
**Nanotechnologies — Caractérisation des
nanotubes de carbone multiparois —
Facteurs de forme mésoscopique**

*Nanotechnologies — Characterization of multiwall carbon nanotubes —
Mesoscopic shape factors*

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO/TS 11888:2011](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/94bdd237-a556-42b5-8866-c020e7956acc/iso-ts-11888-2011)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/94bdd237-a556-42b5-8866-c020e7956acc/iso-ts-11888-2011>



iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

ISO/TS 11888:2011

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/94bdd237-a556-42b5-8866-c020e7956acc/iso-ts-11888-2011>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2011

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

Version française parue en 2012

Publié en Suisse

Sommaire

Page

Avant-propos	iv
Introduction.....	v
1 Domaine d'application	1
2 Termes, définitions et abréviations	1
2.1 Termes et définitions	1
2.2 Termes abrégés	3
3 Méthodes de préparation des échantillons	3
3.1 Découpe au broyeur à boulets	3
3.2 Méthode de dispersion	3
3.3 Préparation des échantillons pour le microscope électronique à balayage.....	3
4 Mode opératoire expérimental	4
4.1 Mesurage de la LCSP au MEB.....	4
4.2 Mesurage des diamètres intérieur et extérieur des MWCNT par MET	5
5 Rapport d'essai.....	5
Annexe A (normative) Équations correspondant aux termes et définitions utilisés dans l'Article 2 et les Annexes B, C et D	6
Annexe B (informative) Viscosimétrie	11
Annexe C (informative) Diffusion dynamique de la lumière et diffusion dynamique de la lumière dépolarisée.....	12
Annexe D (informative) Étude de cas et rapports	14
Bibliographie.....	18

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 11888 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 229, *Nanotechnologies*.

Introduction

Les nanotubes de carbone multiparois (MWCNT) synthétisés par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) rencontrent un intérêt grandissant pour un usage dans les composites polymères et les revêtements conducteurs. Dans de nombreux cas, les MWCNT synthétisés par CVD présentent des défauts structuraux qui se traduisent par des courbures statiques (permanentes) réparties de manière aléatoire le long de leur axe. Les propriétés physiques et chimiques des MWCNT produits en masse dépendent fortement de la distribution statistique des formes mésoscopiques et des tailles des MWCNT individuels (voir l'ISO/TS 80004-3), entre autres paramètres, que comprend le produit fabriqué en masse (voir Références [3] à [5]). Il est donc crucial de caractériser les formes mésoscopiques des MWCNT pour s'assurer que les propriétés finales sont reproductibles pour un usage dans une large gamme de matériaux, notamment les composites et d'autres dispersions, ainsi que pour des questions d'hygiène, de sécurité et d'environnement (HSE)^[6].

La présente Spécification technique fournit des méthodes pour la caractérisation des facteurs de forme mésoscopique des MWCNT, y compris des modes opératoires pour la préparation des échantillons. Elle présente en particulier une méthode statistique permettant de caractériser les MWCNT produits par la méthode de CVD. Lors de la synthèse des MWCNT, les structures axiales ne sont pas parfaitement linéaires mais comprennent des courbures permanentes. La présente Spécification technique fournit des méthodes permettant de déterminer une grandeur statistique représentant la longueur droite maximale qui n'est pas déformée par une courbure permanente, appelée «longueur entre courbures statiques persistantes» (LCSP). La LCSP donne des informations sur la relation entre la forme mésoscopique et la taille du MWCNT. Si deux MWCNT de longueur égale ont des LCSP différentes, leurs tailles globales (par exemple le rayon de giration ou un diamètre équivalent, tel que le diamètre hydrodynamique) seront également différentes. Dans la pratique, la variation de la LCSP affecte à la fois la réactivité chimique et les propriétés physiques^{[3][4][5]}.

[ISO/TS 11888:2011](#)

La conductivité électrique et la stabilité dimensionnelle des composites polymères de MWCNT sont également fortement dépendantes de la LCSP du MWCNT utilisé pour les réaliser^{[3][4][5]}. Diverses propriétés peuvent être affectées par la LCSP, notamment le seuil de percolation électrique^{[5][7]}, la toxicité^[6], la conductivité thermique^[8], la propriété rhéologique^[9] et la propriété d'émission par effet de champ^[10]. La LCSP pourrait être utile pour estimer la charge d'une matrice polymère à base de CNT afin de parvenir à la conductivité électrique (limite de percolation) et elle devrait également aider à modéliser les propriétés mécaniques des composites polymères de CNT ayant des charges différentes.

Avant d'entreprendre toute opération, il est conseillé aux lecteurs de se familiariser avec les dernières lignes directrices sur la manipulation et la mise au rebut des MWCNT, en particulier en ce qui concerne l'utilisation de l'équipement de protection personnelle approprié. L'ISO/TR 12885 donne des informations sur les pratiques courantes.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO/TS 11888:2011

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/94bdd237-a556-42b5-8866-c020e7956acc/iso-ts-11888-2011>

Nanotechnologies — Caractérisation des nanotubes de carbone multiparois — Facteurs de forme mésoscopique

1 Domaine d'application

La présente Spécification technique décrit des méthodes pour la caractérisation des facteurs de forme mésoscopique des nanotubes de carbone multiparois (MWCNT). Les techniques utilisées sont la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie électronique en transmission (MET), la viscosimétrie et l'analyse par diffusion de la lumière.

La présente Spécification technique inclut également les termes nécessaires pour définir la caractérisation de la longueur entre courbures statiques persistantes (LCSP). Deux méthodes d'approximation sont fournies pour l'évaluation de la LCSP (qui varie généralement de plusieurs dizaines de nanomètres à plusieurs centaines de micromètres).

Des concepts et expressions mathématiques reconnus, analogues à la physique des polymères, sont employés pour la définition des facteurs de forme mésoscopique des MWCNT.

(standards.iteh.ai)

2 Termes, définitions et abréviations

ISO/TS 11888:2011

2.1 Termes et définitions

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/94bdd237-a556-42b5-8866-c020e7956acc/iso-ts-11888-2011>

Pour les besoins du présent document, les termes et définitions suivants s'appliquent.

NOTE Les équations correspondant aux termes et définitions sont indiquées dans l'Annexe A.

2.1.1

forme mésoscopique

description de la forme, à l'échelle d'observation, d'un nanotube de carbone multiparois (MWCNT) individuel

NOTE 1 Les facteurs de forme mésoscopique décrivent la taille moyenne et la forme des MWCNT individuels, tandis que l'adjectif «macroscopique» désigne la forme et la taille des agrégats ou des agglomérats de MWCNT. La «résolution à l'échelle de l'atome» décrit la forme d'un MWCNT au niveau atomique (voir la Figure 1).

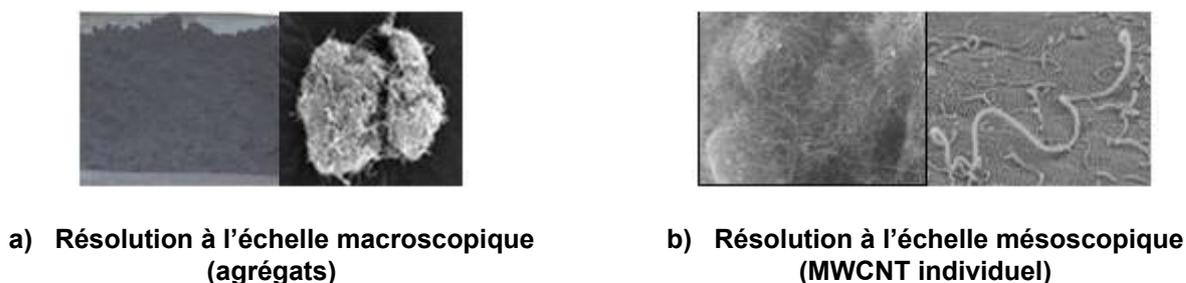
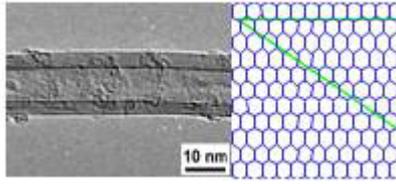


Figure 1 (suite)



c) Résolution à l'échelle de l'atome

NOTE 2 Voir Référence [3].

NOTE 3 Copyright (c) 2010 ACS.

Figure 1 — Forme des MWCNT à différentes échelles

2.1.2

forme régulière

⟨MWCNT⟩ propriété d'un MWCNT ayant un motif régulier le long de l'axe du tube

NOTE Les corrélations dans la direction de la tangente montrent une forme périodique des MWCNT de forme régulière. Les MWCNT de forme droite et de forme enroulée sont généralement classés dans la catégorie des MWCNT de forme régulière.

2.1.3

forme aléatoire

⟨MWCNT⟩ propriété d'un MWCNT ayant des courbures statiques ou permanentes réparties de manière aléatoire (Gaussienne) le long de son axe

2.1.4

LCSP

longueur entre courbures statiques persistantes

l_{sp}

longueur droite maximale sans courbure statique

ISO/TS 11888:2011
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/94bdd237-a556-42b5-20e7956acc/iso-ts-11888-2011>

2.1.5

longueur de contour

L

longueur totale d'un MWCNT le long de son axe

2.1.6

longueur de contour moyenne pondérée

\bar{L}_w

moyenne de la longueur de contour à laquelle une pondération a été attribuée

2.1.7

distance entre les deux extrémités

R

distance droite entre les deux extrémités d'un MWCNT

2.1.8

rapport de courbure

D_b

rapport entre la distance quadratique moyenne entre les deux extrémités et la longueur de contour au carré

2.1.9

viscosité intrinsèque

$[\eta]$

description de la contribution d'un MWCNT à la viscosité de la dispersion de MWCNT

2.2 Termes abrégés

CVD	dépôt chimique en phase vapeur
DDLD	diffusion dynamique de la lumière dépolarisée
DDL	diffusion dynamique de la lumière
DMF	diméthylformamide
MEB	microscope électronique à balayage
LCSP	longueur entre courbures statiques persistantes
MET	microscopie électronique en transmission

3 Méthodes de préparation des échantillons

3.1 Découpe au broyeur à boulets

Placer 200 mg de MWCNT et 20 ml d'éthanol et de billes de zircone dans un mortier en zircone (150 ml), puis mettre dans un broyeur à boulets à 500 tr/min pendant 2 h.

Verser la dispersion de MWCNT broyée se trouvant dans le mortier en zircone dans un tube à centrifuger conique de 50 ml à 5 000 r/min.

Centrifuger la dispersion de MWCNT broyée pour séparer les MWCNT, puis lyophiliser les MWCNT séparés pendant 24 h. Sécher les MWCNT à 300 °C pendant 30 min, en les exposant à l'air pour éliminer les composés volatils indésirables.

Broyer les MWCNT séchés au pilon et au mortier.

NOTE Si une vitesse de rotation et une durée de broyage supérieures à ce qui est indiqué ici sont appliquées, la structure des MWCNT risque d'être détruite.

3.2 Méthode de dispersion

Disperser 0,02 g de MWCNT broyés dans 200 ml de diméthylformamide (DMF) au moyen d'un appareil à ultrasons à 40 W pendant 3 h. Verser la dispersion de MWCNT dans un tube à centrifuger conique de 50 ml et centrifuger à 3 000 r/min pendant 30 min. Filtrer la dispersion sur un papier-filtre afin d'éliminer les parties non dispersées éventuellement présentes.

NOTE La DMF est le meilleur solvant pour une dispersion de CNT (voir Référence [3]).

3.3 Préparation des échantillons pour le microscope électronique à balayage

Utiliser une quantité supplémentaire de DMF pour diluer la dispersion de MWCNT par 10. Verser 1 ml de la dispersion diluée $\times 10$ sur un filtre céramique de 0,02 μm et filtrer sous vide. Sécher le filtre céramique contenant les MWCNT à 60 °C pendant 24 h.

NOTE Ce mode opératoire est recommandé pour la méthode 1 (voir 4.1.2.1) et la méthode 3 (voir 4.1.2.3). Pour la méthode 2 (voir 4.1.2.2), des MWCNT en l'état peuvent être utilisés.

4 Mode opératoire expérimental

4.1 Mesurage de la LCSP au MEB

4.1.1 MEB

4.1.1.1 Généralités

Les images haute résolution au MEB permettent d'examiner avec un fort grossissement des caractéristiques étroitement espacées.

4.1.1.2 Préparation des images de MEB

Découper le filtre céramique contenant les MWCNT en petits morceaux et les placer sur un porte-échantillons sur lequel un ruban conducteur a été appliqué. Sécher le porte-échantillons sous vide à 40 °C pendant 1 h. Pulvériser l'échantillon par pulvérisation cathodique à l'iridium pendant 1 min. En l'absence de source d'iridium, de l'or ou du platine peuvent être utilisés. Réaliser au moins trois images au MEB à un grossissement de $\times 10\,000$. Réaliser au moins trois images haute résolution représentatives à un grossissement de $\times 20\,000$.

NOTE 1 Ce mode opératoire est recommandé pour la méthode 1 (voir 4.1.2.1) et la méthode 3 (voir 4.1.2.3).

Sinon, placer un MWCNT en l'état sur un porte-échantillons sur lequel du ruban conducteur a été appliqué. Sécher le porte-échantillons sous vide à 40 °C pendant 1 h. Pulvériser l'échantillon par pulvérisation cathodique à l'iridium pendant 1 min. En l'absence de source d'iridium, de l'or ou du platine peuvent être utilisés. Réaliser au moins trois images au MEB à un grossissement de $\times 10\,000$. Réaliser au moins trois images haute résolution représentatives à un grossissement de $\times 20\,000$.

NOTE 2 Ce mode opératoire est recommandé pour la méthode 2 (voir 4.1.2.2).

4.1.2 Méthodes de mesure de la LCSP

4.1.2.1 Méthode 1

À partir des images de MEB, déterminer les longueurs de contour et les distances entre les deux extrémités d'au moins 100 MWCNT individuels différents. Classifier les données par intervalles de 100 nm pour la longueur de contour. Pour chaque plage de longueur de contour, calculer la distance quadratique moyenne entre les deux extrémités.

Obtenir le rapport de courbure pour chaque plage de longueur de contour en divisant la distance quadratique moyenne entre les deux extrémités par la longueur de contour moyenne au carré [voir l'Équation (A.3)]. Lorsque la longueur de contour est supérieure à 1 μm , la valeur de la longueur de contour de l'image vue de dessus peut être sous-estimée jusqu'à 15 %^[3]. Lorsque des valeurs plus précises sont requises, mesurer la longueur de contour et la distance entre les deux extrémités au moyen d'une image 3D qui peut être obtenue avec plusieurs images vues de côté^[3].

Tracer la courbe du rapport de courbure en fonction de l'inverse de la longueur de contour, mesurer la pente et déterminer la LCSP en utilisant l'Équation (A.4). Lorsque la relation linéaire entre le rapport de courbure et l'inverse de la longueur de contour atteint la limite asymptotique, la pente obtenue est égale à deux fois la LCSP.

NOTE 1 Pour les MWCNT de forme aléatoire, la distance entre les deux extrémités varie pour une longueur de contour constante^[3]. Par conséquent, les valeurs de distance entre les deux extrémités mesurées peuvent être différentes pour chaque plage de longueur de contour. La distribution de la distance entre les deux extrémités des MWCNT est Gaussienne pour chaque plage de longueur de contour lorsque les MWCNT sont de forme aléatoire. Pour obtenir la distance quadratique moyenne entre les deux extrémités, calculer la valeur moyenne de la distance entre les deux extrémités au carré.

NOTE 2 Du fait que les MWCNT bien dispersés sont filtrés avant l'imagerie au MEB, 100 MWCNT sont suffisamment représentatifs de la forme des MWCNT dans l'échantillon. Ceci a été démontré par des mesures de diffusion dynamique de la lumière (DDL) et de diffusion dynamique de la lumière dépolarisée (DDL D) et aussi par des mesures de la viscosité intrinsèque^[3]. Une valeur approximative de la LCSP peut être obtenue avec la méthode 2 ou la méthode 3.

4.1.2.2 Méthode 2

Mesurer le rayon de courbure d'au moins 100 tubes individuels à partir des images de MEB des MWCNT en l'état, puis calculer la valeur moyenne du rayon de courbure. Ce rayon moyen est approximativement égal à la valeur de la LCSP.

4.1.2.3 Méthode 3

À partir des images de MEB, choisir au moins 10 MWCNT avec une longueur de contour comprise dans la plage de $(2,0 \pm 0,2) \mu\text{m}$. Mesurer la distance entre les deux extrémités de chaque MWCNT. La valeur approximative de la LCSP peut être obtenue à partir de la distance quadratique moyenne entre les deux extrémités et de la longueur de contour moyenne au carré [voir les Équations (A.3) et (A.4)].

NOTE 1 La méthode 1 est la plus précise mais elle est chronophage. La LCSP estimée par la méthode 2 présente un écart pouvant atteindre 20 % par rapport à la méthode 1 (la méthode 2 a tendance à sous-évaluer la LCSP). La LCSP estimée par la méthode 3 présente un écart pouvant atteindre 100 % par rapport à la valeur obtenue avec la méthode 1. L'ordre de grandeur de la LCSP a des répercussions pour de nombreuses applications, comme les films conducteurs transparents, les électrodes et les composites polymères.

NOTE 2 Les valeurs de LCSP obtenues avec les méthodes 1, 2 et 3 peuvent être confirmées par la méthode viscosimétrique (Annexe B) et/ou par la méthode de diffusion de la lumière (Annexe C).

4.2 Mesurage des diamètres intérieur et extérieur des MWCNT par MET

Placer une goutte de la dispersion de MWCNT/DMF diluée sur une grille de cuivre revêtue de carbone. Sécher la grille à 60 °C pendant 24 h. Réaliser des images au MET à un grossissement de $\times 10\,000$. Réaliser au moins trois images haute résolution des MWCNT à un grossissement de $\times 1\,000\,000$ à $\times 3\,000\,000$.

Pour obtenir des moyennes, mesurer les diamètres intérieur et extérieur à au moins trois positions différentes le long de l'axe d'au moins 10 MWCNT différents. Au moins 30 mesurages sont nécessaires au total.

5 Rapport d'essai

Le rapport d'essai doit contenir les informations suivantes (voir l'Annexe D):

- une description complète de la (des) méthode(s) de préparation des échantillons mise(s) en œuvre;
- les diamètres intérieur et extérieur moyens;
- la méthode utilisée pour déterminer la LCSP;
- la LCSP;
- toutes les informations nécessaires pour évaluer la LCSP.

Le rapport d'essai peut également inclure des informations sur la longueur de contour moyenne pondérée et le rapport de courbure (facultatif).