



Doctoral Thesis

## Synthesis of oxide nanoparticles with closely controlled characteristics

**Author(s):**

Kammler, Hendrik Klaus

**Publication Date:**

2002

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-004387091> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss ETH No. 14622

**SYNTHESIS OF OXIDE NANOPARTICLES  
WITH CLOSELY CONTROLLED CHARACTERISTICS**

A dissertation submitted to the  
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH  
for the degree of  
DOCTOR OF TECHNICAL SCIENCES

presented by

**HENDRIK KLAUS KAMMLER**

Dipl.-Ing., Universität Karlsruhe (TH)

born on July 5<sup>th</sup>, 1971  
in Seesen, Germany

Accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Sotiris E. Pratsinis, examiner  
Prof. Dr. Philip W. Morrison, Jr., co-examiner  
Prof. Dr. Konstantinos Boulouchos, co-examiner

Zurich, 2002

## Summary

Recent advances in synthesis of nanoparticles by vapor and spray flames are reviewed in the first chapter. In vapor flames emphasis is placed on reactant mixing and composition, additives and external electric fields for controlling the product powder characteristics. To study the growth of nanoparticles in flames, thermophoretic sampling and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy are introduced for monitoring the temperature and particle growth in the flame. Furthermore, synthesis of composite nanoparticles for various applications is addressed such as in reinforcement or catalysis. The flame spray pyrolysis is reviewed in the second part of the first chapter along with a short summary about recent theoretical achievements and the use of computational fluid dynamics to rank new designs of flame aerosol reactors.

The production of fumed silica and carbon-silica nanostructured particles in a turbulent hydrogen-air flame aerosol reactor is investigated in the second chapter. For the first time, controlled synthesis and continuous production of nanoparticles at high rates (e.g. 5 h at 700 g/h) is systematically studied using a commercial baghouse filter unit for particle collection. Mass solid fractions of 2-10% by weight that are comparable to industrial units are achieved. The effect of process parameters (air, hydrogen, and hexamethyldisiloxane flow) on the product powder characteristics is investigated. The specific surface area of the product powder is controlled from 75 to 250 m<sup>2</sup>/g, and the carbon content of the product powders is controlled from 0 to 1.5 wt. %. In this study, the importance of detailed information of the flame temperature becomes apparent.

Therefore, in the third chapter, emphasis is placed on flame temperature measurements. First, flame temperatures are obtained by Fourier transform infrared (FTIR) emission/transmission spectroscopy in a particle-free premixed flat flame. The measured temperatures are then systematically compared to that obtained with coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS), one of the most reliable gas flame temperature determination techniques. Line-of-sight FTIR measurements are tomographically reconstructed at selected heights above the burner in order to improve the spatial resolution of the FTIR technique. The advantage of FTIR is its simplicity in handling and alignment, and that it is not affected by the presence of nanometer-sized particles. After verification of the FTIR measurements, flame temperatures are measured in TiO<sub>2</sub>

particle-laden premixed flames. The effect of external electric DC-fields on the flame temperature profile is studied even inside the electric field. The electric field is created between two parallel plate electrodes. It is found that the external electric field does not influence the flame temperature close to the burner, however, it decreases the flame temperature significantly further downstream. This decrease is even more pronounced when increasing the field strength between the electrodes. The application of the electric field decreases the average primary particle diameter of the product particles, confirming previous works. The rutile content of the TiO<sub>2</sub> product powder is also increased slightly when applying the electric field.

This work is extended in the fourth chapter, studying titania nanoparticle growth inside electrically assisted flames by *in situ* thermophoretic sampling followed by transmission electron microscopy (TEM) and statistical evaluation of the counted images. Up to 11 g/h TiO<sub>2</sub> particles are produced by titanium tetraisopropoxide (TTIP) oxidation in a CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> premixed flame in the presence and absence of an electric field (1.5 kV/cm). The flame temperature is measured by FTIR spectroscopy, while the product powder is analyzed with nitrogen adsorption (BET), X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), and small-angle X-ray scattering (SAXS). The latter is also used to estimate the degree of agglomeration of the product powder. External electric fields decrease most dramatically the flame temperature downstream of the electric field controlling particle size, crystallinity and morphology and contribute to the formation of soft agglomerates (without sintering bridges).

In the fifth chapter, a short outlook is given along with recommendations for future experimental directions.

## Zusammenfassung

Ein Überblick der aktuellen Fortschritte in der Gasphasensynthese von nanoskaligen Partikeln wird im ersten Kapitel gegeben. Dabei wird sowohl die Partikelsynthese in herkömmlichen Gasphasen-Flammenreaktoren als auch in Sprayflammen betrachtet. Der Einfluss des Mischens und der Zusammensetzung der Reaktanden, die Zugabe von Additiven und der Einfluss externer elektrischer Felder auf die Produktpartikeleigenschaften wird hier diskutiert. Mit Hilfe von thermophoretischer Probenahme kann das Wachstum von Nanopartikeln studiert werden und die Messung von Flammentemperaturen mit Fourier-Transform-Infrarot (FTIR) Spektroskopie wird vorgestellt. Die Anwendung der Partikel als Katalysatoren und ihr Einsatz als spezieller Füllstoff wird ebenfalls betrachtet. Im zweiten Teil dieses Kapitels wird die Sprühpyrolyse näher betrachtet, und es wird ein kurzer Überblick der neusten theoretischen Fortschritte auf dem Gebiet des Partikelwachstums gegeben.

Im zweiten Kapitel wird die kontinuierliche Herstellung von  $\text{SiO}_2$  und Ruß- $\text{SiO}_2$  Mischpulvern in einer turbulenten Wasserstoff/Luft Diffusionsflamme bei Produktionsraten von bis zu 700 g/h untersucht. Dabei liegt die Partikelbeladung (2-10 Massenprozent) nahe an den in der Industrie verwendeten Prozessbedingungen. Der Einfluss des Wasserstoff- und Luftstroms sowie der Hexamethyldisiloxan Flussrate wird systematisch untersucht, wobei die massenspezifische Oberfläche der Partikeln im Bereich von 75 bis 250  $\text{m}^2/\text{g}$  und deren Rußgehalt von 0 bis 1.5 Gewichtsprozent kontrolliert wird. In dieser Studie zeigt sich, dass detailliertere Informationen über die Flammentemperatur hilfreich für die Erklärung der Resultate wären.

Deshalb wird im dritten Kapitel das Hauptaugenmerk auf die Bestimmung von Flammentemperaturen gelenkt. Zunächst werden in einer vorgemischten Methan/Sauerstoffflamme mittels FTIR Spektroskopie gemessene Temperaturen systematisch mit Coherent Anti-Stokes Raman spektroskopisch (CARS) ermittelten Temperaturen verglichen. CARS ist einer der genauesten und anerkanntesten Temperaturmessmethoden, die die Flamme nicht beeinflussen und sich außerdem durch ihre exzellente räumliche und zeitliche Auflösung auszeichnet. Mit Hilfe von tomographischen Methoden kann die räumliche Auflösung der integralen FTIR Messungen verbessert werden und somit ein direkter Vergleich der beiden Messmethoden angestellt werden.

---

Der große Vorteil der FTIR Messungen liegt darin, dass sie einfach durchgeführt werden können und dass keine größeren Probleme beim Ausrichten der Optik auftreten. Zusätzlich bereitet die Anwesenheit von Partikeln in der Flamme keine Probleme. Nach diesem Vergleich werden Flammentemperaturen mittels FTIR Spektroskopie in elektrisch beeinflussten TiO<sub>2</sub>-Flammen gemessen. Das elektrische Feld wird zwischen zwei Plattenelektroden erzeugt, die auf beiden Seiten der Flamme parallel zu einander angeordnet sind. Dabei zeigt sich, dass die Flammentemperatur in der unmittelbaren Umgebung des Brenners nicht durch das elektrische Feld beeinflusst wird. Hingegen wird die Flammentemperatur mit zunehmender Feldstärke und mit zunehmendem Abstand signifikant vermindert. Der mittlere Primärpartikeldurchmesser der auf dem Filter aufgefangenen Pulver wird mit zunehmender Feldstärke reduziert, was mit Vorgängerarbeiten übereinstimmt. Der Rutil-Gehalt der TiO<sub>2</sub> Pulver wird hingegen in der Gegenwart des elektrischen Feldes leicht erhöht.

Die Untersuchungen aus dem Kapitel 3 werden im vierten Kapitel vertieft, wobei das Partikelwachstum im elektrischen Feld (1,5 kV/cm) mit thermophoretischer Probenahme untersucht wird und gleichzeitig Flammentemperaturprofile mit FTIR Spektroskopie gemessen werden. Die Produktpartikel werden mit Stickstoffadsorption (BET), Röntgenbeugung (XRD), Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM), und Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) charakterisiert. SAXS wurde ebenfalls zur Bestimmung des Agglomerationsgrades eingesetzt. Wie im vorangegangenen Kapitel wird die Flammentemperatur in Brennernähe nicht und in größerer Entfernung nachhaltig durch das elektrische Feld gesenkt. Mit Hilfe des elektrischen Feldes können die Morphologie und Kristallinität des Pulvers kontrolliert werden. Weiterhin werden in Anwesenheit des elektrischen Feldes während des Wachstums große (weiche) Agglomerate gebildet, was durch die SAXS Messungen bestätigt wird.

Im fünften Kapitel wird ein Ausblick gegeben und Vorschläge für zukünftige Messungen werden unterbreitet.