

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:

22.05.2019-05.06.2019

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. In ultimii 3 ani grupul a abordat **doua noi teme de cercetare aplicativa** care sunt: (i) *caracterizarea efectului electrocaloric EC* (cu aplicatii directe in racirea neconventionala) pentru care au fost dezvoltate aplicatii specifice; (ii) *dezvoltarea tehnicii de termorefectanta* care permite determinarea parametrilor termici ai straturilor subtiri.

SCOPUL VIZITEI

1. 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 H₂, 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 PTR, tehnica de termorefectanta).
2. Am purtat discutii cu partenerul francez referitoare la implicarea ULCO in viitoare competitii de proiecte europene de tip EraNet, cu aplicatii pe materiale in domeniul energiei, in vederea constituirii unui consortiu cu alti parteneri din tara si/sau din strainatate. De asemenea, partenerul francez si-a exprimat intentia de a cere finantare Polului Energetic Regional “ENERGIE 2020” din regiunea Nord pas de Calais, pentru a continua aceste studii, in vederea achizitionarii de materiale/echipamente si acordarea de burse de cercetare .

ACTIVITATI DESFASURATE

1. Seminar stiintific în cadrul echipei UDSSM, în care am prezentat rezultatele grupului din Romania obtinute pana in prezent in investigarea proprietatilor termice ale MOF-urilor. (*prezentare atasata*).
2. Realizarea unui work-flow experimental complet: prepararea esantioanelor de masura din pulberile sintetizate in Cluj (MIL101, MIL100-Fe), stabilirea concentratiilor de grafene in MOF-uri, stabilirea grosimii optime a esantioanelor si metalizarea acestora, introducerea esantioanelor în celula de masura, stabilirea domeniului optim de frecventa, analizarea datelor experimentale si in final obtinerea caracteristicilor termice.

Studiile preliminare efectuate in cadrul acestei vizite de lucru au avut ca scop *imbunatatirea proprietatilor de transfer termic ale unor noi materiale de stocare a hidrogenului prin adaugare de grafene*. Materialele au fost sintetizate in cadrul INCDTIM si au fost caracterizate prin radiometrie PTR in cadrul UDSMM. Impreuna cu colegii din Franta au fost analizate si explicate diferitele mecanisme de transfer termic in materiale poroase (MOF-uri) sub forma de pastile. In

funcție de aplicațiile vizate, se urmărește creșterea sau diminuarea proprietăților de conducție termică ale materialelor investigate. Ajustarea parametrilor termici implică cunoașterea precisă a proceselor termofizice care se desfășoară în interiorul acestor materiale deoarece transportul termic poate fi influențat prin crearea de interfețe, de defecte, prin nanostructurare, prin includerea de diferite componente în material sau prin confinare spațială. Înțelegerea la nivel fundamental a mecanismelor fizice de transfer termic care intervin în diferite etape este esențială pentru optimizarea acestor materiale. De pildă, în cazul **termoelectricilor**, **eficacitatea de conversie** a căldurii în electricitate este **îmbunătățită** când conductivitatea termică a materialului este **scazută**. Invers, în cazul **materialelor utilizate pentru stocarea de hidrogen (MOF-uri)**, este necesară **creșterea conductivității termice** a materialelor pentru **creșterea vitezei de adsorbție/eliberare a căldurii**.

REZULTATE OBTINUTE

Conductivitatea termică a pastilelor (grosime 500μm) a fost măsurată prin radiometrie fotometrică la temperatura ambianță. Diagrama configurației experimentale PTR este reprezentată în figura 1. Celula de măsură este formată din trei straturi: un mediu semi-infinit (0) (aer), proba (1) cu grosimea L_1 și un substrat lichid (2) semi-infinit. Proba opacă având suprafețele plane și paralele este expusă la un flux de căldură cvasi-uniform, indus de un fascicul laser expandat. Suprafața eșantionului este încălzită periodic de către sursa Laser modulată în intensitate, iar radiația infraroșie emisă de eșantion este colectată de două oglinzi parabolice și focalizată pe detectorul IR. Pentru probe opace la lungimea de undă a radiației incidente, căldura generată datorită adsorbției este eliberată la interfața proba/aer. Când proba este opacă în infraroșu, radiația IR este emisă de pe suprafața superioară a probei. În consecință, semnalul S furnizat de detectorul IR este direct proporțional cu variația de temperatură a probei.

$$S \sim \delta T_{z=0}. \quad (1)$$

Semnalul obținut cu un substrat lichid cunoscut (e.g. etilen glicol) este împărțit cu semnalul obținut cu aerul ca și substrat. Semnalul normalizat are următoarea expresie:

$$S_N = \frac{1 + \gamma_{12} \exp(-2\sigma_1 L_1)}{1 - \gamma_{12} \exp(-2\sigma_1 L_1)} \times \frac{1 - \exp(-2\sigma_1 L_1)}{1 + \exp(-2\sigma_1 L_1)} \quad (2)$$

$$\sigma_1 = \frac{(1+i)}{\mu_1} = (1+i) \sqrt{\frac{\alpha_1}{\pi f}}, \quad \gamma_{12} = \frac{e_1 - e_2}{e_1 + e_2}. \quad (3)$$

În expresiile de mai sus α_1 este difuzivitatea termică a probei, f este frecvența de modulare a laserului, iar e_1 și e_2 sunt efuzivitatea termică a probei, respectiv a substratului. Cunoșcând α și e , se poate determina k (conductibilitatea termică). În figurile 2 și 3 sunt prezentate o curbă experimentală, respectiv evoluția lui k în funcție de concentrația de grafena, pentru MIL101 și MIL 100-Fe.

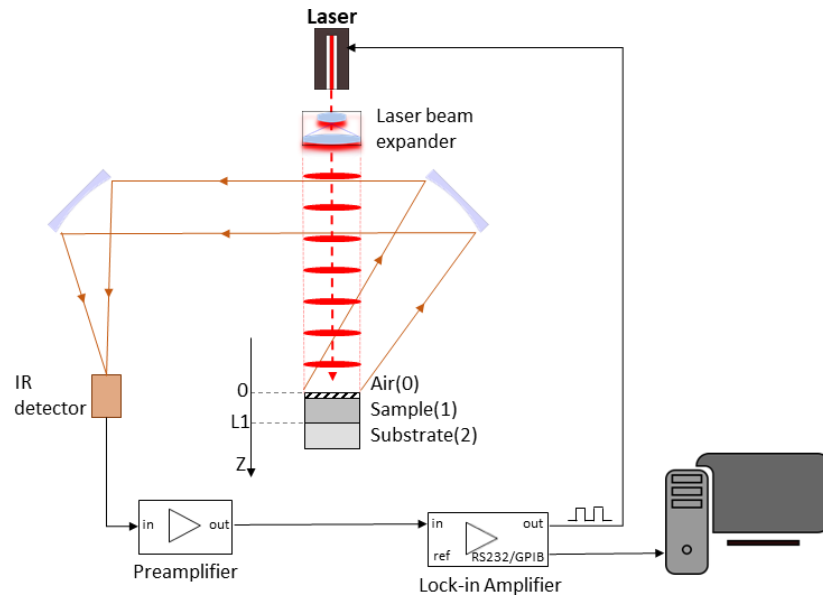


Fig. 1- Diagrama experimentală liniei de radiometrie

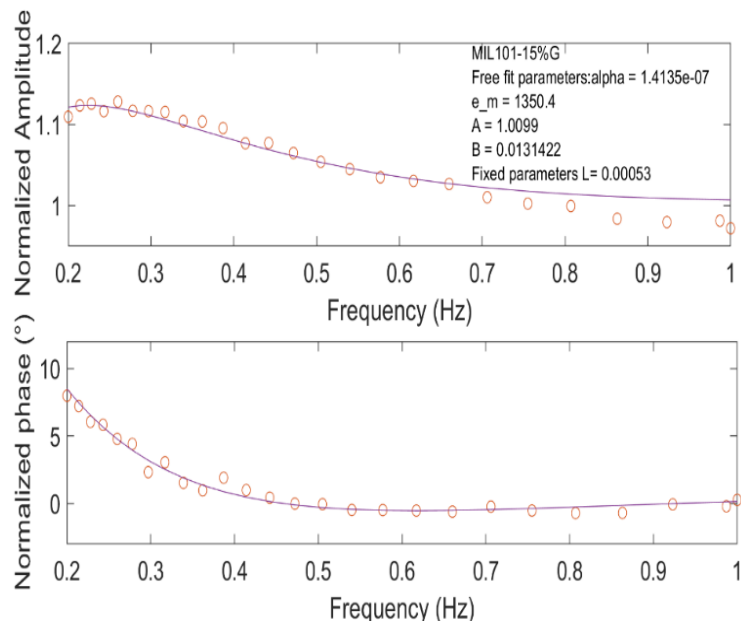


Fig. 2- Comparatie între datele experimentale (amplitudine/faza) și curbele teoretice obținute cu ecuația (2), pentru MIL101-15% grafena
Frecvența de modulare a radiației: [100mHz÷1Hz]

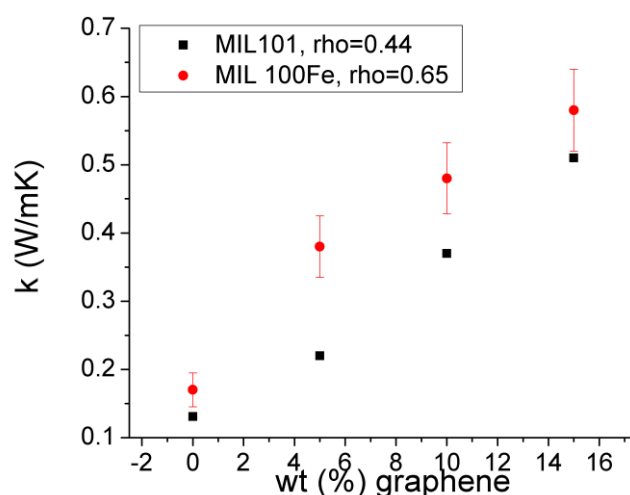


Fig. 3- Evolutia conductivitatii cu concentratia masica de grafene, pentru MIL 101, respectiv MIL 100Fe.

Concluzii preliminare: O creștere semnificativă a conductivității termice (cu factori 3,4 respectiv 4 în comparație cu MOF fără aditivi) este obținută pentru MIL-100_rGO (15) _0.65 (15% wt rGO, $\rho=0.65\text{g/cm}^3$), respectiv MIL-101_rGO (15) _0.44 (15% wt rGO, $\rho=0.44\text{g/cm}^3$). Conductibilitatea termică globală a unui material poros depinde într-o manieră complexă de transferul de căldură (i) prin conducție prin grupurile de ioni metalici/linkerii organici și (ii) prin convecția în fluid (gaz), care, la rândul său, depinde de geometria și de dimensiunea porilor. Speciile chimice joacă un rol important în transferul de căldură prin rețeaua poroasă, dar în același timp forma și geometria porilor influențează direct conductibilitatea termică. Pentru MOF-uri cu pori mai mici de 1,7 nm, prezența moleculelor de gaz scade conductibilitatea termică din cauza împrăstierii fononilor prin interacțiuni gaz-cristal. Pentru porii cu diametre mai mari de 1,7 nm, conductibilitatea termică crește odată cu creșterea presiunii gazului injectat în structura poroasă. Diametrele porilor variază între [7Å÷34Å] pentru MIL-101 (Cr) și între [6,9Å÷29Å] pentru MIL-100 (Fe), prin urmare conductibilitatea termică a acestor materiale poroase va crește cu presiunea injectată, în atmosfera controlată de H₂.

PERSPECTIVE: (i) Întrucât adsorpția H₂ în MOF-uri se face în domeniul de temperatură criogenic, sunt de interes măsuratori termice pe aceste sisteme la temperaturi foarte joase. Linia de măsură PPE la temperaturi foarte joase din cadrul ULCO ar putea fi în viitor exploatată pentru aceste determinări; (ii) Măsurarea filmelor subțiri 2D prin termorelectanță deschide noi perspective de colaborare între cele două instituții, fiind un domeniu de actualitate cu impact ridicat.

Rezultate obținute (i) O publicație comună în zona rosie, trimisă spre publicare în International Journal of Heat and Mass Transfer (IF=4.3).

Etudes des cinétiques d'adsorption/desorption de l'hydrogène dans des réseaux organo-métalliques

Mihaela Streza

Dunkerque, Mai 2019



Les départements de recherche:

1. Physique moléculaire et biomoléculaire
2. Spectrométrie de masse, chromatographie et physique appliquée
3. Physiques des systèmes nanostructures
4. Research Center for Light Stable Isotopes
5. Centre de calcul intensif certifié (GRID Cluster)
6. Fabrication d'instruments de grande précision

La carte de la Roumanie/régions historiques

L'insitute National de Physique (NIR&DIMT Cluj Napoca)
(<http://www.itim-cj.ro/en/>)



Le contexte du travail+ Motivation

La nécessité de stocker des grandes quantités d'hydrogène dans des réservoirs compacts dans le but de le rendre disponible a tout moment et en tout lieu.

Developpement de nouveaux materiaux adsorbants :

**Les cryo-adsorbants (les plus prometteurs adsorbants)
(Reseaux organo-metalliques -Organo-metallic frameworks (MOFs))**

- % masse H₂/materiau (<8%)
- Energie d'extraction H₂ (5kJ/mol)
- Temp. extraction -200C

-Hydrures metalliques, hydrures ioniques, Alanates...

APPLICATIONS:

Stockage stationnaire, Stockage solide

(véhicules, navires, sous-marins, etc)

DEFI

1. Définir des systèmes de stockage dimensionnés à grande échelle

2. Atteindre de fortes capacités de stockage à température ambiante

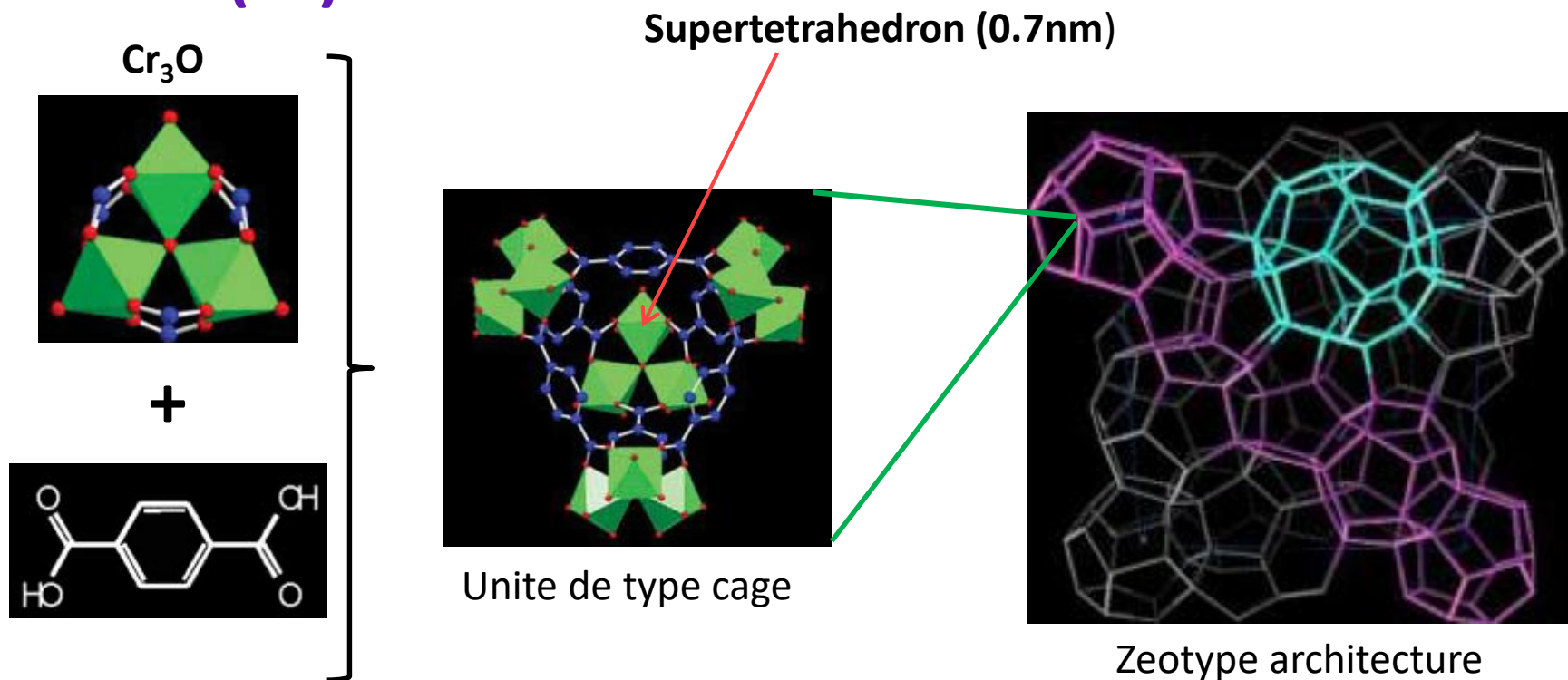
STRATEGIES

**-Matériaux hybrides, Nouveaux composés,
Nanostructuration**

Ce qu'est un MOF : matériau poreux hybride super léger et résistant à la chaleur

Des composées d'ions métalliques/clusters liés a des **ligands organiques** ou des **complexes organométalliques (linkers)** → C-metal

MIL-101(Cr) –tres stable!



La surface spécifique (BET) **3800 m²/g**

Pore volume

1.9 cm³/g

La synthèse: solvothermal green synthetic method

Mesopores cages with diameters of **29A (purple)** and **34A (blue)**.

DEFI Nr. 1

1. Comment peut-on augmenter la capacité de stockage de l'hydrogène dans des MOFs ?

(pour une architecture zeotype donnée)





Par compression des poudres sous forme de pastilles

mais

**La densité des pastilles doit être < <
à la densité cristalline des MOFs!!!**

DEFI Nr. 2

2. Comment peut-on accélérer la cinétique d'adsorption/desorption d'hydrogene dans des MOFs?





**Par une évacuation rapide de la chaleur
hors du matériau poreux**

Pourquoi les paramètres thermiques sont-ils importants?

- 1. Pour augmenter le taux d'adsorption/desorption la conductivité thermique des pastilles doit être élevée de manière à laisser passer/évacuer la chaleur le plus vite possible au sein du système.
- 2. Pour la modélisation de transfert de chaleur au sein du matériau de stockage

Résultats récents obtenus au sein de notre labo

- **Kinetics of hydrogen adsorption in MIL-101 single pellets**

Gabriela Blanita, Mihaela Streza, Mihaela Lazar, Dan Lupu

International Journal of Hydrogen Energy 42(2017)

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.010>

Le but de cet étude c'état de corrélér les données cinétiques (l'adsorption d'hydrogène) avec les paramètres thermiques de différents pastilles/monolithes obtenus a partir des différents MOFs (powders), afin d'accroitre leur capacité de stockage dans le domaine de température cryogénique for **pour des futures applications embarquées**

ON BOARD APPLICATIONS

Ce type d'étude a été publie pour la première fois (on MIL-101 compressed pellets) et pour la deuxieme fois sur des MOFs sous forme de monolithe; le premier étude a été fait sur MOF-5 .

La géométrie d'une pastille obtenue a partir d'un MOF (MIL101)

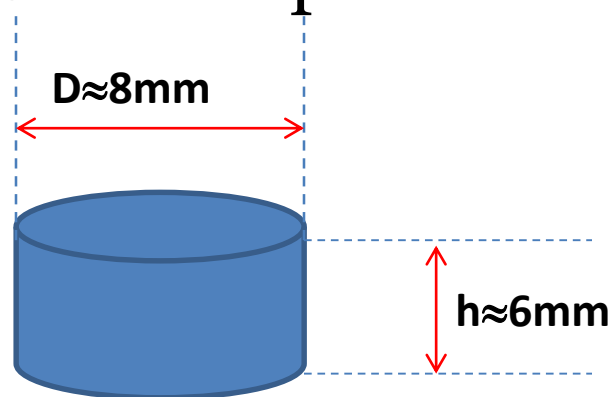


Table 1- The code name, geometrical shape, composition and envelope density of samples.

Sample	Pellet shape / Pellet dimensions	C_{Al} (wt.%)	ρ_{pellet} ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	$\rho_{\text{MOF from pellet}}$ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
<i>MIL-101-Al(T)-0.40</i>	hexagonal /	9.6	0.40	0.37
<i>MIL-101-Al(R)-0.40</i>	4.56 mm ^b x 6.3	8	0.40	0.37
<i>MIL-101-Al(F)-0.42</i>	mm ^c	8.7	0.42	0.38
<i>MIL-100(Fe)-Al(R)- 0.82</i>	cylindrical / 10 mm ^d x 4.2 mm ^c	8.9	0.82	0.76
<i>MIL-101-0.27</i>		-	0.27	0.27
<i>MIL-101-0.34</i>		-	0.34	0.34
<i>MIL-101-0.40^a</i>	hexagonal /	-	0.40	0.40
<i>MIL-100(Fe)-0.66</i>	4.57 mm x 6.3 mm	-	0.66	0.66
<i>HKUST-1-0.65^a</i>		-	0.65	0.65
<i>HKUST-1-0.67</i>		-	0.67	0.67

^a sample prepared for thermal conductivity studies; ^b side; ^c height; ^d diameter;

Paramètres thermiques des échantillons

Sample	$a \times 10^7 \text{m}^2\text{s}^{-1}$	$e [\text{W}\text{s}^{1/2}\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}]$	$k [\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}]$	$C_v [\text{kJm}^{-3}\text{K}^{-1}]$
<i>MIL-101-0.40</i>	7 ± 0.46	355 ± 20	0.29 ± 0.03	434 ± 5
<i>MIL-101-0.34</i>	5.5 ± 0.5	320 ± 30	0.23 ± 0.04	445 ± 8
<i>MIL-101-0.27</i>	4.6 ± 0.39	310 ± 33	0.21 ± 0.03	457 ± 30
<i>MIL-101-Al(F)-0.42</i>	11	365	0.38	348
<i>MIL-101-Al(T)-0.40</i>	12.4 ± 1	440 ± 22	0.49 ± 0.04	306
<i>HKUST-1-0.65</i>	3.5 ± 0.28	232 ± 11	0.14 ± 0.09	392

La thermographie infrarouge à détection synchrone

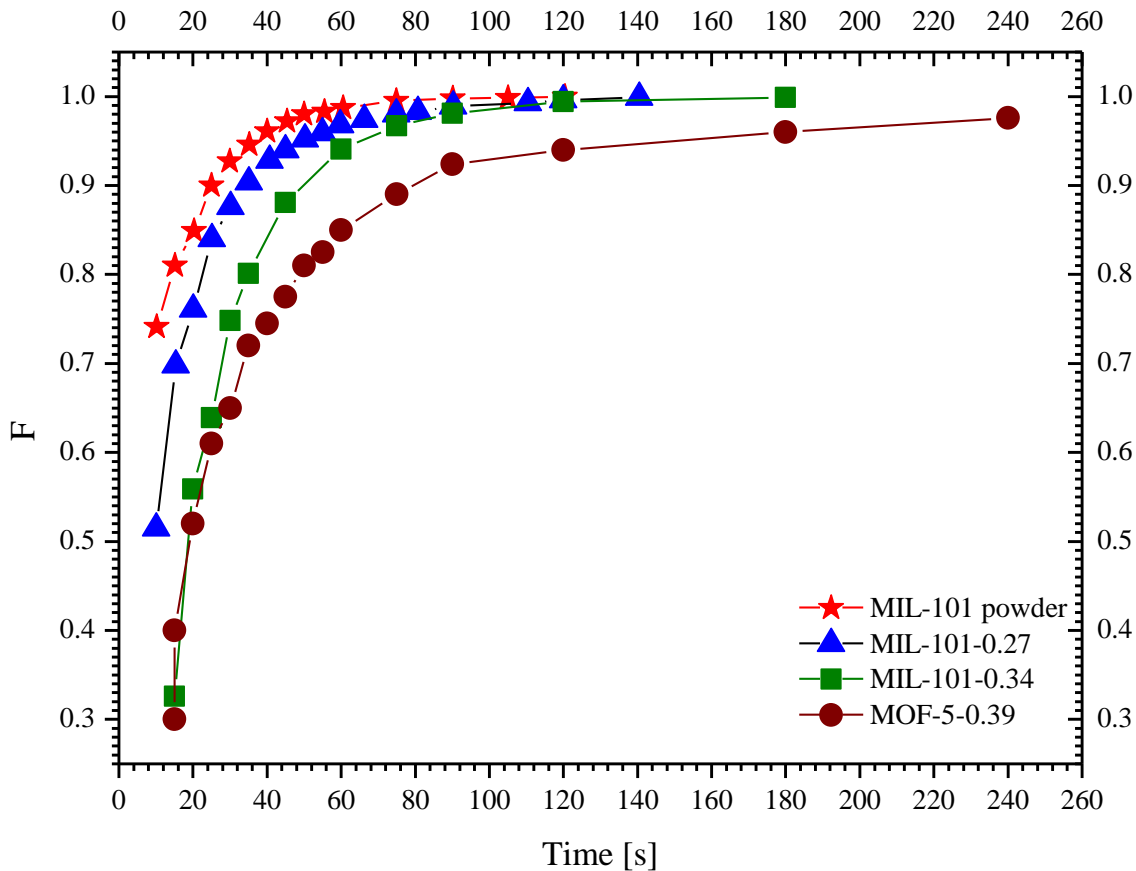
↳ La diffusivité thermique

La technique photopyroelectrique (PPE) en configuration inverse

↳ L'effusivité thermique

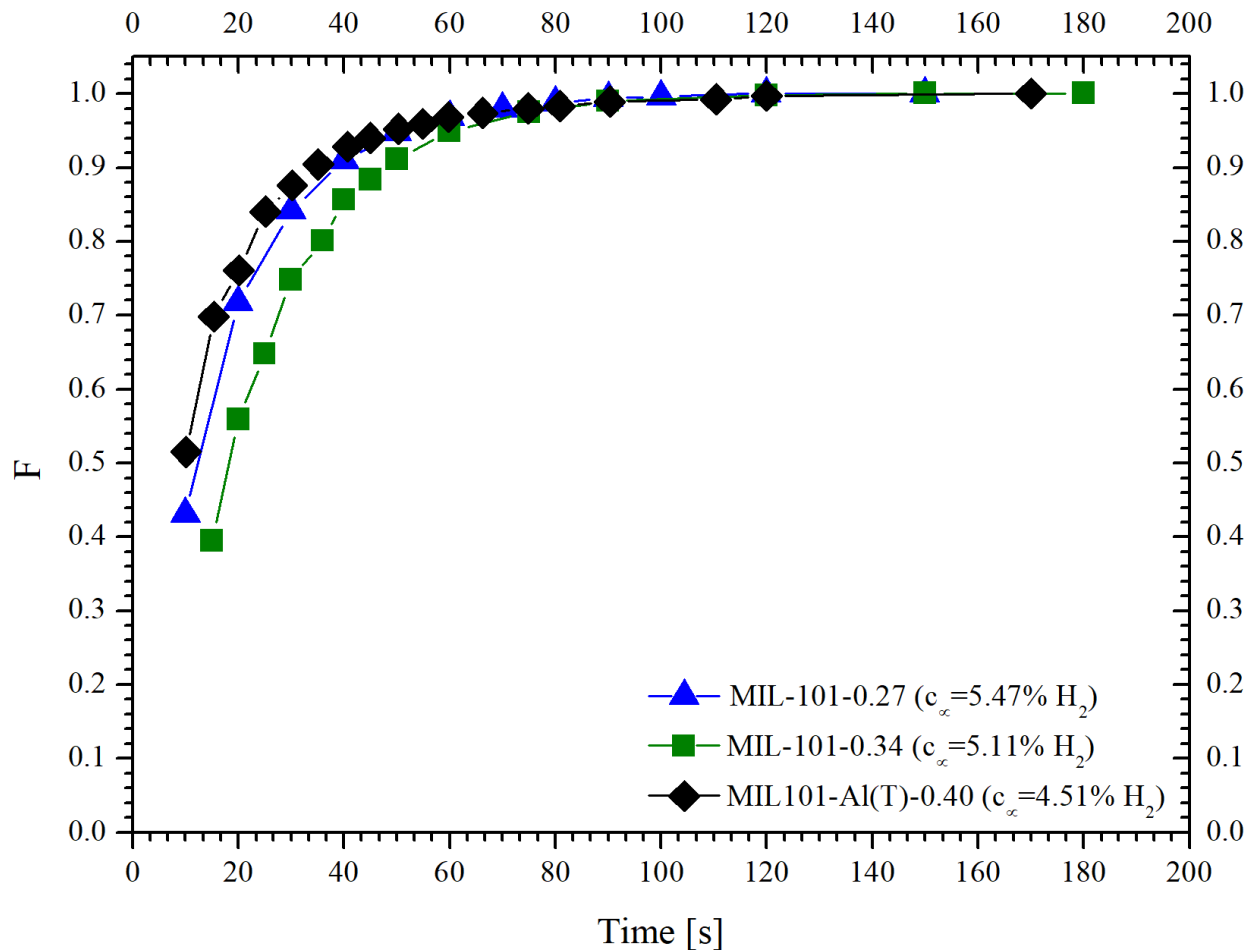
En rajoutant 10% de pépites d'aluminium, la conductivité thermique augmente de 0.23W/m/K à 0.5W/m/K

(a)



Adsorption curves at 77K for **MIL-101 powder**, **MIL-101-rho0.27** and **MIL-101-rho0.34** pellets; **Comparison with MOF-5-rho0.39 (literature)- brown**

(b)



Adsorption curves at 77K for **MIL-101-rho0.27** , **MIL-101-rho0.34 pellets**, compared with **MIL-101-Al(T)-rho0.40** (**black points**)

The time to reach $F=0.90$

MIL-101-0.34

57s

MIL-101-Al(T)-0.40

40s

Le temps de charge: 40% plus rapide pour MIL-Al!

Conclusions

1. The work brings about new contribution to the potential applications of the robust, highly porous and stable MIL-101 to cryo-adsorption on-board hydrogen storage.
2. The addition of **10% Al tapes** increases the thermal conductivity of MIL-101 pellets to **0.5W/mK** which leads to an **increase of adsorption/desorption rates by 40%**
3. All pellets showed excellent mechanical integrity after adsorption cycles
4. **An increased thermal conductivity has a major influence on the kinetics of hydrogen adsorption**
5. In the first stage, **the heat transport is the dominant factor for the adsorption/desorption up to $F=0.9$ fractional rate**
6. In the next stage (up to $F=1$) the **hydrogen diffusion within the pores (the mass transport) becomes dominant in term of heat transport**

Perspectives à court-terme

-La radiométrie infrarouge est utilisée ici pour la première fois pour l'étude des MOFs sous forme de pastilles.

MIL 101, MIL 100 Fe, HKHUST

- On a rajoute le graphene et l'oxide de graphene comme additives.

Sample ($\rho=0.4\text{g/cm}^3$)	alpha ($\times 10^7$) m^2/s	e [$\text{Ws}^{1/2}/\text{m}^2/\text{K}$]	K [W/mK]
MIL 101	1.3	644	0.23
MIL 101 G5%	1.44	944	0.37
MIL 101 G10%	1.49	1270	0.48
MIL 101 G15%	1.6	1370	0.55

Perspectives à moyen-terme

- 1. Etude des paramètres thermiques dans le domaine cryogénique (77K- 170K \longrightarrow ambient) pour ces types de matériaux**
- 2. Etude des paramètres thermiques en fonction de la nature du gas/la pression.**

Le groupe de travail sur l'Hydrogène



CSI Dr. Dan Lupu
Chercheur emerit



CSII Dr. Gabriela Blanita



CSI Dr. Diana Lazar