

DÉVELOPPEMENTS THÉORIQUES POUR DES MESURES PYROMÉTRIQUES DE NANOPARTICULES DE TiO₂ SYNTHÉTISÉES VIA FLAMME

I. Choudhury^{*1}, J. Yi¹, J. Bonnety¹ et B. Franzelli¹

¹Laboratoire EM2C, CNRS, CentraleSupélec, Université Paris-Saclay, 91190 Gif-sur-Yvette, France
*Courriel de l'orateur : ipsita.choudhury@centralesupelec.fr

TITLE - THEORETICAL DEVELOPMENTS FOR PYROMETRY MEASUREMENTS OF FLAME-SYNTHESIZED TiO₂ NANOPARTICLES IN A LAMINAR CO-FLOW FLAME

RESUME

Notre capacité à produire des nanoparticules (NP) d'oxydes métalliques présentant des caractéristiques précises est essentielle pour développer de nouveaux matériaux destinés à des applications telles que la photocatalyse et le stockage d'énergie. La synthèse via flamme est une technologie prometteuse pour la production à grande échelle, mais elle nécessite une compréhension approfondie des processus physiques en jeu. Pour cela, il est essentiel d'accéder à l'évolution spatiale des caractéristiques des NP tout au long de la flamme ainsi qu'à l'environnement gazeux local. Dans ce contexte, ce travail vise à discuter la faisabilité de mesures pyrométriques à l'aide d'un appareil photo numérique afin d'obtenir à partir de la luminosité naturelle de la flamme des champs 2D de température, de fraction volumique et de fonction d'absorption des nanoparticules de dioxyde de titane (TiO₂) générées dans une flamme laminaire de type co-courant H₂/Ar/TTIP.

ABSTRACT

Our ability to produce metal oxides (MO) with precise characteristics is crucial for developing new materials for applications like photocatalysis and energy storage. Flame synthesis presents a promising method for large-scale production but requires a thorough understanding of the aerosol process. For this, it is needed to access the spatial evolution of MO characteristics along the flame together with local information of the gaseous environment. In this context, this work aims to discuss the feasibility of pyrometric measurements using a digital camera to obtain, from natural flame emission, 2-D fields of temperature, volume fraction and absorption function of titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles generated in a H₂/Ar/TTIP laminar co-flow flame.

MOTS-CLÉS : synthèse de flamme, oxydes métallique, température, fraction volumique, fonction d'absorption, émission / **KEYWORDS:** flame synthesis, metal oxides, temperature, volume fraction, absorption function, natural emission

1. INTRODUCTION

Parmi les nombreuses voies de synthèse d'oxydes de métal, une attention croissante est aujourd'hui accordée aux systèmes de Spray Pyrolyse en Flamme (Flame Spray Pyrolysis - FSP). L'optimisation rigoureuse de systèmes FSP requiert : 1) une compréhension fondamentale des processus à la base de la synthèse de NP dans des flammes à partir de données expérimentales sur la distribution spatiale de champs gazeux et solides ; 2) le développement de techniques de monitoring en temps réel. Dans ce contexte, nous nous intéressons dans ce travail à démontrer la faisabilité des mesures pyrométriques pour des nanoparticules de dioxyde de titane (TiO₂) générées dans une flamme laminaire à co-courant H₂/Ar/TTIP. En spécifique, cela nous permettra d'obtenir à partir de la luminosité naturelle de la flamme des champs 2D de certaines grandeurs des phases gaz et solide : température T, fraction volumique f_v et fonction d'absorption E_{m_λ} . Cette dernière grandeur est particulièrement intéressante, contenant possiblement des informations sur la composition, la structure et/ou les défauts de TiO₂. Le choix se porte ici sur des mesures pyrométriques en exploitant les trois canaux 'rouge-vert-bleu' d'une image de la luminosité de la flamme obtenue avec un appareil photo digital (Figure 1). Il s'agit de la configuration expérimentale la plus simple, pour que la stratégie développée puisse être envisagée à moyen terme comme technique de mesure pour du monitoring en temps réel.

La difficulté majeure pour l'utilisation de cette technique consiste en la grande variabilité et les incertitudes sur E_{m_λ} pour la grande majorité des oxydes de métal (Yi, 2023). En spécifique, (Choudhury et al., 2025) ont récemment démontré que la fonction d'absorption des NP de TiO₂ évolue largement non seulement en fonction de la longueur d'onde considérée, mais aussi au long de l'axe vertical de la flamme. Dans ce travail, inspirés par les travaux sur l'émission à trois couleurs pour les suies (Yon et al., 2021) et (Bonnety et al., 2019) nous présenterons les premières étapes fondamentales pour la mise en place de la pyrométrie via appareil digital dans le cadre de particules de TiO₂ synthétisées dans une flamme laminaire axisymétrique.

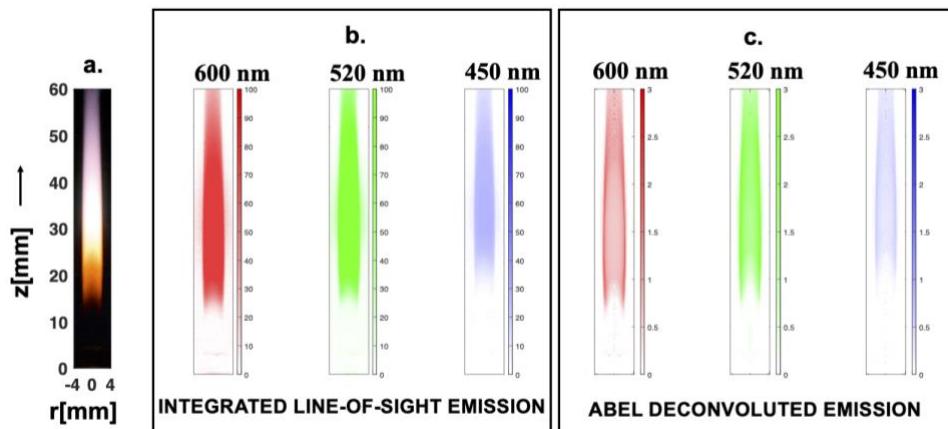


Figure 1: Image de la luminosité naturelle de la flamme : a) Photo avec un appareil digital. b) Image des trois canaux RGB- red, green, blue- obtenus à partir de l'image a). c) Champs déconvolus de trois canaux obtenus appliquant une inversion d'Abel aux champs en b).

2. SETUP EXPERIMENTAL

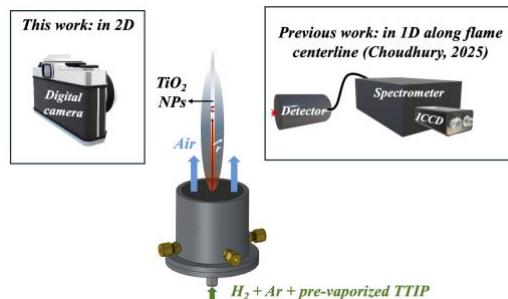


Figure 2: Setup expérimental.

Ce travail exploite le dispositif expérimental développé par Yi et al. (2023) pour étudier la synthèse de nanoparticules de TiO_2 dans une flamme de diffusion laminaire co-courant d' H_2 /air dilué à l'argon et avec l'injection d'un précurseur pré-vaporisé pour la synthèse de nanoparticules, ici l'isopropoxyde de titane (IV) (TTIP). Le brûleur se compose d'un tube central pour l'injection de combustible et du précurseur, ainsi que d'un co-courant pour l'injection d'air (Figure 2). La luminosité naturelle de la flamme est visualisée dans la Figure 1(a). La partie centrale très lumineuse résulte de l'incandescence thermique des NP soumises à la haute température de la flamme.

Dans nos travaux précédents (Choudhury et al., 2025), un spectromètre a été utilisé pour capturer l'émission de la lumière naturelle à différentes hauteurs z . En combinant ce signal avec des simulations

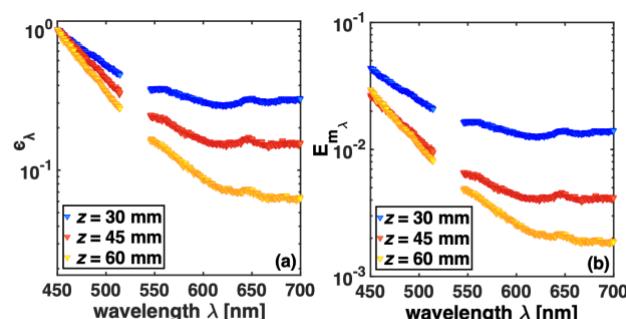


Figure 3: a) Évolution spectrale ϵ_λ et b) valeurs absolues de la fonction d'absorption E_{m_λ} pour trois hauteurs : $z=30$ (bleu), $z=45$ (rouge), $z=60$ mm (jaune). Résultats extraits de Choudhury et al. (2025).

CFD et en supposant une homogénéité radiale des champs, nous avons obtenu des informations ponctuelles sur : 1) l'évolution spectrale $\epsilon(\lambda) = E_{m_\lambda}(r, z)/E_{m_{\lambda_{ref}}}(r, z)$ étant λ_{ref} une longueur d'onde référence ($\lambda_{ref} = 450$ nm dans ce travail) ; 2) les valeurs absolues de la fonction d'absorption $E_{m_\lambda}(r, z)$ à différentes z (Figure 1(a)). Les résultats pour trois hauteurs z sont illustrés à la Figure 3. Afin d'obtenir

des champs 2-D et de prendre en compte les éventuelles inhomogénéités radiales, dans ce travail, un appareil photo numérique Nikon D7000 est utilisé pour capturer la luminosité des flammes en utilisant la valeur la plus basse possible pour le nombre ISO et pour le temps d'exposition (Figure 1(a)). Les trois canaux sont centrés à $\lambda_{ref} = 450$, $\lambda_1 = 520$ et $\lambda_2 = 600$ nm, respectivement (Figure 1(b)). Par définition, ils contiennent une information sur la ligne de vue. Une transformation d'Abel y est donc appliquée pour obtenir les champs déconvolus correspondants (Figure 1(c)).

3. DEVELOPMENT THEORIQUE

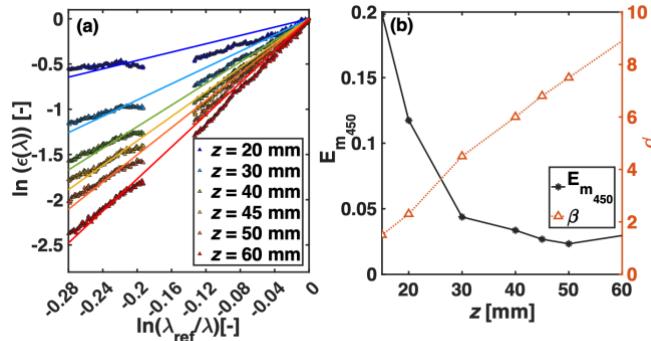


Figure 4: a) Le paramètre empirique β est estimé avec une régression linéaire (lignes) de données expérimentales pour ϵ_λ [symboles, (Choudhury et al., 2025)]. b) Évolution spatiale de β et $E_{m_{450}}$ avec la hauteur au-dessus du brûler z .

À la position (r, z) , le signal radiatif visible $S_\lambda(r, z)$ émis à la longueur d'onde λ est donné par la radiance spectrale de NP avec une fraction volumique $f_v(r, z)$ et à une température $T(r, z)$:

$$S_\lambda(r, z) = 12\pi\hbar c^2 C_\lambda \frac{1}{\lambda^6} E_{m_\lambda}(r, z) f_v(r, z) e^{-\left[\frac{hc}{\lambda k_B} \frac{1}{T(r, z)}\right]} \quad (1)$$

où \hbar est la constante de Planck, c est la vitesse de la lumière dans le vide, C_λ est le facteur de calibration dépendant de la longueur d'onde lié au système de détection optique, k_B est la constante de Boltzmann, E_{m_λ} est la fonction d'absorption de l'indice de réfraction \mathbf{m}_λ . Le signal radiatif contient donc des informations sur la fonction d'absorption, la fraction volumique et la température des particules, supposée ici comme identique à celle du gaz.

Pour une position (r, z) donnée, en considérant le ratio $\bar{S}_\lambda(r, z) = S_\lambda(r, z)/S_{\lambda_{ref}}(r, z)$ et l'équation (1), il est possible de réécrire la forme spectrale de la fonction d'absorption $\epsilon_\lambda(r, z) = E_{m_\lambda}(r, z)/E_{m_{\lambda_{ref}}}(r, z)$:

$$\epsilon_\lambda(r, z) = \bar{S}_\lambda(r, z) \frac{hc}{\lambda^6} e^{\frac{hc}{\lambda k_B T(r, z)} \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_{ref}}\right)} \quad (2)$$

où $\bar{\lambda} = \lambda/\lambda_{ref}$. Comme montré par l'équation (2), lorsque on souhaite calculer la température $T(r, z)$ à partir de signaux de pyrométrie à 2 couleurs, il est nécessaire de faire une hypothèse sur la forme spectrale de la fonction d'absorption. En raison de la grande variabilité spectrale observée pour les NP de TiO₂ à la Figure 3, nous allons ici faire l'hypothèse d'une forme 'puissance' pour $\epsilon_\lambda(r, z)$ gouvernée par un coefficient empirique β , analogue au coefficient de maturité des suies (Yon et al., 2021):

$$\epsilon_\lambda(r, z) = \left(\frac{\lambda_{ref}}{\lambda}\right)^\beta = \left(\frac{1}{\bar{\lambda}}\right)^\beta \quad (3)$$

Ainsi,

$$\beta = \frac{\ln \epsilon_\lambda(r, z)}{\ln(\bar{\lambda}^{-1})} \quad (4)$$

La validité de cette hypothèse est démontrée à la Figure 4(a), en post-traitant les résultats obtenus dans (Choudhury et al., 2025) et illustrés à la Figure 2 à plusieurs hauteurs $z \geq 20$ mm. L'évolution de β avec la hauteur z est représentée en Figure 4(b), avec les résultats pour $E_{m_{450}}$ tirés de (Choudhury et al., 2025).

En faisant l'hypothèse que l'équation (4) est valable pour toute valeur de $\bar{\lambda}$, il est possible de dériver pour deux longueurs d'onde quelconques, λ_1 , λ_2 :

$$\frac{\ln \epsilon_{\lambda_1}(r, z)}{\ln(\bar{\lambda}_1^{-1})} = \frac{\ln \epsilon_{\lambda_2}(r, z)}{\ln(\bar{\lambda}_2^{-1})} \quad (5)$$

En combinant les équations (4) et (5), il est possible de calculer la température à partir du signal $S_\lambda(r, z)$ pour trois longueurs d'onde :

$$T(r, z) = \frac{hc}{K_B} \frac{\left[\ln(\bar{\lambda}_2^{-1}) \cdot \left(\frac{1}{\bar{\lambda}_1} - \frac{1}{\lambda_{ref}} \right) - \ln(\bar{\lambda}_1^{-1}) \cdot \left(\frac{1}{\bar{\lambda}_2} - \frac{1}{\lambda_{ref}} \right) \right]}{\left[\ln(\bar{\lambda}_1^{-1}) \cdot \ln(\bar{S}_{\lambda_2}(r, z) \bar{\lambda}_2^6) - \ln(\bar{\lambda}_2^{-1}) \cdot \ln(\bar{S}_{\lambda_1}(r, z) \bar{\lambda}_1^6) \right]} \quad (6)$$

Il est donc possible d'obtenir une information sur la température à partir des trois signaux déconvolus de la Figure 1(c) obtenus grâce aux canaux rouge, vert et bleu ($\lambda_{ref} = 450$ nm, $\lambda_1 = 520$ nm, $\lambda_2 = 600$ nm) d'une image issue d'un appareil digital une fois que son efficacité quantique est connue.

Une fois $T(r, z)$ estimé, la forme spectrale $\epsilon_\lambda(r, z)$ peut être déterminée à partir de l'équation (2) ainsi que le coefficient β à partir de l'équation (4). Afin d'obtenir les champs de E_{m_λ} à partir de $\epsilon_\lambda(r, z)$ il est nécessaire de connaître la valeur de $E_{m_{\lambda_{ref}}} = E_{m_{450}}$. Pour cela, nous avons établi une relation empirique entre le coefficient β et la valeur absolue de $E_{m_{450}}$ à partir des résultats de la Figure 4(b). Les résultats sont illustrés à la Figure 5. Grâce à cette relation empirique, il est possible d'estimer le champ 2-D de $E_{m_{450}}$ une fois l'évolution spatiale de β connue. À partir des champs $E_{m_{450}}$ et $\epsilon_\lambda(r, z)$, il est ensuite possible d'estimer les champs E_{m_λ} pour $\lambda \in [450, 600]$ nm. Pour finir, afin d'obtenir le champ de fraction volumique, le facteur de calibration C_λ peut être obtenu en calibrant l'appareil photo ou en imposant une conversion totale des atomes de Ti à $z = 60$ mm (Franzelli et al., 2024).

Lors de la communication, la faisabilité de cette stratégie sur les images issues de l'appareil photo sera testée en comparant les résultats avec la base de données existante issue de simulations CFD (Franzelli, 2024) et de mesures d'incandescence induite par laser (Yi et al., 2023b). Pour finir, la validité et la généralité de cette démarche seront discutées.

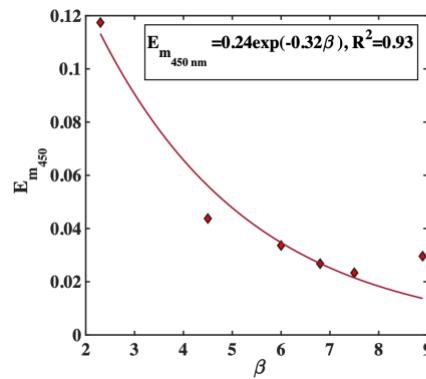


Figure 5: Corrélation empirique entre le coefficient β et $E_{m_{450}}$ à partir des données de la Fig. 4(b)

REMERCIEMENTS Ces travaux ont été soutenus dans le cadre du programme France 2030 « ANR-11-IDEX-0003 » et par le Conseil européen de la recherche (CER) au titre du programme de recherche et d'innovation Horizon 2020 de l'Union européenne (convention de subvention n° 757912).

BIBLIOGRAPHIE

- Bonnetty, J., Guibaud, A., Jalain, R., Matynia, A., Consalvi, J.-L., Liu, F., Legros, G., 2019. Probing the local radiative quenching during the transition from a non-smoking to a smoking laminar coflow ethylene/air non-premixed flame. *Combustion and Flame* 203, 120–129. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.01.038>
- Choudhury, I., Yi, J., Bonnetty, J., Betrancourt, C., Franzelli, B., 2025. Estimating the optical absorption function of flame-synthesized TiO₂ nanoparticles using emission measurements and CFD simulations. *at the 41st International Symposium on Combustion*.
- Franzelli, B., Bonnetty, J., Yi, J., Ogata, Y., Cuoci, A., Betrancourt, C., 2024. Numerical simulations of TiO₂ production in a laminar coflow H₂/Ar/TTIP diffusion flame: Comparison with experiments and parametric sensitivity study. *Proceedings of the Combustion Institute* 40, 105599.
- Yi, J., Betrancourt, C., Darabiha, N., Franzelli, B., 2023a. Characterization of laser-induced emission of high-purity TiO₂ nanoparticles: feasibility of laser-induced incandescence. *Appl. Phys. B* 129, 97.
- Yi, J., Betrancourt, C., Darabiha, N., Franzelli, B., 2023b. Estimation of spectral absorption function range via LII measurements of flame-synthesized TiO₂ nanoparticles. *Appl. Phys. B* 129, 179.
- Yon, J., Cruz, J.J., Escudero, F., Morán, J., Liu, F., Fuentes, A., 2021. Revealing soot maturity based on multi-wavelength absorption/emission measurements in laminar axisymmetric coflow ethylene diffusion flames. *Combustion and Flame* 227