



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I396219B1

(45) 公告日：中華民國 102 (2013) 年 05 月 11 日

(21) 申請案號：099109051

(22) 申請日：中華民國 99 (2010) 年 03 月 26 日

(51) Int. Cl. : **H01J37/26 (2006.01)****H01J37/02 (2006.01)****B82B1/00 (2006.01)**

(71) 申請人：鴻海精密工業股份有限公司 (中華民國) HON HAI PRECISION INDUSTRY CO., LTD. (TW)

新北市土城區自由街 2 號

(72) 發明人：張麗娜 ZHANG, LI-NA (CN)；姜開利 JIANG, KAI-LI (CN)；周睿風 ZHOU, RUI-FENG (CN)；范守善 FAN, SHOU-SHAN (CN)

(56) 參考文獻：

TW 201003712A

US 2009/0317926A1

WO 2007/015710A2

審查人員：皮欣霖

申請專利範圍項數：21 項 圖式數：11 共 34 頁

(54) 名稱

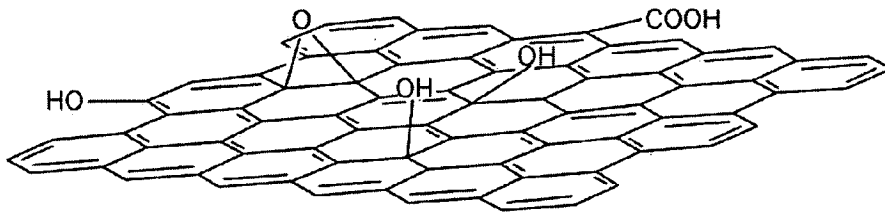
透射電鏡微柵

TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPE GRID

(57) 摘要

本發明涉及一種透射電鏡微柵，其包括一支撐體以及一石墨烯-奈米碳管複合膜。該支撐體具有至少一通孔，該石墨烯-奈米碳管複合膜覆蓋該支撐體的通孔。該石墨烯-奈米碳管複合膜包括至少一奈米碳管膜結構及複數個功能化石墨烯片，該奈米碳管膜結構包括複數個微孔，其中，至少一微孔被一功能化石墨烯片覆蓋。

The invention relates to a transmission electron microscope grid. The transmission electron microscope grid includes a grid and a graphene sheet-carbon nanotube composite film covered on the grid. The composite film includes at least a carbon nanotube film structure and a plurality of functional graphene sheets. The carbon nanotube film structure includes a plurality of micropores. At least one micropore of the carbon nanotube film structure is covered by one of the plurality of functional graphene sheets.



- 100 . . . 透射電鏡微  
柵
- 110 . . . 支撐體
- 112 . . . 通孔
- 120 . . . 石墨烯-奈  
米碳管複合膜

圖 1

# 發明專利說明書

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 透射電鏡微柵

【英文發明名稱】 TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPE GRID

## 【技術領域】

【0001】 本發明涉及一種透射電鏡微柵。

## 【先前技術】

【0002】 在透射電子顯微鏡中，非晶碳支持膜（微柵）係用於承載粉末樣品，進行透射電子顯微鏡高分辨像（HRTEM）觀察的重要工具。隨著奈米材料研究的不斷發展，微柵在奈米材料的電子顯微學表徵領域的應用日益廣泛。先前技術中，該應用於透射電子顯微鏡的微柵通常係在銅網或鎳網等金屬網格上覆蓋一層多孔有機膜，再蒸鍍一層非晶碳膜製成的。然而，在實際應用中，尤其在觀察尺寸為奈米級的顆粒的透射電鏡高分辨像時，微柵中的非晶碳膜較厚，視度噪聲較大，不利於奈米顆粒的透射電鏡成像分辨率的提高。

【0003】 張麗娜等人發展出一種新型透射電鏡微柵（請參見申請號為200710073768.1的中國專利申請），將奈米碳管膜鋪設於金屬網格表面，待觀察的奈米級顆粒吸附在奈米碳管的管壁上，從而避免了非晶碳膜對透射電鏡照片分辨率的影響。然而，此種透射電鏡微柵對樣品顆粒的承載率不够高，且觀察集中於單個樣品顆粒，不易於同時觀測大量樣品顆粒在一個平面上的分佈狀態。另外，當樣品顆粒稍大時，有可能因吸附不够牢固而從奈米碳管的管壁上脫落。

## 【發明內容】

【0004】 有鑒於此，提供一種透射電鏡微柵，該透射電鏡微柵對於奈米級顆粒作為

觀察樣品時，更容易獲得效果更好地透射電鏡高分辨像，且具有較高的樣品承載率及樣品支撐性能，適於同時觀察大量奈米級樣品顆粒實為必要。

**【0005】** 一種透射電鏡微柵，其包括一支撐體以及一石墨烯-奈米碳管複合膜。該支撐體具有至少一通孔，該石墨烯-奈米碳管複合膜覆蓋該支撐體的通孔。該石墨烯-奈米碳管複合膜包括至少一奈米碳管膜結構及複數個功能化石墨烯片，該奈米碳管膜結構包括複數個微孔，其中，至少一微孔被一功能化石墨烯片覆蓋。

**【0006】** 一種透射電鏡微柵，其包括一支撐體，以及一石墨烯-奈米碳管複合膜。該支撐體具有至少一通孔，該石墨烯-奈米碳管複合膜覆蓋該支撐體的通孔。該石墨烯-奈米碳管複合膜包括至少一奈米碳管膜結構及複數個功能化石墨烯片，該奈米碳管膜結構包括複數個奈米碳管線交叉設置以及由該複數個交叉設置的奈米碳管線形成的複數個微孔，其中，至少一微孔被一功能化石墨烯片覆蓋。

**【0007】** 相較於先前技術，所述的透射電鏡微柵，通過從奈米碳管陣列拉取獲得奈米碳管膜結構，將該奈米碳管膜結構作為一種具有微孔的支撐骨架，並進一步設置功能化石墨烯片覆蓋在該支撐骨架微孔上。由於功能化石墨烯片具有極薄的厚度，在透射電鏡觀察中產生的襯度噪聲較小，從而可獲得分辨率較高的透射電鏡照片。在使用時，奈米級樣品顆粒可通過功能化石墨烯片承載，從而提高了樣品承載率及樣品支撐性能，適於同時觀察大量奈米級樣品顆粒。

#### **【圖式簡單說明】**

**【0008】** 圖1為氧化石墨烯片的結構示意圖。

**【0009】** 圖2為本發明實施例透射電鏡微柵的製備方法的流程示意圖。

- 【0010】 圖3為本發明實施例透射電鏡微柵中的奈米碳管膜的掃描電鏡照片。
- 【0011】 圖4為本發明實施例透射電鏡微柵中由複數層交叉的奈米碳管膜形成的奈米碳管膜結構的掃描電鏡照片。
- 【0012】 圖5為本發明實施例透射電鏡微柵中一種氧化石墨烯片-奈米碳管膜結構的透射電鏡照片。
- 【0013】 圖6為本發明實施例透射電鏡微柵的結構示意圖。
- 【0014】 圖7為本發明實施例透射電鏡微柵中一種氧化石墨烯片-奈米碳管膜結構的結構示意圖。
- 【0015】 圖8為本發明實施例透射電鏡微柵中另一種氧化石墨烯片-奈米碳管膜結構的結構示意圖。
- 【0016】 圖9為本發明實施例表面具有樣品的透射電鏡微柵的結構示意圖。
- 【0017】 圖10為應用本發明實施例透射電鏡微柵觀察奈米金顆粒的透射電鏡照片。
- 【0018】 圖11為圖10中應用本發明實施例透射電鏡微柵觀察奈米金顆粒的高分辨率透射電鏡照片。

#### 【實施方式】

- 【0019】 下面將結合附圖及具體實施例對本發明提供的透射電鏡微柵及其製備方法作進一步的詳細說明。
- 【0020】 在本發明中，為描述方便，將由1~10層石墨烯相互層疊形成的結構稱為石墨烯片；將由1~10層具有官能團的石墨烯相互層疊形成的結構稱為功能化石墨烯片；將由1~10層具有氧化官能團的石墨烯相互層疊形成的結構稱為氧化石墨烯片。所述石墨烯（graphene）由碳原子組成，且每個碳原子與相鄰的三個碳原子相互間以共價鍵結合，並呈六方環狀排列。所述功能化

石墨烯片中的石墨烯中至少一碳原子通過共價鍵與化學官能團連接。該化學官能團可以為含氧官能團、含氮官能團、烴基、含磷官能團、含硫官能團及含鹵素取代基中的一種或多種。如圖1所示，所述氧化石墨烯片（graphene oxide sheet）中的石墨烯中至少一碳原子通過共價鍵與含氧官能團連接。該含氧官能團可以為羧基、羰基、羥基、酯基、醛基及環氧基中的一種或多種。可以理解，該功能化石墨烯片與氧化石墨烯片中，石墨烯可以有複數個碳原子與複數個相同或不同的官能團連接。

【0021】請參閱圖2，本發明第一實施例以氧化石墨烯片為例進行說明，該透射電鏡微柵的製備方法主要包括以下幾個步驟：

【0022】步驟一（S1），提供一奈米碳管膜結構，以及一氧化石墨烯片分散液。

【0023】該奈米碳管膜結構包括複數個奈米碳管以及由該複數個奈米碳管定義的微孔。該奈米碳管膜結構為形成在支撐體表面的膜狀結構，用於承載石墨烯片，因此該奈米碳管膜結構的具體結構不限，只要具有由複數個奈米碳管相互搭接形成的微小通孔即可。優選地，該奈米碳管膜結構為自支撐結構。更為優選地，該奈米碳管膜結構包括複數層交叉層疊的奈米碳管膜。該奈米碳管膜為從一奈米碳管陣列中直接拉取獲得，其製備方法具體包括以下步驟：

【0024】首先，提供一奈米碳管陣列形成於一生長基底，該陣列為超順排的奈米碳管陣列。

【0025】該奈米碳管陣列採用化學氣相沈積法製備，該奈米碳管陣列優選為複數個彼此平行且垂直於生長基底生長的奈米碳管形成的純奈米碳管陣列。通過上述控制生長條件，該定向排列的奈米碳管陣列中基本不含有雜質，如無定型碳或殘留的催化劑金屬顆粒等，適於從中拉取奈米碳管膜。本發明實

施例提供的奈米碳管陣列為單壁奈米碳管陣列、雙壁奈米碳管陣列及多壁奈米碳管陣列中的一種。所述奈米碳管的直徑為0.5~50奈米，長度為50奈米~5毫米。本實施例中，奈米碳管的長度優選為100微米~900微米。

【0026】 其次，採用一拉伸工具從所述奈米碳管陣列中拉取奈米碳管獲得一奈米碳管膜，其具體包括以下步驟：（a）從所述超順排奈米碳管陣列中選定一個或具有一定寬度的複數個奈米碳管，本實施例優選為採用具有一定寬度的膠帶、鑷子或夾子接觸奈米碳管陣列以選定一個或具有一定寬度的複數個奈米碳管；（b）以一定速度拉伸該選定的奈米碳管，從而形成首尾相連的複數個奈米碳管片段，進而形成一連續的奈米碳管膜。該拉取方向沿基本垂直於奈米碳管陣列的生長方向。

【0027】 在上述拉伸過程中，該複數個奈米碳管片段在拉力作用下沿拉伸方向逐漸脫離生長基底的同時，由於凡德瓦爾力作用，該選定的複數個奈米碳管片段分別與其它奈米碳管片段首尾相連地連續地被拉出，從而形成一連續、均勻且具有一定寬度的自支撐的奈米碳管膜。所述自支撐的奈米碳管膜不需要大面積的載體支撐，而只要相對兩邊提供支撐力即能整體上懸空而保持自身膜狀狀態，即將該奈米碳管膜置於（或固定於）間隔一定距離設置的兩個支撐體上時，位於兩個支撐體之間的奈米碳管膜能夠懸空保持自身膜狀狀態。所述自支撐主要通過奈米碳管膜中存在連續的通過凡德瓦爾力首尾相連延伸排列的奈米碳管而實現。請參閱圖3，該奈米碳管膜包括若干奈米碳管，所述若干奈米碳管為沿同一方向擇優取向排列。所述擇優取向係指在奈米碳管膜中大多數奈米碳管的整體延伸方向基本朝同一方向。而且，所述大多數奈米碳管的整體延伸方向基本平行於奈米碳管膜的表面。進一步地，所述奈米碳管膜中多數奈米碳管係通過凡德瓦爾力首尾相連。具體地，所述奈米碳管膜中基本朝同一方向延伸的大多數奈米碳管中每一

奈米碳管與在延伸方向上相鄰的奈米碳管通過凡德瓦爾力首尾相連。當然，所述奈米碳管膜中存在少數隨機排列的奈米碳管，這些奈米碳管不會對奈米碳管膜中大多數奈米碳管的整體取向排列構成明顯影響。該直接拉伸獲得奈米碳管膜的方法簡單快速，適宜進行工業化應用。

- 【0028】 該奈米碳管膜的寬度與奈米碳管陣列的尺寸有關，該奈米碳管膜的長度不限，可根據實際需求制得。當該奈米碳管陣列的面積為4英寸時，該奈米碳管膜的寬度為3毫米~10厘米，該奈米碳管膜的厚度為0.5奈米~100微米。
- 【0029】 可以理解，該奈米碳管膜結構的製備方法可進一步包括：層疊且交叉鋪設複數個所述奈米碳管膜。具體地，可以先將一奈米碳管膜沿一個方向覆蓋至一框架上，再將另一奈米碳管膜沿另一方向覆蓋至先前的奈米碳管膜表面，如此反復多次，在該框架上鋪設複數個奈米碳管膜。該複數個奈米碳管膜可沿各自不同的方向鋪設，也可僅沿兩個交叉的方向鋪設。可以理解，該奈米碳管膜結構也為一自支撐結構。該奈米碳管膜結構的邊緣通過該框架固定，中部懸空設置。
- 【0030】 由於該奈米碳管膜具有較大的比表面積，因此該奈米碳管膜具有較大粘性，故複數層奈米碳管膜可以相互通過凡德瓦爾力緊密結合形成一穩定的奈米碳管膜結構。該奈米碳管膜結構中，奈米碳管膜的層數不限，且相鄰兩層奈米碳管膜之間具有一交叉角度  $\alpha$ ， $0^\circ < \alpha \leq 90^\circ$ 。本實施例優選為  $\alpha = 90^\circ$ ，即該複數個奈米碳管膜僅沿兩個相互垂直的方向相互層疊，奈米碳管膜結構中奈米碳管膜的層數為2~4層。
- 【0031】 形成上述奈米碳管膜結構後，可進一步使用有機溶劑處理所述奈米碳管膜結構，從而在奈米碳管膜結構中形成複數個微孔。
- 【0032】 該有機溶劑為常溫下易揮發的有機溶劑，可選用乙醇、甲醇、丙酮、二氯



乙烷和氯仿中一種或者幾種的混合，本實施例中的有機溶劑採用乙醇。該有機溶劑應與該奈米碳管具有較好的潤濕性。該使用有機溶劑處理的步驟具體為：通過試管將有機溶劑滴落在形成在所述框架上的奈米碳管膜結構表面浸潤整個奈米碳管膜結構，或者，也可將上述奈米碳管膜結構浸入盛有有機溶劑的容器中浸潤。請參閱圖4所述的奈米碳管膜結構經有機溶劑浸潤處理後，並排且相鄰的奈米碳管會聚攏，從而收縮成間隔分佈的奈米碳管線，該奈米碳管線包括複數個通過凡德瓦爾力首尾相連的奈米碳管。基本沿相同方向排列的奈米碳管線之間具有一間隙。由於相鄰兩層奈米碳管膜中的奈米碳管具有一交叉角度 $\alpha$ ，且 $0 < \alpha \leq 90^\circ$ ，有機溶劑處理後相鄰兩層奈米碳管膜中的奈米碳管線相互交叉，從而形成複數個微孔。有機溶劑處理後，奈米碳管膜的粘性降低。該奈米碳管膜結構的微孔的尺寸為1奈米~10微米，優選為1奈米~900奈米。本實施例中，該交叉角度 $\alpha = 90^\circ$ ，故該奈米碳管膜結構中的奈米碳管線基本相互垂直交叉，形成大量微孔。優選地，當該奈米碳管結構包括四層層疊的奈米碳管膜，該奈米碳管膜結構中尺寸為奈米量級的微孔可達到60%以上。可以理解，該層疊的奈米碳管膜數量越多，該奈米碳管膜結構的微孔的尺寸越小。因此，可通過調整該奈米碳管膜的數量得到需要的微孔尺寸。該微孔的尺寸應小於該氧化石墨烯片的尺寸，以使一氧化石墨烯片能夠完全覆蓋該微孔。

**【0033】** 進一步地，可對該奈米碳管膜結構進行共價功能化處理，使奈米碳管中的一個或複數個碳原子與化學官能團通過共價鍵連接。具體地，可以將從奈米碳管陣列中拉取獲得的奈米碳管膜放入功能化溶液中浸泡一段時間進行反應後取出，並採用去離子水洗滌，使該奈米碳管膜中奈米碳管的碳原子與其他官能團通過共價鍵連接。該功能化溶液可以為高錳酸鉀溶液、硫酸或硝酸溶液等。該連接有化學官能團的奈米碳管膜結構與功能化石墨烯片可通過彼此的官能團之間的結合進行連接。

- 【0034】 該氧化石墨烯分散液為將氧化石墨烯分散於一溶劑中獲得。本實施例中，該氧化石墨烯分散液的製備方法具體包括：提供一定量氧化石墨烯片；將該氧化石墨烯片置入一溶劑中形成一混合物；超聲振蕩該混合物，使氧化石墨烯片均勻分散並懸浮在該溶劑中從而獲得一氧化石墨烯分散液。本實施例中，該混合物在超聲振蕩儀中振蕩約15分鐘。可以理解，還可採用其它方法分散該氧化石墨烯片，如採用機械攪拌的方法攪拌該氧化石墨烯片與該溶劑的混合物。
- 【0035】 該溶劑應選擇為利於氧化石墨烯分散，且能夠完全揮發的低分子量溶劑，如水、乙醇、甲醇、丙酮、二氯乙烷和氯仿中一種或者幾種的混合。本實施例中，該溶劑為水。可以理解，該溶劑僅起到均勻分散氧化石墨烯片的作用，故該溶劑應不與該氧化石墨烯片發生化學反應。
- 【0036】 該氧化石墨烯片中石墨烯的層數優選為1~3層，從而使透射電鏡微柵具有更好的襯度。該氧化石墨烯片中碳原子與氧原子的摩爾比優選為2:1至3:1。該氧化石墨烯片的尺寸小於100微米，優選為50微米以下，可小於1微米。該氧化石墨烯片在該待測樣品分散液中的濃度為5%（體積百分含量）以下。所述氧化石墨烯片中的石墨烯中複數個碳原子通過共價鍵與複數個含氧官能團連接。
- 【0037】 步驟二（S2），將所述氧化石墨烯分散液浸潤所述奈米碳管膜結構表面。
- 【0038】 該氧化石墨烯分散液可通過滴管逐滴滴加至上述奈米碳管膜結構表面，使該奈米碳管膜結構的表面被該氧化石墨烯分散液浸潤。可以理解，當該奈米碳管膜結構面積較大時，可通過其它方式，如將整個奈米碳管膜結構整個浸入所述氧化石墨烯分散液中，再將該奈米碳管膜結構從氧化石墨烯分散液中取出。浸潤後，所述石墨烯分散液中的氧化石墨烯片分佈在奈米碳管膜結構表面，由於該奈米碳管膜結構中存在大量微孔，該氧

化石墨烯片可進一步覆蓋該微孔。

- 【0039】 本實施例中，採用向鋪設於框架上的奈米碳管膜結構表面滴加氧化石墨烯片分散液的方式，在框架上形成一被該氧化石墨烯片分散液浸潤的奈米碳管膜結構。
- 【0040】 可以理解，當該氧化石墨烯片分散液中的溶劑為揮發性有機溶劑時，可直接將奈米碳管膜結構通過該分散液浸潤，達到與上述單獨用有機溶劑浸潤奈米碳管膜結構相同的效果。
- 【0041】 通過氧化石墨烯片分散液浸潤該奈米碳管膜結構後，可進一步將另一奈米碳管膜結構覆蓋於上述奈米碳管膜結構通過氧化石墨烯片分散液浸潤的表面，形成一夾心結構。可以理解，該另一奈米碳管膜結構可包括單層或複數層奈米碳管膜，可具有與原奈米碳管膜結構相同或不同的結構。該步驟與步驟二可重複進行，即形成該夾心結構後，進一步將該氧化石墨烯片分散液滴加至該夾心結構表面，並進一步覆蓋另一奈米碳管膜結構，從而形成一複數層夾心結構。該步驟為可選擇步驟。另外，可分別將複數個已經通過氧化石墨烯片分散液浸潤的奈米碳管膜結構進行層疊，得到所述複數層夾心結構。
- 【0042】 步驟三（S3），使該被氧化石墨烯片浸潤的奈米碳管膜結構乾燥，從而使該氧化石墨烯片與該奈米碳管膜結構複合，形成一石墨烯-奈米碳管複合膜。
- 【0043】 當該氧化石墨烯片分散液乾燥後，該奈米碳管膜結構表面形成一氧化石墨烯片層。該氧化石墨烯片層中的氧化石墨烯片可在奈米碳管膜結構表面連續或離散的分佈，視氧化石墨烯片分散液的滴加次數及濃度而定。請參閱圖5，該石墨烯-奈米碳管複合膜中，至少一氧化石墨烯片覆蓋該奈米碳管膜結構中至少一微孔。優選地，複數個氧化石墨烯片均勻的分別覆蓋該奈

米碳管膜結構中的複數個微孔。

- 【0044】 該複數層夾心結構包括複數層奈米碳管膜結構與複數層氧化石墨烯片相間層疊。本實施例中，該夾心結構為兩層奈米碳管膜結構與一層氧化石墨烯片形成的三層夾心結構。該複數層夾心結構中，相鄰兩層奈米碳管膜結構中的奈米碳管夾持該氧化石墨烯片層中的氧化石墨烯片，從而使該氧化石墨烯片更穩定的固定在該三層夾心結構中。
- 【0045】 乾燥後，該氧化石墨烯片通過凡德瓦爾力吸附於所述奈米碳管膜結構表面。為使結合更牢固，在形成所述石墨烯-奈米碳管複合膜後，可進一步處理該石墨烯-奈米碳管複合膜，使該氧化石墨烯片與該奈米碳管膜中的奈米碳管鍵合連接。
- 【0046】 該處理步驟具體可為通過雷射或紫外光照射該石墨烯-奈米碳管複合膜；或通過高能粒子(high-energy particle)轟擊該石墨烯-奈米碳管複合膜。經處理後，該氧化石墨烯片中的碳原子與奈米碳管中的碳原子通過sp<sup>3</sup>雜化形成共價鍵連接，從而使氧化石墨烯片更穩定的固定於該奈米碳管膜結構表面。該步驟為可選擇步驟，當本方法不包括該步驟時，該氧化石墨烯片通過凡德瓦爾力與該奈米碳管結合。
- 【0047】 步驟四 (S4)，將所述石墨烯-奈米碳管複合膜覆蓋一支撐體。
- 【0048】 該支撐體具有至少一通孔，該石墨烯-奈米碳管複合膜覆蓋該通孔的部分懸空設置。該支撐體可以為一透射電鏡微柵中常用的金屬網格或其它材料製成的網格。本實施例中的支撐體為一圓片狀金屬網格，該金屬網格具有複數個通孔。
- 【0049】 當該石墨烯-奈米碳管複合膜面積較大時，可進一步包括：將複數個支撐體間隔排列；將該石墨烯-奈米碳管複合膜整個覆蓋該複數個支撐體；以及從

相鄰的兩個支撐體之間斷開該石墨烯-奈米碳管複合膜，從而一次性形成複數個表面覆蓋有石墨烯-奈米碳管複合膜的支撐體。具體地，可以採用雷射束聚焦照射兩相鄰的支撐體之間，燒斷該石墨烯-奈米碳管複合膜。本實施例中，該雷射束功率為5~30瓦(W)，優選為18W。

【0050】 進一步地，可使用有機溶劑處理覆蓋在支撐體上的石墨烯-奈米碳管複合膜，使該石墨烯-奈米碳管複合膜和支撐體結合緊密，並沿支撐體邊沿去除多餘的石墨烯-奈米碳管複合膜，即製成透射電鏡微柵。

【0051】 上述有機溶劑為常溫下易揮發的有機溶劑，如乙醇、甲醇、丙酮、二氯乙烷或氯仿，本實施例中採用乙醇。該有機溶劑可直接滴在石墨烯-奈米碳管複合膜表面，使該石墨烯-奈米碳管複合膜和支撐體結合緊密。另外，可將上述覆蓋有石墨烯-奈米碳管複合膜的支撐體整個浸入盛有有機溶劑的容器中浸潤。該去除支撐體以外多餘的石墨烯-奈米碳管複合膜的步驟可為通過一雷射束聚焦，並沿該支撐體邊沿照射一周，燒蝕該石墨烯-奈米碳管複合膜，從而去除支撐體外多餘的石墨烯-奈米碳管複合膜。該步驟為可選擇步驟。

【0052】 進一步地，在步驟三或步驟四後，可對所述石墨烯-奈米碳管複合膜進行一熱處理步驟，該熱處理步驟在真空或保護氣體下進行，熱處理溫度為100℃至300℃，優選為200℃。該保護氣體可以選擇為氮氣及惰性氣體中的一種或幾種。經過熱處理後的石墨烯-奈米碳管複合膜的導電性得到提高，有利於提高透射電鏡照片的分辨率。

【0053】 當該奈米碳管膜結構包括功能化奈米碳管時，該加熱步驟還可以使功能化石墨烯片中的官能團與奈米碳管膜結構中的官能團發生反應結合，從而使功能化石墨烯片中的碳原子與奈米碳管膜結構中的碳原子通過官能團相互結合。具體地，該功能化石墨烯片中的官能團可以設計成與奈米碳管膜結

構中的官能團相匹配，從而可以發生化學反應。

【0054】 本發明實施例所提供的透射電鏡微柵的製備方法具有以下優點。首先，由於奈米碳管膜及由奈米碳管膜形成的奈米碳管膜結構具有自支撐性，可方便地鋪設及層疊，另外，也可方便地將一奈米碳管膜結構覆蓋在另一表面具有氧化石墨烯片的奈米碳管膜結構上，使兩奈米碳管膜結構夾持其間的氧化石墨烯片。其次，該採用雷射、紫外光或高能粒子處理該石墨烯-奈米碳管複合膜的方法可使該氧化石墨烯片與奈米碳管膜通過共價鍵更牢固地結合。再次，當將奈米碳管膜結構共價功能化處理後，可更有利於與功能化石墨烯片結合，使兩者結合更為穩定。另外，由於該奈米碳管膜結構具有極大的比表面積，因此具有較大粘性，可良好的粘附於所述支撐體上，通過有機溶劑處理，該奈米碳管膜結構與該支撐體的結合更為牢固。進一步地，所述氧化石墨烯-奈米碳管複合膜可一次覆蓋在複數個支撐體上，方法簡單、快捷，通過去除支撐體以外的石墨烯-奈米碳管複合膜，可批量製備性質穩定的透射電鏡微柵。

【0055】 可以理解，本發明上述方法中的氧化石墨烯片可以採用其他功能化石墨烯片取代，形成含有其他功能化石墨烯片的石墨烯-奈米碳管複合膜，並覆蓋於所述支撐體表面。

【0056】 請參閱圖5，圖6及圖7，本發明提供一種透射電鏡微柵100，其包括一支撐體110及覆蓋在支撐體110表面的一石墨烯-奈米碳管複合膜120。

【0057】 該石墨烯-奈米碳管複合膜120包括至少一奈米碳管膜結構122及複數個功能化石墨烯片124設置於該奈米碳管膜結構122表面。該奈米碳管膜結構122包括複數個微孔126，該微孔126的尺寸與該功能化石墨烯片124的尺寸相匹配，以使至少一微孔126被一功能化石墨烯片124覆蓋。具體地，該功能化石墨烯片可以為氧化石墨烯片。優選地，複數個氧化石墨烯片均勻覆

蓋該奈米碳管膜結構122中的複數個微孔126。

【0058】 該奈米碳管膜結構122包括複數個奈米碳管，該複數個奈米碳管相互交叉以定義複數個微孔126。該奈米碳管膜結構122中的奈米碳管可以無序或有序的方式排列。當該奈米碳管無序排列時，該複數個奈米碳管可相互纏繞的形成所述奈米碳管膜結構122。當該奈米碳管有序排列時，該複數個奈米碳管可分別沿幾個確定的方向延伸，並相互交叉。可以理解，該奈米碳管膜結構122中奈米碳管的排列方式不限，只需由複數個奈米碳管相互搭接形成微小的通孔，支撐覆蓋於該微小通孔上的功能化石墨烯片124即可。該奈米碳管膜結構122可進一步包括一個或複數個化學官能團與奈米碳管中的一個或複數個碳原子通過共價鍵連接。與功能化石墨烯相似，該化學官能團可以為含氧官能團、含氮官能團、烴基、含磷官能團、含硫官能團及含鹵素取代基中的一種或多種。

【0059】 具體地，請一並參閱圖3及圖4，該奈米碳管膜結構122可包括複數層奈米碳管膜層疊設置。該奈米碳管膜為從一奈米碳管陣列拉取獲得，包括複數個基本沿同一方向擇優取向且平行於奈米碳管膜表面排列的奈米碳管。所述奈米碳管通過凡德瓦爾力首尾相連。該奈米碳管膜結構122中複數層奈米碳管膜相互交叉且層疊設置。由於每層奈米碳管膜中，奈米碳管沿一個方向擇優取向排列，因此，相鄰兩層奈米碳管膜中的奈米碳管間具有一交叉角度 $\alpha$ ， $0^\circ < \alpha \leq 90^\circ$ 。本實施例優選為 $\alpha = 90^\circ$ 。以 $90^\circ$ 相互交叉的奈米碳管可定義複數個矩形微孔126，從而在使用透射電鏡微柵100觀測樣品顆粒時對樣品顆粒提供一參考坐標，方便樣品顆粒的定位及識別。

【0060】 請參閱圖5及圖7，該奈米碳管膜結構122包括複數個交叉的奈米碳管線128，該奈米碳管線128包括並排且通過凡德瓦爾力聚攏的奈米碳管，進一步地，該奈米碳管線128包括通過凡德瓦爾力首尾相連且基本沿同一方向擇優取

向排列的奈米碳管。該交叉的奈米碳管線128在該奈米碳管膜結構122中定義複數個微孔126。該奈米碳管膜結構122的微孔126的尺寸與奈米碳管膜的層數有關。該奈米碳管膜結構122中奈米碳管膜的層數不限，優選為2~4層。該奈米碳管膜結構122中微孔126的尺寸可為1奈米~1微米，優選地，100奈米以下的微孔可達到60%以上。

- 【0061】 該功能化石墨烯片124包括一層或複數層石墨烯，該功能化石墨烯片124的尺寸大於該奈米碳管膜結構122中微孔126的尺寸，並完全覆蓋該微孔126。該功能化石墨烯片124的尺寸為2奈米~100微米。優選地，該功能化石墨烯片124的尺寸為2奈米~50微米。本實施例採用一氧化石墨烯片，該氧化石墨烯片包括1層~3層氧化石墨烯。
- 【0062】 進一步地，該功能化石墨烯片124中的碳原子與該奈米碳管中的碳原子可通過 $sp^3$ 雜化鍵合，從而使該功能化石墨烯片124穩定的固定於該奈米碳管膜結構122上。或者，當該奈米碳管膜結構122具有至少一化學官能團時，該功能化石墨烯片124中的官能團可以與該奈米碳管膜結構122中的官能團通過化學鍵連接。即，該功能化石墨烯片124與該奈米碳管膜結構122之間的結合可通過凡德瓦爾力、碳原子之間的共價鍵或者官能團之間的化學鍵連接。
- 【0063】 進一步地，該石墨烯-奈米碳管複合膜120可包括複數個奈米碳管膜結構122層疊設置及複數個功能化石墨烯片124分別設置於相鄰的兩奈米碳管膜結構122之間。請參閱圖8，該功能化石墨烯片124可設置於兩奈米碳管膜結構122之間，被兩奈米碳管膜結構122中的奈米碳管線128夾持，從而使該功能化石墨烯片124穩定的固定於該奈米碳管膜結構122上。
- 【0064】 該支撐體110可為一具有一個或複數個通孔112的金屬片。該支撐體110可為一透射電鏡中常用的金屬網格。該金屬網格的材料為銅或其他金屬材料



。該石墨烯-奈米碳管複合膜120基本覆蓋該支撐體110，從而使該石墨烯-奈米碳管複合膜120能夠通過該支撐體110部分懸空設置，本實施例中，該石墨烯-奈米碳管複合膜120具有與該支撐體110相等的面積及形狀，並完全覆蓋該支撐體110的所有通孔112。另外，該支撐體110的通孔112的孔徑可以遠大於奈米碳管膜結構122具有的微孔126的尺寸，且大於該功能化石墨烯片124的尺寸。本實施例中，該支撐體110的通孔112的直徑為10微米~2毫米。

【0065】 可以理解，該透射電鏡微柵100也可採用其他材料（如陶瓷、玻璃或石英）製成的網格代替金屬網格作為所述支撐體110。

【0066】 本實施例透射電鏡微柵100在應用時，待觀察的樣品200被設置於該透射電鏡微柵100表面。具體地，請參閱圖9及圖10，該樣品200設置於覆蓋該奈米碳管膜結構122的微孔126的功能化石墨烯片124表面。該樣品200可以為奈米顆粒，如奈米線、奈米球或奈米管等。該樣品200的尺寸可小於1微米，優選為10奈米以下。請參閱圖10及圖11，其為將一奈米金分散液滴加至上述透射電鏡微柵100的表面，乾燥後在透射電鏡下觀察得到的不同分辨率的透射電鏡照片。圖中黑色顆粒為待觀察的奈米金顆粒。

【0067】 本發明實施例提供的透射電鏡微柵100具有以下優點。

【0068】 首先，該功能化石墨烯片124起承載樣品200作用，大量樣品200可均勻分佈於功能化石墨烯片124表面，可用於測量樣品200粒徑的統計分佈，以及觀察該大量樣品200在功能化石墨烯片124表面的自組裝特性。由於該功能化石墨烯片124覆蓋該微孔126，該樣品200可以被該功能化石墨烯片124承載，從而均勻分佈於該奈米碳管膜結構122的微孔126上方，從而提高了該透射電鏡微柵100對樣品的承載概率，並且改進了透射電鏡微柵100對樣品的支撐性能。

- 【0069】 其次，相較於石墨烯片，功能化石墨烯片124更易於在奈米碳管膜結構122表面平整的展開，形成一厚度均勻的襯底，避免影響對分佈於其上的樣品200的觀測。
- 【0070】 再次，以先前的方法製備的功能化石墨烯片124的尺寸較小，因此，由於奈米碳管膜結構122具有奈米級微孔126（尺寸在1奈米以上，且小於1微米），故該功能化石墨烯片124的尺寸無須太大，也可完全覆蓋該微孔126，從而使該透射電鏡微柵100可用於觀察的有效面積達到最大，避免了由於微孔過大，造成功能化石墨烯片124無法完全覆蓋微孔的情況。
- 【0071】 第四，該石墨烯片具有極薄的厚度，單層石墨烯的厚度約0.335奈米，在透射電鏡觀察中產生的襯度噪聲較小，從而可獲得分辨率更高的透射電鏡照片。另外，具有小直徑（如2微米以下）通孔的金屬網格通過光刻或其它複雜且高成本工藝製備。而本實施例中，該支撐體110的孔徑無需很小，因此該支撐體110的成本大大降低。
- 【0072】 第五，由於用於從奈米碳管陣列中拉取獲得的奈米碳管膜純淨度高，無需通過熱處理去除雜質。該拉取製備奈米碳管膜的方法簡單，有利於降低該透射電鏡微柵100的成本。本實施例透射電鏡微柵100對承載於其上的待觀測樣品的形貌和結構分析等干擾小，對奈米顆粒樣品的高分辨像影響很小。
- 【0073】 進一步地，由於奈米碳管膜結構122及功能化石墨烯片124均由碳原子鍵合形成，且具有相似的結構，故該奈米碳管膜結構122與功能化石墨烯片124具有良好的匹配性，可通過碳原子之間的共價鍵或官能團之間成鍵形成一體結構，便於使用或長時間保存。
- 【0074】 另外，該石墨烯-奈米碳管複合膜120可包括至少兩奈米碳管膜結構122，

並夾持設置於該兩石墨烯-奈米碳管複合膜120之間的功能化石墨烯片124

。此種結構可使該透射電鏡微柵100具有更穩定的結構，便於重複使用或長時間保存。

【0075】 本領域技術人員可以理解，上述氧化石墨烯片及奈米碳管膜結構中的微孔均為矩形或不規則多邊形結構，上述該氧化石墨烯片的尺寸均指從該氧化石墨烯片邊緣一點到另一點的最大直線距離，該微孔的尺寸均指從該微孔內一點到另一點的最大直線距離。

【0076】 綜上所述，本發明確已符合發明專利之要件，遂依法提出專利申請。惟，以上所述者僅為本發明之較佳實施例，自不能以此限制本案之申請專利範圍。舉凡習知本案技藝之人士援依本發明之精神所作之等效修飾或變化，皆應涵蓋於以下申請專利範圍內。

【符號說明】

【0077】 透射電鏡微柵：100

【0078】 支撐體：110

【0079】 通孔：112

【0080】 石墨烯-奈米碳管複合膜：120

【0081】 奈米碳管膜結構：122

【0082】 功能化石墨烯片：124

【0083】 微孔：126

【0084】 奈米碳管線：128

【0085】 樣品：200

【主張利用生物材料】

【0086】



## 發明摘要

公告本

102年03月04日 修正替換頁

申請日: 99.3.26

IPC分類: H01J 37/26(2006.01)  
H01J 37/02(2006.01)  
B82B 1/00(2006.01)

## 【發明摘要】

【中文發明名稱】 透射電鏡微柵

【英文發明名稱】 TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPE GRID

## 【中文】

本發明涉及一種透射電鏡微柵，其包括一支撐體以及一石墨烯-奈米碳管複合膜。該支撐體具有至少一通孔，該石墨烯-奈米碳管複合膜覆蓋該支撐體的通孔。該石墨烯-奈米碳管複合膜包括至少一奈米碳管膜結構及複數個功能化石墨烯片，該奈米碳管膜結構包括複數個微孔，其中，至少一微孔被一功能化石墨烯片覆蓋。

## 【英文】

The invention relates to a transmission electron microscope grid. The transmission electron microscope grid includes a grid and a graphene sheet-carbon nanotube composite film covered on the grid. The composite film includes at least a carbon nanotube film structure and a plurality of functional graphene sheets. The carbon nanotube film structure includes a plurality of micropores. At least one micropore of the carbon nanotube film structure is covered by one of the plurality of functional graphene sheets.

# 申請專利範圍

## 【發明申請專利範圍】

- 【第1項】 一種透射電鏡微柵，其包括一支撐體，該支撐體具有至少一通孔，其改進在於：進一步包括一石墨烯-奈米碳管複合膜覆蓋該支撐體的通孔，該石墨烯-奈米碳管複合膜包括至少一奈米碳管膜結構及複數個功能化石墨烯片，該奈米碳管膜結構包括複數個微孔，其中，至少一微孔被一功能化石墨烯片覆蓋。
- 【第2項】 請求項第1項所述的透射電鏡微柵，其中，該功能化石墨烯片的尺寸為2奈米~100微米。
- 【第3項】 請求項第1項所述的透射電鏡微柵，其中，該功能化石墨烯片包括1層~10層功能化石墨烯。
- 【第4項】 請求項第3項所述的透射電鏡微柵，其中，該功能化石墨烯包括一石墨烯以及至少一化學官能團，該石墨烯中至少一碳原子通過共價鍵與該化學官能團連接。
- 【第5項】 請求項第4項所述的透射電鏡微柵，其中，該化學官能團為含氧官能團、含氮官能團、烴基、含磷官能團、含硫官能團及含鹵素取代基中的一種或多種。
- 【第6項】 請求項第5項所述的透射電鏡微柵，其中，該含氧官能團為羧基、羰基、羥基、酯基、醛基及環氧基中的一種或多種。
- 【第7項】 請求項第1項所述的透射電鏡微柵，其中，該奈米碳管膜結構包括至少一奈米碳管膜，該奈米碳管膜包括複數個基本沿同一方向擇優取向排列的奈米碳管。
- 【第8項】 請求項第7項所述的透射電鏡微柵，其中，所述奈米碳管膜中大多數奈米碳管的整體延伸方向基本沿同一方向且平行於奈米碳管膜的表面，並通

過凡德瓦爾力首尾相連。

- 【第9項】 請求項第8項所述的透射電鏡微柵，其中，所述大多數奈米碳管中每一奈米碳管與在延伸方向上相鄰的奈米碳管通過凡德瓦爾力首尾相連。
- 【第10項】 請求項第7項所述的透射電鏡微柵，其中，該奈米碳管膜結構包括複數層奈米碳管膜交叉層疊設置。
- 【第11項】 請求項第1項所述的透射電鏡微柵，其中，該微孔的尺寸為1奈米~1微米。
- 【第12項】 請求項第11項所述的透射電鏡微柵，其中，所述尺寸小於100奈米的微孔占總微孔數量的60%以上。
- 【第13項】 請求項第1項所述的透射電鏡微柵，其中，該功能化石墨烯片中的碳原子與該奈米碳管膜結構中的碳原子通過sp<sup>3</sup>雜化鍵合。
- 【第14項】 請求項第4項所述的透射電鏡微柵，其中，該奈米碳管膜結構包括複數個奈米碳管，該奈米碳管中的至少一碳原子通過共價鍵與至少一化學官能團連接。
- 【第15項】 請求項第14項所述的透射電鏡微柵，其中，該奈米碳管膜結構中的化學官能團與該功能化石墨烯片中的化學官能團通過共價鍵結合。
- 【第16項】 請求項第1項所述的透射電鏡微柵，其中，該石墨烯-奈米碳管複合膜包括複數個奈米碳管膜結構層疊設置及複數個功能化石墨烯片設置於相鄰兩奈米碳管膜結構之間，並通過該相鄰的兩奈米碳管膜結構夾持。
- 【第17項】 請求項第1項所述的透射電鏡微柵，其中，該通孔的孔徑為10微米~2毫米。
- 【第18項】 請求項第1項所述的透射電鏡微柵，其中，該支撐體的材料為金屬或陶瓷。
- 【第19項】 一種透射電鏡微柵，其包括一支撐體，該支撐體具有至少一通孔，其改進在於：進一步包括一石墨烯-奈米碳管複合膜覆蓋該支撐體的通孔，該

石墨烯-奈米碳管複合膜包括至少一奈米碳管膜結構及複數個功能化石墨烯片，該奈米碳管膜結構包括複數個奈米碳管線交叉設置以及由該複數個交叉設置的奈米碳管線形成的複數個微孔，其中，至少一微孔被一功能化石墨烯片覆蓋。

【第20項】 請求項第19項所述的透射電鏡微柵，其中，該奈米碳管線包括並排且通過凡德瓦爾力聚攏的奈米碳管。

【第21項】 請求項第20項所述的透射電鏡微柵，其中，該奈米碳管線包括通過凡德瓦爾力首尾相連且基本沿同一方向擇優取向排列的複數奈米碳管。



# 圖式

【發明圖式】

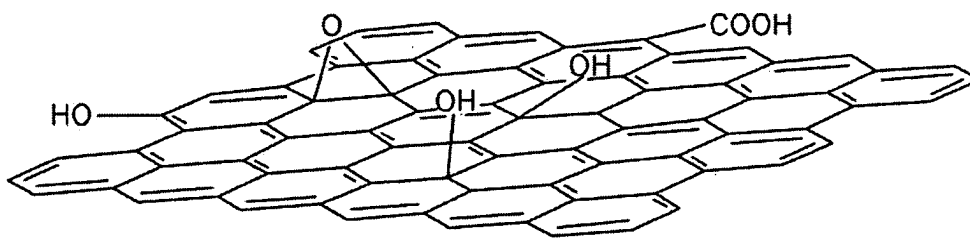


圖 1

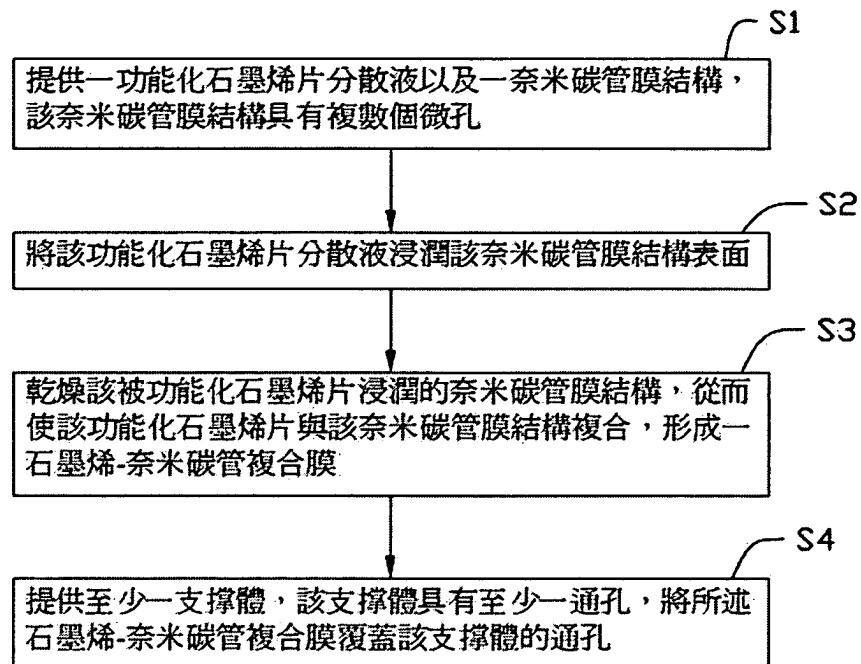


圖 2

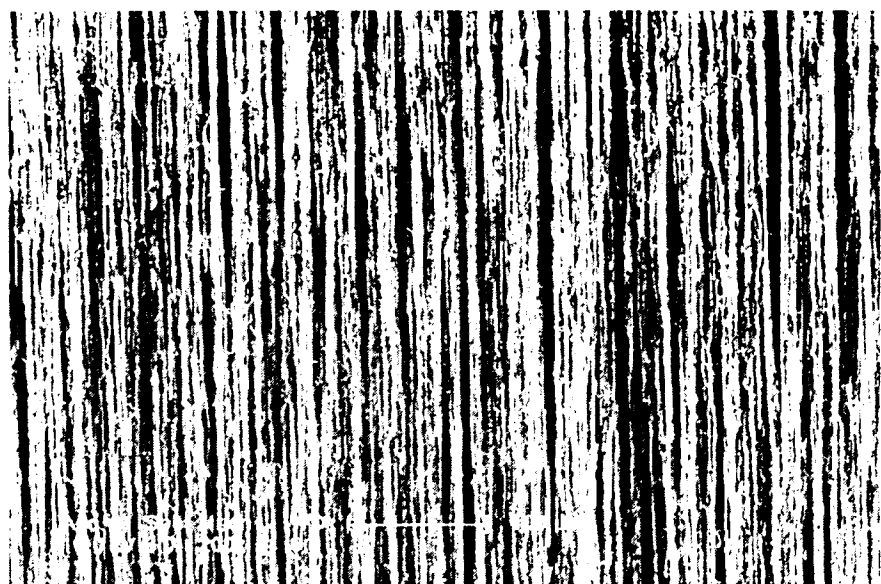


圖 3

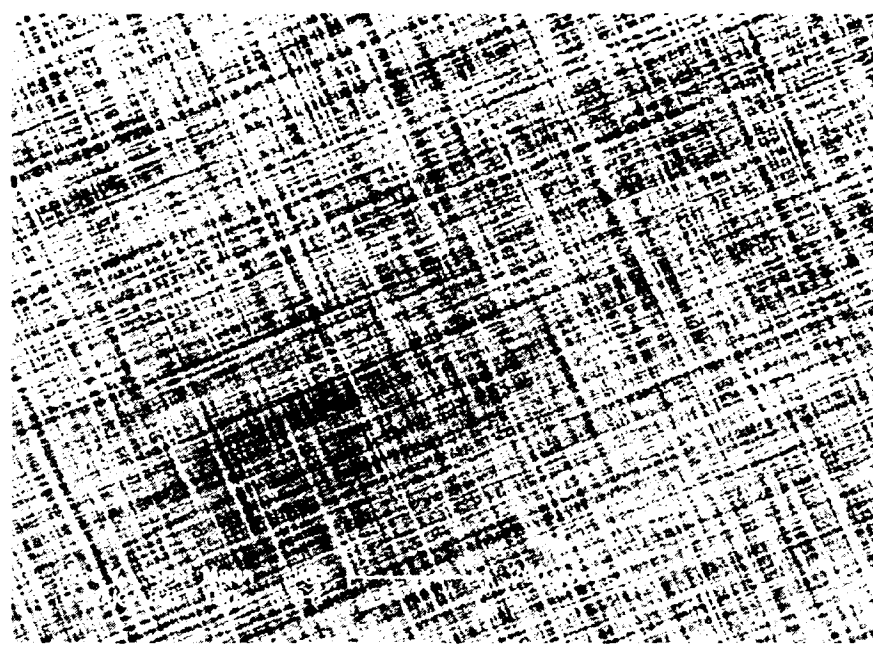


圖 4

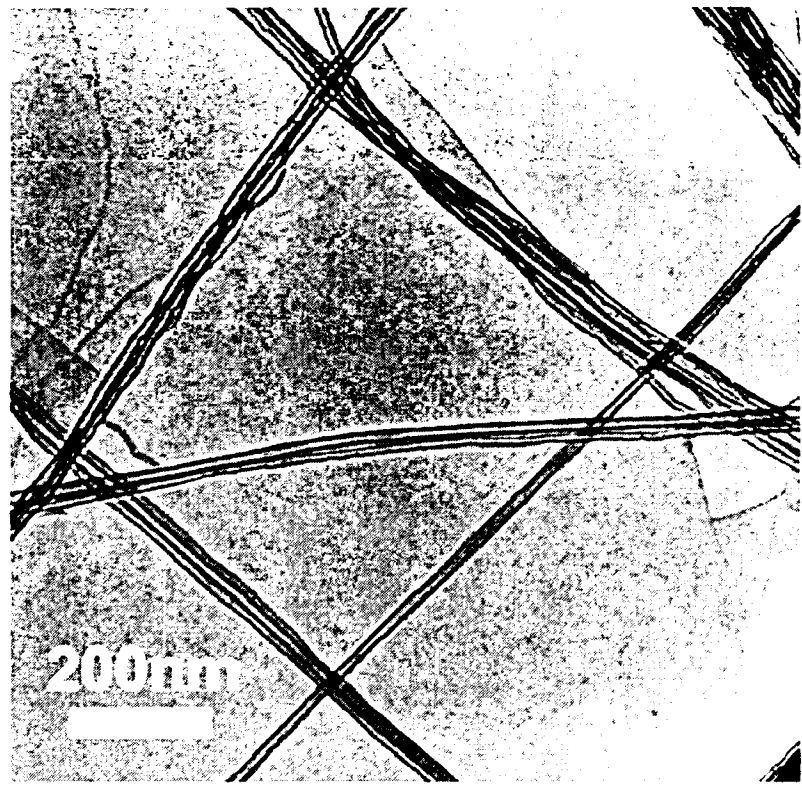


圖 5

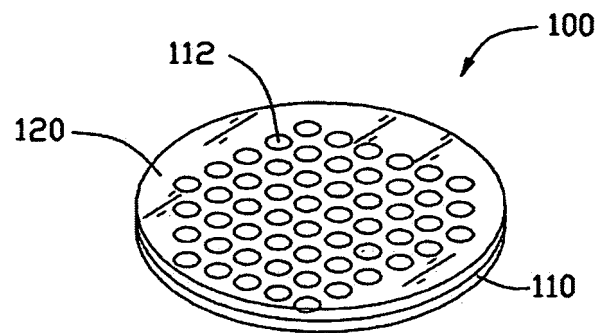


圖 6

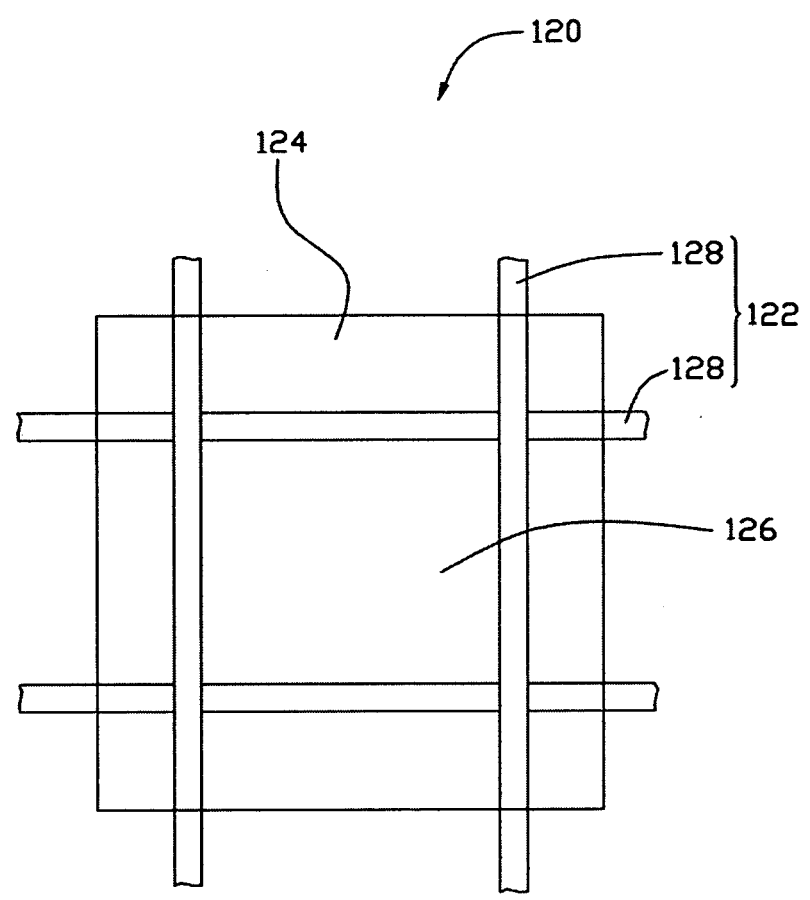


圖 7

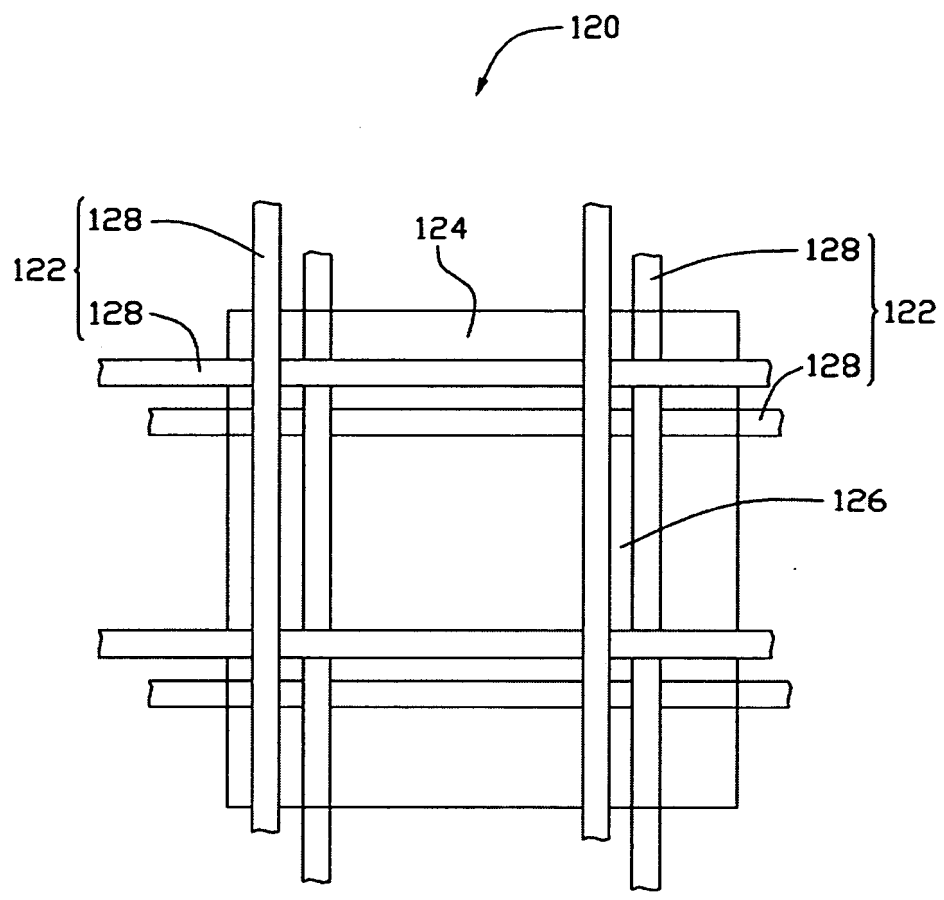


圖 8



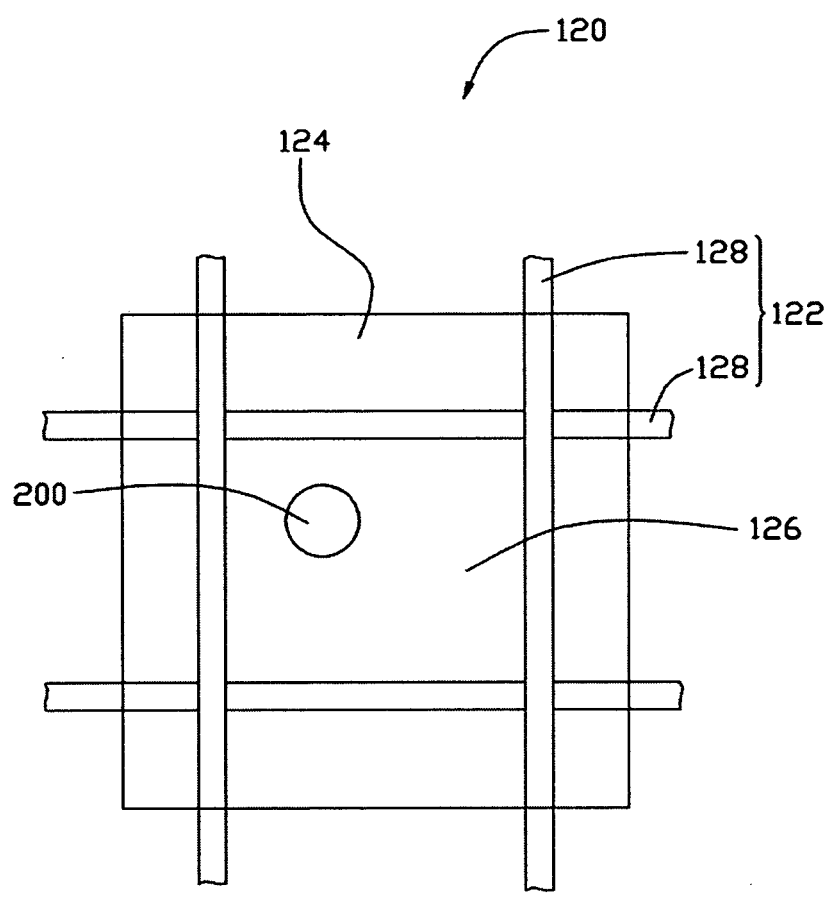


圖 9

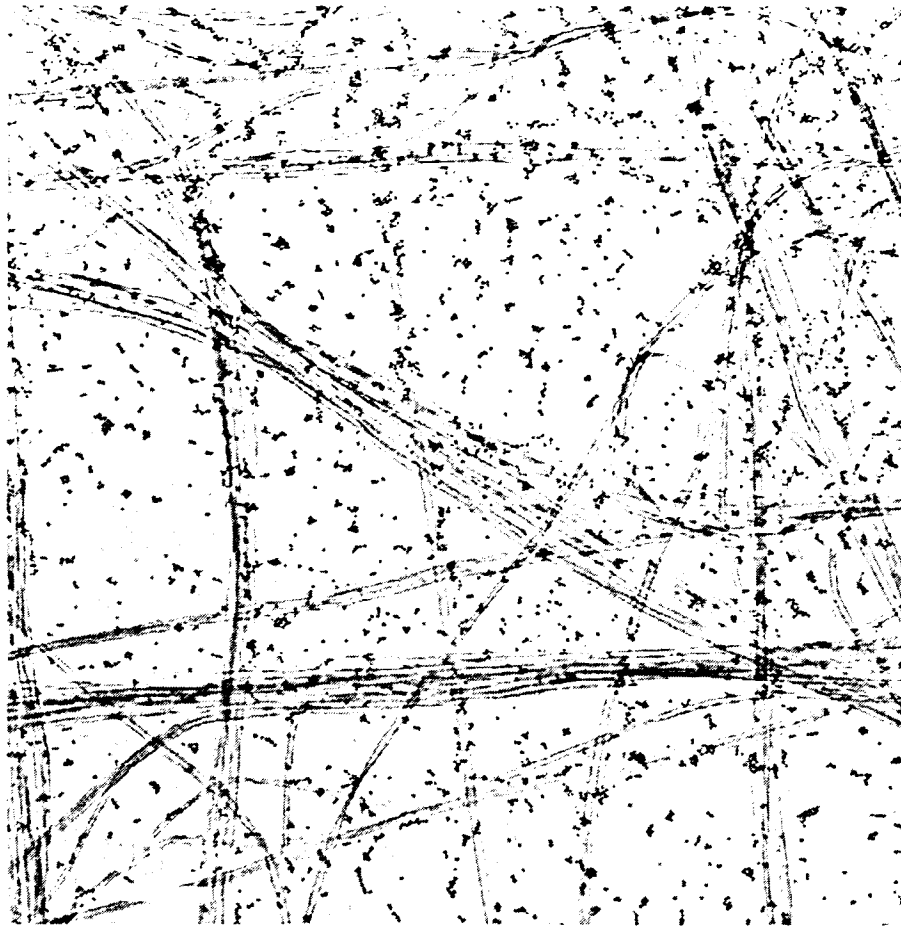


圖 10

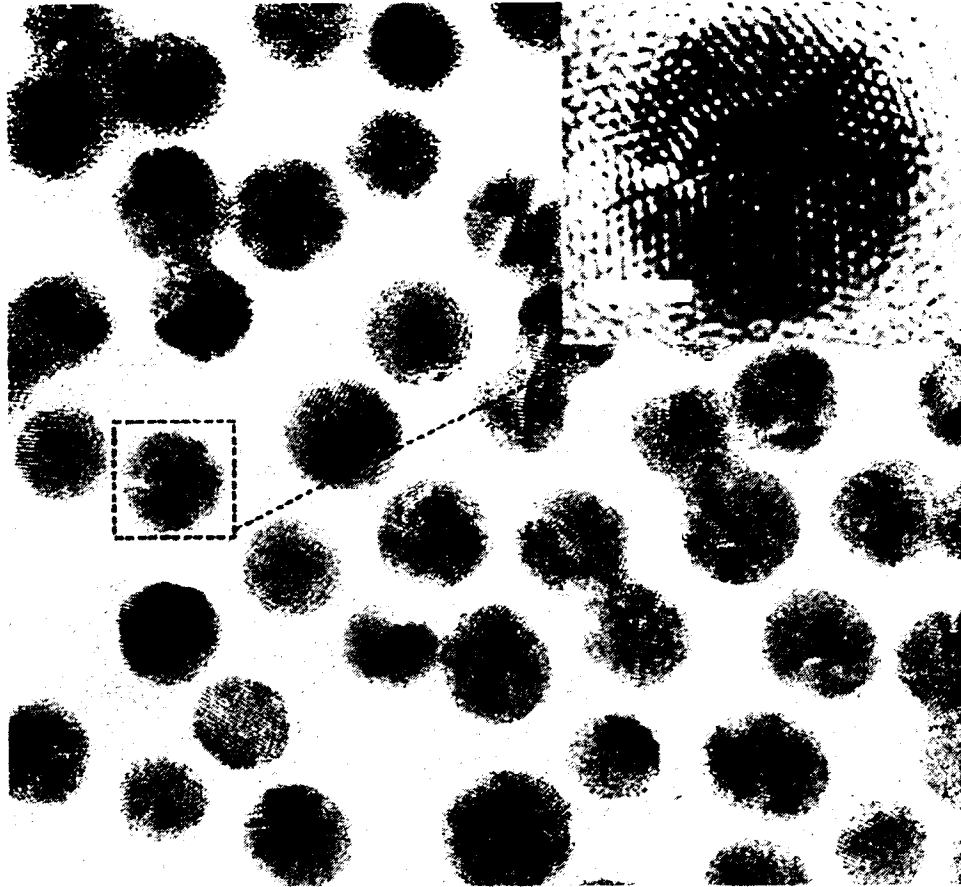


图 11

【指定代表圖】 第(1)圖

【代表圖之符號簡單說明】

透射電鏡微柵：100

支撐體：110

通孔：112

石墨烯-奈米碳管複合膜：120

【特徵化學式】