



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 01386**

(22) Data de depozit: **22.12.2010**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.07.2013** BOPI nr. 7/2013

(41) Data publicării cererii:
29.06.2012 BOPI nr. 6/2012

(73) Titular:
• **ACADEMIA ROMÂNĂ - INSTITUTUL DE
CHIMIE-FIZICĂ "ILIE MURGULESCU",
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **SOMĂCESCU SIMONA,
ȘOS. PANTELIMON NR.231, BL.69, SC.B,
ET.7, AP.78, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,
RO;**

• **PĂRVULESCU VIORICA,
STR.PICTOR ȘTEFAN DUMITRESCU NR.4,
BL.19, SC.3, ET.5, AP.76, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**US 20070256978 A1; FR 2836067 A1;
US 5098684 A**

(54) **PROCEDEU DE SINTEZĂ A OXIZILOR MEZOSTRUCTURAȚI
CU PROPRIETĂȚI ELECTROCATALITICE PENTRU
ELECTROZII PILELOR DE COMBUSTIE SOFC**



RO 127596 B1

1 Inventția se referă la procedeul de sinteză a oxizilor mezostructurați, binari și ternari,
2 pentru electrozii pilelor de combustie cu electrolit solid (SOFC). Materialele oxidice, conform
3 invenției, sunt materiale mezostructurate, cristaline, cu suprafețe specifice mari, distribuții
4 înguste ale dimensiunilor porilor și ale nanoparticulelor care formează solidul. Oxizii
5 mezostructurați obținuți au proprietăți catalitice și electrocatalitice, putând fi utilizați ca
6 electrozi în pilele de combustie cu electrolit oxid solid (SOFC). Utilizarea nanomaterialelor
7 în domeniul pilelor de combustie oferă soluții pentru rezolvarea unor probleme majore ale
8 acestora, cum este aceea a reducerii temperaturii de formare a fazei active, respectiv, a
9 temperaturii de operare cu 400°C până la 600°C. Materialele nanostructurate, obținute prin
10 modelarea structurii în timpul sintezei, prezintă proprietăți specifice care au permis lărgirea
11 domeniilor lor de aplicabilitate.

12 De la comunicarea Companiei Mobil Oil în 1992, privind sinteza materialelor cristaline
13 cu pori largi și un aranjament hexagonal ordonat al acestora, așa cum este descrisă în
14 brevetele **US 5098684**, respectiv, **US 5102643**, silicea mezoporoasă cu structură periodică
15 (PMS) și oxizii metalici mezoporoși au atras mult atenția cercetătorilor în domeniul științei
16 materialelor și al catalizei. Sinteza acestor materiale implică autoorganizarea particulelor
17 oxidice, în prezența unui agent organizator (surfactant), care poate fi ionic (de exemplu,
18 clorura de cetiltrimetilamoniu-CTBA) sau neionic (de exemplu, amine primare precum
19 hexadecilamina sau polietilenoxizi -EO). Materialele obținute prezintă nanoparticule cu volum
20 de pori, suprafețe specifice ridicate și un anumit grad de ordonare al porilor. Valorile ridicate
21 ale raportului suprafață:volum conferă acestor materiale proprietăți noi sau o îmbunătățire
22 a proprietăților prezentate în condițiile metodelor convenționale de sinteză. S-au evidențiat
23 astfel proprietăți optice, electrice și catalitice superioare.

24 Brevetul **US 20070256978 A1** descrie procedeul de obținere a oxizilor metalici,
25 respectiv, a oxizilor micști cu structură de mezopori, de tipul: TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , Al_2O_3 ,
26 SiO_2 , WO_3 , SnO_2 , HfO_2 , $SiAlO_{3.5}$, $SiAlO_{5.5}$, $AlTiO_5$, $ZrTiO_4$, $SiTiO_4$, utilizând surfactanți
27 neionici, de tipul bloc-copolimerilor, ca agenți de direcționare a structurii. Procedeul prezintă
28 un cost scăzut, nu este toxic, iar bloc-copolimerii amfifili poli(alchil-oxid) sunt biodegradabili
29 și pot fi folosiți ca agenți de direcționare a structurii, prin organizarea acestora în soluții
30 neapoase, pentru formarea structurii poroase conținând speciile metalice. Astfel de oxizi
31 metalici mezoporoși au fost obținuți prin dizolvarea a 1 g de surfactant ionic de tip bloc-
32 copolimer: $HO(CH_2CH_2O)_x(CH_2-CH(CH_3O))_y(CH_2CH_2O)_xH(EO_x-PO_y-EI-x)$ sau
33 $HO(CH_2CH_2O)_x(CH_2CH(CH_3CH_2)O)_yH(EO_x-BO_y)$ în 10 g etanol, urmată de adăugarea soluției
34 apoase a precursorilor anorganici sub agitare puternică. A urmat procesul de gelifiere la
35 temperaturi cuprinse în intervalul 40...60°C, în aer. Gelul a fost calcinat la 400°C, timp de 5 h,
36 pentru îndepărtarea surfactantului. Pentru oxizii micști, calcinarea s-a făcut la 600°C, timp
37 de 4 h, iar pentru WO_3 , temperatura de 300°C a fost suficientă pentru definitivarea structurii
38 poroase. Astfel s-au obținut materiale oxidice, mezoporoase, care prezintă pereți groși ai
39 porilor, conferind acestora stabilitate termică și chimică, o distribuție largă a dimensiunilor
40 porilor (3,5...14 nm), procedeul putând fi aplicat pentru o gamă largă de materiale oxidice.
41 Oxizii mezoporoși, simpli, SnO_2 , WO_3 și micști $SiTiO_4$, $ZrTiO_4$, respectiv, $AlTiO_5$, au fost
42 sintetizați, pentru prima dată, prin procedeul descris în brevetul **US 20070256978 A1**. De
43 asemenea, același brevet pune în evidență, pentru prima dată, formarea nanocristalitelor și
44 a rețelei mezoporoase formată în ZrO_2 , TiO_2 , SnO_2 și WO_3 .

45 Se mai cunosc, de asemenea, din **FR 2836067 (A1)**, compuși mezostructurați pe
46 bază de fază de aluminiu cu particule de oxid de ceriu, titan sau zirconiu, care sunt utilizați
47 drept catalizatori, și din **US 5098684 (A)**, un material poros, cristalin, sintetic, care este
utilizat ca adsorbant în conversia catalitică a compușilor organici și anorganici.

RO 127596 B1

Pilele de combustie cu electrolit oxid solid (SOFC) sunt alcătuite din ansambluri de trei straturi Catod-Electrolit-Anod și convertesc energia chimică în energie electrică, în urma reacțiilor chimice care au loc la cei doi electrozi. Funcția catodului este aceea de a facilita reducerea moleculelor de oxigen la O^{2-} , transportând electronii la interfața electrod/electrolit și permițând difuzia gazului spre, și de la această interfață. Electrolitul este un strat foarte dens de oxid de ytriu, stabilizat cu 8% oxid de zirconiu (YSZ), sau oxid de ceriu, dopat cu gadolinu și stronțiu (CGS), și are rolul de a transporta numai ionii de oxigen. Funcția anodului este aceea de a facilita oxidarea combustibilului și transportul electronilor de la electrolit la interfața electrod/combustibil. De aceea, oxizii utilizați ca anodi în pilele de combustie trebuie să prezinte o foarte bună porozitate și suprafețe specifice mari, întrucât, pentru creșterea performanțelor celulei, este necesară prezența unui număr mare de centri activi, dar și o foarte bună dispersare a acestora în matricea oxidică. Oxizii utilizați frecvent sunt de tip NiO-YSZ sau CeO_2 -YSZ. În general, metoda de sinteză presupune, inițial, obținerea YSZ poros, urmată de impregnarea cu soluții apoase de săruri de Ni, respectiv, Ce, așa cum este descrisă în brevetul **US 2003211381 (A1)**. Materialele oxidice de acest tip au fost testate în pile de combustie, cu rezultate promițătoare.

Introducerea ceriului la anod conduce la o creștere a performanțelor celulelor care funcționează cu cele două tipuri de combustibil (hidrogen și hidrocarbură). Gorte și col. au testat performanțele anozilor de tip Cu/ CeO_2 -YSZ și NiO-YSZ în pile care utilizează drept combustibil hidrocarburi, așa cum este redat în cererile de brevet **WO 2004062006 (A1)**, **WO 2008008409 (A2)** și **WO 03105252 (A2)**.

Oxizii mai sus menționați prezintă inconvenientul obținerii doar a oxizilor simpli și micști ai metalelor tranziționale cu distribuții relativ largi ale dimensiunilor porilor. Pe de altă parte, în cazul impregnării, gradul de omogenitate al componentei care se impregnează este redus, producându-se astfel aglomerări de particule. În consecință, scade numărul centrilor activi și implicit scad performanțele celulei.

Oxidul binar Y_2O_3 - ZrO_2 este unul dintre materialele cele mai utilizate pentru pilele de combustie, datorită proprietăților conductoare. Aceste proprietăți au fost îmbunătățite prin modificarea compoziției - introducerea oxidului de ceriu prin sinteză directă. În cazul utilizării oxizilor, ca material anodic, s-au adăugat metale precum Ni sau Cu în stare oxidică și s-au redus în atmosfera reducătoare a anodului. Adăugarea acestor metale a avut scopul de a se mări atât conductivitatea, cât și activitatea catalitică.

Oxizii enumerați prezintă dezavantajul temperaturilor ridicate de exploatare ($1000^\circ C$), datorită valorilor scăzute ale conductivității și activității catalitice la temperaturi mai scăzute ($600^\circ C$) sau medii ($800^\circ C$).

Problema tehnică, pe care o rezolvă invenția, este realizarea unui procedeu care să permită obținerea unor oxizi mezostructurați binari sau ternari, care au mezopori cu distribuții înguste a dimensiunilor, suprafețe specifice mari, dar și structură cristalină cubică de tip fluorit, ceea ce le conferă stabilitate în timp.

Procedeu conform invenției înlătură dezavantajele menționate, prin aceea că acesta cuprinde următoarele etape:

a. dispersia surfactantului în apă bidistilată și adăugarea precursorilor anorganici astfel încât raportul molar metal:surfactant să varieze între 2 și 4;

b. inițierea hidrolizei prin adăugarea de uree astfel încât raportul surfactant:uree să fie menținut la o valoare de 0,05 și, după ce adăugarea ureei s-a terminat, creșterea temperaturii la o valoare cuprinsă între 40 și $80^\circ C$, timp de 4...8 h;

c. inițierea gelifierii prin reglarea pH-ului la o valoare de 9 sau 10, utilizând o soluție apoasă a unei sări cuaternare de amoniu, de exemplu, soluție apoasă 25% de hidroxid de tetrametilamoniu;

RO 127596 B1

1 d. maturarea la temperatura camerei, timp de 6...20 h și tratarea hidrotermală la
temperaturi cuprinse între 80 și 120°C, timp de 1...4 zile;

3 e. filtrarea precipitatului obținut și spălarea cu apă distilată;

5 f. uscarea la 100°C, timp de 12 h și calcinarea la 550°C, timp de 6 h, în flux de azot
urmat de aer.

7 Procedeul conform invenției permite obținerea directă de oxizi binari și ternari, cu
grad de omogenitate ridicat, disribuții înguste ale dimensiunilor porilor, o foarte bună
9 dispersie a componentei active. Microstructura anodului este caracteristica dominantă ce
gvernează activitatea acestuia în celula de combustie. Aceasta indică faptul că un rol foarte
important este jucat de cataliză și sugerează necesitatea creșterii activității catalitice a
11 anodului, pentru a mari performanțele celulelor de combustie care utilizează combustibil de
tip hidrocarbură. CeO₂ este un oxid cu proprietăți catalitice și conductoare. Modificarea
13 acestuia, cu alți oxizi ai lantanidelor, îmbunătățește aceste proprietăți, întrucât induce un
număr mai mare de vacante de oxigen. Oxidul de ceriu este binecunoscut ca un adevărat
15 rezervor de oxigen, prezența celor două stări de oxidare Ce³⁺, respectiv, Ce⁴⁺, favorizând
creșterea activității catalitice.

17 Oxizii binari sau ternari, mezostructurați, cu proprietăți conductoare și catalitice,
sintetizați conform invenției, prezintă o singură fază cristalină, cu omogenitate ridicată și
19 dimensiuni ale particulei la scară nano, ceea ce conferă activitate catalitică și conductivitate
ridicată, la temperaturi de 500...600°C.

21 Procedeul de sinteză, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

23 - reducerea dimensiunilor particulelor oxidice de la micro la nano;

25 - rezolvă cu succes problemele apărute în cadrul metodelor clasice, în care faza
activă se obține la temperaturi de peste 1000°C, datorită dimensiunilor particulelor la nivel
micro și al gradului ridicat de neuniformitate, datorat aglomerărilor de particule;

27 - metoda permite amestecarea precursorilor la nivel molecular, ceea ce conduce la
formarea fazelor active la temperaturi la 500...600°C;

29 - se obțin nanoparticule cu activitate catalitică și conductivitate superioare
materialelor la scară micro;

31 - oxizii binari și ternari obținuți prezintă o singură fază cristalină, structură cubică,
stabilă, de tip fluorit, evidențiată prin difractogramele de raze X (fig. 1), dar și o structură de
mezopori cu un anumit grad de ordonare, evidențiat prin difracție de raze X la unghiuri mici
33 (fig. 2);

35 - materialele obținute prezintă mezopori cu distribuții înguste ale dimensiunilor,
suprafețe specifice mari, dar și structură cristalină, cubică, de tip fluorit, ceea ce le conferă
stabilitate în timp.

37 Procedeul de sinteză a oxizilor mezostructurați - metoda autoasamblării asistată de
surfactanți, asociată cu tratamentul hidrotermal - conform invenției - constă în organizarea
39 fazelor prin dispersarea surfactanților în apa bidistilată, adăugarea precursorilor anorganici
astfel ca raportul molar metal/surfactant să varieze între 2 și 4, omogenizarea și inițierea unui
41 proces de hidroliză prin adăugarea de uree, raportul surfactant/uree fiind menținut la
valoarea 0,05. După adăugarea ureei, temperatura de lucru se ridică la valori cuprinse între
43 40 și 80°C, timp de 4...8 h. Procesul de gelifiere a fost inițiat prin reglarea pH-ului la valori
cuprinse între 9 și 10, folosind o soluție apoasă a unei sări cuaternare de amoniu (25%
45 soluție apoasă de hidroxid de tetrametil amoniu (TMAOH)). După un timp de maturare, la
temperatura ambiantă, de 6...24 h, s-a realizat tratamentul hidrotermal, la temperaturi
47 cuprinse între 80 și 120°C, timp de 1...4 zile. Precipitatul obținut a fost filtrat și spălat cu apă
distilată, uscat, la 100°C, timp de 12 h și calcinat la 550°C, timp de 8 h, în flux de azot urmat
49 de aer.

RO 127596 B1

Procedeul de sinteză, conform invenției, așa cum este redat în fig. 3, constă în patru etape determinante asupra structurii poroase și a gradului său de organizare. 1

Etapa I: Dispersarea surfactantului în apa bidistilată, proces în care se realizează premisele organizării structurii poroase. 3

Etapa II: Hidroliza precursorilor anorganici și formarea speciilor a căror polimerizare în zona apoasă organizată de surfactant determină formarea pereților cristalini și ordonarea porilor. Ca agent de hidroliză, se folosește ureea. 5 7

Etapa III: Formarea rețelei oxidice prin plicodensarea speciilor oxido-metalice în condițiile create de pH și electrolitul utilizat în procesul de maturare la temperatura mediului ambiant și temperatura de autoclavizare. 9

Etapa IV. Izolarea precipitatului și tratarea termică a acestuia, în scopul îndepărtării solvenților și a surfactantului, precum și în scopul stabilizării rețelei cristaline. 11

Studiile efectuate până în prezent au pus în evidență, în cazul materialelor utilizate pentru electrozi, necesitatea unei conducții electronice și ionice, precum și a activității catalitice, proprietăți care sunt determinate de interfața metal-oxid metalic-faza gazoasă a reactanților. 13 15

Prezenta invenție își propune sinteza unor materiale mezostructurate cu activitate electrocatalitică și rezistivitate scăzută la transferul de sarcină sau al reactanților și produșilor aflați în faza gazoasă. Proprietățile conductoare, electrocatalitice și catalitice ridicate sunt determinate de prezența cationilor de Ce, Pr, Ni, a speciilor metalice de Ni și de distribuția uniformă a acestora în rețeaua cubică, de tip fluorit, a nanoparticulelor de oxid de zirconiu, stabilizat cu oxid de ytriu. Procedeul de sinteză propus favorizează atât uniformitatea rețelei și formarea speciilor active, conductivitatea ionică și electronică, activitatea electrocatalitică și catalitică, precum și transferul reactanților și al produșilor. Toate aceste proprietăți determină performanțele pilelor de combustie și eficacitatea acestora. 17 19 21 23 25

Procedeul de obținere a oxizilor mezostructurați cu proprietăți electrocatalitice, pentru pilele de combustie SOFC, conform invenției, constă din metoda autoasamblării asistată de surfactanți, asociată cu tratamentul hidrotermal. În scopul omogenizării compoziției la nivel molecular, al organizării structurii poroase, al controlului dimensiunilor porilor, al creșterii volumului de pori și al suprafeței specifice în procesul de sinteză, s-au utilizat surfactanți ionici de tip bromură de cetiltrimetil amoniu (CTAB) și surfactanți neionici de tip bloc-copolimer (tabel). 27 29 31

Tabel 33

Surfactanți neionici, utilizați

Denumire surfactant	Structura chimică	Notație probe
Pluronic F68-bloc-copolimer polioxietilen-polioxipropilen - $(C_3H_6O-C_2H_4O)_x$, M = 8350		MxYZPL (oxizi ternari) CPxPL (oxizi binari Ce-Pr) (M = Ce, Ni) x = 5-20 %mol
Brij® 97-polioxietilen (10) oleil eter $C_{18}H_{35}(OCH_2CH_2)_nOH$, M = 330, 357 Brij® 52 Mn medie ~330 Brij® O10 Mn medie ~709 Brij® S10 Mn medie ~711 Brij® 58 Mn medie -1124		MxYZBJ (oxizi ternari) CPxBJ (oxizi binari Ce-Pr) (M = Ce, Ni) x = 5-20 %mol

Denumire surfactant	Structura chimică	Notație probe
Poli(etilenglicol)-bloc-poli(propilen glicol)-bloc-poli(etilen glicol), M = 1100, 1900, 200, 2800, 8400		MxYZBK (oxizi ternari) CPxBK (oxizi binari) Ce-Pr (M = Ce, Ni) x = 5-20 %mol
Polioxietilen (n) tridecil eter- C ₁₃ H ₂₇ (OCH ₂ CH ₂) _n OH, n=6, 10, 12,18	C ₁₃ H ₂₇ (OCH ₂ CH ₂) _n OH	MxYZPO (oxizi ternari) CPxPO (oxizi binari) Ce-Pr (M = Ce, Ni) x = 5-20 %mol

În scopul inițierii procesului de gelifiere, s-a utilizat, ca agent de hidroliză, uree, iar pentru reglarea pH-ului și a interacției precursor metalic-surfactant prin efect electrolitic, s-a utilizat soluția apoasă a hidroxidului de tetrametil amoniu.

Conform invenției, s-au sintetizat următoarele sisteme oxidice: CeO₂-x%PrO₂ (x = 5, 10, 40, 50 și 90), ZrO₂-8%Y₂O₃-x% CeO₂ (x = 5, 10, 15 și 20), ZrO₂-8%Y₂O₃-x%NiO (x = 5, 10, 15 și 20).

Se dau, în continuare, 22 exemple de realizare a invenției.

Oxizi binari CeO₂-x%PrO₂ (x = 5...90)

Exemplul 1. Într-un pahar Berzelius, se introduc, sub agitare puternică, 2,8 g bromură de cetiltrimetilamoniu în 50 ml apă distilată. După o oră de agitare, se adaugă o soluție apoasă a precursorilor anorganici, obținută prin dizolvarea a 8,2 g Ce(NO₃)₃, respectiv, 0,87g Pr(NO₃)₃, și se continuă agitarea timp de 2 h, după care se adaugă 9 g uree, ca agent de hidroliză, și se crește temperatura la 40°C, timp de 4 h. Se reglează pH-ul la valoarea 9, cu o soluție de hidroxid de tetrametilamoniu (soluție apoasă 25%) și se continuă agitarea timp de 24 h, reducând temperatura la temperatura camerei, pentru a favoriza procesul de maturare. Amestecul obținut este încărcat într-o autoclavă, pentru tratamentul hidrotermal, și este lăsat la temperatura de 80°C, timp de 4 zile. Precipitatul obținut astfel este filtrat și spălat cu apă distilată, uscat la temperatura de 100°C, timp de 12 h, apoi calcinat la 550°C, timp de 6 h, în flux de azot urmat de aer, pentru definitivarea structurii.

Exemplul 2. Într-un pahar Berzelius, se introduc, sub agitare puternică, 2,8 g bromură de cetiltrimetilamoniu în 50 ml apă distilată. După 30 min de agitare, se adaugă o soluție apoasă a precursorilor anorganici, obținută prin dizolvarea a 8,2 g Ce(NO₃)₃, respectiv, 0,87 g Pr(NO₃)₃, și se continuă agitarea timp de 2 h, după care se adaugă 9 g uree, ca agent de hidroliză, și se crește temperatura la 60°C, timp de 4 h. Se reglează pH-ul la valoarea 9, cu o soluție de hidroxid de tetrametilamoniu (soluție apoasă 25%) și se continuă agitarea timp de 12 h, reducând temperatura la temperatura camerei, pentru a favoriza procesul de maturare. Amestecul obținut este încărcat într-o autoclavă, pentru tratamentul hidrotermal, și este lăsat la temperatura de 100°C, timp de 2 zile. Precipitatul obținut astfel este filtrat și spălat cu apă distilată, uscat la temperatura de 100°C, timp de 12 h, apoi calcinat la 550°C, timp de 6 h, în flux de azot urmat de aer, pentru definitivarea structurii.

Exemplul 3. Într-un pahar Berzelius, se introduc, sub agitare puternică, 5,6 g bromură de cetiltrimetilamoniu în 70 ml apă distilată. După 2 h de agitare, se adaugă o soluție apoasă a precursorilor anorganici, obținută prin dizolvarea a 8,2 g Ce(NO₃)₃, respectiv, 0,87 g Pr(NO₃)₃, și se continuă agitarea timp de 2 h, după care se adaugă 18 g uree, ca agent de hidroliză, și se crește temperatura la 60°C, timp de 8 h. Se reglează pH-ul

RO 127596 B1

la valoarea 10, cu o soluție de hidroxid de tetrametilamoniu (soluție apoasă 25%) și se continuă agitarea timp de 10 h, reducând temperatura la temperatura camerei, pentru a favoriza procesul de maturare. Amestecul obținut este încărcat într-o autoclavă, pentru tratamentul hidrotermal, și este lăsat la temperatura de 120°C, timp de o zi. Precipitatul obținut astfel este filtrat și spălat cu apă distilată, uscat la temperatura de 100°C, timp de 12 h, apoi calcinat la 550°C, timp de 6 h, în flux de azot urmat de aer, pentru definitivarea structurii.

Exemplul 4. Într-un pahar Berzelius, se introduc, sub agitare puternică, 2,8 g bromură de cetiltrimetilamoniu în 50 ml apă distilată. După 2 h de agitare, se adaugă o soluție apoasă a precursorilor anorganici, obținută prin dizolvarea a 8,2 g $Ce(NO_3)_3$, respectiv, 0,87 g $Pr(NO_3)_3$, și se continuă agitarea, timp de 2 h, după care se adaugă 9 g uree, ca agent de hidroliză, și se crește temperatura la 80°C, timp de 4 h. Se reglează pH-ul la valoarea 9, cu o soluție de hidroxid de tetrametilamoniu (soluție apoasă 25%) și se continuă agitarea timp de 12 h, reducând temperatura la temperatura camerei, pentru a favoriza procesul de maturare. Amestecul obținut este încărcat într-o autoclavă, pentru tratamentul hidrotermal, și este lăsat la temperatura de 100°C, timp de 3 zile. Precipitatul obținut astfel este filtrat și spălat cu apă distilată, uscat la temperatura de 100°C, timp de 12 h, apoi calcinat la 550°C, timp de 6 h, în flux de azot urmat de aer, pentru definitivarea structurii.

Exemplul 5. Într-un pahar Berzelius, se introduc, sub agitare puternică, 2,8 g bromură de cetiltrimetilamoniu în 50 ml apă distilată. După 2 h de agitare, se adaugă o soluție apoasă a precursorilor anorganici, obținută prin dizolvarea a 4,58 g $Ce(NO_3)_3$, respectiv, 4,39 g $Pr(NO_3)_3$, și se continuă agitarea timp de 2 h, După care se adaugă 9 g uree, ca agent de hidroliză, și se crește temperatura la 80°C, timp de 4 h. Se reglează pH-ul la valoarea 9, cu o soluție de hidroxid de tetrametilamoniu (soluție apoasă 25%) și se continuă agitarea timp de 12 h, reducând temperatura la temperatura camerei, pentru a favoriza procesul de maturare. Amestecul obținut este încărcat într-o autoclavă, pentru tratamentul hidrotermal, și este lăsat la temperatura de 100°C, timp de 3 zile. Precipitatul obținut astfel este filtrat și spălat cu apă distilată, uscat la temperatura de 100°C, timp de 12 h, apoi calcinat la 550°C, timp de 6 h, în flux de azot urmat de aer, pentru definitivarea structurii.

Exemplul 6. Într-un pahar Berzelius, se introduc, sub agitare puternică, 2,8 g bromură de cetiltrimetilamoniu în 70 ml apă distilată. După 2 h de agitare, se adaugă o soluție apoasă a precursorilor anorganici, obținută prin dizolvarea a 8,2 g $Ce(NO_3)_3$, respectiv, 0,87 g $Pr(NO_3)_3$, și se continuă agitarea timp de 2 h, după care se adaugă 9 g uree, ca agent de hidroliză, și se crește temperatura la 80°C, timp de 8 h. Se reglează pH-ul la valoarea 9, cu o soluție de hidroxid de tetrametilamoniu (soluție apoasă 25%) și se continuă agitarea timp de 6 h, reducând temperatura la temperatura camerei, pentru a favoriza procesul de maturare. Amestecul obținut este încărcat într-o autoclavă, pentru tratamentul hidrotermal, și este lăsat la temperatura de 80°C, timp de 4 zile. Precipitatul obținut astfel este filtrat și spălat cu apă distilată, uscat la temperatura de 100°C, timp de 12 h, apoi calcinat la 550°C, timp de 6 h, în flux de azot urmat de aer, pentru definitivarea structurii.

Exemplul 7. Într-un pahar Berzelius, se introduc, sub agitare puternică, 2,8 g bromură de cetiltrimetilamoniu în 50 ml apă distilată. După 2 h de agitare, se adaugă o soluție apoasă a precursorilor anorganici, obținută prin dizolvarea a 8,2 g $Ce(NO_3)_3$, respectiv, 0,87 g $Pr(NO_3)_3$, și se continuă agitarea timp de 2 h, după care se adaugă 9 g uree, ca agent de hidroliză, și se crește temperatura la 80°C, timp de 4 h. Se reglează pH-ul la valoarea 9,

RO 127596 B1

1 cu o soluție de hidroxid de tetrametilamoniu (soluție apoasă 25%) și se continuă agitarea
2 timp de 12 h, reducând temperatura la temperatura camerei, pentru a favoriza procesul de
3 maturare. Amestecul obținut este încărcat într-o autoclavă, pentru tratamentul hidrotermal,
4 și este lăsat la temperatura de 100°C, timp de 3 zile. Precipitatul obținut astfel este filtrat și
5 spălat cu apă distilată, uscat la temperatura de 100°C, timp de 12 h, apoi calcinat la 550°C,
6 timp de 6 h, în flux de azot urmat de aer, pentru definitivarea structurii.

7 *Oxizi ternari ZrO_2 -8% Y_2O_3 -x% CeO_2 ($x = 5-20$)*

8 **Exemplul 8.** Într-un pahar Berzelius, se introduc, sub agitare puternică, 2,8 g
9 bromură de cetiltrimetilamoniu în 50 ml apă distilată. După 2 h de agitare, se adaugă o
10 soluție apoasă a precursorilor anorganici, obținută prin dizolvarea a 5,9 g $ZrOCl_2$, 1,3 g
11 $Y(NO_3)_3$, respectiv, 0,458 g $Ce(NO_3)_3$ și se continuă agitarea timp de 2 h, după care se
12 adaugă 9 g uree, ca agent de hidroliză, și se crește temperatura la 80°C, timp de 4 h. Se
13 reglează pH-ul la valoarea 9, cu o soluție de hidroxid de tetrametilamoniu (soluție apoasă
14 25%) și se continuă agitarea timp de 12 h, reducând temperatura la temperatura camerei,
15 pentru a favoriza procesul de maturare. Amestecul obținut este încărcat într-o autoclavă,
16 pentru tratamentul hidrotermal și este lăsat la temperatura de 100°C, timp de 3 zile.
17 Precipitatul obținut astfel este filtrat și spălat cu apă distilată, uscat la temperatura de 100°C,
18 timp de 12 h, apoi calcinat la 550°C, timp de 6 h, în flux de azot urmat de aer, pentru
19 definitivarea structurii.

20 **Exemplul 9.** Într-un pahar Berzelius, se introduc, sub agitare puternică, 5,6 g
21 bromură de cetiltrimetilamoniu în 70 ml apă distilată. După 2 h de agitare, se adaugă o
22 soluție apoasă a precursorilor anorganici, obținută prin dizolvarea a 5,9 g $ZrOCl_2$, 1,3 g
23 $Y(NO_3)_3$, respectiv, 0,458 g $Ce(NO_3)_3$ și se continuă agitarea timp de 2 h, după care se
24 adaugă 18 g uree, ca agent de hidroliză, și se crește temperatura la 60°C, timp de 8 h. Se
25 reglează pH-ul la valoarea 10, cu o soluție de hidroxid de tetrametilamoniu (soluție apoasă
26 25%) și se continuă agitarea timp de 24 h, reducând temperatura la temperatura camerei,
27 pentru a favoriza procesul de maturare. Amestecul obținut este încărcat într-o autoclavă,
28 pentru tratamentul hidrotermal, și este lăsat la temperatura de 60°C, timp de 4 zile.
29 Precipitatul obținut astfel este filtrat și spălat cu apă distilată, uscat la temperatura de 100°C,
30 timp de 12 h, apoi calcinat la 550°C, timp de 6 h, în flux de azot urmat de aer, pentru
31 definitivarea structurii.

32 **Exemplul 10.** Într-un pahar Berzelius, se introduc, sub agitare puternică, 2,8 g
33 bromură de cetiltrimetilamoniu în 50 ml apă distilată. După 2 h de agitare, se adaugă o
34 soluție apoasă a precursorilor anorganici, obținută prin dizolvarea a 5,57 g $ZrOCl_2$, 1,3 g
35 $Y(NO_3)_3$, respectiv, 0,916 g $Ce(NO_3)_3$ și se continuă agitarea timp de 2 h, după care se
36 adaugă 9 g uree, ca agent de hidroliză, și se crește temperatura la 80°C, timp de 4 h. Se
37 reglează pH-ul la valoarea 9, cu o soluție de hidroxid de tetrametilamoniu (soluție apoasă
38 25%) și se continuă agitarea timp de 12 h, reducând temperatura la temperatura camerei,
39 pentru a favoriza procesul de maturare. Amestecul obținut este încărcat într-o autoclavă,
40 pentru tratamentul hidrotermal, și este lăsat la temperatura de 100°C, timp de 3 zile.
41 Precipitatul obținut astfel este filtrat și spălat cu apă distilată, uscat la temperatura de 100°C,
42 timp de 12 h, apoi calcinat la 550°C, timp de 6 h, în flux de azot urmat de aer, pentru
43 definitivarea structurii.

44 **Exemplul 11.** Într-un pahar Berzelius, se introduc, sub agitare puternică, 2,8 g
45 bromură de cetiltrimetilamoniu în 50 ml apă distilată. După 2 h de agitare, se adaugă o
46 soluție apoasă a precursorilor anorganici, obținută prin dizolvarea a 5,2 g $ZrOCl_2$, 1,3 g
47 $Y(NO_3)_3$, respectiv, 1,374 g $Ce(NO_3)_3$ și se continuă agitarea timp de 2 h, după care se
adaugă 9 g uree, ca agent de hidroliză, și se crește temperatura la 80°C, timp de 4 h.

RO 127596 B1

Se reglează pH-ul la valoarea 9, cu o soluție de hidroxid de tetrametilamoniu (soluție apoasă 25%) și se continuă agitarea timp de 12 h, reducând temperatura la temperatura camerei, pentru a favoriza procesul de maturare. Amestecul obținut este încărcat într-o autoclavă, pentru tratamentul hidrotermal, și este lăsat la temperatura de 100°C, timp de 3 zile. Precipitatul obținut astfel este filtrat și spălat cu apă distilată, uscat la temperatura de 100°C, timp de 12 h, apoi calcinat la 550°C, timp de 6 h, în flux de azot urmat de aer, pentru definitivarea structurii.

Exemplul 12. Într-un pahar Berzelius, se introduc, sub agitare puternică, 3,6 g bromură de cetiltrimetilamoniu în 50 ml apă distilată. După 2 h de agitare, se adaugă o soluție apoasă a precursorilor anorganici, obținută prin dizolvarea a 5,2 g $ZrOCl_2$, 1,3 g $Y(NO_3)_3$, respectiv, 1,374 g $Ce(NO_3)_3$ și se continuă agitarea timp de 2 h, după care se adaugă 11,5 g uree, ca agent de hidroliză, și se crește temperatura la 80°C, timp de 4 h. Se reglează pH-ul la valoarea 9, cu o soluție de hidroxid de tetrametilamoniu (soluție apoasă 25%) și se continuă agitarea timp de 6 h, reducând temperatura la temperatura camerei, pentru a favoriza procesul de maturare. Amestecul obținut este încărcat într-o autoclavă, pentru tratamentul hidrotermal, și este lăsat la temperatura de 120°C, timp de 1 zi. Precipitatul obținut astfel este filtrat și spălat cu apă distilată, uscat la temperatura de 100°C, timp de 12 h, apoi calcinat la 550°C, timp de 6 h, în flux de azot urmat de aer, pentru definitivarea structurii.

Exemplul 13. Într-un pahar Berzelius, se introduc, sub agitare puternică, 2,8 g bromură de cetiltrimetilamoniu în 50 ml apă distilată. După 2 h de agitare, se adaugă o soluție apoasă a precursorilor anorganici, obținută prin dizolvarea a 4,8 g $ZrOCl_2$, 1,3 g $Y(NO_3)_3$, respectiv, 1,832 g $Ce(NO_3)_3$ și se continuă agitarea timp de 2 h, după care se adaugă 9 g uree, ca agent de hidroliză, și se crește temperatura la 80°C, timp de 4 h. Se reglează pH-ul la valoarea 9, cu o soluție de hidroxid de tetrametilamoniu (soluție apoasă 25%) și se continuă agitarea timp de 12 h, reducând temperatura la temperatura camerei, pentru a favoriza procesul de maturare. Amestecul obținut este încărcat într-o autoclavă, pentru tratamentul hidrotermal, și este lăsat la temperatura de 100°C, timp de 3 zile. Precipitatul obținut astfel este filtrat și spălat cu apă distilată, uscat la temperatura de 100°C, timp de 12 h, apoi calcinat la 550°C, timp de 6 h, în flux de azot urmat de aer, pentru definitivarea structurii.

Exemplul 14. Într-un pahar Berzelius, se introduc, sub agitare puternică, 4,5 g surfactant neionic - Brij 97 în 50 ml apă distilată. După 2 h de agitare, se adaugă o soluție apoasă a precursorilor anorganici, obținută prin dizolvarea a 5,57g $ZrOCl_2$, 1,3 g $Y(NO_3)_3$, respectiv, 0,916 g $Ce(NO_3)_3$ și se continuă agitarea timp de 2 h, după care se adaugă 9 g uree, ca agent de hidroliză, și se crește temperatura la 80°C, timp de 4 h. Se reglează pH-ul la valoarea 9, cu o soluție de hidroxid de tetrametilamoniu (soluție apoasă 25%) și se continuă agitarea timp de 12 h, reducând temperatura la temperatura camerei, pentru a favoriza procesul de maturare. Amestecul obținut este încărcat într-o autoclavă, pentru tratamentul hidrotermal și este lăsat la temperatura de 100°C, timp de 3 zile. Precipitatul obținut astfel este filtrat și spălat cu apă distilată, uscat la temperatura de 100°C, timp de 12 h, apoi calcinat la 550°C, timp de 6 h, în flux de azot urmat de aer, pentru definitivarea structurii.

Exemplul 15. Într-un pahar Berzelius, se introduc, sub agitare puternică, 3 g poli(etilen glicol)-bloc-poli(propilen glicol)-bloc-poli(etilen glicol) în 50 ml apă distilată. După 2 h de agitare, se adaugă o soluție apoasă a precursorilor anorganici, obținută prin dizolvarea a 5,57g $ZrOCl_2$, 1,3 g $Y(NO_3)_3$, respectiv, 0,916 g $Ce(NO_3)_3$ și se continuă agitarea timp de 2 h. După care, se adaugă 9 g uree, ca agent de hidroliză, și se crește temperatura

RO 127596 B1

1 la 80°C, timp de 4 h. Se reglează pH-ul la valoarea 9, cu o soluție de hidroxid de
2 tetrametilamoniu (soluție apoasă 25%) și se continuă agitarea timp de 12 h, reducând
3 temperatura la temperatura camerei, pentru a favoriza procesul de maturare. Amestecul
4 obținut este încărcat într-o autoclavă, pentru tratamentul hidrotermal și este lăsat la
5 temperatura de 100°C, timp de 3 zile. Precipitatul obținut astfel este filtrat și spălat cu apă
6 distilată, uscat la temperatura de 100°C, timp de 12 h, apoi calcinat la 550°C, timp de 6 h,
7 în flux de azot urmat de aer, pentru definitivarea structurii.

8 **Exemplul 16.** Într-un pahar Berzelius, se introduc, sub agitare puternică, 1,58 g
9 Pluronic F68-polioxietilen-polioxipropilen bloc-copolimer în 50 ml apă distilată. După 2 h de
10 agitare, se adaugă o soluție apoasă a precursorilor anorganici, obținută prin dizolvarea a
11 5,57 g $ZrOCl_2$, 1,3 g $Y(NO_3)_3$, respectiv, 0,916 g $Ce(NO_3)_3$ și se continuă agitarea timp de 2 h,
12 după care se adaugă 9 g uree, ca agent de hidroliză, și se crește temperatura la 80°C, timp
13 de 4 h. Se reglează pH-ul la valoarea 9, cu o soluție de hidroxid de tetrametilamoniu (soluție
14 apoasă 25%) și se continuă agitarea timp de 12 h, reducând temperatura la temperatura
15 camerei, pentru a favoriza procesul de maturare. Amestecul obținut este încărcat într-o
16 autoclavă, pentru tratamentul hidrotermal și este lăsat la temperatura de 100°C, timp de 3
17 zile. Precipitatul obținut astfel este filtrat și spălat cu apă distilată, uscat la temperatura de
18 100°C, timp de 12 h, apoi calcinat la 550°C, timp de 6 h, în flux de azot urmat de aer, pentru
19 definitivarea structurii.

20 **Exemplul 17.** Într-un pahar Berzelius, se introduc, sub agitare puternică, 4,5 g
21 polioxietilen (6) tridecil eter- $C_{13}H_{27}(OCH_2CH_2)_nOH$, $n=6$ în 50 ml apă distilată. După 2 h de
22 agitare, se adaugă o soluție apoasă a precursorilor anorganici, obținută prin dizolvarea a
23 5,57 g $ZrOCl_2$, 1,3 g $Y(NO_3)_3$, respectiv, 0,916 g $Ce(NO_3)_3$ și se continuă agitarea timp de 2 h,
24 după care se adaugă 9 g uree, ca agent de hidroliză, și se crește temperatura la 80°C, timp
25 de 4 h. Se reglează pH-ul la valoarea 9, cu o soluție de hidroxid de tetrametilamoniu (soluție
26 apoasă 25%) și se continuă agitarea timp de 12 h, reducând temperatura la temperatura
27 camerei, pentru a favoriza procesul de maturare. Amestecul obținut este încărcat într-o
28 autoclavă, pentru tratamentul hidrotermal, și este lăsat la temperatura de 100°C, timp de 3
29 zile. Precipitatul obținut astfel este filtrat și spălat cu apă distilată, uscat la temperatura de
30 100°C, timp de 12 h, apoi calcinat la 550°C, timp de 6 h, în flux de azot urmat de aer, pentru
31 definitivarea structurii.

Oxizi ternari $ZrO_2-8\%Y_2O_3-x\%NiO$ ($x = 5-20$)

32 **Exemplul 18.** Într-un pahar Berzelius, se introduc, sub agitare puternică, 2,8 g
33 bromură de cetiltrimetilamoniu în 50 ml apă distilată. După 2 h de agitare, se adaugă o
34 soluție apoasă a precursorilor anorganici, obținută prin dizolvarea a 5,9 g $ZrOCl_2$, 1,3 g
35 $Y(NO_3)_3$, respectiv, 0,30 g $Ni(NO_3)_2$ și se continuă agitarea timp de 2 h, După care se adaugă
36 9 g uree, ca agent de hidroliză, și se crește temperatura la 80°C, timp de 4 h. Se reglează
37 pH-ul la valoarea 9, cu o soluție de hidroxid de tetrametilamoniu (soluție apoasă 25%) și se
38 continuă agitarea timp de 12 h, reducând temperatura la temperatura camerei, pentru a
39 favoriza procesul de maturare. Amestecul obținut este încărcat într-o autoclavă, pentru
40 tratamentul hidrotermal, și este lăsat la temperatura de 100°C, timp de 3 zile. Precipitatul
41 obținut astfel este filtrat și spălat cu apă distilată, uscat la temperatura de 100°C, timp de
42 12 h, apoi calcinat la 550°C, timp de 6 h, în flux de azot urmat de aer, pentru definitivarea
43 structurii.

44 **Exemplul 19.** Într-un pahar Berzelius, se introduc, sub agitare puternică, 3,6 g
45 bromură de cetiltrimetilamoniu în 80 ml apă distilată. După 1 h de agitare, se adaugă o
46 soluție apoasă a precursorilor anorganici, obținută prin dizolvarea a 5,9 g $ZrOCl_2$, 1,3 g
47 $Y(NO_3)_3$, respectiv, 0,30 g $Ni(NO_3)_2$ și se continuă agitarea timp de 4 h, după care se adaugă

RO 127596 B1

11,5 g uree, ca agent de hidroliză, și se crește temperatura la 40°C, timp de 8 h. Se reglează pH-ul la valoarea 9, cu o soluție de hidroxid de tetrametilamoniu (soluție apoasă 25%) și se continuă agitarea timp de 6 h, reducând temperatura la temperatura camerei, pentru a favoriza procesul de maturare. Amestecul obținut este încărcat într-o autoclavă, pentru tratamentul hidrotermal, și este lăsat la temperatura de 80°C, timp de 4 zile. Precipitatul obținut astfel este filtrat și spălat cu apă distilată, uscat la temperatura de 100°C, timp de 12 h, apoi calcinat la 550°C, timp de 6 h, în flux de azot urmat de aer, pentru definitivarea structurii.

Exemplul 20. Într-un pahar Berzelius, se introduc, sub agitare puternică, 2,8 g bromură de cetiltrimetilamoniu în 50 ml apă distilată. După 2 h de agitare, se adaugă o soluție apoasă a precursorilor anorganici, obținută prin dizolvarea a 5,57g $ZrOCl_2$, 1,3 g $Y(NO_3)_3$, respectiv, 0,613 g $Ni(NO_3)_2$ și se continuă agitarea timp de 2 h, după care se adaugă 9 g uree, ca agent de hidroliză, și se crește temperatura la 80°C, timp de 4 h. Se reglează pH-ul la valoarea 9, cu o soluție de hidroxid de tetrametilamoniu (soluție apoasă 25%) și se continuă agitarea timp de 12 h, reducând temperatura la temperatura camerei, pentru a favoriza procesul de maturare. Amestecul obținut este încărcat într-o autoclavă, pentru tratamentul hidrotermal, și este lăsat la temperatura de 100°C, timp de 3 zile. Precipitatul obținut astfel este filtrat și spălat cu apă distilată, uscat la temperatura de 100°C, timp de 12 h, apoi calcinat la 550°C, timp de 6 h, în flux de azot urmat de aer, pentru definitivarea structurii.

Exemplul 21. Într-un pahar Berzelius, se introduc, sub agitare puternică, 2,8 g bromură de cetiltrimetilamoniu în 50 ml apă distilată. După 30 min de agitare, se adaugă o soluție apoasă a precursorilor anorganici, obținută prin dizolvarea a 5,57g $ZrOCl_2$, 1,3 g $Y(NO_3)_3$, respectiv, 0,613 g $Ni(NO_3)_2$ și se continuă agitarea timp de 2 h, după care se adaugă 9 g uree, ca agent de hidroliză, și se crește temperatura la 60°C, timp de 4 h. Se reglează pH-ul la valoarea 9, cu o soluție de hidroxid de tetrametilamoniu (soluție apoasă 25%) și se continuă agitarea timp de 6 h, reducând temperatura la temperatura camerei, pentru a favoriza procesul de maturare. Amestecul obținut este încărcat într-o autoclavă, pentru tratamentul hidrotermal, și este lăsat la temperatura de 80°C, timp de 4 zile. Precipitatul obținut astfel este filtrat și spălat cu apă distilată, uscat la temperatura de 100°C, timp de 12 h, apoi calcinat la 550°C, timp de 6 h, în flux de azot urmat de aer, pentru definitivarea structurii.

Exemplul 22. Într-un pahar Berzelius, se introduc, sub agitare puternică, 2,8 g bromură de cetiltrimetilamoniu în 50 ml apă distilată. După 2 h de agitare, se adaugă o soluție apoasă a precursorilor anorganici, obținută prin dizolvarea a 4,87 g $ZrOCl_2$, 1,3 g $Y(NO_3)_3$, respectiv, 1,227 g $Ni(NO_3)_2$ și se continuă agitarea timp de 2 h, după care se adaugă 9 g uree, ca agent de hidroliză, și se crește temperatura la 80°C, timp de 4 h. Se reglează pH-ul la valoarea 9, cu o soluție de hidroxid de tetrametilamoniu (soluție apoasă 25%) și se continuă agitarea timp de 12 h, reducând temperatura la temperatura camerei, pentru a favoriza procesul de maturare. Amestecul obținut este încărcat într-o autoclavă, pentru tratamentul hidrotermal, și este lăsat la temperatura de 100°C, timp de 3 zile. Precipitatul obținut astfel este filtrat și spălat cu apă distilată, uscat la temperatura de 100°C, timp de 12 h, apoi calcinat la 550°C, timp de 6 h, în flux de azot urmat de aer, pentru definitivarea structurii.

RO 127596 B1

Revendicări

1

3

1. Procedeu de sinteză a oxizilor mezostructurați, binari sau ternari, cu proprietăți electrocatalitice, pentru electrozii pilelor de combustie cu electrolit solid, **caracterizat prin aceea că** acesta cuprinde următoarele etape:

5

7

a. dispersia surfactantului în apă bidistilată și adăugarea precursorilor anorganici astfel încât raportul molar metal:surfactant să varieze între 2 și 4;

9

b. inițierea hidrolizei prin adăugarea de uree, astfel încât raportul surfactant:uree să fie menținut la o valoare de 0,05 și, după ce adăugarea ureei s-a terminat, creșterea temperaturii la o valoare cuprinsă între 40 și 80°C, timp de 4...8 h;

11

c. inițierea gelifierii prin reglarea pH-ului la o valoare de 9 sau 10, utilizând o soluție apoasă a unei sări cuaternare de amoniu, de exemplu, soluție apoasă 25% de hidroxid de tetrametilamoniu;

13

15

d. maturarea la temperatura camerei, timp de 6...20 h și tratarea hidrotermală la temperaturi cuprinse între 80 și 120°C, timp de 1...4 zile;

17

e. filtrarea precipitatului obținut și spălarea cu apă distilată;

17

f. uscarea la 100°C, timp de 12 h și calcinarea la 550°C, timp de 6 h, în flux de azot urmat de aer.

19

21

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** oxizii mezostructurați obținuți prezintă nanoparticule de solid cu dimensiunea cuprinsă între 6 și 10 nm, care au un grad ridicat de uniformitate a dimensiunilor, o structură poroasă cu un anumit grad de ordonare formată din mezopori cu o distribuție îngustă a dimensiunilor și un diametru mediu cuprins între 2 și 8 nm și o suprafață specifică cuprinsă între 100 și 150 m²/g.

23

25

3. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** se obțin oxizi binari de tip CeO₂ - x% PrO₂, în care x = 5, 10, 20, 40, 50 și 90, și/sau oxizi ternari de tip ZrO₂ - 8% Y₂O₃ - x% CeO₂ sau ZrO₂ - 8% Y₂O₃ - x% NiO, în care x = 5, 10, 15 și 20.

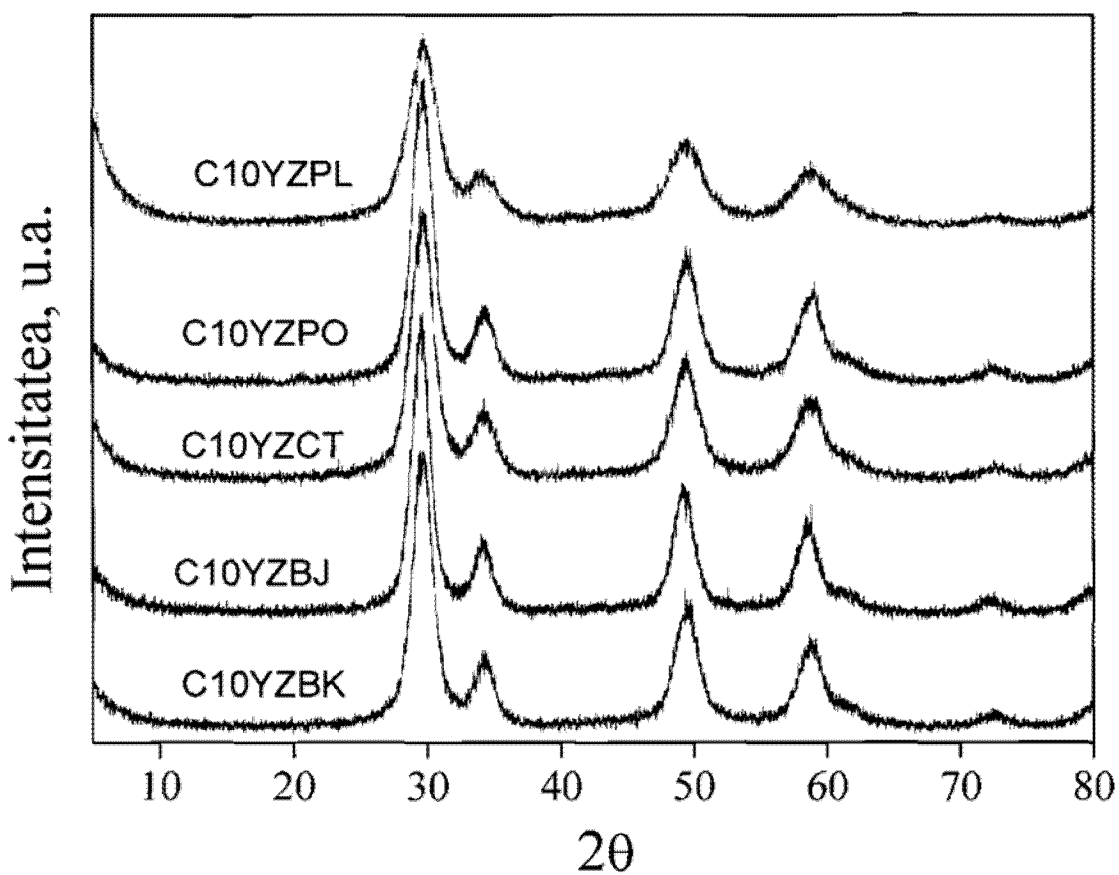


Fig. 1

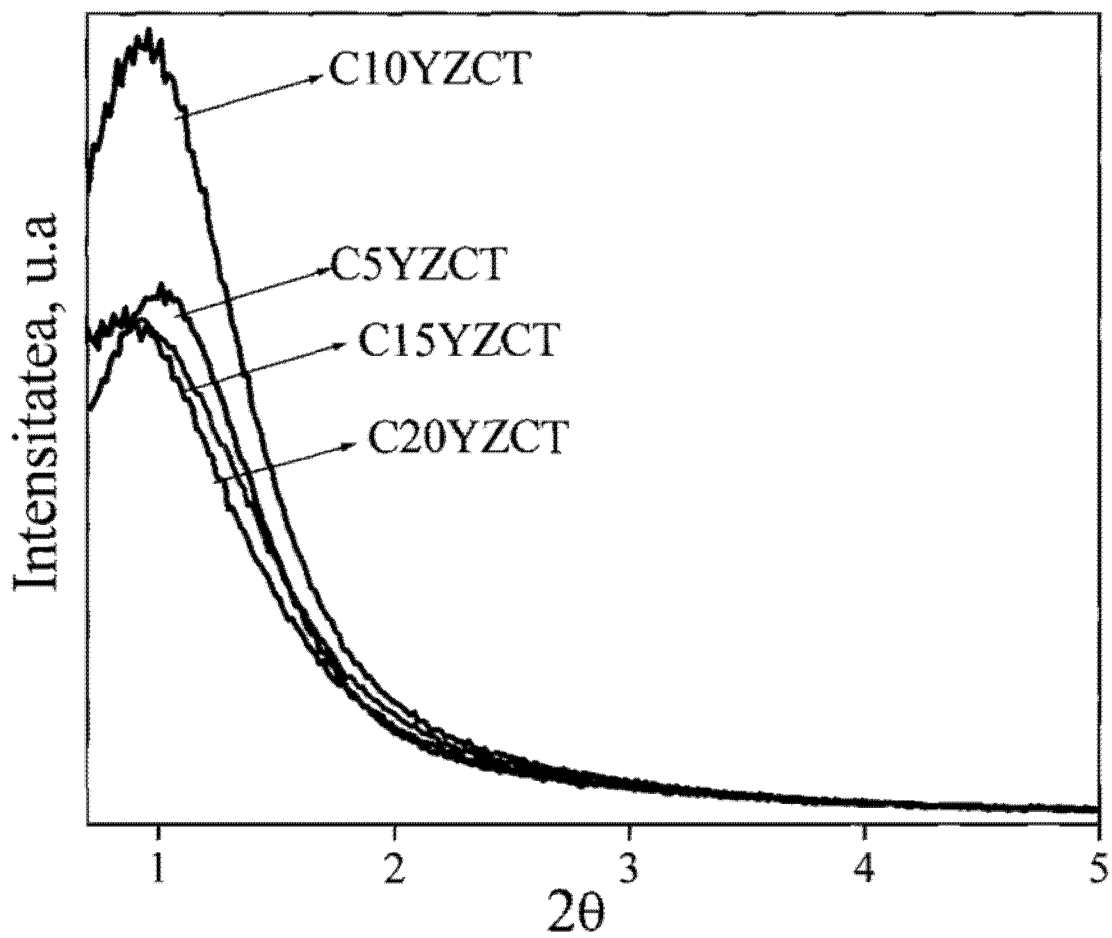


Fig. 2

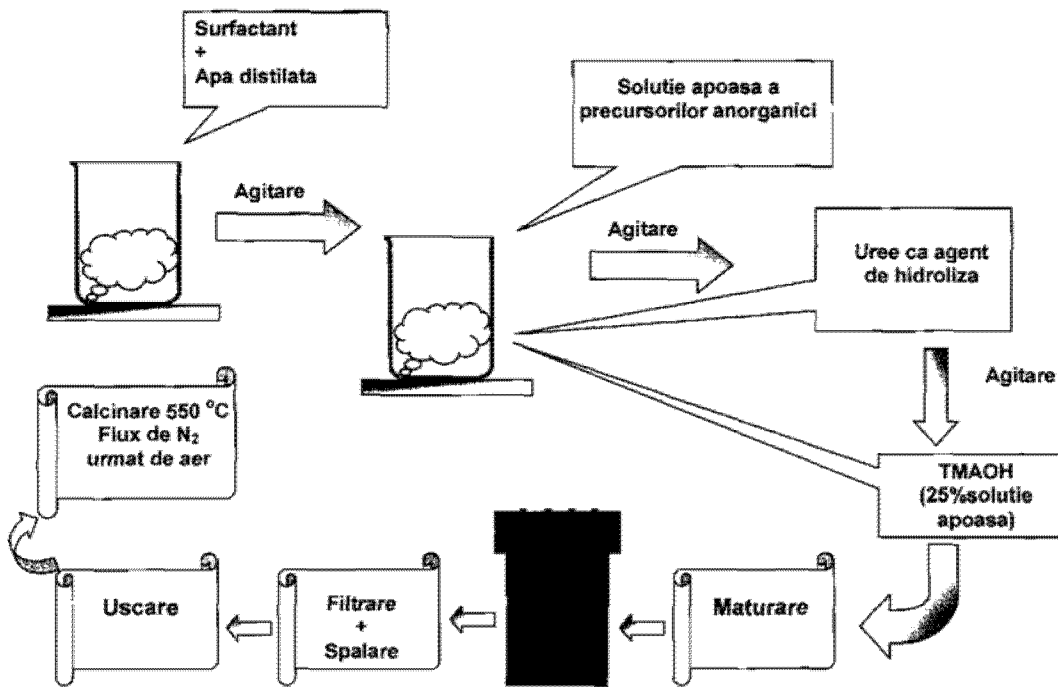


Fig. 3