

Modeling of Particle Contacts in Aggregated Nanoparticles

Valentin Baric

BAND 79

Verfahrenstechnik

Forschungsberichte aus dem Leibniz-Institut für
Werkstofforientierte Technologien

Band 79

Valentin Baric

**Modeling of Particle Contacts
in Aggregated Nanoparticles**

D 46 (Diss. Universität Bremen)

Shaker Verlag
Düren 2020

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., 2019

Copyright Shaker Verlag 2020

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 978-3-8440-7136-8

ISSN 2626-658X

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

In der Dissertation "Modeling of Particle Contacts in Aggregated Nanoparticles" werden mechanische Interaktionen zwischen aggregierten Nanopartikeln aus der Gasphase sowie deren Auswirkungen auf Prozessierung und ihre Charakterisierung aufgezeigt. Darüber hinaus werden verschiedene Methoden entwickelt oder bestehende Methoden angepasst, um strukturelle Eigenschaften der Partikel und deren Filme zu beschreiben. Mit Hilfe dieser Modelle können Vorhersagen über Filmeigenschaften wie Porosität, Porengrößenverteilung oder elektrischer Widerstand erstellt werden und genauere Aussagen über die Partikel-Partikel Kontakte in heterogenen Partikeln (bestehend aus mehreren Komponenten) anhand von Bildanalyse getroffen werden.

Aggregierte Nanopartikel sowie deren Filme bestehen aus scheinbar willkürlich angeordneten Primärpartikeln mit Durchmessern von wenigen Nanometern. Diese spezielle Anordnung resultiert in einer Struktur, die sich durch eine sehr hohe Porosität und durchgängige Poren auszeichnet und es somit beispielsweise Fluidmolekülen ermöglicht, die gesamte Oberfläche der Partikel zu erreichen. Das macht diese Partikelstrukturen besonders für die Katalyse sehr attraktiv. Partikel, welche sich in Filmen strukturieren, zeichnen sich zudem durch eine hohe Zahl von Perkulationspfaden (kontinuierliche Kette von verbundenen Partikeln) aus, entlang derer bspw. Ladungsträger wie Elektronen transportiert werden können. Dabei ist diese Struktur im Wesentlichen durch zwei Kontaktarten zwischen Primärpartikeln bestimmt: (1) ungebundene Partikelkontakte durch schwache, physikalische Kräfte (beispielsweise Kapillarkräfte oder van der Waals Kräfte) und (2) Sinterbrücken, bestehend aus stabilen kovalenten Bindungen. In heterogenen Partikeln (bestehend aus mindestens zwei verschiedenen Komponenten) können sich zudem beide Kontaktarten sowohl innerhalb von gleichen als auch zwischen verschiedenen Komponenten ausbilden.

In dieser Arbeit wird die Diskrete Elemente Methode (DEM) benutzt, um die Kontakte in aggregierten Nanopartikeln abzubilden und die Komprimierung von Filmen solcher Partikel mittels Simulationen zu berechnen. So erstellte Filmmodelle entsprechen experimentell erzeugten Filmen mit sehr hoher Genauigkeit in Hinblick auf Porosität und Porenstruktur bei gegebenen Komprimierdruck. Darüber hinaus ermöglichen diese Filmmodelle die Analyse der exakten Perkulationspfade. So kann der elektrische Widerstand von Nanopartikelfilmen berechnet und mit experimentellen Werten verglichen werden. Der Verlauf des elektrischen Widerstands in Abhängigkeit des Komprimierdrucks, mit dem die Schichten erstellt werden, stimmt sehr gut mit den Experimenten überein.

Die Dissertation zeigt zudem wie sich die Kontakte in heterogenen Aggregaten beschreiben lassen. Vor Allem die Anzahl der heterogenen Kontakte zwischen den verschiedenen Komponenten lässt sich dabei über die Anzahl von Primärpartikel je Cluster einer Komponente während der Aggregatgenerierung einstellen. Dadurch folgt der Zusammenhang aus heterogener Koordinationszahl (heterogene Kontakte je Primärpartikel) und Primärpartikel je Cluster exakt der analytischen Vorhersage. Auf Basis dieses Modells und der resultierenden Erkenntnisse werden 2D-Projektionen von heterogenen Aggregaten erstellt. Die direkte Korrelation der 2D-Parameter und der exakten 3D-Parameter (Koordinationszahl, Primärpartikel je Cluster) ermöglicht die Ermittlung der 3D-Heterogene-Koordinationszahl anhand von experimentellen 2D-Bildanalysen. Dadurch werden die analytischen Methoden zur Charakterisierung von beispielsweise Transportprozessen (Masse, Ladung) um eine sehr detaillierte Möglichkeit erweitert, die exakten Kontakte aufzulösen.

Die gezeigten Modelle und Methoden eröffnen den Herstellern von Batterieelektroden, Gas Sensoren oder Katalysatoren Zugang zu einer neuen Möglichkeit die Kontakte zwischen Partikeln, die poröse Struktur und die Perkulationspfade in aggregierten Nanopartikeln zu untersuchen und erleichtern es somit diese Partikelstrukturen auf ihre Anwendung zu optimieren.

In the thesis "Modeling of Particle Contacts in Aggregated Nanoparticles" mechanical interactions between aggregated nanoparticles from the gas phase as well as their effects on processing and their characterization are shown. Various methods are developed or adapted to describe structural properties of the particles and their films. With the help of these models, predictions about film properties such as porosity, pore size distribution or electrical resistance can be made and more precise statements about the particle-particle contacts in heterogeneous particles (consisting of several components) can be made on the basis of image analysis.

Aggregated nanoparticles and their films consist of seemingly randomly arranged primary particles with diameters of a few nanometers. This special arrangement results in a structure that is characterized by very high porosity and continuous pores and thus enables fluid molecules, for example, to reach the entire surface of the particles. This makes these particle structures particularly attractive for catalysis. Particles structured in films are also characterized by a high number of percolation paths (continuous chain of connected primary particles) along which, for example, charges such as electrons can be transported. This structure is essentially determined by two types of contact between primary particles: (1) non-bonded particle contacts by weak physical forces (e.g. capillary forces or van der Waals forces) and (2) sinter bridges consisting of strong covalent bonds. In heterogeneous particles (consisting of at least two different components), both types of contact can form both within the same component and between different components.

In this thesis the Discrete Element Method (DEM) is used to represent the interactions based on contacts in aggregated nanoparticles and to calculate the compaction of films of such particles in simulations. The resulting film models correspond to experimentally obtained films with very high accuracy in terms of porosity and pore structure at a given compaction pressure. In addition, these film models allow the analysis of the exact percolation paths. Thus, the electrical resistance of nanoparticle films can be calculated and compared with experimental values. The electrical resistance as a function of the compaction pressure is very similar to the experiments.

The dissertation also shows how the contacts can be described in heterogeneous aggregates.

The number of heterogeneous contacts between the different components can be adjusted by the number of primary particles per cluster of a component during aggregate generation. The relationship between heterogeneous coordination number (heterogeneous contacts per primary particle) and primary particles per cluster exactly follows the analytical prediction. Based on this model and the resulting findings, 2D projections of heterogeneous aggregates are created. The direct correlation of the 2D parameters and the exact 3D parameters (coordination number, primary particles per cluster) enables the determination of the 3D heterogeneous coordination number on the basis of experimental 2D image analyses. Thus, the analytical methods for the characterization of e.g. transport processes (mass, charge) are extended by a very detailed possibility to resolve the exact contacts.

The shown models and methods give manufacturers of battery electrodes, gas sensors or catalysts access to a new possibility to investigate the contacts between particles, the porous structure and the percolation paths in aggregated nanoparticles and thus make it easier to optimize these particle structures for their application.