
**Nanotechnologies — Caractérisation
structurale du graphène —**

**Partie 1:
Graphène issu de poudres et de
dispersions**

iTeh STANDARD PREVIEW
*Nanotechnologies — Structural characterization of graphene —
Part 1: Graphene from powders and dispersions*
(standards.iteh.ai)

ISO/TS 21356-1:2021

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/467f74ca-6cf7-42eb-b53e-a9f9c81bb566/iso-ts-21356-1-2021>



iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO/TS 21356-1:2021
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/467f74ca-6cf7-42eb-b53e-a9f9c81bb566/iso-ts-21356-1-2021>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2021

Tous droits réservés. Sauf prescription différente ou nécessité dans le contexte de sa mise en œuvre, 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, ou la diffusion sur l'internet ou sur un intranet, sans autorisation écrite préalable. Une autorisation peut être demandée à l'ISO à l'adresse ci-après ou au comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office
Case postale 401 • Ch. de Blandonnet 8
CH-1214 Vernier, Genève
Tél.: +41 22 749 01 11
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 Termes abrégés	3
5 Séquence des méthodes de mesure	4
6 Contrôle rapide du matériau graphitique par spectroscopie Raman	6
7 Préparation d'une dispersion liquide	8
7.1 Généralités.....	8
7.2 Préparation d'une dispersion à la concentration exacte.....	8
7.2.1 Échantillons en poudre.....	8
7.2.2 Échantillons déjà sous forme de dispersion.....	9
8 Détermination des méthodes	9
9 Caractérisation structurale par microscopie optique, MEB, AFM et spectroscopie Raman	9
10 Caractérisation structurale par MET	10
11 Détermination de la surface par la méthode BET	11
12 Calcul de la taille latérale des flocons de graphène et de leurs proportions en nombre	11
Annexe A (informative) Contrôle rapide du matériau graphitique par spectroscopie Raman	12
Annexe B (informative) Protocole de caractérisation structurale par MEB, AFM et spectroscopie Raman	15
Annexe C (informative) Caractérisation structurale par MET	30
Annexe D (informative) Calcul de la taille latérale et de la proportion en nombre	37
Annexe E (informative) Méthode Brunauer-Emmett-Teller	44
Annexe F (informative) Protocoles supplémentaires de préparation d'échantillons — Préparation du substrat de silicium couvert de dioxyde de silicium et nettoyage	48
Bibliographie	49

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).

L'attention est attirée 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).

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.

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.

Le présent document a été préparé conjointement par le comité technique ISO/TC 229, *Nanotechnologies* et le comité technique IEC/TC 113, *Nanotechnologies relatives aux appareils et systèmes électrotechnologiques*. Le projet a été soumis au vote des organismes nationaux de l'ISO et de l'IEC.

Une liste de toutes les parties de la série ISO 21356 se trouve sur le site web de l'ISO.

Il convient que l'utilisateur adresse tout retour d'information ou toute question concernant le présent document à l'organisme national de normalisation de son pays. Une liste exhaustive desdits organismes se trouve à l'adresse www.iso.org/fr/members.html.

Introduction

Du fait des nombreuses propriétés exceptionnelles du graphène et des matériaux bidimensionnels (2D) apparentés, ces nanomatériaux pourraient créer des ruptures dans de nombreux domaines d'application, tels que l'électronique flexible, les nanocomposites, la détection, les membranes filtrantes et le stockage de l'énergie.

Il existe des obstacles à la commercialisation qui entravent les progrès des produits contenant du graphène et qu'il est indispensable de surmonter. L'un de ces obstacles cruciaux est d'être capable de répondre à la question «De quoi se compose le matériau ?». Il convient que les utilisateurs finaux des matières premières contenant du graphène puissent se fier aux propriétés annoncées pour le graphène commercialisé sur le marché international, de manière à instaurer la confiance et permettre des échanges à l'échelle mondiale. Des protocoles de mesure fiables et répétables sont requis pour relever ce défi.

Le présent document fournit aux analystes un ensemble de logigrammes à suivre afin de déterminer les propriétés structurales du graphène issu de poudres et de dispersions liquides (suspensions). Au départ, il convient d'effectuer un contrôle rapide pour établir la présence de graphène et de matériau graphitique. Si cette présence est confirmée, une analyse plus minutieuse doit être réalisée pour déterminer si les échantillons contiennent un mélange de graphène monocouche, de graphène bicouche, de graphène à quelques couches, de nanoplaquettes de graphène et de particules de graphite. Selon les méthodes employées, les échantillons sont typiquement analysés après dépôt sur un substrat. Le présent document décrit le mode opératoire qui permet d'évaluer les mesurages requis en fonction du type d'échantillon et fournit des arbres décisionnels et des logigrammes destinés à aider l'utilisateur. Le présent document décrit un ensemble sélectionné de mesurandes qui sont nécessaires, à savoir:

- a) le nombre de couches/l'épaisseur des flocons;
- b) les dimensions latérales des flocons;
- c) l'alignement des couches;
- d) le niveau de désordre;
- e) la proportion estimée de graphène ou de graphène à quelques couches;
- f) la surface spécifique de la poudre contenant du graphène.

Les propriétés physiques ci-dessus peuvent varier au cours du traitement du matériau et de sa durée de vie, l'état d'agglomération des échantillons pouvant par exemple s'accroître ou des fonctionnalités de surface différentes apparaître. La liste ci-dessus des mesurandes du matériau initial définit ses caractéristiques inhérentes qui, en association avec les processus de fabrication choisis, détermineront les performances des produits réels. En général, les propriétés d'un matériau qui peuvent s'avérer importantes diffèrent d'un domaine d'application à un autre, selon le rôle fonctionnel de ce matériau.

Le présent document décrit des méthodes de caractérisation structurale de flocons individuels de graphène, de graphène bicouche, de nanoplaquettes de graphène et de particules de graphite isolés à partir de poudres et/ou de dispersions liquides. Il ne fournit aucune méthode permettant de déterminer si les poudres et/ou les dispersions sont ou non uniquement composées de ces matériaux. Aucune recommandation n'est donnée quant à l'instant ou à la fréquence auxquels des échantillons doivent être mesurés, bien qu'il ne soit pas prévu de le faire pour chaque lot du même matériau. Il revient à l'utilisateur de déterminer les approches à adopter pour la caractérisation, parmi celles décrites dans le présent document, ainsi que les instants opportuns et les fréquences pour le faire. Comme pour tous les examens microscopiques, une attention particulière est requise au moment de tirer des conclusions statistiques en fonction de la représentativité de l'échantillonnage.

Un ensemble d'annexes donne des exemples de protocoles pour la préparation et l'analyse des échantillons, ainsi que des exemples de sources d'incertitude et de mode opératoire pour l'analyse des données. Les méthodes employées sont la spectroscopie Raman, la microscopie électronique à balayage

(MEB), la microscopie à force atomique (AFM), la microscopie électronique à transmission (MET) et la méthode BET (Brunauer–Emmett–Teller).

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO/TS 21356-1:2021](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/467f74ca-6cf7-42eb-b53e-a9f9c81bb566/iso-ts-21356-1-2021)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/467f74ca-6cf7-42eb-b53e-a9f9c81bb566/iso-ts-21356-1-2021>

Nanotechnologies — Caractérisation structurelle du graphène —

Partie 1: Graphène issu de poudres et de dispersions

1 Domaine d'application

Le présent document spécifie la séquence des méthodes qui permettent de caractériser les propriétés structurelles du graphène, du graphène bicouche et des nanoplaquettes de graphène issus de poudres et de dispersions liquides, en utilisant un éventail de techniques de mesure, typiquement après l'isolation de flocons individuels sur un substrat. Les propriétés couvertes sont le nombre de couches/l'épaisseur, la taille latérale du flocon, le niveau de désordre, l'alignement des couches et la surface spécifique. Le présent document suggère également des protocoles de mesure, des modes opératoires pour la préparation des échantillons et des analyses de données pour la caractérisation du graphène issu de poudres et de dispersions.

2 Références normatives

Les documents suivants sont cités dans le texte de sorte qu'ils constituent, pour tout ou partie de leur contenu, des exigences 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/TS 80004-1:2015, *Nanotechnologies — Vocabulaire — Partie 1: Termes "coeur"*

ISO/TS 80004-2:2015, *Nanotechnologies — Vocabulaire — Partie 2: Nano-objets*

ISO/TS 80004-6:2013, *Nanotechnologies — Vocabulaire — Partie 6: Caractérisation des nano-objets*

ISO/TS 80004-13:2017, *Nanotechnologies — Vocabulaire — Partie 13: Graphène et autres matériaux bidimensionnels*

3 Termes et définitions

Pour les besoins du présent document, les termes et définitions de l'ISO/TS 80004-1:2015, l'ISO/TS 80004-2:2015, l'ISO/TS 80004-6:2013 et l'ISO/TS 80004-13:2017 ainsi que les 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 <https://www.iso.org/obp>;
- IEC Electropedia: disponible à l'adresse <https://www.electropedia.org/>.

3.1
graphène
couche de graphène
graphène à couche unique
graphène monocouche
monocouche d'atomes de carbone où chaque atome est lié à trois voisins, dans une structure en nid d'abeilles

Note 1 à l'article: C'est un élément de base important pour beaucoup de nano-objets carbonés.

Note 2 à l'article: Lorsque le graphène possède une couche unique, il est parfois appelé graphène monocouche ou bien graphène à couche unique et il est abrégé en 1LG pour le distinguer du graphène bicouche (2LG) et du graphène à quelques couches (FLG).

Note 3 à l'article: Le graphène possède des bords latéraux et peut avoir des défauts et des joints de grains à l'endroit où la liaison est perturbée.

[SOURCE: ISO/TS 80004-13:2017, 3.1.2.1]

3.2
graphite
forme allotropique du carbone élémentaire, constituée de couches de graphène empilées parallèlement les unes aux autres dans un ordre tridimensionnel cristallin à longue portée

Note 1 à l'article: Adaptée de la définition donnée dans l'IUPAC Compendium of Chemical Terminology.

Note 2 à l'article: Il existe deux formes allotropiques avec des empilements différents: hexagonale et rhomboédrique.

[SOURCE: ISO/TS 80004-13:2017, 3.1.2.2]

3.3
graphène bicouche
2LG
matériau bidimensionnel constitué de deux couches de graphène empilées et bien définies

ISO/TS 21356-1:2021
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/467f74ca-6cf7-42eb-b53e-a9f9c81bb566/iso-ts-21356-1-2021>

Note 1 à l'article: Si le mode d'empilement est connu, il peut être spécifié séparément, par exemple comme «graphène bicouche en empilement Bernal».

[SOURCE: ISO/TS 80004-13:2017, 3.1.2.6]

3.4
graphène à quelques couches
FLG
matériau bidimensionnel constitué de trois à dix couches de graphène empilées et bien définies

[SOURCE: ISO/TS 80004-13:2017, 3.1.2.10]

3.5
nanoplaque de graphène
nanoplaquette de graphène
GNP
nanoplaque constituée de couches de graphène

Note 1 à l'article: Elles possèdent typiquement une épaisseur comprise entre 1 nm et 3 nm et des dimensions latérales comprises entre 100 nm et 100 µm.

[SOURCE: ISO/TS 80004-13:2017, 3.1.2.11]

3.6**taille latérale
taille du flocon**

<matériau bidimensionnel> dimensions latérales du flocon d'un matériau bidimensionnel

Note 1 à l'article: Si le flocon est environ circulaire, il est alors typiquement mesuré à l'aide d'un diamètre équivalent circulaire ou bien par les mesures x et y le long du côté le plus long et du côté perpendiculaire à celui-ci.

[SOURCE: ISO/TS 80004-13:2017, 3.4.1.15]

3.7**oxyde de graphène
GO**

graphène modifié chimiquement et préparé par une oxydation et une exfoliation du graphite, engendrant une modification oxydante étendue du plan de base

Note 1 à l'article: L'oxyde de graphène est un matériau monocouche ayant une forte teneur en oxygène, typiquement caractérisé par un rapport atomique C/O d'environ 2,0 en fonction de la méthode de synthèse.

[SOURCE: ISO/TS 80004-13:2017, 3.1.2.13]

3.8**oxyde de graphène réduit
rGO**

forme d'oxyde de graphène ayant une teneur en oxygène réduite

Note 1 à l'article: Il peut être produit par des méthodes chimiques, thermiques, photochimiques, photothermiques, microbiennes/bactériennes, par micro-ondes, ou bien encore par une exfoliation d'oxyde de graphite réduit.

Note 2 à l'article: Si l'oxyde de graphène était entièrement réduit, le produit serait le graphène. Cependant, dans la pratique, certains groupes fonctionnels contenant de l'oxygène subsisteront et toutes les liaisons sp^3 ne retourneront pas à une configuration sp^2 . Des réducteurs différents donneront lieu à des rapports carbone/oxygène différents et à des compositions chimiques différentes dans l'oxyde de graphène réduit.

Note 3 à l'article: Il peut prendre la forme de plusieurs variations morphologiques, telles que des plaquettes et des structures vermiculaires.

[SOURCE: ISO/TS 80004-13:2017, 3.1.2.14]

4 Termes abrégés

Pour les besoins du présent document, les abréviations suivantes s'appliquent.

NOTE Selon le contexte, le «M» final ou initial peut aussi bien sous-entendre «microscopie» que «microscope».

1LG	graphène à couche unique/monocouche
2D	bidimensionnel
2LG	graphène bicouche
AFM	microscopie à force atomique
méthode BET	méthode Brunauer-Emmett-Teller
CVD	dépôt chimique en phase vapeur
FLG	graphène à quelques couches
FWHM	largeur à mi-hauteur

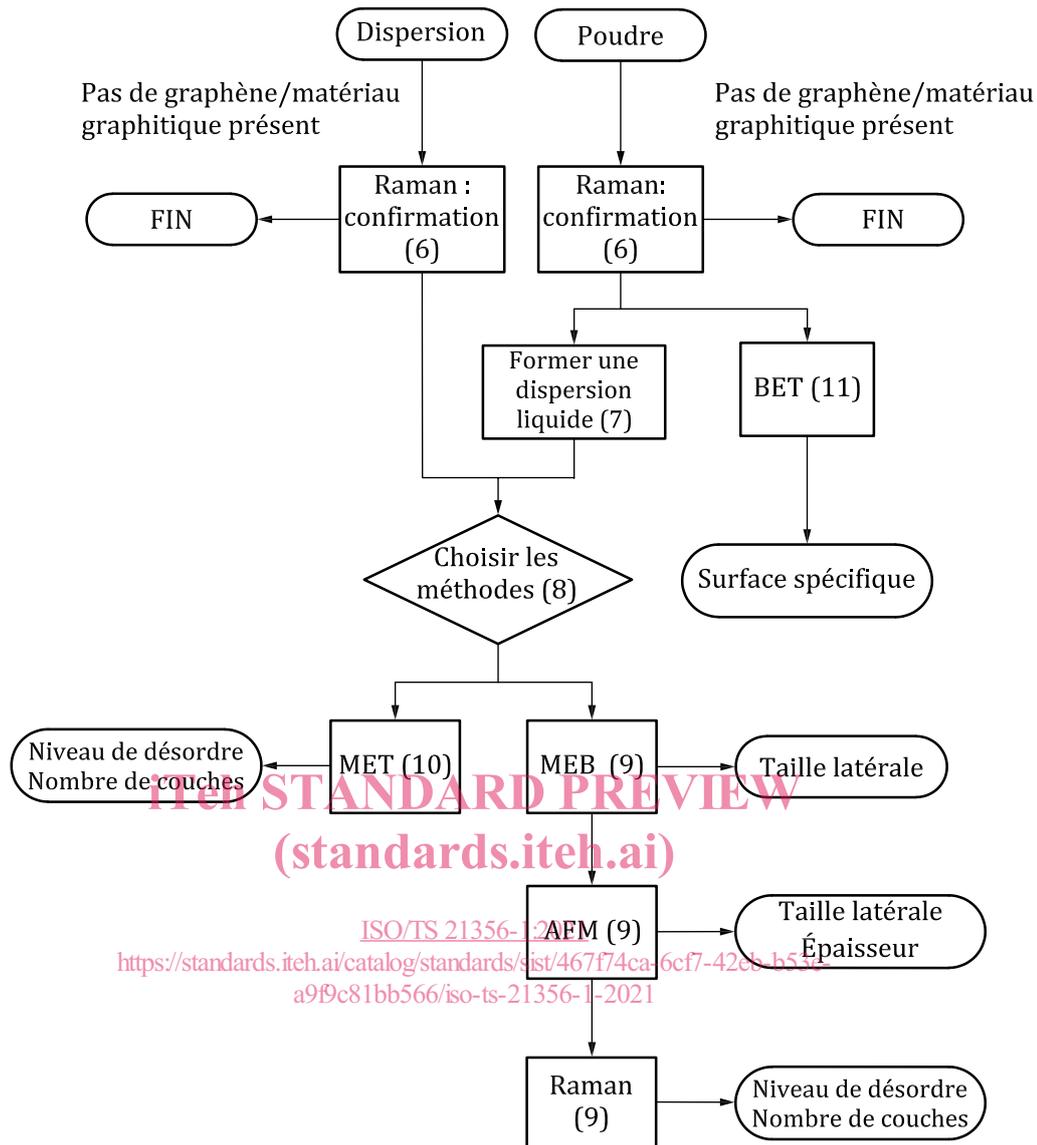
GNP	nanoplaque de graphène
GO	oxyde de graphène
NMP	N-méthylpyrrolidone
rGO	oxyde de graphène réduit
SAED	diffraction électronique à aire sélectionnée
MEB	microscopie électronique à balayage
MET	microscopie électronique à transmission

5 Séquence des méthodes de mesure

Le présent article présente la séquence des méthodes de mesure nécessaire pour caractériser le plus efficacement le graphène, le graphène bicouche, le graphène à quelques couches et les nanoplaquettes de graphène issus de poudres et de dispersions liquides (suspensions). Dans le présent document, le graphène, le graphène bicouche, le graphène à quelques couches et les nanoplaquettes de graphène se présentent sous forme de flocons aux dimensions latérales limitées. Cependant, les échantillons, typiquement, contiennent aussi d'importantes quantités de flocons dont l'épaisseur est supérieure à 10 couches, qui sont des flocons de graphite par définition.

Après un examen initial par spectroscopie Raman et en supposant que l'échantillon est constitué de graphène ou qu'il a une nature graphitique, il convient d'effectuer une caractérisation plus détaillée. Différentes approches sont alors possibles pour cette caractérisation, comme le montre la [Figure 1](#). La ou les méthodes de caractérisation à utiliser dépendront du temps et du matériel disponibles, ainsi que des mesurandes que l'utilisateur exige.

NOTE 1 Comme les flocons sont issus d'une poudre ou d'une suspension liquide, ils nécessiteront généralement d'être déposés sur un substrat avant analyse.



NOTE Les numéros entre parenthèses font référence aux articles où l'élément est détaillé.

Figure 1 — Vue d'ensemble de la séquence et des modalités des méthodes de mesure utilisées pour déterminer les propriétés structurales du graphène issu d'un échantillon de poudre ou de dispersion liquide

Déterminer tout d'abord si l'échantillon contient du graphène et/ou un matériau graphitique, c'est-à-dire du graphène bicouche, du graphène à quelques couches, des nanoplaquettes de graphène ou du graphite, en effectuant une analyse rapide par spectroscopie Raman, telle que détaillée à l'[Article 6](#) et à l'[Annexe A](#). L'échantillon doit nécessairement se présenter sous forme de poudre déposée en couche fine sur un substrat. Par conséquent, si une dispersion liquide a été fournie, il est d'abord nécessaire d'extraire le matériau du solvant, tel que décrit en [A.2](#).

Choisir ensuite les méthodes à appliquer, sur la base des indications de l'[Article 8](#). Utiliser la MET ou une combinaison de MEB, d'AFM et de spectroscopie Raman pour déterminer la distribution des tailles latérales des flocons et la relation avec leur épaisseur. Cette étape nécessite des flocons clairement séparés sur un substrat. Pour la préparation de ces échantillons par dépôt, une dispersion liquide est initialement requise. Par conséquent, si le matériau a été fourni sous forme de poudre, il doit être dispersé dans un solvant adapté, tel que décrit à l'[Article 7](#), avant d'être déposé ultérieurement sur un substrat adapté en appliquant les exemples de mode opératoire des [Annexes B](#) et [C](#).

En cas d'utilisation de la MET (voir l'[Article 10](#)), préparer l'échantillon sur une grille de support de MET suivant la description de [C.2](#). Sinon, préparer l'échantillon sur un substrat de silicium couvert de dioxyde de silicium ([B.2](#)). Effectuer ensuite un rapide contrôle de la qualité par microscopie optique. Si l'échantillon est trop aggloméré, il ne peut pas être mesuré avec exactitude. Optimiser alors la préparation de l'échantillon jusqu'à ce que le matériau se dépose sur le substrat de façon uniforme. Réaliser ensuite une combinaison de mesurages par MEB, AFM et spectroscopie Raman (voir l'[Article 9](#) et l'[Annexe B](#)) ou un mesurage par MET (voir l'[Article 10](#) et l'[Annexe C](#)). Il convient d'utiliser la MEB, l'AFM et la spectroscopie Raman de façon combinée, et non indépendamment, afin de pouvoir déterminer les mesurandes indiqués sur la [Figure 1](#).

Si cela est requis, utiliser la méthode BET pour déterminer la surface spécifique de la poudre (voir l'[Article 11](#) et l'[Annexe E](#)).

Une fois que tous les mesurages nécessaires ont été effectués, calculer la taille latérale médiane des flocons, l'intervalle de leurs tailles et la proportion de graphène monocouche et la proportion de FLG, tel que décrit à l'[Article 12](#) et l'[Annexe D](#). Ici, la proportion désigne la proportion en nombre de flocons de graphène monocouche ou de flocons de FLG sur le nombre total de flocons et elle peut également être exprimée en pourcentage.

NOTE 2 Par hypothèse, l'échantillon contient du graphène monocouche/2LG/FLG/graphite. Si l'échantillon présente différentes formes chimiques (en contenant, par exemple, de l'oxyde de graphène ou du graphène fonctionnalisé), les résultats obtenus par spectroscopie Raman seront différents de ceux décrits dans le présent document. Cependant, la caractérisation par microscopie optique, MEB et AFM des dimensions latérales et des épaisseurs (mais pas du nombre de couches) peut toujours être appliquée à ce type de matériaux.

NOTE 3 Il n'existe actuellement aucune méthode normalisée ou quantitative pour déterminer la surface spécifique du matériau graphitique lorsque l'échantillon se présente sous forme de dispersion liquide ou provient d'une dispersion de ce type.

ITEH STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

6 Contrôle rapide du matériau graphitique par spectroscopie Raman

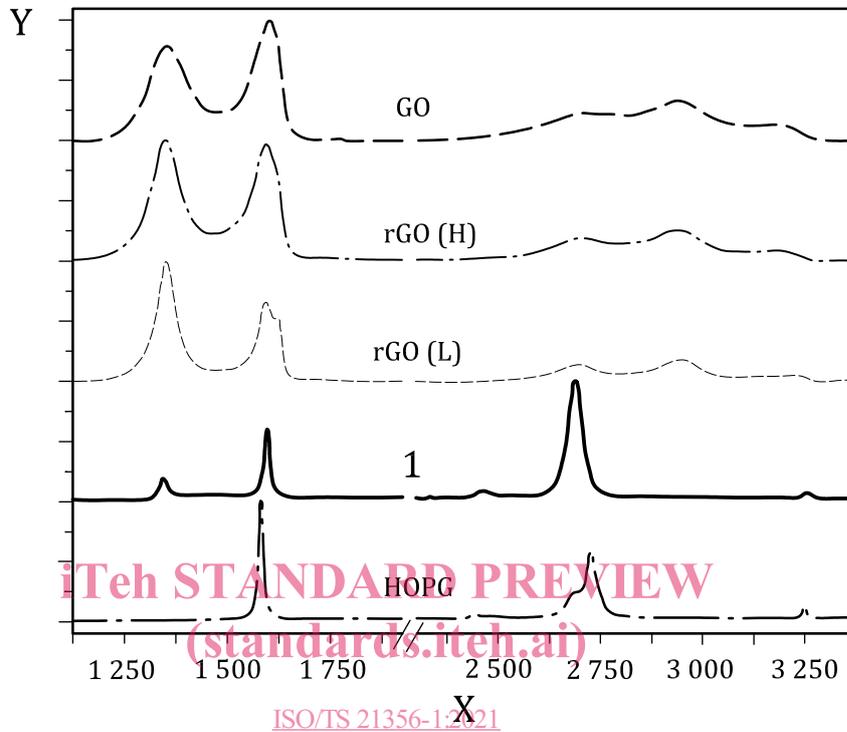
Contrôler tout d'abord l'échantillon, qui se présente sous forme de poudre déposée sur un substrat, par spectroscopie Raman afin de déterminer si l'échantillon fourni contient du graphène et du matériau graphitique. Ce contrôle peut également fournir des informations qualitatives sur les propriétés structurelles du matériau, y compris le niveau de désordre et les dimensions des flocons. Si l'échantillon est fourni dans une dispersion liquide, extraire alors le liquide de la dispersion et analyser l'échantillon sous forme de poudre.

Une fine couche de poudre est requise pour cette étape d'analyse rapide par spectroscopie Raman. Si une poudre a été fournie, il convient de l'analyser en fixant une quantité significative de l'échantillon sur un ruban adhésif (voir [A.2](#)) afin d'analyser uniquement les flocons plutôt que le substrat.

Un protocole de mesure et une méthode de préparation de l'échantillon sont détaillés à l'[Annexe A](#).

Pour confirmer la présence de matériau graphitique, il convient d'observer de manière concordante un pic G effilé (largeur à mi-hauteur (FWHM) $< 30 \text{ cm}^{-1}$) à $1\,580 \text{ cm}^{-1}$ environ et un pic 2D (parfois appelé pic G') à $2\,700 \text{ cm}^{-1}$ environ dans les spectres Raman, comme le montre le spectre du graphène de la [Figure 2](#). Si le pic 2D prend la forme symétrique d'un pic de Lorentz avec une intensité proche ou supérieure à celle du pic G, cela laisse à penser que l'échantillon pourrait contenir du graphène monocouche. Cependant, les flocons de graphène à quelques couches réempilées peuvent également produire un pic 2D de Raman unique. Si le pic 2D n'est pas symétrique, cela suggère la présence de flocons à couches multiples. Un épaulement net dans le pic 2D est indicatif d'un matériau à plusieurs couches, avec une épaisseur de plus de 10 couches de graphène (c'est-à-dire du graphite). Si les pics G et 2D sont absents, aucune caractérisation supplémentaire n'est requise car l'échantillon ne contient pas de graphène ou de graphite. Il convient toutefois d'établir que le signal des pics de Raman par rapport au bruit de fond (rapport signal/bruit S/B) est suffisant avant de parvenir à cette conclusion (voir l'[Annexe A](#) pour obtenir des détails). Pour améliorer le rapport S/B, il est possible d'augmenter les temps d'acquisition ou de faire la moyenne de multiples balayages avec des temps d'acquisition courts.

En cas de présence de graphène fonctionnalisé ou d'oxyde de graphène, la spectroscopie Raman fera apparaître les pics D et G, mais pas nécessairement un pic 2D, et les pics D et G auront des valeurs de FWHM nettement plus élevées ($> 30 \text{ cm}^{-1}$) que celles attendues pour le graphène. Il convient de procéder ici à une caractérisation chimique supplémentaire afin de déterminer la teneur en oxygène et tout autre composant qui, s'il s'avérait en teneur élevée, impliquerait que le matériau n'entre pas dans le domaine d'application du présent document.



Légende

- X décalage de Raman (cm^{-1})
 Y intensité normalisée (unités arbitraires)
 1 graphène

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/467f74ca-6cf7-42eb-b53e-a9f9c81bb566/iso-ts-21356-1-2021>

Figure 2 — Exemples de spectres Raman de poudres de graphite pyrolytique fortement orienté (HOPG), de graphène, d'oxyde de graphène réduit à teneur réduite en oxygène (rGO(L), d'oxyde de graphène à teneur accrue en oxygène (rGO(H)) et d'oxyde de graphène (GO)

Il convient de ne pas confondre cette étape avec les procédures qui seront utilisées par la suite pour le mesurage des flocons individuels par AFM et par spectroscopie Raman (voir détails à l'[Article 9](#) et à l'[Annexe B](#)) après une préparation plus poussée des échantillons.

NOTE 1 Un ruban adhésif est spécifié pour des raisons de santé et de sécurité afin d'éviter tout mouvement de la poudre, ainsi que pour empêcher toute éventuelle attraction électrostatique et toute contamination de la lentille.

NOTE 2 La caractérisation chimique du graphène incluant l'analyse thermogravimétrique (TGA), et la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) sont détaillées dans un autre document ISO en cours d'élaboration au moment de la publication de ce document.

NOTE 3 D'autres méthodes telles que la diffraction des rayons X (XRD) peuvent être utilisées pour déterminer la présence de matériau graphitique. Bien que la spectroscopie Raman soit utilisée ici pour une confirmation rapide, elle est également requise pour l'analyse détaillée de flocons individuels (voir l'[Article 9](#)).

7 Préparation d'une dispersion liquide

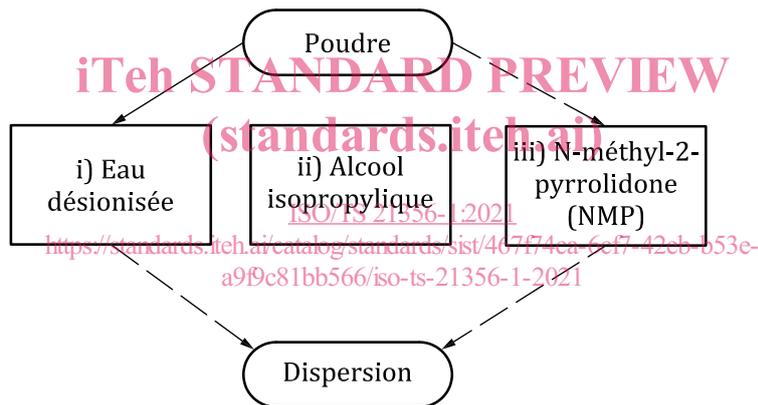
7.1 Généralités

Pour effectuer une caractérisation plus détaillée de l'échantillon, il convient de préparer les flocons en les isolant sur un substrat. Cette opération permet d'exécuter les étapes de caractérisation suivantes, telles qu'elles sont indiquées sur la [Figure 1](#), en utilisant soit une combinaison de MEB, d'AFM et de spectroscopie Raman avec l'échantillon sur un substrat de silicium couvert de dioxyde de silicium, soit une MET avec l'échantillon sur une grille MET. Pour la préparation des flocons sur un substrat, une dispersion liquide est initialement requise. Par conséquent, si le matériau est fourni en poudre, il est nécessaire de le disperser dans un solvant adapté.

7.2 Préparation d'une dispersion à la concentration exacte

7.2.1 Échantillons en poudre

Disperser la poudre dans un solvant de manière à obtenir une concentration d'environ 0,1 mg/ml. Il convient de déterminer l'adéquation du solvant en observant la rapidité et l'importance, s'il y a lieu, de la sédimentation du matériau. Un certain nombre de solvants différents peuvent être utilisés. Utiliser un solvant qui dispersera la poudre et permettra de caractériser les flocons en laissant le minimum de résidus indésirables en surface. L'ordre de préférence de trois solvants est indiqué sur la [Figure 3](#).



NOTE Un ordre de préférence des solvants est présenté.

Figure 3 — Logigramme de la création d'une dispersion

Tenter d'abord de disperser la poudre dans de l'eau désionisée. Placer le liquide et la poudre dans une fiole ou un flacon en verre et agiter l'ensemble. Placer la dispersion dans un bac à ultrasons de table et la soumettre aux ultrasons à une fréquence comprise entre 30 kHz et 40 kHz pendant une durée maximale de 10 min. Des temps de sonication plus longs peuvent entraîner des modifications des propriétés structurales, y compris une scission du plan de base (en réduisant la taille latérale) et une exfoliation supplémentaire (en réduisant l'épaisseur/le nombre de couches). Observer la dispersion pendant plusieurs minutes. Si une sédimentation importante se produit et ce rapidement, répéter alors le mode opératoire en utilisant un autre solvant.

Si l'eau désionisée ne disperse pas le matériau, il convient d'appliquer la même méthode en utilisant de l'isopropanol comme solvant. Si ce solvant ne fonctionne pas, il est alors recommandé d'utiliser de la N-méthylpyrrolidone (NMP) car le graphène se disperse bien dans ce solvant. Cependant, les résidus de ce solvant peuvent affecter les résultats de la caractérisation car la NMP présente un point d'ébullition élevé (203 °C).

Le dépôt du matériau sur un substrat est détaillé aux [Articles 9](#) et [10](#), et en particulier aux [Annexes B](#) et [C](#).

Habituellement, les flocons de graphène resteront dispersés dans l'eau désionisée uniquement si le processus de fabrication inclut un stabilisant, tel qu'un agent tensioactif. Cependant, il convient de noter qu'une utilisation massive d'agents tensioactifs peut influencer sur l'état de l'échantillon ainsi que sur le mesurage ultérieur des matériaux (voir exemples en [B.2](#)).

Le recours à une ultrasonication intensive pour disperser le matériau peut induire une scission des flocons et peut donc affecter les résultats de la caractérisation structurelle obtenus pour un échantillon. Il convient donc de maintenir l'amplitude (généralement exprimée en termes de puissance) et la durée de l'ultrasonication au minimum requis pour disperser les flocons. Une comparaison du mesurage de la taille de flocons en fonction de l'amplitude et de la durée de l'ultrasonication peut être effectuée afin de déterminer si une scission des flocons se produit et d'optimiser les conditions de sonication, si nécessaire.

NOTE L'ISO/TS 22107¹⁾ fournit des recommandations générales sur la définition de la dispersibilité et considère le traitement et l'état dispersé final obtenu.

7.2.2 Échantillons déjà sous forme de dispersion

Si l'échantillon est déjà fourni sous forme de dispersion, il est recommandé de le diluer à environ 0,1 mg/ml en utilisant le même solvant. Cependant, si le solvant est un mélange eau/agent tensioactif, il convient de procéder à une dilution avec de l'eau désionisée, afin de réduire le niveau d'agent tensioactif.

NOTE Dans les cas où la concentration de la dispersion fournie est inconnue, il est nécessaire d'effectuer la dilution par approximation. Cette concentration est choisie de manière à produire des flocons dispersés en solution et des flocons individualisés sur le substrat, une fois déposés.

iTeh STANDARD PREVIEW

8 Détermination des méthodes (standards.iteh.ai)

Deux approches sont possibles pour la caractérisation détaillée, comme le montre la [Figure 1](#). Déterminer s'il faut utiliser une combinaison de mesurages par MEB, AFM et spectroscopie Raman (voir l'[Article 9](#) et l'[Annexe B](#)) ou un mesurage par MET (voir l'[Article 10](#) et l'[Annexe C](#)). Pour les échantillons en poudre, la méthode BET peut être utilisée pour déterminer la surface spécifique, telle que décrite à l'[Article 11](#) et à l'[Annexe E](#). La ou les méthodes à utiliser dépendent du temps et du matériel disponibles ainsi que des mesurandes que l'utilisateur exige.

Quel que soit le jeu de méthodes d'analyse microscopique choisi, les échantillons doivent être d'abord préparés sous forme de dispersion, tel que détaillé à l'[Article 7](#), puis être déposés sur le substrat adapté, tel que détaillé en [B.2](#) ou [C.2](#).

9 Caractérisation structurelle par microscopie optique, MEB, AFM et spectroscopie Raman

Le présent article détaille la séquence de mesurages permettant de déterminer les dimensions latérales des flocons, leur épaisseur, le niveau de désordre et le nombre de couches de graphène en utilisant une combinaison de MEB, d'AFM et de spectroscopie Raman. Utiliser les méthodes dans l'ordre indiqué sur la [Figure 4](#).

1) En préparation. Stade au moment de la publication: ISO/DTS 22107:2021.