



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102194623 B

(45) 授权公告日 2013. 11. 20

(21) 申请号 201010126408. 5

(22) 申请日 2010. 03. 17

(73) 专利权人 清华大学

地址 100084 北京市海淀区清华大学清

华-富士康纳米科技研究中心 401 室

专利权人 鸿富锦精密工业(深圳)有限公司

(72) 发明人 张丽娜 姜开利 周睿风 范守善

(51) Int. Cl.

H01J 9/00(2006. 01)

H01J 37/20(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101964291 A, 2011. 02. 02,

CN 101276724 A, 2008. 10. 01,

CN 1433044 A, 2003. 07. 30,

审查员 刘晓华

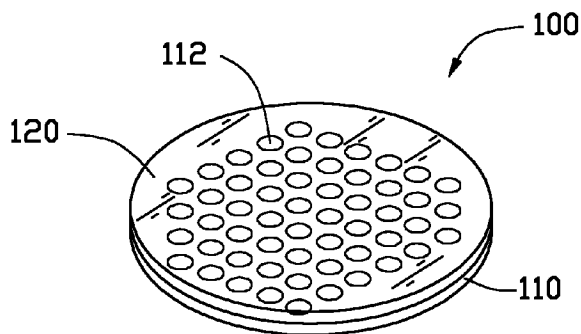
权利要求书2页 说明书9页 附图8页

(54) 发明名称

透射电镜微栅的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种透射电镜微栅的制备方法,其包括以下步骤:提供一自支撑的碳纳米管膜结构,以及一功能化石墨烯片分散液,该碳纳米管膜结构包括多个微孔;将该功能化石墨烯片分散液浸润该碳纳米管膜结构表面;干燥该被功能化石墨烯片浸润的碳纳米管膜结构,从而使该功能化石墨烯片与该碳纳米管膜结构复合,形成一石墨烯-碳纳米管复合膜;以及将所述石墨烯-碳纳米管复合膜覆盖一支撑体的通孔。



1. 一种透射电镜微栅的制备方法,其包括以下步骤:

提供一功能化石墨烯片分散液以及一碳纳米管膜结构,该碳纳米管膜结构具有多个微孔,该功能化石墨烯片为 1 至 10 层具有化学官能团的石墨烯相互层叠形成的结构,该石墨烯中至少一碳原子通过共价键与化学官能团连接,该化学官能团为含氧官能团、含氮官能团、羟基、含磷官能团、含硫官能团及含卤素取代基中的一种或多种;

将该功能化石墨烯片分散液浸润该碳纳米管膜结构表面;

干燥该被功能化石墨烯片浸润的碳纳米管膜结构,从而使该功能化石墨烯片与该碳纳米管膜结构复合,形成一石墨烯-碳纳米管复合膜;以及

提供至少一支撑体,该支撑体具有至少一通孔,将所述石墨烯-碳纳米管复合膜覆盖该支撑体的通孔。

2. 如权利要求 1 所述的透射电镜微栅的制备方法,其特征在于,进一步包括在真空或保护气体中热处理所述石墨烯-碳纳米管复合膜的步骤。

3. 如权利要求 2 所述的透射电镜微栅的制备方法,其特征在于,所述热处理的温度为 100℃至 300℃。

4. 如权利要求 1 所述的透射电镜微栅的制备方法,其特征在于,在所述提供一功能化石墨烯片分散液以及一碳纳米管膜结构之后且在所述将该功能化石墨烯片分散液浸润该碳纳米管膜结构表面前,进一步包括使用挥发性有机溶剂处理所述碳纳米管膜结构的步骤。

5. 如权利要求 1 所述的透射电镜微栅的制备方法,其特征在于,在所述提供一功能化石墨烯片分散液以及一碳纳米管膜结构之后且在所述将该功能化石墨烯片分散液浸润该碳纳米管膜结构表面前,进一步包括共价功能化处理该碳纳米管膜结构的步骤,所述共价功能化处理该碳纳米管膜结构的方法为:将所述碳纳米管膜结构放入功能化溶液中浸泡后采用去离子水洗涤。

6. 如权利要求 1 所述的透射电镜微栅的制备方法,其特征在于,将该功能化石墨烯片分散液浸润该碳纳米管膜结构表面后,进一步包括将另一碳纳米管膜结构覆盖于上述碳纳米管膜结构通过所述功能化石墨烯片分散液浸润的表面,形成一夹心结构的步骤。

7. 如权利要求 1 所述的透射电镜微栅的制备方法,其特征在于,干燥该被功能化石墨烯片浸润的碳纳米管膜结构后,进一步包括以激光或紫外光照射该石墨烯-碳纳米管复合膜;或以高能粒子轰击该石墨烯-碳纳米管复合膜,使该功能化石墨烯片与该碳纳米管键合连接的步骤。

8. 如权利要求 1 所述的透射电镜微栅的制备方法,其特征在于,将所述石墨烯-碳纳米管复合膜覆盖所述支撑体后,进一步包括使用有机溶剂处理使该石墨烯-碳纳米管复合膜和支撑体结合紧密的步骤。

9. 如权利要求 1 所述的透射电镜微栅的制备方法,其特征在于,将所述石墨烯-碳纳米管复合膜覆盖所述支撑体后,进一步包括沿支撑体边沿去除多余的石墨烯-碳纳米管复合膜的步骤。

10. 如权利要求 1 所述的透射电镜微栅的制备方法,其特征在于,将所述石墨烯-碳纳米管复合膜覆盖所述支撑体的方法进一步包括以下步骤:

提供多个支撑体间隔排列;

将该石墨烯-碳纳米管复合膜整个覆盖在该多个支撑体;以及
从相邻的两个支撑体之间断开该石墨烯-碳纳米管复合膜,从而一次性形成多个表面覆盖有石墨烯-碳纳米管复合膜的支撑体。

11. 如权利要求9或10所述的透射电镜微栅的制备方法,其特征在于,所述去除多余的石墨烯-碳纳米管复合膜或从相邻的两个支撑体之间断开该石墨烯-碳纳米管复合膜的方法为以激光束聚焦照射并烧蚀该石墨烯-碳纳米管复合膜。

12. 如权利要求11所述的透射电镜微栅的制备方法,其特征在于,该碳纳米管膜结构包括多个交叉层叠的碳纳米管膜,该碳纳米管膜为从一碳纳米管阵列中直接拉取获得。

透射电镜微栅的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种透射电镜微栅的制备方法。

背景技术

[0002] 在透射电子显微镜中,非晶碳支持膜(微栅)是用于承载粉末样品,进行透射电子显微镜高分辨像(HRTEM)观察的重要工具。随着纳米材料研究的不断发展,微栅在纳米材料的电子显微学表征领域的应用日益广泛。现有技术中,该应用于透射电子显微镜的微栅通常是在铜网或镍网等金属网格上覆盖一层多孔有机膜,再蒸镀一层非晶碳膜制成的。然而,在实际应用中,尤其在观察尺寸为纳米级的颗粒的透射电镜高分辨像时,微栅中的非晶碳膜较厚,衬度噪声较大,不利于纳米颗粒的透射电镜成像分辨率的提高。

[0003] 张丽娜等人发展出一种新型透射电镜微栅(请参见申请号为200710073768.1的中国专利申请),将碳纳米管膜铺设于金属网格表面,待观察的纳米级颗粒吸附在碳纳米管的管壁上,从而避免了非晶碳膜对透射电镜照片分辨率的影响。然而,此种透射电镜微栅对样品颗粒的承载率不够高,且观察集中于单个样品颗粒,不易于同时观测大量样品颗粒在一平面上的分布状态。另外,当样品颗粒稍大时,有可能因吸附不够牢固而从碳纳米管的管壁上脱落。

发明内容

[0004] 有鉴于此,确有必要提供一种透射电镜微栅的制备方法,该方法制备得到的透射电镜微栅对于纳米级颗粒作为观察样品时,更容易获得效果更好地透射电镜高分辨像,且具有较高的样品承载率及样品支撑性能,适于同时观察大量纳米级样品颗粒。

[0005] 一种透射电镜微栅的制备方法,其包括以下步骤:提供一自支撑的碳纳米管膜结构,以及一功能化石墨烯片分散液,该碳纳米管膜结构包括多个微孔;将该功能化石墨烯片分散液浸润该碳纳米管膜结构表面;干燥该被功能化石墨烯片浸润的碳纳米管膜结构,从而使该功能化石墨烯片与该碳纳米管膜结构复合,形成一石墨烯-碳纳米管复合膜;以及将所述石墨烯-碳纳米管复合膜覆盖一支撑体的通孔。

[0006] 相较于现有技术,所述的透射电镜微栅的制备方法,通过从碳纳米管阵列拉取获得碳纳米管膜结构,将该碳纳米管膜结构作为一种具有微孔的支撑骨架,并进一步设置功能化石墨烯片覆盖在该支撑骨架微孔上。由于功能化石墨烯片具有极薄的厚度,在透射电镜观察中产生的衬度噪声较小,从而可获得分辨率较高的透射电镜照片。在使用时,纳米级样品颗粒可通过功能化石墨烯片承载,从而提高了样品承载率及样品支撑性能,适于同时观察大量纳米级样品颗粒。

附图说明

[0007] 图1为氧化石墨烯片的结构示意图。

[0008] 图2为本发明实施例透射电镜微栅的制备方法的流程示意图。

- [0009] 图 3 为本发明实施例透射电镜微栅中的碳纳米管膜的扫描电镜照片。
- [0010] 图 4 为本发明实施例透射电镜微栅中由多层交叉的碳纳米管膜形成的碳纳米管膜结构的扫描电镜照片。
- [0011] 图 5 为本发明实施例透射电镜微栅中一种氧化石墨烯片-碳纳米管膜结构的透射电镜照片。
- [0012] 图 6 为本发明实施例透射电镜微栅的结构示意图。
- [0013] 图 7 为本发明实施例透射电镜微栅中一种氧化石墨烯片-碳纳米管膜结构的结构示意图。
- [0014] 图 8 为本发明实施例透射电镜微栅中另一种氧化石墨烯片-碳纳米管膜结构的结构示意图。
- [0015] 图 9 为本发明实施例表面具有样品的透射电镜微栅的结构示意图。
- [0016] 图 10 为应用本发明实施例透射电镜微栅观察纳米金颗粒的透射电镜照片。
- [0017] 图 11 为图 10 中应用本发明实施例透射电镜微栅观察纳米金颗粒的高分辨率透射电镜照片。
- [0018] 主要元件符号说明
- [0019] 透射电镜微栅 100
- [0020] 支撑体 110
- [0021] 石墨烯-碳纳米管复合膜 120
- [0022] 碳纳米管膜结构 122
- [0023] 功能化石墨烯片 124
- [0024] 微孔 126
- [0025] 碳纳米管线 128
- [0026] 样品 200

具体实施方式

[0027] 下面将结合附图及具体实施例对本发明提供的透射电镜微栅及其制备方法作进一步的详细说明。

[0028] 在本发明中,为描述方便,将由 1~10 层石墨烯相互层叠形成的结构称为石墨烯片;将由 1~10 层具有官能团的石墨烯相互层叠形成的结构称为功能化石墨烯片;将由 1~10 层具有氧化官能团的石墨烯相互层叠形成的结构称为氧化石墨烯片。所述石墨烯(graphene)由碳原子组成,且每个碳原子与相邻的三个碳原子相互间以共价键结合,并呈六方环状排列。所述功能化石墨烯片中的石墨烯中至少一碳原子通过共价键与化学官能团连接。该化学官能团可以为含氧官能团、含氮官能团、羟基、含磷官能团、含硫官能团及含卤素取代基中的一种或多种。如图 1 所示,所述氧化石墨烯片(grapheneoxide sheet)中的石墨烯中至少一碳原子通过共价键与含氧官能团连接。该含氧官能团可以为羧基、羰基、羟基、酯基、醛基及环氧基中的一种或多种。可以理解,该功能化石墨烯片与氧化石墨烯片中,石墨烯可以有多个碳原子与多个相同或不同的官能团连接。

[0029] 请参阅图 2,本发明第一实施例以氧化石墨烯片为例进行说明,该透射电镜微栅的制备方法主要包括以下几个步骤:

[0030] 步骤一,提供一碳纳米管膜结构,以及一氧化石墨烯片分散液。

[0031] 该碳纳米管膜结构包括多个碳纳米管以及由该多个碳纳米管定义的微孔。该碳纳米管膜结构为形成在支撑体表面的膜状结构,用于承载石墨烯片,因此该碳纳米管膜结构的具体结构不限,只要具有由多个碳纳米管相互搭接形成的微小通孔即可。优选地,该碳纳米管膜结构为自支撑结构。更为优选地,该碳纳米管膜结构包括多层交叉层叠的碳纳米管膜。该碳纳米管膜为从一碳纳米管阵列中直接拉取获得,其制备方法具体包括以下步骤:

[0032] 首先,提供一碳纳米管阵列形成于一生长基底,该阵列为超顺排的碳纳米管阵列。

[0033] 该碳纳米管阵列采用化学气相沉积法制备,该碳纳米管阵列优选为多个彼此平行且垂直于生长基底生长的碳纳米管形成的纯碳纳米管阵列。通过上述控制生长条件,该定向排列的碳纳米管阵列中基本不含有杂质,如无定型碳或残留的催化剂金属颗粒等,适于从中拉取碳纳米管膜。本发明实施例提供的碳纳米管阵列为单壁碳纳米管阵列、双壁碳纳米管阵列及多壁碳纳米管阵列中的一种。所述碳纳米管的直径为 0.5 ~ 50 纳米,长度为 50 纳米 ~ 5 毫米。本实施例中,碳纳米管的长度优选为 100 微米 ~ 900 微米。

[0034] 其次,采用一拉伸工具从所述碳纳米管阵列中拉取碳纳米管获得一碳纳米管膜,其具体包括以下步骤:(a) 从所述超顺排碳纳米管阵列中选定一个或具有一定宽度的多个碳纳米管,本实施例优选为采用具有一定宽度的胶带、镊子或夹子接触碳纳米管阵列以选定一个或具有一定宽度的多个碳纳米管;(b) 以一定速度拉伸该选定的碳纳米管,从而形成首尾相连的多个碳纳米管片段,进而形成一连续的碳纳米管膜。该拉取方向沿基本垂直于碳纳米管阵列的生长方向。

[0035] 在上述拉伸过程中,该多个碳纳米管片段在拉力作用下沿拉伸方向逐渐脱离生长基底的同时,由于范德华力作用,该选定的多个碳纳米管片段分别与其它碳纳米管片段首尾相连地连续地被拉出,从而形成一连续、均匀且具有一定宽度的自支撑的碳纳米管膜。所述自支撑的碳纳米管膜不需要大面积的载体支撑,而只要相对两边提供支撑力即能整体上悬空而保持自身膜状状态,即将该碳纳米管膜置于(或固定于)间隔一定距离设置的两个支撑体上时,位于两个支撑体之间的碳纳米管膜能够悬空保持自身膜状状态。所述自支撑主要通过碳纳米管膜中存在连续的通过范德华力首尾相连延伸排列的碳纳米管而实现。请参阅图 3,该碳纳米管膜包括若干碳纳米管,所述若干碳纳米管为沿同一方向择优取向排列。所述择优取向是指在碳纳米管膜中大多数碳纳米管的整体延伸方向基本朝同一方向。而且,所述大多数碳纳米管的整体延伸方向基本平行于碳纳米管膜的表面。进一步地,所述碳纳米管膜中多数碳纳米管是通过范德华力首尾相连。具体地,所述碳纳米管膜中基本朝同一方向延伸的大多数碳纳米管中每一碳纳米管与在延伸方向上相邻的碳纳米管通过范德华力首尾相连。当然,所述碳纳米管膜中存在少数随机排列的碳纳米管,这些碳纳米管不会对碳纳米管膜中大多数碳纳米管的整体取向排列构成明显影响。该直接拉伸获得碳纳米管膜的方法简单快速,适宜进行工业化应用。

[0036] 该碳纳米管膜的宽度与碳纳米管阵列的尺寸有关,该碳纳米管膜的长度不限,可根据实际需求制得。当该碳纳米管阵列的面积为 4 英寸时,该碳纳米管膜的宽度为 3 毫米 ~ 10 厘米,该碳纳米管膜的厚度为 0.5 纳米 ~ 100 微米。

[0037] 可以理解,该碳纳米管膜结构的制备方法可进一步包括:层叠且交叉铺设多个所述碳纳米管膜。具体地,可以先将一碳纳米管膜沿一个方向覆盖至一框架上,再将另一碳纳

米管膜沿另一方向覆盖至先前的碳纳米管膜表面,如此反复多次,在该框架上铺设多个碳纳米管膜。该多个碳纳米管膜可沿各自不同的方向铺设,也可仅沿两个交叉的方向铺设。可以理解,该碳纳米管膜结构也为一自支撑结构。该碳纳米管膜结构的边缘通过该框架固定,中部悬空设置。

[0038] 由于该碳纳米管膜具有较大的比表面积,因此该碳纳米管膜具有较大粘性,故多层碳纳米管膜可以相互通过范德华力紧密结合形成一稳定的碳纳米管膜结构。该碳纳米管膜结构中,碳纳米管膜的层数不限,且相邻两层碳纳米管膜之间具有一交叉角度 α , $0^\circ < \alpha \leq 90^\circ$ 。本实施例优选为 $\alpha = 90^\circ$,即该多个碳纳米管膜仅沿两个相互垂直的方向相互层叠,碳纳米管膜结构中碳纳米管膜的层数为 2 ~ 4 层。

[0039] 形成上述碳纳米管膜结构后,可进一步使用有机溶剂处理所述碳纳米管膜结构,从而在碳纳米管膜结构中形成多个微孔。

[0040] 该有机溶剂为常温下易挥发的有机溶剂,可选用乙醇、甲醇、丙酮、二氯乙烷和氯仿中一种或者几种的混合,本实施例中的有机溶剂采用乙醇。该有机溶剂应与该碳纳米管具有较好的润湿性。该使用有机溶剂处理的步骤具体为:通过试管将有机溶剂滴落在形成在所述框架上的碳纳米管膜结构表面浸润整个碳纳米管膜结构,或者,也可将上述碳纳米管膜结构浸入盛有有机溶剂的容器中浸润。请参阅图 4 所述的碳纳米管膜结构经有机溶剂浸润处理后,并排且相邻的碳纳米管会聚拢,从而收缩成间隔分布的碳纳米管线,该碳纳米管线包括多个通过范德华力首尾相连的碳纳米管。基本沿相同方向排列的碳纳米管线之间具有一间隙。由于相邻两层碳纳米管膜中的碳纳米管具有一交叉角度 α ,且 $0 < \alpha \leq 90^\circ$,有机溶剂处理后相邻两层碳纳米管膜中的碳纳米管线相互交叉,从而形成多个微孔。有机溶剂处理后,碳纳米管膜的粘性降低。该碳纳米管膜结构的微孔的尺寸为 1 纳米 ~ 10 微米,优选为 1 纳米 ~ 900 纳米。本实施例中,该交叉角度 $\alpha = 90^\circ$,故该碳纳米管膜结构中的碳纳米管线基本相互垂直交叉,形成大量微孔。优选地,当该碳纳米管结构包括四层层叠的碳纳米管膜,该碳纳米管膜结构中尺寸为纳米量级的微孔可达到 60% 以上。可以理解,该层叠的碳米管膜数量越多,该碳纳米管膜结构的微孔的尺寸越小。因此,可通过调整该碳纳米管膜的数量得到需要的微孔尺寸。该微孔的尺寸应小于该氧化石墨烯片的尺寸,以使一氧化石墨烯片能够完全覆盖该微孔。

[0041] 进一步地,可对该碳纳米管膜结构进行共价功能化处理,使碳纳米管中的一个或多个碳原子与化学官能团通过共价键连接。具体地,可以将碳纳米管阵列中拉取获得的碳纳米管膜放入功能化溶液中浸泡一段时间进行反应后取出,并采用去离子水洗涤,使该碳纳米管膜中碳纳米管的碳原子与其他官能团通过共价键连接。该功能化溶液可以为高锰酸钾溶液、硫酸或硝酸溶液等。该连接有化学官能团的碳纳米管膜结构与功能化石墨烯片可通过彼此的官能团之间的结合进行连接。

[0042] 该氧化石墨烯片分散液为将氧化石墨烯片分散于一溶剂中获得。本实施例中,该氧化石墨烯片分散液的制备方法具体包括:提供一定量氧化石墨烯片;将该氧化石墨烯片置入一溶剂中形成一混合物;超声振荡该混合物,使氧化石墨烯片均匀分散并悬浮在该溶剂中从而获得一氧化石墨烯片分散液。本实施例中,该混合物在超声振荡仪中振荡约 15 分钟。可以理解,还可采用其它方法分散该氧化石墨烯片,如采用机械搅拌的方法搅拌该氧化石墨烯片与该溶剂的混合物。

[0043] 该溶剂应选择为利于氧化石墨烯片分散,且能够完全挥发的低分子量溶剂,如水、乙醇、甲醇、丙酮、二氯乙烷和氯仿中一种或者几种的混合。本实施例中,该溶剂为水。可以理解,该溶剂仅起到均匀分散氧化石墨烯片的作用,故该溶剂应不与该氧化石墨烯片发生化学反应。

[0044] 该氧化石墨烯片中石墨烯的层数优选为 1~3 层,从而使透射电镜微栅具有更好的衬度。该氧化石墨烯片中碳原子与氧原子的摩尔比优选为 2:1 至 3:1。该氧化石墨烯片的尺寸小于 100 微米,优选为 50 微米以下,可小于 1 微米。该氧化石墨烯片在该待测样品分散液中的浓度为 5% (体积百分含量) 以下。所述氧化石墨烯片中的石墨烯中多个碳原子通过共价键与多个含氧官能团连接。

[0045] 步骤二,将所述氧化石墨烯片分散液浸润所述碳纳米管膜结构表面。

[0046] 该氧化石墨烯片分散液可通过滴管逐滴滴加至上述碳纳米管膜结构表面,使该碳纳米管膜结构的表面被该氧化石墨烯片分散液浸润。可以理解,当该碳纳米管膜结构面积较大时,可通过其它方式,如将整个碳纳米管膜结构整个浸入所述氧化石墨烯片分散液中,再将该碳纳米管膜结构从氧化石墨烯片分散液中取出。浸润后,所述石墨烯片分散液中的氧化石墨烯片分布在碳纳米管膜结构表面,由于该碳纳米管膜结构中存在大量微孔,该氧化石墨烯片可进一步覆盖该微孔。

[0047] 本实施例中,采用向铺设于框架上的碳纳米管膜结构表面滴加氧化石墨烯片分散液的方式,在框架上形成一被该氧化石墨烯片分散液浸润的碳纳米管膜结构。

[0048] 可以理解,当该氧化石墨烯片分散液中的溶剂为挥发性有机溶剂时,可直接将碳纳米管膜结构通过该分散液浸润,达到与上述单独用有机溶剂浸润碳纳米管膜结构相同的效果。

[0049] 通过氧化石墨烯片分散液浸润该碳纳米管膜结构后,可进一步将另一碳纳米管膜结构覆盖于上述碳纳米管膜结构通过氧化石墨烯片分散液浸润的表面,形成一夹心结构。可以理解,该另一碳纳米管膜结构可包括单层或多层碳纳米管膜,可具有与原碳纳米管膜结构相同或不同的结构。该步骤与步骤二可重复进行,即形成该夹心结构后,进一步将该氧化石墨烯片分散液滴加至该夹心结构表面,并进一步覆盖另一碳纳米管膜结构,从而形成一多层夹心结构。该步骤为可选择步骤。另外,可分别将多个已经通过氧化石墨烯片分散液浸润的碳纳米管膜结构进行层叠,得到所述多层夹心结构。

[0050] 步骤三,使该被氧化石墨烯片浸润的碳纳米管膜结构干燥,从而使该氧化石墨烯片与该碳纳米管膜结构复合,形成一石墨烯-碳纳米管复合膜。

[0051] 当该氧化石墨烯片分散液干燥后,该碳纳米管膜结构表面形成一氧化石墨烯片层。该氧化石墨烯片层中的氧化石墨烯片可在碳纳米管膜结构表面连续或离散的分布,视氧化石墨烯片分散液的滴加次数及浓度而定。请参阅图 5,该石墨烯-碳纳米管复合膜中,至少一氧化石墨烯片覆盖该碳纳米管膜结构中至少一微孔。优选地,多个氧化石墨烯片均匀的分别覆盖该碳纳米管膜结构中的多个微孔。

[0052] 该多层夹心结构包括多层碳纳米管膜结构与多层氧化石墨烯片相间层叠。本实施例中,该夹心结构为两层碳纳米管膜结构与一层氧化石墨烯片形成的三层夹心结构。该多层夹心结构中,相邻两层碳纳米管膜结构中的碳纳米管夹持该氧化石墨烯片层中的氧化石墨烯片,从而使该氧化石墨烯片更稳定的固定在该三层夹心结构中。

[0053] 干燥后,该氧化石墨烯片通过范德华力吸附于所述碳纳米管膜结构表面。为使结合更牢固,在形成所述石墨烯-碳纳米管复合膜后,可进一步处理该石墨烯-碳纳米管复合膜,使该氧化石墨烯片与该碳纳米管膜中的碳纳米管键合连接。

[0054] 该处理步骤具体可为通过激光或紫外光照射该石墨烯-碳纳米管复合膜;或通过高能粒子(high-energy particle)轰击该石墨烯-碳纳米管复合膜。经处理后,该氧化石墨烯片中的碳原子与碳纳米管中的碳原子通过 sp³ 杂化形成共价键连接,从而使氧化石墨烯片更稳定的固定于该碳纳米管膜结构表面。该步骤为可选择步骤,当本方法不包括该步骤时,该氧化石墨烯片通过范德华力与该碳纳米管结合。

[0055] 步骤四,将所述石墨烯-碳纳米管复合膜覆盖一支撑体。

[0056] 该支撑体具有至少一通孔,该石墨烯-碳纳米管复合膜覆盖该通孔的部分悬空设置。该支撑体可以为一透射电镜微栅中常用的金属网格或其它材料制成的网格。本实施例中的支撑体为一圆片状金属网格,该金属网格具有多个通孔。

[0057] 当该石墨烯-碳纳米管复合膜面积较大时,可进一步包括:将多个支撑体间隔排列;将该石墨烯-碳纳米管复合膜整个覆盖该多个支撑体;以及从相邻的两个支撑体之间断开该石墨烯-碳纳米管复合膜,从而一次性形成多个表面覆盖有石墨烯-碳纳米管复合膜的支撑体。具体地,可以采用激光束聚焦照射两相邻的支撑体之间,烧断该石墨烯-碳纳米管复合膜。本实施例中,该激光束功率为 5~30 瓦(W),优选为 18W。

[0058] 进一步地,可使用有机溶剂处理覆盖在支撑体上的石墨烯-碳纳米管复合膜,使该石墨烯-碳纳米管复合膜和支撑体结合紧密,并沿支撑体边沿去除多余的石墨烯-碳纳米管复合膜,即制成透射电镜微栅。

[0059] 上述有机溶剂为常温下易挥发的有机溶剂,如乙醇、甲醇、丙酮、二氯乙烷或氯仿,本实施例中采用乙醇。该有机溶剂可直接滴在石墨烯-碳纳米管复合膜表面,使该石墨烯-碳纳米管复合膜和支撑体结合紧密。另外,可将上述覆盖有石墨烯-碳纳米管复合膜的支撑体整个浸入盛有有机溶剂的容器中浸润。该去除支撑体以外多余的石墨烯-碳纳米管复合膜的步骤可为通过一激光束聚焦,并沿该支撑体边沿照射一周,烧蚀该石墨烯-碳纳米管复合膜,从而去除支撑体外多余的石墨烯-碳纳米管复合膜。该步骤为可选择步骤。

[0060] 进一步地,在步骤三或步骤四后,可对所述石墨烯-碳纳米管复合膜进行一热处理步骤,该热处理步骤在真空或保护气体下进行,热处理温度为 100℃至 300℃,优选为 200℃。该保护气体可以选择为氮气及惰性气体中的一种或几种。经过热处理后的石墨烯-碳纳米管复合膜的导电性得到提高,有利于提高透射电镜照片的分辨率。

[0061] 当该碳纳米管膜结构包括功能化碳纳米管时,该加热步骤还可以使功能化石墨烯片中的官能团与碳纳米管膜结构中的官能团发生反应结合,从而使功能化石墨烯片中的碳原子与碳纳米管膜结构中的碳原子通过官能团相互结合。具体地,该功能化石墨烯片中的官能团可以设计成与碳纳米管膜结构中的官能团相匹配,从而可以发生化学反应。

[0062] 本发明实施例所提供的透射电镜微栅的制备方法具有以下优点。首先,由于碳纳米管膜及由碳纳米管膜形成的碳纳米管膜结构具有自支撑性,可方便地铺设及层叠,另外,也可方便地将一碳纳米管膜结构覆盖在另一表面具有氧化石墨烯片的碳纳米管膜结构上,使两碳纳米管膜结构夹持其间的氧化石墨烯片。其次,该采用激光、紫外光或高能粒子处理该石墨烯-碳纳米管复合膜的方法可使该氧化石墨烯片与碳纳米管膜通过共价键更牢

固地结合。再次,当将碳纳米管膜结构共价功能化处理,可更有利于与功能化石墨烯片结合,使两者结合更为稳定。另外,由于该碳纳米管膜结构具有极大的比表面积,因此具有较大粘性,可良好的黏附于所述支撑体上,通过有机溶剂处理,该碳纳米管膜结构与该支撑体的结合更为牢固。进一步地,所述氧化石墨烯-碳纳米管复合膜可一次覆盖在多个支撑体上,方法简单、快捷,通过去除支撑体以外的石墨烯-碳纳米管复合膜,可批量制备性质稳定的透射电镜微栅。

[0063] 可以理解,本发明上述方法中的氧化石墨烯片可以采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-碳纳米管复合膜,并覆盖于所述支撑体表面。

[0064] 请参阅图 5,图 6 及图 7,本发明提供一种透射电镜微栅 100,其包括一支撑体 110 及覆盖在支撑体 110 表面的一石墨烯-碳纳米管复合膜 120。

[0065] 该石墨烯-碳纳米管复合膜 120 包括至少一碳纳米管膜结构 122 及多个功能化石墨烯片 124 设置于该碳纳米管膜结构 122 表面。该碳纳米管膜结构 122 包括多个微孔 126,该微孔 126 的尺寸与该功能化石墨烯片 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 覆盖。具体地,该功能化石墨烯片可以为氧化石墨烯片。优选地,多个氧化石墨烯片均匀覆盖该碳纳米管膜结构 122 中的多个微孔 126。

[0066] 该碳纳米管膜结构 122 包括多个碳纳米管,该多个碳纳米管相互交叉以定义多个微孔 126。该碳纳米管膜结构 122 中的碳纳米管可以无序或有序的方式排列。当该碳纳米管无序排列时,该多个碳纳米管可相互缠绕的形成所述碳纳米管膜结构 122。当该碳纳米管有序排列时,该多个碳纳米管可分别沿几个确定的方向延伸,并相互交叉。可以理解,该碳纳米管膜结构 122 中碳纳米管的排列方式不限,只需由多个碳纳米管相互搭接形成微小的通孔,支撑覆盖于该微小通孔上的功能化石墨烯片 124 即可。该碳纳米管膜结构 122 可进一步包括一个或多个化学官能团与碳纳米管中的一个或多个碳原子通过共价键连接。与功能化石墨烯相似,该化学官能团可以为含氧官能团、含氮官能团、羟基、含磷官能团、含硫官能团及含卤素取代基中的一种或多种。

[0067] 具体地,请一并参阅图 3 及图 4,该碳纳米管膜结构 122 可包括多层碳纳米管膜层叠设置。该碳纳米管膜为从一碳纳米管阵列拉取获得,包括多个基本沿同一方向择优取向且平行于碳纳米管膜表面排列的碳纳米管。所述碳纳米管通过范德华力首尾相连。该碳纳米管膜结构 122 中多层碳纳米管膜相互交叉且层叠设置。由于每层碳纳米管膜中,碳纳米管沿一个方向择优取向排列,因此,相邻两层碳纳米管膜中的碳纳米管间具有一交叉角度 α , $0^\circ < \alpha \leq 90^\circ$ 。本实施例优选为 $\alpha = 90^\circ$ 。以 90° 相互交叉的碳纳米管可定义多个矩形微孔 126,从而在使用透射电镜微栅 100 观测样品颗粒时对样品颗粒提供一参考坐标,方便样品颗粒的定位及识别。

[0068] 请参阅图 5 及图 7,该碳纳米管膜结构 122 包括多个交叉的碳纳米管线 128,该碳纳米管线 128 包括并排且通过范德华力聚拢的碳纳米管,进一步地,该碳纳米管线 128 包括通过范德华力首尾相连且基本沿同一方向择优取向排列的碳纳米管。该交叉的碳纳米管线 128 在该碳纳米管膜结构 122 中定义多个微孔 126。该碳纳米管膜结构 122 的微孔 126 的尺寸与碳纳米管膜的层数有关。该碳纳米管膜结构 122 中碳纳米管膜的层数不限,优选为 2~4 层。该碳纳米管膜结构 122 中微孔 126 的尺寸可为 1 纳米~1 微米,优选地,100 纳米以下的微孔可达到 60%以上。

[0069] 该功能化石墨烯片 124 包括一层或多层石墨烯,该功能化石墨烯片 124 的尺寸大于该碳纳米管膜结构 122 中微孔 126 的尺寸,并完全覆盖该微孔 126。该功能化石墨烯片 124 的尺寸为 2 纳米~100 微米。优选地,该功能化石墨烯片 124 的尺寸为 2 纳米~50 微米。本实施例采用一氧化石墨烯片,该氧化石墨烯片包括 1 层~3 层氧化石墨烯。

[0070] 进一步地,该功能化石墨烯片 124 中的碳原子与该碳纳米管中的碳原子可通过 sp^3 杂化键合,从而使该功能化石墨烯片 124 稳定的固定于该碳纳米管膜结构 122 上。或者,当该碳纳米管膜结构 122 具有至少一化学官能团时,该功能化石墨烯片 124 中的官能团可以与该碳纳米管膜结构 122 中的官能团通过化学键连接。即,该功能化石墨烯片 124 与该碳纳米管膜结构 122 之间的结合可通过范德华力、碳原子之间的共价键或者官能团之间的化学键连接。

[0071] 进一步地,该石墨烯-碳纳米管复合膜 120 可包括多个碳纳米管膜结构 122 层叠设置及多个功能化石墨烯片 124 分别设置于相邻的两碳纳米管膜结构 122 之间。请参阅图 8,该功能化石墨烯片 124 可设置于两碳纳米管膜结构 122 之间,被两碳纳米管膜结构 122 中的碳纳米管线 128 夹持,从而使该功能化石墨烯片 124 稳定的固定于该碳纳米管膜结构 122 上。

[0072] 该支撑体 110 可为一具有一个或多个通孔 112 的金属片。该支撑体 110 可为一透射电镜中常用的金属网格。该金属网格的材料为铜或其他金属材料。该石墨烯-碳纳米管复合膜 120 基本覆盖该支撑体 110,从而使该石墨烯-碳纳米管复合膜 120 能够通过该支撑体 110 部分悬空设置,本实施例中,该石墨烯-碳纳米管复合膜 120 具有与该支撑体 110 相等的面积及形状,并完全覆盖该支撑体 110 的所有通孔 112。另外,该支撑体 110 的通孔 112 的孔径可以远大于碳纳米管膜结构 122 具有的微孔 126 的尺寸,且大于该功能化石墨烯片 124 的尺寸。本实施例中,该支撑体的通孔 112 的直径为 10 微米~2 毫米。

[0073] 可以理解,该透射电镜微栅 100 也可采用其他材料(如陶瓷、玻璃或石英)制成的网格代替金属网格作为所述支撑体 110。

[0074] 本实施例透射电镜微栅 100 在应用时,待观察的样品 200 被设置于该透射电镜微栅 100 表面。具体地,请参阅图 9 及图 10,该样品 200 设置于覆盖该碳纳米管膜结构 122 的微孔 126 的功能化石墨烯片 124 表面。该样品 200 可以为纳米颗粒,如纳米线、纳米球或纳米管等。该样品 200 的尺寸可小于 1 微米,优选为 10 纳米以下。请参阅图 10 及图 11,其为将一纳米金分散液滴加至上述透射电镜微栅 100 的表面,干燥后在透射电镜下观察得到的不同分辨率的透射电镜照片。图中黑色颗粒为待观察的纳米金颗粒。

[0075] 本发明实施例提供的透射电镜微栅 100 具有以下优点。

[0076] 首先,该功能化石墨烯片 124 起承载样品 200 作用,大量样品 200 可均匀分布于功能化石墨烯片 124 表面,可用于测量样品 200 粒径的统计分布,以及观察该大量样品 200 在功能化石墨烯片 124 表面的自组装特性。由于该功能化石墨烯片 124 覆盖该微孔 126,该样品 200 可以被该功能化石墨烯片 124 承载,从而均匀分布于该碳纳米管膜结构 122 的微孔 126 上方,从而提高了该透射电镜微栅 100 对样品的承载概率,并且改进了透射电镜微栅 100 对样品的支撑性能。

[0077] 其次,相较于石墨烯片,功能化石墨烯片 124 更易于在碳纳米管膜结构 122 表面平整的展开,形成一厚度均匀的衬底,避免影响对分布于其上的样品 200 的观测。

[0078] 再次,以现有的方法制备的功能化石墨烯片 124 的尺寸较小,因此,由于碳纳米管膜结构 122 具有纳米级微孔 126(尺寸在 1 纳米以上,且小于 1 微米),故该功能化石墨烯片 124 的尺寸无须太大,也可完全覆盖该微孔 126,从而使该透射电镜微栅 100 可用于观察的有效面积达到最大,避免了由于微孔过大,造成功能化石墨烯片 124 无法完全覆盖微孔的情况。

[0079] 第四,该石墨烯片具有极薄的厚度,单层石墨烯的厚度约 0.335 纳米,在透射电镜观察中产生的衬度噪声较小,从而可获得分辨率更高的透射电镜照片。另外,具有小直径(如 2 微米以下)通孔的金属网格通过光刻或其它复杂且高成本工艺制备。而本实施例中,该支撑体 110 的孔径无需很小,因此该支撑体 110 的成本大大降低。

[0080] 第五,由于用于从碳纳米管阵列中拉取获得的碳纳米管膜纯净度高,无需通过热处理去除杂质。该拉取制备碳纳米管膜的方法简单,有利于降低该透射电镜微栅 100 的成本。本实施例透射电镜微栅 100 对承载于其上的待观测样品的形貌和结构分析等干扰小,对纳米颗粒样品的高分辨像影响很小。

[0081] 进一步地,由于碳纳米管膜结构 122 及功能化石墨烯片 124 均由碳原子键合形成,且具有相似的结构,故该碳纳米管膜结构 122 与功能化石墨烯片 124 具有良好的匹配性,可通过碳原子之间的共价键或官能团之间成键形成一体结构,便于使用或长时间保存。

[0082] 另外,该石墨烯-碳纳米管复合膜 120 可包括至少两碳纳米管膜结构 122,并夹持设置于该两石墨烯-碳纳米管复合膜 120 之间的功能化石墨烯片 124。此种结构可使该透射电镜微栅 100 具有更稳定的结构,便于重复使用或长时间保存。

[0083] 本领域技术人员可以理解,上述氧化石墨烯片及碳纳米管膜结构中的微孔均为矩形或不规则多边形结构,上述该氧化石墨烯片的尺寸均指从该氧化石墨烯片边缘一点到另一点的最大直线距离,该微孔的尺寸均指从该微孔内一点到另一点的最大直线距离。

[0084] 另外,本领域技术人员还可在本发明精神内做其他变化,当然,这些依据本发明精神所做的变化,都应包含在本发明所要求保护的范围之内。

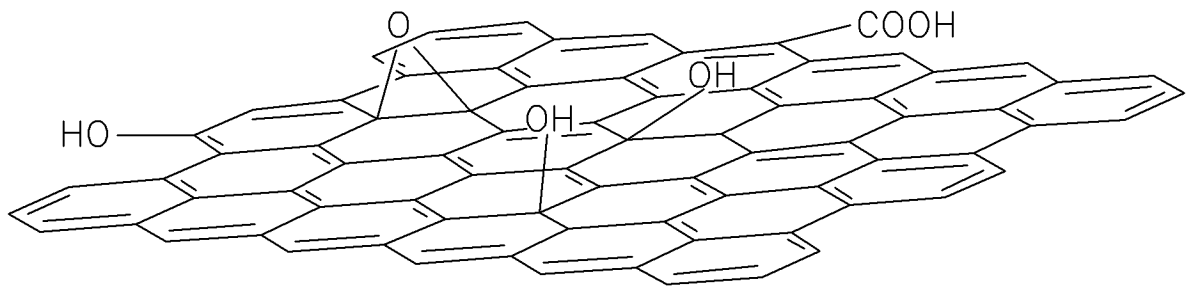


图 1

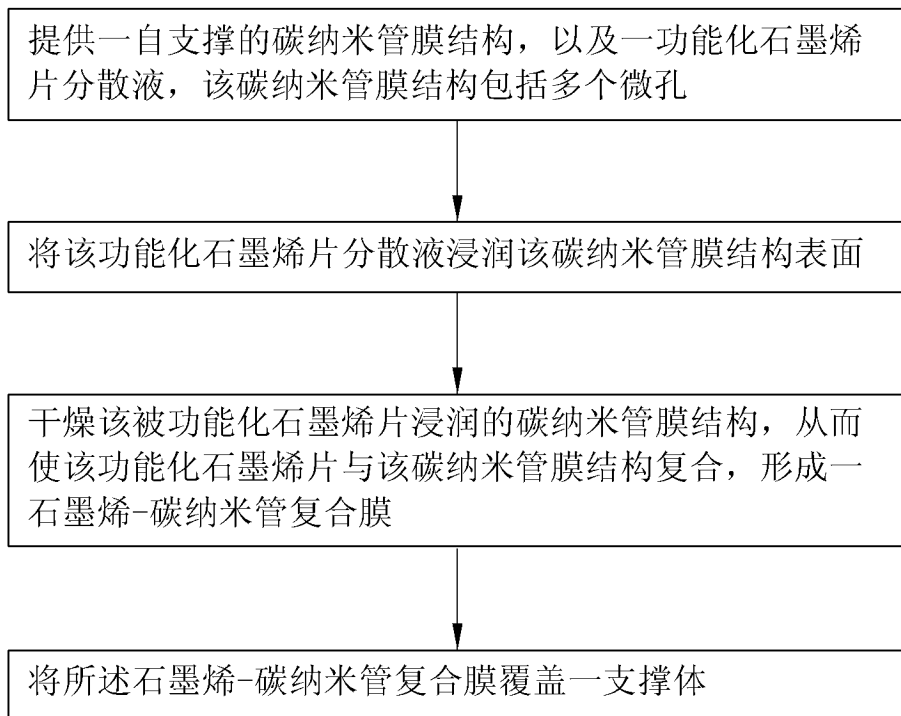


图 2

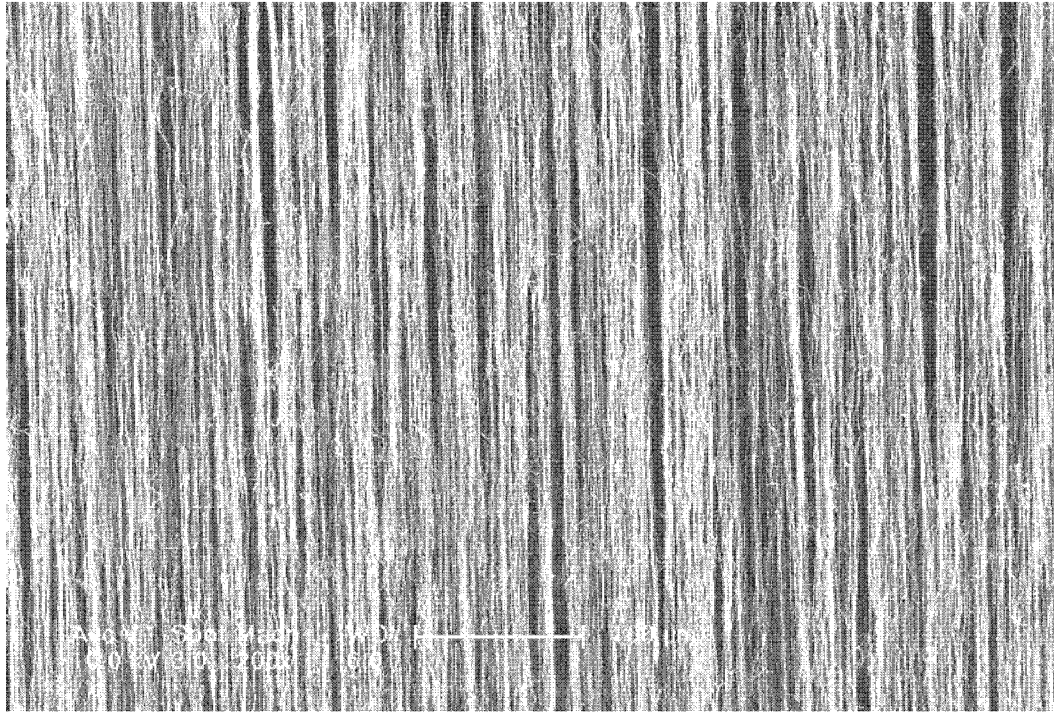


图 3

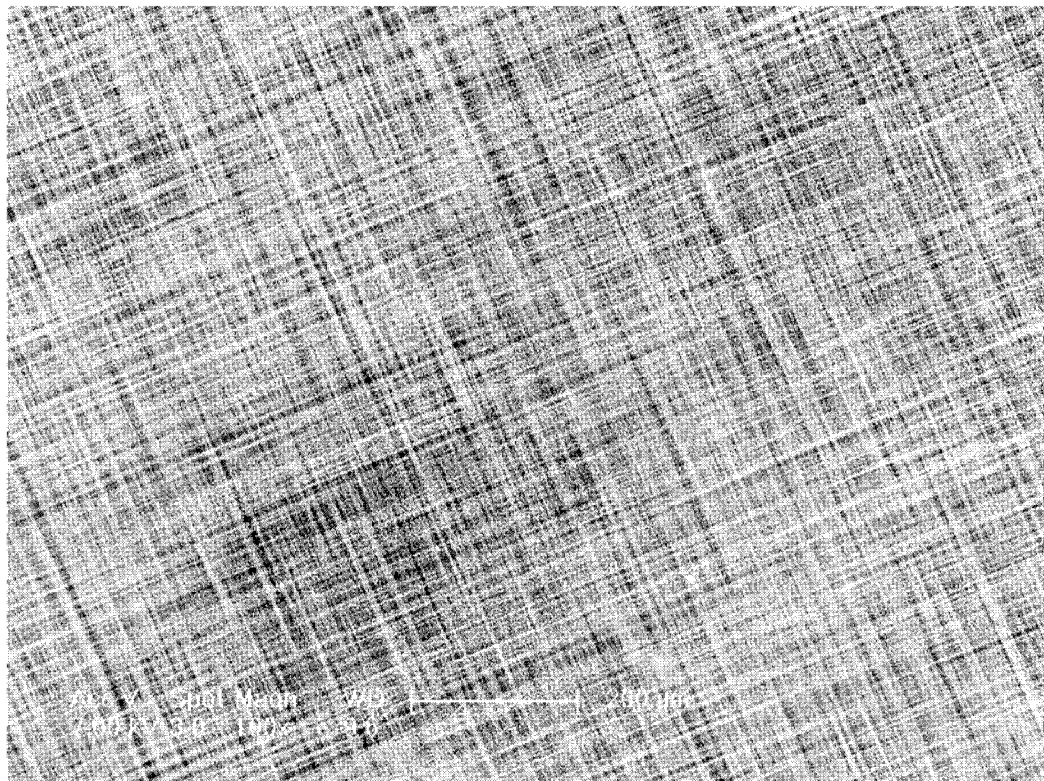


图 4

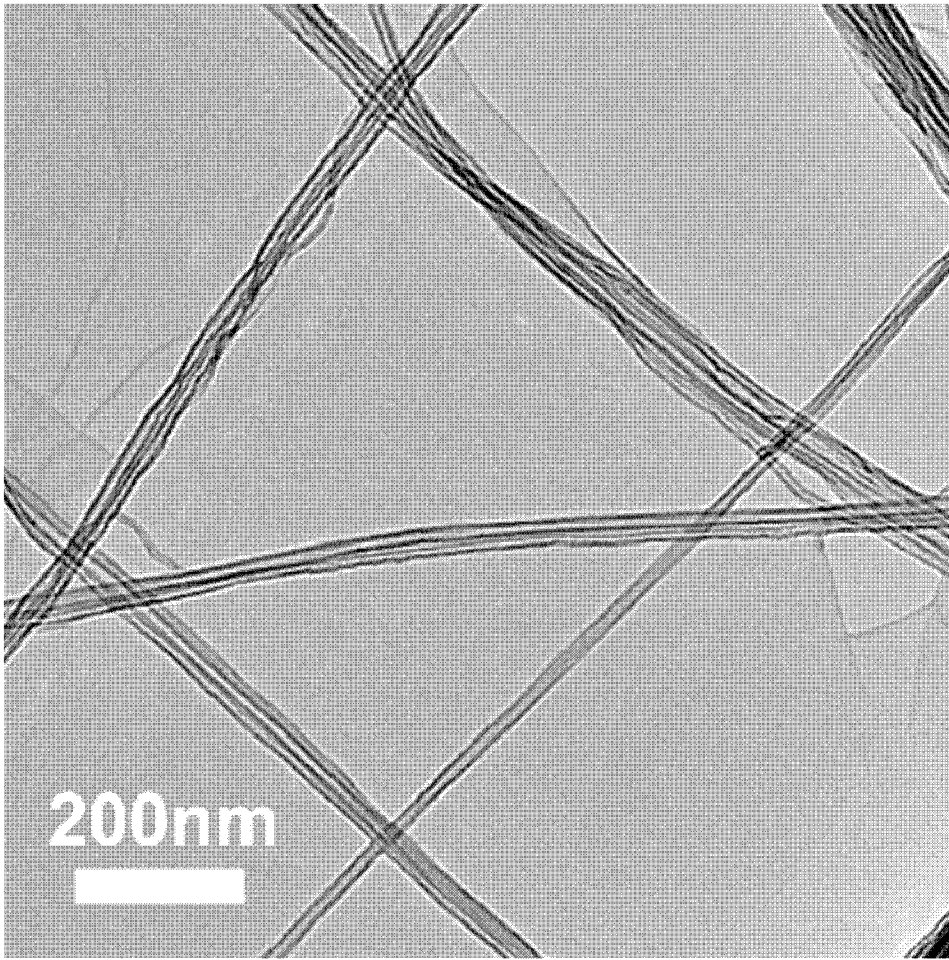


图 5

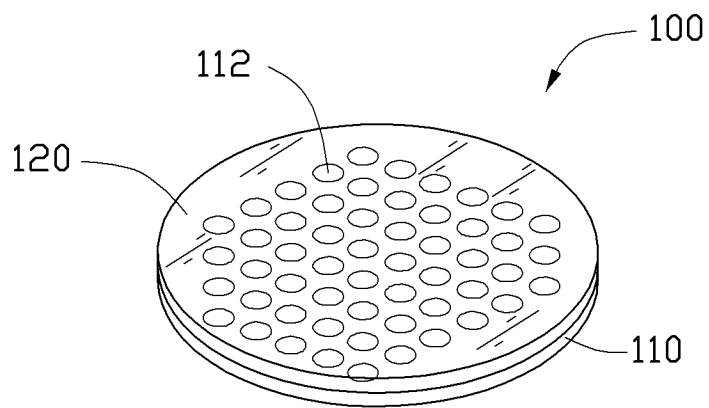


图 6

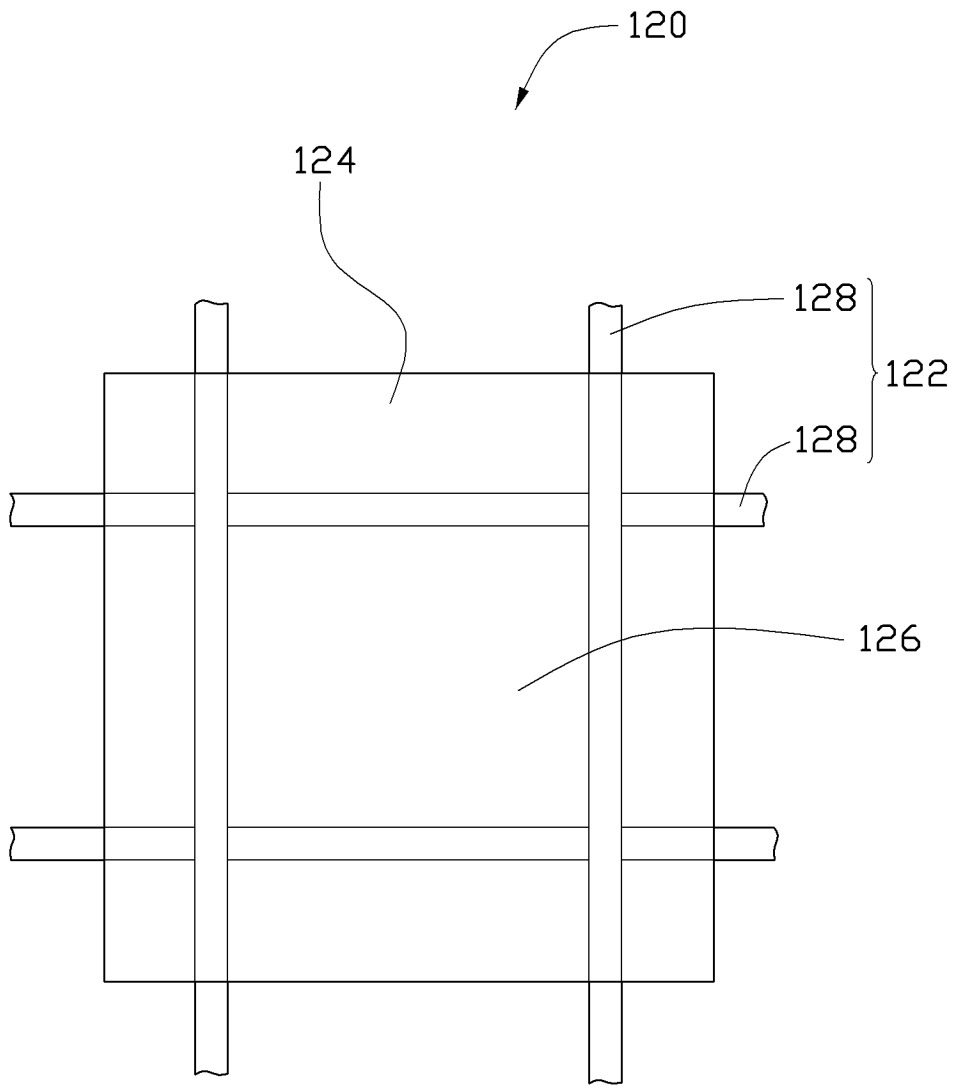


图 7

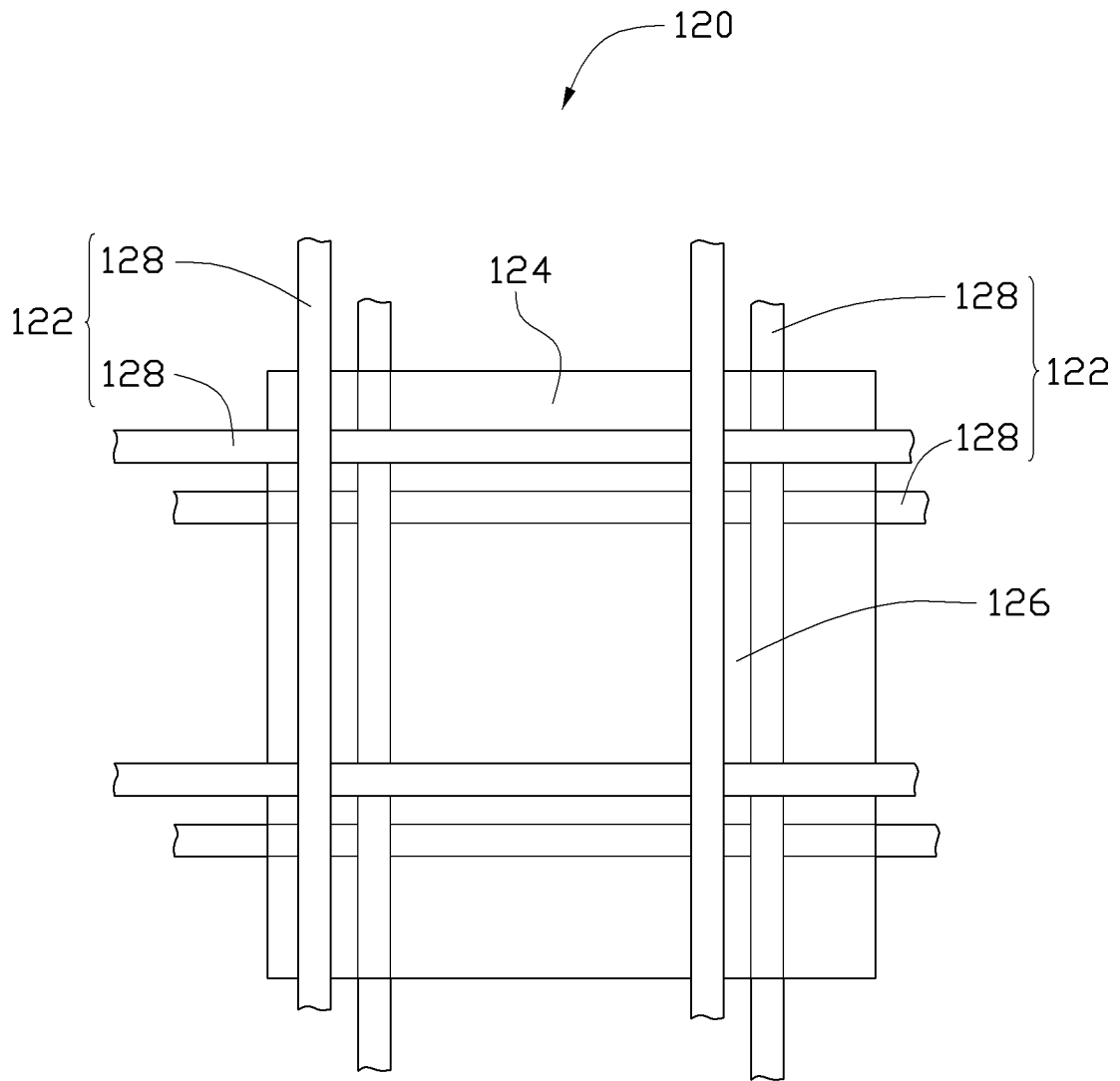


图 8

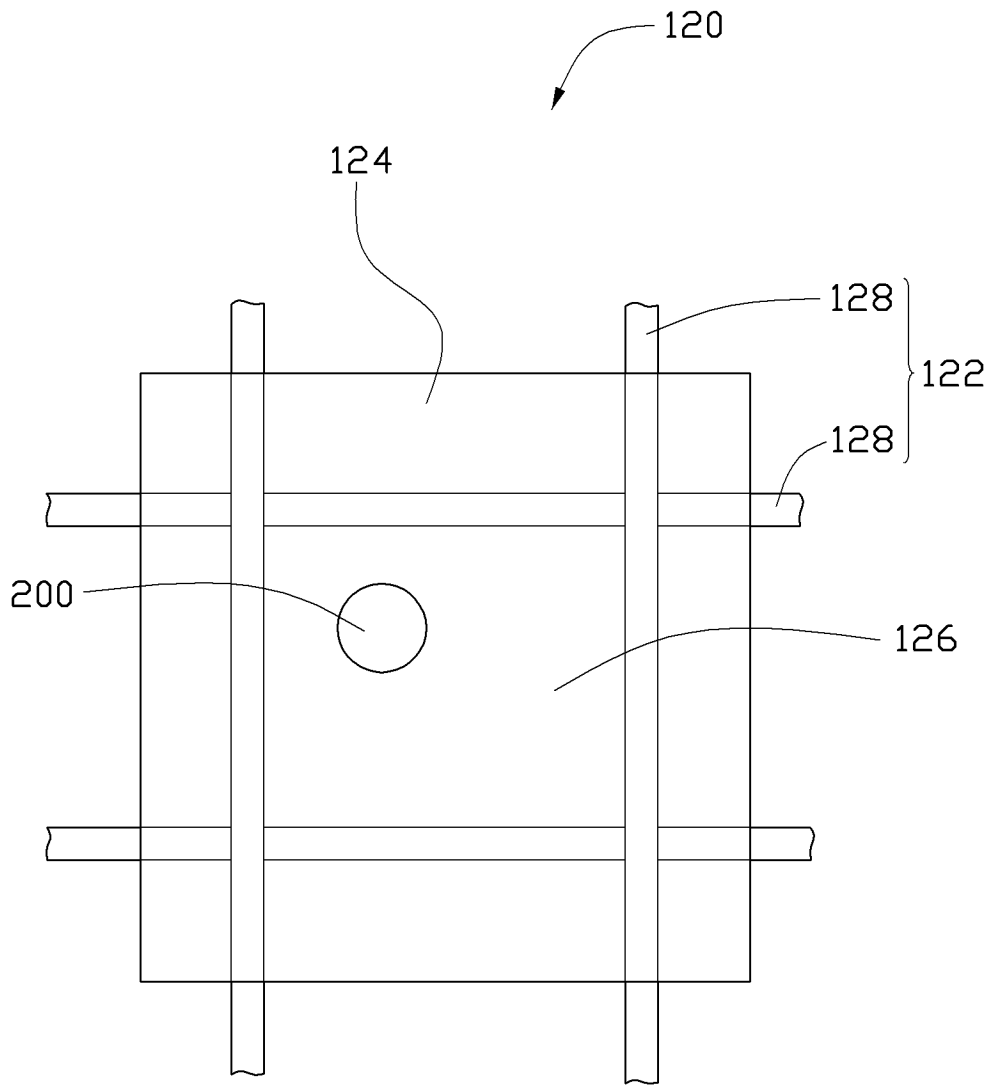


图 9

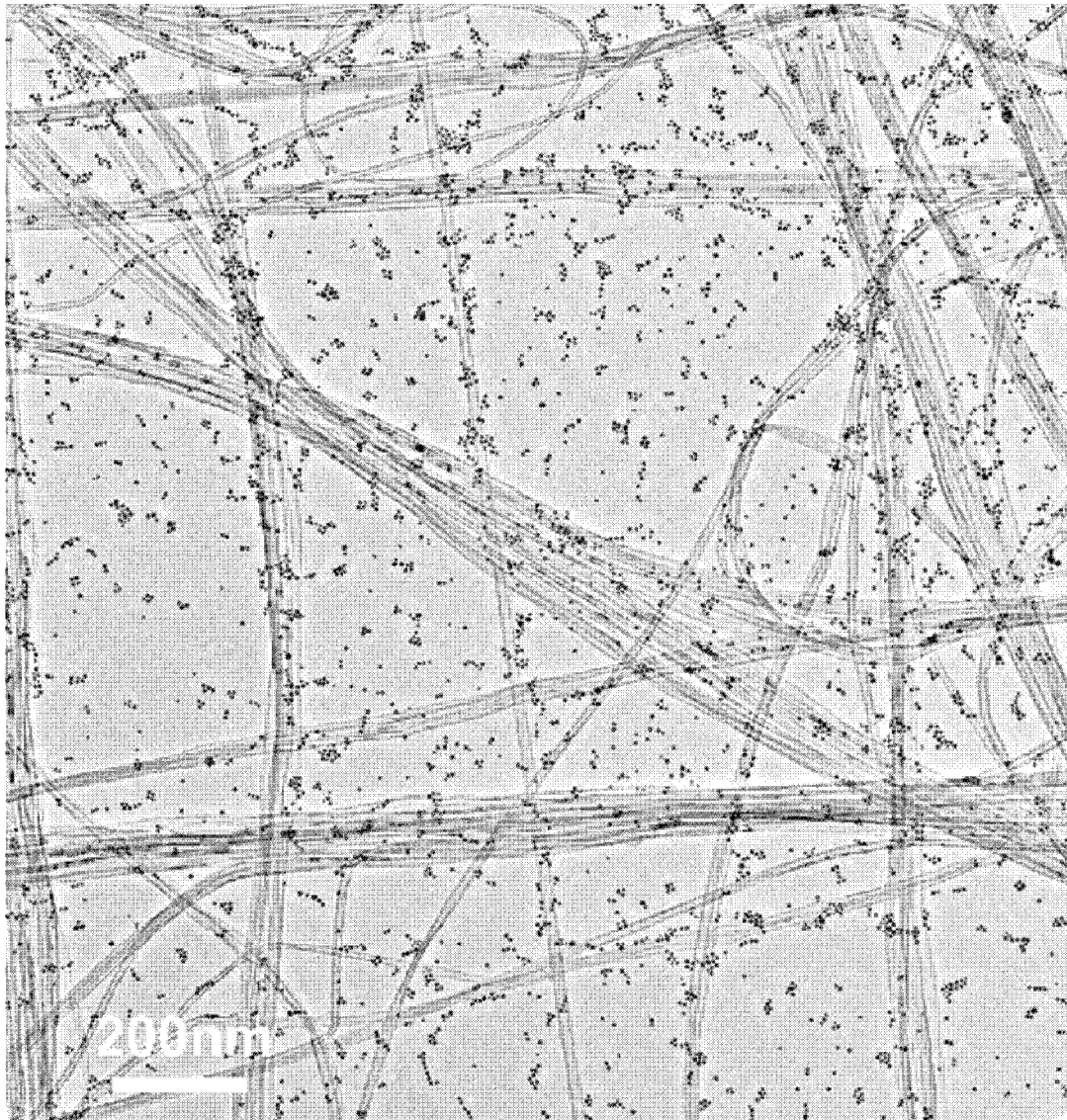


图 10

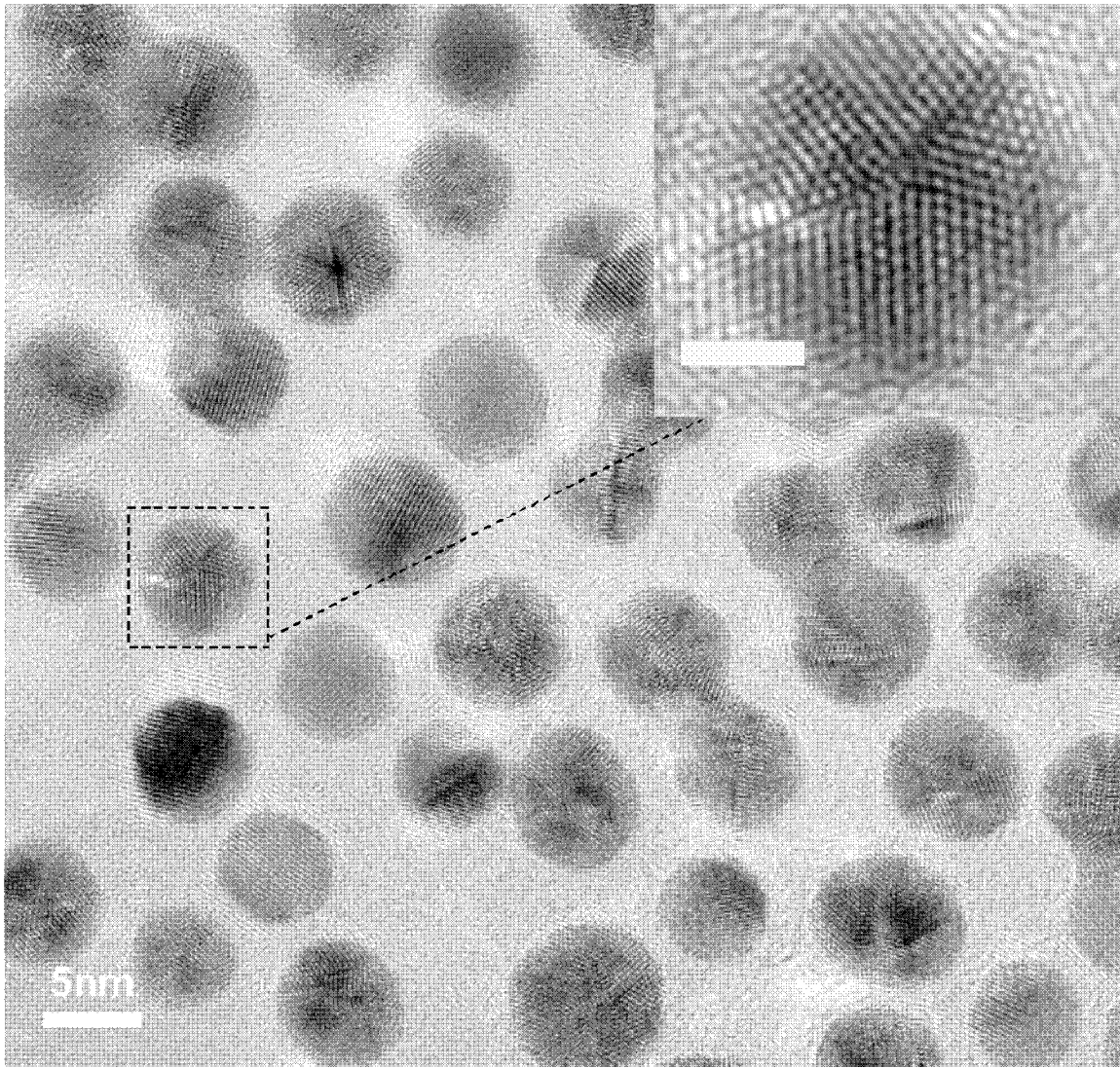


图 11