# (19) 中华人民共和国国家知识产权局



# (12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 109668911 B (45) 授权公告日 2021.09.24

- (21) 申请号 201710953015.3
- (22) 申请日 2017.10.13
- (65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 109668911 A
- (43) 申请公布日 2019.04.23
- (73)专利权人 香港理工大学 地址 中国香港九龙红磡理工大学陈鲍雪莹 楼10楼1009室
- (72)发明人 余兆丰 徐旭辉 王婷
- (74) 专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司 72003

代理人 冯志云 张福根

- (51) Int.Cl.
  - GO1N 23/20 (2018.01) CO1F 17/36 (2020.01) **CO1G 21/16** (2006.01) B82Y 40/00 (2011.01)
- (56) 对比文件
  - CN 102269772 A,2011.12.07
  - CN 104807859 A,2015.07.29
  - JP 2006124787 A,2006.05.18

#### (54) 发明名称

一种原位透射电子显微镜观测纳米颗粒生 长的方法

# (57) 摘要

109668911

本发明提供了一种原位透射电子显微镜 (TEM) 观测纳米颗粒生长的方法,取形成玻璃的 原料成分与形成纳米颗粒的原料成分混合均匀, 加热至熔融,降温以形成玻璃前驱体材料;将玻 璃前驱体材料研磨成微米尺寸的颗粒,分散至 □ TEM加热芯片上用于原位TEM测试;在TEM环境下 将加热芯片加热到一定温度并保温,以观测纳米 颗粒在玻璃前驱体中的形核、生长等过程。本发 明的观测方法在原位条件下,纳米颗粒可以在玻 云 璃前驱体材料中形核结晶、生长,可实现高温、高 稳定性以及高分辨的原位TEM观测,操作更加简 CN 105081352 A,2015.11.25

ting wang 等.In Situ Observation of Nucleation and Crystallization of a Single Nanoparticle in Transparent Media. .2020,第15533-15540页.

V Goncharuk 等.Nucleation and crystallization behavior of RE-doped tellurite glasses. «IOP Conference Series: Materials Science and Engineering ».2015, 第1-6页.

J. Rankin.In situ TEM sintering of nano-sized ZrO2 particles. «Materials Science and Engineering》.1995,第48-53页.

p. fredrickx 等.A TEM study of nanoparticles in lustre glazes. «Applied Physics A》.2004,第283-288页.

Petra Bele 等.Image Processing for TEM Micrographs of Platinum Nanoparticles on Glassy Carbon. 《MICROSCOPY AND ANALYSIS NANOTECHNOLOGY SUPPLEMENT》.2007,5-8页.

宙杳员 高世芝

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

便,观测效果优异且可对纳米颗粒生长速度进行 调节,对于推动、扩大纳米材料的研究和应用都 具有重要的价值。



1.一种原位透射电子显微镜观测纳米颗粒生长的方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1:取形成玻璃的原料成分与形成所述纳米颗粒的原料成分混合均匀,加热至玻璃熔融,降温以形成玻璃前驱体材料;

S2:将步骤S1所得的玻璃前驱体材料研磨成微米尺寸的颗粒,分散至用于原位透射电子显微镜观测的加热芯片上;以及

S3:将所述加热芯片加热并保温,以观测纳米颗粒的形核、结晶以及生长过程。

2.根据权利要求1所述的原位透射电子显微镜观测纳米颗粒生长的方法,其特征在于, 所述纳米颗粒为金属单质、半导体材料或金属氧化物的纳米颗粒。

3.根据权利要求2所述的原位透射电子显微镜观测纳米颗粒生长的方法,其特征在于, 所述金属单质为金、银或铜。

4.根据权利要求2所述的原位透射电子显微镜观测纳米颗粒生长的方法,其特征在于, 所述半导体材料为硫化物类、非金属氧化物类、氟化物类、硅酸盐类或钙钛矿类的半导体材料。

5.根据权利要求1所述的原位透射电子显微镜观测纳米颗粒生长的方法,其特征在于, 所述玻璃的原料成分与所述纳米颗粒的原料成分的摩尔比为10:1~40:1。

6.根据权利要求5所述的原位透射电子显微镜观测纳米颗粒生长的方法,其特征在于, 所述玻璃的原料成分为硅酸盐玻璃、硼酸盐玻璃或铝酸盐玻璃的原料成分。

7.根据权利要求1-6任一项所述的原位透射电子显微镜观测纳米颗粒生长的方法,其特征在于,所述步骤S1进一步包括以下步骤:

S11:取形成玻璃的原料成分与形成所述纳米颗粒的原料成分混合均匀得混合料;

S12:将步骤S11所得的混合料在800~1750℃的温度下烧结0.5~1.5h得到玻璃前驱体 溶液;以及

S13:将步骤S12所得的玻璃前驱体溶液置于温度为200~500℃的加热板上,压延成型, 从而形成所述玻璃前驱体材料。

8.根据权利要求7所述的原位透射电子显微镜观测纳米颗粒生长的方法,其特征在于, 所述步骤S11包括:取形成玻璃的原料成分与形成所述纳米颗粒的原料成分,加入1~3倍体 积的无水乙醇研磨使其混合均匀得混合料。

9.根据权利要求1-6任一项所述的原位透射电子显微镜观测纳米颗粒生长的方法,其特征在于,所述步骤S2进一步包括以下步骤:

S21:将步骤S1制得的玻璃前驱体材料研磨成粒径为0.5~10µm的微米尺寸;以及

S22:向步骤S21所得的微米尺寸的玻璃前驱体材料加入4~10倍体积的无水乙醇,将所得的混合物料分散至透射电子显微镜的加热芯片上。

10.根据权利要求1-6任一项所述的原位透射电子显微镜观测纳米颗粒生长的方法,其 特征在于,所述步骤S3包括:将所述加热芯片加热升温至100~750℃并保温,以观测纳米颗 粒在所述玻璃前驱体材料中的形核、结晶以及生长过程。

# 一种原位透射电子显微镜观测纳米颗粒生长的方法

#### 技术领域

[0001] 本发明涉及纳米材料领域,具体涉及一种原位透射电子显微镜观测纳米颗粒生长的方法。

### 背景技术

[0002] 近年来,纳米材料科学逐渐兴起并迅速成为材料学的研究热点之一。有研究表明, 纳米结构对于材料的性质有着关键性的影响,因此了解纳米材料的成核及生长过程对控制 其物理性能至关重要。

[0003] 透射电子显微镜 (TEM) 作为强有力的材料结构表征工具,可以分析得到材料原子 级高分辨像、电子衍射图、化学元素能谱等信息。TEM原位技术也是观测晶体详细生长动态 过程的重要技术之一,目前原位TEM观测主要是通过溶液法动态监控纳米颗粒的成核及生 长动力学过程。然而,以溶液作为基体材料虽然可以模拟纳米颗粒的生长环境,但是在原位 TEM观测过程中,由于离子及形成的纳米晶在液相中的高迁移率及较高的液相腔体厚度,导 致难以实现纳米颗粒的时间及空间高分辨的形核过程。此外,现有液相原位TEM芯片的可操 作温度在100℃以下,严重限制了原位TEM观测纳米颗粒样品的种类,并且难以实现TEM的真 空测试环境。

[0004] 目前的研究中,也存在采用固态前驱体材料测试原位TEM的技术,但由于低透过率,只能在样品边沿处观察到高分辨的纳米颗粒,在固态材料内部难以对样品进行高分辨 观察。

#### 发明内容

[0005] 为克服现有的纳米颗粒的原位TEM观测中存在的缺陷,本发明的目的是提供一种原位TEM观测纳米颗粒生长的方法,该方法不仅可适用于高温环境的原位TEM测试,还能实现高分辨TEM原位观察。

[0006] 本发明提供的原位TEM下观测纳米颗粒生长的方法包括以下步骤:

[0007] S1:取形成玻璃的原料成分与形成所述纳米颗粒的原料成分混合均匀,加热至玻璃熔融,降温以形成玻璃前驱体材料(非晶);

[0008] S2:将步骤S1所得的玻璃前驱体材料研磨成微米尺寸的颗粒,分散至用于原位TEM 测试的加热芯片上;以及

[0009] S3:将所述TEM的加热芯片加热并保温,以观测纳米颗粒的形核、结晶以及生长过程。

[0010] 本发明的方法中,所述纳米颗粒可以为常见的金属单质、金属氧化物或半导体材料的纳米颗粒。

[0011] 进一步地,所述金属单质包括但不限于金、银、铜等。

[0012] 进一步地,所述半导体材料包括但不限于硫化物类、非金属氧化物类、氟化物类、 硅酸盐类、钙钛矿类等常见种类的半导体材料。

[0013] 本发明的方法中,所述玻璃的原料成分与所述纳米颗粒的原料成分的摩尔比为 10:1~40:1。

[0014] 本发明的方法中,所述玻璃的原料成分可以为常见种类的硅酸盐玻璃、硼酸盐玻璃或铝酸盐玻璃的原料成分。

[0015] 本发明的方法中,所述步骤S1进一步包括以下步骤:

[0016] S11:取形成玻璃的原料成分与形成所述纳米颗粒的原料成分混合均匀得混合料;

[0017] S12:将步骤S11所得的混合料在800~1750℃的温度下烧结0.5~1.5h得到玻璃前 驱体溶液;以及

[0018] S13:将步骤S12所得的玻璃前驱体溶液置于温度为200~500℃的加热板上,压延成型,从而形成所述玻璃前驱体材料。

[0019] 进一步地,步骤S11中,可向形成玻璃的原料成分与形成纳米颗粒的原料成分中同时加入低沸点挥发性溶剂并进行研磨,以使各个原料成分混合均匀。例如,可以加入1~3倍体积的无水乙醇,研磨0.5~1h,溶剂挥发后得到混合料。

[0020] 进一步地,步骤S13中,压延形成的所述玻璃前驱体材料的厚度可以为1~25mm。

[0021] 本发明的方法中,所述步骤S2进一步包括以下步骤:

[0022] S21:将步骤S1制得的玻璃前驱体材料研磨成粒径为0.5~10µm的微米尺寸;以及

[0023] S22:向步骤S21所得的微米尺寸的玻璃前驱体材料加入4~10倍体积的无水乙醇,将所得的混合物料分散至TEM的加热芯片上。

[0024] 步骤S22中,混合物料分散至TEM加热芯片上之后,待乙醇蒸发完毕后用于TEM原位测试。

[0025] 进一步地,步骤S21中,研磨的时间可以为0.5~3h。

[0026] 本发明的方法中,所述步骤S3包括:将所述TEM的加热芯片加热升温至100~750℃ 并保温,以观测纳米颗粒在所述玻璃前驱体材料中的形核、结晶以及生长过程。

[0027] 进一步地,步骤S3中,保温时间根据纳米颗粒种类的不同或形核速率的要求可以为0.1~300min。

[0028] 本发明的观测方法引入了玻璃基质与纳米颗粒形成的固体玻璃前驱体材料,通过 高温熔融过程将形成纳米颗粒的原料成分离子均匀分散在非晶玻璃态环境中,利用玻璃前 驱体材料具有能够析出纳米颗粒的特性来实现原位TEM技术,进而为纳米材料的研究提供 更加有力的表征技术支持。

[0029] 玻璃前驱体材料作为微晶纳米颗粒前驱体,具有类似水溶液的特征,可以实现离子的运输,并可以通过改变退火温度、退火时间等因素来调控离子运输速率,有效控制离子在玻璃态中迁移速率,从而控制纳米颗粒的形核生长速率、尺寸大小及分布情况,因此可观测到纳米颗粒的完整形成过程,有利于深入研究纳米颗粒的形核结晶等。

[0030] 玻璃前驱体材料还具备高透过率,能够实现类似于固体优势的高分辨观察。而且, 玻璃前驱体材料在空气中长时间放置不会潮解,也不会在真空中蒸发,相结构不会发生改 变,可在高温状态下(低于1000℃)进行纳米颗粒生长过程且不会融化或蒸发。

[0031] 基于固体玻璃前驱体材料在生长纳米颗粒时的优异特性,其可适用于探索不同种 类的纳米颗粒的成核及生长过程,并可掌控生长速率,尤其适用于金属纳米颗粒、复杂半导 体材料的纳米晶颗粒的研究。

[0032] 综上所述,本发明的观测方法克服了现有观测方法通过溶液生长纳米颗粒的各种缺陷,采用玻璃前驱体材料进行纳米颗粒生长,同时实现了高温、高稳定性以及高分辨的原位TEM观测,常见的TEM装置都可以操作,更加简便,节约成本,观测效果优异且可对纳米颗粒生长速度进行调节,对于推动、扩大纳米材料的研究和应用都具有重要的价值。

#### 附图说明

[0033] 图1为本发明实施例2所观测的不同温度下NaGdF<sub>4</sub>纳米颗粒的形核生长过程TEM图 像;其中的 (a) - (c)、(d) - (f) 依次为430℃、300℃时按生长过程先后的TEM图像。

[0034] 图2为本发明原位TEM观测方法的观测示意图;其中,(a)为加热芯片的剖面示意 图;(b)为(a)的局部放大俯视图;(c)为观测过程中加热芯片中单个孔上的碳膜以及碳膜上 的微米尺寸的玻璃前驱体的俯视图;(d)为测试过程中电子束照射的侧视示意图。

[0035] 其中,附图标记说明如下:1、碳膜;2、导电体;3、硅;4、半导体氮化硅;5、微米尺寸的玻璃前驱体以及析出的纳米颗粒;6、电子束。

## 具体实施方式

[0036] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将进一步描述本发明的示例 性实施例的技术方案。

[0037] 以下实施例所使用的试剂如无特别说明则为市售商品,以下实施例所使用的操作 或仪器如无特别说明则为本领域常见的操作或仪器。

[0038] 用于实施例的TEM装置可以为常见装置,其加热芯片示意图如图2所示,包括碳膜 1、导电体2、硅3以及半导体氮化硅4,使用时将研磨成微米颗粒的玻璃前驱体材料5分散至 碳膜1上,电子束6照射,不同温度下观测析出的纳米颗粒在5中的形核、结晶以及生长过程。 [0039] 实施例1

[0040] (1) 按摩尔比取60Si0<sub>2</sub>-8B<sub>2</sub>0<sub>3</sub>-10K<sub>2</sub>0-8KF-8GdF<sub>3</sub>(99.99%),准确称量混合于玛瑙研 钵中,加入约150%体积的无水乙醇研磨0.5h使其混合均匀。

[0041] (2) 将步骤(1) 所得的混合料置于刚玉坩埚内,在空气气氛中于1450℃下烧结 0.5h,得到玻璃前驱体溶液。

[0042] (3) 将步骤(2) 得到的玻璃溶液倒至加热300℃的加热板上,压延成型,制备成玻璃 前驱体材料,其厚度可以为5-15mm。

[0043] (4) 将步骤(3) 得到的玻璃前驱体材料放在玛瑙研钵中研磨1-2h,形成粒径为2-10 µm的微米尺寸的玻璃前驱体。

[0044] (5)将步骤(4)得到的微米尺寸的玻璃前驱体颗粒用无水乙醇均匀分散到TEM加热芯片上,无水乙醇的加入量为玻璃前驱体体积的500%。

[0045] (6) 将步骤(5) 得到的TEM加热芯片放置在TEM加热杆中用于TEM原位测试,放大倍数为400K,加热芯片温度升温到430℃下保温0.1min-50min,能够详细观察纳米颗粒KGdF<sub>4</sub>的形核结晶以及长大过程。

[0046] 实施例2

[0047] (1) 按摩尔比取40Si0<sub>2</sub>-15A1<sub>2</sub>0<sub>3</sub>-12Na<sub>2</sub>C0<sub>3</sub>-8NaF-5GdF<sub>3</sub>(99.99%),准确称量混合于 玛瑙研钵中,加入约150%体积的无水乙醇研磨0.5h使其混合均匀。

[0048] (2) 将步骤(1) 所得的混合料置于刚玉坩埚内,在空气气氛中于1450℃下烧结 0.8h,得到玻璃前驱体溶液。

[0049] (3) 将步骤(2) 得到的玻璃溶液倒至加热320℃的加热板上,压延成型,制备成厚度为5-18mm的玻璃前驱体材料。

[0050] (4) 将步骤(3) 得到的玻璃前驱体材料放在玛瑙研钵中研磨1.5-2.5h,形成粒径为 0.5-6µm的微米尺寸的玻璃前驱体。

[0051] (5) 将步骤(4) 得到的微米尺寸的玻璃前驱体用无水乙醇均匀分散到TEM加热芯片上,无水乙醇的加入量为玻璃前驱体体积的600%。

[0052] (6) 将步骤(5) 得到的TEM加热芯片放置在TEM加热杆中用于TEM原位测试,放大倍数为400K,加热芯片温度升温(分别为430℃、300℃),并在该温度下保温0.2min-40min,能够详细观察纳米颗粒NaGdF<sub>4</sub>的形核结晶以及长大过程。纳米颗粒NaGdF<sub>4</sub>在不同温度下的生长过程请参见图1,由图1可见,温度降低,纳米颗粒的形核结晶时间增加,通过温度可控制纳米颗粒的生长速率。

[0053] 实施例3

[0054] (1) 按摩尔比取55Si0<sub>2</sub>-20A1<sub>2</sub>0<sub>3</sub>-15Na<sub>2</sub>C0<sub>3</sub>-5Ag0(99.99%),准确称量混合于玛瑙研 钵中,加入150%体积的无水乙醇研磨0.5h-1h使其混合均匀。

[0055] (2) 将步骤(1) 所得的混合料置于刚玉坩埚内,在空气气氛中于1550℃下烧结1h, 得到玻璃前驱体溶液。

[0056] (3) 将步骤(2) 得到的玻璃溶液倒至加热350℃的加热板上,压延成型,制备成厚度为10-25mm的玻璃前驱体材料。

[0057] (4) 将步骤(3) 得到的玻璃前驱体材料放在玛瑙研钵中研磨1.2-1.5h,形成粒径为 1-5µm的微米尺寸的玻璃前驱体。

[0058] (5) 将步骤(4) 得到的微米尺寸的玻璃前驱体用无水乙醇均匀分散到TEM加热芯片上,无水乙醇的加入量为玻璃前驱体体积的600%。

[0059] (6) 将步骤(5) 得到的TEM加热芯片放置在TEM加热杆中用于TEM原位测试,放大倍数为400K,加热芯片温度升温到400℃下保温0.15min-100min,能够详细观察金属纳米颗粒Ag的形核结晶以及长大过程。

[0060] 实施例4

[0061] (1) 按摩尔比取40Si0<sub>2</sub>-20A1<sub>2</sub>0<sub>3</sub>-20K<sub>2</sub>C0<sub>3</sub>-8Cu0(99.99%),准确称量混合于玛瑙研 钵中,加入220%体积的无水乙醇研磨0.8h使其混合均匀。

[0062] (2) 将步骤(1) 所得的混合料置于刚玉坩埚内,在空气气氛中于1450℃下烧结1h, 得到玻璃前驱体溶液。

[0063] (3) 将步骤(2) 得到的玻璃溶液倒至加热400℃的加热板上,压延成型,制备成厚度为1-10mm的玻璃前驱体材料。

[0064] (4) 将步骤(3) 得到的玻璃前驱体材料放在玛瑙研钵中研磨1-2h,形成粒径为1-5u m的微米尺寸的玻璃前驱体微米颗粒。

[0065] (5) 将步骤(4) 得到的微米尺寸的玻璃前驱体用无水乙醇均匀分散到TEM加热芯片上,无水乙醇的加入量为玻璃前驱体体积的700%。

[0066] (6) 将步骤(5) 得到的TEM加热芯片放置在TEM加热杆中用于TEM原位测试,放大倍

数为300K,加热芯片温度升温到350℃下保温0.1min-150min,能够详细观察金属纳米颗粒 Cu的形核结晶以及长大过程。

[0067] 实施例5

[0068] (1) 按摩尔比取45Si0<sub>2</sub>-15A1<sub>2</sub>0<sub>3</sub>-12K<sub>2</sub>C0<sub>3</sub>-3Au<sub>2</sub>0(99.99%),准确称量混合于玛瑙研 钵中,加入230%体积的无水乙醇研磨0.9h使其混合均匀。

[0069] (2) 将步骤(1) 所得的混合料置于刚玉坩埚内,在空气气氛中于1600℃下烧结 1.2h,得到玻璃前驱体溶液。

[0070] (3) 将步骤(2) 得到的玻璃溶液倒至加热420℃的加热板上,压延成型,制备成厚度 为2-20mm的玻璃前驱体材料。

[0071] (4) 将步骤(3) 得到的玻璃前驱体材料放在玛瑙研钵中研磨2h,形成粒径为0.5-5µ m的微米尺寸的玻璃前驱体颗粒。

[0072] (5) 将步骤(4) 得到的微米尺寸的玻璃前驱体用无水乙醇均匀分散到TEM加热芯片上,无水乙醇的加入量为玻璃前驱体体积的700%。

[0073] (6) 将步骤(5) 得到的TEM加热芯片放置在TEM加热杆中用于TEM原位测试,放大倍数为300K,加热芯片温度升温到280-300℃下保温0.2min-200min,能够详细观察金属纳米颗粒Au的形核结晶以及长大过程。

[0074] 实施例6

[0075] (1) 按摩尔比取22Si0<sub>2</sub>-56P<sub>2</sub>0<sub>5</sub>-3A1<sub>2</sub>0<sub>3</sub>-2Ti0<sub>2</sub>-6SrC0<sub>3</sub>-10Cs<sub>2</sub>C0<sub>3</sub>-5PbBr<sub>2</sub>-10KBr (99.99%),准确称量混合于玛瑙研钵中,加入200%体积的无水乙醇研磨1h使其混合均匀。

[0076] (2) 将步骤(1) 所得的混合料置于刚玉坩埚内,在空气气氛中于1100-1150℃下烧结1.4h,得到玻璃前驱体溶液。

[0077] (3) 将步骤(2) 得到的玻璃溶液倒至加热250℃的加热板上,压延成型,制备成厚度为1-10mm的玻璃前驱体材料。

[0078] (4) 将步骤(3) 得到的玻璃前驱体材料放在玛瑙研钵中研磨1-2h,形成粒径为1-5µ m的微米尺寸的玻璃前驱体颗粒。

[0079] (5) 将步骤(4) 得到的微米尺寸的玻璃前驱体用无水乙醇均匀分散到TEM加热芯片上,无水乙醇的加入量为玻璃前驱体体积的800%。

[0080] (6) 将步骤(5) 得到的TEM加热芯片放置在TEM加热杆中用于TEM原位测试,放大倍数为400K,加热芯片温度升温到100-180℃下保温0.1min-250min,能够详细观察半导体钙钛矿纳米颗粒CsPbBr<sub>3</sub>的形核结晶以及长大过程。

[0081] 由实施例1-6可以看出,本发明的观测方法简便易操作,可适用金属单质、半导体 材料等多种纳米颗粒的生长过程观测,适用性广,而且,本发明的方法还可以通过灵活控制 温度而控制纳米颗粒的形核生长速率,有利于观察到纳米晶体的更为完整、详细的形核、结 晶、生长过程。

[0082] 虽然为了说明本发明,已经公开了本发明的优选实施方案,但是本领域的技术人员应当理解,在不脱离权利要求书所限定的本发明构思和范围的情况下,可以对本发明做出各种修改、添加和替换。



图1



(b)



图2