
**Nanotechnologies — Caractérisation des
nanotubes de carbone monofeuillet par
microscopie électronique à transmission**

*Nanotechnologies — Characterization of single-wall carbon nanotubes
using transmission electron microscopy*

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO/TS 10797:2012](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/87315ba6-571b-4160-ac78-608d082cb2b7/iso-ts-10797-2012)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/87315ba6-571b-4160-ac78-608d082cb2b7/iso-ts-10797-2012>



iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

[ISO/TS 10797:2012](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/87315ba6-571b-4160-ac78-608d082cb2b7/iso-ts-10797-2012)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/87315ba6-571b-4160-ac78-608d082cb2b7/iso-ts-10797-2012>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2012

Droits de reproduction réservés. Sauf prescription différente, aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de l'ISO à l'adresse ci-après ou du comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office
Case postale 56 • CH-1211 Geneva 20
Tel. + 41 22 749 01 11
Fax + 41 22 749 09 47
E-mail copyright@iso.org
Web www.iso.org

Publié en Suisse

Sommaire	Page
Avant-propos	iv
Introduction	v
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	1
3 Termes et définitions	1
4 Principes généraux	3
4.1 Imagerie et analyse par MET	3
4.2 Analyse par EDS	3
4.3 Méthodes de caractérisation supplémentaires	4
4.4 Applicabilité à l'analyse des nanotubes de carbone multiparois	4
5 Préparation des échantillons	4
5.1 Principes généraux	4
5.2 Choix de la grille de MET	5
5.3 Échantillons sous forme de poudre et de film	5
5.4 Échantillon sous forme de suspension en liquide	6
5.5 Échantillon composite	7
6 Modes opératoires de mesurage	8
6.1 Examen par MET d'un échantillon de SWCNT	8
6.2 Analyse d'un échantillon de SWCNT par EDS	8
7 Analyse des données, interprétation et consignation des résultats	10
7.1 Principes généraux	10
7.2 Analyse des données et interprétation des résultats de MET	10
7.3 Analyse des données et interprétation des résultats d'EDS	14
Annexe A (informative) Études de cas	16
Annexe B (informative) Supplément d'information sur la préparation d'échantillon et les modes opératoires expérimentaux	22
Annexe C (informative) Informations supplémentaires sur l'observation des SWCNT	29
Annexe D (informative) Informations supplémentaires sur les facteurs influant sur l'observation des SWCNT	33
Bibliographie	36

Avant-propos

L'ISO (Organisation internationale de normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (comités membres de l'ISO). L'élaboration des Normes internationales est en général confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique créé à cet effet. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO participent également aux travaux. L'ISO collabore étroitement avec la Commission électrotechnique internationale (CEI) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les Normes internationales sont rédigées conformément aux règles données dans les Directives ISO/CEI, Partie 2.

La tâche principale des comités techniques est d'élaborer les Normes internationales. Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour vote. Leur publication comme Normes internationales requiert l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

Dans d'autres circonstances, en particulier lorsqu'il existe une demande urgente du marché, un comité technique peut décider de publier d'autres types de documents normatifs:

- une Spécification publiquement disponible ISO (ISO/PAS) représente un accord entre les experts dans un groupe de travail ISO et est acceptée pour publication si elle est approuvée par plus de 50 % des membres votants du comité dont relève le groupe de travail;
- une Spécification technique ISO (ISO/TS) représente un accord entre les membres d'un comité technique et est acceptée pour publication si elle est approuvée par 2/3 des membres votants du comité.

Une ISO/PAS ou ISO/TS fait l'objet d'un examen après trois ans afin de décider si elle est confirmée pour trois nouvelles années, révisée pour devenir une Norme internationale, ou annulée. Lorsqu'une ISO/PAS ou ISO/TS a été confirmée, elle fait l'objet d'un nouvel examen après trois ans qui décidera soit de sa transformation en Norme internationale soit de son annulation.

L'attention est appelée sur le fait que certains des éléments du présent document peuvent faire l'objet de droits de propriété intellectuelle ou de droits analogues. L'ISO ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de propriété et averti de leur existence.

L'ISO/TS 10797 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 229, *Nanotechnologies*.

Introduction

Les nanotubes de carbone (NTC) sont des nanomatériaux composés de couches concentriques de feuillets de graphène agencés en forme de tube cylindrique dans l'axe longitudinal de la fibre. Les nanotubes de carbone monofeuillet (SWCNT) sont des cylindres sans soudure, obtenus à partir de la structure en nid d'abeille d'une seule feuille de graphène épaisse d'un atome. La microscopie électronique à transmission (MET) et, en particulier, sa version à haute résolution (MET-HR) a été la première technique à mettre en évidence les caractéristiques structurales uniques des NTC. La MET/MET-HR a joué un rôle essentiel dans la recherche et le développement des matériaux à base de NTC. Elle possède l'avantage d'être une technique «directe» qui évite d'introduire des hypothèses physiques ou mathématiques. En même temps, elle fournit toute une variété de résultats expérimentaux et d'images riches en informations qui rendent les recherches possibles sur une grande diversité d'échantillons. Outre l'imagerie, la MET, et d'autres techniques décrites dans la présente Spécification technique, permettent d'obtenir une évaluation qualitative de la pureté d'un échantillon de SWCNT. Par ailleurs, elle peut également révéler des caractéristiques morphologiques et structurales précises des NTC, telles que la structure des feuillets de graphène, les défauts, le diamètre, la longueur, la taille et l'orientation des faisceaux, ainsi que l'existence de matériaux et nanoparticules^[8] autres que les SWCNT. Dans d'autres modes opératoires, il est encore possible d'étudier la chiralité et les propriétés thermiques et mécaniques de nanotubes pris individuellement. Il est donc important d'élaborer un protocole systématique d'utilisation de la MET, afin d'obtenir des informations fiables et exhaustives sur un échantillon contenant des SWCNT.

Le microscope électronique à transmission fonctionne sur des principes fondamentaux similaires à ceux du microscope optique, mais emploie des électrons au lieu de la lumière. Un faisceau d'électrons traverse un fin échantillon transparent aux électrons pour donner une image agrandie sur un écran fluorescent, un film photographique ou un détecteur à barrettes de diodes sensible aux électrons. Les instruments modernes sont équipés de systèmes d'imagerie numérique reliés à un ordinateur qui permettent en plus d'enregistrer des images en temps réel.

La MET-HR permet d'étudier la structure cristalline par imagerie par contraste de phase qui forme des images d'après les différences de phase des ondes électroniques diffractées par un échantillon traversé. La résolution du MET est limitée par les aberrations sphériques et chromatiques, mais de nouvelles générations d'instruments à colonnes électro-optiques perfectionnées ont nettement réduit ces aberrations. La correction informatique de l'aberration sphérique a permis la production d'images exploitables, avec une résolution acceptable pour des grossissements de plusieurs millions de fois. Ainsi, la capacité à déterminer les positions des atomes au sein des matériaux a fait du MET-HR un outil indispensable en recherche et développement dans le domaine des nanotechnologies.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO/TS 10797:2012

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/87315ba6-571b-4160-ac78-608d082cb2b7/iso-ts-10797-2012>

Nanotechnologies — Caractérisation des nanotubes de carbone monofeuillet par microscopie électronique à transmission

1 Domaine d'application

La présente Spécification technique établit les méthodes de caractérisation de la morphologie des nanotubes de carbone monofeuillet (SWCNT) et d'identification de la composition chimique des autres matériaux des échantillons de nanotubes de carbone, au moyen de la microscopie électronique à transmission et de l'analyse chimique par spectrométrie X à dispersion d'énergie.

2 Références normatives

Les documents de référence suivants sont indispensables pour l'application du présent document. Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique (y compris les éventuels amendements).

ISO 22493, *Analyse par microfaisceaux — Microscopie électronique à balayage — Vocabulaire*

ISO 29301, *Analyse par microfaisceaux — Microscopie électronique en transmission analytique — Méthodes d'étalonnage du grandissement d'image au moyen de matériaux de référence de structures périodiques*

ISO/TS 80004-3, *Nanotechnologies — Vocabulaire — Partie 3: Nano-objets en carbone*

ISO/CEI 17025, *Exigences générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnages et d'essais*

[ISO/TS 10797:2012](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/87315ba6-571b-4160-ac78-608d082cb2b7/iso-ts-10797-2012)

3 Termes et définitions

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/87315ba6-571b-4160-ac78-608d082cb2b7/iso-ts-10797-2012>

Pour les besoins du présent document, les termes et définitions donnés dans l'ISO 22493, l'ISO/TS 80004-3 ainsi que les suivants s'appliquent.

3.1

agrégat de nanotubes

particule composée de nano-objets fortement liés ou fusionnés de nanotubes de carbone isolés ou en faisceau

NOTE 1 Il s'agit d'une forme courante des SWCNT en sortie de production. Les forces maintenant un agrégat sont puissantes. Elles peuvent être, par exemple, des liaisons covalentes ou des liaisons résultant d'un frittage ou d'un enchevêtrement physique complexe.

NOTE 2 Les agrégats sont appelés «particules secondaires» et les particules de base sont appelées «particules primaires».

NOTE 3 Adaptée de l'ISO/TS 27687:2008, définition 3.3.

3.2

faisceau de nanotubes

brin réunissant plusieurs nanotubes maintenus entre eux par des forces de Van der Waals

3.3

MET à fond clair

technique de MET consistant en un bombardement d'électrons et en une imagerie dans laquelle un faisceau électronique direct traverse l'échantillon et où l'image n'est formée que par l'onde transmise, en sélectionnant l'onde grâce à un diaphragme objectif sur le plan focal arrière

NOTE 1 Généralement, les parties de l'échantillon plus épaisses ou ayant un numéro atomique (Z) supérieur apparaissent plus sombres sur un fond clair. De cette façon, le contraste, tel qu'on l'entend habituellement, est formé directement par occlusion et absorption des électrons par l'échantillon. Les régions de l'échantillon les plus épaisses ou ayant un numéro atomique plus élevé apparaissent alors de couleur sombre, tandis que les régions de l'échantillon sans obstacle sur le chemin des électrons apparaissent de couleur claire, d'où le terme de «fond clair».

NOTE 2 Ce terme sera inclus dans un vocabulaire relatif à la microscopie électronique à transmission, qui est en cours de préparation par l'ISO/TC 202/SC 1.

3.4

MET à fond sombre

technique de MET consistant en un bombardement d'électrons et en une imagerie dans laquelle un faisceau électronique direct traverse l'échantillon et où l'image n'est formée que par l'onde diffractée, en sélectionnant l'onde grâce à un diaphragme objectif sur le plan focal arrière

NOTE 1 Les parties cristallines de l'échantillon dispersent les électrons du faisceau direct dans des emplacements différents du plan focal arrière. Le placement des ouvertures dans le plan focal arrière, c'est-à-dire le diaphragme objectif, permet de choisir les parties désirées des réflexions. Ainsi, seules les parties de l'échantillon provoquant une diffraction des électrons vers les réflexions sélectionnées seront imprimées sur l'image. Si les réflexions choisies ne comprennent pas le faisceau non diffracté, alors l'image apparaît sombre partout où il n'y a pas de diffraction vers la partie sélectionnée, d'où le terme de «fond sombre».

NOTE 2 Les MET modernes sont souvent équipés de dispositifs permettant à l'utilisateur d'incliner l'échantillon pour obtenir des conditions de diffraction particulières. L'onde ayant donné une diffraction et une réflexion (par exemple une réflexion de Bragg) dans un échantillon cristallin forme une image à fond sombre lorsqu'on sélectionne une onde de diffraction particulière à travers les diaphragmes objectifs placés sur le plan focal arrière de la lentille de l'objectif.

NOTE 3 L'imagerie à fond sombre annulaire grand angle (HAADF) est très sensible aux variations du numéro atomique des atomes de l'échantillon et produit des images dites à contraste Z . Celles-ci fournissent des informations précieuses sur la présence de métaux sur les nanotubes, de résidus de catalyseur, même lorsque ces petites particules métalliques sont incluses dans du carbone amorphe ou un support de catalyseur alors qu'elles seraient invisibles par imagerie à fond clair.

NOTE 4 Ce terme sera inclus dans un vocabulaire relatif à la microscopie électronique à transmission, qui est en cours de préparation par l'ISO/TC 202/SC 1.

3.5

spectre de perte d'énergie électronique

EELS

spectre énergétique des électrons émis par une source nominale mono-énergétique après interactions inélastiques avec l'échantillon, présentant souvent des pics en raison de processus de perte inélastique particuliers

NOTE Le spectre de perte d'énergie électronique, mesuré avec un faisceau électronique incident, est fonction de l'énergie du faisceau, de son angle d'incidence, de son angle d'émission et des propriétés électroniques de l'échantillon (voir la Référence [3]).

3.6

spectromètre X à dispersion d'énergie

EDS

appareil permettant de déterminer l'intensité des rayons X en fonction de l'énergie du rayonnement

NOTE Adapté de l'ISO 23833:2006, définition 3.6.4.

3.7**pureté de l'échantillon de SWCNT**

indication de la quantité de matériaux autres que des SWCNT dans un échantillon de SWCNT

NOTE Une pureté élevée correspond à une faible quantité de résidus de catalyseur (métallique) et de coproduits habituels, tels que des nanotubes de carbone multiparois, des nanofibres de carbone, des fullerènes, du carbone amorphe et des oignons de graphite, qui peut également être évaluée par MET.

3.8**microscope électronique à transmission****MET**

instrument produisant des images agrandies ou des profils de diffraction de l'échantillon en faisant passer à travers l'échantillon un faisceau d'électrons qui interagit avec lui

NOTE Adaptée de l'ISO 29301:2010, définition 3.37.

3.9**diffraction électronique à aire sélectionnée****SAED**

technique de microscopie électronique par laquelle est examinée la structure cristalline d'une zone d'échantillon sélectionnée par un diaphragme

NOTE Adaptée de l'ISO 13794:1999, définition 2.38.

3.10**microscope électronique à balayage et à transmission****MEBT**

instrument produisant des images agrandies ou des profils de diffraction de l'échantillon en faisant passer à travers l'échantillon un faisceau électronique, concentré sur un point réduit et balayant l'échantillon selon une trame, qui interagit avec lui

[ISO/TS 10797:2012](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/87315ba6-571b-4160-ac78-608d082cb2b7/iso-ts-10797-2012)

4 Principes généraux

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/87315ba6-571b-4160-ac78-608d082cb2b7/iso-ts-10797-2012>

4.1 Imagerie et analyse par MET

Les MET sont utiles dans l'imagerie à très haute résolution et dans l'analyse des caractéristiques des NTC, des autres formes de carbone, ainsi que des autres impuretés dans les échantillons de SWCNT. Les diamètres des SWCNT s'étagent généralement de moins de 1 nm à plus de 5 nm. Leurs longueurs peuvent grandement varier et même dépasser 10 nm. Du fait des forces d'attraction entre les tubes, les échantillons de SWCNT sont enchevêtrés, c'est-à-dire que de grands nombres de nanotubes se réunissent en faisceaux ou cordes. Les diamètres et longueurs des faisceaux sont considérablement supérieurs à ceux des tubes pris séparément. La MET peut servir à des mesures de structures fines, telles qu'un diamètre de tube, un nombre de feuillets, une chiralité, un défaut, une orientation, une morphologie de matrice et une structure précise de faisceaux. Les mesurages de longueur par MET sont limités.

4.2 Analyse par EDS

Un autre des avantages de la MET est que, associée à une analyse par EDS, elle permet de déterminer la composition chimique des composants non carbonés d'un échantillon de NTC à l'échelle du nanomètre. Tous les systèmes modernes de MET/EDS peuvent détecter le carbone et les autres impuretés avec une bonne sensibilité et sont capables d'identifier divers constituants et d'effectuer des analyses semi-quantitatives indispensables aux comparaisons d'échantillons de SWCNT. Le volume d'interaction faisceau-échantillon caractéristique dans les échantillons traités par MET est plus petit et le ratio pic/fond de la MET/EDS est nettement meilleur qu'avec une microscopie électronique à balayage (MEB)/EDS, ce qui permet une meilleure différenciation des échantillons et une analyse semi-quantitative exhaustive de composition chimique en point, sur une ligne ou sur une aire.

4.3 Méthodes de caractérisation supplémentaires

Outre l'imagerie par MET et l'analyse par MET/EDS classiques, il existe d'autres techniques d'imagerie et d'analyse à base de MET qui permettent de détecter et caractériser les différents constituants d'un échantillon de SWCNT. Elles fournissent des informations sur la composition chimique, la structure cristalline, la liaison et le dopage chimiques, l'état électronique, les différents matériaux à l'intérieur des nanotubes de carbone, etc. Parmi celles-ci, figure la diffraction électronique à aire sélectionnée et la spectroscopie de perte d'énergie électronique. Il est attendu que l'emploi de ces techniques se répande dans le futur, en même temps que se multiplieront les applications des NTC.

4.4 Applicabilité à l'analyse des nanotubes de carbone multiparois

Les méthodes décrites dans la présente Spécification technique pour les SWCNT peuvent également être appliquées à l'analyse des nanotubes de carbone multiparois (MWCNT). Les MWCNT se composent de plusieurs tubes de graphite concentriques. La distance entre parois des MWCNT est proche de la distance entre les feuillets de graphène du graphite, soit environ 0,34 nm. En fonction du nombre de feuillets dans les parois, les MWCNT ont des diamètres extérieurs largement plus grands que les SWCNT. Les nanotubes de carbone double paroi sont particulièrement intéressants de par leur morphologie et leurs propriétés qui les rapprochent des SWCNT, mais aussi de par leur résistance aux produits chimiques qui est significativement meilleure, caractéristique importante lorsqu'une fonctionnalisation est nécessaire (c'est-à-dire quand il faut greffer des fonctions chimiques en surface des nanotubes) pour ajouter de nouvelles propriétés aux NTC. Les méthodes de préparation de l'échantillon et de dispersion sont similaires à celles employées pour les SWCNT, et toutes les méthodes ici décrites pour l'imagerie, la caractérisation et l'analyse des SWCNT sont également valables pour les MWCNT.

NOTE De plus amples renseignements sur la caractérisation des MWCNT sont disponibles dans l'ISO/TR 10929.

ITeH STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

5 Préparation des échantillons

[ISO/TS 10797:2012](#)

5.1 Principes généraux

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/87315ba6-571b-4160-ac78-608d082cb2b7/iso-ts-10797-2012>

Les nanotubes de carbone peuvent être des matériaux dangereux. Il est par conséquent très important d'observer des mesures de sécurité lors de la manipulation, de la préparation, de l'utilisation et de l'élimination des matériaux et échantillons à base de SWCNT. Il est recommandé que seul du personnel scientifique formé manipule des matériaux à base de NTC. Il convient également de faire usage d'un équipement de protection individuelle comprenant des gants, des lunettes de sécurité, une blouse de laboratoire, un masque respiratoire, etc. Il convient que la préparation des échantillons se déroule sous une hotte aspirante ou dans une boîte à gants pourvue des filtres à air adaptés pour éviter l'inhalation des SWCNT (voir Références [2] et [10]).

Une préparation adéquate des échantillons est essentielle pour une caractérisation et un mesurage reproductibles des échantillons de SWCNT, ainsi que pour établir une base uniforme pour les mesurages comparatifs. Les méthodes de fabrication, de traitement et de préparation d'un échantillon peuvent modifier significativement des propriétés physiques des SWCNT. C'est pourquoi il convient de privilégier et d'utiliser autant que possible les méthodes de préparation altérant le moins l'échantillon.

Les mesurages par MET sont limités aux échantillons peu épais. La faible pénétration des électrons dans les solides oblige à employer des échantillons très fins; en particulier en mode à haute résolution et avec des énergies primaires des électrons faibles. En fonction de la nature du matériau et de la résolution désirée, l'épaisseur de l'échantillon optimale varie entre 10 nm et 150 nm.

Les échantillons de SWCNT disponibles dans le commerce se présentent généralement sous forme de poudre ou de suspension dans un liquide. Toutefois, les SWCNT présentent un défi supplémentaire dans la préparation des échantillons pour MET. En effet, les nanotubes forment souvent des faisceaux difficiles à disperser en nanotubes séparés. Un traitement par ultrasons peut les séparer, mais aussi abîmer leur structure, raccourcir le tube et modifier la morphologie macroscopique. Il est par conséquent généralement recommandé de minimiser, ou d'éviter, les traitements mécaniques dans la préparation des échantillons de NTC. Les techniques telles que l'usinage par bombardement électronique, le polissage électrolytique, le meulage, la duplication/extraction

et le décapage chimique préférentiel permettant de créer des films fins et transparents aux électrons sont généralement déconseillées dans la préparation d'échantillons de SWCNT.

À partir d'un matériau à base de SWCNT, au moins trois échantillons doivent être préparés. Le nombre d'échantillons à préparer dépend de la qualité du matériau à base de SWCNT et de la qualité de la préparation de l'échantillon, éléments qui peuvent être établis par l'examen des trois échantillons. Si ces derniers ne sont pas homogènes, davantage d'échantillons doivent être préparés et mesurés. L'important étant d'assurer des résultats pertinents et fiables, ainsi que d'éviter un échantillonnage insuffisant ou excessif.

Les procédures de préparation des échantillons, dont les conditions de traitement aux ultrasons, la durée (ou le critère visuel), les prétraitements et les prélavages, doivent être consignées en détail.

NOTE De nombreuses méthodes de préparation des échantillons de NTC pour une analyse par MET ont été documentées dans la littérature correspondante (voir Références [11], [12] et [13]).

5.2 Choix de la grille de MET

Le choix de la grille de MET est important dans la préparation de l'échantillon, l'imagerie et les mesurages. Le type et l'adéquation de la grille dépendent de l'échantillon de SWCNT et de l'utilisation prévue. Pour les cas généraux et pour l'analyse de la pureté des NTC, une grille en cuivre de 3,05 mm de diamètre avec une taille de maille de 200 est recommandée. Ce type de grille présente nombre d'ouvertures de $97 \mu\text{m} \times 97 \mu\text{m}$ qui, avec une bonne préparation de l'échantillon, permettent un grand nombre de mesurages. D'autres types de grille sont également acceptables, mais il convient que leur composition chimique n'interfère pas avec l'analyse chimique des impuretés du matériau à base de SWCNT.

Si un traitement spécial, tel qu'un chauffage, est nécessaire, des grilles en molybdène ou des grilles avec fenêtres en membrane de carborundum peuvent convenir, car elles fonctionnent à haute température.

NOTE 1 Une grille à indexage fournit des marques le long de chaque ligne de la grille et permet de la sorte l'observation d'emplacements facilement identifiables, ainsi que des mesurages quantitatifs ou des examens multiples de caractéristiques identiques, même par des opérateurs différents.

NOTE 2 Certains matériaux peuvent se tenir seuls sur une grille de MET sans besoin d'un film support. La morphologie macroscopique complexe des nanotubes de carbone réclame généralement une coupe mince pour obtenir un contraste et une résolution satisfaisants et rend le maintien sans support sur une grille nue relativement difficile sans traitement spécial. Les films en carbone et films en carbone perforé ou dentelé conviennent pour supporter les nanotubes de carbone (les films les plus fins ayant la préférence). Voir B.1.1 pour un complément d'information.

5.3 Échantillons sous forme de poudre et de film

5.3.1 Échantillon sous forme de poudre sèche

Dans ce cas, des SWCNT secs sont utilisés directement pour la préparation de l'échantillon.

- a) Placer une grille de MET sur un support approprié.
- b) Installer la grille sous la hotte aspirante ou dans la boîte à gants où la préparation doit se dérouler.
- c) Sélectionner le matériau à échantillonner et le placer sous la hotte ou dans la boîte à gants et ouvrir son conteneur.
- d) Déposer, en pressant légèrement, une très petite quantité (environ 0,01 mg) de matériau à base de SWCNT avec une pointe fine ou une paire de pinces fines sur le dessus de la grille de MET.
- e) Éliminer le matériau non fixé en tapotant doucement le support contre une surface dure. Un petit jet d'azote propre peut également être brièvement appliqué.
- f) Autrement, placer une gouttelette de solvant organique, tel que du 2-propane (alcool isopropylique) ou du 2-butanol, sur une grille chargée en échantillon sec et la laisser s'évaporer. L'évaporation du solvant permet d'aider à «tirer» les SWCNT secs sur la surface de la grille.

- g) Transférer la grille avec son échantillon directement dans le MET ou dans un conteneur de stockage pour une utilisation ultérieure.

NOTE 1 Cette méthode a l'avantage de conserver la morphologie macroscopique initiale. Mais elle crée parfois des problèmes en laissant un échantillon trop épais pour laisser passer les électrons.

NOTE 2 Du fait de son manque d'adhérence, un échantillon mal appliqué ou en trop grande quantité peut quitter la grille lors de l'aspiration. Ce matériau trop libre pourrait se fixer aux parties fortement magnétiques de l'appareil, ce qui pourrait avoir des effets fâcheux et qu'il convient donc d'éviter.

5.3.2 Échantillon sous forme de film sec

Dans ce cas, des SWCNT sont tout d'abord mis en suspension dans un solvant, puis transformés en un film ou une peau mince qui est ensuite déposée sur une grille de MET. L'utilisation d'un film sec peut améliorer l'adhérence des SWCNT à la grille de MET, car elle permet de «fixer» sur place de nombreux nanotubes.

- a) Placer une grille de MET sur un support approprié.
- b) Installer la grille sous la hotte aspirante ou dans la boîte à gants où la préparation doit se dérouler.
- c) Sélectionner le matériau à échantillonner et le placer sous la hotte ou dans la boîte à gants et ouvrir son conteneur.
- d) Déposer, avec une pointe fine ou une paire de pinces fines, une très petite quantité (environ 0,01 mg) de matériau à base de SWCNT dans un flacon de 20 ml et ajouter 10 ml d'eau ou de 2-propanol propre.
- e) Une fois le matériau à base de SWCNT entièrement mouillé, filtrer une gouttelette sur une membrane hydrophile en polypropylène ou polycarbonate ayant des pores de 0,2 µm à 0,5 µm pour former une peau.
- f) Décoller une petite partie de la peau sèche et l'appliquer sur une grille de MET propre (sans film).
- g) Transférer la grille avec son échantillon directement dans le MET ou dans un conteneur de stockage exempt de particules pour une utilisation ultérieure.

NOTE 1 Il est inévitable que de nombreuses parties du feutre ainsi préparé soient trop épaisses pour un MET ou contiennent trop de SWCNT.

NOTE 2 Tandis que la suspension de SWCNT sèche, des différences de répartition spatiale des NTC et des impuretés se développent; c'est-à-dire que la répartition initiale des divers constituants du matériau à SWCNT est modifiée. En outre, un solvant inadapté peut éliminer certaines formes d'impureté, faussant ainsi l'évaluation de la pureté du matériau.

5.4 Échantillon sous forme de suspension en liquide

Dans ce cas, la préparation de l'échantillon se sert de SWCNT mis en suspension dans un liquide ou de petits agrégats de SWCNT préalablement suspendus dans un solvant. Les SWCNT sont séparés par un traitement aux ultrasons à température ambiante avant d'être déposés sur la grille de MET.

- a) Placer une grille de MET sur un support approprié.
- b) Installer la grille sous la hotte aspirante ou dans la boîte à gants où la préparation doit se dérouler.
- c) Sélectionner le matériau à échantillonner et le placer sous la hotte ou dans la boîte à gants et ouvrir son conteneur.
- d) Déposer, avec une pointe fine ou une paire de pinces fines, une très petite quantité (environ 0,01 mg) de matériau à base de SWCNT dans un flacon de 20 ml et ajouter 10 ml de 2-propanol (ou de chloroforme, en prenant les mesures de sécurité nécessaires).
- e) Transférer le flacon dans un bain d'ultrasons et appliquer un traitement ultrasonique donnant une bonne séparation des SWCNT. Avec les petits appareils à ultrasons de laboratoire, généralement 5 min à 30 min de traitement suffisent.
- f) Déposer une gouttelette du liquide contenant le matériau à base de SWCNT sur une grille de MET nue.

- g) Laisser l'échantillon complètement sécher à l'air.
- h) Éliminer le matériau non fixé en tapotant doucement le support contre une surface dure. Un petit jet d'azote propre peut également être brièvement appliqué.
- i) Transférer la grille avec son échantillon directement dans le MET ou dans un conteneur de stockage exempt de particules pour une utilisation ultérieure.

NOTE 1 Il convient que le traitement par ultrasons soit aussi court que possible. S'il est trop long ou d'une énergie trop grande, il modifie significativement les propriétés de l'échantillon. Les bonnes conditions de traitement ultrasonique dépendent de l'échantillon et du type de l'appareil ultrasonique. Elles peuvent être connues par expérimentation, en commençant par des durées de traitement courtes et des énergies réduites. La combinaison d'un bain d'eau glacé avec le traitement ultrasonique minimise les dommages thermiques sur les SWCNT.

NOTE 2 Tandis que la gouttelette de suspension de SWCNT sèche, des différences de répartition spatiale des NTC et des impuretés se développent; c'est-à-dire que la répartition initiale des divers constituants du matériau à SWCNT est modifiée. La dispersion par traitement ultrasonique a un effet similaire. En outre, un solvant inadapté peut éliminer certaines formes d'impureté, faussant ainsi l'évaluation de la pureté du matériau.

5.5 Échantillon composite

Dans ce cas, un échantillon pour MET de SWCNT est préparé en coulant les NTC dans une matrice époxyde ou plastique ensuite découpée en fines lamelles au moyen d'un ultramicrotome. Cette méthode de préparation de l'échantillon endommage et élimine certains des SWCNT, mais certaines de leurs principales caractéristiques restent observables.

- a) Placer une grille de MET sur un support approprié.
- b) Installer la grille sous la hotte aspirante ou dans la boîte à gants où la préparation doit se dérouler.
- c) Sélectionner le matériau à échantillonner et le placer sous la hotte ou dans la boîte à gants et ouvrir son conteneur.
- d) Avec une paire de pinces fines, ajouter 0,1 g de matériau à base de SWCNT à 10 g de résine époxyde additionnée de durcisseur prémélangé, puis bien homogénéiser le mélange.
- e) Laisser le composite durcir à température ambiante aussi longtemps que nécessaire pour un durcissement complet.
- f) Façonner le bloc de résine époxyde/NTC durci en une baguette de 3 mm et le fixer dans l'ultramicrotome.
- g) Découper la baguette en lamelles de 20 nm à 90 nm d'épaisseur (l'épaisseur peut être estimée d'après la translucidité de la lamelle). Récupérer les lamelles dans le bain-marie.
- h) Déposer une lamelle directement sur une grille de MET nue en appliquant une légère pression.
- i) Transférer la grille avec son échantillon directement dans le MET ou dans un conteneur de stockage exempt de particules pour une utilisation ultérieure.

NOTE Cette méthode est particulièrement pertinente pour une utilisation répandue et pratique des NTC: la production de matériaux composites dotés de propriétés définies. L'évaluation des diverses propriétés des NTC coulés est plus limitée qu'avec des NTC libres. Cette méthode peut également être appliquée à l'étude des matériaux composites nanotube-polymère. Voir B.1.2 pour un supplément d'information.