



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2015 00674**

(22) Data de depozit: **21/09/2015**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/01/2021** BOPI nr. 1/2021

(41) Data publicării cererii:
30/03/2017 BOPI nr. 3/2017

(73) Titular:
• **UNIVERSITATEA "DUNĂREA DE JOS"**
DIN GALAȚI, STR. DOMNEASCĂ NR. 47,
GALAȚI, GL, RO

(72) Inventatori:
• **ROȘCULEȚ RĂZVAN-TUDOR,**
STR. TRAIAN VUJIA NR. 50, BL. J6, SC. 2,
ET. 2, AP. 30, GALAȚI, GL, RO;
• **FETECĂU CĂTĂLIN, STR. TRAIAN**
NR. 79, BL. B2, SC. 2, ET. 1, AP. 23,
GALAȚI, GL, RO;

• **STAN FELICIA, STR. CĂLUGĂRENI NR. 11,**
BL. L 1 A, SC. 2, PARTER, AP. 21, GALAȚI,
GL, RO;
• **SANDU LAURENȚIU, STR. REGIMENT**
NR. 11 SIRET, NR. 14, BL. C13, SC. 3,
ET. 4, AP. 57, GALAȚI, GL, RO;
• **BELEA RADU,**
STR. ALEXANDRU LĂPUȘNEANU NR. 16,
BL. B7, AP. 16, GALAȚI, GL, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 2002/0084790; KR 101054309

(54) **CELULĂ ACTIVĂ PENTRU MĂSURAREA REZISTIVITĂȚII
ELECTRICE A COMPOZITELOR POLIMERICE
NANOSTRUCTURATE**



RO 131749 B1

1 Invenția constă dintr-un dispozitiv prezentat sub forma unei celule active care permite
2 măsurarea rezistivităților electrice de volum ale materialelor sensibile la metode de măsu-
3 rare, pentru care nu pot fi utilizate tensiuni sau intensități mari ale curentului electric, așa
4 cum sunt materialele semiconductoare în general și compozitele polimerice ranforsate cu
5 nanotuburi de carbon în special.

6 Celula activă este destinată utilizării acesteia atât pentru controlul calității materialelor
7 compozite nanostructurate produse industrial, cât și pentru realizarea de cercetări în
8 domeniul științei materialelor.

9 În cadrul acestei descrieri, în locul termenului de „celulă activă pentru măsurarea
10 rezistivității electrice a compozitelor polimerice nanostructurate”, va fi folosit pentru simplifi-
11 care termenul de „celulă activă”.

12 Celula activă se definește aici ca fiind un dispozitiv a cărui funcționalitate este pro-
13 tejată de anumiți factori perturbatori ai mediului printr-o carcasă și conține un circuit
14 electronic care necesită sursă proprie de alimentare.

15 Cu privire la măsurarea rezistivității compozitelor polimerice nanostructurate, stadiul
16 actual cuprinde o serie de cercetări în care s-a utilizat tehnica de măsurare în două puncte
17 [1]. Cercetările respective au relevat faptul că aceste nanocompozite prezintă un domeniu
18 foarte mare de rezistivității electrice și sunt puternic dependente de concentrația de nano-
19 tuburi de carbon sau de alte nanoparticule electroconductoare.

20 În cazul compozitelor ranforsate cu nanotuburi de carbon (CNT - Carbon
21 NanoTubes), pentru concentrații mai mari sau egale cu 1% CNT, rezistivitățile compozitelor
22 respective se încadrează în domeniul ($10^2 \div 10^{12}$) $\Omega \cdot \text{cm}$ [2]. Cele cu concentrații mai mici de
23 1% CNT sunt mai degrabă electroizolante și pot avea rezistivități de peste $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ [3].

24 Consultând literatura de specialitate, putem spune că instrumentele utilizate până
25 acum pentru a măsura rezistențele electrice din care rezultă apoi rezistivitățile compozitelor
26 polimerice nanostructurate, sunt:

27 - sursă de tensiune constantă, voltmetru și ampermetru (picoampermetru) cu care
28 se pot măsura rezistențe electrice de până la $10^{11} \Omega$ [1], [2], [4], respectiv rezistivității până
29 la $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$;

30 - sursă de curent constant capabilă să furnizeze curenți de ordinul picoamperilor,
31 voltmetru sau electrometru cu care se pot măsura rezistențe de până la $10^{11} \Omega$ [1], [5],
32 respectiv rezistivități de până la $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$;

33 - megaohmmetru cu care se pot măsura direct rezistențe de până la $10^{14} \Omega$ [1], [6],
34 [7] respectiv rezistivități de până la $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$;

35 - sursă de tensiune constantă, electrometru și ampermetru (picoampermetru) cu care
36 se pot măsura rezistențe de până la $10^{13} \Omega$ [1], [8], respectiv rezistivități de până la $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$;

37 - comparator în punte Wheastone cu care se pot măsura rezistențe de până la $10^{14} \Omega$
38 [1], respectiv rezistivități de până la $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$;

39 - instrument pentru măsurarea rezistențelor mari, dotat cu femtoampermetru și cu
40 electrometru utilizat într-un circuit cu o celulă pentru măsurarea rezistivităților mari, cu care
41 se pot măsura rezistențe de până la $10^{15} \Omega$ [9], [10], respectiv rezistivități de până la
42 $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$.

43 Problemele tehnice identificate în stadiul actual cu privire la măsurarea rezistivităților
44 electrice a compozitelor polimerice nanostructurate sunt:

45 - mare parte din metodele utilizate până acum pentru măsurarea rezistivităților mari
46 necesită tensiuni aplicate pe probe de peste 500 V. Astfel de tensiuni pot duce la depășirea
47 domeniului de liniaritate Ohm, astfel încât, în cazul compozitelor nanostructurate, pot fi
afectate atât măsurătorile cât și structura interăa a materialului;

RO 131749 B1

- compozitele polimerice ranforsate în general cu particule electroconductive și în special cu nanotuburi de carbon, conțin în structura acestora sarcini electrice spațiale, determinate de prezenta unor capacități electrice formate prin aglomerările de nanotuburi de carbon în structura materialului [11]. În funcție de concentrația nanotuburilor de carbon în nanocompozitul polimeric, rețeaua electrică formată în material poate avea atât rezistență, cât și capacitate electrică echivalentă extrem de mare. Acest fapt face dificilă descărcarea sarcinilor electrice spațiale și poate afecta precizia măsurărilor electrice;
 - celelalte metode în care sunt folosite tensiuni mici aplicate pe probe, care nu depășesc 10 V pentru determinarea rezistivității nanocompozitelor, necesită curenți extrem de mici de măsurare, de ordinul picoamperilor. Astfel de curenți necesită pe de o parte condiții severe de ecranare și gardare a circuitelor în care sunt introduse probele aflate sub testul de măsurare a rezistivității, iar pe de altă parte sunt necesare instrumente greu accesibile, așa cum sunt electrometrele, femtoampermetrele, etc.;
 - metodele de măsurare necesită probe de material cu dimensiuni și forme specifice care nu pot fi utilizate ulterior pentru alte tipuri de măsurări așa cum sunt cele mecanice, cu scopul stabilirii unor corelații directe între rezistivitățile electrice și proprietățile mecanice ale materialelor respective.
- Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în măsurarea pe tot domeniul de rezistivității electrice pe care le au compozitele polimerice nanostructurate, cu tensiuni mai mici de 10 V aplicate pe probe, fără ca măsurările să fie afectate de perturbațiile electrice și electromagnetice ale mediului. De asemenea, invenția permite utilizarea acelor probe la încercări mecanice de tracțiune, încovoiere, fluaj sau oboseală.
- Invenția are următoarele avantaje:
- dispozitivul oferă un domeniu larg pentru măsurarea rezistivităților, respectiv $(10^2 \div 10^{12}) \Omega \cdot \text{cm}$, care acoperă tot domeniul necesar de rezistivități în care se încadrează compozitele polimerice nanostructurate;
 - pentru a evita modificările structurale ireversibile datorită efectului termic al curentului electric prin legea lui Joule, și pentru a efectua măsurători electrice strict în interiorul domeniului de liniaritate Ohm, metoda de măsură folosește tensiuni de măsurare de maxim 10 V aplicate pe probele de material;
 - carcasa metalică pentru ecranare 8), a celulei active în care este introdusă proba de măsurat 4), având încorporate circuitul amplificator de măsură 7) care include și un circuit pentru gardă activă 17), oferă cea mai bună protecție împotriva perturbațiilor electrice și electromagnetice ale mediului în care se efectuează măsurătorile;
 - metoda de măsurare este nedistructivă și poate utiliza probe de material 4) având formatul epruvetelor halteră de tip 1B conform standardului SR EN ISO 527-4:2000 [12] care pot fi ulterior supuse încercărilor la tracțiune, oboseală, fluaj, etc. Se obțin astfel corelații mai bune între rezistivitatea electrică măsurată și mărimile mecanice determinate ulterior pe aceeași probă de material;
 - circuitul de măsurare din care face parte celula activă nu mai necesită electrometru pentru măsurarea tensiunilor sub curenți extrem de mici. Electrometrul fiind un instrument greu accesibil, iar în locul acestuia poate fi utilizat un volmetru digital care este mult mai accesibil;
 - metoda de măsurare pentru care se aplică invenția, conține o procedură pentru compensarea tensiunii de offset existente în probă datorită prezenței sarcinilor spațiale caracteristice unor astfel de materiale.

RO 131749 B1

1 Din punct de vedere constructiv, invenția constă dintr-un dispozitiv prezentat sub
forma unei celule active de măsurare în care se montează proba de material 4) și care
3 conține un modul amplificator de măsură 7 realizat pe o placă de circuit imprimat cu ampli-
ficatorul operațional integrat pentru instrumentație INA116 (16) patentat de Burr Brown [13].
5 Acest circuit integrat permite măsurarea tensiunilor sub curenți de până la 3 fA. Modulul
amplificator de măsură are integrată o sursă de alimentare care constă din două baterii de
7 12 V format A23. Ansamblul electronic împreună cu proba de material aflată în circuitul de
măsurare al celulei este protejat de influența perturbațiilor electrice și electromagnetice din
9 mediu prin carcasa 8.

Invenția este prezentată în continuare, printr-un exemplu de realizare și utilizare a
11 acesteia conform desenelor din:

- 13 - fig. 1 și 2 care reprezintă un exemplu constructiv de realizare a invenției;
- 15 - fig. 3 care reprezintă schema electronică cu amplificatorul de măsură și circuitele
auxiliare;
- 17 - fig. 4 care reprezintă schema bloc a circuitului de măsură în care este utilizată
invenția;
- 19 - fig. 5 care reprezintă în proiecție ortogonală desenele de ansamblu ale celulei active
fără carcasa de ecranare 8.

21 Celula activă pentru măsurarea rezistivității electrice a materialelor nanostructurate
este construită conform fig. 1...5.

Între suportul celulei active 1 și placa 2 montată cu ajutorul a două piulițe randalinate
sau de tip fluture 3, poate fi introdusă într-un locaș special proba de material 4 ce urmează
23 a fi măsurată. Pe fața inferioară a probei 4 sunt presate cu forță constantă prin arcurile 5 con-
tactele electrice 6. Contactele electrice 6 fac legătura electrică dintre probă și amplificatorul
de măsură 7. Carcasa celulei active 8 are rol de ecranare și este prevăzută cu capac și găuri
25 prin care pot fi introduși crocodilii cablurilor instrumentelor de măsură.

27 Suportul 1 al celulei este confecționat din polimetacrilat de metil (PMMA - polimethyl
methacrylat), care este un bun izolator electric și este compus din plăcile 21, 22, 23, 24 și
29 25. Din același material este confecționată și placa 2.

31 Bornele 9, 10 și 13 sunt montate pe suportul 1 și fac legătura cu sursă programabilă
de curent constant 14 prin crocodilii cablului triaxial 15. Bornele 9 și 13 fac de asemenea
legătura electrică cu contactele 6, respectiv cu modulul amplificatorului de măsură 7. Borna
33 9 reprezintă intrarea HI a amplificatorului de măsură 7 și este conectată la constant 14.
Această intrare este protejată de influență mediului prin cablului triaxial 15 conectat la borna
35 de gardă 10. Borna 13 reprezintă intrarea LO a amplificatorului de măsură 7 la care este
conectă sursă de curent constant 14 prin ecranul exterior al cablului triaxial 15. Pentru a asi-
37 gura circuitului de măsură o referință de tensiune, intrarea LO este conectată la masă.

39 Bornele 11 și 12 sunt montate pe suportul 1 și fac legătura electrică între ieșirea
modulului amplificatorului de măsură 7 și voltmetrul digital 20. Legăturile electrice dintre
bornele 9 și 13 cu contactele electrice 6 aplicate pe proba 4 se fac prin intermediul cablurilor
41 26 și 32. Între contactele electrice 6 și amplificatorul de măsură 7 legătura electrică se efec-
tuează prin cablurile 28 și 31. Bornele 11 și 12 se conectează la amplificatorul de măsură
43 7 prin cablurile 29 și 30. Circuitul de gardă activă a amplificatorului de măsură 7 se leagă la
borna 10 prin cablul 27.

45 Schema electronică a amplificatorului de măsură 7 este prezentată în fig. 3 și include
amplificatorul operațional pentru instrumentație INA116 16 și circuitele auxiliare de gardă
47 activă 17, de alimentare 18 și de compensare a tensiunii de offset a amplificatorului de
măsură 19.

RO 131749 B1

Pentru utilizarea invenției se folosește o metodă de măsurare care se bazează pe un circuit de măsurare în două puncte așa cum este prezentat în fig. 4 din care fac parte celula activă cu proba de material **4** montată în interior, o sursă programabilă de curent constant **14** capabilă să genereze curenți extrem de mici de până la $(10 \div 100) fA$, la tensiuni de maxim 10 V și un voltmetru digital **20**.

Utilizarea invenției pentru determinarea rezistivității compozitelor polimerice se efectuează conform următoarei proceduri:

- se montează celula activă în circuitul electric conform fig. 4;
- se introduce proba de material **4** în celula activă;
- se măsoară și se notează tensiunea de offset V_{off} indicată de voltmetrul **20** când sursa de curent constant **14** este setată pentru un curent de 0A. Tensiunea de offset V_{off} măsurată în aceste condiții, are scopul de a compensa efectul sarcinilor spațiale determinate de prezenta capacităților electrice formate prin aglomerările de nanotuburi de carbon în structura materialului;

- se setează și se notează curentul I_t la sursa de curent constant **14** la valori corespunzătoare, astfel încât tensiunea măsurată să nu depășească tensiunea maximă admisibilă de 10V;

- se așteaptă până când tensiunea indicată de voltmetrul **20** variază cu mai puțin 0,01% pe secundă. Se notează tensiunea V_m indicată de voltmetrul **20**;

- se calculează rezistența probei de material **4** conform legii lui Ohm, cu efectuarea compensării tensiunii de offset V_{off} ;

- se calculează rezistivitatea electrică ρ a probei de material **4**;

- se scoate proba de material **4** din celulă și se repetă procedura de la pasul 2 pentru celelalte probe de material.

După efectuarea măsurărilor tensiunilor electrice V_m indicată de voltmetrul **20** pentru fiecare probă, se calculează valoarea R a rezistențelor electrice ale probelor **4** cu relația:

$$R = \frac{V_m - V_{off}}{I_t}, \text{ după care se determină rezistivitatea electrică a materialului din care este}$$

confecționată proba **4**, cu relația: $\rho = R \frac{S}{l}$ în care:

- R este rezistența probei de măsurat, [Ω];

- V_m - tensiunea măsurată pe proba, [V];

- V_{off} - tensiunea de offset pe proba, [V], măsurată în condițiile unui curent nul de măsurare ($I_t = 0A$);

- I_t - curentul prestabilit de test, [I];

- ρ - rezistivitatea electrică a materialului probei testate **4**, [$\Omega \cdot cm$];

- S - aria secțiunii probei de material **4**, [cm^2].

- l - lungimea de test a probei de material **4**, [cm]. Pentru aceasta poate fi luată în calcul distanța dintre contactele electrice **6**.

Bibliografie

[1] An American National Standard (2012), Standard Test Methods for DC Resistance or Conductance of Insulating Materials, ASTM International. 100 Barr Harbour Drive, PO Box C700, West Conshohocken, Pennsylvania 19428-2959, United States.

[2] Sheng Wang (2005), Characterization and analysis of electrical conductivity properties of nanotube composites -Thesis, Department of Industrial Engineering, The Florida State University.

RO 131749 B1

- 1 [3] Nanocyl (2014), PLASTICYLTM TPUIOOITechnical Data Sheet.
- 3 [4] Emiliano Bilotti, Han Zhang, Hua Deng, Rui Zhang, Qiang Fu, Ton Peijs (2013),
Controlling the dynamic percolation of carbon nanotube based conductive polymer
5 composites by addition of secondary nanofillers: The effect on electrical conductivity and
tunable sensing behaviour, Composites Science and Technology 74 (2013), p. 85-90.
- 7 [5] Iosif D. Rosca, Suong V. Hoa (2009), Highly conductive multiwall carbon nanotube
and epoxy composites produced by three-roll milling, CARBON 47 (2009), p. 1958 - 1968.
- 9 [6] Fabienne Grillard, Christele Jaillat, Cecile Zakri, Pierre Miaudet, Alain Derre,
Alexander Korzhenko, Patrice Gaillard, Philippe Poulin (2012), Conductivity and percolation
11 of nanotube based polymer composites in extensional deformations, Polymer 53 (2012), p.
183-187.
- 13 [7] You Zeng, Pengfei Liu, Jinhong Du, Long Zhao, Pulickel M. Ajayan, Hui-Ming
Chengm (2010), Increasing the electrical conductivity of carbon nanotube/polymer
15 composites by using weak nanotube-polymer interactions, CARBON 48 (2010),
p. 3551 -3558.
- 17 [8] Floran Vila, Pranvera Dhima, Florian Mandija (2013), The influence of temperature
on the electrical resistivity of the cellular polypropylene and the effect of activation energy,
SpringerOpen Journal.
- 19 [9] Keysight, B2980A Series Femto/Picoammeter and Electrometer/High Resistance
Meter, Keysight Data Sheet.
- 21 [10] Keysight, 16008B Bias RESISTIVE CELL, Keysight Data Sheet.
- 23 [11] F. Yakuphanoglu, I.S. Yahiya, G. Barim, B. Filiz Senkald (2010), Double-walled
carbon nanotube/polymer nanocomposites: Electrical properties under dc and ac fields,
Synthetic Metals 160 (2010) 1718-1726.
- 25 [12] Standardul SR EN ISO 527-4:2000
- 27 [13] Texas Instruments (2009), INA116 - Ultra Low Input Bias Current
INSTRUMENTATION AMPLIFIER, Burr-Brown Data Sheet.

RO 131749 B1

Revendicări

1. Celulă activă pentru măsurarea rezistivității electrice a compozitelor polimerice nanostructurate **caracterizată prin aceea că**, în scopul măsurării precise a conductivității electrice a compozitelor polimerice nanostructurate, fără influența factorilor perturbatori electrici și electromagnetici din mediu are o construcție unitară compusă din o carcasă (8) pentru ecranare în interiorul căreia sunt amplasate: 1
- proba (4) de material de măsurat care este montată în suportul (1), 3
 - un amplificator (7) de măsură prevăzut cu un circuit (17) de gardă activă, o sursă (18) de alimentare cu baterii, un circuit (19) de compensare a tensiunii de offset a unui amplificator (16) operațional pentru instrumentație. 5
2. Metodă pentru măsurarea rezistivității electrice a compozitelor polimerice nanostructurate **caracterizată prin aceea că** constă în următoarele etape: 7
- se introduce o probă (4) de material de măsurat într-un suport (1) al unei celule active de măsură de la revendicarea 1 și se conectează la circuitul de măsură al celulei active; 9
 - se măsoară cu un voltmetru (20) digital la ieșirea circuitului de măsură, tensiunea de offset V_{off} când o sursă (14) programabilă de curent constant, care injectează curent în proba (4) este setată pentru un curent de 0 A; 11
 - se injectează în proba (4) curenți extrem de mici de până la (10÷100) fA, la tensiuni de maxim 10V, de către sursa (14), se notează valoarea curentului injectat I_t și se măsoară cu voltmetrul (20) tensiunea măsurată V_m , 13
 - se calculează rezistența probei (4) de măsurat cu relația: $R = \frac{V_m - V_{off}}{I_t}$, 15
- după care se determină rezistivitatea electrică a materialului din care este confecționată 17
- proba (4), cu relația: $\rho = R \frac{S}{l}$ în care: S este aria secțiunii probei (4) și l lungimea probei (4). 19
- 21
- 23
- 25
- 27

(51) Int.Cl.

G01R 27/08 (2006.01);

G01N 27/02 (2006.01)

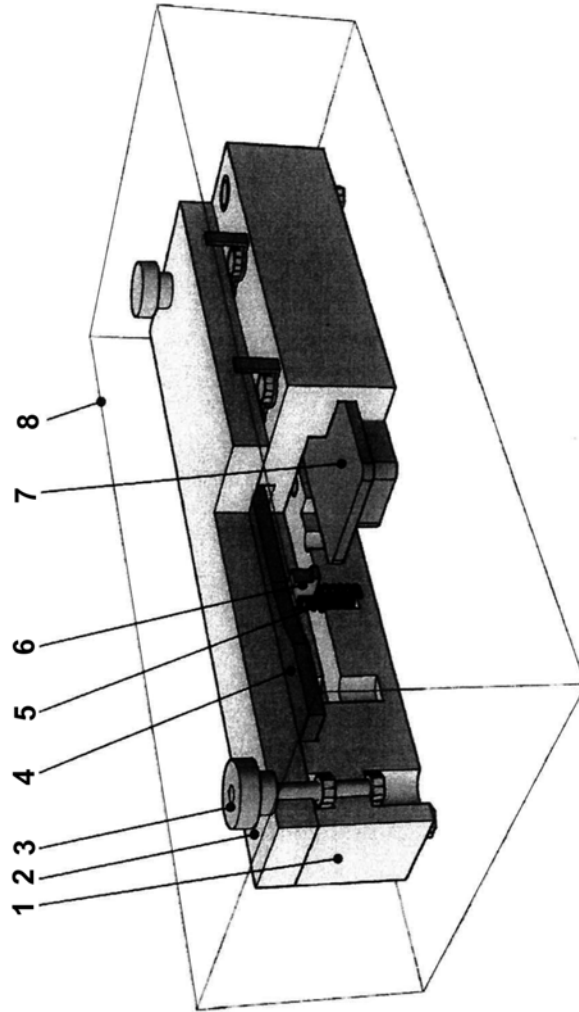


Fig. 1

(51) Int.Cl.

G01R 27/08 (2006.01);

G01N 27/02 (2006.01)

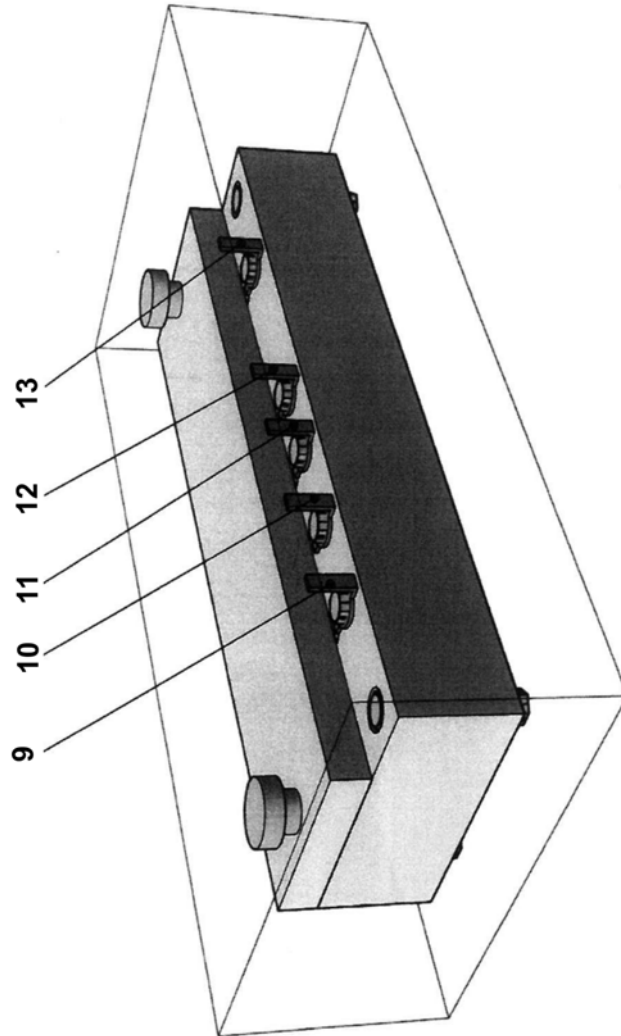


Fig. 2

(51) Int.Cl.
G01R 27/08 (2006.01),
G01N 27/02 (2006.01)

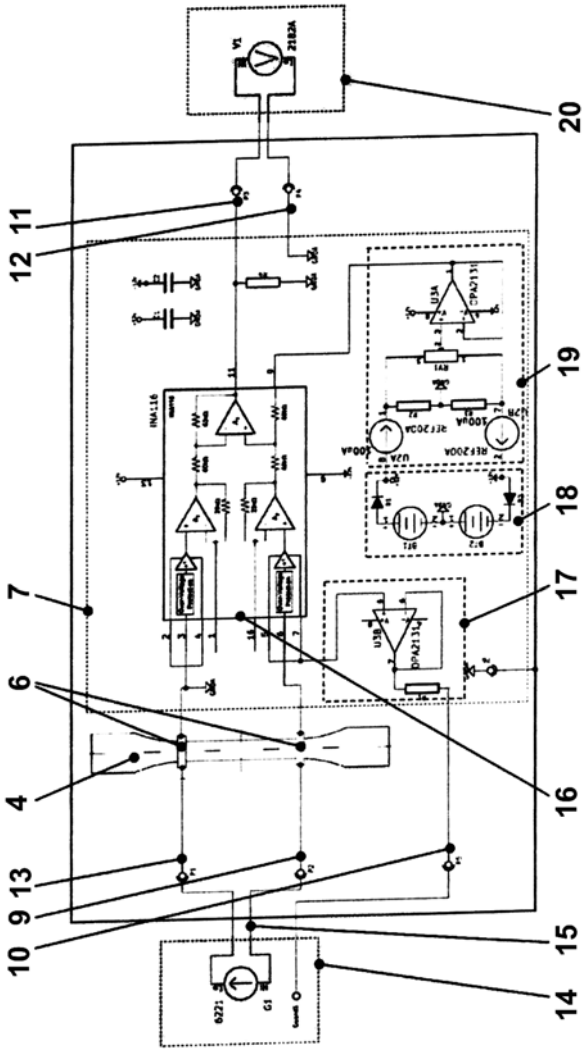


Fig. 3

(51) Int.Cl.

G01R 27/08 (2006.01);

G01N 27/02 (2006.01)

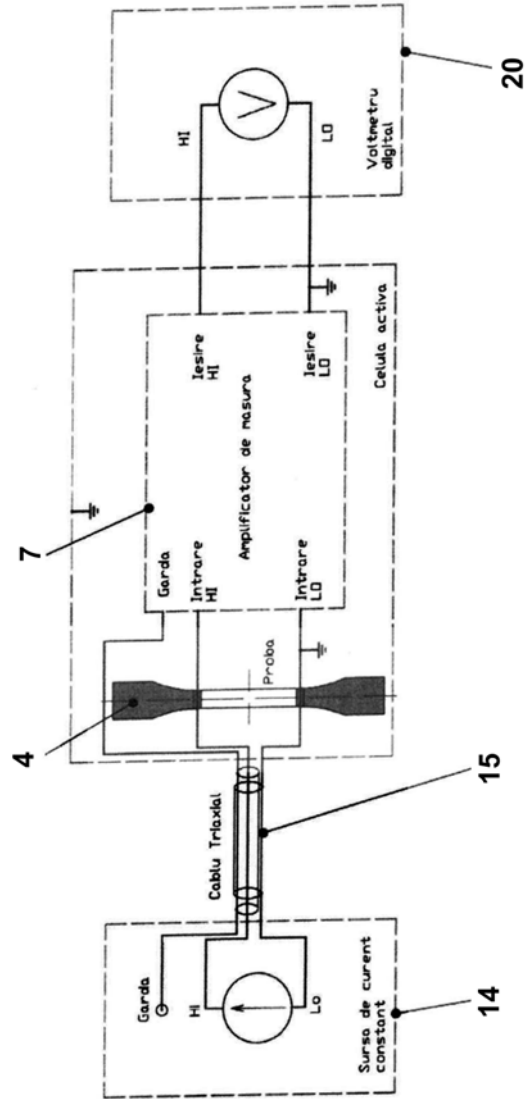


Fig. 4

(51) Int.Cl.

G01R 27/08 (2006.01);

G01N 27/02 (2006.01)

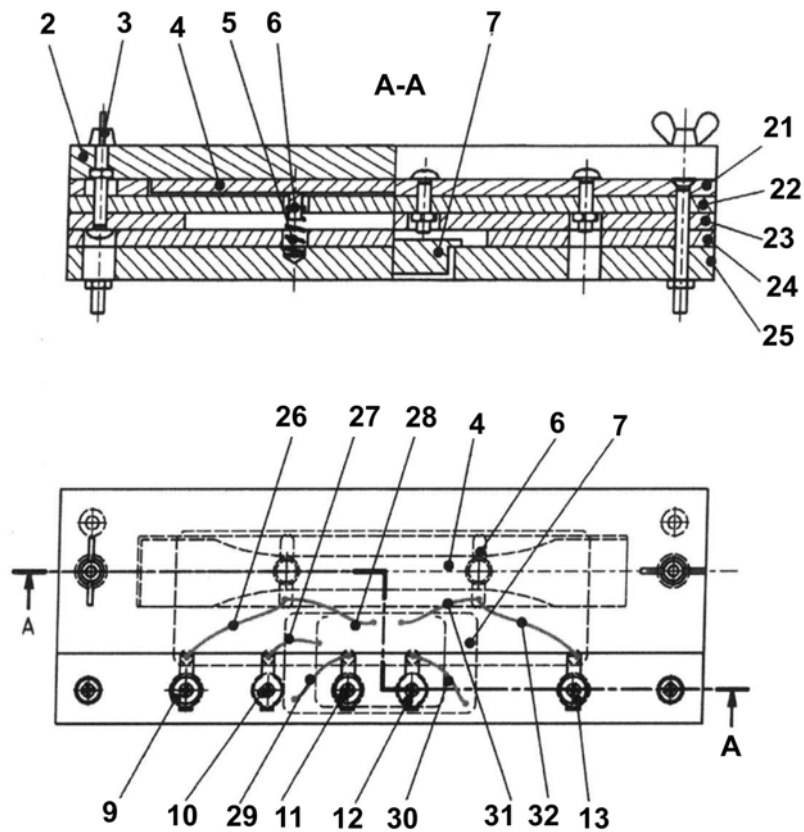


Fig. 5



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 17/2021