



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00484

(22) Data de depozit: 08/08/2019

(41) Data publicării cererii:
26/02/2021 BOPI nr. 2/2021

(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) SENZOR CATALITIC DE GAZE INFLAMABILE CU MATERIAL
CATALITIC NE-NOBIL PE BAZĂ DE COMPOZITE
ALE OXIDULUI MANGAN ȘI PROCEDEU DE REALIZARE
AL ACESTUIA

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un senzor catalitic pentru detecția gazelor inflamabile folosind materiale catalitice ne-nobile pe bază de compozite ale oxidului de mangan și la un procedeu de realizare a acestuia. Senzorul conform invenției este constituit dintr-un detector care conține materiale catalitice pe bază de compozite ale oxidului de mangan și alumină activată, depuse pe fir rezistiv de platină și un compensator care conține material necatalitic pe bază de alumină activată depusă pe fir rezistiv de platină, detectorul și compensatorul fiind conectate ca elemente rezistive înseriate ale unei punți Wheatstone, compoziția materialului catalitic fiind formată din compozite binare $MnO_x - MO_y$ depuse pe suport de alumină activată, unde $x = 1,33; 1,5; 2$ iar $y = 1; 1,33; 2$, $M =$ cationul de ceriu, cobalt, zirconiu sau nichel, raportul molar al cationilor $Mn^{2+}/(Mn^{2+} + M^+)$ variază în domeniul $0...1$, iar unei molecule de suport îi corespunde o moleculă de MnO_x sau o moleculă MO_y . Procedeu conform invenției constă în impregnarea suportului simultan cu fabricarea compozitului cu proprietăți catalitice, prin sinteza de tip autocombustie în fază apoasă a precursorilor oxizilor metalici în prezența unui combustibil ca de exemplu glicina și a nanopulberii de alumină activată, alumina activată fiind utilizată ca material de suport al materialului catalitic al senzorului, a cărui arie specifică crește la terminarea impregnării.

Revendicări: 7
Figuri: 3

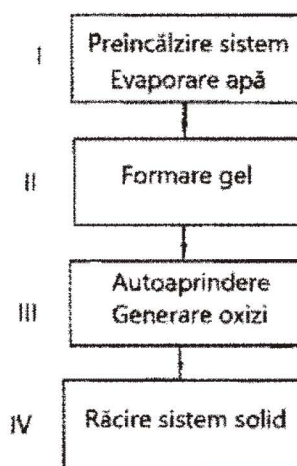


Fig. 3

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).



Senzor catalitic de gaze inflamabile cu material catalitic ne-nobil pe bază de compozite ale oxidului mangan și procedeu de realizare al acestuia

Senzorii catalitici pentru detecția gazelor inflamabile operează pe principiul detectării supracreșterii rezistenței electrice a unui fir de platină ca urmare a supracreșterii temperaturii acestuia. Această supracreștere de temperatură se datorează reacției exoterme dintre gazul inflamabil și oxigenul din aer, produse pe suprafața unui material catalitic depus pe acel fir de platină. Materialul catalitic este în mod tradițional construit dintr-un amestec de material ceramic poros pe care se impregnează un metal prețios din familia platinei. Rolul materialului catalitic este esențial în funcționarea senzorului deoarece reacția de combustie dintre un gaz inflamabil de tipul metanului (CH_4) și oxigen (aer) are loc în mod normal la temperaturi foarte înalte de peste 1000°C , în timp ce în prezența materialului catalitic această reacție poate coborî până la $450\text{-}500^\circ\text{C}$. Acești senzori catalitici au avantajul că pot detecta practic orice gaz inflamabil de la hidrogen, până la monoxid de carbon și hidrocarburi (metan, etan, propan, butan, etc.), ceea ce îi face foarte utili în aplicațiile de monitorizare a aerului cu potențial de explozie cu ajutorul instrumentelor portabile, de tipul celor folosite în minele de cărbuni (1). Denumirea comercială a acestor senzori catalitici de gaze inflamabile este de pelistori.

În Fig. 1 se prezintă schematic un senzor catalitic care conține filamentul rezistiv de platină sub forma unei mici bobine peste care se depune o mică cantitate de material catalitic, care va forma biluța 1 care are un diametru de maxim 0.5 mm și unde are loc reacția de combustie a gazelor inflamabile. Această rezistență de platină este încălzită prin aplicarea unui curent electric și care produce astfel o temperatură de circa $450\text{-}500^\circ\text{C}$ pe suprafața biluței catalitice. În momentul în care în aer se află un gaz inflamabil acesta va reacționa cu oxigenul din aer și această reacție de combustie care este exotermă va determina o creștere suplimentară a temperaturii biluței care se va transmite și la firul de platină care astfel își va crește astfel rezistența electrică. Această modificare de rezistență electrică va fi apoi detectată și astfel se va indica prezența gazului inflamabil în acel mediu.

Pentru detecția modificării rezistenței electrice a pelistorului în prezența unui gaz inflamabil se folosește o punte Wheatstone așa cum este prezentată în Fig. 2. Folosind această schemă electrică din Fig. 2 se poate explica foarte simplu de ce pelistorii sunt realizați în pereche, în care unul dintre ei se numește detector (D) și are rolul de detecta gazul inflamabil iar cel de-al doilea se numește compensator (C) și are rolul de element de referință, a cărui rezistență electrică nu se modifică în prezența gazului inflamabil. Din modul în care au fost descrise cele două dispozitive devine evident că numai biluța 1 a detectorului conține material catalitic. Acest lucru se obține prin impregnarea metalului prețios de tip platină numai pe alumina folosită la construcția detectorului, în timp ce biluța 2 a compensatorului C conține doar materialul necatalitic de tipul aluminei poroase de exemplu. Pe baza figurii 2 se poate deduce că această punte Wheatstone este compusă din două divizoare rezistive conectate în paralel din punct de vedere electric. Primul divizor este compus din înserierea celor doi pelistori, D și C descriși mai sus, și a căror rezistență electrică este egală în aer curat necontaminat cu gaze inflamabile, iar al doilea divizor se formează prin

conectarea în serie acelor două rezistențe electrice R_1 și R_2 de valori egale. Această punte Wheatstone se alimentează fie în tensiune constantă așa cum se prezintă în Fig. 2, fie în curent constant. Prin construcție, rezistența electrică a celor doi pelistori D și C este de 2-3 Ω la temperatura camerei, și poate ajunge până 5-6 Ω la temperaturi de 400-500°C, având în vedere coeficientul pozitiv de temperatură al rezistenței de platină. Rezistențele electrice ale rezistoarelor R_1 și R_2 sunt mult mai mari și ajung până 1-10 k Ω astfel încât cea mai mare parte curentului electric ce curge prin brațele punții Wheatstone să treacă prin cei doi pelistori care astfel vor avea o temperatură destul de ridicată. Puntea Wheatstone se proiectează astfel încât tensiunea de ieșire, V_o din Fig. 2 să fie egală cu zero când senzorul este plasat în aer curat. Pentru a se realiza a această tensiune de zero, se folosește în paralel pe punte și un potențiomtru R_p care are rol de reglaj al acestei tensiuni. Astfel, orice posibilă ne-împerechere a valorilor rezistențelor R_1 și R_2 ori a detectorului D și a compensatorului C se poate corecta prin rotirea cursorului potențiometrului astfel ca în final să se obțină valoarea zero a tensiunii V_o . La expunerea punții Wheatstone din Fig. 2 într-un mediu care conține gaze inflamabile, are loc combustia acelor gaze pe biluța 1 a detectorului D și astfel rezistența electrică a detectorului D va crește și astfel puntea se dezechilibrează ceea ce va face ca tensiunea electrică la ieșirea din punte V_o să fie diferită de zero. Valoarea variației de tensiune V_o față de zero va fi o indicație a concentrației de gaze inflamabile din mediul ambiant în care este amplasat senzorul.

Metalele prețioase folosite la fabricarea biluței catalitice 1 a detectorului D pot fi de tipul platină, paladiu, iridiu, osmiu, ruteniu sau reniu, care se impregnează într-un material ceramic poros de tipul alumină (Al_2O_3), oxid de zirconiu (ZrO_2). Biluța 1 compensatorului C, este fabricată doar din materialul ceramic de tipul alumină, așa cum s-a precizat și mai sus, fără a se mai adăuga și metalul prețios. Rezistența firului de platină a compensatorului C va depinde numai de curentul electric care va trece prin aceasta și deci nu va fi influențată de gazele inflamabile, deoarece pe suprafața aluminei nu se face cataliza combustiei acelor gaze.

Patentele investigate pe această temă a fabricației senzorilor catalitic scot în evidență aspectele prezentate mai sus și vor fi descrise pe scurt în cele ce urmează

Brevetul de invenție **US 3092799** (denumit "Apparatus for Detecting Combustible Gases Having an Electrically Conductive Member Enveloped in A Refractory Material") acordat lui Alan Richard Baker în 4 iunie 1963 descrie modul de lucru al pelistorilor și arată rolul coeficientului pozitiv de temperatură al metalului prețios ca idee de bază a funcționării pelistorului.

Tehnologia prezentată de inventator pentru detector este formată din următoarele etape :

1. Fabricarea rezistenței din platină sub forma unei bobine și contactarea capetelor acesteia la 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. Impregnarea materialului suport cu soluții apoase ale precursorilor de materiale nobile și alumină ($PdCl_2$ și $H_2PtCl_6 \cdot 6 H_2O$, $Al(NO_3)_3$ 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 alumina.

În vederea realizării compensatorului, care în viziunea autorului aceluși patent 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 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%.

Brevetele de invenție enumerate demonstrează în mod evident că materialul catalitic folosit la fabricarea biluței 1 a senzorului catalitic detector D, din Fig. 1 și 2 este bazat pe impregnarea unui material ceramic poros de tip alumină cu metal prețios din grupul platină. Din păcate aceste materiale prețioase sunt scumpe ca urmare a cantităților mici existente pe planetă.

În acest context este nevoie de noi metode de realizare a senzorilor catalitici care să facă posibilă înlocuirea metalelor cu prețioase cu materiale catalitice mai ieftine și care să asigure în continuare proprietăți catalitice comparabile atât în ceea ce privește sensibilitatea la detecție cât și stabilitate în timp și chiar consum redus de putere electrică.

În prezenta cerere de brevet de invenție se propune un nou sistem de detecție format din detectorul D și compensatorul C în care biluța 1 cu material catalitic a detectorului D nu conține metale prețioase și este formată din compozite ale oxidului de mangan depuse în premieră pe alumină activată. Materialul catalitic propus are formula chimică generică MnO_x-MO_y-Al₂O₃ unde M este cationul de ceriu, sau cobalt, sau zirconiu, sau nichel, „x” este numărul de atomi de oxigen per atom de mangan corespunzător diferitelor stări de oxidare ale manganului (x=2 pentru MnO₂ (stare de oxidare= +4), x=1.5 pentru Mn₂O₃ (stare de oxidare=+3), x=1.33 pentru Mn₃O₄ (stare de oxidare=2.67)) iar y este numărul de atomi de oxigen per cation de metal M⁺, cu y=2 pentru M=ceriu și zirconiu (stare de oxidare +4, în CeO₂ sau ZrO₂), y=1.33 pentru M=cobalt (stare de oxidare =2.67 în Co₃O₄) și y=1 pentru M=nichel (stare de oxidare +2 în NiO). Cantitatea de alumină activată ca material de suport este calculată pornind de la ideea că pentru fiecare moleculă de alumină să existe o moleculă de material catalitic dispersat pe molecula de suport, ceea ce va însemna că proiectarea chimică se va baza pe faptul ca numărul de moli de alumină să fie egal cu numărul de moli de MnO_x și MO_y. Noutatea acestui concept constă din (i) compoziția materialului catalitic bazat pe oxizi metalici ce nu conțin metale prețioase, (ii) procedeul original prin care se fabrică materialul catalitic și anume o impregnare pe materialul de suport realizată simultan cu fabricarea compozitului cu proprietăți catalitice prin sinteza de autocombustie în faza lichidă (apoasă) a precursorilor folosiți în prezența unui combustibil (exemplu glicină) și a nanopulberii de alumină activată și (iii) folosirea pentru prima oară a aluminei activate ca material de suport al materialului catalitic al senzorului catalitic, suport ce asigură proprietăți morfologice și structurale superioare față de materialele tradiționale existente în acest moment în fabricarea pelistorilor comerciali.

Această metodă a sintezei de materiale ceramice prin autocombustie în faza lichidă este o metodă derivată din metoda de sinteză la temperaturi mari prin auto-propagare, în care o reacție de combustie (ardere) a doi precursori, unul oxidant și celălalt reducător se întreține singură din momentul în care s-a făcut inițierea acesteia (2). Metoda constă în obținerea unor pulberi ceramice cu structură cristalină bine formată ca urmare a temperaturilor mari dezvoltate în timpul scurt cât are loc acest proces chimic. Ideea fundamentală a acestui proces constă în prezența unui material oxidant capabil să ofere o cantitate mare de elemente chimice oxidante (oxigen, clor, fluor) și respectiv a unui material carburant capabil să ofere elemente chimice reducătoare (carbon,

hidrogen, cationi metalici). În cazul reacției de autocombustie în faza lichidă (apoasă) exemplul tipic de sinteză este reacția dintre un material oxidant dizolvat în apă de tipul azotatului unui metal de tranziție și un combustibil pe bază de grupări carbonil, hidroxil sau carboxil, de tipul ureei ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), glicinei ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$), acidul citric ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$). Pe scurt, după ce amestecul dintre oxidant și carburant este adus la o anumită temperatură de aprindere, care poate să varieze în funcție de aplicație între 120 și 600°C, combustibilul reacționează cu speciile ce conțin oxigen rezultate din dizolvarea azotatului metalului de tranziție și această reacție exotermă determină o creștere a temperaturii care autosusține procesul de ardere până la terminarea unuia dintre participanți (3). Ca urmare a acestui proces chimic, în urma arderii rezultă o pulbere solidă a oxidului metalului de tranziție a cărui structură cristalină și compoziție depind de parametrii reacției de combustie descrisă mai sus. Temperatura mare dezvoltată de reacția exotermă, care poate ajunge până la câteva mii de grade uneori este suficientă pentru obținerea unei faze cristaline foarte bine formată și astfel în multe cazuri se poate evita următorul proces termic de calcinare care are drept scop eliminarea tuturor componentelor carbonice și formarea structurii oxidului metalic. Durata scurtă a procesului de ardere de ordinul secundelor sau zecilor-sutelor de secunde contribuie la formarea unor pulberi cu cristalite de dimensiuni foarte mici și cu arie specifică foarte mare.

În conformitate cu descrierea de mai sus, în Tabelul I se prezintă etapele cronologice ale procesului chimic de sinteză prin autocombustie în faza apoasă (4).

Un aspect important al sintezei prin autocombustie în faza apoasă este determinarea cantității de material combustibil care trebuie să se adauge în timpul sintezei apoase. În funcție de cantitatea de combustibil adăugată, combustia poate fi de tipul săracă în combustibil (respectiv bogată în oxidant) ori bogată în combustibil (respectiv săracă în oxidant), ori de tip combustie stoichiometrică, adică cantitatea de combustibil adăugată în soluția apoasă în care s-a dizolvat oxidantul este exact cantitatea necesară arderii întregului agent oxidant, conform stoichiometriei reacției.

Pentru a putea calcula această cantitate de combustibil exprimată în moli, trebuie să se cunoască cantitatea de agent oxidant exprimată în moli precum și valența totală a oxidantului (sau a oxidanților în cazul în care sunt mai mulți) și valența echivalentă totală a combustibilului, definite după cum urmează. Astfel, această valență echivalentă totală se calculează însumând produsul dintre valența fiecărui element chimic constituent și numărul total de atomi ai elementului chimic în formula agentului respectiv alegând semnul "+" pentru elementele chimice reducătoare și semnul "-" pentru elementele chimice oxidante. În acest context, valențele celor mai frecvente elemente chimice din compoziția oxidanților și combustibililor, după cum urmează: carbon=+4, hidrogen=+1, oxigen=-2, clor=-1, azot=0. În cazul metalelor, în general se consideră valențele corespunzătoare din formula corespunzătoare azotaților metalelor respective (5). Mai jos se redau câteva exemple: Mn=+2, Co=+2, Ni=+2, Ce=+3, Zr=+4. Valența echivalentă totală a unor oxidanți și carburanți se calculează după cum urmează:

$$\text{Valența echivalentă totală a } \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 = 1_{\text{Mn}}*(+2) + [1_{\text{N}}*0 + 3_{\text{O}}*(-2)]*2 = +2 + (-12) = -10$$

$$\text{Valența echivalentă totală a ureei } (\text{CO}(\text{NH}_2)_2) = 1*4 + 1*(-2) + [1*0 + 2*(+1)]*2 = +6$$

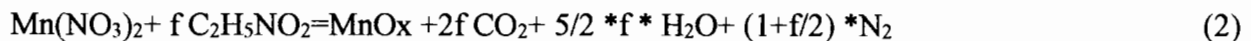
În literatura de specialitate, în cazul metalelor cu valențe multiple (stări de oxidare multiple) există și o a doua abordare de calcul a valenței echivalente totale a oxidanților în care valența metalului se consideră a fi data de starea de oxidare a acestui metal în cadrul produsului de reacție (6). Astfel, în interiorul azotatului de mangan, valența manganului este +2, așa cum s-a prezentat mai sus, dar dacă în produsul de reacție manganul trece în starea de oxidare = +4, (specifică MnO_2), de exemplu, atunci valența manganului se consideră egală cu +4, chiar dacă la valența echivalentă totală se folosesc elementele chimice din formula azotatului de mangan!. Pe baza acestei valențe echivalente totale, conform metodologiei formulate de chimia propulsorilor sau a propelanților, cantitatea de combustibil exprimată în moli se deduce din ecuația de mai jos (7):

$$\sum v_i \cdot n_i = 0 \quad (1)$$

unde v_i este valența echivalentă totală a componentei "i" (oxidant sau combustibil), iar n_i este numărul de moli ai componentei "i", însumarea făcându-se peste toți oxidanții și combustibilii introduși în procesul de sinteză apoasă.

Diferențele de abordări în privința valenței metalului vor genera în final mici diferențe în calculul cantității de combustibil ce trebuie adăugate în procesul de sinteză prin autocombustie, așa cum se prezintă mai jos pentru sinteza prin autocombustie a diverselor forme de MnO_x pornind de la azotatul de mangan și folosind glicina ca propellant (combustibil) (8).

Reacția de sinteză cu autocombustie în faza lichidă este:



unde f este raportul molar dintre glicină și azotatul de mangan, iar x poate fi $x=2$ pentru MnO_2 , (valența Mn este 4), $x=3/2=1.5$ pentru Mn_2O_3 (valența Mn este 3) și $x=4/3=1.33$ pentru Mn_3O_4 (valența manganului este 2.67). Valența echivalentă totală a MnO_x pentru fiecare valență a manganului se calculează pentru formula MnO_x care conține un singur atom de Mn și a cărui valență poate fi 4, 3, sau 2.67 și aceasta devine: $1 \cdot 4$ (pentru MnO_2), $1 \cdot 3$ pentru Mn_2O_3 și respectiv $1 \cdot 2.67$ pentru Mn_3O_4 .

Prezentăm exemplul de calcul pentru aflarea mărimii "f" de mai sus pentru cazul MnO_2 (Mn de valență +4) conform ecuației (2).

În baza reacției de sinteză de mai sus se poate defini conform referinței (6) "coeficientul stoichiometric elemental, ψ ", ca fiind raportul în valoare absolută dintre valența totală a combustibilului (glicina) multiplicată cu numărul de moli de combustibil și valența totală a oxidantului multiplicată cu numărul de moli de oxidant și care are expresia:

$$\Psi = v_{\text{glicină}} \cdot n_{\text{glicină}} / v_{\text{oxidant}} \cdot n_{\text{oxidant}} = f \cdot n_{\text{glicină}} / n_{\text{oxidant}} \quad (3)$$

$$\Psi = f \cdot [2 \cdot (+4) + 5 \cdot (+1) + 0 + 2 \cdot (-2)] / [1_{\text{Mn}} \cdot 4 + (0 + 3 \cdot -2) \cdot 2] = 9 \cdot f / 8 \quad (4)$$

Din relația (4), pentru cazul $\Psi=1$ care este valoarea teoretică conform stoichiometriei reacției se calculează ușor valoarea lui "f" care devine $f=0.89$

Pentru valența 3 a atomului de mangan, se obține :

$$\Psi = f * [2*(+4) + 5*(+1) + 0 + 2*(-2)] / -[1_{Mn} * 3 + (0 + 3 * -2) * 2] = 9 * f / 9 = f$$

Pentru $\Psi = 1$, obținem, $f = 1$.

Pentru valența 2.67 a atomului de mangan obținem:

$$\Psi = f * [2*(+4) + 5*(+1) + 0 + 2*(-2)] / -[1_{Mn} * 2.67 + (0 + 3 * -2) * 2] = 9 * f / 9.33$$

Pentru $\Psi = 1$ (la stoichiometrie teoretică a reacției de combustie, obținem $f = 1.037$)

În consecință dacă se folosește 1 milimol de azotat de mangan, atunci la stoichiometrie vom folosi un milimol de glicină în cazul în care produsul de reacție este de exemplu Mn_2O_3 !.

Această metodă de sinteză a oxizilor metalici este folosită de noi în premieră mondială pentru fabricarea materialului catalitic al biluței 1 (Fig. 1) al detectorului de gaze inflamabile. În cazul acestor senzori catalitici, apare un element suplimentar și anume acela că materialul catalitic trebuie depus pe un suport ceramic în general poros, foarte stabil din punct de vedere termic și chimic astfel încât catalizatorul să acopere întreaga suprafață a suportului menținând astfel aria specifică mare a materialului de suport. Metoda folosită în mod curent este de a impregna catalizatorul în porii suportului astfel încât să se obțină performanțele de dispersie și arie specifică mare menționate mai sus.

Este deja cunoscut din literatura de specialitate (3) că metoda autocombustiei în faza lichidă se poate folosi și pentru a fabrica material catalitic simultan cu impregnarea acestuia în materialul ceramic de suport. În acest caz materialul de suport, în funcție de cantitatea adăugată, de proprietățile sale morfologice și structurale poate perturba temperatura maximă dezvoltată în procesul de ardere, fără a influența în mod sensibil temperatura de igniție a amestecului reactant (3). Aceste rezultate de cercetare avansată de material au scos în evidență faptul că dintre toate tipurile de suport ale materialului catalitic (ZrO_2 , α -alumină, γ -alumină, alumina activată) cea mai bună comportare din punct de vedere al proprietăților materialului catalitic depus s-a obținut în cazul aluminei activate, o formă de alumină foarte hidrofilă cu arie specifică foarte mare, și care conține un procent mare de grupări hidroxil. Astfel, aria specifică a materialului catalitic de tip oxid de fier (Fe_2O_3) depus prin autocombustie în faza apoasă pe alumina activă a fost de 225 $m^2/gram$, adică o valoare chiar mai mare decât aria specifică inițială a aluminei activate care a avut valoarea de 149 $m^2/gram$. În toate celelalte cazuri, aria specifică a catalizatorului depus a fost mai mică în raport cu aria specifică inițială a suportului de material catalitic. Deoarece în timpul procesului de autocombustie în prezența aluminei activate trebuie să se elimine mai întâi grupările hidroxil din compoziția sa, temperatura maximă dezvoltată este mult mai mică în raport cu cea obținută în prezența celorlalte tipuri de suport, ca urmare a consumului energetic necesar desorbției grupărilor hidroxil. În plus, maximul de temperatură de ardere scade cu cantitatea de material de suport adăugată în amestecul format din material oxidant (azotat de fier), combustibil (glicină) și material de suport. Un rezultat util a fost și acela că materialul catalitic obținut în prezența aluminei activate a avut o compoziție foarte omogenă în toată grosimea acestuia și a pătruns foarte bine în toți porii materialului de suport, a cărui porozitate a crescut în loc să scadă.

Toate aceste rezultate de cercetare de material susțin utilizarea pentru prima dată a metodei autocombustiei în prezența aluminei activate pentru prepararea materialului catalitic al detectorului pelistorului. În plus, spre deosebire de patentele existente în domeniu și cererile de brevete anterioare propuse chiar de noi, este pentru prima oară când se propune utilizarea compozitelor binare ale oxidului de mangan pe suport de alumina activată ca material catalitic al detectorului D al pelistorului. Literatura de specialitate demonstrează capacitățile catalitice ale oxidului de mangan pur cât și în compozite ale oxizilor metalici de tipul oxid de ceriu (9) sau oxid de cobalt (10), în care oxidul de ceriu sau oxidul de cobalt sunt materiale gazdă, iar oxidul de mangan este dopantul. Compozitele binare ale manganului pot beneficia de sinergia proprietăților chimice și mecanice ale componentelor lor care în final se pot materializa printr-o creștere a proprietăților catalitice în raport cu fiecare din aceste componente, fapt pentru care în această invenție se folosesc compozitele.

În continuare prezentăm astfel de compozite binare ale oxidului de mangan, obținute prin metoda autocombustiei și care vor fi folosite pentru prima oară la realizarea materialului catalitic al biluței 1 din Fig. 1 ca parte senzitivă a detectorului D de gaze inflamabile din puntea Wheatstone din Fig. 2.

Un prim exemplu este compozitul MnO_x-CeO_2 care este preparat prin metoda autocombustiei folosind ca agenți oxidanți azotatul de mangan și azotatul de cobalt, iar ca materiale combustibile se pot folosi ureea, acidul citric, glicina. Ca material de suport al catalizatorului biluței 1 a detectorului D se folosește pentru prima oară alumina activată descrisă mai sus. Acest compozit binar MnO_x-CeO_2 preparat prin metoda autocombustiei în faza apoasă a furnizat proprietăți catalitice superioare la reducerea catalitică selectivă a oxizilor de azot, în prezența amoniacului (11). De asemenea compozitul binar MnO_x-CeO_2 depus pe substrat de alumina preparat prin metoda coprecipitării a fost intens folosit la oxidarea catalitică a monoxidului de carbon și a gazelor de eșapament (9). În cazul prezentei invenții se consideră ca material catalitic compozitul MnO_x-CeO_2 -depus pe suport de alumina activată în care raportul cationilor $Mn^{+}/(Mn^{+}+Ce^{+})$ variază este în întreg domeniul [0,1], ceea ce înseamnă că se pornește de la CeO_2 pur ($Mn^{+}=0$) și se adaugă oxid de mangan până la atingerea de MnO_2 pur ($Ce^{+}=0$), de exemplu.

Un alt exemplu de material catalitic depus pe alumina activată și folosit la construcția biluței 1 a detectorului D de gaze inflamabile este compozitul binar $MnO_x-Co_3O_4$, compozit care este preparat prin metoda autocombustiei folosind ca agenți oxidanți azotatul de mangan și azotatul de cobalt, iar ca materiale combustibile se pot folosi ureea, glicina sau acidul citric. Ca material de suport al catalizatorului biluței 1 a detectorului D se folosește pentru prima dată alumina activată. Compozitul binar $MnO_x-Co_3O_4$ preparat prin metoda co-precipitării este recunoscut pentru activitatea sa catalitică înaltă la oxidarea metanului (12), dar în această invenție acest compozit este folosit pentru prima oară pe suport de alumina activată și preparat prin metoda autocombustiei în faza apoasă. Și în acest caz al invenției noastre materialul catalitic preparat prin metoda autocombustiei în soluție apoasă poate fi compozitul $MnO_x-Co_3O_4$ depus pe alumina activată în care raportul molar al cationilor $Mn^{+}/(Mn^{+}+Co^{+})$ poate să varieze în tot domeniul [0,1], deoarece ambii cationi sunt buni catalizatori ai combustiei eterogene a gazelor inflamabile.

Un alt exemplu de material catalitic depus pe alumina activată și folosit la construcția biluței 1 a detectorului D de gaze inflamabile este compozitul binar MnO_x-ZrO_2 preparat prin metoda

autocombustiei pe suport de alumina activată, folosind ca agenți oxidanți azotatul de mangan și oxo-azotatul de zirconiu iar ca material combustibil se poate folosi, urea, acidul citric sau glicina. Acest compozit binar cu compoziție stoichiometrică a cationilor de mangan de 40% în soluția solidă $Mn_{0.4}Zr_{0.6}O_2$, preparat prin metoda coprecipitării, a furnizat o activitate catalitică foarte bună la oxidarea compușilor organici volatili de tipul dicloretilenă sau tricloretilenă (13). În această invenție este pentru prima oară când se folosește metoda autocombustiei pe suport de alumina activată pentru sinteza unor astfel de compozite binare $MnO_x-ZrO_2-Al_2O_3$ pentru folosirea lor ca material catalitic al biluței senzorilor catalitici de gaze inflamabile.

Un alt exemplu de material catalitic depus pe alumina activată și folosit pentru prima oară la construcția biluței 1 a detectorului D de gaze inflamabile este compozitul binar MnO_x-NiO preparat prin metoda autocombustiei în soluție apoasă pe suport de alumina activată folosind ca agenți oxidanți azotatul de mangan și de nichel, iar ca material combustibil urea, acidul citric sau glicina. Acest compus binar preparat prin metoda coprecipitării a furnizat o activitate catalitică mare la temperaturi coborâte în oxidarea metanului (14). Noutatea aplicației noastre constă în faptul că acest compozit de MnO_x-NiO este acum depus pe alumina activată prin metoda autocombustiei.

În continuare vom arăta cum se folosesc materiale catalitice descrise generic mai sus la realizarea unei noi generații de senzori catalitici de detecție gaze inflamabile, pe baza Fig. 1, Fig. 2 și a Tabelului 1.

În conformitate cu Fig. 1, este nevoie de un cuplu de doi pelistori, detector (D) și compensator (C) pentru detecția gazelor, primul fiind elementul activ iar al doilea fiind elementul de referință, și folosit cu rol de compensare a efectelor de mediu și de îmbătrânire a materialelor din compoziția pelistorilor.

Mai sus a fost prezentată metoda autocombustiei în faza apoasă ca 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 alumina activată, așa cum este aceasta descrisă de furnizori comerciali ca Fisher Scientific.

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 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 procedurii tehnologice al autocombustiei în soluție apoasă pe suport de alumina activată descris cu exemplu detaliat mai jos și conține materialul catalitic nenobil de tip MnO_x-CeO_2 , $MnO_x-Co_3O_4$, MnO_x-ZrO_2 , MnO_x-NiO . Această biluță 1 depusă pe filamentul bobinat din platină este elementul activ al senzorului.

Biluța 2 din Fig. 1 se prepară conform procedurii tehnologice descris mai jos și conține materialul necatalitic de tip alumină activată <https://www.fishersci.com/shop/products/activated-alumina/501317536> ori nanopulbere de gamma alumină activată cu dimensiunea particulei de 20-30 nm și puritate de 99,99% ("99.99% Gama Phase Activate $\Gamma-Al_2O_3$ Nanopowders") expusă aceluiași procedeu de autocombustie ca în cazul materialului catalitic, dar desigur, în absența materialului catalitic.

În vederea realizării sistemului de detecție se achiziționează fir de platină cu diametru în gama 10-40 μm și care este acoperit cu un strat de sticlă și capsule pentru asamblarea finală a detectorului și compensatorului care conțin o ambază prin care trec electrozii între care se vor suda filamentele bobinate de platină.

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 400-500°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 400-500°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 folosind metoda autocombustiei în soluție apoasă folosind ca agent combustibil glicina.

Exemplul 1: Sinteza prin coprecipitare a materialului catalitic (biluța 1 de pe filamentul 3) pe bază de compozit de MnO_x-CeO₂ impregnat pe alumină activată în timpul autocombustiei în faza apoasă conținând glicină (C₂H₅NO₂) și care are următoarea compoziție:

10 procente ale cationului de ceriu în compozitul MnO_x-CeO₂ impregnat pe alumina activată (9 mili moli Mn(NO₃)₂ + 1 mili mol CeO₂+10 milimoli de alumina activată)

În baza compoziției precursorilor de mai sus avem cei doi azotați ca oxidanți iar glicina este combustibilul. Înainte de a face procesul tehnologic de obținere compozitului binar de oxid de mangan dopat cu oxid de ceriu, vom calcula cantitatea de combustibil necesară arderii celor doi azotați folosind ca unitate de măsură milimolul și obținând astfel și cantitatea de combustibil tot în milimoli. Se va considera că se obține produsul MnO₂-CeO₂. (mangan cu starea de oxidare +4 și ceriu cu starea de oxidare +4. Calculele se fac similar și pentru alte stări de oxidare ale celor doi cationi, conform metodei de mai sus și anume pentru cazul obținerii de Mn₂O₃ (valența +3) sau Mn₃O₄ (valența +2.67), respectiv pentru cazul oxid de ceriu cu starea de oxidare a ceriului egală cu +3.

Pentru această sinteză prin autocombustie se folosesc următorii precursori:

-azotat de mangan hidratat cu 6 molecule de apă, Mn(NO₃)₂ * 6 H₂O, cu masa moleculară egală cu 287.04 grame/mol

-Azotat de ceriu hidratat cu 6 molecule de apă, Ce(NO₃)₃ * 6 H₂O, cu masa moleculară egală cu 434.22 grame/mol

-nanopulbere de γ-alumină activată, (Al₂O₃) cu masa molară de 101.96 grame/mol .

-Glicina cu masa molară de 75.067 g/mol

Valența echivalentă totală a Mn(NO₃)₂ * 6 H₂O pentru obținerea stării valență egală cu +4 pentru Mn= 1*4+[0+3*(-2)]*2+6*[2*(+1)+ 1*(-2)]=-8 (corespunzător valenței +4 a MnO_x).

Valența echivalentă totală a $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ pentru obținerea stării de valență egală cu +4 pentru cationul de ceriu = $1 \cdot 4 + [0 + 3 \cdot (-2)] \cdot 3 + 6 \cdot [2 \cdot (+1) + 1 \cdot (-2)] = -14$

Valența echivalentă totală a glicinei = $2 \cdot (+4) + 5 \cdot (+1) + 0 + 2 \cdot (-2) = +9$.

Conform relației [1] de mai sus, avem :

$$\sum v_i \cdot n_i = 0$$

unde "n_i" este numărul de milimoli de oxidant și glicină pentru stoichiometria teoretică a reacției de ardere a celor doi azotați. Făcând calculele conform relației de mai sus, pe baza cantităților știute de oxidant, prin proiectare se obține:

$$(-8) \cdot 9 + (-14) \cdot 1 + (+9) \cdot n = 0, \text{ adică } -72 - 14 + 9n = 0, \text{ adică } n = 86/9 = 9.55 \text{ milimoli}$$

Cantitatea în grame de glicină necesară arderii celor doi azotați de mangan și ceriu (în proporția cationilor de mangan și de ceriu de 9/1) este egală cu:

$$9.55 \text{ milimoli} \cdot 0.075067 \text{ grame/milimol} = 0.7168 \text{ grame}$$

Pașii de sinteză sunt următorii:

1. Se dizolvă 2.58336 grame de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (9 milimoli) în 50 mL de apă deionizată și se face o ușoară agitare magnetică.
2. Se dizolvă 0.43422 grame de $(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O})$ (1 milimol) în 50 mL de apă deionizată și se face o ușoară agitare magnetică.
3. Se dizolvă 0.7168 grame de glicină (9.55 milimoli) în 50 mL de apă se agită cu agitator magnetic.
4. Se dispersează 1.0196 grame de alumina activată (10 milimoli) în 50 mL de apă deionizată și se face agitare magnetică timp de 30 minute.
5. Se adaugă soluția de azotat de mangan în soluția de azotat de ceriu.
6. Se adaugă soluția de glicină în amestecul celor două soluții de mangan și ceriu de mai sus și se face agitare magnetică timp de 1h.
7. Se adaugă soluția de azotați și glicină în recipientul în care se află alumina activată și se face agitare magnetică timp de 1 h.
8. Se introduce recipientul cu soluția rezultantă într-un cuptoraș aflat la temperatură 60°C și se crește această temperatură gradual timp de 60 minute până la atingerea temperaturii de 110-130°C timp în care apa se evaporă și se formează un gel care începe să ardă la o temperatură de circa 130°C. Ca urmare a reacției de ardere se obține pulberea de alumina funcționalizată cu compozitul binar de oxid de mangan și oxid de ceriu (cu raportul cationilor Mn/Ce=9/1) și se elimină în mediul ambiant CO_2 , N_2 și vapori de apă.
9. Pulberea astfel obținută se calcinează în aer la 500°C timp de 3 ore.
10. Pulberea calcinată se folosește pentru realizarea unei paste cu ajutorul căreia se face prin metoda picăturii fabricarea biluței catalitice 1 din Fig. 1 și respectiv a detectorului 2 din Fig. 2.

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

1. Se dispersează 1.0196 grame de alumina activată (10 milimoli) în 50 mL de apă deionizată și se face agitare magnetică timp de 30 minute.
2. Se dizolvă 0.7168 grame de glicină (9.55 milimoli) în 50 mL de apă se agită cu agitator magnetic.
3. Se adaugă glicina dizolvată în recipientul care conține alumina activată și agită magnetic timp de 1h.
4. Se introduce recipientul cu soluția rezultantă într-un cuptoraș aflat la temperatură de 60°C și se crește gradual temperature timp de 60 de minute până la atingerea temperaturii de 130°C unde arde glicina și se menține timp de 30 minute. Ca urmare a reacției de ardere ce se realizează între glicină și oxigenul din aer se obține pulberea de alumina "arsă" și se elimină în mediul ambiant CO₂, N₂ și vapori de apă.
5. Pulberea de alumina arsă este apoi calcinată la 500°C timp de 3 ore în aer și astfel a parcurs același proces de ardere ca și alumina ce formează suportul materialului catalitic.
6. Alumina astfel tratată (arsă) este folosită la fabricarea biluței 2 necatalitică conform Fig. 1 și respectiv la fabricarea compensatorului C din Fig. 2.

Exemplul 3: Sinteza prin coprecipitare a materialului catalitic (biluța 1 de pe filamentul 3) pe bază de compozit de MnO_x-NiO impregnat pe alumina activată în timpul autocombustiei în faza apoasă conținând combustibilul glicină (C₂H₅NO₂) și care are următoarea compoziție:

13 procente ale cationului de Mn în compozitul MnO_x-NiO impregnat pe alumina activată (1.494 mili moli Mn(NO₃)₂ + 10 mili moli NiO+11.494 milimoli de alumina activată)

Pentru această sinteză prin autocombustie se folosesc următorii precursori:

-azotat de mangan hidratat cu 6 molecule de apă, Mn(NO₃)₂ * 6 H₂O, cu masa moleculară egală cu 287.04 grame/mol

-Azotat de nichel hidratat cu 6 molecule de apă, Ni(NO₃)₂ * 6 H₂O, cu masa moleculară egală cu 290.79 grame/mol

-nanopulbere de γ-alumina activată, (Al₂O₃) cu masa molară de 101.96 grame/mol .

-Glicina cu masa molară de 75.067 g·mol⁻¹

Valența echivalentă totală a azotatului de nichel este egală cu :

$$1*2+[0+3*(-2)]*2+[2*(+1)+1*(-2)]*6=-10$$

Valențele echivalente totale ale oxidului de mangan (pentru cazul MnO₂, adică stare de oxidare egală cu +4 pentru mangan) și ale glicinei fiind cunoscute, vom calcula cantitatea de glicină necesară arderii celor doi oxidanți în cantitațile molare definite mai sus și se obține:

$$(-8) \cdot 1.494 + (-10) \cdot 10 + 9 \cdot n = 0, \text{ adică } -11.952 - 100 = -9 \cdot n$$

unde n este cantitatea în milimoli de glicină care trebuie introdusă pentru realizarea combustiei stoichiometrice a celor doi oxidanți.

Făcând calculele se obține $n = 12.44$ milimoli de glicină. Deci este necesară o cantitate egală cu $12.44 \cdot 0.075067 = 0.933$ grame de glicină.

Pașii procesului de sinteză prin autocombustie sunt următorii

1. Se dizolvă 2.9079 grame de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ în 50 mL de apă deionizată (cantitatea de precursor reprezintă 10 milimoli de azotat de nichel hidratat și se face o ușoară agitare magnetică.
2. Se dizolvă 0.42883 grame de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ în 50 mL de apă deionizată (cantitatea de precursor reprezintă 1.494 milimoli de oxiazotat de zirconiu hidratat) și se face o ușoară agitare magnetică.
3. Se dizolvă 0.933 grame de glicină (12.44 milimoli) în 50 mL de apă se agită cu agitator magnetic.
4. Se dispersează 1.17192 grame de alumina activată (11.494 milimoli) în 50 mL de apă deionizată și se face agitare magnetică timp de 30 minute.
5. Se adaugă soluția de azotat de mangan în soluția de azotat de nichel.
6. Se adaugă soluția de glicină în amestecul celor două soluții de mangan și nichel de mai sus și se face agitare magnetică timp de 1h.
7. Se adaugă soluția de azotați și glicină în recipientul în care se află alumina activată și se face agitare magnetică timp de 1 h.
8. Se introduce recipientul cu soluția rezultantă într-un cuptoraș aflat la temperatură 60°C și se crește această temperatură gradual timp de 60 minute până la atingerea temperaturii de $110-130^\circ\text{C}$, timp în care apa se evaporă și se formează un gel care începe să ardă la o temperatură de circa 130°C . Ca urmare a reacției de ardere se obține pulberea de alumina funcționalizată cu compozitul binar de oxid de mangan și oxid de ceriu (cu raportul cationilor $\text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Ni})=0.13$) și se elimină în mediul ambiant CO_2 , N_2 și vapori de apă.
9. Pulberea astfel obținută se calcinează în aer la 500°C timp de 3 ore.
10. Pulberea calcinată se folosește pentru realizarea unei paste cu ajutorul căreia se face prin metoda picăturii fabricarea biluței catalitice 1 din Fig. 1 și respectiv a detectorului 2 din Fig. 2.

Realizarea biluței necatalitice 2 din compoziția compensatorului C pentru cazul în care biluța catalitică conține alumina activată peste care s-a depus compozitul de mangan și nichel

Pentru fiecare tip de compozit al oxidului de mangan se fac în mod similar calculele de sinteză prin autocombustie.

Referințe bibliografice

1. P.T. Moseley, *Solid State Gas Sensors*, Measurement Science and Technology 8, (1997) 223-237.
2. Z.A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, *Self-propagating exothermic reactions: The synthesis of high-temperature materials by combustion*, Mater. Sci Report, 1989, 3, 277.
3. P. Dinka, A. S. Mukasyan, *In-Situ Preparation of Oxide-Based Supported Catalysis by Solution Combustion Synthesis*, J. Phys. Chem., B 2005, 109, 21627-21633.
4. M. H. Castano, R. Molina S. Moreno, *Coperative effect of the Co-Mn mixed oxides for the catalytic oxidation of VOCs: Influence of the synthesis method*, Applied Catalysis A: General, 492, (2015), 48-59.
5. A. Ringuede, J.A. Labrincha, J.R. Frade, *A combustion synthesis method to obtain alternative cermet materials for SOFC anodes*, Solid State Ionics 141-142, (2001), 549-557.
6. A. Civera, M. Pavese, G. Saracco, V. Specchia, *Combustion synthesis of perovskite-type catalysis for natural gas combustion*, Catalysis Today, 83, (2003), 199-211.
7. A. M. Segadaes, M.R. Morelli, R.G.A. Kiminami, *Combustion Synthesis of Aluminum Titanate*, Journal of the European Ceramic Society, 18, (1998) 771-781.
8. F.A. Deorsala, S. Andreoli, M. Armandi, B. Bonelli, and R. Pirone, *Unsupported nanostructured Mn oxides obtained by Solution Combustion Synthesis: Textural and surface properties, and catalytic performance in NOx SCR at low temperature*, Applied Catalysis A: General 522, (2016) 120-129.
9. 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), 299-309.
10. J. Li, X. Liang, S. Xu, J. Hao, *Catalytic performance of manganese cobalt oxides on methane combustion at low temperature*, Applied Catalysis B: Environmental, 90, (2009), 307-312.
11. S. Andreoli, F.A. Deorsala, R. Pirone, *MnOx-CeO₂ catalysts synthesized by solution combustion synthesis for low-temperature NH₃-SCR*, Catalysts Today, 253, (2015) 199-206.
12. J. Li, X. Liang, S. Xu, J. Hao, *Catalytic performance of manganese cobalt oxides on methane combustion at low temperature*, Applied Catalysis B : Environmental 90, (2009), 307-312.
13. J. I. Gutierrez-Ortiz, B. de Rivas, R.L. Lopez-Fonseca, S. Martin, J. R. Gonzalez-Velasco, *Structure of Mn-Zr mixed oxides catalysts and their catalytic performance in the gas-phase oxidation of chlorocarbons*, Chemosphere 68 (2007) 1004-1012.
14. Y. Zhang, Z. Qin, G. Wang, H. Zhu, M. Dong, S. Li, Z. Wu, Z. Li, Z. Wu, J. Zhang, T. Hu, W. Fan, J. Wang, *Catalytic performance of MnOx-NiO composite oxide in lean methane combustion at low temperature*, Applied Catalysis B: Environmental 129 (2013) 172- 181.

Revendicări

1. Senzor catalitic pentru detecția gazelor inflamabile **caracterizat prin aceea că** este compus din detector care conține materiale catalitice ne-nobile pe bază de compozite ale oxidului de mangan și alumină activată depuse pe fir rezistiv de platina și compensator care conține material necatalitic pe bază de alumină activată depusă pe fir rezistiv de platină, detectorul și compensatorul fiind conectate ca elemente rezistive înseriate ale unei punți Wheatstone.
2. Senzor catalitic descris la revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** materialul catalitic compozit al detectorului este format din compuși binari de oxizi ai metalelor de tranziție cu formula generică de MnO_x-MO_y depuși pe suport de alumină activată, unde M sunt metale de tranziție ca ceriu, cobalt, zirconiu, nichel, x poate fi egal cu 1.33, 1.5, sau 2, iar y poate fi egal cu 1, 1.33 sau 2.
3. Senzor catalitic descris la revendicarea 2 **caracterizat prin aceea că** fracțiunea molară a cationilor de mangan în compozitul MnO_x-MO_y exprimată sub forma $Mn^{+}/(Mn^{+}+M^{+})$ variază în domeniul [0,1], iar numărul de moli de alumină activată este egal cu suma numărului de moli de MnO_x și MO_y .
4. Procedeu de realizare a unui senzor catalitic pentru detecția gazelor inflamabile compus din detector și compensator și **caracterizat prin aceea că** are următoarele etape:
 Fabricarea unei capsule care conține patru electrozi metalici ce trec printr-o ambază și care se conectează la circuitul electric exterior și la detector respectiv compensator,
 Sudura unui filament din platină bobinat între doi electrozi ce vor forma detectorul,
 Sudura unui filament din platină bobinat între ceilalți doi electrozi ce vor forma compensatorul,
 Fabricarea materialului catalitic al detectorului din compozite ale oxidului de mangan care nu conțin metale prețioase,
 Fabricarea materialului ne-catalitic al compensatorului din alumină activată,
 Depunerea materialului catalitic prin metoda picăturii pe zona bobinată a filamentului de platină a detectorului, pentru a forma biluța centrală (catalitică) a acestuia.
 Depunerea materialului ne-catalitic prin metoda picăturii pe zona bobinată a filamentului de platina al compensatorului pentru a forma biluța centrală (necatalitică) a acestuia.
 Tratamentul termic al biluței catalitice și a celei necatalitice pentru consolidarea mecanică pe filamentul de platină.
 Încapsularea senzorului cu ajutorul unui capac perforat la partea superioară și acoperit cu o sită metalică care să permită accesul aerului la biluța catalitică în vederea detecției gazelor inflamabile,
 Conectarea senzorului la circuitul electric de tip punte Wheatstone.
 Alimentarea electrică a punții Wheastone pentru tratamentul termic al biluțelor până la o temperatură de circa 400°C.
5. Procedeu descris la revendicarea 4 caracterizat prin aceea că materialul catalitic are compoziția $MnO_x-MO_y-Al_2O_3$, în care fracțiunea molară a cationilor $Mn^{+}/(Mn^{+}+M^{+})$ este în gama [0,1], M=ceriu, cobalt, zirconiu, nichel, x=1.33, 1.5, 2, y=1, 1.33, 2 iar numărul de moli de alumină este egal cu suma numărului de moli de MnO_x și MO_y .

6. Procedeu descris la revendicarile 4 și 5 **caracterizat prin aceea că** fabricarea materialului catalitic se face prin metoda autocombustiei în soluție apoasă, metodă compusă din următoarele etape:
- Dizolvarea precursorilor de oxizi metalici, ca agenți oxidanți în apă deionizată, sub agitare magnetică, în proporțiile dictate de compoziția proiectată de oxizi metalici.
- Dispersia aluminei activate în apă deionizată, în proporția corespunzătoare, sub agitare magnetică,
- Dizolvarea combustibilului de tipul urea, glicină sau acid citric în apă deionizată, folosind cantitatea potrivită pentru combustia stoichiometrică a oxidanților,
- Amestecarea soluțiilor de oxidanți cu suspensia de alumina activată soluția și soluția de combustibil sub agitare magnetică,
- Preîncălzirea amestecului rezultat în mod gradual până la temperatura de aprindere a acestuia, de circa 120-130°C.
- Menținerea amestecului la temperatura de aprindere urmată de răcirea acestuia și colectarea pulberii solide de $MnO_x-MO_y-Al_2O_3$.
- Calcinarea pulberii de $MnO_x-MO_y-Al_2O_3$ în aer la o temperatură în gama de 400-550°C.
7. Procedeu descris la revendicarea 4, **caracterizat prin aceea că** fabricarea materialului necatalitic pe bază de alumina activată este compusă din următoarele etape:
- Dispersia aluminei activate în apă deionizată sub agitare magnetică,
- Dizolvarea în apă deionizată a aceleași cantități de combustibil de tip glicină, uree sau acid citric ca și la formarea materialului catalitic,
- Adăugarea soluției de combustibil în alumina dispersată în apă deionizată.
- Preîncălzirea amestecului rezultat în mod gradual până la temperatura de aprindere a acestuia, de circa 120-130°C.
- Menținerea amestecului la temperatura de aprindere urmată de răcirea acestuia și colectarea pulberii solide de Al_2O_3 care a suferit procesul de ardere.

Figuri

Figura 1

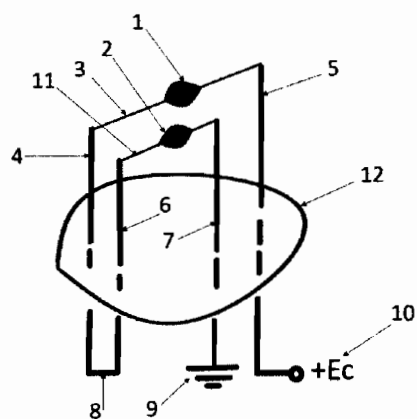
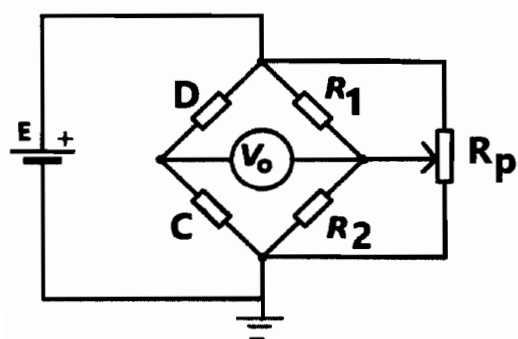


Figura 2



Tabelul I

