



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00112

(22) Data de depozit: 20/02/2019

(41) Data publicării cererii:
28/08/2020 BOPI nr. 8/2020

(71) Solicitant:
• NANOM MEMS S.R.L.,
STR. GEORGE COȘBUC NR.9, RĂȘNOV,
BV, RO

(72) Inventatori:
• COBIANU CORNEL,
ȘOS. BUCUREȘTI-MĂGURELE NR.72 D,
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
• GHEORGHE MARIN, STR.FLORILOR
NR.26, RĂȘNOV, BV, RO

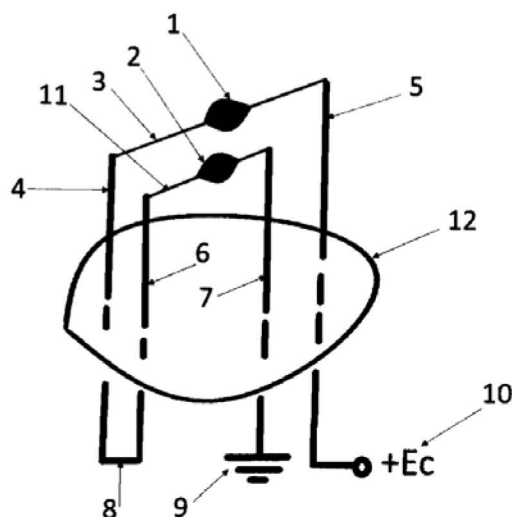
(54) SENZOR DE GAZE INFLAMABILE PE BAZĂ
DE CATALIZATOR FĂRĂ METALE NOBILE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de realizare a unui senzor de detecție a unor gaze inflamabile, bazat pe filament încălzit de platină, cu un detector care conține un material catalizator în compoziția căruia nu intră metale prețioase și compensator fără funcție catalitică. Procedeu conform invenției constă în folosirea, ca material catalitic al detectorului, a compozitelor binare pe bază de oxid de ceriu dopat, de tipul $Ce_{1-x}M_xO_y$ cu $M = Mn, Co, Fe, Ni, Cu, x \leq 0,5$ și $y < 2$, a compozitelor ternare de tipul $Ce_{1-x-z}M_1M_2O_y$, cu $1-x-z \geq 0,5, x < 0,5, y < 2$ și cationii M_1 și M_2 din același grup de metale M de mai sus, sau compozitelor cuaternare $Ce_{1-x-z-w}M_1M_2M_3O_y$, cu $1-x-z-w \geq 0,5, x < 0,5, z < 0,5, w < 0,5, y < 2$ și cationii M_1, M_2, M_3 din același grup de metale M , compozitele impregnându-se omogen încă din fazade soluție pe alumină dopată cu lantan, $\gamma - Al_2O_3 - 4\% La_2O_3$ de mare stabilitate termică și arie specifică de min $100 m^2/g$, materialul necatalitic al compensatorului fiind din același tip de alumină folosită în compoziția detectorului, iar pentru sinteza materialului catalitic din compoziția senzorului de detecție a gazelor inflamabile se folosește metoda hidrotermală.

Revendicări: 20

Figuri: 1



Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



16

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRC.
Cerere de brevet de invenție
Nr. a 2019 00112
Data depozit ... 20-02-2019

SENZOR DE GAZE INFLAMABILE PE BAZA DE CATALIZATOR FARA METALE NOBILE

Senzorii de gaze inflamabile de tip rezistiv bazați pe creșterea rezistenței unui fir de platină ca urmare a încălzirii determinate de reacția exotermă de oxidare a gazelor inflamabile de tip hidrogen, monoxid de carbon, și a tuturor hidrocarburilor (etan, propan, metan, pentan, butan, etc.) pe suprafața platinei au fost printre primii senzori inventați pentru monitorizarea emisiilor de gaze toxice și inflamabile din medii industriale, ca în cazul industriei miniere și petrochimice (1). Acești senzori se mai numesc și pelistori (termen obținut din combinația de cuvinte pellet și resistor) se folosesc atât în aplicații fixe cât și în instrumente portabile pentru detecția de gaze în vederea prevenirii accidentelor de muncă și a incendiilor.

Pentru descrierea mai detaliată a funcționării acestui tip de senzor și pentru a evidenția proprietatea intelectuală așa cum a fost dezvoltată în acest domeniu vom prezenta în continuare patente specifice acestor senzori catalitici (pelistori) de detecție gaze inflamabile, după cum urmează.

În brevetul de invenție US 3092799 (intitulat Apparatus for Detecting Combustible Gases Having an Electrically Conductive Member Enveloped in A Refractory Material) acordat lui Alan Richard Baker în 4 iunie 1963 se prezintă faptul că acești senzori constau dintr-un filament de formă elicoidală din metal prețios peste care se depune un material catalitic sub forma unei biluțe suspendate pe acest fir sau filament ținut la cele două capete cu ajutorul celor doi electrozi, care îl conectează la circuitul electric de citire a răspunsului senzorului. Această rezistență electrică are un coeficient de temperatură diferit de zero și încălzește materialul catalitic depus peste ea. În funcționare, filamentul rezistiv și materialul catalitic ale acestui senzor sunt încălzite la o temperatură mai mică de 900°C, prin aplicarea unei tensiuni electrice pe electrozii de la capetele filamentului bobinat de platină și astfel rezistența se va modifica. Valoarea rezistenței electrice a filamentului este constantă dacă senzorul este menținut în aer curat, lipsit de gaze combustibile. În momentul în care gazul inflamabil atinge suprafața încălzită a materialului catalitic are loc combustia catalitică a aceluia gaz, care este o reacție exotermă cu degajare de căldură. O parte din această căldură generată pe biluța catalitică prin combustia gazelor va încălzi suplimentar rezistența filamentului de platină și astfel rezistența de platină își va modifica valoarea. În cazul pelistorului, această modificare a valorii rezistenței din metal prețios este proporțională cu concentrația de gaz inflamabil din mediul ambiant și astfel se poate înțelege foarte ușor operarea senzorului de tip pelistor ca senzor de detecție gaze inflamabile.

Având în vedere faptul că această creștere suplimentară de rezistență este totuși relativ mică, pentru funcționarea cât mai precisă a senzorului autorul acestui patent propune folosirea a doi senzori de tipul descris mai sus, realizați cu mici deosebiri constructive între ei și care se numesc detector și compensator care apoi se conectează într-o punte Wheatstone. În viziunea inventatorului, detectorul s-a realizat din filament bobinat de platină acoperit cu material catalitic compus din alumina sau bioxid de siliciu impregnat cu metale nobile sub forma unui amestec de platină și paladiu. Compensatorul, pe de altă parte este construit ca și detectorul cu singura deosebire că peste biluța catalitică a detectorului se depune un strat de alumina sau orice material care blochează funcția catalitică a materialului de dedesubt.

15

Concret tehnologia propusă de inventator pentru detector constă în următorii pași :

1. Realizarea rezistenței (filamentului) din platină sub forma unei bobine și contactarea capetelor acesteia de cei doi electrozi.
2. Acoperirea filamentului cu un strat protector din sticlă, sau alumină prin picurarea unei soluții aferente de hidroxid de siliciu, sau de azotat de aluminiu dizolvat în apă, urmată de încălzirea filamentului prin propria alimentare la tensiune electrică. Procesul acesta de picurare și încălzire se poate relua de câteva ori.
3. Acoperirea stratului protector de mai sus cu material catalizator care se obține în mod similar prin amestecul unor soluții apoase ale precursorilor de materiale nobile și alumină (PdCl_2 și $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ și picurarea acestui amestec lichid peste filamentul încălzit prin aplicarea unei tensiuni electrice la capetele filamentului. Acest proces se poate repeta de mai multe ori până la obținerea unei catalizator solid sub forma unei mici sfere în jurul filamentului bobinat și protejat inițial cu sticlă sau alumină.

În vederea realizării compensatorului, care în viziunea autorului nu trebuie expus la aerul contaminat (are deci cameră proprie cu ambiant controlat), procesul tehnologic de mai sus este continuat cu încă un pas tehnologic care constă în acoperirea materialului catalitic cu un strat care nu are proprietăți catalitice cum ar fi oxidul de crom, astfel încât acest compensator să nu-și modifice rezistența datorită prezenței gazului inflamabil. Prin construcție, rezistența electrică a detectorului și a compensatorului sunt egale, atât la temperatura camerei cât și la temperatura de lucru, câtă vreme detectorul este expus la un mediu ambiant lipsit de gaze inflamabile.

O dată realizați, detectorul și compensatorul sunt conectați într-o punte Wheatstone care este perfect echilibrată atunci când detectorul este plasat în aer curat și deci tensiunea de ieșire din punte este egală cu zero. În momentul în care detectorul este expus la mediu ce conține gaze inflamabile, rezistența electrică a acestuia se modifică iar tensiunea electrică la ieșirea din puntea Wheatstone este diferită de zero, ceea ce semnalează prezența gazului inflamabil.

În brevetul de invenție **US 3117843**, (intitulat Detection or Analysis of Gases) acordat lui Alan Richard Baker în 14 ianuarie 1964, același autor descrie modul de realizare a instrumentului care utilizează cei doi senzori cuplați în puntea Wheatstone și prezintă ca noutate faptul că detectorul și compensatorul sunt expuși la același tip de mediu ambiant astfel încât toate modificările datorate îmbătrînirii celor doi senzori să fie identice, iar prin măsurarea diferențială să poată fi eliminate aceste modificări de comportament electric, pentru a nu obține informații eronate de la puntea Wheatstone. În acest patent se precizează în mod explicit că rezistența filamentului din metal prețios are dublu rol, ea fiind folosită atât ca element de încălzire a filamentului și a materialului catalitic cât și ca senzor rezistiv de temperatură.

Brevetul de invenție **US3200011** (intitulat Electrically Heatable Filaments) acordat lui Alan Richard Baker în 10 august 1965 se referă la o metodă de a fabrica un dispozitiv cu încălzire electrică pentru detecția gazelor combustibile în aer prin utilizarea modificării rezistenței electrice a unui filament încălzit electric. Metoda constă în acoperirea filamentului rezistiv cu un material refractar, adăugarea unui catalizator la materialul refractar și apoi acoperirea întregului ansamblu

astfel obținut cu încă un strat refractar. În final dispozitivul astfel obținut este încălzit la 1000°C pentru a facilita catalizatorului să difuzeze la suprafața exterioară. Catalizatorul se obține prin amestecul de paladiu, platină și alumina. Detaliile de compoziție a materialului catalitic sunt exact cele prezentate în brevetul anterior al aceluiași autor, respectiv US 3092799.

Brevetul US 3564474 (intitulat Electrically Heatable Elements) acordat lui Jack Graham Firth și Alfred Guest în 16 februarie 1971 se referă la un element încălzit electric compus din filamant metalic, un material impermeabil la gaze care conține o sticlă cu punct de înmuiere sub 1500°C, care este folosită pentru protecția filamentului și un material catalitic care se depune pe suprafața exterioară a acestui material impermeabil la gaze. Materialul impermeabil la gaze poate fi realizat și prin amestecul dintre un material poros refractar și o sticlă. Un astfel de material impermeabil la gaze cu punct de înmuiere la 920°C are compoziția SiO₂ 54.3%, Al₂O₃ 21%, B₂O₃ 8%, CaO 13.5%, BaO 3.1%.

Analiza proprietății intelectuale aferente realizării de senzori catalitici pentru detecția gazelor inflamabile (pelistor) arată că soluția tehnică folosită pentru fabricarea materialului catalitic al detectorului, așa cum se poate desprinde și din exemplele de brevete prezentate succint mai sus constă în utilizarea metalelor prețioase de tip paladiu, platină, rodiu, care fie se impregnează pe un substrat de alumina fie se amestecă de la început cu precursorul de material suport, care în cele mai multe cazuri este alumina. În varianta cea mai simplă compensatorul se realizează în aceeași tehnologie ca și detectorul doar că pe suportul din alumina nu se mai impregnează sau încorporează materialul catalitic.

Deoarece detectorul și compensatorul se realizează într-o tehnologie similară și lucrează împreună doar că unul este dispozitivul activ (detectorul) iar celălalt (compensatorul) dispozitivul de referință, în cadrul acestei invenții vom propune conceptul de sistem de detecție catalitică bazat pe filament rezistiv autoîncălzit electric.

În prezenta cerere de brevet se propune un nou sistem de detecție în care materialul catalitic nu conține metale prețioase, iar suportul materialului catalitic are o mare stabilitate termică. Ideea novatoare a acestui sistem de detecție este că pentru realizarea materialului catalitic în locul metalelor prețioase se folosesc compozite de oxizi metalici în care oxidarea catalitică a gazelor combustibile se datorează efectului de sinergie a proprietăților fizice și electrochimice rezultate din amestecul unor oxizi metalici, cu formare de soluție solidă (2,3). Ca proprietăți fizice relevante pentru oxidarea catalitică și stabilitatea senzorilor menționăm stabilitate termică mare, arie specifică mare, dimensiune mică de particule policristaline, stres mecanic crescut al rețelei. Ca proprietăți electrochimice relevante pentru cataliză se pot menționa densitate mare de vacanțe de oxigen, energii mici de legătură ale oxigenului din rețea, densitate mare de oxigen activ pe suprafața catalizatorului, mobilitate mare a vacanțelor și atomilor de oxigen, reacții redox reversibile realizate la temperaturi coborâte). Pe de altă parte alumina (Al₂O₃) folosită în mod tradițional ca suport de material catalitic în detector și respectiv material ne-catalitic în compensator este înlocuită în acest nou tip de senzor propus de noi cu compozitul Al₂O₃-4% La₂O₃ (procente de masă) de mare porozitate și stabilitate termică ce va fi descrisă mai jos.

Prezenta invenția se referă în principal la compozite catalitice binare nenobile ($Ce_{1-x}M_xO_y$) ale oxidului de ceriu ca material catalitic gazdă la care se adaugă ca promotori (sau dopanți) oxizii metalici ai metalelor ca Mn, Co, Fe, Ni, Pr, Cu, introduși substituțional în locul cationilor de ceriu și a căror concentrație nu depășește 50% din totalul cationilor metalici ai compusului astfel format ($x \leq 0.5$), iar numărul $y < 2$, indicând o ușoară deficiență de oxigen al compozitului astfel format. Mai concret, aceste compozite catalitice nenobile cuprind oxidul de ceriu, CeO_2 (ceriul este metal din grupul lantanidelor, fiind considerat metal de tip pământ rar) la care se adaugă oxizi cum ar fi oxidul de mangan (MnO_x), oxidul de cobalt (CoO_x), oxidul de praseodim (PrO_x) (praseodimul este metal din grupul lantanidelor, de tip pământ rar), oxizi ai metalelor de tranziție ca oxidul de nichel (NiO_x) și oxidul de fer (FeO_x) precum și alți oxizi cum ar fi oxidul de cupru (CuO_x). Formula generică a oxizilor de dopant scrisă sub forma MO_x are semnificația că se referă la faptul că aceste metale au valențe chimice multiple, respectiv au mai multe stări de oxidare, cum ar fi: Ce^{+3} , Ce^{+4} , Mn^{+2} , Mn^{+3} , Mn^{+4} , Co^{+2} , Co^{+3} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , Pr^{+3} , Pr^{+4} , Cu^{+1} , Cu^{+2} , Cu^{+3} , Ni^{+2} , Ni^{+3}). Aceste stări multiple de oxidare ale cationilor metalici determină o reducere a energiile de activare ale reacțiilor redox reversibile ale oxizilor metalici corespunzători, ceea ce reduce temperaturile la care au loc reacțiile redox ale acestor oxizi și favorizează astfel mecanismele chimice de oxidare a gazelor inflamabile și toxice, respectiv de combustie catalitică a metanului la temperaturi mai mici decât combustia acestor gaze în mediul ambiant (2,3).

În cele ce urmează se vor prezenta pe scurt oxizii metalelor de interes pentru prepararea materialului catalitic nenobil al noii generații de sisteme de detecție catalitică de gaze inflamabile pe bază de filament rezistiv autoîncălzit electric și material catalitic care nu conține metale prețioase (platină Pt, paladiu Pd, rodiu Rh). Principalele proprietăți structurale, morfologice, compoziționale și funcționale (reducere în hidrogen și activitate catalitică) ale compozitelor oxidice de mai jos vor justifica și explica selecția acestora ca materiale catalitice nenobile ale sistemelor de detecție catalitice cu filament rezistiv autoîncălzit electric care catalizează combustia gazelor inflamabile la temperaturi mai mici față de combustia acestora în mediu gazos.

Oxidul ceriu (CeO_2) este oxidul metalic care a fost studiat cel mai intens în ultimele decenii ca material de plecare în realizarea unor catalizatori ai oxidării hidrocarburilor și în general a emisiilor rezultate din arderea combustibilului fosil în motoarele cu ardere internă în vederea minimizării noxelor generate de acestea (4). Oxidul de ceriu a demonstrat o mare capacitate de stocare, eliberare și transport de oxigen precum și de formare de vacanțe de oxigen, aceste proprietăți fiind în același timp la baza reacțiilor redox reversibile prin care au loc tranzițiile $CeO_2-Ce_2O_3$ în funcție de deficitul sau excesul de oxigen din ambiant, proprietăți explicate cu ajutorul modelării cuantice chimice (5). Totuși, aceste proprietăți nu sunt foarte stabile la diverse tratamente termice, în sensul modificării dimensiunii particulelor cristaline și al reducerii drastice a capacității de stocare și transport de oxigen în funcție de temperatura de lucru (6).

În acest context pentru a dezvolta o tehnologie stabilă de material catalitic nenobil pentru sisteme de detecție catalitică cu filament rezistiv autoîncălzit electric propuse în această invenție se vor considera compozitele binare nenobile $Ce_{1-x}M_xO_y$ descrise mai sus. O trăsătură generică și general valabilă a acestor compozite binare o constituie faptul că proprietățile funcționale și de material ale amestecului de oxizi sunt superioare proprietăților fiecăruia dintre componentele ansamblului. Pentru a justifica abordarea originală a tehnologiei de realizare a materialului catalitic ne-nobil vom

prezenta mai detaliat cazul compozitului format din oxid de ceriu ca material gazdă și oxidul de mangan în calitate de dopant sau promotor.

Compozitul binar ne-nobil de tipul oxid de ceriu dopat cu oxid de mangan, $Ce_{1-x}Mn_xO_y$ cu $x \leq 0.5$ se caracterizează prin aceea că raza ionică a manganului este egală cu 0.72 \AA față de 0.87 \AA cât este raza ionică a cationului de ceriu, ceea ce susține încorporarea cationului de mangan în locul celui de ceriu în rețeaua cristalină cubică de tip fluorită, cu obținerea unui parametru de rețea mai mic decât al reței gazdă de oxid de ceriu. Rezultatele de analiză de difracție cu raze X (XRD) pe pulberi de compozite $Ce_{1-x}Mn_xO_y$ cu $x \leq 0.5$, $y < 2$ realizate prin metoda coprecipitării azotaților de precursori metalici în soluție apoasă în prezența agentului precipitator de NH_3 (pH=9), uscate la $100^\circ C$ (12 h) și calcinate la $500^\circ C$ (5 h în aer) au confirmat existența rețelei cristaline cubice de tip fluorită și au demonstrat că față de cazul oxidului de ceriu pur anumite maxime de difracție sunt translatate ușor către unghiuri Bragg mai mari. Rezultatul cel mai important obținut din analiza XRD a fost faptul ca dopantul formează o soluție solidă cu materialul gazdă, ceea ce demonstrează o încorporare omogenă a oxidului de mangan în oxidul de ceriu (3). De asemenea s-a observat că dimensiunea particulei de compozit de oxid de ceriu dopat cu mangan (7.2 nm) este mai mică decât a oxidului gazdă de ceriu (8.9 nm). Din aceleași analize de XRD s-a calculat stresul mecanic în rețeaua compozitului $Ce_{1-x}Mn_xO_y$ și a rezultat că acesta este de aproape 15 ori mai mare decât al rețelei de oxid de ceriu nedopat!. Acest stress favorizează difuzia accelerată a atomilor și vacanțelor de oxygen prin rețea.

Din izotermele de adsorbție-desorbție de tip Brunauer-Emmett-Teller (BET) s-a dedus că aria specifică a compozitului $Ce_{1-x}Mn_xO_y$ este de $58 \text{ m}^2/\text{gram}$ față de $41 \text{ m}^2/\text{gram}$ pentru oxidul de ceriu pur.

Analizele de microscopie electronica de înaltă rezoluție prin transmisie (HRTEM) au furnizat mărimi de particule de ordinul $4\text{-}10 \text{ nm}$ în bună concordanță cu rezultatele obținute din difracția de raze X (3). De remarcat că analiza HRTEM nu a revelat plane cristaline specifice oxizilor de dopant pentru $Ce_{0.8}Mn_{0.2}O_y$ aceste rapoarte molare de sinteză, ceea ce susține suplimentar încorporarea substituțională a atomilor de ceriu cu atomi de dopant în rețeaua de oxid de ceriu, și deci formarea unei soluții solide de oxid de ceriu și oxid de mangan.

Spectroscopia RAMAN pune în evidență modul simetric de "respirație" al atomilor de oxygen, cu maximul la 465 cm^{-1} , aferent unei vibrații de întindere a unităților CeO_8 mod care este foarte sensibil la modificările structurale și nestoichiometrie (3)

Aceste modificări structurale pot determina apariția unor maxime mai largi în domeniul $550\text{-}650 \text{ cm}^{-1}$, atribuite defectelor de rețea ce conduc la formarea vacanțelor de oxygen. De remarcat faptul că nu apar benzi RAMAN specifice oxidului dopant reconfirmând formarea soluției solide de tip cubic fluorită caracteristică a oxidului de ceriu, la rapoartele molare de sinteză folosite.

Rezultatele investigațiilor de x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) au pus în evidență speciile chimice prezente pe suprafață și stările de oxidare ale acestora, după cum urmează. Pe suprafață s-au identificat ambele stări de oxidare ale ionului de ceriu, dar cu o concentrație mărită de Ce^{3+} . Spectrele de XPS ridicate pentru energiile de legătură $525\text{-}537 \text{ eV}$ au permis identificarea diferitelor tipuri de legături ale oxygenului pe suprafață după cum urmează: O_a este oxygenul legat în rețea, O_b este oxygenul adsorbit pe suprafață sub forma de super oxid (O_2^-) și peroxid (O_2^{2-}) și O_c este oxygenul prezent în grupări hidroxil (OH), apa chemisorbită și carbonați. S-a constatat faptul că oxygenul din rețea are energia de legătură cea mai mică în cazul $Ce_{0.8}Mn_{0.2}O_x$ ($529\text{-}530$

eV) și deci este cel mai slab legat în raport cu alte compozite oxidice $Ce_{1-x}M_xO_y$ ($M=Fe, Pr$) ceea ce favorizează ruperea lui din rețea (3).

Este bine știut faptul că un rol important în oxidarea gazelor emise de motoarele cu ardere internă (soot) îl are oxigenul adsorbit pe suprafață (O_β), denumit și oxigenul activ (3). Având în vedere că CH_4 nereacționat este unul din gazele incluse în compoziția acestui soot și că CH_4 este și gazul care necesită temperatura cea mai ridicată de detecție, mecanismul de oxidare al soot-ului pe bază de oxigen activ este foarte relevant și pentru funcționarea sistemului de detecție cu filament autoîncălzit electric propus în această invenție. Din XPS se obține că în cazul compozitului $CeO_{0.8}Mn_{0.2}O_x$ se obține o concentrație foarte mare de oxigen activ și deci acest dopant este util în detecția a metanului ca gaz reprezentativ ce trebuie detectat cu noul sistem de detecție. Tot cu ajutorul spectroscopiei XPS s-a determinat starea de oxidare a dopantului de oxid de mangan și s-a remarcat că manganul se găsește în stări multiple de oxidare ca Mn^{2+} , Mn^{3+} și Mn^{4+} în compozitul $CeO_{0.8}Mn_{0.2}O_x$, ceea ce demonstrează interacția puternică între CeO_2 și MnO_x , caracterizată inclusiv prin scăderea energiei de legătură a oxigenului din rețea ce favorizează formarea de vacanțe de oxigen!

Studiile de reducere a compozitului $Ce_{0.8}Mn_{0.2}O_x$ în atmosferă de hidrogen au arătat că există două maxime de consum de hidrogen, unul la $227^\circ C$ când are loc reducerea Mn^{4+} la Mn^{3+} (adică MnO_2 trece în Mn_2O_3) și altul la $327^\circ C$ când are loc reducerea Mn^{3+} în Mn^{2+} (Mn_2O_3 trece în MnO). Spre comparație, CeO_2 nedopat are două maxime de consum de hidrogen la temperaturi mult mai mari și anume unul la $523^\circ C$ și altul la $823^\circ C$ și acestea se corelează cu reducerea stării de oxidare Ce^{4+} specifice CeO_2 în starea de oxidare Ce^{3+} specifice Ce_2O_3 , mai întâi pe suprafață și apoi pe următorul rând de atomi de ceriu către interior. Se poate astfel demonstra că oxizii dopați ai ceriului au în general temperaturi de reducere mai mici decât CeO_2 nedopat. Iată că și aceste rezultate sunt în concordanță cu cele de XPS care arată labilitatea legăturii oxigenului ca punte în Ce-O-Mn în soluția solidă $Ce_{0.8}Mn_{0.2}O_y$ care poate astfel să furnizeze oxigen activ și un număr mare de vacanțe de oxigen cu o mobilitate mare de mișcare prin rețea datorată și stress-ului mare intern, conform rezultatelor de XRD.

Rezultatele de combustie catalitică a emisiilor auto ("soot" în limba engleză) la suprafața $CeO_{0.8}Mn_{0.2}O_x$ au arătat că la temperatura de $400^\circ C$ se oxidează catalitic circa 50% din concentrația de soot și deci $T_{50}=400^\circ C$ (3). Acest rezultat de combustie catalitică se explică prin concentrația mare de oxigen activ pe suprafața catalizatorului compozit de tip $Ce_{0.8}Mn_{0.2}O_y$. Spre comparație oxidul de ceriu pur are $T_{50}=627^\circ C$!.

Un aspect practic al utilizării acestor compozite ca materiale catalitice îl constituie eficiența catalitică a acestora când sunt depuse pe materialul de suport. Un rezultat de activitate catalitică din literatură (7) a demonstrat că atunci când compozitul $Ce_{1-x}Mn_xO_y$ cu $x \leq 0.5$ reprezintă 15 procente de masa din pulberea compusă din compozit și γ -alumina, conversia catalitică a 50% din cantitatea de metan de la intrare (în CO_2 și H_2O) s-a produs la o temperatură (T_{50}) de circa $450^\circ C$, iar 90% din cantitate de metan a fost convertit la temperatura T_{90} de $460^\circ C$, o temperatură comparabilă cu cea existentă în senzorii catalitici de gaze inflamabile pe bază de material catalitic ce conține metale prețioase.

În mod similar celelalte compozite catalitice $Ce_{1-x}M_xO_y$ (cu $M=Co, Ni, Pr, Fe, Cu$) enunțate mai sus au proprietăți catalitice superioare față de oxidul de ceriu pur (3, 8). Fără a mai face o prezentare detaliată putem menționa că și aceste compozite binare au arie specifică mai mare,

stress mecanic al rețelei mai mare, dimensiune de particular mai mică, oxigenul din rețea mai slab legat, oxigenul adsorbit pe suprafață într-o cantitate mai mare față de oxidul de ceriu pur ca material gazdă. În mod similar acești dopanți au stări de oxidare multiplă și compozitul format de oxidul de ceriu cu acestea prezintă temperaturi de reducere mai mici decât oxidul de ceriu pur (3,8). Desigur, pot exista anumite anumite diferențe între acești dopanți în ceea ce constă diversele temperaturi de reducere ori intensitatea legăturii de oxigen ori cantitatea de oxigen absorbit, ori chiar valoarea temperaturilor T_{50} și T_{90} , dar pe ansamblu efectul catalitic al compozitelor nenobile de mai sus în combustia gazelor toxice (monoxidul de carbon, CO) și inflamabile (CH_4 și soot) a fost deja demonstrat, ceea ce susține aplicabilitatea lor la dezvoltarea unor noi generații de senzori catalitici de gaz, bazați pe material catalitic ne-nobil.

Prezentăm în continuare elementele constructive ale sistemului de detecție de gaze inflamabile care face obiectul acestei invenții.

În Fig. 1 se prezintă schema de principiu a unui sistem original de detecție catalitică ne-nobilă a gazelor inflamabile pe bază de filament rezistiv autoîncălzit electric în care se pot evidenția elementele constructive ale sistemului de detecție propus în prezenta invenție format din detector compus din electrozii metalici 4 și 5, filamentul din platină 3, biluța 1 cu material catalitic ne-nobil și compensator compus din electrozii metalici 6 și 7, filamentul din platina 11 și biluța 2 cu material necatalitic. Electrocul 4 al detectorului și electrocul 6 al compensatorului sunt conectate împreună cu ajutorul conductorului metalic 8, electrocul 5 al detectorului este legat la sursa 10 de alimentare în tensiune electrică, iar electrocul 7 a comparatorului este legat la punctul de masă 9. Prin aceste conexiuni electrice detectorul și compensatorul sunt înseriate electric și formează un divizor de tensiune electrică, respectiv o jumătate din puntea Wheatstone. Cealaltă jumătate a punții Wheatstone este formată din două rezistențe electrice identice dar de valori mult mai mari decât rezistențele electrice asociate filamentelor de platina 3 și 11. Așa cum se arată și în Fig. 1, detectorul și comparatorul sunt montate în aceeași capsulă a cărei ambază este simbolizată cu numărul 12.

Biluța 1 din Fig. 1 se prepară conform procedului tehnologic descris mai jos și conține materialul catalitic nenobil descris prin formula chimică generică $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_y$ cu $\text{M}=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Pr}, \text{Ni}, \text{Cu}$ și $x \leq 0.5$ și y numere ce pot fi ușor mai mici decât 2 sau 3 în funcție de stările de oxidare ale oxizilor metalici. Această biluță 1 îmbracă filamentul bobinat de platină al detectorului de gaze inflamabile. Desigur, în afară de compozitele oxidice binare descrise cu formula stoichiometrică generică de mai sus, se mai pot de asemenea folosi ca materiale oxidice catalitice nenobile și compuși ternari $\text{Ce}_{1-x-y}\text{M}_1_x\text{M}_2_z\text{O}_y$ cu M_1 și M_2 din grupa metalelor M de mai sus, cu $1-x-z \leq 0.5$ sau cuaternari de tipul $\text{Ce}_{1-x-z-w}\text{M}_1_x\text{M}_2_z\text{M}_3_w\text{O}_y$, cu M_1, M_2 și M_3 metale din grupul de metale M de mai sus și $x+w+z \leq 0.5$, în timp ce indicii "y<2" se referă la stoichiometria oxigenului în amestecul de oxizi astfel format.

Biluța 2 din Fig. 1 se prepară conform procedului tehnologic descris mai jos și conține materialul necatalitic obținut prin procesarea aluminei PURALOX TH 100/150 L4 produsă de firma "SASOL Performance Chemicals GmbH", (www.sasolalumina.com) care este în acest caz o gamma alumina poroasă dopată cu lantan, cu compoziția exactă $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-4\% La}_2\text{O}_3$ care prezintă volumul porilor de 0.7 ml/gram și o arie specifică de 135-165 m²/gram chiar și după un tratament termic la 550°C timp de 3 ore. Distribuția după dimensiune a particulelor de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-4\% La}_2\text{O}_3$ până la 85% din particule au dimensiunea $\leq 90 \mu\text{m}$, până la 40% din particule au dimensiunea $\leq 45 \mu\text{m}$ și

respectiv până la 15% din particule au dimensiunea $\leq 25 \mu\text{m}$. Încorporarea oxidului de lantan în alumina are ca efect stabilitatea cu temperatura a aluminei pentru temperaturi mari de tratament (www.sasolalumina.com.)

În vederea realizării sistemului de detecție se achiziționează fir de platină cu diametru în gama 20-40 μm și care este acoperit cu un strat de sticlă și capsule pentru asamblarea finală a detectorului și compensatorului.

Realizarea unui sistem de detecție catalitică a gazelor inflamabile pe bază de filament autoîncălzit și material catalitic nenobil constă în următoarele etape:

1. Realizarea filamentelor bobinate 3 și 11 (Fig. 1) ale detectorului și respectiv compensatorului folosind fir de platină cu diametru de 10-40 μm . Firul inițial de platină este acoperit cu sticlă protectoare. Acest filament are 10 spire care se întind pe o lungime de 400 μm , spirele fiind plasate în centrul distanței dintre cei doi electrozi conform Fig. 1.
2. Sudura celor două două filamente bobinate de electrozi, cu filamentul 1 sudat la electrozii 4 și 5 și filamentul 11 sudat la electrozii 6 și 7.
3. Sudura celor doi electrozi 4 și 6 între ei, în timp ce capetele libere ale electrozilor 7 și 5 sunt sudate la masa circuitului și respectiv sursa de alimentare.
4. Alimentarea cu energie electrică a divizorului potențiometric format din detector și compensator.
5. Depunerea pastei catalitice (ce se va descrie mai jos în detaliu) pe filamentul 3 în zona bobinată a acestuia prin metoda picăturii urmată de consolidarea termică a pastei sub forma biluței 1, ca urmare a temperaturii de circa 500°C obținute pe filamentul 1. Reluarea depunerii până la atingerea unui diametru al biluței 1 de circa 400-500 μm .
6. Depunerea pastei de material necatalitic (ce se va descrie mai jos în detaliu) pe filamentul 11, în zona bobinată a acestuia prin metoda picăturii urmată de consolidarea termică a pastei sub forma biluței 2, ca urmare a temperaturii de circa 500°C obținute pe filamentul 11. Reluarea depunerii până la atingerea unui diametru al biluței 2 de circa 400-500 μm .
7. Încapsularea finală a sistemului de detecție în capsule prevăzute la partea superioară cu sită metalică cu ochiuri libere suficient de mici pentru a bloca orice posibilitate de extindere către exterior a unor posibile microflăcări rezultate din combustia catalitică a gazului inflamabil în interiorul senzorului.
8. Testarea funcțională a sistemului de detecție în atmosferă controlată de gaz metan la concentrații mai mici decât limita de jos a exploziei (LEL) metanului în atmosferă, care este de 4% v/v în aer. În plus se fac teste de fiabilitate a senzorului pentru a verifica stabilitatea răspunsului pe durate îndelungate de timp, inclusiv în prezența unor inhibitori ca SO₂ și teste mecanice de rezistență la șocuri datorate căderii senzorului de la o anumită înălțime de circa 1m.

În continuare se prezintă câteva exemple de realizare a materialului catalitic nenobil din compoziția detectorului și respectiv a materialului necatalitic din compoziția compensatorului.

Exemplul 1: Sinteza prin coprecipitare a materialului catalitic (biluța 1 de pe filamentul 3) pe bază de oxid de ceriu dopat cu oxid de mangan impregnat pe alumină dopată cu oxid de lantan cu următoarea compoziție:

$CeO_2:MnO_x:(4wt\% La_2O_3-Al_2O_3)=7:3:20$ (rapoarte molare)

Pentru această sinteză se folosesc următorii precursori:

-azotat de ceriu hidratat cu 6 molecule de apă, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$, cu masa moleculară de 434.22 grame/mol.

-Azotat de mangan hidratat cu 5 molecule de apă, $Mn(NO_3)_2 \cdot 5 H_2O$, cu masa moleculară de 269.05 grame/mol.

-pulbere de γ -alumină dopată cu 4 procente masice de oxid de lantan, 4 wt% La_2O_3 in Al_2O_3 conform specificațiilor tehnice de la firma SASOL, din Germania.

-soluție apoasă de amoniac (NH_3 cu concentrația de 28% în apă)

Pașii de sinteză sunt următorii:

1. Se dizolvă 1.5197 grame de $Ce(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$ în 50 ml de apă deionizată (cantitatea de pre cursor reprezintă 3.5 milimoli de azotat de ceriu hidratat) și se face o ușoară agitare magnetică.
2. Se dizolvă 0.4035 grame de $Mn(NO_3)_2 \cdot 5 H_2O$ în 50 ml de apă deionizată (cantitatea de precursor reprezintă 1.5 milimoli de azotat de mangan hidratat) și se face o ușoară agitare magnetică.
3. Se dispersează 1.0196 grame (10 de milimoli) de alumina comercială în 50 ml de apă deionizată și se agită cu agitator magnetic timp de 3 ore.
4. Se adaugă soluția de azotat de ceriu de mai sus în soluția de azotat de mangan, în timp ce agitarea magnetică continuă.
5. Se adaugă soluția *rezultantă* de azotat de ceriu și mangan de mai sus în dispersia de alumina de mai sus, în timp ce agitarea magnetică continuă pentru încă o oră pentru distribuirea cât mai uniform a precursorilor de oxid pe suprafața poroasă a aluminei comerciale
6. Se adaugă picătură cu picătură agentul de precipitare NH_3 până la atingerea unui pH basic, de valoare pH=9.
7. Se filtrează și spală precipitatul astfel obținut până la atingerea unui pH al soluției finale egal cu 7.
8. Se face uscarea precipitatului la 100°C timp de 12 ore.
9. Se face calcinarea precipitatului la 500°C timp de 3 ore în aer.
10. Precipitatul calcinat este transformat într-o pastă apoasă care este turnat apoi prin metoda picăturii pe filamentul 3 al sistemului de detecție pentru a forma biluța catalitică 1, conform Fig.1 și procedului de construcție a sistemului de detecție descris mai sus.

Exemplul 2: Formarea materialului necatalitic pentru realizarea biluței necatalitice 2 plasată pe filamentul 11

1. Se dispersează 1.0196 grame (10 de milimoli) de alumina comercială în 50 ml de apă deionizată și se agită cu agitator magnetic timp de 3 ore.
2. Se adaugă picătură cu picătură agentul de precipitare NH_3 până la atingerea unui pH basic, de valoare $\text{pH}=9$.
3. Se filtrează și spală precipitatul astfel obținut până la atingerea unui pH al soluției finale egal cu 7.
4. Se face uscarea precipitatului la 100°C timp de 12 ore
5. Se face calcinarea precipitatului la 500°C timp de 3 ore în aer
6. Precipitatul calcinat este transformat într-o pastă apoasă care este turnat apoi prin metoda picăturii pe filamentul 11 al sistemului de detecție pentru a forma biluța catalitică 2, conform Fig.1 și procedurii de construcție a sistemului de detecție descris mai sus.

Exemplul 3: Sinteza hidrotermală a materialului catalitic (biluța 1 de pe filamentul 3) pe bază de oxid de ceriu dopat cu oxid de mangan impregnat pe alumină dopată cu oxid de lantan cu următoarea compoziție:

Sinteza hidrotermală este un procedeu simultan de reacție și nanostructurare a precursorilor de oxizi metalici care se desfășoară într-o autoclavă la presiune mare (uneori chiar sute de atmosfere) și temperaturi mult mai mari față de temperatura de fierbere a apei, adică foarte aproape de punctul critic al apei. La temperaturi și presiuni mai mari decât punctul critic se formează așa numitul fluid supercritic în care faza lichidă coexistă cu faza gazoasă fără a mai putea controla (din presiune sau temperatură) tranziția de fază între faza lichidă și faza de vapori, tranziție care de fapt nu mai există. Acest fluid supercritic are proprietăți fizico-chimice total noi. De pildă apa în condiții supercritice devine compresibilă, expandabilă, un dielectric prost pentru electroliți și chiar preferă să se amestece cu gaze nepolare sau molecule organice. Astfel de proprietăți noi ale fluidelor sunt speculate în sinteza hidrotermală a oxizilor metalici și compozitelor acestora.

Pașii de sinteză hidrotermală a materialului catalitic nenobil pe bază de oxid de ceriu și oxid de mangan ($\text{CeO}_2:\text{MnO}_x:(4\text{wt}\% \text{La}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3)=7:3:20$ (rapoarte molare)) sunt următorii:

1. Se dizolvă 1.5197 grame de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ în 50 ml de apă deionizată (cantitatea de precursor reprezintă 3.5 milimoli de azotat de ceriu hidratat) și se face o ușoară agitare magnetică.
2. Se dizolvă 0.4035 grame de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ în 50 ml de apă deionizată (cantitatea de precursor reprezintă 1.5 milimoli de azotat de mangan hidratat) și se face o ușoară agitare magnetică.
3. Se dispersează 1.0196 grame (10 de milimoli) de alumina comercială în 50 ml de apă deionizată și se agită cu agitator magnetic timp de 3 ore.
4. Se adaugă soluția de azotat de ceriu de mai sus în soluția de azotat de mangan, în timp ce agitarea magnetică continuă.

5. Se adaugă soluția *rezultantă* de azotat de ceriu și mangan de mai sus în dispersia de alumina de mai sus, în timp ce agitarea magnetică continuă pentru încă o oră pentru distribuirea cât mai uniform a precursorilor de oxid pe suprafața poroasă a aluminei comerciale
6. Se adaugă picătură cu picătură agentul de precipitare (hidroxid de amoniu) până la atingerea unui pH basic, de valoare pH=9.
7. Se transferă soluția de pH=9 în autoclava pentru sinteze hidrotermale și efectuează procesul de nanostructurare în condițiile specifice hidrotermale timp de 2 ore.
8. Se scoate soluția din autoclavă.
9. Se filtrează și se spală precipitatul astfel obținut până la atingerea unui pH al soluției finale egal cu 7.
10. Se face uscarea precipitatului la 100°C timp de 12 ore.
11. Se face calcinarea precipitatului la 500°C timp de 3 ore în aer.
12. Precipitatul calcinat este transformat într-o pastă apoasă care este turnat apoi prin metoda picăturii pe filamentul 3 al sistemului de detecție pentru a forma biluța catalitică 1, conform Fig.1 și procedului de construcție a sistemului de detecție descris mai sus.

După același model se efectuează și sintezele celorlalte materiale catalitice descrise mai sus, de tipul oxid de ceriu dopat cu oxid de cobalt, sau oxid de ceriu dopat cu oxid de fer, etc.



Referințe bibliografice

1. P.T. Moseley, Solid State Gas Sensors, Measurement Science and Technology 8, (1997) 223-237.
2. P. Venkataswamy, D. Jampaih, F. Lin, I. Alxneit, Structural properties of alumina-supported CE-Mn solid solutions and their markedly enhanced catalytic activity for CO oxidation, Applied Surface Science, 349, (2015) pp. 299-309.
3. D. Mukherjee, B.G. Rao, B.M. Reddy, CO and soot oxidation activity of doped ceria: Influence of dopants, Applied Catalysis B: Environment 197 (2016), pp. 105-115.
4. Gwan Kim, Ceria-Promoted Three-way Catalysts for Auto Exhaust Emission Control, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1082, 21, 267-274.
5. N.V. Skorodumova, S. I. Simak, B. I. Lundqvist, I. A. Abrikosov, and B. Johansson, Quantum Origin of the Oxygen Storage Capability of Ceria, Volume 89, Number, 16 Physical Review Letters, pp. 166601-4, 14 October 2002.
6. J. Kašpar, P. Fornasiero, M. Graziani, Use of CeO₂-based oxides in the three-way catalysis, 50 (1999), 285-298.
7. (Shi Limin, Chu Wei, Qu Fenfen, Hu Jinyan, Li Minmin Catalytic performance for methane combustion of supported Mn-Ce mixed oxides, *Journal Of Rare Earths*, Vol. 26, No. 6, Dec. 2008, p. 836.
8. Dongsheng Qiao, Guanzhong Lu, Yun Guo, Yanqin Wang, Yanglong Guo, Effect of water vapor on CO and CH₄ catalytic oxidation over CeO₂-MO_x (M=Cu, Mn, Fe, Co, and Ni) mixed oxide, Journal of Rare Earth, vol. 28, No.5, Oct., 2010, pp. 742-746.

Revendicări

1. Procedeu de realizare a unui sistem de detecție de gaze inflamabile folosind filamente de platină auto-încălzite electric și **caracterizat prin aceea că** este compus din detector ce conține material catalizator în compoziția căruia nu intră metale prețioase și compensator fără funcție catalitică.
2. Procedeu descris la revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** materialul catalizator al detectorului este realizat din compozite binare de oxizi metalici pe bază de oxid de ceriu dopat cu oxizi metalici, cu formula stoichiometrică $Ce_{1-x}M_xO_y$, cu $x \leq 0.5$ și $y < 2$, acești oxizi de ceriu dopați fiind impregnați omogen pe alumina dopată cu lantan.
3. Procedeu descris la revendicarea 2, **caracterizat prin aceea că** M este cationul de mangan.
4. Procedeu descris la revendicarea 2, **caracterizat prin aceea că** M este cationul de cobalt.
5. Procedeu descris la revendicarea 2, **caracterizat prin aceea că** M este cationul de nichel.
6. Procedeu descris la revendicarea 2, **caracterizat prin aceea că** M este cationul de fer.
7. Procedeu descris la revendicarea 2, **caracterizat prin aceea că** M este cationul de praseodim
8. Procedeu descris la revendicarea 2, **caracterizat prin aceea că** M este cationul de cupru.
9. Procedeu descris la revendicarea 2, **caracterizat prin aceea că** raportul molar dintre alumina dopată cu oxid de lantan și compozitul binar format din oxidul de ceriu dopat este în gama 1.5-2.5.
10. Procedeu descris la revendicarea 2, **caracterizat prin aceea că** M intră substitutional în rețeaua oxidului de ceriu, în locul cationului de ceriu formând o soluție solidă.
11. Procedeu descris la revendicarea 2, **caracterizat prin aceea că** alumina dopată cu lantan este γ -alumină de mare stabilitate termică și porozitate de minim $100m^2/gram$ după tratamente termice la $550^\circ C$, cu compoziția $Al_2O_3-4wt\%La_2O_3$.
12. Procedeu descris la revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** la construcția compensatorului se folosește alumina dopată cu lantan care are proprietățile descrise la revendicarea 11.
13. Procedeu descris la revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** materialul catalizator al detectorului este format din materiale oxidice catalitice ternare cu formula stoichiometrică $Ce_{1-x-z}M_1M_2O_y$, cu $1-x-z \geq 0.5$, $x < 0.5$, $z < 0.5$, $y < 2$ și cationii M1 și M2 din grupul Mn, Co, Fe, Ni, Pr, Cu, aceste compozite ternare fiind impregnate pe alumina dopată cu lantan, cu proprietățile descrise în revendicarea 11.
14. Procedeu descris la revendicarea 13, **caracterizat prin aceea că** materialul catalitic ternar formează o soluție solidă în care cationii M1 și M2 înlocuiesc substitutional cationii de ceriu.
15. Procedeu descris la revendicarea 13, caracterizat prin aceea că raportul molar dintre alumina dopată cu lantan și compozitul catalitic ternar este în gama 1.5-2.5.
16. Procedeu descris la revendicările 1 și 13, caracterizat prin aceea că materialul necatalitic din compoziția compensatorului este preparat din alumina dopată cu lantan cu proprietățile descrise la revendicarea 11.

17. Procedeu descris la revendicările 2 și 13 **caracterizat prin aceea că** materialul catalizator este preparat folosind metoda coprecipitării în soluții apoase, urmată de uscare la 80-100°C și calcinare la 500-550°C.
18. Procedeu descris la revendicările 2 și 13 **caracterizat prin aceea că** materialul catalizator este preparat folosind metoda hidrotermală în soluții apoase, urmată de uscare la 80-100°C și calcinare la 500-550°C.
19. Procedeu descris la revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** materialul catalizator al detectorului este format din compozite catalitice cuaternare cu formula stoichiometrică $Ce_{1-x-z-w}M_1xM_2zM_3wO_y$, cu $1-x-z-w \geq 0.5$, $x < 0.5$, $z < 0.5$, $w < 0.5$ și cationii M1, M2 și M3 din grupul Mn, Co, Fe, Ni, Pr, Cu, aceste compozite cuaternare fiind impregnate pe alumina dopată cu lantan, cu proprietățile descrise în revendicarea 11.
20. Procedeu descris la revendicarea 19, caracterizat prin aceea că raportul molar dintre alumina dopată cu lantan și compozitul catalitic cuaternar este în gama 1.5-2.5.

Figuri

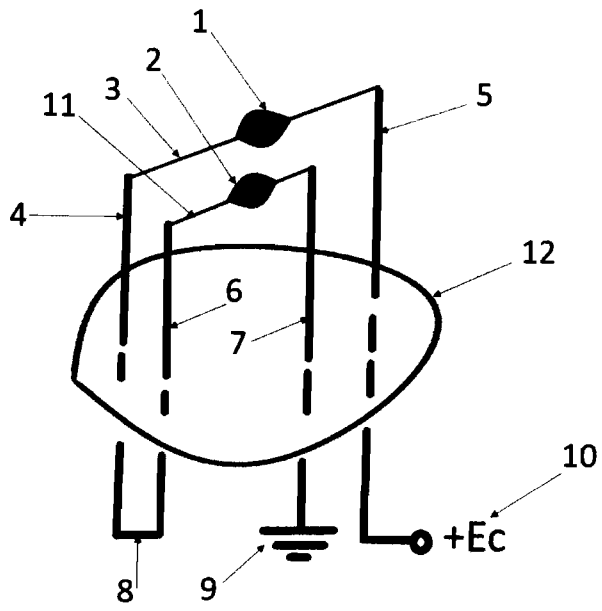


Figura 1