



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2020 00096

(22) Data de depozit: 25/02/2020

(41) Data publicării cererii:
30/08/2021 BOPI nr. 8/2021

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

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

(54) PELISTOR CU MATERIAL CATALITIC TERNAR
ȘI CUATERNAR PE BAZĂ DE METAL PREȚIOS
ȘI PROCEDEU DE REALIZARE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la senzor catalitic pentru detecția gazelor inflamabile folosind materiale catalitice compozite ternare și cuaternare pe bază de paladiu și la procedee de realizare ale acestuia. Senzorul conform invenției are o compoziție a materialului catalitic a detectorului formată din compozite ternare și cuaternare cu formulele generice de tipul $\text{PdO} - \text{Me}_1\text{O}_x - \text{Me}_2\text{O}_y$ și cuaternare $\text{PdO} - \text{Me}_1\text{O}_x - \text{Me}_2\text{O}_y$ și M_3O_z cu $\text{Me}_1, \text{Me}_2, \text{Me}_3$ selectate din metalele de tranziție ca Co, Zr, Ce, Mn, Y, Ni, Fe, Cu, Sm, Nd, La, Pr și Sn, care se aplică pe suport activ catalitic, sau care sunt aplicate pe suport inactiv de alumina poroasă sau de bioxid de titan, unde x, y și z sunt numere reale și pozitive în intervalul 1...4. Procedeul de realizare a detectorului conform invenției în care materialul catalitic de tip compozit ternar sau cuaternar pe bază de paladiu este obținut printr-o singură metodă sau printr-o combinație din următoarele metode: co - precipitare, hidrotermală, sonochimie, auto - combustie în fază lichidă sau impregnare.

Revendicări: 10
Figuri: 3

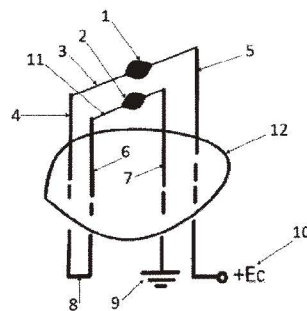


Fig. 1

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



Pelistor cu material catalitic ternar și cuaternar pe bază de metal prețios și procedeu de realizare aferent

Cercetarea materialelor catalitice pentru combustia eterogenă a gazelor inflamabile și cu preponderență a gazului metan, CH_4 , a fost încă din anii 1920 motivată de realizarea unor senzori capabili să dea un semnal de alarmare în minele de cărbune (1). Acești senzori catalitici au fost denumiți mai târziu pelistori și aceasta este acum denumire comercială. Pelistorii au fost într-o primă etapă formați dintr-o rezistență autoîncălzită pe care se făcea combustia catalitică a gazelor explozive și care în acest fel își măreau rezistența electrică ca urmare a reacțiilor exoterme care aveau loc pe suprafața firului de platină. Această mărire de rezistență era astfel indicatorul că în acea zonă existau gaze explozive. Acest tip de senzor era însă instabil din punct de vedere funcțional deoarece pentru obținerea oxidării catalitice a gazelor pe suprafața platinei, rezistența trebuia încălzită la temperaturi foarte mari la care avea loc fenomenul de sublimare a atomilor de platină și astfel se modifica geometria și deci valoarea rezistenței de platină, chiar în absența gazelor explozive, și deci apăreau alarme false.

Așa cum se va arăta în descrierea patentelor din anii 1960+, în etapa următoare acești senzori au fost optimizați din punct de vedere constructiv prin acoperirea firului de platină cu material ceramic cu rol catalitic astfel încât firul de platină nu a mai fost adus la o temperatură așa de ridicată, astfel evitându-se fenomenul de instabilitate descris mai sus, iar temperatură necesară combustiei metanului fiind mult redusă, datorită efectului de cataliză eterogenă. Ca urmare a modului de construcție a acestor senzori în care exista materialul ceramic (pellet) depus pe o rezistență de platină (resistor) și deci "pellet+ resistor=pelistor". Acești senzori catalitici au fost denumiți pelistori.

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 aer 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, conform explicației de mai sus.

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 biluță 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 sau paladiu 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 înscrierea 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 la valori de 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 a 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 iar 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 biluției 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 a 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, până la o temperatură de circa 700°C.

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 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 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 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 semnalează prezența gazului inflamabil.

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

Brevetul de invenție **US3200011** (intitulat Electrically Heatable Filaments) acordat lui Alan Richard Baker în 10 august 1965 se referă la o metodă de 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%.

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 prezent, cercetarea materialelor catalitice pentru combustia gazelor inflamabile este motivată de cerințele de diminuare a poluării introduse de industria de automobile ca urmare a gazelor de eșapament care conțin combustibil fosil neconsumat. Aceste gaze odată ieșite în atmosferă contribuie la obținerea efectului de seră. Pentru a remedia această situație se cer materiale catalitice care să efectueze combustia la temperaturi cât mai mici, astfel încât metanul să fie oxidat și astfel convertit în CO₂ și apă. De menționat că impactul metanului asupra formării gazelor cu efect de seră este de cel puțin 20 de ori mai mare decât al CO₂ !.

În acest context, cercetările la nivel mondial de combustie catalitică a gazelor inflamabile au mers pe două direcții mari. O primă direcție este cea referitoare la eliminarea integrală a metalului prețios, caz în care s-au încercat materiale catalitice nenobile atât sub forma de oxizi metalici simpli cum ar fi oxidul de cobalt (1-3), oxidul de mangan (1-3), cât și compozite binare (CeO₂-MnOx) (4), ternare (Ce_{0.9-x}Fe_{0.1}Zr_xO₂) (5) de oxizi metalici care să realizeze oxidarea metanului și a celorlalte gaze inflamabile la temperaturi chiar sub 400°C (6). Această direcție este în plină desfășurare la nivel de cercetare pentru optimizarea catalizatorilor cu trei căi care sunt prezenți pe țeava de eșapament de la automobile. O altă direcție de cercetare de materiale catalitice pentru oxidarea completă a metanului o constituie acele materiale de tip compozit binar (Pd-MeOx) care conțin în ele atât metalul prețios cât și un oxid metalic, astfel încât performanțele funcționale ale catalizatorilor tradiționali în care metalul prețios era impregnat în alumina poroasă (neactivă din punct de vedere catalitic) să fie îmbunătățite atât din punct de vedere al temperaturii la care

are loc combustia cât și al stabilității pe termen lung a performanțelor catalitice, atât la temperaturi coborâte cât și la temperaturi mai înalte (7-21).

O altă direcție de cercetare, relativ nouă, este aceea în care metalul prețios este prezent în amestecuri ternare ($\text{PdO-Me}_1\text{O}_x\text{-Me}_2\text{O}_y$) și cuaternare ($\text{PdO-Me}_1\text{O}_x\text{-Me}_2\text{O}_y\text{-Me}_3\text{O}_z$) de oxizi ai metalelor de tranziție și de paladiu, care au proprietatea că oxizii metalici Me_1O_x , Me_2O_y și Me_3O_z sunt materiale catalitice (22-29) folosite în oxidarea eterogenă a metanului și a altor gaze combustibile, iar coeficienții stoichiometrici x , y , z , sunt numerele reale în intervalul [2-3]. Derivat din această direcție este aceea în care în care oxizii metalici de mai sus, Me_1O_x , Me_2O_y și Me_3O_z pot funcționaliza suportul clasic de Al_2O_3 sau un alt suport la fel de inert ca și Al_2O_3 , cum ar fi TiO_2 , așa cum se prezintă în literatură (30, 31)

În prezenta cerere de brevet de invenție, în baza rezultatelor de combustie catalitică obținute pe compozite oxidice ternare și cuaternare ce includ paladiul ca metal prețios (22-30), noi propunem un nou sistem de detecție de gaze inflamabile format din detectorul D și compensatorul C în care biluța 1 cu material catalitic a detectorului D conține material catalitic este de tip $\text{PdO-Me}_1\text{O}_x\text{-Me}_2\text{O}_y$ (compozit ternar) sau de tip $\text{PdO-Me}_1\text{O}_x\text{-Me}_2\text{O}_y\text{-Me}_3\text{O}_z$ (compozit cuaternar), unde Me_1 , Me_2 și Me_3 sunt metale de tranziție, de tipul, zirconiu (Zr), cobalt (Co), ceriu (Ce), mangan (Mn), itriu (Y), staniu (Sn), hafniu (Hf), lantan (La), praseodim (Pr), neodim (Nd), samariu (Sm), crom (Cr).

Pe baza rezultatelor de literatură unde s-a demonstrat că metalul prețios cel mai eficient pentru combustia completă a metanului la temperaturi coborâte în mediu bogat în oxigen este paladiul (20), în prezenta invenție metalul prețios care se propune este paladiul.

Tehnologia clasică de realizare a detectorului se bazează pe impregnarea paladiului în alumina poroasă. Din păcate aceasta abordare nu dă rezultate favorabile de stabilitate a activității catalitice la temperaturi coborâte (21) și suferă de scăderea eficienței catalitice la temperaturi peste 600°C (21), deoarece la aceste temperaturi mai ridicate are loc reducerea speciilor PdO considerate active în combustia metanului în Pd metalic, considerat mai puțin activ. În prezentarea de mai jos vom oferi câteva îmbunătățiri ale tehnologiei de pelistori prin realizarea unor detectoare D (Fig. 1 și Fig. 2) din materiale catalitice pe bază de compozite ternare și cuaternare de oxizi metalici și paladiu și aplicate pe suport activ din punct de vedere catalitic, sau care funcționalizează suportul de alumina PURALOX TH 100/150 L4 TH 100/150 L4. În acest caz, alumina are doar rol de a asigura dispersia materialului catalitic ternar sau cuaternar pe o arie specifică cât mai mare.

Un prim exemplu de detector D (Fig. 1 și Fig. 2) cu performanțe îmbunătățite îl reprezintă detectorul fabricat cu material catalitic ternar cu compoziția în procente de masă de forma $(0.5-5)\%\text{PdO}-(80-90)\%\text{ZrO}_2-(10-20)\%\text{MeO}_y$, pe bază de oxid de paladiu (PdO) ca metal prețios aplicat pe suport activ compozit pe bază de oxid de zirconiu (ZrO_2) și MeO_y , unde MeO_y este unul din oxizii metalelor de tranziție, de tipul oxid de ceriu (CeO_2), sau oxid de itriu (Y_2O_3), sau oxid de cobalt (Co_3O_4) sau oxid de lantan (La_2O_3), sau oxid de praseodim (Pr_2O_3), sau oxid de neodim (Nd_2O_3). Detectorul D astfel obținut conține paladiu în concentrație de $(0.5-5)\%$ (procente de masă) din masa totală a materialului catalitic și a suportului activ, în timp ce suportul activ catalitic este compus din $(80-90)\%\text{ZrO}_2$ și $10-20\%\text{MeO}_y$, unde $\text{Me}=\text{Ce}$, Y, Co, Hf, La, Pr, Nd, La.

Metodele de preparare a acestor materiale catalitice ternare cu compoziția (0.5-5)%PdO-(80-90)%ZrO₂-(10-20)%CeO₂, sau (0.5-5)%PdO-(80-90)%ZrO₂-(10-20)%Y₂O₃, sau (0.5-5)%PdO-(80-90)%ZrO₂-(10-20)%Co₃O₄, sau, (0.5-5)%PdO-(80-90)%ZrO₂-(10-20)%La₂O₃, sau (0.5-5)%PdO-(80-90)%ZrO₂-(10-20)%HfO₂, sau (0.5-5)%PdO-(80-90)%ZrO₂-(10-20)%Pr₂O₃, sau (0.5-5)%PdO-(80-90)%ZrO₂-(10-20)%Nd₂O₃ au în vedere două abordări majore. O primă abordare, de tip secvențial, constă în sinteza suportului catalitic activ sub formă de pulbere conținând un amestec de doi oxizi ai metalelor de tranziție de mai sus, urmată de impregnarea incipientă umedă a precursorului de paladiu, respectiv uscarea și calcinarea compozitului ternar în aer. A doua abordare, de tip simultan, constă în sinteza compozitului ternar prin procesarea simultană a precursorilor celor trei componente constând din metal prețios și cei doi oxizi ai metalelor de tranziție de mai sus. În interiorul fiecărei abordări există mai multe metode posibile de sinteză după cum urmează: co-precipitare, metoda sol-gel bazată pe citrați, metoda hidrotermală, metoda sonochimică, metoda (auto)combustiei în faza lichidă.

Metoda co-precipitării secvențiale pentru obținerea compozitelor oxidice ternare și cuaternare (22) presupune dizolvarea precursorilor de oxid metalic, care sunt în general o sare de tipul azotaților sau acetaților metalului respectiv, urmată de adăugarea unui agent de precipitare de tipul soluție apoasă de amoniac, sau hidroxid de sodiu, care conferă suspensiei un caracter bazic cu pH în jur de 9. După precipitarea precursorilor menționați se fac operațiile spălare-filtrare repetate pentru eliminarea anionilor din suspensiei și atingerea unui pH egal cu 7. Precipitatul astfel obținut este uscat la temperaturi în gama de (100-150)°C și apoi calcinat la temperaturi în gama (500-700)°C. Precipitatul calcinat este apoi expus operației de impregnare sau impregnare umedă incipientă pentru adăugarea precursorului metalului prețios, în cazul acestei invenții, a paladiului. Metoda impregnării constă în imersia pulberii de oxizi metalici în precursorul de paladiu, urmată de uscarea materialului rezultat. După uscare se poate relua procesul de impregnare, până la atingerea concentrației dorite de metal prețios. În cadrul impregnării umede inciente, pulberea de amestecuri de oxizi metalici este impregnată cu o cantitate de precursor a metalului prețios egală cu volumul porilor acelei pulberi, astfel încât toată cantitatea de precursor de metal prețios rămâne în volumul pulberii, fără a mai exista fază lichidă în exces (32).

Metoda co-precipitării simultane este similară metodei secvențiale cu deosebirea că în acest caz precursorii oxidului metalici și ai paladiului sunt expuși simultan procesului chimic de co-precipitare (23).

Metoda sol-gel bazată pe citrați (32) constă în dizolvarea individuală a precursorilor oxizilor metalici și adăugarea la fiecare din soluțiile respective a unei cantități de acid citric în ușor exces (circa 10% exces) față de raportul molar acid citric:sare = 1:2 față de precursorul oxidului metalic respectiv. Amestecul astfel obținut este încălzit gradat la temperaturi de 50°C și apoi uscat la 150°C pentru obținerea pulberii de oxizi metalici. Pentru adăugarea metalului prețios se folosește metoda impregnării inciente, descrisă mai sus.

Metoda hidrotermală de preparare a materialelor catalitice ternare și cuaternare este similară metodei co-precipitării, cu singura deosebire că precipitatul obținut prin amestecul precursorilor oxizilor metalici în prezența agentul bazic de precipitare este supus apoi unui tratament hidrotermal, la temperaturi de circa 180°C și presiuni de 10 bari, care contribuie la nanostructurarea materialului oxidic și posibila creștere a ariei specifice (24). Pentru adăugarea metalului prețios se folosesc metodele de impregnare descrise mai sus.

Metoda auto-combustiei în faza lichidă (29) constă în adăugarea în soluția oxidantă obținută prin dizolvarea precursorului de oxid metalic, a unui material combustibil de tipul ureei ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), glicinei ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$), acidului citric ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), urmată de încălzirea amestecului până la o temperatură de maximum 500°C , temperatură la care are loc combustia amestecului, care este de fapt o reacție exotermă foarte puternică care încălzește suplimentar amestecul. De remarcat că procesul de autocombustie se poate declanșa în cuptor înainte ca suspensia să atingă temperatura de regim de 500°C . La aceste temperaturi mari dezvoltate în soluție de procesul de autocombustie are loc o eliberare masivă de gaze și evaporarea lichidului, astfel încât în decursul a câteva zeci de secunde se face trecerea compusului de la faza lichidă la fază solidă, proces prin care se obține și cristalizarea oxidului metalic astfel obținut. Eliberarea de gaze în timpul tranziției de fază determină și o minimizare a dimensiunii particulelor cristaline astfel formate. Pentru calculul cantității de combustibil care trebuie adăugat în soluție pentru combustia integrală a oxidantului (de tipul azotat sau acetat al metalului) se folosesc metode specifice chimiei propelanților în care se calculează o valență echivalentă totală a oxidantului și respectiv o valență echivalentă a combustibilului și apoi se egalează cu zero suma produselor dintre valența echivalentă și numărul de moli ai oxidantului și propelantului. Pentru calculul valenței echivalente a oxidantului și respectiva propelantului se folosesc convențiile următoare : 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 sau chiar ale metalului din produsul final de tip oxid metallic solid. Dacă se folosește valența metalului de la nivel de precursor atunci avem: Mn= $+2$, Co= $+2$, Ni= $+2$, Ce= $+3$, Zr= $+4$. În cazul azotatului de mangan ca oxidant și a ureei ca propelant se obțin următoarele valențe totale echivalente:

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

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

Metoda autocombustiei în faza lichidă poate fi folosită fie în variantă secvențială fie în varianta simultană. În primul caz, se obține prin autocombustie mai întâi amestecul de oxizi metalici, iar apoi se repetă metoda pentru adăugarea paladiului pe suprafața amestecului de oxizi metalici. În varianta simultană se face combustia în faza lichidă a tuturor precursorilor, inclusiv a metalului prețios. Pulberea obținută în fiecare din cele două cazuri este apoi supusă proceselor de calcinare la temperaturi în gama ($500-700$) $^\circ\text{C}$.

Metoda sonochimică de sinteză a compozitelor de oxizi metalici (33) constă în dizolvarea în soluție apoasă a precursorilor oxizilor metalici, urmată de adăugarea agentului de precipitare și expunerea apoi la un tratament sonochimic timp de 1.5-2 ore prin care suspensia este supusă la iradiație ultrasonică de mare densitate de putere ce produce cavitație (proces de apariție, creștere și implozie a bulelor de gaz în lichid). În interiorul bulelor de gaz se dezvoltă temperaturi de până la 5000°C și o presiune de 1000 bari. Energia degajată prin implozia acestor bule este cea care provoacă disocierea apei și formarea de radicali liberi care accelerează reacțiile de hidroliză și condensare specifice formării de oxizi metalici prin precipitare. După terminarea procesului sonochimic se continuă cu etapele de filtrare-spălare a precipitatului compus din amestecuri de oxizi metalici, urmată de uscare și calcinare conform descrierii anterioare. Pentru adăugarea paladiului se folosesc metodele descrise mai sus. Este posibilă și introducerea precursorului de paladiu dizolvat în soluție

apoasă alături de cei ai oxizilor metalici, astfel încât să se obțină într-un singur proces de sonochimie compozitul ternar sau cuaternar dorit.

Un al doilea exemplu de detector D (Fig. 1 și Fig. 2) cu performanțe îmbunătățite îl reprezintă detectorul fabricat cu material catalitic ternar cu compoziția exprimată în procente de masă și cu formula chimică de tipul $((0.5-5)\%PdO-(80-95)\%Co_3O_4-(5-20)\%MeOx)$, unde $Me=Zr, Sn, Mn, Cr, Ni, Sm$. În mod similar ca și în cazul materialului catalitic ternar din primul exemplu, există aceleași două abordări majore de preparare a materialului final ternar. Se pot folosi aceleași metode de sinteză ca la primul exemplul de mai sus.

Un al treilea exemplu de detector D (Fig. 1 și Fig. 2) cu performanțe îmbunătățite îl reprezintă detectorul fabricat cu material catalitic ternar cu compoziția exprimată în procente de masă și care are formula chimică de forma $(0.5-5)\%PdO-(40-70)\%CeO_2-(30-60)\%MeOx$, unde $Me=Mn, Co, Fe, Ni, Cu$, iar x este un număr real în domeniul [1-4]. În mod similar ca și în cazul materialului catalitic ternar din primul exemplu, există aceleași două abordări majore de preparare a materialului final ternar.

Un al patrulea exemplu de detector D (Fig. 1 și Fig. 2) cu performanțe îmbunătățite îl reprezintă detectorul fabricat cu material catalitic cuaternar cu compoziția exprimată în procente de masă și care are formula chimică de tipul $(0.5-5)\%PdO-(40-60)\%CeO_2-(40-60)\%MnOx-(1-10)\%MeOx$, cu $M=Sn, Co, Zr, Ni, Fe$. În mod similar ca și în cazul materialului catalitic ternar din exemplele de mai sus, există aceleași două abordări majore de preparare a materialului final cuaternar.

Un al cincilea exemplu de detector D (Fig. 1 și Fig. 2) cu performanțe îmbunătățite îl reprezintă detectorul fabricat cu material catalitic ternar sau cuaternar care este folosit pentru funcționalizarea unui substrat cu arie specifică foarte mare, de tipul aluminei PURALOX, sau a unor aerogeluri. Ca un exemplu se prezintă aici compozitul ternar $(0.5-5)\%PdO-(60-80)\%ZrO_2-(20-40)\%MeOx$, cu $Me= Ce, Y, Co, Hf, La, Pr, Nd$ care este aplicat pe suport de alumina, Al_2O_3 , de tip PURALOX TH 100/150 L4 TH 100/150 L4 al firmei SASOL. În acest caz, într-o primă etapă se realizează, de exemplu, co-impregnarea aluminei cu precursorii de tipul azotaților de zirconiu și de ceriu în proporțiile stoichiometrice dorite, urmată de uscarea la $100^\circ C$ și calcinarea rezultate în aer la temperaturi în domeniul $(600-900)^\circ C$. Astfel s-a obținut acoperirea suprafeței de alumina cu ZrO_2-CeO_2 . În continuare acest suport activ catalitic este impregnat cu precursorul de paladiu. După impregnare se adaugă un agent reducător de tipul hidrazinei hidratate (31). După operațiile de filtrare și spălare, care au ca efect eliminarea anionilor de clor (Cl^-) se efectuează uscarea (la temperatura de $100^\circ C$) și calcinarea (la temperatura de $500^\circ C$) a materialului catalitic.

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.

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 (temperatură ambientă, umiditate) și de îmbătrânire a materialelor din compoziția pelistorilor.

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 a gazelor inflamabile pe bază de compozite ternare și cuaternare depuse pe filament rezistiv autoîncălzit electric în care se pot evidenția elementele constructive ale sistemului de detecție propus în prezenta invenție format din detector compus din electrozii metalici 4 și 5, filamentul din platină 3, biluța 1 cu material catalitic ne-nobil și compensator compus din electrozii metalici 6 și 7, filamentul din platina 11 și biluța 2 cu material necatalitic. Electrocul 4 al detectorului și electrocul 6 al compensatorului sunt conectate împreună cu ajutorul conductorului metalic 8, electrocul 5 al detectorului este legat la sursa 10 de alimentare în tensiune electrică, iar electrocul 7 al 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 procedurilor tehnologice de mai sus din compozite ternare sau cuaternare în care suportul este un material activ catalitic sau care este depus pe un suport inactiv de tip alumina comercială (4%La-Al₂O₃) denumită PURALOX TH 100/150 L4 TH 100/150 L4 de la SASOL.

Această biluță 1 depusă pe filamentul bobinat din platină și este elementul activ al senzorului. Biluța 2 din Fig. 1 se prepară prin depunerea aluminei comerciale PURALOX TH 100/150 L4 de mai sus pe filamentul 11 de platină din Fig. 1. În acest scop alumina PURALOX TH 100/150 L4 este transformată într-o pastă prin adăugare de etanol, etilceluloza și terpineol (ca solvent pentru etilceluloza) pulberii respective și agitarea acestora înainte de turnare sub forma de picătură pe zona bobinată a filamentului de platină 11.

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 realizat din compozite ternare și cuaternare pe bază de paladiu constă în următoarele etape:

1. Realizarea filamentelor bobinate 3 și 11 (Fig. 1) ale detectorului D și respectiv compensatorului C folosind fir de platină cu diametru de 10-40 μm. Firul inițial de platină este acoperit cu sticlă protectoare. Acest filament are 8-10 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 ternar (Pd-ZrO₂-Y₂O₃ din compoziția detectorului și respectiv a materialului necatalitic din compoziția compensatorului realizat din alumina PURALOX TH 100/150 L4.

Exemplul 1: Sinteza prin impregnarea incipientă umedă a paladiului (1wt%) în suportul catalitic activ preparat prin metoda hidrotermală și având compoziția format din 90 wt% ZrO₂-10% Y₂O₃, care va fi folosit la formarea biluței 1 de pe filamentul 3 al detectorului D (Fig. 1 și Fig. 2).

Pentru această sinteză se folosesc următorii precursori:

-Azotatul de paladiu hidratat cu două molecule de apă, Pd(NO₃)₂ x 2H₂O cu masa moleculară egală cu 266,46 grame/mol, care conține circa 40% Pd, conform datelor de catalog de la Sigma-Aldrich
 -Oxiazotatul de zirconiu hidratat, ZrO(NO₃)₂ * 6 H₂O cu masa molară a compusului anhidru (ZrO(NO₃)₂) în valoare de 231,23 grame/mol, iar masa molară a compusului hidratat este de 231,23+6*18,1=339,83 grame/mol.

-Azotatul de itriu hidratat cu 6 molecule de apă (Y(NO₃)₃ x 6 H₂O) cu masa moleculară (incluzând apa) de 383,01 grame/mol, conform datelor de catalog de la Sigma-Aldrich

-Soluție de 28% amoniac în apă.

Vom face calculele de compoziție stoichiometrică având ca punct de plecare obținerea compozitului 90 wt % ZrO₂-10wt% Y₂O₃ cu masa totală de 1000 mg compus din 900 mg de ZrO₂

și a 100 mg Y_2O_3 . În această cantitate de 1000 mg de compus trebuie să impregnăm 10.1 mg de paladiu. Masa totală a compusului ternar este 1010.1 mg de material catalitic ternar.

Ținând seama de masele molare ale produselor finale și ale precursorilor, cantitățile de precursori necesare obținerii materialului catalitic cu compoziția de mai sus sunt:

2,482 grame de $ZrO(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$

339 miligrame de $Y(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$

25,25 mg $Pd(NO_3)_2 \cdot 2 H_2O$

Sinteza suportului catalitic de 90 wt % ZrO_2 -10 wt% Y_2O_3 se face în felul următor:

1. Se cântărește o cantitate de 2,482 grame de $ZrO(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$
2. Se dizolvă 2,482 grame de $ZrO(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ în 25 mL de apă deionizată, sub agitare magnetică timp de 30 minute, cantitatea de grame $ZrO(NO_3)_2$
3. Se cântărește o cantitate de 339 mg de $Y(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$
4. Se dizolvă 339 mg de $Y(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$ în 5 mL de apă deionizată
5. Se amestecă cele două soluții astfel obținute sub agitare magnetică timp de 30 minute
6. Se toarnă (sub agitare magnetică viguroasă) picătură cu picătură soluția apoasă de NH_3 în amestecul celor două soluție de mai sus până la obținerea unui pH=9 pentru suspensia astfel obținută. Se menține agitarea magnetică timp de 2 ore.
7. Se transferă suspensia astfel obținută în autoclave pentru tratament hidrotermal care se va face timp de 3 ore la temperatura de (140-180)°C.
8. La terminarea tratamentului de mai sus se colectează precipitatul prin centrifugare și filtrare.
9. Se adaugă din nou apă distilată și se repetă procesul de centrifugare-filtrare-colectare precipitat până la obținerea unui pH=7 al suspensiei finale.
10. Se colectează acest precipitat final și se usucă la temperature de 100°C timp de 12 ore.
11. Se calcinează în aer la temperature de 600°C precipitatul uscat ca mai sus

Impregnarea incipientă umedă a paladiului 1 wt% în pulberea de 90 wt% ZrO_2 -10% Y_2O_3 se face în felul următor:

1. Se dizolvă 25,25 mg $Pd(NO_3)_2 \cdot 2 H_2O$ în maxim 250 mg de apă deionizată, sub agitare magnetică timp de 30 minute
2. Se adaugă picătură cu picătură soluția de paladiu de mai sus peste pulberea support calcinată de 90 wt% ZrO_2 -10% Y_2O_3 până la impregnarea totală a soluției de paladiu în support fără să apară soluție de paladiu în afara pastei astfel formate. Se obține astfel încărcarea de 1 wt% cu paladiu a suportul de mai sus.
3. Se usucă pasta astfel obținută la 100°C timp de 2 ore.
4. Se calcinează pulberea astfel obținută la temperatura de 600°C, timp de 1 oră.

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

1. Se dispersează 992.5 mg de alumina PURALOX TH 100/150 L4 într-un recipient.
2. Se adaugă etanol, celuloză etilică și terpineol (ca solvent pentru etilceluloza) peste alumina de mai sus și se formează o pastă de viscozitatea dorită.
3. Pasta astfel obținută folosită la fabricarea biluței 2 necatalitică conform Fig. 1 și respectiv la fabricarea compensatorului C din Fig. 2.

Materialul necatalitic pentru biluța 2 plasată pe filamentul 11 va fi mereu același indiferent de tipul de material catalitic și de metoda de obținere a acestuia.

Exemplul 3: Sinteza prin impregnarea incipientă umedă a paladiului (1wt%) în suportul catalitic activ preparat prin metoda co-precipitării și având compoziția formată din 90 wt% ZrO_2 -10% Y_2O_3 , care va fi folosit la formarea biluței 1 de pe filamentul 3 al detectorului D (Fig. 1 și Fig. 2).

Sinteza decurge în mod similar exemplului 1, cu singura deosebire că este eliminat pasul de de tratament hidrotermal.

Exemplul 4 : Sinteza prin impregnarea incipientă umedă a paladiului 1% în suportul catalitic activ preparat prin metoda sol-gel bazată pe citrați și având compoziția formată din 90 wt% ZrO_2 -10% Y_2O_3 , care va fi folosit la formarea biluței 1 de pe filamentul 3 al detectorului D (Fig. 1 și Fig. 2).

Se vor folosi aceleași cantități de precursori de oxizi metalici și de paladiu ca și în exemplul 1

În sinteza pe citrați trebuie adăugată o masă de acid citric ($C_6H_8O_7$) egală cu dublul masei atomilor de metal din precursor, la care se adaugă un exces de acid citric 10% (referința bibliografică 32).

Cantitatea de acid citric adăugată soluției de $ZrO(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ va fi egală cu 1,4 grame de $C_6H_8O_7$.

Cantitatea de acid citric adăugată soluției de $Y(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$ va fi egală cu 165,249 miligrame de $C_6H_8O_7$

Pașii de proces pentru sinteza citrat de 90 wt% ZrO_2 -10% Y_2O_3 de sunt următorii:

1. Se cântărește o cantitate de 2,482 grame de $ZrO(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$
2. Se dizolvă în 25 mL de apă deionizată, sub agitare magnetică timp de 30 minute, la temperatura camerei cantitatea de 2,482 grame de $ZrO(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$
3. În soluția apoasă de mai sus se adaugă 1,4 grame de acid citric (agentul de complexare)
4. Se cântărește o cantitate de 339 mg de $Y(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$
5. Se dizolvă 339 mg de $Y(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$ în 5 mL de apă deionizată
6. În soluția apoasă de azotat de itriu de mai sus se adaugă 165,249 mg de acid citric
7. Se amestecă cele două soluții care conțin agent de complexare

8. Se face agitare magnetică timp 2h la temperatura de 50°C a soluției apoase de azotat de itriu ce conține agentul de complexare.
9. Se evaporă apa din soluție până la momentul în care amestecul se transformă în gel.
10. Se face uscarea gelului în vid la temperatură de 60°C timp de 1 h și apoi se crește temperatura la 150°C și se menține materialul peste noapte la acea temperatură.
11. Pulberea de 90 wt% ZrO₂-10% Y₂O₃ astfel obținută se calcinează la temperatura de 500°C, timp de 6 ore.

Pașii de process pentru impregnarea paladiului (1wt %) sunt exact cei prezentați la exemplul 1.

Exemplul 5: Sinteza prin impregnarea incipientă umedă a paladiului (1wt%) în suportul catalitic activ preparat prin metoda sonochimică și având compoziția format din 90 wt% ZrO₂-10% Y₂O₃, care va fi folosit la formarea biluței 1 de pe filamentul 3 al detectorului D (Fig. 1 și Fig. 2).

Pașii de sinteză pentru realizarea prin metoda sonochimică a compozitului ternar de mai sus sunt similari cu cei prezentați pentru exemplul 1, cu singura deosebire că în locul tratamentului hidrotermal se folosește tratamentul sonochimic, timp de 1,5 h ore care se efectuează pe aparatul descris în Fig. 3.

Mai concret, suspensia în care s-au amestecat soluțiile apoase ale precursorilor oxizilor metalici și la care s-a adăugat agentul de precipitare de tip soluție apoasă de amoniac 28% până la atingerea unui pH=9, se introduce în recipientul din sticlă, 5 (vezi din Fig. 3), în care se imersează sonda din titan, 3, a instrumentului de sonochimie. Această sondă vibrează pe verticală cu o frecvență de 26 KHz și dezvoltă o densitate mare de putere acustică de circa 3 W/mL de suspensie la un volum de soluție de 89 mL. Această vibrație produce cavitație manifestată prin regimul dinamic de creere, dezvoltare și implozie de bule de gaz. Energia degajată din spargerea acestor bule este cea care determină disocierea apei și a altor precursori în radicali liberi ce accelerează reacțiile de formare de oxizi, așa cum s-a descris anterior.

Exemplul 6: Sinteza a Pd-ZrO₂-Y₂O₃ prin metoda (auto)combustiei simultane în faza lichidă a celor trei precursori și având compoziția de 1% Pd- 89.1 wt% ZrO₂-9.9% Y₂O₃, care va fi folosit la formarea biluței 1 de pe filamentul 3 al detectorului D (Fig. 1 și Fig. 2).

Se folosesc aceiași precursori de paladiu, zirconiu și itriu ca și în exemplul 1 și în aceleași cantități:

2,482 grame de ZrO(NO₃)₂ * 6 H₂O, (7,3 * 10⁻³ M), masa molară= 339,83 grame/mol

339 mg de Y(NO₃)₃ x 6 H₂O, (0,885 * 10⁻³ M), masa molară =383,01 grame/mol

25,25 mg Pd(NO₃)₂ x 2 H₂O, (0.095 * 10⁻³ M), masa molară=266,46 grame/mol

Ca propellant se folosește ureea, CO(NH₂)₂.

Pentru a putea calcula cantitatea de propellant trebuie cunoscută valența echivalentă totală a fiecărui oxidant (oxiazotatul de zirconiu, azotatul de itriu și azotatul de paladiu) și respectiv valența echivalentă totală a ureei.

Valența echivalentă totală a azotatului de zirconiu o vom calcula ținând seamă de starea de oxidare a zirconului în produsul solid de reacție, ZrO_2 , adică +4.

În consecință valența echivalentă totală a azotatului de zirconiu $ZrO(NO_3)_2 \times 6 H_2O =$

$$= 1 * 4 + 1 * (-2) + ((0 + (-2) * 3) * 2 + 6 * (2 * 1 + 1 * (-2))) = 2 - 12 + 0 = -10$$

Valența echivalentă a azotatului de itriu o vom calcula ținând seamă de starea de oxidare a itriului în produsul solid de reacție, Y_2O_3 , adică +3.

În consecință valența echivalentă totală a azotatului de itriu $Y(NO_3)_3 \times 6 H_2O =$

$$1 * 3 + ((1 * 0 + 3 * (-2)) * 3 + 6 * ((2 * 1 + 1 * (-2)))) = 3 - 18 + 0 = -15$$

Valența echivalentă totală a azotatului de paladiu, $Pd(NO_3)_2 * 2 H_2O = 1 * 2 + (-12) + 0 = -10$ (Am considerat că produsul final al paladiului în stare solidă va fi PdO , adică starea de oxidare 2+ pentru paladiu)

Valența echivalentă totală a ureei ($CO(NH_2)_2$) = $1 * 4 + 1 * (-2) + [1 * 0 + 2 * (+1)] * 2 = +6$

Pentru calculul cantității de propellant trebuie să avem cantitățile de oxidant și propellant exprimate în moli.

2,482 grame de $ZrO(NO_3)_2 * 6 H_2O$ reprezintă $7,3 * 10^{-3} M$

339 mg de $Y(NO_3)_3 \times 6 H_2O$ reprezintă $0,885 * 10^{-3} M$,

25,25 mg $Pd(NO_3)_2 \times 2 H_2O$ reprezintă $0,095 * 10^{-3} M$

La aplicarea metodei combustiei simultane va trebui să calculăm cantitatea de uree pentru combustia oxiazotatului de zirconiu, azotatului de itriu și a azotatului de paladiu în cantitatea de mai sus, și apoi cantitatea de uree pentru combustia azotatului de paladiu în cantitatea de mai sus. Pentru a afla cantitatea de uree exprimată în moli (notată cu X) necesară combustiei simultane a tuturor precursorilor de trebuie rezolvată ecuația:

$$(-10) * 7,3 * 10^{-3} M + (-15) * 0,885 * 10^{-3} M + (-10) * 0,095 * 10^{-3} M + 6 * X = 0$$

Din calcule se obține că $X = 0,873$ grame de propellant

Deoarece se ia o anumită cantitate de propellant în exces, vom considera că avem nevoie de 1 gram de uree pentru autocombustie.

Pașii de proces ai sintezei de combustie simultane în soluție sunt următorii :

1. Se dizolvă 2,482 grame de $ZrO(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ în 25 mL de apă deionizată și se efectuează o agitare mecanică sau magnetică timp de 30 minute.
2. Se dizolvă 339 mg de $Y(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$ în 5 mL de apă deionizată și se efectuează o agitare mecanică sau magnetică timp de 30 minute.
3. Se dizolvă 25,25 mg $Pd(NO_3)_2 \cdot 2 H_2O$ în 3 mL de apă deionizată și se efectuează o agitare mecanică sau magnetică timp de 30 minute.
4. Se amestecă cele trei soluții de mai sus și se efectuează o agitare mecanică sau magnetică timp de 90 minute.
5. Se adugă cantitatea de 1 gram de uree în suspensia rezultantă de mai sus și se continuă agitarea magnetică timp de 30 minute.
6. Suspensia finală astfel obținută se introduce în cuptorul de combustie, aflat la o temperatură constantă și egală cu o valoare de maximum 500°C.
7. La scurt timp după introducerea în cuptor a suspensiei rezultante de mai sus se declanșează autocombustia care durează câteva zeci de secunde și al cărui rezultat este formarea unei pulberi de $PdO-ZrO_2-Y_2O_3$ în concentrațiile stoichiometrice proiectate
8. Pulberea de mai sus este supusă unui tratament de calcinare la temperatură de 500°C, în aer timp de o oră.
9. Pulberea de 1wt% Pd-89.1wt% ZrO_2 -9.9% Y_2O_3 , în stare calcinată se folosește pentru realizarea unei paste utilizând etanolul ca agent în stare lichidă și un amestec de etilceluloză și terpineol (ca solvent pentru etilceluloză). Această pastă este folosită la fabricarea biluței catalitice 1 din Fig. 1 și respectiv a detectorului 2 din Fig. 2 prin metoda picăturii.

Referințe bibliografice

1. W.P. Vant , C.O. Hawk, The activity of various metals and metal oxide catalysts in promoting the oxidation of methane by air, *J. Am. Chem. Soc.*, 49, 1454 (1927).
2. R.B. Anderson, K.C. Stein, J.J. Feenan , L.J.E. Hofer, Catalytic oxidation of Methane, *Industrial Eng. Chem.*, 53, (1961), 809.
3. T-c Xiao, S-f Ji, H-t Wang, K.S. Coleman, M.L.H. Green, Methane combustion over supported cobalt catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 175 (2001) 111-123.
4. W.Xingyi, K. Qian, L. Dao, Catalytic combustion of chlorobenzene over MnO_x-CeO₂ mixed oxide catalysts, *Applied Catalysis B*: 86 (2009), 166-175.
5. Y. Cheng, J. Liu, Z. Zhao, Y. Wei, W. Song , C. Xu, The simultaneous purification of PM and NO_x in diesel engine exhaust over a single 3DOM Ce_{0.9-x}Fe_{0.1}Zr_xO₂ catalyst, *Environ. Sci Nano*, 2017, 4, 1168-1177.
6. Y. Zhang, Z. Qin, G. Wang, H. Zhu et al, Catalytic performance of MnO-NiO composite in lean methane combustion at low temperature, *Applied Catalysis B: Environmental* 129 (2013) 172-181.
7. L-h Xiao, K-p Sun, X-l Xu, X-n Li, Low temperature catalytic combustion of methane over Pd/CeO₂ prepared by deposition-precipitation method, *Catalysis Communications*, 6 (2005) 796-801.
8. K. Persson, A. Ersson, K. Jansson, N. Iverlund, S. Jaras, Influence of co-metals on bimetallic palladium catalysts for methane combustion, *Journal of Catalysis* 231 (2005) 139-150.
9. S. Sharma and M.S. Hedge, Singlestep coating of 3-way catalysts on cordierite monolith by solution combustion method: High catalytic activity of Ce_{0.98}Pd_{0.02}O_{2-δ}, *Catalysis Letters*, Vol. 112, Nos. 1-2, November 2006, 69-75.
10. V.A. de la Pena O' Shea, M.C. Alvarez-Galvan, J.Requies, V.L. Barrio et al, Synergistic effect of Pd in methane combustion PdMnO_x/Al₂O₃ catalysis, *Catalysis Communications* 8 (2007) 1287-1292.
11. H. Na, T. Zhu, Z.Liu, Y. Sun, Promoting effect of Zr on the catalytic combustion of methane over Pd/γ-Al₂O₃ catalyst, *Front. Envirom. Sci.Eng.*, doi 10.1007/s11783-013-0613-1.

12. S. Todorova, P. Stefanov, A. Naydenov and H. Kolev, Catalytic oxidation of methane, over Pd-MeOx (Me=Mn,Co,Ni,Ce) catalysts-Influence of metal oxides, *Revue Romaine de Chimie*, 2014, 59 (3-4), 251-257.
13. G. Ercolino, A. Grodzka, G. Grzyb, P. Stelmachowski, S. Specchia, A. Kotarba, The effect of preparation method of Pd-doped cobalt spinel on the catalytic activity in methane oxidation under lean fuel conditions, *Top Catal*, DOI 10.1007/s11244-016-0620-0
14. S. Colussi, A. Gayen, M. Boaro, J. Llorca and A. Trovarelli, Influence of different precursors on the properties of solution-combustion-synthesized palladium ceria catalysts for methane combustion, *ChemCatChem* 2015, 7, 2222-2229.
15. N. Yang, S. Ni, Y. Sun, Y. Zhu, A facile strategy to synthesize Pd/Co₃O₄ nanosheets with enhanced performance for methane catalytic oxidation, *Molecular Catalysis* 452 (2018) 28-35.
16. M. M. Khader, M. J. Al-Marri, S. Ali, A. G. Abdelmoneim, Active and stable methane oxidation nano-catalyst with highly-ionized palladium species prepared by solution combustion synthesis, *Catalysts*, 2018 8, 66, doi :10.3390/catal8020066.
17. S. Todorova, A. Naydenov, H. Kolev, A. Larin, K. Tenchev, Catalytic oxidation of methane over Co modified Pd/Al₂O₃ catalysts-Influence of the cobalt loading, *Proceedings of ISER 135th International Conference*, Saint Petersburg, Russian Federation, 9-10 July 2018.
18. S. Todorova, A. Naydenov, R. Velinova, H. Kolev et al, Pd-MeOx/Al₂O₃ (Me=Co, La, Ce) catalysts for methane combustion, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, Springer, doi.org/10.1007/s11144-018-1523-9.
19. D. Seeburg, D. Liu, J. Radnik, H. Atia et al, Structural changes of highly active Pd/MeOx (Me=Fe, Co, Ni) during catalytic methane combustion, *Catalysis*, 2018, 8, 42, doi:10.3390/catal8020042.
20. Se. H. Oh, P. J. Mitchell, R. M. Siewert, Methane oxidation over alumina-supported noble metal catalysts with and without cerium additives, *Journal of Catalysis* 32, 287-301 (1991).
21. D. Ciuparu, M. R. Lyubovsky, E. Altman, L. Pfefferle, A. Datye, Catalytic combustion of methane over palladium-based catalysts, *Catalysis Rev. Sci. Eng.* 2002, 44, 593-649.
22. D. Ciuparu, E. Perkins, L. Pfefferle, In-situ DR-FTIR investigation of surface hydroxyls on γ -Al₂O₃ supported PdO catalysts during methane combustion, *Applied Catalysis A: General* 263 (2004) 145-153.

23. A. Primavera, A. Trovarelli, C de Leitenburg, Reactivity and Characterization of Pd-containing Ceria-Zirconia catalysts for Methane Combustion, NATURAL GAS CONVERSION V, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 119, A. Parmaliana et al. (Editors), 87-92.
24. T. Zheng, J. He, W. Xia, H. Hochstadt, J. Yang, Y. Zhao, Study of Pd supported on Y or Ln containing ZrO₂ as catalyst for the oxidation of hydrocarbons, Catalysis Communications 71 (2015) 51-55.
25. C. Wang, E. Sasmaz, C. Wen, J. Lauterbach, Pd supported on SnO₂-MnO_x-CeO₂ catalysts for low temperature CO oxidation, Catalysis Today, 258 (2015) 481-486
26. C. Wang, A. J. Binder, T.J. Toops, J. Lauterbach, Evaluation of Mn and Sn-Modified Pd-Ce-Based Catalysts for Low-Temperature Diesel Exhaust Oxidation, Emiss. Control Sci Technol. (2017) 3:37-46.
27. C. Wang, C. Wen, J. Lauterbach, E. Sasmaz, Superior oxygen transfer ability of Pd/MnO_x-CeO₂ for enhanced low temperature CO oxidation activity, Applied Catalysis B: Environmental 206 (2017) 1-8.
28. S. Specchia, E. Finocchio, G. Busca, P. Palmisano, V. Specchia, Surface chemistry and reactivity of ceria-zirconia supported palladium oxide catalyst for natural gas combustion, Journal of Catalysis 263 (2009) 134-145.
29. G. Ercolino, P. Stelmachowski, S. Specchia Catalytic Performance of Pd/Co₃O₄ on SiC and ZrO₂ Open Cell Foams for Process Intensification of Methane Combustion in Lean Conditions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017, 56, 23, 6625-6636
30. V. Bratan, C. Munteanu, C. Hornoiu*, A. Vasile, F. Papa, R. State, S. Preda, D. Culita, N.I. Ionescu, CO oxidation over Pd supported catalysts —In situ study of the electric and catalytic properties, Applied Catalysis B: Environmental 207 (2017) 166–173.
31. R. Zhou, B. Zhao, B. Yue, Effects of CeO₂-ZrO₂ present in Pd/Al₂O₃ catalysts on the redox behavior of PdO_x and their combustion activity, Applied Surface Science 254 (2008) 4701-4707.
32. S. Neațu, M. M. Trandafir, A. Stanoiu, O. G. Florea, C.E. Simion, L.N. Leonat, C. Cobianu, M. Gheorghe, M. Florea, F. Neatu, Bulk Versus Surface Modification of Alumina With Mn and Ce Based Oxides for CH₄ Catalytic Combustion, *Materials* 2019 12, 1771.

33. C. Cobianu, N. Dumbrăvescu, B. Șerban, O. Buiu, F. Comănescu, C. Romanițan, M. Dănilă, V. Avramescu O. Ionescu, Lucrare prezentată la Conferința Internațională de Semiconductoare, (CAS 2019), de la Sinaia, Romania.

Revendicări

1. Cuplu de senzori pentru detecția catalitică a gazelor inflamabile **caracterizat prin aceea că** este compus din:
 - Detector care conține material catalitic oxidic multicomponent depus pe fir rezistiv de platină autoîncălzit, și
 - Compensator care conține material necatalitic pe bază de alumina depusă pe fir rezistiv de platină, autoîncălzit,
 - Punte Wheatstone în care detectorul și compensatorul sunt conectate ca elemente rezistive înseriate formând un divizor rezistiv al punții.
2. Cuplu de senzori descris la revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** materialul catalitic este un compozit ternar cu formula generică $(0.5-5)\%PdO-(80-90)\%ZrO_2-(10-20)\%MeOy$, unde $Me = Ce, Y, Co, Hf, La, Pr, Nd$, iar y este un număr real în domeniul [1-4], procentele din formulă fiind procente de masa în raport cu masa totală a materialului catalitic.
3. Cuplu de senzori descris la revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** materialul catalitic este un compozit ternar cu formula generică $((0.5-5)\%PdO-(80-95)\%Co_3O_4-(5-20)\%MeOx)$, unde $Me = Zr, Sn, Mn, Cr, Ni, Sm$, iar x un număr real în domeniul [1-3], procentele din formulă fiind procente de masa în raport cu masa totală a materialului catalitic.
4. Cuplu de senzori descris la revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** materialul catalitic este un compozit ternar cu formula generică $(0.5-5)\%PdO-(40-70)\%CeO_2-(30-60)\%MeOx$, unde $Me = Mn, Co, Fe, Ni, Cu$, iar x este un număr real în domeniul [1-4], procentele din formulă fiind procente de masa în raport cu masa totală a materialului catalitic.
5. Cuplu de senzori descris la revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** materialul catalitic este un compozit cuaternar cu formula generică $(0.5-5)\%PdO-(40-60)\%CeO_2-(40-60)\%MnOx-(1-10)\%MeOx$, cu $M = Sn, Co, Zr, Ni, Fe$, iar x un număr real în domeniul [1-4], procentele din formulă fiind procente de masa în raport cu masa totală a materialului catalitic.
6. Cuplu de senzori descris la revendicările 2-5, **caracterizat prin aceea că** materialul catalitic este depus pe un suport din alumina poroasă sau bioxid de titan.
7. Cuplu de senzori descris la revendicarea 1 **caracterizat prin aceea că** compensatorul este inactiv catalitic și este realizat prin depunerea aluminei poroase sau a bioxidului de titan pe fir încălzit din platină.
8. Procedeu de realizare a unui cuplu de senzori pentru detecția catalitică a 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 oxidice ternare $PdO-Me_1Ox-Me_2Oy$ și cuaternare $PdO-Me_1Ox-Me_2Oy$ și Me_3Oz cu Me_1, Me_2, Me_3 selectate din metalele de tranziție ca $Co, Zr, Ce, Mn, Y, Ni, Fe, Cu, Sm, Nd, Pr, La, Sn$

ne-aplicate pe alumina poroasă, sau aplicate pe alumina poroasă sau bioxid de titan, iar x , y și z fiind numere reale pozitive în intervalul [1-4].

Fabricarea pastei de material catalitic prin dispersie în etanol, celuloză etilică și terpineol a materialului catalitic, în vederea obținerii unei suspensii aplicabile prin metoda picăturii pe firul de platină aflat sub tensiune electrică.

Fabricarea pastei de material ne-catalitic al compensatorului prin dispersia aluminei poroase în etanol, celuloză etilică și terpineol în vederea obținerii unei suspensii aplicabile prin metoda picăturii.

Depunerea pastei de material catalitic prin metoda picăturii pe zona bobinată a filamentului de platină a detectorului, pentru a forma biluța centrală (catalitică) a acestuia pe firul de platină aflat sub tensiune electrică.

Depunerea pastei de material ne-catalitic prin metoda picăturii pe zona bobinată a filamentului de platină 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 Wheatstone pentru tratamentul termic al biluțelor până la o temperatură de circa 400°C.

9. Procedeu descris la revendicarea 8, **caracterizat prin aceea că** materialele catalitice ternare sau cuaternare se prepară folosind una sau o combinație de metode de sinteză de tipul co-precipitare, hidrotermală, sonochimică sau autocombustie în faza lichidă și impregnare sau impregnare umedă incipientă.
10. Procedeu descris la revendicarea 8, unde compozițiile chimice ale materialelor catalitice ternare sau cuaternare sunt cele prezentate în formulele generice ale revendicărilor 2-5.

Figuri

Figura. 1

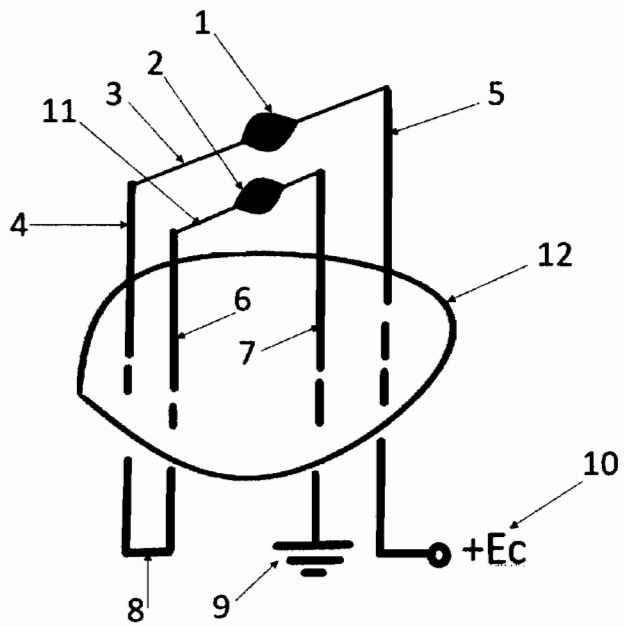


Figura 2

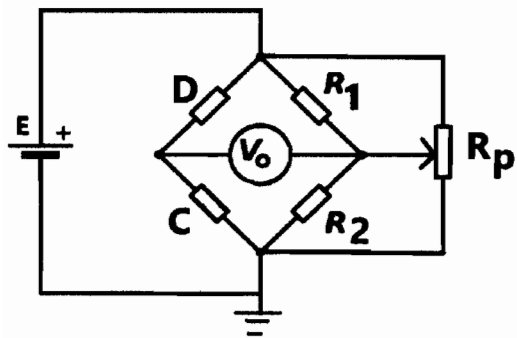
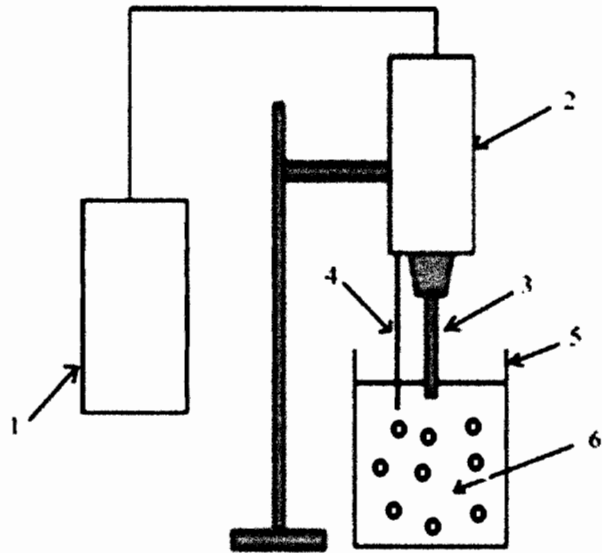


Figura 3



Prezentare schematică a aparatului pentru sinteze sonochimice 1= generator de curent alternativ, 2=convertor ultrasonic, 3=sondă, 4=termometru Pt100, 5=recipient, 6=suspensia .