

## **RAPORT VIZITA DE LUCRU**

**Nume, prenume:** Dr. Mihaela Streza

**Numele instituției in care s-a efectuat deplasarea:**

Université du Littoral, Côte d'Opale (ULCO) , Dunkerque, Franta

**Departamentul:**

Laboratorul de Dinamica Moleculara si Structura a Materialelor (UDSMM)

**Perioada:**

05.10.2020-09.11.20200

**Sursa de finantare:** Proiect de dezvoltare institutionala *PN-III (Subprogramul 1.2 - Dezvoltare Institutională)*, cod proiect 32PFE/19.10.2018.

Vizita de lucru s-a efectuat in cadrul **axei 1** de cercetare (fenomene de transport termic) din cadrul Laboratorului de Dinamica Moleculara si Structura a Materialelor (UDSMM), Dunkerque. Expertiza castigata de membrii grupului prof. AH Sarhaoui a permis dezvoltarea diferitelor tehnici de caracterizare fototermica (fotopiroelectricitate la temperatura ambianta si in domeniul criogenic, fototermoelectricitate, radiometrie in infrarosu, detectie fotoacustica, termorefectanta, calorimetrie adiabatica), domeniu in care laboratorul UDSMM este recunoscut international. Aceste tehnici vizeaza studierea fenomenelor de transport termic in diferite materiale si dispozitive tehnice in vederea cresterii performantelor si a fiabilitatii acestora.

## SCOPUL VIZITEI

Vizita de lucru a avut ca scop consolidarea cooperarii cu partenerul strain pe o tematica strategica a INCDTIM – si anume **producerea si caracterizarea materialelor cu aplicatii in domeniul stocarii/conversiei de energie** (materiale mezoporoase utilizate pentru stocarea H<sub>2</sub>, respectiv filme subtiri termoelectrice). Aceste materiale pot fi caracterizate dpdv termic prin tehnici specifice existente in cadrul UDSMM. (**calorimetrie PPE in domeniul criogenic**, radiometrie fototermica ).

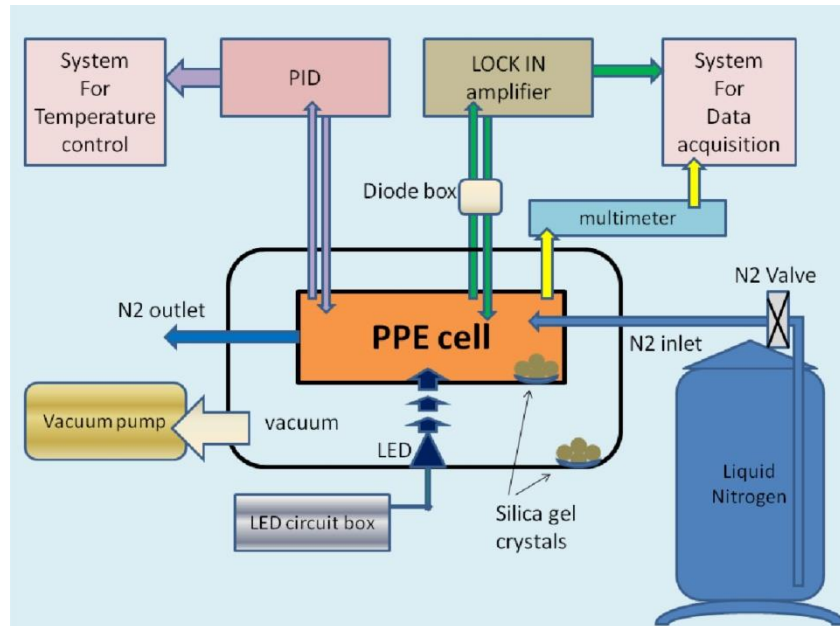
**In cadrul acestei deplasari am continuat masuratorile de caracterizare termica** ale unor MOF-uri sintetizate in cadrul INCDTIM Cluj (masuratori demarate la temperatura ambianta in cadrul primei vizite de lucru prin tehnica de radiometrie fototermica). In acest stagiu de lucru am utilizat **calorimetria fototermica in domeniul criogenic** pentru determinarea efuzivitatii termice a materialelor poroase investigate, deoarece aceste materiale sunt interesante din punct de vedere al adsorbiei de hidrogen in domeniul temperaturilor joase (-175K).

## ACTIVITATI DESFASURATE

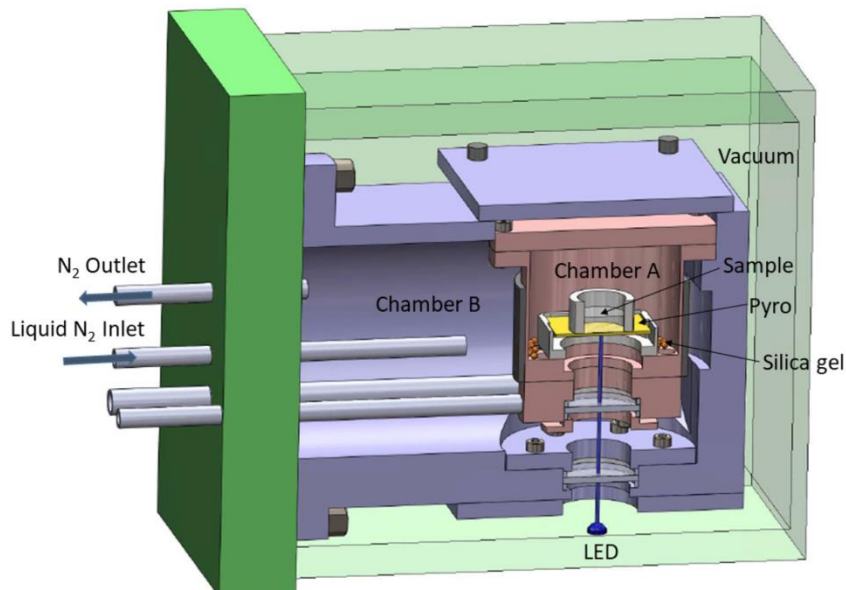
1. Implementarea unei noi metode de determinare a efuzivitatii termice a solidelor poroase prin calorimetria PPE in configuratie directa, fara utilizarea unui fluid de contact intre proba analizata si senzorul pyroelectric (LiTaO<sub>3</sub> avand o grosime de 240microni).
2. Realizarea programului de fit in Matlab pentru analiza datelor experimentale.
3. Efectuarea de teste preliminare la temperatura ambianta pentru materiale etalon (e.g Teflon)
4. Efectuarea de teste preliminare in domeniul criogenic pentru materiale etalon (e.g. Teflon)
5. Reducerea zgomotului pentru semnalul pyroelectric in domeniul criogenic si la frecventa joasa de modulare
6. Realizarea curbelor de normalizare aer/pyro/aer pentru urmatoarele temperature: 25C, -10C, -35C, -65C, -80C, -95C, -125C, -140C, -155C, -175C, in intervalul de frecventa [0.5Hz – 100Hz];
7. Realizarea masuratorilor pentru probele MIL101 si MIL101-G10% pentru temperaturile: 25C, -10C, -35C, -65C, -80C, -95C, -125C, -140C, -155C, -175C, in intervalul de frecventa [0.5Hz – 100Hz];
8. Fitarea datelor experimentale cu modelul teoretic propus si analizarea rezultatelor obtinute.

## DESCRIEREA LINIEI EXPERIMENTALE DE MASURA

Efuzivitatea termică a pastilelor (grosime 6mm) a fost măsurată prin calorimetrie fotometrică la temperatura ambianta si in domeniul criogenic. Diagrama liniei experimentale de masura este reprezentată în Figura 1 [2].



Celula de masura PPE este reprezentata in Figura 2.



În camera A se găsesc senzorul piroelectric și proba, în timp ce camera B a fost utilizată pentru circulația azotului lichid. Camera A se găsește fixată în interiorul camerei B, asigurându-se izolarea completă a senzorului și a probei la fluxul de azot lichid. În felul acesta efectul piezoelectric în cristalul piroelectric este puternic diminuat. Senzorul piroelectric este un cristal de LiTaO<sub>3</sub> opac, având o grosime de 240 micrometri. Camera A a fost adaptată pentru ambele configurații PPE (directă și inversă). În cazul de față am făcut măsurătorile PPE în configurația de măsură inversă, senzorul piroelectric fiind iradiat de către sursa LED modulată în intensitate, proba analizată fiind depusă direct pe senzor. Fluidul de cuplare între proba și senzor a fost aerul [1]. Această configurație de măsură a permis evitarea utilizării unui fluid de contact între materialul poros analizat și senzor, care pe de o parte ar fi contaminat proba și pe de altă parte ar fi suferit o tranziție de fază (înghețare) la temperatura criogenică, ceea ce ar fi condus la obținerea unor valori greșite ale efuzivității termice a materialului poros.

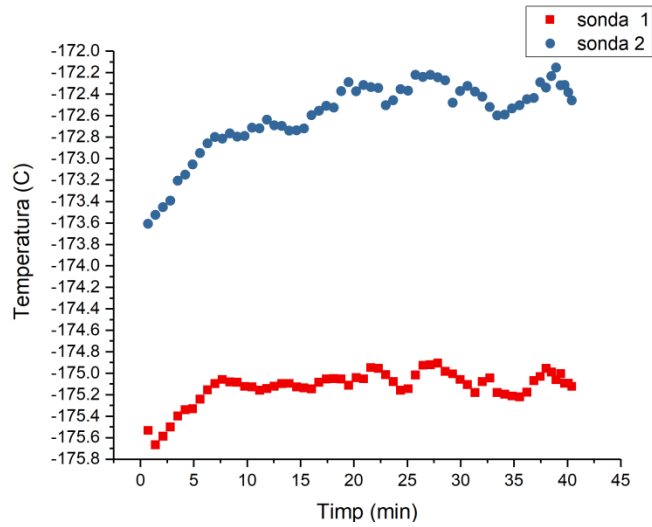
Fiecare măsurare a fost un set de două experimente, primul fără eșantion (aer/pyro/aer) și al doilea cu probă (aer/pyro/proba). S-a făcut o normalizare a semnalului măsurat cu proba, respectiv fără proba, pentru a se anula dependența semnalului de contribuții electronice și de iluminare. Iluminarea a fost realizată din partea de jos a celulei, prin fereastra de sticlă, care are rolul de a menține vidul între cele 2 camere și care permite trecerea radiației LED către senzor. Întreaga celulă a fost menținută în vid.

Întreaga celulă PPE este stabilizată în temperatura prin intermediul unui colier sofant și al unei plăci sofante prin intermediul unui sistem PID de control al temperaturii (proportional–integral–derivative **controller**). De asemenea, temperatura în joncțiunea de emisie a LED-ului este menținută constantă prin intermediul a 2 rezistențe controlate PID. Controlul PID al temperaturii permite menținerea echilibrului termic în celula PPE sub flux de azot, obținându-se în felul acesta izoterme la diferite temperaturi.

Radiația **LED** modulată creează o variație de temperatură modulată în senzorul piroelectric care va induce o modificare a polarizării cristalului piroelectric ce va genera o diferență de potențial periodică în senzorul piroelectric. Această diferență de potențial este măsurată utilizând un amplificator de detectare sincronă. Semnalul măsurat este unul complex, iar amplitudinea și faza acestui semnal, înregistrate de către detectorul sincron, permit determinarea efuzivității termice a backingului.

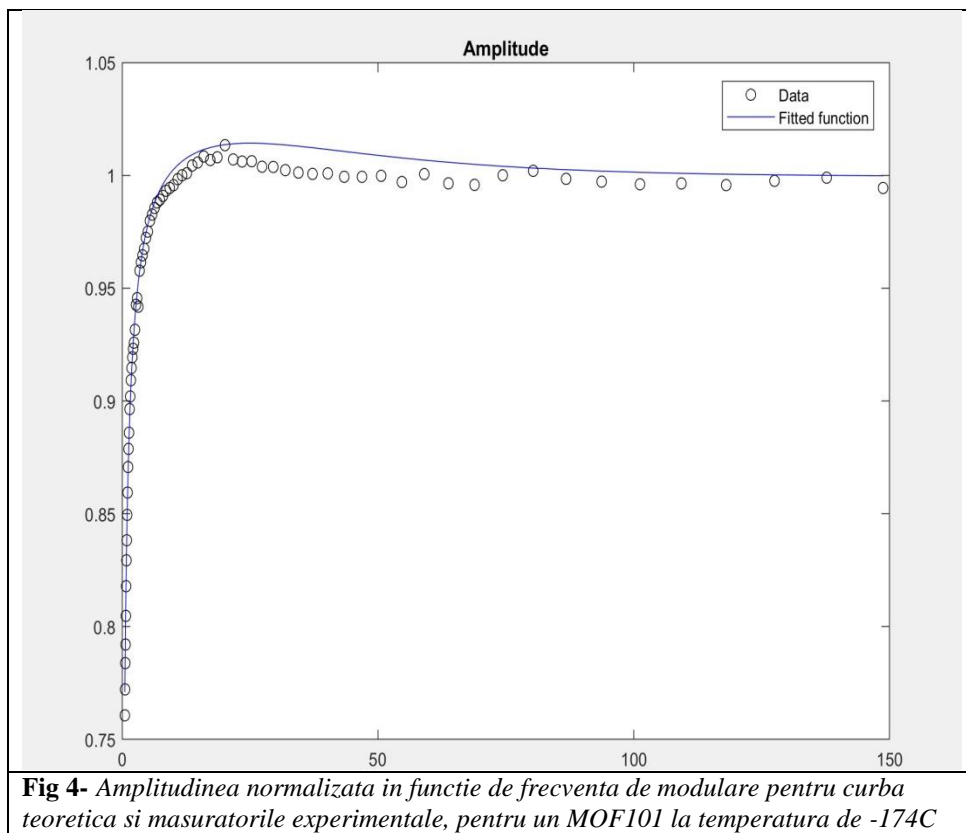
## REZULTATE OBTINUTE

În figura 3 sunt prezentate două izoterme la o temperatură medie de -174°C. Diferența de temperatură între cele 2 izoterme este dată de poziționarea diferită a celor 2 sonde în celula de detecție. La această temperatură au fost realizate curba de normalizare aer/pyro/aer respectiv curba corespunzătoare configurației aer/pyro/MOF 101 (densitate 0,40 g/cm<sup>3</sup>).

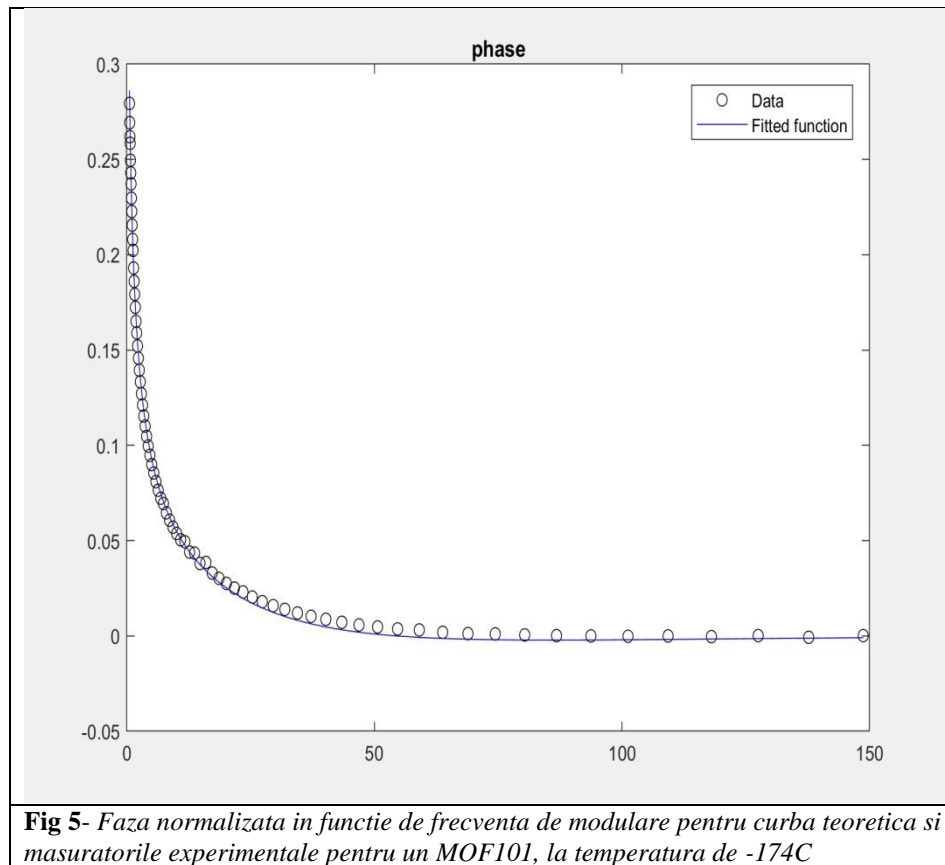


**Fig. 3-** Izoterma corespunzatoare temperaturii de  $-174^{\circ}\text{C}$

Amplitudinea respectiv faza normalizata in functie de frecventa de excitare la temperatura de  $-175^{\circ}\text{C}$ , pentru un esantion de tip MOF 101 ( $\rho=040\text{g/cm}^3$ ) sunt prezentate mai jos:



**Fig 4-** Amplitudinea normalizata in functie de frecventa de modulare pentru curba teoretica si masuratorile experimentale, pentru un MOF101 la temperatura de  $-174^{\circ}\text{C}$



Pentru proba masurata la temperatura de -175C s-a obtinut o valoare a efuzivitatii termice  $e=160\text{W/mK}$  (fitul a fost realizat simultan cu amplitudinea si faza semnalului normalizat).

Acelasi tip de masuratori a fost efectuat pentru toate temperaturile intermediare cuprinse intre 25C si -175C. S-a observat o lejera scadere a valorii efuzivitatii termice de la  $e=330\text{W/mK}$  la temperatura ambianta, la  $e=160\text{W/mK}$  la temperature de -175C.

Dificultatea majora a acestor masuratori a constat in realizarea izotermelor in domeniul criogenic si obtinerea unui semnal pyroelectric fara zgomot, la temperatura si frecventa joasa. Mentionam ca aceste tipuri de masuratori sunt realizate in premiera pentru aceste tipuri de material prin tehnica PPE in domeniul criogenic.

Masuratorile urmeaza sa fie extinse la alte tipuri de materiale utilizate in stocarea de H<sub>2</sub>. Calorimetria PPE in configuratie directa, cu proba subtire termic, va permite determinarea difuzivitatii termice a acestor materiale. Prin urmare, combinarea celor 2 configuratii PPE de detectie (front/back) va permite caracterizarea completa a MOF-urilor in domeniul criogenic. In final se va obtine conductivitatea termica a acestor material pe tot domeniul criogenic de temperature.

**Bibliografie:**

1. Agustín Salazar & al - *Thermal effusivity measurements of thermal insulators using the photopyroelectric technique in the front configuration*, MEASUREMENT 121 (2018), pp 96-112
2. A. Matthew, F. Gutier, *Determination of glass transition temperature using temperature dependent signal from a cryogenic photopyroelectric instrument*, THERMOCHIMICA ACTA 676 (2019).