二维材料限域水的扫描探针技术研究进展

洪月, 李强*

山东大学化学与化工学院, 胶体与界面化学教育部重点实验室, 济南 250100

* 联系人, E-mail: qiang@sdu.edu.cn

2020-11-20 收稿, 2020-12-24 修回, 2020-12-25 接受, 2021-01-06 网络版发表

国家自然科学基金(21703119)和山东省自然科学基金(ZR2017MB036)资助

摘要 界面水在自然界和工业发展中无处不在, 其结构以及动态性质在众多的界面反应中起着重要的作用. 因此, 研究固体界面上水的微观结构和动态行为对理解水-固界面上诸多奇特的物理与化学性质十分关键. 二维材料限域水是近年来新兴的一类界面水研究对象, 即利用超薄的二维材料作为覆盖层, 以扫描探针显微镜(scanning probe microscopy, SPM)技术对基底上的水分子进行表征, 突破了长期以来SPM对界面水研究中易产生扰动的限制, 开辟了在大气条件下研究界面水的新道路. 本文简述了近年来SPM在二维材料限域水领域的研究进展, 包括对限域水结构的成像、动态行为的探测、限域水的纳米操纵, 以及限域水对上层二维材料性质的影响等, 同时对二维材料限域水SPM研究面临的挑战和未来的研究方向, 以及相关的应用前景作了展望.

关键词 二维材料, 限域水, 扫描探针技术, 操纵, 电学掺杂, 摩擦

水无处不在. 它在自然界、人们的日常生活以及工业生产中扮演着至关重要的角色. 其中, 界面水因与腐蚀、润滑、催化、电化学等诸多物理化学过程密切相关而备受关注^[1-3]. 目前, 人们关于界面水的微观结构知识主要来自固体表面上水分子的扫描探针显微镜(scanning probe microscopy, SPM)表征结果^[4-8]. 在超高真空和低温条件下, 扫描隧道显微镜(scanning tunneling microscopy, STM)和非接触原子力显微镜(non-contact atomic force microscopy, NC-AFM)可以实现原子级分辨率探测界面水分子团簇的微观结构和氢键构型^[9-14]. 在溶液环境中, 三维原子力显微镜(three-dimensional atomic force microscopy, 3D-AFM)可以有效探测固液界面上的水化层结构^[15-19]. 然而在大气条件下, 直接对固体界面上水分子的高分辨成像仍然具有很大的挑战. AFM虽可以实现原子级分辨率的成像, 但当探针接近界面水时会产生较强的毛细作用力进而扰动成像.

其他如扫描极化力显微镜(scanning polarization force microscopy, SPFM)虽被成功用于大气条件下云母界面吸附水分子层的成像, 但其横向分辨率较差, 并且所测得的表观高度反映的是局部极化率而非实际高度^[20]. 因此, 如何实现大气条件下固体界面上水的微观结构和动力学探测是水科学领域的一个难题. 近年来, 以石墨烯为代表的二维材料因其原子级的厚度、不渗透性以及良好的化学稳定性等优点使其能够作为覆盖层, 构筑二维材料-限域水-固体基底这样的“三明治结构”(图1), 可以有效地避免成像时探针对水分子结构的扰动, 极大地拓展了扫描探针显微镜技术对界面水的研究范围^[21]. 利用该策略, 大量的实验以及理论工作对二维材料限域水的微观结构以及动力学性质进行了研究, 加深了人们对于界面水、界面化学的认识与理解^[22,23]. 本文将结合我们的工作着重介绍近几年来以扫描探针显微镜技术作为主要表征手段研究二维材料

引用格式: 洪月, 李强. 二维材料限域水的扫描探针技术研究进展. 科学通报, 2021, 66: 1689-1702

Hong Y, Li Q. Recent advances in probing two-dimensional materials confined water by scanning probe microscopy (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 1689-1702, doi: [10.1360/TB-2020-1501](https://doi.org/10.1360/TB-2020-1501)

图1 SPM探测二维材料限域水的示意图(a)以及二维材料限域水分子的结构示意图(b)

Figure 1 Schematic illustration for SPM probing 2D material confined water (a) and structural model of water molecules confined between 2D material and solid surface (b)

限域水的相关进展,同时对该领域面临的挑战和未来发展方向进行了展望。

1 二维限域水的结构

在二维限域空间内水呈现出不同于体相水的特征。2010年, Xu等人^[24]利用单层石墨烯作为覆盖层,第一次在大气环境下通过AFM测得云母界面上吸附的水分子层高度为0.37 nm(图2(a)~(d))。该高度与六方晶相单层冰的高度一致,说明大气环境下吸附在云母界面上的水分子层具有冰状结构。在该体系中,石墨烯作为超薄覆盖层起到了固定水分子吸附层的作用,同时避免了探针和水分子直接相互作用,为扫描探针技术在大气条件下探测界面水创造了条件^[25]。进一步的研究表明,水分子层以云母表面的缺陷为成核中心在云母表面外延生长,第1层和第2层水皆为冰状结构,而更厚的水层则呈现液体状结构。理论计算的结果验证了在限域空间内水分子层能够稳定存在,同时,石墨烯覆盖层能够增强云母界面上水分子层的稳定性^[26]。并且,第1层与第2层水为稳定的冰状结构,而第3层水的稳定性较差(图2(e)~(g))。

对限域水的存在状态,目前仍然存在争议。Rabe课题组^[27~29]通过控制环境湿度,利用AFM原位观测了石墨烯-云母界面内水层的润湿和去润湿的可逆转变,得到限域水层为液体状的结论。进一步研究发现,限域水分子层可以形成迷宫样的纳米结构^[30],该结构的形成与长程的静电偶极-偶极排斥作用和短程的线张力有关。更为有趣的是,部分区域的限域水分子层具有显著的机械变形性,即水分子层的高度随着探针施加压力的增大而减小,这是由于该部分区域水分子层密度较低所引起的。二维限域空间内的水分子可以是吸附的空气中的水分子^[24],也可以是浸泡在溶液中或湿法转移过程中引入的水分子^[31,32]。He等人^[32]利用STM研究了限域于湿法转移的石墨烯和云母间的水分子。结果表明,界面内的第一层水高度为0.4 nm,具有有序结构并且与云母基底结合较强,而第2层、第3层水是无定型、液体状的。此外,他们认为六方晶相的冰应具有六方晶格结构,石墨烯与冰状水分子层应该形成六边形的莫尔条纹,然而通过改变石墨烯的晶格取向并没有观察到第一层水层的莫尔条纹。因此,对于二维材料限域水的结构仍存在一些未知的问题,需要人们进一步深入探究。

与云母基底类似,水分子也可以进入石墨烯-二氧化硅界面,在高湿度环境下同样以冰状水层存在,最高至两层冰状水层^[33]。当湿度进一步升高,可以观察到液体状的水滴在冰状水层上流动扩散。而在干燥环境下,限域水分子的蒸发可导致石墨烯覆盖层形成褶皱结构,并且这种褶皱结构的形成与基底的亲水性和粗糙度密切相关。Kim等人^[34]发现限域水层的润湿与扩散依赖于界面的亲疏水性质。亲水的基底,如云母、二氧化硅等与水层的相互作用力比石墨烯覆盖层更强,能够牢牢吸附第一层水形成均匀的单层水膜,决定了界面上水层的结构。而疏水的石墨烯覆盖层则诱导水分子层沿其晶格方向生长,决定了水层的扩散方向。

不同于石墨烯-云母之间具有六方晶相的冰状水层结构,限域在石墨烯-二硫化钼之间的二维冰层由双层平行的平面六角形层组成,其高度为0.28 nm^[35]。在该体系中可以观察到单层和双层冰,更多的水分子则以液滴的形式存在于冰层的表面或边缘处。冰层中的水分子相互堆叠,有着闭合的氢键结构,呈现疏水特性,不会被液滴润湿。除了疏水-亲水界面,人们亦对限域在疏水-疏水界面内水的存在形态进行了研究。Cao等人^[36]利用石墨烯作为覆盖层,通过AFM分别探测了端

图 2 大气环境下以石墨烯作为保护层实现AFM对云母基底上吸附水分子层的成像。(a) AFM扫描石墨烯-云母限域水示意图；(b) 六方晶相冰的结构示意图；(c) 云母基底上单层石墨烯AFM高度图；(d) 图(c)中蓝色虚线框的放大图及高度截面线^[24]；石墨烯-云母界面中限域的单层冰(e)、双层冰(f)和三层冰(g)的侧视图^[26]

Figure 2 AFM imaging of water adlayer on mica surface utilizing graphene as protective coating at ambient conditions. (a) A schematic illustration of AFM scanning water adlayer confined between graphene and mica; (b) the structure of hexagonal ice; (c) AFM height image of a monolayer graphene on mica surface; (d) zoom-in image and corresponding height line profile in (c)^[24]; a side view of monolayer (e), bilayer (f) and trilayer (g) ice structure confined between graphene and mica^[26]

基为氢的Si(111)，高定向裂解石墨(highly oriented pyrolytic graphite, HOPG)和三甲基氯硅烷修饰的云母界面上水的结构形态，揭示了限域在疏水-疏水界面内的水分子以纳米液滴的形式存在，并且与基底表面的缺

陷和台阶密切相关(图3)。类似地，限域在石墨烯与Au(111)界面内的水分子也易于吸附在Au基底的台阶边缘处^[37]。

亲水-亲水界面内二维限域水由于缺乏合适的体系

图 3 以石墨烯为模板探测大气环境下疏水基底上吸附的水分子。H-Si(111)基底(a)、HOPG基底(b)和三甲基氯硅烷修饰的云母基底(c)的AFM高度图(湿度为40%)^[36]

Figure 3 Probing water molecules adsorbed on different hydrophobic surfaces under ambient conditions using graphene as template. AFM height image of H-Si(111) (a), HOPG (b), and trimethylchlorosilane functionalized mica surface (c) (RH 40%)^[36]

而研究的相对较少. 本课题组^[38]利用温度可控AFM对二硫化钼-云母之间限域水的微观结构进行了研究, 发现二硫化钼-云母间二维岛屿状水层的高度为0.37 nm, 为单层的冰状水. Wei等人^[39]以超薄云母片为覆盖层, 探测了云母-二氧化硅之间限域水的结构. 结果表明, 在环境湿度为11%时, 限域的水分子形成纳米液滴结构. 而在湿度为33%的环境中暴露1 h后, 则会形成高度为2 nm的大面积二维水层, 并在初期呈现出流体特性. 同样, 二维水层的边界多是角度为120°的多边形, 与上层云母的晶格方向相关. 此外, 通过化学修饰上层云母或二氧化硅基底即改变界面的亲疏水性, 可以调控限域水结构形态的转变.

此外, 不仅水分子可以进入二维限域空间, 其他有机小分子也可以进入二维材料和固体基底之间^[40-46]. Severin等人^[44,45]利用AFM研究了石墨烯-云母之间乙醇和水混合物的结构以及动态行为. 结果表明, 水和乙醇分子在二维限域空间内发生了相分离现象, 并且随着石墨烯厚度的增加, 高度突出的不规则乙醇区域变大, 畴壁变硬, 如图4(a)所示. 这一现象说明石墨烯的弯曲能量增加了线张力, 导致相分离依赖于石墨烯的层数(图4(b)). 从乙醇区域的生长动力学曲线中, 可以得到乙醇分子在水层中的扩散系数为 $2 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. 由此可见, 在不同高度分子的插层过程中, 石墨烯与云母之间空隙的灵活性起到了重要的作用. 此外, Bampoulis等人^[46]尝试将醇类小分子(如甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇)引入到含有双层水的石墨烯-云母界面内, 发现醇类分子吸附在石墨烯-冰界面内, 即吸附在单层冰上且周围环绕着双层水(图4(c)-(e)). 其生长与自由能势垒有关, 扩散系数依赖于分子的尺寸, 比体相的扩散速率小了6个数量级.

2 二维限域水的动态行为

研究界面水分子的动态行为, 有助于深入理解水-固界面诸多奇特的物理与化学性质. 二维限域空间内水的生长与扩散不仅依赖于二维材料和基底的性质^[47], 也与外界环境因素密切相关. 影响水分子动态行为最直接的因素为湿度. 例如, 通过调控湿度可以实现二维材料-固体基底界面的润湿和去湿^[27,30]. Bampoulis等人^[48]发现当湿度由高降低时, 界面内的水分子蒸发, 完整的水分子层中出现高度较低的碎形结构, 为双层水包围的单层冰状水层. 他们提出“旋转限制聚集”的概念, 即冰状水层的生长受到冰层边缘的液相水分子

图4 以石墨烯为模板探测云母基底上水和醇类分子的混合溶液. (a) 单层、双层以及三层石墨烯下水和乙醇混合溶液的AFM高度图; (b) 石墨烯层数对混合溶液图案尺寸的影响示意图^[45]; (c) 受限于石墨烯和云母基底的水和异丙醇分子的AFM高度图; (d) 图(c)中蓝色虚线的高度截面图; (e) 水和异丙醇限域结构的示意图^[46]

Figure 4 Probing water-alcohol mixtures confined between graphene and mica. (a) AFM height images of water-ethanol mixture confined between monolayer, bilayer and trilayer graphene and mica surface, respectively; (b) simplified cartoon of effect of graphene layers on the size of mixture structure^[45]; (c) AFM height image of water and 2-propanol mixture under few layers of graphene; (d) height line profile of the blue dashed line in (c); (e) schematic diagram showing the structure of water and alcohol molecules confined between graphene and mica^[46]

其温度依赖的局部取向的影响, 低湿度条件下第2层水分子蒸发引起的潜热效应促进了冰状水层的形成. 冰状水层的生长与第2层水分子层的蒸发速率以及石墨烯的厚度密切相关^[27,49]. 湿度降低越快, 碎形结构分支越细、生长速率越快、覆盖面积越大. 此外, 石墨烯片层的厚度也影响冰状水层的形状以及尺寸. 较厚的石墨烯片层导致所形成的碎形结构更粗、分支更少, 这与石墨烯的弯曲能力以及与基底之间的空间和自由度有关.

界面水分子层结构相对稳定, 温度对其蒸发和冷凝起到一定作用. 但即使加热到600°C, 石墨烯-云母界面内的水分子层也不会完全除去^[50]. 同样, 超高真空环境下退火也不能将界面内的水分子完全除去^[51].

Temmen等人^[52]研究了石墨烯-CaF₂(111)界面水的动态行为. 通过加热, 水分子能够逸出, 然而第1层水不会被完全移除. 由于Ostwald ripening效应, 水层会形成纳米液滴, 通过进一步加热引起石墨烯破裂, 有望应用于分子的储存和释放. 本课题组^[38]通过原位温度可控的AFM系统地研究了温度对石墨烯-云母界面内水分子的动态影响. 发现调节温度和湿度类似能够实现界面的润湿和去湿. 将温度从50°C升高至100°C, 碎形结构逐渐出现并长大, 碎形结构的高度为0.37 nm, 证明了体系中的水层为单层冰状水层(图5(a)). 而在降温冷凝的过程中, 可以观察到第2层和第3层冰状水层的生长过程, 同时也可以观察到更厚的纳米液滴的形成, 如图5(b)所示. 在该体系中, 水层的生长过程可以用Stranski-Krastanov生长模型进行解释(图5(c)). 令人意外的是, 在二硫化钼-云母界面内的水分子, 其形貌并不会随着温度的升高和降低发生明显的变化. 这一现象可能是由于界面内的水分子发生极化与钼原子和硫原子成键以及二硫化钼与云母基底之间更强的相互作用力能够密封住界面内的水分子.

对于影响二维限域空间内水分子动态行为的环境因素, 除了研究最为广泛且易于调控的湿度和温度,

Dollekamp等人^[53]发现电荷对水层的生长也起到重要的作用. 在高湿度环境中, 石墨烯和云母界面间将形成第3层水层, 当在石墨烯上施加负电荷时, 水层的生长速率加快. 而在石墨烯上施加正电荷时, 第3层水逐渐消失, 界面内可以观察到纳米液滴的形成. 他们认为, 施加负电荷的石墨烯, 第3层水分子的H端朝向石墨烯; 而施加正电荷的石墨烯下, 第3层水分子的O端朝向石墨烯, 导致其和第2层水间的氢键破裂. 限域水分子和石墨烯间悬空键态的出现以及晶格不匹配促进了三维纳米液滴的形成. 该电荷对于水分子行为的诱导仍需要进一步的理论解释.

3 二维限域水的操纵

利用外界环境因素可以调控二维限域水的动态生长, 同时, 利用探针针尖也能够实现对限域水分子进行操纵. 室温条件下, 由于AFM针尖与水分子之间的扰动难以实现对水分子的操纵, 二维材料作为原子级厚度的覆盖层, 既实现了水分子层的可视化, 也为针尖对水分子的操纵提供了条件. He等人^[32]报道了利用STM探针针尖施加样品偏压可以调控限域水分子层的形貌. 石墨烯-云母界面中的第1层水由于表现出类晶体性质

图5 温度对石墨烯-云母界面内水分子层生长的影响. (a) 升温至100°C时石墨烯的AFM高度图及截面线; (b) 降温冷凝过程中第2/3层冰状水层生长过程的AFM高度图; (c) Stranski-Krastanov模型下水分子层生长机制示意图^[38]

Figure 5 Effect of temperature on water adlayer growth confined between graphene and mica. (a) AFM height image and line profile of graphene with the temperature reached 100°C; (b) AFM height images of the second/third ice-like water adlayer growth process during the condensation; (c) schematic of Stranski-Krastanov growth model showing the water adlayer growth process^[38]

且与云母表面结合紧密而不能被操纵,而第2层水和第3层水虽然比体相水黏性大,但在隧穿效应下氢键可以发生断裂导致水分子可以进行重排.隧穿电子可以绕过石墨烯直接与水分子层的氢键相互作用,且电子注入后只能移动较小的距离.故对样品施加正偏压或负偏压,水层都会出现不规则的孔洞结构(图6(a), (b)).这些结构的出现目前还没有明确的解释,可能是由于隧穿电子在水层中消散所产生的焦耳热造成的.

同样,利用AFM针尖可以实现对限域纳米液滴的操纵^[54].在石墨烯-云母界面中,纳米液滴在针尖的操纵下可以在冰状水层上移动、融合以及分离(图6(c), (d)).在这个操纵过程中,液滴无法在没有冰状水层的区域移动,说明冰状水层作为润滑层是液滴移动的必要条件.此外,利用AFM针尖对样品施加足够的压力(室温条件下其临界压力为6 GPa),石墨烯-云母界面中的单层冰能够发生相转变,即从二维有序的冰相向动态、无序的类液体相转变,融化的过程由边缘向内部扩散(图6(e), (f))^[55].相变过程中水层高度增加,且对上层石墨烯的物理化学性质产生影响,如导致上层石墨烯与针尖之间的摩擦力增大,上层石墨烯不再导电等.当移除针尖施加的压力,类液体相的水重新由内向外逐渐凝结成冰,说明由压力诱导的融化与凝结过程可逆.

4 限域水对上层材料性质的影响

限域水分子与界面相互作用,表现出不同于体相的物理和化学性质^[56,57].例如,限域冰的溶解热为0.15 eV/分子,约为体相冰的两倍^[55].限域环境抑制了偶极子的自由旋转,导致限域水电介电常数的减小^[58].同时,水分子的存在一定程度上改变了界面的固有性质.水分子的插层只改变了沉积在基底上二维材料的表观形貌,并不会改变其原子结构^[59].但是,水分子的引入会引起体系电荷的转移,进而改变二维材料的物理化学性质.二维材料本身具有优异的电、光、热等性能,例如石墨烯具有超高的载流子迁移率,然而在实际应用中仍存在诸多悬而未决的问题.因此,研究限域水对二维材料性质产生的影响对开发二维材料器件的应用潜能具有重要的指导意义.

4.1 光学性质

对于限域的水分子,普通的光学显微镜难以进行直接观测.目前,人们通常利用拉曼光谱和荧光光谱分

图6 SPM针尖对限域水的纳米操纵。(a) 纳米操纵前含有单层、双层以及三层水分子层的石墨烯的STM形貌图;(b) 对样品施加正偏压(样品电压7 V,隧穿电流1 nA)纳米操纵后的形貌图^[32];(c), (d) 针尖纳米操纵将无序液滴排列成规则阵列^[54];(e), (f) 针尖压力诱导的冰状水层的融化过程^[55]

析界面水层对二维材料光学性质的影响.早在2012年,Shim等人^[60]就利用拉曼光谱研究了限域水对石墨烯光学性质的影响.当石墨烯沉积在云母基底上时,石墨烯的G峰和2D峰会发生蓝移,限域水分子层的存在使得G峰和2D峰更加接近本征值.此外,当石墨烯直接与云母基底接触时,拉曼光谱中会激发出1个D'峰,而当水分子插层进入石墨烯-云母界面中,石墨烯的D'峰消失^[29].当然,水分子限域在石墨烯与其他基底间,例如二氧化硅^[61,62]、蓝宝石^[63]等都会引起石墨烯特征峰参数的改变.对于限域水的研究,大部分引入水分子的方法是暴露在高湿度的环境中,水分子会插层进入二维限域界面中.Lee等人^[31]则直接将沉积在二氧化硅基底上的单

层石墨烯浸泡在水中, 利用拉曼光谱实时研究水分子的插层过程. 结果表明, 水分子由石墨烯边缘向中心逐渐扩散, 所形成的水分子层的高度约为0.35 nm, 为单层的冰状水. 水分子在界面内的扩散速度随基底亲水性的增强而增加. 通过分析拉曼谱图中G峰和2D峰的位置、强度和宽度等可以进一步判断石墨烯的应力以及电荷掺杂状态, 得知基底或水分子层对其力学以及电学修饰情况^[29,32,64,65].

2015年, Varghese等人^[66]通过光致发光(photoluminescence, PL)光谱研究了限域水对云母基底上单层二硫化钼光学性质的影响, 发现单层水分子层能够引起其PL淬灭. 当激发波长为514.3 nm, 无水的二硫化钼区域在1.88 eV处有较强的荧光信号, 曲线呈现洛伦兹线形, 而有水区域在1.86 eV处有微弱的信号峰且曲线呈高斯分布. 这是由于水分子作为n型掺杂剂, 促进了trion的形成, 从而导致二硫化钼PL淬灭. 类似地, 限域在二硫化钼和三氧化二铝基底之间的水分子层导致二硫化钼的PL信号更亮、更窄, 并且部分蓝移^[67]. 本质上, 二维材料的光学性质与其和基底之间的电荷转移密切相关, 基底的介电性质、缺陷以及化学修饰等因素都会对其光学性质产生影响. 因此, 限域水分子的引入为调控二维材料光电子器件的性能提供了一种有效途径.

4.2 电学性质

石墨烯的电学性质与基底密切相关, 对于石墨烯-云母体系, 由于电子从石墨烯向云母表面的钾离子转移, 石墨烯呈现较强的空穴掺杂, 通过分析拉曼光谱中G峰和2D峰的位置和形貌能够证实这一结论^[60]. 密度泛函计算也证明了在干燥环境中云母基底对石墨烯存在电荷掺杂^[68]. 同时, 与云母直接接触的石墨烯的G峰和2D峰较其本征值发生蓝移, 而存在限域水分子层区域石墨烯的G峰和2D峰更加接近本征值, 说明限域水分子层的存在可以有效地阻碍石墨烯和云母基底间的电荷转移^[60]. 结合扫描开尔文探针显微镜(scanning Kelvin probe microscopy, SKPM)对石墨烯表面电势的表征(图7(a)~(c)), 发现限域水分子层的存在使其表面电势增加了0.35 V, 更加接近本征石墨烯的表面电势值, 进一步验证了云母基底对石墨烯的空穴掺杂, 限域水分子层能够抑制电子从石墨烯向云母基底转移. 扫描隧道谱(scanning tunneling spectroscopy, STS)的实验结果与该结论一致^[69]. 此外, 分子动力学模拟的结果表明限域单分子水层由氢键网络外延连接在云母基底,

其表面没有自由伸出的O-H键^[26]. 水分子正电荷面朝向云母基底定向排列, 形成净偶极矩, 因此限域水分子层上石墨烯呈现空穴掺杂^[55,70]. 值得注意的是, 目前, 人们对云母基底上石墨烯的掺杂状态仍存在一定的争议. Lin等人^[29]认为在干燥环境下, 云母基底上的石墨烯呈现电子掺杂, 而增加体系湿度引入限域水分子层能够移除掺杂效应. 此外, 通过加热处理移除限域的水分子, 能够改变云母基底上石墨烯的掺杂状态^[62]. 对云母基底上的石墨烯进行加热, 由于云母基底的脱水以及石墨烯缺陷的产生, 石墨烯由空穴掺杂变为电子掺杂^[50]. 将石墨烯再次暴露在空气中, 又将呈现空穴掺杂.

当然, 不同基底上水分子层的掺杂作用不尽相同. 受限于石墨烯和CaF₂(111)界面上的水分子层也能够屏蔽石墨烯和基底之间的电荷转移, 电子由石墨烯向水分子层转移, 导致石墨烯电子重排呈现空穴掺杂^[71]. 而受限于石墨烯与Au(111)基底之间的水纳米团簇能够导致石墨烯电子掺杂(图7(d)~(f))^[37]. 此外, 超高真空STM发现受限于石墨烯和Pt(111)界面之间的单层水分子层对石墨烯有着强的空穴掺杂效应, 其Dirac点位于0.64 eV^[72]. 另一方面, 限域水层使石墨烯和基底之间退耦, 有利于研究石墨烯的本征性质. 同时, 密度泛函理论从杂化轨道角度解释了限域水分子能够减弱石墨烯和金属基底之间的电子耦合^[73]. 本课题组^[74]利用温度可控的SKPM研究了限域水分子层对二氧化硅基底上石墨烯电学性质的影响, 发现单层冰状水层可导致石墨烯产生空穴掺杂(图7(g)~(i)). 由此看来, 通过改变基底的种类能够改变限域水分子层的偶极取向进而调控石墨烯的电学性质, 且限域水分子层利于观察基底上二维材料的本征性质.

Lin等人^[64]利用拉曼光谱同样证明了限域的水分子层能够抑制石墨烯和云母之间的电荷转移, 令人意外的是, 乙醇、丙酮、异丙醇等有机极性小分子的存在并不会影响电荷转移情况. 因此, 通过置换限域分子的种类, 可以实现石墨烯-云母界面电荷转移的有效可逆开关.

除了石墨烯, 限域水分子层对其他二维材料的电学性质也能产生影响. SKPM的实验结果发现水分子层能导致云母基底上单层二硫化钼的费米能级升高75 meV, 揭示了限域水分子层对二硫化钼的电子掺杂效应^[66]. 同时, 受限于二硫化钼和Al₂O₃(0001)基底之间的水分子层能够引起较大的电荷转移($>1.3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$)以及表面电势位移(80 mV)^[67]. 此外, 对于一些范德华异

图7 二维限域水对石墨烯的电学掺杂。云母基底上石墨烯样品的AFM高度图(a)、对应的表面电势图(b)和图(b)中表面电势截面线和分布图(c)^[60]。Au基底上石墨烯样品的STM形貌图(d)、对应的 dI/dV 图(e)以及图(d)中暗蓝色和红色虚线对应的STS数据(f)。二氧化硅基底上石墨烯AFM形貌图(g)、对应的表面电势图(h)以及对应的高度、表面电势截面线(i)^[74]

Figure 7 2D confined water electrical doping in graphene. (a) AFM height image, (b) corresponding surface potential map of graphene on mica surface, and (c) surface potential line profile along the line marked in panel (b) and histogram of surface potential^[60]. (d) STM morphology image, (e) corresponding dI/dV map of graphene on Au surface, and (f) STS spectra along the dark blue dot line and red dot line marked in panel (d)^[37]. (g) AFM height image, (h) corresponding surface potential map of graphene on SiO_2 surface, and (i) height and surface potential line profile along the yellow and red dot line marked in (g) and (h)^[74]

质结构, 限域水分子层能够引起界面性质和性能的转变. SKPM、静电力显微镜以及扫描微波阻抗显微镜的实验结果证实了异质结构界面偶极矩的存在能够促进极性水分子的插层, 且受限于 NbS_2 和BN基底之间的水

分子层能够引起单层 NbS_2 的金属-绝缘体性质转变^[75].

限域水分子层所引起的电荷转移不仅体现在表面电势上, 样品的导电性同样也会发生改变. 石墨烯具有优异的导电性, 限域水分子层的存在不可避免地会影响

其导电性。超高真空导电AFM的测试结果表明云母基底上单层水分子层对石墨烯的导电性影响不大,但是由于水分子层的结构缺陷以及边缘处与石墨烯相互作用的不同,相比于平整水分子层上的石墨烯,水分子层的边缘以及缺陷上方的石墨烯的导电性较差^[59]。并且,该导电性差异是STM观测不到的。通常,导电性取决于局部电流密度,电子密度大的区域导电性更好。掺杂的石墨烯具有更高的电子密度,Bampoulis等人^[70]测得单层冰状水层上石墨烯的导电性较双层水上石墨烯的导电性更好,且云母表面 K^+ 离子缺失区域其局部电子密度更大,导电性更强。同时,人们发现不论是单层还是双层的 WS_2 ,限域双层水区域的导电性比单层水区域的导电性更好^[76]。

此外,Hong等人^[51]将化学气相沉积生长的二硫化钼通过湿法转移到HOPG基底上,界面中会存在稳定的液滴。将温度降至78 K,则会形成高度为0.34 nm的均匀水层。该限域水层能够作为绝缘介质改变界面的介电环境,有效地减弱HOPG基底的屏蔽效应,暴露出二硫化钼本征的半导体带宽。正是由于限域水分子层能够改变体系的电学性质,因此通过调控限域水分子即可

改变二维材料器件的电学性能。

4.3 摩擦学性质

层状二维材料层间的范德华力较弱易于相对滑动,是良好的固体润滑剂。研究二维材料的摩擦学性质不仅能够加深对材料本身性质的认识,并且对于设计新型的固体润滑剂、微纳机电系统等具有重要的指导意义。研究发现,基底在二维材料的摩擦行为上扮演着重要的角色,例如硅基底上的石墨烯与针尖的摩擦力随层数的增加而减小^[77],而云母基底上的石墨烯其摩擦力不具有层数依赖性^[78]。因此,限域水分子的引入必然也会引起二维材料摩擦行为的改变。

利用侧向力显微镜(lateral force microscopy, LFM)研究了限域水分子对上层二维材料摩擦学性质的影响。对于石墨烯-云母体系,限域的单层水分子层使得针尖与单层石墨烯之间的摩擦力增大了3倍^[79](图8(a), (b)). 并且,随着水分子层数的增加,摩擦力呈现上升的趋势。但是,随着石墨烯层数的增加,水分子层对其摩擦力的影响逐渐减弱(图8(c)). 理论计算结果表明,限域水分子层的存在增加了石墨烯的面外振动模式和激发通

图 8 二维限域水对上层二维材料摩擦学性质的影响。云母基底上含有限域水分子层的石墨烯的AFM高度图(a)、相应摩擦力图(b)和不同层数石墨烯及水层的摩擦力统计分析图(c)^[79]。二氧化硅基底上含有限域水分子层的二硫化钼的AFM高度图(d)、相应的摩擦力图(e)和对应的高度、摩擦力截面线分析图(f)^[80]

Figure 8 The influence of 2D confined water on the friction properties of 2D materials. AFM height image (a), corresponding friction image of water-intercalated graphene on mica surface (b), and the comparison of friction force between AFM tip and graphene with different layer graphene and water (c)^[79]. AFM height image (d), corresponding friction image of water-intercalated MoS_2 and silica (e), and height and friction force line profiles (f)^[80]

道,同时高频的振动模式增加了与云母基底原子振动的重叠从而促进耦合和能量转移,进而导致针尖与石墨烯之间摩擦力的增大.而与水分子相比,氘代水分子具有较低的振动频率和能量耗散,其摩擦增强效应较弱^[80].此外,在针尖施加压力诱导石墨烯限域冰状水分子层融化的过程中,由于水分子的无序性和动态性增强,针尖与石墨烯的摩擦力逐渐增大^[55].对于石墨烯-硅体系,限域水分子同样会导致单层石墨烯摩擦力的增大^[81].研究认为这是由于限域水分子层对单层石墨烯起到了空穴掺杂效应,使得石墨烯表面正电性、亲水性更强,更容易吸附空气中的水分子,造成扫描过程中针尖与石墨烯间形成水桥进而产生毛细作用力,从而导致黏附力和摩擦力增大.当针尖滑动速度增大,水桥的形成难度增大,摩擦力呈现减小的趋势.

类似地,限域于二硫化钼和二氧化硅基底间的冰状水分子层也能导致针尖与二硫化钼之间摩擦力的增强[图8(d)~(f)]^[82].并且,水分子层的扩散沿着二硫化钼的晶格取向,其并没有改变二硫化钼的化学成分.此外,人们不仅研究了限域水分子对二维材料摩擦学性质的影响,同时也研究了限域醇类分子对上层二维材料摩擦学性质的影响^[83].与限域水分子层相比,限域醇类分子层引起的摩擦增强效应更强,而且链长越长,该效应越明显.这主要归因于醇类分子比水分子具有更多的振动模式,增大了与基底之间的能量耗散.

值得关注的是,限域水分子不仅影响上层二维材料与针尖之间的摩擦力,而且对二维材料与基底之间

的摩擦亦有影响.2019年, Lin等人^[84]探究了水分子对于二维材料-云母界面摩擦力的影响.拉曼光谱的研究结果表明限域水分子层能够引起应力松弛,对石墨烯-云母界面起到润滑的作用.类似地,乙醇、丙酮、异丙醇等有机小分子的插层也能够润滑界面^[64].通过改变限域分子的种类,能够调控针尖-石墨烯/石墨烯-云母间的摩擦力大小,对开发新型纳米润滑剂和纳米摩擦发电机等器件具有重要的指导作用.

5 总结和展望

在过去的10年里,人们对自然环境下二维材料限域水的研究取得了显著的进展.通过利用石墨烯等二维材料作为覆盖层,克服了扫描探针技术对界面水研究中容易产生扰动的难题,开辟了分子尺度上探测界面水的新方法.利用该策略,人们不仅探究了界面水分子层的结构以及动态行为,而且还揭示了水分子层的存在对上层二维材料物理化学性质的影响.然而,目前二维材料限域水领域也进入了瓶颈,基于扫描探针技术对该领域的研究也面临着更多的挑战.例如,如何通过结合其他表征手段真正实现对限域在二维材料-固体基底之间的水分子结构的可视化;如何通过调控环境因素改变水分子层的层数和覆盖率,进而调节二维材料器件的光电性质,使其在传感、电输运、摩擦等领域实现应用价值等.我们希望该综述能够启发人们对二维材料限域水的研究兴趣,为该领域的研究者提供一些新思路.

参考文献

- Verdaguer A, Sacha G M, Bluhm H, et al. Molecular structure of water at interfaces: Wetting at the nanometer scale. *Chem Rev*, 2006, 106: 1478–1510
- Björneholm O, Hansen M H, Hodgson A, et al. Water at interfaces. *Chem Rev*, 2016, 116: 7698–7726
- Fang H. Interfacial water at microscopic level: From quasi-one-dimensional, two-dimensional confined space, to biomolecules surfaces and material surfaces. *Acta Phys Sin*, 2016, 65: 186101
- Carrasco J, Hodgson A, Michaelides A. A molecular perspective of water at metal interfaces. *Nat Mater*, 2012, 11: 667–674
- Santos S, Verdager A. Imaging water thin films in ambient conditions using atomic force microscopy. *Materials*, 2016, 9: 182
- Cao D, Song Y, Peng J, et al. Advances in atomic force microscopy: Weakly perturbative imaging of the interfacial water. *Front Chem*, 2019, 7: 626
- You S, Sun L, Guo J, et al. Recent advances in probing surface/interfacial water by scanning probe microscopy. *Acta Phys Sin*, 2019, 68: 016802
- Tian Y, Ma R, Jiang Y. Structure and growth of two-dimensional ices at the surfaces probed by scanning probe microscopy. *Chin J Struct Chem*, 2020, 39: 381–387
- Chen J, Guo J, Meng X, et al. An unconventional bilayer ice structure on a NaCl(001) film. *Nat Commun*, 2014, 5: 4056
- Guo J, Meng X, Chen J, et al. Real-space imaging of interfacial water with submolecular resolution. *Nat Mater*, 2014, 13: 184–189
- Meng X, Guo J, Peng J, et al. Direct visualization of concerted proton tunnelling in a water nanocluster. *Nat Phys*, 2015, 11: 235–239
- Guo J, Lü J T, Feng Y, et al. Nuclear quantum effects of hydrogen bonds probed by tip-enhanced inelastic electron tunneling. *Science*, 2016, 352:

321–325

- 13 Peng J, Guo J, Hapala P, et al. Weakly perturbative imaging of interfacial water with submolecular resolution by atomic force microscopy. *Nat Commun*, 2018, 9: 122
- 14 Ma R, Cao D, Zhu C, et al. Atomic imaging of the edge structure and growth of a two-dimensional hexagonal ice. *Nature*, 2020, 577: 60–63
- 15 Fukuma T, Ueda Y, Yoshioka S, et al. Atomic-scale distribution of water molecules at the mica-water interface visualized by three-dimensional scanning force microscopy. *Phys Rev Lett*, 2010, 104: 016101
- 16 Herruzo E T, Asakawa H, Fukuma T, et al. Three-dimensional quantitative force maps in liquid with 10 piconewton, angstrom and sub-minute resolutions. *Nanoscale*, 2013, 5: 2678–2685
- 17 Martin-Jimenez D, Chacon E, Tarazona P, et al. Atomically resolved three-dimensional structures of electrolyte aqueous solutions near a solid surface. *Nat Commun*, 2016, 7: 12164
- 18 Fukuma T, Garcia R. Atomic- and molecular-resolution mapping of solid-liquid interfaces by 3D atomic force microscopy. *ACS Nano*, 2018, 12: 11785–11797
- 19 Uhlig M R, Martin-Jimenez D, Garcia R. Atomic-scale mapping of hydrophobic layers on graphene and few-layer MoS₂ and WSe₂ in water. *Nat Commun*, 2019, 10: 2606
- 20 Hu J, Xiao X D, Ogletree D F, et al. Imaging the condensation and evaporation of molecularly thin films of water with nanometer resolution. *Science*, 1995, 268: 267–269
- 21 Li Q, Song J, Besenbacher F, et al. Two-dimensional material confined water. *Acc Chem Res*, 2015, 48: 119–127
- 22 Bampoulis P, Sotthawes K, Dollekamp E, et al. Water confined in two-dimensions: Fundamentals and applications. *Surf Sci Rep*, 2018, 73: 233–264
- 23 Yang Q, Sun P Z, Fumagalli L, et al. Capillary condensation under atomic-scale confinement. *Nature*, 2020, 588: 250–253
- 24 Xu K, Cao P, Heath J R. Graphene visualizes the first water adlayers on mica at ambient conditions. *Science*, 2010, 329: 1188–1191
- 25 Lee H, Park J Y. Height determination of single-layer graphene on mica at controlled humidity using atomic force microscopy. *Rev Sci Instruments*, 2019, 90: 103702
- 26 Li H, Zeng X C. Two dimensional epitaxial water adlayer on mica with graphene coating: An *ab initio* molecular dynamics study. *J Chem Theor Comput*, 2012, 8: 3034–3043
- 27 Severin N, Lange P, Sokolov I M, et al. Reversible dewetting of a molecularly thin fluid water film in a soft grapheme-mica slit pore. *Nano Lett*, 2012, 12: 774–779
- 28 Rezaia B, Dorn M, Severin N, et al. Influence of graphene exfoliation on the properties of water-containing adlayers visualized by graphenes and scanning force microscopy. *J Colloid Interface Sci*, 2013, 407: 500–504
- 29 Lin H, Schilo A, Kamoka A R, et al. Insight into the wetting of a graphene-mica slit pore with a monolayer of water. *Phys Rev B*, 2017, 95: 195414
- 30 Rauf A, Schilo A, Severin N, et al. Non-monotonous wetting of graphene-mica and MoS₂-mica interfaces with a molecular layer of water. *Langmuir*, 2018, 34: 15228–15237
- 31 Lee D E, Ahn G, Ryu S. Two-dimensional water diffusion at a grapheme-silica interface. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 6634–6642
- 32 He K T, Wood J D, Doidge G P, et al. Scanning tunneling microscopy study and nanomanipulation of graphene-coated water on mica. *Nano Lett*, 2012, 12: 2665–2672
- 33 Lee M J, Choi J S, Kim J S, et al. Characteristics and effects of diffused water between graphene and a SiO₂ substrate. *Nano Res*, 2012, 5: 710–717
- 34 Kim J S, Choi J S, Lee M J, et al. Between scylla and charybdis: Hydrophobic graphene-guided water diffusion on hydrophilic substrates. *Sci Rep*, 2013, 3: 2309
- 35 Bampoulis P, Teernstra V J, Lohse D, et al. Hydrophobic ice confined between graphene and MoS₂. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 27079–27084
- 36 Cao P, Xu K, Varghese J O, et al. The microscopic structure of adsorbed water on hydrophobic surfaces under ambient conditions. *Nano Lett*, 2011, 11: 5581–5586
- 37 Cao P, Varghese J O, Xu K, et al. Visualizing local doping effects of individual water clusters on gold(111)-supported graphene. *Nano Lett*, 2012, 12: 1459–1463
- 38 Song J, Li Q, Wang X, et al. Evidence of Stranski-Krastanov growth at the initial stage of atmospheric water condensation. *Nat Commun*, 2014, 5: 4837
- 39 Wei C, Zhao W, Shi X, et al. Thick two-dimensional water film confined between the atomically thin mica nanosheet and hydrophilic substrate. *Langmuir*, 2019, 35: 5130–5139
- 40 Cao P, Xu K, Varghese J O, et al. Atomic force microscopy characterization of room-temperature adlayers of small organic molecules through graphene templating. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 2334–2337
- 41 Chen S, Li H, Cao P, et al. Understanding liquid-solid-like behavior of tetrahydrofuran adlayers at room temperature between graphene and mica: A Born-Oppenheimer molecular dynamics study. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 21894–21900

- 42 Wu S, Shi X, Liu Y, et al. The influence of two-dimensional organic adlayer thickness on the ultralow frequency Raman spectra of transition metal dichalcogenide nanosheets. *Sci China Mater*, 2019, 62: 181–193
- 43 Zhang Q, Peng B, Chan P K L, et al. A pentacene monolayer trapped between graphene and a substrate. *Nanoscale*, 2015, 7: 14663–14668
- 44 Severin N, Sokolov I M, Rabe J P. Dynamics of ethanol and water mixtures observed in a self-adjusting molecularly thin slit pore. *Langmuir*, 2014, 30: 3455–3459
- 45 Severin N, Gienger J, Scenev V, et al. Nanophase separation in monomolecularly thin water-ethanol films controlled by graphene. *Nano Lett*, 2015, 15: 1171–1176
- 46 Bampoulis P, Witteveen J P, Kooij E S, et al. Structure and dynamics of confined alcohol-water mixtures. *ACS Nano*, 2016, 10: 6762–6768
- 47 Gowthami T, Tamilselvi G, Jacob G, et al. The role of ambient ice-like water adlayers formed at the interfaces of graphene on hydrophobic and hydrophilic substrates probed using scanning probe microscopy. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17: 13964–13972
- 48 Bampoulis P, Siekman M H, Kooij E S, et al. Latent heat induced rotation limited aggregation in 2D ice nanocrystals. *J Chem Phys*, 2015, 143: 034702
- 49 Bampoulis P, Lohse D, Zandvliet H J W, et al. Coarsening dynamics of ice crystals intercalated between graphene and supporting mica. *Appl Phys Lett*, 2016, 108: 011601
- 50 Ochedowski O, Bussmann B K, Schleberger M. Graphene on mica-intercalated water trapped for life. *Sci Rep*, 2014, 4: 6003
- 51 Hong M, Yang P, Zhou X, et al. Decoupling the interaction between wet-transferred MoS₂ and graphite substrate by an interfacial water layer. *Adv Mater Interfaces*, 2018, 5: 1800641
- 52 Temmen M, Ochedowski O, Schleberger M, et al. Hydration layers trapped between graphene and a hydrophilic substrate. *New J Phys*, 2014, 16: 053039
- 53 Dollekamp E, Bampoulis P, Faasen D P, et al. Charge induced dynamics of water in a grapheme-mica slit pore. *Langmuir*, 2017, 33: 11977–11985
- 54 Cheng M, Wang D, Sun Z, et al. A route toward digital manipulation of water nanodroplets on surfaces. *ACS Nano*, 2014, 8: 3955–3960
- 55 Sotthewes K, Bampoulis P, Zandvliet H J W, et al. Pressure-induced melting of confined ice. *ACS Nano*, 2017, 11: 12723–12731
- 56 Kaneko T, Bai J, Akimoto T, et al. Phase behaviors of deeply supercooled bilayer water unseen in bulk water. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2018, 115: 4839–4844
- 57 Algara-Siller G, Lehtinen O, Wang F C, et al. Square ice in graphene nanocapillaries. *Nature*, 2015, 519: 443–445
- 58 Fumagalli L, Esfandiar A, Fabregas R, et al. Anomalously low dielectric constant of confined water. *Science*, 2018, 360: 1339–1342
- 59 Hwang J H, Lee H, Kwon S, et al. Local conductance mapping of water-intercalated graphene on mica. *Appl Phys Lett*, 2016, 109: 241602
- 60 Shim J, Lui C H, Ko T Y, et al. Water-gated charge doping of graphene induced by mica substrates. *Nano Lett*, 2012, 12: 648–654
- 61 Koyama T, Inaba T, Komatsu K, et al. Effect of interfacial water formed between graphene and SiO₂/Si substrate. *Appl Phys Express*, 2017, 10: 075102
- 62 Suzuki S, Orofeo C M, Wang S, et al. Structural instability of transferred graphene grown by chemical vapor deposition against heating. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 22123–22130
- 63 Komurasaki H, Tsukamoto T, Yamazaki K, et al. Layered structures of interfacial water and their effects on raman spectra in graphene-on-sapphire systems. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 10084–10089
- 64 Lin H, Cojal González J D, Severin N, et al. Reversible switching of charge transfer at the graphene-mica interface with intercalating molecules. *ACS Nano*, 2020, 14: 11594–11604
- 65 D'Urso L, Satriano C, Forte G, et al. Water structure and charge transfer phenomena at the liquid-graphene interface. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 14605–14610
- 66 Varghese J O, Agbo P, Sutherland A M, et al. The influence of water on the optical properties of single-layer molybdenum disulfide. *Adv Mater*, 2015, 27: 2734–2740
- 67 Zheng C, Xu Z Q, Zhang Q, et al. Profound effect of substrate hydroxylation and hydration on electronic and optical properties of monolayer MoS₂. *Nano Lett*, 2015, 15: 3096–3102
- 68 Rudenko A N, Keil F J, Katsnelson M I, et al. Graphene adhesion on mica: Role of surface morphology. *Phys Rev B*, 2011, 83: 045409
- 69 Goncher S J, Zhao L, Pasupathy A N, et al. Substrate level control of the local doping in graphene. *Nano Lett*, 2013, 13: 1386–1392
- 70 Bampoulis P, Sotthewes K, Siekman M H, et al. Graphene visualizes the ion distribution on air-cleaved mica. *Sci Rep*, 2017, 7: 43451
- 71 Bollmann T R J, Antipina L Y, Temmen M, et al. Hole-doping of mechanically exfoliated graphene by confined hydration layers. *Nano Res*, 2015, 8: 3020–3026
- 72 Li Z, Li S, Chen H Y T, et al. Strongly hole-doped and highly decoupled graphene on platinum by water intercalation. *J Phys Chem Lett*, 2019, 10: 3998–4002
- 73 Wang Y, Xu Z. Water intercalation for seamless, electrically insulating, and thermally transparent interfaces. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 1970–1976

- 74 Hong Y, Wang S, Li Q, et al. Interfacial icelike water local doping of graphene. *Nanoscale*, 2019, 11: 19334–19340
- 75 Xu R, Wang X, Zheng Z, et al. Interfacial water intercalation-induced metal-insulator transition in NbS₂/BN heterostructure. *Nanotechnology*, 2019, 30: 205702
- 76 van Bremen R, Vonk K, Zandvliet H J W, et al. Environmentally controlled charge carrier injection mechanisms of metal/WS₂ junctions. *J Phys Chem Lett*, 2019, 10: 2578–2584
- 77 Lee C, Li Q, Kalb W, et al. Frictional characteristics of atomically thin sheets. *Science*, 2010, 328: 76–80
- 78 Li Q, Lee C, Carpick R W, et al. Substrate effect on thickness-dependent friction on graphene. *Phys Status Solidi B-Basic Solid State Phys*, 2010, 247: 2909–2914
- 79 Lee H, Ko J H, Choi J S, et al. Enhancement of friction by water intercalated between graphene and mica. *J Phys Chem Lett*, 2017, 8: 3482–3487
- 80 Lee H, Ko J H, Song H C, et al. Isotope- and thickness-dependent friction of water layers intercalated between graphene and mica. *Tribol Lett*, 2018, 66: 36
- 81 Chu E D, Wang P H, Hong Y Z, et al. Frictional characteristics of nano-confined water mediated hole-doped single-layer graphene on silica surface. *Nanotechnology*, 2019, 30: 045706
- 82 Lee H, Jeong H, Suh J, et al. Nanoscale friction on confined water layers intercalated between MoS₂ flakes and silica. *J Phys Chem C*, 2019, 123: 8827–8835
- 83 Dollekamp E, Bampoulis P, Siekman M H, et al. Tuning the friction of graphene on mica by alcohol intercalation. *Langmuir*, 2019, 35: 4886–4892
- 84 Lin H, Rauf A, Severin N, et al. Influence of interface hydration on sliding of graphene and molybdenum-disulfide single-layers. *J Colloid Interface Sci*, 2019, 540: 142–147

Summary for “二维材料限域水的扫描探针技术研究进展”

Recent advances in probing two-dimensional materials confined water by scanning probe microscopy

Yue Hong & Qiang Li*

Key Laboratory of Colloid and Interface Chemistry of Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China

* Corresponding author, E-mail: qiang@sdu.edu.cn

Interfacial water is ubiquitous in nature and industry, which plays a crucial role in areas such as wetting, corrosion, lubrication and electrochemistry. The structure and dynamic behavior of interfacial water have been proven to be different from those of bulk water. Therefore, to deeply understand the unique properties of interfacial water, structural imaging with atomic resolution is of great importance. Up to now, owing to its high temporal and spatial resolution, scanning probe microscopy (SPM) has been extensively applied to investigate water molecules at solid interfaces. However, most of those SPM investigations are conducted at cryogenic temperature or under ultra-high vacuum, as under ambient conditions the capillary force between SPM tip and water molecules will perturb the structures of interfacial water on solid surface.

Thanks to the two-dimensional (2D) materials which can be utilized as ultra-thin coatings owing to its atomic thickness, good flexibility, impermeability and chemical stability. The graphene coating could protect and fix the structures of interfacial water, which enables the structural imaging by SPM. The 2D material confined water expands the scope of SPM research on interfacial water, promoting the development of interface science.

The structure and dynamics of 2D material confined water can be influenced by the structure and hydrophilicity of the interface materials, as well as environment factors such as humidity, temperature and pressure. In recent years, a great deal of works have been conducted with SPM to explore the properties of 2D material confined water and remarkable research results have been achieved. In this review, we will introduce recent progress in probing 2D materials confined water by SPM under ambient conditions, including detecting the microscopic structures of 2D confined water, probing the dynamic behaviors of 2D confined water as well as nanomanipulation of 2D confined water. Furthermore, the effects of confined water on the optical, electrical and frictional properties of the 2D material coatings are also discussed. Finally, a perspective on the directions of future SPM studies of 2D material confined water and the challenges faced by this field are presented. We hope that this review will inspire interest in 2D confined water and provide some new ideas for researchers in this field.

two-dimensional materials, confined water, scanning probe microscopy, manipulation, electrical doping, friction

doi: [10.1360/TB-2020-1501](https://doi.org/10.1360/TB-2020-1501)