(12) **PATENT**

(19) NO (11) **329785** (13) **B1**

NORGE (51) Int Cl.
C01G 25/02 (2006.01)
C01G 53/04 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20055721	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr
(22)	Inng.dag	2005.12.02	(85)	Videreføringsdag
(24)	Løpedag	2005.12.02	(30)	Prioritet
(41)	Alm.tilgj	2007.06.04		
(45)	Meddelt	2010.12.20		

(73) Innehaver Prototech AS, Postboks 6034 Postterminalen, 5892 BERGEN, Norge
(72) Oppfinner Crina Silvia Suciu, Fantoftveien 14B, 5075 BERGEN, Norge
(74) Fullmektig Acapo AS, Postboks 1880 Nordnes, 5817 BERGEN, Norge

(54) Benevnelse **Fremgangsmåte for sol-gel prosessering og geler og nanopartikler produsert med nevnte fremgangsmåte**

(56) Anførte publikasjoner Y. Wu et al.: "Processing of alumina and zirconia nano-powders and compacts", Materials Science & Engineering ... (2004), A380 (1-2), 349-355. , J.C. Ray et al.: "Chemical synthesis and structural characterization of ...", Journal of the European Ceramic Society (2000), 20(9), 1289-1295. , "A novel chemical route for the preparation of ...", Bulletin of Materials Science (1999), 22(3), 335-339. , J.C. Ray et al.: "Formation of Cr3+ stabilized ZrO2 ...", Materials Letters (2001), 48(5), 281-291.

(57) Sammendrag

Det beskrives fremgangsmåter for sol-gel prosessering for fremstilling av geler og nanopartikler. Oppfinnelsen vedrører også geler og nanopartikler fremstilt med disse beskrevne fremgangsmetoder.

OMRÅDE FOR OPPFINNELSEN

Den foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for sol-gel prossisering for fremstilling av en gel og nanopartikler, og også geler og nanopartikler produsert med nevnte fremgangsmåte.

BAKGRUNN FOR OPPFINNELSEN

Interesser for nanostrukturerte materialer, som syntetiseres fra partikler som er mindre enn 100 nanometer, har vokst de siste tiår. Interessen har blitt stimulert av et bredt spekter av applikasjoner innen industrien, så som romfart, stål, kosmetikk, helse, motorindustri, bioengeneering, optoelektronikk, datamaskiner og elektronikk. Forskning for å utvikle applikasjoner har resultert i teknologier som gjør det mulig å oppnå multisjiktfilmer, porøse støtter, tynne filmer, nanokrystallinske materialer, nanopulvere og støv, for eksempel malinger, antiseptiske midler, nanokompositter, medikamenter, biomedisinske implantater og militærkomponenter.

Det er godt kjent at materialer med nanoskala kornstørrelse viser forskjellige egenskaper enn det samme materiale i bulkform. Disse unike egenskaper er relatert til det store antall av overflate- eller grenseflateatomer. Nanostrukturerte materialer har gode refraktoriske egenskaper, god kjemisk motstandsdyktighet, god mekanisk motstandsdyktighet og hardhet både ved normale og høye temperaturer; de er spesielt egnet for sintring og reaksjoner med forskjellige oksider. Det er også blitt vist at et stort antall overflateatomer foreliggende i disse materialer påvirker de optiske, elektriske og magnetiske egenskaper.

Det er godt akseptert at de mekaniske, elektriske, kjemiske og likeledes katalytiske egenskaper av zirkonium kan forbedres ved å anvende nanopulvere i stedet for konvensjonelle zirkoniummaterialer i makrometerstørrelse. Ved syntetisering av konvensjonelle Zr-baserte materialer blir medium partikkelstørrelse normalt i området 10 mikrometer, som generelt er ekvivalent til 10^{15} atomer. Partikler med diametre i området mellom 0,1 og 1 mikrometer vurderes som finfordelte partikler og utgjøres vanligvis av 10^{9}-10^{10} atomer. Partikler av nanoskala, med dimensjoner i området fra 1 til 100 nanometer (nm) i minst en retning er av spesiell interesse. Partikler som består av 200-300 atomer er betegnet som clustere og deres overflateatomer kan representere opptil 80-90 % av det totale antall atomer i partikkelen.

I løpet av de siste år har et antall teknikker blitt utviklet for produksjon av keramiske nanopartikler, og disse inkluderer: laserablasjon, mikrobølgeplasmasyntese, spray-pyrolyse, plasma arc syntese, hydrodynamisk kavitering og gasskondensering ved anvendelse av enten en fysikalsk evaporeringskilde eller kjemiske forløpere. Enda ytterligere fremgangsmåter for å oppnå nanopartikler har blitt anvendt, så som wire-eksplosjonsteknikker [1], polymeriserbare kompleksmetode [2], flammesyntese av nanopartikler [3], sonokjemisk metode [4], fastfasereaksjon [5], presipitering [6] og co-presipitering fra en løsning, og sol-gel syntese.

Sol-gel metoden og ko-presipitering fra løsninger danner, sammen med oksidasjon-reduksjons-reaksjoner, hydrolyse, colloidale prosesser og pyrolyse av organiske metalliske komplekssubstanser, den kjemiske metodekategori [7]. Kjemiske metoder har en viktig plass bland de eksperimentelle metoder som anvendes på pilotskala. Dette er såkalt "mykkjemi" som anvender relativt ikke-aggressive fortynnete løsninger ved moderate temperaturer. Den intense forskning og utviklingsarbeid innen dette felt har ført til tilgang på kjemisk rene, pulvere av nanostørrelse med en smal størrelsesfordeling. Disse materialer er verdifulle, men vanskelige å håndtere og er utsatt for agglomerisering ved anvendelse av konvensjonelle prosesseringsruter.

For tiden er den mest viktige kjemiske metode for å oppnå nanopulvere Pechini-metoden, ko-presipiteringsmetoden og GN-metoden. Keiji Yamahara, et al [8], anvender alle tre metoder for å oppnå 8YSZ (ZrO_2 dopet med 8 mol% Y_2O_3). I Pechini-metoden oppløses zirkoniumsaltet ($ZrO(NO_3)xH_2O$) i destillert vann hvoretter sitronsyre (CA - $C_6H_8O_7$) og etylenglykol (EG - $C_2H_6O_2$) tilsettes til løsningen. I co-presipiteringsmetoden tilsettes en løsning av 30 % ammoniumhydroksid dråpevis til zirkoniumsalt oppløst i vann. I GN-metoden tilsettes glyserin $C_3H_8O_3$ til en zirkoniumsaltløsning. Ch. Laberty-Robert oppnådde nanokrystalittpulvere av YSZ ved anvendelse av Puchini-metoden ved anvendelse av zirkoniumklorid og yttrium-nitrat som forløpere og etylenglykol og sitronsyre som polymeriseringsmidler [7].

En fremgangsmåte for å oppnå nanopartikler som ikke krever kostnadsdyrt utstyr er sol-gel ruten. Sol-gel metoden er basert på molekylær syntese av nanopartikler hvor partiklene bygges opp ved molekyl-til-molekyl tilsetning. Under prosessen av nano-pulverdannelse er god kontroll over nukleeringen og veksten av partiklene nødvendig på grunn av at partiklene enkelt adderer og danner agglomerater.

Publikasjonen av Y. Wu et al.: "P Processing of alumina and zirconia nano-powders and compacts", Materials Science & Engineering, A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing (2004), A380 (1-2), 349-355 discloses processes for the preapration of nanoparticles using sucrose as organic precursor.

SAMMENDRAG AV OPPFINNELSEN.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører fremgangsmåter for sol-gel prossisering ved anvendelse av uorganiske metallsalter.

Foreliggende oppfinnelse vedrører også fremgangsmåter for å produsere partikler i nanostørrelse fra uorganiske metallsalter.

Foreliggende oppfinnelse vedrører også nanopartikler og geler produsert i samsvar med fremgangsmåtene beskrevet heri.

Fremgangsmåtene involverer generelt å blande sammen et uorganisk metallsalt, vann og en mono- eller disakkarid. Pektin tilsettes. Den resulterende homogene løsning tørkes ved forhøyet temperatur inntil den blir fullstendig gelatinisert. Ytterligere termisk behandling av den tørkete gel vil transformere materiale til nanopartikler.

Flere parametere i fremgangsmåten kan manipuleres, noe som gjør at fremgangsmåten kan tilpasses, og muliggjøre produksjon av soler, geler og partikler med forkjellige ønskete karakteristika. Variablene som kan reguleres og som kontrollerer produktkarakteristika inkluderer valg av metallsalter, konsentrasjonen av metallsalt, forhold av mono- eller disakkaridløsning i forhold til vann, inkuberingstemperatur og –tid, og konsentrasjon av makromolekylært dispergerende middel.

FIGURER

Figur 1 er en skjematisk illustrasjon av en utførelse av oppfinnelsen, som viser en fremgangsmåte for fremstiling av zirkoniumgeler og -partikler som beskrevet i eksempel 1.

Figur 2 viser resultatet av termiske analyser av ZrO_2 – prøven fremstilt som beskrevet i eksempel 1.

Figur 3 er en elektronmikroskopi av ZrO_2 – pulvere ved 50000 og 100000 gangers forstørrelse ved 900 °C.

Figur 4 viser røntgendiffraksjon av ZrO_2 – pulvere ved 900 og 1000 °C.

DETALJERT BESKRIVELSE AV OPPFINNELSEN

Foreliggende oppfinnelse vedrører fremgangsmåter for produksjon av geler og nanopartikler fra uorganiske metallsalter. Fremgangsmåtene muliggjør at sol-gel prosessering kan produsere et bredt spekter av materialer med høy kvalitet.

Fremgangsmåtene benytter homogen nukleering og vekstfenomen i uorganiske løsninger av blandete oppløsningsmidler, så som en blandet oppløsning av vann og mono- eller disakkarider.

Fremgangsmåtene kan anvendes for produksjon av soler, geler og nanopartikler fra mange metaller, så som aluminium, hafnium, silikon, zirkonium, titan, lantan, germanium, og tantal, blant andre. Ved hjelp av uorganiske salter, for eksempel nitrater, sulfater, sulfider og klorider av de samme elementer. Kombinasjoner av metaller og salter kan også anvendes. Konsentrasjonen av metallsaltet kan være i området fra ca 0,05 M til ca 0,5 M, mer fortrinnsvis fra ca 0,025 M til 0,02 M.

Foretrukne metaller inkluderer zirkonium og nikkel, og foretrukne salter som anvendes er $ZrCl_4$, $ZrO(NO)_3xH_2O$, $ZrOCl_2x8H_2O$, og $NiCO_3$, $Ni(COOH)_2$, $Ni(NO)_36H_2O$, $NiSO_4$ $7H_2O$.

Organiske forbindelser som kan anvendes inkluderer mono- og disakkarider, så som fruktose og glukose, og sukrose.

Som dispergerende middel anvendes pektin. Det dispergerende middel kan tilsettes enten før eller etter inkuberingen.

Nøytraliserende og/eller stabiliserende midler kan anvendes for å stabilisere de dannete partikler. Ammoniakk kan for eksempel anvendes for kjemisk stabilisering av oksidpartikler.

Et første aspekt av foreliggende oppfinnelse vedrører således en fremgangsmåte for sol-gel prossisering, hvor et uorganisk metallsalt, pektin og mono- eller disakkarider anvendes, og at nevnte fremgangsmåte omfatter trinnene:

a) å fremstille en første vandig løsning omfattende nevnte uorganiske metallsalt, og fremstille en andre vandige løsning omfattende nevnte mono- eller disakkarider,

b) blande den første og andre løsning til en tredje løsning ved en temperatur fra ca 80 til ca 100 °C,

c) inkubere den kombinerte løsning fra trinn b) ved en forhøyet temperatur av ca 80 til 200 °C for å gelatinisere den tredje løsning til et gelmateriale.

Ytterligere utførelser av dette aspekt er angitt i kravene 2-18.

Et andre aspekt av foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for sol-gel prossisering, hvor et uorganisk metallsalt, pektin og mono- eller disakkarider anvendes, og at nevnte fremgangsmåte omfatter trinnene:

a) fremstille en første vandig løsning omfattende nevnte uorganiske metallsalt, og fremstille en andre vandig løsning omfattende nevnte mono- eller disakkarider,

b) blande den første og andre løsning til en tredje løsning ved en temperatur fra 80 til 100 °C.

c) inkubere den kombinerte løsning fra trinn b) ved en forhøyet temperatur av ca 80 til 200 °C for å gelatinisere den tredje løsning til et gelmateriale,

d) termisk behandling av det gelatiniserte materiale fra trinn c) ved en temperatur fra 500 til 1200 °C, fortrinnsvis fra 700 til 1000 °C.

Ytterligere foretrukne utførelse av dette aspekt er angitt i kravene 21-39.

Et ytterligere aspekt av foreliggende oppfinnelse vedrører et materiale i form av nanopartikler fremstilt med en fremgangsmåtene indikert over.

Et ytterligere aspekt av foreliggende oppfinnelse vedrører en gel kjennetegnet ved at den er produsert med en fremgangsmåte som angitt i et av kravene 1-18.

Et ytterligere aspekt av foreliggende oppfinnelse vedrører ZrO_2 nanopartikler kjennetegnet ved at de er produsert med sol-gel prosessering ved anvendelse av sukrose og pektin som polymeriseringsmidler, hvor nanopartiklene etter termisk behandling ved 900 °C er i en tetragonal fase med krystallinsk størrelse på 30 nm og partikkelstørrelse på 35 nm.

Foretrukne utførelser av oppfinnelsen vedrører sol-gel prosessering hvor metallsalter inneholder et metall valgt blant gruppen omfattende aluminium, hafnium, silikon, zirkonium, lathanum, germanium, tantalum, nikkel, kombinasjoner derav, og kombinasjoner derav med titan.

For tiden foretrukne fremgangsmåter anvender metallsalt inneholdende zirkonium eller nikkel.

Foretrukket, løsningen av mono- eller disakkarider inneholder en forbindelse valgt blant gruppen omfattende sukrose, maltose, laktose, fruktose og glukose, og mest foretrukket forbindelse er sukrose.

Den andre løsning omfatter ytterligere pektin som dispergerende middel.

Oppfinnelsen er videre illustrert med de påfølgende eksempel, som ikke skal anses på noen måte som å begrense rammen av oppfinnelsen. Det skal imidlertid klart forstås at variasjoner av utførelser, modifiseringer og ekvivalenter derav, som etter lesing av beskrivelsene heri kan være åpenbare for fagkyndige uten å avvike fra rammen av foreliggende oppfinnelse.

EKSPERIMENTELL SEKSJON.

Eksempel 1.

Fremstilling av zirkoniumbaserte soler og nanopartikler ved anvendelse av sukrose og pektin som forløper.

Tradisjonelle organiske forløpere anvendt i de "kjemiske metoder" referert til ovenfor er glyserol i GN-metoden, og etylenglykol og sitronsyre i Pechini-metoden. Oppfin-

nerne av foreliggende oppfinnelse har overraskende funnet at andre forløpermolekyler kan anvendes for å oppnå geler og nanopartikler.

Overbevisende resultater har blitt oppnådd ved anvendelse av sukrose og pektin som forløpermolekyler. Pektin kan anses som et dispergerende middel, og vi har også vist at nanopartikler kan oppnås uten anvendelse av pektin, og at vektforholdet av sukrose til pektin vil påvirke gelatiniseringsprosessen.

Sukrose, $C_6H_{12}O_6$, består av et molekyl av glukose og et molekyl av fruktose. $C_6H_{12}O_6$ er den kjemiske formelen for både glukose og fruktose, men de har noe forskjellige strukturer. Bordsukker er omtrent ren sukrose (ca 99 % sukrose).

Pektin foreligger i modne frukter og i noen grønnsaker. Pektin består av et lineært polysakkarid som inneholder mellom 300 og 1000 monosakkarid enheter.

Vi fulgte reaksjonsskjemaet vist i figur 1. I hovedsak krever denne fremgangsmåte som råmaterialer enten estere eller salter løselige i svake sure organiske løsninger. Som kilde til zirkonium ble det anvendt zirkoniumnitrat, $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$, en hyppig anvendt uorganisk salt i sol-gel metoder. Zirkonium saltet oppløses i vann som er forsuret med salpetersyre med pH 4,5, som danner en transparent løsning ved normal temperatur (vi har benevnt denne løsning 1, eller første løsning). Sukrose og pektin oppløses i store mengder av vann med et vann/material-forhold på 10:1 opp til 15:1, og oppnår således en ytterligere transparent væske (denne løsning benevnes "løsning 2", eller den andre løsning).

Deretter blandes de to løsninger ved forsiktig å helle løsning 1 over i løsning 2 under moderat kontinuerlig omrøring for å dispergere løsningen. Formålet av den påfølgende, beskrevet nedenfor, behandling er å opprettholde graden av dispersjon på en avansert skala, for å hindre agglomerering av bestanddelspartiklene og for å unngå solidifisering av disse til krystaller eller dannelse av rågranular under de forskjellige trinn i prossisseringen.

Løsningen tørkes ved 90-100 °C og tillates å stå til henstand i ytterligere 48 timer, inntil den blir fullstendig gelatinisert. Noe NO_x-gasser utslippes under dette tørketrinn. Den tørkete gel, som har utseende som en brun harpiks, underlegges deretter termisk behandling for å bli transformert til zirkonium nanopartikler. Vi anvendte 700, 900 og 1000 °C. Under oppvarmingen utslippes røk og gasser opptil 500-600 °C på

grunn av forbrenning av den organiske komponent og salpetersyren. En spesialovn med ventilasjon er derfor nødvendig.

Vi har utført flere eksperimenter for å studere påvirkningen av følgende faktorer:

- Konsentrasjonen av zirkoniumsalt (forløper-salt) i løsning 1:
- Blandingstemperatur av væskene, og nødvendigheten av omrøring under blanding og homogenisering:
- Temperaturen og varigheten av gelatiniseringen;
- Den termiske behandling som er nødvendig for å overføre forløperen til oksidpulver.

Vi fant at de mest gunstige betingelser for prosesseringen er som følger:

- Konsentrasjonen av zirkoniumsalt bør være lavere en 20 g/l;
- Blandingen av de to løsninger bør utføres ved drypping av den organiske bestanddel under forsiktig omrøring;
- Etter blanding og homogenisering bør omrøring av blandingen fortsette i 4 timer;
- gelatiniseringstemperaturen bør være 90 °C.
- For å transformere blandingen til dioksid bør den termiske behandling utføres ved en temperatur mellom 700 og 1000 °C.

De oppnådde pulvere ble undersøkt med termisk analyse (Derivatograph Q 1500), BET analyse (Gemini 2380), TEM mikroskopi (JEOL-JEM-100S Electron Microscope), røntgen diffraksjon (Brucker-Nonius D8-System) ved anvendelse av Cu-Kα. Gjennomsnittlig størrelse på partiklene ble bestemt med røntgen diffraksjon linjebredning ved anvendelse av Scherrer-formel.

RESULTATER

Den termiske analyse (TA) ble anvendt for å bestemme de kjemiske og fysikalske egenskaper av prøvene som en funksjon av temperatur eller tid basert på de termiske effekter som foregår under oppvarming eller avkjøling (se figur 2). De termiske analyser ble utført på tørket ZrO_2–gel ved anvendelse av en Derivatograph Q 1500 (MOM Hungary) instrument som er basert på F- Pauli, J. Pauli og L. Erdey system.

Analysering av TG- og TDG-kurvene av ZrO_2–prøvene fremkommer en 10 % massereduksjon mellom 100 og 200°C som kan skyldes eliminering av vannresten. Mellom 200 og 350 °C forekommer en 30 % massereduksjon på grunn av dekomponering og evaporering av organiske komponenter. Massereduksjon fortsetter langsomt inntil 950 °C og deretter forblir massen konstant. Det totale tap er 82 % av den opprinnelige masse.

Ved sammenligning av de to ovenfor nevnte kurver med DTA-kurven kan det observeres at en eksoterm prosess foregår ved 200 °C på grunn av oksideringen av de organiske komponenter. De resulterende gassformige reaksjonsprodukter er årsaken til massereduksjonen. Den eksoterme prosess fortsetter med relativt konstant intensitet inntil 950 °C, selv om massereduksjonen ikke er så viktig i dette intervallet. Dette kan forklares dersom vi antar eksistensen av en ytterligere eksoterm prosess, som foregår samtidig med oksideringen av de organiske komponenter. Denne prosess kan være dannelse av ZrO_2 gjennom oksidering. Etter at temperaturen passerer 950 °C observeres ingen prosesser verken på masse-variasjonskurvene (TG) eller på DTA-kurven. Alle disse aspekter vil studeres ytterligere for dette og andre materialer i nær fremtid. Morfologien av de oppnådde pulvere ble undersøkt ved anvendelse av transmisjons elektron mikroskopi (TEM) utført på et JEOL-JEM-100S elektronmikroskopi. Ved forstørrelse av 50000 ganger viste TEM-analysene ekstremt små cluster-ormete partikler. Morfologien av partiklene kan visualiseres ved 100000 gangers forstørrelse (se figur 3). Vi noterte distinkte partikler med ganske uniforme dimensjoner i område fra 50 til 90 nanometer.

Røntgendiffraksjonsdata, bestemt på Brucker - Nonius D8 system, er vist i figur 4. Refleksjonskarakteristika av baddeleyite (ZrO_2) foreligger ved 900 °C og monoklinisk zirkoniumoksid (ZrO_2) ved 1000 °C. Effekten av økning av temperaturen av den termiske behandling er å oppnå en høyere grad av krystallinitet som danner mono-klinisk, i stedet for amorf, zirkonium. Røntgendiffraksjonsspektra ble anvendt for å bestemme gjennomsnittlig størrelse av partiklene. For beregning av gjennomsnittlig partikkelstørrelse (D) ble Scherrerformelen anvendt:

$$D = \frac{k\lambda}{B\cos\theta}$$

hvor:

k er en konstant for enhet;
λ = 0,15406 nm, bølgelengden av Cu-K-alfa 1;
B er integralbredde (radianer), korrigert for instrumentell utbredelse;
θ er topp-posisjonen (14,5 deg anvendt for alle linjer).

Vi fant at den gjennomsnittlige partikkelstørrelse er 53 nm i tilfelle av varmebehandlet prøve.

Tabell 1: Gjennomsnittlig størrelse av partiklene for prøvene ved 900 og 1000 °C.

	Observert maks 2-Theta (deg)	d (obs. maks Å	FWHM 2-Theta (deg)	I. Bredde 2-Theta (deg)	I. Bredde (B) meas minus ref. (2-Theta) (deg)	Gjennomsnittlig størrelse (nm)
Prøve 1	28,245	3,15707	0,195	0,255	0,172	53
Prøve 2	28,230	3,15869	0,141	0,172	0,089	102

Det spesifikke overflateareal av prøvene ble også bestemt med nitrogen adsorpsjon i samsvar med BET adsorpsjons isotermen. Apparatet som ble anvendt var Gemini 2380 fra Micromeritics. En enkelpunkt analyse gav 11,85 m^2/g, og en multipunkt analyse 12,52 m^2/g, begge med svært god reproduserbarhet. Ved anvendelse av ev en tetthet for ZrO_2 på 5600 kg/m^3 og ved forutsetning at partiklene er runde, vil dette korrespondere til partikkeldiametre på 90,4 og 85,9 nm, respektivt. Dette er omtrent i samsvar med resultatene fra XRD ovenfor. Det skal imidlertid bemerkes at der er skuldrer mellom partiklene vist i figur 3, noe som vil tendere til å redusere det spesifikke overflateareal i forhold til det som kan forventes fra frie partikler.

Konklusjoner

Vi har vist at det er mulig å produsere finfordelt zirkoniumoksid ved anvendelse av sukrose og pektin som polymeriserende midler under relativt enkle betingelser og ved lave kostnader. Vi har også produsert NiO-partikler med samme forløper/ polymeriseringsmidler (data ikke vist).

Partiklene har i praksis uniforme dimensjoner og distinkte former, de adderer ikke lett til hverandre, og deres dimensjoner er mindre enn 100 nanometer.

Prosessen tar maksimalt 60 timer, og foretrukket tid for å oppnå en batch av nanopartikler er mellom 20 og 30 timer avhengig av brenningstemperatur og oppvarmingsrate. Dette er en klar forbedring sammenlignet med andre kjemiske prosesser beskrevet i litteraturen.

Referanser.

[1] V. Giri Sabari, R. Sarathi, S. R. Chakravarthy, and Venkataseshaiah. Studies of production
and characterization of nano Al203 powder usin wire explosion technique. Material Letters, 58:1947-1050, 2004.

[2] M. Popa and M. Kakihana. Ultrafine niobate ceramic powders in the system RExLil-xNbO3 (RE: La, Pr, Sm, Er) synthesized by polymerizable complex method. Catalysis Today,
78:519-527, 2003.

[3] A. Singhal, G. Skandan, A. Wang, N. Glumac, and B. H. Kear. Minimizing aggregation effects in flame synthesized nanoparticles. Scripta Materialia, 44:2203-2207, 2001.

[4]J. Liang, X. Jiang, G. Liu, Z. Deng, J. Zhuang, F. Li, and Y. Li, Character-ization and synthesis of pure ZrO2 nanopowders via sonochemical method.
Mater. Res. Bull., 38:161-168, 2003.

[5] A. Udomporn and S. Ananta. The phase formation of lead titanate powders prepared by solid-state reaction. Current Applied Physics, 4:186-188, 2004.

[6] C. Y. Tai, M. H. Lee, and Y. C. Wu Control of zirconia particle sinze by using two emulsion precipitation technique. Chem. Eng. Sci., 56:2389-2398, 2001.

[7] Ch. Laberty-Robert, F. Ansart, C. Deloget, M. Gaudon, and A. Rousset.

Powder synthesis of nanocrystalline ZrO2-8% Y203 via a polymerization route. Mater. Res Bull., 36:2083-2101, 2001.

[8] K. Yamahara, P. C. Jacobson, J. S. Visco, and L. C. De Jonghe. Influence of powders on
ionic conductivity of polycrystalline zirconias. In Solid Oxide Fuel Cells VIII, Electrochemical Society Proceedings, volume 2003-7, pages 187-195, 2003.

Patentkrav

1. Fremgangsmåte for sol-gel prosessering, k a r a k t e r i s e r t v e d at et uorganisk metallsalt, pektin og mono- eller disakkarider anvendes, og at nevnte fremgangsmåte omfatter trinnene:

a) å fremstille en første vandig løsning omfattende nevnte uorganiske metallsalt, og fremstille en andre vandige løsning omfattende nevnte mono- eller disakkarider,

b) blande den første og andre løsning til en tredje løsning ved en temperatur fra ca 80 til ca 100 °C,

c) inkubere den kombinerte løsning fra trinn b) ved en forhøyet temperatur av ca 80 til 200 °C for å gelatinisere den tredje løsning til et gelmateriale.

2. Fremgangsmåte i samsvar med krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at metallsaltet inneholder et metall valgt blant gruppen omfattende aluminium, hafnium, silisium, zirkonium, lantan, germanium, tantal, nikkel, kombinasjoner derav, og kombinasjoner derav med titan.

3. Fremgangsmåte i samsvar med krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at metallsaltet inneholder zirkonium.

4. Fremgangsmåte i samsvar med krav 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at zirkoniumsaltet er et salt valgt blant gruppen omfattende $ZrCl_4$, $ZrO(NO)_3$ og $ZrOCl_2$.

5. Fremgangsmåte i samsvar med krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at metallsaltet inneholder nikkel.

6. Fremgangsmåte i samsvar med krav 5, k a r a k t e r i s e r t v e d at nikkelsaltet er valgt blant gruppen omfattende $NiCO_3$, $Ni(COOH)_2$, $Ni(NO)_36H_2O$, $NiSO_4$ $7H_2O$.

7. Fremgangsmåte i samsvar med krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at konsentrasjonen av uorganisk salt i den tredje løsning er i området 20 g/l til 60 g/l, fortrinnsvis 26 g/l.

8. Fremgangsmåte i samsvar med krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at nevnte mono- eller disakkarider inneholder en forbindelse valgt blant gruppen omfattende sukrose, maltose, laktose, fruktose og glukose.

9. Fremgangsmåte i samsvar med krav 8, k a r a k t e r i s e r t v e d at forbindelsen er sukrose, eller en blanding av sukrose og andre mono- eller disakkarider.

10. Fremgangsmåte i samsvar med krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at konsentrasjonen av mono- eller disakkarider i den tredje løsning er i området 125 g/l til 1000 g/l, fortrinnsvis 250 g/l.

11. Fremgangsmåte i samsvar med krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at forholdet mellom metallsalt og mono- eller disakkarider er i området 2:100 til 50:100, fortrinnsvis 5:100.

12. Fremgangsmåte i samsvar med krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at pektin er en ingrediens av den andre vandige løsning.

13. Fremgangsmåte i samsvar med et av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at den andre løsning inneholder sukrose og pektin.

14. Fremgangsmåte i samsvar med krav 12, k a r a k t e r i s e r t v e d at forholdet mellom mono- eller disakkarider og dispergerende middel er i området 1:1 til 1000:1, fortrinnsvis 12,5:1, 20:1, 25:1, 100:3, 40:1, 50:1, 200:3, 100:1, 200:1, 400:1.

15. Fremgangsmåte i samsvar med krav 13, k a r a k t e r i s e r t v e d at forholdet mellom sukrose og pektin er i området innen 1:1 til 1000:1, fortrinnsvis 12,5:1, 20:1, 25:1, 100:3, 40:1, 50:1, 200:3, 100:1, 200:1, 400:1.

16. Fremgangsmåte i samsvar med krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at blandetrinnet b) utføres ved langsomt å helle den første løsning over i den andre løsning i en kontinuerlig strømning, og hvor den tredje løsning deretter blandes med en hastighet på 120-130 rot/m.

17. Fremgangsmåte i samsvar med krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at løseligheten av metallsaltet moduleres ved tilsetning av syrer eller baser til den første løsning.

18. Fremgangsmåte i samsvar med krav 17, k a r a k t e r i s e r t v e d at løseligheten av metallsaltet så som zirkoniumnitrat økes ved tilsetning av salpetersyre med en pH av 4,5.

19. Gel, k a r a k t e r i s e r t v e d a t den er produsert med en fremgangsmåte ifølge et av kravene 1-18.

20. Fremgangsmåte for sol-gel prosessering, k a r a k t e r i s e r t v e d a t et uorganisk metallsalt, pektin og mono- eller disakkarider anvendes, og at nevnte fremgangsmåte omfatter trinnene:

a) fremstille en første vandig løsning omfattende nevnte uorganiske metallsalt, og fremstille en andre vandig løsning omfattende nevnte mono- eller disakkarider,

b) blande den første og andre løsning til en tredje løsning ved en temperatur fra 80 til 100 °C.

c) inkubere den kombinerte løsning fra trinn b) ved en forhøyet temperatur av ca 80 til 200 °C for å gelatinisere den tredje løsning til et gelmateriale,

d) termisk behandling av det gelatiniserte materiale fra trinn c) ved en temperatur fra 500 til 1200 °C, fortrinnsvis fra 700 til 1000 °C.

21. Fremgangsmåte i samsvar med krav 20, for å produsere nanopartikler, k a r a k t e r i s e r t v e d at nanopartiklene er monodisperse.

22. Fremgangsmåte i samsvar med krav 20, for å produsere nanopartikler, k a r a k t e r i s e r t v e d at nanopartiklene er mindre enn 100 nm i minst en dimensjon.

23. Fremgangsmåte i samsvar med krav 20, k a r a k t e r i s e r t v e d at metallsaltet inneholder et metall valgt blant gruppen omfattende aluminium, hafnium, silisium, zirkonium, lanthanum, germanium, tantalum, nikkel, kombinasjoner derav, og kombinasjoner derav med titan.

24. Fremgangsmåte i samsvar med krav 23, k a r a k t e r i s e r t v e d at metallsaltet inneholder zirkonium.

25. Fremgangsmåte i samsvar med krav 24, k a r a k t e r i s e r t v e d at zirkoniumsaltet er et salt valgt blant gruppen omfattende $ZrCl_4$, $ZrO(NO)_3$ og $ZrOCl_2$.

26. Fremgangsmåte i samsvar med krav 23, k a r a k t e r i s e r t v e d at metallsaltet omfatter nikkel.

27. Fremgangsmåte i samsvar med krav 26, k a r a k t e r i s e r t v e d at nikkelsaltet er valgt blant gruppen omfattende $NiCO_3$, $Ni(COOH)_2$, $Ni(NO)_36H_2O$, $NiSO_4$ $7H_2O$.

28. Fremgangsmåte i samsvar med krav 20, k a r a k t e r i s e r t v e d at konsentrasjonen av uorganisk salt i den tredje løsning er i området 20 g/l til 60 g/l, fortrinnsvis 26 g/l.

29. Fremgangsmåte i samsvar med krav 20, k a r a k t e r i s e r t v e d at nevnte mono- eller disakkarider inneholder en forbindelse valgt blant gruppen omfattende sukrose, maltose, laktose, fruktose og glukose.

30. Fremgangsmåte i samsvar med krav 29, k a r a k t e r i s e r t v e d at forbindelsen er sukrose, eller en blanding av sukrose og andre mono- eller disakkarider.

31. Fremgangsmåte i samsvar med krav 20, k a r a k t e r i s e r t v e d at konsentrasjonen av mono- eller disakkarider i den tredje løsning er i området 125 g/l til 1000 g/l, fortrinnsvis 250 g/l.

32. Fremgangsmåte i samsvar med krav 20, k a r a k t e r i s e r t v e d at forholdet av metallsalt til mono- eller disakkarid er i området 2:100 til 50:100, fortrinnsvis 5:100.

33. Fremgangsmåte i samsvar med krav 20, k a r a k t e r i s e r t v e d at pektin er en ingrediens av den andre vandige løsning.

34. Fremgangsmåte i samsvar med et av kravene 20-33, k a r a k t e r i s e r t v e d at den andre løsning inneholder sukrose og pektin.

35. Fremgangsmåte i samsvar med krav 34, k a r a k t e r i s e r t v e d at forholdet mellom mono- eller disakkarider og dispergerende middel er i området 1:1 til 1000:1, fortrinnsvis 12,5:1, 20:1, 25:1, 100:3, 40:1, 50:1, 200:3, 100:1, 200:1, 400:1.

36. Fremgangsmåte i samsvar med krav 35, k a r a k t e r i s e r t v e d at forholdet mellom sukrose og pektin er i området 1:1 til 1000:1, fortrinnsvis 12,5:1, 20:1, 25:1, 100:3, 40:1, 50:1, 200:3, 100:1, 200:1, 400:1.

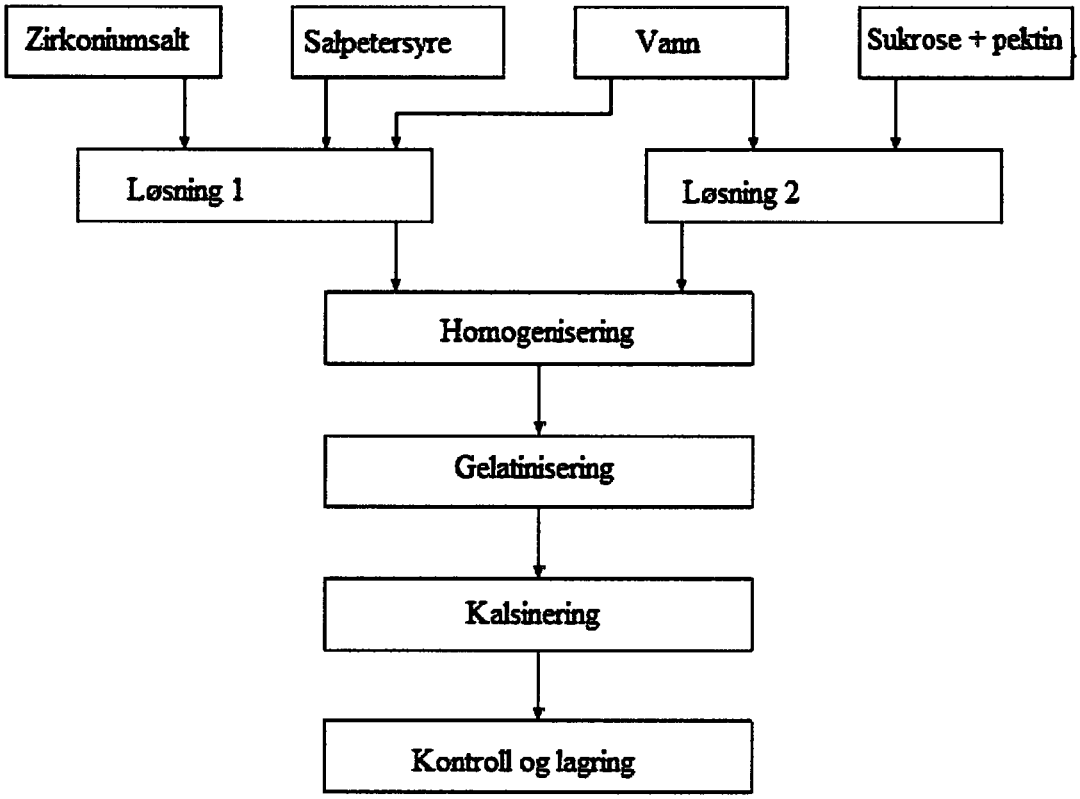
37. Fremgangsmåte i samsvar med krav 20, k a r a k t e r i s e r t v e d at blandetrinnet b) utføres ved forsiktig å helle den første løsning over i den andre løsning i en kontinuerlig strømning, og hvor den tredje løsning deretter blandes med en hastighet på 120-130 rot/min.

38. Fremgangsmåte i samsvar med krav 20, k a r a k t e r i s e r t v e d at løseligheten av metallsaltet moduleres ved tilsetning av syrer eller baser til den første løsning.

39. Fremgangsmåte i samsvar med krav 38, k a r a k t e r i s e r t v e d a t løseligheten av metallsaltet så som zirkoniumnitrat økes ved tilsetning av salpetersyre med en pH av 4,5.

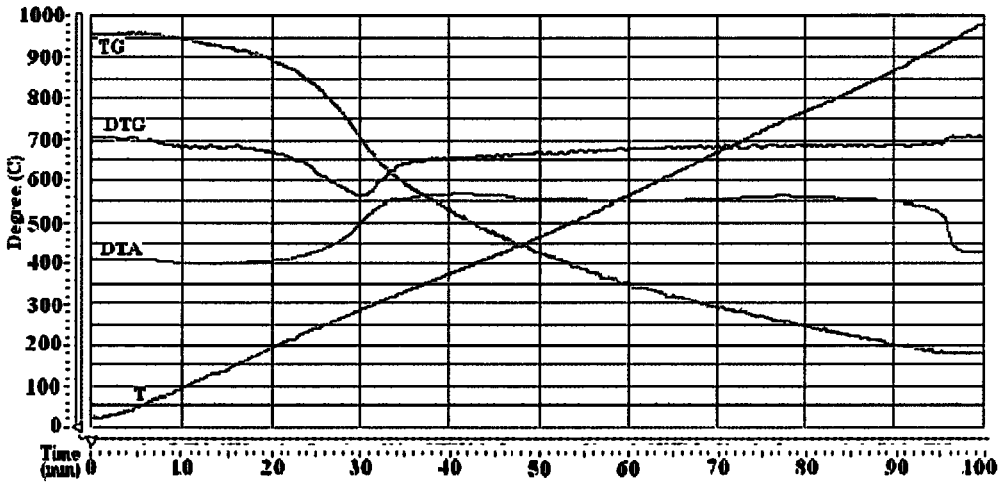
40. Materiale i form av nanopartikler, k a r a k t e r i s e r t v e d at det er produsert i samsvar med fremgangsmåten ifølge krav 20-39.

41. ZrO_2 nanopartikler, k a r a k t e r i s e r t v e d de er produsert med sol-gel prosessering ved anvendelse av sukrose og pektin som polymeriseringsmidler, hvor nanopartiklene etter termisk behandling ved 900 °C er i en tetragonal fase med krystallinsk størrelse på 30 nm og partikkelstørrelse på 35 nm.



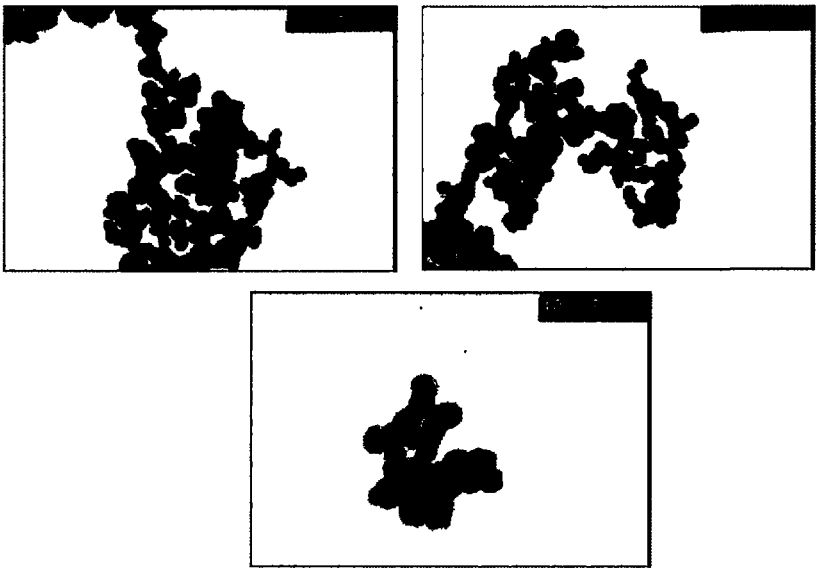
Figur 1

Fremstilling av ZrO_2-partikler



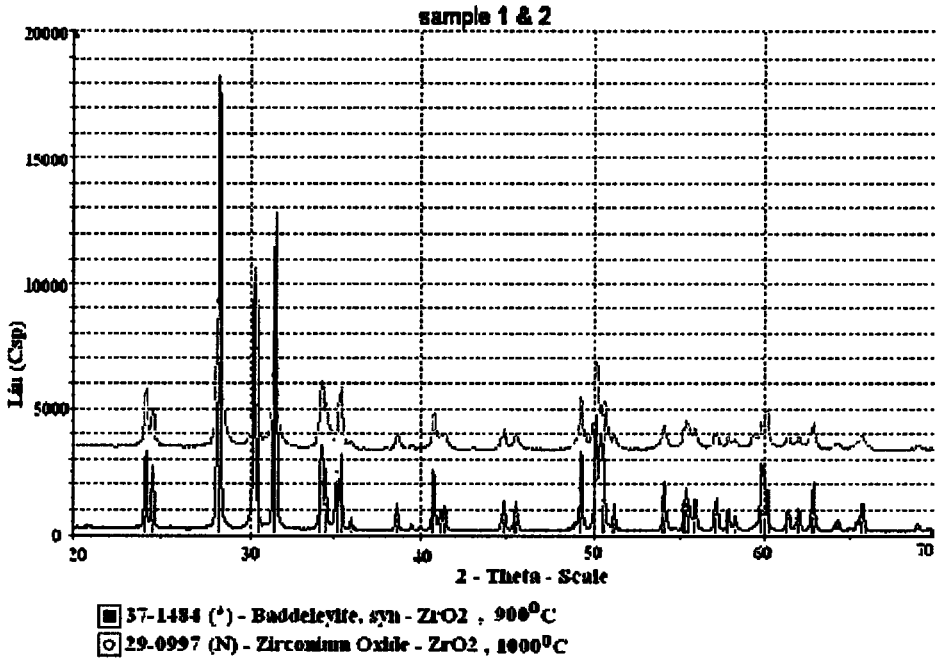
Figur 2.

Termisk analyse av ZrO_2-prøven inntil 1000^0C



Figur 3.

Elektronmikroskopi av ZrO_2-pulver ved 50000 og 100000 gangers forstørrelse ved 900^0C



Figur 4.

Røntgendiffraksjon av ZrO_2-pulver ved 900 og 1000^0C