



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2019 00323**

(22) Data de depozit: **31/05/2019**

(41) Data publicării cererii:
27/11/2020 BOPI nr. **11/2020**

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

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

(54) **PELISTOR CU CATALIZATOR FĂRĂ METALE PREȚIOASE
PE BAZĂ DE COMPOZITE ALE OXIDULUI DE COBALT**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de realizare a unui catalizator pentru detecția gazelor inflamabile, bazat pe un filament încălzit de platină, care conține un material pe bază de cobalt în compoziția căruia nu intră metale prețioase și compensator fără funcție catalitică. Procedul conform invenției constă în folosirea ca material catalitic al detectorului a compozitelor binare pe bază de oxid de cobalt de forma $\text{Co}_3\text{O}_4 - \text{M}_x\text{O}_y$ unde $\text{M} = \text{Zr}$, Mn , Sm , Ni , Cr , Sn sau Ce cu diverse valori ale raportului molar Co/M ori procente de masă ale cationilor Co/M , și cu coeficienți de stoichiometrie ai oxidului dopant de tipul $2 \geq x \geq 1$ și $3 \geq y \geq 1$, aceste materiale catalitice fiind impregnate omogen încă din faza de soluție pe alumină dopată cu lantan, $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3/4\% \text{La}_2\text{O}_3$ de mare stabilitate termică și arie specifică de $150 \text{ m}^2/\text{g}$, ori pe aerogeluri de tip silicat ori aluminosilicat cuarie specifică în domeniul $900 \dots 1000 \text{ m}^2/\text{g}$, folosind ca material necatalitic al compensatorului a aceluiași tip de alumină sau aerogel din compoziția detectorului, iar pentru sinteza materialului catalitic din compoziția sistemului de detecție a gazelor inflamabile se folosește metoda hidrotermală.

Revendicări: 22

Figuri: 2

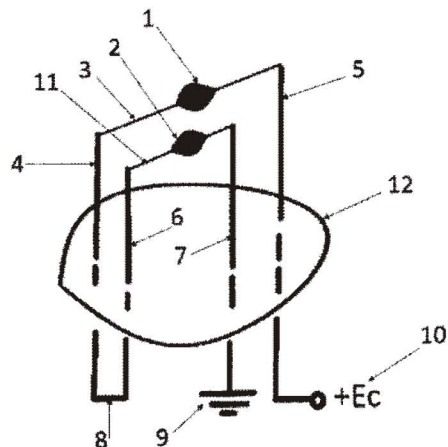


Fig. 1



18

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. <u>a 2019 00323</u>
Data depozit <u>31-05-2019</u>

Pelistor este denumirea comercială a senzorilor catalitici pentru detecția gazelor inflamabile de tip hidrogen, monoxid de carbon, vapori de solvenți, hidrocarburi (metan, etan, propan, butan, etc.) din mediul ambiant. Acești senzori intră în componența instrumentelor fixe sau portabile de detecție de gaze cu aplicație în mediul industrial, fiind folosiți cu preponderență în industria petrochimică și minele de cărbuni pentru identificarea emisiilor de gaze cu potențial exploziv (1).

Din punct de vedere constructiv, acești senzori sunt realizați prin depunerea unei mici cantități de material catalitic de forma unei biluțe cu diametrul de maximum 0.5 mm care îmbracă un filament elicoidal din platină, așa cum se prezintă în Fig. 1. În timpul detecției, prin filamentul rezistiv de platină trece un curent electric care încălzește materialul catalitic (biluța 1 din Fig. 1) până la o temperatură în jur de 500°C astfel încât pe această suprafață catalitică să aibă loc combustia catalitică a gazelor inflamabile din mediul ambiant. Ca urmare a acestei combustii în prezența gazului de detectat are loc o creștere suplimentară a temperaturii materialului catalitic care este astfel sesizată ca o creștere a rezistenței electrice a filamentului de platină, ca indicator al prezenței gazului inflamabil în ambiant.

Pentru a detecta cât mai eficient această modificare de rezistență electrică a filamentului de platină se folosește o punte Wheatstone compusă din două divizoare rezistive în care pe unul din divizoare se montează un pelistor de tipul celui descris mai sus care se numește detector (D) în serie cu un al doilea pelistor denumit compensator (C) care este practic identic cu elementul D dar care nu are proprietăți catalitice asupra combustiei de gaze inflamabile din mediul ambiant (Fig. 2). Detectorul D are în construcția sa materialul catalitic sub forma biluței 1 din Fig. 1, iar compensatorul are în construcția sa biluța 2 din Fig. 2 care nu conține material catalitic și deci nu își modifică temperatura în prezența gazului inflamabil. Al doilea divizor rezistiv este compus din două rezistențe electrice egale, R1 și R2 insensibile practic la variațiile de temperatură și de valori mult mai mari decât rezistența filamentului de platină încălzit la temperatura de detecție, astfel încât acest al doilea divizor rezistiv să consume o putere electrică cât mai mică. Puntea Wheatstone este alimentată fie la tensiune electrică constantă, fie la curent electric constant, rolul acestei alimentări fiind acela de a încălzi detectorul D și compensatorul C la o temperatură de circa 500°C, astfel încât pe detector să poată să aibă loc combustia catalitică a gazelor inflamabile. Tensiunea electrică de ieșire din puntea Wheatstone, V_o , se obține astfel ca semnal de tensiune măsurat între cele două divizoare rezistive și pentru o punte echilibrată are valoarea egală cu zero, atâta vreme cât în mediul ambiant nu se află gaze inflamabile. Pentru echilibrarea punții se folosește un potențiomtru rezistiv R_p de valoare mult mai mare decât rezistențele R1 și R2 al cărui cursor se leagă în punctul comun al rezistențelor R1 și R2. Prin mișcarea cursorului se realizează o compensare a micilor diferențe între valorile rezistențelor electrice ale detectorului D și compensatorului C și respectiv ale rezistențelor R1 și R2 și astfel se obține o tensiune de ieșire V_o egală cu zero la ieșirea din punte în absența gazului de detecție. În prezența gazelor inflamabile se modifică rezistența electrică a detectorului D, puntea se dezechilibrează și tensiunea electrică de ieșire, V_o din punte este diferită de zero. Acest semnal electric este direct proporțional cu concentrația de gaz inflamabil din mediul ambiant.

În mod tradițional materialul catalitic în formă de biluță al detectorului D este compus din alumină în care se impregnează metale prețioase de tip paladiu, platină, rodiu, astfel încât combustia

metanului pe această suprafață catalitică să aibă loc la o temperatură mult mai mică față de cazul când combustia se face direct în aer.

Pentru fabricarea compensatorului D pe firul de platină se depune de exemplu numai alumină, ceea ce face ca acest element să fie practic inactiv la temperatura de lucru.

Acest tip de senzor a fost realizat acum mai mult de 60 de ani și este în continuare în fabricație la diferite firme de profil, cum ar fi City Technology (UK), NEMOTO, SGX și altele.

Pentru descrierea mai detaliată a funcționării acestui tip de senzor și pentru a evidenția proprietatea intelectuală 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 principiul de funcționare descris în linii mari mai sus și se detaliază faptul că rezistența electrică din metal prețios are un coeficient de temperatură diferit de zero și încălzește materialul catalitic de peste ea.

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 semnaleză 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 fabricație a unui 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 alumină. 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, rodium, care fie se impregnează pe un substrat de alumină 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 alumină nu se mai impregnează sau încorporează materialul catalitic.

În prezenta cerere de brevet se propune un nou cuplu de detecție format din detector și compensator în care materialul catalitic (al detectorului) nu conține metale prețioase, iar suportul materialului catalitic are o mare stabilitate termică. Ideea novatoare a acestui cuplu de detecție este că pentru realizarea materialului catalitic în locul metalelor prețioase, care sunt scumpe și pot fi inactivate în prezența apei se folosesc compozite pe bază de oxid de cobalt ca material gazdă care



este dopat cu oxizi ai unor metale de tranziție. Oxidul de cobalt este un oxid metalic cu structură spinel recunoscut pentru activitatea catalitică eficientă în combustia metanului (2).

Oxidul de cobalt Co_3O_4 este de fapt un oxid cu valențe multiple ale cationului de cobalt și din această cauză formulă chimică a acestui oxid se mai scrie Co(II)OCo(III)O_3 . În structura sa cationul Co(II) este plasat în centrul unui tetraedru în ale cărui vârfuri se află patru anionii de oxigen, în timp ce cationul Co(III) este plasat în centrul unui octaedru în ale cărui vârfuri se află șase anioni de oxigen. Fără a intra detalii de mecanism de oxidare a metanului se poate spune că doparea oxidului de cobalt cu cationi ai metalelor de tranziție se realizează prin substituția cationului Co^{3+} sau a cationul Co^{2+} cu cationii dopantului în funcție de starea de valență a acestuia din urmă, fapt care distorsionează rețelele respective tetraedrice sau octaedrice originale ale oxidului de cobalt și generează astfel defecte de structură care în final generează o activitate catalitică mai mare pentru oxidul de cobalt dopat față de oxidul de cobalt nedopat.

Oxidul de cobalt Co_3O_4 este un material cu o activitate catalitică mare la combustia metanului, caracterizat prin aceea că la temperatura de 400°C se obține o oxidare practic completă (2). Totuși, stabilitatea termică a oxidului de cobalt pur este mai mică și nu garantează obținerea unui pelistor care să funcționeze cu această viteză a reacției de oxidare a metanului pe perioade îndelungate de timp. Din acest motiv, în prezenta invenție se propune utilizarea în principal a unor compozite binare ale oxidului de cobalt cu rol în creșterea eficienței catalitice și a stabilității termice a compozitului în funcționarea de lungă durată a unei noi generații de pelistoare.

În continuare prezentăm date relevante despre activitatea catalitică la combustia metanului a diferitelor compozite binare ale oxidului de cobalt cu diverși oxizi ai metalelor de tranziție de forma generică $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-M}_x\text{O}_y$ cu $\text{M} = \text{Zr, Mn, Sm, Ni, Cr, Sn, Ce}$ și diverse valori ale raportului molar Co/M ori procente de masă al cationilor Co/M , și cu coeficienți de stoichiometrie ai oxidului dopant de tipul $2 \geq x \geq 1$ și $3 \geq y \geq 1$. Această preocupare pentru combustia metanului se datorează faptului că metanul este o moleculă foarte stabilă și deci oxidarea acestuia garantează combustia celorlalte gaze inflamabile de tip CO , etan, propan, etc. și astfel toate gazele inflamabile pot fi detectate cu același senzor. În toate aceste compozite binare folosite la realizarea de pelistoare concentrația cationilor de dopant este mai mică decât cea a cationilor de cobalt și se exprimă sub forma rapoartelor molare sau a procentelor de masă a oxidului de metal dopant raportat la masa întregului compozit $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-M}_x\text{O}_y$.

În cazul dopării oxidului de cobalt cu mici cantități de oxid de zirconiu se formează compozitul binar $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2$, în care cationii de zirconiu au rol de promotor al combustiei catalitice a oxidului de cobalt, care era deja suficient de activ catalitic și în stare pură, așa cum s-a arătat mai sus. Compozitul obținut prin metoda coprecipitării azotaților de cobalt și zirconiu în prezența agentului bazic, uscat la 105°C și calcinat la 500°C a avut proprietăți catalitice deosebite caracterizate prin combustie completă a metanului la o temperatură de 335°C (3). Combustia catalitică a metanului a crescut pe oxid de cobalt dopat cu oxid de zirconiu față de cazul oxidului de cobalt pur, atunci când oxidul de zirconiu adăugat a crescut în gama (0-2) procente de masă în compozitul astfel format. Dacă a crescut valoarea dopării peste această limită atunci activitatea catalitică a fost chiar mai mică față de cazul oxidului de cobalt pur. Acest rezultat de activitate catalitică maximă de la 2% ZrO_2 în compozitul $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2$ a fost explicat prin următoarele modificări ale proprietăților

structurale, morfologice și de compoziție: o arie specifică de 41 m²/gram care este mai mare decât a oxidului de cobalt pur (27 m²/gram), o valoare maximă a intensității difracției de raze X de pe planele 111 față de planele 220, conform analizelor XRD, un maxim al raportului intensităților aferente benzilor de la lungimile de undă de 189 nm și 667 nm care sugerează un număr maxim de centri tetraedrici față de cei octaedrici la suprafața materialului compozitului astfel format, conform spectroscopiei Raman, o valoare maximă a raportului dintre speciile de oxigen adsorbit și oxigen de rețea, o valoare maximă a raportului dintre cationii Co²⁺/Co³⁺ conform rezultatelor de spectroscopie XPS (3). Experimentele de fiabilitate au demonstrat de asemenea o foarte bună stabilitate a compozitului de oxid de cobalt dopat cu 2% ZrO₂ (procente de masă) în sensul că o conversie a metanului de 95% la temperatura de 340°C s-a menținut timp de 60 de ore, fără ca să se observe vreo depunere a carbonului pe suprafața catalizatorului (3).

Aceste rezultate recomandă utilizarea pentru prima oară a unui astfel de material catalitic pe bază de oxid cobalt dopat cu mici cantități de oxid de zirconiu la realizarea unor pelistori cu performanțe superioare în detecția gazelor combustibile și care în plus nu conține nici metale prețioase (rodium, platină, aur, paladiu, ruteniu, osmiu, iridiu, reniu) în compoziția biluței catalitice 1 din Fig. 1.

Având în vedere activitatea catalitică demonstrată a oxidului de mangan (MnO_y), ca oxid metalic cu stări de oxidare (valențe chimice) multiple, selecția acestuia ca dopant al oxidului de cobalt este o modalitate foarte bună de a obține sinergia proprietăților electrochimice (reacții redox multiple la temperaturi relativ coborâte) și fizice (stabilitate termică mărită în prezența gazului de detectat, dimensiune redusă a particulei, arie specifică mare) în cadrul compozitului binar Co₃O₄-MnO_y constituit ca material catalitic.

Analiza XRD a oxidului de cobalt dopat cu oxid de mangan obținut prin co-precipitare a arătat că în cazul în care doparea s-a făcut astfel încât raportul molar al cationilor de Co/Mn să fie $5 \geq \text{Co/Mn} \geq 1$ s-a obținut un compozit binar cu o structură spinel specifică Co₃O₄ și cu dimensiunea particulelor compozitului mult mai mică față de oxidului de cobalt pur (2).

Analiza morfologică a acestor compozite binare Co₃O₄-MnO_y (y≤2) cu concentrație majoritară a cationilor de cobalt față de cei de mangan a scos în evidență o arie specifică în gama (147-160) m²/gram care a fost aproape de trei mai mare decât a oxidului de cobalt pur (62 m²/gram) ceea ce crește în mod considerabil concentrația de centri activi de reacție a metanului pe suprafața compozitului și poate contribui astfel la un timp de viață mai mare al pelistorilor realizați cu aceste compozite binare (2).

Rezultatele de activitate catalitică a compozitelor binare Co₃O₄-MnO_y cu raportul molar al cationilor de Co/Mn în domeniul $5 \geq \text{Co/Mn} \geq 1$ au demonstrat o activitate catalitică mărită la temperaturi sub 350°C, cu valoare maximă obținută în cazul raportului molar al cationilor egal cu Co/Mn=5/1, care a furnizat o valoare a temperaturii la care 90% din concentrația de metan din mediul ambiant (T₉₀) este T₉₀=324°C. (2).

Rezultatele de activitate catalitică în combustia metanului a unor compozite catalitice binare de Co₃O₄-MnO_y depuse pe suport poros de tip aerogel (aluminosilicatul Al-MCM 41) au scos în evidență faptul că aceste compozite catalitice sunt stabile din punct de vedere al interacției chimice la interfața catalizator-suport (4). În plus s-a remarcat că în cazul acestor compozite Co₃O₄-MnO_y depuse pe suport poros vaporii de apă din mediul ambiant au avut chiar un efect de amplificare a combustiei catalitice (4), spre deosebire de marea majoritate a compozitelor catalitice la care apa reduce această activitate catalitică.

Pe baza acestor rezultate existente în literatura de specialitate se poate dezvolta un nou tip de pelistori cu material catalitic din $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MnO}_y$, care să nu conțină metale prețioase (rodiu, platină, aur, paladiu, ruteniu, osmiu, iridiu, reniu) și care să permită o combustie completă a metanului la temperaturi sub 450°C . Ca o metodă originală de fabricație a pelistorilor se propune metoda hidrotermală pentru realizarea pulberilor de $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MnO}_y$ depuse pe suport de alumina poroasă dopată cu oxid de lantan, în denumirea comercială de PURALOX, care va fi exemplificată mai jos.

Un compozit pe bază de oxid de cobalt, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-M}_x\text{O}_y$, cu activitate catalitică mărită la combustia metanului la temperaturi sub 450°C se poate obține prin doparea oxidului de cobalt cu oxid de samariu în concentrație mică, obținându-se astfel compusul $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Sm}_2\text{O}_3$ (5). Proprietățile electrochimice și de morfologie ale acestui compozit $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Sm}_2\text{O}_3$ preparat prin metoda coprecipitării în prezența unui agent bazic de precipitare sunt prezentate pe scurt în continuare, după cum urmează (5). Aria specifică a Co_3O_4 și a Sm_2O_3 când sunt preparate ca materiale individuale este de 20 și respectiv 6 m^2/gram . Pentru un compozit $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Sm}_2\text{O}_3$ în care raportul molar al cationilor Sm/Co de crește gradat de la 0% la 10%, aria specifică a compozitului binar astfel format crește până la 75 m^2/gram și apoi dacă se crește în continuare concentrația cationilor de samariu, această arie specifică începe să scadă, ceea ce dovedește că din acest punct de vedere există un optim al dopării cu samariu, și acesta se află în jur de 10% din totalul de cationi ai compozitului ($\text{Co}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}$) (5). Acest rezultat arată că doparea cu samariu cu până la 10% determină determină nu numai creșterea ariei specifice ci și stabilitatea termică mai bună a compozitului față de fiecare din componente.

Analiza de XRD a acelorași compozite $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Sm}_2\text{O}_3$ a scos în evidență faptul că la dopări mici de samariu se regăsește în continuare structura spinel a Co_3O_4 cu mențiunea că maximele de difracție sunt ușor lărgite, ceea ce demonstrează că dimensiunea particulei compozitului este mai mică decât a Co_3O_4 inițial (5), atingând o valoare minimă de 15 nm pentru structura $\text{Co}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}$. O analiză mai complexă a acestei compoziții arată că există și o fază amorfă de SmCoO_3 chiar pentru compozitele calcinate la 500°C . În cazul în care tratamentul de calcinare al compozitului se efectuează la temperaturi mai mari de ordinul 700°C pot apare modificări majore de compoziție în sensul că pot apare faze cristaline noi. Una dintre acestea este faza ortorombică perovskit de SmCoO_3 , fază care este evidentă pentru concentrațiile de samariu peste 50%. De altfel, pe măsură ce crește doparea cu samariu peste 10% structura spinel are maxime de difracție tot mai mici chiar și pentru compozitele calcinate la 500°C , obținându-se astfel o structură amorfă (5).

Studiile de termogravimetrie au demonstrat că structura perovskit este formată până la temperaturi de 670°C (5).

Oxidul de samariu pur are o activitate catalitică foarte redusă, astfel încât până la temperatura de 480°C nu manifestă deloc activitate catalitică la combustia metanului. Oxidul de cobalt pur are o activitate catalitică mult mai mare față de oxidul de samariu.

Studiile de oxidare catalitică a metanului în prezența $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Sm}_2\text{O}_3$ au demonstrat că eficiența combustiei crește atunci când se adaugă concentrații mici de cationi de samariu la oxidul de cobalt. Astfel se obține că pentru dopări cu samariu în gama 2-5 % activitatea catalitică a compozitului astfel format este maximă și se poate caracteriza prin valoarea temperaturii la care 90% din concentrația de metan este oxidată și care este $T_{90}=400^\circ\text{C}$. În cazul în care concentrația de samariu crește peste valoarea de 50% activitatea catalitică este chiar mică decât cea oxidului de cobalt pur ! Toate aceste rezultate confirmă faptul că elementul activ este oxidul de cobalt, iar o mică cantitate

de oxid samariu are rol de promotor al combustiei. Explicația acestei combustii catalitice crescute a compozitului $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Sm}_2\text{O}_3$ o constituie modificarea structurii spinel prin formarea fazei amorfe de SmCoO_3 care a condus la creșterea concentrației de cationi de cobalt (Co^{3+}) și de oxigen activ pe suprafață așa cum s-a observat din studiile de spectroscopie de fotoelectroni (XPS).

Testele de fiabilitate ale combustiei catalitice a metanului chiar în prezența vaporilor de apă (5% H_2O în gazul din ambient) au scos în evidență o mare stabilitate a reacției de oxidare, cu o conversie de 90% a metanului la temperatura de 450°C pe durata a peste 60 de ore (5) !

Acest material catalitic $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Sm}_2\text{O}_3$ la dopaje mici până în 10% ale samariului în oxidul de cobalt poate fi deci folosit la realizarea biluței catalitice 1, din Fig. 1 astfel încât să se elimine nevoia de a folosi metale prețioase pentru funcționarea pelistorilor de nouă generație.

Un alt compozit pe bază de oxid de cobalt care poate fi folosit la realizarea unei noi generații de pelistori care nu conțin metale prețioase la realizarea biluței catalitice 1 din Fig. 1 este cel obținut prin adăugarea unor cantități de nichel ($\text{Co}_3\text{O}_4\text{-NiO}$), în diferite concentrații molare a cationilor de nichel față de cationii de cobalt (6).

Rezultatele de activitate catalitică a compozitului binar $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-NiO}$ obținut prin coprecipitare în prezența diverșilor agenți bazici și cu diverse rapoarte molare ale raportului cationilor Co/Ni în domeniul (1/4-4/1) au arătat că există o combustie catalitică de 80-90 % a metanului la o temperatură de 400°C , ceea ce este un rezultat notabil în absența metalelor prețioase (6). Aceste rezultate au fost explicate prin creșterea ariei specifice a compozitului binar în gama 27-30 m^2/gram în raport cu oxidul de cobalt nedopat (12 m^2/gram), o dimensiune de particulă mai mică, un număr mai mare de defecte cristaline și și un număr mai mare de specii de oxigen active pe suprafață (6). Un alt compozit pe bază de oxid de cobalt care poate fi folosit la realizarea pelistorilor fără conținut de metal prețios în biluța catalitică 1 din Fig. 1 este oxidul de cobalt dopat cu oxid de crom ($\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Cr}_2\text{O}_3$). Această nouă abordare se bazează pe activitatea catalitică crescută a compozitului binar astfel format în raport cu activitatea oxidului de cobalt pur (7). Rezultatele de activitate catalitică obținute pe compozitul binar ($\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Cr}_2\text{O}_3$) format la diverse rapoarte molare Co/Cr (de la 5/1 până la 1/5) prin metoda coprecipitării precursorilor de tip azotat de cobalt și azotat de nichel în prezența agentului bazic de tip amoniac, urmate de uscare și calcinare la o temperatură ridicată de 700°C au demonstrat că se poate face combustia metanului la temperaturi sub 450°C , fără a fi major afectată de prezența vaporilor de apă (7). Doparea oxidului de cobalt cu oxid de crom în rapoartele molare de mai sus a condus la obținerea unor temperaturi de combustie completă în jur de 500°C , chiar dacă calcinarea a fost făcută la o temperatură mare, de 700°C . O particularitate a acestui compozit o constituie faptul că activitatea catalitică la combustia metanului a compozitului binar $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Cr}_2\text{O}_3$ nu a scăzut chiar în cazul în care raportul molar Co/Cr a fost subunitar (7). Compozitul a avut activitate catalitică stabilă timp de 48 de ore, la temperatura de 500°C cu o conversie a metanului de 90% la temperatura de 500°C , chiar în prezența vaporilor de apă (7). În plus, același compozit a avut o bună comportare catalitică în prezența simultană a vaporilor de apă și a bioxidului de sulf, SO_2 când o conversie de 80% a metanului a fost posibilă la o temperatură de 475°C . Explicația acestor rezultate de combustie catalitică a metanului la temperaturi în acest compozit provine din defectele introduse de cationul de Cr^{+6} în rețeaua spinel a oxidului de cobalt și care a fost corelată și cu o densitate maximă de specii de atomi activi de oxigen adsorbiți pe suprafață (6).

De asemenea $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SnO}_2$ este un compozit care poate fi folosit la construcția materialului catalitic al biluței 1 din Fig. 1 al pelistorilor și care astfel poate să determine dezvoltarea unor noi generații de pelistori care nu conțin metale prețioase. Acest compozit $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SnO}_2$ obținut prin metoda co-precipitării precursorilor de tipul clorurilor de cobalt și al tetraclorurii de staniu în soluție apoasă bazică, urmată de uscare la 110°C și calcinare la 700°C a avut o ușoară îmbunătățire a activității catalitice în raport cu oxidul de cobalt pur și a prezentat o temperatură T_{90} de combustie a metanului egală cu $T_{90}=440^\circ\text{C}$, atunci când raportul molar al cationilor de cobalt/staniu a avut valoarea $\text{Co/Sn}=3/1$ (8). Acest rezultat a fost explicat prin creșterea mobilității speciilor de oxigen pe suprafață pentru compozitul astfel $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SnO}_2$ format.

Un alt compozit care poate fi folosit la realizarea materialului catalitic al biluței 1 din Fig. 1 este $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$. Acest compozit $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ obținut la rapoarte molare $\text{Ce/Co}=0.03, 0.06, 0.1$ și 0.14 prin coprecipitarea azotatului de cobalt și a azotatului de ceriu în soluție apoasă bazică pe bază de bicarbonat de sodiu, urmată de uscare la 110°C și calcinare la 600°C a prezentat o ușoară creștere a activității catalitice în raport cu oxidul de cobalt pur (9). Rezultatul a fost explicat prin distordionarea rețelei spinel introdusă de doparea cu ceriu a oxidului de cobalt, care a condus la îmbunătățiri ale proprietăților redox ale compozitului precum și la o mobilitate mai mare a speciilor active de oxigen pe suprafața catalizatorului astfel format.

Așa cum s-a prezentat mai sus, și arătat în Fig. 1, pentru detecția gazelor combustibile cu ajutorul pelistorilor se folosește un cuplu de doi pelistori, unul denumit detector (D) și celălalt compensator (C) dar cel de-al doilea element este folosit doar ca referință, fără a face detecție.

Mai sus a fost prezentată o nouă metodă de realizare a materialului catalitic al biluței 1 a detectorului D din Fig. 1, care nu mai conține metal prețios. De asemenea în mod tradițional pentru realizarea compensatorului se folosește alumina poroasă, așa cum s-a arătat în brevetele de invenție descrise mai sus. În acest nou tip de senzor propus de noi alumina este înlocuită cu compozitul $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-4\% La}_2\text{O}_3$ (procente de masă) de mare porozitate și stabilitate termică ce va fi descrisă mai jos, precum și cu aerogeluri de tip silicat cu denumire comercială MCM-41 ori aluminosilicat (Al-MCM 41).

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. Electroful 4 al detectorului și electroful 6 al compensatorului sunt conectate împreună cu ajutorul conductorului metalic 8, electroful 5 al detectorului este legat la sursa 10 de alimentare în tensiune electrică, iar electroful 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 platină 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 procedurii tehnologice descrise mai jos și conține materialul catalitic nenobil descris prin formula chimică generică $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-M}_x\text{O}_y$ cu $M = \text{Zr, Mn, Sm, Ni, Cr, Sn, Ce}$ cu $2 \leq x \leq 1$ și $3 \leq y \leq 1$ unde aceste numere y 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.

Biluța 2 din Fig. 1 se prepară conform procedurii tehnologice descrise 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 alumină 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 $\leq 25 \mu\text{m}$. Incorporarea oxidului de lantan în alumină are ca efect stabilitatea cu temperatura a aluminei pentru temperaturi mari de tratament (www.sasolalumina.com.)

De asemenea biluța 2 mai poate fi preparată folosind precursori ai unor aerogeluri comerciale de tip silicat (SiO_2) de tip MCM-41 (furnizat de firma Sigma-Aldrich) cu arie specifică de 1000 m²/gram (metoda BET de evaluare a ariei specifice) ori alumino-silicat ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) de tipul Al-MCM-41 (furnizat de firma Sigma-Aldrich) cu o arie specifică în domeniul 900-1000 m²/gram). 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 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 potențiomtric 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 1 m.

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 cobalt și oxid de zirconiu impregnat pe alumină dopată cu oxid de lantan cu următoarea compoziție:

10 procente de masa de ZrO₂ în compozitul Co₃O₄-ZrO₂ impregnate pe alumina poroasă dopată cu oxid de lantan (4% La₂O₃ în compozitul Al₂O₃-La₂O₃)

Co₃O₄:ZrO₂: (4wt% La₂O₃ în Al₂O₃+La₂O₃) = 3.74:0.81:9.1 (rapoarte molare)

Pentru această sinteză se folosesc următorii precursori:

-azotat de cobalt hidratat cu 6 molecule de apă, Co(NO₃)₂ * 6 H₂O, cu masa moleculară egală cu 291,03 grame

-Oxiazotat de zirconiu hidratat (ZrO(NO₃)₂ * x H₂O, unde x este aproximativ egal cu 6) cu masa moleculară egală cu 231.23 grame

-Pulbere de γ-alumină dopată cu 4 procente masice de oxid de lantan, 4 wt% La₂O₃ în Al₂O₃ conform specificațiilor tehnice de la firma SASOL, din Germania (PURALOX TH 100/150 L4).

-Soluție apoasă de amoniac (NH₃ cu concentrație de 28% în apă)

Pașii de sinteză sunt următorii:

1. Se dizolvă 3.2632 grame de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ în 50 ml de apă deionizată (cantitatea de pre cursor reprezintă 11.212 milimoli de azotat de cobalt hidratat) și se face o ușoară agitare magnetică.
2. Se dizolvă 0.18766 grame de $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ în 50 ml de apă deionizată (cantitatea de precursor reprezintă 0.812 milimoli de oxiazotat de zirconiu hidratat) și se face o ușoară agitare magnetică.
3. Se dispersează 0.928 grame (9.1 milimoli) de alumina comercială PURALOX în 50 ml de apă deionizată și se agită cu agitator magnetic timp de 3 ore.
4. Se adaugă soluția de azotat de cobalt de mai sus în soluția de oxiazotat de zirconiu, în timp ce agitarea magnetică continuă.
5. Se adaugă soluția *rezultantă* de azotat de cobalt și oxiazotat de zirconiu 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 $\text{pH}=9$.
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 0.928 grame (9.1 milimoli) de alumina comercială PURALOX 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 procedului 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 cobalt dopat cu oxid de zirconiu impregnat pe alumina 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 cobalt și oxid de zirconiu ($\text{Co}_3\text{O}_4:\text{ZrO}_2:(4\text{wt}\% \text{La}_2\text{O}_3\text{-în } \text{Al}_2\text{O}_3+\text{La}_2\text{O}_3 = 3.74:0.81:9.1$ (rapoarte molare)) sunt următorii:

1. Se dizolvă 3.26 grame de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ în 50 ml de apă deionizată (cantitatea de precursor reprezintă 11.21 milimoli de azotat de cobalt hidratat) și se face o ușoară agitare magnetică.
2. Se dizolvă 0.1876 grame de $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ în 50 ml de apă deionizată (cantitatea de precursor reprezintă 1.5 milimoli de oxiazotat de zirconiu hidratat) și se face o ușoară agitare magnetică.
3. Se dispersează 0.928 grame (9.1 milimoli) de alumina comercială PURALOX în 50 ml de apă deionizată și se agită cu agitator magnetic timp de 3 ore.
4. Se adaugă soluția de azotat de cobalt de mai sus în soluția de oxiazotat de zirconiu, în timp ce agitarea magnetică continuă.
5. Se adaugă soluția *rezultantă* de azotat de ceriu și oxiazotat de zirconiu de mai sus în dispersia de alumina de mai sus, în timp ce agitarea magnetică continuă pentru încă o oră pentru distribuirea cât mai uniformă 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 $\text{pH}=9$.
7. Se transferă soluția de $\text{pH}=9$ 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 procedeului de construcție a sistemului de detecție descris mai sus.

Pentru fiecare tip de compozit al oxidului de cobalt se fac în mod similar calculele de sinteză pentru atingerea stoichiometriei care furnizează combustia catalitică la temperaturi coborâte conform descrierii din text.

Referințe bibliografice

1. P.T. Moseley, Solid State Gas Sensors, Measurement Science and Technology 8, (1997) 223-237.
2. Junhua Li, Xi Liang, Shicheng Xu, Jiming Hao, Catalytic Performance of Manganese Cobalt Oxides on Methane Combustion at Low Temperature, Applied Catalysis B: Environmental 90, (2009), pp. 307-312.
3. Zhiying Pu, Yan Liu, Hun Zhou, Wanzhen Huang, Yifan Zheng, Xiaonian Li, Catalytic Combustion of Lean Methane at Low Temperature over ZrO₂-Modified Co₃O₄ Catalysts, Applied Surface Science, 422, (2017) pp. 85-93.
4. Weibin Li, Ying Lin, Yu Zhang, Promoting Effect of Water Vapor on Catalytic Oxidation of Methane over Cobalt/Manganese Mixed Oxides, Catalysis Today, (2003), pp 239-245.
5. Xianglan Xu, Hong Han, Jianjun Liu, Wenming Liu, Wenlong Li, Xiang Wang, Promotional Effect of Samarium on Co₃O₄ Spinel for CO and CH₄ Oxidation, Journal of Rare Earths, vol. 32, No.2, Feb 2014, p. 159.
6. Chunyo Shao, Wenzhi Li, Qizhao Lin, Qifu Huang, Dong Pi, Low Temperature Complete Combustion of Lean Methane Over Cobalt Nickel Oxide Catalysts, Energy Technology, doi: 10.1002/ente.201600402
7. Jinghuan Chen, Xueying Zhang, Hamidreza Arandiyani, Yue Peng, Huazhen Chang, Junhua Li, Low Temperature Complete Combustion of Methane over Cobalt Chromium Oxides Catalysts, Catalysis Today, 201, (2013), pp. 12-18.
8. Xingfu Tang, Jiming Hao, Junhua Li, Complete Oxidation of Methane on Co₃O₄-SnO₂-Catalysts, Front Environ. Sci. Engin. China 2009, 3 (3):265-270.
9. Andoni Choya, Beatriz de Rivas, Juan Ramon Gonzales-Velasco, Jose Ignacio Gutierrez-Ortiz, Oxidation of residual methane from VNG vehicles over Co₃O₄-based catalysts: Comparison among Bulk, Al₂O₃-Supported and Ce-Doped Catalysts, Applied Catalysis B: Environmental, 237, (2018) pp. 844-854.

Revendicări

1. Procedeu de realizare a unui cuplu 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 pe bază de cobalt 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 cobalt dopat cu oxizi metalici, cu formula generică $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-M}_x\text{O}_y$ unde M este cationul unui metal de tranziție, cu $2 \geq x \geq 1$ și $3 \geq y \geq 1$.
3. Procedeu descris la revendicarea 2, **caracterizat prin aceea că** materialul catalizator este impregnat omogen pe suport dielectric poros și stabil termic.
4. Procedeu descris la revendicarea 2, **caracterizat prin aceea că** M este cationul de zirconiu iar masa oxidului de zirconiu este de maximum 10 % din masa compozitului de $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2$, cu $x=1$, $y=2$
5. Procedeu descris la revendicarea 2, **caracterizat prin aceea că** M este cationul de mangan aflat față de cationul de cobalt în raportul molar $5 \geq \text{Co}/\text{Mn} \geq 1$ cu $x=1$, $y \leq 2$.
6. Procedeu descris la revendicarea 5, **caracterizat prin aceea că** cuplul de detecție prezintă o amplificare a detecției de metan în prezența vaporilor de apă.
7. Procedeu descris la revendicarea 2, **caracterizat prin aceea că** M este cationul de samariu aflat față de cationul de cobalt în fracțiunea molară $\text{Sm}/(\text{Sm}+\text{Co}) < 5\%$, cu $x=2$, $y=3$.
8. Procedeu descris la revendicarea 2, **caracterizat prin aceea că** M este cationul de nichel aflat față de cobalt în raportul molar $5/1 \geq \text{Co}/\text{Ni} \geq 1/5$, cu $x=1$, $y=1$
9. Procedeu descris la revendicarea 8 **caracterizat prin aceea că** cuplul de detecție prezintă o comportare stabilă în prezența vaporilor de apă.
10. Procedeu descris la revendicarea 2, **caracterizat prin aceea că** M este cationul de staniu aflat față de cobalt în raportul molar $4/1 \geq \text{Co}/\text{Sn} \geq 1/4$, cu $x=1$, $y=2$.
11. Procedeu descris la revendicarea 2, **caracterizat prin aceea că** M este cationul de ceriu aflat față de cobalt în raportul molar $0.14 \geq \text{Ce}/\text{Co} \geq 0.03$, cu $x=1$, $y=2$
12. Procedeu descris la revendicarea 2, **caracterizat prin aceea că** M este cationul de crom aflat față de cobalt în raportul molar $6 \geq \text{Co}/\text{Cr} \geq 1/6$.
13. Procedeu descris la revendicarea 2, **caracterizat prin aceea că** cuplul de detecție prezintă o comportare stabilă în prezența unor inhibitori ca vaporii de apă și bioxidul de sulf.
14. Procedeu descris la revendicarea 3, **caracterizat prin aceea că** raportul de masă dintre alumina dopată cu oxid de lantan ca suport și compozitul binar format din oxid de cobalt dopat este în gama 0.8-2.5.
15. Procedeu descris la revendicarea 2, **caracterizat prin aceea că** M intră substitutional în rețeaua oxidului de cobalt, în locul cationului de cobalt formând o soluție solidă.
16. Procedeu descris la revendicarea 3, **caracterizat prin aceea că** suportul poros este alumina dopată cu lantan cu porozitate de minim $140\text{m}^2/\text{gram}$ după tratamente termice la 550°C , cu compoziția $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-4wt}\%\text{La}_2\text{O}_3$.
17. Procedeu descris la revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** la construcția compensatorului se folosește alumina dopată cu lantan care are proprietățile descrise la revendicarea 16.

18. Procedeu descris la revendicarea 1 **caracterizat prin aceea că** la construcția compensatorului se folosește aerogel de tip silicat cu o arie specifică în gama 900-1000 m²/gram.
19. Procedeu descris la revendicarea 1 **caracterizat prin aceea că** la construcția compensatorului se folosește aerogel de tip aluminosilicat cu o arie specifică în gama 900-1000 m²/gram.
20. Procedeu descris la revendicarea 3 **caracterizat prin aceea că** raportul de masă dintre masa silicatlui sau aluminosilicatlui ca support al materialului catalizator și masa compozitul binar format din oxid de cobalt dopat este în gama 0.8-2.5.
21. Procedeu descris la revendicarea 2 **caracterizat prin aceea că** materialul catalizator este preparat folosind metoda coprecipitării în soluție apoasă în prezența agentului bazic, urmată de uscare la 80-100°C și calcinare la 500-550°C.
22. Procedeu descris la revendicarea 2 **caracterizat prin aceea că** materialul catalizator este preparat folosind metoda hidrotermală în soluție apoasă, urmată de uscare la 80-100°C și calcinare la 500-550°C.

Figuri

Figura. 1

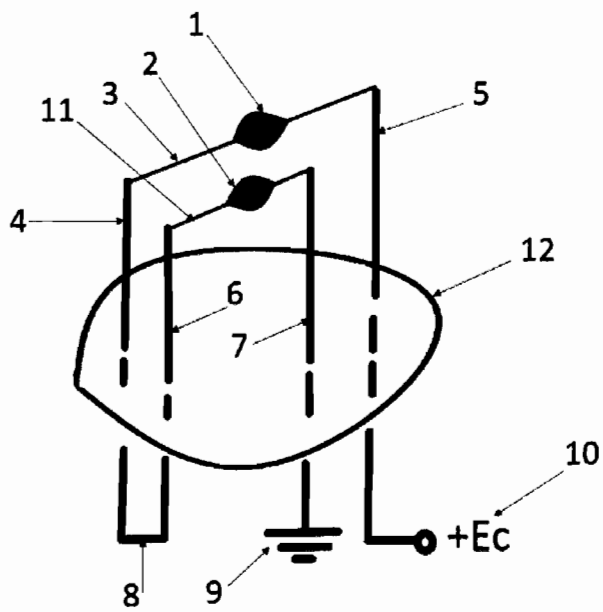


Figura 2

