

---

---

**Nanotechnologies — Caractérisation  
des nanotubes en carbone  
multicouches — Facteurs de forme  
mésoscopique**

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

**iTeh STANDARD PREVIEW**  
**(standards.iteh.ai)**

[ISO/TS 11888:2017](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/0e121b68-972f-45f0-8dab-f6ede72fc388/iso-ts-11888-2017)

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/0e121b68-972f-45f0-8dab-  
f6ede72fc388/iso-ts-11888-2017](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/0e121b68-972f-45f0-8dab-f6ede72fc388/iso-ts-11888-2017)



**iTeh STANDARD PREVIEW**  
**(standards.iteh.ai)**

ISO/TS 11888:2017

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/0e121b68-972f-45f0-8dab-f6ede72fc388/iso-ts-11888-2017>



**DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT**

© ISO 2017, Publié en Suisse

Droits de reproduction réservés. Sauf indication contraire, 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, l'affichage sur l'internet ou sur un Intranet, sans autorisation écrite préalable. Les demandes d'autorisation peuvent être adressées à l'ISO à l'adresse ci-après ou au comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office  
Ch. de Blandonnet 8 • CP 401  
CH-1214 Vernier, Geneva, Switzerland  
Tel. +41 22 749 01 11  
Fax +41 22 749 09 47  
copyright@iso.org  
www.iso.org

## Sommaire

Page

Avant-propos.....	iv
Introduction.....	v
<b>1</b> <b>Domaine d'application</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b> <b>Références normatives</b> .....	<b>1</b>
<b>3</b> <b>Termes, définitions et abréviations</b> .....	<b>1</b>
3.1    Termes et définitions.....	1
3.2    Termes abrégés.....	3
<b>4</b> <b>Méthodes de préparation des échantillons</b> .....	<b>3</b>
4.1    Découpe au broyeur à boulets.....	3
4.2    Méthode de dispersion.....	3
4.3    Préparation des échantillons pour MEB.....	4
4.4    Méthode alternative de préparation des échantillons.....	4
<b>5</b> <b>Mode opératoire expérimental</b> .....	<b>4</b>
5.1    Mesurage de la LCSP au MEB.....	4
5.1.1    MEB.....	4
5.1.2    Méthodes de mesure de la LCSP.....	4
5.2    Mesurage des diamètres intérieur et extérieur des MWCNT par MET.....	5
<b>6</b> <b>Rapport d'essai</b> .....	<b>5</b>
Annexe A (normative) <b>Formules correspondant aux termes et définitions utilisés dans</b> <b><a href="#">l'Article 2</a>, <a href="#">l'Annexe B</a>, <a href="#">l'Annexe C</a> et <a href="#">l'Annexe D</a></b> .....	<b>7</b>
Annexe B (informative) <b>Viscosimétrie</b> .....	<b>12</b>
Annexe C (informative) <b>Diffusion dynamique de la lumière et diffusion dynamique de la</b> <b>lumière dépolarisée</b> .....	<b>13</b>
Annexe D (informative) <b>Étude de cas et rapports</b> .....	<b>15</b>
Bibliographie.....	<b>19</b>

## 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 (IEC) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les procédures utilisées pour élaborer le présent document et celles destinées à sa mise à jour sont décrites dans les Directives ISO/IEC, Partie 1. Il convient, en particulier de prendre note des différents critères d'approbation requis pour les différents types de documents ISO. Le présent document a été rédigé conformément aux règles de rédaction données dans les Directives ISO/IEC, Partie 2 (voir [www.iso.org/directives](http://www.iso.org/directives)).

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. Les détails concernant les références aux droits de propriété intellectuelle ou autres droits analogues identifiés lors de l'élaboration du document sont indiqués dans l'Introduction et/ou dans la liste des déclarations de brevets reçues par l'ISO (voir [www.iso.org/brevets](http://www.iso.org/brevets)).

Les appellations commerciales éventuellement mentionnées dans le présent document sont données pour information, par souci de commodité à l'intention des utilisateurs et ne sauraient constituer un engagement.

(standards.iteh.ai)

Pour une explication de la nature volontaire des normes, la signification des termes et expressions spécifiques de l'ISO liés à l'évaluation de la conformité, ou pour toute information au sujet de l'adhésion de l'ISO aux principes de l'Organisation mondiale du commerce (OMC) concernant les obstacles techniques au commerce (OTC), voir le lien suivant: [www.iso.org/iso/fr/avant-propos.html](http://www.iso.org/iso/fr/avant-propos.html)

Le présent document a été élaboré par le comité technique ISO/TC 229, *Nanotechnologies*.

Cette deuxième édition annule et remplace la première édition (ISO/TS 11888:2011) qui a fait l'objet d'une révision technique.

## 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 [4][6]. 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) [7].

Le présent document 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 statiques.

Le présent document 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 [4][5][6].

La conductivité électrique et la stabilité dimensionnelle des composés polymères de MWCNT sont également fortement dépendantes de la LCSP du MWCNT utilisé pour les réaliser [4][5][6]. Diverses propriétés peuvent être affectées par la LCSP, notamment le seuil de percolation électrique [6][8], la toxicité [7], la conductivité thermique [9], la propriété rhéologique [10] et la propriété d'émission par effet de champ [11]. La LCSP pourrait être utile pour estimer la charge d'une matrice polymère à base de MWCNT afin de parvenir à la conductivité électrique (limite de percolation) et elle devrait également aider à modéliser les propriétés mécaniques des composites polymères de MWCNT ayant des charges différentes.

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

**iTeh STANDARD PREVIEW**  
**(standards.iteh.ai)**

[ISO/TS 11888:2017](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/0e121b68-972f-45f0-8dab-f6ede72fc388/iso-ts-11888-2017)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/0e121b68-972f-45f0-8dab-f6ede72fc388/iso-ts-11888-2017>

# Nanotechnologies — Caractérisation des nanotubes en carbone multicouches — Facteurs de forme mésoscopique

## 1 Domaine d'application

Le présent document 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.

Le présent document inclut également les termes nécessaires pour définir la caractérisation de la longueur entre courbures statiques persistantes (LCSP). Des méthodes de mesure 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.

## 2 Références normatives

Le présent document ne contient aucune référence normative.

## 3 Termes, définitions et abréviations

### 3.1 Termes et définitions

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

L'ISO et l'IEC tiennent à jour des bases de données terminologiques destinées à être utilisées en normalisation, consultables aux adresses suivantes:

- ISO Online browsing platform: disponible à l'adresse <http://www.iso.org/obp>
- IEC Electropedia: disponible à l'adresse <http://www.electropedia.org/>

Les formules correspondant à certains de ces termes et définitions sont indiquées dans l'[Annexe A](#).

#### 3.1.1

##### forme mésoscopique

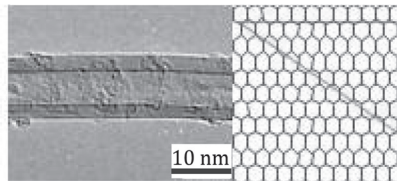
description de la forme, à l'échelle d'observation, d'un nanotube de carbone multiparois (MWCNT) individuel

Note 1 à l'article: 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](#)).

Note 2 à l'article: Voir la Référence [\[4\]](#).



a) Résolution à l'échelle macroscopique (agrégats)      b) Résolution à l'échelle mésoscopique (MWCNT individuel)



c) Résolution à l'échelle de l'atome

NOTE SOURCE: 2010 ACS

Figure 1 — Forme des MWCNT à différentes échelles

**3.1.2  
forme régulière**

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

**iTeh STANDARD PREVIEW**  
(standards.iteh.ai)

Note 1 à l'article: 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.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/0e121b68-972f-45f0-8dab-f6ede72fc388/iso-ts-11888-2017>

**3.1.3  
forme aléatoire**

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

**3.1.4  
longueur entre courbures statiques persistantes  
LCSP**

$l_{sp}$   
longueur droite maximale sans courbure statique

**3.1.5  
longueur de contour**

$L$   
longueur totale d'un MWCNT le long de son axe

**3.1.6  
longueur de contour moyenne pondérée**

$\bar{L}_w$   
moyenne de la longueur de contour à laquelle une pondération a été attribuée

**3.1.7  
distance entre les deux extrémités**

$R$   
distance droite entre les deux extrémités d'un MWCNT



**3.1.8****rapport de courbure** $D_b$ 

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

**3.1.9****viscosité intrinsèque** $[\eta]$ 

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

**3.2 Termes abrégés**

CVD dépôt chimique en phase vapeur

DDLD diffusion dynamique de la lumière dépolarisée

DDL diffusion dynamique de la lumière

DMF diméthylformamide

LCSP longueur entre courbures statiques persistantes

MEB microscope électronique à balayage

MET microscopie électronique en transmission

**4 Méthodes de préparation des échantillons****4.1 Découpe au broyeur à boulets**

Placer 200 mg de MWCNT et 20 ml d'éthanol et de billes de zircone (5,2 mm) dans un mortier en zircone (150 ml), puis mettre dans un broyeur à boulets à 500 r/min pendant 2 h.

Verser la dispersion de MWCNT broyés 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 broyés 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.

**4.2 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 (pores de 10 µm) afin d'éliminer les parties non dispersées éventuellement présentes.

NOTE La DMF est le meilleur solvant pour une dispersion de CNT (voir les Références [4] et [5]).

### 4.3 Préparation des échantillons pour MEB

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  $0,02 \mu\text{m}$  et filtrer sous vide. Sécher le filtre céramique contenant les MWCNT à  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 24 h.

### 4.4 Méthode alternative de préparation des échantillons

Il est recommandé d'appliquer les méthodes dans l'ordre indiqué (4.1, 4.2 et 4.3) pour la Méthode 1 (voir 5.1.2.1) et la Méthode 3 (voir 5.1.2.3). Pour la Méthode 2 (voir 5.1.2.2), des MWCNT bruts de synthèse peuvent être utilisés.

## 5 Mode opératoire expérimental

### 5.1 Mesurage de la LCSP au MEB

#### 5.1.1 MEB

##### 5.1.1.1 Généralités

Les images en haute résolution au MEB permettent d'examiner avec un fort grossissement des éléments étroitement espacés.

##### 5.1.1.2 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  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  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, du platine ou du carbone 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  $\times 20\ 000$ . Ce mode opératoire est recommandé pour la Méthode 1 (5.1.2.1) et la Méthode 3 (5.1.2.3).

Sinon, placer un MWCNT brut de synthèse sur un porte-échantillons sur lequel un ruban conducteur est appliqué. Sécher le porte-échantillons sous vide à  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  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  $\times 20\ 000$ . Ce mode opératoire est recommandé pour la Méthode 2 (voir 5.1.2.2).

NOTE 1 Maintenir la pulvérisation cathodique au-delà d'1 min peut provoquer un léger changement de courbure du MWCNT.

### 5.1.2 Méthodes de mesure de la LCSP

#### 5.1.2.1 Méthode 1

À partir des images du 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 la Formule (A.3)]. Lorsque la longueur de contour est supérieure à  $1 \mu\text{m}$ , la valeur de la longueur de contour de l'image vue de dessus peut être sous-estimée jusqu'à 15 %<sup>[1]</sup>. 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 en vue latérale<sup>[1]</sup>.

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 la [Formule \(A.4\)](#). 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<sup>[1]</sup>. 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 du carré de la distance entre les deux extrémités.

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. Cela a été démontré par des mesures de DDL et de DDLD et aussi par des mesures de la viscosité intrinsèque<sup>[1]</sup>. Une valeur approximative de la LCSP peut être obtenue avec la Méthode 2 ou la Méthode 3.

### 5.1.2.2 Méthode 2

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

### 5.1.2.3 Méthode 3

À partir des images de MEB, choisir au moins 10 MWCNT avec une longueur de contour comprise dans la plage de  $2,0 \mu\text{m} \pm 0,2 \mu\text{m}$ . 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 du carré de la longueur de contour moyenne [voir la [Formule \(A.3\)](#) et la [Formule \(A.4\)](#)].

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 la Méthode 1, la Méthode 2 et la Méthode 3 peuvent être confirmées par la méthode viscosimétrique ([Annexe B](#)) et/ou par la méthode de diffusion de la lumière ([Annexe C](#)).

## 5.2 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.

## 6 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 (m);
- la méthode utilisée pour déterminer la LCSP;