

Florian Meierhofer

**Process Design for Flame-
Synthesized Functional
Nanomaterials**

Process Design for Flame-Synthesized Functional Nanomaterials

Vom Fachbereich Produktionstechnik
der
UNIVERSITÄT BREMEN

zur Erlangung des Grades
Doktor-Ingenieur
genehmigte

Dissertation

von
M. Sc. Florian Meierhofer

Gutachter:

Prof. Dr.-Ing. habil. Udo Fritsching (Universität Bremen)

Prof. Dr. rer. nat. Hartmut Wiggers (Universität Duisburg-Essen)

Tag der mündlichen Prüfung: 08.03.2022

Berichte aus der Verfahrenstechnik

Florian Meierhofer

**Process Design for Flame-Synthesized
Functional Nanomaterials**

D 46 (Diss. Universität Bremen)

Shaker Verlag
Düren 2022

Bibliographic information published by the Deutsche Nationalbibliothek

The Deutsche Nationalbibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliografie; detailed bibliographic data are available in the Internet at <http://dnb.d-nb.de>.

Zugl.: Bremen, Univ., Diss., 2022

Copyright Shaker Verlag 2022

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior permission of the publishers.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-8697-3

ISSN 0945-1021

Shaker Verlag GmbH • Am Langen Graben 15a • 52353 Düren

Phone: 0049/2421/99011-0 • Telefax: 0049/2421/99011-9

Internet: www.shaker.de • e-mail: info@shaker.de

Acknowledgments

I would like to express sincere gratitude to my doctoral supervisor Prof. Dr.-Ing. Udo Fritsching for his critical but constructive advice during my time in his research group and the continuous support and frequent encouragement in completing this dissertation. I also like to thank Prof. Dr. Hartmut Wiggers for agreeing to take on the role of second examiner for the thesis.

I am very grateful to my former colleagues and all members of the Leibniz Institute for Materials Engineering (IWT) and the University Bremen (UB) for the friendly working atmosphere and numerous vivid discussions. I would like to express my deepest appreciation for Dr.-Ing. Christopher Rosebrock, Dr.-Ing. Sven Schopf, and Dr.-Ing. Haipeng Li for their encouragement and valuable advice during coffee breaks or endless sessions in the laboratory.

Special thanks also go to Dr. Suman Pokhrel for his commitment to science and magical insights into chemistry. My sincere thanks go to Prof. Dr.-Ing. Lutz Mädler for his inspiring lectures that created a motivational foundation for this work, but also for his scientific and personal advice (especially if these were based on movie quotes from "The Godfather").

Many thanks to Dr.-Ing. Lydia Achelis and Claudia Sobich for helping to purchase new laboratory equipment and for organizing of all administrative matters. I gratefully acknowledge the technical support by Dr.-Ing. Norbert Riefler, Gevork Babajan, Horst Woyczehowski and the whole technical staff from IWT. In addition, I like to thank the team of the University's metal workshop for building the numerous components of my experimental setup.

I also acknowledge Dr. Iris Spieß and Dr. Johannes Birkenstock (both from Geology at UB), Dr. Tim Grieb and Dr. Thorsten Mehrtens (both from Physics at UB) as well as M.Sc. Michael Gockeln and Dr. Robert Kun (both from IFAM) for persistent support in XRD, TEM/SEM, and TGA analyses.

I owe my sincere gratitude to Dr. Karsten Wegner and Dr. Arto Gröhn who introduced me to the FSP technology during research stays at the Particle Technology Laboratory at ETH Zurich and literally lighted a fire of inspiration for this work.

I would also like to show my appreciation to Prof. Dr. Henry França Meier and all members of his laboratory, especially Prof. Dr. Dirceu Noriler, Prof. Dr. Rodrigo Koerich-Decker, Dr. Maximilian Hodapp for their hospitality in Blumenau and kind introduction into CFD simulation.

Many thanks go to Lizoel Buss, Pedro Bianchi Neto and all Brazilian exchange students (Ana Caroline Klemz, Fernanda Krieger da Silva, Gisele Karina Gruber, Joyce Bertoldi, Willian Goncalve) and the students from UB (Jens Reinhold, Tobias Frey, Andreas Bruns, Philipp Kenkel, Lukas Burg, Niklas Jüngst, Elena Crespo) who did a research project, Bachelor or Master thesis with me.

Acknowledgments

I gratefully acknowledge funding by the German Research Foundation (DFG grant FR 912/33) within the frame of the “Brazilian-German Collaborative Research Initiative on Manufacturing Technology”.

Finally, I would like to express my deepest gratitude to my parents, brother and family for their support and faith in me. And last but not least, I especially thank Anna, Johan and Leo for their joy, endless love, and motivation in my life.

Table of contents

Acknowledgments	I
Zusammenfassung	V
Abstract	X
Nomenclature	XV
1. Motivation and aims	1
2. State-of-the-art process design for spray flame synthesis of metal oxide nanoparticles	5
2.1. Introduction to history and development in flame nanoparticle technology	5
2.1.1. Historical background	6
2.1.2. Enabling multi-metal oxides – the rise of flame spray pyrolysis	7
2.2. Process overview of flame aerosol-based manufacturing	10
2.2.1. Raw materials and precursors	12
2.2.2. Aerosol flame reactor concepts	15
2.2.3. Cooling	19
2.2.4. <i>In situ</i> conditioning: mixing, coating and functionalization	20
2.2.5. Particle collection: filtration and thermophoretic deposition	22
2.2.6. Exhaust gas treatment	24
2.2.7. Post-processing: particle handling, storing and modification	25
2.2.8. Application	27
2.3. Principles in process design and computational reactor modeling	29
2.3.1. Particle growth mechanisms in liquid-fed reactors	29
2.3.2. The concept of characteristic process times	32
2.3.3. Particle dynamics and population balance models	36
2.3.4. Multiscale process design	39
2.3.5. Continuum models	41
2.3.6. Mesoscale models	44
2.3.7. Molecular dynamics models	46
2.3.8. Quantum mechanics models	49
2.4. Experimental process and nanoparticle diagnostics	51
2.4.1. Diagnostics for spray combustion	52
2.4.2. Diagnostics for aerosols and nanoparticles	58
3. Methods	65
3.1. Experimental methods	65
3.1.1. Synthesis of lithium titanate by open FSP (methods of chapter 4.1)	67
3.1.2. Synthesis of zirconia by open FSP (methods of chapter 4.2)	73
3.1.3. Synthesis of zirconia by enclosed FSP (methods of chapter 4.3)	79
3.1.4. Manufacturing of zirconia particle layers by FSP (methods of chapter 4.4)	81
3.2. Theoretical and numerical methods	86
3.2.1. CFD-PBM of open FSP reactor (methods of chapter 4.2)	86
3.2.2. CFD-PBM of enclosed FSP reactor (methods of chapter 4.3)	92
3.2.3. Modeling of flame aerosol deposition (methods of chapter 4.4)	93
4. Results	109
4.1. Screening precursor-solvent combinations for lithium titanate	109
4.1.1. Precursor-solvent screening	110
4.1.2. FTIR analysis of titanium precursor-solvent combinations	111

Table of contents

4.1.3. FTIR analysis of lithium precursor-solvent combinations.....	114
4.1.4. Combinations of lithium and titanium precursor-solutions.....	116
4.1.5. Long term stability of the spray solutions.	117
4.1.6. Crystal phase compositions and diameters of flame-sprayed powders	117
4.1.7. Single droplet combustion and carboxylation of nitrates.....	122
4.1.8. TEM analysis of single droplet and spray combustion products	125
4.1.9. Identification of undesired impurities of as-obtained LTO nanopowders.....	128
4.1.10. Non-lithiated, partially lithiated and fully lithiated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	131
4.1.11. Concluding remarks of chapter 4.1	132
4.2. Evolution of zirconia nanoparticles in unconfined/open FSP reactors.....	133
4.2.1. Dispersion gas flow field	134
4.2.2. Liquid atomization and droplet evaporation	136
4.2.3. Process dynamics and temperature.....	139
4.2.4. Precursor conversion and particle nucleation.....	142
4.2.5. Experimental primary and agglomerate nanoparticle diameters	144
4.2.6. PBM sensitivity analysis.....	148
4.2.7. Calculation of nanoparticle diameter evolution	151
4.2.8. Concluding remarks of chapter 4.2	154
4.3. Influence of reactor enclosure and gas entrainment on FSP-made zirconia	155
4.3.1. Entrainment of open FSP for estimating co-flow air in enclosed flame sprays	156
4.3.2. Gas temperature and model refinements	159
4.3.3. Particle size, yield and crystallinity	160
4.3.4. Concluding remarks of chapter 4.3	163
4.4. Deposition of FSP-made zirconia particles via thermophoresis and cake filtration ..	164
4.4.1. Temperature at the thermophoretic deposition stage	165
4.4.2. Thermophoretic deposition of FSP nanoparticle layers	167
4.4.3. Vacuum filter deposition of FSP nanoparticles	172
4.4.4. Concluding remarks of chapter 4.4	177
5. Summary, conclusions and outlook.....	179
5.1. Summary and conclusions	179
5.2. Outlook	182
5.2.1. Multiscale model concepts	183
5.2.2. Development of non-intrusive diagnostics.....	183
5.2.3. The need for “standardized conditions” in flame spray reactors	184
5.2.4. Continuing demand for sustainable precursor-solvent mixtures	185
References.....	186
Appendix	223
A Supporting figures and tables of chapter 4.1	223
B Supporting figures and tables of chapter 4.2	232
C Supporting figures of chapter 4.3	239
D Supporting figures of chapter 4.4	240
List of publications with content related to this thesis.....	243
Acknowledgements of contributions from supervised students and colleagues	246
Declaration	248

Zusammenfassung

Mechanische, thermische, elektrische und optische Materialeigenschaften partikulärer Systeme können größenabhängig werden, wenn deren Dimensionen auf den Nanometermaßstab reduziert werden. Gegenüber einem Bulkmaterial verfügen Nanopartikel daher häufig über außergewöhnliche Eigenschaften und kommen heutzutage vermehrt als Hochleistungsmaterialien in Katalysatoren, Fahrzeugreifen, Batterien, Gassensoren und vielen anderen Produkten bzw. Prozessen der Chemie, Energie, Medizin und Informationstechnik zur Verbesserung der Leistung und Qualität zum Einsatz. Allerdings wird der Weg aus dem Labor hin zum fertigen Produkt häufig durch unzureichende Skalierbarkeit und Kosteneffizienz des Nanopartikelherstellungsverfahrens erschwert. Heutzutage wird nahezu die Hälfte der kommerziellen Nanopartikelproduktion aus Prozessen in der Gasphase erzeugt, wobei die Flammensynthese bei vielen Feinpartikelherstellern Anwendung findet.

Der Erfolg dieser Flammenreaktoren kann unter anderem dadurch erklärt werden, dass die Partikel durch Filtration leicht von der Gasphase abgetrennt werden können. Außerdem sind in vielen Fällen kostspielige Nachbehandlungsschritte überflüssig (d.h. kein Waschen, Trocknen, Erhitzen, Kristallisieren usw.), weil es bei der Verbrennung nicht zur Bildung flüssiger Zwischenprodukte kommt. Hohe Produktreinheit, einstellbare Produkteigenschaften sowie die Möglichkeit zur Erzeugung von metastabilen Phasen sind weitere Vorteile der Gasphasensynthese. Die kontinuierliche Betriebsweise und kurze Prozesszeiten (im Bereich einiger Sekunden oder weniger) erlauben darüber hinaus eine direkte Integration der Partikelsynthese in vorhandene Produktionsketten, wodurch sich Prozessschritte und Anlagenkosten reduzieren lassen.

Es werden für die Flammensynthese sowohl gasförmige als auch flüssige Ausgangsstoffe, sogenannte Präkursoren, eingesetzt. In den meisten großtechnischen Anlagen werden zur Erzeugung von Metalloxidpartikeln dampfförmige Metallchloride (u.a. TiCl_4 , SiCl_4 , etc.) verwendet, wohingegen Sprühflammen vermehrt zur Herstellung und Entwicklung neuer, komplexer Materialien zum Einsatz kommen. Letztere haben darüber hinaus den Vorteil, dass die Ausgangsstoffe direkt in einem Prozessschritt zerstäubt, verdampft und verbrannt werden und sich somit viele Elemente des Periodensystems zu maßgeschneiderten Nanomaterialien verarbeiten lassen. Die jeweiligen Teilschritte des Partikelwachstums und die Bildung des finalen Partikelproduktes sind mitunter sehr vielschichtig, komplex und noch nicht vollständig erforscht. Das Verständnis der ablaufenden Vorgänge basiert auf den Grundlagen mehrphasiger Strömungssysteme unter Berücksichtigung von Wärme- und Stofftransport mit chemischer Reaktion. Andererseits lassen sich Nanopartikelwachstum, gegenseitige Wechselwirkung und Interaktion mit makroskopischen Objekten wie Filterfasern oder dichten Substratoberflächen mit

den Grundlagen der Aerosolforschung beschreiben, weshalb erst durch die Kombination dieser wissenschaftlichen Disziplinen ein vollständiges Prozessverständnis ermöglicht wird, welches für die technologische Weiterentwicklung relevant ist. Die Modellierung solcher Aerosolreaktoren ist ein vielversprechender Ansatz, um geeignete Prozessparameter bereits während der Auslegung zu untersuchen und erste Prognosen über die Partikeleigenschaften gewinnen zu können. Diese Dissertation soll einen Beitrag zur Entwicklung dieser Modelle, die für die Nanopartikelherstellung von Bedeutung sind, leisten und ihren Nutzen beim Reaktordesign aufzeigen.

Kapitel 1 (Motivation and aims) beschreibt die Aufgabenstellung und den wissenschaftlichen Rahmen dieser Dissertation, welche sich in vier Themenbereiche der Nanopartikelherstellung mittels Sprayflammenreaktoren unterteilen lässt: (1) Einfluss der Präkursor-Lösemittelzusammensetzung auf das resultierende Partikelprodukt, (2) Nanopartikelwachstum in offenen Sprayflammen, (3) Einhausung von Sprayflammen und (4) Deposition poröser Nanopartikelschichten mittels thermophoretischer Abscheidung und Kuchenfiltration.

Kapitel 2 (State-of-the-art process design for spray flame synthesis of metal oxide nanoparticles) befasst sich zunächst mit dem historischen Hintergrund und gibt einen Überblick über einige der neuesten Trends in der Sprühflammenreaktortechnologie, Modellierung und Diagnostik für die Nanopartikelproduktion. Die Erfassung orts- und zeitaufgelöster experimenteller Prozessgrößen wie Tropfendurchmesser, Gasgeschwindigkeit, Temperatur sowie Größe und Form der Nanopartikel (Primär-/Agglomeratpartikel) sind von entscheidender Bedeutung für die Erstellung und Validierung der Prozessmodelle. Nanopartikel wachsen über mehrere Längen- und Zeitskalen, wobei reaktive Sprays zum Teil extreme Bedingungen aufweisen, welche die Auswahl geeigneter computergestützter und experimenteller Methoden zu einer anspruchsvollen Aufgabe machen. Durch die kurze Erläuterung der Funktionsprinzipien sowie der jeweiligen Vor- und Nachteile verschiedener Modelle und Messtechniken soll Kapitel 2 als Leitfaden dienen, um die notwendigen wissenschaftlichen Untersuchungen für diese Arbeit vorzubereiten und erfolgreich durchführen zu können.

Kapitel 3 (Methods) beschreibt die wissenschaftlichen Instrumente und technischen Details der verschiedenen Reaktoraufbauten, die in dieser Arbeit betrachtet werden. Um die optischen Lasermesstechniken zur Sprayflammencharakterisierung in vollem Umfang installieren und betreiben zu können, wurde eine Anlage mit entsprechender Zugänglichkeit entworfen und gebaut. Die Versuchsanlage wurde so konzipiert, dass sich auch andere Reaktorkonzepte leicht installieren und vermessen lassen (u.a. Einzeltropfen, Doppel-FSP, etc.). Neben der *in-*

situ Analyse umfasst der Aufbau auch einen thermophoretischen Abscheider und eine vakuumunterstützte Mikrofaserfiltereinheit, die es ferner ermöglicht, Pulverproben aus dem Abgasstrom des jeweiligen Prozesses zu sammeln und anschließend *ex situ* mit gängigen Methoden zu charakterisieren. Numerische Strömungssimulationen werden mit Populationsbilanzmodellen gekoppelt, um so verschiedene Prozessbedingungen zu simulieren und relevante Eigenschaften wie die Größe der entstehenden Nanopartikelprodukte vorherzusagen zu können.

Kapitel 4 (Results) präsentiert und diskutiert alle empirischen Daten, die zur Beantwortung der vier wissenschaftlichen Fragestellungen dieser Arbeit gewonnen wurden. Die folgenden vier Unterabschnitte fassen den Inhalt des jeweiligen Themengebiets zusammen:

Kapitel 4.1 (Screening precursor-solvent combinations for lithium titanate) enthält eine systematische Untersuchung der Lösungsmittelzusammensetzung zur Herstellung eines bi-metallloxiden Partikelprodukts (hier: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) mit dem Ziel, eine möglichst homogene und hohe Kristallphasenreinheit zu erreichen. Die Schwierigkeit bei der Herstellung dieses Produkts ist, dass einer der beiden Metall-Präkursoren (hier: Titan(IV)-isopropoxid bzw. „TTIP“) sehr sensitiv mit Wasser reagiert, so dass eine Hydrolysereaktion bereits bei Raumtemperatur abläuft und TiO_2 bildet. Der zweite Metall-Präkursor (hier: Lithiumnitrat, Lithium-tert-Butoxid oder Lithium-acetylacetonat) reagiert weniger schnell bzw. gar nicht mit Wasser und kann erst bei höheren Temperaturen oxidiert werden. Es sollen verschiedene Lithiumpräkursoren untersucht werden, da sie sich neben ihren thermochemischen Eigenschaften auch im Preis unterscheiden. Die Verwendung günstiger Präkursoren wie beispielsweise Metallnitrats ist durch die hohe (teilweise endotherme) Reaktionsfähigkeit mit Sauerstoff hinderlich für die Verwendung im FSP-Prozess und daher prädestiniert für den Tropfen-Partikel-Mechanismus. Allerdings können sich Nitrats durch geschickte Wahl und Zusammenstellung der Lösungsmittel in energetisch höherwertige Carboxylate umwandeln lassen, die eine Gas-Partikel-Reaktion begünstigen und somit zu einem homogenen, kristallinen Partikelprodukt führen. Die vielseitige Materialproduktion mit hohem Durchsatz durch Flammensprays ermöglichte das Screening von mehr als 25 verschiedenen Vorläufer-Lösungsmittel-Kombinationen. Auf diese Weise konnten geeignete Kombinationen schnell identifiziert werden. Schließlich zeigt dieses Kapitel die direkte Umwandlung kostengünstiger Vorläufer in Nanopartikel, die die gewünschte Eigenschaft (Primärteilchengröße und Kristallinität) aufweisen und möglicherweise in Lithiumionen-batterieelektroden eingesetzt werden können.

Kapitel 4.2 (Evolution of zirconia nanoparticles in unconfined/open FSP reactors) zielt darauf ab, ein validiertes Modell zu entwickeln, das das Wachstum der Nanopartikel im FSP-Prozess bei unterschiedlichen Prozessbedingungen beschreibt, um so beispielsweise den

resultierenden Primärpartikeldurchmesser bei unterschiedlichen Produktionsraten berechnen zu können. Die experimentellen Untersuchungen wurden an einem FSP-Reaktor im Labormaßstab durchgeführt, wobei die reaktive, mehrphasige Strömung durch geeignete, z.T. berührungslose Messtechniken analysiert wurde. Beispielsweise wurde die flüssige Phase durch Hochgeschwindigkeitsvideografie, Laserlichtschnitt und Phasendoppler-Anemometrie beschrieben. Zerstäubung, Sprühbildung und Tröpfchenverdampfung unter nicht reaktiven und reaktiven Prozessbedingungen wurden durchgeführt, um aussagekräftige Daten für die Modellvalidierung bereitzustellen. Thermoelemente, optische Emissionsspektroskopie und Fotografien wurden herangezogen, um die Gasphase hinsichtlich Temperatur, Partikelnukleationszone und chemischer Reaktionszone charakterisieren zu können. Die Nanopartikel-/Aerosolphase wurde insbesondere durch Messungen im nachgeschalteten Prozess unter Verwendung eines Scanning Mobility Particle Sizers und eines thermophoretischen Partikelprobenehmers mit anschließender Elektronenmikroskopie untersucht. Zusätzlich wurden Partikel auf Filtern gesammelt und anschließend durch BET- und XRD-Messungen hinsichtlich der Primärteilchengrößen und der Kristallinität analysiert. Der Einfluss des Verhältnisses von Flüssigkeit zu Dispersionsgas auf die resultierende Partikelgröße wurde systematisch untersucht. Der FSP-Prozess wurde mithilfe numerischer Simulationsrechnungen (Computational Fluid Dynamics, CFD) betrachtet und hinsichtlich der Verdampfung, Geschwindigkeit, Temperatur und des Partikelwachstums analysiert. Die kontinuierliche Gasphase wurde durch einen Euler-Ansatz beschrieben und Turbulenzen wurden basierend auf Reynolds-gemittelten Navier-Stokes-Gleichungen (RANS) modelliert, während die disperse Phase der Flüssigkeitströpfchen durch einen Lagrange-Ansatz beschrieben wurde. Das dynamische Wachstum der Nanopartikel wurde mit einem Populationsbilanzmodell (PBM) berechnet, wobei die Sensitivität relevanter Modellparameter in Bezug auf die sich ergebende Nanopartikelgröße analysiert wurde. Die Untersuchungen in diesem Kapitel beschränken sich auf das Material ZrO_2 , welches bereits in früheren CFD-PBM-basierten Simulations- und Scale-up-Studien berücksichtigt wurde.

Kapitel 4.3 (Influence of reactor enclosure and gas entrainment on FSP-made zirconia) konzentriert sich auf die Entwicklung eines FSP-Reaktors, mit dem eine genauere Steuerung der Entrainmentströmung und -zusammensetzung erreicht werden soll. Die chemische Umwandlung (Verbrennung) des Präkursor-Lösungsmittel-Gemisches erfordert Sauerstoff, der einerseits durch das Dispersionsgas und andererseits durch das natürliche Entrainment des reaktiven Freistrahls bereitgestellt wird. Das Entrainment der Umgebungsluft trägt erheblich zur Verbrennung bei, verringert die Abgastemperaturverteilung und wirkt sich daher direkt auf die Dynamik der Nanopartikel aus, kann sich aber nicht unmittelbar kontrollieren lassen. Die Installation eines adaptiven Quarzrohrs unterdrückt die natürliche Zufuhr der Umgebungsluft und

ermöglicht so eine definierte Zufuhr des Sauerstoffanteils. Innerhalb des Rohrs kommt es dabei zur Ausbildung von Wirbelbereichen, die zur unerwünschten Abscheidung des hergestellten Metalloxaerosols an der Reaktorinnenwand führt. Aus diesem Grund wurde um die FSP-Düse eine poröse Sinterplatte installiert, die eine homogene Gaszufuhr in Gleichstromrichtung ermöglicht und so das natürliche Entrainment vollständig ersetzen kann. Untersuchungen dieses Konzepts zeigen, dass bei vollständiger Substitution des Entrainments durch den Co-Flow-Gasstrom keine Rezirkulation und Partikelverluste an der Reaktorwand auftreten.

Kapitel 4.4 (Deposition of FSP-made zirconia particles via thermophoresis and cake filtration) befasst sich mit der Abscheidung von flammengefertigten Nanopartikeln durch thermophoretische Abscheidung auf festen Oberflächen und durch vakuumunterstützte Kuchenfiltration auf Mikrofaserfiltern. Bei der thermophoretischen Deposition wird ein eindimensionales Abscheidungsmodell herangezogen, welches anhand von experimentellen Daten validiert wird. Hierzu wurde eine automatisierte Abscheidungseinheit verwendet, die eine reproduzierbare Herstellung der Partikelschichten gewährleistet. Die Partikelschichten wurden auf verschiedenen Substratmaterialien und mittels verschiedener Schattenmasken und bei unterschiedlichen Präkursorkonzentrationen direkt aufgesprüht und hinsichtlich ihrer Masse und Schichtdicke charakterisiert. Die berechneten Depositionsraten des Modells sind in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Werten und könnten sich in Zukunft auch direkt in eine numerische Strömungssimulation integrieren lassen. Bei der Kuchenfiltration wurde ein einfaches Modell herangezogen, das die Wachstumsraten der Filterkuchenmasse als Funktion des Luft-Entrainments und der Partikelmassenströme vorhersagt. Es beruht ferner auf der Permeabilität des Filterkuchens, die durch experimentelle Quantifizierung der Masse und des Druckabfalls über den voll entwickelten Filterkuchen abgeschätzt wurde. Die experimentelle Analyse umfasste auch eine Online-Druck- und Temperaturüberwachung des sich entwickelnden Filterkuchens, mit deren Hilfe technische Probleme wie instationäre FSP-Bedingungen und Rissbildung im Filtermaterial identifiziert werden konnten. Die jeweiligen Effizienzen der thermophoretischen Abscheidung und der Kuchenfiltration weisen auf schwerwiegende Partikelverluste (z.B. am Filtergehäuse) hin, die es bei der Herstellung von Nanopartikelschichten (z.B. als Elektrodenmaterial) zu vermeiden gilt. Die in diesem Kapitel beschriebenen Modelle und Methoden können dazu beitragen, die Effizienz beider Depositionstechniken zur Partikelschichtherstellung zu verbessern.

Kapitel 5 (Summary, conclusions and outlook) fasst die Ergebnisse und gewonnenen Erkenntnisse der Dissertation zusammen und leitet daraus weitere Forschungsansätze ab, die bei der Herstellung und Anwendung funktionaler flammensynthetisierter Nanopartikel eine Rolle spielen können.

Abstract

Mechanical, thermal, electrical and optical material properties of particulate systems can become size-dependent if their dimensions are reduced to the nanometer scale. Compared to bulk material, nanoparticles often have extraordinary properties and are now increasingly applied as high-performance materials in catalysts, tires, batteries, gas sensors and many other products in chemistry, energy, medicine and information technology to improve performance and quality of the product. In many cases, however, the path from the laboratory to the finished product is limited by the availability of an inexpensive manufacturing process and a sufficiently high industrial production rate. Nowadays, almost half of commercial nanoparticle production is generated from processes in the gas phase, with flame synthesis being used by many fine particle manufacturers.

The success of these flame reactors can be explained, among other things, by the fact that the particles can easily be separated from the gas phase by filtration. Furthermore, in many cases costly post-treatment steps are unnecessary (*i.e.*, no washing, drying, heating, crystallizing, etc.) because incineration typically does not lead to the formation of liquid intermediates. Instead, products of high purity, controllable product properties and the possibility of generating metastable phases are further advantages of gas phase synthesis. The continuous operation and short process times (in the range of a few seconds or less) also allow a direct integration of the particle synthesis into existing production chains, which reduces process steps and system costs.

Both gaseous and liquid starting materials, so-called precursors, are used for flame synthesis. In most large-scale plants, volatile metal chlorides (including TiCl_4 , SiCl_4 , etc.) are used to generate metal oxide particles, whereas spray flames are increasingly used for the production and development of new, complex materials. Liquid-fed sprays also have the advantage that the educt materials are atomized, vaporized and burned directly in one process step. Thus, many elements of the periodic table can be processed into tailor-made nanomaterials. The respective sub-steps of particle growth and the formation of the final particle product are sometimes highly complex and not yet fully understood. The understanding of the processes taking place is based on the fundamentals of multiphase flow systems, taking into account heat and material transport with chemical reactions. On the other hand, nanoparticle growth, mutual interaction and interaction with macroscopic objects such as filter fibers or dense substrate surfaces can be described by the basics of aerosol research. A combination of these scientific disciplines is therefore required in order to understand and realize a technological advancement of the process. Computational modeling of such aerosol reactors is a very promising approach to investigate suitable process parameters during the design phase and also to

predict relevant particle characteristics. This doctoral thesis intends to contribute to the development of these models and to show their benefits in reactor design, which are important for the production of nanoparticles.

Chapter 1 (Motivation and aims) describes the task and the scientific framework of this dissertation which is divided into four topics of particle production with spray flames: (1) influence of the precursor solvent composition on the resulting product characteristics, (2) nanoparticle growth in open spray flames, (3) enclosed spray flame reactors and (4) deposition of porous nanoparticle layers by means of thermophoretic deposition and cake filtration.

Chapter 2 (State-of-the-art process design for spray flame synthesis of metal oxide nanoparticles) elucidates the historical background and reviews some of the latest trends in spray flame reactor technology, modeling and diagnostics for nanoparticle production. The collection of spatially and time-resolved experimental process variables such as droplet diameter, gas velocity, temperature as well as size and shape of the primary and agglomerated nanoparticles are of crucial importance for creation and validation of process models. Nanoparticles grow over several length and time scales, and reactive sprays often show extreme conditions that make the selection of suitable computer-aided and experimental methods a demanding task. By briefly explaining the functional principles, advantages and disadvantages of numerous models and diagnostics, chapter 2 serves as a guide to prepare and successfully carry out the necessary scientific investigations for this thesis.

Chapter 3 (Methods) describes the scientific instrumentation and technical details of the different reactor setups that are considered in this thesis. A laboratory experimental setup was designed, planned and equipped with optical laser diagnostics to investigate the different regions of the flame spray. The test stand was planned and constructed in such a way, that various kind of reactors (*e.g.*, single droplet, double flame spray, etc.) can easily be installed and fully characterized. Besides *in situ* analysis, the setup also includes a thermophoretic deposition stage and a vacuum-assisted microfiber filter unit, which further allow to collect powder samples from the process downstream for subsequent *ex situ* characterizations. Computational fluid dynamics are coupled with population balance models to simulate different process conditions and predict relevant characteristics such as nanoparticle size of the chemical product.

Chapter 4 (Results) presents and discusses all empirical data which were acquired to answer the four scientific issues of this thesis. The following four subsections summarize the content of each topic:

Chapter 4.1 (Screening precursor-solvent combinations for lithium titanate) comprises a systematic investigation of the precursor-solvent composition for the production of a bi-metal oxide particle product (here: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) with the aim of achieving the most homogeneous and highest crystal phase purity possible. The difficulty in manufacturing this product is that one of the two metal precursors (here: titanium *tetra*-isopropoxide) reacts very sensitively with water, so that hydrolysis reaction at room temperature can lead to formation of TiO_2 . The second metal precursor (here: lithium nitrate, lithium *tert*-butoxide or lithium acetylacetonate) reacts less quickly or not at all with water and can only be oxidized at higher temperatures. Different lithium precursors were investigated, as they differ not only in their thermochemical properties but also in cost. The use of inexpensive precursors such as nitrates is a hindrance to use in the FSP process due to the high (sometimes endothermic) reactivity with oxygen and is therefore predestined for droplet-to-particle mechanism. However, some solvents support the conversion of a metal nitrate into an energetically higher-value metal carboxylate, which favors product formation based on a gas-to-particle route through which more homogenous and phase pure crystalline nanoparticles are formed. The versatile high-throughput material production by flame sprays allowed to screen more than 25 different precursor-solvent combinations. In such a way, suitable combinations could be rapidly identified. The results demonstrate a direct conversion of inexpensive precursors into nanoparticles that feature the desired characteristics (*i.e.*, primary particle size and crystallinity) and could potentially be employed in lithium-ion battery electrodes.

Chapter 4.2 (Evolution of zirconia nanoparticles in unconfined/open FSP reactors) aims to develop a validated numerical model that describes the nanoparticle growth within the FSP process in order to predict the resulting particle diameter for different production rates and at corresponding process conditions. Investigations are carried out on a laboratory FSP unit. The reactive, multiphase flow is analyzed by suitable measurement techniques. For example, high-speed shadowgraph imaging, laser sheet imaging and Phase Doppler anemometry describe the liquid phase. Atomization, spray formation, droplet evaporation under non-reactive and reactive process conditions were conducted to provide sufficient, meaningful data for model validation. Thermocouples, optical emission spectroscopy and photographs help examining the gas phase with regard to temperature, particle nucleation zone and chemical reaction zone. Measurements in the process downstream based on scanning mobility particle sizer and a thermophoretic particle sampling with subsequent transmission electron microscopy enabled detailed analysis of the aerosols/nanoparticles. BET and XRD measurements of filter-collected

products gave additional information on primary particle size and crystallinity of the product. The influence of liquid to dispersion gas ratio on the resulting particle size was systematically investigated. The FSP process was further modeled by using computational fluid dynamics (CFD). The continuous gas phase is described by a Eulerian approach and turbulence is modeled based on Reynolds-averaged Navier-Stokes (RANS) equations, while the disperse phase of the liquid droplets is described by a Lagrangian approach. Nanoparticle dynamics were calculated by a population balance model (PBM). The investigations focused on the material ZrO_2 , which was already considered in earlier CFD-PBM-based simulation and scale-up studies.

Chapter 4.3 (Influence of reactor enclosure and gas entrainment on FSP-made zirconia) concentrates on the development of a new laboratory-scaled FSP reactor design, by which a more precise control of the educt flow and composition shall be accomplished. The conversion (combustion) of the precursor-solvent mixture requires oxygen that is delivered by the dispersion gas and the natural air entrainment that is created by the flame jet. Entrainment significantly contributes to the combustion, reduces the exhaust temperature distribution and therefore directly affects the nanoparticle dynamics. Installation of an adaptive quartz tube suppresses the natural entrainment but leads to vortex formation inside the tube and undesired particle losses at the enclosure walls. Hence, an artificial entrainment in form of a co-flow was suggested and delivered through a porous plate surrounding the FSP reactor, which allows to operate the FSP at controlled gas atmospheres without losing product particles at the enclosure surface. Based on numerical simulations and experimental investigations, the results of this chapter demonstrate a holistic approach towards the design of flame aerosol reactors.

Chapter 4.4 (Deposition of FSP-made zirconia particles via thermophoresis and cake filtration) focuses on the deposition of flame-made nanoparticles via thermophoretic deposition on solid surfaces and via vacuum-assisted cake filtration on microfiber filters. For this purpose, a one-dimensional deposition model is considered and validated against experimental data, that were obtained on a deposition stage. Particle layers were fabricated on different substrate materials by means of different shadow masks, and precursor concentration. These experimental results reasonably matched the predictions of the deposition model. Cake filtration was described by a model that predicts filter cake mass growth rates as a function of air entrainment and precursor feed. It further relies on the permeability of the filter cake which was obtained by experimental quantification of the mass and pressure drop across the fully developed filter cake. Experimental analysis also included online pressure and temperature monitoring of the evolving filter cake which helped to identify technical issues such as non-steady FSP conditions and crack formation inside the filter material. The efficiencies of thermophoretic depositions and cake filtration were quantified and found to be far from ideal because both techniques experienced serious particle losses. Minimizing particle losses is of particular relevance to

commence cost-effective fabrication of FSP-made nanoparticle layers (*e.g.*, in electrode manufacturing) but is also necessary to further advance FSP in the context of high-throughput material screening. The models and methods described in this chapter might contribute to further improve the collection efficiencies of both deposition techniques.

Chapter 5 (Summary, conclusions and outlook) summarizes the results of the thesis and derives further research topics that may play a significant role in the development of production and application of functional flame-synthesized nanoparticles.

Nomenclature

Latin letters

A	agglomerate area concentration
A_{cake}	area of filter cake
ALD	atomic layer deposition
A_{pl}	area of deposited particle layer defined by shadow mask
APM	aerosol particle mass analyzer
A_r	pre-exponential factor of Arrhenius reaction rate
A_s	surface area concentration of a completely sintered (spherical) aggregate
ATR-FTIR	attenuated total reflection Fourier transform infrared
B	Spalding mass transfer number
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BnOH	benzyl alcohol
BP	boiling point
CARS	coherent anti-Stokes Raman spectroscopy
CB	carbon black
C_c	Cunningham correction factor
CF	co-flow
CFD	computational fluid dynamics
c_j	molar concentration of species j
c_p	mass concentration of airborne metal oxide particles at filter upstream side
CPC	condensation particle counter
$c_{p,g}$	specific heat capacity of the gas
CR	deposition water colling rate for thermophoretic deposition stage (mL/min)
$c_{th,p}$	thermal mean particle velocity
CVD	chemical vapor deposition
c_{ZP}	molar concentration of zirconium propoxide in liquid precursor solution
D	diffusion coefficient
d_0	diameter of thermodynamically stable ZrO_2 monomer/molecule (0.40013 nm)
D_0	pre-exponential factor of sinter kinetic
D_b	sintering grain boundary diffusion coefficient
D_B	particle diffusion coefficient based on Brownian motion
d_{BET}	primary particle diameter based on BET measurement
d_c	collision diameter
d_{cap}	capillary inner diameter
$d_{d,0}$	initial droplet diameter
DEM	discrete element methods
D_f	fractal dimension
DFT	density functional theory
DG	dispersion gas
d_g	diameter of gyration
d_{gas}	mean gas molecule diameter
$d_{g,\text{TEM}}$	diameter of gyration based on TEM analysis
DMA	differential mobility analyzer
$d_{m,\text{SMPS}}$	agglomerate mobility diameter based on SMPS analysis
DNS	direct numerical simulation
d_p	primary particle diameter
$d_{p,32}$	primary particle Sauter diameter

Nomenclature

$\bar{d}_{p,agg}$	arithmetic mean primary particle diameter of an individual agglomerate
$d_{p,TEM}$	primary particle diameter based on TEM analysis
DSC	differential scanning calorimetry
DSM	discrete-sectional model
d_{TC}	diameter of thermocouple probe
D_{th}	particle diffusion coefficient based on thermophoresis
d_{ve}	volume equivalent diameter
d_{XRD}	primary particle diameter based on XRD measurement
E	activation energies of chemical reactions or sinter kinetics
ECM	emulsion combustion method
ED	event driven
EDC	eddy dissipation concept
EDX	energy-dispersive X-ray spectroscopy
EELS	electron energy loss spectroscopy
EHA	2-ethylhexanoic acid
ELS	elastic light scattering
EQR	fuel to oxygen molar equivalence ratio
ESP	electrostatic precipitators
EtOH	ethanol
f	friction coefficient
FASP	flame-assisted spray pyrolysis
FSP	flame spray pyrolysis
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy
GDE	general dynamics equation
HAB	height above burner
HAB_{AE}	height above burner for total air entrainment
HAB_{dep}	height above burner of thermophoretic deposition stage
HAB_{filter}	height above burner of filter
h_c	convective heat transfer coefficient
HEPA filter	high efficiency particulate air filter
HF	Hartree-Fock
HMDSO	hexamethyldisilane
HRTEM	high-resolution transmission electron microscopy
HWA	hot-wire anemometry
ICSD	inorganic crystal structure database
ID	inner diameter
IPI	interferometric particle imaging
IR	infrared
J	total primary particle deposition number flux
J_B	primary particle deposition number flux based on Brownian motion
J_{th}	primary particle deposition number flux based on thermophoresis
K_{AE}	constant parameter for air entrainment mass flow calculation
k_B	Boltzmann constant, $1.3806503 \cdot 10^{-23} \text{ (m}^2\text{kg)/(s}^2\text{K)}$
K_{cake}	permeability of filter cake
K_{cake}^*	modified permeability of filter cake
$K_{cake,mean}^*$	arithmetic mean of measured K_{cake}^*
k_f	particle formation (nucleation) rate

k_{gas}	thermal conductivity of gas
k_n	pre-exponential factor describing anisotropy of agglomerate
K_n	Knudsen number
K_{nozzle}	constant nozzle design parameter, e.g., $K_{\text{nozzle}} = 51$
k_p	thermal conductivity of particle bulk material
k_{pl}	thermal conductivity of particle layer
k_r	reaction rate constant
K_{th}	dimensionless thermophoretic coefficient
k_v	evaporation constant
LAA	lithium acetylacetonate
l_{cake}	thickness of filter cake
LD	Langevin dynamics
LDA	laser Doppler anemometry
LDS	laser diffraction spectrometry
Le_i	Lewis numbers of liquid phase
LES	large eddy simulations
LF	liquid feed
LFP	lithium iron phosphate
l_{gas}	gas mean free path
l_{gb}	thickness of gas boundary layer at deposition surface
L_{housing}	length of filter housing tube
LIB	lithium-ion batterie
LIF	laser-induced fluorescence
LII	laser induced incandescence
LMT	Lorenz-Mie-Theory
LNT	lithium nitrate
l_p	particle mean free path
l_{pl}	thickness of deposited particle layer
LS	laser sheet
LTB	lithium <i>tert</i> -butoxide
LTO	lithium titanate
m_{cake}	mass of filter cake
$m_{\text{collected}}$	mass of manually collected nanoparticles from filter
MD	molecular dynamics
$m_{\text{FSP},p}$	mass of metal oxide nanoparticles produced by FSP
MOM	method of moments
m_{pl}	mass of deposited particle layer
MS	mass spectrometry
MW	molecular weight
$\dot{m}_{\text{cake}}$	mass growth rate of filter cake
$\dot{m}_{\text{DG}}$	mass flow of dispersion gas into nozzle
$\dot{m}_{\text{FSP},\text{AE}}$	air entrainment mass flow of flame spray jet
$\dot{m}_{\text{FSP},p}$	mass flow of metal oxide particles from FSP reactor
$\dot{m}_{\text{LF}}$	mass flow of liquid precursor-solvent into nozzle
N	particle number concentration
n_{agg}	number of agglomerates counted, e.g., by TEM analysis
N_p	primary particle number concentration in the gas phase
n_p	number of primary particles counted, e.g., by TEM analysis
$n_{p,\text{agg}}$	number of primary particles per individual agglomerate
n_{pl}	number of primary particles in particle layer

Nomenclature

Nu	Nusselt number
Nu _{cyl}	Nusselt number for cylindrically shaped thermocouple probe
OD	outer diameter
OES	optical emission spectroscopy
OTES	octyltriethoxysilane
PBM	population balance model
PDA	phase Doppler anemometer
PEDOT:PSS	poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)
P _{gas}	gas pressure
PIV	particle image velocimetry
PMS	particle mass spectrometry
Pr	Prandtl number
PrOH	1-propanol
PSD	particle size distribution
PS-LIBS	phase selective laser induced breakdown spectroscopy
PVA	poly(vinyl alcohol)
Q	volumetric flow rate
QCM	quartz crystal microbalance
OES	optical emission spectroscopy
q _{gb}	heat flux through the gas boundary layer
QM	quantum mechanics
q _{pl}	heat flux through deposited particle layer
RANS	Reynolds-averaged Navier-Stokes
R _{Bragg}	Rietveld agreement index representing validity of crystal structure model
RCM	rapid compression machine
RD	radial distance
r _{dep}	radius of deposition stage
RDG	Rayleigh-Debye-Gans
ReaxFF	reactive force field potentials
Re	Reynolds number
Re _d	droplet Reynolds number
r _g	average radius of gyration of the agglomerate
R _g	ideal gas constant, 8.314472 J/(K*mol)
R' _p	unweighted background-corrected peak-only Rietveld agreement index
RR	rainbow refractometry
RSM	Reynolds stress model
R _{wp}	unweighted background-uncorrected Rietveld agreement index
SAED	selected area diffraction pattern
SAXS	small-angle X-ray scattering
Sc _t	turbulent Schmidt number
SD	single droplet
SEM	scanning electron microscopy
SG	shadowgraph imaging
Sh	Sherwood number
SMPS	scanning mobility particle sizer
SPSD	self-preserving size distribution
SRS	spontaneous Raman spectroscopy
SSA	specific surface area

Stk	Stokes number
T	temperature
t	time
TC	thermocouple
t_c	characteristic time of coagulation
T_{cake}	temperature at filter cake, <i>i.e.</i> , at filter upstream side
t_d	characteristic time of droplet
t_{dep}	time to produce a thermophoretically deposited particle layer
TEM	transmission electron microscopy
t_f	phenomenological fusion time, <i>i.e.</i> , time for two particles to fully coalesce
T_{filter}	temperature at filter downstream side
TGA	thermogravimetric analysis –
T_{gas}	temperature of gas phase
$T_{\text{gas,p}}$	temperature of particles traveling across gas boundary layer
THF	tetrahydrofuran
t_m	characteristic time of turbulent mixing
t_n	characteristic time of nucleation
T_{TC}	temperature measured by thermocouple probe
T_{pl}	temperature of particle layer surface
t_r	characteristic time of chemical reaction
t_{reactor}	characteristic reactor residence time
t_s	characteristic time of sintering
t_t	characteristic time of turbulence
TS	thermophoretically sampled
T_{sub}	temperature of deposition substrate
TTIP	titanium tetraisopropoxide
$U_{\text{cake,g}}$	gas velocity passing through the pores of the filter cake
U_{DG}	velocity of dispersion gas at nozzle outlet
U_{gas}	local gas velocity
U_{LF}	velocity of liquid feed at nozzle outlet
U_{th}	thermophoretic velocity of aerosol particles
V	agglomerate volume concentration
VAFS	vapor-fed aerosol flame synthesis
$\nu_{k,r}$	stoichiometric coefficient of reactant (k) in reaction (r)
$\nu_{k,r}'$	stoichiometric coefficients of products (k) in reaction (r)
V_{pl}	volume of particle layer
$\dot{V}_{\text{cake,g}}$	gas volume flow through filter cake
$\dot{V}_{\text{FSP,g}}$	axial gas volume flow of FSP
$\dot{V}_{\text{LF}}$	liquid feed volume flow
$\dot{V}_{\text{pump}}$	suction capacity of vacuum pump
w	grain boundary width, <i>e.g.</i> , 0.5 nm
We_d	droplet Weber number
XRD	X-ray diffraction
YSZ	yttria-stabilized zirconia
ZP	zirconium n-propoxide

Greek letters

α_{cake}	resistance of filter cake
β	particle collision frequency (or coagulation rate)
γ_{enh}	enhancement factor
γ_l	surface tension
ΔP	pressure drop
ΔP_{filter}	pressure drop across filter
ΔP_{cake}	pressure drop across filter cake
ΔT	temperature gradient
ε	emissivity
$\varepsilon_{\text{filter}}$	efficiency of nanoparticle filter deposition
$\varepsilon_{\text{collection}}$	efficiency of manual nanoparticle collection from filter
$\varepsilon_{\text{thermophoresis}}$	efficiency of nanoparticle thermophoretic deposition
η	rate exponent of Arrhenius kinetic
η_{gas}	dynamic viscosity of gas
η_l	dynamic viscosity of liquid
η_t	turbulent eddy viscosity
λ	wavelength of electromagnetic radiation, <i>i.e.</i> , X-ray, light or laser
ξ_{dep}	deposition growth rate of particle layer
ρ_{gas}	density of gas
ρ_{LF}	density of liquid
ρ_p	density of particle bulk material
$\rho_{\text{t-ZrO}_2}$	theoretical density of tetragonal ZrO ₂
σ	Stefan-Boltzmann's constant
σ_g	number-based geometric standard deviation
Φ_{pl}	porosity of deposited particle layer
Φ_{cake}	porosity of filter cake
Ω	molar volume, $\text{MW}_{\text{ZrO}_2}/\rho_{\text{ZrO}_2}$