

# 臨場液態腔體電子顯微鏡於奈米氫氣泡成長動態觀測之應用

## In Situ Liquid Cell TEM Applied on the Observation of Hydrogen Nanobubble Growth Dynamics

劉鈺誼、黃祖緯、曾繁根、陳福榮

Shih-Yi Liu, Tsu-Wei Huang, Fan-Gang Tseng, Fu-Rong Chen

最近臨場液態腔體電子顯微鏡的發明克服了傳統穿透式電子顯微鏡或掃描式電子顯微鏡難以觀察液態樣品的限制並已變成常規可得的技術，此技術能對於液體內所進行的物理現象或化學反應進行成像並且影像可具備奈米~埃等級的空間解析度。受惠於此突破性技術而有重大進展的領域則涵蓋了材料科學與生物醫學。此處，我們使用臨場液態腔體穿透式電子顯微術來研究奈米氫氣泡的產生與其穩定性並區分群聚與單一奈米氫氣泡之間在穩定性上有顯著的不同，此外也發展定量單一奈米氣泡所含有氫氣分子數量的方法，最後展示使用臨場液態腔體掃描式電子顯微術搭配自製的液體載台來觀察氣泡動態的實驗。

Recently, the invention of in situ liquid cell electron microscopy overcomes the limitation which liquid specimen is hard to be observed through conventional TEM (transmission electron microscope) or SEM (scanning electron microscope) and enables imaging physical phenomena or chemical reactions within liquid with nm ~ Å scale spatial resolution become routinely available. The significant progress fields benefit from this breakthrough technique could cover from material science to biomedical science. Here, we use in situ liquid cell TEM to investigate the generation and stability of hydrogen nanobubble and distinguish the different stabilities between a group of hydrogen nanobubbles and a single hydrogen nanobubble, moreover we also develop the method to quantify the hydrogen molecules amount within single nanobubble and finally we demonstrate the bubble dynamics via in situ liquid cell SEM with homemade liquid stage.

### 一、前言

自 1931 年 Ruska 發明首台穿透式電子顯微鏡以來，歷經超過半世紀的發展現已成為材料分析的利器，其功能涵蓋了原子分辨率影像、材料微區的晶體結構、化學組成及鍵結分析等，而相關的應用更橫跨了半導體、化工、製藥、鋼鐵等產業，然而

過去電子顯微鏡所具備的這些強大分析功能僅適用於固體材料，液體樣品則受限於電子顯微鏡腔體內部的真空環境而無法進行觀察，觀察含液體成分的樣品是自電子顯微鏡發明以來科學家努力的目標，然而直至西元 2000 年以前仍只能使樣品處於溼潤狀態下被觀察而不是被完整的液體所包覆，因此與真實觀察到液體內奈米尺度下所發生的物理現象與

化學反應之目標仍有落差，受惠於微機電製程技術的進步，現今已能常規的使用穿透式電子顯微鏡搭配微機電晶片來觀察液體樣品，其方式為將兩矽晶片以對貼或互嵌的方式封存液體樣品，用膠或 O 形環來隔絕電子顯微鏡的真空環境，而兩矽晶片之間的墊高層則可規範液體厚度（數十奈米至數微米），電子束可從晶片上的氮化矽窗口觀察液體樣品。因而從 2003 年至今，此一液態腔體穿透式電子顯微鏡技術 (Liquid Cell TEM) 在電化學<sup>(1,2)</sup>、奈米顆粒合成<sup>(3-5)</sup>、軟物質影像<sup>(6-8)</sup> 等領域有突破性的發展，然而多數軟物質材料 (例如病毒、蛋白質、高分子等) 的平均原子序 (含碳氫氧氮等元素) 與水分子的原子序差異不大而造成影像對比不明顯的現象，這也是現階段液態腔體穿透式電子顯微鏡技術需要克服的瓶頸，在這類樣品中唯有奈米氣泡可在液體中呈現良好的對比，這是由於氣體與液體兩者的密度差異巨大，所以當入射電子通過相同厚度的氣體層與液體層所衍生的電子散射次數差異足以產生良好的影像對比，這使得研究奈米氣泡的學者除了傳統觀測方式 (原子力顯微鏡<sup>(9)</sup>、掃描穿透 X 光顯微鏡<sup>(10)</sup>、光學顯微鏡<sup>(11)</sup> 等) 之外有更佳的選擇，這原因在於傳統觀測方式很難同時在空間解析度與時間解析度之間取得平衡而液態腔體穿透式電子顯微術則可兼顧二者，這使得追溯奈米氣泡的產生源起可向前推展到 10 奈米與數十毫秒的解析度，對於研究奈米氣泡的動態有重大的影響，奈米氣泡的潛在應用領域有能源<sup>(12,13)</sup>、表面清潔<sup>(14-16)</sup>、將雜質從液體中分離<sup>(17)</sup>、廢水處理<sup>(17)</sup>、醫療<sup>(18)</sup>，第一個以液態腔體穿透式電子顯微鏡來觀察奈米氣泡的實驗是由 E.R.White 等人於 2011 年所提出<sup>(19)</sup>，其後陸續有文獻觀察到以電解<sup>(20)</sup> 或電子束<sup>(21,22)</sup> 所誘發的奈米氫氣泡，前述文獻多著墨於單一氣泡的現象觀察或是針對單一氣泡的基本性質分析，然而實際情況下系統中僅有單一氣泡存在的案例並不常見，所以探究群聚奈米氣泡的基本性質對於發展未來產業上的潛在應用仍有其必要性，因此本研究用液態腔體穿透式電子顯微鏡與電子束產生奈米氣泡的方法，來捕捉群聚的奈米氣泡從一開始的成核、成長到相互聚整合併以至於最後的氣泡穩定或縮減的連續且完整動態過程，並以此實驗證據與現存奈

米氣泡相關的理論互相比較，以填補文獻上以液態腔體穿透式電子顯微鏡技術及傳統方法觀測奈米氣泡不足之處，最後更將液態腔體與桌上型掃描式電子顯微鏡 (Tabletop SEM) 結合來臨場觀測白金催化過氧化氫分解產生氧氣泡的過程以拓展電子顯微鏡於液體樣品觀察的應用。

## 二、實驗方法

### 1. 液態腔體晶片製備

實驗中所使用的液態腔體主要是由上下兩矽晶片構成，晶片規格如下：上下層晶片各為 2.8 mm × 2.8 mm 和 3 mm × 3 mm 寬，兩種晶片皆以 50 nm 厚的氮化矽薄膜作為觀測視窗材料，而下層晶片會鍍製 100 nm 厚的鉻金屬層以定義液體厚度。由於此厚度遠小於晶片的尺寸 (2.8 mm 或 3 mm)，因此液態腔體內的空間符合準二維液體的定義<sup>(23)</sup>。晶片的製造流程包含：

- (1) 2.8 mm × 2.8 mm 晶片：低壓化學氣相沉積 (LPCVD) 氮化矽薄膜、黃光微影 (lithography) 定義電子束觀測視窗、反應性離子蝕刻 (RIE etch) 定義觀測視窗的濕蝕刻區域、氫氧化鉀濕蝕刻以形成觀測視窗。
- (2) 3 mm × 3 mm 晶片 (100 nm 鉻)：低壓化學氣相沉積 (LPCVD) 氮化矽薄膜、黃光微影 (lithography) 定義電子束觀測視窗、反應性離子蝕刻 (RIE etch) 定義觀測視窗的濕蝕刻區域、氫氧化鉀濕蝕刻 (蝕刻觀測視窗區域大部分的矽)、二次黃光微影定義鉻金屬沉積區域、電子束蒸鍍鉻金屬 100 nm、金屬舉離 (lift off)、TMAH 濕蝕刻以形成觀測視窗 (蝕刻觀測視窗區域剩餘部分的矽)。上述晶片可在組裝後於 TEM 或 SEM 來進行臨場觀測實驗，其構造與製造細節已詳細呈現於我們先前的研究成果<sup>(24-26)</sup>。

### 2. 樣品製備

鰓血清蛋白 (Keyhole limpet hemocyanin, KLH) 購自 Sigma Aldrich 公司，產品編號為 H8283；奈米金溶液與檸檬酸鈉溶液則購自台灣圓點公司 (Taiwan Advanced Nanotech Inc)。

### 3. 臨場電子顯微鏡觀察

TEM：先將晶片做親水處理 30 秒接著用移液器 (Pipette) 將液體樣品 (約  $0.2 \mu\text{L}$ ) 滴在下層晶片，接著蓋上上層晶片 (上下層晶片皆以大氣電漿親水處理 30 秒) 並將多餘液體以拭淨紙移除，用削尖的金屬線尖端沾少量真空矽油沿著上下層晶片交界處塗抹 (將液體與外在環境隔絕) 再用指甲油包覆真空矽油以黏著上下層晶片，接著將密封的液態腔體送入 TEM (JEM-2010, JEOL Ltd.) 以電子束產生奈米氫氣泡並進行觀察如圖 1(a) 所示。

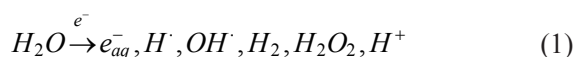
SEM：以移液器取液體樣品  $0.2 \mu\text{L}$  滴在已親水處理過的晶片上，再將晶片與自行設計之 SEM 流體載台組裝，並將載台兩側之流體孔洞 (圖 1(b) bottom piece 側邊上的圓形小洞) 以塞子封住 (以電子束產生氫氣泡之樣品封填流程)；亦或是可將流體孔洞與管路連接用來輸送液體樣品至 SEM (EM-

100, TEMIC Inc.) 內部 (用來觀察白金顆粒催化雙氧水分解產生氧氣泡)，詳細架構如圖 1(b) 所示。

## 三、結果討論

### 1. 奈米氫氣泡的產生與成長

當高能電子照射液體樣品時，會使液體中的水分子輻射分解而產生各種自由基或分子產物，如式 (1) 及圖 2(a) 所示<sup>(27)</sup>：



其中  $e_{aq}^-$  為水合電子、 $H^\cdot$  為氫原子、 $OH^\cdot$  為氫氧自由基、 $H_2$  為氫氣、 $H_2O_2$  為過氧化氫、 $H^+$  為氫離子，其中  $e_{aq}^-$  與  $H^\cdot$  為強還原劑而  $OH^\cdot$  為強氧化劑，其氧化還原電位分別為  $-2.87 \text{ V}^{(28)}$ 、 $-2.3 \text{ V}^{(28)}$ 、

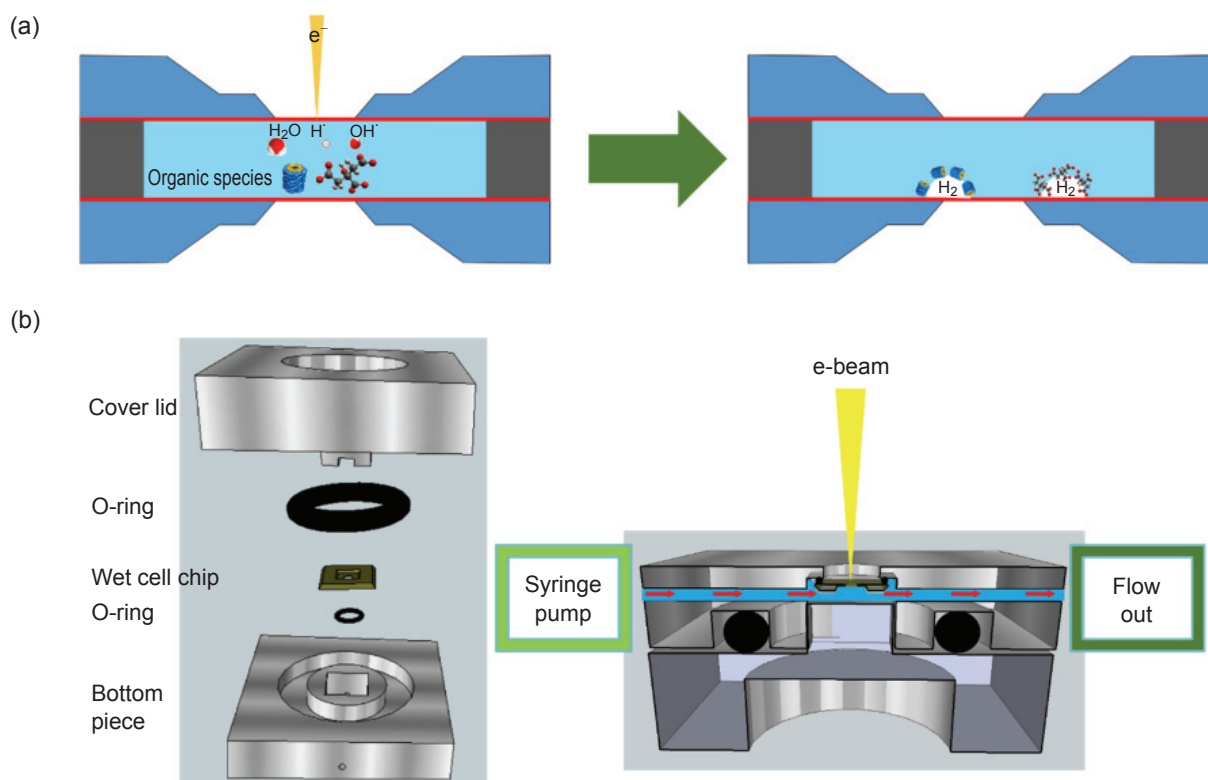


圖 1. 臨場電鏡液態腔體裝置示意圖 (a) 左圖為使用 TEM 電子束照射含有有機物水溶液的示意圖，右圖為電子束產生奈米氫氣泡後儲存在液態腔體的示意圖。(b) 左圖為 SEM 液態腔體的分解視圖，右圖為進行觀察時電子束與晶片 (樣品區域) 的相對位置，液體可藉由注射幫浦 (syringe pump) 從外部輸送如紅色箭頭所示。

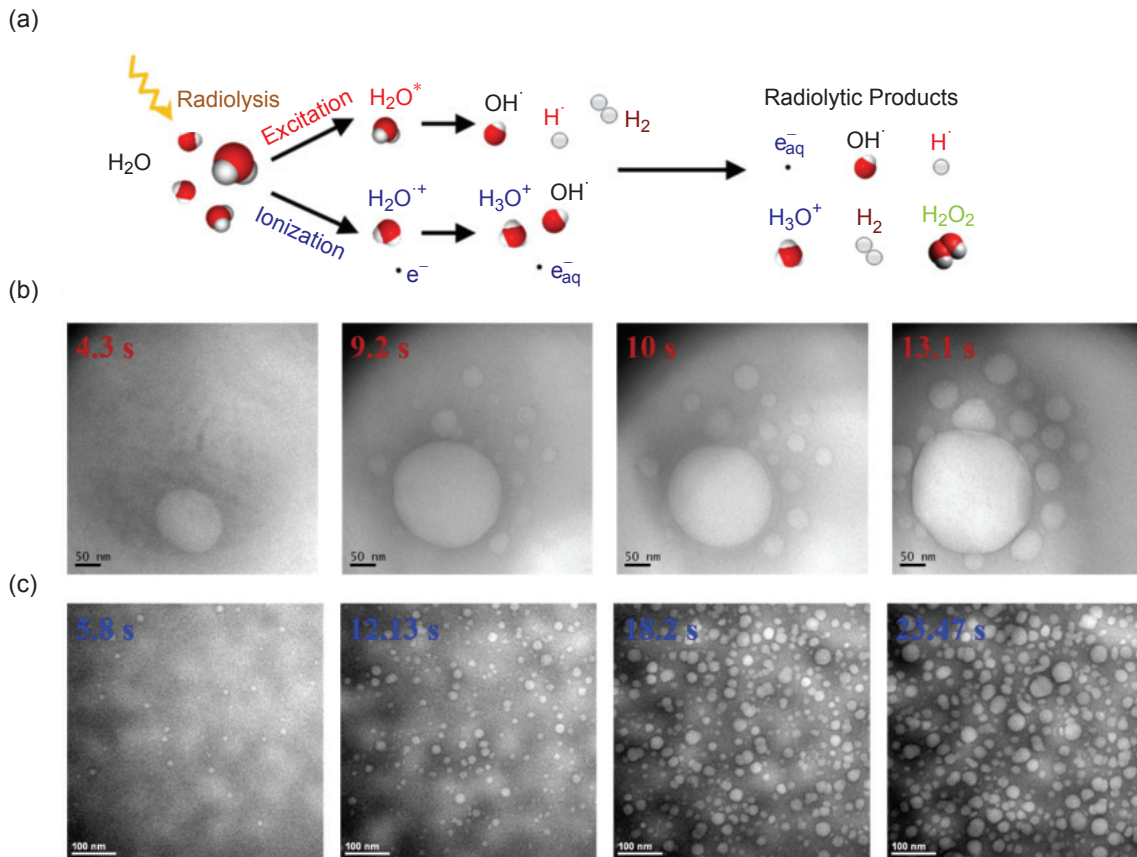
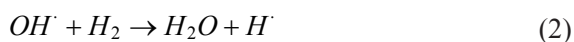


圖 2. 電子束輻照誘發奈米氫氣泡產生與成長：(a) 水分子與高能電子作用而產生輻射分解產物的過程示意圖<sup>(26)</sup>。(b)、(c) 分別為 KLH 溶液與檸檬酸鈉溶液在電子束連續輻照下奈米氫氣泡隨時間演變之 TEM 影像快照。

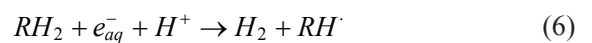
2.7 V<sup>(29)</sup> 相對於一般氫電極，在純水中，電子束照射並無法產生氫氣，這是由於由輻射分解而產生的氫氣會經由鏈反應被還原成水，並且  $H\cdot$  和  $OH\cdot$  亦會相互反應成水，如式 (2) (3)<sup>(27)</sup> 所示：



然而若水中含有有機物質 (以  $RH_2$  為代表) 則可以大幅消散  $OH\cdot$  的濃度，如式 (4) 所示<sup>(30)</sup>，進而打斷鏈反應中式 (2) 的進行，因此由輻射分解產生的氫氣可被保留，



此外，有機物亦會與水合電子與氫原子反應，這些具還原性的自由基會切除有機物碳鏈上的氫原子而產生顯著的氫氣濃度如式 (5) (6)<sup>(30)</sup> 所示，



當溶液中的氫氣濃度超越飽和溶解度時 (25 °C 氫的飽和溶解度為 0.8 mM)，溶解的氫氣會以奈米氫氣泡的方式呈現，此過程稱為輻射分解輔助萃取反應 (Radiolysis Assisted Abstraction Reaction, RAAR)<sup>(26)</sup>。圖 2(b)、(c) 分別為以 200 keV 電子輻照含有 KLH 蛋白質與檸檬酸分子的水溶液來產生奈米氫氣泡之動態過程，本實驗室先前的研究結果<sup>(26)</sup> 顯示，此種由電子束所誘發的奈米氫氣泡於液態腔體

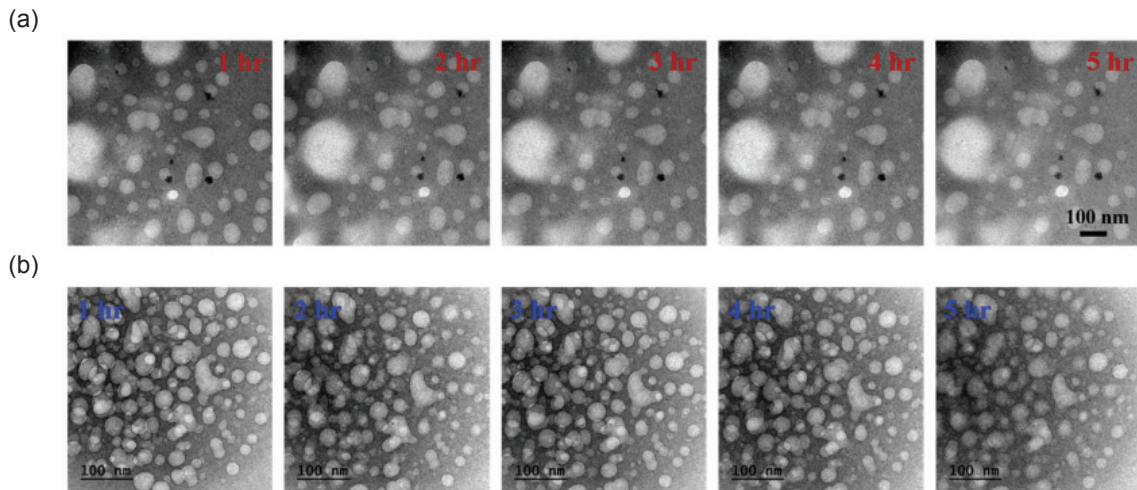


圖 3. 於不同有機溶液中皆可產生穩定之奈米氫氣泡 (a) 奈米氫氣泡於 KLH 溶液中 5 小時內其形貌演變的 TEM 影像。(b) 奈米氫氣泡於檸檬酸鈉溶液中 5 小時內其形貌演變的 TEM 影像。

中的成長模式屬於偏向二維成長，這也與文獻中奈米氫氣泡呈現半球形狀的實驗觀察結果相吻合<sup>(25)</sup>，由 RAAR 反應開始產生氫氣到奈米氫氣泡開始出現會有時間上的延遲，此一延遲代表產生奈米氫氣泡所需的孕育時間 (incubation time)，KLH 蛋白質與檸檬酸分子溶液的奈米氫氣泡孕育時間分別為 3 秒與 11 秒，此外 RAAR 反應產生的氫氣濃度初使會遠高於奈米氫氣泡內含有的氫氣濃度並隨著奈米氫氣泡的成長而逐漸縮小兩者之間的差距，然而此一差距皆遠大於氫氣的飽和溶解度 (0.8 mM)，這意謂著奈米氫氣泡處於氫氣過飽和溶液的環境因而得以支持奈米氫氣泡的存在與穩定。

## 2. 奈米氫氣泡於準二維液體系統的長期穩定性及貯存

奈米氣泡的穩定與否在過去十年引起了廣泛的研究<sup>(31, 32)</sup>，爭論之處在於奈米氣泡內龐大的拉普拉斯壓力 (Laplace pressure) 會將氣泡內的氣體分子推回液體環境，而造成氣泡的縮小甚至消失<sup>(33, 34)</sup>，然而從我們的研究結果顯示奈米氣泡其實可長時間存在，圖 3 顯示在停止電子束照射 (意即停止 RAAR 反應產氫) 後的 5 小時內多數的奈米氫氣泡仍可穩定存在，理論上當中止電子束照射後，由於不再有額外的氫氣分子經由輻射分解供給至氣泡與

溶液中，可以預期奈米氫氣泡將會逐漸縮小，而我們認為這些奈米氣泡會穩定存在可歸因於氣泡之間的緊密排列。我們使用文獻中分析奈米氣泡穩定性的 10 倍半徑準則<sup>(23)</sup> 來分析奈米氫氣泡的平均間距  $d$  (氣泡質心與質心之間的距離) 與氣泡的平均半徑  $R$ ，奈米氣泡須穩定存在其條件為  $d < 10R$ ，在此情況下由於奈米氣泡之間排列緊密，填充於氣泡間的液體體積變小，因此從氣泡內向外流出的氣體分子容易使得周遭液體呈現過飽和的狀態而抑制了氣泡內的氣體分子進一步向外溶解於液體中，所以奈米氣泡可穩定存在。我們先前的研究結果<sup>(26)</sup> 顯示在 KLH 溶液與檸檬酸鈉溶液中的奈米氫氣泡皆符合文獻中奈米氣泡可穩定存在的  $d < 10R$  的 10 倍半徑準則<sup>(23)</sup>，而圖 3 的兩組結果亦落在此範圍內。由於此準則是在開放系統中以擴散模型所獲得的結果<sup>(23)</sup>，在開放系統可允許氣體分子從溶液中脫離至大氣環境，然而我們的準二維液體環境則是屬於封閉的液體腔室可避免氣體分子從液體逃離至大氣，所以會更加增強 10 倍半徑準則也就是在氣泡平均間距比氣泡的 10 倍半徑稍大的狀況下，仍有機會維持奈米氫氣泡的長期穩定性。因此我們可以做出以下的結論：由 RAAR 反應生成的氫氣分子可充分的散佈於奈米氫氣泡的間隙之間並促使填充於此間的液體維持氫氣過飽和溶解的狀態，因此

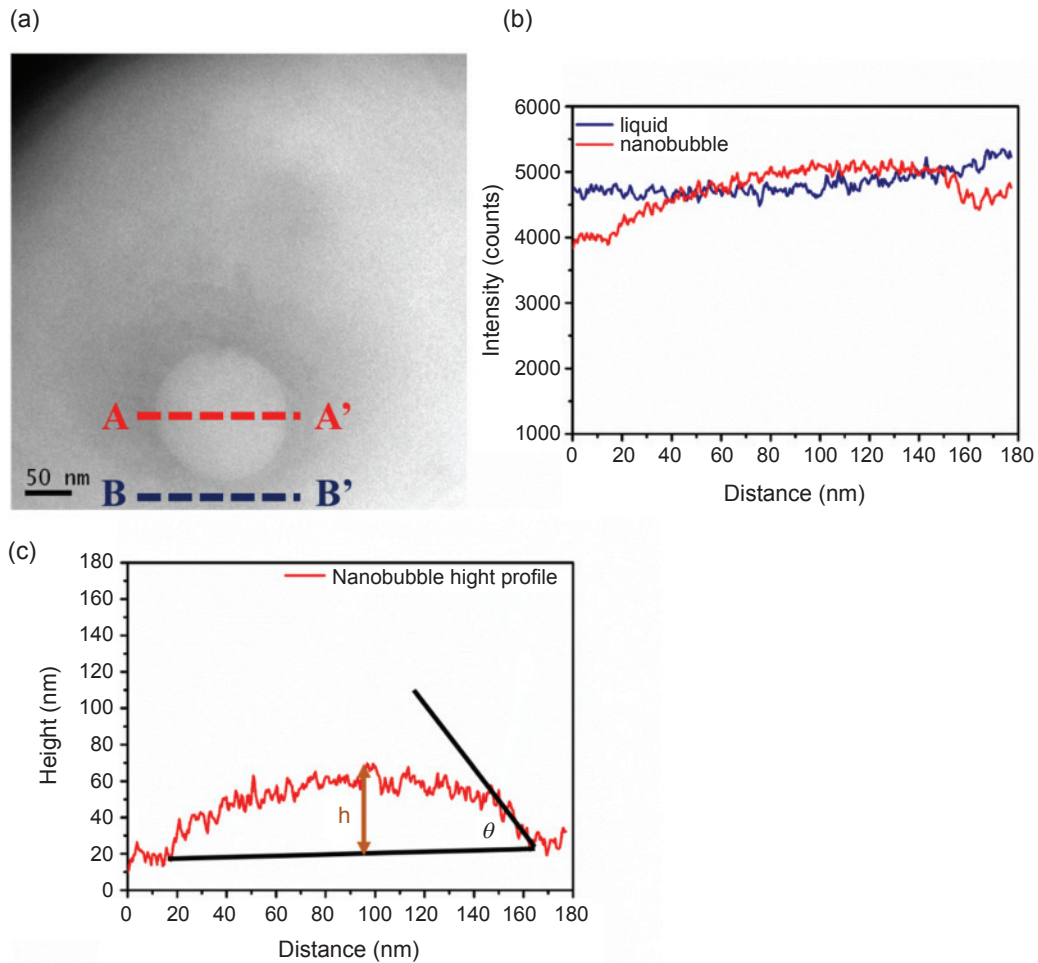


圖 4. 奈米氫氣泡體積計算 (a) 奈米氫氣泡 TEM 影像，分析方式分別取兩相同長度線段上的影像強度值做比較，線段 A-A'：橫跨奈米氫氣泡，線段 B-B'：橫跨氫氣泡鄰近之液體。(b) 影像強度線型剖面 (intensity line profile) 圖，紅色相對應於線段 A-A' 而藍色相對應於線段 B-B'。(c) 經由式 (7) 的計算後所重建的奈米氫氣泡側面輪廓， $h$  為氣泡高度  $\theta$  為接觸角。

擔保了準二維液體內奈米氫氣泡的長期穩定性，而奈米氫氣泡的高密度與長期穩定的兩大特性或許可思考將其列為未來發展常溫常壓下高密度儲氫材料的潛在選項，我們先前結果顯示奈米氫氣泡的儲氫量現階段可達 3.4 wt%<sup>(26)</sup>。

### 3. 奈米氫氣泡定量計算

為了計算每顆奈米氫氣泡內所含的氫氣分子數目，我們採用以下的計算方式，首先使用質量厚度對比公式<sup>(25)</sup> 並根據 TEM 影像中的亮暗強度來重建奈米氫氣泡的表面輪廓如式 (7) 所示：

$$\ln\left(\frac{I_{H_2}}{I_{sol}}\right) = -t_{H_2} \left( \frac{1}{\lambda_{H_2}} - \frac{1}{\lambda_{sol}} \right) \quad (7)$$

其中  $I_{H_2}$  代表氫氣泡處的影像強度而  $I_{sol}$  則代表溶液處的影像強度， $\lambda_{H_2}$  和  $\lambda_{sol}$  分別代表電子通過氫氣或溶液的非彈性散射平均自由徑，對氫氣、KLH 溶液、檸檬酸鈉溶液來說其值分別為 408  $\mu\text{m}$ 、182.8 nm 和 176.3 nm<sup>(35)</sup>，奈米氣泡的厚度  $t_{H_2}$  因此可由式 (7) 得到，如圖 4(a) 所示可沿線段 AA' 取得橫跨奈米氣泡各處的影像強度  $I_{H_2}$  (圖 4(b) 之紅色曲線)，再沿線段 BB' 取得溶液各處的影像強

度  $I_{sol}$  (圖 4(b) 之藍色曲線)，並根據式 (7) 可得到橫跨奈米氣泡各處相對於周圍溶液的厚度剖面圖如圖 4(c)，接著將厚度剖面圖輸入至接觸角量測軟體 (FTA32 v 2.1, First Ten Angstroms, Inc USA) 可測得奈米氣泡的接觸角  $\theta$  與體積  $V$ 。接著奈米氫氣泡內氫氣分子的含量可用凡得瓦方程式 (van der Waals equation) 來計算

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (8)$$

其中  $P$ 、 $V$ 、 $n$ 、 $T$  分別為奈米氫氣泡的壓力 (atm)、體積 (L)、氫氣分子數目 (mol) 及所屬的溫度 (298 K)， $a$ 、 $b$  為常數與氣體分子種類有關，氫氣的  $a$ 、 $b$  常數值分別為  $0.246 L^2 \times atm \times mol^{-2}$  和  $0.027 L \times mol^{-1}$ 。而  $P$  可由 Young-Laplace 公式<sup>(33)</sup> 來計算：

$$\Delta P = P - P_0 = \frac{2\gamma}{r_c} = \frac{2\gamma \sin \theta}{r_{NB}} \quad (9)$$

$P_0$  為奈米氫氣泡所處環境的壓力，由於準二維系

統是在常溫常壓下封填液體因此  $P_0 = 1 atm$ ， $\Delta P$  是橫跨奈米氫氣泡界面的壓力差所以  $P = P_0 + \Delta P$ ，為液氣界面的表面張力， $r_c$  為奈米氫氣泡的曲率半徑而  $r_{NB}$  是奈米氫氣泡的半徑。當每顆奈米氫氣泡內所含有的氫分子數目已知，我們就可統計 TEM 影像視野下總氫氣分子數目隨時間的變化以及最後可儲存的氫氣含量。

#### 4. 單一奈米氫氣泡之不穩定存在

為了確認單一奈米氣泡是否較不穩定，我們在 KLH 蛋白質溶液中以電子束產生單一奈米氣泡並觀察其存在時間，如圖 5 所示，兩組單一奈米氣泡的壽命約在 1–2 秒，與圖 3 中群聚的奈米氣泡可存在至少 5 小時有顯著的差別，雖然單一奈米氣泡的壽命已遠大於文獻中所預期的奈米氣泡理論上可存在的時間約為  $10^{-5} s$ <sup>(31)</sup> ( $\tau = t^2/D$ ， $t$ ：液體厚度，液態腔體液膜厚度為 100 nm； $D$ ：氣體在液體中的擴散係數  $\approx 10^{-9} m^2/s$ ； $\tau$ ：奈米氣泡壽命)，這可能是因為液態腔體的密閉環境使得氣體分子不容易脫離液體的緣故，從圖 3 及圖 5 兩組實驗結果可以清楚看到單一奈米氣泡與群聚的奈米氣泡有本質上的不同，此外我們發現奈米氣泡周圍會被一層影像對比介於氣泡與奈米金之間的灰色物質所包圍

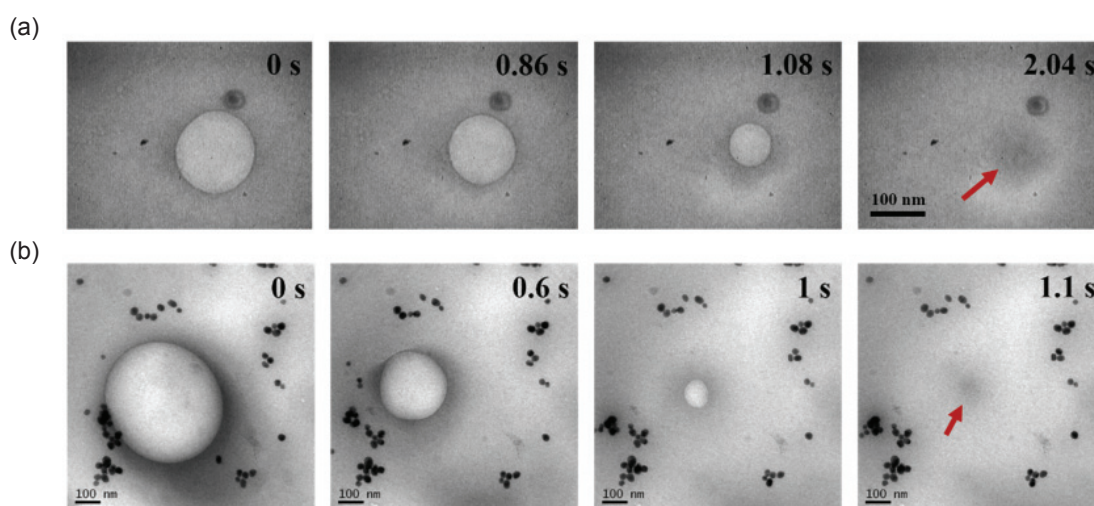


圖 5. 於 KLH 蛋白質溶液中不穩定之單一奈米氣泡 TEM 影像 (a) 奈米氫氣泡從縮減到消失之動態，氣泡邊緣的黑色顆粒為奈米金。(b) 同樣品其他區域之奈米氫氣泡消失動態，黑色顆粒為奈米金，兩組圖中紅色箭頭部分為氣泡消失後所遺留的局部液體密度較大之處。

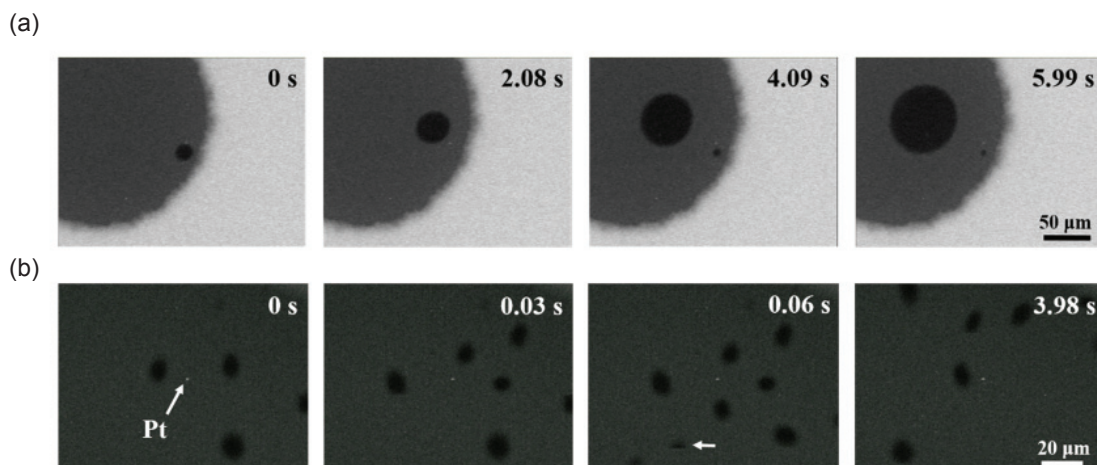


圖 6. 以 SEM 觀察氫氣泡與氧氣泡生成動態 (a) 氫氣泡於 15 kV 下產生，黑色為氫氣泡，灰色為含有 KLH 蛋白的液體而灰色與白色交界處的弧形代表氮化矽觀察視窗的邊緣，白色為支撐氮化矽薄膜的矽基材部分。(b) 白金催化過氧化氫水溶液生成氧氣泡之過程，0.06 秒影像白色箭頭處不完整形狀的氣泡是由於電子束掃描速率小於氣泡變動速率所造成。

(圖 5(a) 1.08 秒影像與圖 5(b) 0 秒、0.6 秒影像較明顯)，由於其對比也比周圍液體來的深因此可判定奈米氣泡周圍是屬於液體密度較大之處，這可能是由於溶液中的蛋白質會偏好吸附於液氣界面並會在液氣界面處聚集<sup>(36)</sup> 以致於此處密度會高於鄰近的液體的緣故，然而在檸檬酸溶液中的奈米氫氣泡相較於 KLH 蛋白質溶液則沒有明顯的被灰色物質所包圍的現象，推測其原因可能為 KLH 蛋白質的分子量為 359.2 kDa 遠大於檸檬酸分子的 0.25806 kDa，因此當這些有機物聚集在奈米氫氣泡周圍時 KLH 蛋白質對於此處局部液體密度增加的幅度會高於檸檬酸分子所以在 TEM 影像上能夠呈現清楚的對比差異，而圖 5(a) 2.04 秒與圖 5(b) 1.1 秒影像中紅色箭頭處則顯示當奈米氣泡消失後原先吸附在氣泡周圍的 KLH 蛋白質會隨著氣泡縮減而逐漸往中心聚集而形成影像對比較深的部分，另外此灰色物質會隨著氣泡移動而非靜止於原處，這代表奈米氣泡有吸附且移動水中溶質的能力並意謂著可在固體表面進行奈米尺度下的清潔動作，由於奈米氣泡並不具備毒性因而對於發展與環境友善的表面清潔試劑將極富潛力，近來也有文獻證實使用奈米氣泡來清潔表面受蛋白質污染的不銹鋼板其清潔效果會

比一般清洗方式高出 4 倍<sup>(15)</sup>，而我們的實驗結果則提供奈米氣泡具有表面清潔能力的直接證據。

## 5. 臨場 SEM 觀察氣泡生成動態

由於將水分子分解成  $OH^-$  與  $H^+$  的能量為 5.1 eV<sup>(37)</sup> 遠低於 TEM 入射電子能量的 200 keV，因此我們預期在較低的加速電壓也有可能以 RAAR 反應來產生氫氣泡，圖 6(a) 為使用 SEM 15 kV 加速電壓來產生的氫氣泡並發現其氣泡密度會小於用 TEM 所產生的，兩者之間的差異除了加速電壓不同外，也可能是因為 SEM 的電子束是以掃描的方式照射液體而 TEM 的電子束則是定點照射液體，文獻中以 STEM (電子束亦以掃描的方式成像) 產生的氫氣泡也屬於顆粒密度少但單一氣泡顆粒較大的形式<sup>(38, 39)</sup>，此外我們也將含 3 wt% 過氧化氫的水溶液通入以沉積白金顆粒的 SEM 液態腔體內來觀測白金催化過氧化氫產生氧氣泡的過程，如圖 6(b) 所示，由於晶片表面分散的沉積白金顆粒使得成核點變多因此產生的氣泡直徑會小於圖 6(a) 的氣泡，這實驗顯示了用液態腔體技術來臨場觀測溶液相催化反應的卓越能力，這是傳統的環境式電子顯微鏡無法做到的部分 (僅能觀察氣相的催化反應)。



## 四、結論

藉由液態腔體技術，以電子顯微鏡觀察液體樣品已成為成熟的技術並為主要物理或化學現象發生於液體環境下的領域帶來新的視野，其中可應用的領域包括奈米顆粒合成、生物、高分子、電化學、鋰電池等，本團隊所研究的奈米氫氣泡其長時間穩定及緊密排列之特性將有潛力應用於高密度氫氣貯存，而最後所進行液相催化反應的示範性實驗則顯現了液態腔體技術與桌上型 SEM 良好的技術整合，相較於 TEM 會更符合大規模線上液體樣品即時檢測的產線需求。

## 誌謝

作者要感謝科技部計畫 (MOST 104-22221-E-007-067-MY3 及 MOST 105-22221-E-007-023-MY3) 於研究經費上的支持，此外要感謝本團隊蔡承廷、馬庭瑋、陳佑庭、郭至翔、鄭弘田、翁宇鴻、楊祖豪等人於晶片製造及電子顯微鏡拍攝方面的重要貢獻。

## 參考文獻

- Williamson, M. J., Tromp, R. M., Vereecken, P. M., Hull, R. & Ross, F. M., *Nat. Mater.*, **2**, 532 (2003).
- Chee, S. W. *et al.*, *Chem. Commun.*, **51**, 168 (2015).
- Zheng, H., Claridge, S. a, Minor, A. M., Alivisatos, a P. & Dahmen, U., *Nano Lett.*, **9**, 2460 (2009).
- Zheng, H. *et al.*, *Science*, **324**, 1309 (2009).
- Liao, H.-G., Cui, L., Whitelam, S. & Zheng, H., *Science*, **336**, 1011 (2012).
- Jonge, N. d., Peckys, D. B., Kremers, G. J. & Piston, D. W., *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **106**, 2159 (2009).
- Peckys, D. B. & Jonge, N. 293[g], *Nano Lett.*, **11**, 1733 (2011).
- Mirsaidov, U. M., Zheng, H., Bhattacharya, D., Casana, Y. & Matsudaira, P., *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **109**, 7187 (2012).
- Lohse, D. & Zhang, X., *Rev. Mod. Phys.*, **87**, 981 (2015).
- Zhang, L. *et al.*, *J. Synchrotron Radiat.*, **20**, 413 (2013).
- Zhang, X., Lhuissier, H., Sun, C. & Lohse, D., *Phys. Rev. Lett.*, **112**, 1 (2014).
- Oh, S. H., Yoon, S. H., Song, H., Han, J. G. & Kim, J. M., *Int. J. Hydrogen Energy*, **38**, 14849 (2013).
- Oh, S. H., Han, J. G. & Kim, J. M., *Fuel*, **158**, 399 (2015).
- Zhu, J. *et al.*, *Langmuir*, **32**, 11203 (2016).
- Wu, Z. H. *et al.*, *J. Colloid Interface Sci.*, **328**, 10 (2008).
- Liu, G., Wu, Z. & Craig, V. S. J., *J. Phys. Chem. C.*, **112**, 16748 (2008).
- Zimmerman, W. B., Tesa, V. & Bandulasena, H. C. H., *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **16**, 350 (2011).
- Baylis, J. R. *et al.*, *Sci. Adv.*, **1**, e1500379 (2015).
- White, E. R., Mecklenburg, M., Singer, S. B., Aloni, S. & Regan, B. C., *Appl. Phys. Express*, **4**, 4 (2011).
- Liu, Y. & Dillon, S. J., *Chem. Commun.*, **50**, 1761 (2014).
- Grogan, J. M., Schneider, N. M., Ross, F. M. & Bau, H. H., *Nano Lett.*, **14**, 359 (2014).
- Schneider, N. M. *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 22373 (2014).
- Weijjs, J. H., Seddon, J. R. T. & Lohse, D., *Chemphyschem*, **13**, 2197 (2012).
- Huang, T.-W. *et al.*, *Lab Chip*, **12**, 340 (2011).
- Huang, T.-W. *et al.*, *Soft Matter*, **9**, 8856 (2013).
- Liu, S. Y. *et al.*, *Nano Energy*, **31**, 218 (2017).
- LeCaër, S., *Water*, **3**, 235 (2011).
- Schwarz, H. a., *J. Chem. Educ.*, **58**, 101 (1981).
- Schwarz, H. A. & Dodson, R. W., *J. Phys. Chem.*, **88**, 3643 (1984).
- Henglein, A. J. W. T. Spinks. R. J., *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie*, **95**, 451 (1991).
- Weijjs, J. & Lohse, D., *Phys. Rev. Lett.*, **110**, 54501 (2013).
- Chen, Q., Wiedenroth, H. S., German, S. R. & White, H. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 12064 (2015).
- Brenner, M. & Lohse, D., *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 214505 (2008).
- Yasui, K., Tuziuti, T., Kanematsu, W. & Kato, K., *Langmuir*, **32** (43), 11101 (2016).
- Mitchell, D. R. G. & Schaffer, B., *Ultramicroscopy*, **103**, 319 (2005).
- deJongh, H. H. J. *et al.*, *Biopolymers*, **74**, 131 (2004).
- Yao, Y. & Giapis, K. P., *Chem. Sci.*, **8**, 2852 (2017).
- Wang, C., Qiao, Q., Shokuhfar, T. & Klie, R. F., *Adv. Mater.*, **26**, 3410 (2014).
- Wang, C., Shokuhfar, T. & Klie, R. F., *Adv. Mater.*, **28**, 7716 (2016).



劉鈺誼先生為國立清華大學工程與系統科學系博士候選人。

Shih-Yi Liu is currently a Ph.D. candidate in Department of Engineering and System Science at National Tsing Hua University.



黃祖緯先生為國立清華大學工程與系統科學系博士，現任台灣電鏡儀器公司經理。

Tsu-Wei Huang received his Ph.D. in engineering and system Science from National Tsing Hua University. He currently serves as manager in Taiwan Electron Microscope Instrument Corporation.



曾繁根先生為美國加州大學洛杉磯分校機械航空工程博士，現任國立清華大學工程與系統科學系特聘教授。

Fan-Gang Tseng received his Ph.D. in mechanical engineering from University of California, USA. He is currently a distinguished professor in the Department of Engineering and System Science at National Tsing-Hua University.



陳福榮先生為美國紐約州立大學石溪分校材料科學博士，現任國立清華大學工程與系統科學系特聘教授。

Fu-Rong Chen received his Ph.D. in material science from Stony Brook University of New York, USA. He is currently a distinguished professor in the Department of Engineering and System Science at National Tsing Hua University.