica basada en cloruro, la capa catalítica que contiene óxido de rutenio amorfo tiene selectivamente una alta actividad catalítica para la producción de cloro sobre el ánodo.

Sin embargo, se ha requerido que la electroextracción en la disolución electrolítica basada en ácido sulfúrico aumente adicionalmente la actividad catalítica para la reacción anódica, reduciendo de ese modo adicionalmente el potencial del ánodo y por consiguiente reduciendo adicionalmente la tensión electrolítica. Además, en la electroextracción de un metal en la disolución electrolítica basada en ácido sulfúrico, es decir, la electroextracción con la producción de oxígeno como reacción anódica, también se ha requerido que se proporcionen un ánodo y un método para electroextracción que pueden reducir adicionalmente la tensión electrolítica incluso en la electroextracción de otros metales, por ejemplo, cobre o níquel, etc. Además, también se ha requerido que se proporcione una tasa reducida de consumo de energía eléctrica para electroextracción en la disolución electrolítica basada en ácido sulfúrico así como que se proporcione no un ánodo que tiene una capa catalítica que contiene un metal caro como iridio como componente, sino un ánodo con una capa catalítica menos cara que esa o un ánodo fabricado a un menor coste. Además, también con referencia al método para electroextracción en la disolución electrolítica basada en ácido sulfúrico, se ha requerido que se proporcione un método para electroextracción que pueda reducir adicionalmente la tensión electrolítica y que pueda reducir el coste del ánodo para realizar de ese

modo la electroextracción a un menor coste.

La presente invención se desarrolló para satisfacer las demandas mencionadas anteriormente. Por tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar un ánodo para electroextracción en una disolución electrolítica basada en ácido sulfúrico, siendo el ánodo capaz de producir oxígeno a un menor potencial en comparación con un electrodo de plomo, un electrodo de aleación de plomo o un electrodo de titanio recubierto, permitiendo de ese modo que la electroextracción se realice a una tensión electrolítica reducida y que se reduzca la tasa de consumo de energía eléctrica de un metal deseado; estando disponible como ánodo para la electroextracción de diversos tipos de metales; y al mismo tiempo, permitiendo que se proporcione la capa catalítica a un coste reducido y se realice la electroextracción en volumen con eficiencia en comparación con el electrodo de titanio recubierto usado para electroextracción en la disolución electrolítica basada en ácido sulfúrico. Es otro objeto de la presente invención proporcionar un método para electroextracción en la disolución electrolítica basada en ácido sulfúrico, siendo el método capaz de reducir el potencial del ánodo y la tensión electrolítica y reducir por tanto la tasa de consumo de energía eléctrica en la electroextracción; y permitir que se reduzcan el coste inicial y el coste de mantenimiento del ánodo, reduciendo de ese modo el coste de todo el procedimiento de electroextracción.

Solución al problema

Como resultado de intensos estudios para solucionar los problemas mencionados anteriormente, el inventor de la presente solicitud ha completado la presente invención mediante el hallazgo de que los problemas mencionados anteriormente podrían resolverse mediante un ánodo para electroextracción con una capa catalítica que contiene óxido de rutenio amorfo y óxido de tántalo amorfo formada sobre un sustrato conductor y un método para electroextracción que usa el mismo.

Es decir, para resolver los problemas mencionados anteriormente, el ánodo para la electroextracción de la presente invención y el método para electroextracción que usa el mismo tienen las siguientes disposiciones.

El ánodo para electroextracción según el primer aspecto de la presente invención es un ánodo para electroextracción en una disolución electrolítica basada en ácido sulfúrico, en el que una capa catalítica que contiene óxido de rutenio amorfo y óxido de tántalo amorfo está formada sobre un sustrato conductor.

Esta disposición proporciona los siguientes efectos.

(1) La capa catalítica que contiene óxido de rutenio amorfo y óxido de tántalo amorfo muestra selectivamente una alta actividad catalítica para la producción de oxígeno en la disolución electrolítica basada en ácido sulfúrico, permitiendo que se reduzca considerablemente el potencial del ánodo para la producción de oxígeno.

(2) El ánodo es capaz de producir oxígeno a un menor potencial en la disolución electrolítica basada en ácido sulfúrico que un electrodo con una capa catalítica que contiene óxido de iridio cristalino formada sobre un sustrato conductor o un electrodo con una capa catalítica que contiene óxido de iridio amorfo formada sobre un sustrato conductor; al mismo tiempo, limitar una reacción secundaria y proporcionar una alta actividad catalítica para la producción de oxígeno; en comparación con el caso en el que se usa otro ánodo para electroextracción en la disolución electrolítica basada en ácido sulfúrico, reducir la tensión electrolítica independientemente del tipo de metal que va a extraerse sobre el cátodo.

(3) En comparación con la electroextracción en la disolución electrolítica basada en ácido sulfúrico usando un ánodo con una capa catalítica que contiene óxido de iridio amorfo formada y en particular, un ánodo con una capa catalítica que contiene óxido de iridio amorfo y óxido de tántalo amorfo formada, el ánodo de la presente invención está dotado de una actividad inventiva, novedad y singularidad muy altas de que el potencial del ánodo puede reducirse adicionalmente y la tensión electrolítica también puede reducirse.

(4) El potencial del ánodo para electroextracción se reduce para la producción de oxígeno y a la producción de oxígeno se le da una mayor prioridad sobre otras reacciones laterales, limitando de ese modo reacciones laterales tales como la deposición y acumulación de oxihidróxido de manganeso, dióxido de manganeso, dióxido de plomo u oxihidróxido de cobalto, etc., sobre el ánodo para electroextracción.

(5) Puesto que el rutenio tiene un precio de un tercio o menos del precio del iridio, puede lograrse una actividad catalítica mayor que la actividad catalítica para la producción de oxígeno en la capa catalítica que contiene óxido de iridio amorfo y óxido de tántalo amorfo mediante una capa catalítica menos cara que contiene óxido de rutenio amorfo y óxido de tántalo amorfo.

En este caso, el sustrato conductor puede estar compuesto preferiblemente por un metal para válvulas tal como titanio, tántalo, zirconio, niobio, tungsteno o molibdeno; una aleación que se compone predominantemente de un metal para válvulas tal como titanio - tántalo, titanio - niobio, titanio - paladio o titanio - tántalo - niobio; una aleación de un metal para válvulas y un metal de la familia del platino y/o un metal de transición; o un diamante eléctricamente conductor (por ejemplo, diamante dopado con boro), pero la presente invención no se limita a los

5 mismos. Además, el sustrato conductor puede estar formado en diversas formas tales como una estructura porosa tridimensional en la que hay partículas de metal unidas entre sí que tienen forma de placa, forma de red, forma de barra, forma de hoja, tubular, lineal, forma de placa porosa, porosa o esférica. Como sustrato conductor distinto de los mencionados anteriormente, también es aceptable emplear metales distintos de los metales para válvulas, tales como hierro o níquel, o cerámica eléctricamente conductora que está recubierta con los metales para válvulas, aleaciones o diamante eléctricamente conductor, etc. mencionados anteriormente.

10 Obsérvese que la capa catalítica puede contener otros componentes además del óxido de rutenio amorfo y óxido de tántalo amorfo siempre que la tensión electrolítica pueda reducirse en la electroextracción.

15 Tales otros componentes pueden incluir platino, iridio, rutenio, tungsteno, tántalo, óxido de iridio, óxido de titanio y óxido de niobio; sin embargo, la presente invención no se limita a los mismos.

20 El ánodo para electroextracción según el segundo aspecto de la presente divulgación es un ánodo para electroextracción en una disolución electrolítica basada en ácido sulfúrico, en el que una capa catalítica que contiene óxido de rutenio amorfo y óxido de tántalo amorfo está formada sobre un sustrato conductor; puede realizarse la electroextracción a una tensión electrolítica reducida en 0,02 V o más en comparación con un ánodo con una capa catalítica de óxido de iridio amorfo y óxido de tántalo amorfo formada sobre un sustrato conductor, o puede realizarse la electroextracción a una tensión electrolítica reducida en 0,05 V o más en comparación con un ánodo con una capa catalítica de óxido de rutenio cristalino y óxido de tántalo amorfo formada sobre un sustrato conductor.

Esta disposición proporciona el siguiente efecto.

25 (1) Sin verse afectada por un tercer componente (otro componente) tal como óxido de iridio, es posible aumentar la actividad catalítica para la producción de oxígeno con fiabilidad y reducir la tensión electrolítica independientemente del tipo de metal que va a extraerse sobre el cátodo.

30 El ánodo para electroextracción según el tercer aspecto de la presente invención es un ánodo para electroextracción en una disolución electrolítica basada en ácido sulfúrico, en el que una capa catalítica que consiste en óxido de rutenio amorfo y óxido de tántalo amorfo está formada sobre un sustrato conductor.

Esta disposición proporciona los siguientes efectos.

35 (1) La capa catalítica del ánodo para electroextracción está compuesta por una mezcla de óxido de rutenio amorfo y óxido de tántalo amorfo, proporcionando de ese modo durabilidad que es aplicable a electroextracción en la disolución electrolítica basada en ácido sulfúrico.

40 En el presente documento, en el documento de patente 6, se divulga un ejemplo comparativo en el que la capa de recubrimiento que tiene componentes de metal de rutenio y tántalo obtenida mediante descomposición térmica a 480°C tenía una durabilidad muy baja en una disolución de ácido sulfúrico. Tal resultado es un problema que puede producirse cuando está implicado óxido de rutenio cristalino que se obtiene mediante descomposición térmica a una temperatura de al menos 350°C o más. En contraposición a esto, el inventor de la presente solicitud encontró que el ánodo para electroextracción con una capa catalítica de óxido de rutenio que se hace amorfo en una mezcla de óxido de tántalo amorfo y el mismo no provocaría un problema de durabilidad para la producción de oxígeno, como el del documento de patente 6, como ánodo para electroextracción en la disolución electrolítica basada en ácido sulfúrico. En particular, el ánodo para la electroextracción de la presente invención proporciona una durabilidad excepcional en una condición de electrólisis de una densidad de corriente de 0,1 A/cm² o menos por área de electrodo, siendo la condición una condición de electrólisis típica para la electroextracción en la que la producción de oxígeno es la reacción anódica en la disolución electrolítica basada en ácido sulfúrico.

50 En el presente documento, la presente invención se describirá en más detalle a continuación. La capa catalítica que contiene óxido de rutenio amorfo y óxido de tántalo amorfo puede estar formada sobre el sustrato conductor mediante descomposición térmica, en la que una disolución precursora que contiene rutenio y tántalo se aplica al sustrato conductor y luego se calienta a una temperatura predeterminada. Aparte de la descomposición térmica, también es posible emplear diversos tipos de métodos de deposición física en fase de vapor y deposición química en fase de vapor, etc., tales como bombardeo catódico y CVD. En particular, entre estos métodos para preparar el ánodo para la electroextracción de la presente invención, el método para preparar el ánodo mediante descomposición térmica se describirá en más detalle. Por ejemplo, una disolución precursora que contiene rutenio y tántalo en una variedad de formas tales como un compuesto inorgánico, compuesto orgánico, ion o complejo se aplica a un sustrato de titanio, que luego se descompone térmicamente a temperaturas en un intervalo menor de al menos 350°C, formando de ese modo una capa catalítica que contiene óxido de rutenio amorfo y óxido de tántalo amorfo sobre el sustrato de titanio. Por ejemplo, se emplea como disolución precursora una disolución en butanol en la que se disuelven cloruro de rutenio hidratado y cloruro de tántalo, que luego se aplica al sustrato de titanio y se descompone térmicamente. En este momento, por ejemplo, si la razón molar entre rutenio y tántalo en la disolución en butanol es de 30:70, se forma la capa catalítica de una mezcla de óxido de rutenio amorfo y óxido de tántalo amorfo a una temperatura de descomposición térmica de 280°C. Además, mediante descomposición térmica a

260°C tras la aplicación de la disolución precursora mencionada anteriormente, también puede formarse de la misma manera la capa catalítica de una mezcla de óxido de rutenio amorfo y óxido de tántalo amorfo .

5 Cuando se forma la capa catalítica que contiene óxido de rutenio amorfo y óxido de tántalo amorfo sobre un sustrato conductor mediante descomposición térmica, varía si están contenidos óxido de rutenio amorfo y óxido de tántalo amorfo en la capa catalítica, dependiendo de la razón molar entre rutenio y tántalo contenidos en la disolución precursora que va a aplicarse al sustrato de titanio y la temperatura de descomposición térmica. Además, cuando está contenido un componente de metal distinto de rutenio y tántalo en la disolución precursora, también varía dependiendo del tipo del componente de metal y la razón molar del componente de metal con respecto a todos los componentes de metal contenidos en la disolución precursora, etc. Por ejemplo, cuando están contenidos los mismos componentes distintos de los componentes de metal en la disolución precursora y sólo están contenidos rutenio y tántalo como componentes de metal, una menor razón molar de rutenio en la disolución precursora tendería a mostrar un mayor intervalo de temperaturas de descomposición térmica en el que se obtiene la capa catalítica que contiene óxido de rutenio amorfo y óxido de tántalo amorfo. Además, las condiciones para formar la capa catalítica que contiene óxido de rutenio amorfo y óxido de tántalo amorfo también varían dependiendo no sólo de la razón molar entre tales componentes de metal sino también del método para la preparación y el material de la disolución precursora, por ejemplo, materias primas de rutenio y tántalo usadas para preparar la disolución precursora, el tipo de disolvente y el tipo y la concentración de aditivo que puede añadirse para acelerar la descomposición térmica.

20 Por tanto, para el ánodo para la electroextracción de la presente invención, las condiciones para formar, mediante descomposición térmica, la capa catalítica que contiene óxido de rutenio amorfo y óxido de tántalo amorfo no se limitan al uso del disolvente butanol en el método de descomposición térmica mencionado anteriormente, la razón molar entre rutenio y tántalo, y el intervalo de temperaturas de descomposición térmica asociados con el mismo. Las condiciones mencionadas anteriormente son sólo un ejemplo, y el método para fabricar el ánodo para la electroextracción de la presente invención puede incluir cualquier método distinto de los mencionados anteriormente siempre que los métodos estén disponibles para formar la capa catalítica que contiene óxido de rutenio amorfo y óxido de tántalo amorfo sobre el sustrato conductor. Por ejemplo, por norma, tales métodos pueden incluir el que se divulga en el documento de patente 8 que implica una etapa de calentamiento en el procedimiento de preparación de la disolución precursora. Obsérvese que la formación de la capa catalítica que contiene óxido de rutenio amorfo y óxido de tántalo amorfo puede conocerse a partir del hecho de que mediante un método de difracción de rayos X empleado normalmente, no se observa el pico de difracción correspondiente a óxido de rutenio y no se observa el pico de difracción correspondiente a óxido de tántalo.

35 La invención según el cuarto aspecto es el ánodo para electroextracción según uno cualquiera de los aspectos primero a tercero, en el que la razón molar entre rutenio y tántalo en la capa catalítica es de 30:70.

Esta disposición proporciona el siguiente efecto además de los obtenidos mediante uno cualquiera de los aspectos primero a tercero.

40 (1) Cuando están contenidos los mismos componentes distintos de los componentes de metal en la disolución precursora y sólo están contenidos rutenio y tántalo como componentes de metal, una menor razón molar de rutenio en la disolución precursora tendería a mostrar un mayor intervalo de temperaturas de descomposición térmica en el que se obtiene la capa catalítica que contiene óxido de rutenio amorfo y óxido de tántalo amorfo, proporcionando por tanto una productividad en masa excepcional.

La invención según el quinto aspecto es el ánodo para electroextracción según uno cualquiera de los aspectos primero, tercero o cuarto, en el que se forma una capa intermedia entre la capa catalítica y el sustrato conductor.

50 Esta disposición proporciona los siguientes efectos además de los obtenidos en uno cualquiera de los aspectos primero a cuarto.

(1) La capa intermedia se forma entre la capa catalítica y el sustrato conductor y, al mismo tiempo, se recubre la superficie del sustrato conductor, impidiendo de ese modo que la disolución electrolítica alcance el sustrato conductor incluso cuando la disolución electrolítica penetra en la capa catalítica. Por tanto, el sustrato conductor nunca experimentará corrosión por la disolución electrolítica ácida, impidiendo de ese modo un flujo de corriente irregular provocado por la corrosión entre el sustrato conductor y la capa catalítica.

60 (2) Cuando se forma una capa intermedia que está compuesta por óxido u óxido mixto y que es diferente de la capa catalítica del ánodo para la electroextracción de la presente invención, la actividad catalítica para la producción de oxígeno es baja en comparación con la capa catalítica que contiene óxido de rutenio amorfo y óxido de tántalo amorfo. Por tanto, incluso cuando la disolución electrolítica penetra en la capa catalítica y alcanza la capa intermedia, la capa intermedia tiene una mayor durabilidad que la capa catalítica y por tanto protege el sustrato conductor porque no se produce oxígeno con una base prioritaria en la capa intermedia en comparación con la capa catalítica. Al mismo tiempo, el sustrato conductor se recubre con tal óxido u óxido mixto que tiene una mayor durabilidad, impidiendo adicionalmente de ese modo la corrosión del sustrato conductor por la disolución electrolítica

en comparación con el caso de no proporcionarse capa intermedia.

En el presente documento, la capa intermedia tiene una baja actividad catalítica para la producción de oxígeno en comparación con la capa catalítica, pero recubre suficientemente el sustrato conductor, limitando por tanto la corrosión del sustrato conductor. La capa intermedia puede estar compuesta por, por ejemplo, metal, aleación, un material basado en carbono tal como diamante dopado con boro, un compuesto de metal tal como un óxido y sulfuro, o un compuesto mixto tal como un óxido mixto de metal. Por ejemplo, la capa intermedia estaría formada por un metal, en cuyo caso puede emplearse preferiblemente una película delgada de tántalo o niobio, etc. La capa intermedia también estaría formada por una aleación, en cuyo caso se emplean preferiblemente, por ejemplo, tántalo, niobio, tungsteno, molibdeno, titanio o platino. Además, una capa intermedia compuesta por un material basado en carbono tal como diamante dopado con boro también tiene los mismos efectos. La capa intermedia compuesta por el metal, aleación o material basado en carbono mencionados anteriormente puede formarse mediante diversos tipos de métodos de deposición física en fase de vapor o deposición química en fase de vapor tales como descomposición térmica, bombardeo catódico y CVD, etc., o mediante una variedad de métodos tales como inmersión en caliente o electrodeposición, etc. Por ejemplo, la capa intermedia compuesta por un compuesto de metal tal como un óxido o sulfuro o un óxido mixto de metal puede ser preferiblemente una capa intermedia compuesta por un óxido que contiene óxido de iridio cristalino, etc. En particular, cuando la capa catalítica se prepara mediante descomposición térmica, resulta ventajoso, desde el punto de vista de simplificar el procedimiento de fabricación del ánodo para electroextracción, formar la capa intermedia de un óxido u óxido mixto de la misma manera mediante descomposición térmica.

La invención según el sexto aspecto es el ánodo para electroextracción según el quinto aspecto y se adopta de manera que la capa intermedia esté compuesta por tántalo, niobio, tungsteno, molibdeno, titanio o platino o una cualquiera de las aleaciones de estos metales.

Esta disposición proporciona el siguiente efecto además de los obtenidos en el quinto aspecto.

(1) La capa intermedia puede formarse en volumen con eficiencia mediante diversos tipos de métodos de deposición física en fase de vapor o deposición química en fase de vapor tales como descomposición térmica, bombardeo catódico y CVD o mediante una variedad de métodos tales como inmersión en caliente y electrodeposición.

La invención según el séptimo aspecto es el ánodo para electroextracción según el quinto aspecto, en el que la capa intermedia contiene óxido de iridio cristalino y óxido de tántalo amorfo.

Esta disposición proporciona el siguiente efecto además de los obtenidos en el quinto aspecto.

(1) Puesto que óxido de rutenio en la capa catalítica y óxido de iridio en la capa intermedia pertenecen a la misma familia cristalina y tienen una distancia interatómica próxima, la capa intermedia y la capa catalítica formada sobre la misma tienen una buena adhesión entre ellas, proporcionando por tanto una durabilidad mejorada de manera distintiva.

En el presente documento, la capa intermedia que contiene óxido de iridio cristalino y óxido de tántalo amorfo puede fabricarse mediante descomposición térmica, en la que una disolución precursora que contiene iridio y tántalo se aplica al sustrato conductor y luego se calienta a una temperatura predeterminada. La capa intermedia también puede fabricarse mediante, por ejemplo, diversos tipos de métodos de deposición física en fase de vapor o deposición química en fase de vapor tales como mediante bombardeo catódico o CVD. Por ejemplo, en el caso de la descomposición térmica, es preferible que tal capa intermedia esté compuesta por óxido de iridio cristalino y óxido de tántalo amorfo que se obtienen descomponiendo térmicamente la disolución precursora que contiene iridio y tántalo a una temperatura de desde 400°C hasta 550°C.

La divulgación según el octavo aspecto es el ánodo para electroextracción según uno cualquiera de los aspectos primero a séptimo, en el que un metal extraído mediante electroextracción es uno cualquiera de cobre, zinc, níquel, cobalto, platino, oro, plata, indio, plomo, rutenio, rodio, paladio e iridio.

Esta disposición proporciona el siguiente efecto además de los obtenidos en uno cualquiera de los aspectos primero a séptimo.

(1) Puesto que se produce oxígeno a un menor potencial, la tensión electrolítica en la electroextracción puede disminuirse de modo que se reduzca la tasa de consumo de energía eléctrica de un metal. Por tanto, el ánodo está disponible como ánodo para la electroextracción de diversos tipos de metales, permitiendo por tanto un uso para fines generales excepcional.

El método para electroextracción según el noveno aspecto de la presente invención es un método para electroextracción en la disolución electrolítica basada en ácido sulfúrico, en el que se extrae un metal deseado usando el ánodo para electroextracción según uno cualquiera de los aspectos primero y tercero a séptimo.

Esta disposición proporciona el siguiente efecto.

(1) En el método para electroextracción en la disolución electrolítica basada en ácido sulfúrico, se reducen el potencial del ánodo para electroextracción y la tensión electrolítica, y por tanto puede reducirse la tasa de consumo de energía eléctrica para electroextracción. Además, también se reducen el coste inicial y el coste de mantenimiento para el ánodo para electroextracción, reduciendo por tanto el coste de todo el procedimiento de electroextracción.

La invención según el décimo aspecto es el método para electroextracción según el noveno aspecto, en el que un metal extraído mediante electroextracción es uno cualquiera de cobre, zinc, níquel, cobalto, platino, oro, plata, indio, plomo, rutenio, rodio, paladio e iridio.

(1) Se reduce la tensión electrolítica y se mantiene la tensión electrolítica reducida incluso cuando se continúa con la electroextracción. Por tanto, se reduce la tasa de consumo de energía eléctrica para la electroextracción de un metal objetivo, y no se provoca la degradación de la vida útil y la durabilidad del ánodo para electroextracción por los efectos de una reacción secundaria, de modo que puede extraerse el metal objetivo mediante electroextracción con estabilidad durante un periodo de tiempo prolongado. Esto permite que se realice la electroextracción con eficiencia y estabilidad excepcionales.

Efectos ventajosos de la invención

La presente invención proporciona los efectos enumerados a continuación.

1) En la electroextracción de un metal en una disolución electrolítica basada en ácido sulfúrico, puede disminuirse el potencial al que se produce oxígeno sobre el ánodo para electroextracción en comparación con uno convencional. Por tanto, independientemente del tipo del metal que va a extraerse, puede reducirse la tensión electrolítica para la electroextracción, reduciendo de ese modo significativamente la tasa de consumo de energía eléctrica.

2) Además, puesto que puede disminuirse el potencial al que se produce oxígeno sobre el ánodo para electroextracción en comparación con uno convencional, pueden limitarse diversas reacciones laterales que podrían producirse posiblemente si no sobre el ánodo para electroextracción. Por tanto, en electroextracción a largo plazo, puede impedirse que aumente la tensión electrolítica.

3) Además de los efectos mencionados anteriormente, la presente invención proporciona el efecto de eliminar o paliar la necesidad de retirar óxido, oxihidróxido y otros compuestos que se depositarían o acumularían si no mediante una reacción secundaria sobre el ánodo para electroextracción. Por tanto, se limita el daño al ánodo para electroextracción que se provocaría mediante tal trabajo, proporcionando por tanto una vida útil ampliada al ánodo para electroextracción.

4) Además de los efectos mencionados anteriormente, la presente invención proporciona el efecto de eliminar o reducir la necesidad de retirar óxido, oxihidróxido y otros compuestos que se depositarían o acumularían si no mediante una reacción secundaria sobre el ánodo para electroextracción. Por tanto, puede limitarse o paliarse el mantenimiento o la sustitución del ánodo para electroextracción en la electroextracción. Además, tal trabajo de retirada limita la necesidad de suspender la electroextracción, permitiendo de ese modo que se realice la electroextracción de manera continua con una estabilidad mejorada.

5) Además de los efectos mencionados anteriormente, la presente invención proporciona el efecto de que los depósitos nunca restringirían el área superficial efectiva del ánodo para electroextracción, o puede impedirse que el área del ánodo disponible para electroextracción se forme de manera no uniforme, puesto que se limitan los depósitos sobre el ánodo para electroextracción. Por tanto es posible impedir que un metal se deposite de manera no uniforme sobre el cátodo y que se produzca metal irregular sobre el mismo, limitando de ese modo la dificultad de volver a producir el metal o la degradación de la calidad del metal que va a extraerse.

6) Además, puesto que no crece metal de manera no uniforme sobre el cátodo por los motivos mencionados anteriormente, puede impedirse que el metal que se hace crecer sobre el cátodo alcance y cortocircuite el ánodo para electroextracción. Por tanto es posible impedir la no disponibilidad de electroextracción. Además, puesto que se limitan el crecimiento no uniforme y el crecimiento dendrítico de un metal sobre el cátodo, puede reducirse la distancia entre electrodos entre el ánodo para electroextracción y el cátodo, y puede limitarse un aumento de la tensión electrolítica provocado por una pérdida óhmica en la disolución electrolítica.

7) Además, puesto que se resuelven diversos problemas que estarían provocados si no por depósitos que resultan de una reacción secundaria sobre el ánodo para electroextracción tal como se describió anteriormente, es posible realizar de manera continua electroextracción con estabilidad y reducir el trabajo de mantenimiento y gestión en la electroextracción, permitiendo que se realice con facilidad la gestión del producto del metal extraído. Además, puede reducirse el coste del ánodo para electroextracción para una electroextracción a largo plazo.

8) Además, según la presente invención, en comparación con un electrodo de titanio convencional recubierto con

una capa catalítica que contiene óxido de iridio, el uso de óxido de rutenio palia el coste de la capa catalítica; y una temperatura de descomposición térmica reducida también reduce el coste de la etapa de formación de la capa catalítica.

- 5 9) Además de los efectos mencionados anteriormente, la presente invención proporciona el efecto de reducir el coste de fabricación de toda la electroextracción en la electroextracción de diversos metales en una disolución electrolítica basada en ácido sulfúrico.

Breve descripción de los dibujos

- 10 La figura 1 es un gráfico de una imagen de difracción de rayos X obtenida de los ánodos para electroextracción según el ejemplo 1, el ejemplo 2 y el ejemplo comparativo 1.

Descripción de ejemplos

- 15 A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá en más detalle según los ejemplos y ejemplos comparativos; sin embargo, la presente invención no se limita a los siguientes ejemplos. Por ejemplo, la presente invención también puede aplicarse a la electroextracción de otros metales distintos de zinc, cobre y cobalto.

- 20 [Electroextracción de zinc]

Ejemplo 1

- 25 Se sumergió una chapa de titanio disponible comercialmente (5 cm de longitud, 1 cm de anchura, 1 mm de grosor) y se sometió a ataque químico en una disolución de ácido oxálico al 10% a 90°C durante 60 minutos y luego se lavó y se secó. A continuación, se preparó un líquido de aplicación que se obtuvo añadiendo tricloruro de rutenio trihidratado ($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) y pentacloruro de tántalo (TaCl_5) a una disolución en butanol ($n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$) que contenía ácido clorhídrico concentrado al 6% en volumen de modo que la razón molar entre rutenio y tántalo es de 30:70 y el total de rutenio y tántalo es de 50 g/l en cuanto a metal. Se aplicó este líquido de aplicación a la chapa de titanio secada tal como se mencionó anteriormente, se secó a 120°C durante 10 minutos y entonces se descompuso térmicamente durante 20 minutos en un horno eléctrico que se mantuvo a 260°C. Esta serie de aplicación, secado y descomposición térmica se repitió cinco veces en total para el propósito de preparar un ánodo para electroextracción según el ejemplo 1, teniendo el ánodo una capa catalítica formada sobre la chapa de titanio que era un sustrato conductor.

- 35 Un análisis de difracción de rayos X de la estructura del ánodo para electroextracción según el ejemplo 1 muestra que tal como se muestra en la figura 1, no se observó el pico de difracción equivalente a RuO_2 en la imagen de difracción de rayos X, y tampoco se observó el pico de difracción equivalente a Ta_2O_5 . Obsérvese que se observó el pico de difracción de Ti; sin embargo, esto estaba provocado por la chapa de titanio. Es decir, el ánodo para electroextracción según el ejemplo 1 tenía la capa catalítica que contiene óxido de rutenio amorfo y óxido de tántalo amorfo formada sobre la chapa de titanio.

- 45 Se preparó una disolución electrolítica de 0,80 mol/l de ZnSO_4 y 2,0 mol/l de ácido sulfúrico, y se sumergió una chapa de zinc (2 cm x 2 cm) como cátodo en esta disolución electrolítica. Además, se enterró el ánodo para electroextracción según el ejemplo 1 en un soporte de politetrafluoroetileno, y entonces, con el área de electrodo en contacto con la disolución electrolítica limitada a 1 cm^2 , se dispuso en la misma disolución electrolítica para que se opusiera al cátodo mencionado anteriormente con una distancia entre electrodos predeterminada. Entonces, se midió la tensión entre terminales (tensión electrolítica) entre el ánodo para electroextracción y el cátodo mientras que se realizaba la electroextracción de zinc haciendo fluir, entre el ánodo para electroextracción y el cátodo, una corriente de electrólisis a una densidad de corriente de o bien 10 mA/cm^2 o bien 50 mA/cm^2 con respecto al área de electrodo del ánodo para electroextracción. Obsérvese que la disolución electrolítica estaba a 40°C.

Ejemplo 2

- 55 Se fabricó un ánodo para electroextracción según el ejemplo 2 mediante el mismo método que el del ejemplo 1 excepto porque se formó la capa catalítica a una temperatura de descomposición térmica que no era de 260°C, sino de 280°C. Un análisis de difracción de rayos X de la estructura del ánodo para electroextracción según el ejemplo 2 muestra que tal como se muestra en la figura 1, no se observó el pico de difracción equivalente a RuO_2 , y tampoco se observó el pico de difracción equivalente a Ta_2O_5 . Obsérvese que se observó el pico de difracción de Ti; sin embargo, esto estaba provocado por la chapa de titanio. Es decir, el ánodo para electroextracción según el ejemplo 2 tenía la capa catalítica que contiene óxido de rutenio amorfo y óxido de tántalo amorfo formada sobre la chapa de titanio.

- 65 Se preparó una disolución electrolítica de 0,80 mol/l de ZnSO_4 y 2,0 mol/l de ácido sulfúrico, y se sumergió una chapa de zinc (2 cm x 2 cm) como cátodo en esta disolución electrolítica. Además, se enterró el ánodo para

electroextracción según el ejemplo 2 en un soporte de politetrafluoroetileno, y entonces, con el área de electrodo en contacto con la disolución electrolítica limitada a 1 cm^2 , se dispuso en la misma disolución electrolítica para que se opusiera al cátodo mencionado anteriormente con una distancia entre electrodos predeterminada. Entonces, se midió la tensión entre terminales (tensión electrolítica) entre el ánodo para electroextracción y el cátodo mientras que se realizaba la electroextracción de zinc haciendo fluir, entre el ánodo para electroextracción y el cátodo, una corriente de electrólisis a una densidad de corriente de o bien 10 mA/cm^2 o bien 50 mA/cm^2 con respecto al área de electrodo del ánodo para electroextracción. Obsérvese que la disolución electrolítica estaba a 40°C .

(Ejemplo comparativo 1)

Se fabricó un ánodo para electroextracción según el ejemplo comparativo 1 mediante el mismo método que el del ejemplo 1 excepto porque se formó la capa catalítica a una temperatura de descomposición térmica que no era de 260°C , sino de 360°C . Un análisis de difracción de rayos X de la estructura del ánodo para electroextracción según el ejemplo comparativo 1 muestra que tal como se muestra en la figura 1, se observó el pico de difracción equivalente a RuO_2 , pero no se observó el pico de difracción equivalente a Ta_2O_5 . Obsérvese que se observó el pico de difracción de Ti; sin embargo, esto estaba provocado por la chapa de titanio. Es decir, el ánodo para electroextracción según el ejemplo comparativo 1 tenía la capa catalítica que contiene óxido de rutenio cristalino y óxido de tántalo amorfo formada sobre el mismo.

Se preparó una disolución electrolítica de $0,80 \text{ mol/l}$ de ZnSO_4 y $2,0 \text{ mol/l}$ de ácido sulfúrico, y se sumergió una chapa de zinc ($2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$) como cátodo en esta disolución electrolítica. Además, se enterró el ánodo para electroextracción según el ejemplo comparativo 1 en un soporte de politetrafluoroetileno, y entonces, con el área de electrodo en contacto con la disolución electrolítica limitada a 1 cm^2 , se dispuso en la misma disolución electrolítica para que se opusiera al cátodo mencionado anteriormente con una distancia entre electrodos predeterminada. Entonces, se midió la tensión entre terminales (tensión electrolítica) entre el ánodo para electroextracción y el cátodo mientras que realizaba la electroextracción de zinc haciendo fluir, entre el ánodo para electroextracción y el cátodo, una corriente de electrólisis a una densidad de corriente de o bien 10 mA/cm^2 o bien 50 mA/cm^2 con respecto al área de electrodo del ánodo para electroextracción. Obsérvese que la disolución electrolítica estaba a 40°C .

(Ejemplo comparativo 2)

Se sumergió una chapa de titanio disponible comercialmente (5 cm de longitud, 1 cm de anchura, 1 mm de grosor) y se sometió a ataque químico en una disolución de ácido oxálico al 10% a 90°C durante 60 minutos y luego se lavó y se secó. A continuación, se preparó un líquido de aplicación que se obtuvo añadiendo ácido hexafluoroirídico hexahidratado ($\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y cloruro de tántalo (TaCl_5) a una disolución en butanol ($n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$) que contenía ácido clorhídrico concentrado al 6% en volumen de modo que la razón molar entre iridio y tántalo era de 80:20 y el total de iridio y tántalo era de 70 g/l en cuanto a metal. Se aplicó este líquido de aplicación a la chapa de titanio secada tal como se mencionó anteriormente, se secó a 120°C durante 10 minutos y entonces se descompuso térmicamente durante 20 minutos en el horno eléctrico que se mantuvo a 360°C . Se repitió esta serie de aplicación, secado y descomposición térmica cinco veces en total para el propósito preparar un ánodo para electroextracción según el ejemplo comparativo 2, teniendo el ánodo una capa catalítica formada sobre la chapa de titanio que era un sustrato conductor.

Un análisis de difracción de rayos X de la estructura del ánodo para electroextracción según el ejemplo comparativo 2 muestra que, en la imagen de difracción de rayos X, no se observó el pico de difracción equivalente a IrO_2 , y tampoco se observó el pico de difracción equivalente a Ta_2O_5 . Es decir, el ánodo para electroextracción según el ejemplo comparativo 2 tenía la capa catalítica que contiene óxido de iridio amorfo y óxido de tántalo amorfo formada sobre la chapa de titanio.

Se preparó una disolución electrolítica de $0,80 \text{ mol/l}$ de ZnSO_4 y $2,0 \text{ mol/l}$ de ácido sulfúrico, y se sumergió una chapa de zinc ($2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$) como cátodo en esta disolución electrolítica. Además, se enterró el ánodo para electroextracción según el ejemplo comparativo 2 en un soporte de politetrafluoroetileno, y entonces, con el área de electrodo en contacto con la disolución electrolítica limitada a 1 cm^2 , se dispuso en la misma disolución electrolítica para que se opusiera al cátodo mencionado anteriormente con una distancia entre electrodos predeterminada. Entonces, se midió la tensión entre terminales (tensión electrolítica) entre el ánodo para electroextracción y el cátodo mientras que realizaba la electroextracción de zinc haciendo fluir, entre el ánodo para electroextracción y el cátodo, una corriente de electrólisis a una densidad de corriente de o bien 10 mA/cm^2 o bien 50 mA/cm^2 con respecto al área de electrodo del ánodo para electroextracción. Obsérvese que la disolución electrolítica estaba a 40°C .

Las tensiones entre terminales para la electroextracción usando el ánodo para electroextracción según el ejemplo 1, el ejemplo 2, el ejemplo comparativo 1 y el ejemplo comparativo 2 anteriores son tal como se muestran en la tabla 1 a la tabla 4.

[Tabla 1]

| Densidad de | Tensión electrolítica | Diferencia de tensión electrolítica (grado de mejora) |
|-------------|-----------------------|---|
|-------------|-----------------------|---|

| | | | |
|-----------------------|-----------|-----------------------|-----------------------------------|
| corriente | Ejemplo 1 | Ejemplo comparativo 1 | Ejemplo comparativo 1 - ejemplo 1 |
| 10 mA/cm ² | 2,28 V | 2,45 V | 0,17 V |
| 50 mA/cm ² | 2,41 V | 2,60 V | 0,19 V |

[Tabla 2]

| | | | |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---|
| Densidad de corriente | Tensión electrolítica | | Diferencia de tensión electrolítica (grado de mejora) |
| | Ejemplo 1 | Ejemplo comparativo 2 | Ejemplo comparativo 2 - ejemplo 1 |
| 10 mA/cm ² | 2,28 V | 2,34 V | 0,06 V |
| 50 mA/cm ² | 2,41 V | 2,46 V | 0,05 V |

5 [Tabla 3]

| | | | |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---|
| Densidad de corriente | Tensión electrolítica | | Diferencia de tensión electrolítica (grado de mejora) |
| | Ejemplo 2 | Ejemplo comparativo 1 | Ejemplo comparativo 1 - ejemplo 2 |
| 10 mA/cm ² | 2,30 V | 2,45 V | 0,15 V |
| 50 mA/cm ² | 2,40 V | 2,60 V | 0,20 V |

[Tabla 4]

| | | | |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---|
| Densidad de corriente | Tensión electrolítica | | Diferencia de tensión electrolítica (grado de mejora) |
| | Ejemplo 2 | Ejemplo comparativo 2 | Ejemplo comparativo 2 - ejemplo 2 |
| 10 mA/cm ² | 2,30 V | 2,34 V | 0,04 V |
| 50 mA/cm ² | 2,40 V | 2,46 V | 0,06 V |

10 Tal como se muestra en la tabla 1, en la electroextracción de zinc, cuando se usó el ánodo para electroextracción según el ejemplo 1 en el que se formó la capa catalítica que contiene óxido de rutenio amorfo y óxido de tántalo amorfo mediante descomposición térmica a 260°C, la tensión electrolítica era menor en de 0,17 V a 0,19 V en comparación con el caso en el que se usó el ánodo para electroextracción según el ejemplo comparativo 1 en el que se formó la capa catalítica que contiene óxido de rutenio cristalino y óxido de tántalo amorfo mediante descomposición térmica a 360°C. Además, tal como se muestra en la tabla 2, cuando se usó el ánodo para electroextracción según el ejemplo 1, la tensión electrolítica era menor en de 0,05 V a 0,06 V en comparación con el caso en el que se usó el ánodo para electroextracción según el ejemplo comparativo 2 en el que se formó la capa catalítica que contiene óxido de iridio amorfo y óxido de tántalo amorfo. Es decir, cuando se usó el ánodo para electroextracción (ejemplo 1) en el que se formó la capa catalítica que contiene óxido de rutenio amorfo y óxido de tántalo amorfo, la tensión electrolítica se redujo significativamente en comparación con el caso en el que se usó el ánodo para electroextracción (ejemplo comparativo 1) en el que se formó la capa catalítica que contiene óxido de rutenio cristalino y óxido de tántalo amorfo. Además, la tensión electrolítica se redujo adicionalmente en comparación con el caso en el que se usó el ánodo para electroextracción (ejemplo comparativo 2) en el que se formó la capa catalítica que contiene óxido de iridio amorfo y óxido de tántalo amorfo.

30 Además, tal como se muestra en la tabla 3, en la electroextracción de zinc, cuando se usó el ánodo para electroextracción según el ejemplo 2 en el que se formó la capa catalítica que contiene óxido de rutenio amorfo y óxido de tántalo amorfo mediante descomposición térmica a 280°C, la tensión electrolítica era menor en de 0,15 V a 0,20 V en comparación con el caso en el que se usó el ánodo para electroextracción según el ejemplo comparativo 1 usada en el que se formó la capa catalítica que contiene óxido de rutenio cristalino y óxido de tántalo amorfo mediante descomposición térmica a 360°C. Además, tal como se muestra en la tabla 4, cuando se usó el ánodo para electroextracción según el ejemplo 2, la tensión electrolítica era menor en de 0,04 V a 0,06 V en comparación con el caso en el que se usó el ánodo para electroextracción según el ejemplo comparativo 2 en el que se formó la capa catalítica que contiene óxido de iridio amorfo y óxido de tántalo amorfo. Es decir, cuando se usó el ánodo para electroextracción (ejemplo 2) en el que se formó la capa catalítica que contiene óxido de rutenio amorfo y óxido de tántalo amorfo, la tensión electrolítica se redujo significativamente en comparación con el caso en el que se usó el ánodo para electroextracción (ejemplo comparativo 1) en el que se formó la capa catalítica que contiene óxido de rutenio cristalino y óxido de tántalo amorfo. Además, la tensión electrolítica se redujo adicionalmente en comparación con el caso en el que se usó el ánodo para electroextracción (ejemplo comparativo 2) en el que se formó la capa catalítica que contiene óxido de iridio amorfo y óxido de tántalo amorfo.

[Electroextracción de cobre]

45 Ejemplo 3

50 Se reemplazó la disolución electrolítica del ejemplo 1 por una disolución electrolítica de 0,60 mol/l de CuSO₄ y 0,90 mol/l de ácido sulfúrico, y con otras condiciones mantenidas iguales que las del ejemplo 1, se midió la tensión entre terminales (tensión electrolítica) entre el ánodo para electroextracción y el cátodo mientras que se realizaba la electroextracción de cobre.

Ejemplo 4

Se reemplazó la disolución electrolítica del ejemplo 2 por una disolución electrolítica de 0,60 mol/l de CuSO₄ y 0,90 mol/l de ácido sulfúrico, y con otras condiciones mantenidas iguales que las del ejemplo 2, se midió la tensión entre terminales (tensión electrolítica) entre el ánodo para electroextracción y el cátodo mientras que se realizaba la electroextracción de cobre.

(Ejemplo comparativo 3)

Se reemplazó la disolución electrolítica del ejemplo comparativo 1 por una disolución electrolítica de 0,60 mol/l de CuSO₄ y 0,90 mol/l de ácido sulfúrico, y con otras condiciones mantenidas iguales que las del ejemplo comparativo 1, se midió la tensión entre terminales (tensión electrolítica) entre el ánodo para electroextracción y el cátodo mientras que se realizaba la electroextracción de cobre.

(Ejemplo comparativo 4)

Se reemplazó la disolución electrolítica del ejemplo comparativo 2 por una disolución electrolítica de 0,60 mol/l de CuSO₄ y 0,90 mol/l de ácido sulfúrico, y con otras condiciones mantenidas iguales que las del ejemplo comparativo 2, se midió la tensión entre terminales (tensión electrolítica) entre el ánodo para electroextracción y el cátodo mientras que se realizaba la electroextracción de cobre.

Las tensiones entre terminales para la electroextracción usando el ánodo para electroextracción según el ejemplo 3, el ejemplo 4, el ejemplo comparativo 3 y el ejemplo comparativo 4 anteriores son tal como se muestran en la tabla 5 a la tabla 8.

[Tabla 5]

| Densidad de corriente | Tensión electrolítica | | Diferencia de tensión electrolítica (grado de mejora) |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---|
| | Ejemplo 3 | Ejemplo comparativo 3 | Ejemplo comparativo 3 - ejemplo 3 |
| 10 mA/cm ² | 1,17 V | 1,28 V | 0,11 V |
| 50 mA/cm ² | 1,30 V | 1,46 V | 0,16 V |

[Tabla 6]

| Densidad de corriente | Tensión electrolítica | | Diferencia de tensión electrolítica (grado de mejora) |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---|
| | Ejemplo 3 | Ejemplo comparativo 4 | Ejemplo comparativo 4 - ejemplo 3 |
| 10 mA/cm ² | 1,17 V | 1,22 V | 0,05 V |
| 50 mA/cm ² | 1,30 V | 1,37 V | 0,07 V |

[Tabla 7]

| Densidad de corriente | Tensión electrolítica | | Diferencia de tensión electrolítica (grado de mejora) |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---|
| | Ejemplo 4 | Ejemplo comparativo 3 | Ejemplo comparativo 3 - ejemplo 4 |
| 10 mA/cm ² | 1,18 V | 1,28 V | 0,10 V |
| 50 mA/cm ² | 1,30 V | 1,46 V | 0,16 V |

[Tabla 8]

| Densidad de corriente | Tensión electrolítica | | Diferencia de tensión electrolítica (grado de mejora) |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---|
| | Ejemplo 4 | Ejemplo comparativo 4 | Ejemplo comparativo 4 - ejemplo 4 |
| 10 mA/cm ² | 1,18 V | 1,22 V | 0,04 V |
| 50 mA/cm ² | 1,30 V | 1,37 V | 0,07 V |

Tal como se muestra en la tabla 5, en la electroextracción de cobre, cuando se usó el ánodo para electroextracción según el ejemplo 3 en el que se formó la capa catalítica que contiene óxido de rutenio amorfo y óxido de tántalo amorfo mediante descomposición térmica a 260°C, la tensión electrolítica era menor en de 0,11 V a 0,16 V en comparación con el caso en el que se usó el ánodo para electroextracción según el ejemplo comparativo 3 en el que se formó la capa catalítica que contiene óxido de rutenio cristalino y óxido de tántalo amorfo mediante descomposición térmica a 360°C. Además, tal como se muestra en la tabla 6, cuando se usó el ánodo para electroextracción según el ejemplo 3, la tensión electrolítica era menor en de 0,05 V a 0,07 V en comparación con el caso en el que se usó el ánodo para electroextracción según el ejemplo comparativo 4 en el que se formó la capa catalítica que contiene óxido de iridio amorfo y óxido de tántalo amorfo. Es decir, cuando se usó el ánodo para electroextracción (ejemplo 3) en el que se formó la capa catalítica que contiene óxido de rutenio amorfo y óxido de tántalo amorfo, la tensión electrolítica se redujo significativamente en comparación con el caso en el que se usó el

ánodo para electroextracción (ejemplo comparativo 3) en el que se formó la capa catalítica que contiene óxido de rutenio cristalino y óxido de tántalo amorfo. Además, la tensión electrolítica se redujo adicionalmente en comparación con el caso en el que se usó el ánodo para electroextracción (ejemplo comparativo 4) en el que se formó la capa catalítica que contiene óxido de iridio amorfo y óxido de tántalo amorfo.

Además, tal como se muestra en la tabla 7, en la electroextracción de cobre, cuando se usó el ánodo para electroextracción según el ejemplo 4 en el que se formó la capa catalítica que contiene óxido de rutenio amorfo y óxido de tántalo amorfo mediante descomposición térmica a 280°C, la tensión electrolítica era menor en de 0,10 V a 0,16 V en comparación con el caso en el que se usó el ánodo para electroextracción según el ejemplo comparativo 3 en el que se formó la capa catalítica que contiene óxido de rutenio cristalino y óxido de tántalo amorfo mediante descomposición térmica a 360°C. Además, tal como se muestra en la tabla 8, cuando se usó el ánodo para electroextracción según el ejemplo 4, la tensión electrolítica era menor en de 0,04 V a 0,07 V en comparación con el caso en el que se usó el ánodo para electroextracción según el ejemplo comparativo 4 en el que se formó la capa catalítica que contiene óxido de iridio amorfo y óxido de tántalo amorfo. Es decir, cuando se usó el ánodo para electroextracción (ejemplo 4) en el que se formó la capa catalítica que contiene óxido de rutenio amorfo y óxido de tántalo amorfo, la tensión electrolítica se redujo significativamente en comparación con el caso en el que se usó el ánodo para electroextracción (ejemplo comparativo 3) en el que se formó la capa catalítica que contiene óxido de rutenio cristalino y óxido de tántalo amorfo. Además, la tensión electrolítica se redujo adicionalmente en comparación con el caso en el que se usó el ánodo para electroextracción (ejemplo comparativo 4) en el que se formó la capa catalítica que contiene óxido de iridio amorfo y óxido de tántalo amorfo.

[Electroextracción de cobalto]

Ejemplo 5

Se reemplazó la disolución electrolítica del ejemplo 1 por una disolución electrolítica de 0,30 mol/l de CoSO_4 y $2,0 \times 10^{-3}$ mol/l de ácido sulfúrico, y con las condiciones mantenidas iguales que las del ejemplo 1 excepto por una densidad de corriente de 10 mA/cm², se midió la tensión entre terminales (tensión electrolítica) entre el ánodo para electroextracción y el cátodo mientras que se realizaba la electroextracción de cobalto.

Ejemplo 6

Se reemplazó la disolución electrolítica del ejemplo 2 por una disolución electrolítica de 0,30 mol/l de CoSO_4 y $2,0 \times 10^{-3}$ mol/l de ácido sulfúrico, y con las condiciones mantenidas iguales que las del ejemplo 2 excepto por una densidad de corriente de 10 mA/cm², se midió la tensión entre terminales (tensión electrolítica) entre el ánodo para electroextracción y el cátodo mientras que se realizaba la electroextracción de cobalto.

(Ejemplo comparativo 5)

Se reemplazó la disolución electrolítica del ejemplo comparativo 1 por una disolución electrolítica de 0,30 mol/l de CoSO_4 y $2,0 \times 10^{-3}$ mol/l de ácido sulfúrico, y con las condiciones mantenidas iguales que las del ejemplo comparativo 1 excepto por una densidad de corriente de 10 mA/cm², se midió la tensión entre terminales (tensión electrolítica) entre el ánodo para electroextracción y el cátodo mientras que se realizaba la electroextracción de cobalto.

(Ejemplo comparativo 6)

Se reemplazó la disolución electrolítica del ejemplo comparativo 2 por una disolución electrolítica de 0,30 mol/l de CoSO_4 y $2,0 \times 10^{-3}$ mol/l de ácido sulfúrico, y con las condiciones mantenidas iguales que las del ejemplo comparativo 2 excepto por una densidad de corriente de 10 mA/cm², se midió la tensión entre terminales (tensión electrolítica) entre el ánodo para electroextracción y el cátodo mientras que se realizaba la electroextracción de cobalto.

Las tensiones entre terminales para la electroextracción usando el ánodo para electroextracción según el ejemplo 5, el ejemplo 6, el ejemplo comparativo 5 y el ejemplo comparativo 6 anteriores son tal como se muestran en la tabla 9 a la tabla 12.

[Tabla 9]

| Densidad de corriente | Tensión electrolítica | | Diferencia en tensión electrolítica (grado de mejora) |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---|
| | Ejemplo 5 | Ejemplo comparativo 5 | Ejemplo comparativo 5 - ejemplo 5 |
| 10 mA/cm ² | 1,89 V | 1,94 V | 0,05 V |

[Tabla 10]

| Densidad de corriente | Tensión electrolítica | | Diferencia en tensión electrolítica (grado de mejora) |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---|
| | Ejemplo 5 | Ejemplo comparativo 6 | Ejemplo comparativo 6 - ejemplo 5 |

| | | | |
|-----------------------|--------|--------|--------|
| 10 mA/cm ² | 1,89 V | 1,91 V | 0,02 V |
|-----------------------|--------|--------|--------|

[Tabla 11]

| Densidad de corriente | Tensión electrolítica | | Diferencia en tensión electrolítica (grado de mejora) |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---|
| | Ejemplo 6 | Ejemplo comparativo 5 | Ejemplo comparativo 5 - ejemplo 6 |
| 10 mA/cm ² | 1,82 V | 1,94 V | 0,12 V |

5 [Tabla 12]

| Densidad de corriente | Tensión electrolítica | | Diferencia en tensión electrolítica (grado de mejora) |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---|
| | Ejemplo 6 | Ejemplo comparativo 6 | Ejemplo comparativo 6 - ejemplo 6 |
| 10 mA/cm ² | 1,82 V | 1,91 V | 0,09 V |

10 Tal como se muestra en la tabla 9, en la electroextracción de cobalto, cuando se usó el ánodo para electroextracción según el ejemplo 5 en el que se formó la capa catalítica que contiene óxido de rutenio amorfo y óxido de tántalo amorfo mediante descomposición térmica a 260°C, la tensión electrolítica era menor en 0,05 V en comparación con el caso en el que se usó el ánodo para electroextracción según el ejemplo comparativo 5 en el que se formó la capa catalítica que contiene óxido de rutenio cristalino y óxido de tántalo amorfo mediante descomposición térmica a 360°C. Además, tal como se muestra en la tabla 10, cuando se usó el ánodo para electroextracción según el ejemplo 5, la tensión electrolítica era menor en 0,02 V en comparación con el caso en el que se usó el ánodo para electroextracción según el ejemplo comparativo 6 en el que se usó la capa catalítica que contiene óxido de iridio amorfo y óxido de tántalo amorfo. Es decir, cuando se usó el ánodo para electroextracción (ejemplo 5) en el que se formó la capa catalítica que contiene óxido de rutenio amorfo y óxido de tántalo amorfo, la tensión electrolítica se redujo en comparación con el caso en el que se usó el ánodo para electroextracción (ejemplo comparativo 5) en el que se formó la capa catalítica que contiene óxido de rutenio cristalino y óxido de tántalo amorfo. Además, la tensión electrolítica se redujo adicionalmente en comparación con el caso en el que se usó el ánodo para electroextracción (ejemplo comparativo 6) en el que se formó la capa catalítica que contiene óxido de iridio amorfo y óxido de tántalo amorfo.

25 Además, tal como se muestra en la tabla 11, en la electroextracción de cobalto, cuando se usó el ánodo para electroextracción según el ejemplo 6 en el que se formó la capa catalítica que contiene óxido de rutenio amorfo y óxido de tántalo amorfo mediante descomposición térmica a 280°C, la tensión electrolítica era menor en 0,12 V en comparación con el caso en el que se usó el ánodo para electroextracción según el ejemplo comparativo 5 en el que se formó la capa catalítica que contiene óxido de rutenio cristalino y óxido de tántalo amorfo mediante descomposición térmica a 360°C. Además, tal como se muestra en la tabla 12, cuando se usó el ánodo para electroextracción según el ejemplo 6, la tensión electrolítica era menor en 0,09 V en comparación con el caso en el que se usó el ánodo para electroextracción según el ejemplo comparativo 6 en el que se formó la capa catalítica que contiene óxido de iridio amorfo y óxido de tántalo amorfo. Es decir, cuando se usó el ánodo para electroextracción (ejemplo 6) en el que se formó la capa catalítica que contiene óxido de rutenio amorfo y óxido de tántalo amorfo, la tensión electrolítica se redujo en comparación con el caso en el que se usó el ánodo para electroextracción (ejemplo comparativo 5) en el que se formó la capa catalítica que contiene óxido de rutenio cristalino y óxido de tántalo amorfo. Además, la tensión electrolítica se redujo adicionalmente en comparación con el caso en el que se usó el ánodo para electroextracción (ejemplo comparativo 6) en el que se formó la capa catalítica que contiene óxido de iridio amorfo y óxido de tántalo amorfo.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Ánodo para electroextracción en una disolución electrolítica basada en ácido sulfúrico, en el que una capa catalítica que contiene óxido de rutenio amorfo y óxido de tántalo amorfo está formada sobre un sustrato conductor.
2. Ánodo para electroextracción según la reivindicación 1, en el que la capa catalítica consiste en óxido de rutenio amorfo y óxido de tántalo amorfo.
- 10 3. Ánodo para electroextracción según la reivindicación 1 ó 2, en el que la razón molar entre rutenio y tántalo en la capa catalítica es de 30:70.
- 15 4. Ánodo para electroextracción según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que una capa intermedia está formada entre la capa catalítica y el sustrato conductor.
5. Ánodo para electroextracción según la reivindicación 4, en el que la capa intermedia está compuesta por tántalo, niobio, tungsteno, molibdeno, titanio o platino, o una cualquiera de las aleaciones de estos metales.
- 20 6. Ánodo para electroextracción según la reivindicación 4, en el que la capa intermedia contiene óxido de iridio cristalino y óxido de tántalo amorfo.
- 25 7. Método para la electroextracción de un metal en una disolución electrolítica basada en ácido sulfúrico, en el que se extrae dicho metal usando el ánodo para electroextracción según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
8. Método para electroextracción según la reivindicación 7, en el que el metal extraído mediante electroextracción es uno cualquiera de cobre, zinc, níquel, cobalto, platino, oro, plata, indio, plomo, rutenio, rodio, paladio e iridio.

FIG. 1

