

# Protocole

## Distribution de tailles de particules par la méthode de sédimentation par centrifugation (CPS)

### 1. Method

Le CPS sépare les particules en fonction de leur taille dans un milieu liquide. La sédimentation est stabilisée par un gradient de densité dans le milieu. Les particules sédimentent sous l'effet de l'action d'un disque en rotation (vitesse maximale : 24000 [tr/min]). Lorsque les particules approchent la partie extérieure du disque en rotation, elles diffractent une partie d'un rayon lumineux qui passe à travers le disque à cet endroit. L'intensité lumineuse est enregistrée en continu, et convertie en une distribution de tailles par l'utilisation de la loi de Stokes, et en supposant les particules sphériques. Le domaine de tailles pouvant être mesuré par cette méthode s'étend de 5 [nm] à 40 [µm]. Des suspensions diluées, de l'ordre de 0.01 – 1.0 [wt%], doivent être préparées, en utilisant des agents dispersants/mouillants appropriés. Un traitement rapide par ultrasons est dans certains cas utile afin de casser les agglomérats qui ne tiennent pas bien ensemble. Seulement 100 [µL] de suspension sont utilisés pour la mesure.

### 2. Equipment

- Appareil de mesure: CPS Disc Centrifuge Model DC 24000 (plus d'informations sur <http://www.cpsinstruments.com>);
- Balance analytique (précision 0.1 [mg]);
- Spatule pour les échantillons de poudre; pipette en plastique pour les échantillons liquides;
- Récipients en polystyrène d'un volume de 50 [ml] avec couvercle (diamètre extérieur 35 [mm], hauteur 70 [mm], par exemple Semadeni référence 2278);
- Barreau magnétique (26×6 [mm]);
- Agitateur magnétique;
- Corne pour traitement par ultrasons: Telsonic Ultrasonics, DG-100, 15 [min], 150 [W];
- Bain pour traitement par ultrasons Wisag, 5 [min], 150-300 [W];
- Deux solutions de saccharose (Merck 1.07687, 8 [wt%] and 24 [wt%]);
- Une solution de standard (PVC, 0.377 [µm]);
- Dodecane;
- Une seringue de 5 [mL] pour l'injection du dodecane;
- Des seringues de 1 [mL], pour l'injection du standard et des échantillons de poudre.

### 3. Préparations des échantillons

#### (a) Recommandations générales

- *Le CPS ne doit pas être utilisé avec de l'acétone ou des solvants chlorés.*
- La préparation de la dispersion diffère selon le but de la mesure. On peut mesurer l'échantillon soit dans son meilleur état de dispersion soit sous des conditions aussi proches que possible de l'application (i.e. suspension avec un dispersant spécifique). Dans le présent document nous nous concentrerons et donnerons des recommandations pour le premier scénario.
- Des suspensions assez diluées doivent être utilisées, colorées mais pas opaques;

- Par exemple, un échantillon d'alumine  $\gamma$  (300 [nm]) est préparé en dispersant 10 [mg] de poudre dans 20 [mL] d'acide nitrique dilué ( $\text{HNO}_3$  0.01 [M]);
- La plupart des céramiques de tailles  $<1 \mu\text{m}$  ( $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ...) sont bien dispersées dans une solution de PAA 0.01 [wt%] ( $R = \text{NH}_3/\text{PAA} = 1.5$ ), dans une gamme de concentrations de l'ordre de 0.01 à 1 wt% (soit 0.004 g à 0.40 g de poudre dans 40 mL de PAA 0.01 [wt%]);
- Pour un premier essai, effectuer trois répétitions afin de vérifier la stabilité colloïdale dans le temps. Après obtention d'une solution stable, préparer trois dispersions et effectuer trois répétitions avec chacune des dispersions, si le temps de mesure s'avère raisonnable.
- Si ce sont des échantillons uniques connus qui doivent être caractérisés, préparer deux dispersions et répéter la mesure trois fois pour chacun des échantillons.
- Si c'est une série de plusieurs échantillons qui doivent être caractérisés, préparer une dispersion par échantillon et effectuer une ou deux répétitions.

### (b) Exemple de préparation: $\text{BaTiO}_3$ , taille moyenne de particule 200 [nm]

- Peser le récipient en plastique vide avec une précision de 1 [mg]; noter soigneusement le résultat  $W_T$  [g].
- Peser 0.020 [g] de poudre d'alumine avec une précision de 1 [mg]. Noter le résultat  $W_P$  [g]. Ajouter la solution de PAA (acide poly(acrylique)) (mol. pds 2000,  $R=1.5$ ) de 0.1 [wt%] dans le récipient jusqu'à ce que la masse totale de suspension soit de 40 [g]. Peser avec une précision de 1 [mg]; noter le résultat  $W_{\text{sol}}$  [g].
- Insérer le barreau magnétique dans la suspension, placer le récipient sur le mélangeur magnétique. Mélanger à vitesse moyenne.
- Insérer la corne à ultrasons dans le récipient et ajuster à environ 1 cm du fond du récipient. Effectuer une sonication pendant 15 [min].
- Refroidir la suspension dans un bain d'eau en agitant jusqu'à ce qu'une température de 25 [°C] soit atteinte.

## 4. Opération du CPS

### Définir une méthode

- Démarrer le programme CPS-v95
- Sélectionner "Procedure definition"
- Remplir les paramètres de l'échantillon dans "Sample parameters"

Sample parameters		SiO <sub>2</sub> Klebosol	$\gamma$ -alumina NanoTek	BaTiO <sub>3</sub> NBT36
Maximum diameter [ $\mu\text{m}$ ]	Diamètre maximum	0.5	1	3
Minimum diameter [ $\mu\text{m}$ ]	Diamètre minimum	0.01	0.01	0.1
Particle density [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	Masse volumique	2.2	3.6	5.8
Particle refractive index	Indice de réfraction	1.49	1.77	2.4
Particle absorption*	Absorption	0.01	0.01	0.01
Non-sphericity factor		1	1	1

\* L'absorption est supérieure à la valeur théorique, pour éviter l'apparition d'une « queue » dans les tailles fines, probablement due à la non-sphéricité des particules<sup>1</sup>

1. Bowen P. Particle Size Distribution Measurement from Millimeters to Nanometers and from Rods to Platelets. *Journal of Dispersion Science and Technology*. 2002;23(5):631.

- Remplir les paramètres du standard dans “Calibration standard parameters”
  - o Un standard de PVC est utilisé avant chaque mesure;
  - o Entrer la taille du standard: “Peak diameter” 0.377 [ $\mu\text{m}$ ]
  - o Entrer “Half height peak width”: 0.1 [ $\mu\text{m}$ ]
  - o Entrer “Particle density”: 1.385 [g/mL]
- Remplir les paramètres du milieu “Fluid parameters”
  - o La sédimentation est stabilisée par l'utilisation d'un gradient de saccharose
  - o Entrer “Fluid density”: 1.045 [g/mL]
  - o Entrer “Fluid refractive index”: 1.344
  - o Entrer “Fluid viscosity”: 1.2 [cps]
- Donner un nom à la méthode ainsi créée dans “New name”
- Définir les paramètres pour la présentation comme indiqué ci-dessous :

Display mode: Weight	Display curves: Differential
Y-axis scaling: Height	Show grid Horizontal                      Vertical
Peak detection sensitivity 05 Height                      10 Window	Display operating date: Yes
Distribution table: none	X-axis scale: Log

- Enfin, cliquer sur “Save and exit” pour enregistrer la méthode

### **Démarrer le disque**

- Allumer l'appareil CPS avec le bouton situé à l'arrière 1 heure avant le début des mesures.
- Ouvrir la porte de l'appareil, et vérifier que le disque est vide et propre. Vérifier que la partie en téflon est correctement placée.
- Sélectionner “Choose procedure” sur l'écran, et choisir la méthode définie plus haut dans la liste qui apparaît. Cliquer sur “Change to selected procedure”.
- Cliquer sur START à l'écran: la vitesse du disque est calculée automatiquement en fonction de la gamme de tailles mesurée. Il est également possible de choisir la vitesse du disque, en choisissant « Manual », et déplaçant la barre sur l'écran.

### **Préparer le gradient**

- Préparer deux solutions de saccharose (8 [wt%] and 24 [wt%]). Les placer à l'arrière, proches de la pompe péristaltique.
- Vérifier que les tubes de la pompe soient correctement ajustés.
- Insérer le tube de droite dans la solution à 8 [wt%], et le tube de gauche dans la solution à 24 [wt%]. Placer la seringue située en sortie de la pompe au-dessus d'un bêcher vide. Tourner le curseur sur 40 [mL], et démarrer la purge avec RUN.
- Quand c'est terminé, tourner le bouton sur RESET.

- Placer le curseur de la pompe sur 16 [mL] (ce qui correspond au volume du disque), placer la seringue de sortie de la pompe dans le disque en rotation, et remplir le disque avec RUN.
- Quand c'est terminé, enlever la seringue du disque.
- Introduire 0.5 [mL] de dodecane dans le disque avec une seringue de 1 [mL]. Le dodecane permet une bonne stabilité du gradient pendant 8 heures.

### **Effectuer une mesure**

- Choisir "Operate Analyser" sur l'écran, et suivre les instructions
  - o Introduire le nom de l'échantillon dans "Sample ID", et cliquer sur Start
  - o Injecter 100 [µL] du standard avec une seringue de 1 [mL] dans le disque, et presser la barre espace *en même temps*
  - o Injecter 100 [µL] de l'échantillon avec une seringue de 1 [mL] dans le disque, et presser la barre espace *en même temps*
  - o La concentration de l'échantillon est optimale lorsque la courbe de mesure bleue apparaît dans le milieu de l'écran
- Une fois la mesure terminée, cliquer sur Next Sample
- Il est important que toutes les particules soient comptées (signal à 0 sur l'écran) avant de commencer une nouvelle mesure.
- Si aucune nouvelle mesure ne doit être effectuée, arrêter le disque en cliquant sur STOP à l'écran
- Ouvrir la porte de l'appareil. Enlever le liquide avec une seringue. Rincer plusieurs fois avec de l'eau ultra pure. Sécher l'intérieur du disque avec un papier propre (Kimweep), puis avec de l'isopropanol. Fermer la porte, et éteindre l'appareil à l'arrière.
- Nettoyer la pompe péristaltique avec de l'eau: pour cela, plonger les deux tubes dans un bûcher de 100 [mL] rempli d'eau ultra pure, et placer la seringue de la pompe dans un bûcher vide. Tourner le curseur sur 40 [mL], et le second bouton sur RUN
- Sécher les tubes avec de l'air : pour cela, enlever les tubes d'entrée de la pompe du bûcher, et avec le curseur sur 40 [mL], mettre à nouveau le bouton sur RUN

## **5. Présentation des résultats, stockage des données, traitement des données**

Imprimer les résultats

- Cliquer sur "Retrieve distribution"
- Sélectionner la méthode utilisée avec « Choose Procedure », puis la mesure, et cliquer sur "View". Ensuite cliquer sur "Print" et choisir une imprimante

Exporter les résultats

- Cliquer sur "Retrieve distribution"
- Sélectionner la méthode utilisée avec « Choose Procedure », puis la mesure, et cliquer sur "View". Ensuite cliquer sur "Print" et choisir PdfCreator. Sauver comme [Powder-Lotn°-CPS-Experimentn°-Operator.pdf](#)

- Aller sur C:\Program Files\CPSV95
- Choisir le dossier au nom de la méthode utilisée et copier les deux fichiers comme [Powder-Lotn°-CPS-Experimentn°-Operator.raw](#).

#### Stocker les données

- Copier le PDF et les deux fichiers RAW.
- Aller à \\Ltpc40\powderfiles. Copier le dossier *Powderfiles*. Le coller dans le dossier correspondant à votre projet, et le renommer comme [Powder-Lotn°](#).
- Coller les fichiers RAW et PDF dans les dossiers [Project/Powder-Lotn°/CPS/Data and PDF](#) respectivement.

#### Traitement des données

- Aller à \\Ltpc40\powderfiles. Dans le dossier [Project/Powder-Lotn°](#), ouvrir la feuille Excel "Powdersheet.xls"
- Cliquer sur le bouton *CPS*, et suivre les instructions données dans la feuille Excel.