

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2020 00521

(22) Data de depozit: 17/08/2020

(41) Data publicării cererii:
28/02/2022 BOPI nr. 2/2022

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

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

(54) SENZOR DE GAZE INFLAMABILE PE BAZĂ DE MATERIAL
CATALITIC MEZOPOROS ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un senzor catalitic pentru detecția gazelor inflamabile folosind materiale catalitice compozite ternare și cuaternare mezoporoase pe bază de paladiu și un suport activ catalitic și la un procedeu de realizare a acestui senzor. Senzorul catalitic conform invenției este constituit dintr-un cuplu de senzori catalitici și un suport activ după cum urmează:

a) un senzor catalitic detector cu formula generică $Pd - Me_1O_x - Me_2O_y$ unde $Me_1 = Co$ și $Me = Zr, Sm, Mn, Ni$ iar x și y sunt date de valența chimică a metalului,

b) un senzor catalitic compensator cu formula generică $Pd - Me_1O_x - Me_2O_y - Me_3O_z$ unde $Me_1 = Co$, $Me_2 = Zr$ și $Me_3 = Ce, Y$, iar numerele x , y și z sunt date de valența chimică a metalului respectiv, și

c) suportul activ catalitic pe bază de Co, Zr, Sm, Ni, Ce, Y al metalului prețios. Procedeul de realizare conform invenției sunt următoarele:

1) procedeu de realizare a detectorului pelistorului în care materialele catalitice ternare și cuaternare mezoporoase sunt realizate folosind șabloane silicice solide care se îndepărtează prin corodare chimică,

2) procedeu de realizare a detectorului pelistorului în care materialele catalitice mezoporoase ternare și cuaternare sunt realizate folosind șabloane organice perisabile care se îndepărtează termic și

3) procedeu de realizare a detectorului pelistorului, în care materialele catalitice mezoporoase ternare și cuaternare pe bază de șablon organic sunt obținute folosind tratamente de refluxare timp de peste o oră și temperaturi cu valori cuprinse între temperatura camerei și temperatura de fierbere a solventului.

Revendicări: 15

Figuri: 2

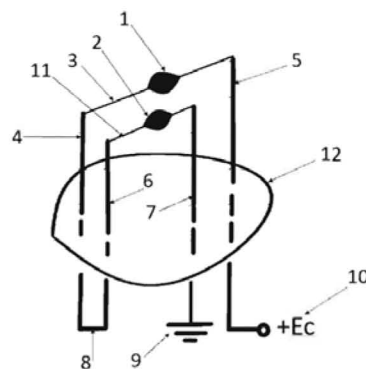


Fig. 1

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).



Senzor de gaze inflamabile pe bază de material catalitic mezoporos și procedeu de obținere

Autori: Cornel Cobianu și Marin Gheorghe

Optimizarea funcționării pelistorilor ca senzori catalitici pentru detecția gazelor inflamabile este o activitate continuă care a început cu un secol în urmă și este în plină desfășurare și în prezent. Motivația actuală a cercetării acestor senzori este furnizată de cerințele de utilizare în instrumente mobile, cu aplicație directă în internetul lucrurilor (Internet of Things-IoT), unde cerința de bază este reducerea masivă a puterii electrice consumate a senzorilor (1). În cazul noilor tipuri de pelistori, ca un pas intermediar în îmbunătățirea acestora ar fi reducerea cu cel puțin 50% a puterii electrice consumate în prezent de aceste dispozitive de detecție. Acest obiectiv este posibil de realizat în primul rând prin intermediul unor materiale catalitice care să permită combustia totală a gazelor inflamabile la temperaturi cât mai mici. Din acest punct de vedere metanul (CH_4) este gazul cel mai solicitant deoarece are legături chimice C-H foarte stabile care necesită temperaturi mari necesare reacției de oxidare a acestuia și conversia sa totală în CO_2 și apă.

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 stabil în minele de cărbune (2). 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 ce 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, și în acest mod 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) s-a obținut și actuala denumire comercială de pelistor : "pellet+ resistor=pellistor".

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 (2).

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 450-500°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 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 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 R1 și R2 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 6-8 Ω la temperaturi de 400-500°C, având în vedere coeficientul pozitiv de temperatură al rezistenței de platină. Rezistențele electrice ale rezistoarelor R₁ și R₂ sunt mult mai mari și ajung până la 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. Pentru un reglaj mai ușor al tensiunii de zero de ieșire din punte, rezistențele R1 și R2 pot fi de valori mai mici, ajungând până la 30-50 Ω , dar în acest caz puntea Wheatstone va consuma o putere electrică mai mare. 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 neîmperechere a valorilor rezistențelor R₁ și R₂ 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 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). 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 catalizatorul 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 (2-4), oxidul de mangan (2-4), cât și compozite binare (CeO₂-MnOx) (5), ternare (Ce_{0.9-x}Fe_{0.1}Zr_xO₂) (6) de oxizi metalici care să realizeze oxidarea metanului și a celorlalte gaze inflamabile la temperaturi chiar sub 400°C (7). Această direcție

este în plină desfășurare la nivel de cercetare pentru optimizarea catalizatorilor cu trei căi care sunt prezenți pe feava de eșapament de la automobile. O a doua mare direcție de cercetare de materiale catalitice pentru oxidarea completă a metanului, care este de fapt și cea mai veche, o constituie acele materiale care conțin și metale prețioase. În această categorie se pot menționa materiale de tip compozit binar (Pd-MeO_x) 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 (8-22).

Tot pe direcția compușilor metal prețios-oxid metalic se include și direcția de cercetare, relativ nouă, în care metalul prețios este prezent în amestecuri ternare (PdO-Me₁O_x-Me₂O_y) și cuaternare (PdO-Me₁O_x-Me₂O_y-Me₃O_z) de oxizi ai metalelor de tranziție și de paladiu, care au proprietatea că oxizii metalici Me₁O_x, Me₂O_y și Me₃O_z sunt materiale catalitice (23-30) 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 din această direcție este aceea în care în care oxizii metalici de mai sus, Me₁O_x, Me₂O_y și Me₃O_z pot funcționaliza suportul clasic de Al₂O₃ sau un alt suport la fel de inert ca și Al₂O₃, cum ar fi TiO₂, așa cum se prezintă în literatură (31, 32).

Materialele catalitice descrise în literatura citată de mai sus se pot împărți în două mari categorii. O primă categorie este aceea în care materialul catalitic activ este depus sau impregnat pe un substrat de alumină (Al₂O₃) inactiv din punct de vedere catalitic de arie specifică cât mai mare (140-250) m²/gram pentru a asigura dispersia cât mai mare a metalului prețios. Din păcate, materialul catalitic astfel obținut pe Al₂O₃ este instabil termic la temperaturi mari de tratament și are de asemenea tendința să reacționeze chimic cu anumiți oxizi metalici ca în cazul oxidului de cobalt, reducând astfel eficiența reacției de oxidare catalitică.

Cea de a doua mare categorie ar fi aceea în care metalul prețios, de preferință paladiul datorită eficienței sale catalitice ridicate la temperaturi coborâte, este depus pe un substrat activ catalitic, stabil termic și chimic, cum ar fi ZrO₂, dar care are din păcate o arie specifică relativ mică, sub (25-40) m²/gram, ceea ce diminuează capabilitatea de dispersie a metalului prețios pe suprafața suportului.

Aceeași abordare se regăsește și în realizarea pelistorilor, unde materialele catalitice sunt aceleași ca în descrierile de literatură de mai sus, în sensul că elementul activ catalitic este fie impregnat/depus pe suportul inactiv de Al₂O₃, de arie specifică mare, cu problemele aferente de mai sus, fie pe suport activ de tip ZrO₂, dar care suferă de arie specifică mică.

În baza cercetărilor existente pe plan mondial în domeniul noilor metode de sinteză chimică a materialelor catalitice care permit obținerea dispersiei cât mai bune a metalului prețios pe suport (33-40), în prezenta cerere de brevet de invenție, autorii propun un nou tip de pelistor în care materialul catalitic aferent să îmbine atât proprietățile de arie specifică mare cât și pe cele de stabilitate termică și chimică mare, suportul metalului prețios fiind în același timp el însuși un material activ catalitic. Conform standerdelor furnizate de International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), aceste materiale catalitice de arie specifică foarte mare și cu dimensiuni ale porilor în gama 2-50 nm au fost denumite materiale mezoporoase, spre

deosebire de cele cu dimensiunea porilor sub 2 nm care au fost denumite microporoase. Ținând seama de necesitatea ca gazele inflamabile să difuzeze ușor în volumul catalizatorului, pentru aplicațiile de tip pelistor sunt preferabile materialele catalitice mezoporoase.

Pentru prepararea acestor materiale catalitice mezoporoase pe bază de oxizi ai metalelor de tranziție și pământuri rare se poate folosi o varietate de metode, care pot fi împărțite în două mari categorii.

O primă categorie de metode se referă la folosirea unor "șabloane" (template) din sticle silicice cu mezopozitate ordonată de tip MCM-48, SBA-15, KIT-6 care se impregnează cu precursorul oxidului metalic (de exemplu azotat sau acetat al metalului respectiv) care apoi suferă procesele știute de precipitare în interiorul porilor pentru a se obține oxidul metalic respectiv în spațiul limitat oferit de porii șablonului. După consolidarea termică a oxidului metalic astfel format se îndepărtează șablonul prin corodarea chimică a sticlei silicice în soluție de NaOH încălzită la circa 80°C sau în soluție de HF, rămânând astfel numai oxidul metalic dorit, ca o replică (negativă) a șablonului folosit. În cazul în care la corodarea șablonului cu NaOH sau HF se corodează și oxidul metalic, se poate înlocui acel șablon din sticlă silicică cu un șablon de carbon mezoporos. În felul acesta, cu prima metodă de mai sus se obțin materiale catalitice de arie specifică mare (peste 50-100) m²/gram. Valoarea finală a ariei specifice va depinde de temperatura de calcinare. Cu această abordare se pot obține și compozite/binare/ternare/cuaternare, în funcție de aplicația dorită. De asemenea este posibil ca metalul prețios ca (Pd, Pt, Ir, Au) să fie inclus de la început în sinteza compozitului complex, sau să fie impregnat ulterior prin metode cunoscute de impregnare. Această metodă pe bază de șablon rigid/solid mezoporos ordonat este cunoscută în literatura de specialitate ca "nanocasting".

A doua categorie mare de metode de preparare de materiale catalitice mezoporoase o constituie cea în care în timpul reacțiilor de precipitare cu formare de oxizi metalici se folosesc agenți de orientare/direcționare a structurării de tipul unor surfactanți cum ar fi bromură de cetil-trimetilamoniu (CTAB) sau copolimerul cu trei blocuri (triblock polymer) de tipul oxid de polietilenă (PEO)-oxid de polipropilenă (PPO)-oxid de polietilena (PEO), (PEO₂₀PPO₇₀PEO₂₀)cu denumirea scurtă comercială Pluronic P123. Acești surfactanți pot fi considerați și ei un fel de șablon perisabil "soft template" pentru dirijarea construcției moleculare a oxidului metalic dorit. În acest caz, șablonul fiind un compus organic, acesta se elimină mult mai ușor în procesul de uscare și calcinare al oxidului metalic astfel format și astfel nu mai este nevoie de proces chimic de corodare, ca în cazul primei metode. Foarte important de menționat este faptul că pentru atingerea unor arii specifice mari ale oxidului metalic sau compozitelor binare/ternare/cuaternare de oxizi metalici, un rol esențial îl joacă și tratamentele termice de refluxare efectuate la timpuri mari de zeci de ore și la temperaturi apropiate de temperatura de fierbere a solventului. Desigur, această a doua categorie de metode nu va putea produce oxizi metalici mezoporoși cu o ordine mare, tocmai datorită perisabilității șablonului în procesele termice respective.

Având precizate aceste principii generale privind obținerea materialelor catalitice mezoporoase, în continuare se prezintă un număr de exemple de sinteză de material care apoi să fie folosite la realizarea unei noi generații de pelistori, cu o activitate catalitică mare la temperaturi sub 400°C, și cu stabilitate structurală, morfologică și termică foarte mare.

Materialele catalitice care vor fi propuse spre realizare prin metodele de mai sus sunt pe bază de compuși ternari și cuaternari care s-au dovedit de-a lungul timpului de mare eficiență catalitică la combustia eterogenă a metanului. Ca metal prețios, paladiul și-a demonstrat

capabilitățile de catalizator de mare activitate la temperaturi coborâte, și acesta este selectat pentru sintezele de materiale catalitice mezoporoase. Ca suport activ pentru paladiu se vor considera compozite binare și ternare pe bază de cobalt, zirconiu, nichel, samariu, mangan, ytriu (35, 41-46), materiale care au dat performanțe deosebite ca materiale active catalitice în oxidarea eterogenă a metanului. În continuare se vor da câteva exemple de sinteze de materiale catalitice mezoporoase pentru pelistori folosind șablon rigid, respectiv șablon perisabil de tip polimeric.

Exemplul 1. Sinteza materialului catalitic mesoporos de tipul (0.1-10)%Pd-(85-99)%Co₃O₄-(0.1-5)%ZrO₂ preparat cu ajutorul șablonului solid de tip KIT 6.

Sinteza decurge în două etape notate mai jos cu A și B după cum urmează.

A. Fabricarea șablonului rigid de tip KIT 6, conform pașilor de proces de mai jos:

1. Se selectează precursorul de siliciu, denumit tetraetoxisilan (TEOS) și agentul de orientare a structurării, de tipul Pluronic P123 (masa moleculară 5800).
2. Se dizolvă 1 gram de P123 în 36.1 grame de apă deionizată și 1.96 grame de HCl concentrație 35%.
3. Se adaugă 1 gram de butanol la soluția de mai sus, sub agitare magnetică, la temperatura de 35°C și se menține agitarea timp de o oră.
4. La soluția de mai sus se adaugă 2.15 grame de TEOS la temperatura de 35°C. Rapoartele molare aferente sintezei de mai sus sunt următoarele :
TEOS:P123:HCl:H₂O:BuOH=1:0.017:1.83:195:1.31
5. Amestecul de mai sus este supus tratament static hidrotermal la temperatura de 40°C, timp de 24 de ore, într-un vas de propilenă, pentru a obține aria specifică maximă a KIT-6 și o dimensiune de pori mai mare a viitorului oxid metalic mesoporos.
6. Produsul solid obținut la finalul tratamentului de mai sus este filtrat și uscat la 100°C, fără spălare.
7. Surfactantul P123 (șablonul perisabil) se îndepărtează din produsul solid prin introducerea acestuia în amestecul de etanol și acid clorhidric.
8. Produsul solid extras din soluția de mai sus a fost calcinat la 550°C.

B. Sinteza materialului catalitic mesoporos Pd-Co₃O₄-ZrO₂, folosind șablonul de KIT-6 de arie specifică maximă

Se prezintă un exemplu pentru pulberile catalitice mezoporoase de mai sus cu stoichiometria exprimată în procente de masă ale fiecărei componente în cadrul compusului ternar final, după cum urmează 2%Pd-98%Co₃O₄-2%ZrO₂. Precursorii folosiți pentru obținerea acestor pulberi sunt azotatul de cobalt hidratat cu 6 molecule de apă, (Co(NO₃)₂ * 6 H₂O, cu masa molară de 291.03 grame/mol), tetraclorura de zirconiu ZrCl₄ (masa molară de 233.04 grame/mol) și azotat de paladiu (Pd(NO₃)₂ * x H₂O (masa molară 230.43 în stare anhidră). De asemenea se mai folosește o soluție de 28% amoniac în apă pentru controlul pH-ului soluției de ZrCl₄.

Cantitățile de oxizi metalici și Pd dorite în catalizatorul mezoporos sunt:

Co₃O₄=1 gram

ZrO₂=0.0204 grame

Pd=0.0208 grame

Din calcule simple de stoichiometrie a reacțiilor de obținere de oxizi din precursorii aferenți și respectiv din contribuția masică a Pd în formula precursorului de Pd, se pot deduce cantitățile de precursori, redate mai jos :

Co(NO₃)₂ * 6 H₂O=3.6257 grame

$ZrCl_4=0.0385$ grame

$Pd(NO_3)_2 * X H_2O= 0.0450$ grame

Sinteza decurge în pașii următori:

1. Se dizolvă 0.0385 grame de $ZrCl_4$ în 5 ml apă deionizată.
2. În soluția de mai sus se adaugă picătură cu picătură soluția apoasă de NH_3 până la atingerea valorii $pH=7$.
3. Se dizolvă 3.6257 grame de $Co(NO_3)_2 * 6 H_2O$ în 32 mL de etanol.
4. Se dizolvă 0.0450 grame de $Pd(NO_3)_2 * XH_2O$ în 5 mL de apă deionizată.
5. Se adaugă soluțiile de $Pd(NO_3)_2$ și de $ZrCl_4$ (adusă la $pH=7$) la soluția de $Co(NO_3)_2 * 6 H_2O$ în 32 mL de etanol
6. Se face agitare magnetică a amestecului final timp de 2 ore la temperatura camerei.
7. Se adaugă pulberea albă silicatică de KIT-6 în în soluția agitată magnetic și se elimină etanolul și apa prin evaporare la $80^\circ C$ timp de 12 ore.
8. Pulberea rezultantă se calcinează la $300^\circ C$ timp de 3 ore, pentru descompunerea azotaților.
9. Se îndepărtează șablonul KIT-6 prin corodarea pulberii de mai sus într-o cantitate de 100 mL de soluție apoasă de 2M NaOH la $80^\circ C$.
10. Pulberea rămasă conține numai materialul catalitic mezoporos de interes.

O alternativă a procesului de mai sus este aceea în care se obține mai întâi suportul catalitic activ mezoporos, $98\%Co_3O_4 -2\%ZrO_2$ prin metoda descrisă mai sus, și apoi se face impregnarea de Pd în acest suport catalitic prin metoda impregnării umede incipiente, sau metoda simplă de impregnare repetată a întregii cantități de paladiu în suportul activ binar mezoporos de mai sus.

Cu acest material catalitic mezoporos prezentat în exemplul 1 de sinteză și alternativa de mai sus se poate astfel prepara un nou tip de pelistor (conform Fig. 1 și Fig. 2) bazat pe material catalitic mezoporos conținând un compus ternar cu stoichiometria (0.1-10%) Pd-(85-99)% Co_3O_4 -(0-5)% ZrO_2 de mare activitate catalitică la temperaturi coborâte.

Exemplul 2. Sinteza materialului catalitic mesoporos de tipul (0.1-10)%Pd-(85-99)% Co_3O_4 -(0.1-5)% ZrO_2 preparat cu ajutorul șablonului perisabil de tip organic, Pluronic P123.

Precursorii folosiți pentru obținerea materialului catalitic mezoporos vor fi aceiași ca și cei de la exemplul de mai sus. Singura deosebire va fi aceea că șablonul rigid va fi înlocuit cu șablonul organic (surfactant) de tip Pluronic P123. Raportul molar dintre P123 și numărul total de moli ai precursorilor este luat egal cu 0.03, în baza optimizărilor de literatură (referința 37) Pentru obținerea catalizatorului mezoporos $2\%Pd-98\%Co_3O_4-2\%ZrO_2$ cu ajutorul șablonului organic, perisabil, toate procentele fiind de masă vom folosi aceleași cantități de precursor, ca și în exemplul 1:

- $Co(NO_3)_2 * 6 H_2O=3.6257$ grame=12.45 milimoli
- $ZrCl_4=0.0385$ grame=0.16 milimoli
- $Pd(NO_3)_2 * X H_2O= 0.0450$ grame=0.195 milimoli
- Soluție de amoniac 28% dizolvat în apă deionizată.

Numărul de milimoli ai precursorilor= $12.45+0.16+0.195=12.805$ milimoli

- Pluronic P123= $0.03 * 12.805$ milimoli = 2.228 grame (masa molară P123= 5800 grame/mol)

Pașii de proces sunt următorii:

1. Se dizolvă 0.0385 grame de $ZrCl_4$ în 5 ml apă deionizată.
2. Se dizolvă 3.6257 grame de $Co(NO_3)_2 * 6 H_2O$ în 36 mL de apă.
3. Se dizolvă 0.0450 grame de $Pd(NO_3)_2 * XH_2O$ în 5 mL de apă deionizată.
4. Se adaugă soluțiile de $Pd(NO_3)_2$ și de $ZrCl_4$ la soluția de $Co(NO_3)_2 * 6 H_2O$ în 36 mL de apă.
5. Se face agitare magnetică a amestecului final, al temperatura camerei timp de 10 minute.
6. Se adaugă 2.228 grame de Pluronic P123 în amestecul celor trei soluții de mai sus și se continuă agitarea magnetică.
7. Se adaugă sub agitare magnetică, picătură cu picătură, soluția de amoniac până la obținerea unei valor de $pH=11$ a suspensiei finale (în care s-a adăugat și Pluronic P123 de mai sus) și se menține agitarea magnetică încă 30 minute.
8. Se face refluxarea suspensiei de mai sus la temperatura de $100^\circ C$, timp de 100 de ore.
9. Se răcește suspensia refluxată la temperatura camerei.
10. Se face filtrare și spălarea precipitatului cu apă deionizată până la atingerea unui $pH=7$.
11. Se face spălarea precipitatului cu acetonă pentru îndepărtarea surfactantului, P123.
12. Precipitatul final se usucă la $100^\circ C$ timp de 24 ore.
13. Precipitatul uscat se calcinează la temperatura de $550^\circ C$, timp de 4 ore.

Ca și în cazul primului exemplu există mai multe alternative de sinteză ale catalizatorului mezoporos $2\%Pd-98\%Co_3O_4-2\%ZrO_2$ după cum urmează:

-Se sintetizează compozitul binar mezoporos $98\%Co_3O_4-2\%ZrO_2$ conform exemplului 2 de mai sus și apoi se impregnează precursorul de paladiu. Pentru reducerea precursorului de paladiu (după impregnarea în profunzime a acestuia) se poate folosi un agent reducător de tip soluție de amoniac, urmat de tratamente termice de uscare și calcinare la $450-500^\circ C$.

-Se sintetizează Co_3O_4 mezoporos și apoi se face dublă impregnare la modul secvențial cu precursori de zirconiu și de paladiu, sau se poate amestecul de precursori de zirconiu și paladiu.

Cu acest material catalitic mezoporos prezentat în exemplul 2 de sinteză și alternativele de mai sus se poate astfel prepara un nou tip de pelistor (conform Fig. 1 și Fig. 2) bazat pe material catalitic mezoporos conținând un compus ternar cu stoichiometria $(0.1-10\%) Pd-(85-99\%) Co_3O_4-(0-5\%) ZrO_2$ de mare activitate catalitică la temperaturi coborâte.

Exemplul 3. Sinteza materialului catalitic mesoporos de tipul $(0.1-10\%) Pd-(85-99\%) Co_3O_4-(0.1-5\%) Sm_2O_3$ preparat cu ajutorul șablonului solid de tip KIT 6.

Planul experimental decurge similar cu cel din exemplul 1, cu deosebirea că la această sinteză precursorul de zirconiu se înlocuiește cu cel de samariu (azotatul de samariu- $Sm(NO_3)_3$) și se fac calcule de stoichiometrie conform cu concentrațiile procentuale de masă descrise la definirea exemplului 3, de mai sus.

Cu acest material catalitic mezoporos prezentat în exemplul 3 de sinteză și alternativele descrise mai sus se poate astfel prepara un nou tip de pelistor (conform Fig. 1 și Fig. 2) bazat pe material catalitic mezoporos conținând un compus ternar cu stoichiometria (0.1-10%) Pd-(85-99)% Co_3O_4 -(0-5)% Sm_2O_3 de mare activitate catalitică la temperaturi coborâte.

Exemplul 4. Sinteza materialului catalitic mesoporos de tipul (0.1-10)%Pd-(85-99)% Co_3O_4 -(0.1-5)% Sm_2O_3 preparat cu ajutorul șablonului perisabil de tip organic, Pluronic P123.

Planul experimental decurge similar cu cel din exemplul 2, cu deosebirea că la această sinteză precursorul de zirconiu se înlocuiește cu cel de samariu (azotatul de samariu- $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$) și se fac calcule de stoichiometrie conform cu concentrațiile procentuale descrise la definirea exemplului 4, de mai sus.

Cu acest material catalitic mezoporos prezentat în exemplul 4 de sinteză și alternativele descrise mai sus se pot astfel prepara noi tipuri de pelistor (conform Fig. 1 și Fig. 2) bazat pe material catalitic mezoporos conținând un compus ternar cu stoichiometria (0.1-10%) Pd-(85-99)% Co_3O_4 -(0.1-5)% Sm_2O_3 de mare activitate catalitică la temperaturi coborâte.

Exemplul 5. Sinteza materialului catalitic mesoporos de tipul (0.1-10)%Pd-(80-99)% Co_3O_4 -(0.1-10)% MnO_x preparat cu ajutorul șablonului solid de tip KIT 6.

Planul experimental decurge similar cu cel din exemplul 1, cu deosebirea că la această sinteză precursorul de zirconiu se înlocuiește cu cel de mangan (azotatul de mangan- $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$), și se fac calcule de stoichiometrie conform cu concentrațiile procentuale descrise la definirea exemplului 5 de mai sus.

Cu acest material catalitic mezoporos prezentat în exemplul 5 de sinteză și alternativele descrise mai sus se pot astfel prepara noi tipuri de pelistor (conform Fig. 1 și Fig. 2) bazat pe material catalitic mezoporos conținând un compus ternar cu stoichiometria (0.1-10%) Pd-(80-99)% Co_3O_4 -(0.1-10)% MnO_x de mare activitate catalitică la temperaturi coborâte.

Exemplul 6. Sinteza materialului catalitic mesoporos de tipul (0.1-10)%Pd-(80-99)% Co_3O_4 -(0.1-10)% MnO_x preparat cu ajutorul șablonului organic, perisabil de tip Pluronic P123.

Planul experimental decurge similar cu cel din exemplul 2, cu deosebirea că la această sinteză precursorul de zirconiu se înlocuiește cu cel de mangan (azotatul de mangan- $\text{Mn}(\text{NO}_3)_3$), și se fac calcule de stoichiometrie conform cu concentrațiile procentuale descrise la definirea exemplului 6 de mai sus.

Cu acest material catalitic mezoporos prezentat în exemplul 6 de sinteză și alternativele de impregnare ulterioară descrise mai sus se pot astfel prepara noi tipuri de pelistor (conform Fig. 1 și Fig. 2) bazat pe material catalitic mezoporos conținând un compus ternar cu stoichiometria (0.1-10%) Pd-(80-99)% Co_3O_4 -(0.1-10)% MnO_x de mare activitate catalitică la temperaturi coborâte.

Exemplul 7. Sinteza materialului catalitic mezoporos de tipul (0.1-10)%Pd-(0.1-20)%Co₃O₄-(70-90)%NiO preparat cu ajutorul șablonului solid de tip KIT 6.

Planul experimental decurge similar cu cel din exemplul 1, cu deosebirea că la această sinteză precursorul de zirconiu se înlocuiește cu cel de nichel (azotatul de nichel-Ni(NO₃)₂) și se fac calcule de stoichiometrie conform cu concentrațiile procentuale descrise la definirea exemplului 7, de mai sus.

Cu acest material catalitic mezoporos prezentat în exemplul 7 de sinteză și alternativele de impregnare descrise mai sus se pot astfel prepara noi tipuri de pelistor (conform Fig. 1 și Fig. 2) bazat pe material catalitic mezoporos conținând un compus ternar cu stoichiometria (0.1-10%) Pd-(80-99)% Co₃O₄-(70-90)% NiO de mare activitate catalitică la temperaturi coborâte.

Exemplul 8. Sinteza materialului catalitic mezoporos de tipul (0.1-10)%Pd-(0.1-20)%Co₃O₄-(70-90)%NiO preparat cu ajutorul șablonului organic, perisabil, de tip Pluronic P123.

Planul experimental decurge similar cu cel din exemplul 2, cu deosebirea că la această sinteză precursorul de zirconiu se înlocuiește cu cel de nichel (azotatul de nichel-Ni(NO₃)₂), și se fac calcule de stoichiometrie conform cu concentrațiile procentuale descrise la definirea exemplului 8, de mai sus.

Cu acest material catalitic mezoporos prezentat în exemplul 8 de sinteză și alternativele de impregnare descrise mai sus se pot astfel prepara noi tipuri de pelistor (conform Fig. 1 și Fig. 2) bazat pe material catalitic mezoporos conținând un compus ternar cu stoichiometria (0.1-10%) Pd-(80-99)% Co₃O₄-(70-90)% NiO de mare activitate catalitică la temperaturi coborâte.

Exemplul 9. Sinteza materialului catalitic mezoporos de tipul (0.1-10)%Pd-(0.1-20)%Co₃O₄-(50-70)%ZrO₂-(10-20)%CeO₂ preparat cu ajutorul șablonului solid de tip KIT 6.

Planul experimental decurge similar cu cel din exemplul 1, cu deosebirea că la această sinteză se adaugă și precursorul de ceriu (azotatul de ceriu-Ce(NO₃)₃) și se fac calcule de stoichiometrie conform cu concentrațiile procentuale descrise la definirea exemplului 9, de mai sus.

Cu acest material catalitic mezoporos prezentat în exemplul 9 de sinteză și alternativele de impregnare de mai sus se poate astfel prepara un nou tip de pelistor (conform Fig. 1 și Fig. 2) bazat pe material catalitic mezoporos conținând un compus ternar cu stoichiometria (0.1-10%) Pd-(0.1-20)% Co₃O₄-(50-70)% ZrO₂-(10-20)%CeO₂ de mare activitate catalitică la temperaturi coborâte.

Exemplul 10. Sinteza materialului catalitic mezoporos de tipul (0.1-10)%Pd-(0.1-20)%Co₃O₄-(50-70)%ZrO₂-(10-20)%CeO₂ preparat cu ajutorul șablonului organic, perisabil de tip Pluronic P123.

Planul experimental decurge similar cu cel din exemplul 2, cu deosebirea că la această sinteză se adaugă și precursorul de ceriu (azotatul de ceriu-Ce(NO₃)₃) și se fac calcule de stoichiometrie conform cu concentrațiile procentuale descrise la definirea exemplului 10, de mai sus.

Cu acest material catalitic mezoporos prezentat în exemplul 10 de sinteză și alternativele sale de impregnare ulterioară se pot astfel prepara noi tipuri de pelistor (conform Fig. 1 și Fig. 2) bazat pe material catalitic mezoporos conținând un compus ternar cu stoichiometria (0.1-10%) Pd-(0.1-20)% Co_3O_4 -(50-70)% ZrO_2 -(10-20)% CeO_2 de mare activitate catalitică la temperaturi coborâte.

Exemplul 11. Sinteza materialului catalitic mesoporos de tipul (0.1-10)%Pd-(0.1-20)% Co_3O_4 -(80-89)% ZrO_2 -(0.1-2)% Y_2O_3 preparat cu ajutorul șablonului solid de tip KIT 6.

Planul experimental decurge similar cu cel din exemplul 1, cu deosebirea că la această sinteză se adaugă și precursorul de ytriu (azotatul de ytriu - $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$) și se fac calcule de stoichiometrie conform cu concentrațiile procentuale descrise la definirea exemplului 11, de mai sus.

Cu acest material catalitic mezoporos prezentat în exemplul 11 de sinteză și alternativele sale de impregnare ulterioară se pot astfel prepara noi tipuri de pelistor (conform Fig. 1 și Fig. 2) bazate pe material catalitic mezoporos conținând un compus ternar cu stoichiometria (0.1-10%) Pd-(0.1-20)% Co_3O_4 -(80-89)% ZrO_2 -(0.1-2)% Y_2O_3 de mare activitate catalitică la temperaturi coborâte.

Exemplul 12. Sinteza materialului catalitic mesoporos de tipul (0.1-10)%Pd-(0.1-20)% Co_3O_4 -(80-89)% ZrO_2 -(0.1-2)% Y_2O_3 preparat cu ajutorul șablonului organic perisabil, Pluronic P123.

Planul experimental decurge similar cu cel din exemplul 2, cu deosebirea că la această sinteză se adaugă și precursorul de ytriu (azotatul de ytriu - $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$) și se fac calcule de stoichiometrie conform cu concentrațiile procentuale descrise la definirea exemplului 12, de mai sus.

Cu acest material catalitic mezoporos prezentat în exemplul 12 de sinteză și alternativele sale de impregnare ulterioară se pot astfel prepara noi tipuri de pelistor (conform Fig. 1 și Fig. 2) bazate pe material catalitic mezoporos conținând un compus ternar cu stoichiometria (0.1-10%) Pd-(0.1-20)% Co_3O_4 -(80-89)% ZrO_2 -(0.1-2)% Y_2O_3 de mare activitate catalitică la temperaturi coborâte.

În exemplele 1-12 de mai sus s-au prezentat exemple de realizare de materiale catalitice mezoporoase pentru fabricația de noi tipuri de pelistori folosind șabloane solide de KIT-6, respectiv șabloane organice, perisabile de tip surfactant și s-a făcut demonstrația pentru cazul Pluronic P123.

Din categoria șabloanelor silicaticice care se mai pot folosi pentru realizarea de materiale catalitice mezoporoase se poate menționa MCM-48, MCM-41, SBA-1, SBA-15, HMS, MSU-1, MSU-H.

În mod similar din categoria șabloanelor organice, perisabile care se pot folosi la realizarea materialelor catalitice mezoporoase fac parte surfactanți ca: bromura de cetiltrimetilamoniu CTAB ($[(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{Br}$), Triton X 100, $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$, sodium dodecyl sulfate (anionic) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4\text{Na}$, polyethylene glycol $\text{H}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$.

În continuare vom arăta cum se folosesc materiale catalitice mezoporoase realizate conform sintezelor de 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 ambiantă, 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 mezoporoase 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 mezoporos 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 al compensatorului este legat la punctul de masă 9. Prin aceste conexiuni electrice detectorul și compensatorul sunt înseriate electric și formează un divizor de tensiune electrică, respectiv o jumătate din puntea Wheatstone. Cealaltă jumătate a punții Wheatstone este formată din două rezistențe electrice identice dar de valori mult mai mari decât rezistențele electrice asociate filamentelor de platină 3 și 11. Așa cum se arată și în Fig. 1, detectorul și comparatorul sunt montate în aceeași capsulă a cărei ambază este simbolizată cu numărul 12. Pot fi montate și în capsule diferite și conectate electric ca mai sus.

Biluța 1 din Fig. 1 se prepară conform procedurilor tehnologice de mai sus din compozite ternare sau cuaternare mezoporoase în care suportul este un material mezoporos activ catalitic.

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, celuloză etilică și terpineol (ca solvent pentru celuloza etilică) pulberii respective și agitarea acesteia înainte de turnare sub forma de picătură pe zona bobinată a filamentului de platină 11.

Mai concret se prezintă în exemplul 13 modul de fabricare a pastei de material necatalitic în vederea turnării sub formă de picături pe bobina filamentului de platină 11.

Exemplul 13: 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 celuloza etilică) peste alumina de mai sus și se formează o pastă de viscozitatea dorită.
3. Pasta astfel obținută folosită la fabricarea biluței 2 necatalitice conform Fig. 1 și respectiv la fabricarea compensatorului C din Fig. 2.

În mod similar se formează pasta cu material catalitic mezoporos, prin adăugarea de etanol, celuloză etilică și terpineol la materialele rezultate din exemplele 1-12, astfel încât să se obțină

o pasta de vâscozitatea dorită. Această pastă se toarnă sub formă de picături succesive pe filamentul 3 de platină.

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 (conform exemplelor 1-12 de mai sus) 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 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.

Referințe bibliografice

1. Oussama Brini , Dominic Deslandes and Frederic Nabki, A System-Level Methodology for the Design of Reliable Low-Power Wireless Sensor Networks, *Sensors* 2019, 19, 1800; doi:10.3390/s19081800.
2. 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).
3. R.B. Anderson, K.C. Stein, J.J. Feenan , L.J.E. Hofer, Catalytic oxidation of Methane, *Industrial Eng. Chem.*, 53, (1961), 809.
4. 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.
5. W.Xingyi, K. Qian, L. Dao, Catalytic combustion of chlorobenzene over MnO_x-CeO₂ mixed oxide catalysts, *Applied Catalysis B*: 86 (2009), 166-175.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. 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.

12. 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.
13. 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.
14. 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
15. 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 formethane combustion, *Chem Cat Chem* 2015, 7, 2222-2229.
16. 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.
17. 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.
18. 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 Petewrsburg, Russian Federation, 9-10 July 2018.
19. 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.
20. 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.
21. 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).
22. 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.

23. 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.
24. 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.
25. 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.
26. 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
27. 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.
28. 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.
29. 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.
30. 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
31. 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.
32. 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.
33. A-H Lu, F. Schuth, Nanocasting: A versatile strategy for creating nanostructured porous materials, *Adv. Mater.* 2006, 78pp. 1793-1805.

34. W. Stichert F. Schuth, Synthesis of catalytically active high surface area monoclinic sulfated zirconia, *Journal of Catalysis*, 174, 242-245 (1998).
35. M. Mamak, N. Coombs and G. Ozin, Mesoporous yttria-zirconia and metal-yttria-zirconia solid solutions for fuel cells, *Adv. Mater.*, 2000, 12, No. 3, pp. 198-202.
36. H-R Chen, J-L. Shi, T-d Chen, Ji-Na Yan, D-S. Yan, Preparation and characteristics of the ordered porous zirconia containing cerium, *Materials Letters* 54 (2002) 200-204.
37. M. Rezaei, S.M. Alavi, S. Sahebdehfar, Effects of process parameters on the synthesis of mesoporous nanocrystalline zirconia with triblock copolymer as template, *J. Porous Mater.*, (2008) 15:171-179.
38. Z. Zhao, R. Jin, T. Bao, X. Lin, G. Wang, Mesoporous ceria-zirconia supported cobalt oxide catalysis for CO preferential oxidation reaction in excess H₂, *Applied Catalysis B: Environmental* 110 (2011) 154-163.
39. V. G. Deshmane, Y.G. Adewuyi, Synthesis of thermally stable, high surface area, nanocrystalline mesoporous tetragonal zirconium dioxide (ZrO₂): Effects of different process parameters, *Microporous and Mesoporous Materials* 148 (2012) 88-100.
40. C.Y. Ma, Z. Mu, J.J. Li, Y.G. Jin, J. Cheng, G.G. Lu, Z. P. Hao, S.Z. Qiao, Mesoporous Co₃O₄ and Au/Co₃O₄ catalysts for Low-Temperature Oxidation of Trace Ethylene, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 28, 131-140.
41. Z. Pu, Y. Liu, H.Zhou, W. Huang, Y. Zheng, X. Li, Catalytic combustion of lean methane over ZrO₂-modified Co₃O₄ catalysts, *Applied Surface Science*, 422 (2017) 85-93.
42. C. Shao, W. Li, Q. Lin, Q. Huang, D. Pi, Low temperature complete oxidation of lean methane over cobalt nickel oxide catalysts, *Energy Technology*, doi:10.002/ente.20.1600402.
43. X. Xianglan, H. Han, J. Liu, W. Liu, W. Li, X. Wang, Promotional effects of samarium on Co₃O₄ spinel for CO and CH₄ oxidation, *Journal of rare Earth*, vol. 32, No.2, Feb 2014, pp. 159-169.
44. J. Li, X. Liang, S. Xu, J. Hao, Catalytic performance of manganese combustion at low temperature, *Applied Catalysis B: Environmental* 90, (2009) 307-312).
45. Freddy Kleitz, Shin Hei Choi and Ryong Ryoo, Cubic *1a3d* large mesoporous silica: synthesis and replication to platinum nanowires, carbon nanorods and carbon nanotubes, *CHEM. COMMUN.*, 2003, 2136-2137.
46. H.Tuisuz, C. W. Lehmann, H. Bongard, B. Tesche, R. Schmidt, F. Schuth, Direct imaging of surface topology and pore system of ordered mesoporous silica (mcm-41,

sba-15, and kit-6) and nanocast metal oxides by high resolution scanning electron microscopy.

Revendicări

1. Cuplu de senzori pentru detecția catalitică a gazelor inflamabile **caracterizat prin aceea că** este compus din:
 - Detector care conține material catalitic compus din metal prețios și suport oxidic mezoporos activ catalitic 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 mezoporos cu formula generică $(0.1-10)\%Pd-(85-99)\%Co_3O_4-(0.1-5)\%ZrO_2$, 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 mezoporos cu formula generică $(0.1-10)\%Pd-(85-99)\%Co_3O_4-(0.1-5)\%Sm_2O_3$, 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 mezoporos cu formula generică $(0.1-10)\%Pd-(80-99)\%Co_3O_4-(0.1-10)\%MnO_x$, 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 ternar mezoporos cu formula generică $(0.1-10)\%Pd-(0.1-20)\%Co_3O_4-(70-90)\%NiO$, procentele din formulă fiind procente de masa în raport cu masa totală a materialului catalitic.
6. Cuplu de senzori descris la revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** materialul catalitic este un compozit cuaternar mesoporos cu formula generică $(0.1-10)\%Pd-(0.1-20)\%Co_3O_4-(50-70)\%ZrO_2-(10-20)\%CeO_2$, procentele din formulă fiind procente de masa în raport cu masa totală a materialului catalitic.
7. Cuplu de senzori descris la revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** materialul catalitic este un compozit cuaternar mesoporos cu formula generică $(0.1-10)\%Pd-(0.1-20)\%Co_3O_4-(80-89)\%ZrO_2-(0.1-2)\%Y_2O_3$, procentele din formulă fiind procente de masa în raport cu masa totală a materialului catalitic.
8. Cuplu de senzori descris la revendicarea 1 **caracterizat prin aceea că** compensatorul este inactiv catalitic și este realizat prin depunerea aluminei poroase pe fir încălzit din platină.
9. Procedeu de realizare a unui cuplu de senzori pentru detecția catalitică a gazelor inflamabile compus din detector și compensator și **caracterizat prin aceea că** constă din 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 format din compozite oxidice mezoporoase ternare $\text{PdO-Me}_1\text{O}_x\text{-Me}_2\text{O}_y$ cu $\text{Me}_1=\text{Co}$, $\text{Me}_2=\text{Zr}$, Sm , Mn , Ni și cuaternare $\text{PdO-Me}_1\text{O}_x\text{-Me}_2\text{O}_y$ și Me_3O_z cu $\text{Me}_1=\text{Co}$, $\text{Me}_2=\text{Zr}$, $\text{Me}_3=\text{Ce}$, Y .

Fabricarea pastei de material catalitic mezoporos ternar sau cuaternar 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 pe firul de platină aflat sub tensiune electrică.

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 500°C .

10. Procedeu descris la revendicarea 9, **caracterizat prin aceea că** materialele catalitice ternare și cuaternare mezoporoase se prepară folosind șablon solid din sticlă silicatică, care se îndepărtează ulterior prin corodare chimică selectivă.
11. Procedeu descris la revendicarea 9, **caracterizat prin aceea că** materialele catalitice ternare și cuaternare mezoporoase se prepară folosind șablon organic, perisabil care se îndepărtează solid din sticlă silicatică, care se îndepărtează ulterior prin procese termice.
12. Procedeu descris la revendicarea 11, **caracterizat prin aceea că** la prepararea materialele catalitice ternare și cuaternare mezoporoase folosind șablon organic sunt incluse procese de refluxare de durate peste o oră la o temperatura mai mare ca temperatura camerei și mai mică sau egală cu temperatura de fierbere a solventului.
13. Procedeu descris la revendicarea 9, **caracterizat prin aceea că** materialele catalitice mezoporoase ternare și cuaternare se obțin prin introducerea simultană în aceeași soluție a tuturor componentelor oxidice și a metalului prețios.
14. Procedeu descris la revendicarea 9, **caracterizat prin aceea că** materialele catalitice mezoporoase ternare și cuaternare se obțin prin impregnarea ulterioară a metalului prețios în suportul activ catalitic pe bază de Co , Zr , Sm , Ni , Ce , Y .
15. Procedeu descris la revendicarea 9, unde compozițiile chimice ale materialelor catalitice ternare sau cuaternare sunt cele prezentate în formulele generice ale revendicărilor 2-7.

Figuri

Figura. 1

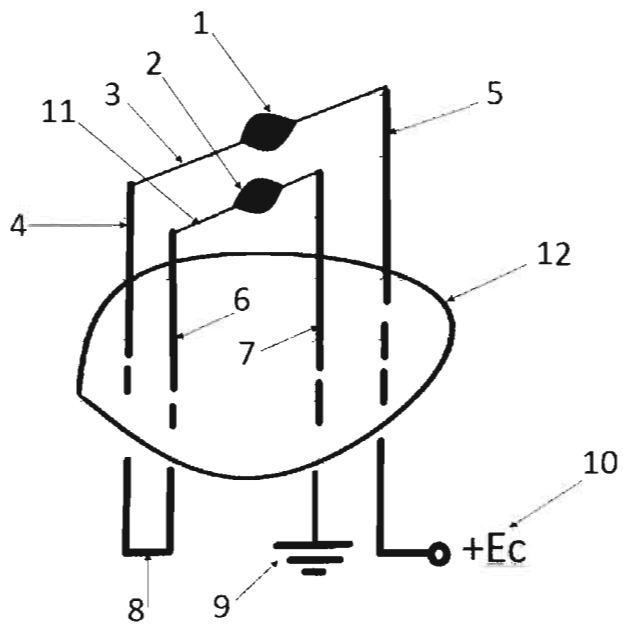


Figura 2

