

# MESURE DU VOLUME ET DE LA DENSITE DES NANOPARTICULES EN PHASE AEROSOL

C. Jourdain<sup>\*1,2</sup>, J. Pongetti<sup>1</sup>, J.P.R. Symonds<sup>3</sup> et Adam Boies<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Stanford University, 94305 Stanford, CA, USA

<sup>2</sup>University of Cambridge, CB2 1PZ Cambridge, UK

<sup>3</sup>Cambustion Ltd, CB1 8DH Cambridge, UK

\*Courriel de l'orateur : cyprien@stanford.edu

## TITLE

## MEASUREMENT OF NANOPARTICLE VOLUME AND DENSITY IN THE AEROSOL PHASE

## RESUME

Une technique de mesure précise et rapide du volume et de la densité des nanoparticules en phase aérosol est proposée. Elle repose sur la condensation d'un revêtement liquide sur chacune des nanoparticules grâce au développement une chambre de grossissement unique. Après validation sur des particules sphériques en polystyrène, des particules aux morphologies et chimies complexes telles que des poudres et des agrégats ont été mesurées. Cette approche propose une alternative aux méthodes de mesure d'ensemble *ex situ* et ouvre une nouvelle voie dans la métrologie appliquée aux nanotechnologies.

## ABSTRACT

A fast and precise technique is proposed to measure the volume and density of individual aerosol nanoparticles. It is based on the condensation of a liquid coating on each nanoparticle via a specially designed growth chamber. After validation with spherical polystyrene particles, particles with complex morphologies and varied surface chemistry – such as powders and aggregates – have been measured. The proposed approach offers a novel alternative to established *ex situ* bulk measurements and opens new avenues for the metrology of nanoparticles.

**MOTS-CLES :** volume, densité, condensation, revêtement / **KEYWORDS:** volume, density, condensation, coating

## 1. INTRODUCTION

Le contrôle des propriétés physiques des aérosols est critique en science, en ingénierie, et en médecine. Cependant la métrologie des aérosols repose essentiellement sur la mesure de diamètres équivalents, par exemple, le diamètre aérodynamique et le diamètre de mobilité. Cette approche ne permet pas l'obtention directe du volume de la particule. En général, le volume est calculé à partir d'une densité matérielle donnée ou en considérant une morphologie idéale, e.g. particules sphériques. Cette approche n'est pas applicable pour des particules complexes telles que particules fractales, agglomérats compacts, formes uni et bi dimensionnelles, ou réseaux poreux.

La mesure précise du volume est essentielle pour les applications utilisant des métaux et d'autres nanomatériaux fonctionnalisés en médecine, énergétique, optique et pour les semi-conducteurs. Un exemple important concerne la fabrication de batteries de nouvelle génération, pour laquelle une détermination du volume et de la densité des métaux et des oxydes métalliques est critique à la fois d'un point de vue métrologique mais aussi pour la performance même de la batterie, i.e. caractérisation de la zone active des électrodes. De fait, la densité apparente de ces structures poreuses dévie considérablement de leur densité matérielle en raison de la présence de cavités internes. Des techniques *ex situ* telles que la pycnométrie et la porosimétrie liquide permettent de mesurer le volume d'ensemble nécessitant plusieurs mg de matériaux et sur une échelle de temps considérable (plusieurs heures) (Keng, 1969). De plus, le volume est parfois estimé à partir de microscopie (2D ou 3D) (Adachi *et al*, 2007), voire *in situ* en quantifiant l'état de charge des particules (mesure indirecte) (Su *et al*, 2019).

Dans cette étude, nous proposons une nouvelle technique capable de mesurer directement et rapidement le volume des nanoparticules pour ainsi obtenir leur densité précise. D'autres propriétés peuvent aussi être retrouvées comme le diamètre équivalent en volume et la porosité.

## 2. METHODOLOGIE

La technique consiste à revêtir les nanoparticules avec un liquide. Une chambre incorporant un saturateur et un condensateur a été développée à cet effet avec l'aide de simulations numériques. Lors du grossissement des nanoparticules par le revêtement, ce dernier se propage sur toutes les surfaces solides puis grossit radialement. L'ensemble particule-revêtement devient alors une gouttelette sphérique. La mesure de la taille et de la masse des gouttes sphériques, ainsi que de la masse initiale des particules permet d'obtenir le volume de la particule encapsulée sans *a priori*. Pour que cette technique soit possible, les gouttes se doivent de rester sphériques et avec la même quantité de revêtement, i.e. sans évaporer, dès lors qu'elles sortent de la chambre pour aller vers les instruments de mesure. Pour respecter ces critères, une huile possédant une pression de vapeur faible a été choisie comme revêtement. Lors de la phase de revêtement, les particules passent d'abord par le saturateur maintenu à une température élevée (environ 120°C) puis par le condensateur (température d'environ 40°C). Cette différence de température permet d'obtenir un champ de saturation suffisant pour que toutes les particules soient encapsulées dans des gouttes sphériques.

Pour démontrer les capacités de cette technique, les nanoparticules étudiées sont soit sphériques, e.g. polystyrène pour la validation, soit non-sphériques, avec ou sans pores. Parmi les morphologies plus réalistes, des suies, agrégats d'argent, et poudres de batterie sont mesurés. La masse est mesurée avec un CPMA (Cambustion Ltd., UK) et la taille des gouttes avec un SMPS (TSI Inc., USA).

## 3. RESULTATS EXPERIMENTAUX

### 3.1. Validation avec des aérosols sphériques

Le grossissement de sphères de polystyrène de différents diamètres est présenté sur la Figure 1.

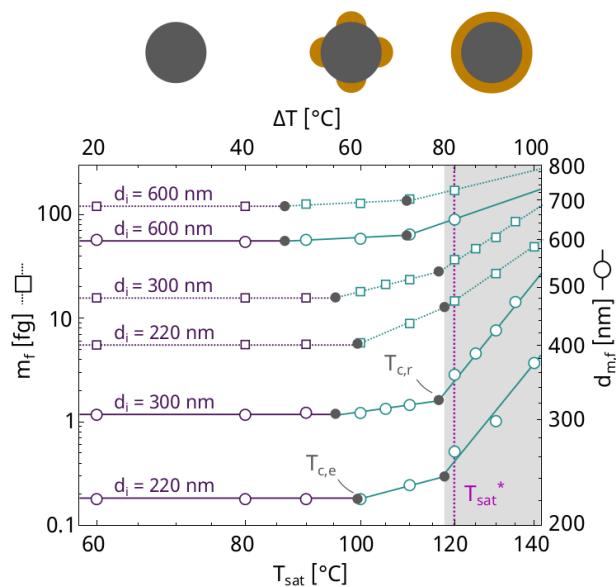


Figure 1. Evolution de la masse (gauche) et du diamètre de mobilité (droite) des particules revêtues pour du PSL avec diamètre 220, 300, et 600 nm. La zone grisée représente la zone de grossissement radial dans laquelle des gouttes sont sphériques.

En utilisant la masse des gouttes initiale et finale, ainsi que le diamètre de mobilité final, la densité matérielle du PSL est retrouvée à 2% de la densité reportée par le fabricant, Fischer Scientific ( $1,050 \text{ kg/m}^3$ ).

### 3.2. Application aux aérosols non sphériques

La technique est ensuite appliquée à des suies compactes générées par un brûleur propane-air. Au-delà des courbes de grossissement, il est possible de déterminer la relation volume-mobilité, permettant de tracer l'évolution du volume des suies en fonction de leur mobilité initiale. Les résultats sont présentés dans la Figure 2.

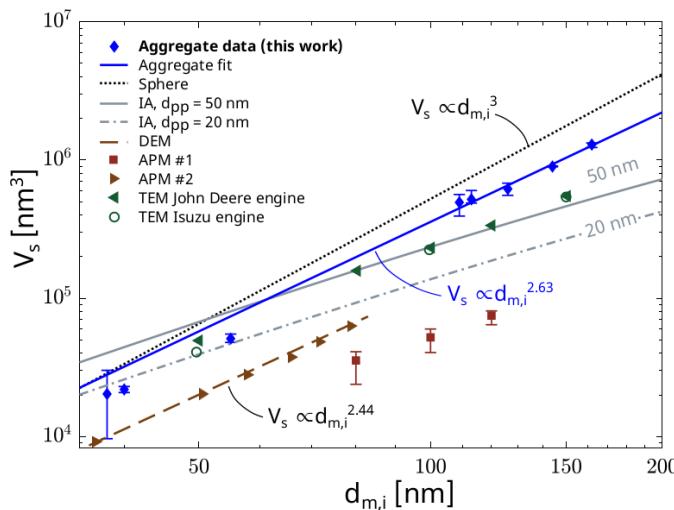


Figure 2. Relation volume-mobilité pour des agrégats compacts de suie (trait continu, bleu).

Les données obtenues pour les agrégats de suie se situent en dessous des valeurs de l'approximation sphérique (pointillés bleus) qui surestime le volume. La comparaison avec la microscopie (Park *et al*, 2004) et les mesures de masse via APM (Camacho *et al*, 2015; Lall *et al*, 2008) (et DEM (Kelesidis et Pratsinis, 2021)) montrent que cette relation est dépendante de la densité matérielle des suies (translation suivant l'axe y) et de leur degré de compaction (pente), les deux étant impactés par le type de flamme et les conditions de combustion. Ces résultats montrent que l'approximation sphérique ne permet pas une mesure précise du volume, de même que les théories simplifiées comme la théorie des agglomérats idéaux (IA) (Lall et Friedlander, 2006). Finalement, la densité de ces agrégats compacts est de 1,870 kg/m<sup>3</sup>, proche des valeurs reportées dans la littérature pour des suies matures (Sipkens *et al*, 2023).

En adoptant la même approche, la densité de poudres de pentoxyde de niobium et de particules d'argent frittées a été déterminée, valant respectivement 5,872 kg/m<sup>3</sup> et 9,230 kg/m<sup>3</sup>.

#### 4. CONCLUSION

Une technique de mesure du volume et de la densité par condensation a été présentée dans ce travail. Après une phase de validation, différents types de nanoparticule ont été étudiés afin d'appliquer la technique à diverses morphologies et chimies. Ces résultats prometteurs seront présentés en détail lors du congrès et l'accent sera mis sur les avantages, notamment en termes de rapidité d'exécution et de précision, par rapport aux techniques déjà établies. Cette comparaison conduira naturellement aux nouvelles applications dans le domaine de la métrologie des nanoparticules et dans les nanotechnologies plus largement.

Ce travail a été soutenu par Cambustion Ltd.

- Keng, E. Y.H. (1969). Air and helium pycnometer. *Powder Technology*, 3, 179–180. [https://10.1016/0032-5910\(69\)80070-7](https://10.1016/0032-5910(69)80070-7).
- Adachi, K., Chung, S. H., Friedrich, H., & Buseck, P. R. (2007). Fractal parameters of individual soot particles determined using electron tomography: Implications for optical properties. *Journal of Geophysical Research*, 112, 14202. <https://10.1029/2006JD008296>.
- Su, L., Ou, Q., Cao, L. N. Y., Du, Q., & Pui, D. Y. H. (2019). A new instrument prototype to measure the geometric surface area of nanoparticles with a time resolution of 1s. *Journal of Aerosol Science*, 132, 32–43. <https://10.1016/J.JAEROSCI.2019.03.007>.
- Park, K., Kittelson, D. B., Zachariah, M. R., & McMurry, P. H. (2004). Measurement of inherent material density of nanoparticle agglomerates. *Journal of Nanoparticle Research*, 6, 267–272. <https://10.1023/B:NANO.0000034657.71309.E6/METRICS>.
- Camacho, J., Liu, C., Gu, C., Lin, H., Huang, Z., Tang, Q., You, X., Saggese, C., Li, Y., Jung, H., Deng, L., Wlokas, I., & Wang, H. (2015). Mobility size and mass of nascent soot particles in a benchmark premixed ethylene flame. *Combustion and Flame*, 162, 3810–3822. <https://10.1016/J.COMBUSTFLAME.2015.07.018>.
- Lall, A. A., Rong, W., Mädler, L., & Friedlander, S.K. (2008). Nanoparticle aggregate volume determination by electrical mobility analysis: Test of idealized aggregate theory using aerosol particle mass analyzer measurements. *Journal of Aerosol Science*, 39, 403–417. <https://10.1016/J.JAEROSCI.2007.12.010>.
- Kelesidis, G. A., & Pratsinis, S. E. (2021). Determination of the volume fraction of soot accounting for its composition and morphology. *Proceedings of the Combustion Institute*, 38, 1189–1196. <https://10.1016/J.PROCI.2020.07.055>.
- Lall, A. A., & Friedlander, S. K. (2006). On-line measurement of ultrafine aggregate surface area and volume distributions

by electrical mobility analysis: I. Theoretical analysis. *Journal of Aerosol Science*, 37, 260–271.  
<https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2005.05.021>.

Sipkens, T. A., Boies, A., Corbin, J. C., Chakrabarty, R. K., Olfert, J., & Rogak, S. N. (2023). Overview of methods to characterize the mass, size, and morphology of soot. *Journal of Aerosol Science*, 173, 106211.  
<https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2023.106211>.