

CONTROLE DE TAILLE DE NANOPARTICULES D'OXYDES DE FER PAR SPRAY DE PYROLYSE EN FLAMME

A. Sottas^{*1,3}, E. De Rolland Dalon¹, O. Sublemontier², A. Bertrand¹, Y. Leconte¹ et B. Franzelli³

¹Laboratoire LEEL, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, 91190 Gif sur Yvette, France

²Laboratoire LEDNA, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, 91190 Gif sur Yvette, France

³EM2C Laboratory, CNRS, CentraleSupélec, Université Paris-Saclay, 91190 Gif sur Yvette, France

*Courriel de l'auteur : arona.sottas@centralesupelec.fr

TITLE

Size Control of Iron Oxide Nanoparticles by Flame Spray Pyrolysis (FSP)

RESUME

La méthode de Spray de Pyrolyse en Flamme (FSP) est une technique de synthèse qui permet la formation de nanoparticules en phase gaz. Avec l'objectif d'un meilleur contrôle de la taille des particules de synthèse, ce projet de recherche se concentre sur la formation de particules d'oxydes de fer. Pour cela, une approche combinant les essais expérimentaux et les simulations CFD (*Computational Fluid Dynamics*) est retenue ici. D'une part, un montage expérimental a été mis en place permettant de synthétiser des oxydes de fer dans une atmosphère contrôlée pour différentes conditions expérimentales. D'autre part, des simulations haute-fidélité de la combustion et l'évaporation d'une goutte ont été mises en place afin d'améliorer notre compréhension sur une configuration fondamentale. Les bases de données expérimentales et numériques ainsi obtenues permettront le développement et la validation d'une approche LES pour la prédiction numérique des caractéristiques des oxydes de fer produits dans les systèmes FSP.

ABSTRACT

Flame Spray Pyrolysis (FSP) is a synthesis method, which allows the formation of nanoparticles in gas phase. With an aim to better control the size distribution of the synthesized particles, this research project focuses on the formation of iron oxides particles. To this end, an approach combining experimental testing and CFD simulations has been adopted here. On the one hand, an experimental setup has been adapted to synthesize iron oxides in a controlled atmosphere under various experimental conditions. On the other hand, high-fidelity simulations of combustion and droplet evaporation were carried out to improve our understanding of a fundamental configuration. The experimental and numerical databases thus obtained will enable the development and validation of an LES approach for the numerical prediction of the characteristics of iron oxides produced in FSP systems.

MOTS-CLES : Spray de pyrolyse en flamme, Contrôle de Taille, CFD, Oxydes de Fer / **KEYWORDS :** Flame Spray Pyrolysis, Size control, CFD, Iron oxides

1. INTRODUCTION

Le dispositif de spray pyrolyse en flamme est un procédé de synthèse en phase gaz qui permet la formation de nanomatériaux en une seule étape. Selon la Figure 1, la pyrolyse s'effectue dans un réacteur fermé où une flamme de spray est observable en pression contrôlée.

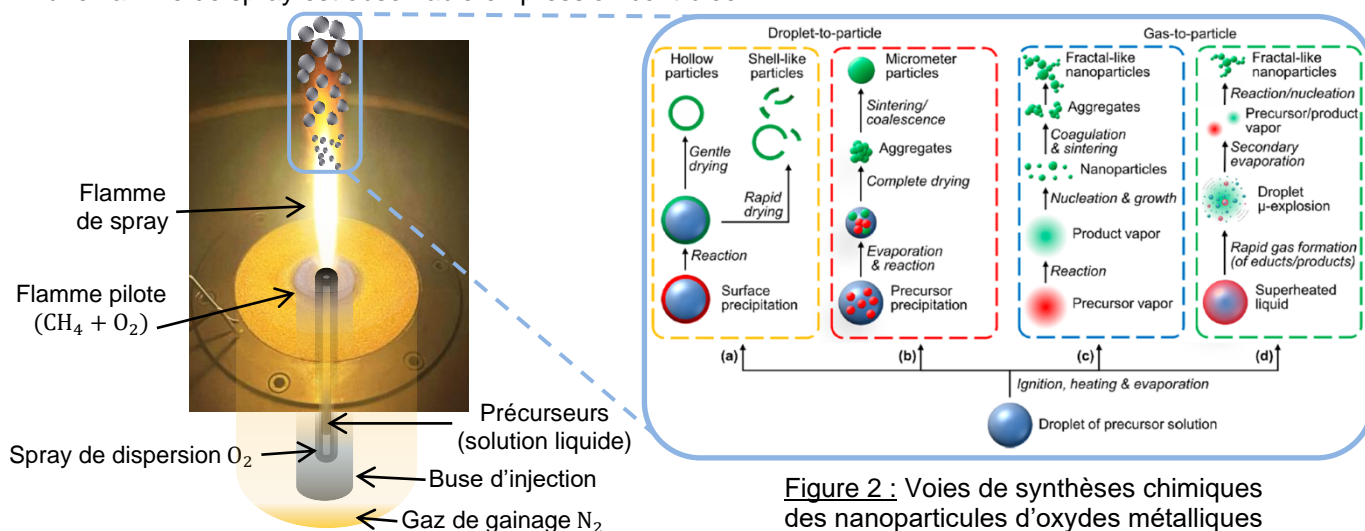


Figure 2 : Voies de synthèses chimiques des nanoparticules d'oxydes métalliques (adapté de F. Meierhofer *et al.*, 2021)

Figure 1 : Schéma du dispositif de Spray Pyrolyse de Flamme avec une flamme de spray (LEEL – CEA, 2025)

La méthode consiste à injecter un solvant inflammable, dans lequel des précurseurs métalliques ont été dissous. La présence d'une flamme pilote permet la stabilisation d'une flamme de spray centrale suite à

l'évaporation et la combustion de la solution, conduisant à la formation de nanoparticules. Ces dernières sont récupérées dans un collecteur. Comme présenté dans la Figure 2, plusieurs paramètres dans le brûleur peuvent influencer la voie de synthèse des nanoparticules comme le choix du mélange solvant/précurseur métallique ou les débits d'injection des gaz (dispersion et gainage). Ce dispositif de FSP, par la nature des mécanismes de la pyrolyse et des conditions opératoires du dispositif, favorise l'élaboration d'oxydes métalliques.

À titre d'exemple, lorsqu'on mélange le précurseur métallique à de l'éthanol pur, on a une réaction de gouttelette vers particules ou « *droplet-to-particle* » avec une distribution très polydispersée. Dans le cas d'un mélange d'éthanol et d'acide éthylhexanoïque, on a un mécanisme de gaz vers particules ou « *gas-to-particle* » avec une distribution bien plus fine (cf. Figure 3).

Précurseur: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ / Solvant: Éthanol pur

Précurseur: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ / Solvant: Éthanol +
Acide éthylhexanoïque (35:65 %vol.) (EtOH-EHA)

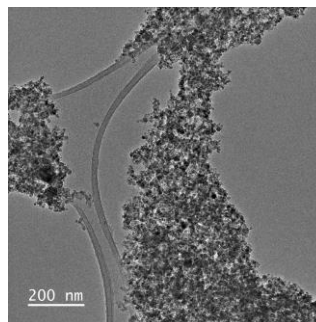
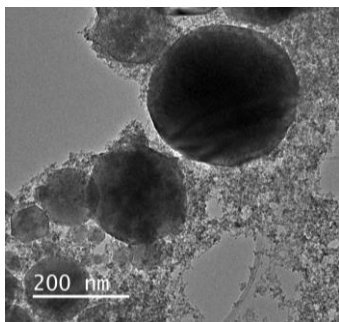


Figure 3 : Prises de vue obtenues au microscope électronique à transmission (TEM) en utilisant deux choix de mélanges précurseur métallique/solvant (M. Vallet, SMPS, CNRS)

La synthèse d'oxydes de fer est très rapportée dans la littérature [Pokhrel *et al.* (2020), Meierhofer *et al.* (2019), Schneider *et al.* (2019)]. Ceci en fait un bon matériau de référence pour jouer sur le paramètre de la taille des nanoparticules formées. Une fois que le contrôle de la taille sera possible pour Fe_2O_3 , cela ouvrira à la porte à la production des composés plus complexes.

2. MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE ET PREMIERS RÉSULTATS

Selon la Figure 4, la pyrolyse et la combustion se fait dans un réacteur fermé en pression contrôlée. La poudre ainsi formée est récupérée par deux voies, soit par le système de tri en taille, soit par un collecteur.

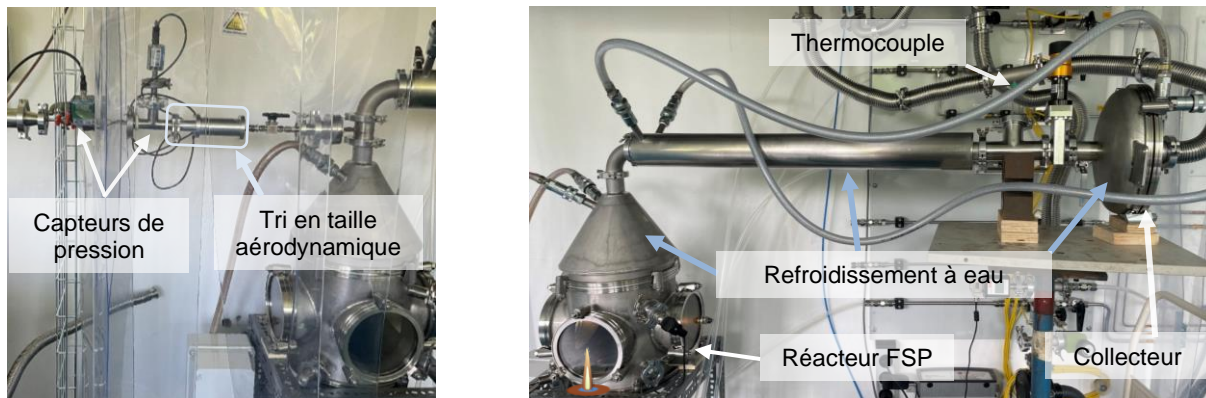


Figure 4 : Montage expérimental de Tri en Taille (à gauche) et usage du collecteur (droite) en FSP (LEEL, 2025)

La poudre récupérée par le collecteur est réalisée à l'aide d'un filtre en papier de verre et sera utilisé comme « témoin ». Le système de tri en taille aérodynamique implique une combinaison d'orifices de diamètres de plus en plus petits afin d'accélérer la vitesse des particules à l'intérieur. L'obstruction est déterminée par la pression du système. La poudre est récupérée sur un substrat et ensuite étudiée en microscopie électronique à balayage ou à transmission (SEM ou TEM). Les paramètres concernant la flamme et la solution sont fixés pour être capable d'observer l'influence concrète du montage de tri en taille.

Un contrôle de la taille a pu être observé, notamment via le système de tri, mais aussi par le solvant utilisé (cf. Figure 5). En effet, les mécanismes de formation des particules sont différents en fonction du mélange utilisé. Le dispositif de tri en taille a également montré une influence significative sur la sélectivité en taille des nanoparticules obtenues. Cependant, certaines limitations subsistent, comme l'augmentation progressive de la pression dans la section du montage, probablement due à la condensation de la vapeur

d'eau captée en même temps que les nanoparticules. Cela reste à confirmer en réalisant des expériences supplémentaires.

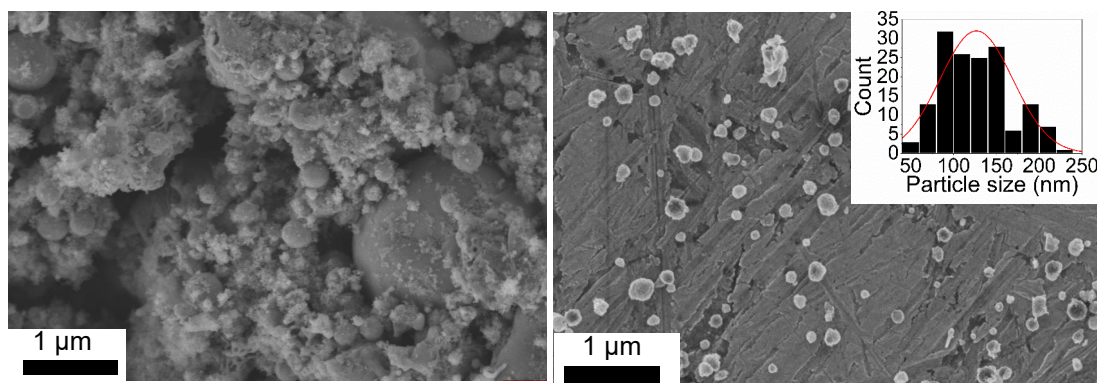


Figure 5 : Comparaison entre les poudres métalliques obtenues dans le collecteur (à gauche) et sur le substrat en sortie du dispositif de tri en taille ainsi qu'une distribution de taille associée (à droite) (LEEL – CEA, 2025)

3. MÉTHODOLOGIE NUMÉRIQUE

Nous proposons de développer une approche numérique du procédé de spray pyrolyse en flamme (FSP) permettant de réaliser des expériences *in silico* afin de diminuer le nombre d'essais à mener avant la mise au point du nanomatériau. Ces simulations numériques permettront d'éprouver les théories supposées gouverner la formation des particules comme la nucléation ou la coagulation.

Concernant les simulations CFD (*Computational Fluid Dynamics*), une approche numérique de type LES (Simulations aux grandes échelles) sera choisie pour prédire la production des nanoparticules d'oxydes de fer dans des flammes de spray turbulentes en FSP. Elle résout les échelles de turbulence les plus grandes et les plus énergétiques de l'écoulement turbulent et modélise l'effet des petites échelles où se déroulent les processus dissipatifs. De ce fait, l'approche LES a la capacité de décrire avec succès les interactions entre le spray liquide, la flamme, la turbulence ainsi que la phase solide. Elle a déjà été utilisée pour étudier le dispositif expérimental FSP [Schneider *et al.* (2019), Sellmann *et al.* (2022), Fröde *et al.* (2023), Baik *et al.* (2023)].

Selon les récents modèles de la littérature, une bonne concordance est obtenue entre les résultats numériques et expérimentaux pour le spray liquide et la phase gazeuse [Sellmann *et al.* (2022), Fröde *et al.* (2023)]. Néanmoins, ils présentent des limitations concernant la modélisation de l'aérosol pour les étapes de nucléation, coagulation et d'agglomération en phase solide. Cela est principalement dû à un manque de connaissances en raison de la difficulté expérimentale d'étudier séparément les différents processus. Dans le cadre de ce travail, nous nous intéresserons spécifiquement aux processus de micro-explosions des gouttelettes pouvant influencer largement la taille des nanoparticules dans le dispositif FSP [Pokhrel and Mädler (2020)]. Pour cela, on s'intéressera d'abord aux phénomènes de micro-explosions de gouttelettes observées pour une combinaison spécifique de solvants (acide éthylhexanoïque et éthanol) en présence du précurseur métallique (cf. Figure 7). Ces processus de micro-explosions ont une influence importante dans la dynamique des gouttelettes [Stodt *et al.* (2019), Jüngst *et al.* (2022)]. Toutefois, les modèles numériques de la littérature n'incluent pas ces phénomènes de micro-explosions de gouttelettes pour prédire la formation des nanoparticules.

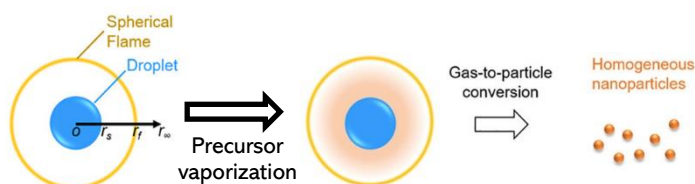


Figure 6 : Approche numérique simplifiée de l'évaporation d'une gouttelette pour étudier les micro-explosions sur la voie *gas-to-particle* (Adapté de Y. Ren *et al.*, 2021)

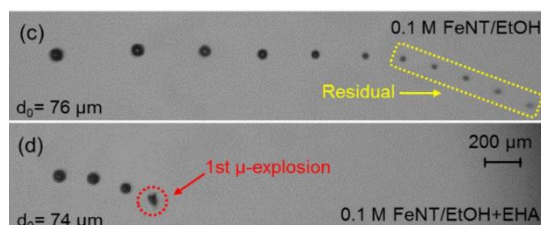


Figure 7 : Séquences d'images de gouttelettes isolées pour observer la présence ou non de micro-explosions avec un choix de précurseur et solvant donné (Adapté de H. Li, 2021)

Avant de concevoir la modélisation LES, une approche numérique va être utilisée pour modéliser la combustion et l'évaporation d'une gouttelette et étudier les phénomènes de micro-explosions dans la voie « *gas-to-particle* » (cf. Figure 6). L'idée est de reproduire les conditions opératoires en utilisant du nitrate de fer (III) comme précurseur, mélangé soit à de l'éthanol pur, soit à un mélange d'éthanol et d'acide éthylhexanoïque. Un code *OpenSMOKE++* [Cuoci *et al.*, 2024] sera utilisé pour modéliser la combustion et l'évaporation de la gouttelette. Il permet d'intégrer des mécanismes chimiques détaillés pour décrire les

réactions de combustion tout en résolvant les équations de transport (masse, espèces et énergie) pour les phases liquide et gazeuse. Les résultats obtenus nous permettront de concevoir des modèles CFD capables de prédire les micro-explosions et leurs effets sur la taille des nanoparticules dans des simulations LES en FSP.

En résumé, un modèle numérique sera utilisé pour étudier la combustion et l'évaporation d'une gouttelette. Ensuite, une base de données expérimentale va être constituée à partir d'essais menés sur les deux voies de synthèse, afin de comparer de manière fiable les conditions opératoires et leurs effets. Enfin, ces éléments permettront l'élaboration d'une stratégie de modélisation LES, fondée sur des modèles simplifiés, pour approfondir la compréhension des micro-explosions et améliorer la prédiction des comportements dans les procédés « gas-to-particle ».

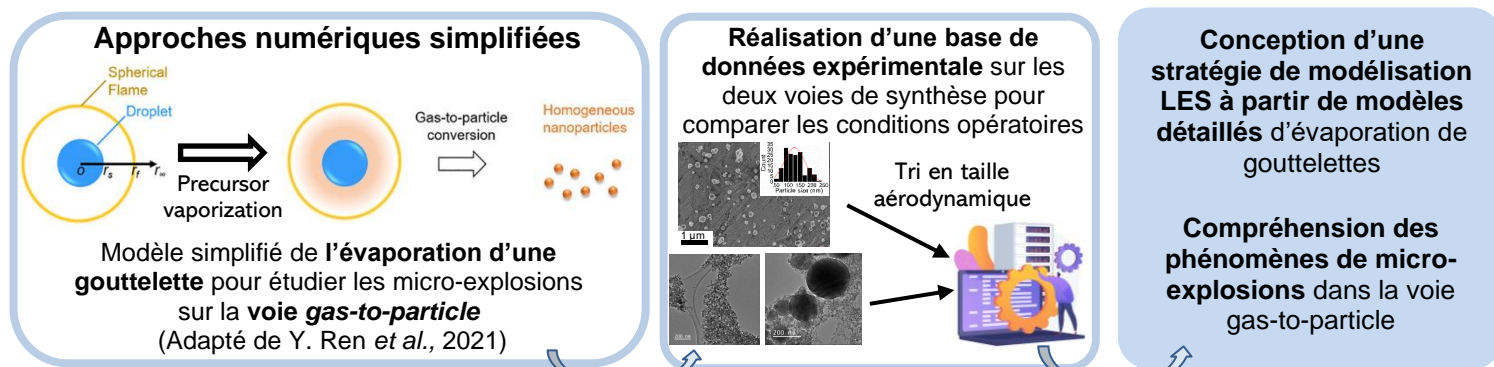


Figure 8 : Méthodologie générale de l'étude

REMERCIEMENTS

Les auteurs adressent un remerciement particulier à Marc Briant (LEDNA, NIMBE, CEA) qu'à Maxime Viallet (Laboratoire SMPS, Centrale Supélec, CNRS).

RÉFÉRENCES

- [1] Pokhrel S. and Mädler L., Flame-made Particles for Sensors, Catalysis, and Energy Storage Applications, *Energy Fuels*, 2020, vol. 34, p. 13209-13224, DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02220>
- [2] Meierhofer F. *et al.*, Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles in Flame Sprays: Review on Process Technology, Modeling, and Diagnostics, *Energy Fuels*, 2021, vol. 35, p. 5495-5537, DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c04054>
- [3] Schneider F. *et al.*, SpraySyn—A standardized burner configuration for nanoparticle synthesis in spray flames, *Rev. Sci. Instrum.*, 2019, vol. 90, p. 117466, DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5090232>
- [4] Sellmann J. *et al.*, LES of nanoparticle synthesis in the spraysyn burner: A comparison against experiments, *Powder Technology*, 2022, vol. 404, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2022.117466>
- [5] Fröde F. *et al.*, Large eddy simulation of iron oxide formation in a laboratory spray flame, Applications in Energy and Combustion Science, 2023, vol. 16, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaecs.2023.100191>
- [6] Baik S.J. *et al.*, Large eddy simulation of iron(III) oxide nanoparticle synthesis in spray flames, *App. in Energy and Comb. Science*, 2023, vol. 15, p. 100185, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaecs.2023.100185>
- [7] Stodt M.F. *et al.*, Drop dynamics in heterogeneous spray flames for nanoparticle synthesis, *Atomization and Sprays*, 2020, vol. 30, p. 779-797, DOI: <https://doi.org/10.1615/AtomizSpr.2020034819>
- [8] Jüngst N. *et al.*, Visualization and image analysis of droplet puffing and micro-explosion in spray-flame synthesis of iron oxide nanoparticles, *Exp. Fluids*, 2022, p. 60, DOI: <https://doi.org/10.1007/s00348-022-03411-y>
- [9] Ren Y. *et al.*, Theoretical Single-Droplet Model for Particle Formation in Flame Spray Pyrolysis, *Energy Fuels*, 2021, p. 1750-1759, DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03669>
- [10] Li H., Flame spray pyrolysis for synthesizing functional nanoparticles: Fundamental investigations on single and double droplet combustion, PhD Thesis, 2021, Bremen University, Available on: <https://doi.org/10.26092/elib/1201>
- [11] Cuoci A. *et al.*, A numerical framework for modeling evaporation and combustion of isolated, spherically-symmetric, multi-component fuel droplets, *Journal of Computational Science*, 2024, vol. 83, p. 102453, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jocs.2024.102453>