ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 71754.1— 2024 (ISO/TS 21356-1: 2021)

Нанотехнологии

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ГРАФЕНА

Часть 1

Наноматериалы в форме порошков и суспензий, содержащие графен

(ISO/TS 21356-1:2021, Nanotechnologies — Structural characterization of graphene — Part 1: Graphene from powders and dispersions, MOD)

Издание официальное

Москва
Российский институт стандартизации
2024

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Федеральным государственным бюджетным учреждением «Российский институт стандартизации» (ФГБУ «Институт стандартизации») на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии документа, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 441 «Нанотехнологии»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 30 октября 2024 г. № 1562-ст

4 Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к международному документу ISO/TS 21356-1:2021 «Нанотехнологии. Определение структурных характеристик графена. Часть 1. Графен в виде порошков и дисперсий» (ISO/TS 21356-1:2021 «Nanotechnologies — Structural characterization of graphene — Part 1: Graphene from powders and dispersions», MOD) путем изменения ссылок, исключения отдельных положений, которые дублируются по тексту стандарта, исключения из библиографии информации о документах, ссылки на которые не использованы при изложении настоящего стандарта, дополнения обозначений и сокращений, которые необходимы для понимания настоящего стандарта и выделены в тексте курсивом.

Внесение указанных технических отклонений направлено на учет целесообразности использования ссылочных национальных стандартов вместо ссылочных международных стандартов.

Сведения о соответствии ссылочных национальных и межгосударственных стандартов международным стандартам, использованным в качестве ссылочных в примененном международном документе, приведены в приложении ДА

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

*Правила применения настоящего стандарта установлены в статье 26 Федерального закона от 29 июня 2015 г. № 162-ФЗ «О стандартизации в Российской Федерации». Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (*gost.e-ecolog.ru

© ISO, 2021
© Оформление. ФГБУ «Институт стандартизации», 2024

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Термины и определения 2
4 Обозначения и сокращения 3
5 Порядок проведения измерений 3
6 Экспресс-анализ наноматериала методом спектроскопии комбинационного рассеяния света для определения наличия/отсутствия графена 5
7 Подготовка образцов наноматериала в форме суспензии 7
8 Выбор методов измерений 8
9 Определение структурных характеристик графена методами растровой электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света 9
10 Определение структурных характеристик графена методом просвечивающей электронной микроскопии 10
11 Определение удельной площади поверхности наноматериала методом Брунауэра, Эммета и Теллера 11
12 Определение среднего линейного размера и численной доли чешуек графена 11
Приложение А (справочное) Порядок подготовки образцов и рекомендации по проведению экспресс-анализа наноматериала методом спектроскопии комбинационного рассеяния света для определения наличия/отсутствия графена 12
Приложение В (справочное) Определение структурных характеристик графена методами растровой электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света 14
Приложение С (справочное) Определение структурных характеристик графена методом просвечивающей электронной микроскопии 29
Приложение D (справочное) Определение среднего линейного размера и численной доли чешуек графена 35
Приложение Е (справочное) Определение удельной площади поверхности наноматериала, содержащего графен, методом Брунауэра — Эммета — Теллера 41
Приложение F (справочное) Рекомендации по подготовке и очистке подложки для образца наноматериала 44
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных межгосударственных стандартов международным стандартам, использованным в качестве ссылочных в примененном международном документе 45
Библиография 46

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Нанотехнологии

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ГРАФЕНА

Часть 1

Наноматериалы в форме порошков и суспензий, содержащие графен

Nanotechnologies. Determination of structural characteristics of graphene.
Part 1. Nanomaterials in the form of powders and suspensions containing graphene

Дата введения — 2025—03—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на наноматериалы, содержащие графен, выпускаемые в форме порошков и суспензий (далее — наноматериалы), и устанавливает методы измерений для определения структурных характеристик графена, в т. ч. 1LG-графена, 2LG-графена, FLG-графена и графеновых нанопластин (ГНП), как правило, после осаждения отдельных чешуек графена на подложке. В настоящем стандарте к структурным характеристикам графена отнесены: число слоев/толщины чешуек графена, линейные размеры чешуек графена, типы упаковки слоев, численная доля чешуек графена и удельная площадь поверхности наноматериала. Методы измерений, установленные в настоящем стандарте, включают в себя порядок проведения измерений, процедуры подготовки образцов, обработку и анализ полученных результатов.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 9805 Спирт изопропиловый. Технические условия

ГОСТ ISO/TS 80004-1 Нанотехнологии. Часть 1. Основные термины и определения

ГОСТ ISO/TS 80004-2 Нанотехнологии. Часть 2. Нанообъекты. Термины и определения

ГОСТ ISO/TS 80004-6 Нанотехнологии. Часть 6. Характеристики нанообъектов и методы их определения. Термины и определения

ГОСТ Р 8.635 Государственная система обеспечения единства измерений. Микроскопы сканирующие зондовые атомно-силовые. Методика калибровки

ГОСТ Р 8.636 Государственная система обеспечения единства измерений. Микроскопы электронные растровые. Методика калибровки

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана недатированная ссылка, то рекомендуется использовать действующую версию этого стандарта с учетом всех внесенных в данную версию изменений. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, то рекомендуется использовать версию этого стандарта с указанным выше годом утверждения (принятия). Если после утверждения настоящего стандарта в ссылочный стандарт, на который дана

Издание официальное

датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение рекомендуется применять без учета данного изменения. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, рекомендуется применять в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины по *ГОСТ ISO/TS 80004-1*, *ГОСТ ISO/TS 80004-2*, *ГОСТ ISO/TS 80004-6*, а также следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **графен [слой графена, однослойный графен, монослой графена]** (graphene; graphene layer; single-layer graphene; monolayer graphene): Монослой атомов углерода, в котором каждый атом связан с тремя соседними, образуя таким образом сотовую структуру.

Примечания

1 Графен является основным образующим материалом многих углеродных нанообъектов.

2 Поскольку графен является однослойным материалом, то есть представляет собой слой, то синонимами термина «графен» являются термины «однослойный графен» и «монослой графена», сокращенное наименование — «1LG-графен». Термины и определение сформулированы таким образом, чтобы установить отличие от терминов и определений понятий «двухслойный графен» (2LG-графен) и «малослойный графен» (FLG-графен).

3 Графен имеет края. Графен может иметь различные дефекты, например межзеренную границу, в которой происходит нарушение связи атомов решетки.

[См. *[1]*, статья 3.1.2.1]

3.2 **графит** (graphite): Аллотропная модификация углерода, состоящая из слоев графена, расположенных параллельно друг другу и образующих трехмерную упорядоченную кристаллическую структуру.

Примечания

1 Определение «графит» адаптировано из определения, принятого Международным союзом теоретической и прикладной химии (IUPAC).

2 Существуют две аллотропные модификации графита: гексагональная и ромбоэдрическая, отличающиеся типом чередования углеродных слоев.

[См. *[1]*, статья 3.1.2.2]

3.3 **двухслойный графен;** 2LG-графен (bilayer graphene; 2LG): Двухмерный материал (2D-материал), состоящий из двух четких и определенно расположенных слоев графена.

Примечание — Если известен тип упаковки слоев графена, то допускается применять, например, термин «двухслойный графен с упаковкой Берналя».

[См. *[1]*, статья 3.1.2.6]

3.4 **малослойный графен**; FLG-графен (few-layer graphene; FLG): Двухмерный материал (2D-материал), состоящий от трех до десяти четких и определенно расположенных слоев графена.

[См. *[1]*, статья 3.1.2.10]

3.5 **графеновая нанопластина;** ГНП (graphene nanoplate; graphene nanoplatelet; GNP): Нанопластина, состоящая из слоев графена.

Примечание — Толщина ГНП, как правило, составляет от 1 до 3 нм, размеры по двум другим измерениям — приблизительно от 100 нм до 10 мкм.

[См. *[1]*, статья 3.1.2.11]

3.6 **линейные размеры [размеры чешуйки]** (lateral size; flake size): Горизонтальные размеры двухмерного (2D-материала) в виде чешуйки.

Примечание — Если форма чешуйки является приблизительно круглой, то ее размер, как правило, определяют как эквивалентный диаметр частицы, если форма некруглая, то выполняют измерения по осям x, y и перпендикулярно наиболее длинной его стороне.

[См. *[1]*, статья 3.4.1.15]

3.7 **оксид графена;** ОГ (graphene oxide; GO): Химически модифицированный графен, полученный в процессе окисления и расслаивания графита, вызывающего обширную окислительную модификацию основной плоскости графита.

Примечание — Оксид графена представляет собой однослойный материал с высоким содержанием кислорода, как правило, с атомным соотношением C/O приблизительно 2,0 в зависимости от конкретного метода синтеза.

[См. *[1]*, статья 3.1.2.13]

3.8 **восстановленный оксид графена;** ВОГ (reduced graphene oxide; rGO): Оксид графена с пониженным содержанием кислорода.

Примечания

1 Восстановленный оксид графена можно получить различными способами: химическим, термическим, микроволновым, фотохимическим, фототермическим или микробиологическим/бактериальным, а также в процессе расслаивания восстановленного оксида графита.

2 Если оксид графена полностью восстановлен, то он является графеном. При этом некоторые кислородсодержащие функциональные группы могут остаться, и не все связи конфигурации sp^3 преобразуются в связи конфигурации sp^2. От конкретного восстановителя зависят химический состав и соотношение углерода к кислороду в восстановленном оксиде графена.

3 Восстановленный оксид графена может иметь различные форму и структуру, например форму пластины или червеобразную структуру.

[См. *[1]*, статья 3.1.2.14]

4 Обозначение и сокращения

В настоящем стандарте применены следующие обозначения и сокращения:

АСМ — атомно-силовая микроскопия;

ВОПГ — высокоориентированный пиролитический графит;

КРС — комбинационное рассеяние света;

метод БЭТ — метод Брунауэра, Эммета и Теллера;

ПРЭМ — просвечивающая растровая электронная микроскопия;

ПЭМ — просвечивающая электронная микроскопия;

РЭМ — растровая электронная микроскопия;

СО — стандартное отклонение;

ХОГВ — химическое осаждение из газовой фазы;

FWHM — полуширина (полная ширина на уровне половинной амплитуды);

NMP — 1-метил-2-пирролидон или N-метилпирролидон;

1LG-графен — слой графена/однослойный графен/монослой графена;

2D-графен — двухмерный графен.

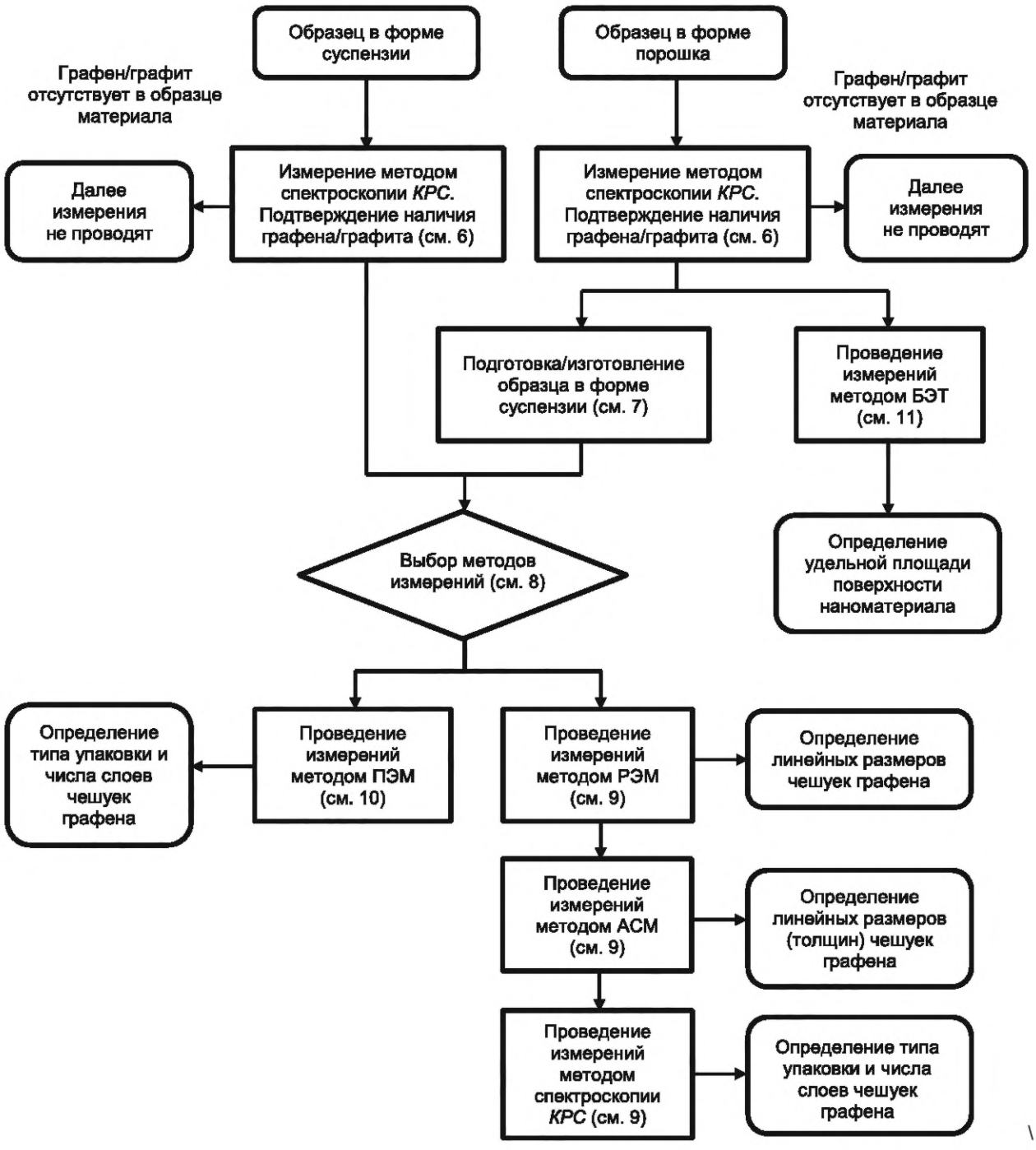
Примечание — Сокращения АСМ, РЭМ и ПЭМ, употребляемые по тексту настоящего стандарта без термина «метод», обозначают не «микроскопию», а используемое оборудование, то есть микроскопы.

5 Порядок проведения измерений

В настоящем разделе установлен порядок проведения измерений для определения характеристик графена, в т. ч. 1LG-графена, 2LG-графена, FLG-графена и ГНП, содержащегося в наноматериалах, изготавливаемых в форме порошка и суспензии. Настоящий стандарт распространяется наноматериалы, содержащие графен, в том числе 1LG-графен, 2LG-графен, FLG-графен и ГНП, в виде чешуек определенных линейных размеров. При этом образцы наноматериала, как правило, содержат значительное число чешуек графена с десятью и более слоями, которые также являются чешуйками графита.

Сначала проводят исследование образца методом спектроскопии *КРС* с целью подтверждения того, что наноматериал содержит графен или графит, далее определяют его характеристики, используя различные методы, как показано на рисунке 1. Метод(ы) измерений применяют в зависимости от времени, наличия соответствующего оборудования и тех характеристик, которые требуется определить пользователю настоящего стандарта.

Примечание — Как правило, образцы наноматериала представлены в форме порошка или суспензии, поэтому перед проведением измерений их необходимо нанести на подложку.



Примечание — В скобках указаны номера пунктов, в которых приведено подробное описание методов.

Рисунок 1 — Блок-схема (алгоритм) проведения измерений и применения методов измерений для определения структурных характеристик наноматериала в форме порошка или суспензии

Сначала в образце наноматериала определяют наличие/отсутствие графена и/или графита, то есть 1LG-графена, 2LG-графена, FLG-графена, ГНП или графита, экспресс-анализом, используя метод спектроскопии *КРС* в соответствии с разделом 6 и приложением А. Для измерений применяют образец

наноматериала в форме порошка, нанесенный тонким слоем на подложку. Если наноматериал представлен в форме суспензии, то из него необходимо удалить растворитель в соответствии с А.2.

Далее выбирают методы измерений в соответствии с разделом 8. Для определения распределения чешуек графена по линейным размерам и для взаимосвязи этого показателя с толщиной чешуек выбирают метод ПЭМ или комбинацию методов РЭМ и АСМ и метод спектроскопии *КРС*. Для измерений на данном этапе применяют образцы наноматериала, содержащие четко отделенные друг от друга чешуйки графена, расположенные на подложке. Подготовку таких образцов осуществляют осаждением на подложку наноматериала в форме суспензии. Если наноматериал предоставлен в форме порошка, то его необходимо сначала диспергировать в подходящем растворителе в соответствии с разделом 7, затем выполнить осаждение на подложку, как указано в приложениях В и С.

Для проведения измерений методом ПЭМ (см. раздел 10) подготовку образцов осуществляют на сетке для ПЭМ (сетки ПЭМ), как указано в С.2, или на кремниевой пластине с тонким естественным слоем оксида кремния (см. В.2). Затем одним из методов оптической микроскопии проводят проверку полученных образцов наноматериала на их пригодность для измерений, определяя наличие или отсутствие существенной агломерации чешуек графена. Подготовку образцов наноматериала проводят до тех пор, пока не произойдет равномерное осаждение чешуек графена на подложке. Затем проводят измерения методами РЭМ, АСМ и спектроскопии *КРС* (см. раздел 9 и приложение В) или методом ПЭМ (см. раздел 10, приложение С). Для определения структурных характеристик наноматериала, указанных на рисунке 1, измерения выполняют, комбинируя методы РЭМ, АСМ и спектроскопию *КРС*.

При необходимости для определения удельной площади поверхности наноматериала в форме порошка применяют метод БЭТ (см. раздел 11 и приложение Е).

После проведения всех необходимых измерений определяют средний линейный размер чешуек графена, распределение чешуек графена по размерам и численные доли чешуек 1LG-графена и FLG-графена в соответствии с разделом 12 и приложением D. Численная доля представляет собой отношение числа чешуек 1LG-графена или FLG-графена к общему числу чешуек графена, содержащихся в образце наноматериала, которую выражают в процентах.

Примечания

1 Предполагается, что образец наноматериала содержит 1LG-графен/2LG-графен/FLG-графен/графит. Следует учитывать, что если образец имеет другой химический состав, например содержит оксид графена или функционализированный графен, то результаты, полученные методом спектроскопии *КРС*, будут существенно отличаться от результатов, полученных этим методом в соответствии с настоящим стандартом. При этом для определения линейных размеров и толщин чешуек графена (за исключением числа слоев) таких материалов допускается применять методы оптической микроскопии, такие как методы РЭМ и АСМ.

2 Количественный или стандартизованный метод определения удельной площади поверхности наноматериала в форме суспензии, содержащего графен/графит, не разработан.

6 Экспресс-анализ наноматериала методом спектроскопии комбинационного рассеяния света для определения наличия/отсутствия графена

Образец наноматериала в форме порошка наносят на подложку, затем методом спектроскопии *КРС* определяют наличие/отсутствие в нем графена и/или графита. Методом спектроскопии *КРС* также получают качественные данные о структурных характеристиках наноматериала, включая типы упаковки слоев и линейные размеры чешуек графена. Если образец наноматериала представлен в форме суспензии, то предварительно из него удаляют растворитель и далее проводят анализ образца наноматериала в форме порошка.

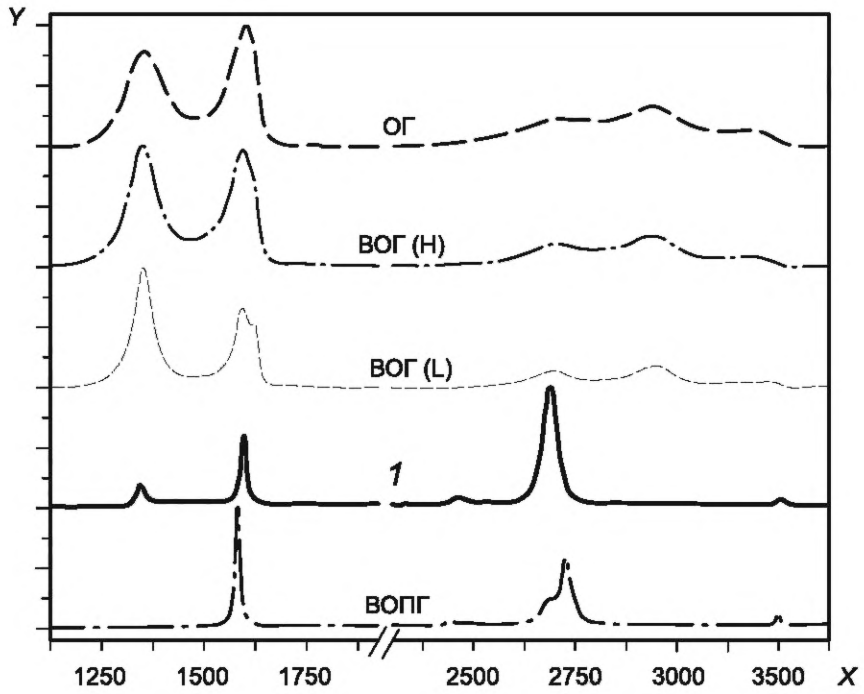
Для экспресс-анализа методом спектроскопии *КРС* применяют образец наноматериала в форме порошка, нанесенный тонким слоем на подложку. Если наноматериал предоставлен в форме порошка, то образец в необходимом количестве помещают на ленту с липкими слоями с двух сторон (см. А.2) таким образом, чтобы измерениям подвергались только чешуйки графена и исключался сигнал от подложки.

Порядок подготовки образцов и рекомендации по проведению экспресс-анализа методом спектроскопии *КРС* приведены в приложении А.

Для подтверждения наличия/отсутствия в наноматериале графена и/или графита следует постоянно контролировать резкий (<30 $см^{-1}$ FWHM) G-пик приблизительно при 1580 $см^{-1}$ и 2D-пик (иногда

называемый G′-пик) приблизительно при 2700 $см^{-1}$ в спектрах *КРС* (см. рисунок 2). Если 2D-пик представляет собой пик симметричной лоренцевской формы с интенсивностью, равной или более чем у G-пика, то это свидетельствует о том, что образец наноматериала содержит 1LG-графен. При этом следует учитывать, что чешуйки графена, уложенные несколькими слоями, также могут давать одиночный 2D-пик *КРС*. Если получен пик несимметричной формы, то это свидетельствует о наличии в наноматериале FLG-графена. Существенно выступающее плечо 2D-пика указывает на наличие в наноматериале графена толщиной более десяти слоев (то есть графита). Если при измерениях не получены G- и 2D-пики, то далее определять характеристики наноматериала не требуется, так как его образец не содержит графен или графит. Данный вывод допускается делать только при достаточном значении отношения интенсивности пиков *КРС* к фоновому шуму (далее — сигнал/шум) (см. приложение А). Для увеличения значения отношения сигнал/шум допускается использовать более длительное время измерений или средний результат нескольких измерений, выполненных за короткое время.

Если наноматериал содержит функционализированный графен или ОГ, то при измерениях методом спектроскопии *КРС* получают D- и G-пики, и не обязательно 2D-пик, при этом D- и G-пики имеют существенно большие значения FWHM (>30 $см^{-1}$), чем предполагается для графена. Другие компоненты, содержащиеся в наноматериале, также могут давать такие пики, поэтому рекомендуется дополнительно провести измерения химических характеристик наноматериала по соответствующим стандартам с целью определения содержания кислорода и других компонентов.



X — сдвиг *КРС*, $см^{-1}$; *Y* — нормализованная интенсивность *КРС*, условные единицы; *1* — графен

Рисунок 2 — Спектрограмма ВОПГ, графена, ВОГ с низким содержанием кислорода [ВОГ (L)], ВОГ с высоким содержанием кислорода [ВОГ (Н)] и ОГ

Данный этап является отдельным этапом определения структурных характеристик наноматериала, и его не следует путать с другими этапами, на которых применяют методы АСМ и спектроскопии *КРС* (см. раздел 9 и приложении В) для определения характеристик чешуек графена после соответствующей подготовки образцов наноматериала.

Примечания

1 Ленту с липкими слоями с двух сторон применяют с целью исключения распыления порошка в области рабочей зоны, обеспечения безопасности персонала и предотвращения возможного загрязнения линзы микроскопа вследствие попадания на нее порошка под воздействием электростатического поля.

2 Методы измерений, например термогравиметрия (ТГ) и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, применяемые для определения химических характеристик наноматериалов, содержащих графен, установлены в соответствующих стандартах.

3 Допускается применять другие методы измерений, например методы на основе дифракции рентгеновского излучения, для определения наличия/отсутствия в наноматериале графена и/или графита. В настоящем стандарте метод спектроскопии *КРС* приведен как рекомендуемый для проведения экспресс-анализа для подтверждения наличия/отсутствия в наноматериале графена и/или графита и для определения характеристик чешуек графена (см. раздел 9).

7 Подготовка образцов наноматериала в форме суспензии

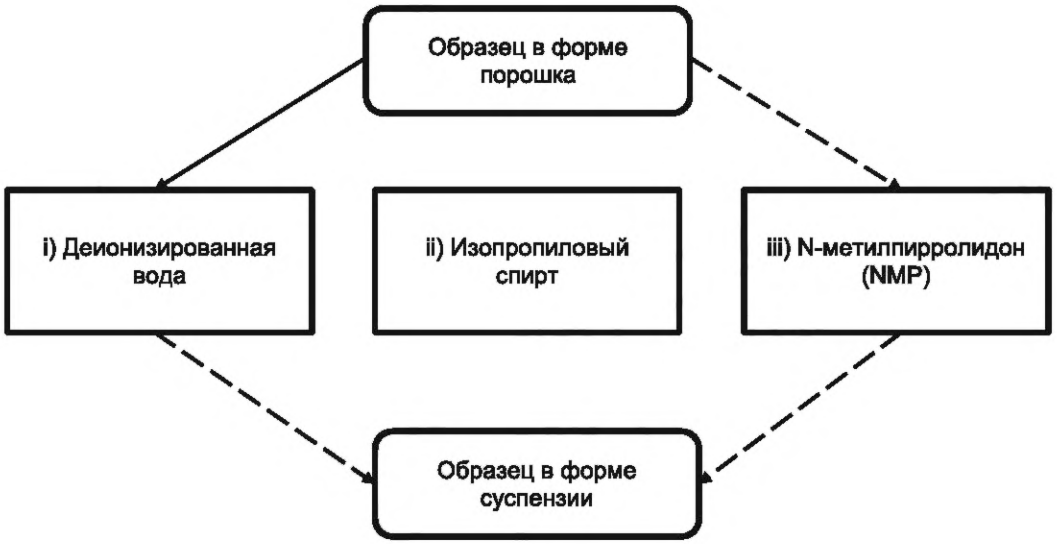
7.1 Общие положения

Для определения структурных характеристик наноматериала его образцы следует подготовить таким образом, чтобы чешуйки графена на подложке были четко отделены друг от друга. На таких подготовленных образцах наноматериала можно определить его структурные характеристики, выполняя этапы в соответствии с рисунком 1, применяя и комбинируя методы РЭМ, АСМ и спектроскопию *КРС* и используя в качестве подложки кремниевую пластину с тонким естественным слоем оксида кремния или применяя метод ПЭМ с использованием сетки ПЭМ. Для получения чешуек графена, четко отделенных друг от друга, образцы наноматериала должны быть представлены в форме суспензии, поэтому если наноматериал представлен в форме порошка, то его необходимо сначала диспергировать в подходящем растворителе.

7.2 Подготовка образцов наноматериала в форме суспензии заданной концентрации

7.2.1 Наноматериал в форме порошка

Наноматериал, представленный в форме порошка, в процессе подготовки образцов диспергируют в растворителе таким образом, чтобы концентрация суспензии составляла приблизительно 0,1 мг/мл. Пригодность растворителя определяют наблюдением за скоростью и количеством осаждаемого наноматериала. Допускается применять растворители различных видов. Рекомендуется использовать такой растворитель, который при диспергировании наноматериала в форме порошка обеспечивает получение на подложке чешуек графена, четко отделенных друг от друга, и с минимальным количеством нежелательных остаточных материалов на их поверхности. Порядок выбора одного из трех растворителей приведен на рисунке 3.



Примечание — На рисунке приведен порядок выбора подходящего растворителя.

Рисунок 3 — Блок-схема подготовки образца наноматериала в форме суспензии

Сначала наноматериал в форме порошка диспергируют в деионизированной воде. Для этого деионизированную воду и наноматериал помещают в стеклянный флакон или бутылку и встряхивают. Полученную суспензию обрабатывают ультразвуком в течение 10 мин в ультразвуковой ванне с частотой от 30 до 40 кГц. Следует учитывать, что более длительное время обработки наноматериала ультразвуком может вызвать изменения структурных характеристик графена, в том числе расщепление в базальной плоскости (уменьшение линейных размеров чешуек) и дальнейшее расслаивание (уменьшение толщин/числа слоев чешуек). За полученной суспензией наблюдают в течение нескольких минут. Если за это время происходит быстрое осаждение значительного количества наноматериала, то процедуру повторяют с применением другого растворителя.

Если деионизированная вода не подходит для диспергирования наноматериала, то процедуру повторяют с применением изопропилового спирта в качестве растворителя. Если нужный результат не будет достигнут, то в качестве растворителя следует использовать NMP, пригодный для диспергирования графена. При этом следует учитывать, что из-за высокой температуры кипения, которая составляет 203 °С, NMP может остаться на поверхности чешуек графена, что приведет к получению неточных результатов измерений при определении структурных характеристик графена.

Процедуры нанесения наноматериала на подложку приведены в разделах 9, 10 и приложениях В и С.

Как правило, графен надлежащим образом диспергируется в деионизированной воде только в том случае, если при его изготовлении использован стабилизирующий агент, такой как поверхностно-активное вещество. При этом следует учитывать, что использование поверхностно-активных веществ в значительных количествах может повлиять как на свойства образца наноматериала, так и на результаты определения структурных характеристик графена (см. примеры в В.2).

Использование ультразвука с отклонением от заданных выше параметров для диспергирования наноматериала может вызвать расслаивание чешуек и, следовательно, повлиять на результаты определения структурных характеристик графена. Таким образом, частота (или мощность) ультразвука и продолжительность ультразвуковой обработки должны быть минимальными, то есть такими, чтобы была возможность провести процесс диспергирования. Допускается выполнить измерения размеров чешуек графена для сравнения полученных результатов, определения их зависимости от частоты ультразвука и продолжительности ультразвуковой обработки, а также, чтобы проверить, происходит ли расслаивание чешуек, и при необходимости, скорректировать параметры ультразвуковой обработки.

Примечание — В *[2]* приведены рекомендации по определению возможности проведения процесса диспергирования, обработки и достижения заданного диспергированного состояния твердых частиц в жидкости.

7.2.2 Наноматериал в форме суспензии

Если наноматериал представлен в форме суспензии, то для подготовки образцов его следует разбавить, используя растворитель, указанный в 7.2.1, таким образом, чтобы концентрация суспензии составляла приблизительно 0,1 мг/мл. При этом, если растворитель представляет собой смесь воды и поверхностно-активного вещества, то для разбавления наноматериала следует применять деионизированную воду для уменьшения концентрации поверхностно-активного вещества.

Примечание — Если концентрация предоставленной суспензии наноматериала неизвестна, то необходимо выполнить ее разбавление до получения приблизительно указанной концентрации. Концентрацию суспензии наноматериала подбирают таким образом, чтобы после встряхивания в ней образовывались диспергированные чешуйки, а после нанесения на подложку — чешуйки графена, четко отделенные друг от друга.

8 Выбор методов измерений

Для определения структурных характеристик графена применяют один из двух вариантов измерений (см. рисунок 1), выбирая для измерений комбинацию методов РЭМ, АСМ и спектроскопии *КРС* (см. раздел 9 и приложение В) или метод ПЭМ (см. раздел 10 и приложение С). Дополнительно для определения удельной площади поверхности наноматериала в форме порошка рекомендуется применять метод БЭТ (см. раздел 11 и приложение Е). Выбор метода или методов зависит от наличия времени и соответствующего оборудования, а также от структурных характеристик графена, которые требуется определить.

При выборе одного из вариантов измерений методами микроскопии образцы наноматериала должны быть подготовлены в форме суспензии в соответствии с разделом 7, а затем нанесены на соответствующую подложку в соответствии с В.2 или С.2.

9 Определение структурных характеристик графена методами растровой электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света

В настоящем разделе приведен порядок проведения измерений для определения линейных размеров, толщин, типов упаковки и числа слоев чешуек графена с применением комбинации методов РЭМ, АСМ и спектроскопии *КРС*. Измерения проводят в соответствии с блок-схемой, приведенной на рисунке 4.

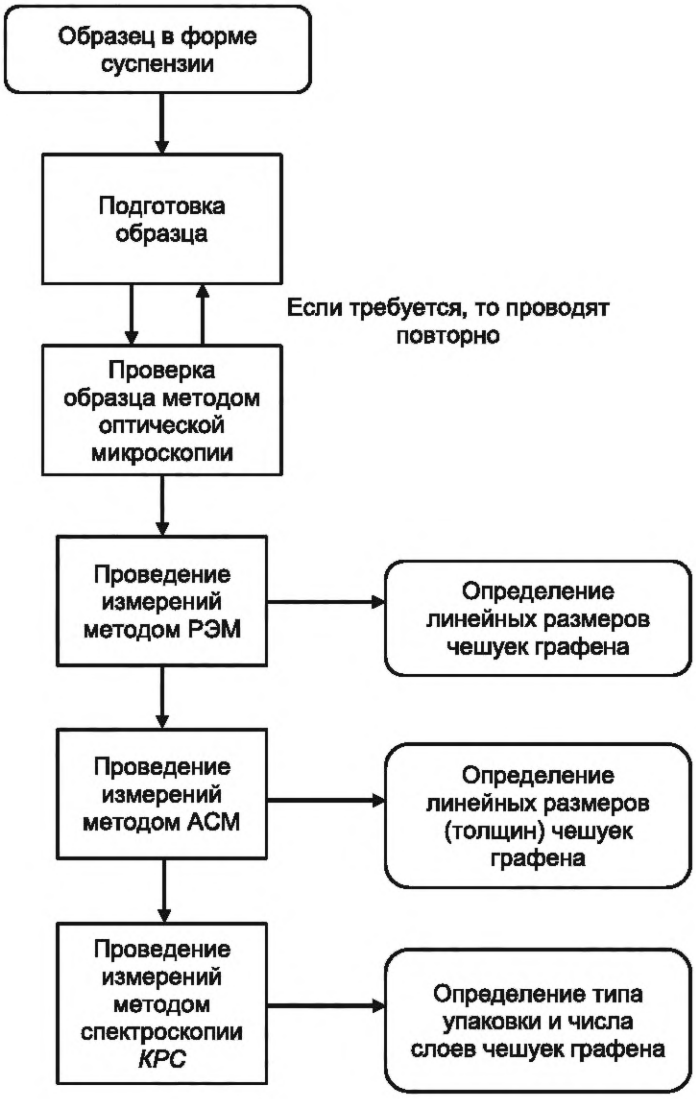


Рисунок 4 — Блок-схема (алгоритм) проведения измерений, в том числе процесс принятия решений, для определения линейных размеров, толщин, типов упаковки и числа слоев чешуек графена

Сначала проводят подготовку образца наноматериала в соответствии с настоящим стандартом. Образец должен быть приготовлен в форме суспензии и помещен на соответствующую подложку. Используя методы оптической микроскопии, проводят проверку пригодности образца для измерений. Да-

лее выполняют измерения, комбинируя методы РЭМ, АСМ и спектроскопию *КРС*, для определения структурных характеристик графена (см. рисунок 4), затем проводят анализ и обработку полученных результатов.

Методы подготовки образцов, порядок проведения измерений и рекомендации по анализу и обработке результатов приведены в приложении В.

Примечания

1 Измерения методом РЭМ проводят на подложке и чешуйках графена, которые не были использованы в измерениях методами АСМ и спектроскопии *КРС*.

2 В *[3]* приведены рекомендации по проведению измерений для определения распределения по размерам и формам наночастиц, включая общие требования, рекомендации по подготовке образцов, настройке РЭМ, по получению изображений, анализу и обработке результатов.

10 Определение структурных характеристик графена методом просвечивающей электронной микроскопии

Принцип работы ПЭМ — пучок электронов высокой энергии проходит через тонкий электронно-прозрачный образец в условиях вакуума.

Метод ПЭМ применяют для определения линейных размеров и числа слоев чешуек графена, а также типов упаковки слоев по полученным электронно-дифракционным картинам. Следует учитывать, что на поверхностях чешуек графена, полученных методом жидкофазного расслаивания, могут находиться остатки поверхностно-активных веществ и других примесей, содержащихся в окружающей среде [например, водорода (H), углерода (C), кислорода (O), кремния (Si), натрия (Na) и хлора (Cl)], что может вызвать трудности при получении изображений ПЭМ.

Информация по применению метода ПЭМ приведена в *[4]*, в том числе рекомендации по настройке ПЭМ и анализу результатов измерений частиц.

Порядок проведения измерений для определения линейных размеров, типов упаковки и числа слоев чешуек графена методом ПЭМ приведен на рисунке 5.



Рисунок 5 — Блок-схема (алгоритм) проведения измерений методом ПЭМ для определения линейных размеров, типов упаковки и числа слоев чешуек графена

Сначала проводят подготовку образца наноматериала в соответствии с настоящим стандартом. Образец должен быть приготовлен в форме суспензии и помещен на сетку ПЭМ. Используя методы оптической микроскопии, проводят проверку пригодности образца для измерений. Далее выполняют измерения методом ПЭМ, затем проводят анализ и обработку полученных результатов.

Методы подготовки образцов, порядок проведения измерений и рекомендации по анализу и обработке результатов приведены в приложении С.

11 Определение удельной площади поверхности наноматериала методом Брунауэра, Эммета и Теллера

Метод БЭТ применяют для определения удельной площади поверхности дисперсных порошков и/или пористых твердых тел по количеству адсорбированного газа. В данном методе использована модель, разработанная Брунауэром, Эмметом и Теллером, для интерпретации изотерм адсорбции газа. Используя метод БЭТ, определяют удельную площадь поверхности образца наноматериала в форме порошка.

Метод подготовки образцов, порядок проведения измерений и рекомендации по анализу и обработке результатов приведены в приложении Е.

12 Определение среднего линейного размера и численной доли чешуек графена

По полученным результатам измерений структурных характеристик графена вычисляют средний линейный размер чешуек, распределение чешуек по линейным размерам и численную долю чешуек 1LG-графена и FLG-графена. В протоколе регистрируют результаты и указывают применяемые для этого методы. Рекомендации по определению среднего линейного размера и распределения по линейным размерам чешуек графена, а также численной доли чешуек 1LG-графена и FLG-графена, содержащихся в образце наноматериала, приведены в приложении D.

Приложение А
(справочное)

Порядок подготовки образцов и рекомендации по проведению экспресс-анализа наноматериала методом спектроскопии комбинационного рассеяния света для определения наличия/отсутствия графена

А.1 Общие положения

В настоящем приложении приведены порядок подготовки образцов и рекомендации по проведению экспресс-анализа методом спектроскопии *КРС* для определения в наноматериале наличия/отсутствия графена, в том числе 1LG-графена, 2LG-графена, FLG-графена, ГНП и/или графита.

А.2 Подготовка образцов

А.2.1 Подготовка образцов наноматериала, представленного в форме суспензии

a) Для вакуумной фильтрации применяют мембрану с порами размерами не более 0,2 мкм для того, чтобы как можно больше чешуек графена осталось на мембране.

1) Материал мембраны должен быть совместим с растворителем, применяемым для приготовления суспензии.

2) Мембраны из оксида алюминия или целлюлозы следует использовать для наноматериалов в форме суспензии, изготовленных с применением обычных растворителей графена, таких как вода, изопропанол или NMP.

b) Вакуумную фильтрацию проводят при давлении приблизительно 100 мбар.

c) По окончании процесса фильтрации на поверхности мембраны образуется пленка высушенного наноматериала.

Толщина полученной пленки должна быть не менее 1 мкм для того, чтобы обеспечить получение сигнала достаточной силы для проведения измерений методом спектроскопии *КРС*. Для получения пленки заданной толщины необходимо использовать наноматериал в форме суспензии достаточно большого количества или с высокой концентрацией графена.

Примечание — Точно измерять толщину пленки не требуется, так как если сигнал от наноматериала недостаточной силы для выполнения измерений по А.3, то толщина полученной пленки не соответствует заданному значению.

А.2.2 Подготовка образцов наноматериала, представленного в форме порошка

a) Перед работой с наноматериалом в форме порошка следует провести соответствующую оценку риска и применить необходимые технические средства контроля, средства индивидуальной защиты и меры безопасности.

b) Ленту с липкими слоями с двух сторон (далее — лента) наклеивают на чистое предметное стекло микроскопа.

c) На ленту наносят небольшое количество наноматериала, слегка придавливая его шпателем, чтобы обеспечить необходимое сцепление с поверхностью ленты. Ленту применяют с целью исключения распыления порошка в области рабочей зоны, обеспечения безопасности персонала и предотвращения возможного загрязнения линзы микроскопа вследствие попадания на нее порошка под воздействием электростатического поля.

Для оценки однородности наноматериала рекомендуется отбирать и проводить подготовку нескольких образцов из одной партии (например, верхней, средней и нижней частей контейнера с наноматериалом). При этом для проведения экспресс-анализа допускается использовать один образец.

d) После того как наноматериал закрепляют на ленте, его излишки и незакрепленный наноматериал удаляют, слегка постукивая по предметному стеклу микроскопа, держа его вертикально. Для предотвращения распыления наноматериала в рабочей зоне его следует собирать на влажное бумажное полотенце. Пример наноматериала в форме порошка, содержащего графен, нанесенного на ленту, приведен на рисунке А.1. Наноматериала, нанесенного на ленту (см. рисунок А.1), должно быть достаточно для обеспечения сигнала необходимой силы для проведения измерений методом спектроскопии *КРС*. Если при измерениях получают сигнал только от подложки, то на ленту необходимо поместить наноматериал в большем количестве.

Примечание — Подготовку образцов наноматериала в форме порошка допускается проводить методом прессования с получением гранул.

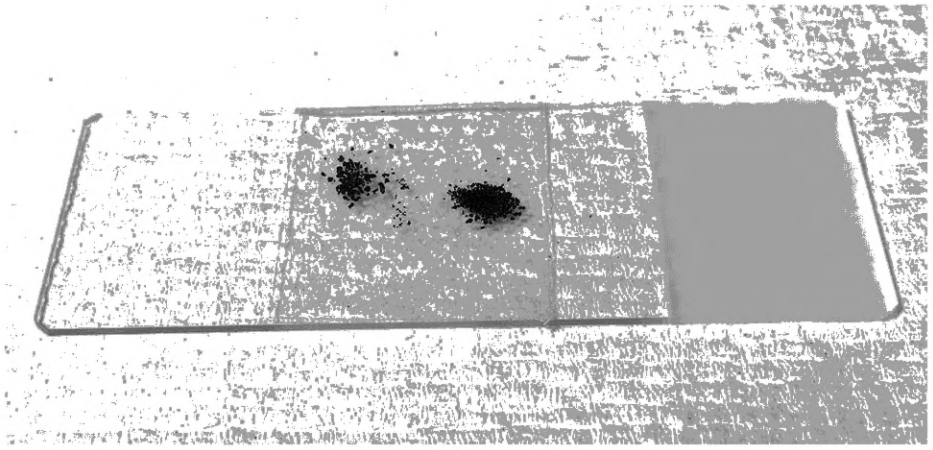


Рисунок А.1 — Фотография наноматериала в форме порошка, содержащего графен, нанесенного на ленту

А.3 Проведение экспресс-анализа методом спектроскопии комбинационного рассеяния света

Измерения методом спектроскопии *KPC* следует проводить в обратном рассеянии с применением микроскопа, оснащенного объективом, обеспечивающим увеличение 50× или 100× (NA ≥ 0,75). Измерительная система должна быть откалибрована в соответствии с инструкцией изготовителя оборудования. Применяют лазеры, генерирующие красное (как правило, длиной волны 633 нм) или зеленое (как правило, длиной волны 532 или 514 нм) излучение. Следует учитывать, что положения некоторых наблюдаемых пиков будут находиться в разных спектральных позициях в зависимости от длины волны лазерного излучения.

Диапазон спектров лазерного излучения выбирают таким образом, чтобы были включены линии *KPC* соответствующих длин волн [D-диапазон (приблизительно 1350 $см^{-1}$), G-диапазон (приблизительно 1580 $см^{-1}$), 2D-диапазон (приблизительно 2700 $см^{-1}$)] и ширины, например от 1200 до 3000 $см^{-1}$.

В соответствии с инструкцией по эксплуатации настраивают микроскоп, фокусируя его на образце наноматериала. Выполняют одно измерение методом спектроскопии *KPC*, используя лазерное излучение мощностью не более 1 мВт для того, чтобы предотвратить повреждение образца. На образец воздействуют двумя импульсами лазерного излучения, время воздействия — от 5 до 10 с. Выполнение данного требования обеспечивает получение значения отношения сигнал/шум не менее 10. Допускается использовать более длительное время измерений для увеличения значения отношения сигнал/шум.

Измерения следует выполнять как минимум на трех разных участках образца, чтобы выявить локальные различия в его структуре, так как графен, как правило, содержится в наноматериале в форме агрегатов.

Для подтверждения наличия/отсутствия в наноматериале графена и/или графита следует постоянно контролировать резкий (<30 $см^{-1}$ FWHM) G-пик при длине волны приблизительно 1580 $см^{-1}$ и 2D-пик при длине волны приблизительно 2700 $см^{-1}$ в спектре *KPC*. Если 2D-пик представляет собой пик симметричной лоренцевской формы с интенсивностью, равной или более, чем у G-пика, то это свидетельствует о том, что образец наноматериала содержит 1LG-графен. При этом следует учитывать, что чешуйки графена, уложенные несколькими слоями, также могут давать одиночный 2D-пик *KPC*. Если получен пик несимметричной формы, то это свидетельствует о наличии в наноматериале FLG-графена. Существенно выступающее плечо 2D-пика указывает на наличие в наноматериале графена толщиной более десяти слоев (то есть графита). Если при измерениях не получены G- и 2D-пики, то далее определять характеристики наноматериала не требуется, так как его образец не содержит графен или графит. Данный вывод допускается делать только при достаточном значении отношения сигнал/шум.

При измерениях наноматериала в форме порошка, содержащего графит, также, как правило, получают D-пик при длине волны приблизительно 1350 $см^{-1}$, как показано на рисунке 2, вследствие активации D-полосы краями чешуек и наличия дефектов на подложке. Таким образом, отношение интенсивностей D-пика и G-пика (ID/IG) коррелирует с линейными размерами чешуек, при этом большее значение отношения, как правило, указывает на наличие в наноматериале чешуек меньших размеров. Рекомендуется определить значение отношения ID/IG и сравнить его с результатами, полученными другими методами измерений, применяемыми для определения характеристик наноматериала в соответствии с блок-схемой, приведенной на рисунке 1.

Примечание — Следует учитывать, что если наноматериал содержит функционализированный графен или ОГ, то при измерениях методом спектроскопии *KPC* получают D- и G-пики, и не обязательно 2D-пик, причем D- и G-пики имеют существенно большие значения FWHM (>30 $см^{-1}$), чем предполагалось (например, см. [5] и [6]). При этом другие углеродные объекты, содержащиеся в наноматериале, также могут давать такие пики, поэтому рекомендуется определять химические характеристики наноматериала отдельно по соответствующим стандартам.

Приложение В
(справочное)

Определение структурных характеристик графена методами растровой электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света

В.1 Общие положения

В настоящем приложении приведены методы измерений, применяемые для определения линейных размеров и распределения чешуек графена по линейным размерам методом РЭМ, линейных размеров и толщины чешуек графена методом АСМ, типов упаковки слоев и числа слоев графена методом спектроскопии *КРС*. Подготовку образцов следует проводить в соответствии с В.2, проведение измерений — в соответствии с В.3—В.5.

В.2 Подготовка образцов

В.2.1 Подготовка образцов для измерений методами растровой электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света

Для определения размеров чешуек графена методами оптической микроскопии (то есть методами РЭМ, АСМ или спектроскопии *КРС*) подготовленный образец наноматериала в форме суспензии наносят на подложки двух видов: одну подложку для РЭМ и одну подложку для АСМ и спектроскопии *КРС*.

Для измерений методом РЭМ в качестве подложки для образца наноматериала применяют кремниевую пластину с тонким естественным слоем оксида кремния. Слой оксида кремния должен быть достаточно тонким для того, чтобы обеспечить необходимую электропроводность и предотвратить возможность заряда образца во время измерений с применением РЭМ. Для измерений методами АСМ и спектроскопии *КРС* в качестве подложки для образца наноматериала применяют кремниевую пластину со слоем диоксида кремния толщиной (300 ± 5) нм или (90 ± 5) нм для того, чтобы обеспечить максимальный оптический контраст между чешуйками графена и подложкой.

Для всех трех методов чешуйки графена следует располагать на подложке таким образом, чтобы как можно больше чешуек были изолированы друг от друга. Методом спектроскопии *КРС* измеряют характеристики чешуйки графена только в том случае, если она четко отделена от другой чешуйки и расположена от нее на расстоянии приблизительно 1 мкм. Выполнение данного требования необходимо для того, чтобы предотвратить одновременное получение результатов измерений характеристик нескольких чешуек.

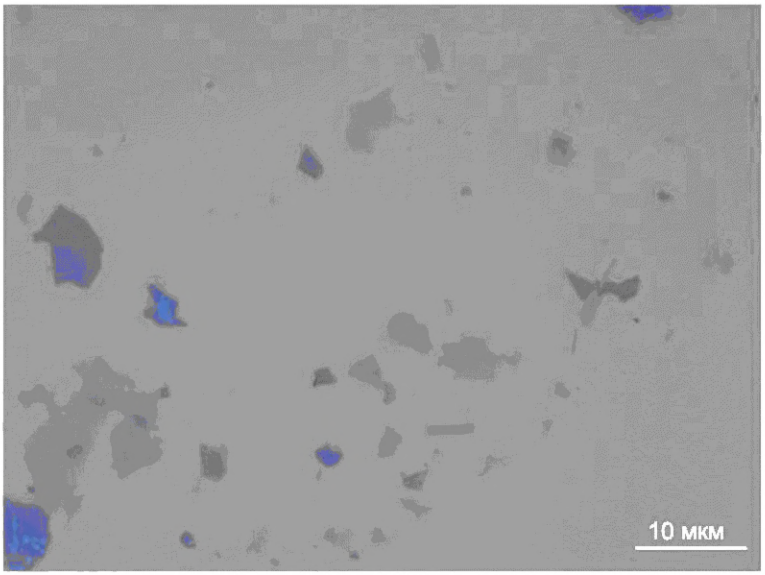
Порядок подготовки образца наноматериала:

a) готовят образец в форме стабильной суспензии в соответствии с разделом 7;

b) выполняют подготовку и очистку подложки в соответствии с приложением F;

c) помещают очищенную подложку на горячую плиту и устанавливают температуру выше точки кипения растворителя, используемого для подготовки образца;

d) образец тщательно перемешивают встряхиванием, затем быстро извлекают репрезентативное количество в пипетку. Наносят небольшое количество образца (как правило, от 10 до 100 мкл) на подложку. После этого на поверхности подложки должен остаться диспергированный слой чешуек графена. Образец рассматривают под оптическим микроскопом (см. В.2.2) и определяют его пригодность для измерений. Если устанавливают, что образец не пригоден для измерений, то процесс подготовки образца повторяют, используя суспензию другой концентрации и/или объема и/или другие растворители. Пример правильно приготовленного образца приведен на рисунке В.1.



Примечание — Нанесение токопроводящего слоя (как правило, золота) на поверхность непроводящего образца перед измерением методом РЭМ является необходимым условием. Однако вследствие небольших размеров измеряемых объектов такое нанесение может осложнить оценку размеров чешуек графена из-за нанесения слоя проводящего материала аналогичной или большей толщины. Таким образом, не рекомендуется наносить токопроводящий слой на образец.

Рисунок В.1 — Пример изображения правильно приготовленного образца, включая 1LG-графен, 2LG-графен, FLG-графен и чешуйки графита, нанесенного на подложку со слоем оксида кремния толщиной 90 нм, полученное с применением оптического микроскопа

е) затем образец помещают в вакуумную печь и выдерживают в ней в течение 2 ч или более при температуре 40 °С для того, чтобы уменьшить количество оставшихся растворителя и/или поверхностно-активного вещества.

В.2.2 Методы оптической микроскопии для определения пригодности образца для проведения дальнейших измерений методами растровой электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света

Для быстрой оценки пригодности подготовленного образца для проведения дальнейших измерений применяют методы оптической микроскопии с соответствующим увеличением микроскопа. Для того чтобы определить линейные размеры, толщины и распределение чешуек графена по линейным размерам, необходимо наличие на подложке отделенных друг от друга чешуек как можно большего числа. При выполнении данного требования будет обеспечено проведение измерений РЭМ и АСМ в течение непродолжительного времени и получение значений, относящихся к конкретным чешуйкам и не содержащих показателей других чешуек.

Примеры чешуек, нанесенных на подложку со слоем оксида кремния, приведены на рисунке В.1. В таких образцах наноматериала с применением оптической микроскопии можно обнаружить отдельные чешуйки, расположенные на определенном расстоянии друг от друга, или участки скопления чешуек, также расположенных отдельно друг от друга. При этом во время проведения измерений методами оптической микроскопии необходимо соблюдать осторожность, чтобы выявить именно чешуйки графена, а не другие материалы, влияющие на оптический контраст, например: остатки растворителя, вызывающего изменение окраски подложки, как показано на рисунке В.2.

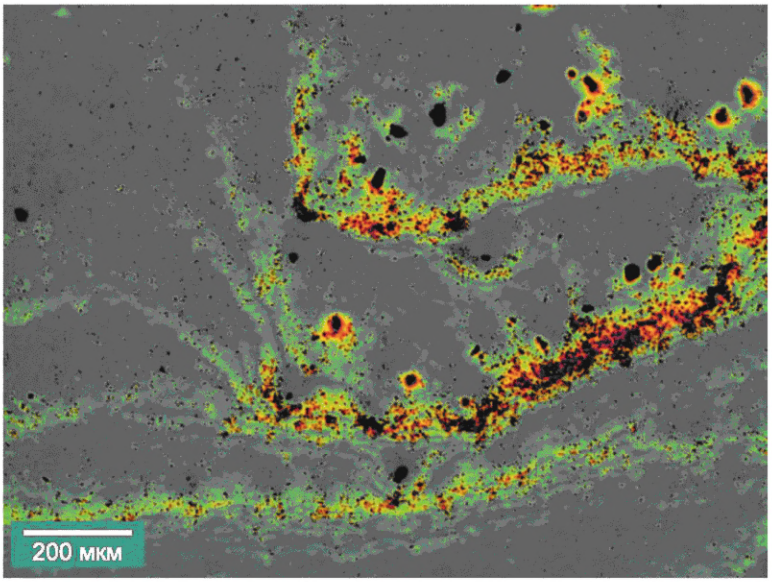


Рисунок В.2 — Пример изображения образца наноматериала, нанесенного на подложку со слоем оксида кремния и участки которого показаны разными цветами, полученного с применением оптического микроскопа

Пример изображения образца наноматериала, который невозможно использовать после подготовки для дальнейших измерений из-за агломерации чешуек, приведен на рисунке В.3. Также следует учитывать, что недостаточное количество необходимого наноматериала, нанесенного на подложку, значительно снижает скорость измерений. Для определения общего распределения материала по подложке следует применять разные объективы с различным увеличением. Если образец подготовлен неправильно, например в нем содержится растворитель в большом количестве, то процесс подготовки образца наноматериала следует повторить, используя суспензию другой концентрации и/или объема и/или другие растворители, как указано в разделе 7 и В.2.1.

Если чешуйки графена имеют достаточно большие линейные размеры, чтобы их можно было определить с помощью оптической микроскопии, как показано на рисунке В.1, то это следует рассматривать как дополнительную информацию об образце до проведения измерений методом РЭМ. Таким образом, изображение наноматериала, полученное методами оптической микроскопии, может предоставить качественные данные о линейных размерах чешуек графена, подтверждающие результаты измерений, выполненные методом РЭМ. Если методами оптической микроскопии не удается выявить на подложке отдельные чешуйки графена из-за того, что их размеры слишком малы, то на основании этого также можно качественно оценить диапазон линейных размеров чешуек.

Примечания

1 Толщину чешуйки графена, расположенной на подложке со слоем оксида кремния, можно оценить благодаря тому, что графен достаточно прозрачен и становится видимым в оптический микроскоп благодаря интерференционному контрасту по сравнению с пустой подложкой. Установлено, что на подложке со слоем оксида кремния толщиной 90 или 300 нм получают достаточный контраст для того, чтобы идентифицировать несколько кристаллитов графена микрометрового размера среди множества чешуек графена больших размеров, расположенных на участке подложки площадью 1 мм^2 (см. [7]).

2 Если в образце все чешуйки графена имеют большие размеры, например более 1 мкм, то допускается использовать автоматизированную оптическую микроскопию для получения изображений чешуек графена и, следовательно, для определения распределения чешуек по линейным размерам.

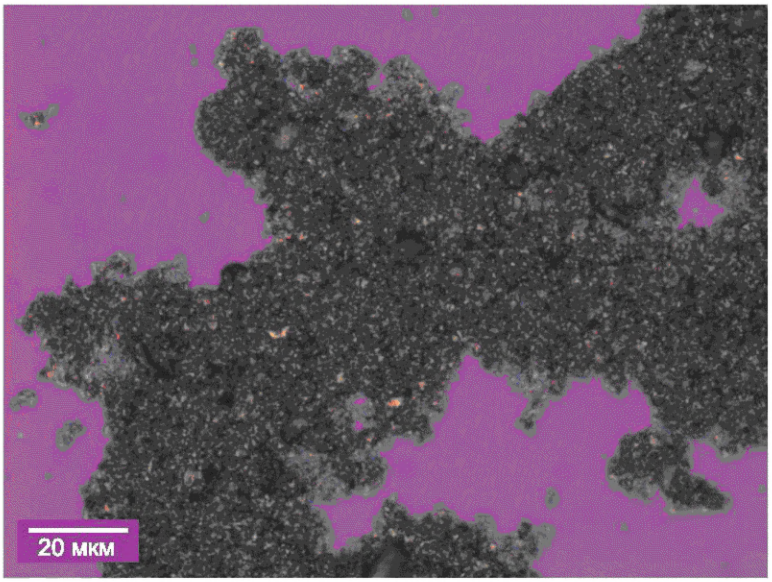


Рисунок В.3 — Пример изображения образца наноматериала, нанесенного на подложку со слоем оксида кремния, который невозможно использовать для определения размеров чешуек графена другими методами измерений из-за их агломерации, полученного с применением оптического микроскопа

В.3 Метод растровой электронной микроскопии

В.3.1 Общие положения

Метод РЭМ применяют для определения размеров и распределения по размерам объектов в микро- и нанодиапазоне. РЭМ формирует изображение объекта путем сканирования его поверхности электронным зондом (электронным пучком) и регистрации характеристик вторичных процессов, индуцируемых электронным зондом. Методом РЭМ получают изображения объекта с большим разрешением (несколько десятков нанометров) по сравнению с оптической микроскопией.

Следует учитывать неопределенности измерений, вносимых эффектами накопления заряда и отложения углеродных материалов на поверхностях образца, сканируемых электронным зондом. Такие неопределенности измерений невозможно полностью устранить, но их можно уменьшить за счет правильно выполненной подготовки образца. Для измерений РЭМ необходимо применять кремниевую подложку с тонким естественным слоем оксида кремния. Не допускается применять кремниевую подложку с более толстым слоем оксида кремния, выращенного термически, так как это увеличивает эффект накопления заряда на образце. Тем не менее для получения изображения РЭМ на образец наносят слой углерода, поэтому измерения методом АСМ проводят на других образцах, нанесенных на подложку со слоем оксида кремния, подготовленных в соответствии с В.2.1. Выполнение данного требования необходимо для того, чтобы точно измерить толщину чешуек графена без учета добавленного углеродного материала.

Должно быть получено изображение РЭМ более 200 чешуек графена. Чешуйки должны быть четко отделены друг от друга для обеспечения точных измерений их линейных размеров. Измеряют линейные размеры не менее чем у 200 чешуек, выбранных случайно на полученном изображении РЭМ. Порядок проведения измерений приведен в В.3.2, обработка результатов — по В.3.3.

В.3.2 Порядок проведения измерений

Порядок проведения измерений:

a) РЭМ должен быть откалиброван по ГОСТ Р 8.636 с использованием прослеживаемых эталонов калибровки размеров. Калибровка РЭМ должна быть также выполнена и действительна для рабочего расстояния и ускоряющего напряжения, применяемых в последующих измерениях;

b) устанавливают подложку с образцом на рабочий стол РЭМ таким образом, чтобы она была надежно закреплена, и в соответствии с инструкцией по эксплуатации РЭМ откачивают воздух из камеры.

После проведения измерений методом РЭМ образец и его подложку не применяют для каких-либо дальнейших измерений, поэтому при необходимости допускается устанавливать подложку с образцом, используя необратимый процесс (т. е. способом, допускающим разрушение подложки и образца после проведения измерений);

c) РЭМ настраивают для получения изображения во вторичных электронах; ускоряющее напряжение, как правило, должно быть 5 кВ или менее, чтобы уменьшить эффект накопления заряда на образце;

d) определяют местоположение образца по изображению РЭМ и настраивают РЭМ в соответствии с инструкцией по эксплуатации, в том числе апертуру, рабочие расстояния, стигматор и фокус, для достижения наилучшего возможного разрешения.

Настройку РЭМ следует выполнять на объекте, который по размерам аналогичен чешуйкам графена, но не является объектом измерений, так как воздействие зондом в течение длительного времени, необходимого для настройки РЭМ, оказывает негативное влияние на объект;

e) получают изображения РЭМ с малым увеличением (увеличение приблизительно 10 000×) для участков образца, содержащих чешуйки графена.

При обнаружении участков, содержащих чешуйки графена, образец оценивают на пригодность для проведения последующих измерений методами РЭМ и АСМ с большим увеличением. Если чешуйки графена представлены в образце в недостаточном количестве и на подложке отсутствуют отделенные друг от друга чешуйки, то подготовку образца проводят повторно;

f) затем получают изображения чешуек графена с большим разрешением и увеличением для проведения последующего анализа изображений. Увеличение следует выбирать таким образом, чтобы в поле зрения РЭМ находилась вся чешуйка. Для проведения последующего анализа изображений:

1) следует получать изображения РЭМ с большим увеличением, так как это уменьшает неопределенность измерений линейных размеров, то есть чешуйки должны занимать значительную часть изображения, а число пикселей должно быть достаточным для того, чтобы расстояние между пикселями (размер пикселя образца) было менее 10 нм,

2) рекомендуется одновременно получать изображения нескольких чешуек, как показано на рисунке В.4, или как можно большего числа изображений отдельных чешуек,

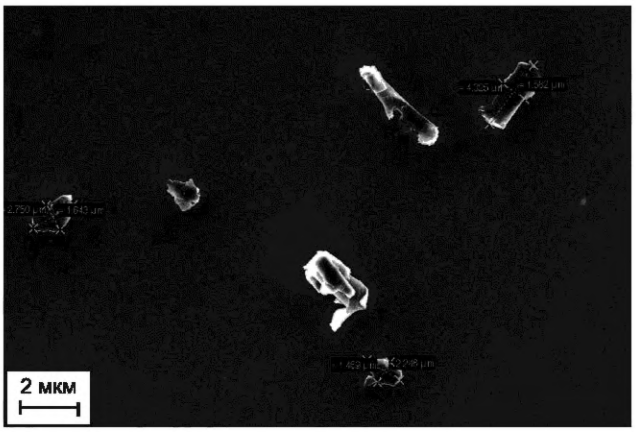
3) следует получить изображения репрезентативного распределения чешуек разных размеров по всей поверхности подложки. Следует учитывать, что выбор, например, более крупных чешуек, изображение которых получить проще, исказит окончательные результаты. Следовательно, следует использовать диапазон увеличений РЭМ и получать изображения различных участков образца;

g) повторяют действия по перечислениям e) и f) до тех пор, пока не будут получены изображения более 200 случайно выбранных чешуек.

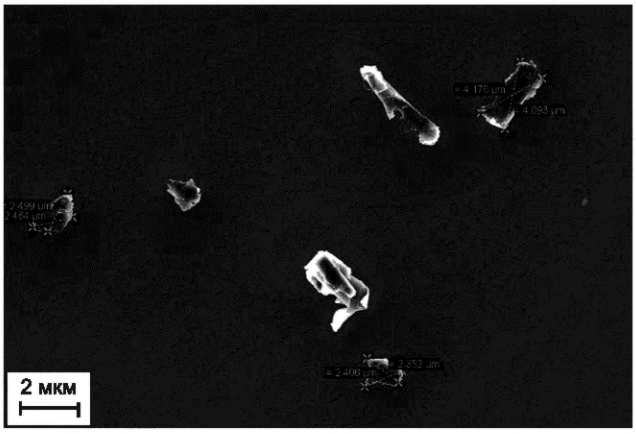
Примечание — Дополнительные рекомендации по проведению измерений для определения распределения наночастиц по размерам и форме, включая общие требования, подготовку образцов, калибровку РЭМ, получение и анализ изображений, обработку данных см. в *[3]*.

В.3.3 Анализ и обработка результатов

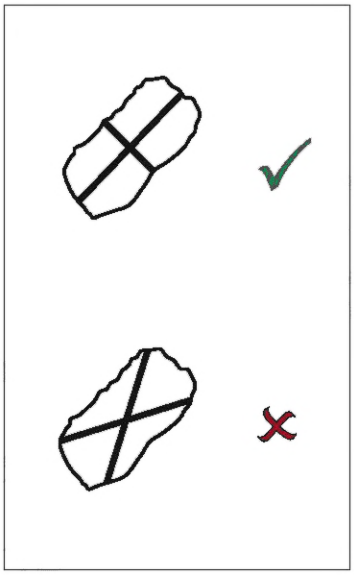
После того как получены изображения более 200 чешуек, определяют линейные размеры 200 случайно выбранных чешуек, при этом анализируют все чешуйки, находящиеся на одном изображении. Линейный размер каждой чешуйки определяют измерением сначала ее длины, затем ширины (размер, перпендикулярный длине) и вычислением среднего арифметического двух значений. Следует обеспечить, чтобы были получены репрезентативные значения измеряемых длины и ширины чешуйки. За ширину чешуйки следует принимать серединный перпендикуляр к длине, даже если это не максимальный перпендикулярный размер. Примеры правильных и неправильных измерений размеров чешуйки приведены на рисунке В.4. Если форма чешуек такая, что невозможно определить, что является длиной, то допускается за длину чешуйки принимать максимальный диаметр Фере, а минимальный диаметр Фере — за ширину.



а) Пример правильных измерений размеров чешуйки графена
(сначала измерена длина, затем — ширина как серединный перпендикуляр)



b) Пример неправильных измерений размеров чешуйки графена

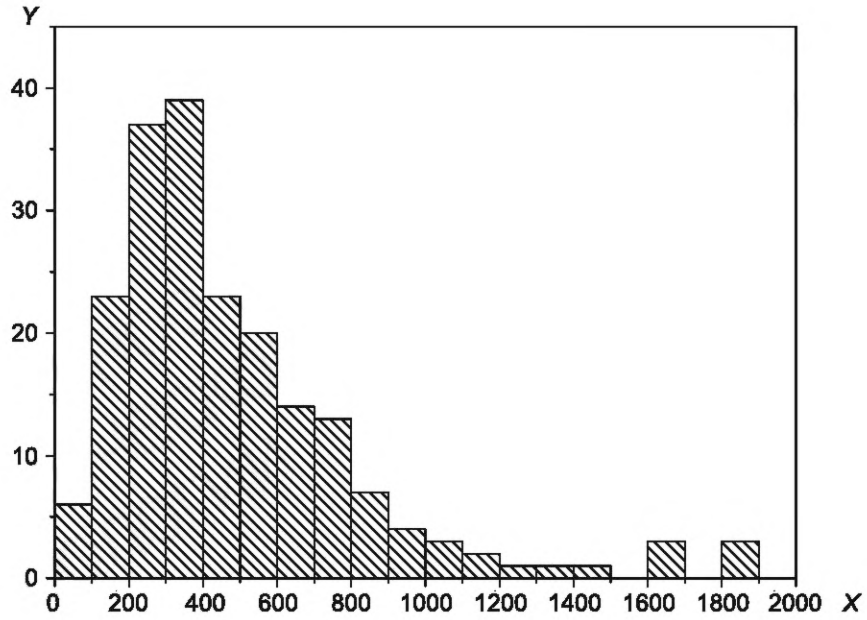


c) Схема правильных и неправильных измерений размеров чешуйки графена

Рисунок В.4 — Примеры правильных и неправильных измерений размеров чешуйки графена, выполненных на изображениях РЭМ

Измеряют размеры только тех объектов, которые точно являются чешуйками графена, то есть размеры объектов, которые не являются чешуйками графена, не измеряют. Также не следует измерять размеры чешуек, которые не видны полностью из-за того, что они перекрыты другими чешуйками, и которые соприкасаются с другими чешуйками.

После вычисления линейных размеров не менее 200 чешуек строят гистограмму не менее чем с 20 бинами. Пример гистограммы распределения чешуек графена по линейным размерам, полученной по результатам измерений методом РЭМ, приведен на рисунке В.5.



X — линейный размер чешуйки графена, нм; *Y* — число чешуек графена

Рисунок В.5 — Пример гистограммы распределения чешуек графена по линейным размерам, полученной по результатам измерений методом РЭМ

Как правило, источником существенных погрешностей при определении распределения чешуек графена по линейным размерам является не РЭМ, а специалист, проводивший измерения, так как именно он выбирает чешуйки для анализа. Поэтому необходимо, чтобы специалист не измерял чешуйки преимущественно определенных форм и размеров, а измерял все чешуйки, находящиеся на анализируемом изображении.

В протоколе для каждого измерения следует регистрировать все неопределенности, относящиеся к форме чешуйки, числу пикселей изображения и калибровке РЭМ.

В.4 Метод атомно-силовой микроскопии

В.4.1 Общие положения

Метод АСМ — это метод сканирующей зондовой микроскопии, в котором изображение объекта формируется в результате регистрации силы взаимодействия зондового датчика (кантилевера) АСМ с поверхностью объекта в процессе сканирования. Изменяя высоту кантилевера относительно измеряемого объекта, получают изображения рельефа его поверхности в трех направлениях (высоте, ширине и толщине) с разрешением в нанодиапазоне. Таким образом, на плоской поверхности, такой как кремниевая подложка со слоем оксида кремния, можно определить размеры чешуек графена, включая толщину.

Значения толщин чешуек графена также можно определить, одновременно измеряя их линейные размеры, как правило, методом РЭМ, и выполнить корреляцию между результатами, полученными методами РЭМ и АСМ.

Измерения методом АСМ следует выполнять на образцах наноматериала, у которого распределение чешуек графена по линейным размерам ранее определено методом РЭМ для того, чтобы результаты, полученные методом АСМ, можно было использовать для корреляции линейных размеров с толщинами чешуек. С этой целью, применяя АСМ, следует получить изображение отдельных чешуек графена, размеры которых находятся в диапазоне, соответствующем диапазону линейных размеров, определенному методом РЭМ. Например, если по результатам измерений методом РЭМ получены и проанализированы изображения чешуек графена с линейными размерами от 100 нм до 10 мкм, то измерения методом АСМ следует проводить на чешуйках с линейными размерами в диапазоне от 100 нм до 10 мкм.

В.4.2 Порядок проведения измерений

Порядок проведения измерений:

a) АСМ, включая сканер, должен быть откалиброван по ГОСТ Р 8.635 по размерам в направлениях X, Y, Z с использованием калибровочных решеток со ступенями заданной высоты и работать в замкнутом контуре. В соответствии с инструкцией по эксплуатации АСМ проводят операции, необходимые для приведения его в рабочее состояние, используя режим прерывистого контакта в условиях окружающей среды;

b) для измерений применяют образец наноматериала, на котором ранее не проводились измерения методом РЭМ, содержащий чешуйки графена и нанесенный на подложку со слоем оксида кремния толщиной приблизительно 300 или 90 нм. Используют метод подготовки образцов как для метода РЭМ с целью получения большого

числа чешуек, отделенных друг от друга. Устанавливают подложку с образцом на рабочий стол АСМ таким образом, чтобы она была надежно закреплена для того, чтобы образец можно было использовать:

1) для дальнейших измерений методом спектроскопии *КРС* после получения изображений АСМ,

2) измерений с применением комбинированной системы АСМ-*КРС* [атомно-силовой микроскопии и спектроскопии *КРС* (см. В.5)], которые могут быть выполнены непосредственно после измерений с применением АСМ на той же чешуйке графена;

c) в АСМ устанавливают соответствующий кантилевер, обеспечивающий работу в режиме прерывистого контакта, и настраивают частоту колебаний таким образом, чтобы она была смещена от резонансной частоты кантилевера на 5 % ширины резонансного пика на FWHM.

Рекомендуется применять кантилевер со следующими параметрами: жесткость пружины приблизительно 40 Н/м, резонансная частота 240 кГц и радиус острия кантилевера от 5 до 15 нм;

d) кантилевер устанавливают над подложкой с образцом и находят участок образца, содержащий как можно больше чешуек графена, отделенных друг от друга, используя для этого оптический микроскоп, встроенный в систему АСМ;

e) кантилевер АСМ приближают к образцу, устанавливая минимально возможную амплитуду колебаний для обеспечения стабильного воздействия на кантилевер сил со стороны образца с заданным значением 80 % амплитуды колебаний;

f) устанавливают режим быстрого сканирования в направлении, перпендикулярном длине кантилевера, и выполняют сканирование участка образца такого размера, чтобы в нем можно было идентифицировать несколько чешуек графена. Для этого:

1) достаточно просканировать участок образца площадью 20 × 20 мкм^2, так как будет получено изображение нескольких объектов при требуемом разрешении и можно будет определить, являются ли объекты чешуйками графена или другим материалом. Если размеры чешуек больше, чем максимальный размер сканирования АСМ, то для определения характеристик чешуек применяют РЭМ или оптический микроскоп,

2) скорость линейного сканирования должна быть менее 10 мкм/с с разрешением 256 × 256 пикселей, чтобы получить изображение участка образца за приемлемое время, а также обеспечить стабильность изображения в тот момент, когда кантилевер перемещается над объектами рельефа поверхности подложки,

3) следует задавать рабочую точку на уровне не более 70 % амплитуды свободных колебаний кантилевера и соответствующее усиление обратной связи, обеспечивающие максимально быструю реакцию кантилевера на изменения рельефа поверхности подложки без отклонения от заданных колебаний. Для этого:

- при получении изображения чешуек допускается уменьшить уровень рабочей точки, при этом следует контролировать высоту ступени для того, чтобы определить, требуется ли более низкий уровень рабочей точки для более точного измерения толщины чешуйки,

- при проведении измерений следует учитывать, что низкий уровень рабочей точки (т. е. <40 % амплитуды свободных колебаний кантилевера) может привести к повреждению острия кантилевера;

g) после завершения сканирования большого участка образца получают изображения АСМ конкретных объектов (т. е. отдельных чешуек), расположенных в его пределах, выбирая для сканирования область участка образца таких размеров, чтобы можно было получить изображение отдельных чешуек.

Для сканирования рекомендуется выбрать область участка образца площадью 2 × 2 мкм^2, число пикселей увеличить до 512 × 512 пикселей для того, чтобы обеспечить получение более точных результатов при анализе изображений;

h) повторяют действие по перечислению g) для других участков образца большого размера, изображения АСМ которых получены в соответствии с перечислением f);

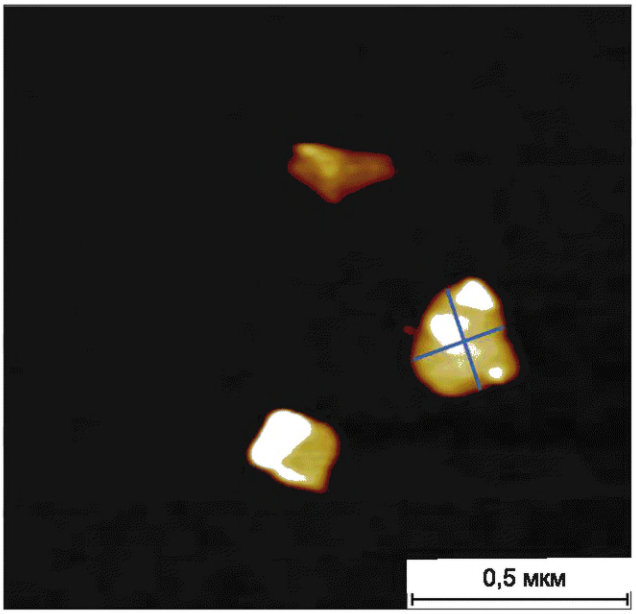
i) повторяют действия по перечислениям f) — h) таким образом, чтобы получить изображения не менее 20 чешуек, диапазон линейных размеров которых соответствует диапазону линейных размеров чешуек, полученных методом РЭМ;

j) затем полученные данные анализируют и определяют толщину чешуек в зависимости от их линейных размеров.

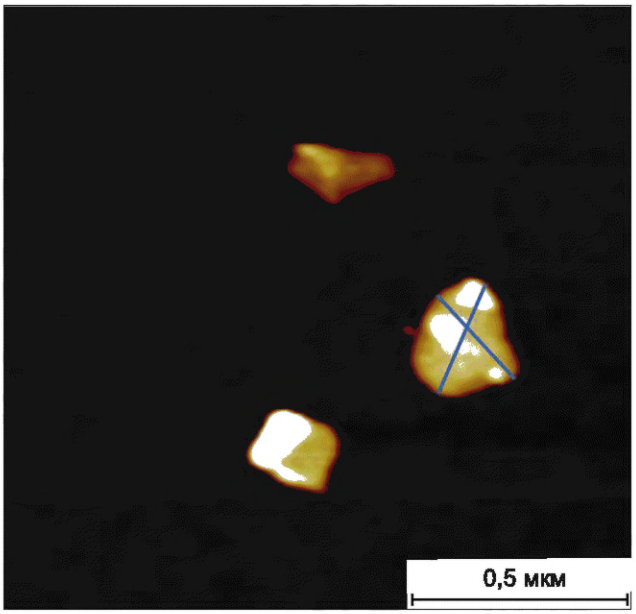
Для получения статистически значимых результатов рекомендуется выполнить измерения как можно большего числа чешуек графена, но это увеличит продолжительность измерений.

В.4.3 Анализ и обработка результатов

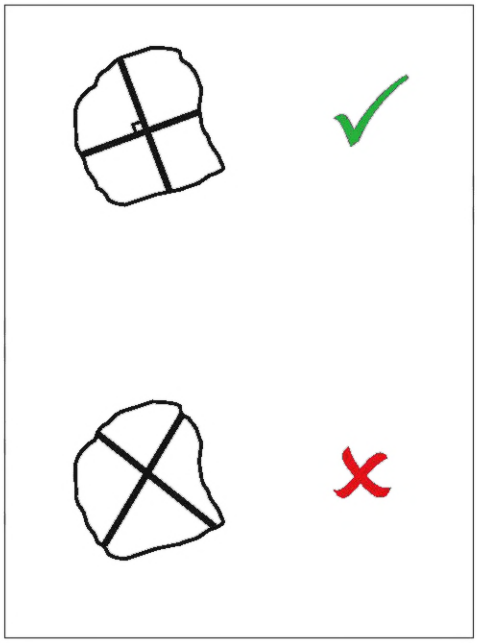
Изображения АСМ применяют для определения среднего арифметического значения измеренных ширины и длины в качестве линейного размера каждой чешуйки графена способом, который применяли для обработки результатов, полученных методом РЭМ. Линейный размер каждой чешуйки определяют измерением сначала ее длины, затем ширины (размер, перпендикулярный длине) и вычислением среднего арифметического двух значений. Следует обеспечить, чтобы были получены репрезентативные значения измеряемых длины и ширины чешуйки. Примеры правильных и неправильных измерений размеров чешуйки приведены на рисунке В.6.



a) Пример правильных измерений размеров чешуйки графена (сначала измерена длина, затем — ширина как серединный перпендикуляр)



b) Пример неправильных измерений размеров чешуйки графена



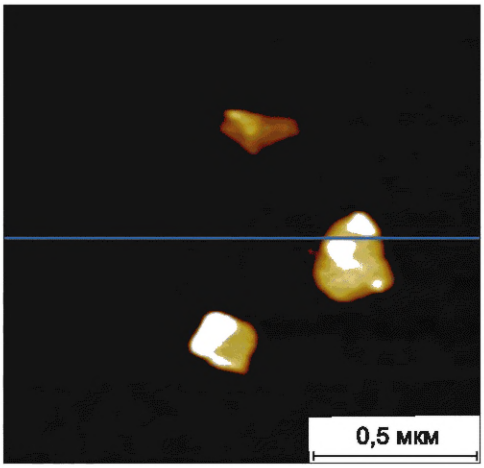
c) Схема правильных и неправильных измерений размеров чешуйки графена

Рисунок В.6 — Примеры правильных и неправильных измерений размеров чешуйки графена, выполненных на изображениях АСМ

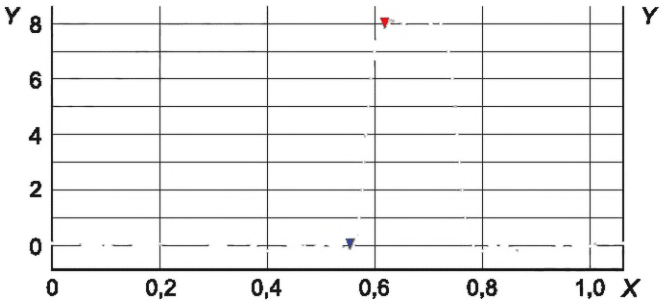
Измеряют размеры только тех объектов, которые точно являются чешуйками графена, то есть размеры объектов, которые не являются чешуйками графена, не измеряют. Если форма чешуек такая, что невозможно определить, что является длиной, то допускается за длину чешуйки принимать максимальный диаметр Фере, а минимальный диаметр Фере — за ширину. Также не следует измерять размеры чешуек, которые не видны полностью из-за того, что они перекрыты другими чешуйками, и которые соприкасаются с другими чешуйками. Следует измерять только те чешуйки графена, поверхность которых плоская, то есть поверхность не имеет признаков кривизны и параллельна поверхности подложки. Невыполнение указанных требований может привести к получению неточных результатов измерений вследствие того, что вместо толщины одной чешуйки будут измерены как одно целое толщины двух чешуек из-за того, что чешуйка больших размеров наложена на чешуйку меньших размеров, которая непосредственно не видна.

При выполнении каждого измерения и определения линейных размеров чешуек следует учесть все неопределенности таким же образом, как и при выполнении измерений методом РЭМ. В протоколе для каждого измерения следует регистрировать все неопределенности, относящиеся к форме чешуйки, числу пикселей изображения и калибровке АСМ.

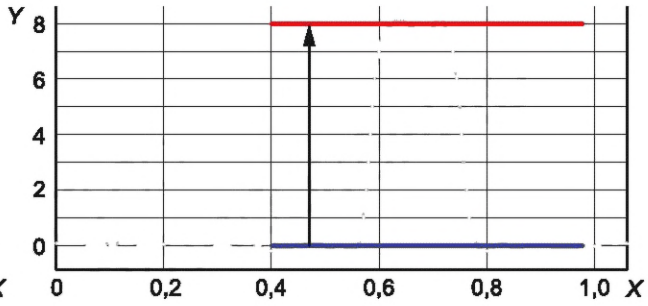
Для определения средней толщины каждой чешуйки графена следует определить как минимум три значения ее высоты (толщины). Для этого следует применять данные, которые ранее не использовались для определения линейных размеров чешуйки, например данные, измеренные в направлении Z. Данные следует снимать в режиме быстрого сканирования в заданном направлении. На графике определяют разницу между высотой, измеренной от поверхности подложки до вершины чешуйки, и высотой, измеренной от поверхности подложки с измененным рельефом до вершины чешуйки, как показано на рисунке В.7 b). Если по краям чешуйки можно измерить два разных значения высоты, то за результат принимают наименьшее значение из двух. Для получения более точных результатов измерений рекомендуется на графике наложить две прямые горизонтальные линии — одну на поверхность чешуйки, другую — на поверхность подложки, и определить разницу между этими линиями, как показано на рисунке В.7 c).



a) Изображение АСМ чешуйки графена с синей линией, приведенной на рисунках b) и c)



b) График размеров чешуйки графена с выделением двух точек измерений (синий и красный треугольники) для определения ее высоты (толщины) с использованием изображения АСМ, представленного на рисунке a)



c) График размеров чешуйки графена с выделением двух линий измерений (синяя и красная линии) для определения ее высоты (толщины) с использованием изображения АСМ, представленного на рисунке a)

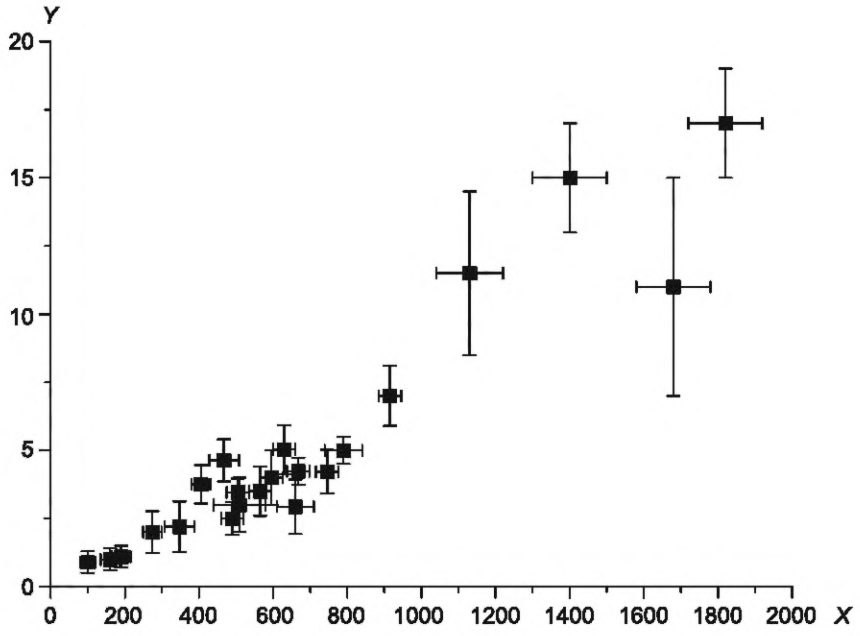
X — линейный размер чешуйки графена, мкм; *Y* — высота чешуйки графена, нм

Рисунок В.7 — Пример обработки результатов измерений методом АСМ

Для расчета неопределенности следует использовать стандартное отклонение измерений трех значений толщины чешуйки при условии, что оно не менее среднеквадратичного значения шероховатости подложки вследствие разрешения АСМ по высоте или значения фактической шероховатости подложки, либо значения шероховатости подложки, связанной с наличием остатков растворителя. Если указанное условие не выполнено, то для расчета неопределенности следует использовать среднеквадратичное значение шероховатости подложки.

Расчет неопределенности измерений линейного размера каждой чешуйки следует выполнять с учетом размера верхнего края чешуйки, используя две точки измерений, как показано на рисунке В.7 b). Таким образом, неопределенность будет обусловлена неточностью АСМ при измерениях размеров чешуйки или неопределенностью, связанной с положением края чешуйки.

Затем строят график не менее чем с 20 точками данных, показывающий зависимость толщин чешуек графена (ось *Y*) от их средних линейных размеров (ось *X*), как показано на рисунке В.8.



X — линейные размеры чешуек графена, нм; *Y* — толщины чешуек графена, нм

Рисунок В.8 — График зависимости толщин чешуек графена от их линейных размеров, построенный по результатам измерений методом АСМ, на котором представлены данные более 20 чешуек, содержащихся в образце наноматериала, линейные размеры которых находятся в диапазоне линейных размеров, определенных методом РЭМ

Полученные значения толщин чешуек следует использовать для определения числа слоев графена, при этом следует учитывать, что толщина одного слоя графена составляет приблизительно 0,34 нм. Также при расчете числа слоев графена для чешуек толщиной приблизительно 3 нм и менее следует учитывать, что между чешуйкой и подложкой может находиться материал, не удаленный на этапе подготовки образца. Расположение на подложке чешуек толщиной приблизительно 3 нм и менее следует регистрировать для того, чтобы их размеры можно было измерить методом спектроскопии *КРС* и определить число слоев графена с большей точностью. Также число слоев графена допускается определять по полученным изображениям, применяя одновременно оптический микроскоп, встроенный в систему АСМ, и спектроскопию *КРС*, то есть комбинированную систему АСМ-*КРС*. Это позволит определить типичную неопределенность при измерении высоты (толщины) чешуйки из-за наличия на подложке остатка растворителя, которую допускается применять при обработке результатов всех измерений.

Если все измеренные чешуйки графена имеют толщину более 3 нм, то измерения методом спектроскопии *КРС* проводить не требуется.

В.5 Метод спектроскопии комбинационного рассеяния света

В.5.1 Общие положения

Спектроскопию *КРС* применяют для получения более точных результатов определения числа слоев чешуйки графена по сравнению с методом АСМ, которым измеряют толщину чешуйки, а не число слоев графена непосредственно. Следует учитывать, что если для измерений применяют образец наноматериала в форме суспензии, то в процессе его осаждения на подложку, как правило, происходит наложение чешуек графена друг на друга. Поэтому измерения методом спектроскопии *КРС* следует проводить только на тех чешуйках графена, характеристики которых ранее определены методом АСМ, а полученные изображения АСМ можно использовать для подтверждения того, что исследованы только чешуйки, четко отделенные друг от друга. Если невозможно определить точное месторасположение тех же чешуек на подложке и провести соответствующие измерения методом спектроскопии *КРС*, то следует использовать значения толщин чешуек, полученные методом АСМ, которые использованы для вычисления числа слоев и численной доли чешуек 1LG-графена и FLG-графена, как описано в приложении D.

Измерения методом спектроскопии *КРС* следует проводить на всех чешуйках графена толщиной 3 нм и менее и на чешуйках, линейные размеры которых превышают размеры оптического зонда (как правило, от 0,5 до 1 мкм), с целью определения типа упаковки слоев графена по отношению интенсивности D-пика к G-пику (ID/IG) без наличия неопределенности, относящейся к D-пику от краев чешуек, и искажения результатов.

В.5.2 Порядок проведения измерений

Измерения методом спектроскопии *КРС* следует проводить в обратном рассеянии под углом 180° для обеспечения заданного отношения сигнал/шум и с применением микроскопа, оснащенного объективом, обеспечивающим увеличение 50× или 100× (NA ≥ 0,75). Параметры измерительного оборудования должны быть зарегистрированы в протоколе. Абсолютную калибровку измерительной системы следует проводить регулярно в соответствии с инструкцией изготовителя оборудования и с применением неоновой лампы (или другой разрядной лампы с прослеживаемыми характеристиками), относительную (автоматическую) калибровку — ежедневно перед использованием оборудования, например: по пикам кремния первого порядка для каждой длины волны лазерного излучения с применением дифракционной решетки. Полученные данные соответствующим образом корректируют. Все измерения проводят при комнатной температуре. Параметры окружающей среды (температуру и влажность) во время проведения измерений регистрируют в протоколе. Следует учитывать, что во время проведения измерений температура окружающей среды должна оставаться постоянной (±2 °С).

Применяют лазер, генерирующий зеленое излучение длиной волны 532 нм (2,33 эВ). Если невозможно использовать лазер с указанными параметрами, то допускается применять лазер, генерирующий зеленое излучение длиной волны 514 нм. Следует учитывать, что положения наблюдаемых пиков будут находиться в разных спектральных позициях в зависимости от длины волны лазерного излучения. Длину волны лазерного излучения, применяемого для измерений, регистрируют в протоколе вместе со спектрами *КРС*.

Чтобы предотвратить повреждение образца наноматериала из-за эффектов его локального нагревания, следует использовать лазерное излучение мощностью не более 1 мВт, при этом лазерное пятно, воздействующее на образец, должно быть диаметром не менее 500 нм, время воздействия на образец для каждой позиции измерения — не более 30 с. В процессе проведения измерений, при необходимости, мощность лазерного излучения измеряют соответствующим прибором, диаметр лазерного пятна определяют, применяя край чешуйки/листа графена или образец углеродной нанотрубки.

Диапазон спектров лазерного излучения выбирают таким образом, чтобы были включены линии *КРС* соответствующих длин волн [D-диапазон (приблизительно 1350 $см^{-1}$), G-диапазон (приблизительно 1580 $см^{-1}$), G-диапазон (приблизительно 1580 $см^{-1}$), 2D-диапазон (приблизительно 2700 $см^{-1}$)] и ширины, представленные в одном и том же спектре или в двух отдельных спектрах. Для обеспечения измерений со спектральным разрешением ≤3 $см^{-1}$ следует применять соответствующую решетку. Как правило, спектр *КРС* получают в диапазоне длин волн от 1150 до 3100 $см^{-1}$, в частности при измерении образцов, расположенных на кремниевой подложке, так как это позволяет исключить из измерений пики кремния второго порядка при длинах волн приблизительно 1000 $см^{-1}$. При этом следует учитывать, что при измерениях спектрометрами с большой чувствительностью можно получить пики кремния третьего порядка при длинах волн приблизительно 1450 $см^{-1}$, которые не следует принимать за пики углеродных материалов, являющихся графеном.

Порядок проведения измерений:

a) подложку с образцом наноматериала закрепляют таким образом, чтобы она не смещалась относительно предметного стола при его перемещении во время сканирования образца;

b) измерения проводят на участках образца наноматериала, на которых ранее проведены измерения методом АСМ в соответствии с В.4. Для измерений находят соответствующие участок образца и чешуйки графена;

c) измерения проводят с применением оптического микроскопа. Зонд спектрометра располагают таким образом, чтобы пятно фокусировки лазерного излучения находилось в центре чешуйки графена и было сфокусировано в направлении *Z*. Далее выполняют измерения методом спектроскопии *КРС* в разных точках относительно оси *Z* и определяют участок образца с наиболее сильным сигналом *КРС*. Для этого:

1) устанавливают положение зонда спектрометра на оптимальном расстоянии от подложки с образцом наноматериала и фокусируют его, применяя оптический микроскоп, таким образом, чтобы поверхность подложки с чешуйками графена находилась точно в фокусе,

2) для получения оптимальной мощности сигнала при фокусировании спектрометра в направлении *Z* выполняют его настройку на проведение измерений в 11 точках по оси *Z*, при этом общая площадь сканирования образца должна составлять 2 $мкм^2$, что на 1 мкм ниже и на 1 мкм выше положения фокуса оптического микроскопа относительно поверхности образца. Для пятна фокусировки лазерного изучения диаметром более 500 нм включительно мощность лазерного излучения должна быть не более 1 мВт. Время проведения измерения — 5 с. Если при получении G- и 2D-пиков за указанное время не обеспечивается значение отношения сигнал/шум не менее 10, то допускается увеличивать время измерений для достижения необходимого значения этого отношения;

d) выполняют измерения методом спектроскопии *КРС* на участке образца с наиболее сильным сигналом *КРС*, который выявлен на этапе по перечислению c). Измерения выполняют двумя импульсами лазерного излучения с экспозицией образца 10 с для получения заданного значения отношения сигнал/шум.

Для получения значения отношения сигнал/шум, равного 20, следует использовать лазерное излучение такой же мощности, как и на этапе по перечислению b). Если отношение сигнал/шум менее 20, то допускается использовать более длительное время экспозиции;

e) в соответствии с перечислением d) проводят измерения каждой чешуйки графена, выявленной на этапе по перечислению b), в заданных точках, выполнив фокусировку оборудования перед каждым измерением в соответствии с перечислением c);

f) полученные результаты анализируют и определяют число слоев и тип упаковки слоев графена.

Примечание — 2D-пик также иногда называют G′-пиком.

В.5.3 Анализ и обработка результатов

Участки образца наноматериала, для которых получены D- и G-пики (при длинах волн линий *КРС* приблизительно 1350 $см^{-1}$ и приблизительно 1580 $см^{-1}$ соответственно) и 2D-пик (при длинах волн линий *КРС* приблизительно 2700 $см^{-1}$), анализируют отдельно. Определяют и вычитают базовую линию для каждого спектра, затем сопоставляют пики лоренцевской формы с D-, G- и 2D-пиками, где для G-пика требуется наличие только одного пика лоренцевской формы, как и для D-пика, если он получен. Следует учитывать возможность наличия D′-пика (при длинах волн линий *КРС* приблизительно 1620 $см^{-1}$), который свидетельствует о содержании дефектного графена в образце наноматериала. При высоком уровне беспорядка слоев графена D'-пик сливается с G-пиком, и их невозможно различить.

Основные параметры, которые следует рассчитать для каждого спектра:

- отношение интенсивностей 2D- и G-пиков (I_{2D}/I_G);
- отношение интенсивностей D- и G-пиков (I_D/I_G);
- минимальное число пиков лоренцевской формы, необходимое для сопоставления на соответствие 2D-пику.

Значение I_D/I_G следует использовать в качестве меры для определения типа упаковки слоев графена только в том случае, если линейные размеры его чешуек превышают размер зонда спектрометра (как правило, от 500 нм до 1 мкм).

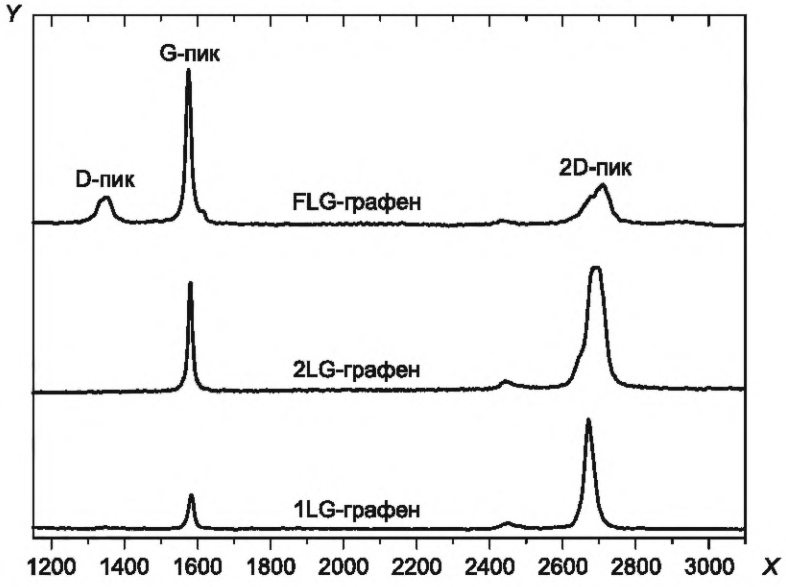
Если полученное значение отношения I_D/I_G более 0,2, то рекомендуется дополнительно определить химические характеристики наноматериала с целью получения более полной информации и учета возможности наличия в нем функциональных групп. Это может свидетельствовать об электрохимическом расслаивании графена или другом процессе, для протекания которого требуется введение функциональных групп. Таким образом, за результаты определения толщины чешуек графена следует принимать данные, полученные методом АСМ, так как для подтверждения достоверности данных о числе слоев графена, полученных методом спектроскопии *КРС*, требуется выполнить дополнительные измерения.

Для отдельных чешуек графена (выявленных методом АСМ), которые представляют собой чешуйки графена с упаковкой Берналя, а не чешуйки, наложенные друг на друга при осаждении из суспензии, для определения числа слоев чешуек применяют значение отношения I_{2D}/I_G и число пиков лоренцевской формы, необходимых для сопоставления на соответствие 2D-пику. Если значение отношения I_D/I_G менее 0,2 ($I_{2D}/I_G > 2$), как показано на рисунке В.9, то для описания 2D-пика 1LG-графена допускается использовать один пик лоренцевской формы. Как правило, значение отношения I_{2D}/I_G менее 1,0 и асимметричный 2D-пик получают для графена более чем с одним слоем, как показано на рисунке В.9* для 2LG-графена и FLG-графена. Поэтому при обработке результатов измерений 2LG-графена и FLG-графена за результаты определения толщины чешуек графена следует принимать данные, полученные методом АСМ, и связанные с ними неопределенности.

При обработке результатов следует сопоставить данные о числе слоев графена, полученные методом спектроскопии *КРС*, с данными о толщине чешуек графена, полученные методом АСМ, при условии, что измерения обоими методами выполнены на одних и тех же чешуйках.

Примечание — Дополнительная информация об асимметричном 2D-пике приведена в [8].

* Исправлена ошибка оригинала.



X — сдвиг *KPC*, $см^{-1}$; *Y* — нормализованная интенсивность, условные единицы

Примечание — Значение отношения I_{2D}/I_G является максимальным для 1LG-графена и уменьшается по мере увеличения числа слоев графена. Для 1LG-графена получают один 2D-пик лоренцевской формы, для 2LG-графена и FLG-графена получают несколько 2D-пиков лоренцевской формы. D-пик, получаемый, как правило, при измерении края чешуйки FLG-графена, приведен на рисунке в качестве примера.

Рисунок В.9 — Спектры *KPC* для чешуек 1LG-графена, 2LG-графена и FLG-графена с упаковкой Берналя, полученные с применением лазерного излучения, с длиной волны 532 нм

Приложение С
(справочное)

Определение структурных характеристик графена методом просвечивающей электронной микроскопии

С.1 Общие положения

В настоящем приложении приведены рекомендации по применению метода ПЭМ для определения линейных размеров, числа слоев и типов упаковки слоев чешуек графена.

Информация по применению метода ПЭМ для определения размеров и распределения по размерам наночастиц приведена в *[4]*, в том числе рекомендации по настройке ПЭМ.

Примечание — Если линейные размеры чешуек графена более 3 мкм, то из-за ограниченного поля зрения и разрешения ПЭМ при большом поле зрения измерение линейных размеров 200 репрезентативных чешуек может оказаться трудоемким или невозможным. В этом случае метод ПЭМ применяют только для определения числа слоев и типов упаковки слоев чешуек графена.

С.2 Подготовка образцов

Порядок подготовки образца наноматериала:

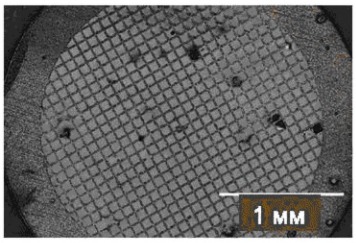
a) применяют сетку ПЭМ диаметром 3 мм, имеющую множество отверстий диаметром приблизительно 1 мкм и покрытую аморфной углеродной пленкой в качестве поддерживающей подложки для образца наноматериала. Сетку ПЭМ очищают путем ее промывания в свежем изопропаноле или аналогичном растворителе и выдерживают в вакууме при температуре 200 °С в течение нескольких часов;

b) чешуйки графена размещают на сетке ПЭМ путем нанесения на нее капель суспензии наноматериала. Для этого суспензию тщательно перемешивают встряхиванием, затем незамедлительно пипеткой извлекают от 100 до 200 мкл и наносят на сетку ПЭМ, соблюдая следующие рекомендации:

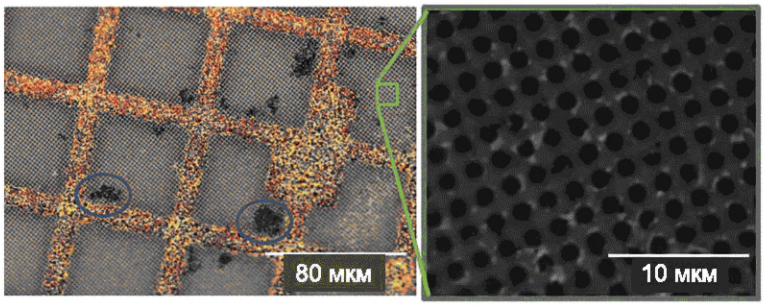
1) для предотвращения слипания чешуек графена, как правило, при применении растворителя, для которого требуется длительный период времени для испарения, суспензию следует наносить с нижней стороны сетки ПЭМ незамедлительно после ее перемешивания и/или нагревания сетки ПЭМ,

2) суспензию наноматериала следует наносить на сетку ПЭМ таким образом, чтобы в каждом ее отверстии было достаточно чешуек для измерения, но при этом чешуйки не должны перекрывать друг друга. Для оценки пригодности образца наноматериала для измерений применяют оптический микроскоп. При необходимости повторно проводят подготовку образца, регулируя концентрацию и/или количество суспензии, наносимой на сетку ПЭМ, до тех пор, пока не будет получено заданное размещение образца на сетке ПЭМ, приведенное на рисунке С.1;

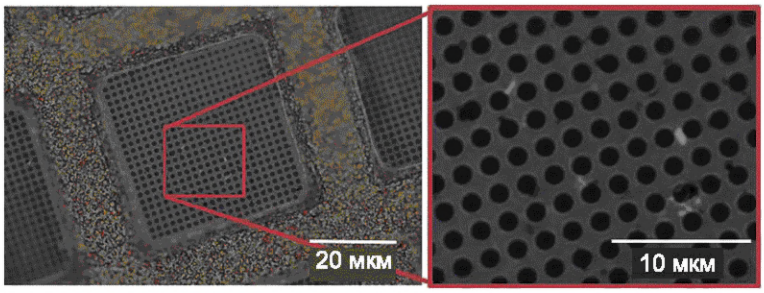
c) перед установкой сетки ПЭМ в ПЭМ образец следует тщательно высушить для того, чтобы уменьшить вероятность попадания загрязнений в микроскоп и создания помех при получении изображений. Для этого непосредственно перед установкой в микроскоп сетку ПЭМ с нанесенным на нее образцом нагревают в вакууме до температуры приблизительно 150 °С в течение 8 ч.



a) Изображение сетки ПЭМ при минимальном значении увеличения



b) Изображение чешуек графена, расположенных на сетке ПЭМ близко друг к другу
(то есть образец наноматериала не пригоден для измерений)



c) Изображение чешуек графена, правильно расположенных на сетке ПЭМ
(то есть образец наноматериала пригоден для измерений)

Примечания

1 Синими овалами выделены участки образца с чешуйками графена, близко расположенными друг к другу.

2 На рисунках С.1 b) и С.1 c) приведены изображения чешуек графена, расположенных в отверстиях сеток ПЭМ, в микрометровом диапазоне.

Рисунок С.1 — Изображения чешуек графена, нанесенных на сетку ПЭМ

С.3 Порядок проведения измерений

Порядок проведения измерений:

a) ПЭМ настраивают в соответствии с инструкциями изготовителя. Разрешение ПЭМ должно быть не менее 0,2 нм;

b) применяют держатели образцов с одинарным или двойным наклоном. Для проведения измерений, не наклоняя образец, находят чешуйки графена, расположенные ровно на сетке ПЭМ;

c) используют ускоряющее напряжение 80 кВ или менее для того, чтобы уменьшить вероятность повреждения образца наноматериала. При этом ухудшается качество получаемых изображений ПЭМ, так как для формирования изображений ПЭМ с высоким разрешением требуется ускоряющее напряжение более 80 кВ. Следует учитывать, что:

1) применение ускоряющего напряжения 80 кВ обеспечивает отсутствие повреждений образца графена, но края чешуек будут подвержены повреждению при таком значении ускоряющего напряжения,

2) от качества вакуума в ПЭМ зависит восприимчивость чешуек графена к повреждениям (при применении ПЭМ с системой сверхвысокого вакуума степень повреждения чешуек графена уменьшается);

d) сканирование образца выполняют при средних значениях увеличения в светлопольном режиме ПЭМ до получения изображений чешуек графена. Положения объектов, изображения которых получены, отслеживают, применяя специальное программное обеспечение ПЭМ, и выявляют в образце наноматериала чешуйки графена. Для выявления более крупных чешуек требуется относительно небольшое увеличение ПЭМ. Следует учитывать, что:

1) если толщина чешуйки графена составляет от одного до трех атомных слоев, то их, как правило, выявить сложно,

2) для улучшения контраста изображений объектов, получаемых при работе ПЭМ в светлопольном режиме, относительно поддерживающей подложки, представляющей собой углеродную пленку, необходимо уменьшить апертуру объективной линзы;

e) записывают изображение всей чешуйки графена, полученное с таким увеличением, чтобы большую часть изображения занимала чешуйка и можно было определить ее линейный размер;

f) в режиме формирования изображений ПЭМ находят плоскую область чешуйки графена. Устанавливают наименьшую апертуру объективной линзы для сканирования выбранного участка чешуйки и переключают ПЭМ в режим дифракции. Удаляют апертуру объективной линзы и регистрируют полученную электронно-дифракционную картину выбранного участка чешуйки. Следует учитывать, что:

1) для получения электронно-дифракционной картины экспозицию чешуйки следует осуществлять за более длительное время из-за слабой интенсивности дифракционных пиков, характерных для тонких чешуек,

2) для предотвращения повреждения ПЗС-камеры ярким центральным лучом ПЭМ следует применить ограничитель луча или получить электронно-дифракционную картину чешуйки, выполнив несколько экспозиций и усреднив их результаты последующей обработкой;

g) затем получают 10 или более электронно-дифракционных картин различных участков чешуйки. При этом следует учитывать, что:

1) пятна размером 0,34 нм (002) на электронно-дифракционных картинах вблизи центрального луча свидетельствует о наличии складок в чешуйках, поэтому на этих участках чешуек не проводят измерения толщины,

2) для каждой электронно-дифракционной картины необходимо записать соответствующее светлопольное изображение ПЭМ. Изображения отдельных участков чешуйки, полученные с применением апертуры объективной линзы заданного размера, следует использовать для интерпретации данных,

3) если чешуйка содержит участки, изображения которых получены с разным контрастом, то необходимо получить электронно-дифракционные картины всех этих участков, используя апертуру объективной линзы заданного размера,

4) измерения данным методом линейных размеров выбранных участков чешуйки ограничены приблизительно 100 нм (вследствие наличия сферической аберрации, которая вносит незначительную погрешность при определении местоположения выбранного участка чешуйки и при получении его электронно-дифракционной картины). Поэтому для измерений чешуек графена, имеющих значительно маленькие размеры, следует использовать небольшую апертуру конденсора, обеспечивая таким образом формирование пятна небольшого диаметра;

h) убирают апертуру объективной линзы и изменяют увеличение ПЭМ для того, чтобы получить изображение решетки чешуйки графена с высоким разрешением. При этом следует учитывать, что:

1) применяя некоторые ПЭМ, невозможно получить изображение полос решетки чешуйки графена. Предел разрешения ПЭМ хуже при более низких значениях ускоряющего напряжения, поэтому перед его применением необходимо изучить инструкцию по эксплуатации для обеспечения возможности проведения измерений с соответствующим разрешением,

2) при получении изображений 2LG-графена и FLG-графена расстояние между полосами решетки, равное 0,34 нм (002), будет наблюдаться в согнутых участках чешуйки, на которых эти плоскости параллельны падающему электронному пучку. Поэтому для определения точной толщины чешуйки необходимо получить изображение этих участков. Некоторые чешуйки могут иметь участки разной толщины, поэтому следует регистрировать информацию о соотношении данных, полученных по результатам анализа изображений с высоким разрешением, с малым увеличением и электронно-дифракционных картин этих участков,

3) если осуществляют поворот образца для улучшения увеличения его изображения, то данную информацию также необходимо регистрировать в протоколе;

i) после измерения одной чешуйки графена получают изображения следующей чешуйки, находящейся в этом же отверстии сетки ПЭМ. При этом:

1) в каждом образце наноматериала измеряют не менее 200 чешуек,

2) получают изображение каждой чешуйки графена, находящейся в одном отверстии сетки ПЭМ, прежде чем перейти к измерениям чешуек, находящихся в следующем ее отверстии,

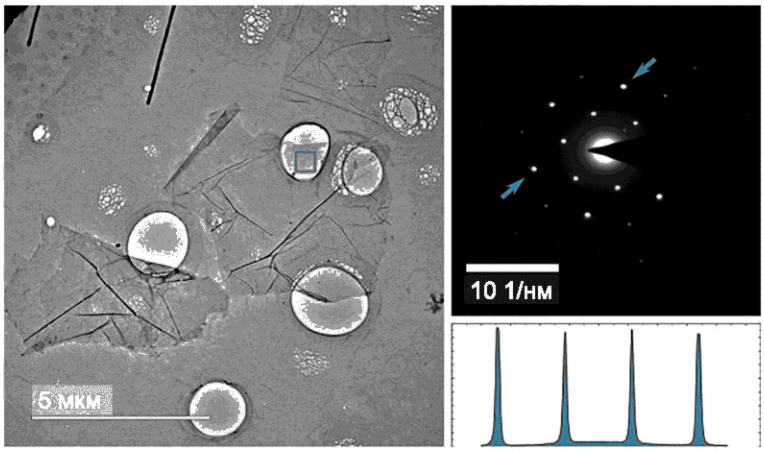
3) если отсутствует необходимость исследовать каждое отверстие сетки ПЭМ для получения изображений чешуек графена заданного числа по перечислению i), 1), то выбирают те отверстия сетки ПЭМ, в которых чешуйки расположены на как можно большем расстоянии друг от друга (то есть не только отверстия, расположенные в центральной части сетки ПЭМ),

4) для каждой идентифицированной чешуйки повторяют процедуру получения изображений с заданным увеличением по перечислениям d) и e), затем получают электронно-дифракционные картины по перечислениям f) и g), далее — изображения решетки чешуйки графена с высоким разрешением по перечислению h).

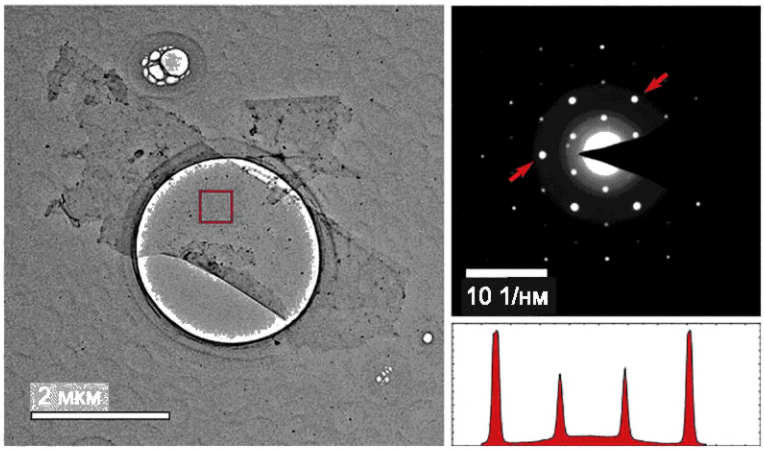
С.4 Анализ и обработка результатов

На электронно-дифракционной картине, полученной при просмотре образца в направлении (001) (см. рисунок С.2), находят характерную для графена гексагональную решетку. Это подтверждает то, что наноматериал содержит 1LG-графен/2LG-графен/FLG-графен/графит. Период решетки графена в плоскости (100) составляет 0,213 нм, период решетки графена в плоскости (110) — 0,123 нм. Для того чтобы отличить 1LG-графен от 2LG-графена и FLG-графена на изображениях ПЭМ и электронно-дифракционных картинах, сравнивают интенсивности дифракционных пятен внешних и внутренних шестиугольников. Интенсивность дифракционных пятен внешнего шестиугольника 1LG-графена равна или меньше, чем у внутреннего шестиугольника. Интенсивность

дифракционных пятен внешнего шестиугольника 2LG-графена больше, чем внутреннего шестиугольника. На рисунках С.2 a) и С.2 b) приведены электронно-дифракционные картины чешуек 1LG-графена и 2LG-графена соответственно с профилем интенсивности дифракционных пятен, расположенных между стрелками одного цвета. Интенсивность дифракционных пятен внешнего шестиугольника FLG-графена увеличивается еще больше, чем внутреннего шестиугольника.



a) Изображение ПЭМ и электронно-дифракционная картина чешуек 1LG-графена



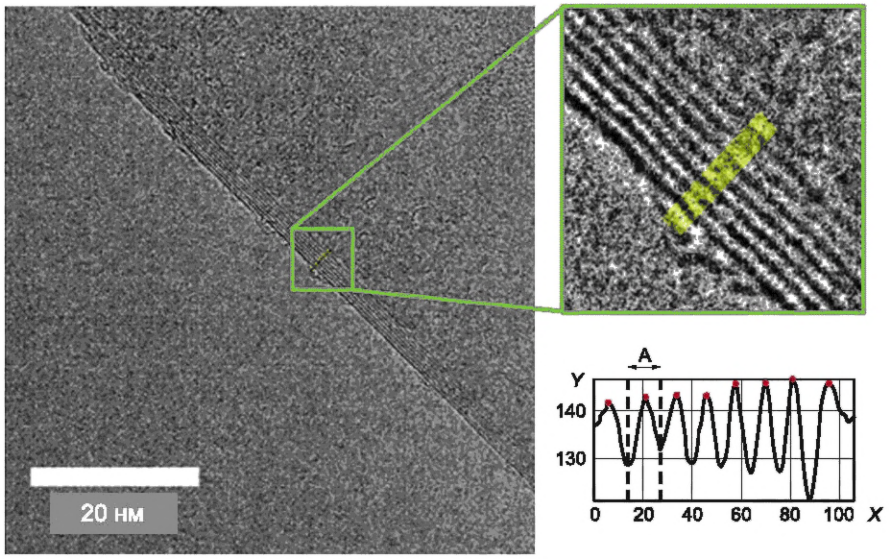
b) Изображение ПЭМ и электронно-дифракционная картина чешуек 2LG-графена

Примечание — Графики профилей интенсивности дифракционных пятен, расположенных между стрелками, приведены под электронно-дифракционными картинами.

Рисунок С.2 — Изображения ПЭМ и электронно-дифракционные картины чешуек 1LG-графена и 2LG-графена с отмеченными исследуемыми участками образца

При анализе электронно-дифракционных картин можно идентифицировать 1LG-графен, 2LG-графен и FLG-графен, при этом невозможно определить точное число слоев у графена большей толщины. Точное число слоев графена можно определить по изображениям решетки графена, полученным с применением ПЭМ/ПРЭМ при разрешении 0,34 нм, анализируя края чешуек. Число слоев определяют подсчетом линий на краю чешуйки, как показано на рисунке С.3. При сканировании ПЭМ в светлопольном режиме может происходить изменение контраста получаемых изображений, то есть плоские листы графена толщиной в один атом на них могут выглядеть как яркие полосы на темном фоне или как темные полосы на более ярком фоне, в зависимости от фокуса изображения и локальной кривизны поверхности. Следует учитывать, что при таких изменениях контраста изображений измерения толщины графена будут выполнены с погрешностью приблизительно ±1 слой. На изображениях чешуек небольшой толщины, полученных с применением ПЭМ при нескорректированной расфокусировке Шерцера, слои графена будут выглядеть как темные полосы на более ярком фоне, и число слоев графена определяют подсчетом этих

темных полос (см. рисунок С.3). Если во время фокусировки ПЭМ возникают трудности, то следует получить фокальную серию изображений ПЭМ для подтверждения правильности фокусировки. С целью получения наиболее точных количественных данных при сканировании образца ПЭМ в условиях фазового контраста их интерпретацию следует выполнять с применением компьютерного моделирования изображений. Толщина чешуек графена, полученных методом расслаивания, как правило, больше, чем толщина листов графена, выращенных методом ХОГВ, поэтому на изображениях чешуек, полученных методом расслаивания, на их краях видно значительно больше полос (см. рисунок С.3). Определяют число слоев не менее чем у 20 чешуек.



X — линейный размер чешуек, нм; *Y* — интенсивность дифракционных пятен, условные единицы;
A — расстояние между слоями графена, равное 0,34 нм

Примечание — При большом значении увеличения ПЭМ можно определить число слоев непосредственно по профилю интенсивности дифракционных пятен. В этом случае подсчитывают темные полосы на изображении ПЭМ. Так как расфокусировка Шерцера не скорректирована, толщина чешуйки графена составляет семь слоев.

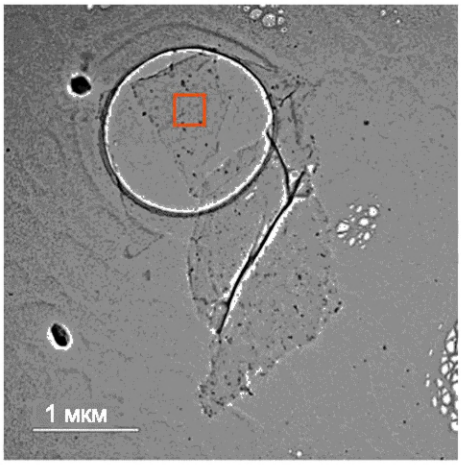
Рисунок С.3 — Изображение ПЭМ края чешуйки графена

Как правило, у отдельных чешуек графена могут быть участки разной толщины. В таких случаях толщину чешуйки определяют как среднее значение всех толщин, измеренных на изображениях ПЭМ с высоким разрешением и на электронно-дифракционных картинах.

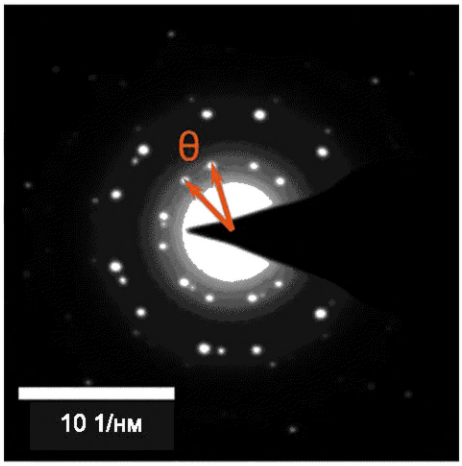
При подготовке образцов наноматериала невозможно избежать наложения некоторых чешуек графена друг на друга (переупаковка), которое происходит во время процесса осаждения. Такие уложенные друг на друга чешуйки (называемые скрученным FLG-графеном), как правило, случайным образом ориентированы относительно друг друга, поэтому их можно выявить по морфологическим свойствам образца наноматериала и наличию большого числа дифракционных пятен. В этом случае на электронно-дифракционных картинах в каждом кольце можно наблюдать 12 (или 18, или 24) дифракционных пятен, а не 6, характерных для 1LG-графена или графена с упаковкой Берналя. Наличие в образце чешуек, наложенных друг на друга, и отдельных сложенных чешуек можно подтвердить результатами анализа электронно-дифракционных картин, на которых наблюдают «муаровые узоры», то есть периодическую решетку, период которой в несколько раз больше периода атомарной ячейки графена и которая подобна решетке турбостратного графита (см. рисунок С.4).

Определяют линейные размеры чешуек графена непосредственно по светлопольным изображениям ПЭМ. У каждой наблюдаемой чешуйки измеряют длину и ширину (размер, перпендикулярный длине) и вычисляют среднее арифметическое двух значений (см. рисунок С.5). Линейные размеры определяют не менее чем у 200 чешуек в каждом образце.

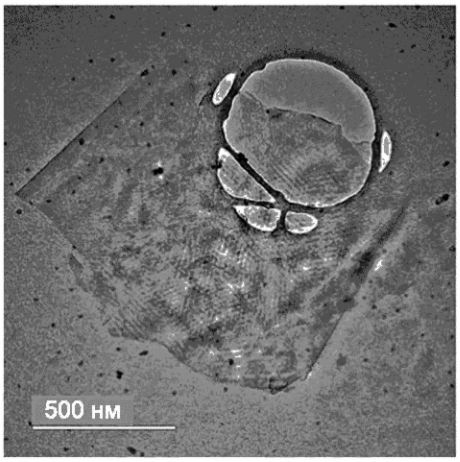
После определения линейных размеров у 200 или более чешуек и числа слоев не менее чем у 20 чешуек, по результатам измерений методом ПЭМ, выполненных в соответствии с настоящим приложением, строят гистограмму распределения чешуек графена по линейным размерам и график зависимости толщины чешуек от их линейных размеров. В протоколе приводят сведения о том, что результаты получены методом ПЭМ.



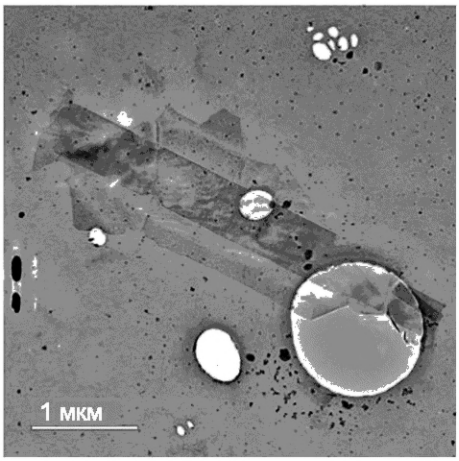
a) Изображение ПЭМ, на котором оранжевым квадратом обозначена область, использованная для электронно-дифракционной картины, представленной на рисунке b)



b) Электронно-дифракционная картина области, обозначенной оранжевым квадратом на рисунке a), на которой представлены 12 дифракционных пятен (Θ = 25,7°)



c) Изображение ПЭМ сложенной чешуйки графена и характерного «муарового узора»



d) Изображение ПЭМ чешуйки графена, скрученной в форме трубки, и характерного «муарового узора»

Рисунок С.4 — Изображение ПЭМ скрученного FLG-графена

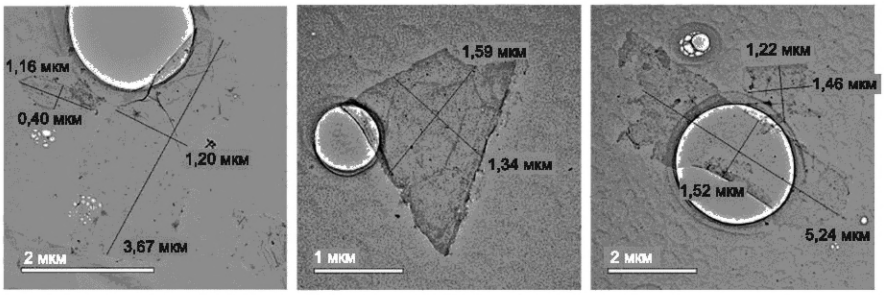


Рисунок С.5 — Светлопольные изображения ПЭМ типичных чешуек графена, полученных методом расслаивания в жидкой фазе, с указанием измеренных линейных размеров

Приложение D
(справочное)

Определение среднего линейного размера и численной доли чешуек графена

D.1 Общие положения

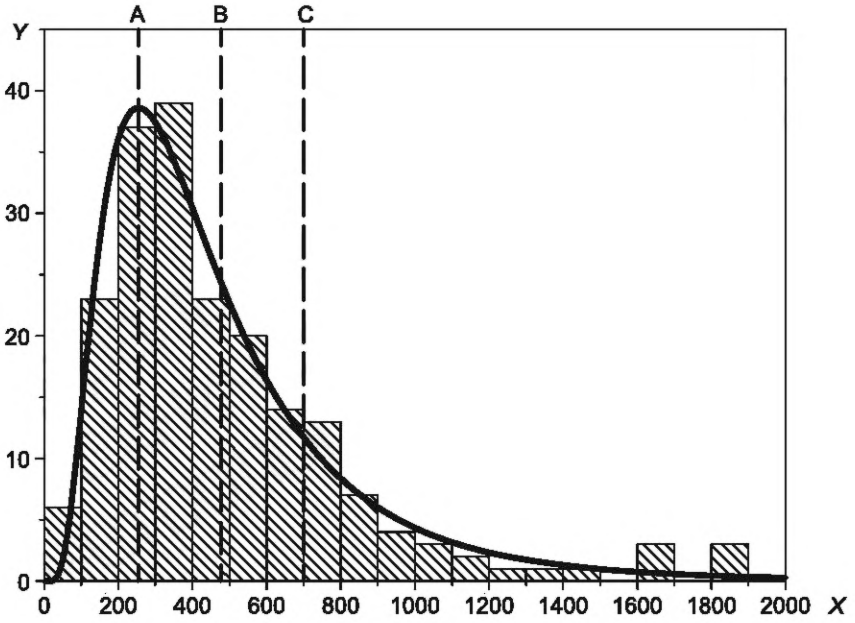
В настоящем приложении приведены рекомендации по определению среднего линейного размера, распределения по линейным размерам и численной доли чешуек 1LG-графена и FLG-графена, содержащихся в образце наноматериала.

D.2 Определение среднего линейного размера чешуек графена

Средний линейный размер чешуек графена определяют по результатам измерений методами РЭМ, ПЭМ или АСМ при условии, что измерены чешуйки необходимого числа. Измерения проводят не менее чем на 200 чешуйках. Как правило, для этих целей применяют метод РЭМ.

Строят гистограмму распределения чешуек графена по линейным размерам, пример которой приведен на рисунке D.1. Полученные данные должны соответствовать функции логарифмически нормального распределения. По выбранным данным определяют медианное значение и *CO*. Средним линейным размером чешуек, который регистрируют в протоколе, является медианное значение, диапазоном их распределения по размерам — *CO*.

Если полученные данные не соответствуют функции логарифмически нормального распределения, то используют более подходящую функцию распределения.



X — линейный размер чешуйки, нм; *Y* — число чешуек;
A — минус CO от медианного значения; B — медианное значение; C — плюс CO от медианного значения

Рисунок D.1 — Пример гистограммы распределения чешуек графена по линейным размерам, соответствующего логарифмически нормальному распределению, в котором медианное значение (B) и CO от медианного значения (A и C) приведены вертикальными пунктирными линиями (68 % значений расположены между A и C)

D.3 Определение численной доли чешуек графена

D.3.1 Общие положения

Для определения в образце наноматериала численной доли чешуек 1LG-графена и FLG-графена применяют три метода измерений. У каждого метода есть преимущества и недостатки. Рекомендуется использовать метод, который обеспечивает получение наиболее точных результатов, а также в зависимости от типа наноматериала и требуемого времени измерений. Численную долю чешуек графена следует определять сравнением данных, полученных разными методами. Применяют следующие три метода измерений (методы перечислены не в порядке предпочтения):

a) метод АСМ (см. D.3.2);

b) метод АСМ, с помощью которого получены данные о толщине графена, в сочетании с методом РЭМ или ПЭМ, данные которых применяют для корреляции с данными метода АСМ (см. D.3.3);

c) спектроскопию *KPC*, данные которой используют для сравнения с данными, полученными в результате измерений толщины графена методом АСМ и скоррелированными с данными методов РЭМ или ПЭМ (см. D.3.4).

D.3.2 Метод атомно-силовой микроскопии

Методом АСМ измеряют не менее 200 чешуек. Предполагаемая измеренная толщина 1LG-графена равна теоретическому значению (0,34 нм).

Строят график зависимости средней толщины чешуек графена от их линейных размеров. Определяют число чешуек графена, толщина которых равна или менее 0,34 нм. Численную долю чешуек 1LG-графена определяют делением этого числа на общее число измеренных чешуек.

Аналогичным образом определяют численную долю чешуек FLG-графена, разделив число чешуек, толщина которых равна или менее 3,4 нм, на общее число чешуек.

Примечания

1 Для получения изображений 200 чешуек графена методом АСМ требуется затратить значительное время, поэтому данный метод допускается не применять для рутинных измерений (см. также примечание 2).

2 В действительности значения толщины чешуек 1LG-графена и FLG-графена редко совпадают с теоретическими значениями (см. D.3.4), поэтому численная доля, определенная методом АСМ, представляет собой, как правило, минимальным значение.

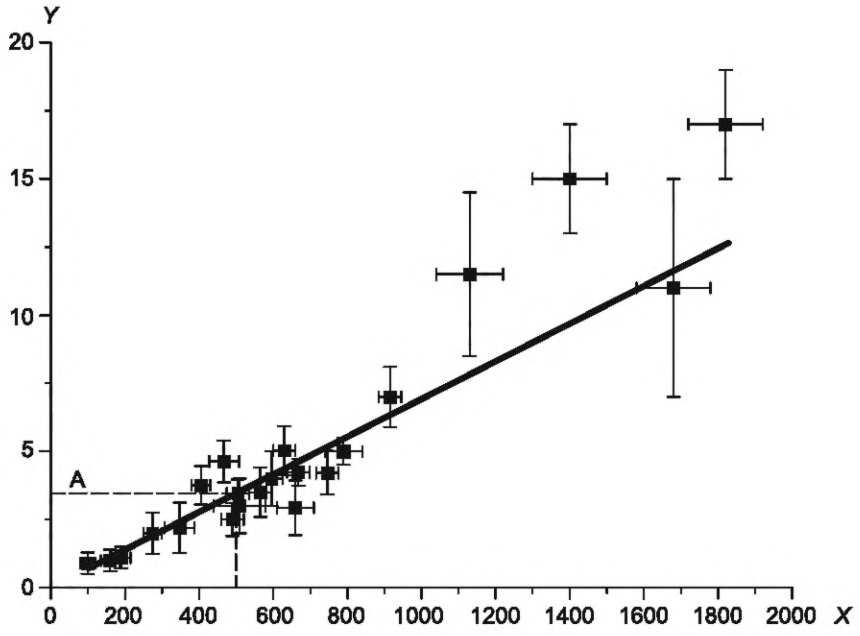
D.3.3 Метод атомно-силовой микроскопии в сочетании с методом растровой электронной микроскопии или просвечивающей электронной микроскопии

Численную долю чешуек 1LG-графена и FLG-графена определяют по результатам измерений методом АСМ (см. В.4) в сочетании с методом РЭМ (см. В.3) или ПЭМ (см. приложение С) и проводят линейную корреляционную зависимость между линейными размерами чешуек и их толщинами. При применении данного метода также предполагают, что измеренные толщины чешуек 1LG-графена и FLG-графена совпадают с теоретическими значениями.

По результатам измерений методом АСМ строят график зависимости толщин чешуек графена от их линейных размеров, а точки соединяют прямой линией, как показано на рисунке D.2. Как правило, для чешуек графена, изготовленных методом жидкофазного расслаивания с применением технологии «сверху вниз», получают положительную линейную корреляционную зависимость между толщинами чешуек и их линейными размерами (см. рисунок D.2).

Если положительная линейная корреляционная зависимость между толщинами чешуек графена и их линейными размерами не получена, то следует провести дополнительные измерения методом АСМ (см. В.4) для того, чтобы определить возможность достижения или недостижения такой корреляции для образца наноматериала. Для этого необходимо измерить более 200 чешуек. Если после измерений толщин более 200 чешуек положительная линейная корреляционная зависимость не получена, то в протоколе регистрируют отсутствие корреляции. Затем для образца наноматериала по результатам измерений методом АСМ более 200 чешуек вычисляют их численную долю в соответствии с D.3.2.

Если предположить возможность получения положительной линейной корреляционной зависимости, то по результатам измерений методом АСМ можно определить средний линейный размер чешуек 1LG-графена, который соответствует теоретической толщине одного слоя графена (0,34 нм). По результатам измерений методом АСМ аналогичным образом определяют средний линейный размер чешуек FLG-графена, соответствующий толщине десяти слоев графена (3,4 нм), который, как показано в примере на рисунке D.2, может составлять приблизительно 495 нм.



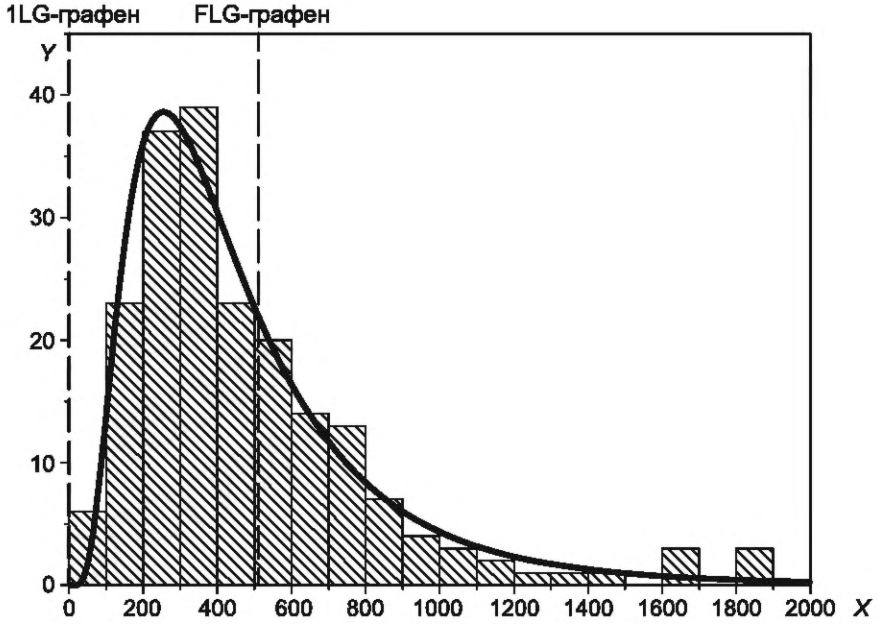
X — линейные размеры чешуек графена, нм; *Y* — толщины чешуек графена, нм;
А — толщина 10-слойной чешуйки графена

Рисунок D.2 — График зависимости толщин чешуек от их линейных размеров, построенный по результатам измерений методом АСМ, который следует использовать для определения средних линейных размеров чешуек 1LG-графена и FLG-графена, соответствующих толщинам одного слоя и десяти слоев графена

После получения двух средних значений линейных размеров чешуек 1LG-гафена и FLG-графена соответственно их следует сравнить с распределением по линейным размерам чешуек, полученным методами ПЭМ или РЭМ, которыми было измерено большее число чешуек. Таким образом, число чешуек, измеренных методами электронной микроскопии, будет не менее 200.

Значение линейного размера чешуек 1LG-графена или FLG-графена, полученное методом АСМ, используют для определения численной доли чешуек по результатам измерений методом РЭМ, которое равно или менее этого значения. Значение накладывают на гистограмму линейных размеров чешуек, полученную по результатам измерений методами электронной микроскопии, в виде вертикальных линий, как показано на рисунке D.3. Если метод АСМ не применяют для измерений чешуек 1LG-графена или FLG-графена, то их численную долю регистрируют в протоколе как 0 %.

По результатам измерений методом РЭМ численную долю чешуек в процентах вычисляют делением числа чешуек толщиной менее заданного значения (рассчитанного как отношение толщины чешуек, полученной методом АСМ, к ширине чешуек, полученной методом РЭМ) на общее число чешуек. Например, на рисунке D.3 представлена гистограмма с 20 бинами, полученная по результатам измерений методом РЭМ 200 чешуек, линейные размеры которых находятся в диапазоне от 0 до 2000 нм. Среднее значение линейных размеров чешуек FLG-графена, полученное при измерении толщины чешуек методом АСМ, составляет 495 нм. При этом выявлено, что линейные размеры 127 чешуек из 200 составляют 495 нм и менее, то есть 63,5 % от общего числа чешуек составляют чешуйки FLG-графена, что является средним значением численной доли.



X — линейные размеры чешуек графена, нм; *Y* — число чешуек графена

Рисунок D.3 — Пример определения численной доли чешуек 1LG-графена и FLG-графена по гистограмме линейных размеров чешуек, определенных методом РЭМ

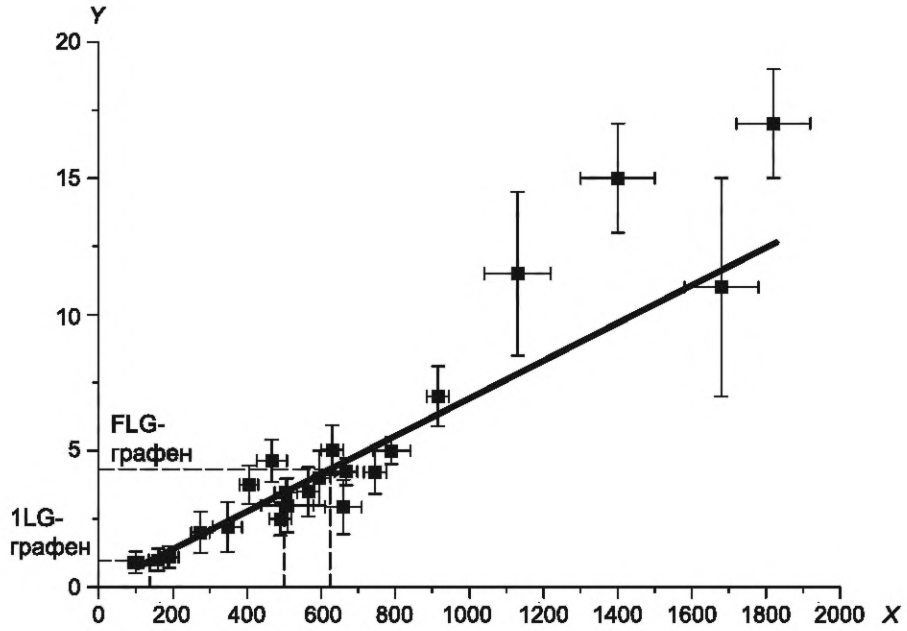
Примечание — Следует учитывать, что, как правило, значения толщины чешуек 1LG-графена и FLG-графена редко соответствуют теоретическим значениям (см. D.3.4), поэтому численная доля чешуек графена, рассчитанная в соответствии с настоящим приложением, является, по крайней мере, минимальным значением.

D.3.4 Метод спектроскопии комбинационного рассеяния света в сочетании с методами атомно-силовой микроскопии и растровой электронной микроскопии или просвечивающей электронной микроскопии

Метод спектроскопии *КРС* (см. В.5) рекомендуется применять для подтверждения точности результатов расчета численной доли путем измерений высоты чешуек 1LG-графена. Измерения методом спектроскопии *КРС* следует проводить на чешуйках, которые были использованы в методе АСМ, то есть на чешуйках, четко отделенных друг от друга для обеспечения получения сигнала *КРС* только от одной чешуйки. Методом спектроскопии *КРС* идентифицируют чешуйки 1LG-графена, а методом АСМ измеряют толщины этих чешуек. Определяют толщины чешуек методом АСМ, размеры которых соответствуют толщинам чешуек 1LG-графена, измеренных методом спектроскопии *КРС*. Как правило, полученное значение толщины чешуйки может оказаться более теоретического значения (0,34 нм). Также допускается определять толщины чешуек 1LG-графена путем сравнения результатов, полученных методами спектроскопии *КРС* и АСМ.

Полученное новое значение толщины (отличное от 0,34 нм) используют в вычислении численной доли чешуек графена по D.3.3. Например, если методом АСМ установлено, что чешуйки толщиной 1,0 нм представляют собой чешуйки 1LG-графена, а методом спектроскопии *КРС* определена высота соответствующей ступени, составляющей 0,34 нм, для определения толщин последующих слоев (т. е. толщина чешуек 2LG-графена — приблизительно 1,34 нм, а толщина чешуек 3LG-графена — приблизительно 1,68 нм), то можно рассчитать число слоев чешуек графена *N*. Таким образом, толщина 10-слойной чешуйки графена будет составлять 4,06 нм. По D.3.3 и рисунку D.2 вычисляют среднее значение линейного размера чешуек 1LG-графена, которое будет равно 150 нм, а среднее значение линейного размера 10-слойной чешуйки графена — 633 нм, как показано на рисунке D.4.

Примечание — Разница между экспериментальным и теоретическим значениями толщины чешуйки 1LG-графена может быть обусловлена наличием остатков растворителя или поверхностно-активного вещества под и/или сверху чешуйки. Слой остатка растворителя или поверхностно-активного вещества В не может быть одинаковой толщины на каждой чешуйке, что вносит неопределенность в измерения толщин всех чешуек и в определение числа слоев чешуек графена.

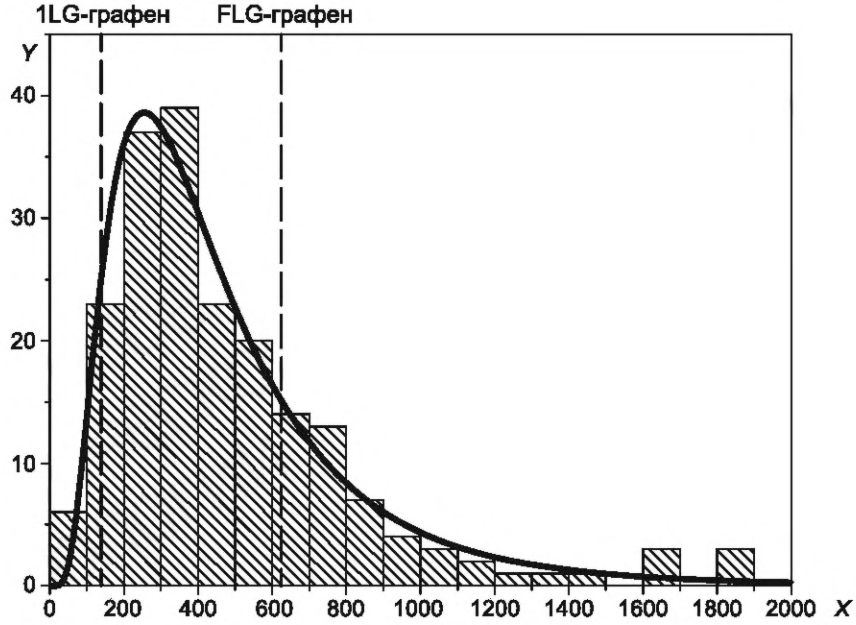


X — линейные размеры чешуек, нм; *Y* — толщины чешуек, нм

Примечание — Данные, приведенные на рисунке D.2, пересчитаны для получения новых средних значений линейных размеров чешуек 1LG-графена и FLG-графена (10-слойных чешуек).

Рисунок D.4 — График зависимости толщин чешуек от их линейных размеров, построенный по результатам измерений методами АСМ и спектроскопии *КРС*, который следует использовать для определения средних линейных размеров чешуек 1LG-графена и FLG-графена, соответствующих толщинам одного слоя и десяти слоев графена

Затем вычисляют средние значения численной доли чешуек 1LG-графена и FLG-графена (10-слойных чешуек), как показано на рисунке D.5. Таким образом, среднее значение численной доли чешуек 1LG-графена составляет 8,4 %, а FLG-графена — 76,3 %.



X — линейные размеры чешуек графена, нм; *Y* — число чешуек графена

Рисунок D.5 — Определение численной доли чешуек 1LG-графена и FLG-графена по гистограмме с измененными линейными размерами относительно линейных размеров, приведенных на рисунке D.4

Для вычисления неопределенности при расчете численной доли допускается применять стандартное отклонение, рассчитанное на основе линейной зависимости толщин чешуек графена от их линейных размеров (см. рисунок D.2 или D.4). По данным рисунка D.4, СО составляет (0,0070 ± 0,0003), т. е. 4,3 %. По данным рисунка D.5, численную долю чешуек FLG-графена рассчитывают исходя из их среднего линейного размера (633 ± 27) нм т. е. 606 и 660 нм) с учетом соответствующей неопределенности. В этом случае численная доля чешуек FLG-графена будет составлять 74,4 % и 78,2 % соответственно, а среднее значение — (76 ± 2) %. При вычислении такой неопределенности можно учесть только случайную, а не систематическую погрешность.

Таким образом, среднее значение численной доли чешуек FLG-графена изменилось с 63 % до 76 %. Это существенно превышает стандартное отклонение, рассчитанное на основе зависимости числа слоев чешуек графена от их толщин по данным, полученным методом спектроскопии *КРС*. Поэтому зависимость числа слоев чешуек графена от их толщин, измеренных методом АСМ, является ключевым показателем при определении численной доли и расчете неопределенности. Независимо от того, была ли использована спектроскопия *КРС* для подтверждения точности результатов, информацию об этом необходимо включать в протокол измерений (например, указывая «РЭМ/АСМ» или «РЭМ/АСМ/спектроскопия *КРС*»).

Приложение Е
(справочное)

Определение удельной площади поверхности наноматериала, содержащего графен, методом Брунауэра — Эммета — Теллера

Е.1 Общие положения

В настоящем приложении приведен метод БЭТ для определения удельной площади поверхности наноматериала. Метод БЭТ применяют только для материалов в форме порошков, определяя площадь поверхности на единицу массы образца. Если в материале произошла агломерация или агрегация частиц, то данным методом будет получена удельная площадь поверхности агломерата или агрегата частиц, а не первичных частиц.

Во время проведения анализа дегазированный образец, помещенный в вакуумную пробирку, охлаждают до криогенной температуры (77 К или 87 К) и подвергают воздействию газа-адсорбтива (азота или аргона) при контролируемом изменении давления. С каждым увеличением давления число молекул газа, адсорбированных на поверхности образца, увеличивается. Равновесное давление P сравнивают с давлением насыщения P_0 и значение относительного давления P/P_0 регистрируют в протоколе вместе с количеством газа, адсорбированного образцом при каждом равновесном давлении. Количество газа, адсорбированного образцом, как правило, выражают как его объем при стандартных температуре и давлении (0 °С, 760 Торр). Для образцов с небольшой удельной площадью поверхности (например, ≤1 $м^2$/г) чувствительность прибора, как правило, недостаточна, и в этих случаях следует проводить анализ с применением криптона в качестве газа-адсорбтива при температуре жидкого азота.

Рекомендации по проведению анализа методом БЭТ и отбору образцов приведены в *[9]*.

Примечания

1 Настоящее приложение распространяется только на 1LG-графен, 2LG-графен, FLG-графен и графит и не распространяется на ОГ и оксид графита.

2 Метод БЭТ применяют для определения удельной площади поверхности наноматериала в форме порошка. При этом методом БЭТ невозможно получить данные о числе слоев чешуек графена, содержащихся в наноматериале в форме порошка.

3 Определив удельную площадь поверхности и сравнив это значение со значениями линейных размеров чешуек и распределения чешуек по толщине, полученными другими методами, приведенными на рисунке 1, можно получить данные об уровне агломерации чешуек графена.

Е.2 Дегазация образца

Для удаления с поверхностей образца адсорбированных загрязнений перед проведением анализа методом БЭТ выполняют дегазацию образца одним из двух способов:

i) в вакууме при повышенных температурах;

ii) потоке инертного газа (например, азота) при повышенных температурах.

Для удаления адсорбированных загрязнений требуется вакуум или поток газа.

Пустую пробирку, предназначенную для анализа образца, сначала взвешивают и ее массу регистрируют в протоколе. Затем образец помещают в пробирку, взвешивают и массу регистрируют в протоколе. Из-за свойств графита, который имеет низкую плотность, как правило, для дегазации образца необходимо применять пробирку или колбу большего размера. Количество измеряемого образца зависит от площади поверхности наноматериала, которая составляет не менее 5—10 $м^2$ общей площади поверхности при проведении измерений с применением азота или аргона, а с применением криптона — меньшее значение общей площади поверхности. Также следует учитывать, что количество образца должно быть достаточным для обеспечения точного измерения его массы (не менее 0,1 г).

Определяют температуру и время дегазации. Температура дегазации должна быть как можно более высокой и не должна вызывать каких-либо структурных или химических изменений образца. Температуру можно определить методами термогравиметрического анализа, спектроскопии (т. е. методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, выполнив измерения образца до и после воздействия на него температуры) и/или по результатам испытаний при различных температурах. Дегазацию наноматериала, содержащего нефункционализированный графит, как правило, проводят при температуре 300 °С.

Время дегазации зависит от свойств наноматериала, и его допускается определять экспериментально путем изменения времени дегазации и наблюдения за его влиянием на удельную площадь поверхности наноматериала. Как правило, дегазацию наноматериала с большой площадью поверхности рекомендуется проводить в течение 8 ч.

Дегазацию проводят в течение заданного времени при заданной температуре. При дегазации образца наноматериала откачку и подачу газа следует проводить с небольшой скоростью, так как при большой скорости мо-

жет произойти его распыление. После завершения дегазации образец охлаждают под воздействием вакуума или инертного газа до температуры окружающей среды и взвешивают.

Для того чтобы проверить, завершена ли дегазация образца, пробирку с образцом следует поместить в изолированную камеру, подать в нее вакуум и контролировать давление. Стабильное давление в течение приблизительно от 15 до 30 мин свидетельствует о завершении дегазации образца. Если происходит повышение давления до стабильного, то это свидетельствует о неполной дегазации образца. Если происходит постоянное повышение давления, то это может свидетельствовать о наличии течи в оборудовании.

Е.3 Проведение анализа

После дегазации определяют массу образца. Затем пробирку с образцом подсоединяют к порту анализатора газовой сорбции, по возможности исключая воздействие окружающего воздуха на образец. Далее пробирку с образцом помещают в криогенную ванну на время анализа. При проведении анализа контролируют температуру ванны и значение P_0. Получают изотерму азота/аргона/криптона не менее чем с четырьмя точками измерений в диапазоне относительного давления, в котором применима теория БЭТ (как правило, от 0,05 до 0,3 P/P_0, для наноматериалов, содержащих графит, — от 0,01 P/P_0 до 0,25 P/P_0). Чистота газа должна быть не менее объемной доли 99,99 %.

Выбор газа для проведения анализа методом БЭТ должен быть обоснован. Следует учитывать, что при применении азота в методе БЭТ можно получить более высокое значение удельной площади поверхности вследствие специфического взаимодействия молекул азота с поверхностными гидроксильными группами (квадрупольные моменты). Поэтому для получения более точных результатов в методе БЭТ рекомендуется применять вместо азота аргон.

Объем свободного пространства (объем, не занятый образцом) следует рассчитывать по адсорбции гелия (до или после анализа с применением азота) или по плотности анализируемого наноматериала (адсорбента). При этом следует учитывать, что гелий потенциально может адсорбироваться внутри мелких пор наноматериала.

Е.4 Обработка результатов

Типичный диапазон относительного давления, используемый для определения удельной площади поверхности методом БЭТ, составляет от 0,05 до 0,3 P/P_0, но для наноматериалов, содержащих графит, этот диапазон может составлять от 0,01 до 0,25 P/P_0.

Удельную площадь поверхности наноматериала вычисляют, применяя метод БЭТ к изотермам адсорбции, по формуле

$$\frac{1}{V\left[\left(\frac{P_0}{P}-1\right)\right]}=\frac{1}{V_mC}+\frac{C-1}{V_mC}\cdot\left(\frac{P}{P_0}\right), \tag{Е.1}$$

где V — объем газа, адсорбированного образцом при относительном давлении P/P_0 (полученное из изотермы);

P_0 — давление насыщения газа-адсорбтива (полученное из изотермы);

P — равновесное давление газа-адсорбтива (полученное из изотермы);

V_m — объем монослоя адсорбата;

C — константа БЭТ.

Результаты, полученные по формуле (Е.1), представляют в виде графика зависимости $\frac{1}{V\left[\left(\frac{P_0}{P}-1\right)\right]}$ от $\frac{P_0}{P}$.

Данный график должен представлять собой положительную линейную корреляцию (в диапазоне относительного давления, в котором применима теория БЭТ) с коэффициентом корреляции не менее 0,9999, положительным значением C и с градиентом s и точкой пересечения i, равными:

$$i=\frac{1}{V_mC},$$

$$s=\frac{C-1}{V_mC}.$$

Пример такого графика приведен на рисунке Е.1. Далее вычисляют объем монослоя адсорбата V_m, см^3, по формуле

$$V_m=\frac{1}{s+i}. \tag{Е.2}$$

Площадь поверхности наноматериала S_{tot}, м^2, вычисляют по формуле

$$S_{tot} = \frac{V_m S_{адс} N_A}{V_M} \cdot 10^{-18}, \quad (Е.3)$$

где $S_{адс}$ — площадь поперечного сечения молекул газа-адсорбтива, нм^2;
N_A — постоянная Авогадро ($6{,}022 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$);
V_M — молярный объем газа-адсорбтива при стандартных температуре и давлении (22 414 см^3/моль$^{-1}$ для азота).

Удельную площадь поверхности наноматериала S, м^2/г, вычисляют по формуле

$$S = \frac{S_{tot}}{w}, \quad (Е.4)$$

где w — масса образца наноматериала, г.

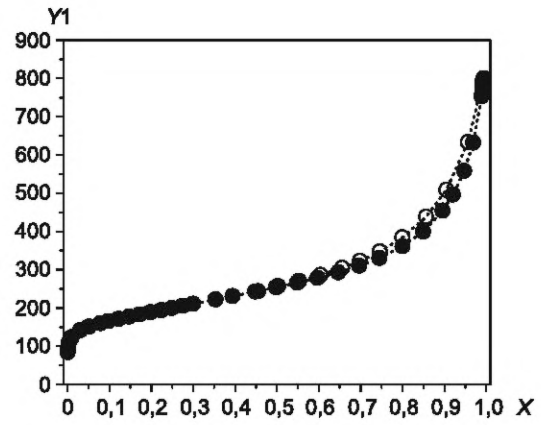
В протоколе измерений рекомендуется указывать следующие данные: условия дегазации, температуру анализа и примененный газ-адсорбтив, диапазон линейности графика БЭТ, значения площади поперечного сечения молекул газа-адсорбтива, массу образца.

Пример изотермы адсорбции азота при температуре 77 К для наноматериала, содержащего графит, приведен на рисунке Е.1 а). Затем изотерма адсорбции азота использована для расчета данных графика БЭТ [см. рисунок Е.1 b)] с линейной аппроксимацией. Для примера на рисунке Е.1 использованы следующие данные: S = 671 м^2/г, C = 254 и V_m = 154 см^3/г при стандартных температуре и давлении. Все расчеты проведены при площади поперечного сечения молекул азота, равной 0,162 нм^2.

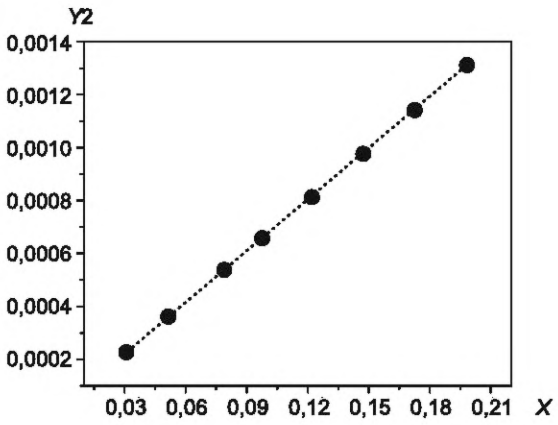
Примечания

1 Типичные значения $S_{адс}$: для азота — $S_{адс}$ = 0,162 нм^2; аргона — $S_{адс}$ = 0,142 нм^2; криптона — $S_{адс}$ = 0,210 нм^2.

2 Справочные значения приведены в *[9]* и *[10]*.



a) Изотерма адсорбции азота для наноматериала, содержащего графит, с большой площадью поверхности (открытые символы обозначают десорбцию)



b) График БЭТ с линейной аппроксимацией

X — относительное давление, P/P_0;
$Y1$ — количество адсорбированного азота при стандартных температуре и давлении, см^3/г;

$$Y2 - \frac{1}{V\left[\left(\frac{P_0}{P} - 1\right)\right]}.$$

Рисунок Е.1 — Примеры изотермы адсорбции азота для наноматериалов, содержащих графит, с большой площадью поверхности (открытые символы обозначают десорбцию) и графика БЭТ с линейной аппроксимацией

Приложение F
(справочное)

Рекомендации по подготовке и очистке подложки для образца наноматериала

Подготовку и очистку подложки для образца наноматериала выполняют в следующем порядке:

a) из кремниевой пластины со слоем оксида кремния толщиной 90 или 300 нм алмазным резцом вырезают небольшой фрагмент (подложку) необходимого размера, например 1 × 1 $см^2$.

Следует использовать подложку со слоем оксида кремния указанной толщины с целью обеспечения требуемых условий измерений, то есть для обеспечения необходимой визуализации чешуек графена;

b) подложку обрабатывают ультразвуком в ацетоне в течение 5 мин, затем ультразвуком в деионизированной воде в течение 5 мин и далее ультразвуком в изопропиловом спирте по *ГОСТ 9805* в течение 5 мин. При этом высушивание подложки между процессами обработки в разных растворителях не осуществляют (см. рисунок F.1);



Рисунок F.1 — Порядок проведения очистки кремниевой пластины, применяемой в качестве подложки для образца наноматериала, для выполнения измерений методами РЭМ/АСМ

c) подложку высушивают с применением источника азота или аргона под давлением;

d) подложку осматривают с применением оптического микроскопа для того, чтобы определить наличие/отсутствие каких-либо частиц размером более 500 нм или остатков растворителей, которые выделяются по цвету, отличному от цвета подложки.

Если выявляют наличие загрязнений, то процесс очистки повторяют начиная с этапа по перечислению b).

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных межгосударственных стандартов международным документам, использованным в качестве ссылочных в примененном международном документе

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного межгосударственного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование ссылочного международного документа
ГОСТ ISO/TS 80004-1—2017	IDT	ISO/TS 80004-1:2015[1)] «Нанотехнологии. Словарь. Часть 1. Основные термины»
ГОСТ ISO/TS 80004-2—2017	IDT	ISO/TS 80004-2:2015 Нанотехнологии. Словарь. Часть 2. Нанообъекты»[2)]
ГОСТ ISO/TS 80004-6—2016	IDT	ISO/TS 80004-6:2013 «Нанотехнологии. Словарь. Часть 6. Определение характеристик нанообъектов»[3)]
Примечание — В настоящей таблице использовано следующее условное обозначение степени соответствия стандартов: - IDT — идентичные стандарты.		

1) Заменен. Действует ISO/TS 80004-1:2023.

2) Заменен на ISO/TS 80004-1:2023.

3) Заменен. Действует ISO/TS 80004-6:2021.

Библиография

[1] *ISO/TS 80004-13 ISO/TS 80004-13* — *Нанотехнологии. Словарь. Часть 13. Графен и двухмерные (2D) материалы на его основе (Nanotechnologies — Vocabulary — Part 13: Graphene and related two-dimensional (2D) materials)*

[2] *ISO/TS 22107:2021 ISO/TS 22107:2021* — *Диспергируемость твердых частиц в жидкости (Dispersibility of solid particles into a liquid)*

[3] ИСО 19749:2021 ISO 19749:2021 — Нанотехнологии. Измерение распределения частиц по размерам и форме с помощью растровой электронной микроскопии (Nanotechnologies Measurements of particle size and shape distributions by scanning electron microscopy)

[4] ИСО 21363:2020 ISO 21363:2020 — Нанотехнологии. Определение распределения частиц по размерам и форме с помощью просвечивающей электронной микроскопии (Nanotechnologies Measurements of particle size and shape distributions by transmission electron microscopy)

[5] A.C. Ferrari. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron—phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*. 2007, 143 (1—2), p. 47—57

[6] E J. Legge, M. Ahmad, C.T. G. Smith, B. Brennan, C.A. Mills, V. Stolojan, A.J. Pollard, S.R.P. Silva. Physicochemical characterisation of reduced graphene oxide for conductive thin films. RSC Adv. 2018, 8, p. 37540—37549

[7] P. Blake, K. S. Novoselov, A.H. Castro Neto, D. Jiang, R. Yang, T.J. Booth, A.K. Geim, E.W. Hill. Making graphene visible. *Appl. Phys. Lett*. 2007, 91, p. 063124(3)

[8] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim, Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Phys. Rev. Lett*. 2006, 97, p. 187401(4)

[9] ИСО 9277:2010[1)] — Определение удельной площади поверхности твердых тел по адсорбции газа с применением метода Брункера, Эммета и Теллера (метод БЭТ) (Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption — BET method)

[10] P.A. Webb and C. Orr. *Analytical methods in fine particle technology*. Micromeritics Instrument Corp, 1997

[1)] Заменен. Действует ИСО 9277:2022.

УДК 661.666:006.354 ОКС 07.120

Ключевые слова: нанотехнологии, наноматериалы, порошок, суспензия, графен, структурные характеристики, методы измерений

Редактор *Л.С. Зимилова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *М.И. Першина*
Компьютерная верстка *Е.А. Кондрашовой*

Сдано в набор 31.10.2024. Подписано в печать 07.11.2024. Формат 60×84⅛. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 5,58. Уч.-изд. л. 4,47.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Создано в единичном исполнении в ФГБУ «Институт стандартизации»
для комплектования Федерального информационного фонда стандартов,
117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru