AFM 峰值力轻敲模式下石墨烯与迈科烯结构稳定性的比较

陈立杭^{#1,3}, 张绫芷^{#2}, 沈 彩^{3*}, 刘兆平^{3*}

(1. 宁波大学材料科学与化学工程学院, 宁波 315211; 2. 宁波大学食品与药学学院, 宁波 315211; 3. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 宁波 315201;)

摘要 本文通过原位原子力显微镜 Peak Force Tapping 模式对石墨烯和迈科烯 (Mxene) 的结构稳定性进行了比较。当原位观察二维材料还原氧化石墨烯 (rGO) 时, rGO 形貌基本不随时间发生改变; 而当原位观察二维材料迈科烯 V_2C 时, V_2C 表面发生纳米刻蚀现象, 其形貌表面积随扫描时间逐渐减小。利用数据处理软件分析面积变化, 计算出纳米刻蚀的速率, 发现增大峰值力的大小, 平均纳米刻蚀速率随之增大, 且在大气环境中刻蚀速率大于在手套箱 (Ar 气氛, H_2O 和 O_2 含量小于 1 ppm) 中的速率, 说明大气中的水分对材料的稳定性有影响, 会加快纳米刻蚀的速率。本研究表明原子力显微镜 Peak Force Tapping 模式可以用来快速表征二维材料的稳定性。

关键词 二维材料; 原子力显微镜; Peak Force Tapping 模式; 纳米刻蚀; 稳定性

通信作者: 沈彩, shencai@nimte.ac.cn; 刘兆平, liuzhaoping@nimte.ac.cn。

中图分类号: TB303 **文献标识码:** A

Comparison of Structure Stability of Graphene and Mxene by Peak Force Tapping Mode of Atomic Force Microscope

CHEN Li-hang^{#1,3}, CHEONG Ling-zhi^{#2}, SHEN Cai^{3*}, LIU Zhao-ping^{3*}

(1. School of Material Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo, 315211, China; 2. College of Food and Pharmaceutical Sciences, Ningbo University, Ningbo, 315211, China; 3. Ningbo Institute of Materials Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo, 315201, China)

In this paper, the structural stability of graphene and Mxene was compared by peak force tapping mode of AFM. When in-situ scanning of two-dimensional material of reduced graphene oxide (rGO), the morphology of rGO did not change with time, which indicated that peak force tapping mode had no damage effect on the stable structure surface; while when in-situ scanning of two-dimensional material V_2C , nano-etching occurred on the surface of V_2C , and the morphology surface area decreased with scanning time. The data processing software was used to analyze the area change and calculate the nano etching rate. It was found that the average nano-etching rate increased with

基金项目: 浙江省自然科学基金-台州联合基金 (LTY20B030001)

This work was financially supported by the Zhejiang Natural Science Foundation-Taizhou Joint Fund (LTY20B030001). # 同等贡献

the increase of the peak force, and the etching rate in the atmospheric environment was higher than that in the glove box (Ar atmosphere, the H₂O and O₂ content was less than 1 ppm), which indicated that the moisture in the atmosphere had an impact on the stability of the material and would accelerate the nano-etching. This study shows that the peak force tapping mode of AFM can be used to qualitatively characterize the stability of two-dimensional materials

Keywords two-dimensional material; in-situ atomic force microscope; peak force tapping; nanolithography; stability

Correspondence: Cai Shen, shencai@nimte.ac.cn; Zhaoping Liu, liuzhaoping@nimte.ac.cn

0 引言

二维(2D)材料由于其优异的电子结构和机械性能,在能量储存^[1]、催化^[2]、传感器等各个方面的研究越来越广泛。其中,石墨烯^[3,4]是近年来研究较多的二维层状结构材料之一。石墨烯中的每个碳原子经过 sp² 杂化,与相邻的三个碳原子相连,使得每个碳原子都有一个自由电子,而且每个碳六边形都有两个 π 键,正是这些结构使得石墨烯具有导电性好、高表面积等优异性能,因而受到广泛关注。迈科烯(MXenes)^[5-9]作为另一种新的二维过渡金属碳化物和碳氮化物系列材料,通过三元碳化物,氮化物或碳氮化物的剥离制备而成,其分子式为 M_{n+1}AX_n (n=1~3),其中 M 代表的是前过渡金属(比如 Ti, Zr, V, Cr 等),A 为 III 或 IV_A 族元素, X 为碳和/或氮^[10]。通过选择性刻蚀掉分层的前驱体(例如 MAX 相)的某些原子层可以制备获得 MXene 二维材料。例如,通过含氟化物的酸性溶液(如盐酸和氟化物)或者高温^[11]等方式从 MAX 相中选择性刻蚀 A 元素层可以获得 MXene,也可以直接从非 MAX 相前驱体合成 MXene^[12, 13]。本实验使用的是 V₂C MXene 二维材料,其结构与它的前驱体 V₂AlC 相似,V₂C MXene 中的 V 原子以密排结构排列,C 原子填充八面体间隙位置。众所周知,结构决定材料的机械强度、稳定性等性能,而材料的性能影响其应用范围。因此,对二维材料结构的稳定性能的研究至关重要。

目前,对于二维材料稳定性的检测主要是通过在不同条件下对其进行一个物相结构、成分以及形貌的分析,比如,利用 X-射线衍射仪(XRD)和热重分析-差热分析法(TG-DTA)对不同温度下的二维材料分别进行结构和成分分析,发现随着温度的升高,其成分和物相均发生了改变^[14];或者利用(扫描电镜)SEM 观察材料的分层结构完整或者塌陷^[15],从而来判断结构的稳定性。上述的这些方法操作过程繁琐,不利于快速便捷检测。所以,本文提出一种利用原子力显微镜(Atomic Force Microscope, AFM)来快速分析二维材料稳定性的方法。

原子力显微镜是由扫描隧道显微镜(Scanning Tunneling Microscope, STM)发展而来,但与 STM 检测隧穿电流不同的是,AFM 的测试是基于探针与样品之间的范德华作用力,因此,不受样品导电性质影响,可用于绝缘体、半导体、导体的研究^[16-18]。其成像原理是当探针在样品表面进行扫描时,探针与样品间的

作用力会使探针悬臂发生偏转，光电探测器通过收集悬臂梁的弯曲度或偏转度，经计算机处理，可生成表面形貌的图像。通常而言，AFM 的成像模式包括接触模式（Contact Mode）^[19]和轻敲模式（Tapping Mode），其中接触模式是当扫描管引导针尖在样品上方扫过（或样品在针尖下方移动）时，接触作用力使悬臂发生弯曲，保持悬臂的弯曲量恒定，从而反映出形貌的起伏；而轻敲模式探针在样品上方以固定频率（10~1 000 kHz）振动，当扫描管在样品表面移动时，扫描管通过上下运动保持探针悬臂振幅不变，从而获取表面形貌信息。但是 AFM 不仅可用于成像，还可以对材料进行纳米操作，如纳米刻蚀。基于原子力显微镜常见的纳米刻蚀的方法主要有：1.纳米刮痕法。利用传统的接触模式，让针尖始终与样品表面保持接触状态，通过扫描管移动修改或去除局部样品表面，获得任意纳米结构。其缺点在于直接与样品接触，扫描的过程中会产生横向剪切力，对样品表面及探针都会造成损伤。2.纳米电刻蚀法^[20-22]。其原理是通过在 AFM 探针尖端和局部样品表面之间构建的纳米级电场实现 AFM 刻蚀，包括以下两种类型的机制：一种是电化学机制，探针与样品之间的电压足够引起电化学/化学腐蚀，形成氧化产物修饰局部样品表面；另一种是基于电物理过程，在探针与样品的纳米间隙中发生放电现象，可能还存在电击穿现象，从而去除或修饰样品表面。由于纳米电刻蚀法受到样品表面导电的限制，在绝缘体和半导体表面的应用受限。而上述的两种纳米刻蚀方法均是利用了原子力显微镜进行刻蚀，具有高的空间分辨率，灵活的操作，同时还能进行原位表征等优点。近年来，AFM 成像模式进一步得到优化，产生了峰值力轻敲（Peak Force Tapping）模式。其原理是采用 2 kHz 的固定频率在样品表面的每一个像素处做一次力曲线，力曲线如图 1 所示。做力曲线的过程中，探针施加给样品的力的最大值称为峰值力（Peak Force），利用峰值力做反馈，通过扫描管的移动来保持探针和样品之间的峰值力恒定，从而反应出样品的形貌。与轻敲模式相比，峰值力轻敲模式的悬臂共振频率只有 2 kHz，且探针和样品之间的作用力可控（可小至 pN）^[23,24]。本实验在利用峰值力轻敲模式对二维材料成像过程中发现，某些二维材料例如 V₂C 的形貌也发生了改变，即刻蚀现象在峰值力轻敲模式下依然可以发生。因此，在利用 AFM 的 Peak Force Tapping 模式来研究二维材料的性能以及表征时应该注意刻蚀现象的发生，同时也可以利用 Peak Force Tapping 模式高灵敏性的特点来研究二维材料的稳定性，作为对二维材料稳定性快速检测的一个研究手段。

图 1 AFM 的 Peak Force Tapping 模式的力曲线示意图。

Fig.1 A schematic diagram of the force curve of AFM Peak Force Tapping mode.

1 实验材料与方法

本实验所运用的石墨烯是通过还原氧化石墨的方法获得的：首先采用 Hummer's 方法^[25]制备出氧化石墨烯产物，所得产物用稀盐酸洗涤后，放置在 80 °C 的真空干燥箱中真空干燥 72 h。然后，取少量干燥的氧化石墨烯放入圆底烧瓶中加入水配制成棕褐色分散液，将烧瓶放入超声机中超声直至溶液澄清无明显的颗粒。接着加入氨水调节溶液 pH 值至 9~10 后滴加 85% 的水合肼，并在 95 °C 油浴中搅拌 1 h 以上。最后将沉淀的黑色固体过滤，多次使用无水乙醇和去离子水洗涤，放入 70 °C 的真空干燥箱中干燥 24 h 以上得到还原氧化石墨烯（rGO）^[26, 27]。

二维材料 V₂C MXene 的制备^[5]：通过从 V₂AlC 粉末中蚀刻 Al 制成的。其中，V₂AlC 是将钒粉，铝粉和碳粉按摩尔比 2:1.1:1 混合，然后放入管式炉中在流动的氩气氛围下，以 1500 °C 的温度加热 5 小时。再将获得的样品压碎筛选获得粒度小于 25 μm 的粉末。此后，称取 2 g 的粉末放入特氟龙广口瓶中，往广口瓶中加入 40 ml 的稀盐酸（36-38 wt%）和 2 g 氟化钠混合溶液处理 72 小时。再将溶液冲洗并用去离子水离心数次以除去残留的氟化物盐，直到溶液呈中性为止，最后将获得的粉末在真空下于 80 °C 干燥 12 小时以除去残留的水分。

由上述得到的还原氧化石墨烯和 V₂C MXene 二维材料粉末，取 10 mg 左右的粉末样品置于装有无水乙醇约 50 mL 的烧杯中，超声分散约 15 min 后，用移液枪移取分散好的悬浮液 0.1 mL 分散到 3 mL 无水乙醇中继续超声 15 min 后，取上层清液滴 0.1 mL 再次分散到 3 mL 无水乙醇中继续超声 15 min 后取上层清液滴到硅片上，室温下自然干燥^[28]，水平置于样品台上，使用原子力显微镜（AFM, Bruker Icon）的 Peak Force Tapping 模式，在相同峰值力下原位观察 rGO 和 V₂C MXene 的形貌变化，然后改变峰值力的大小原位观察形貌变化，最后又分别在大气环境和手套箱中做了一组对照实验来研究水膜对 Peak Force Tapping 模式下扫描的影响。

2 实验结果与讨论

2.1 还原氧化石墨烯原位 AFM 表征

本实验中所运用的石墨烯是通过氧化还原法制备而成，作为一种新型的二维碳纳米材料，具有结构稳定、性能优异等特点，在之前的工作中也对还原氧化石墨烯的物相和成分以及形貌做了表征^[4]。通过原位 AFM 的 Peak Force Tapping 模式对石墨烯进行观察表征，实验中保持峰值力为 0.33 nN，扫描速率 2 Hz 恒定，在大气条件中观察到的形貌如图 2 所示。图 2(f)可以看出绝大多数石墨烯片层的高度在 1.0 nm 左右，其中也有少部分白色位置的石墨烯高度较高，为多层石墨烯，高度可达 2.0 nm 左右。每间隔 13 分钟获取一张图，从图 2(a)到图 2(e)，观察图 2(a)中划分的绿色区域部分，随着时间的增长，其面积的大小变化如表 1 所示，从数据上看，面积的大小变化在 0.046 μm² 以内，面积变化率小于 1%，可以忽略不计，说明石墨烯结构较为稳定，在 AFM 峰值力轻敲模式下，其面积几乎无变化。

图 2 (a)-(e)原位 AFM 观察到的石墨烯形貌图；(f)对应图(e)中白线位置的形貌高度变化。

Fig.2 a-e. Morphology of graphene observed by in-situ AFM; f. The height of the topography corresponding to the position of the white line in Fig.e.

表 1 图 2(a)中绿色区域面积的变化

Table 1 The change of green area in Figure 2a

Figure number	a	b	c	d	e
Area (μm^2)	4.594	4.548	4.576	4.548	4.566

2.2 二维材料 V_2C MXene 原位 AFM 表征

在大气的实验条件下，利用 AFM 的 PeakForce Tapping 模式，以恒定峰值力 0.26 nN，恒定扫描速率 2 Hz 对二维材料 V_2C MXene 进行原位的形貌观察，如图 3 所示。从图 3(a)到 3(k)，每间隔 4 分 19 秒获取一张图，显然，随着时间的增长，图 3a 中的绿色区域部分面积在不断减少，在图 3(j)和(k)几乎消失。在图 3(a)中，绿色区域部分的面积有 $1.821 \mu\text{m}^2$ ，而在图 3(i)中，已经减少至 $0.290 \mu\text{m}^2$ ，总面积减少了 $1.531 \mu\text{m}^2$ ，其平均纳米刻蚀的速率在 $738.75 \text{ nm}^2/\text{s}$ 。但是面积减少量呈下降的趋势，说明刻蚀先从二维材料边缘处发生，相比于中间的位置，四周的性能更加不稳定，容易被刻蚀。图 3(l)展示的是图 3(i)中白线位置的高度变化图，根据文献可知， V_2C 单层由三元层（夹心结构）组成，其中原子以 V-C-V 的顺序堆叠，其原子层厚度为 $0.216 \text{ nm}^{[29]}$ ，从图 3(l)可知本实验中二维材料 V_2C MXene 的高度约为 4.5 nm 左右，说明并非是单层结构，是由多层 V_2C 单层组合而成，而相比于石墨烯而言，其高度更高，而且比较均一，并没有出现高度起伏较大的位置。

图 3 (a)-(k) 原位 AFM 观察到的二维材料 V₂C MXene 的形貌图；(l) 对应图 i 中白线位置的形貌高度变化。

Fig.3 a-k. Morphology of 2D material V₂C MXene observed by in-situ AFM; l. The height of the topography corresponding to the position of the white line in Fig.i.

通过图 2 和图 3 的对比可以发现，在结构稳定的还原氧化石墨烯的表面，利用 AFM 的峰值力轻敲模式原位观察时，形貌不发生明显变化，不存在刻蚀现象；而对二维 MXene 材料表面原位观察时出现了明显的刻蚀现象，说明二维 MXene 材料表面结构不稳定。与其他二维 MXene 材料类似，V₂C MXene 的制备过程中是利用稀盐酸和氟化钠对 Al 进行刻蚀，得到的结构如图 4(a)左图所示，由于表面上有大量的裸露的金属原子，通常具有较高的表面能，因此放置在大气的条件下，材料的耐氧化性质较差，容易在边缘先发生氧化，形成金属氧化物的晶体，然后通过形核生长扩展到整个表面^[30]。其次，由于氢氟酸的强腐蚀性，与氢氟酸直接接触的表面容易产生缺陷，如原子空位^[31]。因此，由于上述两种情况的存在，导致材料表面结构的不稳定性增加，在利用 AFM 的峰值力轻敲模式原位观察时，边缘和表面缺陷这些稳定性差的地方受到了探针的峰值力的作用，发生键断裂脱落，从而在视野上观察到面积的不断减少，这个刻蚀过程的原理图如图 4 所示。

表 2 图 3(a)中绿色区域面积的变化

Table 2 The change of green area in Figure 3a

Figure number	a	b	c	d	e	f	g	h	i
Area (μm^2)	1.821	1.586	1.361	1.122	0.882	0.695	0.535	0.397	0.290

图 4 AFM 纳米刻蚀的实验原理图。

Fig.4 Experimental schematic diagram of AFM nano-etching.

2.3 空气对二维材料 V_2C MXene 稳定性的影响

另外，为了探究空气中的水分对二维 MXene 材料刻蚀的影响。本实验在手套箱 (Ar 气氛, H_2O 和 O_2 含量小于 1 ppm) 中对二维材料 V_2C MXene 进行了原位观察，实验过程中保持 AFM 的峰值力为 0.26 nN 恒定，得到的形貌图如图 5 所示。从图 5(a)到图 5(f)每两幅图之间间隔 13 分 51 秒。显然，在图 5(a)中被绿色圈中的区域的面积随着时间的增长一直在减少，其面积的大小如表 3 所示，面积由 $0.877 \mu\text{m}^2$ ，减少至 $0.0828 \mu\text{m}^2$ ，其平均刻蚀速率为 $191.12 \text{ nm}^2/\text{s}$ 。相比较于在大气中的刻蚀速率，明显下降很多，说明水分在探针与样品直接形成的水桥对刻蚀还是有较大的影响，加快了刻蚀的速率。但是，也证明了利用 AFM 的 Peak Force Tapping 模式对二维材料进行原位扫图，确实可以达到纳米刻蚀的效果，因此，可以通过直观的图像中面积的变化来判断二维材料的稳定性。

首先，从上一小节中得知，二维 V_2C MXene 材料表面存在大量的裸露的金属钒原子，而且不可避免地引入了空位等缺陷，在大气条件下，由于氧气的存在会被氧化，因此，严格控制了手套箱中的氧气含量，并使用氩气充当保护气，减少了氧气对材料的影响。其次，利用氢氟酸对 V_2AlC MAX 进行刻蚀的方法得到的 V_2C MXene 材料，在将 Al 原子刻蚀掉后，V 原子的化学成键处于一个不饱和的状态，这时处于不饱和状态的 V 原子与 -OH、-O 和 -F 官能团结合，形成饱和成键状态，这些基团会从 MXene 中吸取价电荷，而且分布不均匀，影响材料的稳定性。在大气的环境下，MXene 表面上与钒结合的 -OH 官能团在高浓度 H_2O 含量的平衡驱动下发生 $\text{H}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow 2 \text{OH}$ 反应，使得样品表面更多裸露的钒原子与 -OH 官能团相连，同时 -OH 官能团与水分子这类的极性分子之间通过相互作用力强的氢键相连，会在表面形成一层水膜^[31,32]，当探针靠近样品表面时，两者之间会形成一个毛细水珠，这个毛细水珠会增加样品表面的

粘附力，使得作用在样品表面的力增大，从而加速刻蚀的发生。

图 5 (a)-(f) 在手套箱中原位 AFM 观察的二维材料 V₂C MXene 形貌图

Fig.5 Morphology of the two-dimensional material V₂C MXene observed by in-situ AFM in the glove box

表 3 图 5(a)中绿色区域面积的变化

Table 3 The change of green area in Figure 6a

Figure number	a	b	c	d	e	f
Area (μm ²)	0.877	0.697	0.515	0.347	0.213	0.0828

3 结论

本研究利用原位原子力显微镜的 Peak Force Tapping 模式对二维材料石墨烯和迈科烯 V₂C 进行了成像/纳米刻蚀表征，探究了峰值力和空气中的水分对 AFM 纳米刻蚀的影响，直观地从图像中观察面积的变化来判断材料的稳定性，得到了以下结论：

(1) 利用原位原子力显微镜对二维材料刻蚀来判断材料的稳定性的方法可行，对稳定性好的还原氧化石墨烯而言，随着原子力显微镜地不断刻蚀，其表面形貌几乎不发生改变，表现出稳定的性能；而对二维材料 V₂C MXene 原位观察的时候，表面形貌发生明显地改变，说明该材料的性能相对是不稳定的，不稳定是由于在制备过程中使用了强腐蚀性 HF 酸刻蚀，导致样品表面产生空位等缺陷。

(2) 在大气环境下，保持原子力显微镜的峰值力为 0.26 nN 时，二维材料 V₂C MXene 的平均刻蚀速率为 738.75 nm²/s；相比较在手套箱（Ar 气氛，H₂O 和 O₂ 含量小于 1 ppm）中，相同峰值力条件下，二维材料 V₂C MXene 的平均刻蚀速率缓慢很多，平均刻蚀速率为 191.12 nm²/s，说明空气中的水分会使二维材料 V₂C MXene 更加不稳定，因此刻蚀速率明显加快。

参考文献

- [1] JIANG Q, LEI Y, LIANG H, et al. Review of MXene electrochemical microsupercapacitors [J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 27: 78-95.
- [2] XIA Z, HUANG Q, GUO S. Recent progress on synthesis, structure and electrocatalytic applications of MXenes [J]. *FlatChem*, 2019, 17: 100129-100138.
- [3] TIWARI S K, SAHOO S, WANG N, et al. Graphene research and their outputs: Status and prospect [J]. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 2020, 5(1): 10-29.
- [4] JIANG R R, ZHOU X F, LIU Z P. Study on Preparation and Properties of Graphene Reinforced Copper Composites by In-situ Chemical Reduction [J]. *Hot Working Technology*, 2020, 49(10): 62-66 (in Chinese).
- 蒋蓉蓉, 周旭峰, 刘兆平. 原位化学还原石墨烯增强铜基复合材料制备及性能研究[J]. 热加工工艺, 2020, 49(10): 62-66.
- [5] LIU F, ZHOU J, WANG S, et al. Preparation of High-Purity V_2C MXene and Electrochemical Properties as Li-Ion Batteries [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2017, 164(4): A709-A713.
- [6] ANASORI B, LUKATSKAYA M R, GOGOTSI Y. 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage [J]. *Nature Reviews Materials*, 2017, 2(2): DOI:10.1038/natrevmats.2016.98
- [7] ZHOU J, ZHA X, ZHOU X, et al. Synthesis and Electrochemical Properties of Two-Dimensional Hafnium Carbide [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(4): 3841-3850.
- [8] LI Y, LI M, LU J, et al. Single-Atom-Thick Active Layers Realized in Nanolaminated $Ti_3(Al_xCu_{1-x})C_2$ and Its Artificial Enzyme Behavior [J]. *ACS nano*, 2019, 13(8): 9198-9205.
- [9] QING H, CAI S, XIN-CHU W, et al. Enzyme-MXene Nanosheets: Fabrication and Application in Electrochemical Detection of H_2O_2 [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, 35(1): 131-141.
- [10] NAGUIB M, MOCHALIN V N, BARSOUM M W, et al. 25th Anniversary Article: MXenes: A New Family of Two-Dimensional Materials [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(7): 992-1005.
- [11] URBANKOWSKI P, ANASORI B, MAKARYAN T, et al. Synthesis of two-dimensional titanium nitride Ti_4N_3 (MXene) [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(22): 11385-11391.
- [12] HALIM J, KOTA S, LUKATSKAYA M R, et al. Synthesis and Characterization of 2D Molybdenum Carbide (MXene) [J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(18): 3118-3127.

- [13] KYU HWANG S, KANG S-M, RETHINASABAPATHY M, et al. MXene: An Emerging Two-Dimensional Layered Material for Removal of Radioactive Pollutants [J]. *Chemical Engineering Journal*, DOI: 10.1016/j.cej.2020.125428
- [14] Z. Li, L. Wang, D. Sun, Y. Zhang, B. Liu, Q. Hu, A. Zhou, Synthesis and thermal stability of two-dimensional carbide MXene Ti_3C_2 [J], *Materials Science and Engineering: B*, 191 (2015) 33-40.
- [15] Naguib Michael, Mashtalir Olha, Carle Joshua, et al. Two-dimensional transition metal carbides[J].*ACS Nano*, 2012, 6(2):1322-31.
- [16] SHEN C, HU G, CHEONG L-Z, et al. Direct Observation of the Growth of Lithium Dendrites on Graphite Anodes by Operando EC-AFM [J]. *Small Methods*, 2018: 1700298.
- [17] CAI S, DE-YU W, HE-FENG H U, et al. AFM Investigation of Solid Electrolyte Interphase on HOPG Anode in Sodium Ion Battery [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2017, 32(6): 596-602.
- [18] SHEN C, WANG S, JIN Y, et al. In Situ AFM Imaging of Solid Electrolyte Interfaces on HOPG with Ethylene Carbonate and Fluoroethylene Carbonate-Based Electrolytes [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(45): 25441-25447.
- [19] SHI X, QING W, MARHABA T, et al. Atomic force microscopy - Scanning electrochemical microscopy (AFM-SECM) for nanoscale topographical and electrochemical characterization: Principles, applications and perspectives [J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 332: 135472-135489.
- [20] WANG X M, XIAO Y B, XU J B. Graphene with scanning probe microscopy: A review [J]. *Journal of Chinese Electron Microscopy Society*, 2012, 31(01): 74-86 (in Chinese).
- 王肖沐, 肖宇彬, 许建斌. 扫描探针显微镜在石墨烯研究中的应用 [J]. *电子显微学报*, 2012, 31(01): 74-86.
- [21] YANG Y, LIN J. Investigation of the Transition from Local Anodic Oxidation to Electrical Breakdown During Nanoscale Atomic Force Microscopy Electric Lithography of Highly Oriented Pyrolytic Graphite [J]. *Microsc Microanal*, 2016, 22(2): 432-439.
- [22] YANG Y, ZHAO W. Fabrication of nanoscale to microscale 2.5D square patterns on metallic films by the coupling AFM lithography [J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2019, 46: 129-138.
- [23] CHEONG L Z, ZHAO W, SONG S, et al. Lab on a tip: Applications of functional atomic

force microscopy for the study of electrical properties in biology [J]. *Acta Biomater*, 2019, 99: 33-52.

[24] ZHAO W, SONG W, CHEONG L Z, et al. Beyond imaging: Applications of atomic force microscopy for the study of Lithium-ion batteries [J]. *Ultramicroscopy*, 2019, 204: 34-48.

[25] LIU T T, DING W N, TIAN K, et al. Influences of GO content on properties of $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{rGO}$ anode for Li-ion batteries [J]. *Journal of Chinese Electron Microscopy Society*, 2020, 39(01): 13-18 (in Chinese).

刘婷婷, 丁炜楠, 田凯,等. 氧化石墨烯添加量对 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{rGO}$ 复合材料储锂性能的影响探究 [J]. *电子显微学报*, 2020, 39(01): 13-18.

[26] STANKOVICH S, DIKIN D A, PINER R D, et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide [J]. *Carbon*, 2007, 45(7): 1558-1565.

[27] LIU J K, AN L Y. Experimental study on preparation of graphene from chemically reduced graphite oxide [J]. *Applied Chemical Industry*, 2019, 48(12): 2864-2866 (in Chinese).

刘军凯, 安莲英. 化学还原氧化石墨制备石墨烯实验条件探索研究 [J]. *应用化工*, 2019, 48(12): 2864-2866.

[28] ZHAO H W, XU B, WU J. Application of AFM in morphology determination of power material [J]. *Journal of Chinese Electron Microscopy Society*, 2019, 38(01): 65-71 (in Chinese).

赵宏伟, 许博, 吴鉴. 原子力显微镜在粉末样品测试中的应用 [J]. *电子显微学报*, 2019, 38(01): 65-71.

[29] LI Y-M, GUO Y-L, JIAO Z-Y. The effect of S-functionalized and vacancies on V_2C MXenes as anode materials for Na-ion and Li-ion batteries [J]. *Current Applied Physics*, 2020, 20(2): 310-319.

[30] Wu X H, Wang Z Y, Yu M Z, et al. Stabilizing the MXenes by Carbon Nanoplate for Developing Hierarchical Nanohybrids with Efficient Lithium Storage and Hydrogen Evolution Capability. 2017, 29(24):1607017.

[31] KARLSSON L H, BIRCH J, HALIM J, et al. Atomically Resolved Structural and Chemical Investigation of Single MXene Sheets [J]. *Nano Lett*, 2015, 15(8): 4955-4960.

[32] SANG X, XIE Y, LIN M W, et al. Atomic Defects in Monolayer Titanium Carbide ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) MXene [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(10): 9193-9200.

Lihang Chen, graduated from China Jiliang University with a bachelor of science degree in June 2019. Currently, Ningbo Institute of Materials Science, Chinese Academy of Sciences and Ningbo University are jointly training, studying for a master's degree, and conducting research under the guidance of associate researcher Shen Cai. At present, the main research area is material table/interface structure microanalysis.

陈立杭，2019年6月毕业于中国计量大学，获得理学学士学位。现在中科院宁波材料所与宁波大学联合培养，攻读硕士学位，在沈彩副研究员的指导下进行研究。目前主要研究领域为材料表/界面结构显微分析。

Cai Shen received his Ph.D. in Chemistry from the University of St Andrews at UK in 2008. Before joining Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Science as an associate professor, he worked as a postdoc fellow in the University of Maryland (USA) and Aarhus University (Denmark). His research interests include electrochemistry, atomic force microscopy and other surface science related topics. He has published more than 90 papers in peer-reviewed journals including JACS, ACS Nano, Energy Storage Materials, Nano Energy, Small Methods, Ultramicroscopy and Journal of Microscopy.

沈彩，中国科学院宁波材料技术与工程研究所，“春蕾”副研究员，硕士生导师。宁波市“3315计划”创新人才；中科院青年创新促进会会员。2008年在英国圣安德鲁斯大学化学系获得博士学位。主要致力于扫描探针显微镜技术与新型锂离子电池电极材料（二维片层材料、三维多孔材料）的开发。在JACS, ACS Nano, Energy Storage Materials, Nano Energy, Small Methods, Ultramicroscopy和 Journal of Microscopy等学术期刊上发表论文90多篇，引用2400多次，H-index 30；申请发明专利10多项（授权7项）。主持国家自然科学基金（2项）、浙江省自然科学基金、宁波市自然科学基金等项目。作为子课题/子任务负责人参与国家重点研发计划“新能源汽车”专项、宁波市“科技创新2025”重大专项“高比能锂金属二次电池技术”等项目。

Liu Zhaoping, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, senior researcher, doctoral supervisor, was selected as a young technology innovation leader in the innovative talent promotion plan of the Ministry of Science and Technology, Zhejiang 151 talent plan, Ningbo 3315 talent plan, Ningbo leader and top First-level talents, winners of the National May 1st Labor Medal and Zhejiang May 1st Labor Medal. The main research direction is graphene and power lithium ion battery and its material technology. Has published nearly 170 papers in well-known academic journals such as Nature Communications, J. Am. Chem. Soc., Angew. Chem., Adv. Mater., and has been cited more than 6,200 times; applied for more than 200 national invention patents, PCT 8 patents; leading the team to realize the industrialization technology and transfer of graphene powder, graphene film, and the new generation of power lithium battery anode and cathode materials. Presided over the National Natural Science Foundation of China, the key deployment projects of the Chinese Academy of Sciences, the Science and Technology Service Network Project (STS) of the Chinese Academy of Sciences, the International Cooperation Project of the Chinese Academy of Sciences, the Cooperation Projects of the Chinese Academy of Sciences, the Key Research and Development Program of Zhejiang Province, the Zhejiang Outstanding Youth Fund Project, Ningbo Science and Technology There are more than 30 scientific and technological projects such as innovative team projects and enterprise cooperation.

刘兆平，中国科学院宁波材料技术与工程研究所，高级研究员，博士生导师，入选科技部创新人才推进计划中青年科技创新领军人才、浙江省151人才计划、宁波市3315人才计划、宁波市领军和拔尖人才第一层次等，国家五一劳动奖章及浙江省五一劳动奖章获得者。主要研究方向为石墨烯和动力锂离子电池及其材料技术。已在Nature Communications, J. Am. Chem. Soc., Angew. Chem., Adv. Mater.等著名学术期刊上发表论文近170篇，获他人引用6200余次；申请国家发明专利200余项，PCT专利8项；带领团队实现石墨烯粉体、石墨烯薄膜、新一代动力锂电池正负极材料产业化技术和转移转化。主持承担了国家自然科学基金、中科院重点部署项目、中科院科技服务网络计划（STS）项目、中科院国际合作项目、中科院院地合作项目、浙江省重点研发计划、浙江省杰出青年基金项目、宁波市科技创新团队项目以及企业合作等科技项目30余项。