

(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 00114**

(22) Data de depozit: **27/02/2017**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/12/2024** BOPI nr. **12/2024**

(41) Data publicării cererii:
30/08/2018 BOPI nr. **8/2018**

(73) Titular:
• **UNIVERSITATEA "ALEXANDRU IOAN
CUZA" DIN IAȘI, BD. CAROL I, NR. 11,
IAȘI, IS, RO**

(72) Inventatori:
• **PETRILA IOSIF IULIAN,
STR. LUNCASI-HALAUCEȘTI NR. 128, IAȘI,
IS, RO;**
• **TUDORACHE FLORIN,
STR. ALEEA ROZELOR NR. 16, BL. A 7,
SC. A, AP. 13, ET. 4, IAȘI, IS, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**I. PETRILA, F. TUDORACHE, "HUMIDITY
SENSOR APPLICATIVE MATERIAL BASED
ON COPPER-ZINC-TUNGSTEN SPINEL
FERRITE", MATERIAL LETTERS 108,
PP.129-133, 2013; M. F. HUQ Ș.A.,
"Ni-Cu-Yn FERRITE RESEARCH: A BRIEF
REVIEW", JOURNAL OF SCIENTIFIC**

**RESEARCH 5 (2), PP.215-233, 2013; F.
TUDORACHE, I. PETRILA, "EFFECT OF
PARTIAL REPLACEMENT OF IRON WITH
TUNGSTEN ON MICROSTRUCTURE,
ELECTRICAL, MAGNETIC AND HUMIDITY
PROPERTIES OF COPPER-ZINC FERRITE
MATERIAL", JOURNAL OF ELECTRONIC
MATERIALS, 2014 I. PETRILA ȘI F.
TUDORACHE, "HUMIDITY SENSOR
APPLICATIVE MATERIAL BASED ON
COPPER-ZINC-TUNGSTEN SPINEL
FERRITE", MATERIAL LETTERS 108,
PP.129-133, 2013; M.F. HUQ Ș.a.,
"Ni-Cu-Yn FERRITE RESEARCH: A BRIEF
REVIEW", JOURNAL OF SCIENTIFIC
RESEARCH 5 (2), PP.215-233, 2013; F.
TUDORACHE ȘI I. PETRILA, "EFFECT OF
PARTIAL REPLACEMENT OF IRON WITH
TUNGSTEN ON MICROSTRUCTURE,
ELECTRICAL, MAGNETIC AND HUMIDITY
PROPERTIES OF COPPER-ZINC FERRITE
MATERIAL", JOURNAL OF ELECTRONIC
MATERIALS, 2014**

(54) **SENZOR DE UMIDITATE DIFERENȚIAL REZISTIV
DE CURENT CONTINUU, BAZAT PE FERITA Cu-Zn-W**



1 Invenția se referă la un senzor diferențial rezistiv pentru măsurarea umidității din
mediul ambiental, destinat a fi utilizat în domeniul instrumentelor de precizie, al aparatelor
3 și dispozitivelor electronice, al sistemelor de control al aerului condiționat, al sistemelor
frigorifice de conservare a produselor alimentare, etc.

5 Este cunoscut faptul că absorbția vaporilor de apă pe o suprafață solidă produce
modificări ale conductivității electrice în materialul semiconductor respectiv, iar pentru a
7 putea fi utilizat ca senzor de umiditate acesta trebuie să îndeplinească anumite cerințe
specifice: sensibilitate mare, timp de răspuns redus, stabilitate într-un interval de temperatură
9 cât mai mare, reproductibilitate, durată mare de viață, cost redus etc. [1-4]. Dintre carac-
teristicile structurale de interes al materialelor ce pot fi utilizate ca element sensibil la umidi-
11 tate putem enumera: porozitatea deschisă, densitatea, aria suprafeței specifice, dimensiunea
granulelor, distribuția uniformă a granulelor etc. [5-8] cu aplicabilitate în procesul de pro-
13 ducție a instrumentelor de precizie, aparatelor și dispozitivelor electronice, în sistemele de
control a aerului condiționat, sisteme de conservare a produselor alimentare etc. [9-11].
15 Senzorii de umiditate pot fi realizați din materiale precum polimeri, straturi subțiri, electroliți
sau ferite, care sunt utilizate la temperatura ambiantă și umiditatea camerei, dar nu sunt pe
17 deplin satisfăcători din punctul de vedere al acurateței și al timpului de viață [12-14]. Senzorii
realizați din polimeri sub formă de peliculă prezintă un domeniu larg de măsură, dar și un
19 coeficient de temperatură mare și datorită faptului că sunt proiectați în formă peliculară sunt
sensibili la contaminarea fizică și chimică. Senzorii electrolitici prezintă o sensibilitate mare,
21 dar lucrează într-un domeniu redus de valori ale umidității și temperaturii. Date fiind
stabilitatea ridicată a materialelor ceramice, senzorii bazați pe ferite sunt extrem de stabili
23 și versatili, putând utiliza atât proprietățile magnetice cât și proprietățile electrice ale acestora
[15-17]. În ceea ce privește proprietățile electrice ale feritelor cu aplicație în domeniul
25 senzorilor de umiditate este important ca acestea să prezinte o caracteristică electrică
exponențială pentru un interval larg de temperaturi. Necesitatea utilizării unor reactivi de
27 înaltă puritate pentru prepararea feritelor în scopul obținerii unor proprietăți electrice cât mai
bune ale acestora, este însoțită de scăderea rezistivității electrice, implicit pierderi mari în
29 material și diminuarea sensibilității la umiditate. În această direcție, pentru ameliorarea
rezistivității electrice a feritelor se pot utiliza adaosuri, în cantitate mică, de ioni metalici la
31 formula stoichiometrică a feritei care să formeze straturi izolatoare pe suprafața granulelor
constituente feritei. Sunt cunoscute diverse metode și dispozitive pentru determinarea
33 umidității din mediul ambiental, care convertesc cantitatea de vapori de umiditate prezentă
în atmosferă într-un semnal electric, prin variația rezistenței sau capacității electrice. Senzorii
35 de tip capacitiv prezintă o variație redusă a capacității totale cu umiditatea din aer datorită
porozității mici, fiind dificil de realizat doi senzori identici, precum și riscul destul de ridicat
37 al contaminării acestora cu vapori de gaz sau praf. Acești senzori, determină cu precizie
umiditatea ambientală doar într-un domeniu restrâns de temperatură, deoarece capacitatea
39 electrică a materialului depinde semnificativ de temperatură.

41 Problema tehnică rezolvată de invenție constă în obținerea unei sensibilități ridicate,
pe un domeniu larg de temperatură.

43 Senzorul diferențial rezistiv de umiditate, conform invenției, rezolvă problema tehnică
prin aceea că este constituit din două discuri sensibile cu diametrul de 6 mm și grosimea de
45 1mm, obținute din pulbere de ferită spinelică de $\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ cu adaos de 23% WO_3
presată cu o forță de apăsare de 2 kN, tratate termic, în aer, la temperatura de 950°C timp
47 de 2 ore astfel încât s-a obținut o compoziție omogenă, fără faze secundare, cu porozitate
de aproximativ 50% și cristale submicronice, șlefuite și acoperite cu electrozi poroși de Ag
49 în scopul conectării acestora la un montaj de gestiune electronică ce operează în curent
continuu.

Senzorul diferențial rezistiv de umiditate bazat pe ferita Cu-Zn cu adaos de Wolfram conform invenției prezintă următoarele avantaje:	1
- sensibilitate mare, timp de răspuns mic, stabilitate (fizică, chimică și termică) într-un interval larg de temperatură, reproductibilitate, durată mare de viață, cost extrem de scăzut;	3
- suprafața activă a elementelor sensibile poate fi regenerată termic (reîmprospătată) deoarece acesta rezistă fără probleme la temperatură fiind compus dintr-un material ceramic (ferită) sintetizat în prealabil.	5
	7
Senzorul de tip rezistiv, conform invenției, înlătură dezavantajele senzorilor prezentați anterior prin aceea că, în scopul obținerii unei sensibilități ridicate, pe un domeniu larg de temperatură, și a unei bune stabilități în timp, durate mari de viață și cost de producție scăzut, este realizat din ferită sub formă de material masiv care prezintă electrozi poroși de tip "sandwich" pe cele două suprafețe plan paralele între ele. Senzorul de tip rezistiv utilizează ca material sensibil ferita spinelică de compoziție $\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4 + 23\% \text{WO}_3$, compoziție identificată ca fiind optimă pentru caracteristicile avute în vedere. Întregul dispozitiv, conform invenției, elimină principalul dezavantaj menționat anterior prin utilizarea a două elemente sensibile identice dintr-un material bazate pe ferita spinelică de Cu-Zn cu adaos de Wolfram. Configurația diferențială a elementelor active și analiza comparativă a semnalului furnizat lărgeste plaja de aplicabilitate a senzorilor de umiditate bazați pe elemente active ceramice. Elementele sensibile sunt expuse acelorași condiții termice și de umiditate, unul dintre materiale jucând rolul de referință a caracteristicii termice, nefiind influențat de vapori. Compoziția chimică a materialului precum și tratamentele termice efectuate acestuia au fost alese, după numeroase investigații, astfel încât caracteristica rezistență-umiditate să fie exponențială (coeficientul de variație relativă să fie constant) pentru un spectru larg de temperaturi [18]. Prin reducerea dependenței de temperatură, senzorul propus reprezintă o alternativă la senzorii de umiditate actuali pentru situația în care mediul ambiant prezintă variații mari de temperatură.	9
	11
	13
	15
	17
	19
	21
	23
	25
Se dă în continuare un exemplu de realizare a invenției în legătură cu fig. 1 și 2 ce reprezintă:	27
- fig. 1, schema generală a senzorului diferențial rezistiv de umiditate;	29
- fig. 2, schema electronică a montajului de gestiune electronică, conform invenției.	
În cele ce urmează prezentăm detalii referitoare la metoda și procedeul tehnologic utilizat, pentru a obține cele două elemente sensibile, senzorul poros și senzorul opac, bazate pe ferita spinelică de Cupru-Zinc cu adaos de Wolfram care sunt parte integrată a dispozitivului.	31
	33
Materialul senzorului s-a obținut din aproximativ 10 grame pulbere, de ferită Cu-Zn+23%WO ₃ preparată prin procedeul descris de metoda sol-gel auto-combustie. Reactivii necesari obținerii feritei de Cu-Zn prezintă o puritate mai mare de 99.9% și sunt următorii: Cu(NO ₃) ₂ ·3 H ₂ O; Zn(NO ₃) ₂ ·6 H ₂ O; Fe(NO ₃) ₃ ·9 H ₂ O, fiecare având concentrația masică de ioni metalici 15%. Amestecul de azotați, în soluție, a fost neutralizat cu NH ₃ , concentrație 15%, după care s-a adăugat (C ₂ H ₄ O) _n în proporție de 1:1, iar gelul rezultat a fost uscat la temperatura de 100°C. După uscare compoziția pirotehnică a fost aprinsă, iar în urma arderii a rezultat pulbere de ferită de cupru-zinc la care s-a adăugat 23% WO ₃ . În scopul omogenizării amestecul de ferită spinelică de cupru-zinc și oxid de wolfram a fost măcinat timp de 4 ore utilizând o moară de măcinare.	35
	37
	39
	41
	43
Pulberea de ferită cu adaos de wolfram, obținută s-a presat, utilizând o forță de apăsare de 2kN, obținându-se eșantioane în formă de disc cu diametrul de 6 mm și grosimea de 1 mm.	45
	47

Eșantioanele în formă de disc rezultate în urma presării, au fost tratate termic, în aer, la temperatura de 950°C timp de 2 ore astfel încât s-a obținut o compoziție omogenă, fără faze secundare, cu porozitate de aproximativ 50% și cristale submicronice.

Ulterior tratamentului termic, elementele sensibile au fost șlefuite și acoperite cu electrozi poroși din argint în scopul conectării acestora la dispozitivul de gestiune electronică.

Materialele de tip senzor sunt utilizate în configurație diferențială, sub formă de senzori individuali, fig. 1. Senzorul poros furnizează caracteristica de umiditate dependentă de temperatură, senzorul opac furnizează caracteristica de temperatură (de referință) a dispozitivului în lipsa umidității.

O altă caracteristică importantă a senzorului este aceea că funcționează în curent continuu, fapt pentru care montajul de gestiune este mai puțin costisitor, iar timpul de răspuns este mai mic față de senzorii uzuali care sunt accesați în curent alternativ.

Montajul de gestiune electronică, fig. 2, a fost proiectat în vederea procesării diferențiate a semnalelor provenite de la senzorul activ și cel de referință. Deoarece senzorii au fost construiți și tratați astfel încât să prezinte o caracteristică umiditate-conductivitate de tip exponențial, semnalul celor doi senzori este inițial logaritmat prin intermediul a două diode, obținându-se astfel o dependență liniară umiditate-conductivitate. Rezistivitatea electrică a feritei utilizate ca element sensibil scade în prezența vaporilor de umiditate [19]. Semnalele liniare astfel obținute sunt amplificate mai întâi în curent apoi sunt preluate diferențial și convertite în tensiune de ieșire.

Bibliografie:

1. V.K. Tomer, S. Devi, R. Malik, S.P. Nehra, S. Duhan, Fast response with high performance humidity sensing of Ag-SnO₂/SBA-15 nanohybrid sensors, Microporous and Mesoporous Materials 219 (2016) 240-248.

2. J.N. Schoenberg, V. Kondrashov, A. Prokhorov, J. Ruehe, Capacitive humidity and dew-point sensing: Influence of wetting of surface-attached polymer monolayers on the sensor response, Sensors and Actuators B-Chemical 222 (2016) 87-94.

3. P.W. Li, X.J. Zheng, Y. Zhang, M.J. Yuan, B. Jiang, S.F. Deng, Humidity sensor based on electrospun (Na_{0.5}Bi_{0.5})_(0.94)TiO₃-Ba_{0.06}TiO₃ nanofibers, Ceramics International 41 (2015) 14251-14257.

4. P. Pascariu, A. Airinei, N. Olaru, I. Petrila, V. Nica, L. Sacarescu, F. Tudorache, Microstructure, electrical and humidity sensor properties of electrospun NiO-SnO₂ nanofibers, Sensors and Actuators B: Chemical, 222 (2016) 1024-1031.

5. D. Wang, Y.L. Lou, R. Wang, P.P. Wang, X.J. Zheng, Y. Zhang, N. Jiang, Humidity sensor based on Ga₂O₃ nanorods doped with Na⁺ and K⁺ from GaN powder, Ceramics International 41 (2015) 14790-14797.

6. Y. Li, K.C. Fan, H.T. Ban, M.J. Yang, Detection of very low humidity using polyelectrolyte/graphene bilayer humidity sensors, Sensors and Actuators B-Chemical 222 (2016) 151-158.

7. J.O. Dennis, A.Y. Ahmed, M.H. Khir, Fabrication and Characterization of a CMOS-MEMS Humidity Sensor, Sensors 15 (2015) 16674-16687.

8. F. Tudorache, I. Petrila, T. Slatineanu, A.M. Dumitrescu, A.R. Iordan, M. Dobromir, M.N. Palamaru, Humidity sensor characteristics and electrical properties of Ni-Zn-Dy ferrite material prepared using different chelating-fuel agents, Journal of Material Science: Materials in Electronics 27 (2016) 272-278.

9. A. Singh, A. Singh, S. Singh, P. Tandon, B.C. Yadav, R.R. Yadav, Synthesis, characterization and performance of zinc ferrite nanorods for room temperature sensing applications, Journal of Alloys and Compounds 618 (2015) 475-483.

10. I. Petrila, F. Tudorache, Influence of partial substitution of Fe^{3+} with W^{6+} on the microstructure, humidity sensitivity, magnetic and electrical properties of barium hexaferrite, Superlattices and Microstructures 70 (2014) 46-53.	1
11. S. Sikarwar, B.C. Yadav, Opto-electronic humidity sensor: A review, Sensors and Actuators A: Physical 233 (2015) 54-70.	3
12. L.S. Ranjani, K. Ramya, K.S. Dhathathreyan, Compact and flexible hydrocarbon polymer sensor for sensing humidity in confined spaces, International Journal of Hydrogen Energy 39 (2014) 21343-21350.	5
13. F. Tudorache, I. Petrila, S. Condurache-Bota, C. Constantinescu, M. Praisler, Humidity sensors applicative characteristics of granularized and porous Bi_2O_3 thin films prepared by oxygen plasma-assisted pulsed laser deposition, Superlattices and Microstructures 77 (2015) 276-285.	7
14. V. Jeseentharani, M. George, B. Jeyaraj, A. Dayalan, K.S. Nagaraja, Synthesis of metal ferrite (MFe_2O_4 , $\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Zn}$) nanoparticles as humidity sensor materials, Journal of Experimental Nanoscience 8 (2013) 358-370.	9
15. F. Tudorache, I. Petrila, Effects of partial replacement of Iron with Tungsten on microstructure, electrical, magnetic and humidity properties of Copper-Zinc ferrite material, Journal of Electronic Materials 43 (2014) 3522-3526.	11
16. N. Bagum, M.A. Gafur, A.H. Bhuiyan, D.K. Saha, $\text{MgCl}_{(2)}$ doped $\text{Cu}_{(x)}\text{Zn}_{(1-x)}\text{Fe}_{(2)}\text{O}_{(4)}$ ferrite humidity sensors, Physica Status Solidi A-Applications and Materials Science 207 (2010) 986-992.	13
17. F. Tudorache, I. Petrila, K. Popa, A. M. Catargiu, Electrical properties and humidity sensor characteristics of lead hydroxyapatite material, Applied Surface Science 303 (2014) 175-179.	15
18. F. Tudorache, I. Petrila, P. D. Popa, S. Tascu, Influence of thermal treatment on the structure, humidity sensitivity, electrical and magnetic properties of barium-tungsten ferrite, Composites: PartB 51 (2013) 106-111.	17
19. I. Petrila, F. Tudorache, Humidity sensor applicative material based on copper-zinc-tungsten spinel ferrite, Materials Letters 108 (2013) 129-133.	19
	21
	23
	25
	27
	29

RO 132780 B1

1

Revendicare

3

5

7

9

Senzor diferențial rezistiv de umiditate **caracterizat prin aceea că** este constituit din două discuri sensibile cu diametrul de 6 mm și grosimea de 1mm, obținute din pulbere de ferită spinelică de $\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ cu adaos de 23% WO_3 presată cu o forță de apăsare de 2 kN, tratate termic, în aer, la temperatura de 950°C timp de 2 ore astfel încât s-a obținut o compoziție omogenă, fără faze secundare, cu porozitate de aproximativ 50% și cristale submicronice, șlefuite și acoperite cu electrozi poroși de Ag în scopul conectării acestora la un montaj de gestiune electronică ce operează în curent continuu.

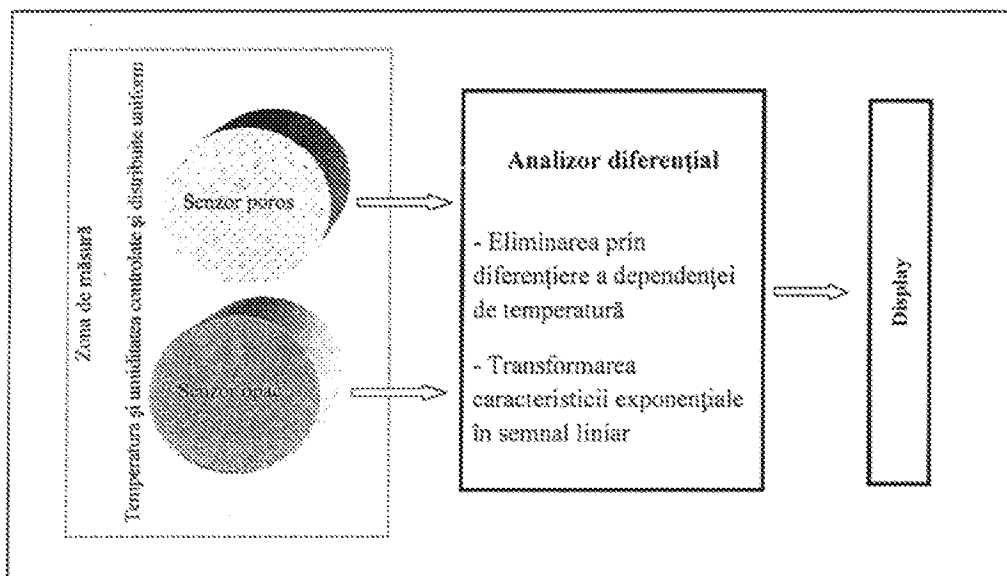


Fig. 1

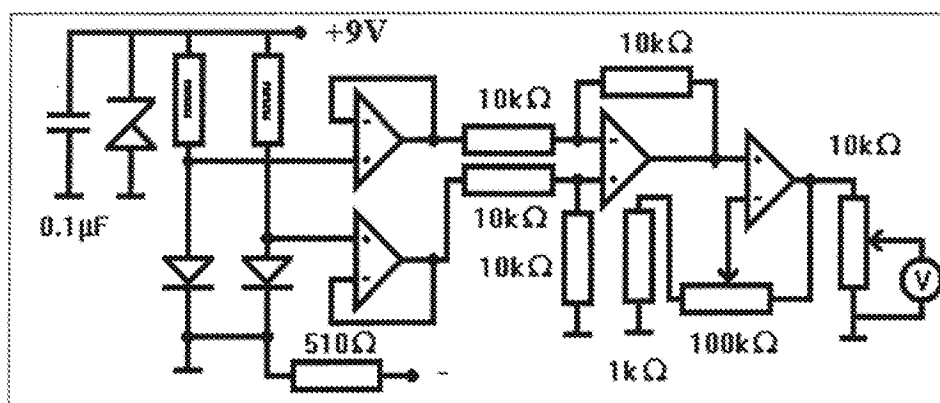


Fig. 2

