

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 378 888**

51 Int. Cl.:
C25D 11/26 (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01)
C23C 8/24 (2006.01)
C23C 28/00 (2006.01)
C23C 28/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05780933 .7**
96 Fecha de presentación: **25.08.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1930479**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.06.2008**

54 Título: **Procedimiento para producir una película de recubrimiento de óxido de titanio cristalino a través de anodización electrolítica**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
18.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
18.04.2012

73 Titular/es:
Showa Co., Ltd.
2443-1, Kita-tahara-cho
Ikoma-city, Nara 630-0142, JP

72 Inventor/es:
TAKAYASU, Teruki y
ONODA, Kinji

74 Agente/Representante:
Curell Aguilá, Mireia

ES 2 378 888 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

Procedimiento para producir una película de recubrimiento de óxido de titanio cristalino a través de anodización electrolítica.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para fabricar una película de óxido de titanio cristalino útil como fotocatalizador, elemento fotovoltaico, etc.

10 Los óxidos de titanio cristalinos de una estructura cristalina tipo rutilo, una estructura cristalina tipo brookita, una estructura cristalina tipo anatasa, etc., pueden convertir la energía de la luz en energía eléctrica o química, y se espera que encuentren aplicaciones en diversos campos como fotocatalizadores, elementos fotovoltaicos, etc. Entre los óxidos de titanio cristalinos, es conocido que el óxido de titanio de tipo anatasa presenta unas excelentes actividades fotocatalíticas y similares, y es un material sumamente útil.

15 Como procedimiento para producir una película de óxido de titanio sobre la superficie de titanio o aleaciones de titanio, se conoce generalmente un procedimiento que implica anodizar titanio o aleaciones de titanio en un electrolito convencional de, por ejemplo, ácido fosfórico o similares. Sin embargo, según procedimientos de este tipo de la técnica anterior para producir una película de óxido de titanio, se encontró que se genera óxido de titanio amorfo y no se genera óxido de titanio cristalino tipo anatasa.

20 En los últimos años, se han examinado enérgicamente los procedimientos para producir una película de óxido de titanio cristalino que presenta, por ejemplo, una estructura cristalina tipo anatasa, y se han propuesto diversos procedimientos. Por ejemplo, el documento de patente 1 propone un procedimiento que implica anodizar titanio en una disolución ácida diluida, y luego calentar las muestras anodizadas obtenidas en una atmósfera oxidante. El documento de patente 2 da a conocer un procedimiento que implica anodizar titanio en electrolitos compuestos por ácidos y partículas finas que presentan actividades fotocatalíticas al voltaje equivalente a o superior al voltaje de descarga de chispa. Además, el documento de patente 3 da a conocer un procedimiento que implica anodizar titanio en un electrolito compuesto por ácido sulfúrico, ácido fosfórico y peróxido de hidrógeno. Sin embargo, estos procedimientos son desventajosos porque son complicados y poco prácticos. Además, estos procedimientos plantean problemas porque la generación de óxido de titanio no uniforme y la mezcla de óxido de titanio (óxido de titanio de baja valencia) no puede impedirse; el óxido de titanio de tipo anatasa obtenido presenta malas propiedades fotocatalíticas; la cantidad de óxido de titanio de tipo anatasa obtenida es pequeña; etc.

35 Además, se ha propuesto un procedimiento para producir una película de óxido de titanio cristalino que implica calentar titanio en una atmósfera de nitrógeno, y luego anodizar las muestras anodizadas obtenidas en un electrolito que contiene un ácido. Sin embargo, simplemente anodizar el titanio calentado en una atmósfera de nitrógeno es desventajoso porque el óxido de titanio cristalino no es uniforme y la cantidad de óxido de titanio cristalino obtenida es pequeña.

40 A partir de dichas técnicas de la técnica anterior, existe una demanda para establecer un procedimiento para producir una película de óxido de titanio cristalino que sea adecuada para la producción industrial; que forme una gran cantidad de óxido de titanio cristalino que presenta excelentes actividades fotocatalíticas; y similares.

[Documento de patente 1]

45 Publicación de patente no examinada japonesa n.º Hei. 8-246192

[documento de patente 2]

50 Publicación de patente no examinada japonesa n.º Hei. 11-1006952

[documento de patente 3]

55 Publicación de patente no examinada japonesa n.º Hei. 11-315398

La presente invención pretende solucionar los problemas descritos anteriormente de las técnicas de la técnica anterior. Específicamente, la presente invención pretende proporcionar un procedimiento para producir una película de óxido de titanio cristalino que es adecuada para la producción industrial; que forma una gran cantidad de óxido de titanio cristalino; que presenta unas excelentes actividades fotocatalíticas; y que es útil como fotocatalizador, elemento fotovoltaico y similares.

60 Se realizó una investigación exhaustiva con el fin de superar los problemas descritos anteriormente, y se obtuvo el descubrimiento siguiente. Más específicamente, puede obtenerse una película de óxido de titanio cristalino que puede formar una gran cantidad de óxido de titanio cristalino de tipo anatasa y que es adecuada para fotocatalizadores, elementos fotovoltaicos y similares a través de la etapa (a-1) que consiste en hacer reaccionar titanio o aleación de titanio con gas amoníaco y/o nitrógeno en condiciones específicas o la etapa (a-2) que consiste

en someter titanio o aleación de titanio a procesamiento por PVD o CVD, formando de ese modo nitruro de titanio sobre la superficie del titanio o la aleación de titanio y, posteriormente, anodizar el titanio o la aleación de titanio obtenido en la etapa (a-1) o (a-2) en condiciones específicas.

5 La presente invención se ha logrado mediante mejoras adicionales basándose en estos hallazgos.

Más específicamente, la presente invención proporciona el siguiente procedimiento para producir una película de óxido de titanio cristalino, y una película de óxido de titanio cristalino:

10 Punto 1. Un procedimiento para producir una película de óxido de titanio cristalino que comprende las etapas (a-1) y (b) siguientes:

(a-1) una etapa de calentar titanio o aleación de titanio en cualquiera de las siguientes condiciones (1) y (2) para formar nitruro de titanio sobre la superficie del titanio o la aleación de titanio;

15 (1) en una atmósfera de gas amoníaco y/o nitrógeno en presencia de un agente secuestrante de oxígeno; o

(2) en una atmósfera en la que se reduce la presión para descargar gas atmosférico, y luego se introduce(n) gas amoníaco y/o nitrógeno en presencia de agente secuestrante de oxígeno; y

20 (b) una etapa que consiste en sumergir el titanio o la aleación de titanio obtenido en la etapa (a-1) anterior en un electrolito que contiene un ácido inorgánico y/o ácido orgánico, y aplicar voltaje para la anodización.

25 Punto 2. El procedimiento para producir una película de óxido de titanio cristalino según el punto 1, en el que el óxido de titanio cristalino incluye un óxido de titanio de tipo anatasa.

Punto 3. El procedimiento para producir una película de óxido de titanio cristalino según el punto 1, en el que el titanio o la aleación de titanio se calienta a 750°C o más en la etapa (a-1).

30 Punto 4. El procedimiento para producir una película de óxido de titanio cristalino según el punto 1, en el que el ácido inorgánico y/o ácido orgánico utilizado en la etapa (b) presenta un efecto decapante sobre el titanio.

Punto 5. El procedimiento para producir una película de óxido de titanio cristalino según el punto 1, en el que se aplica un voltaje igual a o superior al voltaje de descarga de chispa para la anodización en la etapa (b).

35 Punto 6. El procedimiento para producir una película de óxido de titanio cristalino según el punto 1, en el que el electrolito utilizado en la etapa (b) contiene por lo menos un ácido seleccionado de entre el grupo constituido por ácido sulfúrico, ácido fosfórico y ácido fluorhídrico.

40 Punto 7. El procedimiento para producir una película de óxido de titanio cristalino según el punto 1, en el que el electrolito utilizado en la etapa (b) comprende además peróxido de hidrógeno.

Punto 8. El procedimiento para producir una película de óxido de titanio cristalino según el punto 1, en el que la película de óxido de titanio cristalino es un material para un fotocatalizador o elemento fotovoltaico.

45 Además, la presente invención proporciona una película de óxido de titanio cristalino, que se produce mediante las siguientes etapas:

50 (a-1) una etapa que consiste en calentar titanio o aleación de titanio en cualquiera de las siguientes condiciones (1) y (2), para formar nitruro de titanio sobre una superficie del titanio o la aleación de titanio;

(1) en una atmósfera de gas amoníaco y/o nitrógeno en presencia de un agente secuestrante de oxígeno; o

55 (2) en una atmósfera en la que se reduce la presión para descargar gas atmosférico, y luego se introduce(n) gas amoníaco y/o nitrógeno en presencia de un agente secuestrante de oxígeno; y

(b) una etapa de sumergir el titanio o las aleaciones de titanio obtenidos en la etapa (a-1) anterior en un electrolito que contiene un ácido inorgánico y/o ácido orgánico, y aplicar voltaje para la anodización.

60 No está comprendido en el alcance de la presente invención un procedimiento para producir una película de óxido de titanio cristalino que comprende las siguientes etapas (a-2) y (b):

(a-2) someter el titanio o la aleación de titanio a procesamiento por PVD o CVD para formar nitruro de titanio sobre una superficie del titanio o la aleación de titanio, y

65

(b) una etapa que consiste en sumergir el titanio o la aleación de titanio obtenida en la etapa (a-2) anterior en un electrolito que contiene un ácido inorgánico y/o ácido orgánico, y aplicar voltaje para la anodización.

5 La película de óxido de titanio cristalino según la presente invención es preferentemente un material para un fotocatalizador o un elemento fotovoltaico.

10 La figura 1 es una vista que muestra las actividades fotocatalíticas de una película de óxido de titanio cristalino producida utilizando el electrolito 1 (una disolución acuosa que contiene ácido sulfúrico 1,5 M, ácido fosfórico 0,3 M y peróxido de hidrógeno 0,3 M) en el ejemplo de referencia 3. Se evaluaron las actividades fotocatalíticas midiendo la cantidad de oxidación de iones yoduro mediante fotoirradiación (concentración de ion I_3^- : μM),

15 La figura 2 es una vista que muestra las actividades fotocatalíticas de una película de óxido de titanio cristalino producida utilizando el electrolito 2 (una disolución acuosa que contiene ácido sulfúrico 1,5 M, ácido fosfórico 0,1 M y peróxido de hidrógeno 0,3 M) en el ejemplo de referencia 3. se evaluaron las actividades fotocatalíticas midiendo la cantidad de oxidación de ion yoduro mediante fotoirradiación (concentración de ion I_3^- : μM).

20 La figura 3 es una vista que muestra las actividades fotocatalíticas de una película de óxido de titanio cristalino producida utilizando el electrolito 1 (una disolución acuosa que contiene ácido sulfúrico 1,5 M, ácido fosfórico 0,3 M y peróxido de hidrógeno 0,3 M) o electrolito 3 (una disolución acuosa que contiene ácido sulfúrico 3,0 M, ácido fosfórico 0,3 M y peróxido de hidrógeno 0,3 M) en el ejemplo de referencia 4. Se evaluaron las actividades fotocatalíticas midiendo los cambios en el ángulo de contacto con el agua mediante fotoirradiación.

25 La figura 4 es una vista que muestra las propiedades fotovoltaicas de una película de óxido de titanio cristalino obtenida en el ejemplo de referencia 5.

30 A continuación en la presente memoria, la presente invención se describirá en detalle. El procedimiento de producción para una película de óxido de titanio cristalino de la presente invención incluye la etapa (a-1) y la etapa (b) descritas a continuación. A continuación en la presente memoria, la presente invención se describirá para cada etapa. Debe apreciarse que el titanio y la aleación de titanio pueden denominarse simplemente material de titanio en adelante en la presente memoria descriptiva.

1. Etapa (a-1) o (a-2) que no está comprendida en el alcance de la presente invención

35 En la etapa (a-1) o (a-2), se forma nitruro de titanio sobre la superficie de titanio o aleación de titanio.

40 No existen limitaciones sobre los tipos de aleación de titanio que van a utilizarse en la presente invención. Se mencionan como la aleación de titanio, por ejemplo, Ti-6Al-4V, Ti-0.5Pd, etc. El material de titanio que va a utilizarse en la presente invención puede adoptar cualquier forma, tal como una placa, varilla, etc., y puede formarse en una conformación predeterminada.

45 En la presente invención, antes de realizar la etapa (a-1) o (a-2), el material de titanio puede someterse a pretratamiento para eliminar una película pasiva formada sobre la superficie del mismo. Tal pretratamiento permite la formación eficaz de nitruro de titanio en la etapa (a-1) o (a-2). Por ejemplo, pueden mencionarse como tal pretratamiento procesamiento físico, tal como electropulido, granallado, etc.; decapado utilizando ácido, tal como ácido fluorhídrico, ácido sulfúrico; y similares.

50 El procesamiento prescrito en la etapa (a-1) o (a-2) puede impedir la formación no uniforme o insuficiente de nitruro sobre la superficie del material de titanio debido a la presencia de oxígeno. Por tanto, puede formarse una capa de nitruro de titanio excelente en cuanto a calidad y cantidad.

En la etapa (a-1) o (a-2), se forma una capa de nitruro de titanio sobre la superficie del material de titanio de tal manera que el espesor es generalmente de aproximadamente 0,1 a 100 μm , preferentemente de aproximadamente 0,5 a 50 μm , y más preferentemente de aproximadamente 1 a 30 μm .

55 No existen limitaciones sobre el tipo de nitruro de titanio formado sobre la superficie del material de titanio en la etapa (a-1) o (a-2). TiN, Ti₂N, α -TiN_{0,3}, η -Ti₃N_{2-x}, ξ -Ti₄N_{3-x} (en los que x es un valor numérico comprendido entre 0 (incluido) y 3 (excluido)), una mezcla de los mismos, un nitruro de titanio amorfo, etc., pueden mencionarse como ejemplos del nitruro de titanio. Entre los anteriores, TiN, Ti₂N y una mezcla de los mismos son preferidos, TiN y una mezcla de TiN y Ti₂N son más preferidos, y TiN es particularmente preferido.

60 A continuación en la presente memoria, los procedimientos se dividirán en la etapa (a-1) y la etapa (a-2) y se describirán los detalles de procedimientos específicos de formación de nitruro de titanio sobre la superficie de un material de titanio.

Etapa (a-1)

En la etapa (a-1), se calienta el material de titanio en cualquiera de las siguientes condiciones (1) y (2):

- 5 (1) en una atmósfera de gas amoníaco y/o nitrógeno en presencia de un agente secuestrante de oxígeno; o
- (2) en una atmósfera en la que se reduce la presión para descargar gas atmosférico, y luego se introduce(n) gas amoníaco y/o nitrógeno en presencia de un agente secuestrante de oxígeno.
- 10 A continuación en la presente memoria, se describirán las formas de realización específicas de calentamiento del material de titanio en la condición (1) o (2).

Condición (1)

- 15 Para el tratamiento térmico de un material de titanio en la condición (1) descrita anteriormente, se calienta un material de titanio en una atmósfera de gas amoníaco y/o nitrógeno en presencia de un agente secuestrante de oxígeno.

20 Como agente secuestrante de oxígeno, puede utilizarse una sustancia o gas cuya afinidad con el oxígeno es superior al material de titanio. Por ejemplo, pueden mencionarse un material de carbono; polvo metálico; gas hidrógeno o similares. Estos agentes secuestrantes de oxígeno pueden utilizarse solos o como mezcla de dos o más de los mismos.

25 No existen limitaciones sobre el material de carbono y, por ejemplo, pueden mencionarse carbono de grafito, carbono amorfo, carbono que presenta una estructura cristalina intermedia y similares. Tal material de carbono puede tomar cualquier forma, tal como una placa, lámina, polvo o similares.

30 Se mencionan específicamente como el polvo metálico mencionado anteriormente polvos metálicos de titanio, aleación de titanio, cromo, aleación de cromo, molibdeno, aleación de molibdeno, vanadio, aleación de vanadio, tantalio, aleación de tantalio, circonio, aleación de circonio, silicio, aleación de silicio, aluminio, aleación de aluminio y similares. Entre los metales, son preferibles metales con una alta afinidad por oxígeno (específicamente, polvos metálicos de titanio, aleación de titanio, cromo, aleación de cromo, circonio, aleación de circonio, aluminio, aleación de aluminio y similares), y son más preferibles titanio y aleación de titanio. El polvo metálico mencionado anteriormente puede utilizarse solo o en combinación de dos o más de los mismos. En el caso de un polvo metálico,

35 el diámetro de partícula promedio del mismo es, por ejemplo, de 0,1 a 1.000 μm , preferentemente de 10 a 1.000 μm y más preferentemente de 10 a 100 μm . Utilizando un polvo metálico cuyo diámetro de partícula está comprendido en el intervalo mencionado anteriormente, puede formarse más eficazmente nitruro sobre la superficie del material de titanio.

40 Los procedimientos para calentar el material de titanio en una atmósfera de gas amoníaco y/o nitrógeno en presencia de un agente secuestrante de oxígeno pueden determinarse según el tipo de agente secuestrante de oxígeno que va a utilizarse. Por ejemplo, en el caso de utilizar un material de carbono y/o un polvo metálico como agente secuestrante de oxígeno, puede mencionarse un procedimiento que implica poner el material de carbono y/o el polvo metálico en contacto con el material de titanio para, de este modo, cubrir la superficie, y calentar las muestras tratadas en una atmósfera de gas nitrógeno. Cuando se utiliza gas hidrógeno como agente secuestrante

45 de oxígeno, puede mencionarse un procedimiento que implica calentar el material de titanio mientras se introduce el gas hidrógeno en una atmósfera de gas amoníaco y/o nitrógeno.

50 La temperatura de calentamiento del material de titanio en una atmósfera de gas amoníaco y/o nitrógeno es, por ejemplo, de 500°C o superior, preferentemente de 750 a 1.050°C, y más preferentemente de 850 a 950°C.

55 La atmósfera de calentamiento puede ser una atmósfera de gas nitrógeno, una atmósfera de gas amoníaco, o una atmósfera mixta de gas nitrógeno y gas amoníaco. En vista de la producción de nitruro de titanio con facilidad y a bajo coste, resulta preferida una atmósfera de gas nitrógeno. Cuando la atmósfera de calentamiento es una atmósfera de gas nitrógeno, la presión del gas puede ser generalmente, pero sin limitarse a, de aproximadamente 0,1 a 100 MPa, preferentemente de aproximadamente 0,1 a 10 MPa, y más preferentemente de aproximadamente 0,1 a 1 MPa.

60 El tiempo de calentamiento del material de titanio en el tratamiento térmico puede ajustarse a generalmente de 1 minuto a 12 horas, preferentemente de 1 minuto a 8 horas, y más preferentemente de 10 minutos a 6 horas.

Condición (2)

65 Para el tratamiento térmico de un material de titanio en la condición (2) descrita anteriormente, el material de titanio se calienta en presencia de un agente secuestrante de oxígeno en una atmósfera en la que se reduce la presión para descargar gas atmosférico, y luego, se introduce(n) gas amoníaco y/o nitrógeno.

Más específicamente, el tratamiento térmico de un material de titanio realizado en la condición (2) es una combinación de un tratamiento térmico en presencia de un agente secuestrante de oxígeno y un tratamiento térmico en una atmósfera en la que se reduce la presión para descargar gas atmosférico, y después de eso se introduce(n) gas amoníaco y/o nitrógeno, y puede realizarse combinando adecuadamente la condición (1) y lo siguiente.

En la presente memoria, se realiza la descarga de gas atmosférico reduciendo la presión reduciendo el interior de un horno hasta generalmente 100 Pa, preferentemente 10 Pa y más preferentemente 1 Pa. Tal reducción de la presión puede realizarse utilizando un dispositivo conocido, tal como una bomba a vacío o similares.

Al suministrar gas nitrógeno, gas amoníaco o una mezcla de los mismos al tanque de calentamiento cuya presión se ha reducido tal como se describió anteriormente, se recupera la presión del horno. El material de titanio se calienta en la atmósfera así preparada en el horno. En vista de la producción de nitruro de titanio con facilidad y a bajo coste, resulta preferido preparar una atmósfera de nitrógeno en el horno suministrando gas nitrógeno.

La presión, la temperatura de calentamiento, el tiempo de calentamiento y similares del gas nitrógeno en el momento del tratamiento térmico son los mismos que aquéllos en la condición (1) descrita anteriormente.

Etapa (a-2)

En la etapa (a-2), se somete el material de titanio a PVD (deposición de vapor física o CVD (deposición de vapor química)).

No existen limitaciones sobre el PVD en tanto que pueda formarse nitruro de titanio sobre la superficie del material de titanio. Por ejemplo, pueden mencionarse sedimentación iónica, bombardeo catódico y similares. Para el procesamiento por CVD, pueden utilizarse ampliamente CVD térmica, CVD de plasma, CVD por láser o similares.

Se forma nitruro de titanio sobre la superficie del material de titanio mediante procesamiento por PVD o CVD utilizando procedimientos conocidos.

Etapa (b)

En la etapa (b), el titanio o la aleación de titanio obtenido/a en la etapa (a-1) o en la etapa (a-2) se sumerge en un electrolito que contiene un ácido inorgánico y/o ácido orgánico, y entonces se aplica voltaje para la anodización.

No existen limitaciones sobre el electrolito utilizado en la etapa (b), en tanto que el electrolito sea una disolución acuosa que contenga o bien cualquiera o bien ambos de un ácido inorgánico y ácido orgánico. Resulta preferida como electrolito una disolución acuosa que contiene un ácido inorgánico que puede decapar titanio y/o un ácido orgánico que puede decapar titanio. Por ejemplo, pueden mencionarse ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido fluorhídrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico, agua regia y similares como ácidos inorgánicos que pueden decapar titanio. Pueden mencionarse ácido oxálico, ácido fórmico, ácido cítrico, ácido tricloroacético y similares como ácidos orgánicos que pueden decapar titanio. Entre estos ácidos, resultan preferidos ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido clorhídrico, ácido fluorhídrico, ácido oxálico y ácido tricloroacético, y son más preferibles ácido sulfúrico, ácido fosfórico y ácido fluorhídrico. Estos ácidos pueden utilizarse solos o en combinación de dos o más. Además, estos ácidos pueden utilizarse en una combinación de dos o más independientemente del tipo, es decir, ácido orgánico o ácido inorgánico. Un ejemplo de un electrolito preferido que contiene dos o más ácidos es una disolución acuosa que contiene ácido sulfúrico y ácido fosfórico.

Las proporciones de los ácidos mencionados anteriormente en el electrolito varían según el tipo de ácido que va a utilizarse, las condiciones de anodización y similares, y son generalmente de 0,01 a 10 M, preferentemente de 0,1 a 10 M y más preferentemente de 1 a 10 M basándose en la cantidad total del/de los ácido(s) mencionado(s) anteriormente. Por ejemplo, en el caso de un electrolito que contiene ácido sulfúrico y ácido fosfórico, puede mencionarse un electrolito que contiene ácido sulfúrico de 1 a 8 M y ácido fosfórico de 0,1 a 2 M.

Resulta preferido que el electrolito contenga peróxido de hidrógeno además del ácido orgánico y/o ácido inorgánico. Cuando está contenido peróxido de hidrógeno en un electrolito, puede prepararse más eficazmente una capa de óxido de titanio cristalino. Cuando se incorpora peróxido de hidrógeno en un electrolito, la proporción de peróxido de hidrógeno no está limitada y, por ejemplo, puede ser de 0,01 a 5 M, preferentemente de 0,01 a 1 M y más preferentemente de 0,1 a 1 M.

Como ejemplo de un electrolito preferido que va a utilizarse en la anodización en la etapa (b), puede mencionarse una disolución acuosa que contiene ácido sulfúrico de 1 a 8 M, ácido fosfórico de 0,1 a 2 M y peróxido de hidrógeno de 0,1 a 1 M.

El titanio o la aleación de titanio obtenido en la etapa (a-1) o (a-2) se sumerge en el electrolito, y se aplica voltaje para la anodización, obteniendo así películas de óxido de titanio cristalino. Como voltaje que va a aplicarse durante

la anodización, por ejemplo, puede aplicarse un voltaje comprendido entre aproximadamente 50 y 200 V durante aproximadamente de 1 a 60 minutos.

5 Con el fin de aumentar la cantidad de formación de, particularmente, un óxido de titanio de tipo anatasa, resulta preferido aplicar un voltaje que es igual a o superior al voltaje de descarga de chispa durante la anodización. Como voltaje igual a o superior al voltaje de descarga de chispa, puede mencionarse generalmente 100 V o superior, y es preferible 150 V o superior. Tal anodización electrolítica puede realizarse, por ejemplo, aumentando el voltaje a una tasa constante hasta alcanzar el voltaje de descarga de chispa, y luego aplicando un voltaje igual a o superior al voltaje de descarga de chispa durante un tiempo predeterminado. La tasa de aumento del voltaje hasta alcanzar el
10 voltaje de descarga de chispa se fija generalmente a de 0,01 a 1 V/segundo, preferentemente de 0,05 a 0,5 V/segundo y más preferentemente de 0,1 a 0,5 V/segundo. Además, el tiempo para aplicar el voltaje igual a o superior al voltaje de descarga de chispa se fija generalmente a 1 minuto o más, preferentemente de 1 minuto a 60 minutos y más preferentemente de 10 a 30 minutos.

15 Tal como se describió anteriormente, el titanio o las aleaciones de titanio obtenidos en la etapa (a-1) o (a-2) se someten a anodización, y se forma una película de óxido de titanio cristalino cuyo espesor de película es de aproximadamente 1 a 100 μm sobre la superficie del material de titanio. En particular, según el procedimiento de la presente invención, puede formarse una película en formación que contiene una gran cantidad de óxido de titanio cristalino, particularmente, una película de óxido de titanio de tipo anatasa. Por tanto, el procedimiento de la
20 presente invención es útil como procedimiento de producción para una película de un óxido de titanio de tipo anatasa.

Además, la película de un óxido de titanio de tipo anatasa y similares obtenidas mediante el procedimiento de la presente invención presentan excelentes propiedades como fotocatalizadores, elementos fotovoltaicos y similares, y son útiles así como materiales fotocatalizadores, materiales de elementos fotovoltaicos y similares.
25

Según la presente invención, puede producirse fácilmente una película de formación que presenta un gran espesor de película y puede formar una gran cantidad de óxido de titanio cristalino. La película de óxido de titanio cristalino obtenida mediante la presente invención puede mostrar eficazmente propiedades fotocatalíticas y/o propiedades
30 fotovoltaicas. Por tanto, el procedimiento de la presente invención es útil como procedimiento de producción para materiales fotocatalizadores o materiales de elementos fotovoltaicos.

Ejemplos

35 La presente invención se describirá con mayor detalle a continuación a título de ejemplo; sin embargo, el alcance de la invención no está limitado por estos ejemplos.

Ejemplo 1

40 1. Pretratamiento de lámina metálica de titanio

Se sometieron unas láminas metálicas de titanio (19,8 cm^2 de área superficial, y 1 mm de espesor) a un tratamiento electrolítico alcalino utilizando un procedimiento conocido para disolver los contaminantes de aceite/grasa sobre las láminas metálicas de titanio. Posteriormente, se sumergieron las láminas metálicas de titanio en una disolución acuosa que contenía ácido fluorhídrico al 5% en peso para decapar la superficie de cada lámina metálica de titanio.
45

2. Formación de nitruro de titanio

Se formó nitruro de titanio utilizando un horno eléctrico (número de modelo: FUA113DB, un producto de ADVANTEC Co., Ltd.). Más específicamente, se colocó una lámina metálica de titanio pretratada sobre una lámina de carbono con forma de disco (12 cm de diámetro y 8 mm de espesor) que se fijó en el horno eléctrico del dispositivo, y luego se colocó otra lámina de carbono con forma de disco (12 cm de diámetro y 8 mm de espesor) sobre la lámina metálica de titanio. Posteriormente, se llenó el horno eléctrico del dispositivo mencionado anteriormente con gas nitrógeno (presión en el horno: presión atmosférica) según una etapa convencional, y se calentó hasta 950°C a una
50 tasa de 10°C/min., y se mantuvo a 950°C durante o bien 1 hora o bien 6 horas para completar el tratamiento térmico. Además, para comparación, se realizó un tratamiento de formación de nitruro de titanio de la misma manera que se describió anteriormente sin utilizar una lámina de carbono.
55

Se midió la intensidad de difracción de rayos X de la fase de nitruro de titanio en el plano (200) del nitruro de titanio formado sobre la lámina metálica de titanio. Se muestran los resultados en la tabla 1. Los resultados indican que se forma eficazmente la fase de nitruro de titanio (TiN) mediante un tratamiento térmico en presencia de una lámina de carbono que actúa como agente secuestrante de oxígeno.
60

Tabla 1

Condiciones del tratamiento térmico	Intensidad de difracción de rayos X (cps) del plano (200) de nitruro de titanio	
	Con agente secuestrante de oxígeno (lámina de carbono)	Sin agente secuestrante de oxígeno (sin lámina de carbono)
950°C, 1 hora	1.008	497
950°C, 6 horas	2.392	87

5 3. Formación de la película de óxido de titanio cristalino

Se sometieron a anodización unas láminas de titanio metálicas que presentan nitruro de titanio formado sobre la superficie de las mismas utilizando un tratamiento térmico a 950°C durante 6 horas, en presencia o ausencia de un agente secuestrante de oxígeno (lámina de carbono) en una atmósfera de nitrógeno. Más específicamente, se sumergieron las láminas metálicas de titanio en una disolución acuosa que contenía ácido sulfúrico 1,5 M, ácido fosfórico 0,3 M y peróxido de hidrógeno 0,3 M. Se conectó la lámina metálica de titanio a un ánodo y se conectó otra lámina metálica de titanio a un cátodo, y se realizó la anodización utilizando una fuente de alimentación de corriente continua. Se aumentó el voltaje aplicado a una tasa de 95 mV/s hasta 150 V y se mantuvo a un voltaje fijo durante 10 minutos. Durante la anodización, se observó la descarga de chispa.

Se midió la intensidad de difracción de rayos X integrada de la fase de óxido de titanio de tipo anatasa en el plano (101) de la lámina de titanio anodizada. Se muestran los resultados en la tabla 2. Los resultados revelan que se obtiene eficazmente una película de un óxido de titanio de tipo anatasa cuando se utiliza una lámina metálica de titanio que comprende nitruro de titanio formado utilizando un tratamiento térmico en presencia de un agente secuestrante de oxígeno en una atmósfera de nitrógeno como metal de titanio que va a someterse a anodización.

Tabla 2

Lámina metálica de titanio para anodizar	Intensidad integrada de difracción de rayos X del plano (101) de óxido de titanio de tipo anatasa
Lámina metálica de titanio que comprende nitruro de titanio formado en una atmósfera de nitrógeno, en presencia de un agente secuestrante de oxígeno (lámina de carbono)	17886
Lámina metálica de titanio que comprende nitruro de titanio formado en una atmósfera de nitrógeno, en ausencia de un agente secuestrante de oxígeno (sin lámina de carbono)	0

25 Ejemplo 2 (ejemplo de referencia)

1. Pretratamiento de la lámina metálica de titanio

Se sumergieron unas láminas metálicas de titanio (19,8 cm² de superficie, y 1 mm de espesor) en una disolución de n-hexano para someter las mismas a un tratamiento desengrasante.

2. Formación de nitruro de titanio

Se formó nitruro de titanio sobre las láminas utilizando un horno eléctrico (número de modelo: GR-6156-15V-S, un producto de Koyo Thermo Systems Co., Ltd.). Más específicamente, se colocaron las láminas metálicas de titanio pretratadas en el horno eléctrico. Posteriormente, se redujo la presión en el horno eléctrico hasta 10 Pa o menos, y entonces, se introdujo una corriente de gas nitrógeno que presentaba una pureza del 99,99% en el horno eléctrico para crear una atmósfera de gas nitrógeno en la que la presión del gas era la misma que la presión atmosférica. Posteriormente, se calentaron las láminas de titanio colocadas en el horno eléctrico hasta 950°C durante 6 horas para formar una capa de nitruro de titanio sobre las láminas metálicas de titanio.

3. Formación de la película de óxido de titanio cristalino

Se sumergieron unas láminas de titanio metálicas que presentaban una capa de nitruro de titanio formada sobre las mismas tal como se describió anteriormente en una disolución acuosa que contenía ácido sulfúrico 1,5 M, ácido fosfórico 0,1 M, peróxido de hidrógeno 0,3 M y ácido fluorhídrico 0,3 M. Se conectó la lámina metálica de titanio con la capa de nitruro de titanio a un ánodo y se conectó otra lámina metálica de titanio a un cátodo, y se realizó la

anodización utilizando una fuente de alimentación de corriente continua. Se elevó el voltaje aplicado a una tasa de 95 mV/s hasta 50 V y se mantuvo durante 10 minutos. Durante la anodización, no se observó la descarga de chispa.

5 La intensidad de difracción de rayos X integrada de la fase de óxido de titanio de tipo anatasa en el plano (101) de la lámina de titanio anodizada era de 248. Se confirmó que podía obtenerse una fase de cristal de óxido de titanio de tipo anatasa incluso cuando se anodizó la lámina de titanio a un bajo voltaje aplicado de 50 V. Los resultados revelan que la eficacia de producción de la fase de cristal de óxido de titanio de tipo anatasa puede mejorarse añadiendo ácido fluorhídrico al electrolito.

10 **Ejemplo 3 (ejemplo de referencia)**

1. Pretratamiento de la lámina de titanio metálica y formación de nitruro de titanio

15 Se pretrataron láminas de titanio metálicas (19,8 cm² de área superficial, y 1 mm de espesor) y se formó nitruro de titanio de la misma manera que se describió anteriormente en el ejemplo 2, "1. Pretratamiento de lámina metálica de titanio" y "2. Formación de nitruro de titanio".

2. Formación de la película de óxido de titanio cristalino

20 Se sumergieron unas láminas de titanio metálicas con la capa de nitruro de titanio formada sobre las mismas tal como se describió anteriormente en los electrolitos 1 ó 2. Se conectó la lámina metálica de titanio a un ánodo y se conectó otra lámina metálica de titanio a un cátodo, y se realizó la anodización utilizando una fuente de alimentación de corriente continua. Se elevó el voltaje aplicado a una tasa de 95 mV/s hasta 150 V y se mantuvo durante 10 minutos. Durante la anodización, se observó la descarga de chispa. Por tanto, se formó una película de óxido de titanio cristalino sobre una lámina de titanio metálica.

Electrolito 1: disolución acuosa que comprende ácido sulfúrico 1,5 M, ácido fosfórico 0,3 M y peróxido de hidrógeno 0,3 M.

30 Electrolito 2: disolución acuosa que comprende ácido sulfúrico 1,5 M, ácido fosfórico 0,1 M y peróxido de hidrógeno 0,3 M.

35 Se realizaron las siguientes pruebas para evaluar la actividad fotocatalítica de la película de óxido de titanio cristalino obtenida. Más específicamente, se sumergió la película de óxido de titanio cristalino formada sobre la lámina metálica de titanio (a continuación en la presente memoria denominada "muestra de prueba") en un recipiente de reacción que contenía disolución acuosa de yoduro de potasio 0,2 M (30 ml), y entonces se irradió desde una parte superior del recipiente de reacción utilizando una luz fluorescente (nombre del producto: Black Light, un producto de Toshiba Corporation) durante 120 minutos con rayos de luz que presentaban una longitud de onda que podía excitar el óxido de titanio de tipo anatasa. La intensidad de rayos ultravioletas en la superficie de la muestra era de 40 1,68 mW/cm² durante la irradiación. Durante la irradiación, se midió la concentración de iones I₃⁻ en el recipiente de reacción a medida que pasaba el tiempo. Los iones I₃⁻ son productos de reacción generados por la reacción de fotooxidación de iones yoduro. Además, para comparación, se midió de manera similar la actividad fotocatalítica para una película de lámina metálica de titanio obtenida sometiendo una lámina metálica de titanio a la formación de una película de óxido de titanio cristalino (anodización) en las mismas condiciones que se describieron 45 anteriormente, sin someterla a formación de nitruro de titanio.

Se muestran los resultados en las figuras 1 y 2. La figura 1 ilustra la actividad fotocatalítica de la película de óxido de titanio cristalino formada con el electrolito 1. La figura 2 ilustra la actividad fotocatalítica de la película de óxido de titanio cristalino formada con el electrolito 2. Los resultados indican que puede obtenerse una película de óxido de titanio cristalino que presenta una alta actividad fotocatalítica formando nitruro de titanio en las condiciones 50 especificadas antes de la anodización.

Ejemplo 4 (ejemplo de referencia)

55 1. Pretratamiento de la lámina de titanio metálica y formación de nitruro de titanio

Se pretrataron láminas de titanio metálicas (19,8 cm² de área superficial, y 1 mm de espesor) y se formó nitruro de titanio de la misma manera que se describió anteriormente en el ejemplo 2, "1. Pretratamiento de la lámina metálica de titanio" y "2. Formación de nitruro de titanio".

60 2. Formación de la película de óxido de titanio cristalino

Se sumergieron unas láminas de titanio metálicas que presentaban nitruro de titanio formado sobre las mismas en los electrolitos 1 ó 3. Se conectó la lámina metálica de titanio a un ánodo y se conectó otra lámina metálica de titanio a un cátodo, y se realizó la anodización utilizando una fuente de alimentación de corriente continua. Se elevó el voltaje aplicado a una tasa de 95 mV/s hasta 150 V y se mantuvo a un voltaje fijo durante 10 minutos. Durante la 65

anodización, no se observó descarga de chispa. Se formó así una película de óxido de titanio cristalino sobre una lámina de titanio metálica.

5 Electrolito 1: Disolución acuosa que comprende ácido sulfúrico 1,5 M, ácido fosfórico 0,3 M y peróxido de hidrógeno 0,3 M.

Electrolito 3: Disolución acuosa que comprende ácido sulfúrico 3,0 M, ácido fosfórico 0,3 M y peróxido de hidrógeno 0,3 M.

10 Se realizaron las siguientes pruebas para evaluar la actividad fotocatalítica de la película de óxido de titanio cristalino obtenida. Más específicamente, se irradió la película de óxido de titanio cristalino formada sobre la lámina metálica de titanio (a continuación en la presente memoria denominada "muestra de prueba") utilizando una luz fluorescente (nombre comercial: Black Light, un producto de Toshiba Corporation) durante 4 horas presentando la luz una longitud de onda que puede excitar el óxido de titanio de tipo anatasa. La intensidad de luz ultravioleta en la superficie de la muestra durante la irradiación era de 1,60 mW/cm². Durante la irradiación, se midió de manera intermitente el ángulo de contacto con el agua de la superficie de la muestra.

20 Se muestran los resultados en la figura 3. Los resultados revelan que la película de óxido de titanio cristalino formada en el ejemplo 3 presenta un ángulo de contacto con el agua pequeño debido a la actividad fotocatalítica fotoinductora. La película de óxido de titanio cristalino obtenida con el electrolito 3 presenta un ángulo de contacto de 5° o menos tras 30 minutos de irradiación de luz, y muestra alta hidrofiliidad.

Ejemplo 5 (ejemplo de referencia)

25 1. Pretratamiento de la lámina metálica de titanio

Se sumergieron láminas metálicas de titanio (19,8 cm² de área superficial y 1 mm de espesor) en n-hexano para someter las mismas a un tratamiento desengrasante.

30 2. Formación de nitruro de titanio

Se formó nitruro de titanio sobre la superficie de la lámina metálica de titanio pretratada sometiendo la lámina a un tratamiento por PVD utilizando un procedimiento de sedimentación iónica siguiendo las etapas conocidas.

35 3. Formación de la película de óxido de titanio cristalino

40 Se sumergieron láminas de titanio metálicas que presentaban nitruro de titanio formado sobre las mismas en una disolución acuosa que contenía ácido sulfúrico 1,5 M, ácido fosfórico 0,1 M y peróxido de hidrógeno 0,3 M. Después de eso, se conectó la lámina metálica de titanio a un ánodo y se conectó otra lámina metálica de titanio a un cátodo, y se realizó la anodización utilizando una fuente de alimentación de corriente continua. Se elevó el voltaje aplicado a una tasa de 95 mV/s hasta 150 V y se mantuvo a un voltaje fijo durante 10 minutos. Durante la anodización, no se observó descarga de chispa. Se formó así una película de óxido de titanio cristalino sobre una lámina metálica de titanio.

45 Se evaluaron las propiedades fotovoltaicas de la película de óxido de titanio cristalino obtenida utilizando los procedimientos descritos a continuación. Más específicamente, se sumergió la película de óxido de titanio cristalino en la siguiente disolución de colorante para formar un recubrimiento de color. Se midieron las propiedades fotovoltaicas de la película de óxido de titanio, que estaba recubierta con un colorante, utilizando el equipo de prueba descrito a continuación y utilizando el siguiente electrolito e ITO (óxido de indio y estaño) bombardeado con platino como contraelectrodo.

Disolución colorante

55 Disolución mixta de acetonitrilo/t-butanol (razón de mezclado: 50/50 en razón en volumen) que contiene colorante a base de rutenio 0,0003 M (nombre comercial: "535-bisTBA", un producto de Solaronix Co., Ltd.).

Electrolito

60 Una disolución acuosa que contiene yoduro de litio 0,1 M, yodo 0,05 M, TBA (tetrabutylammonio) 0,5 M y 0,6 M de una sal de yoduro orgánica (yoduro de 1-propil-2,3-dimetilimidazolio).

Dispositivo de prueba

65 Dispositivo de evaluación de las propiedades fotovoltaicas (espectrómetro, fuente de luz: lámpara de xenón) (CLR-25, un producto de Bunkoh- Keiki Co., Ltd.)

Se muestran los resultados en la figura 4. Los resultados revelan que la película de óxido de titanio cristalino puede utilizarse como elemento fotovoltaico.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para producir una película de óxido de titanio cristalino que comprende las etapas (a-1) y (b) siguientes:
- (a-1) una etapa que consiste en calentar titanio o una aleación de titanio en cualquiera de las condiciones (1) y (2) siguientes para formar nitruro de titanio sobre la superficie del titanio o la aleación de titanio;
- 10 (1) en una atmósfera de gas amoníaco y/o nitrógeno en presencia de un agente secuestrante de oxígeno; o
- (2) en una atmósfera en la que se reduce la presión para descargar gas atmosférico, y se introduce(n) gas amoníaco y/o nitrógeno a continuación en presencia de un agente secuestrante de oxígeno; y
- 15 (b) una etapa que consiste en sumergir el titanio o la aleación de titanio obtenido/a en la etapa (a-1) anterior en un electrolito que contiene un ácido inorgánico y/o ácido orgánico, y aplicar voltaje para la anodización.
2. Procedimiento para producir una película de óxido de titanio cristalino según la reivindicación 1, en el que el óxido de titanio cristalino incluye un óxido de titanio de tipo anatasa.
- 20 3. Procedimiento para producir una película de óxido de titanio cristalino según la reivindicación 1, en el que el titanio o la aleación de titanio se calienta a 750°C o más en la etapa (a-1).
4. Procedimiento para producir una película de óxido de titanio cristalino según la reivindicación 1, en el que el ácido inorgánico y/o ácido orgánico utilizado en la etapa (b) presenta un efecto decapante sobre el titanio.
- 25 5. Procedimiento para producir una película de óxido de titanio cristalino según la reivindicación 1, en el que se aplica un voltaje igual o superior al voltaje de descarga de chispa para la anodización en la etapa (b).
- 30 6. Procedimiento para producir una película de óxido de titanio cristalino según la reivindicación 1, en el que el electrolito utilizado en la etapa (b) contiene por lo menos un ácido seleccionado de entre el grupo constituido por ácido sulfúrico, ácido fosfórico y ácido fluorhídrico.
- 35 7. Procedimiento para producir una película de óxido de titanio cristalino según la reivindicación 1, en el que el electrolito utilizado en la etapa (b) comprende además peróxido de hidrógeno.
8. Procedimiento para producir una película de óxido de titanio cristalino según la reivindicación 1, en el que la película de óxido de titanio cristalino es un material para un fotocatalizador o un elemento fotovoltaico.

Fig.1

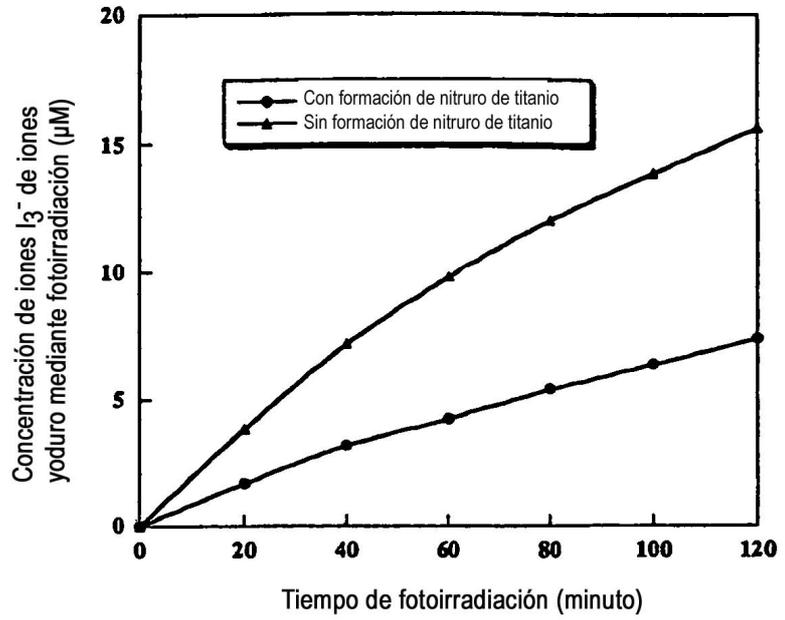


Fig.2

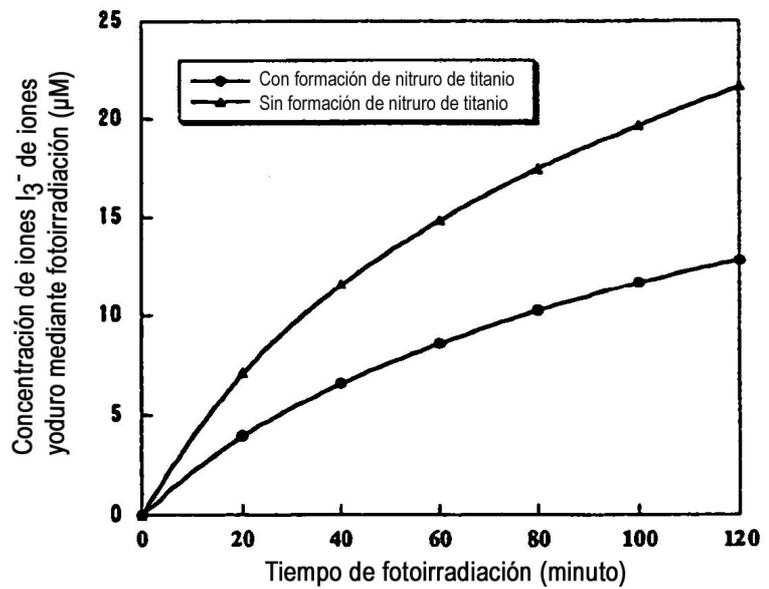


Fig.3

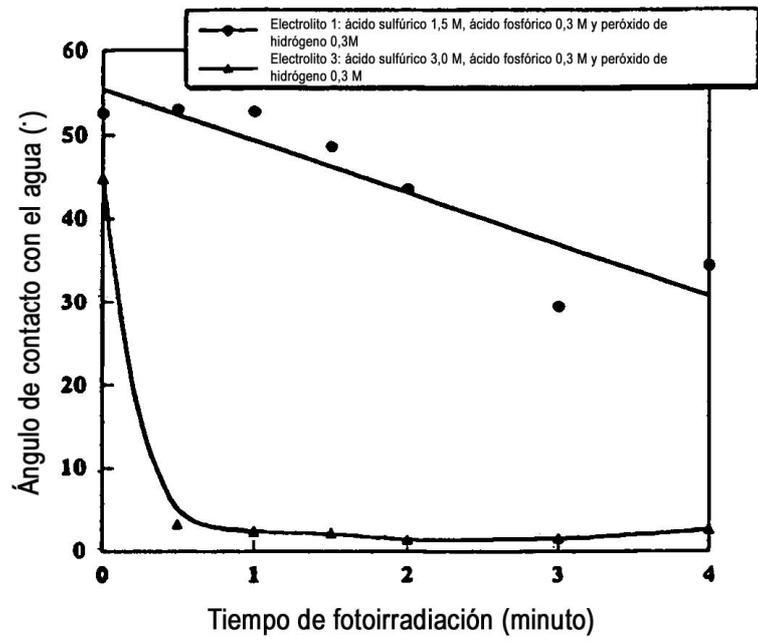


Fig.4

