

## دانش آزمایشگاهی ایران

سال هشتم ■ شماره ۳ ■ پاییز ۱۳۹۹ ■ شماره پیاپی ۳۱

ISSN 2538-3450



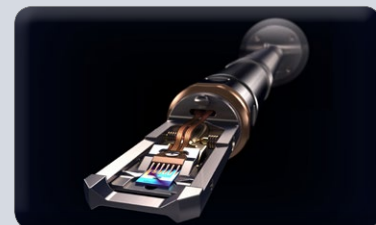
## مطالعات مبتنی بر الکتروانسفالوگرافی کمی در علوم شناختی

تقدیر از پژوهشگران منتخب و آزمایشگاه‌های برتر شبکه آزمایشگاهی با حضور دکتر ستاری

حمایت شبکه آزمایشگاهی از خانواده ۱۰۰ هزار نفری اعضای باشگاه مشتریان



جایگاه و اهمیت مقایسات بین آزمایشگاهی در فعالیت‌های آزمایشگاهی



کاربردهای میکروسکوپ الکترونی عبوری محیطی درجا / بهنگام مجهز به محیط گازی کنترل شده در حوزه‌های مختلف



آشنایی با روش آنالیز طیف‌سنجی نشر نوری با تمرکز بر دستگاه کوانتومتر



مروری بر روش‌های ورود نمونه به دستگاه پلاسمای جفت شده القایی نشری و جرمی بر پایه مهپاش‌های بادی



برش مستقیم بزرگ مقیاس آزمایشگاهی سنگ

نویسندگان

ساناز شبیکه\*

\*researchers4u@yahoo.com

## کاربردهای میکروسکوپ الکترونی عبوری محیطی درجا / بهنگام مجهز به محیط گازی کنترل شده در حوزه‌های مختلف

### واژه‌های کلیدی

میکروسکوپ الکترونی عبوری درجا/بهنگام، سلول گازی مهر و موم شده، کاتالیزور، هیدروژن دهی/هیدروژن زدایی، برهم‌کنش، تبخیر، اکسیداسیون و کاهش.

### چکیده

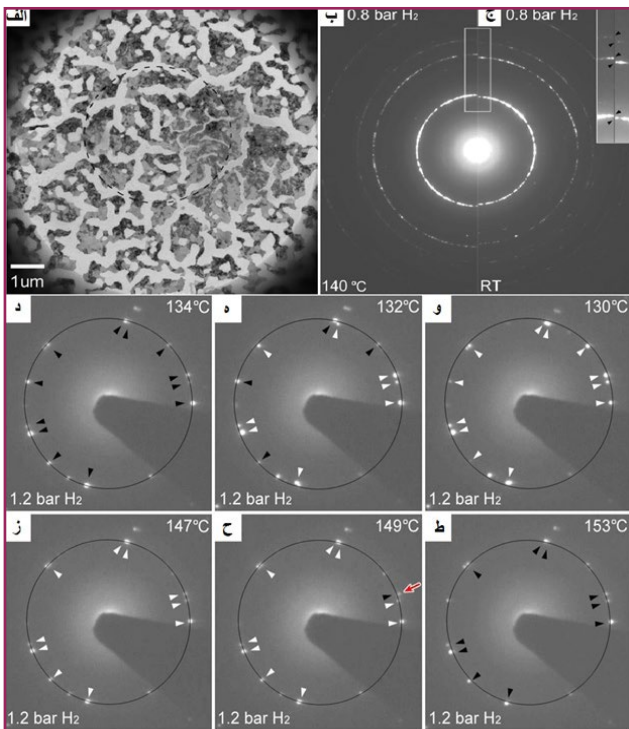
همان‌طور که در مقاله پیشین با عنوان «معرفی اصول عملکرد و ساختارهای میکروسکوپ الکترونی عبوری محیطی درجا/بهنگام<sup>۳</sup> مجهز به محیط گازی کنترل شده» منتشر شده در شماره ۳۰-تابستان ۹۹ فصلنامه تخصصی دانش آزمایشگاهی ایران نیز ذکر شد، برخلاف میکروسکوپ الکترونی عبوری مرسوم<sup>۴</sup> نمونه مورد نظر درون میکروسکوپ الکترونی عبوری محیطی درجا/بهنگام مجهز به محیط گازی کنترل شده می‌تواند در معرض گازها و فشارها و دماهای مختلف قرار گیرد. همین امر، فرصت‌های منحصر بفردی را برای دستیابی به سطح جدیدی از فرآیند تحلیل مواد فراهم می‌آورد. این نوع میکروسکوپ، ابزاری ارزشمند برای درک رفتار نمونه‌های مختلف در مقیاس اتمی محسوب می‌شود. میکروسکوپ الکترونی عبوری محیطی مجهز به محیط گازی کنترل شده علاوه بر اینکه قابلیت اندازه‌گیری پویا نانوساختارها در طول فرآیندهای واکنشی را فراهم آورده، رویکرد دنبال کردن و پیگیری درجا/بهنگام تغییرات شیمیایی و ساختاری به وقوع پیوسته در شرایط اعمال گازها، فشارها و دماهای مختلف را نیز برای محققان امکان‌پذیر می‌سازد. گازهای مورد استفاده برای نمونه‌ها در حوزه‌های تحقیقاتی و صنعتی تاثیر قابل توجهی بر پیکربندی مواد جامد و سیر تکاملی سیستم‌های واکنش‌گر دارند. استفاده از این روش برای فناوری‌های مختلف مبتنی بر نانومواد نظیر: ذخیره/کاربرد/تبدیل موثر انرژی، حمل و نقل، تولید مواد غذایی و حفاظت از محیط زیست [۱] و غیره ضروری است. میکروسکوپ الکترونی عبوری درجا/بهنگام دربرگیرنده محیط گازی برای بررسی نمونه‌ها به‌عنوان ابزاری قدرتمند در فناوری‌های مختلف مبتنی بر نانومواد نظیر: تبدیل انرژی موثر، حمل و نقل، تولید مواد غذایی و حفاظت محیط‌زیست در نظر گرفته می‌شود. اطلاعات عملی و کاربردی بدست آمده از مشاهده تعاملات گاز-جامد درون میکروسکوپ الکترونی عبوری درجا/بهنگام منجر به پیدایش نگرش جدیدی در زمینه رشد، ویژگی‌ها و کارکرد نانومواد نظیر: کاتالیزورها، سلول‌های سوختی و مولکول‌های زیستی می‌شود. لذا بررسی نمونه‌ها به‌صورت درجا/بهنگام در شرایط اعمال گازهای مورد نیاز درون میکروسکوپ ETEM از اهمیت بسزایی برخوردار است. برخی از کاربردهای گسترده میکروسکوپ مذکور در این مقاله مورد بررسی قرار گرفته است.

گونه‌های مختلف گاز در مهمترین فرآیندهای زندگی روزمره و همچنین در مواردی نظیر: تولید شیمیایی، بهبود عملکرد اگزوز اتومبیل، سلول‌های سوختی، حسگرهای گاز، شکست فلز و غیره نقش بسزایی دارند. ساختار فیزیکی و شیمیایی یک نوع ماده به احتمال زیاد در طول فرآیند سنتز، ترمیم و استفاده، واکنش پیچیده‌ای به گازها نشان داده و همین امر مشخصات فیزیکی و شیمیایی آن را به‌طور قابل توجهی تحت تاثیر قرار می‌دهد. بنابراین، به‌منظور طراحی و بهینه‌سازی کارکردهایی معین دستیابی به اطلاعات مربوط به سیر تکاملی ساختار فیزیکی و شیمیایی درون محیط‌های گازی الزامی است. لازم به ذکر است که روش‌های تحقیقاتی مرسوم بیشتر پس از وقوع واکنش یا به‌صورت جزء به جزء جداگانه انجام می‌پذیرند. بدین معنی که محققان باید فرآیند واکنش را متوقف نموده، نمونه را از طبقه مورد نظر خارج کرده و سپس مشخصات و ویژگی‌های آن را بررسی کنند. این روش‌ها علاوه بر زمان‌بر بودن، امکان اعمال یک واکنش کامل بر نمونه را نیز تضمین نمی‌کنند. در ضمن، این احتمال وجود دارد که مشخصه‌یابی ساختارهای مورد نظر با استفاده از روش‌های پس از وقوع واکنش، نماینده حالت‌های فعال واقعی آشکار شده در طول واکنش‌های مربوطه نباشد. از زمان اختراع میکروسکوپ الکترونی عبوری توسط ارنست روسکا<sup>۱</sup> در سال ۱۹۳۱ این دستگاه به‌عنوان رویکردی قدرتمند برای ارزیابی و مشخصه‌یابی ساختار سطح/انبوهه و ترکیب مواد در نظر گرفته شده است. به دلیل اینکه عملیات درون CTEM در شرایط خلاء بالا انجام پذیرفته، لذا دستیابی به اطلاعاتی درباره تغییرات ساختاری و شیمیایی در شرایط محیطی (به‌خصوص محیط گازی) امکان‌پذیر نیست. این احتمال وجود داشته که مواد در حال بررسی در شرایط خلاء و شرایط محیطی واقعی دربرگیرنده ویژگی‌ها و مشخصات متفاوتی باشند. به همین دلیل، برای دستیابی به اطلاعاتی کاربردی درباره آنها باید به جای شرایط آزمایشگاهی، بستری فراهم نموده که شرایط محیط واقعی این مواد شبیه‌سازی شود. این امر با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری درجا/بهنگام با محیط کنترل شده<sup>۲</sup> محقق می‌شود. به همین منظور، آزمون‌های ETEM درجا/بهنگام در چند دهه اخیر توجه زیادی را به خود جلب نموده‌اند. لازم به ذکر است، آزمون‌های انجام پذیرفته در محیط گازی ETEM درجا/بهنگام نسبت به آزمون‌های انجام شده در خلاء بالا میکروسکوپ الکترونی عبوری مرسوم ( $10^{-6}$  -  $10^{-10}$  Torr) پیچیده‌تر هستند [۲]. یکی از روش‌های ابتدایی برای کمینه‌سازی اختلاف فشار و حفظ قدرت تفکیک‌پذیر منحصربفرد میکروسکوپ الکترونی عبوری<sup>۳</sup>، محدود نمودن گاز حول نمونه است. این روش با نام سلول باز<sup>۴</sup> شناخته شده که به‌طور معمول به‌منظور حفظ خلاء ستون TEM و محیط گازی حول نمونه مورد نظر از سیستم پمپ کنترل اختلاف فشار<sup>۵</sup> استفاده می‌کند. به دلیل هزینه بالا و کارائی پایین اصلاح ستون TEM برای نگاه داشتن خلاء و دیگر معایب این روش، بسیاری از محققان (تقریباً از سال ۱۹۳۵) از جمله نخستین آنها که مارتون<sup>۶</sup> بود، پیشنهاد اصلاح نگهدارنده‌های نمونه یا قطبک‌های شیئی میکروسکوپ الکترونی عبوری را ارائه نمودند. در نهایت، روشی مطلوب با نام سلول مهر و موم شده گازی<sup>۱۱</sup> ارائه شد. در این روش، نگهدارنده‌های نمونه TEM به‌گونه‌ای اصلاح شدند که با کمترین هزینه و بالاترین کیفیت قدرت تفکیک‌پذیری تصاویری مطلوب فراهم آورند. خواننده محترم باید به‌منظور آشنایی هر چه بیشتر با اصول کاری روش‌های مذکور به مقاله پیشین با عنوان «معرفی اصول عملکرد و ساختارهای میکروسکوپ الکترونی عبوری محیطی درجا/بهنگام مجهز به محیط گازی کنترل شده» منتشر شده در شماره ۳۰-تابستان ۹۹ فصلنامه تخصصی دانش آزمایشگاهی ایران مراجعه نماید. در دهه‌های بعدی، هر دو روش مذکور به دلیل پیشرفت‌های به وقوع پیوسته در زمینه اصلاح مطلوب آبراهه‌ی و قابلیت یکپارچه‌سازی فناوری سیستم‌های میکروالکترومکانیکی به سرعت توسعه یافتند. در ادامه این مقاله، کاربردهای مختلف ETEM درجا/بهنگام مجهز به محیط گازی کنترل شده بررسی می‌شوند.

## ▣ کاربرد میکروسکوپ الکترونی عبوری محیطی درجا/بهنگام مجهز به محیط گازی کنترل شده برای بررسی فرآیندهای هیدروژن دهی/هیدروژن زدایی

هنگام کار کردن با هیدروژن به‌عنوان سوخت (به‌خصوص در صنعت خودروسازی)، به دلیل اینکه چگالی این نوع هیدروژن نسبت به هیدروژن فشرده به‌طور قابل توجهی بالاتر بوده، نیاز به بکارگیری مواد ذخیره کننده هیدروژن احساس می‌شود [۳-۵]. فشار مجاز در کاربردهای صنعت خودروسازی ۱-۱۰ bar است. به‌منظور ارتقاء نیروی محرکه و اصلاح ترمودینامیک/گرما پویایی فرآیند هیدروژن دهی، بیشتر تحقیقات کنونی بر بکارگیری نانومواد ذخیره کننده هیدروژن متمرکز شده‌اند [۶ و ۷]. بررسی فرآیند هیدروژن دهی/هیدروژن زدایی در مقیاس

اتمی به‌منظور درک بهتر اثرات نانو ساختار الزامی است. روش‌های درجا/بهنگام مختلفی برای بررسی فرآیند مورد نظر و همچنین دستیابی سریع به نتایج آزمایش آماده شده‌اند. به‌عنوان مثال، از روش پراش پرتو ایکس پودری درجا/بهنگام<sup>۱۲</sup> برای مشاهده تغییرات شبکه توری مواد ذخیره کننده هیدروژن با بیشینه مقدار فشار برابر با ۵۰ Mbar استفاده می‌شود [۸-۱۱]. اگر چه گزارش‌هایی مبنی بر بررسی مواد ذخیره کننده هیدروژن با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری ارائه شده‌اند [۱۲ و ۱۳]، اما تنها تعداد معدودی از محققان در حوزه کنترل فرآیند هیدروژن دهی/هیدروژن زدایی از ETEM درجا/بهنگام استفاده کرده‌اند. البته این امر تعجب برانگیز نیست، زیرا عملیات TEM به‌طور معمول در خلأ بسیار بالا انجام پذیرفته و فراهم آوردن شرایط فشار مناسب (به‌عنوان مثال: ۱ bar) به تمهیدات ویژه‌ای

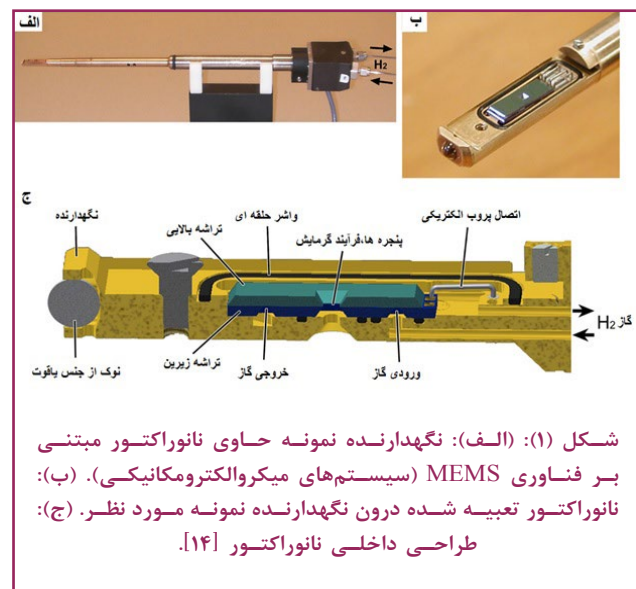


شکل (۲): (الف): تصویر میدان روشن TEM از جزایر پالادیوم (Pd) درون نانوراکتور. (ب) و (ج): الگوهای پراش الکترونی ناحیه منتخب ثبت شده در شرایط وجود فشار هیدروژن ۰/۸ bar و دماهایی به ترتیب برابر با ۱۴۰ و ۱۳۴ °C. (د) تا (و): نمایش فرآیند هیدروژن دهی توسط الگوهای پراش الکترونی ناحیه منتخب<sup>۲۱</sup> چند ذره پالادیوم ثبت شده در شرایط فشار ۱/۲ bar و دماهایی به ترتیب برابر با ۱۳۴ °C، ۱۳۲ °C و ۱۳۰ °C. (ز) تا (ط): نمایش فرآیند هیدروژن زدایی با الگوهای پراش الکترونی ناحیه منتخب چند ذره پالادیوم ثبت شده در شرایط فشار ۱/۲ bar و دماهایی به ترتیب برابر با ۱۴۷ °C، ۱۴۹ °C و ۱۵۳ °C. انعکاس‌های نمایش داده شده با پیکان‌های سفید و سیاه به ترتیب از فازهای  $\alpha$  و  $\beta$  حاصل شده‌اند [۱۴].

## □ کاربرد میکروسکوپ الکترونی عبوری محیطی درجا / بهنگام مجهز به محیط گازی کنترل شده برای بررسی برهم‌کنش‌ها میان مواد و گازها

در سال ۱۹۷۶، هیروشی فوجیتا<sup>۲۲</sup> و همکاران [۱۵] به‌منظور مشاهده واکنش میان گاز  $H_2$  و آهن یک سلول گازی مهر و موم شده برای میکروسکوپ الکترونی کلاس 3MV طراحی و استفاده نمودند (شکل (۳-الف)). پس از وقوع آسیب تابش الکترون در حلاء، عیوب ثانویه حول نابجایی‌ها که در شکل (۳-الف) دربرگیرنده ساختارهای خطی بوده، ظاهر می‌شوند. در صورت تابش الکترون با شدتی برابر با  $10^{19} \text{ e/sec.cm}^2 \times 2$  (شکل (۳-الف)) که بزرگ شده قسمت مشخص شده در شکل (۳-الف) بوده و قرار دادن ورق آهنی در معرض گاز  $H_2$ <sup>۲۳</sup> مرطوب ۱۲۰۰ Torr ~ به مدت تقریباً ۳۰ دقیقه، ساختارهایی

نیازمند است. با استفاده از میکروسکوپ‌های ETEM می‌توان نمونه را با فشارهایی تا بیشینه مقدار حول ۰/۱ bar مشاهده نمود. این فشار بسیار کم است؛ بنابراین، به‌منظور بررسی مواد ذخیره‌کننده هیدروژن در فشارهایی حداقل به اندازه ۴/۵ bar درون ETEM درجا/بهنگام، باید تجهیزاتی تعبیه شوند. این تجهیزات معرفی شده توسط کریمر<sup>۱۳</sup> و همکاران مبتنی بر نانوراکتور<sup>۱۴</sup> سیستم‌های میکروالکترومکانیکی<sup>۱۵</sup> شکل گرفته و نخستین مرتبه برای ذرات کاتالیزوری درون ETEM درجا/ بهنگام بکار برده شد (شکل (۱)). همان‌طور که در شکل (۱) مشاهده می‌شود، نانوراکتور مبتنی بر MEMS حاوی دو تراشه سیلیکونی<sup>۱۶</sup> با غشاهای مربعی شکل نیتريد سیلیکون<sup>۱۷</sup> به ضخامت ۱ mm و تنش پایین بوده که هر یک از این تراشه‌ها نیز دربرگیرنده پنجره‌های بسیار باریک نیتريد سیلیکون (با ضخامتی حدود ۲۰ nm) است. یکی از تراشه‌ها (به‌طور معمول تراشه زیرین) علاوه بر دربرگیری گرماساز از جنس پلاتینیوم<sup>۱۸</sup> به‌منظور اعمال حرارت‌های مختلف به نمونه، حاوی یک ورودی و خروجی برای وارد و خارج ساختن گاز مورد نظر نیز است [۱۴].



شکل (۱): (الف): نگهدارنده نمونه حاوی نانوراکتور مبتنی بر فناوری MEMS (سیستم‌های میکروالکترومکانیکی). (ب): نانوراکتور تعبیه شده درون نگهدارنده نمونه مورد نظر. (ج): طراحی داخلی نانوراکتور [۱۴].

تاداهيرو یوکوساوا<sup>۱۹</sup> و همکاران [۱۴] با استفاده از سلول گازی نوع MEMS مهر و موم شده موفق به مشاهده و بررسی فرآیند هیدروژن دهی/هیدروژن زدایی پالادیوم<sup>۲۰</sup> با دقت ثابت و قدرت تفکیک‌پذیری نانومتری شدند (شکل (۲)). آنها با موفقیت رفتارهای هیدروژن دهی ذرات منحصر به فرد را از یکدیگر تمیز دادند. پرتو الکترونی مورد نظر در شرایط عادی کاری و فشارهایی برابر با ۷۵۰ Torr و ۲۴۰۰ Torr تاثیر مخربی بر فرآیند تعیین دماهای هیدروژن زدایی Pd نمی‌گذارد. رابطه میان فرآیند هیدروژن زدایی و فشار برای آزمایش‌های حجمی که وجود فشارهای متغیر در آنها اجتناب‌ناپذیر بوده، مطلوب است. در صورت وقوع تغییر بسیار سریع در دما، تعیین سریع‌تر دمای فرآیندهای هیدروژن دهی و هیدروژن زدایی امکان‌پذیر خواهد بود.

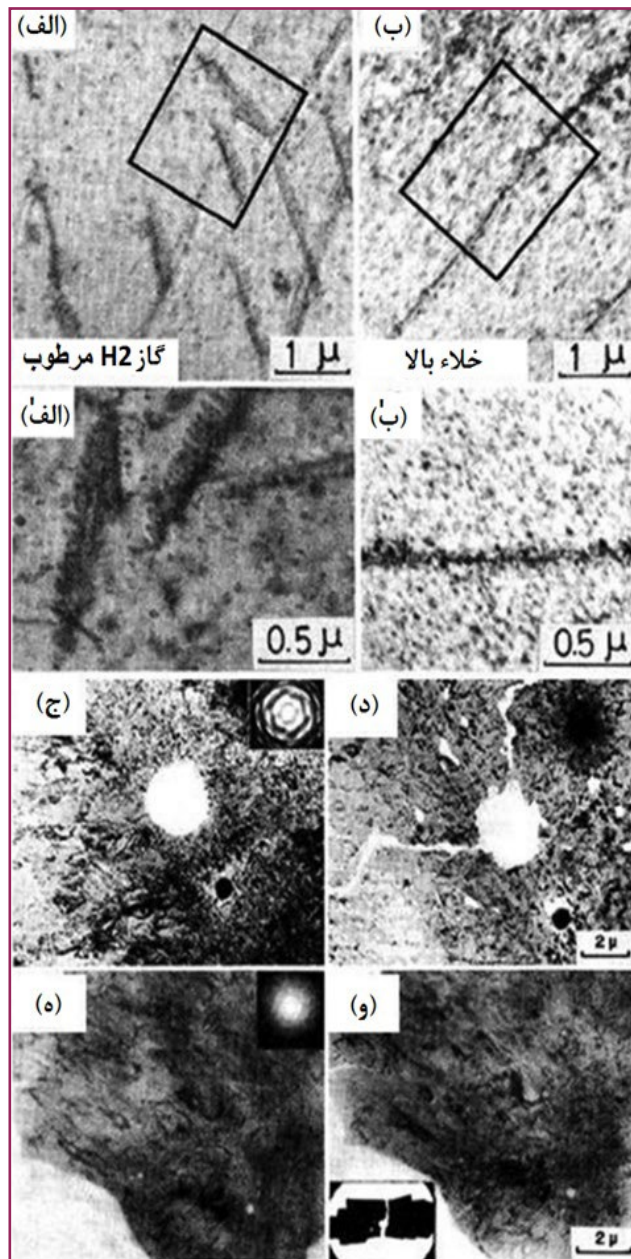
## □ کاربرد میکروسکوپ الکترونی عبوری محیطی در جا/ بهنگام مجهز به محیط گازی کنترل شده برای جلوگیری از تبخیر نمونه

به منظور جلوگیری از تبخیر نمونه در دماهای بالا از سلول گازی مهر و موم شده هیروشی فوجیتا و همکاران [۱۵] استفاده شده است. در این صورت آسیب وارد شده به فلزات و آلیاژها در طول فرآیند تابکاری/بازپخت<sup>۲۶</sup> با دماهای فوق العاده بالا درون خلاء به حداقل می‌رسد. فرآیند جلوگیری از تبخیر فولاد/فلز ضد زنگ نوع ۱۸/۸ در جریان اعمال شرایط تابکاری در شکل‌های (۳-ج) و (۳-و) نمایش داده شده است. همان‌طور که در شکل (۳-د) قابل مشاهده است، در شرایط اعمال دمای  $650^{\circ}\text{C}$  نمونه مورد نظر (شکل (۳-ج)) در محیط خلاء  $1 \times 10^{-6}$  Torr تا حدی تبخیر می‌شود. اما در صورت بکارگیری گاز  $760$  Torr متشکل از گاز خالص آرگون و گاز  $\text{H}_2$  (۱۰ درصد حجمی) فرآیند تبخیر نمونه حتی در شرایط اعمال دماهای فوق العاده بالا (بیشتر از  $700^{\circ}\text{C}$ ) نیز به‌طور قابل توجهی کاهش می‌یابد. همان‌طور که در شکل‌های (۳-ه) و (۳-و) نمایش داده شده، ریزساختارهای درون نمونه مورد نظر حتی با حضور لایه گازی به ضخامت  $100 \mu\text{m}$  نیز به وضوح قابل مشاهده هستند.

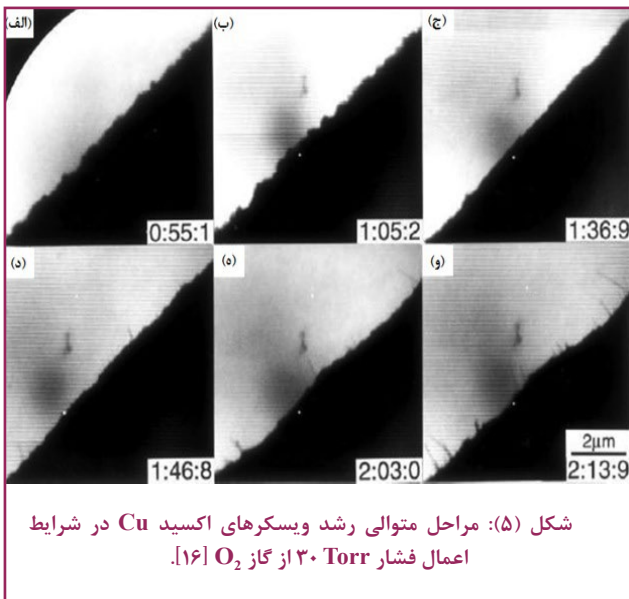
## □ کاربرد میکروسکوپ الکترونی عبوری محیطی در جا/ بهنگام مجهز به محیط گازی کنترل شده برای بررسی اکسیداسیون و کاهش فلزات

با استفاده از عنصر گرمایشی و گازهای محصور شده می‌توان فرآیندهای اکسیداسیون و کاهش یافتن درون سلول‌های گازی مهر و موم شده را به صورت در جا/بهنگام مشاهده نمود. برای درک هر چه بهتر دو فرآیند ذکر شده، مثالی در شکل (۴) ارائه و فرآیند اکسیداسیون لایه نازک فلز مس<sup>۲۷</sup> درون سلول گازی مهر و موم شده به طراحی ام. کوماتسو<sup>۲۸</sup> و همکاران [۱۶] در سال ۲۰۰۵ نمایش داده شده است. در آغاز، همان‌طور که در شکل میدان روشن (۴-الف) قابل مشاهده است مقدار کمی اکسید مس<sup>۲۹</sup> در طول فرآیند تبخیر شکل گرفته و الگوی پراش الکترونی ناحیه منتخب متناظر نیز در شکل (۴-الف) ارائه شده است. سپس اکسیژن با  $9/75$  Torr به سلول مربوطه وارد شده و نمونه نیز به تدریج تا دمای  $470^{\circ}\text{K}$  گرم شد. اکسید مس روی سطح لایه مذکور هسته‌زایی<sup>۳۰</sup> می‌کند (شکل‌های (۴-ب) و (۴-ب)). هم‌زمان با افزایش دما، مس به صورت ذرات اکسید بسیار ریز اکسیده می‌شود (شکل‌های (۴-ج) و (۴-ج)). پس از اعمال دمای  $670^{\circ}\text{K}$  بر نمونه، تمام ذرات مذکور به اکسید مس تبدیل می‌شوند (شکل‌های (۴-د) و (۴-د)). هنگام رسیدن دمای نمونه به  $770$  K دانه‌های اکسید مس بزرگتر

مشابه برگ سرخس حول هر یک از خطوط نابجایی شکل می‌گیرد. این ساختارهای شبیه برگ سرخس کاملاً متفاوت از ساختارهای موجود در شکل (۳-ب) است، بنابراین، به احتمال زیاد نوعی هیدرید<sup>۲۴</sup> (ترکیب هیدروژن دار آهن (Fe) با رابطه‌ای نزدیک با تردی<sup>۲۵</sup> هیدروژنی آهن مورد نظر است.



شکل (۳): واکنش میان گاز  $\text{H}_2$  مرطوب و یک ورق آهنی. تصاویر (الف) و (ب): به ترتیب پس از تابش الکترونی سنگین در گاز  $\text{H}_2$  مرطوب با فشاری برابر با  $1200$  Torr و محیط خلاء  $1 \times 10^{-6}$  Torr تهیه شده‌اند. تصاویر (الف) و (ب): نیز به ترتیب بزرگ شده چارچوب مشخص شده در شکل‌های (الف) و (ب) هستند. (ج) و (د): نمایش تبخیر فولاد ضد زنگ نوع ۱۸/۸ در دمای  $650^{\circ}\text{C}$  در خلاء برابر با  $1 \times 10^{-6}$  Torr و (ه) و (و): نمایش تبخیر فولاد ضد زنگ نوع ۱۸/۸ در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  درون محیط گاز آرگون- $\text{H}_2$  (۱۰ درصد حجمی) با فشاری برابر با  $760$  Torr [۱۵].

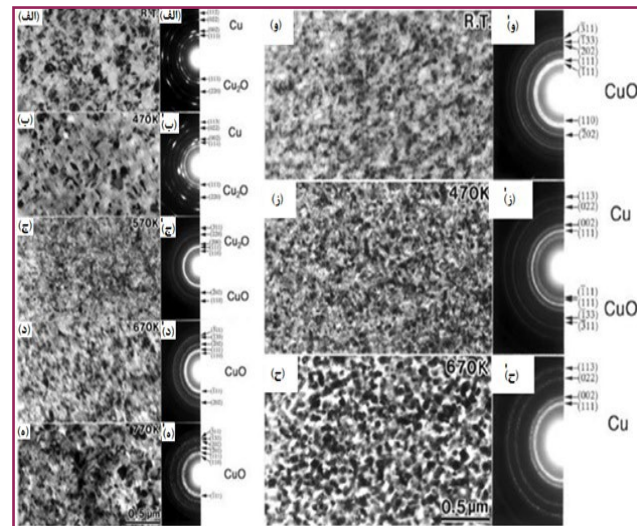


شکل (۵): مراحل متوالی رشد ویسکرهاي اکسيد Cu در شرايط اعمال فشار ۳۰ Torr از گاز O<sub>2</sub> [۱۶].

### □ کاربرد میکروسکوپ الکترونی عبوری محیطی درجا / بهنگام مجهز به محیط گازی کنترل شده برای بررسی فرآیندهای برهم‌کنش با گازهای یونیزه/اتمي

یکی از نخستین گزارش‌های مربوط به برهم‌کنش‌های گاز یونیزه/اتمي القاء شده با پرتو الکترونی TEM توسط لی سان<sup>۳۲</sup> و همکاران [۱۸] در سال ۲۰۱۱ ارائه شده‌است. شار الکترون ارتقاء یافته قادر است غلظت در حال کاهش یافتن یون‌های اکسیژن و الکترون‌ها را افزایش دهد. درست زیر آستانه‌ای معین، فرآیند اکسیداسیون بر واکنش و پاسخ سیستم غالب شده و منجر به وقوع فرآیند برهم‌کنش شتابی میان یون‌های نقره و اکسیژن می‌شود. همان‌طور که در شکل‌های (۶-ج) تا (۶-ه) نمایش داده شده، میانگین اندازه ذرات دانه‌ای شکل نقره همواره در حال کاهش یافتن است. ذرات دانه‌ای شکل نقره در شرایط چگالی جریان برابر با  $0.44 \text{ A cm}^{-2}$  به صورت میله‌ای شکل ظاهر می‌شوند (شکل‌های (۶-ج) تا (۶-د)). ذرات دانه‌ای شکل نقره در شرایط چگالی جریان برابر با  $2 \text{ A cm}^{-2}$  (شکل (۶-ه)) به ساختار زاویه‌ای فشرده‌تری تبدیل می‌شوند (شکل (۶-ه)). به دلیل افزایش یافتن فوگاسیته<sup>۳۳</sup> یا بی دوامی اکسیژن با غلظت‌های بالاتری از اکسیژن اتمی و یونیزه، تمام فاز اکسید نقره<sup>۳۴</sup> در شرایط چگالی‌های بیشتر از  $0.65 \text{ A cm}^{-2}$  به صورت (AgO) اکسیده می‌شود. همان‌طور که در شکل (۶-ز) مشاهده می‌شود، در شرایط چگالی جریان بالاتر از  $0.75 \text{ A cm}^{-2}$  بخش قابل توجهی از فاز غیر بلوری حاصل خواهد شد. به محض افزایش یافتن چگالی جریان الکترونی به بالاتر از مقدار  $0.77 \text{ A cm}^{-2}$ ، ذرات دانه‌ای شکل جدید با ساختار دوقلو از فاز بخار مورد نظر ظاهر می‌شوند (شکل (۶-ح)). برهم‌کنش میان نانوذرات و گاز مورد نظر حول ذرات مربوطه گرا دیان / شیب غلظتی تشکیل داده که به صورت یک حلقه روشن دور هر ذره دانه‌ای شکل نقره مشاهده می‌شود. از مشاهده عرض

می‌شوند (شکل‌های (۴-ه) و (۴-و)). فرآیند کاهش اکسید مس نیز به صورت درجا/بهنگام درون شکل (۴) قابل مشاهده است. لایه مربوطه به‌طور تدریجی در محیط گاز H<sub>2</sub> با Torr ۹/۷۵ دوباره گرم می‌شود. هم‌زمان با افزایش دادن بیشتر دمای نمونه، اکسید مس در دمای ۶۷۰ K به‌طور کامل به مس کاهش می‌یابد (شکل‌های (۴-ح) و (۴-ج)) [۱۷].



شکل (۴): مراحل متوالی رشد اکسید روی فیلم/لایه نازک مس به ضخامت ۱۰۰ nm در محدوده دمای اتاق و  $770 \text{ K}$  در شرایط حضور  $10^2 \text{ Pa} \times 1/3$  از گاز اکسیژن (O<sub>2</sub>) نمایش داده شده‌است. شکل‌های (الف) تا (ه): تصاویر میدان روشن را نمایش می‌دهند. شکل‌های (الف) تا (ه): تصاویر الگوی پراش الکترونی سطح منتخب متناظر را نمایش می‌دهند. مراحل متوالی فرآیند کاهش اکسید مس بین دمای اتاق و  $670 \text{ K}$  در شرایط حضور  $10^2 \text{ Pa} \times 1/3$  از گاز H<sub>2</sub> نیز نمایش داده شده‌است. شکل‌های (و) تا (ح): تصاویر میدان روشن و شکل‌های (و) تا (ح): تصاویر الگوی پراش الکترونی سطح منتخب متناظر را ارائه می‌دهند [۱۶].

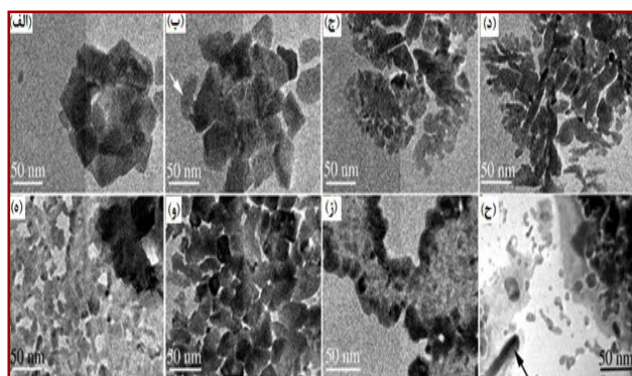
### □ کاربرد میکروسکوپ الکترونی عبوری محیطی درجا / بهنگام مجهز به محیط گازی کنترل شده برای بررسی رشد درجا/بهنگام نانوساختارها

فرآیند نظارت درجا/بهنگام بر روند رشد ویسکرها/باریکه‌های مویی مانند اکسید مس (CuO) درون سلول گازی مهر و موم شده متعلق به ام. کوماتسو و همکاران [۱۶] انجام پذیرفته است. با مشاهده یک سری از تصاویر الکترونی می‌توان مراحل متوالی فرآیند رشد ویسکرها<sup>۳۱</sup> اکسید مس را در شرایط اعمال فشار ۳۰ Torr گاز O<sub>2</sub> را به دقت بررسی کرد (شکل (۵)). ابتدا یک لایه اکسید غیر یکنواخت روی سطح Cu مورد نظر شکل گرفت که این امر منجر به حصول لبه دنداندار (شکل‌های (۵-الف) و (۵-ب)) می‌شود. پس از ۴۰ ثانیه لایه اکسید مورد نظر با لبه‌ای صاف‌تر به حالت ثابت می‌رسد (شکل (۵-ج)). سپس ویسکرها به تدریج روی لایه اکسید رشد می‌کنند (شکل‌های (۵-د) و (۵-ه)).

## □ کاربرد میکروسکوپ الکترونی عبوری محیطی درجا/بهنگام مجهز به محیط گازی کنترل شده برای مشاهده پویا کاتالیزورها و برهم کنش‌های کاتالیزوری

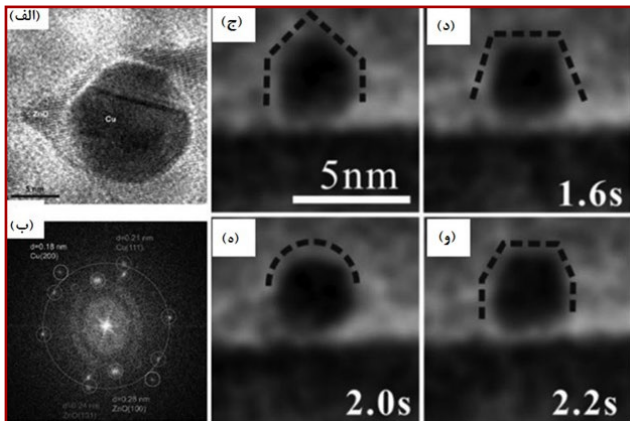
یکی از نخستین تلاش‌ها برای مشاهده یک کاتالیزور درون سلول گازی مهر و موم شده توسط پارکینسون<sup>۳۶</sup> و همکاران [۱۹] در سال ۱۹۸۹ انجام شده است. آنها با استفاده از سلول گازی مهر و موم شده دربر گیرنده شکافی باریک و دستگاه TEM با ولتاژ ۴۰۰ KV در شرایط جریان داشتن گاز نیتروژن (۲۰ Torr) موفق به ثبت تصاویری از شبکه توری بلور اکسید سریم<sup>۳۷</sup> (۰/۳۱ nm) شدند. در این هنگام تمیز دادن اطلاعات ساختارهای مهم شیمیایی در مقیاس ۰/۳ nm ~ امکان پذیر شد. همین امر، امید جدیدی به منظور انجام آزمایش‌های دینامیکی بنیادین در زمینه فعال‌سازی، برهم کنش و غیرفعال‌سازی سیستم‌های گاز/جامد در مقیاسی نزدیک به سطح اتمی را برای دانشمندان فراهم می‌آورد. ۱۷ سال بعد اس. جیورجیو<sup>۳۸</sup> و همکاران [۲۰] موفق به دستیابی به مشاهدات درجا/بهنگام در مقیاس اتمی در طول یک برهم کنش شیمیایی شدند. برای نخستین مرتبه، خوشه‌های Au و Pd مستقر بر لایه دی‌اکسید تیتانیوم<sup>۳۹</sup> و کربن آمورف<sup>۴۰</sup> با استفاده از سلول گازی مهر و موم شده با قدرت تفکیک پذیری (۱۱۱) حاشیه شبکه توری قابل مشاهده بودند. در TEMهای مرسوم به دلیل وجود خلاء بسیار بالا متاسفانه آلیش خوشه Au بسیار بالا بود، اما در صورت به گردش درآوردن گاز H<sub>2</sub> با فشار Torr ۳ در دمای اتاق حول نمونه مورد نظر علاوه بر حذف شدن آلاینده‌ها، شبکه بلورین درون خوشه مربوطه نیز به وضوح قابل مشاهده خواهد بود. خوشه مورد نظر در جو کاهنده یکسان پس از حرارت دیدن تا ۳۵۰ °C وجه‌دار<sup>۴۱</sup> شده، سپس تا دمای اتاق خنک می‌شود. در سال ۲۰۰۸ [۲۱] قدرت تفکیک پذیری مشاهدات درجا/بهنگام کاتالیزورها به واسطه بکارگیری نانوراکتور نوع MEMS به‌طور قابل توجهی بهینه شد. از همه مهم‌تر نانوراکتور مذکور منجر به تسهیل مشاهده و بررسی مستقیم فرآیند رشد و تحرک نانوبلور Cu در مقیاس زمانی زیر ثانیه و دمای بالاتر (۵۰۰ °C) و فشار گاز بیشتر (گاز H<sub>2</sub> با فشار Torr ۹۰۰) می‌شود. تصاویر درجا/بهنگام TEM نمایانگر حاشیه‌های متناوب شبکه توری اتمی درون نانوبلورهای Cu با فاصله‌بندی ۰/۱۸ nm بوده که همین امر گواهی بر محدودیت قدرت تفکیک‌پذیری مکانی سیستم مورد نظر است. به‌طور معمول از سیستم نانوبلورهای Cu مستقر بر اکسید روی<sup>۴۲</sup> به‌عنوان کاتالیزور برای فرآیند سنتز متانول و همچنین تبدیل هیدروکربن‌ها درون سلول‌های سوختی استفاده می‌شود. در ضمن، این سیستم را می‌توان به‌عنوان نمونه اولیه گروه صنعتی مهم کاتالیزورهای فلزی واسطه سه بعدی نیز در نظر گرفت. در اینجا کاتالیزور مورد نظر درون جو H<sub>2</sub> تا بیشینه مقدار

نواحی تخلیه اکسید نقره در فاز گاز مورد نظر می‌توان اینگونه برداشت نمود که برهم کنش شیمیایی قوی میان فازهای بخار و جامد وجود دارد. فاز بخار AgO در بیشتر موارد با صفحات دو بعدی عمود بر پرتو مورد نظر هم‌تراز شده که متعاقباً منجر به حصول خوشه‌هایی از نقره جدید ناشی از رسوب شیمیایی ناپایدار یا جاروب تصادفی یک منطقه می‌شود (شکل ۶-۶). قابل توجه است که رقابت میان اکسیداسیون و فرآیند کاهش القایی پرتوی الکترونی گرما و حرارت را افزایش می‌دهد. در صورت وجود شارهای بسیار بالا از اکسیژن یونیزه شده، اثر حرارتی قادر است موجب وقوع فرآیند تبخیر محلی در سطح مورد نظر و همچنین برهم کنش درجا/بهنگام کندوپاشی یونی در مقیاس نانو شود. بررسی موارد فوق، فرآیندهای ریزساختار مختلفی را در رابطه با روند اکسید شدن نقره<sup>۳۵</sup> در معرض گونه‌های گاز اتمی و یونیزه شده، آشکار ساخته است. لازم به ذکر است که پرتو الکترونی، منبع مهمی برای فرآیند اکسیداسیون و کاهش محسوب می‌شود. استفاده از رویکرد سلول مهر و موم شده فرصت‌هایی نظیر: مشاهده زود هنگام و بلادرنگ فرآیند پویایی‌شناسی در مقیاس نانو مرتبط با فرآیند اکسیداسیون درون گاز اتمی و یونیزه شده، حرکت فشار نسبی فاز گازی و وقوع برهم کنش‌ها میان فازهای بخار و متراکم یک ماده را فراهم می‌کند. در این رویکرد می‌توان علاوه بر بکارگیری گاز یونیزه شده به‌منظور دستکاری ساختار نانو و شیمیایی مواد، فرآیندهای برهم کنش با گاز اتمی و یونیزه شده را نیز شبیه‌سازی کرد.



شکل (۶): ریزساختار منطقه مورد بررسی درون یک سلول پر شده از هوا پس از (الف): گذشت ۰ ثانیه و قرار گرفتن در معرض  $0.18 \text{ A cm}^{-2}$  چگالی جریان، (ب): گذشت ۲۰ ثانیه و قرار گرفتن در معرض  $0.18 \text{ A cm}^{-2}$  چگالی جریان (پیکان سفید به ذره دانه‌ای شکل جدید اشاره می‌کند)، (ج): گذشت ۳۰ ثانیه و قرار گرفتن در معرض  $0.18 \text{ A cm}^{-2}$  چگالی جریان، (د): گذشت ۴۰ ثانیه و قرار گرفتن در معرض  $0.18 \text{ A cm}^{-2}$  چگالی جریان، (ه): گذشت ۴۴ ثانیه و قرار گرفتن در معرض  $0.18 \text{ A cm}^{-2}$  چگالی جریان، (و): گذشت ۶۶ ثانیه و قرار گرفتن در معرض  $0.18 \text{ A cm}^{-2}$  چگالی جریان، (ز): گذشت ۷۲ ثانیه و قرار گرفتن در معرض  $0.18 \text{ A cm}^{-2}$  چگالی جریان و (ح): گذشت ۲۰ ثانیه و قرار گرفتن در معرض  $0.18 \text{ A cm}^{-2}$  چگالی جریان (پیکان سیاه به هم‌ترازی عمودی فاز بخار AgO اشاره می‌کند) نمایش داده شده است [۱۸].

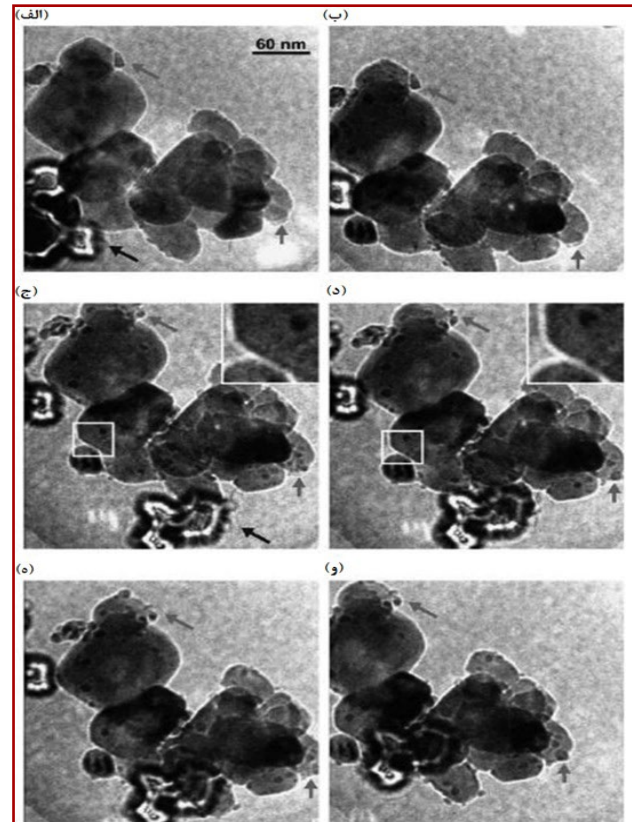
(۱۱۱) و (۲۰۰) Cu را می‌توان درون نانوبلورهای مربوطه [۲۲] با تبدیل فوریه تصویر TEM مورد نظر ثبت نمود (شکل (۸-ب)).



شکل (۸): تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک پذیری بالا<sup>۴۳</sup> نمایانگر کاتالیزور Cu/ZnO در شرایط قرار گرفتن در معرض فشار ۹۰۰ Torr گاز هیدروژن و دمای ۵۰۰ °C. (الف): این تصویر حاشیه‌های متناوب شبکه توری نانوبلورهای Cu بهم پیچیده و لایه پشتیبان ZnO را نمایش می‌دهد. (ب): تبدیل فوریه تصویر (الف). نقاط روشن نماینده مجموعه‌ای از حاشیه‌های شبکه توری هستند. فاصله بین حاشیه‌های مذکور متناظر با فاصله مورد نظر تا مبداء بوده و ماهیت بلورشناسی مربوطه را آشکار می‌کند. دایره قرمز رنگ بزرگ متناظر با فرآیند فاصله‌گذاری nm ۰/۲۱ است. کوچکترین فاصله‌بندی قابل مشاهده شبکه توری مورد نظر برابر با ۰/۱۸ nm است. (ج) تا (و) [۲۳]: تصاویر متوالی درجا/بهنگام TEM تهیه شده از کاتالیزور نانوذرات طلا تعبیه شده روی دی‌اکسید تیتانیوم (TiO<sub>2</sub>). زمان نمایش داده شده در گوشه سمت راست پایینی تصاویر (د) تا (و) متناظر است با فواصل اندازه‌گیری شده از زمان ثبت تصویر (ج) [۲۱].

یک سال بعد، سلول گازی مهر و موم شده از نوع MEMS طراحی شده توسط تاداهیرو کوااساکی<sup>۴۴</sup> و همکاران [۲۳] به‌منظور بررسی درجا/بهنگام کاتالیزور نانوذرات طلا مستقر روی TiO<sub>2</sub> درون TEM بکار برده شد. به‌منظور ایجاد دی‌اکسید کربن (CO<sub>2</sub>) روی سطح کاتالیزور مذکور، یک درصد مونوکسید کربن (CO) برای ایجاد واکنش با O<sub>2</sub> درون هوای خشک اعمال می‌شود. شکل‌های (۸-ج) تا (۸-و) ریخت‌شناسی نانوذره طلا را نمایش می‌دهند. با در نظر گرفتن فاصله زمانی ۰/۴ s بین تصاویر (۸-د) و (۸-ه) و فاصله زمانی ۰/۲ s میان تصاویر (۸-ه) و (۸-و) می‌توان تغییر شکل کاملاً محسوس نانوذره طلا مورد نظر در مدت زمان کوتاهی را مشاهده نمود. وجوه<sup>۴۵</sup> مختلفی از نانوذره طلا مذکور در شکل‌های (۸-ج)، (۸-د) و (۸-و) آشکار شده‌اند. برخی مواقع وجوه مذکور ناپدید شده و در نتیجه نانوذره طلای مربوطه همانند تصویر (۸-ه) شکلی کروی به خود می‌گیرد. البته لازم به ذکر است که حاشیه‌های متناوب شبکه توری نانوذره طلا به دلیل پراکندگی الکترون با گاز پر فشار قابل رویت نیستند. جدیدترین تصویربرداری از رفتار نوسانی نانوذرات Pt کاتالیز کننده اکسیداسیون CO توسط اس. بی. وندلبو<sup>۴۶</sup> و همکاران در سال ۲۰۱۴ [۲۴] گزارش شده‌است. سری تصاویر TEM از نانوذرات Pt در محدوده ورود و خروج به‌از منطقه واکنش با نرخ سریع‌تر (۱-۲ فریم در ثانیه) از

دمای عملیاتی مجاز یعنی ۵۰۰ °C حرارت داده می‌شود. دانه‌های بلور اکسید روی با قطر ۲۰-۱۰۰ nm به‌صورت اشکالی فشرده ظاهر می‌شوند (شکل (۷-الف)). CuO نیز به‌صورت دسته‌های کوچکتری از اشکال بی‌قاعده و نامنظم در حاشیه‌های ZnO مذکور نمایان می‌شوند.

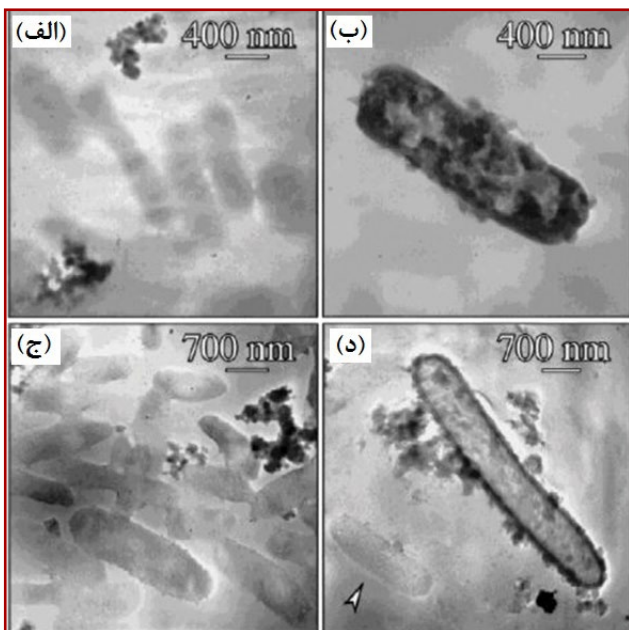


شکل (۷): تصاویر متوالی از فرآیند رشد و تحرک نانوبلور Cu مستقر روی ZnO در طول فرآیند حرارت‌دهی از دمای اتاق به ۵۰۰ °C در شرایط وجود گاز H<sub>2</sub> با فشار ۹۰۰ Torr نانوبلورها (دربگیرنده کنتراست سیاه‌تر) از CuO (پیکان‌های خاکستری) ایجاد می‌شوند. نانوبلورها پس از فرآیند رشد تحرک گذرایی را به نمایش می‌گذارند (مربع سفید رنگ). دانه‌های بلور پنجره مقابل از تمرکز خوبی برخوردار نیستند (پیکان‌های سیاه رنگ در شکل‌های (الف) و (ج)). فریم‌ها به ترتیب در (الف): دمای اتاق، (ب): ۲۶۰ °C، (ج): ۳۳۰ °C، (د): ۳۶۵ °C، (ه): ۴۱۰ °C، (و): ۵۰۰ °C ثبت شده‌اند. میانگین تمام فریم‌ها از چهار تصویر پیاپی به‌دست آمده است. زمان پرتودهی برای تصویربرداری برابر با ۰/۱۴۵ ثانیه است [۲۱].

هم‌زمان با افزایش دما به ۲۶۰ °C دسته‌های CuO به چندین ذره متفاوت با قطر ۵-۱۰ nm (شکل‌های (۷-ب) تا (۷-ه)) تقسیم می‌شوند. وضعیت نانوبلورهای مورد نظر از تصاویر TEM با قدرت تفکیک‌پذیری اتمی تهیه شده در طول اعمال گاز H<sub>2</sub> با فشار ۹۰۰ Torr در دمای ۵۰۰ °C قابل بررسی است. حاشیه‌های متناوب شبکه توری اتمی در دانه‌های بلور ZnO روشن‌تر و همچنین نانوبلورهای Cu تاریک‌تر به وضوح قابل مشاهده هستند (شکل (۸-الف)). حاشیه‌های متناوب شبکه توری با فاصله‌بندی ۰/۱۸ nm و ۰/۲۱ nm (متناظر با صفحات



بالای الکترون پوشش سلولی (شکل ۹-د) در محدوده‌ای که طول مسیر پرتو الکترونی بیشتر بوده به صورت بسیار تاریک‌تر از پس زمینه مشاهده می‌شود. پوشش سلولی مربوط به سلول‌های بدون غلاف در مقایسه با باکتری‌های غلاف‌دار از کنتراست تصویری بسیار پایینی برخوردار هستند. افزایش کنتراست بدین معنی است که پوشش سلولی با استفاده از جذب عناصری با جرم سنگین نظیر: کروم<sup>۵۷</sup> اشباع شده‌است. پیوند عناصر سنگین درون پوشش سلولی رابطه‌ای مستقیم با کاهش کروم دارد.



شکل (۹): نمایش باکتری شیوانلا اوندنیسیس درون سلول گازی مهر و موم شده محیطی در فشار ۱۰۰ Torr؛ (الف) و (ج): باکتری مورد نظر در تصویربرداری میدان روشن با استفاده از EC-TEM از کنتراست پایینی برخوردار است، باکتری آغشته به ذراتی با چگالی الکترون بالا نیز در تصاویر (ب) و (د) نمایش داده شده‌است. سر پیکان سفید رنگ در قسمت (د) تصویر به باکتری با کنتراست پایین به منظور مقایسه با باکتری آغشته به ذراتی با چگالی الکترون بالا اشاره می‌کند. بیشترین پس زمینه پراکنده با کنتراست پایین در قسمت (الف) تصویر قابل مشاهده است که نمایش دهنده مواد پلیمری خارج سلولی احاطه کننده سلول‌های مورد نظر است [۲۶].

### ■ کاربرد میکروسکوپ الکترونی عبوری محیطی در جا / بهنگام مجهز به محیط گازی کنترل شده در فرآیند تخریب در طول کاتالیز: عمل آوری استوالد

کاتالیزورهای مبتنی بر ذره به طور معمول ابتدا عملکرد بالایی را نمایش داده اما به تدریج با گذشت زمان و در شرایط واکنش این عملکرد آنها کاهش می‌یابد. این امر در اصل به دلیل وقوع پدیده‌های تف جوشی<sup>۵۸</sup> و عمل آوری<sup>۵۹</sup> به همراه اتلاف ناحیه بزرگی از سطح فعال صورت می‌پذیرد. به منظور شفاف‌سازی توضیحات مذکور، اس. هلوگ<sup>۶۰</sup> و همکاران رفتار انقباضی نانوذرات Pt مستقر روی اکسید آلومینیوم با فرمول  $Al_2O_3$  پشتیبان در شرایط حضور گاز شکل‌دهی اکسیژن ( $O_2$ ) و نیتروژن ( $N_2$ ) را

نوسانات واکنشی (برای مشاهده مستقیم نانوذرات مربوطه در مقیاس زمانی تعیین شده) تهیه شده‌است. در طول واکنش نوسانی نانوذرات مورد نظر در نزدیکی ورودی منطقه واکنش از شکلی ثابت و کروی‌تر برخوردار هستند.

### ■ کاربرد میکروسکوپ الکترونی عبوری محیطی در جا / بهنگام مجهز به محیط گازی کنترل شده برای بررسی نمونه‌های زیستی

سلول‌های گازی مهر و موم شده، نمونه‌ها را درون لایه‌های نازک از گاز پوشینه/کپسوله نموده و به این صورت همانند شرایط خلاء از تخریب نمونه‌ها جلوگیری به عمل می‌آورند. بنابراین، سلول‌های مذکور را می‌توان برای بررسی نمونه‌های زیستی نیز به کار برد. سلول گازی مهر و موم شده در حوزه زیستی برای نخستین بار توسط اچ. جی. هید<sup>۴۷</sup> در سال ۱۹۶۲ [۲۵] بکار گرفته شد. در صورت بکارگیری نمونه‌های آلی باید از افزایش فرآیند حذف کربن بیش از نرخ مجاز ناخالصی/آلیش که به تخریب نمونه مورد نظر منجر شد، جلوگیری شود. در صورت پرهیز از اعمال گرمایش غیرضروری حتی در فشارهای Torr ۱۰۰-۲۰۰ می‌توان از تبخیر سریع آب موجود درون نمونه جلوگیری کرد. این امر با ثبت تصاویر TEM از قطرات کوچک آب درون هوا در شرایط فشار Torr ۱۰۰ اثبات شده‌است. اگر در فشاری معین به جای هوا از هیدروژن<sup>۴۸</sup>، هلیوم<sup>۴۹</sup>، نیتروژن<sup>۵۰</sup> و یا آرگون<sup>۵۱</sup> استفاده شود و ناحیه روشن شده مدنظر نیز با بکارگیری متمرکز کننده دو گانه به قطری تقریباً برابر با ۲ um کاهش یابد، آنگاه می‌توان از وقوع فرآیند حذف کربن در نمونه جلوگیری کرد. در سال ۲۰۰۱، تی. ال. دالتون<sup>۵۲</sup> و همکاران [۲۶] از سلول گازی مهر و موم شده در جا/بهنگام برای بررسی کاهش فلز سنگین کروم شش ظرفیتی<sup>۵۳</sup> توسط باکتری شیوانلا اوندنیسیس<sup>۵۴</sup> استفاده کردند. باکتری‌های حاصل شده از محیط‌های کشت، شسته شده و به صورت مستقیم درون سلول گازی مهر و موم شده قرار می‌گیرد و در فشار Torr ۹۷/۵ از هوای اشباع شده از بخار آب مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج به دست آمده گونه‌هایی از باکتری‌های میله‌ای شکل تازک‌دار و غیرهاگزا را به نمایش گذاشتند (شکل ۹-د). در طول بررسی، در حالی که سلول‌ها آب خود را حفظ کرده بودند، مواد پلیمری خارج سلولی<sup>۵۵</sup> نیز مرطوب باقی مانده و همانند کپسول دربرگیرنده سلول‌های مورد نظر ظاهر شد. اما پس از چند دقیقه قرار گرفتن در معرض پرتو الکترونی، سلول‌ها به دلیل تخریب اولیه پیوندهای ضعیف زیست مولکولی و اندروالس<sup>۵۶</sup> آسیب خواهند دید. تصویربرداری مستقیم TEM در جا/بهنگام دو جمعیت باکتری شیوانلا اوندنیسیس را درون محیط‌های کشت مورد نظر آشکار می‌کند: یک باکتری با کنتراست پایین در تصویر (شکل‌های ۹-الف) و (۹-ج)) و یک باکتری حاوی ذراتی با چگالی الکترونی بالا (شکل‌های ۹-ب) و (۹-د)). پس از بررسی بیشتر مشخص شد که باکتری‌های دارای پوشش سطحی از نوع گرم منفی بوده و همچنین به دلیل چگالی

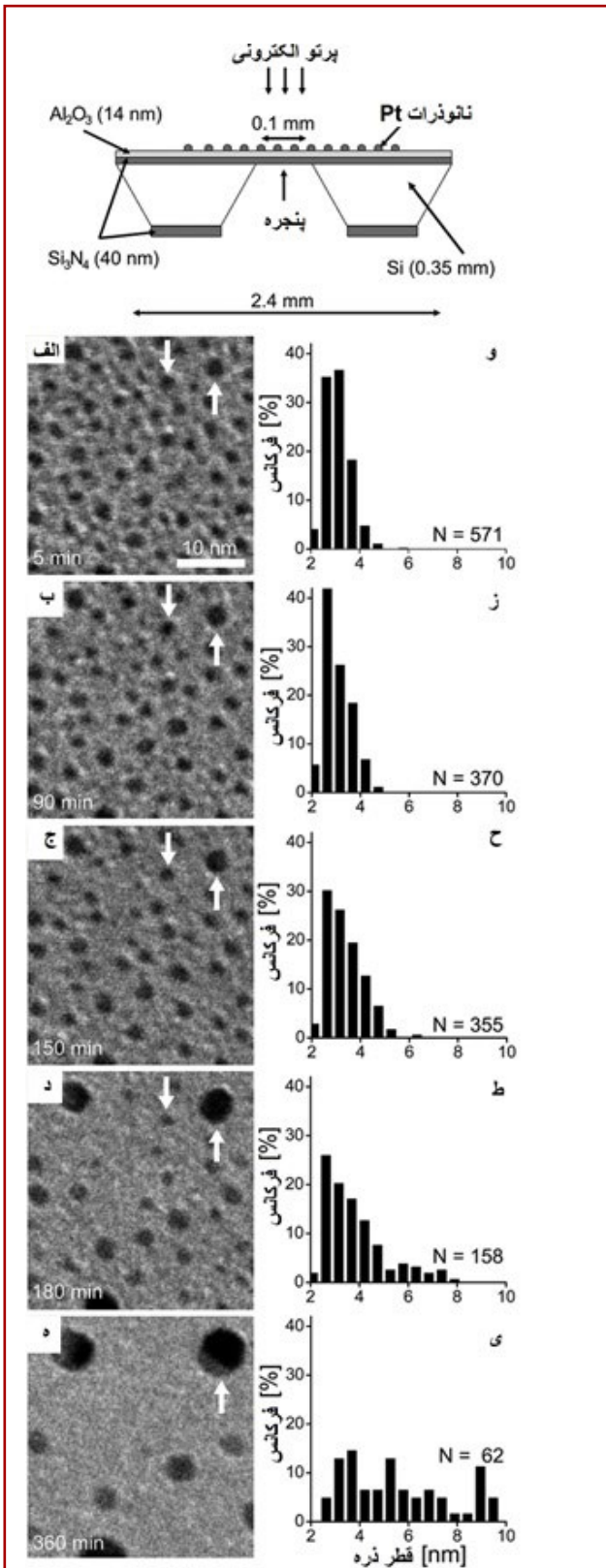
بررسی نموده‌اند (شکل (۱۰)) [۲۷]. آنها از طریق بررسی تعداد بسیار زیادی از نانوذرات به این نتیجه رسیدند که در شرایط ذکر شده، اندازه ذرات بزرگ افزایش یافته است در حالی که اندازه ذرات کوچکتر به تدریج کاهش یافته و در نهایت ناپدید می‌شوند. چنین فرآیندی به فرآیند عمل‌آوری استوالد معروف بوده که با هدف کمینه‌سازی انرژی آزاد مورد استفاده قرار می‌گیرد. این پدیده در دیگر سیستم‌های کاتالیزوری دیگر نیز مشاهده شده است. به‌عنوان مثال، نانوذرات Fe (که به‌طور معمول به‌عنوان کاتالیزور برای فرآیند رشد نانولوله‌های کربنی<sup>۶۱</sup> مورد استفاده قرار گرفته) نیز در طول فرآیند رشد کاتالیز شده نانولوله‌های کربنی شاهد وقوع پدیده عمل‌آوری استوالد هستند [۲۸].

### ■ کاربرد میکروسکوپ الکترونی عبوری محیطی درجا/بهنگام مجهز به محیط گازی کنترل شده در فرآیند اکسیداسیون CO فاز گازی

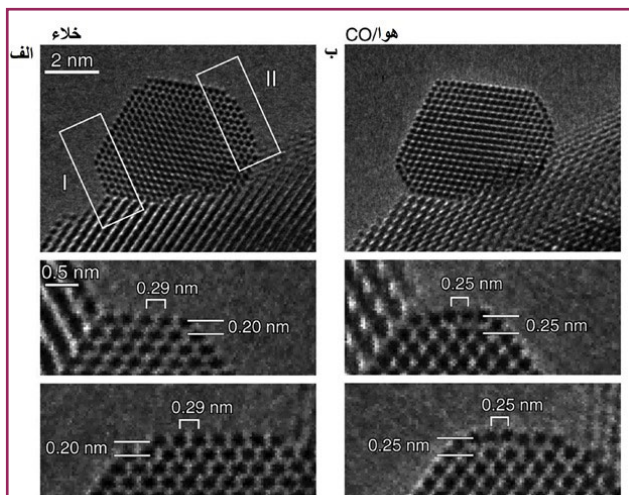
نانوذرات اکسید فلز/فلز به‌طور گسترده به‌عنوان کاتالیزورها برای واکنش اکسیداسیون CO مورد استفاده قرار می‌گیرند. در طول فرآیند اکسیداسیون CO به‌طور معمول دو پدیده روی سطح نانوذرات مذکور به وقوع می‌پیوندد:

۱. شکل‌گیری زیرلایه‌ای از اکسید زیر بیرونی‌ترین لایه نانوذرات فلزی به دلیل نفوذ اکسیژن به درون فلز [۲۹]؛
۲. بازسازی سطح نانوذرات به‌صورت ترمودینامیکی به دلیل جذب ترجیحی مولکول‌های CO توسط وجوه مربوطه در طول فرآیند کاتالیز [۳۰].

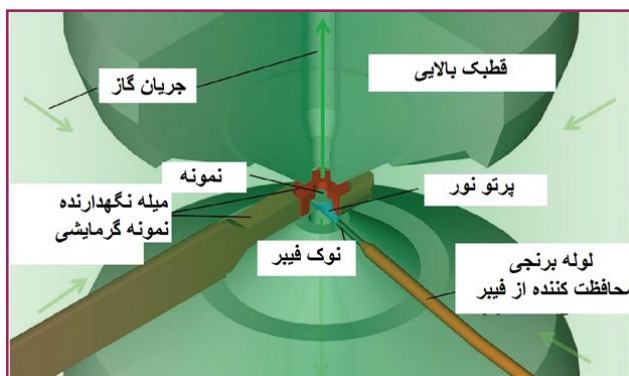
تغییر گازهای واکنشگر نزدیک کاتالیزورها منجر به وقوع تغییرات در مواد جذب شونده گازی روی سطوح مورد نظر می‌شود. این تغییرات به احتمال زیاد انرژی سطح معینی را اصلاح نموده که همین امر منجر به وقوع فرآیند بازسازی سطح نانوذرات می‌شود. بررسی سیستم اکسید سریم/طلا (Au/CeO<sub>2</sub>) به‌عنوان کاتالیست اکسیداسیون CO، پدیده بازسازی اتمی وجوه نانوذرات {100Au} در طول فرآیند اکسیداسیون کاتالیزوری CO را آشکار می‌سازد [۳۱]. مولکول‌های CO جذب شده در مکان‌های بالایی اتم‌های Au که به‌طور فشرده به شکل شش ضلعی نمایان است، چسبیده و منجر به وقوع فرآیند بازسازی سطح می‌شوند. این وجوه بازسازی شده {100Au} فرآیند جذب CO به‌منظور دستیابی به پوششی سراسری روی سطح Au را تسهیل می‌کنند. در شکل (۱۱)، با استفاده از قدرت تفکیک پذیری اتمی ETEM درجا/بهنگام تغییر اتم‌های سطح مورد نظر در طول فرآیند اکسیداسیون CO نمایش داده شده است. با توجه به این مسئله که نانوذرات Au در معرض گاز شکل‌دهی هوا/CO در شرایط خلاء قرار گرفته، لذا لایه سطحی Au در جهت طول از ۰/۲۰ nm به ۰/۲۵ nm در هوا/CO افزایش می‌یابد (شکل (۱۱-ب)). به دلیل این پیکربندی پیوند کششی میان لایه سطحی و زیرلایه مورد نظر، سطح بازسازی شده نانوذرات



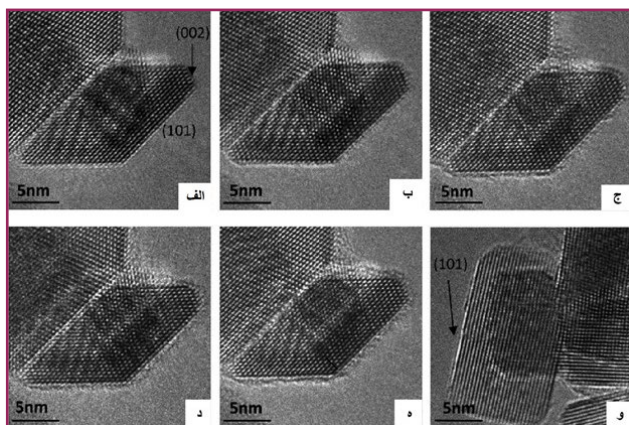
شکل (۱۰): نمایی از استقرار کاتالیزور مدل Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> درون میکروسکوپ الکترونی عبوری. (الف) تا (ه): تصاویر TEM ثبت شده به روش درجا/بهنگام نمایش دهنده گذر زمان در یک ناحیه از کاتالیزور مدل Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> هنگام قرار گرفتن در معرض فشار هوای ۱۰ mbar و دمای ۶۵۰ °C. این تصاویر در واقع مقاطع ۴۰×۴۰ nm<sup>2</sup> از تصاویر اصلی TEM با محدوده کامل برابر با ۱۳۰×۱۳۰ nm<sup>2</sup> هستند. به‌منظور درک بهتر فرآیند کاهش و افزایش اندازه دو نانوذره توسط دو پیکان نمایش داده شده است [۲۷].



شکل (۱۱): بازسازی سطح وجوه Au(۱۰۰) در شرایط فرآیند اکسیداسیون CO [۳۱].



شکل (۱۲): نمایی از طرح کلی میکروسکوپ الکترونی عبوری درجا/ بهنگام مجهز به محیط گازی کنترل شده در حوزه‌های مختلف



شکل (۱۳): تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری ذرات TiO<sub>2</sub> در دمای ۱۵۰ C° (الف): در شرایط بدون آب، (ب) تا (ه): در شرایط اعمال بخار آب به مدت: (ب) ۱ ساعت، (ج) ۷ ساعت، (د) ۲۰ ساعت و (ه) ۴۰ ساعت، (و): در شرایط اعمال بخار آب به مدت ۴۰ ساعت بدون پرتو الکترونی [۳۲].

بیشتر با استفاده از روش طیف‌سنجی فتوالکترون پرتو ایکس<sup>۶۴</sup>، حضور گونه‌های Ti<sup>3+</sup> درون لایه سطحی آمورف را نمایان ساخته، بدین معنی که شکافت آب در طول فرآیند فتوکاتالیز از رویه کاهش TiO<sub>2</sub> استفاده کرده است. تاکنون واکنش‌های شیمیایی

Au منجر به جذب مولکول‌های CO بیشتری در مقایسه با سطح اصلی می‌شود. نانوذرات Au تنها با وجوه Au(۱۰۰) و Au(۱۱۱) به ساختار هشت وجهی بریده شده تبدیل می‌شود. یکی دیگر از موارد مشابه مربوط به بازسازی سطح Cu روی زیرلایه ZnO در طول فرآیند سنتز متانول می‌شود. هنگامی که ذرات مس در معرض هیدروژن قرار می‌گیرند، آنگاه ترجیح می‌دهند شکل هندسی با سطوح (۱۰۰)، (۱۱۰)، و (۱۱۱) را تشکیل دهند. پس از اعمال بخار آب با فرمول (H<sub>2</sub>O) به دلیل تغییر انرژی سطح مورد نظر بعد از جذب گونه‌های هیدروکسید (OH)، ذرات مذکور به شکل کروی تبدیل شدند. در صورت جایگزینی CO به جای بخار H<sub>2</sub>O، ذرات مورد نظر به صورت وجه‌دار ظاهر می‌شوند.

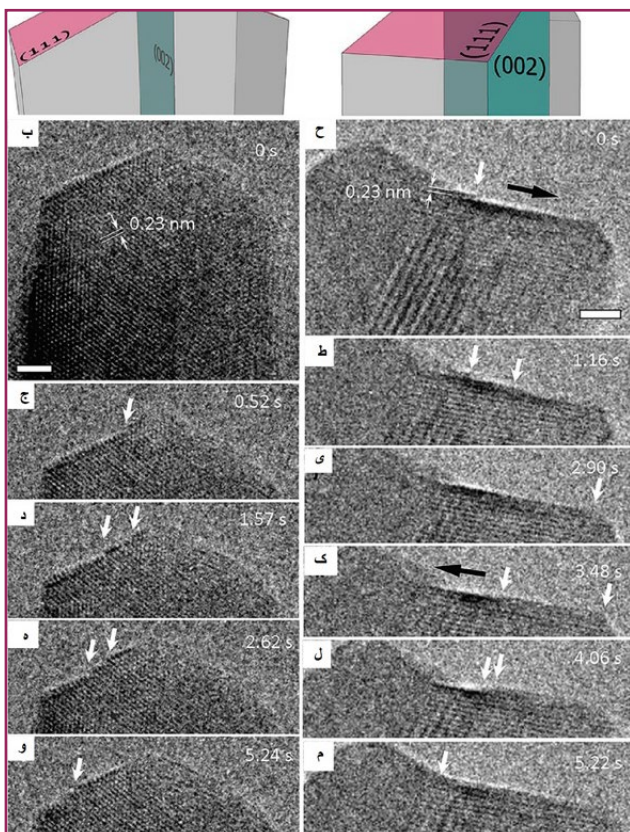
## کاربرد میکروسکوپ الکترونی عبوری محیطی درجا/بهنگام مجهز به محیط گازی کنترل شده در فرآیند شکافت آب فتوکاتالیستی

تولید شرایط واکنش مربوط به کاربردهای فتوکاتالیستی درون ETEM به بکارگیری منبع نوری نیازمند بوده که توانایی پدید آوردن محدوده‌ای از طول موج‌ها و شدت‌های قابل مقایسه با طول موج‌ها و شدت‌های موجود در نور خورشید را داشته باشد. به‌طور معمول می‌توان نمونه را با استفاده از منبع نور پهن باند خارجی و از طریق یک فیبر نوری داخلی درون ETEM در معرض نور مرئی و نور فرابنفش قرار داد (شکل (۱۲)) [۳۲]. برخی از محققان تمرکز خود را به سمت بررسی مواد نوری و فتوکاتالیست‌های درون میکروسکوپ الکترونی عبوری در شرایط پیوسته به همراه تابش با شدت کمتر معطوف ساخته‌اند.

نگهدارنده‌های نمونه TEM ویژه‌ای به‌منظور اعمال نور لیزر بر نمونه با استفاده از عدسی‌ها یا فیبرهای نوری طراحی و تولید شده‌اند [۳۳]. لازم به ذکر است، نگهدارنده نمونه TEM مجهز به فیبر نوری علاوه بر حفظ قابلیت انعطاف‌پذیری یک نگهدارنده معمولی، قابلیت بکار گرفته شدن درون هر گونه TEM (حتی TEM ای که از ابتدا به‌عنوان ETEM طراحی نشده باشد) را نیز ارائه می‌دهد. کروتزیر<sup>۶۴</sup> و همکاران با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری محیطی مجهز به منبع نور با شدت بالا تغییرات سطح TiO<sub>2</sub> را مشاهده نمودند [۳۲]. ابتدا ذره TiO<sub>2</sub> با سطوح {۱۰۱} و {۰۰۲} در معرض نور قرار می‌گیرند (شکل (۱۳-الف)). سطح اولیه ذرات بلورینگی مطلوبی را نشان می‌دهند. پس از اعمال H<sub>2</sub>O و تابش نور به مدت ۱ ساعت، سطح ذره TiO<sub>2</sub> با ظاهر لایه بهم‌نامنظم ریخته از حالت صاف خارج شد. بعد از تابش نور به مدت ۷ ساعت، لایه بهم ریخته بهتر نمایان می‌شود. تصویر تهیه شده با قدرت تفکیک‌پذیری اتمی نشان داده که اتم‌های موجود در بیرونی‌ترین لایه به‌طور قابل توجهی نامنظم شده‌اند (شکل (۱۳-ج)). ساختار نامنظم نفوذ بیشتری به درون زیرلایه‌ها پیدا می‌کند. پس از ۴۰ ساعت تابش نور، یک لایه آمورف<sup>۶۳</sup> پدیدار می‌شود (شکل (۱۳-ه)). انجام تحلیل‌های

بهنگام اختلاف قطر نانوسیم‌های مورد نظر به‌طور شفاف نمایان می‌شود. فرآیند رشد نانوسیم‌های Si از دانه/بذره‌های Au در سطح طولی دربرگیرنده هندسه دندانه‌ای شکل بوده، بدین معنی که وجوه رشد یافته با جهت رشد موازی نیستند. اخیراً استک<sup>۷۱</sup> و همکاران با استفاده از تصویربرداری با قدرت تفکیک‌پذیری اتمی موجود درون میکروسکوپ الکترونی عبوری درجا/بهنگام موفق به مشاهده رشد یک جفت دولایه از نانوسیم‌های گالیم نیتريد<sup>۷۲</sup> بر دانه/بذره‌های Au شدند. فرآیند رشد نانوسیم‌های Si بذردار در مقایسه با فرآیند رشد نانوسیم اکسید فلز بدون کاتالیزور دارای شرایط کاملاً متفاوتی است. در فرآیند رشد نانوسیم CuO، رشد لایه به لایه در نوک نانوسیم مذکور درون میکروسکوپ الکترونی عبوری درجا/بهنگام مجهز به سلول گازی تصویربرداری شده است. تصویربرداری از سینتیک رشد نانوسیم CuO با قدرت تفکیک‌پذیری فضایی بالا درون تک لایه ۰/۲۳ نانومتری که در واقع نمایشگر رشد اتمی لایه به لایه صفحه (۱۱۱) بوده در مقیاس اتمی انجام پذیرفته است (نشان داده شده با پیکان در شکل‌های (۱۴-ب) و (۱۴-ح)).

مراحل رشد از یک سمت به سمت دیگر انتشار می‌یابد. لازم به ذکر است در هیچ یک از مراحل مربوطه از ذرات کاتالیزور در فرآیند رشد نانوسیم مورد نظر استفاده نشده است. بنابراین، به غیر از روش کاتالیزوری، روش به واسطه قطره و سازوکار رشد ریشه، این رویکرد را می‌توان به‌عنوان یک روش رشد نوین در نظر گرفت.



شکل (۱۴): نمایش رشد نانوسیم CuO در دو جهت با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری درجا/بهنگام مجهز به سلول گازی. مقیاس خطی تصاویر برابر با ۲ nm است [۳۵].

فاز گازی مختلفی توسط ETEM بررسی شده‌اند، اما چالش اصلی هنوز احتمال اثرگذاری گاز ورودی بر قدرت تفکیک‌پذیری تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری است. هنگامی که الکترون‌ها از گاز موجود درون ناحیه حول نمونه عبور نموده، درصد بسیار زیادی از آنها از طریق پراکندگی با مولکول‌های گاز برهم‌کنش داشته و همین امر منجر به کاهش قدرت تفکیک‌پذیری تصویر نهایی می‌شود. از آنجایی که مولکول‌های گاز فضاهای حول نمونه‌ها را پر کرده، لذا پراکندگی با الکترون‌ها درون فضاهای مذکور نیز رخ داده و در نهایت یونیزه شدن مولکول‌های گاز مورد نظر منجر به ظهور پلاسما نزدیک ناحیه نمونه مذکور می‌شود. این پلاسما به‌طور قابل توجهی بر موج الکترونی و همچنین قدرت تفکیک‌پذیری تصویر نهایی تاثیرگذار است. چالش‌های دیگر مربوط به مشاهده واکنش شیمیایی فاز گازی درون ETEM عبارتند از: تولید گونه‌های گاز واکنشگر با استفاده از گازهای یونیزه شده، افزایش واکنش شیمیایی ناخواسته و نامطلوب در سطح مواد مورد نظر و ایجاد تداخل در رفتار واکنش.

## ■ کاربرد میکروسکوپ الکترونی عبوری محیطی درجا/بهنگام مجهز به محیط گازی کنترل شده برای رشد بخار-مایع-جامد در فرآیند شکل‌گیری نانوسیم‌ها

فرآیند بخار-مایع-جامد<sup>۶۵</sup> [۳۵] در اصل برای سنتز نانوسیم‌ها<sup>۶۴</sup> که برای تولید نانو تجهیزات الکترونیکی و نانوحسگرها ضروری است مورد استفاده قرار می‌گیرند. در فرآیند رشد VLS، مواد اولیه از نفوذ فاز گازی تامین شده و به‌منظور تولید NW یک فاز یوتکتیک<sup>۶۷</sup> مایع را با دانه/بذر جامد تشکیل می‌دهند. طول رشد NW در حالت VLS به چند میکرومتر می‌رسد. فرآیندهای رشد VLS به‌منظور تولید NWها چندین دهه مورد بررسی قرار گرفته‌اند، اما درک پویایی سیر تکاملی ساختار NW در طول فرآیند رشد این NWها به دلیل کمبود روش‌های مشاهده درجا/بهنگام هنوز مبهم است. البته تحقیقات جدیدی در رابطه با بررسی فرآیند رشد VLS درون ETEM مجهز به سلول گازی در حال انجام است. اف. راس<sup>۶۸</sup> و همکاران به‌منظور مشاهده فرآیند رشد VLS نانوسیم‌های سیلیکونی (Si) و درک سازوکار آن که شامل رسوب‌دهی دانه‌های فلزی، شکل‌گیری قطرات یوتکتیکی<sup>۶۹</sup> و رشد نانوسیم‌های Si روی دانه/بذره‌های مورد نظر بوده از قابلیت فاز گازی میکروسکوپ الکترونی عبوری درجا/بهنگام مجهز به سلول گازی استفاده نمودند. قابلیت تصویربرداری مستقیم از هر مرحله به‌صورت بلادرنگ فرصت تعیین کمیت پویایی شناسی فرآیند رشد را برای محققان فراهم می‌آورد. در این مقاله [۳۴]، به‌منظور بررسی فرآیند رشد VLS نانوسیم‌های Si درون ETEM از Au به‌عنوان کاتالیزور و دی سیلان<sup>۷۰</sup> (Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) نیز به‌عنوان منبع Si در فشاری پایین‌تر از ۱۰-۵ Torr و دمایی حدود ۶۰۰°C استفاده شده است. در صورت تصویربرداری بلادرنگ از کل فرآیند رشد با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری درجا/

به منظور درک بهتر تغییرات شیمیایی و ساختاری در طول وقوع واکنش‌های شیمیایی گاز-جامد استفاده از ETEM در جا/به‌نگام مجهز به محیط گازی کنترل شده الزامی است. این روش به‌خصوص برای نانوموادهایی که بررسی آنها با استفاده از دیگر رویکردها امکان‌پذیر نبوده (نظیر: واکنش کاتالیزوری، خوردگی، واکنش‌پذیری رابط و غیره) کاربردی محسوب می‌شود. تغییرات ساختاری با استفاده از تصاویر با قدرت تفکیک‌پذیری بالا و الگوهای پراش وابسته به دما و زمان نمایش داده می‌شوند. تصاویر با قدرت تفکیک‌پذیری بالا اطلاعات مفیدی درباره سازوکارهای در سطح اتمی در طول فرآیندهای واکنشی فراهم می‌آورند. بررسی شفاف ساختارهای فازهای میانی (پایدار یا شبه پایدار) شکل گرفته در طول واکنش شیمیایی نیز از اهمیت بالایی برخوردار است. از توضیحات ذکر شده می‌توان اینگونه برداشت کرد که ETEM در جا/به‌نگام مجهز به محیط گازی کنترل شده قابلیت نظارت مستقیم بر حالت‌های فعال نانومواد درون جو گازی را برای محققان حوزه‌های مختلف فراهم آورده است. در این مقاله، برخی از کاربردهای میکروسکوپ مذکور در حوزه‌های تحقیقاتی و صنعتی مختلف به‌طور تفصیلی بررسی شده‌اند. خواننده محترم می‌تواند با مطالعه این مقاله یک دیدگاه کلی درباره کاربردهای ETEM مذکور بدست آورده و بر این اساس نیازمندی‌های تحقیقاتی خود را برآورده سازد.

## پی‌نوشت

۱. لیسانس الکترونیک، کارشناس آزمایشگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری دانشگاه شیراز
۲. عضو کارگروه تخصصی میکروسکوپ الکترونی عبوری
3. In-situ Environmental Transmission Electron Microscopy (ETEM)
4. Conventional Transmission Electron Microscopy (CTEM)
5. Ernst Ruska
6. in-situ Controlled Environment Transmission Electron Microscopy
7. Transmission electron microscopy (TEM)
8. Open cell
9. differential pumping system
10. Marton
11. sealed gas cell
12. In-situ XRD
13. Cremer
14. Nanoreactor
15. Micro-Electro-Mechanical Systems (MEMS)
16. Silicon (Si) Chip
17. Silicon nitride (SiN)
18. Platinum (Pt)
19. Tadahiyo Yokosawa
20. Palladium (Pd)
21. SELECTED AREA ELECTRON DIFFRACTION PATTERN (SAEDP)
22. Hiroshi Fujita
23. Hydrogen
24. hydride
25. embrittlement
26. Annealing
27. Copper (Cu)
28. M. Komatsu
29. Copper oxide (CuO)
30. nucleate
31. whiskers
32. Li Sun
33. fugacity
34. Silver(I) oxide (Ag<sub>2</sub>O)
35. Ag
36. Parkinson GM.
37. Ceria (Cerium(IV) oxide)
38. Giorgio S.
39. Titanium Dioxide (TiO<sub>2</sub>)
40. amorphous carbon
41. faceted
42. Zinc oxide (ZnO)
43. High-Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM)
44. Tadahiyo Kawasaki
45. facets
46. Vendelbo SB
47. Heide HG
48. Hydrogen H<sub>2</sub>
49. Helium (He)
50. Nitrogen (N<sub>2</sub>)
51. Argon (Ar)
52. Daulton TL
53. Hexavalent chromium (Cr(VI))
54. Shewanella oneidensis (S. oneidensis)
55. Extracellular Polymeric Substance (EPS)
56. Van der Waals
57. Chromium (Cr)
58. sintering
59. ripening
60. S. Helveg
61. Carbon Nanotubes (CNT)
62. Crozier
63. amorphous
64. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)
65. Vapor-Liquid-Solid (VLS)
66. Nanowire (NW)
67. eutectic
68. F. Ross
69. eutectic droplets
70. disilane
71. Stach
72. Gallium nitride (GaN)

- [1] Jinschek JR. Advances in the environmental transmission electron microscope (ETEM) for nanoscale in situ studies of gas-solid interactions. *Chemical Communications*. 2014;50:2696–706.
- [2] Recent advances in gas-involved in situ studies via transmission electron microscopy. By: Ying Jiang, Wentao Yuan, and Zhaoyong Zhang.
- [3] L.Schlapbach, A.Züttel, *Nature* 414(2001)353.
- [4] A.Züttel, *Naturwissenschaften* 91(2004)157.
- [5] D. Chandra, J.J. Reilly, R. Chellappa, *Journal of Minerals Metallurgy and Materials* 58 (2006) 26.
- [6] V. Berube, G. Radtke, M. Dresselhaus, G. Chen, *International Journal of Energy Resources* 31 (2007) 637.
- [7] A. Pundt, R. Kirchheim, *Annual Review of Material Resources* 36 (2006) 555.
- [8] P.H.L. Notten, J.L.C. Daams, A.E.M. De Veirman, A.A. Staals, *Journal of Alloys and Compounds* 209 (1994) 85.
- [9] M. Suleiman, N.M. Jisrawi, O. Dankert, M.T. Reetz, C. Bahtz, R. Kirchheim, A. Pundt, *Journal of Alloys and Compounds* 356-356 (2003) 644.
- [10] J. Nakamura, K. Iwase, H. Hayakawa, Y. Nakamura, E. Akiba, *Physical Chemistry C* 113 (2009) 5853.
- [11] V. Azambuja, S. Miraglia, D. Fruchart, S. Tavares, D. dos Santos, M. Mezouar, *Journal of Alloys and Compounds* (2005) 77.
- [12] M. Porcu, A.K. Petford-Long, J.M. Sykes, *Journal of Alloys and Compounds* 453 (2008) 341.
- [13] M. Danaie, D. Mitlin, *Journal of Alloys and Compounds* 476 (2009) 590.
- [14] Yokosawa T, Alan T, Pandraud G, Dam B, Zandbergen H. In-situ TEM on (de)hydrogenation of Pd at 0.5–4.5 bar hydrogen pressure and 20–400°C. *Ultramicroscopy*. 2012;112:47–52.
- [15] Hiroshi F, Masao K, Isao I. A universal environmental cell for a 3MV-class electron microscope and its applications to metallurgical subjects. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1976;15:2221.
- [16] Komatsu M, Mori H. In situ HVEM study on copper oxidation using an improved environmental cell. *Journal of Electron Microscopy*. 2005;54:99–107.
- [17] In Situ Environmental TEM in Imaging Gas and Liquid Phase Chemical Reactions for Materials Research. Authors: Jianbo Wu, Hao Shan, Wenlong Chen, Xin Gu, Peng Tao, Chengyi Song, Wen Shang, and Tao Deng.
- [18] Sun L, Noh KW, Wen J-G, Dillon SJ. In situ Transmission Electron Microscopy Observation of Silver Oxidation in Ionized/Atomic Gas. *Langmuir*. 2011;27:14201–6.
- [19] Parkinson GM. High resolution, in-situ controlled atmosphere transmission electron microscopy (CA-TEM) of heterogeneous catalysts. *Catal Lett*. 1989;2:303–7.
- [20] Giorgio S, Sao Joao S, Nitsche S, Chaudanson D, Sitja G, Henry CR. Environmental electron microscopy (ETEM) for catalysts with a closed E-cell with carbon windows. *Ultramicroscopy*. 2006;106:503–7.
- [21] Creemer JF, Helveg S, Hoveling GH, Ullmann S, Molenbroek AM, Sarro PM, et al. Atomic-scale electron microscopy at ambient pressure. *Ultramicroscopy*. 2008;108:993–8.

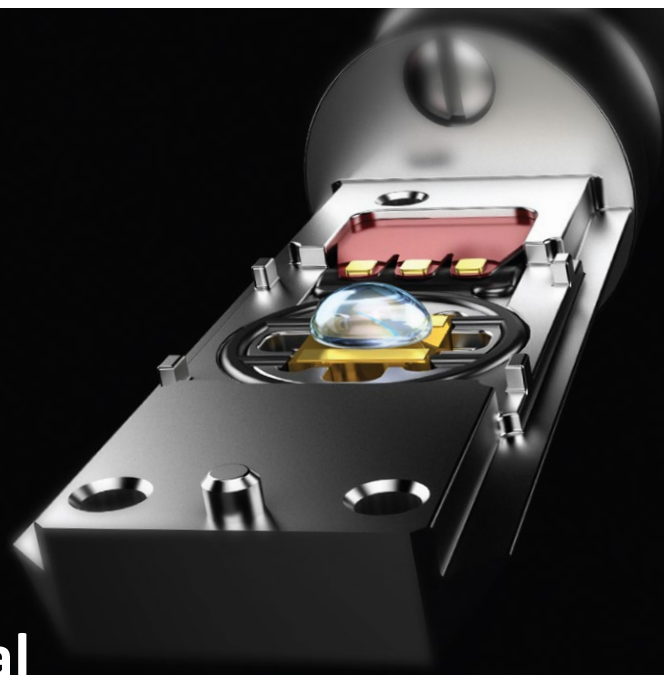
- [22] Creemer JF, Helveg S, Kooyman PJ, Molenbroek AM, Zandbergen HW, Sarro PM. A MEMS reactor for atomic-scale microscopy of nanomaterials under industrially relevant conditions. *Microelectromechanical Systems, Journal of*. 2010;19:254–64.
- [23] Kawasaki T, Ueda K, Ichihashi M, Tanji T. Improvement of windowed type environmental- cell transmission electron microscope for in situ observation of gas-solid interactions. *Review of Scientific Instruments*. 2009;80:113701.
- [24] Vendelbo SB, Elkjær CF, Falsig H, Puspitasari I, Dona P, Mele L, et al. Visualization of oscillatory behaviour of Pt nanoparticles catalysing CO oxidation. *Nat Mater*. 2014;13:884–90.
- [25] Heide HG. Electron microscopic observation of specimens under controlled gas pressure. *The Journal of Cell Biology*. 1962;13:147–52.
- [26] Daulton TL, Little BJ, Lowe K, Jones-Meehan J. In situ environmental cell–transmission electron microscopy study of microbial reduction of chromium(VI) using electron energy loss spectroscopy. *Microscopy and Microanalysis*. 2001;7:470–85.
- [27] S. B. Simonsen, I. Chorkendorff, S. Dahl, M. Skoglundh, J. Sehested, S. Helveg, *J. Am. Chem. Soc*. 2010, 132, 7968.
- [28] C. Klinke, J.-M. Bonard, K. Kern, *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 11357.
- [29] Y. L. G. A. Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, Wiley, New York 2010.
- [30] P. L. Hansen, J. B. Wagner, S. Helveg, J. R. Rostrup-Nielsen, B. S. Clausen, H. Topsøe, *Science* 2002, 295, 2053.
- [31] H. Yoshida, Y. Kuwauchi, J. R. Jinschek, K. J. Sun, S. Tanaka, M. Kohyama, S. Shimada, M. Haruta, S. Takeda, *Science* 2012, 335, 317.
- [32] L. Zhang, B. K. Miller, P. A. Crozier, *Nano Lett*. 2013, 13, 679.
- [33] B. K. Miller, P. A. Crozier, *Microsc. Microanal*. 2013, 19, 461.
- [34] S. Kodambaka, J. Tersoff, M. C. Reuter, F. M. Ross, *Phys. Rev. Lett*. 2006, 96, 096105.
- [35] S. Rackauskas, H. Jiang, J. B. Wagner, S. D. Shandakov, T. W. Hansen, E. I. Kauppinen, A. G. Nasibulin, *Nano Lett*. 2014, 14, 5810.

## Author

**SANAZ SHOBIKEH** <sup>1,2\*</sup>\* [researchers4u@yahoo.com](mailto:researchers4u@yahoo.com)

1. B.Sc. of Electronic Engineering,  
SHIRAZ University Transmission Electron  
Microscopy laboratory Specialist

2. Laboratory Network TEM Experts  
working group



# Applications of In-situ Environmental Transmission Electron Microscopy equipped with a gas-controlled environment in various fields

**Keywords**

In-situ ETEM, Sealed gas cell, Catalysis, Hydrogenation/Dehydrogenation, Interaction, Evaporation, Oxidation and Reduction.

**Abstract**

As mentioned in previous article published in Iranian Journal of Laboratory knowledge (No. 30-Summer 2020) With the title of 'An introduction to In-situ Environmental Transmission Electron Microscopy equipped with a gas-controlled environment operational principals and structures' unlike Conventional Transmission Electron Microscope, samples inside in-situ Environmental Transmission Electron Microscopy (ETEM) equipped with controlled gas-environment can be exposed to different gaseous species, pressures and temperatures. Such approach provides researchers with unique opportunities to achieve new level of material analysis. This kind of microscopy is considered valuable equipment for understanding the behavior of different specimens in atomic scale. In-situ ETEM with gaseous environment makes it possible to acquire dynamic measurements of nanostructures during reaction processes and also to follow the structural and chemical changes under different atmosphere, pressure and temperature conditions. Extensively used gaseous species in various research and industrial fields have a significant effect on both the configuration of solid materials and the evolution of reactive systems. Various nanomaterial-based technologies, such as food production, efficient energy conversion, transportation, and environmental protection are dependent on In-situ ETEM for achieving accurate real world results. In order to gain new insights into the growth, properties, and functionality of nano-materials such as biological specimens, catalysts, and fuel cells, obtaining practical information from gas–solid interactions accrued from In-situ ETEM is essential. Thereby in this article some of the more important applications of the ETEM when using a gaseous environment will be reviewed.





## Sample Preparation Techniques for Gas Chromatography



Large scale laboratory direct shear test of rock



Introduce Optical emission spectroscopy method focuses on Quantometer device



Applications of In-situ Environmental Transmission Electron Microscopy equipped with a gas-controlled environment in various fields



Review on Liquid sample introduction in ICP\_OES, MS by pneumatic nebulizers



The position and importance of inter laboratory comparisons in laboratory activities