

密级:_____



中国科学院大学

University of Chinese Academy of Sciences

硕士学位论文

碳纳米材料微观界面的力学表征与优化设计研究

作者姓名: _____ 戴兆贺

指导教师: _____ 魏悦广 研究员

_____ 中国科学院力学研究所

学位类别: _____ 理学硕士

学科专业: _____ 固体力学

培养单位: _____ 中国科学院力学研究所

2016 年 5 月

**Studies on the mechanical characterization and optimal
design of nano-carbon materials based interfaces**

By

Zhaohe Dai

A Dissertation Submitted to

University of Chinese Academy of Sciences

In partial fulfillment of the requirement

For the degree of

Master of Science

**INSTITUTE OF MECHANICS, CHINESE ACADEMY OF
SCIENCES**

MAY, 2016

摘 要

由于其原子级厚度、较大比表面积、优良柔韧性和优异力、电、热、透光等功能特性，碳纳米材料在微纳米机电系统中的电子器件、电子皮肤、柔性电子器件、能源存储转换器件，纳米增强复合材料以及自组装宏观聚集体等领域有着重要应用前景。由碳纳米材料及结构与基底界面以及碳纳米材料之间界面的力学性能及行为将对功能更器件的制备工艺、功能表现乃至稳定性和可靠性，先进复合材料材料整体的力学性能、设计与开发及其作为工程结构寿命的精确评价等，有着十分重要甚至决定性的影响。另外，由于这种纳观界面问题的特殊性以及其分子层面设计的可能性，具有不同化学性质的界面层出不穷。因此，建立基于碳纳米材料界面的在纳米尺度的力学模型，确定描述界面力学行为的参数及其表征方法，准确地探索碳纳米材料在不同界面作用下的界面力学行为及失效机理，从而建立起行之有效的界面性能表征方法甚至标准，为复合材料、自组装材料的界面设计以及功能器件可靠性提供指导和支撑，是目前碳纳米材料应用发展中亟待解决的关键问题。本文开展了基于半导体基底的碳纳米材料的微/纳机电系统、基于高分子基体的碳纳米复合材料以及碳纳米材料自组装聚集体中的界面力学表征及优化设计问题的研究，主要研究成果如下：

石墨烯/基体界面问题。研究了石墨烯与常用的 PMMA 基体分别在 vdW 作用及氢键作用下界面应力传递。通过发展在传统线性理论外考虑摩擦力的非线性剪滞模型，给出了分析解答来帮助理解石墨烯/PMMA 界面变形时界面剪切应力的演化。进一步借助原位拉曼光谱表征确认并对比了 vdW 及氢键作用下界面参数（界面刚度、强度、摩擦力以及界面粘附能）。我们总结了利用氢键优化设计高性能石墨烯纳米复合材料界面的重要启示，同时我们对氢键作用下的石墨烯/PMMA 微观界面界面参数及其微观界面力学性的表征及描述为基于石墨烯（甚至碳纳米材料）的高性能高纳米复合材料界面优化设计提供基础性指导。

石墨烯层间界面问题。建立了考虑界面变形的单层及双层石墨烯片层鼓泡的分析模型，并推导可测量量（如位移、应变）与石墨烯力学性能及界面参数的关系。结合微纳米加工（实验设计）、原子力显微镜（面外位移场）和拉曼光谱（面内应变场）等先进技术，首次实现了石墨烯自身杨氏模量、与硅基体间剪切强度以及石墨烯层间范德瓦耳斯作用下剪切强度的同时测量。我们的工作为正在涌现的二维纳米材及其界面关键力学参数表征提供有效的纳米力学表征理论及实

验方法。

界面优化设计问题。我们报道了基于管间强界面作用设计得到的具备优异机械稳定性的三维碳纳米海绵。其中通过化学气相沉积法将单根多壁碳纳米管随机生长类似于“桁架”结构自组装，通过将管间节点以化学键形式链接保证其界面强度。得到的宏观海绵展现出了大压缩变形下的回弹性，高的模量密度比，在宽温度范围内的压缩性能稳定性，抵抗应力松弛能力，以及耐疲劳特性等优异宏观性能。结合结构表征及原位加载观察，我们描述了其弯曲-屈曲变形转变引起的应力应变平台区，阐释了三维碳纳米管海绵的结构及界面特点，并揭示了其具备优异机械稳定性能的机制，为基于碳纳米材料三维宏观多孔材料的微结构界面设计提供有价值的指导。

关键词：碳纳米材料；界面力学；界面设计；纳米复合材料；界面摩擦

ABSTRACT

Nanocarbon materials have proven to be remarkable materials because of its unique physical properties. In particular, one-dimensional carbon nanotubes (CNT) and two dimensional graphene sheets exhibit striking mechanical stiffness, ultrahigh aspect ratio, exceptional robustness and physical properties, making them ideal nanofillers for high-performance nanocomposites, flexible electronics and multifunctional self-assemblies. One of the most critical issues that their determine the bulk performance, durability and reliability lies in the interfacial properties, which should be substantial to undergo sufficient stress transfer caused by the stiffness mismatch during deformation. This issue could be much more critical in nanocarbon-based nanocomposites, where there are orders of magnitude more interfacial area created per volume of filler added and the high stiffness of graphene and carbon nanotube makes such mismatch more distinctive. Thus, in efforts to optimize the bulk performance of nanocarbon-based nanocomposites, particularly central is to figure out the elucidation of specific nanocarbon-matrix adhesions and the mechanical behavior of these nano-interfaces. In this thesis, we focused on the mechanical characterization and design of in nano-carbon materials based Micro/nano-interfaces and our results could be summarized as following:

Graphene/matrix interfaces. We reported a study on the interfacial stress transfer between a monolayer graphene and a commonly poly(methyl methacrylate) (PMMA) matrix under pristine and modified interfacial interactions (i.e. the pristine vdW and H-bonding interaction). A nonlinear shear-lag model considering friction beyond linear bonding and corresponding analytical solutions were presented, offering a simple tool to understand evolution of interfacial (shear) stresses along the graphene/PMMA interface during subsequent deformations. We then further identify key interfacial parameters including interfacial (shear) stiffness, strength and frictional stress for both graphene-based vdW and H-bonding nano-interface with the aid of in situ Raman spectroscopy measurements. Finally, the adhesion energy for these two types of graphene interfaces is calculated on the basis of frictional behavior induced buckles after release. Our nonlinear model might be also valid for graphene nano-interfaces with various types of interfacial interactions (e.g. covalent and coordinative bonds) and interfacial parameters presented in this study can develop valuable basis for interfacial optimal design of high-performance graphene-based nanocomposites

Interlayer interfaces. We develop experimental techniques for characterizing the vdW-dominated interlayer interactions between graphene and/or its chemical derivate at the nano and meso scales. More broadly, provide an effective approach for the nanomechanical characterization of the interlayer properties of emerging 2D materials. Pressurized blister test will be utilized to apply deformation to mono/bilayer graphene. In situ Raman spectroscopy and atomic force microscope will be employed to measure the strain map and out-of-plane deformation of the graphene in order to analyze the critical parameters for interlayer friction behavior. We further conduct physics-based, experimentally calibrated theoretical models and numerical simulations to understand the interlayer behavior of multilayer graphene, including constitutive equation, failure models as well as mechanical parameters.

Optimal design of interface. The extraordinary flexibility and strength of individual carbon nanotubes were fully realized in the macroscopic hierarchical CNT sponges. Different from conventional cellular materials, the CNT sponges clearly exhibit super mechanical properties and stability: super-elasticity, high strength to weight ratio, thermo-mechanical stability in wide temperature range, negligible stress relaxation under high strain, excellent fatigue resistance after more than 3.5×10^6 cycles and frequency-invariant electro-mechanical stability under mechanical compression. A thorough understanding of microstructural features (strong junctions between nanotubes) and evolution (completely elastic bending-buckling transition) of this CNT-based structure to deformation was proposed to clarify their mechanical properties and nonlinear electromechanical coupling behavior. Our work would guide for nanofiller-based cellular structure design and develop a basis for potential applications such as dampers, electrodes, electromechanical devices, synthetic biomaterials, nanocomposites.

Key Words: nano-carbon materails; interfacial mechanics; optimal design of nanointerface; nanocomposites; interfacial friction

目录

摘 要	I
ABSTRACT	III
目 录	V
第一章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 碳纳米材料的分类、结构、性质及制备简介	2
1.2.1 碳纳米管的原子结构、性质及制备	2
1.2.2 石墨烯原子结构、性质及制备	5
1.2.3 氧化石墨烯原子结构、性质及制备	7
1.3 宏观尺度传递碳纳米材料优异性能	9
1.3.1 基于碳纳米材料的微/纳机电系统	10
1.3.2 高分子基碳纳米复合材料	13
1.3.3 碳纳米材料自组装宏观聚集体	17
1.4 碳纳米在宏观应用中的关键问题	23
1.5 本文主要研究内容	24
第二章 氢键作用下的石墨烯/PMMA 微观界面力学表征理论及实验	33
2.1 背景介绍	33
2.2 实验设计与模型假设	34
2.2.1 问题及定义	35
2.2.2 传统线性剪滞模型	36
2.2.3 非线性剪滞模型	36
2.3 石墨烯/PMMA 界面剪切应力分析	38
2.3.1 弹性阶段	38
2.3.2 弹性-损伤阶段	38
2.3.3 弹性-损伤-滑移阶段	41
2.4 氢键作用下的石墨烯/高分子微观界面力学性能及行为	42
2.4.1 石墨烯/高分子界面剪切应力演化	42
2.4.2 氢键作用下的石墨烯界面参数确认	43
2.4.3 氢键作用下石墨烯复合材料界面特征	45
2.4.4 石墨烯/PMMA 粘附能的测量	45
2.5 本章小结	46
第三章 石墨烯/石墨烯层间界面剪切强度表征方法	51
3.1 背景介绍	51
3.2 鼓泡实验设计及薄膜力学	52
3.2.1 石墨烯鼓泡实验简介	52
3.2.2 孔内薄膜大变形理论	53
3.2.3 考虑摩擦力的孔外平面应力问题	56
3.3 石墨烯界面剪切强度的测量	57
3.3.1 考虑界面剪切的石墨烯鼓泡分析	57
3.3.2 基于挠度的石墨烯模量及界面剪切强度表征	58

3.3.3	基于应变场进行界面参数校正	60
3.4	本章小结	61
第四章	基于强界面作用的三维碳纳米管海绵构筑	65
4.1	背景介绍	65
4.2	材料制备、微结构及界面	66
4.2.1	化学气相沉积	66
4.2.2	“桁架”结构及管间强界面	66
4.3	三维碳纳米海绵的宏观性能及微结构演化	68
4.3.1	压缩模式下的准静态性能	68
4.3.2	压缩模式下的动态性能	68
4.3.3	碳纳米管海绵微结构演化及分析	70
4.4	本章小结	72
第五章	结论与展望	75
5.1	全文工作总结	75
5.2	研究展望	76
	在学期间发表的研究成果	77
	致谢	79

第一章 绪论

1.1 引言

碳元素是自然界中最常见的元素之一，存在着多个同素异形体，如金刚石、石墨、富勒烯、碳纳米管、石墨烯等，如图 1.1 所示[1-3]。碳纳米材料是指至少有一个维度处于纳米尺度范围的碳材料，进一步按照维度进行划分，碳纳米材料又可以分为零维、一维和二维碳纳米材料。特别是碳纳米管与石墨烯，如图 1.1 所示，其中每个 sp^2 杂化碳原子之间通过 σ 键与相邻的三个碳原子相连形成六角蜂窝晶形结构，碳纳米材料在此独特原子结构下表现的力、电、光、热等性质无疑吸引了大量科研工作者的关注。近些年来，碳纳米材料优异的物理性质逐渐被揭示，同时基于碳纳米材料的结构性能表征技术以及应用导向的高质量可批量制备方法得到飞速发展，越来越多的报道着重于碳纳米管、石墨烯在半导体基底的微/纳机电系统、高分子基体强韧纳米复合材料以及多功能自组装宏观聚集体等方面的宏观尺度应用。本章首先简要介绍碳纳米材料的分类和相应的原子结构，以及其独特结构所带来的优异物理性质。进而综述碳纳米材料在微/纳机电系统、纳米复合材料以及自组装聚集体中的最新研究进展，并总结其中亟待解决的关键力学问题，最后简要阐述本硕士论文的主要研究内容。

- 3D
 - Graphite
 - Diamond
- 2D
 - Graphene
- 1D
 - Carbon nanotube
- 0D
 - Fullerene

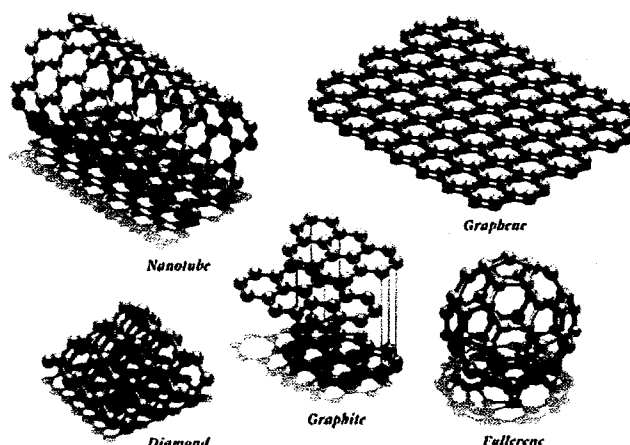


图 1.1 碳元素是自然界中常见的同素异形体：金刚石、石墨、富勒烯、碳纳米管、石墨烯

等。

Figure 1.1 Common carbon-based allotropes: diamond, graphite, fullerene, carbon nanotubes, graphene etc.

1.2 碳纳米材料的分类、结构、性质及制备简介

1.2.1 碳纳米管的原子结构、性质及制备

理想的碳纳米管是由碳原子组成的单层或多层石墨片卷曲成的无缝、中空的管状结构。因其具有极大的长径比，通常被看作是一维材料。根据其管壁层数的不同，碳纳米管可以分为单壁碳纳米管(single-walled carbon nanotube, SWCNT)和多壁碳纳米管(multie-walled carbon nanotube, MWCNT)两种[4]。单壁碳管可以看作是单层石墨片沿着特定的手性矢量 $\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$ 卷曲而成的，其中 $\mathbf{a}_1$ 和 $\mathbf{a}_2$ 是手性矢量的基矢，所以由基矢从标 (n, m) 就可以完全确定碳纳米管的类型。如图 1.2 所示，当 $n=m$ 时卷曲成的碳纳米管称为扶手椅型(armchair)； $m=0$ 时称为锯齿型(zigzag)；其余情况的称为手性型(chiral)。单层碳纳米管的直径分布范围很窄，一般为 1-3 nm，最小直径 0.5 nm，当其直径超过 6 nm 时，管壁会发生明显的塌陷现象[5]。多壁碳纳米管可以看成是多个同轴单壁碳纳米管嵌套而成，外径一般为几个至几十纳米，内径 0.5 至几个纳米，其层数可以从两层到几十层不等，层间距一般认为是 0.34 nm，略大于石墨的层间距(0.335 nm)。由于多壁管中不同层的碳管手性可能不同，所以其结构比单壁碳管更加复杂。单壁碳纳米管的结构决定了其本征导电特性，结构和手性不同的碳管导电性也大不相同。按其导电性分类，单壁碳纳米管又可以分为金属型和半导体型。如 $(2n+m)/3$ 为整数，单壁碳纳米管为金属型管，否则为半导体型管。单壁碳纳米管中大约 1/3 为金属型，2/3 为半导体型。而多壁碳纳米管基本都是金属型的[6]。

在力学性质方面，由于碳纳米管中的碳原子采取 sp^2 方式成键，所形成的 C-C 键是目前已知的最强化学键之一，因此，理想的、结构完美的单根碳纳米管应具有很高的轴向模量和断裂强度。理论预测[7]和实验测量[8, 9]的结果也表明单壁碳纳米管的拉伸模量高达 1 TPa，与金刚石相当，比碳纤维高了几十倍，是已知材料中模量最高的。同时其拉伸强度也可达到 60 GPa，其比模量约为钢的 30 倍，比强度超过钢的 100 倍。此外，其断裂伸长率 >15%，最高可达 23%，径向

模量及弯曲刚度较低,这使得碳纳米管具有良好的柔韧性[9]。在实验观测中也发现,在外力作用下碳管会发生弯曲,褶皱等,但不会发生断裂破坏,这与宏碳材料有着显著的区别。在电学性质方面,与石墨一样,碳管中由于每个碳原子都有一个未成对的电子位于 π 轨道上,因此碳纳米管应该还具有优异的导电性能。特别是对于 $|n - m| = 3l$ (l 是整数)时的金属型管,电子可以从碳纳米管的一端无散射地传输到另一端,称为弹道运输(ballistic transport),这使其能够承受的电流密度高达 10^9 A/cm^2 ,比常见金属的承受能力(10^5 A/cm^2) 高了 4 个数量级[10]。多壁碳纳米管多为金属型的,实验测量单根多壁碳纳米管的电导率为 $0.17\text{--}2 \times 10^5 \text{ S/cm}$ [11]。在热学性质方面,理论预测,(10,10)单壁碳纳米管的热导率高达 $6600 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ [12],是金刚石热导率($2000 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$)的 3 倍以上,是铜热导率($380 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$)的 17 倍。实验测得的单/多壁碳纳米管的热导率值也高达 $2000\text{--}3000 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ [13, 14]。在光学性质方面,碳纳米管的独特结构赋予了它独一无二的电子能带结构,也使得其有着非常独特的光学性质,如吸收、荧光及拉曼光谱的偏振效应[15, 16]、非线性光学效应[17, 18] 等。一维限制效应导致单壁碳纳米管的电子态密度有着独特的范霍夫奇点(VHS)。基于紧束缚模型的计算结果表明,半导体型碳管能隙宽度与碳纳米管直径的倒数成正比关系,据此得出的 Kataura 图广泛用于碳纳米管的各类光谱学研究[19]。在表面物理与化学性质方面,碳纳米管作为一维纳米材料,具有规整的介孔结构以及巨大的比表面积。单壁碳纳米管的理论比表面积高达 $1315 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

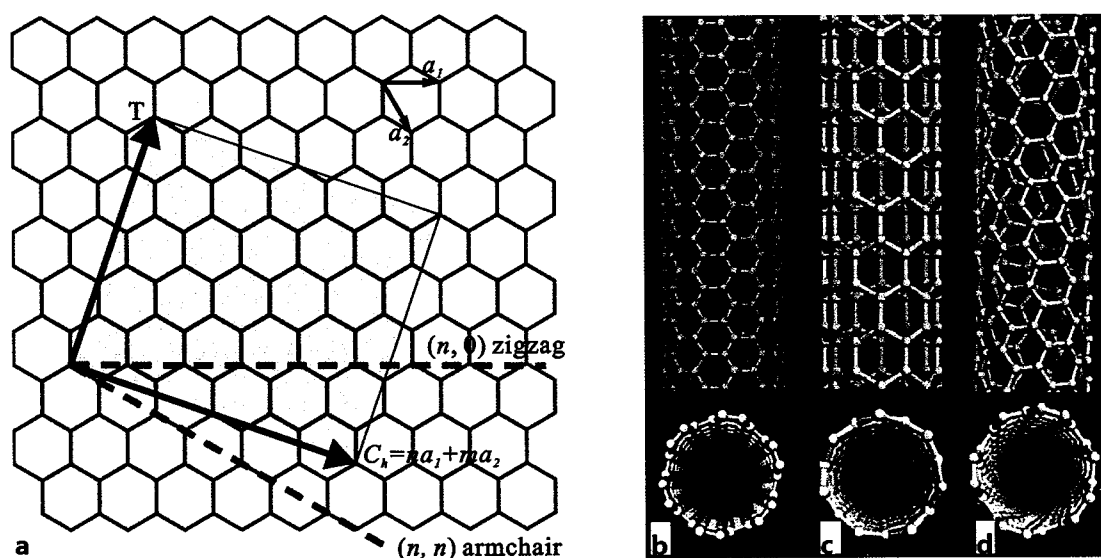


图 1.2 (a)单壁碳管的卷曲矢量; (b)扶手椅型(6, 6)管; (c)锯齿型(7, 0)管; (d)手性型(6, 4)管。

Figure 1.2 Schematic illustrations of the structures of (b) armchair, (c) zigzag and (d) chiral SWNTs.

制备技术与方法是纳米碳管研究的一个关键环节,自从碳管被发现以来,研究人员已经开发出多种多样的制备方法,其中主要的有三种:电弧放电法(arc discharge)、激光蒸发法(laser ablation)和化学气相沉积法(chemical vapor deposition, CVD)。电弧放电法最早是用来制备 C_{60} , 碳纳米管只是其附产物。其原理是将两根高纯度的石墨棒作为阴、阳极,其间加上直流高压,高压电弧放电产生 $3000\sim 4000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的高温,将反应腔中的惰性气体电离成高速离子,进而轰击阳极碳棒并在阴极表面沉积碳纳米管。Iijima 最初就是利用这方法发现多壁碳纳米管的[2, 6],随后其又用含金属催化剂(Fe, Co, Ni 等)的碳棒作阳极得到了高纯度的单壁碳管[20, 21]。激光蒸发法是利用高能脉冲激光束轰击含金属催化剂(Fe, Co 等)的石墨靶,蒸发出的碳原子在金属催化剂作用下形成碳纳米管,随着流动的惰性气体沉积到收集器上。Smalley 研究小组首先采用激光蒸发法制取了单壁碳纳米管[22]。化学气相沉积法(也称催化热解法)是用含碳气体(CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_5OH 等)作碳源,在金属催化剂(Fe, Co, Ni 等)的作用下,在($500\sim 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$)的高温下裂解成碳原子,在基底(Si, SiO_2 等)上沉积生成碳纳米管的一种方法。根据催化剂的供给方式不同,化学气相沉积法大致又可分为基种法和浮动催化法两类:基种法最初是将含有 Fe、Co、Ni 等过渡族金属的化合物作为催化剂放在多孔基体上,纳米级的催化剂颗粒作为种子,高温下通入含碳气体使之分解并在催化剂上长出碳纳米管[23]。利用基种法可以制备得到水平或垂直定向的多壁[24-26]和单壁[26-28]碳纳米管阵列结构。浮动催化法制备碳纤维由来已久,与基种法不同,催化剂颗粒并不是事先放置在基底上,而是随着碳源与载气以纳米颗粒的形式漂浮在空中催化生长碳纳米管[29]。激光蒸发法的工艺比较简单,产率也要比电弧放电法高。电弧放电法和激光蒸发法采用的都是固态石墨碳源,由于反应温度很高($>3000\text{ }^{\circ}\text{C}$),所以制备的碳纳米管晶化程度和纯度都比较高,但其产量和产率都较低,限制了这两种方法大规模的商业应用。与电弧法和激光烧蚀法相比较,化学气相沉积法能耗较低、产量高,得到的碳管纯度也很高,且成本低廉、工艺的可控性更好,甚至可以实现连续或半连续生产,目前已经成为了较大规模生产碳管的重要手段。

1.2.2 石墨烯原子结构、性质及制备

石墨烯是单层碳原子薄膜，与碳纳米管相似，每个 sp^2 杂化碳原子之间通过 σ 键与相邻的三个碳原子相连形成六角蜂窝晶形结构。如图 1.3(a) 所示，碳碳键角为 120° ，键长为 $1.42 \text{ \AA}$ 。每个碳原子上剩下的一个 p 轨道和邻近其它碳原子的 p 轨道一起形成一个大共轭体系，弱局域化的 π 电子可以在平面内相邻碳原子间自由跳跃。这种结构特点赋予了石墨烯独特的物理化学性质如电子运输特性和良好的导电性等。实际上真实的悬空石墨烯并非是平整的状态，而是具有波浪状结构，如图 1.3(b)所示。起伏的长度约为 $15\text{-}20 \text{ nm}$ 之间，高度约为 1 nm 。这是由于碳原子的热扰动所致，是其固有的属性，这同时也是石墨烯能稳定存在的原因[30, 31]。

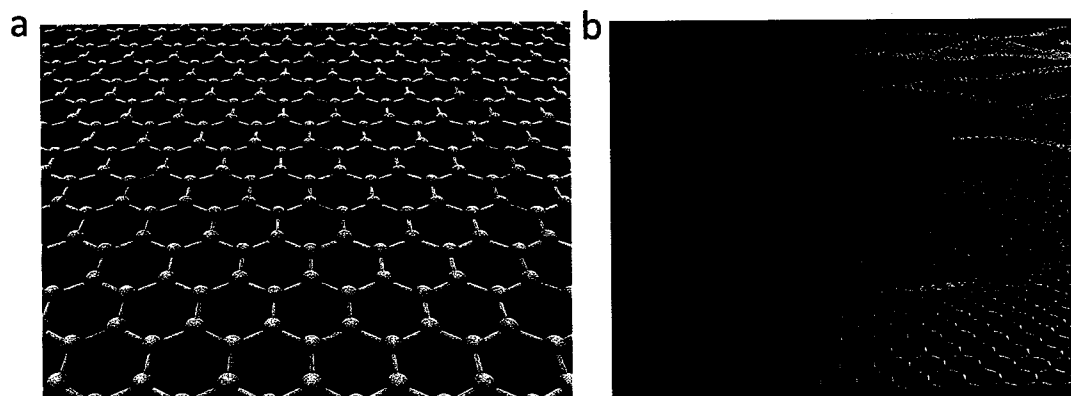


图 1.3 (a)石墨烯原子结构示意图，其中球代表碳原子，棒代表碳碳键；(b)层石墨烯的波纹状结构示意图。

Figure 1.3 (a) The atomic structure of graphene, the spheres represent the carbon atoms and the sticks represent the carbon-carbon bond; (b) The waved wrinkles of graphene.

由于他们结构的相似性，石墨烯在物理性质方面的表现与碳纳米管十分相当，甚至更优。例如，在力学性质上，石墨烯结构中的碳碳双键，键能约为 607 kJ/mol ，以及完美的共轭体系赋予其优异的力学性能。实验上 Hone 等人采用原子力显微纳米压痕技术测量的单层石墨烯的弹性性能及断裂强度分别为 $1.0 \pm 0.1 \text{ TPa}$ 和 $130 \pm 10 \text{ GPa}$ ，与碳纳米管相当[32]。在电学性质上，石墨烯特殊的 π 体系使其具有特殊的能带结构。石墨烯锥形价带和倒带对称并均匀的分布在费米能级的上下并有一小部分重叠，使得石墨烯的价带顶部的电子无需热激发也能流入能量较低的导带底部。由于这种结构，石墨烯中的载流子具有非同一般的传输性能，具有近乎光速的移动速度。实验表明石墨烯载流子迁移率高达 200000

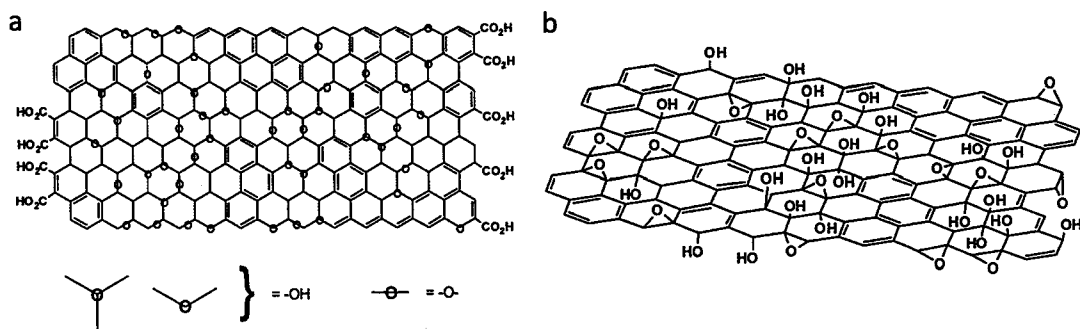
$\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 约为硅中电子迁移率的 140 倍[33]。其对应的电导率约为 10^6 S/cm [34], 是目前已知材料中, 导电性能最好的材料。此外, 除超高的载流子迁移率及电导率外, 石墨烯还具有其它突出的电子特性, 如室温量子霍尔效应, Klein 隧穿效应等[35, 36]。在热学性质上, 墨烯的热导率主要来自声子的传输即高温扩散输运和低温弹道输运, 而石墨烯中载流子的浓度较低对热导的贡献几乎为零[37]。分子动力学模拟计算表明在温度高于 100 K 时, 完美的石墨烯热导率与温度成反比, 而在室温时热导率约为 $6000 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ 。Balandin 等人通过非接触光学的方法测量到单层石墨烯的热导率系数高达 $5300 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$, 接近其理论计算值[37]。这比碳纳米管的热导率 $3000 \sim 3500 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ 还要高。比目前天然材料中热导率最高的金刚石还要高出 1.5 倍, 并且是广泛使用的散热材料金属铜 ($400 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$) 的 10 倍多。在光学性质上, 石墨烯还具有良好的透光率, 全谱范围内只吸收 2.3%[38]。在表面物理与化学性质方面, 相比于单壁碳纳米管, 石墨烯所有的原子都裸露在外面, 这使得石墨烯具有较高的比表面积, 其数值为 $2630 \text{ m}^2/\text{g}$, 是单壁碳纳米管 ($1580 \text{ m}^2/\text{g}$) 的 1.5 倍左右[39]。

石墨烯宏量可控制备以及高质量石墨烯的获取是在实际应用中发挥石墨烯优异性能的前提。目前石墨烯的合成方法有很多, 主要分为物理法和化学法。其中物理法有机械剥离法; 化学法有外延生长法, 化学气相沉积, 化学剥离法等。机械剥离法[3]是用透明胶带将高定向热解石墨片的两面粘贴住, 在机械力的作用下经过反复剥离得到单层或数层的石墨烯晶体。机械剥离方法具有操作简单、石墨烯质量高的特点, 是当前制取单层高品质石墨烯的主要方法。该法特别适合制备用于基本物理和本征性质的研究少量石墨烯。早期 Geim 团队便是通过这种方法获得了高质量的石墨烯。但该方法具有可控性差, 制得的石墨烯尺寸较小且存在很大的不确定性, 效率低, 成本高等缺点, 并不适合石墨烯的量化生产。外延生长法。Heer[40]等科学家发现, 在高温条件下 ($>1000 \text{ }^\circ\text{C}$), 碳化硅 (SiC) 晶体表面的硅原子会发生气化而脱离表面, 余下的碳原子在冷却过程中会进行自组重构, 从而在 SiC 衬底上形成一层石墨烯。目前常使用的生长基体有高质量的 4H-SiC 、 6H-SiC 、 3C-SiC 等单晶体。该方法制备得到的石墨烯具有质量高, 面积大等优点, 但该方法难以控制形貌, 且过程所需的温度较高。化学气相沉积 (CVD) 法是一种利用多种碳源气体 (如甲烷, 乙烯等)、液体 (苯等)、固体等在金属基体表面的高温分解生长石墨烯的方法。[41, 42]当前 CVD 法被认为是最具希望产业化的制备高质量、大面积石墨烯的方法。然而不足之处在于 CVD 生长得到的石墨烯薄膜实际上是由单层至几层组成, 而且受基底晶界的影

响, 石墨烯薄膜中存在位错晶界结构, 这些都很大程度上影响着大面积石墨烯性质。此外石墨烯从基底表面的无损转移是最终得到高质量大面积石墨烯的一个难点技术。化学剥离法为是利用强氧化剂对石墨进行插层氧化以及剥离, 从而获得富含含氧基团的单层氧化石墨烯[43]。该方法操作简单、制备成本低, 可以实现大规模地制备, 且获得的石墨烯氧化物可以稳定分散在多种溶剂中, 如水, DMF 和 NMP 等[44]。然而化学氧化和插层会不可避免的在石墨烯片层上引入许多缺陷和官能团, 如氧化石墨烯中被破坏的离域 π 体系使得其不具有导电性, 通过高温或化学还原虽能够消除相关缺陷, 但其质量较 CVD 等方法制备得到的要低。其他制备石墨烯的方法还有碳纳米管切割法[45, 46]、电弧法[47]以及有机合成法[48]等。

1.2.3 氧化石墨烯原子结构、性质及制备

作为石墨烯重要的化学衍生物以及前驱体, 近些年, 氧化石墨烯 (Graphene Oxide, GO) 也相应的受到了许多关注。然而氧化石墨烯并不仅依赖于石墨烯的存在而存在, 其本身也有着许多优异的物理化学性能以及潜在的应用价值。实际上氧化石墨烯的研究历史要远早于石墨烯, 只是借助石墨烯的平台, 氧化石墨烯得到了进一步的充分研究。因为本论文部分研究工作中的石墨烯薄膜及海绵主要基于化学氧化还原制备得到的石墨烯, 因此, 在这里我们将对氧化石墨烯的结构, 性能等做详细的介绍。



1.4. 氧化石墨烯的 Lerf-Klinowski 型结构示意图。(a) 边缘有羧基 (b) 边缘没有羧基, 显示这个模型本身对羧基存在的模棱两可性。

Figure 1.4 Variations of the Lerf-Klinowski model indicating ambiguity regarding the presence (a) or absence (b) of carboxylic acids on the periphery of the basal plane of the GO.

早在 19 世纪中期, 作为研究石墨化学性质的内容之一, 氧化石墨烯已得到

部分研究[43]。然而经过了几个世纪的研究，科学工作者对其精确化学结构的描述一直都存在着较大的争议。这是源于 GO 本身的非化学计量比特征，以及现阶段对其结构的探究缺乏有效的手段。目前，已发展出多种模型用于描述氧化石墨烯的结构，如 Hofmann 型，Ruess 型，Scholz Boehm 型以及 Nakajima Matsuo 型[43, 49]。这些模型中对 GO 的化学组成，官能团种类以及空间立体几何结构都做了较为深刻的探讨，在氧化石墨烯的研究发展中都起到了至关重要的作用。而现阶段最广为接受的结构模型是 Lerf-Klinowski 型[50, 51]，如图 1.4 所示。在这个模型中，GO 的平面内主要存在两种含氧官能团，一种是醇羟基（叔、仲醇羟基），另一种是 1,2-环氧基；而在 GO 的边缘可能存在少量的羧基。这些面内含氧基团将石墨烯的大 π 离域区分割成无数的海岛状小离域区，并将石墨烯的厚度从~0.4 nm 增加到~1.0 nm。

从 Lerf-Klinowski 结构模型中，我们可以看出氧化石墨烯具有类似石墨烯的二维片层结构，离域的 π - π 畴，丰富的含氧官能团等。这些赋予了 GO 许多优异的性能，其中包括电学，光学，热学，机械，电化学以及化学反应性等性能。下面我们将分别介绍。过强氧化剂制备的氧化石墨烯具有较高的碳氧比（2:1 质量比）[52]。 sp^3 杂化碳原子的间隔存在破坏了具有导电性 sp^2 杂化碳原子的连续性，使之在 GO 片层内离散分布。因此新制备的氧化石墨烯片层是绝缘性的，其面电阻约为 $10^{12} \Omega \text{sq}^{-1}$ ，甚至更高。氧化石墨烯的导电性与结构组成中的 sp^2 杂化碳原子畴的数量有关，可用逾渗理论描述[53]。在通过化学还原或者高温热处理后，部分不规则的 sp^3 化区域随处理时间的延长而逐渐得以石墨化，离散的 sp^2 杂化碳原子畴得以修复连接，氧化石墨烯的导电能力也得以提高。还原氧化石墨烯是一个半导体，其电导率可高达~1000 S/m 甚至更高[54]。此外，氧化石墨烯的带隙宽度也具有类似电导率的性质，可通过 sp^2 杂化碳原子区域的大小来进行调控[55]。氧化石墨烯中氧原子存在一方面破坏了碳碳双键的结构，另一方面会带来较多的缺陷。因此其力学性能与石墨烯相比，会有一定程度的降低。对于单层的氧化石墨烯，AFM 测试得到的杨氏模量为 $0.25 \pm 0.15 \text{ TPa}$ ，约为单层石墨烯的 0.25 倍，而其断裂强度没有报导[56]。虽然氧化石墨烯不仅含有大量的含氧官能团，又含有非极性的 π 共轭体系，可看做一个特殊的两亲性大分子。这种特点使得氧化石墨烯在多种溶剂中实现有效分散。Paredes 等[44]系统考察了 Hummers 法制备的氧化石墨烯在水以及 13 种有机溶剂中的分散性。氧化石墨烯在水、N,N-二甲基甲酰胺（DMF）、N-甲基吡咯烷酮（NMP）、四氢呋喃（THF）等溶剂中可以长期稳定分散，而在丙酮、乙醇、二甲基亚砷（DMSO）、吡啶等

溶剂中只能实现短暂的分散。在氯仿、正己烷、二甲苯中则不能分散。氧化石墨烯良好的分散性，为石墨烯的可加工性提供了便利条件。

氧化石墨烯主要是通过采用强氧化剂氧化石墨所得。目前常用的方法主要有三种，分别是 Brodie 法，Staudenmaier 法和 Hummers 法[43]。Brodie 法是采用氯酸钾与发烟硝酸作为氧化剂和反应溶剂，通过反复氧化制备得到，该方法制备的氧化石墨烯碳氧比随反应次数的增加而增加，极限约为 2.2:1。在 40 年之后，Staudenmaier 在 Brodie 法的基础上，改为向反应体系中多次加入氯酸钾，实现了更为方便的一锅法制备。该氧化石墨烯碳氧含量较高 (2:1)。这一步改进有效简化了氧化石墨烯的制备过程，提高了氧化石墨烯的制备效率。在 Staudenmaier 法出现 60 年之后，Hummers 和 Offeman 提出了另外一种新的氧化方法，他们采用高锰酸钾和浓硫酸代替高氯酸钾和浓硝酸，该氧化法同样实现了氧化程度约为 2:1 的氧化石墨烯的制备。虽然，现阶段有了许多新的制备方法，但主要也是在这三种方法基础上的调整，这三种方法仍然是制备氧化石墨烯的最主要的方法。氧化石墨烯的还原是制备石墨烯的重要的一步，目前按还原方法主要分为两类：化学还原和高温还原[43]。化学还原是将还原剂加入到氧化石墨烯溶液中进行反应，常用的还原剂有水合肼，硼氢化钠，氢碘酸等，不同的还原剂带来的还原程度也会有所区别。氧化石墨烯在高温条件下会脱去含氧官能团，并发生石墨化从而修复因氧化而带来的缺陷。如将氧化石墨烯瞬间加热到 $>1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，氧化石墨烯被还原的同时，片层间距也被释放的气体打开，能够得到高比表面积与高电导率的石墨烯材料。

1.3 宏观尺度传递碳纳米材料优异性能

如 1.2 节所介绍，石墨烯和碳纳米管有远优于传统材料的力、光、电、热等性能，而在宏观应用中替换传统功能或结构材料，充分发挥利用其优异性能是碳纳米材料广泛应用的关键。近十年来，关于宏观尺度传递碳纳米材料优异性能的研究吸引了很多材料和力学工作者的探索和研发，而且关于其作为工程结构材料的物理性质及作为多功能材料的应用展示也正在朝深入化以及多样化发展。关于这方面的研究进展主要集中于基于半导体基底的碳纳米材料的微/纳机电系统、基于高分子基体的碳纳米复合材料以及碳纳米材料自组装得到的宏观聚集体。本节尝试介绍比较经典的碳纳米材料微机电系统、复合材料和聚集体，并着

重探讨其宏观力学行为和性能,进而指出其作为工程构件或功能材料在强度、刚度和稳定性方面的表现或者说所面临的瓶颈。

1.3.1 基于碳纳米材料的微/纳机电系统

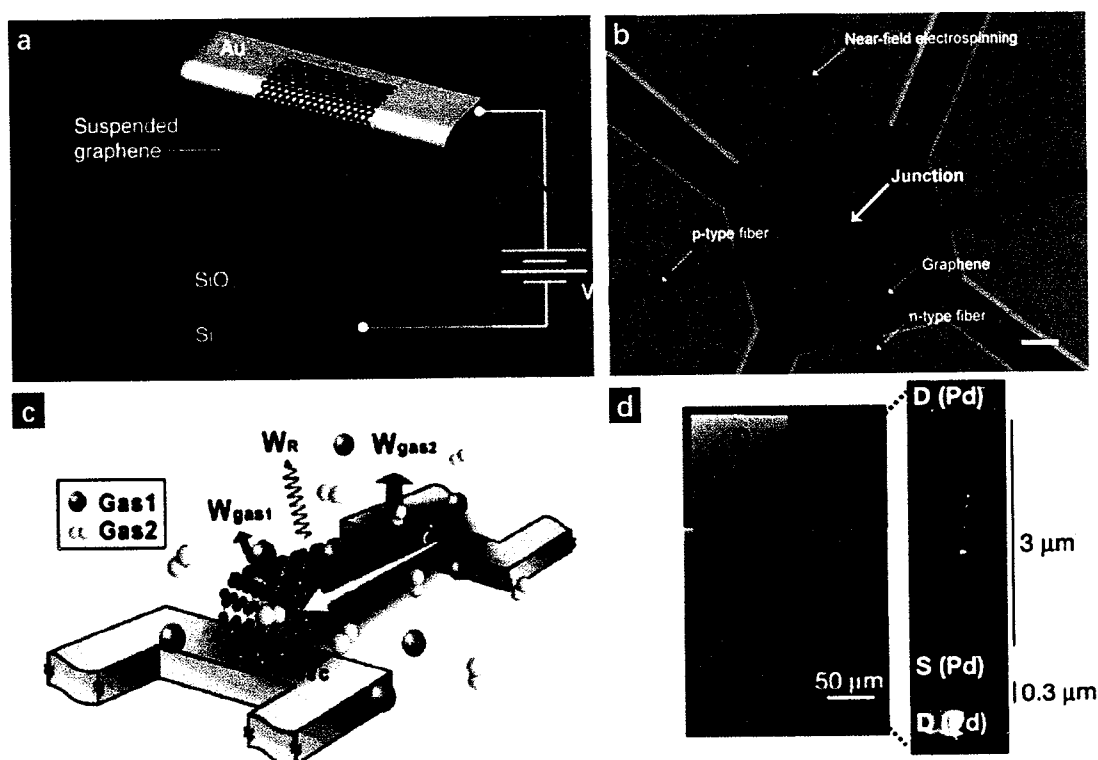


图 1.5 (a) 基于悬浮石墨烯的机电谐振器示意图。(b) 基于石墨烯的 p 型和 n 型场效应晶体管示意图。(c) 基于碳纳米管的气体传感示意图。(d) 基于单壁碳纳米管的场效应晶体管的扫描电镜和原子力显微镜图。

Figure 1.5 (a) Illustration of a graphene electromechanical resonator from a suspended graphene sheet. (b) Illustration of the p-type and n-type Graphene FET. (c) Schematic diagram showing the architecture and gas sensing principle of the suspended CNT. (d) SEM and AFM image of CNT back gated SWNT FET with Pd contacts

电子器件是电子电路中的基本元素,电子元件须相互连接以构成一个具有特定功能的电子电路,例如:放大器、无线电接收机、振荡器等。正如 Moore[57]所预测,电子器件一直朝缩小化方向发展。在过去 50 年,现代微电子器件的成功不断的带来商业电子设备的革新,惠及每个人的日常生活。基于微电子器件发展的微机电系统(Microelectromechanical Systems, MEMS)如硅压力传感器,微加速度计,微陀螺仪等已广泛用于成熟的商业产品(如汽车,手机和视频游戏)。

MEMS 的关键是利用自上而下的机械加工技术来制备作为传感单元的微型的机械和非电学部件,进而与微器件耦合或整合来讲力学、化学、生物或其他响应转换成电学信号[58]。如今, MEMS 已被广泛认为是一种完美产学研领域,当前有着良好的生产基础设施的同时,也伴随着许多新兴设备的研制和商业产品的发展。当 MEMS 进一步缩小化,单元尺寸进入亚微米级或更小,则属于了过去十年飞速发展的纳米科技范畴。微器件与纳米科技的结合通常被定义为纳机电系统(Nanoelectromechanical Systems, NEMS)。而与基于自上而下技术的 MEMS 不同, NEMS 中的关键部件通常需要一维或二维纳米材料进行自下而上的组装来制备[58]。在众多的纳米材料中,碳纳米材料(如石墨烯和碳纳米管)所具有的独特原子结构与优异物理性质可以完美的满足 NEMS 对材料特性的要求,这也使得石墨烯和碳纳米管在 NEMS 中的应用得到了大量的研究和讨论。这里,我们主要介绍基于传统 MEMS 发展的 NEMS,并简要阐述碳纳米材料其中所发挥的作用。

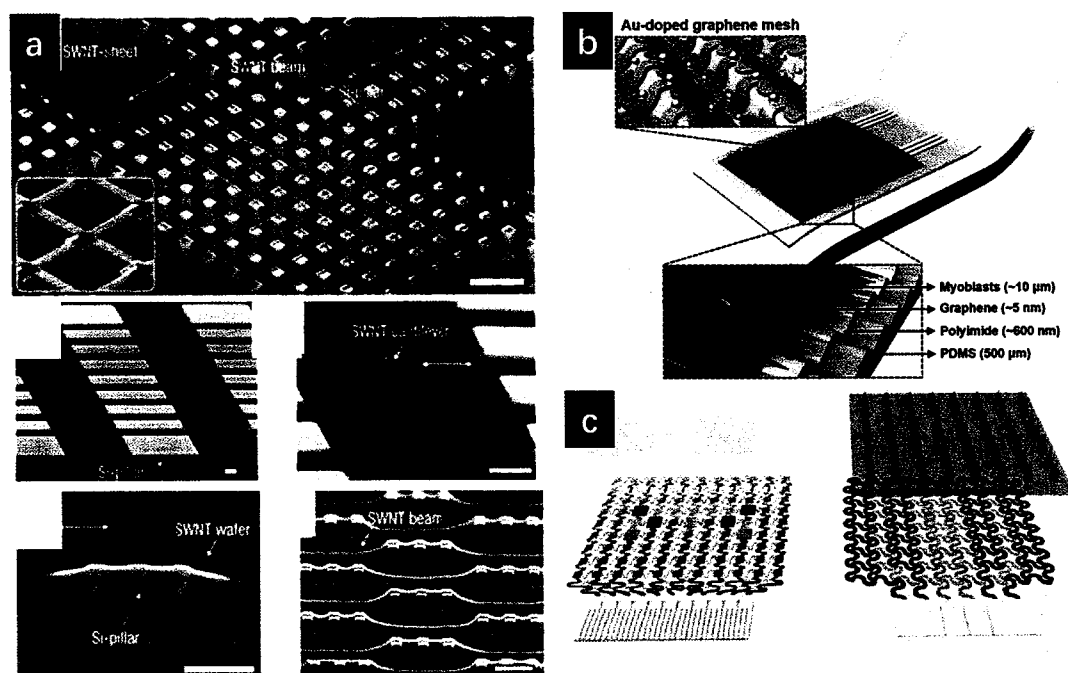


图 1.6 (a) 在单一晶片上利用自下而上和自上而下的结合方法制作的三维 CNT 复杂结构。(b) 可拉伸透明的细胞-图案化石墨烯混合结构。(c) 基于石墨烯的电化学装置和温敏给药微针装置示意图。

Figure 1.6 (a) Schematics of the bottom-up and top-down hybrid method to fabricate 3D CNT complex structures on a single wafer. (b) Overview of the architecture of the stretchable and transparent cell-sheet-graphene hybrid. (c) Schematic drawings and corresponding images of the graphene hybrid electrochemical devices and thermoresponsive drug delivery microneedles.

轻质高比表面积等特性使得碳纳米材料在 NMES 传感方面极具竞争力。特别地,通过将悬浮的石墨烯片层覆盖在二氧化硅沟槽上,基于石墨烯的机电谐振器早在 2007 年已被展示,如图 1.5a 所示,其机械谐振品质因子高达 78[59]。这类石墨烯器件可以用于感应由质量改变引起频率移动,因此可以作为质量传感器,或气体传感器(气体的吸收也会引起质量改变)。类似于石墨烯,碳纳米管也是气体传感应用中的潜在替代材料,如图 1.5c 所示[60]。碳纳米材料表现出的高扩散流动性(diffusion mobility),也促进了高速设备的发展,如场效应晶体管(field effect transistors, FET)。图 1.5b 是基于不同聚合设计的 p 型或 n 型石墨烯 FET[61],图 1.5d 展示了基于单壁碳纳米管的场效应晶体管[62]。此外,除了上述的传感器和 FET,还有很多工作涉及到基于石墨烯和碳纳米管设计的制动器[63]和透明导电显示器[64]等,这个领域发表的文章较多,这里不再详细介绍。值得一提的是,随着 NEMS 制备工艺的发展,越来越多的工作尝试结合自下而上的纳米材料组装和自上而下的机械加工。如图 1.6a 所示,通过自组装和光刻方法,可以进一步在基底上构造不同的结构的碳纳米材料包括岛屿,梁,悬浮片、悬臂等,这种工艺的结合和创新,既可以发挥和传递纳米材料的优异性能,又可以达到微米尺度的结构可控性,这为基于碳纳米材料的 NEMS 可设计性提供无限可能性[65]。例如,如图 1.6b 和 c 所示,石墨烯自组装得到的薄膜材料可以通过机械加工对其图案设计来提高其柔性和可拉伸性,可以用于生物柔性电子器件中[66, 67]。

虽然仍有很多基于石墨烯和碳纳米管在 NEMS 中结构设计和功能展示在本小节中没有展示,但我们不难发现碳纳米材料在 NEMS 可以充分发挥其力(如低弯曲刚度及高延展率等)、光(如高透光率等)、电(如压阻效应等)学性能。将碳纳米材料整合在微纳器件上发挥其优异物理性质无疑是其未来实际应用的重要方向之一。但实际推广还存在很多问题,如先自下而上的组装纳米材料有着明显的高成本、低效率以及制备工艺带来的高温问题;更重要的是,通常碳纳米材料需要借助基底来整合在电子器件(图 1.5, 图 1.6 b 和 c),这时从薄膜/基底体系的研究经验可知,界面的力学性能及行为将显著影响其宏观力学性能及功能表现的可靠性及稳定性[58],这无疑需要进一步关于碳纳米材料/基底体系中的微观界面力学行为及性能的基础性研究,为碳纳米材料器件中的界面评估乃至优化设计提供指导。

1.3.2 高分子基碳纳米复合材料

复合材料是由两种或两种以上的材料经过复合工艺而制备的多相材料，各种材料在性能上互相取长补短，产生协同效应，使复合材料的综合性能优于原组成材料而满足各种不同的要求。例如，纤维增强复合材料通常由“软相”（通常为聚合物）包裹高模高强的纤维材料组成，特别是碳纤维/高分子复合材料，由于其轻质强韧等特性，目前已广泛应用于我们的日常生活。强韧纤维复合材料的设计（和钢筋混凝土相似），纤维需要有相对基体更高的模量强度，足够高的长径比，才能保证从基体到纤维更好的应力传递效率[68]。相比直径为微米量级的玻璃纤维、碳纤维等，碳纳米材料有着纳米级的尺寸、更高的长径比、更好的力学性能，所以自碳纳米材料发现以来，人们就开始了将其作为增强体的复合材料研究[69]。此外，碳纳米还有着比金属更加优异的导热和电学性质，所以碳纳米材料在增强基体的同时还赋予了传统纤维材料不能比拟的功能特性，这使得碳纳米复合材料不只是作为结构材料，还扮演着功能材料的角色[70, 71]。常见的碳纳米复合材料包括其与高聚物、陶瓷材料的复合等，结合本文的研究内容，这里我们只简要介绍碳纳米在增强高分子复合材料中的力学性能表现，多功能性表现以及存在的问题。

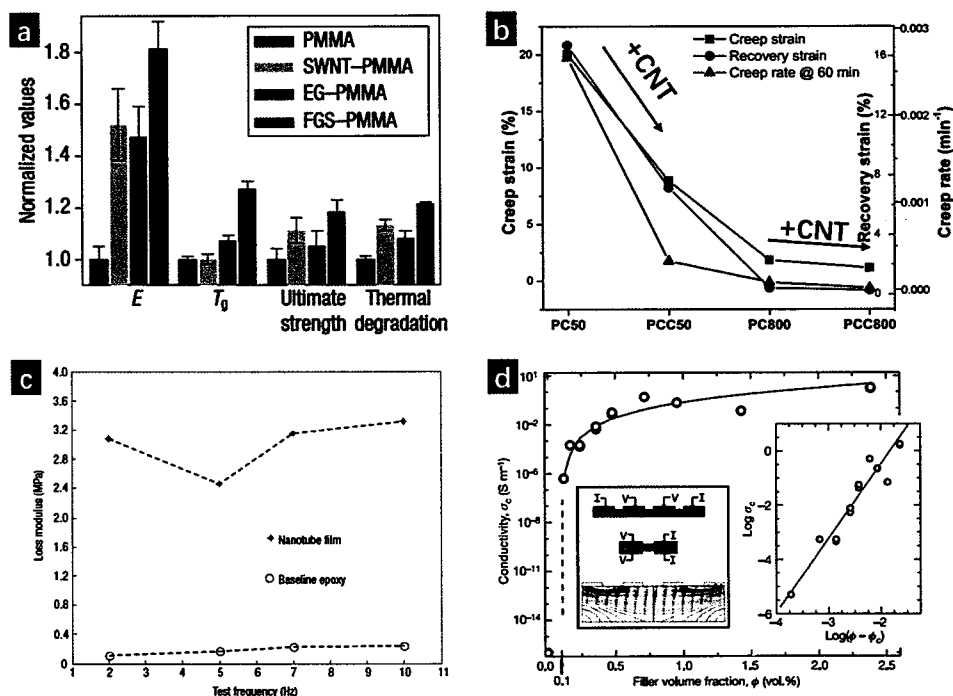


图 1.7 (a) 质量分数为 1% 的石墨烯-PMMA，单壁碳纳米管-PMMA 和膨胀石墨-PMMA

复合材料的热力学性能总结。(b) 聚氨酯与聚氨酯-碳纳米管复合材料蠕变测试中的蠕变变形、蠕变速率及可回复变形对比。(c) 环氧树脂在加入碳纳米管薄膜后的损耗模量随着测试频率的变化。(d) 聚苯乙烯-石墨烯复合材料随着石墨烯体积含量增加电导率的变化。

Figure 1.7 (a) Summary of thermomechanical property improvements for 1 wt% FGS-PMMA compared to SWNT-PMMA and EG-PMMA composites. (b) Comparison of creep strain, recovered strain and creep rate at 60 min for PC and PC-CNT nanocomposites. (c) Loss modulus of the nanotube film and baseline epoxy plotted as a function of test frequency. (d) Electrical conductivity of the polystyrene-graphene composites as a function of filler volume fraction.

在静态力学性能方面, 由于其相对聚合物较高的模量及强度, 少量碳纳米材料的添加就可以对原始聚合物的模量强度等方面有着显著的提升。这方面的报道十分多, 这里我们只引用了 L. C. Brinson 于 2008 年在 Nature Nanotechnology 上关于碳纳米材料增强聚甲基丙烯酸甲酯 (Poly(methyl methacrylate), PMMA) 的文章, 见图 1.7a[72]。1%质量分数的碳纳米材料 (单壁碳纳米管、膨胀石墨以及石墨烯) 融入 PMMA 基体中, 就会带来杨氏模量 50-80% 以及断裂强度 10-20% 的提升。在提升静态弹性性能的同时, 碳纳米材料还能有效的抑制高分子材料的粘性变形[73-75]。我们知道, 高分子是由一类相对分子质量很高的分子 (分子链)

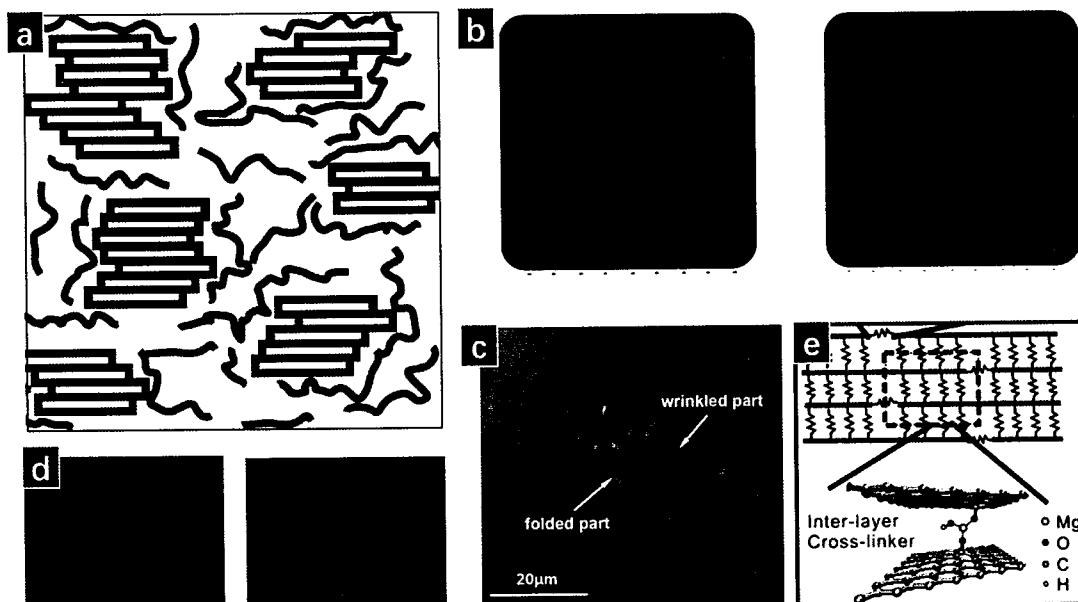


图 1.8 (a) 纳米增强相分散效果较差示意图。(b) 碳纳米管在基体中沿一方向取向 (左) 和随机分布 (右) 示意图。(c) 共聚焦显微镜下石墨烯在聚乙烯醇基体中的褶皱形貌。(d) 大 (右) 和小 (左) 侧向尺寸氧化石墨烯的典型扫面电镜图片。(e) 石墨烯界面间化学键桥梁的分子示意图。

Figure 1.8 (a) Poorly dispersed nanoparticles (blue) form aggregates in a polymer (red) nanocomposite. (b) Oriented carbon nanotubes-PDMS composite and randomly dispersed nanotube-PDMS composite. (c) Images of GO for 0.3 vol.% GO/PVA nanocomposites characterized by confocal laser scanning microscopy. (d) Typical SEM images of GO sheets with small and large lateral dimensions. (e) An atomic representation of the bridging structure.

聚集而成的化合物,分子链段的转动和滑动等运动(特别是高温下)使其宏观表现为粘弹性行为(如蠕变、松弛时间和温度依赖性的力学行为等)[75,76]。而由于分子链段的转动半径为纳米级,具有优异力学性能的碳纳米材料加入高分子基体中,可以在不损失其整体力学能的同时有效的一直分子链的运动。例如,在聚氨酯纤维中添加多壁碳纳米管可以有效的一直其蠕变变形量与变形速率(变形从20%应变降低到<10%,速率从0.0025/min降低到<0.0002/min)[75]。此外,与微米级碳纤维或更加宏观的增强填料相比,相同质量或体积分数下的碳纳米材料与基体形成的界面面积将有着数量级倍的提升,当复合材料承受载荷时,这些由于碳纳米材料与基体进行模量失配导致的界面变形将产生显著的能量损耗[71]。如图1.7c, P.M. Ajayan 等人发现在环氧基体中加入碳纳米管阵列,其动态储能模量几乎不变,损耗模量有着约1400%的增加,展示了碳纳米复合材料在耗能减震方面的应用前景[71]。更重要的是,高分子基碳纳米复合材料还继承了碳纳米材料在热、电等方面的优异表现,如1%质量分数的石墨烯添加便有效的分散基体中的热集中,将PMMA的热降解温度提升>50摄氏度(图1.7a);1-2.5%体积分数的添加,可以制备电导率约为0.1 S/m的聚苯乙烯复合材料,其导电性完全满足功能材料在电学性能方面的要求(图1.7d)[77]。

尽管碳纳米材料的加入可以有效的增强高分子基体,但文献报道的结果分散性也较大,而且这类复合材料的力学性能提高却都远低于人们的预期。可能原因可以自宏观至微观的进行描述,如图1.8所示:(a)碳纳米材料有着巨大的长径比和极低的表面能,在与高聚物溶液或熔融体共混时极易团聚,不易均匀分散,引起不理想的增强效果。此外,碳纳米填料在最终复合材料中的体积含量很难超过5%,如此低的体积含量下,其对整个复合材料的力学性能提升也是非常有限的[78];(b)碳纳米材料在基体中的取向情况,由于纳米尺度带来制备技术限制,碳纳米材料很难想碳纤维增强复合材料和钢筋混凝土复合材料一样,达到在基体中的完美取向[79,80]。尽管目前有文献尝试采用生长碳纳米管阵列,再灌入环氧树脂等高分子(碳管填料被认为是连续相而非传统分散技术导致的分散相),但实际上其微观电镜显示,阵列中的单根碳管的弯曲程度已远大于其直径,并不能称为完美取向[81];(c)巨大的长径比也使得碳纳米材料在高聚物基体中极易弯曲、褶皱甚至叠合,从而明显降低了其有效长度,有效模量等,并使其难以作为应力的有效载体[76,82];(d)碳纳米材料的尺寸问题,根据碳纤维增强复合材料的研发揭示,在其界面力学性能一致的情况下,尺寸越大会带来更好的应力传递效率。目前关于碳纳米材料的临界尺寸(高于此尺寸后,其应力传递效率达到

平台)尚未有定论,主要原因是临界尺寸通常和界面刚度等参数有关(在复合材料中通常采用的 Halpine-Tsai equation 并没有考虑到界面参数对临界尺寸的影响),因此可以碳纳米材料的侧向尺寸问题归结到界面问题中[76];(e) 增强体和基体间的界面力学性能与行为可以影响复合材料的宏观力学性能,这种影响对于高比表面积碳纳米增强复合材料将更为显著。例如,碳纳米管的表面光滑,很容易产生束间滑移,所以无法有效地承载和传递应力[68, 83]。

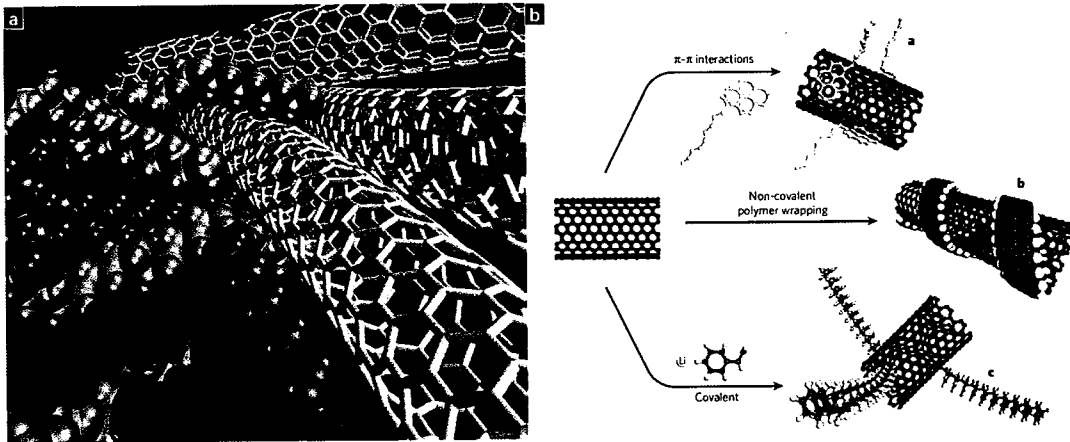


图 1.9 (a) 单壁碳纳米管具有原子级光滑的表面, 它们与高分子链之间原始的作用通常十分弱, 很容易发生滑移等界面运动。(b) 低表面能使得碳纳米管在溶剂和高分子基体中通常表现出很差的分散性, 不过, 通过对管的表面进行共价型的小分子和大分子修饰或共价型的化学键修饰可以解决这类分散性问题。

Figure 1.9 (a) The nanotubes are depicted at the interface with the polymer polyethylene (individual polymer molecules are shown in different shades of blue). The surfaces of nanotubes are atomically smooth, so their interactions with the polymer matrix are weak. (b) Carbon nanotubes have poor solubility in most solvents and polymers, but this problem can be overcome by chemically modifying their surfaces.

一种普遍的方法是预先对碳管或石墨烯进行表面化学处理或引入官能团[72, 84-87], 这将改善其高聚物基体或单体中的分散性从而制备纳米复合材料。此外, 这种方法制得的复合材料中, 碳管和聚合物分子会有部分的共价交联, 还有利于提高其界面相互作用, 从而也有利于提高复合材料的宏观性能[88, 89]。但是也有不少宏观实验结果和分子模拟研究结果表明, 这种化学处理会破坏碳纳米材料的完美表面结构, 导致碳纳米材料本身的缺陷增多和电、力学性能降低, 从而不利于最终复合物的宏观机械性能和功能表现的提高, 这种竞争机制也是导致文献报道结果分散性大的重要原因之一[90]。

1.3.3 碳纳米材料自组装宏观聚集体

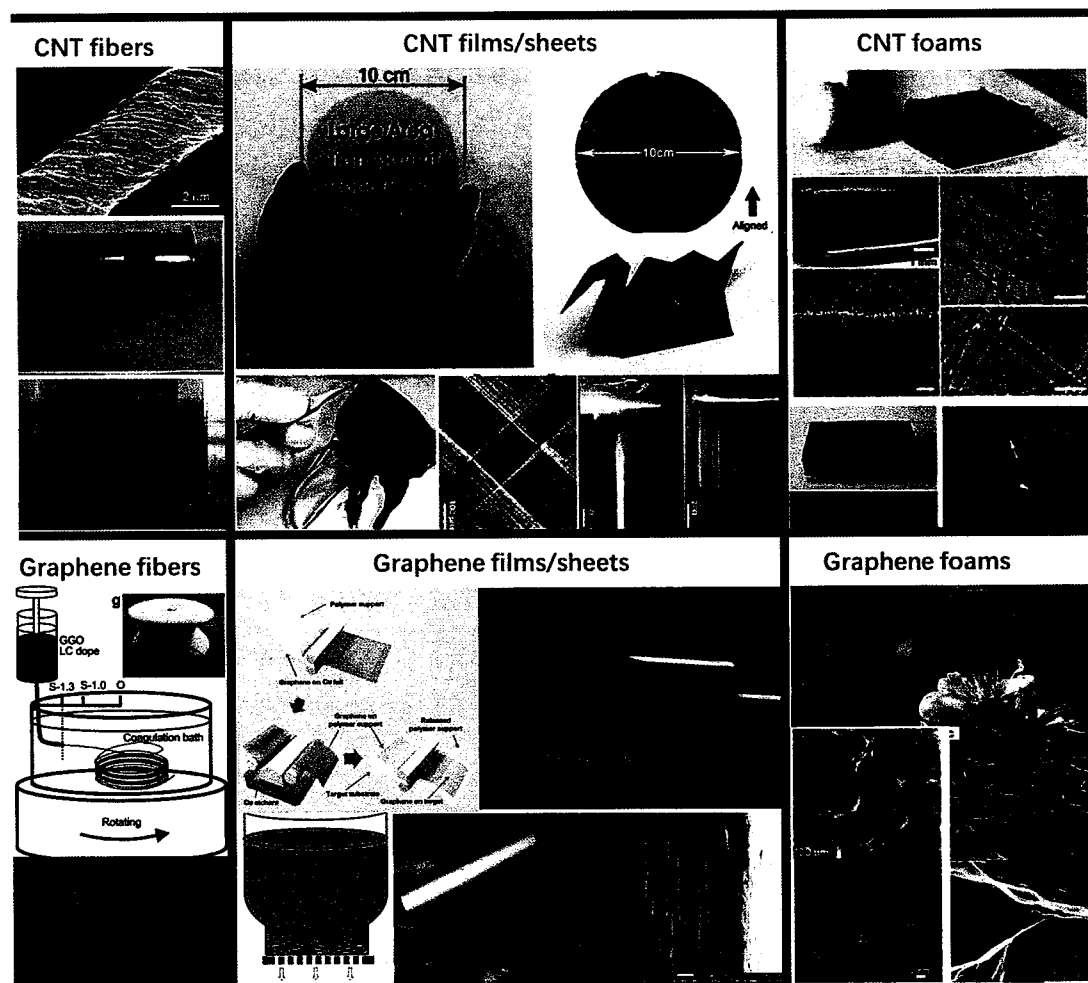


图 1.10 典型的碳纳米材料宏观聚集体形式，从左到右分别为一维纤维、二维薄膜或片层、三维泡沫；从上到下的基本构元为碳纳米管、石墨烯。

Figure 1.10 Nano-carbon based macroscopic architectures: 1D fiber; 2D film/sheet; 3D foams.

碳纳米材料本身有着 1.2 节所介绍的优异力学、电学、光学特性，其功能更应用除了借助基底用作微纳器件和借助基体制备复合材料外，基于碳纳米材料以一定结构自组装得到的毫米甚至米级的宏观聚集体无疑是更加直接策略。和微纳器件、纳米复合材料的目相同，制备这些聚集结构的主要是希望能够在宏观尺度上利用碳纳米管独特的力学以及功能特性。按照其达到宏观尺度(mm 级)的维度数目，碳纳米管宏观体可分为一维（纤维）、二维（薄膜）和三维（海绵或泡沫）宏观碳纳米材料结构。近十年来，这三类宏观结构的构筑得到了很多材

料和力学工作者的探索和研发，而且关于其作为工程结构材料的物理性质及作为多功能材料的应用展示也正在朝深入化以及多样化发展。然而碳纳米材料宏观聚集体无论是作为构件还是功能单元，都需要具有一定抵抗破坏的能力，满足一定强度、刚度和稳定性要求。结合本论文第四章涉及的内容，下面对这三类（按宏观形态划分）碳纳米材料聚集体的宏观力学性能进行介绍，并简要概括其作为多功能材料的新颖功能展示。

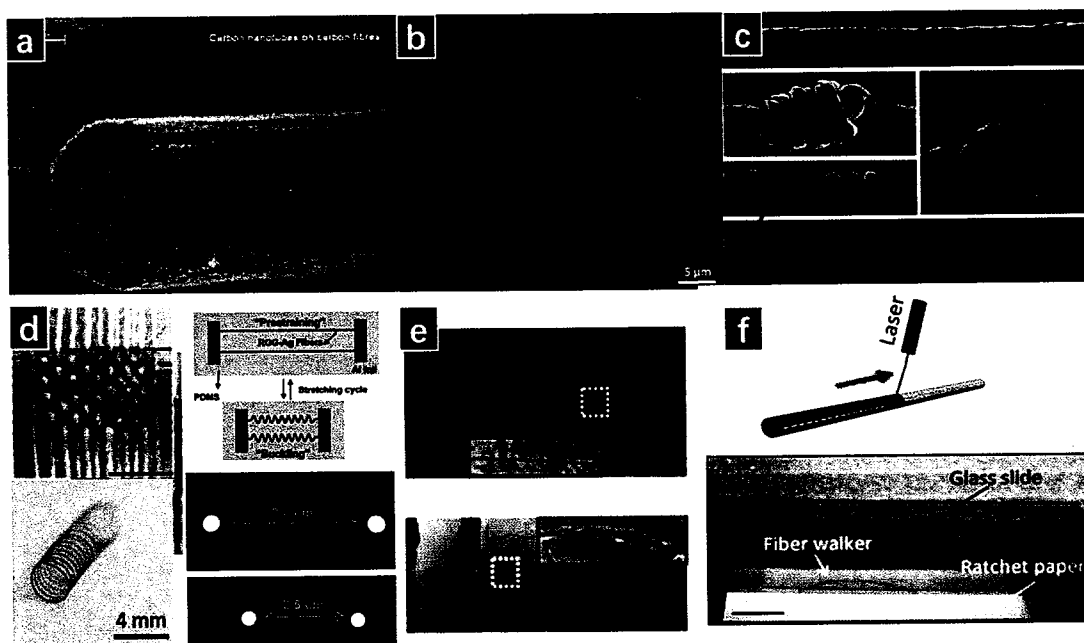


图 1.11 (a) 碳纤维的典型 SEM 图片。(b) 碳纳米管沿一定角度排列制备的碳纳米管纤维。(c) 基于石墨烯制备的纤维。(d) 石墨烯纤维与棉花纤维相互编织，纤维被做成弹簧。(e) 通过预制弯曲得到石墨烯弹性导线。(f) 激光选择性还原氧化石墨烯纤维，得到石墨烯/氧化石墨烯不对称纤维，利用两段对湿度的不同响应实现致动行走。

Figure 1.11 (a) SEM image of typical carbon fiber. (b) SEM image of typical carbon nanotube-based fiber. (c) SEM image of typical graphene fiber. (d) A mat of graphene fibres (horizontal) woven together with cotton threads (vertical), the spring of the graphene fiber. (e) The stretchable array constructed by Ag-graphene fibers. (f) Representation of positioned laser reduction on one side of a graphene oxide fiber.

如何使单根碳纳米材料的优异的力学性能在纤维材料中充分发挥是近年来材料学家关注的热点问题之一，材料学家的期望是连续快速的制备具有比碳纤维更优异力学性能的碳纳米管或石墨烯纤维[91-100]，如图 1.11a-c 所示。目前所制备的碳纳米管纤维强度最高可达~8.8 GPa，模量~357 GPa，断裂韧性~121 J/g，

在综合性能方面已优于商用纤维材料。但是,不同方法制备的碳纳米管纤维在力学性质上存在着较大差别,相互对比可以发现碳纳米管纤维中构筑单元的结构参数如直径、长径比、缺陷、纯度等以及纤维的参数如直径、扭转角等都会影响到纤维的力学性质[92, 93]。此外,如何优化碳纳米管纤维中管间作用是改善其宏观力学性能的关键[95-97]。相比而言,基于二维石墨烯片层制备的石墨烯纤维不能像碳纳米管纤维一样实现单根或几根管加捻,制备的结构相对稀疏,即使将石墨烯薄膜二次加捻,其力学强度和模量也仅只有 442 MPa 及 22.6 GPa[98-100],仍与传统碳纤维及金属纤维有着很大的差距。除了力学性能媲美碳纤维,基于碳纳米材料的一维纤维还具有优异电学、化学、微纳米结构等特性,赋予其广泛的应用价值[95-102]。以石墨烯纤维为例,纤维很好的柔韧性使能够通过编织或其它处理方式形成各种形状的宏观聚集体如弹簧,二维网状材料等如图 1.11d 所示[98, 99, 101]。此外石墨烯纤维具有很好的导电性,可用于制备导线。如 Gao 等人在纤维掺入银,并事先在纤维上预制弯曲,使得纤维在 150%应变范围类电阻变很小如 1.11e 所示[103]。不仅如此,在智能材料领域如致动器,马达等方面石墨烯纤维也展现了潜在的应用价值[104-108]。如通过激光的选择性还原制备得到石墨烯/氧化石墨烯的不对称纤维[107],如图 1.11f 所示。利用石墨烯和氧化石墨烯对湿度响应的不同(GO 对湿度敏感,发生弯曲变形,石墨烯不敏感)而实现致动。在其他方面如超级电容器,传感器,染料光伏电线也有着重要的应用前景[109-113]。

碳纳米材料的二维宏观聚集体材料根据其厚度可以分为两种,一种是依附在基底上的石墨烯或碳纳米管薄膜,仅有数层石墨烯或碳纳米管,主要应用于柔性透明导电领域,如图 1.12a 和 b 所示,这在我们的第 1.3.1 节也有介绍[34, 42, 114-120];另一类是相对厚度较厚(一般为微米级)能够自支撑(free-standing)的碳纳米材料薄膜包括石墨烯纸和碳纳米管纸(也被称为 Bucky paper)[121-125]。值得一提的是,这种自支撑的石墨烯薄膜在力学性能方面表现尤为突出,而且只需进行简单的抽滤便可将石墨烯片层在溶液中层层堆叠自组装(图 1.12c)。通过真空抽滤自组装, Ruoff 等[121]最早制备了氧化石墨烯的薄膜材料,如图 1.12c 所示。通过扫描电镜及 X 射线衍射的结果分析可知其具有良好的层状结构,层间距 ~ 0.8 nm,接近于氧化石墨的层间距(~ 0.68 nm)。良好的堆积状态,以及氧化石墨烯片层间强烈的相互作用赋予了该薄膜良好的力学性能,测试表明该薄膜强度为 130 MPa 模量为 32 GPa。同时,作为人工材料,石墨烯薄膜的层间地带存在灵活的界面分子层面设计自由度,由于其微结构及性能都与自然界中的

珍珠母材料相近。珍珠母是一种高强高韧的层状材料，它是由 90%以上层状的无机盐与 10%以下蛋白质构成。这种结构一直是科学工作者探索研究的对象，现阶段科学工作者通过用（氧化）石墨烯替代贝壳中的层状无机盐，用氢键、离子键、共价键作用等来替代贝壳中高分子层与层状无机盐的作用，已制备出性能优于贝壳的材料[126-136]。

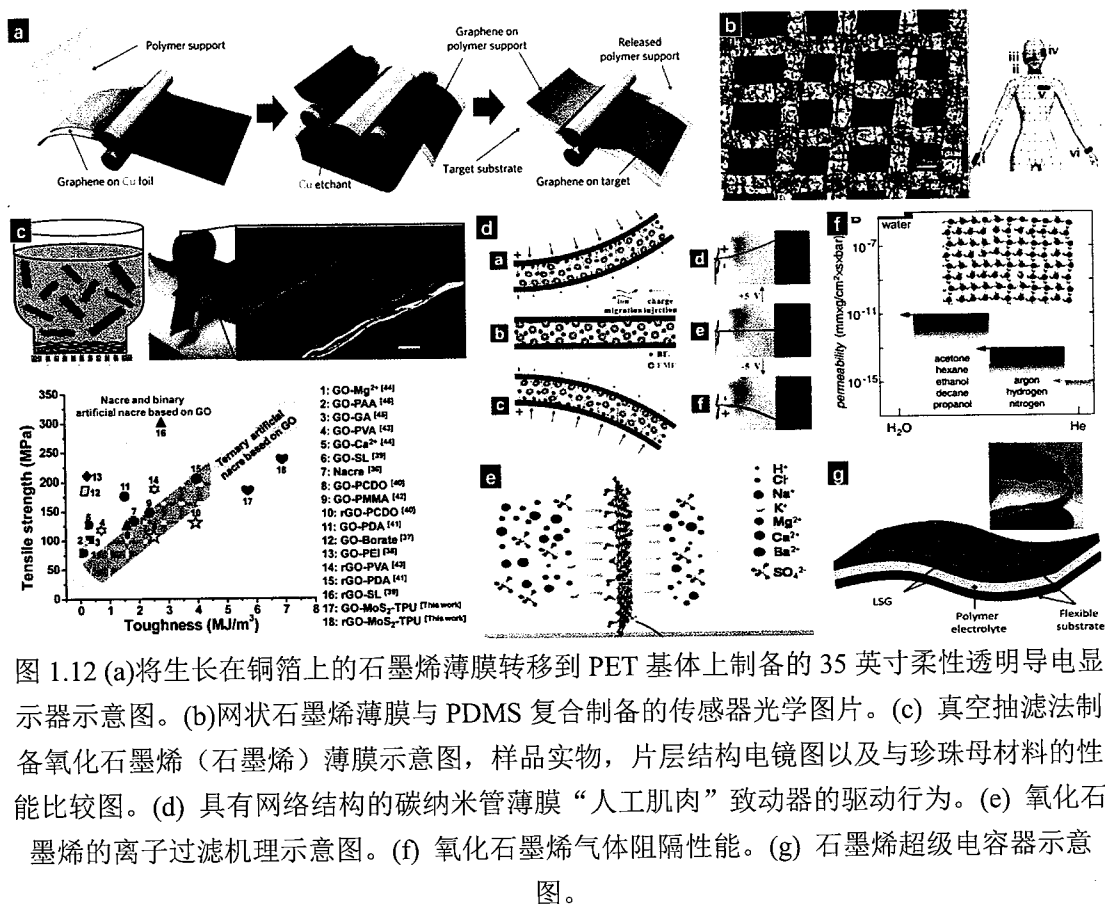


图 1.12 (a)将生长在铜箔上的石墨烯薄膜转移到 PET 基体上制备的 35 英寸柔性透明导电显示器示意图。(b)网状石墨烯薄膜与 PDMS 复合制备的传感器光学图片。(c) 真空抽滤法制备氧化石墨烯（石墨烯）薄膜示意图，样品实物，片层结构电镜图以及与珍珠母材料的性能比较图。(d) 具有网络结构的碳纳米管薄膜“人工肌肉”致动器的驱动行为。(e) 氧化石墨烯的离子过滤机理示意图。(f) 氧化石墨烯气体阻隔性能。(g) 石墨烯超级电容器示意图。

Figure 1.12 (a) Schematic of the roll-based production of graphene films grown on a copper foil.

A transparent ultra large-area graphene film transferred on a 35-in. (b) Optical photograph of a graphene-PDMS-tape composite film. (c) Up: The formation process of an graphene (oxide) paper by vacuum filtration; the morphology and structure of graphene (oxide) paper. Below: comparison of tensile strength and toughness of our ternary artificial nacre, other binary layered GO-based materials, and natural nacre. (d) The artificial muscle based on CNTs film with unique networks. (e) Schematic diagrams of the penetration processes. (f) Permeability of GO paper with respect to water and various small molecules. (g) Schematic diagrams of the laser-scribed graphene capacitor.

在关注强度材料的应用同时，和碳纳米材料一维纤维一样，人们也一直探索

碳纳米材料二维薄膜的多功能特性。如清华大学 Fan S.S. 小组研究发现碳纳米管薄膜在有音频电流通过时, 会具有类似扬声器的功能, 这种碳纳米管扬声器有望打开制造扬声器和其他声学设备的新应用和新方法[137]。除了其良好的导电特性外, Baughman 等[63]发现碳纳米管 Buckypaper 具有电致驱动的行为, 两片 Buckypaper 通过双面胶粘结成三明治结构, 通电时电解液中 Buckypaper 的三明治结构表现出弯曲摆动的行为[138-147]。近期, Xie S.S.组[148]将 CVD 法制备的具有一定网络结构的碳纳米管薄膜用于致动器的制备, 发现了其共振现象(图 1.12d)。氧化石墨烯薄膜致密的致密的结构以及其亲水性使得该薄膜具有很好的气体阻隔性, 但却能让水透过, 可作为很好的过滤水的材料, 如图 1.12f 所示[149]。此外石墨烯及碳纳米管薄膜在离子过滤(图 1.12e)[150-153], 电容器(图 1.12g)[112, 154-156], 传感器[157-159]等方面都有着重要的应用价值。

基于碳纳米材料所提出的很多应用也需要其组装为三维块体材料, 特别是三维多孔固体[160]。近些年来, 基于碳纳米材料的三维宏观聚集体的发展研究也呈现百家争鸣的态势, 各种各样的制备手段, 功能展示层出不穷, 这些宏观材料根据微结构特征或制备方法被称为阵列, 海绵, 泡沫和凝胶等[161-177] (没有严格或明确的定义, 我们在文中统称为泡沫)。在这里, 由于篇幅限制, 作者只从构筑单元, 结构, 宏观性能, 应用前景及存在问题等几个方面简单介绍。与传统的聚合物或金属泡沫材料的基本构元不同(高分子链或金属晶体通常表现出粘弹性或塑形, 如图 1.13a 和 b 所示)[178, 179], 碳纳米材料做为构筑单元 (building block), 有着十分优异的柔性及弹性, 并且其力学性质受温度湿度等外界因素影响较小。这种构筑单元的纳米尺度使得构筑具有多级次微纳结构的宏观三维多孔材料成为可能, 如图 1.13c 所示, 石墨烯-碳纳米管的宏观泡沫在不同放大倍数下的微结构电镜图[180]。然而, 由于构筑单元在不同级次结构中的界面传递, 使得宏观材料的拉/压变形主要来源于其不同级次下结构的弯曲变形。因此其宏观变形往往间接来源于碳纳米材料构元间界面的相对剪切、拉伸和压缩, 而非碳纳米材料单元本身的拉/压变形, 这导致这些三维碳纳米材料聚集体通常表现出了较弱的抵抗破坏的能力[180], 而不是像单根碳纳米管或单层石墨烯一样的强韧。因此, 由碳纳米构元组装的结构中界面的稳定性以及结构的几何特征将是在三维宏观材料中更好传递碳纳米材料构元优异性能的关键[172-176]。不过值得一提的是, 得益于碳材料对温度不敏感的力学性质, 基于碳纳米材料构筑的三维宏观材料表现出了不随温度变化(-196-1000 摄氏度间)的力学性能[167, 171], 与高分子泡沫(随着温度变化会发生玻璃化转变、橡胶态转变等)形成鲜

明的对比。同时，碳纳米材料构筑的三维宏观聚集体有着轻质、高比表面积、高电导率、疏水、压阻、生物相容性以及多级次结构等特点，近几年很多工作报道了基于这些特点的应用展示，如电容器，电池材料，催化，传感器，环境处理（油水分离、微生物燃料电池）等（图 1.13e-h），篇幅限制，这里不再详细介绍。

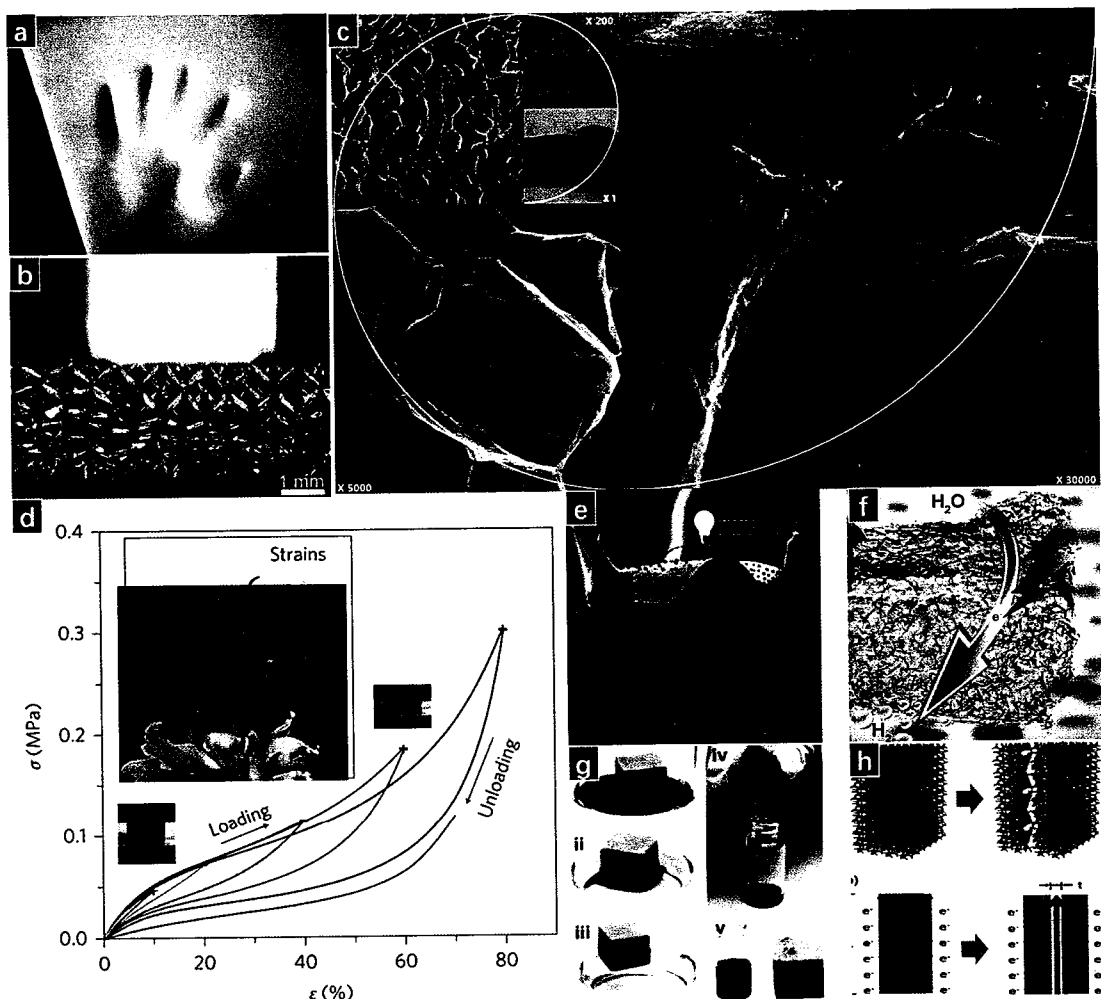


图 1.13 (a)手掌压缩后的聚合物泡沫。(b)镍泡沫在 50%压缩应变下的结构图。(c)石墨烯泡沫的多级次结构电镜图。(d) 碳纳米管气凝胶以及石墨烯涂层后的气凝胶压缩应力应变图。插图：气凝胶的光学图片。(e) 基于石墨烯泡沫的超级电容器示意图。(f) 催化剂电化氢示意图。(g) 石墨烯海绵可以重复的分离水中的有机试剂。(h) 用于微生物燃料电池上的石墨烯海绵电极。

Figure 1.13 (a) Polymer foams after compression. (b) Nickel microlattices under 50% deformation. (c) Hierarchical structures of graphene foams. (d) Stress versus strain curves for nanotube aerogels along the loading direction and for graphene-coated aerogels during loading-unloading cycles. Insets: photographs of aerogels. (e) Schematic diagrams of graphene foam based supercapacitor. (f) Schematic diagrams of hybrid catalyst for electrochemical hydrogen

generation. (g) The absorption and recycling process of 1-octadecene. (h) Graphene-sponges as high-performance low-cost anodes for microbial fuel cells.

1.4 碳纳米在宏观应用中的关键问题

由于其原子级厚度、较大比表面积、优良柔韧性和优异力、电、热、透光等功能特性,碳纳米材料在微纳米机电系统(MEMS/NEMS)中的电子器件、电子皮肤、柔性电子器件、能源存储转换器件,纳米增强复合材料以及自组装宏观聚集体等领域有着重要应用前景。从传统器件和复合材料研究经验可知,界面的力学性能及行为将显著影响其宏观力学性能乃至功能表现,如,界面附近易存在缺陷,且界面的存在引发应力集中、残余应力等,使得结构或材料的强度和寿命一般取决于界面的强度寿命特性。如报道中的泵鼓型石墨烯共振器、应变工程石墨烯器件中,弱范德华作用力主导的石墨烯-基底界面易发生脱粘进而导致器件失效;拉伸、弯折、扭转等变形引起石墨烯片层附近的裂纹萌生等也是柔性可拉伸电子器件(如超级电容器、光电转换器)功能表现受损的重要因素之一;甚至在微纳米加工过程中涉及的纳米材料大面积规模化转移印刷,界面粘附性能是纳米材料及纳米结构从原基底到目标基底成功转移的前提。由于碳纳米材料的超高比表面积,这种界面问题在基于碳纳米材料的微纳米器件和纳米复合材料中更为显著:由碳纳米材料及结构与基底形成的界面力学性能对器件的制备工艺、功能性质乃至稳定性和可靠性有着十分重要甚至支配性的影响;纳米复合材料及自组装聚集体中,碳纳米材料与基体界面以及碳纳米材料之间界面的力学行为及性能,对先进材料整体的力学性能、设计与开发及其作为工程结构寿命的精确评价等,也具有举足轻重的影响。因此,建立基于碳纳米材料界面的在纳米尺度的力学模型,确定描述界面力学行为的参数及其表征方法,发展评价界面性能的标准,提供高性能界面的设计指导以及实现其性能调控是目前碳纳米材料发展中亟待解决的关键力学问题,也是碳纳米材料基础和应用研究中的关键科学问题。

由于这种纳观界面问题的特殊性以及其分子层面设计的可能性,具有不同化学性质的界面层出不穷。正如我们在上文所介绍,在基于碳纳米材料的新材料和新结构的设计开发中,往往要求界面性能满足一定要求,甚至为提高界面强度,而不断结合物理、化学方法牺牲碳纳米材料的固有性质来调控其界面性能。这将不仅需要针对性地发展基于碳纳米材料微观界面力学理论,更需要发展与界面

化学兼容的微纳米力学新技术，准确地探索碳纳米材料在不同界面物理/化学作用下的界面力学行为及失效机理，从而建立起行之有效的界面性能表征方法甚至标准，为复合材料、自组装材料的界面设计以及功能器件可靠性提供指导和支撑。

1.5 本文主要研究内容

本论文研究碳纳米材料与基底/体界面，以及其自身间界面的表征方法与优化设计问题，共分为五章，其中第一章和第五章为绪论和总结部分，二、三、四章为本论文的核心章节。各章节的主要内容如下：

第一章主要简要介绍碳纳米材料的分类和相应的原子结构，以及其独特结构所带来的优异物理性质。在宏观尺度上利用或发挥这些优异性能是碳纳米材料广泛应用的关键，作者将综述碳纳米材料在基于半导体基底的微/纳机电系统、基于高分子基体纳米复合材料以及自组装宏观聚集体中的最新研究进展，并总结其中亟待解决的微观界面力学问题。

第二章针对石墨烯/基体界面问题，开展了石墨烯与 PMMA 基体分别在 vdW 作用及氢键作用下界面应力传递的研究。发展了在传统线性理论外考虑滑移的非线性剪滞模型，并给出分析解答来帮助理解石墨烯/PMMA 界面变形时界面剪切应力的演化。并借助原位拉曼光谱表征确认并对比了 vdW 及氢键作用下界面参数（界面刚度、强度、摩擦力以及界面粘附能）。

第三章针对石墨烯层间界面问题，开展了石墨烯层间力学参数（剪切强度）表征方法的研究。建立了考虑界面变形的单层及双层石墨烯片层鼓泡的分析模型，并推导可测量量（如位移、应变）与石墨烯力学性能及界面参数的关系。并结合应变场及挠度场的表征，实现了石墨烯自身杨氏模量、与硅基体间摩擦力以及石墨烯层间范德瓦耳斯作用下剪切强度的测量。

第四章针对碳纳米材料宏观聚集体中界面优化设计问题。以碳纳米管为例，开展基于强界面作用设计的三维碳纳米管海绵构筑，通过对其微结构及界面表征，并揭示了海绵中强界面对其宏观机械性能（尤其是稳定性）的重要影响。

第五章对本文的主要内容和重要结论进行了总结，并对下一步的研究进行了展望。

参考文献:

- [1] Kroto HW, Heath JR, O'Brien SC, Curl RF, Smalley RE. C 60: buckminsterfullerene. *Nature* 1985;318:162-3.
- [2] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *nature* 1991;354:56-8.
- [3] Novoselov KS, Geim AK, Morozov S, Jiang D, Zhang Y, Dubonos Sa, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *science* 2004;306:666-9.
- [4] Baughman RH, Zakhidov AA, de Heer WA. Carbon nanotubes--the route toward applications. *Science* 2002;297:787-92.
- [5] Dai H. Carbon nanotubes: synthesis, integration, and properties. *Accounts of chemical research* 2002;35:1035-44.
- [6] Ebbesen T, Ajayan P. Large-scale synthesis of carbon nanotubes. *Nature* 1992;358:220-2.
- [7] Lu JP. Elastic properties of carbon nanotubes and nanoropes. *Physical Review Letters* 1997;79:1297.
- [8] Salvétat J-P, Kulik AJ, Bonard J-M, Briggs GAD, Stöckli T, Metenier K, et al. Elastic modulus of ordered and disordered multiwalled carbon nanotubes. *Advanced Materials* 1999;11:161-5.
- [9] Yu M-F, Files BS, Arepalli S, Ruoff RS. Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties. *Physical review letters* 2000;84:5552.
- [10] Yao Z, Kane CL, Dekker C. High-field electrical transport in single-wall carbon nanotubes. *Physical Review Letters* 2000;84:2941.
- [11] Ebbesen T, Lezec H, Hiura H, Bennett J, Ghaemi H, Thio T. Electrical-conductivity of individual carbon nanotubes. *Nature* 1996;382:54-6.
- [12] Berber S, Kwon Y-K, Tománek D. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes. *Physical review letters* 2000;84:4613.
- [13] Kim P, Shi L, Majumdar A, McEuen P. Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes. *Physical review letters* 2001;87:215502.
- [14] Yu C, Shi L, Yao Z, Li D, Majumdar A. Thermal conductance and thermopower of an individual single-wall carbon nanotube. *Nano letters* 2005;5:1842-6.
- [15] Islam M, Milkie D, Kane C, Yodh A, Kikkawa J. Direct measurement of the polarized optical absorption cross section of single-wall carbon nanotubes. *Physical review letters* 2004;93:037404.
- [16] Hartschuh A, Pedrosa HN, Novotny L, Krauss TD. Simultaneous fluorescence and Raman scattering from single carbon nanotubes. *Science* 2003;301:1354-6.
- [17] Spataru CD, Ismail-Beigi S, Capaz RB, Louie SG. Theory and ab initio calculation of radiative lifetime of excitons in semiconducting carbon nanotubes. *Physical Review Letters* 2005;95:247402.
- [18] Manzoni C, Gambetta A, Menna E, Meneghetti M, Lanzani G, Cerullo G. Intersubband exciton relaxation dynamics in single-walled carbon nanotubes. *Physical Review Letters* 2005;94:207401.
- [19] Wilder JW, Venema LC, Rinzler AG, Smalley RE, Dekker C. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes. *Nature* 1998;391:59-62.
- [20] Iijima S, Ichihashi T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. 1993.
- [21] Bethune D, Klang C, De Vries M, Gorman G, Savoy R, Vazquez J, et al. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. 1993.
- [22] Guo T, Nikolaev P, Thess A, Colbert D, Smalley R. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. *Chemical physics letters* 1995;243:49-54.
- [23] Franklin NR, Dai H. An enhanced CVD approach to extensive nanotube networks with directionality. *Advanced Materials* 2000;12:890-4.
- [24] Li W, Xie S, Qian L, Chang B. Large-scale synthesis of aligned carbon nanotubes. *Science* 1996;274:1701.
- [25] Pan Z, Xie S, Chang B, Wang C, Lu L, Liu W, et al. Very long carbon nanotubes. *Nature* 1998;394:631-2.
- [26] Fan S, Chapline MG, Franklin NR, Tomblor TW, Cassell AM, Dai H. Self-oriented regular arrays of carbon nanotubes and their field emission properties. *Science* 1999;283:512-4.
- [27] Hata K, Futaba DN, Mizuno K, Namai T, Yumura M, Iijima S. Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes. *Science* 2004;306:1362-4.
- [28] Zhang G, Mann D, Zhang L, Javey A, Li Y, Yenilmez E, et al. Ultra-high-yield growth of vertical

- single-walled carbon nanotubes: Hidden roles of hydrogen and oxygen. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 2005;102:16141-5.
- [29] Bladh K, Falk L, Rohmund F. On the iron-catalysed growth of single-walled carbon nanotubes and encapsulated metal particles in the gas phase. *Applied Physics A* 2000;70:317-22.
- [30] Geim AK, Novoselov KS. The rise of graphene. *Nature materials* 2007;6:183-91.
- [31] Meyer JC, Geim AK, Katsnelson M, Novoselov K, Booth T, Roth S. The structure of suspended graphene sheets. *Nature* 2007;446:60-3.
- [32] Lee C, Wei X, Kysar JW, Hone J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *science* 2008;321:385-8.
- [33] Bolotin KI, Sikes K, Jiang Z, Klima M, Fudenberg G, Hone J, et al. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications* 2008;146:351-5.
- [34] Kim KS, Zhao Y, Jang H, Lee SY, Kim JM, Kim KS, et al. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature* 2009;457:706-10.
- [35] Novoselov K, Geim AK, Morozov S, Jiang D, Katsnelson M, Grigorieva I, et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *nature* 2005;438:197-200.
- [36] Zhang Y, Tan Y-W, Stormer HL, Kim P. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature* 2005;438:201-4.
- [37] Balandin AA, Ghosh S, Bao W, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano letters* 2008;8:902-7.
- [38] Nair R, Blake P, Grigorenko A, Novoselov K, Booth T, Stauber T, et al. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science* 2008;320:1308-.
- [39] Peigney A, Laurent C, Flahaut E, Bacsá R, Rousset A. Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes. *Carbon* 2001;39:507-14.
- [40] De Heer WA, Berger C, Wu X, First PN, Conrad EH, Li X, et al. Epitaxial graphene. *Solid State Communications* 2007;143:92-100.
- [41] Li X, Cai W, Colombo L, Ruoff RS. Evolution of graphene growth on Ni and Cu by carbon isotope labeling. *Nano letters* 2009;9:4268-72.
- [42] Li X, Cai W, An J, Kim S, Nah J, Yang D, et al. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science* 2009;324:1312-4.
- [43] Dreyer DR, Park S, Bielawski CW, Ruoff RS. The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews* 2010;39:228-40.
- [44] Paredes J, Villar-Rodil S, Martinez-Alonso A, Tascon J. Graphene oxide dispersions in organic solvents. *Langmuir* 2008;24:10560-4.
- [45] Kosynkin DV, Higginbotham AL, Sinitskii A, Lomeda JR, Dimiev A, Price BK, et al. Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. *Nature* 2009;458:872-6.
- [46] Jiao L, Zhang L, Wang X, Diankov G, Dai H. Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes. *Nature* 2009;458:877-80.
- [47] Subrahmanyam K, Panchakarla L, Govindaraj A, Rao C. Simple method of preparing graphene flakes by an arc-discharge method. *The Journal of Physical Chemistry C* 2009;113:4257-9.
- [48] Yang X, Dou X, Rouhanipour A, Zhi L, Räder HJ, Müllen K. Two-dimensional graphene nanoribbons. *Journal of the American Chemical Society* 2008;130:4216-7.
- [49] Szabó T, Berkesi O, Forgó P, Josepovits K, Sanakis Y, Petridis D, et al. Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides. *Chemistry of materials* 2006;18:2740-9.
- [50] Lerf A, He H, Forster M, Klinowski J. Structure of graphite oxide revisited. *The Journal of Physical Chemistry B* 1998;102:4477-82.
- [51] He H, Klinowski J, Forster M, Lerf A. A new structural model for graphite oxide. *Chemical physics letters* 1998;287:53-6.
- [52] Hummers Jr WS, Offeman RE. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society* 1958;80:1339-.
- [53] Eda G, Lin YY, Mattevi C, Yamaguchi H, Chen HA, Chen I, et al. Blue photoluminescence from chemically derived graphene oxide. *Advanced Materials* 2010;22:505-9.
- [54] Li D, Mueller MB, Gilje S, Kaner RB, Wallace GG. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nature nanotechnology* 2008;3:101-5.

- [55] Yan J-A, Xian L, Chou M. Structural and electronic properties of oxidized graphene. *Physical review letters* 2009;103:086802.
- [56] Gómez-Navarro C, Burghard M, Kern K. Elastic properties of chemically derived single graphene sheets. *Nano letters* 2008;8:2045-9.
- [57] Moore GE. Cramming more components onto integrated circuits (Reprinted from *Electronics*, pg 114-117, April 19, 1965). *Proceedings of the Ieee* 1998;86:82-5.
- [58] Zang X, Zhou Q, Chang J, Liu Y, Lin L. Graphene and carbon nanotube (CNT) in MEMS/NEMS applications. *Microelectronic Engineering* 2015;132:192-206.
- [59] Bunch JS, van der Zande AM, Verbridge SS, Frank IW, Tanenbaum DM, Parpia JM, et al. Electromechanical resonators from graphene sheets. *Science* 2007;315:490-3.
- [60] Kawano T, Chiamori HC, Suter M, Zhou Q, Sosnowchik BD, Lin L. An Electrothermal Carbon Nanotube Gas Sensor. *Nano Letters* 2007;7:3686-90.
- [61] Chang J, Liu Y, Heo K, Lee BY, Lee S-W, Lin L. Direct-Write Complementary Graphene Field Effect Transistors and Junctions via Near-Field Electrospinning. *Small* 2014;10:1920-5.
- [62] Javey A, Guo J, Wang Q, Lundstrom M, Dai H. Ballistic carbon nanotube field-effect transistors. *Nature* 2003;424:654-7.
- [63] Baughman RH, Cui C, Zakhidov AA, Iqbal Z, Barisci JN, Spinks GM, et al. Carbon nanotube actuators. *Science* 1999;284:1340-4.
- [64] Bae S, Kim H, Lee Y, Xu X, Park J-S, Zheng Y, et al. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nat Nano* 2010;5:574-8.
- [65] Hayamizu Y, Yamada T, Mizuno K, Davis RC, Futaba DN, Yumura M, et al. Integrated three-dimensional microelectromechanical devices from processable carbon nanotube wafers. *Nat Nano* 2008;3:289-94.
- [66] Lee H, Choi TK, Lee YB, Cho HR, Ghaffari R, Wang L, et al. A graphene-based electrochemical device with thermoresponsive microneedles for diabetes monitoring and therapy. *Nat Nano* 2016;advance online publication.
- [67] Kim SJ, Cho KW, Cho HR, Wang L, Park SY, Lee SE, et al. Stretchable and Transparent Biointerface Using Cell-Sheet-Graphene Hybrid for Electrophysiology and Therapy of Skeletal Muscle. *Advanced Functional Materials* 2016:n/a-n/a.
- [68] Ajayan PM, Tour JM. Materials science: nanotube composites. *Nature* 2007;447:1066-8.
- [69] Ajayan PM, Schadler LS, Giannaris C, Rubio A. Single-walled carbon nanotube-polymer composites: strength and weakness. *Advanced Materials* 2000;12:750-3.
- [70] Cao AY, Veedu VP, Li XS, Yao ZL, Ghasemi-Nejhad MN, Ajayan PM. Multifunctional brushes made from carbon nanotubes. *Nature Materials* 2005;4:540-5.
- [71] Suhr J, Koratkar N, Keblinski P, Ajayan P. Viscoelasticity in carbon nanotube composites. *Nature Materials* 2005;4:134-7.
- [72] Ramanathan T, Abdala A, Stankovich S, Dikin D, Herrera-Alonso M, Piner R, et al. Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites. *Nature nanotechnology* 2008;3:327-31.
- [73] Jia Y, Peng K, Gong X, Zhang Z. Creep and recovery of polypropylene/carbon nanotube composites. *International Journal of Plasticity* 2011;27:1239-51.
- [74] Zandiatashbar A, Picu CR, Koratkar N. Control of Epoxy Creep Using Graphene. *Small* 2012;8:1676-82.
- [75] Dai ZH, Gao Y, Liu LQ, Potschke P, Yang JL, Zhang Z. Creep-resistant behavior of MWCNT-polycarbonate melt spun nanocomposite fibers at elevated temperature. *Polymer* 2013;54:3723-9.
- [76] Shang J, Chen Y, Zhou Y, Liu L, Wang G, Li X, et al. Effect of Folded and Crumpled Morphologies of Graphene Oxide Platelets on the Mechanical Performances of Polymer Nanocomposites. *Polymer* 2015.
- [77] Stankovich S, Dikin DA, Dommett GH, Kohlhaas KM, Zimney EJ, Stach EA, et al. Graphene-based composite materials. *Nature* 2006;442:282-6.
- [78] Wagner HD. Nanocomposites: paving the way to stronger materials. *Nature nanotechnology* 2007;2:742-4.
- [79] Fisher F, Bradshaw R, Brinson L. Effects of nanotube waviness on the modulus of nanotube-reinforced polymers. *Applied Physics Letters* 2002;80:4647-9.
- [80] Huang YY, Hwang K-C, Gao H. The effect of nanotube waviness and agglomeration on the elastic

- property of carbon nanotube-reinforced composites. *Urbana* 2004;51:61801.
- [81] Ci L, Suhr J, Pushparaj V, Zhang X, Ajayan P. Continuous carbon nanotube reinforced composites. *Nano letters* 2008;8:2762-6.
- [82] Lin X, Shen X, Zheng Q, Yousefi N, Ye L, Mai Y-W, et al. Fabrication of Highly-Aligned, Conductive and Strong Graphene Papers Using Ultralarge Graphene Oxide Sheets. *ACS nano* 2012.
- [83] Ajayan PM, Schadler LS, Braun PV. *Nanocomposite science and technology*: John Wiley & Sons; 2006.
- [84] Liu LQ, Barber AH, Nuriel S, Wagner HD. Mechanical properties of functionalized single-walled carbon-nanotube/poly(vinyl alcohol) nanocomposites. *Advanced Functional Materials* 2005;15:975-80.
- [85] Li D, Müller MB, Gilje S, Kaner RB, Wallace GG. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nature Nanotechnology* 2008;3:101-5.
- [86] Yang J, Zhang Z, Friedrich K, Schlarb AK. Creep resistant polymer nanocomposites reinforced with multiwalled carbon nanotubes. *Macromolecular rapid communications* 2007;28:955-61.
- [87] Xie XL, Mai YW, Zhou XP. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review. *Materials Science & Engineering R-Reports* 2005;49:89-112.
- [88] Barber AH, Cohen SR, Eitan A, Schadler LS, Wagner HD. Fracture transitions at a carbon-nanotube/polymer interface. *Advanced Materials* 2006;18:83-7.
- [89] Hwang GL, Shieh YT, Hwang KC. Efficient load transfer to polymer-grafted multiwalled carbon nanotubes in polymer composites. *Advanced Functional Materials* 2004;14:487-91.
- [90] Wagner HD, Vaia RA. Nanocomposites: issues at the interface. *Materials Today* 2004;7:38-42.
- [91] Kim W, Choi HC, Shim M, Li Y, Wang D, Dai H. Synthesis of ultralong and high percentage of semiconducting single-walled carbon nanotubes. *Nano Letters* 2002;2:703-8.
- [92] Zheng L, O'connell M, Doorn S, Liao X, Zhao Y, Akhadov E, et al. Ultralong single-wall carbon nanotubes. *Nature materials* 2004;3:673-6.
- [93] Vigolo B, Penicaud A, Coulon C, Sauder C, Paillet R, Journet C, et al. Macroscopic fibers and ribbons of oriented carbon nanotubes. *Science* 2000;290:1331-4.
- [94] AB AD. Super-tough carbon-nanotube fibres—These extraordinary composite fibres can be woven into electronic textiles. *Nature* 2003;423:703-.
- [95] Zhu H, Xu C, Wu D, Wei B, Vajtai R, Ajayan P. Direct synthesis of long single-walled carbon nanotube strands. *Science* 2002;296:884-6.
- [96] Koziol K, Vilatela J, Moisala A, Motta M, Cuniff P, Sennett M, et al. High-performance carbon nanotube fiber. *Science* 2007;318:1892-5.
- [97] QQ QL. Nanotechnology: Spinning continuous carbon nanotube yarns—Carbon nanotubes weave their way into a range of imaginative macroscopic applications. *Nature* 2002;419:801.
- [98] Xu Z, Zhang Y, Li P, Gao C. Strong, conductive, lightweight, neat graphene aerogel fibers with aligned pores. *Acs Nano* 2012;6:7103-13.
- [99] Xu Z, Gao C. Graphene chiral liquid crystals and macroscopic assembled fibres. *Nature communications* 2011;2:571.
- [100] Cheng H, Hu C, Zhao Y, Qu L. Graphene fiber: a new material platform for unique applications. *NPG Asia Materials* 2014;6:e113.
- [101] Dong Z, Jiang C, Cheng H, Zhao Y, Shi G, Jiang L, et al. Facile fabrication of light, flexible and multifunctional graphene fibers. *Advanced Materials* 2012;24:1856-61.
- [102] Li Y-L, Kinloch IA, Windle AH. Direct spinning of carbon nanotube fibers from chemical vapor deposition synthesis. *Science* 2004;304:276-8.
- [103] Xu Z, Liu Z, Sun H, Gao C. Highly Electrically Conductive Ag - Doped Graphene Fibers as Stretchable Conductors. *Advanced Materials* 2013;25:3249-53.
- [104] Mirkovic T, Zacharia NS, Scholes GD, Ozin GA. Fuel for thought: chemically powered nanomotors out-swim nature's flagellated bacteria. *Acs Nano* 2010;4:1782-9.
- [105] Paxton WF, Sundararajan S, Mallouk TE, Sen A. Chemical locomotion. *Angewandte Chemie International Edition* 2006;45:5420-9.
- [106] Cheng H, Hu Y, Zhao F, Dong Z, Wang Y, Chen N, et al. Moisture - Activated Torsional Graphene - Fiber Motor. *Advanced Materials* 2014;26:2909-13.
- [107] Cheng H, Liu J, Zhao Y, Hu C, Zhang Z, Chen N, et al. Graphene Fibers with Predetermined

- Deformation as Moisture - Triggered Actuators and Robots. *Angewandte Chemie International Edition* 2013;52:10482-6.
- [108] Wang Y, Bian K, Hu C, Zhang Z, Chen N, Zhang H, et al. Flexible and wearable graphene/polypyrrole fibers towards multifunctional actuator applications. *Electrochemistry Communications* 2013;35:49-52.
- [109] Dash JN, Jha R. Graphene-based birefringent photonic crystal fiber sensor using surface plasmon resonance. *Photonics Technology Letters, IEEE* 2014;26:1092-5.
- [110] Chen J, Li C, Shi G. Graphene materials for electrochemical capacitors. *The journal of physical chemistry letters* 2013;4:1244-53.
- [111] Cheng H, Dong Z, Hu C, Zhao Y, Hu Y, Qu L, et al. Textile electrodes woven by carbon nanotube-graphene hybrid fibers for flexible electrochemical capacitors. *Nanoscale* 2013;5:3428-34.
- [112] Yu G, Hu L, Vosgueritchian M, Wang H, Xie X, McDonough JR, et al. Solution-processed graphene/MnO₂ nanostructured textiles for high-performance electrochemical capacitors. *Nano letters* 2011;11:2905-11.
- [113] Meng Y, Zhao Y, Hu C, Cheng H, Hu Y, Zhang Z, et al. All - Graphene Core - Sheath Microfibers for All - Solid - State, Stretchable Fibriform Supercapacitors and Wearable Electronic Textiles. *Advanced materials* 2013;25:2326-31.
- [114] Hong W, Xu Y, Lu G, Li C, Shi G. Transparent graphene/PEDOT-PSS composite films as counter electrodes of dye-sensitized solar cells. *Electrochemistry Communications* 2008;10:1555-8.
- [115] Gomez De Arco L, Zhang Y, Schlenker CW, Ryu K, Thompson ME, Zhou C. Continuous, highly flexible, and transparent graphene films by chemical vapor deposition for organic photovoltaics. *ACS nano* 2010;4:2865-73.
- [116] Bae S, Kim H, Lee Y, Xu X, Park J-S, Zheng Y, et al. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature nanotechnology* 2010;5:574-8.
- [117] Wei J, Zhu H, Li Y, Chen B, Jia Y, Wang K, et al. Ultrathin Single-Layered Membranes from Double-Walled Carbon Nanotubes. *Advanced Materials* 2006;18:1695-700.
- [118] Zhu H, Wei B. Direct fabrication of single-walled carbon nanotube macro-films on flexible substrates. *Chemical Communications* 2007:3042-4.
- [119] Li X, Zhang R, Yu W, Wang K, Wei J, Wu D, et al. Stretchable and highly sensitive graphene-on-polymer strain sensors. *Scientific reports* 2012;2.
- [120] Wu Z, Chen Z, Du X, Logan JM, Sippel J, Nikolou M, et al. Transparent, conductive carbon nanotube films. *Science* 2004;305:1273-6.
- [121] Dikin DA, Stankovich S, Zimney EJ, Piner RD, Dommett GH, Evmenenko G, et al. Preparation and characterization of graphene oxide paper. *Nature* 2007;448:457-60.
- [122] Chen H, Müller MB, Gilmore KJ, Wallace GG, Li D. Mechanically strong, electrically conductive, and biocompatible graphene paper. *Advanced Materials* 2008;20:3557-61.
- [123] Li D, Kaner RB. Graphene-based materials. *Nat Nanotechnol* 2008;3:101.
- [124] Chen C, Yang QH, Yang Y, Lv W, Wen Y, Hou PX, et al. Self - Assembled Free - Standing Graphite Oxide Membrane. *Advanced Materials* 2009;21:3007-11.
- [125] Gou J. Single - walled nanotube bucky paper and nanocomposite. *Polymer International* 2006;55:1283-8.
- [126] Wang J, Cheng Q, Tang Z. Layered nanocomposites inspired by the structure and mechanical properties of nacre. *Chemical Society Reviews* 2012;41:1111-29.
- [127] Cheng Q, Bao J, Park J, Liang Z, Zhang C, Wang B. high mechanical performance composite conductor: multi - walled carbon nanotube sheet/bismaleimide nanocomposites. *Advanced Functional Materials* 2009;19:3219-25.
- [128] Cheng Q, Wu M, Li M, Jiang L, Tang Z. Ultratough artificial nacre based on conjugated cross - linked graphene oxide. *Angewandte Chemie* 2013;125:3838-43.
- [129] Wang J, Lin L, Cheng Q, Jiang L. A Strong Bio - Inspired Layered PNIPAM-Clay Nanocomposite Hydrogel. *Angewandte Chemie International Edition* 2012;51:4676-80.
- [130] Cheng Q, Li M, Jiang L, Tang Z. Bioinspired Layered Composites Based on Flattened Double - Walled Carbon Nanotubes. *Advanced Materials* 2012;24:1838-43.
- [131] Cheng Q, Jiang L, Tang Z. Bioinspired layered materials with superior mechanical performance.

Accounts of chemical research 2014;47:1256-66.

- [132] Cheng Q, Wang B, Zhang C, Liang Z. Functionalized Carbon - Nanotube Sheet/Bismaleimide Nanocomposites: Mechanical and Electrical Performance Beyond Carbon - Fiber Composites. *Small* 2010;6:763-7.
- [133] Zhang Y, Li Y, Ming P, Zhang Q, Liu T, Jiang L, et al. Ultrastrong Bioinspired Graphene - Based Fibers via Synergistic Toughening. *Advanced Materials* 2016.
- [134] Cheng Q, Duan J, Zhang Q, Jiang L. Learning from Nature: Constructing Integrated Graphene-Based Artificial Nacre. *ACS nano* 2015;9:2231-4.
- [135] Wang J, Cheng Q, Lin L, Jiang L. Synergistic toughening of bioinspired poly (vinyl alcohol)-clay-nanofibrillar cellulose artificial nacre. *ACS nano* 2014;8:2739-45.
- [136] Cui W, Li M, Liu J, Wang B, Zhang C, Jiang L, et al. A Strong Integrated Strength and Toughness Artificial Nacre Based on Dopamine Cross-Linked Graphene Oxide. *ACS nano* 2014;8:9511-7.
- [137] Xiao L, Chen Z, Feng C, Liu L, Bai Z-Q, Wang Y, et al. Flexible, stretchable, transparent carbon nanotube thin film loudspeakers. *Nano letters* 2008;8:4539-45.
- [138] Mirfakhrai T, Madden JD, Baughman RH. Polymer artificial muscles. *Materials Today* 2007;10:30-8.
- [139] Aliev AE, Oh J, Kozlov ME, Kuznetsov AA, Fang S, Fonseca AF, et al. Giant-stroke, superelastic carbon nanotube aerogel muscles. *Science* 2009;323:1575-8.
- [140] Park S, An J, Suk JW, Ruoff RS. Graphene - Based Actuators. *Small* 2009;6:210-2.
- [141] Sugino T, Kiyohara K, Takeuchi I, Mukai K, Asaka K. Actuator properties of the complexes composed by carbon nanotube and ionic liquid: The effects of additives. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2009;141:179-86.
- [142] Miller JR, Outlaw R, Holloway B. Graphene double-layer capacitor with ac line-filtering performance. *Science* 2010;329:1637-9.
- [143] Xie X, Qu L, Zhou C, Li Y, Zhu J, Bai H, et al. An asymmetrically surface-modified graphene film electrochemical actuator. *ACS nano* 2010;4:6050.
- [144] Kolmakov A, Dikin DA, Cote LJ, Huang J, Abyaneh MK, Amati M, et al. Graphene oxide windows for in situ environmental cell photoelectron spectroscopy. *Nature Nanotechnology* 2011;6:651-7.
- [145] Liang J, Huang Y, Oh J, Kozlov M, Sui D, Fang S, et al. Electromechanical Actuators Based on Graphene and Graphene/Fe₃O₄ Hybrid Paper. *Advanced Functional Materials* 2011;21:3778-84.
- [146] Liang J, Huang L, Li N, Huang Y, Wu Y, Fang S, et al. Electromechanical actuator with controllable motion, fast response rate, and high-frequency resonance based on graphene and polydiacetylene. *ACS nano* 2012;6:4508.
- [147] Lu L, Liu J, Hu Y, Zhang Y, Randriamahazaka H, Chen W. Highly stable air working bimorph actuator based on a graphene nanosheet/carbon nanotube hybrid electrode. *Adv Mater* 2012;24:4317-21.
- [148] Li J, Ma W, Song L, Niu Z, Cai L, Zeng Q, et al. Superfast-Response and Ultrahigh-Power-Density Electromechanical Actuators Based on Hierarchal Carbon Nanotube Electrodes and Chitosan. *Nano letters* 2011;11:4636-41.
- [149] Nair R, Wu H, Jayaram P, Grigorieva I, Geim A. Unimpeded permeation of water through helium-leak-tight graphene-based membranes. *Science* 2012;335:442-4.
- [150] Sun P, Ma R, Wang K, Zhong M, Wei J, Wu D, et al. Suppression of the coffee-ring effect by self-assembling graphene oxide and monolayer titania. *Nanotechnology* 2013;24:075601.
- [151] Sun P, Zhu M, Wang K, Zhong M, Wei J, Wu D, et al. Photoinduced molecular desorption from graphene films. *Applied Physics Letters* 2012;101:053107.
- [152] Sun P, Zheng F, Zhu M, Song Z, Wang K, Zhong M, et al. Selective Trans-Membrane Transport of Alkali and Alkaline Earth Cations through Graphene Oxide Membranes Based on Cation- Π Interactions. *ACS nano* 2014;8:850-9.
- [153] Sun P, Zhu M, Wang K, Zhong M, Wei J, Wu D, et al. Selective ion penetration of graphene oxide membranes. *Acs Nano* 2012;7:428-37.
- [154] Wu Z-S, Ren W, Wang D-W, Li F, Liu B, Cheng H-M. High-energy MnO₂ nanowire/graphene and graphene asymmetric electrochemical capacitors. *ACS nano* 2010;4:5835-42.
- [155] El-Kady MF, Strong V, Dubin S, Kaner RB. Laser scribing of high-performance and flexible graphene-based electrochemical capacitors. *Science* 2012;335:1326-30.

- [156] Zhang LL, Zhao X, Stoller MD, Zhu Y, Ji H, Murali S, et al. Highly conductive and porous activated reduced graphene oxide films for high-power supercapacitors. *Nano letters* 2012;12:1806-12.
- [157] Robinson JT, Perkins FK, Snow ES, Wei Z, Sheehan PE. Reduced graphene oxide molecular sensors. *Nano letters* 2008;8:3137-40.
- [158] Dua V, Surwade SP, Ammu S, Agnihotra SR, Jain S, Roberts KE, et al. All - organic vapor sensor using inkjet - printed reduced graphene oxide. *Angewandte Chemie International Edition* 2010;49:2154-7.
- [159] Fowler JD, Allen MJ, Tung VC, Yang Y, Kaner RB, Weiller BH. Practical chemical sensors from chemically derived graphene. *ACS nano* 2009;3:301-6.
- [160] Nardecchia S, Carriazo D, Luisa Ferrer M, Gutierrez MC, del Monte F. Three dimensional macroporous architectures and aerogels built of carbon nanotubes and/or graphene: synthesis and applications. *Chemical Society Reviews* 2013;42:794-830.
- [161] Cao A, Dickrell PL, Sawyer WG, Ghasemi-Nejhad MN, Ajayan PM. Super-compressible foamlike carbon nanotube films. *Science* 2005;310:1307-10.
- [162] Suhr J, Victor P, Ci L, Sreekala S, Zhang X, Nalamasu O, et al. Fatigue resistance of aligned carbon nanotube arrays under cyclic compression. *Nature nanotechnology* 2007;2:417-21.
- [163] Leonard AD, Hudson JL, Fan H, Booker R, Simpson LJ, O'Neill KJ, et al. Nanoengineered carbon scaffolds for hydrogen storage. *Journal of the American Chemical Society* 2008;131:723-8.
- [164] Liu Y, Qian W, Zhang Q, Cao A, Li Z, Zhou W, et al. Hierarchical agglomerates of carbon nanotubes as high-pressure cushions. *Nano letters* 2008;8:1323-7.
- [165] Gui X, Cao A, Wei J, Li H, Jia Y, Li Z, et al. Soft, highly conductive nanotube sponges and composites with controlled compressibility. *ACS nano* 2010;4:2320-6.
- [166] Gui X, Wei J, Wang K, Cao A, Zhu H, Jia Y, et al. Carbon nanotube sponges. *Advanced Materials* 2010;22:617-21.
- [167] Xu M, Futaba DN, Yamada T, Yumura M, Hata K. Carbon nanotubes with temperature-invariant viscoelasticity from -196 to 1000 C. *Science* 2010;330:1364-8.
- [168] Zou J, Liu J, Karakoti AS, Kumar A, Joung D, Li Q, et al. Ultralight multiwalled carbon nanotube aerogel. *Acs Nano* 2010;4:7293-302.
- [169] Gui X, Li H, Zhang L, Jia Y, Liu L, Li Z, et al. A Facile Route to Isotropic Conductive Nanocomposites by Direct Polymer Infiltration of Carbon Nanotube Sponges. *ACS nano* 2011;5:4276-83.
- [170] Liu L, Ma W, Zhang Z. Macroscopic carbon nanotube assemblies: preparation, properties, and potential applications. *Small* 2011;7:1504-20.
- [171] Xu M, Futaba DN, Yumura M, Hata K. Carbon Nanotubes with Temperature - Invariant Creep and Creep - Recovery from - 190 to 970° C. *Advanced Materials* 2011;23:3686-91.
- [172] Kim KH, Oh Y, Islam MF. Graphene coating makes carbon nanotube aerogels superelastic and resistant to fatigue. *Nature Nanotechnology* 2012;7:562-6.
- [173] Liang HW, Guan QF, Chen LF, Zhu Z, Zhang WJ, Yu SH. Macroscopic - Scale Template Synthesis of Robust Carbonaceous Nanofiber Hydrogels and Aerogels and Their Applications. *Angewandte Chemie International Edition* 2012;51:5101-5.
- [174] Mecklenburg M, Schuchardt A, Mishra YK, Kaps S, Adelung R, Lotnyk A, et al. Aerographite: ultra lightweight, flexible nanowall, carbon microtube material with outstanding mechanical performance. *Advanced Materials* 2012;24:3486-90.
- [175] Qiu L, Liu JZ, Chang SL, Wu Y, Li D. Biomimetic superelastic graphene-based cellular monoliths. *Nature communications* 2012;3:1241.
- [176] Sun H, Xu Z, Gao C. Multifunctional, Ultra - Flyweight, Synergistically Assembled Carbon Aerogels. *Advanced Materials* 2013;25:2554-60.
- [177] Wu C, Huang X, Wu X, Qian R, Jiang P. Mechanically flexible and multifunctional polymer-based graphene foams for elastic conductors and oil-water separators. *Adv Mater* 2013;25:5658-62.
- [178] Schaedler T, Jacobsen A, Torrents A, Sorensen A, Lian J, Greer J, et al. Ultralight metallic microlattices. *Science* 2011;334:962-5.
- [179] Lee S-T, Park CB, Ramesh NS. *Polymeric foams: science and technology*: CRC Press; 2006.
- [180] Kuang J, Dai Z, Liu L, Yang Z, Jin M, Zhang Z. Synergistic effects from graphene and carbon

nanotubes endow ordered hierarchical structure foams with a combination of compressibility, super-elasticity and stability and potential application as pressure sensors. *Nanoscale* 2015;7:9252-60.

第二章 氢键作用下的石墨烯/PMMA 微观界面力学表征理论及实验

2.1 背景介绍

由于他们独特的原子结构以及极其优异的物理性能，碳纳米材料已经被证明是远优于传统材料的新型材料[1, 2]。特别地，一维的碳纳米管和二维的石墨烯片层展现出了惊人的模量（高达 1 TPa），超高的长径比（大于 10^4 ）以及极高的韧性（断裂延展率达到 20%），这也使得它们发现以来一直被认为是高性能纳米复合材料的理想增强填料[3-5]。传统纤维增强复合材料的研究告诉我们，由于界面要承受由于填料与基体间模量失配导致的应力传递，界面性能将是复合材料宏观表现、可靠性和稳定性的关键因子之一[6-8]。而在碳纳米复合材料中，碳纳米材料的高比表面积带来了更多的界面相面积，它们的高模量也使得与基体间的模量失配更为明显，微观界面对宏观性能的影响也将更为显著。因此，为了更加有效的优化碳纳米复合材料的宏观性能，尤为关键的是阐述清楚碳纳米材料与基体的界面粘合方式以及不同方式下微观界面的力学性能和行为。

最近，由于石墨烯的单层结构，石墨烯在侧向上有着微米级的长度，使其作为极具潜力的超强纳米填料外，还可以借助原位拉曼光谱（*in situ* Raman spectroscopy）技术作为自身的无线应变片[9-18]。通过对基体施加宏观应变，石墨烯片层上拉曼特征峰移动的原位记录可以为石墨烯片层上的应变分布提供定量的测量。同时，这也为全面理解纳米尺度下基于石墨烯界面的力学行为及性能提供了简单有效的工具[9, 11, 18]。例如，Young 等人首次利用范德瓦耳斯(vdW)作用将原子级光滑的石墨烯片层嵌入了聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)-SU-8 聚合物，从而设计了“三明治”结构，并实验检验了其界面应力传递情况。仍然沿用传统纤维复合材料中的剪滞 (shear-lag) 分析及假设，可以测量得到其界面剪切强度约为 2.3 MPa[9]。同时，与传统纤维材料在基体高应变状态下产生断裂行为不同，石墨烯与高分子间子在高应变下仍然可以通过与界面剪切强度相当的界面滑移/摩擦作用力（约 0.-0.8 MPa）继续承受应力传递[9]。为此，Zhu 等人在线性阶段外假设了恒定且与界面强度相同大小的界面摩擦力，进一步发展了非线性剪滞模型，并测得石墨烯/聚对苯二甲酸乙二醇酯微观界面的强度或摩擦力为

0.46-0.69 MPa[11]。尽管他们在界面强度-摩擦力比的假设和测量中存在不同，我们不难发现，为能实验上准确的评估基于石墨烯的微观界面力学性能，在宏观复合材料日益成熟的线性理论外考虑非线性摩擦十分必要。关于石墨烯 vdW 界面作用的分子动力学模拟也阐述了相似的机理，即在纳米尺度下，没有任何外在的压力，微观界面也会产生相当的粘附和摩擦力[19]。

除了上述关于石墨烯 vdW 作用下界面的力学性能及非线性行为的报道外，石墨烯片层的高比表面积也为界面化学的分子尺度调控提供了无限的空间，进而使通过界面交联优化石墨烯纳米复合材料的宏观性能成为可能[20]。以往的分子动力学模拟指出，可以将广泛存在于强韧生物材料中氢键（hydrogen bonds, H-bonds）交联石墨烯的界面区域，设计远强于弱 vdW 作用界面的氢键作用界面[21-23]。更重要的是，在界面变形时，可以观察到氢键断裂后的再次形成行为，这可以保证石墨烯微观界面在滑移过程中更大界面摩擦力[24, 25]。最近的石墨烯复合材料文献也进一步突出了这种可再形成的界面交联，越来越多的强韧复合材料也基于此交联得到成功设计[26-31]。然而，这些氢键作用下石墨烯界面的微观力学行为及性能还没有在实验中得以揭示和评估。通过调控石墨烯宏观材料中氢键来优化设计也会因为缺乏关键的界面参数（如界面剪切强度，滑移摩擦力等）而受到限制。因此，无论是从高性能复合材料设计的工程角度，还是从理解纳米尺度氢键作用界面行为的基础科学角度，都十分有必要对氢键作用下石墨烯微观界面的力学行为及性能进行刻画及表征。

因此，本文报道光源石墨烯与常用的 PMMA 基体分别在 vdW 作用及氢键作用下界面应力传递的研究。综合文献报道，我们发展了在传统线性理论外考虑摩擦力的非线性剪滞模型，并给出分析解答来帮助理解石墨烯/PMMA 界面变形时界面剪切应力的演化。基于此，我们进一步借助原位拉曼光谱表征确认了 vdW 及氢键作用下界面参数（界面刚度、强度、摩擦力以及界面粘附能）。我们的非线性模型可以不仅限于可再形成的交联键和界面，可以适用于有着不同非线性行为的各种键和方式界面，同时我们提供的界面参数及信息也为基于石墨烯（甚至碳纳米材料）的高性能高纳米复合材料界面优化设计提供基础性指导。

2.2 实验设计与模型假设

2.2.1 问题及定义

在我们的实验中，单层石墨烯片层是通过微机械剥离的方法制备并转移在 PMMA 基体上[13]（石墨烯片层暴露在 PMMA 基体表面也允许我们进一步的功能化和形貌表征）。通过自制的 PMMA 悬臂梁可以实现 PMMA 基体的可控变形，并将其安置的 600 纳米位移分辨率的压电陶瓷平台实现原位拉曼光谱表征[13, 32-38]。为了将原始的 vdW 作用界面调控为氢键作用，我们利用臭氧-水混合气体作为氧化剂将单层石墨烯经行氧化处理（详情见文献 40）[39-40]。

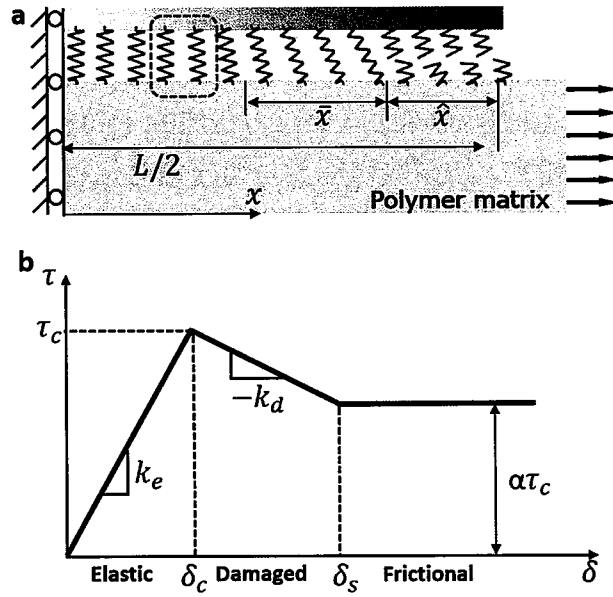


图 2.1 (a) 单层石墨烯片层/高分子基体单向拉伸示意图。(b) 非线性剪滞模型。

Figure 2.1 (a) Schematic diagram of the monolayer graphene sheet/polymer configuration under uniaxial tension. (b) Modified nonlinear shear-lag model.

在我们的分析中，考虑到石墨烯与基体承受单轴拉伸，我们基于对称性只分析一半长度的纳米片层/基体在水平 x 方向的变形，并简化为一维模型，如图 2.1a 所示，其中 $x = 0$ 为石墨烯片层的中心。由于在实验中对基体施加的应变较小（通常小于 1%），所有的材料被假设为线弹性材料，非线性只集中在界面处。因此，石墨烯有着高达 1 TPa 的杨氏模量 E_g [3]，石墨烯片层的连续方程为：

$$\sigma = E_g \varepsilon = E_g \frac{du_g}{dx} \quad (1)$$

其中 σ , ε 以及 u_g 分别代表着石墨烯片层的轴向应力，应变以及位移。同时，对于基体的应变，我们也可以得到：

$$\varepsilon_m = \frac{du_m}{dx} \quad (2)$$

其中 ε_m 与 u_m 代表着基体的应变与应力。注意的是, 根据 u_m 和 u_g 定义, 也有:

$$\delta = u_m - u_g \quad (3)$$

其中 δ 是在石墨烯/基体界面出的切向相对位移。

2.2.2 传统线性剪滞模型

最近, 传统纤维增强复合材料中广为使用的剪滞分析已经被用于描述单层石墨烯与聚合物基体或基底间的界面剪切应力传递[9, 11, 18]。在这种线性模型中, 假设了界面的完美键和, 切向剪切应力与切向相对位移呈线性关系。在基体承受单向拉伸时, 拉伸应力通过界面剪切应力从基体传递到石墨烯片层中。结合公式(1), 石墨烯片层在 x 方向的平衡条件可以推出:

$$\tau = -t \frac{d\sigma}{dx} = -E_g t \frac{d\varepsilon}{dx} \quad (4)$$

其中 τ 是界面剪切应力, $t = 0.34 \text{ nm}$ 是单层石墨烯的厚度。为了在 2.3 节中得到只含有应变 (在实验中可测量) 这一变量的最终平衡方程, 需要对公式(4)进行一阶微分处理:

$$\frac{d\tau}{dx} = -E_g t \frac{d^2\varepsilon}{dx^2} \quad (5)$$

传统纤维复合材料中的剪滞分析对界面进行了线性假设 ($\tau \sim \delta$), 结合公式 (1-3), 公式(5) 可以轻易得到解答, 这在我们的 2.3.1 节进行详细说明[9, 11, 18]。由于在我们的体系里只出现了界面剪切 (图 2.1a), 我们进行了如下简化: 界面剪切应力 τ 简化为界面应力; 通过界面产生的界面剪切相对 (张开) 位移 δ 等价于界面位移。

2.2.3 非线性剪滞模型

为了着手纳米尺度下界面滑移摩擦行为的分析模型, 我们将传统剪滞模型中线性关系 ($\tau - \delta$ 关系) 进一步修正并考虑线弹性阶段后的摩擦应力。这时, 界面可以被假想为一种充满均匀分布界面化学键的连续薄层, 同时在剪切变形

下有着非线性行为。如图 2.1b 所示, 在初始的弹性变形阶段, 薄层中界面应力以刚度 (k_e) 线性抵抗界面变形(剪滞分析), 直到界面应力达到临界界面强度(τ_c), 将产生界面化学键的断裂。在线性阶段后, 有着滑移阶段, 且摩擦应力与界面强度相比不可忽略。在这里我们假设界面摩擦力保持常数 $\alpha\tau_c$, 其中 α (≤ 1) 代表着界面摩擦力强度比。此外, 当摩擦力不能维持界面强度的水平时 (即 $\alpha < 1$), 则需要过渡阶段 (类似于界面的软化) 来保持线性与摩擦阶段的界面应力连续性。我定义此过渡段为损伤阶段, 描述 (界面应力达到界面强度后) 化学键开始断裂到 (界面化学键的断裂-在形成等引起的) 稳定摩擦的转变, 其中界面应力以另一常数 ($-k_d$) 损伤。 $\tau - \delta$ 非线性关系的三个阶段可以如下表示:

$$\tau = \begin{cases} k_e \delta; & \text{for } 0 \leq \delta \leq \frac{\tau_c}{k_e} \\ \tau_c + k_d \left(\frac{\tau_c}{k_e} - \delta \right); & \text{for } \frac{\tau_c}{k_e} \leq \delta \leq \frac{\tau_c}{k_e} + (1 - \alpha) \frac{\tau_c}{k_d} \\ \alpha \tau_c; & \text{for } \delta \geq \frac{\tau_c}{k_e} + (1 - \alpha) \frac{\tau_c}{k_d} \end{cases} \quad (6)$$

其中这三个阶段的特征被描述为弹性, 损伤和滑移。

值得一提的是, 我们在这里发展的非线性模型可以赋予参数极端值来简化为以往文献中的界面力学模型。i) 当 $k_e = \infty$ 且 $\alpha = 1$, 界面常应力分析或拉剪链模型中分析(描述碳纳米管在基体中拔出实验中界面滑移应力或生物材料中牺牲键作用)[41, 42]; ii) 当 $k_d = \infty$ and $\alpha = 0$, 剪滞分析 (广泛的用于纤维复合材料界面应力传递问题的分析)[43]; iii) 当 $\alpha = 0$, 双线性内聚力模型(描述纤维聚合物, 涂层, 双相材料中的界面裂纹萌生及扩展)[44]; iv) 当 $\alpha = 1$, 非线性剪滞模型 (描述范德瓦耳斯力作用下的石墨烯界面滑移摩擦行为)[11]。实际上, 以往关于 vdW 界面摩擦力强度比的假设以及测量中存在不一致的地方[9, 11]。此外, 不同界面交联方式也可能展现不同的摩擦行为 [24, 45]。如, 尽管没实验结果, 根据分子动力学模拟结果可知, 与离子键、氢键以及 vdW 作用相比, 共价键交联的石墨烯界面表现出更小的摩擦力强度比 α [45]。因此, 我们的模型将可以描述不同界面交联方式下的界面应力与位移关系, 基于此, 可以在实验中进一步阐述及评估复杂的碳纳米材料/基体的界面作用。不是一般性, 在图 2.2 中我们首先采用 $k_d = k_e = \text{finite}$, $\alpha = 0.5$ 来分析石墨烯/PMMA 界面在承受变形时的演化。然后, 进一步在 2.4 节基于实验测量结果来确认及对比氢键和 vdW 作用下的界面参数。

2.3 石墨烯/PMMA 界面剪切应力分析

2.3.1 弹性阶段

当基体应变(ε_m)较小时, 整个界面区域都在弹性条件中, 因此非线性界面应力-相对位移关系中的第一阶段可以描述其界面行为。将公式(3)代入公式(6)a 可以得到:

$$\tau_e = k_e(u_m - u_g) \quad (7)$$

其中引入下标 “e”来表示弹性条件下的界面应力。将公式(6)微分并结合公式(1)-(2)便可以得到如下方程:

$$\frac{d\tau_e}{dx} = k_e(\varepsilon_m - \varepsilon) \quad (8)$$

将公式(5)代入公式(8)中, 可得到如下平衡微分方程:

$$\frac{d^2\varepsilon}{dx^2} - \beta^2\varepsilon + \beta^2\varepsilon_m = 0 \quad (9)$$

其中 $\beta = \sqrt{k_e/E_g t}$ 是剪滞分析中常用的参数[43]。利用边界条件 $\varepsilon = 0$ at $x = L/2$ 和 $d\varepsilon/dx = 0$ at $x = 0$ (剪切力为 0, 对称条件), 公式(9)可以得到解答如下:

$$\varepsilon = \varepsilon_m \left(1 - \frac{\cosh(\beta x)}{\cosh(\beta L/2)} \right) \quad (10)$$

代入公式(4), 可以得到界面剪切应力的表达式, 如图 2.2a 所示:

$$\tau_e = \beta E_g t \varepsilon_m \frac{\sinh(\beta x)}{\cosh(\beta L/2)} \quad (11)$$

此界面剪切应力的表达式与广泛应用于纤维复合材料界面应力分析的表达式相同。公式(11)中界面剪切应力在石墨烯边缘处($x = L/2$)达到最大值。随着对基体施加的应变增加, 界面相对位移也会增加, 界面处于弹性阶段直到 $\tau_e(x = L/2)$ 达到临界界面强度, τ_c , 也就是界面交联层的强度, 此时对基体施加的应变为:

$$\varepsilon_c = \frac{\tau_c}{\beta E_g t \tanh(\beta L/2)} \quad (12)$$

即, 当 $\varepsilon_m = \varepsilon_c$ 时, 石墨烯边缘处的剪切应力 $\tau_e(x = L/2) = \tau_c$, 如图 2.2b 所示, 界面边缘处开始产生损伤。

2.3.2 弹性-损伤阶段

当基体应变达到 ε_c 后进一步施加, 石墨烯/基体界面则进入弹性-损伤阶段:

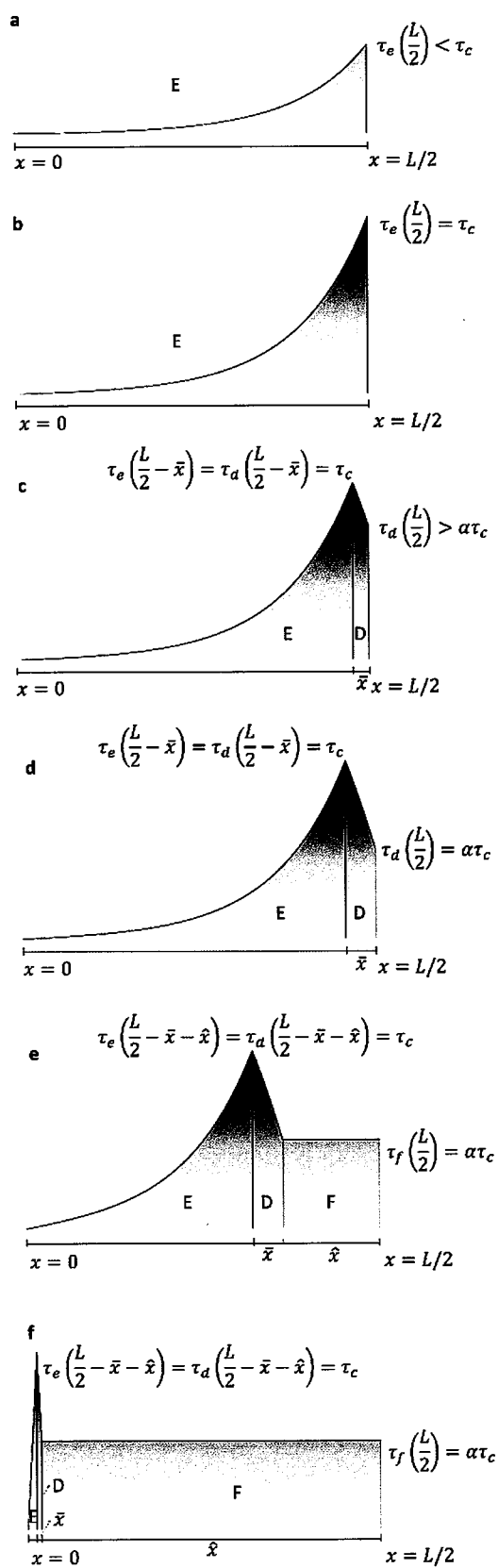


图 2.2 界面剪切应力分布: (a) 弹性阶段; (b) 弹性阶段结束; (c) 弹性-损伤阶段; (d) 弹性损伤阶段结束; (e) 弹性-损伤-摩擦阶段; (f) 弹性-损伤-摩擦阶段从边缘到中心的进一步演化。

Figure 2.2 Interfacial shear stress distribution: (a) E stage; (b) end of E stage; (c) E-D stage; (d) end of E-D stage; (e) E-D-F stage and (f) advanced E-D-F stage.

临近石墨烯边缘一定长度($\bar{x}$)的界面逐渐进入损伤条件, 同时其余界面区域仍然处于弹性条件, 如图 2.2c 所示。对于弹性区域 ($0 \leq x \leq L/2 - \bar{x}$), 控制方程(9)仍然适用。在 $x = L/2 - \bar{x}$ 处, 界面应力 $\tau_e(L/2 - \bar{x})$ 则等于 τ_c 。结合公式(4)和(12)以及另一边界条件 $d\varepsilon/dx = 0$ at $x = 0$ (对称条件), 石墨烯在弹性界面区域的应变可以表达为:

$$\varepsilon = \varepsilon_m - \frac{\varepsilon_c \tanh(\beta L/2) \cosh(\beta x)}{\sinh[\beta(L/2 - \bar{x})]} \quad (13)$$

将公式(13)和(12)代入(4)中, 可以得到相应的界面应力:

$$\tau_e = \frac{\tau_c \sinh(\beta x)}{\sinh[\beta(L/2 - \bar{x})]} \quad (14)$$

对于损伤区域($L/2 - \bar{x} \leq x \leq L/2$), 界面行为则由我们非线性模型中的第二阶段描述。此时, 微分公式(6)b 并代入(5) 中, 结合公式(1)-(3), 控制损伤区域的平衡微分方程不难得到:

$$\frac{d^2 \varepsilon}{dx^2} + \gamma^2 \varepsilon - \gamma^2 \varepsilon_m = 0 \quad (15)$$

其中 $\gamma = \sqrt{k_d/E_g t}$ 。利用边界条件 $\varepsilon = 0$ at $x = L/2$ 以及 $\frac{d\varepsilon^+(L/2 - \bar{x})}{dx} = \frac{d\varepsilon^-(L/2 - \bar{x})}{dx}$ (界面应力的连续条件), 此微分方程也可得到解答如下:

$$\varepsilon = \varepsilon_m + \frac{\beta}{\gamma} \varepsilon_c \tanh(\beta L/2) [A \cos(\gamma x) + B \sin(\gamma x)] \quad (16)$$

其中 $A = -\frac{\gamma E_g t \varepsilon_m \cos[\gamma(L/2 - \bar{x})]}{\tau_c \cos(\gamma \bar{x})} + \frac{\sin(\gamma L/2)}{\cos(\gamma \bar{x})}$ 以及 $B = -\frac{\gamma E_g t \varepsilon_m \sin[\gamma(L/2 - \bar{x})]}{\tau_c \cos(\gamma \bar{x})} - \frac{\cos(\gamma L/2)}{\cos(\gamma \bar{x})}$ 。

同样, 将(16)和(12)代入(4)可得到界面剪切应力表达式:

$$\tau_d = \tau_c [A \sin(\gamma x) - B \cos(\gamma x)] \quad (17)$$

其中下标“d”为表示界面应力处于损伤阶段。此外, 根据石墨烯应变的连续条件, $\varepsilon^+(L/2 - \bar{x}) = \varepsilon^-(L/2 - \bar{x})$, 由(13)和(16)可得到如下关于损伤区域长度 $\bar{x}$ 的隐式:

$$\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_c} = \frac{\beta}{\gamma} \tanh(\beta L/2) \sin(\gamma \bar{x}) + \frac{\cos(\gamma \bar{x})}{\tanh[\beta(L/2 - \bar{x})]} \tanh(\beta L/2) \quad (18)$$

此式提供了在界面处于弹性-损伤阶段时, 宏观施加应变与损伤长度的关系。如图 2.2d 所描述, 此阶段在 $\tau_d(L/2) = \alpha \tau_c$ 时结束, 石墨烯边缘开始发生滑移

摩擦行为。根据(17)可得到弹性-损伤-滑移阶段开始时所需施加的应变:

$$\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_c} = \frac{\beta \tanh(\beta L/2)}{\gamma \sin(\gamma \bar{x})} - \frac{\alpha \beta \tanh(\beta L/2)}{\gamma \tan(\gamma \bar{x})} \quad (19)$$

结合(18)和(19)也能计算出弹性-损伤阶段结束时的界面损伤区域的长度 $\bar{x}$ 。

2.3.3 弹性-损伤-滑移阶段

随着对基体进一步施加应变, 石墨烯/高分子基体进入弹性-损伤-滑移阶段: 临近石墨烯边缘一定长度($\hat{x}$)的界面逐渐进入滑移条件, 同时其余界面区域处于部分弹性部分损伤阶段, 如图 2.2e 所示。

对于弹性区域($0 \leq x \leq L/2 - \bar{x} - \hat{x}$), 界面的损伤长度可以认为是 $(\bar{x} + \hat{x})$ 且不影响解答平衡微分方程(9)的边界条件。弹性界面区域的石墨烯应变可以在公式(13)通过替代 $\bar{x}$ 为 $(\bar{x} + \hat{x})$ 得到:

$$\varepsilon = \varepsilon_m - \frac{\varepsilon_c \tanh(\beta L/2) \cosh(\beta x)}{\sinh[\beta(L/2 - \bar{x} - \hat{x})]} \quad (20)$$

相应的界面剪切应力为:

$$\tau_e = \frac{\tau_c \sinh(\beta x)}{\sinh[\beta(L/2 - \bar{x} - \hat{x})]} \quad (21)$$

对于损伤区域 ($L/2 - \bar{x} - \hat{x} \leq x \leq L/2 - \hat{x}$), 控制微分方程(15) 仍然适用。在 $x = L/2 - \bar{x}$ 及 $x = L/2 - \bar{x} - \hat{x}$ 处, 界面应力将分别为 τ_c 及 $\alpha\tau_c$ 。将这两边界条件结合(4)和(12), 界面损伤区域的石墨烯应变可以得到解答如下:

$$\varepsilon = \varepsilon_m + \frac{\beta}{\gamma} \varepsilon_c \tanh(\beta L/2) [C \cos(\gamma x) + D \sin(\gamma x)] \quad (22)$$

其中 $C = \frac{\alpha \cos[\gamma(L/2 - \bar{x} - \hat{x})]}{\sin(\gamma \bar{x})} - \frac{\cos[\gamma(L/2 - \bar{x})]}{\sin(\gamma \bar{x})}$ 和 $D = \frac{\alpha \cos[\gamma(L/2 - \bar{x} - \hat{x})]}{\sin(\gamma \bar{x})} - \frac{\cos[\gamma(L/2 - \bar{x})]}{\sin(\gamma \bar{x})}$ 。

将(22)和(12)代入(4)中, 可以得到相应界面应力的表达式:

$$\tau_d = \tau_c [C \sin(\gamma x) - D \cos(\gamma x)] \quad (23)$$

对于滑移区域($L/2 - \hat{x} \leq x \leq L/2$), 界面行为由非线性模型的第三阶段描述。与宏观材料中界面脱粘的假设不同, 石墨烯/高分子界面仍然可以通过与界面强度相当的界面摩擦力来保持它传递应力的能力。在我们的非线性模型中, 摩擦力 ($\alpha\tau_c$) 假设为 α 倍的界面强度:

$$\tau_f = \alpha\tau_c \quad (24)$$

其中下标“f”为表示界面处于滑移摩擦条件下的界面应力。利用边界条件 $\varepsilon = 0$ at $x = L/2$ 并结合(12)和(5), 界面处于摩擦阶段的石墨烯应变可以得到为:

$$\varepsilon = \alpha \varepsilon_c \tanh(\beta L/2) (L/2 - x) \quad (25)$$

此外, 利用石墨烯片层应变连续的条件 $\varepsilon^+(L/2 - \bar{x} - \hat{x}) = \varepsilon^-(L/2 - \bar{x} - \hat{x})$ 到(20)和(22), 以及 $\varepsilon^+(L/2 - \hat{x}) = \varepsilon^-(L/2 - \hat{x})$ 到(22)和(25), 可得到关于界面损伤区域长度 $\bar{x}$ 以及摩擦区域长度 $\hat{x}$ 的隐式:

$$\alpha - \cos(\gamma\bar{x}) + \frac{\gamma}{\beta} \sin(\gamma\bar{x}) \tanh[\beta(L/2 - \bar{x} - \hat{x})] = 0 \quad (26)$$

$$\frac{\gamma\varepsilon_m}{\beta\varepsilon_c \tanh(\beta L/2)} = \alpha\gamma\hat{x} + \frac{[1 - \alpha \cos(\gamma\bar{x})]}{\sin(\gamma\bar{x})} \quad (27)$$

2.4 氢键作用下的石墨烯/高分子微观界面力学性能及行为

2.4.1 石墨烯/高分子界面剪切应力演化

根据我们在 2.3.1-3 的分析, 随着对基体应变的增加, 石墨烯的应变分布以及其界面的应力演化可以轻易得到。我们这里陈列出主要步骤: (i) 弹性阶段时, 整个石墨烯/高分子界面应力可以由(11)描述如图 2.2a 所示。注意, 最大界面剪切应力发生在石墨烯边缘处。石墨烯的应变可以通过(10)来得到。由于界面的线弹性传递, 此时的界面应力与石墨烯应变均与施加在基体上的应变成正比。直到施加应变满足(12), 边缘处界面应力达到界面强度, 界面化学键开始断裂, 此阶段结束如图 2.2b。 (ii) 在弹性-损伤阶段, 界面的行为可以看作越来越长的界面区域产生化学键断裂。每个断裂长度对应的施加应变可以由(18)给出。然后, 界面应力的分布由(14)和(17)描述, 如图 2.2c。注意, 界面应力仍然在弹性区域边缘处达到最大, 并到石墨烯边缘逐渐衰减。石墨烯的应变也可由(13)和(16)描述。当石墨烯边缘处的界面应力损伤到摩擦应力时, 此阶段解释 (图 2.2d)。此时施加应变与滑移长度关系可以由(18)和(19)计算。 (iii) 在弹性-损伤-滑移阶段, 决定界面行为的是滑移区域从石墨烯边缘向中心扩展演化。每一个施加应变对应的界面损伤区域长度以及界面滑移摩擦区域长度都可结合(26)和(27)得到。此时界面应力可由(21), (23)以及(24)在图 2.2e 描述。同样, 石墨烯的应变可以由(20), (22)和(25)得到。实际上, 弹性-损伤-滑移阶段的进展伴随着逐渐增加的滑移区域长度以及逐渐减小的损伤和弹性区域长度如图 2.2e-f。值得注意的是, 滑移摩擦区域的常摩擦力假设, 导致石墨烯的应变分布呈线性三角形, 这也允许我们通过石墨烯应变的分布来确认摩擦特征及摩擦力的数值。当滑移区域贯穿整个界面时此阶段才会结束, 此后随着继续对基体施加变形, 石墨烯/高分子界面也不能

进一步传递任何更高的应力。

2.4.2 氢键作用下的石墨烯界面参数确认

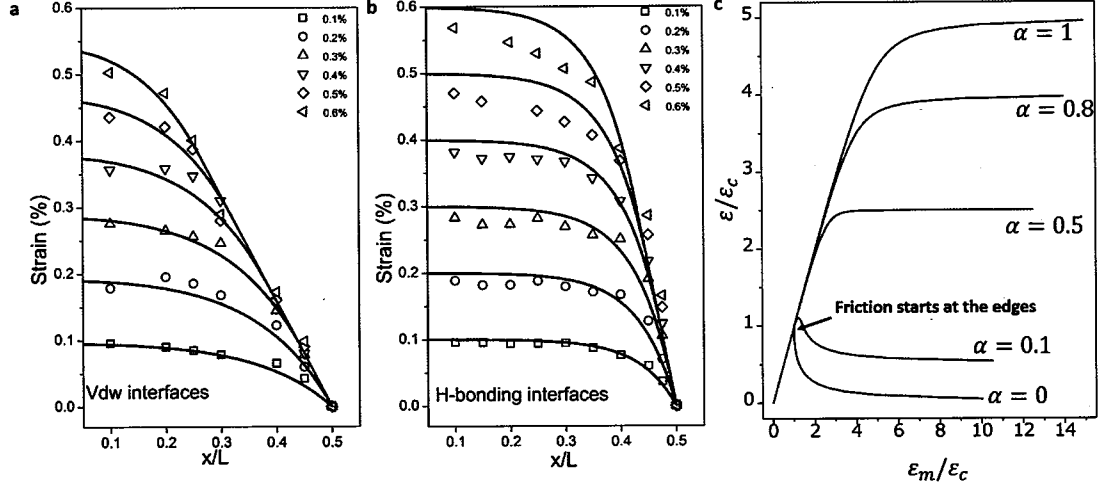


图 2.3 石墨烯片层沿拉伸方向的应变分布。符号为实验测量数据，实线为利用非线性模型针对(a)vdW 以及(b)氢键作用界面的拟合数据。(c) 归一化后的石墨烯中心点应变与基体应变的关系。

Figure 2.3 Strain distribution along the tensile direction of monolayer graphene sheets on the PMMA matrix. The symbols represent experimentally measured data, solid lines are the analytical solution of nonlinear model for both the vdW interface (a) and the H-bonding interface (b). (c) Normalized strain of graphene at the center of interface in response to applied strain to matrix. Note that, since the currently unclear information about damaging effects for different types of interfacial bonds and we are focusing on the effects of frictional behavior on the reinforcing mechanism, the $k_d = \infty$ is assumed for simplicity in the present analysis.

在我们的实验中， $L \approx 12 \mu m$ 的单层石墨烯首先通过 vdW 作用被贴附在 PMMA 基体的表面。通过利用悬臂梁对基体施加 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 以及 0.6% 应变的同时，借助原位拉曼光谱技术实时记录石墨烯沿着拉伸方向的特征峰移动，并转换为应变如图 2.3a 所示。我们可以发现，石墨烯片层的应变从边缘开始堆积，并在中心处达到最大值。在基体应变较小时 ($< 0.3\%$)，石墨烯的中心应变基本与基体应变一致，同时其应变分布和传统纤维十分相似，可以很好的通过剪滞模型或我们的非线性模型第一阶段来描述[43]。通过(10)，我们可以得到 $\beta \approx 0.62 \mu m^{-1}$ [46]，相应的界面刚度 k_e 可以计算得到为 132 TPa/m (假设 $E_g = 1$

TPa)。当基体应变进一步增加,石墨烯中心处的应变开始滞后于施加的应变,其应变分布在边缘处也开始呈线性如我们在图 2.3a 红线标记(意味着界面滑移摩擦行为,同时 vdW 界面的非线性)[9, 11]。通过 2.4.1 节的步骤拟合实验数据,可以得到界面剪切强度 τ_c 以及摩擦力强度比 α 分布为 0.45 MPa 及 1。我们的界面刚度,强度以及其余摩擦力的关系 ($\alpha = 1$) 与以往关于石墨烯/PET 的结果相似[11]。特别是关于摩擦力强度比方面,关于 vdW 作用的石墨烯界面分子动力学模拟也揭示了相关的机理,即在纳米尺度下,没有任何外在的压力,微观界面也会产生相当的粘附和摩擦力,导致石墨烯界面在大应变下产生滑移摩擦而不是像宏观界面一样发生剪切失效[19]。同时,这种高比值也使得 vdW 作用的石墨烯界面类似于塑形的金属材料或生物材料中的牺牲键[42, 47],可以在变形中产生可观的能量损耗,宏观表现如碳纳米复合材料在损耗因子方面所实现的大幅度提升[48-50]。

越来越多的文献证明可以通过调控石墨烯纳米复合材料中的界面氢键作用来实现宏观强度与韧性的同时提升[26-31],其中氢键界面的高滑移阻力被认为是关键因素之一。根据 Griegge 机理,我们进一步通过氧化石墨烯片层将氢键引入石墨烯/PMMA 微观界面中。经过两个小时的反应时间,拉曼光谱强度为 $I_D/I_G \approx 2$ 及 $I_D/I_{D'} = 10$ 的功能化石墨烯可以成功实现(详情见文献 40)。按照上述的原位拉曼表征及非线性模型拟合,我们可以得到,与原始的 vdW 界面相比,氢键作用后的界面展现出了大幅提升的界面刚度(531 TPa/m)及强度(1.2 MPa),如图 2.3b。这意味着氢键处理可以使得界面有着更好的应力传递效率,进而导致更好宏观性能。值得一提的是,缺陷的石墨烯在 $I_D/I_G < 2$, 同时 $I_D/I_{D'} > 10$ 时,其杨氏模量并不会产生衰减,所以我们仍然采用 1 TPa 作为功能化的石墨烯杨氏模量[51, 52]。更有趣的是,我们采用 1.2 MPa 的摩擦力(数值接近 3 倍于原始的 vdW 界面)可以很好的拟合氢键作用下石墨烯/PMMA 界面的应力传递,为氢键作用下的高滑移摩擦力提供有力的支持。此外,我们关于氢键结合的石墨烯界面所拟合的摩擦力强度比也与以往的分子动力学模拟相似,氢键独特的断裂-再形成行为使得氢键作用下的石墨烯界面应力应变曲线在经过应力定点后只产生了很小的跌幅(即摩擦力十分接近界面强度)。此外,与 vdW 甚至强共价键作用相比,氢键作用下石墨烯界面展现出了更高的滑移阻力[45]。同样值得一提的是,在我们非线性模型中的损伤行为在实验中没有清楚的发现,可能是由于 vdW 和氢键作用下界面的高摩擦力强度比值,也有可能是由于较小的石墨烯样品尺寸及较小的施加应变导致的实验误差。因此,今后应该设计大片层的石墨烯样品及实现

大的界面失配变形来进一步确认和评估 vdW 及氢键作用下的界面参数。

2.4.3 氢键作用下石墨烯复合材料界面特征

我们的结果对利用氢键优化设计高性能石墨烯纳米复合材料界面有着重要的启示。基于我们的实验结果以及文献报道,我们总结了氢键界面设计在增强复合材料宏观性能的有益特征。i) 在石墨烯片层上引入氢键所需要的含氧官能团后,缺陷的石墨烯在 $I_D/I_G < 4$ 仍然可以保持其超高的杨氏模量,而 $I_D/I_G = 1$ 通常条件下已经含有足够高含量的官能团[51]。ii) 正如我们上文所述,与原始 vdW 界面先比,氢键的引入可以有效的提升界面的刚度与强度,这将在对复合材料的宏观性能至关重要。iii) 引入氢键所需要的官能团后,石墨烯的界面将更富有化学活性,这允许我们进一步调控氢键密度以及引入其他键和类型如强的共价键,也可以再形成的配位键[21, 53, 54]。iv) 得益于其短程、可恢复特性,石墨烯与高分子界面中氢键可以砸断裂后轻易再形成,引起了很高滑移阻力(与其界面强度相当)。相比之下,长程、强的共价键虽然在 ii) 方面存在巨大优势,它们在断裂后的不可恢复限制了其摩擦阻力,同时也限制了其在石墨烯纳米复合材料中的增强效果[24]。摩擦阻力对复合材料宏观性能的影响可以简单的通过石墨烯中心点应变对基体应变的响应来推测(图 3.3c)。一旦施加应变达到临界值,界面滑移开始从边缘产生,向中心扩展。我们可以发现,对只能承受较小的摩擦力(较小的 α) 的界面[45],石墨烯中心点的应变反而随着基体的应变增加而减小,因而弱化了其增强效应。然而,对氢键作用下的界面或具有高摩擦力强度比的界面,石墨烯在边缘化学键断裂后仍然在不损失其效率的情况很大应变范围内保持其增强效果[55]。同时,在界面化学键不断断开在形成的过程中,伴随着可观的能量损耗,进而影响复合材料的宏观韧性、损耗因子等性质[26-31]。

2.4.4 石墨烯/PMMA 粘附能的测量

单层石墨烯暴露在 PMMA 基体表面,也使得我们可以对其承受拉伸变形前后的表面形貌进行表征。在基体承受应变时,石墨烯界面发生滑移摩擦,一旦释放基体应变,石墨烯片层也会受到压缩限制,往往会通过褶皱或屈曲来释放压缩应变 [11]。这里,我们通过原子力显微镜对经过拉伸卸载过程后的石墨烯片层进

行了表面形貌表征。vdW 与氢键作用下均可观察到屈曲隆起 (buckling ridges) 如图 2.4a 和 b, 且展现出了屈曲脱粘的特征 (周边隆起之间伴随着相对平坦的表面) [11, 56, 57]。我们因此基于断裂力学提供的简单且不依赖应变的公式来技术石墨烯/PMMA 界面的粘附能 (也被称为界面韧性) [56]:

$$\Gamma = \frac{\pi^4 E_g t \delta^4}{32 \lambda^4} + \frac{\pi^4 t^3 \delta^2}{6 \lambda^4} \frac{E_g}{1-\nu^2} \quad (28)$$

其中 Γ 是粘附能, δ 是脱粘形貌高度, λ 是脱粘形貌宽度, ν 是石墨烯片层的泊松比。我们利用正弦函数从图 2.4 中估计出了 δ 及 λ [57]并假设 $E_g=1$ TPa, $\nu=0.16$ 和 $t=0.34$ nm[3], 得到了 vdW 及氢键作用下的石墨烯/PMMA 粘附能分别为 0.4 及 32.2 mJ/m², 可以发现氢键的引入可以带来石墨烯界面在粘附能方面数量级的提升。

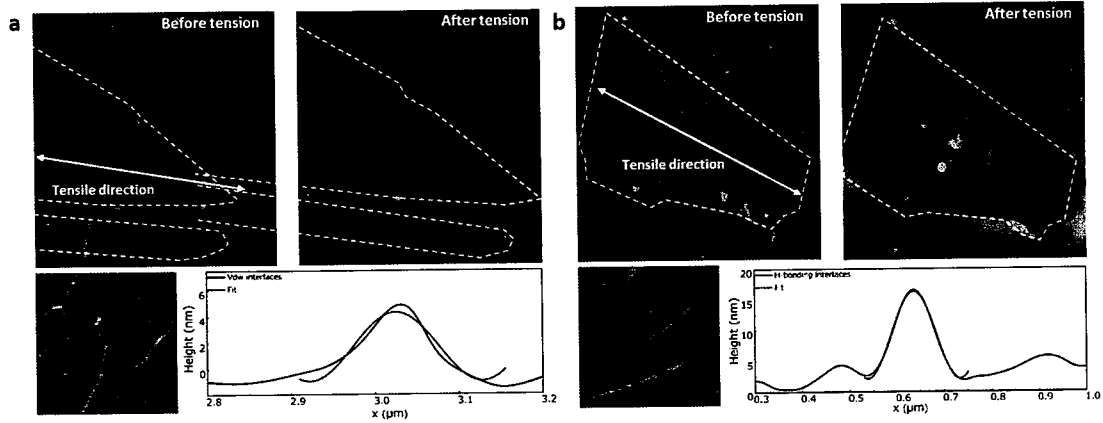


图 2.4 石墨烯在 PMMA 基体上拉伸和卸载后的原子力显微镜形貌图。(a) vdW 和 (b) 氢键作用下界面都产生屈曲隆起, 并对突起的轮廓进行了扫描。

Figure 2.4 AFM images of a monolayer graphene sheet on PMMA before and after stretching and releasing. Buckles can be observed by high resolution AFM image and line profile across the buckles on the graphene sheets is plotted for both (a) vdW and (b) H-bonded graphene/PMMA interfaces.

2.5 本章小结

越来越多的文献证明可以通过调控石墨烯纳米复合材料中的界面氢键作用来实现宏观强度与韧性的同时提升。这些氢键作用下石墨烯界面的微观力学行为及性能还没有在实验中得以揭示和评估。通过调控石墨烯宏观材料中氢键来优化设计也会因为缺乏关键的界面参数 (如界面剪切强度, 滑动摩擦力等) 而受

到限制。因此,本文报道石墨烯与常用的 PMMA 基体分别在 vdW 作用及氢键作用下界面应力传递的研究。综合文献报道,我们发展了在传统线性理论外考虑摩擦力的非线性剪滞模型,并给出分析解答来帮助理解石墨烯/PMMA 界面变形时界面剪切应力的演化。基于此,进一步借助原位拉曼光谱表征确认并对比了 vdW 及氢键作用下界面参数(界面刚度、强度、摩擦力以及界面粘附能)。我们总结了利用氢键优化设计高性能石墨烯纳米复合材料界面的重要启示。我们对氢键作用下的石墨烯/PMMA 微观界面界面参数及其微观界面力学性的表征及描述为基于石墨烯(甚至碳纳米材料)的高性能高纳米复合材料界面优化设计提供基础性指导。

参考文献:

- [1] Geim AK, Novoselov KS. The rise of graphene. *Nature materials* 2007;6:183-91.
- [2] Iijima S, Ichihashi T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. 1993.
- [3] Lee C, Wei X, Kysar JW, Hone J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *science* 2008;321:385-8.
- [4] Yu M-F, Lourie O, Dyer MJ, Moloni K, Kelly TF, Ruoff RS. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. *Science* 2000;287:637-40.
- [5] Stankovich S, Dikin DA, Dommett GH, Kohlhaas KM, Zimney EJ, Stach EA, et al. Graphene-based composite materials. *Nature* 2006;442:282-6.
- [6] Barber AH, Cohen SR, Kenig S, Wagner HD. Interfacial fracture energy measurements for multi-walled carbon nanotubes pulled from a polymer matrix. *Composites Science and Technology* 2004;64:2283-9.
- [7] Wagner HD, Vaia RA. Nanocomposites: issues at the interface. *Materials Today* 2004;7:38-42.
- [8] Barber AH, Cohen SR, Eitan A, Schadler LS, Wagner HD. Fracture transitions at a carbon-nanotube/polymer interface. *Advanced Materials* 2006;18:83-7.
- [9] Gong L, Kinloch IA, Young RJ, Riaz I, Jalil R, Novoselov KS. Interfacial stress transfer in a graphene monolayer nanocomposite. *Advanced Materials* 2010;22:2694-7.
- [10] Young RJ, Kinloch IA, Gong L, Novoselov KS. The mechanics of graphene nanocomposites: a review. *Composites Science and Technology* 2012;72:1459-76.
- [11] Jiang T, Huang R, Zhu Y. Interfacial Sliding and Buckling of Monolayer Graphene on a Stretchable Substrate. *Advanced Functional Materials* 2013.
- [12] Raju APA, Lewis A, Derby B, Young RJ, Kinloch IA, Zan R, et al. Wide - Area Strain Sensors based upon Graphene - Polymer Composite Coatings Probed by Raman Spectroscopy. *Advanced Functional Materials* 2014;24:2865-74.
- [13] Wang G, Liu L, Dai Z, Liu Q, Miao H, Zhang Z. Biaxial compressive behavior of embedded monolayer graphene inside flexible poly (methyl methacrylate) matrix. *Carbon* 2015;86:69-77.
- [14] Srivastava I, Mehta RJ, Yu Z-Z, Schadler L, Koratkar N. Raman study of interfacial load transfer in graphene nanocomposites. *Applied Physics Letters* 2011;98:063102.
- [15] Li Z, Kinloch IA, Young RJ, Novoselov KS, Anagnostopoulos G, Parthenios J, et al. The deformation of wrinkled graphene. *ACS nano* 2015.
- [16] Tsoukleri G, Parthenios J, Papagelis K, Jalil R, Ferrari AC, Geim AK, et al. Subjecting a graphene monolayer to tension and compression. *Small* 2009;5:2397-402.
- [17] Galiotis C. Interfacial studies on model composites by laser Raman spectroscopy. *Composites Science and Technology* 1991;42:125-50.
- [18] Guo G, Zhu Y. Cohesive-Shear-Lag Modeling of Interfacial Stress Transfer between a Monolayer Graphene and a Polymer Substrate. *Journal of Applied Mechanics* 2015.
- [19] Pugno NM, Yin Q, Shi X, Capozza R. A generalization of the Coulomb's friction law: from graphene to macroscale. *Meccanica* 2013;48:1845-51.
- [20] Cheng Q, Duan J, Zhang Q, Jiang L. Learning from Nature: Constructing Integrated Graphene-Based Artificial Nacre. *ACS nano* 2015;9:2231-4.
- [21] Medhekar NV, Ramasubramaniam A, Ruoff RS, Shenoy VB. Hydrogen bond networks in graphene oxide composite paper: structure and mechanical properties. *Acs Nano* 2010;4:2300-6.
- [22] Compton OC, Cranford SW, Putz KW, An Z, Brinson LC, Buehler MJ, et al. Tuning the Mechanical Properties of Graphene Oxide Paper and Its Associated Polymer Nanocomposites by Controlling Cooperative Intersheet Hydrogen Bonding. *ACS nano* 2012;6:2008-19.
- [23] Liu YL, Xie B, Zhang Z, Zheng QS, Xu ZP. Mechanical properties of graphene papers. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 2012;60:591-605.
- [24] Liu Y, Xie B, Xu Z. Mechanics of coordinative crosslinks in graphene nanocomposites: a first-principles study. *Journal of Materials Chemistry* 2011;21:6707-12.
- [25] Liu Y, Xu Z. Multimodal and self-healable interfaces enable strong and tough graphene-derived materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 2014;70:30-41.
- [26] Gao Y, Liu LQ, Zu SZ, Peng K, Zhou D, Han BH, et al. The effect of interlayer adhesion on the

- mechanical behaviors of macroscopic graphene oxide papers. *ACS Nano* 2011;5:2134-41.
- [27] Zhu H, Zhu S, Jia Z, Parvinian S, Li Y, Vaaland O, et al. Anomalous scaling law of strength and toughness of cellulose nanopaper. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 2015;112:8971-6.
- [28] Rafiq R, Cai D, Jin J, Song M. Increasing the toughness of nylon 12 by the incorporation of functionalized graphene. *Carbon* 2010;48:4309-14.
- [29] Putz KW, Compton OC, Palmeri MJ, Nguyen ST, Brinson LC. High - Nanofiller - Content Graphene Oxide-Polymer Nanocomposites via Vacuum - Assisted Self - Assembly. *Advanced Functional Materials* 2010;20:3322-9.
- [30] Xu Z, Sun H, Zhao X, Gao C. Ultrastrong fibers assembled from giant graphene oxide sheets. *Advanced Materials* 2013;25:188-93.
- [31] Liu J, Chen C, He C, Zhao J, Yang X, Wang H. Synthesis of graphene peroxide and its application in fabricating super extensible and highly resilient nanocomposite hydrogels. *ACS nano* 2012;6:8194-202.
- [32] Ma W, Liu L, Yang R, Zhang T, Zhang Z, Song L, et al. Monitoring a micromechanical process in macroscale carbon nanotube films and fibers. *Advanced Materials* 2009;21:603-8.
- [33] Ma W, Liu L, Zhang Z, Yang R, Liu G, Zhang T, et al. High-Strength Composite Fibers: Realizing True Potential of Carbon Nanotubes in Polymer Matrix through Continuous Reticulate Architecture and Molecular Level Couplings. *Nano Letters* 2009;9:2855-61.
- [34] Gao Y, Li J, Liu L, Ma W, Zhou W, Xie S, et al. Axial compression of hierarchically structured carbon nanotube fiber embedded in epoxy. *Advanced Functional Materials* 2010;20:3797-803.
- [35] Li J, Gao Y, Ma W, Liu L, Zhang Z, Niu Z, et al. High performance, freestanding and superthin carbon nanotube/epoxy nanocomposite films. *Nanoscale* 2011;3:3731-6.
- [36] Liu L, Gao Y, Liu Q, Kuang J, Zhou D, Ju S, et al. High Mechanical Performance of Layered Graphene Oxide/Poly (vinyl alcohol) Nanocomposite Films. *Small* 2013;9:2466-72.
- [37] Liu Q, Liu L, Xie K, Meng Y, Wu H, Wang G, et al. Synergistic effect of ar-GO/PANI nanocomposite electrode based air working ionic actuator with a large actuation stroke and long-term durability. *Journal of Materials Chemistry A* 2015;3:8380-8.
- [38] Shang J, Chen Y, Zhou Y, Liu L, Wang G, Li X, et al. Effect of Folded and Crumpled Morphologies of Graphene Oxide Platelets on the Mechanical Performances of Polymer Nanocomposites. *Polymer* 2015.
- [39] Peng K, Liu L-Q, Li H, Meyer H, Zhang Z. Room temperature functionalization of carbon nanotubes using an ozone/water vapor mixture. *Carbon* 2011;49:70-6.
- [40] Wang G, Dai Z, Liu L, Hu H, Dai Q, Zhang Z. Tuning Interfacial Adhesion and its Impact on Reinforcing Mechanisms for Monolayer Graphene/Polymer Nanocomposites. *Acs Applied Materials & Interfaces* 2016:In revision.
- [41] Barber AH, Cohen SR, Wagner HD. Measurement of carbon nanotube-polymer interfacial strength. *Applied Physics Letters* 2003;82:4140-2.
- [42] Ji B, Gao H. Mechanical properties of nanostructure of biological materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 2004;52:1963-90.
- [43] Cox H. The elasticity and strength of paper and other fibrous materials. *British journal of applied physics* 1952;3:72.
- [44] De Lorenzis L, Zavarise G. Cohesive zone modeling of interfacial stresses in plated beams. *International Journal of Solids and Structures* 2009;46:4181-91.
- [45] Liu YL, Xu ZP. Multimodal and self-healable interfaces enable strong and tough graphene-derived materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 2014;70:30-41.
- [46] Galiotis C, Paipetis A. Definition and measurement of the shear-lag parameter, β , as an index of the stress transfer efficiency in polymer composites. *Journal of materials science* 1998;33:1137-43.
- [47] Ni Y, Song Z, Jiang H, Yu S-H, He L. Optimization design of strong and tough nacreous nanocomposites through tuning characteristic lengths. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 2015;81:41-57.
- [48] Koratkar N, Wei BQ, Ajayan PM. Carbon nanotube films for damping applications. *Advanced Materials* 2002;14:997-+.
- [49] Suhr J, Zhang W, Ajayan PM, Koratkar NA. Temperature-activated interfacial friction damping in carbon nanotube polymer composites. *Nano letters* 2006;6:219-23.

- [50] Suhr J, Koratkar N, Koblinski P, Ajayan P. Viscoelasticity in carbon nanotube composites. *Nature Materials* 2005;4:134-7.
- [51] Zandiatashbar A, Lee G-H, An SJ, Lee S, Mathew N, Terrones M, et al. Effect of defects on the intrinsic strength and stiffness of graphene. *Nature communications* 2014;5.
- [52] López-Polín G, Gómez-Navarro C, Parente V, Guinea F, Katsnelson MI, Pérez-Murano F, et al. Increasing the elastic modulus of graphene by controlled defect creation. *Nature Physics* 2015;11:26-31.
- [53] Dikin DA, Stankovich S, Zimney EJ, Piner RD, Dommett GH, Evmenenko G, et al. Preparation and characterization of graphene oxide paper. *Nature* 2007;448:457-60.
- [54] Park S, Lee K-S, Bozoklu G, Cai W, Nguyen ST, Ruoff RS. Graphene oxide papers modified by divalent ions—Enhancing mechanical properties via chemical cross-linking. *ACS nano* 2008;2:572-8.
- [55] Shuchun Z, Yueguang W. Effective elastic modulus of bone-like hierarchical materials. *Acta Mechanica Sinica* 2007;20:198-205.
- [56] Faulhaber S, Mercer C, Moon M-W, Hutchinson J, Evans A. Buckling delamination in compressed multilayers on curved substrates with accompanying ridge cracks. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 2006;54:1004-28.
- [57] Brennan CJ, Nguyen J, Yu ET, Lu N. Interface Adhesion between 2D Materials and Elastomers Measured by Buckle Delaminations. *Advanced Materials Interfaces* 2015;2.

第三章 石墨烯/石墨烯层间界面剪切强度表征方法

3.1 背景介绍

正如我们在以往章节的介绍,由于其优异的电学、光学、热学以及力学性能,石墨烯在柔性器件,强韧复合材料以及多功能自组装聚集体等方面应用中展示出了巨大的潜力[1-7]。基于石墨烯设计的器件或构筑的复合材料或宏观聚集体往往具备范德华作用下的微纳米结构,其中微观界面的力学性能及行为将主导着石墨烯宏观材料的整体力学性能[8, 9]。但由于其原子级尺寸特征,传统力学测试技术手段不再能直接运用石墨烯界面力学性能的表征。发展微纳米尺度下基于纳米材料及结构的力学性能检测技术和表征方法,包括对纳米尺度界面力学性能及行为的检测技术和表征方法,成为石墨烯及其界面力学行为研究的必要技术途径。[8, 10-22]特别地,近些年来微纳米加工技术和先进光谱学技术的发展为测量带来可能性。例如,在硅片上设计 100 nm 直径的微孔并利用石墨烯纳米片层对其进行覆盖,可以通过调控微孔的压强,实现覆盖在微孔上的石墨烯鼓泡实验。通过原子力显微镜对其鼓泡轮廓(面外位移场)的扫描,进而实现对石墨烯杨氏模量和石墨烯与硅片界面能等重要参数的测量[8]。我们在上一章节中也进行了很大篇幅关于石墨烯与高分子基体的界面问题的描述与解答,即结合拉曼光谱技术,可以原位检测石墨烯在聚合物基体上的应变状态,来表征不同界面化学状态下的石墨烯/PMMA 界面刚度、强度等性能[23-26]。

实际上,范德华作用不仅仅引起上述文献以及我们上一章节介绍的石墨烯/基体界面,还有将石墨烯纳米片层粘合在一起形成的层间界面,而关于后者的力学参数表征目前仍然没有相关的进展。上面提到微纳米尺度下基于纳米材料及结构的力学性能检测技术中,双层或者多层石墨烯也作为常常作为被测量对象[10-22],但是在对其变形作出分析时通常都将多层石墨烯简化为一个整体,不考虑任何石墨烯层间界面的变形(剪切或滑动),这导致无法对于层间参数进行提取[27]。过去有工作通过原子力显微镜拉出,来测试测量了超长双臂碳纳米管中内管与外管间的滑动摩擦力,但这种纳米测试技术对于双层原子厚度的石墨烯薄膜不再适用[28]。也有些工作通过摩擦力显微镜进行了石墨烯的摩擦性能研究,

展示了多层石墨烯在纳米尺度下有趣的摩擦行为：超润滑、负的摩擦系数、摩擦系数随着层数的增加而减小等[29-32]。但是，这些基于探针的摩擦测量并不能清楚地得到石墨烯层间的固有力学参数（如范德瓦耳斯作用下的层间摩擦力或层间剪切强度等）。

在本章中，我们尝试建立考虑界面变形的单层及双层石墨烯片层鼓泡的分析模型，并建立可测量量（如位移、应变）与石墨烯力学性能及界面参数的关系。并与国家纳米科学中心合作，结合微纳米加工（实验设计）、原子力显微镜（面外位移场）和拉曼光谱（面内应变场）等先进技术，发展对石墨烯层间摩擦力的实验方法。我们的目标是通过对石墨烯鼓泡的变形分析，应变场及挠度场表征，准确的量化石墨烯层间的力学参数，进而初探 vdW 界面剪切变形下层间失效模式等特征。更广泛的说，结合先进实验和分析，为正在涌现的二维纳米材料的层间性能提供有效的纳米力学表征理论及实验方法。

3.2 鼓泡实验设计及薄膜力学

3.2.1 石墨烯鼓泡实验简介

石墨烯鼓泡技术主要针对在微纳米机力学器件中应用广泛的 Si 基底或者带有一定厚度 SiO₂ 层 Si 基底作为主要研究对象，运用鼓泡方法测定石墨烯与基底粘附能。2010 年 Zong 等人首先提出将纳米粒子嵌入式鼓泡法测量界面粘附能；2011 年美国科罗拉多大学力学工程系 J.S. Bunch 教授小组提出微孔压力鼓泡法如图 3.1 所示[8, 20, 33-36]；2014 年美国德克萨斯奥斯丁大学 K.M. Liechti 等人水蒸气鼓泡法测量化学气相沉积法制备 CVD 膜和铜间界面粘附能[37]。其中微孔鼓泡法通过调控微孔气体压力大小直接测定给出孔内压力与石墨烯位移场信息，并且直接观察到了随着压力的增加，石墨烯-SiO₂/Si 界面发生稳定的脱粘现象，得到了较为准确的脱粘能的测量。其原理如下：将石墨烯片层密封硅片的微孔上，并将其利用高压下气体扩散使得孔内压强达到 P_0 ；然后放置在大气压 P_e 下， $P_0 > P_e$ 则会引起石墨烯片层的鼓起。

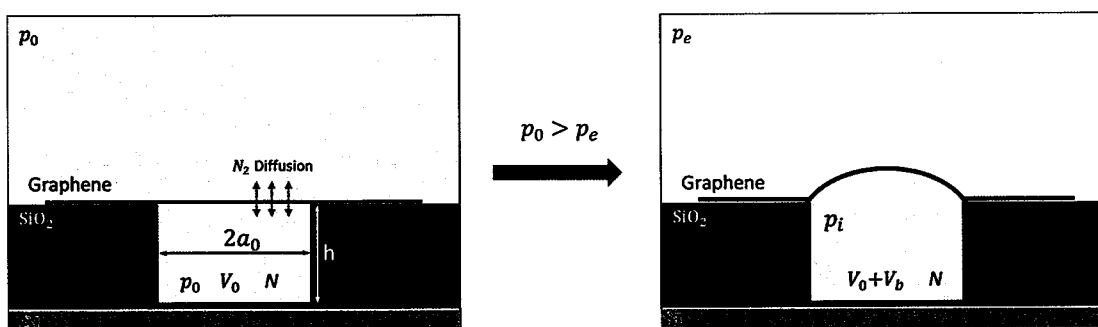


图 3.1 石墨烯片层密封硅片的微孔上，并将其利用高压下气体扩散使得孔内压强增加，放置在大气压后会引起石墨烯片层的鼓起甚至脱粘。

Figure 3.1 Schematic of a graphene-sealed microcavity before it is placed in the pressure chamber. When the microcavity is removed from the pressure chamber, the pressure difference across the membrane causes it to bulge upward.

3.2.2 孔内薄膜大变形理论

孔内的石墨烯在产生鼓起时，其中心点的位移远大于其片层厚度，文献往往采用对轴对称圆板大变形方程（Foppl-von Karman 方程）来进行描述[8, 20, 33-36, 38, 39]。其平衡方程如公式（1-2）所示，是通过将薄板的应变-位移关系，胡克定律，径/周向力-应力关系带入径向、侧向及弯矩平衡方程进而简化得到的：

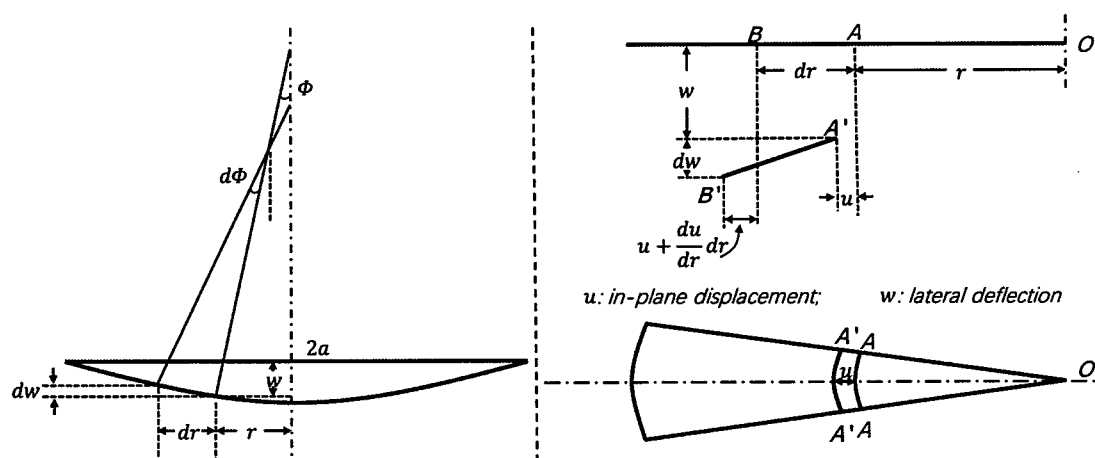


图 3.2 孔内石墨烯片层的变形示意图，包含相对中性层的弯曲变形及中性层的拉伸变形。

Figure 3.2 schematic of in-hole graphene sheets under deformation, including bending and tensile deformation of neutral layer.

$$D \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left\{ r \frac{d}{dr} \left[\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dw}{dr} \right) \right] \right\} - \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r N_r \frac{dw}{dr} \right) = q \quad (1)$$

$$r \frac{d}{dr} \left[\frac{1}{r} \frac{d}{dr} (r^2 N_r) \right] - \frac{Et}{2} \left(\frac{dw}{dr} \right)^2 = 0 \quad (2)$$

其中, D 为弯曲刚度, N_r 为径向力, w 为石墨烯片层的挠度, E, t 分别为石墨烯的杨氏模量及厚度, q 为孔内的压力。此(卡门)方程可以根据不同变形条件进行合理简化, 得到解答。

i) 小挠度解[40]。当孔内压力较小, 片层鼓起高度远小于其厚度事, 即, $\frac{t}{a} \ll 1$; $\frac{w}{t} \ll 1$, 且径向力为 0, 其中 a 微孔的半径, 则 $\left(\frac{dw}{dr} \right)^3 \ll \frac{dw}{dr}$ 。此时卡门方程可以简化为:

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left\{ r \frac{d}{dr} \left[\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dw}{dr} \right) \right] \right\} = \frac{q}{D} \quad (3)$$

当片层在孔的边界处为固支条件时, 方程(3)存在解析解:

$$w = \frac{qa^4}{64D} \left(1 - \frac{r^2}{a^2} \right)^2 \quad (4)$$

$$w = \frac{qa^4}{64D} \left(1 - \frac{r^2}{a^2} \right)^2; \text{小挠度}$$

$$\bar{w} = \bar{h}(1 - \bar{r}^2)^2; u = 0; \bar{q} = \frac{3}{16(1 - \nu^2)} \bar{h}$$

$$w = h \left(1 - \frac{r^2}{a^2} \right)^2; \text{大挠度}$$

$$\frac{w_{max}}{t} = \bar{h}; \frac{w}{t} = \bar{w}; \frac{qa^4}{Et^4} = \bar{q}; \frac{r}{a} = \bar{r}; \frac{u}{a} = \bar{u} \quad \bar{w} = \bar{h}(1 - \bar{r}^2)^2; \bar{q} = \frac{2(7505 + 4250\nu - 2791\nu^2)}{6615(1 - \nu^2)} \bar{h}^{-3} + \frac{3}{16(1 - \nu^2)} \bar{h}$$

$$w = h \left(1 - \frac{r^2}{a^2} \right); \text{薄膜解}$$

$$\bar{w} = \bar{h}(1 - \bar{r}^2); \bar{q} = \frac{8(23 + 18\nu - 3\nu^2)}{75(1 - \nu^2)} \bar{h}^{-3}$$

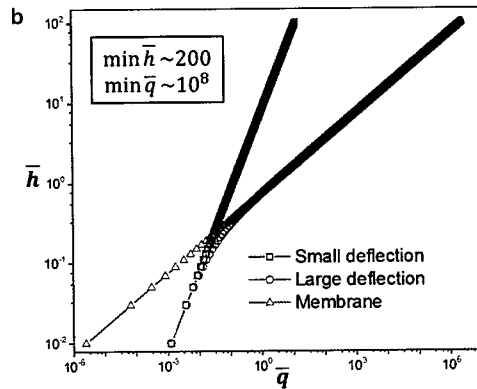
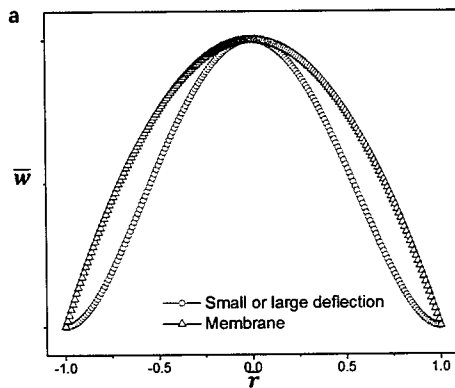


图 3.3 小挠度、大挠度及薄膜解的(a)挠度轮廓和(b)孔内压力-中心位移关系图。

Figure 3.3 (a) Normalized deflection versus radius. (b) Normalized center deflection versus pressure.

ii) 大挠度解[41, 42]。大挠度时, $\frac{t}{a} \ll 1$; $\frac{w}{t} \sim 1$; $\left(\frac{dw}{dr} \right)^3 \sim \frac{dw}{dr}$, 此时方程无法简化, 也没有直接的解析解, 不过很多工作报道了相关的近似解答。其中较为常

用的是基于能量法（类似于 Timoshenko 方法）的解答。通过假设片层挠度为：

$$w = h \left(1 - \frac{r^2}{a^2}\right)^2 \quad (5)$$

其中 h 为片层在中心点处的挠度；并假设中性层的位移为 $u = r(a - r)(c_1 + c_2r + c_3r^2 + \dots)$ ，其中 c_1 等均为常数。根据边界固支的条件，Huang 等人进行了展开两项的解答得到孔内压强-中心点挠度关系为：

$$\frac{qa^4}{64} = \frac{7505 + 4250\nu - 2791\nu^2}{211680(1-\nu^2)} Eth^3 + Dh \quad (7)$$

其中 ν 为片层的泊松比。

iii) 薄膜解[38, 41, 42]。薄膜解是指 $\frac{t}{a} \ll 1$; $\frac{w}{t} \gg 1$; $\left(\frac{dw}{dr}\right)^3 \gg \frac{dw}{dr}$ ，此时片层的弯曲刚度可以忽略，卡门方程也可得到简化为关于径向力的表达式：

$$N_r^2 \frac{d}{dr} \left[\frac{1}{r} \frac{d}{dr} (r^2 N_r) \right] + \frac{Etq^2}{8} r = 0 \quad \text{或关于挠度与位移的表达式：}$$

$$\frac{Et}{1-\nu^2} \frac{dw}{dr} \left[\frac{du}{dr} + \frac{1}{2} \left(\frac{dw}{dr} \right)^2 + \nu \frac{u}{r} \right] = -\frac{1}{2} qr。$$

关于简化的挠度与位移表达式，薄膜解通常假设片层的挠度为：

$$w = h \left(1 - \frac{r^2}{a^2}\right) \quad (8)$$

其中 h 为片层在中心点处的挠度，并近似中性层的位移为 $u = u_0 \frac{r}{a} \left(1 - \frac{r}{a}\right)$ ，其中 u_0 为常数。根据边界固支的条件，可以解答得到孔内压强-中心点挠度关系为：

$$q = \frac{8(23+18\nu-3\nu^2)}{75(1-\nu^2)} h^3 \quad (9)$$

Hencky[38]也更详细的解答了简化的径向力的表达式，通过对径向力展开：

$$N_r = \left(\frac{Etq^2a^2}{64} \right)^{\frac{1}{3}} \sum_{n=0}^{\infty} b_{2n} \left(\frac{r}{a} \right)^{2n} \quad (10)$$

其中 b_{2n} 为常数，周向力与径向力需满足：

$$\frac{d}{dr} (rN_r) - N_{\theta} = 0 \quad (11)$$

同时假设片层的挠度为：

$$w = \left(\frac{qa^4}{Et} \right)^{\frac{1}{3}} \sum_{n=0}^{\infty} a_{2n} \left[1 - \left(\frac{r}{a} \right)^{2n} \right] \quad (12)$$

代入平衡方程可以得到， $b_2 = -\frac{1}{b_0^2}$; $b_4 = -\frac{2}{3b_0^5}$; $b_6 = -\frac{13}{18b_0^8}$; $a_0 = \frac{1}{b_0}$; $a_2 = \frac{1}{2b_0^4}$; $a_4 = \frac{5}{9b_0^7}$ ；其中 b_0 是与边界条件以及片层的泊松比相关的常数。与薄膜解相比，

Hencky 解相当于对挠度及位移进行了更多项的展开。

这里，我们简单在在挠度轮廓及孔内压强-挠度关系上对比小挠度、大挠度

及薄膜解的区别。首先 $\frac{w_{max}}{t} = \bar{h}$; $\frac{w}{t} = \bar{w}$; $\frac{qa^4}{Et^4} = \bar{q}$; $\frac{r}{a} = \bar{r}$; $\frac{u}{a} = \bar{u}$ 无量纲化, 如图 3.3 所示。不难从图 3.3a 发现, 小挠度解与大挠度解在挠度轮廓的假设上相同, 同时由于考虑了弯曲刚度的影响, 它们的轮廓假设与忽略弯曲刚度的薄膜解在孔的边缘处存在差异。此外, 从孔内压力-片层中心挠度图 3.3b 可发现, 大挠度解既考虑弯曲刚度, 又考虑了中性层的变形, 使得其在小变形 ($\bar{h} < 0.1$) 与小变形解十分接近, 同时也在大变形 ($\bar{h} > 1$) 时靠近与薄膜解答。从石墨烯鼓泡的实验结果来看, 薄膜解的轮廓假设可以很好的拟合其原子力显微镜扫描结果, 而且石墨烯的中心挠度都在 100 nm 量级 ($\bar{h} \sim 200 \gg 1$), 更加简化的薄膜解答便可描述其压力-挠度关系。同时考虑到, 薄膜解答中 Hencky 解相当于对挠度及位移进行了更多项的展开。因此, 文献中关于石墨烯鼓泡的分析中更多的采用了边界固支得到 Hencky 解答。

3.2.3 考虑摩擦力的孔外平面应力问题

石墨烯在微孔中压力作用下鼓起时, 孔外的石墨烯可能会向孔内滑动, 此时, 孔边缘处的边界条件远非是以往文献中所认为的固支。我们在这里对孔外石墨烯滑动界面 (包括石墨烯层间界面及石墨烯/硅基体界面) 进行常应力假设, 即界面本构类似于理想塑形, 此时孔外可以简化为常体力 (摩擦力) 的平面应力问题, 与我们在第二章处理的界面问题相似。根据对称条件及弹性力学的知识, 我们可以很容易得到孔外石墨烯片层中平衡方程:

$$\frac{d}{dr}(rN_r) - N_\theta + fr = 0 \quad (13)$$

其中, f 表示 (径向) 摩擦力。我们假设, 在距离孔中心 L 处石墨烯片层不再承受摩擦力, 即 $\frac{L}{a} = \rho$ 时, $N_r = N_\theta = 0$ 。根据此边界条件, 方程 (12) 可以得到解答如下:

$$N_r = fa \left[(2 + \nu) \left(-\frac{1}{3} \frac{r}{a} - \frac{\nu-1}{6(2+\nu)} \rho^3 \frac{a^2}{r^2} \right) + \frac{1+\nu}{2} \rho \right] \quad (14)$$

$$N_\theta = fa \left[(2 + \nu) \left(-\frac{1+2\nu}{3(2+\nu)} \frac{r}{a} + \frac{\nu-1}{6(2+\nu)} \rho^3 \frac{a^2}{r^2} \right) + \frac{1+\nu}{2} \rho \right] \quad (15)$$

3.3 石墨烯界面剪切强度的测量

3.3.1 考虑界面剪切的石墨烯鼓泡分析

文献[8, 20, 33-36]中关于石墨烯鼓泡的分析中通常采用边界固支条件得到 Hencky 解答, 即石墨烯片层在边界处 $u=0$, 可以得到 $b_0=1.669$ (假设石墨烯的泊松比为 0.165)。而实际上由于摩擦力的存在, 边界不可能为固支条件。根据我们在上一节的分析, 边界条件应为空内外石墨烯位移相等, 即 $u_{in} = u_{out}$, 经过简单转换可知, 此边界等价于空内外的周/径向力相等。结合孔内卡门方程的 Hencky 解 (10), (11), 以及孔外的常体力平面应力解 (14), (15) 可得:

$$N_r = fa \left[(2+\nu) \left(-\frac{1}{3} - \frac{\nu-1}{6(2+\nu)} \rho^3 \right) + \frac{1+\nu}{2} \rho \right] = \left(\frac{Etq^2a^2}{64} \right)^{\frac{1}{3}} \left(b_0 - \frac{1}{b_0^2} - \frac{2}{3b_0^5} - \frac{13}{18b_0^8} - \dots \right) \quad (16)$$

$$N_\theta = fa \left[(2+\nu) \left(-\frac{1+2\nu}{3(2+\nu)} + \frac{\nu-1}{6(2+\nu)} \rho^3 \right) + \frac{1+\nu}{2} \rho \right] = \left(\frac{Etq^2a^2}{64} \right)^{\frac{1}{3}} \left(b_0 - \frac{3}{b_0^2} - \frac{10}{3b_0^5} - \frac{91}{18b_0^8} - \dots \right) \quad (17)$$

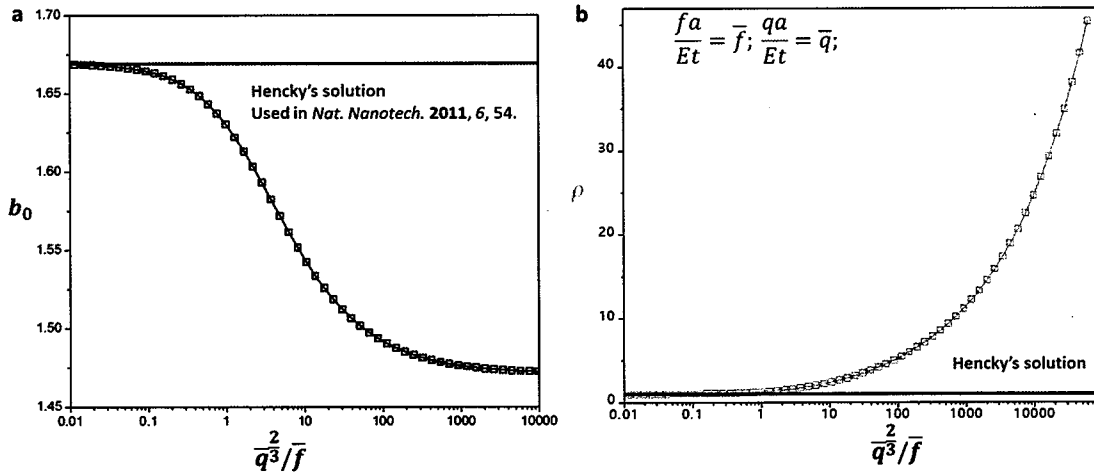


图 3.4 (a)考虑孔外摩擦力后孔内方程解答结果及(b)摩擦力扩展区域与压力、摩擦力大小间的关系。

Figure 3.4 (a) Hencky's solution after considering the out-of-hole frictional force and (b) the frictional area in response to the pressure and the value of frictional force.

我们引入将压力及摩擦力进行无量纲化 $\frac{fa}{Et} = \bar{f}$; $\frac{qa}{Et} = \bar{q}$, 可以得到孔内 Hencky 解答中 b_0 随着孔内压力及摩擦力大小 $\frac{2}{\bar{q}^3}/\bar{f}$ 的变化如图 3.4a。可以看到, 考虑孔外摩

擦后, b_0 随着压强的增加而减小, 或相同压力下, 更小的摩擦力会带来更显著的孔外向孔内摩擦滑入, 引起更小的 b_0 , 关于 b_0 的物理意义我们可以从公式 (12) 进行讨论, 公式 (12) 可以写作为:

$$q = \frac{\zeta Et}{a^4} w_{max}^3 \quad (18)$$

其中 $\zeta = \left(\frac{1}{b_0} + \frac{1}{2b_0^4} + \frac{1}{2b_0^4} + \frac{5}{9b_0^7} + \dots \right)^{-1}$ 。公式(18)给出了孔内压强与孔中心挠度三次方的关系, $\frac{\zeta Et}{a^4}$ 为石墨烯的刚度参数, 作为压强-挠度三次方的线性系数。在过去的固支条件解中, $\zeta \equiv \zeta_0 = 3.10$ (假设石墨烯的泊松比为 0.165), 即孔内压强与孔中心挠度三次方为线性关系, 其线性常数是与石墨烯片层模量相关的刚度常数。我们考虑孔外的摩擦后, 可以发现随着孔内压强增加, 孔外向孔内将产生更多的滑动, ζ 越来越小可以理解为对石墨烯模量的“弱化系数”, 致使孔内压强与孔中心挠度三次方之间的刚度常数越来越小。且当摩擦力较小时, ζ 的弱化趋势将更为明显, 如图 3.4a 所示, 因此, 过去固支边界解可以认为是我们的解答中摩擦力为无穷大, 致使这种摩擦现象可以忽略。这种 3.4b 中也可以看出, 在距离孔中心 ρ 倍半径处, 石墨烯片层不再承受摩擦力, 过去的解答中认为 $\rho = 0$, 即孔外摩擦力无穷大以至于产生任何摩擦区域。我们的解答可以看出, 描述摩擦区域尺寸的 ρ 随着孔内压强增加而逐渐往外扩展, 这种扩展“速率”在摩擦力较小时更为显著。

3.3.2 基于挠度的石墨烯模量及界面剪切强度表征

与国家纳米科学中心合作, 利用聚焦离子束设计了硅片上的微型孔(直径为 5 微米), 用单层及双层石墨烯将其密封并且通过调控孔内实现石墨烯片层的鼓起, 利用原子力显微镜扫描石墨烯鼓起后的挠度场, 如图 3.5 所示。我们首先分析单层石墨烯的鼓泡数据, 其摩擦来源于孔外石墨烯与硅基体。这里, 我们将压设为横坐标, 将 $\frac{\zeta_0}{a^4} w_{max}^3$ (鼓泡中心处的石墨烯片层挠度) 设为纵坐标, 其中 ζ_0 为文献中利用孔边缘固支条件得到了 Hencky 解答结果。我们可以发现, 无论是我们的还是文献中的实验数据只在小压力下可以被固支条件解答描述(即剪切强度无穷大)。在压力较大(大于 0.7 MPa)时, 内压强与石墨烯在孔中心的(最大)挠度三次方展现出非线性, 此时, 需要考虑剪切强度引入“弱化系数”(如我

们上一节所介绍)才可以描述其整个压力-挠度关系。因此,可以根据我们上一节的分析,结合鼓泡实验的挠度结果,来确定石墨烯的模量(370 N/m)以及石墨烯与硅基体之间的剪切强度(3 MPa)。值得一提的是,我们这里测量的石墨烯模量与压痕测量结果相比较,可能的原因是 i) 压痕测量中压头附件石墨烯的非线性导致它们分析出的数据偏小; ii) 以往的测量中没有考虑孔外的摩擦,如图 3.5 的黑线,导致对其挠度测量的高估,杨氏的低估[10-22]。由于目前实验结果不够完整,这里不再进行展开的讨论及分析。

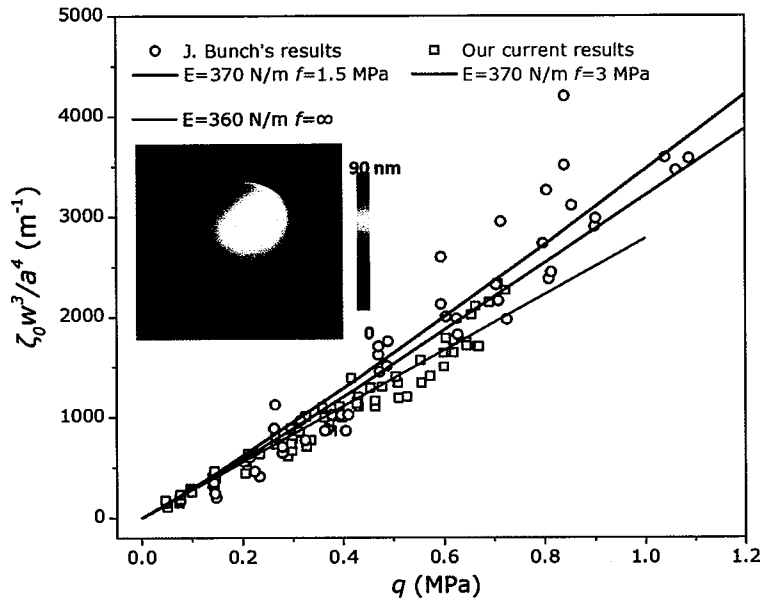


图 3.5 单层石墨烯鼓泡中, 孔内压强与石墨烯在孔中心的(最大)挠度三次方的实验以及理论结果。其中插图为典型的原子力显微镜扫描图片, 红色圆形数据为我们的实验结果, 方形数据为文献中的实验结果。

Figure 3.5 Experimental and theoretical results for the pressure-maximum deflection of graphene.

与单层石墨烯相比, 双层石墨烯有着两倍的厚度, 其孔内压力-最大挠度三次方关系中的刚度常数也有着两倍的提升, 表现为在相同孔内压力下, 双层石墨烯的鼓起高度为单层石墨烯的 1/2, 如图 3.6a 所示。单层石墨烯鼓泡在压力为 0.7 MPa 时, 才展现出可分辨的剪切强度引起的压力挠度非线性, 是由于石墨烯与硅基体之间的剪切强度较高(3 MPa), 使得小压力下孔外向孔内滑动十分微弱。而双层石墨烯的鼓泡非线性在 0.1-0.2 MPa 下便已经十分显著, 这也是公认的双层石墨烯间 vdW 作用下剪切强度较小的体现[37]。较小的剪切强度在引起更显著的非线性同时, 也会导致孔外摩擦区域随着孔内压力增加迅速扩展, 直至双层

石墨烯的边缘 (ρ_{cr}) 处, 如 1.31 节介绍。此时, 上层石墨烯在孔的边缘处不能承担更大的周向及径向力, 同时, 也不能抵抗更高的孔内压力。由于层间较弱的剪切强度, 达到此条件时的孔内压力 q_{cr} 仍然较小, 这使得孔内压力-最大挠度三次方关系中的刚度常数由小压力下的双层 (非) 线性转变为小压力下的单层线性 (非线性可以忽略), 如图 3.6a 所示。根据我们在上一节中考虑孔外剪切强度的孔内大变形方程的 Hencky 解答, 我们可以得到不同层级剪切强度下转变压力 q_{cr} 与双层石墨烯尺寸 (ρ_{cr}) 的关系图如 3.6b。虽然目前的数据不够充分, 但我们可以发现其层间剪切强度均在 0.05-0.1 MPa 之间, 与文献中关于石墨以及多壁碳纳米管层间剪切强度的测量结果在同一量级[43, 44], 也比我们得到的石墨烯/硅基体剪切强度小 1-2 量级。

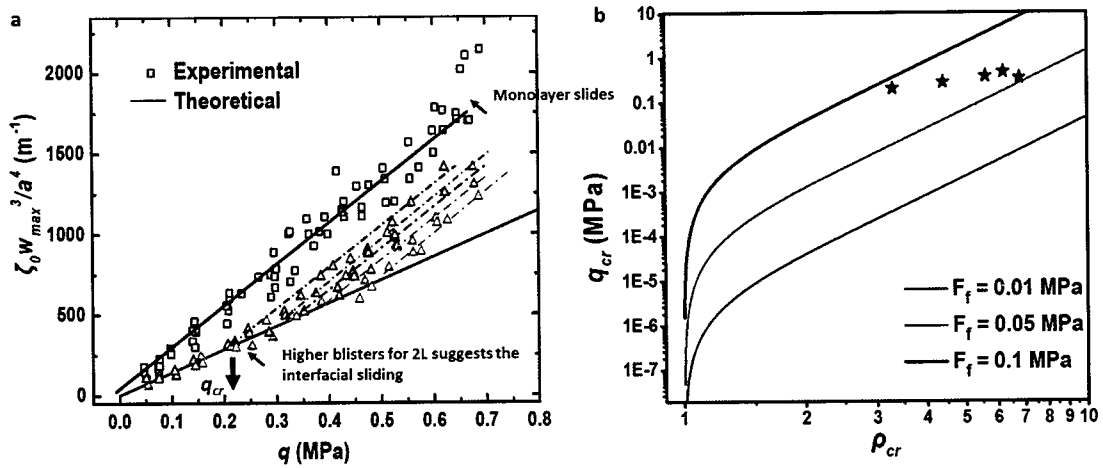


图 3.6 (a) 单层、双层石墨烯鼓泡中, 孔内压强与石墨烯在孔中心的 (最大) 挠度三次方的实验以及理论结果。(b) 双层石墨烯层间在不同剪切强度下表现的临界压力-尺寸关系图。

Figure 3.6 (a) Experimental and theoretical results for the pressure-maximum deflection of graphene. (b) the critical pressure-size relation under different frictional forces between bilayer graphene layers.

3.3.3 基于应变场进行界面参数校正

实际上, 仅通过压力-挠度信息分析石墨烯的模量及剪切强度仍然存在不足。如图 3.5 中, 数据拟合是剪切强度可以在很宽的范围变化, 这导致剪切强度测量不准确的同时也难以确保石墨烯模量的准确预测。而我们对石墨烯片层在孔内外的变形分析, 允许进一步利用应变场对剪切强度校正。如图 3.7, 我们可以看

到, 在考虑孔外摩擦后, 随着孔内压力的增加, 石墨烯孔外会承受由于剪切强度引起周向及径向力 (应变), 即摩擦扩展区域。此区域随孔内压力的增加而向外扩展这一特征 (图 3.5b) 使得今后可以利用拉曼光谱表征来进一步确认以及实现石墨烯层间以及石墨烯/硅基体间剪切强度更精确的测量[26, 45]。此外, 结合我们的压力-挠度分析, 也可以更加准确的测量石墨烯 (以及其他二维材料) 的杨氏模量, 这也使得鼓泡实验中考虑摩擦且实现石墨烯整体变形的表征理论及实验优于过去忽略摩擦或压痕式集中变形分析及实验, 能够给出二维材料模量, 剪切强度等关键参数更加准确的表征。

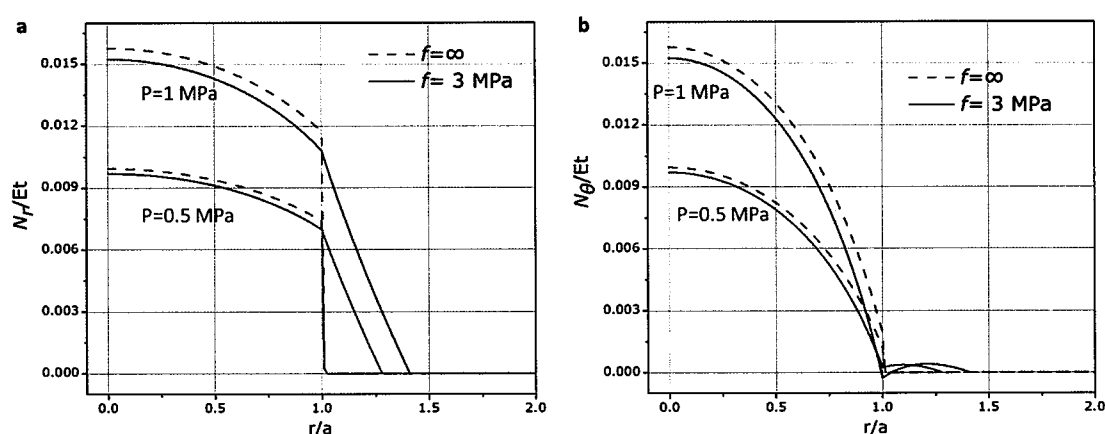


图 3.7 石墨烯片层孔内外(a)径向及(b)周向力分布。

Figure 3.7 (a) radial and (b) circumferential force distribution of graphene sheet in and out-of the hole.

3.4 本章小结

从石墨烯层间的固有力学参数 (如范德瓦耳斯作用下的层间剪切强度或层间剪切强度等) 难以表征出发, 我们在本章中, 尝试建立考虑界面变形的单层及双层石墨烯片层鼓泡的分析模型, 并建立可测量 (如位移、应变) 与石墨烯力学性能及界面参数的关系。结合微纳米加工 (实验设计)、原子力显微镜 (面外位移场) 和拉曼光谱 (面内应变场) 等先进技术, 发展对石墨烯层间剪切强度的实验方法。通过对石墨烯鼓泡的变形分析, 应变场及挠度场的表征, 实现了石墨烯自身杨氏模量、与硅基体间剪切强度以及石墨烯层间范德瓦耳斯作用下剪切强度的测量。我们的工作为正在涌现的二维纳米材及其界面关键力学参数表征

提供有效的纳米力学表征理论及实验方法。

参考文献:

- [1] Geim AK, Novoselov KS. The rise of graphene. *Nature materials* 2007;6:183-91.
- [2] Vaia RA, Wagner HD. Framework for nanocomposites. *Materials today* 2004;7:32-7.
- [3] Wagner HD, Vaia RA. Nanocomposites: issues at the interface. *Materials Today* 2004;7:38-42.
- [4] Kim SJ, Cho KW, Cho HR, Wang L, Park SY, Lee SE, et al. Stretchable and Transparent Biointerface Using Cell-Sheet-Graphene Hybrid for Electrophysiology and Therapy of Skeletal Muscle. *Advanced Functional Materials* 2016:n/a-n/a.
- [5] Kim KH, Oh Y, Islam MF. Graphene coating makes carbon nanotube aerogels superelastic and resistant to fatigue. *Nature Nanotechnology* 2012;7:562-6.
- [6] Qiu L, Liu JZ, Chang SL, Wu Y, Li D. Biomimetic superelastic graphene-based cellular monoliths. *Nature communications* 2012;3:1241.
- [7] Wu Y, Yi N, Huang L, Zhang T, Fang S, Chang H, et al. Three-dimensionally bonded spongy graphene material with super compressive elasticity and near-zero Poisson's ratio. *Nat Commun* 2015;6:6141.
- [8] Koenig SP, Boddeti NG, Dunn ML, Bunch JS. Ultrastrong adhesion of graphene membranes. *Nature nanotechnology* 2011;6:543-6.
- [9] Tan P, Han W, Zhao W, Wu Z, Chang K, Wang H, et al. The shear mode of multilayer graphene. *Nature materials* 2012;11:294-300.
- [10] Wei X, Meng Z, Ruiz L, Xia W, Lee C, Kysar JW, et al. Recoverable Slippage Mechanism in Multilayer Graphene Leads to Repeatable Energy Dissipation. *ACS nano* 2016.
- [11] Song Z, Xu Z. Geometrical effect 'stiffens' graphene membrane at finite vacancy concentrations. *Extreme Mechanics Letters* 2016;6:82-7.
- [12] Wei X, Mao L, Soler-Crespo RA, Paci JT, Huang J, Nguyen ST, et al. Plasticity and ductility in graphene oxide through a mechanochemically induced damage tolerance mechanism. *Nature communications* 2015;6.
- [13] Wang X, Tantiwanichapan K, Christopher JW, Paiella R, Swan AK. Uniaxial Strain Redistribution in Corrugated Graphene: Clamping, Sliding, Friction, and 2D Band Splitting. *Nano letters* 2015;15:5969-75.
- [14] López-Polín G, Gómez-Navarro C, Parente V, Guinea F, Katsnelson MI, Pérez-Murano F, et al. Increasing the elastic modulus of graphene by controlled defect creation. *Nature Physics* 2015;11:26-31.
- [15] López-Polín G, Gómez-Herrero J, Gómez-Navarro C. Confining crack propagation in defective graphene. *Nano letters* 2015;15:2050-4.
- [16] Han J, Pugno NM, Ryu S. Nanoindentation cannot accurately predict the tensile strength of graphene or other 2D materials. *Nanoscale* 2015;7:15672-9.
- [17] Zandiatashbar A, Lee G-H, An SJ, Lee S, Mathew N, Terrones M, et al. Effect of defects on the intrinsic strength and stiffness of graphene. *Nature communications* 2014;5.
- [18] Song Z, Artyukhov VI, Wu J, Yakobson BI, Xu Z. Defect-detriment to graphene strength is concealed by local probe: the topological and geometrical effects. *ACS nano* 2014;9:401-8.
- [19] Zhang T, Li X, Kadkhodaei S, Gao H. Flaw insensitive fracture in nanocrystalline graphene. *Nano letters* 2012;12:4605-10.
- [20] Koenig SP, Wang L, Pellegrino J, Bunch JS. Selective molecular sieving through porous graphene. *Nature nanotechnology* 2012;7:728-32.
- [21] Bertolazzi S, Brivio J, Kis A. Stretching and breaking of ultrathin MoS₂. *ACS nano* 2011;5:9703-9.
- [22] Lee C, Wei X, Kysar JW, Hone J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *science* 2008;321:385-8.
- [23] Guo G, Zhu Y. Cohesive-Shear-Lag Modeling of Interfacial Stress Transfer between a Monolayer Graphene and a Polymer Substrate. *Journal of Applied Mechanics* 2015.
- [24] Jiang T, Huang R, Zhu Y. Interfacial Sliding and Buckling of Monolayer Graphene on a Stretchable Substrate. *Advanced Functional Materials* 2013.
- [25] Gong L, Kinloch IA, Young RJ, Riaz I, Jalil R, Novoselov KS. Interfacial stress transfer in a graphene monolayer nanocomposite. *Advanced Materials* 2010;22:2694-7.
- [26] Wang G, Dai Z, Liu L, Hu H, Dai Q, Zhang Z. Tuning Interfacial Adhesion and its Impact on

- Reinforcing Mechanisms for Monolayer Graphene/Polymer Nanocomposites. *Acs Applied Materials & Interfaces* 2016;In revision.
- [27] Liu Y, Xu Z, Zheng Q. The interlayer shear effect on graphene multilayer resonators. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 2011;59:1613-22.
- [28] Zhang R, Ning Z, Zhang Y, Zheng Q, Chen Q, Xie H, et al. Superlubricity in centimetres-long double-walled carbon nanotubes under ambient conditions. *Nature nanotechnology* 2013;8:912-6.
- [29] Kitt AL, Qi Z, Rémi S, Park HS, Swan AK, Goldberg BB. How graphene slides: Measurement and theory of strain-dependent frictional forces between graphene and SiO₂. *Nano letters* 2013;13:2605-10.
- [30] Deng Z, Smolyanitsky A, Li Q, Feng X-Q, Cannara RJ. Adhesion-dependent negative friction coefficient on chemically modified graphite at the nanoscale. *Nature materials* 2012;11:1032-7.
- [31] Choi JS, Kim J-S, Byun I-S, Lee DH, Lee MJ, Park BH, et al. Friction anisotropy-driven domain imaging on exfoliated monolayer graphene. *Science* 2011;333:607-10.
- [32] Lee C, Li Q, Kalb W, Liu X-Z, Berger H, Carpick RW, et al. Frictional characteristics of atomically thin sheets. *Science* 2010;328:76-80.
- [33] Wang L, Drahushuk LW, Cantley L, Koenig SP, Liu X, Pellegrino J, et al. Molecular valves for controlling gas phase transport made from discrete ångström-sized pores in graphene. *Nature nanotechnology* 2015;10:785-90.
- [34] Boddeti NG, Liu X, Long R, Xiao J, Bunch JS, Dunn ML. Graphene blisters with switchable shapes controlled by pressure and adhesion. *Nano letters* 2013;13:6216-21.
- [35] Boddeti NG, Koenig SP, Long R, Xiao J, Bunch JS, Dunn ML. Mechanics of adhered, pressurized graphene blisters. *Journal of Applied Mechanics* 2013;80:040909.
- [36] Bunch JS, Van der Zande AM, Verbridge SS, Frank IW, Tanenbaum DM, Parpia JM, et al. Electromechanical resonators from graphene sheets. *Science* 2007;315:490-3.
- [37] Liechti KM. Understanding friction in layered materials. *Science* 2015;348:632-3.
- [38] Fichter W. Some solutions for the large deflections of uniformly loaded circular membranes: National Aeronautics and Space Administration, Langley Research Center; 1997.
- [39] Wan K-T, Mai Y-W. Fracture mechanics of a new blister test with stable crack growth. *Acta metallurgica et materialia* 1995;43:4109-15.
- [40] Timoshenko SP, Gere JM. *Theory of elastic stability*: Courier Dover Publications; 2009.
- [41] Wang P, Gao W, Cao Z, Liechti KM, Huang R. Numerical analysis of circular graphene bubbles. *Journal of Applied Mechanics* 2013;80:040905.
- [42] Yue K, Gao W, Huang R, Liechti KM. Analytical methods for the mechanics of graphene bubbles. *Journal of Applied Physics* 2012;112:083512.
- [43] Liu Z, Yang J, Grey F, Liu JZ, Liu Y, Wang Y, et al. Observation of microscale superlubricity in graphite. *Physical review letters* 2012;108:205503.
- [44] Kis A, Jensen K, Aloni S, Mickelson W, Zettl A. Interlayer forces and ultralow sliding friction in multiwalled carbon nanotubes. *Physical Review Letters* 2006;97:025501.
- [45] Wang G, Liu L, Dai Z, Liu Q, Miao H, Zhang Z. Biaxial compressive behavior of embedded monolayer graphene inside flexible poly (methyl methacrylate) matrix. *Carbon* 2015;86:69-77.

第四章 基于强界面作用的三维碳纳米管海绵构筑

4.1 背景介绍

人造具有多孔结构，密度低，比表面积大和高阻尼能力的多孔固体，已广泛用于绝缘，缓冲，浮力，过滤，催化剂载体，吸音和组织支架等应用[1-4]。聚合物海绵是我们最为熟悉的一种，作为结构或功能材料，从耳塞到飞机驾驶舱垫都发挥着至关重要的作用。对于轻质柔性海绵材料，许多应用要求其具有优异的机械稳定性，包括回弹性，一定的荷载能力，抗疲劳性和热稳定性。而聚合物泡沫同时作为典型的粘弹性材料，通常展现出温度和时间依赖蠕变和应力松弛粘等粘弹性行为，这无疑限制了可开发的应用空间及其服役可靠性[5,6]。尽管在过去几十年中，形形色色的高分子材料得以研发使其能够满足各种需求，而利用高分子来设计和制造具有超强机械稳定性的多孔海绵仍是一个巨大的挑战。近期的多孔海绵研究突出了利用纳米材料构筑单元制备的三维宏观多孔聚集体，得到的海绵材料在能量吸收，缓冲和柔性电子器件等方面展现出来巨大潜力[7-13]。此外，纳米构元在宏观尺度仍然保持其多功能性，这使得人造海绵有着更大范围以及更具多样性的应用潜力[14-17]。

在实验可得到的具备不同尺寸及几何特征的纳米构元中，碳纳米管的纤维结构，高抗拉强度，优异热稳定性，低密度，高导电性以及大幅度弯曲变形下的可恢复性等使其极具吸引力[18-21]。实际上，基于碳纳米管制备的宏观海绵状材料很轻易具备多功能性，超轻质 ($<4 \text{ mg/m}^3$) 以及可压缩性，但是，压缩后的回弹性远没有单根碳纳米管优异。例如，取向的碳纳米管阵列可以沿着碳纳米管长度方向进行压缩，但是碳管的屈曲失稳以及管间的相互缠绕等结构限制以及相互吸引使得其宏观阵列在循环压缩下表现出很大幅度的应力松弛及不可恢复变形[7,8,22]。最近，基于碳纳米管制备出了碳纳米管气凝胶或泡沫，碳纳米管在其中组装成数十纳米后的薄壁，薄壁间互相搭接组成了百微米级的孔洞如图 1.11c 所示，导致了极低的宏观海绵密度[23,24]。然而，海绵承受压缩应变时，变形主要来源于薄壁的弯曲即碳纳米管之间的界面滑动，因此，单根碳管的刚度及耐弯曲等优异力学性能都无法有效的被利用。这导致了气凝胶的低压缩模量密度比，同时，在大压缩变形时，气凝胶容易发生结构坍塌，丧失了机械回弹性[24]。因

此, 将碳纳米管以合适的结构进行组装并强化管间界面作用力是制备具有优异机械稳定性碳纳米管多孔材料的关键。

在本章节中, 我们报道基于管间界面设计得到具备优异机械稳定性的三维碳纳米海绵。其中通过化学气相沉积法将单根多壁碳纳米管随机生长类似于“桁架”结构自组装, 通过将管间节点以化学键形式链接保证其界面强度[25-31]。我们对其微结构特点、宏观力学性能、力电耦合等进行了系统的测试, 表明其优异的稳定性。同时, 结合原位压缩实验观察了其微结构对宏观应变响应, 并将其简化为结构模型预测了其弯曲-屈曲变形转变。我们在这章的工作不仅有助于阐释三维碳纳米管海绵的结构及界面特点, 并揭示了其具备优异机械稳定性能的起源, 也为基于碳纳米材料三维宏观多孔材料的微结构界面设计提供有价值的指导。

4.2 材料制备、微结构及界面

4.2.1 化学气相沉积

三维碳纳米管海绵材料由以往报道的化学气相沉积(CVD)法制备[25-28]。首先将茂铁粉末(催化剂前体)溶解于1,2-二氯苯制备浓度为60 mg/mL的溶液, 并将该溶液泵入以0.13 毫升/分钟的速度配备有石英管的CVD炉中, 氩气(2000 毫升/分钟)和氢气(300 毫升/分钟)的混合气流被用作为载气。在这种情况下, 二氯苯被用作新颖碳源扰乱过去纳米管的垂直阵列式生长, 从而得到纳米管以随机方式形成连续堆叠的三维桁架状结构。生长温度固定在860°C及生长时间为4h时, 海绵的堆积厚度可达到8毫米。此外, 宏观碳纳米管海绵的堆积厚度, 密度和具有纳米孔的孔隙率可以通过混合气流速率及生长时间来控制, 我们这里采用的样品密度为15 mg/cm³, 厚度为4毫米。

4.2.2 “桁架”结构及管间强界面

图4.1展示了我们合成的三维碳纳米管海绵的微结构特征。可以看到, 与碳纳米管气凝胶中碳纳米管薄壁不同, 我们的海绵中由直径为30-40纳米的多壁碳纳米管随机搭接为节点而组成三维网络结构。根据我们在上一章节内容可知, 碳

管间的范德华力十分微弱，不足以稳定的支撑碳纳米管网络的变形，因此，增强碳纳米管之间的节点强度是制备具有稳定机械性能的三维碳纳米管海绵的关键。过去分子动力学模拟表明碳纳米管在生长过程中成化学键会致使更小的系统能量，为此，我们采用化学气相沉积方法（系统能量最小化致使碳纳米管的生长）进行碳纳米管海绵构筑[35-37]。为确认我们得到的三维海绵中碳纳米管间并不只是弱范德华力作用，我们进行了透射电镜表征如图 4.1a 和 b。可以发现碳纳米管壁在节点出展现了强化学共价键链接的特征（弯曲的管壁排列），同时，无定型碳在节点处沉积，保证了碳纳米管间的强界面作用。此外，我们对节点出的 EELS 扫描也证实了其碳纳米管在节点处物理性质的改变。因此，在我们的碳纳米管海绵中，碳纳米管是通过强界面作用链接，形成了随机搭接的三维网络结构，这种强的界面作用也为我们接下来讨论的宏观机械性能有着至关重要的影响。

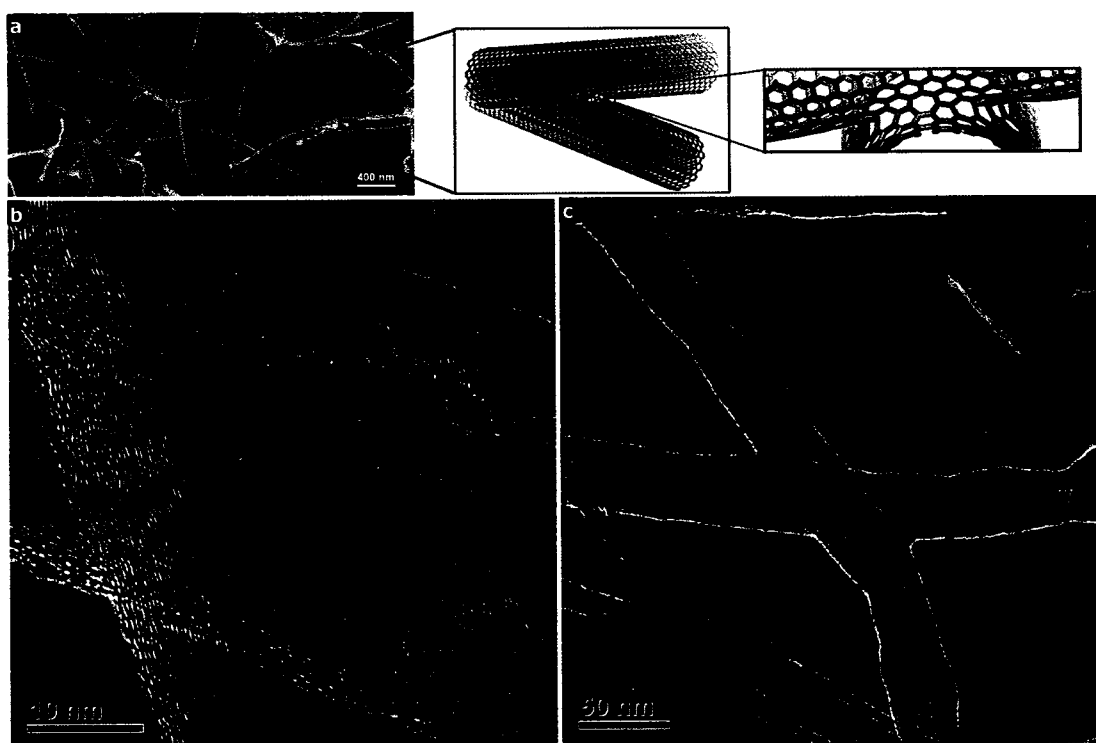


图 4.1 高分辨率扫描电镜及透射电镜下碳纳米管海绵的微结构。(a)桁架状的三维碳纳米管网络。(b)碳纳米管 X 型节点的透射电镜图，两根碳管在节点处的管壁成弯曲形貌。(c)碳纳米管 X 型及 Y 型节点处的无定型碳沉积。

Figure 4.1 High-resolution SEM and TEM of the microstructure of carbon nanotube sponges. (a) SEM images of the 3D truss-like network. (b) High- and low (inset)-magnification TEM images of X-junction of CNTs with a representative schematic image in 1a. Red circle highlights the curved nanotube walls caused by chemically covalent interconnection. (c) High (inset)-and low-magnification hinge-like Y- and X-junction CNTs with a representative schematic image. Amorphous carbons around nanotubes are marked with red arrows.

4.3 三维碳纳米海绵的宏观性能及微结构演化

4.3.1 压缩模式下的准静态性能

系统的表征碳纳米管宏观海绵对变形的响应将有助于我们理解其微结构性能关系。为此，我们首先测试了其在准静态下的压缩应力应变曲线如图 4.2a 所示。我们发现，在加载过程中，碳纳米管海绵展现了常见于多孔材料的三种变形特征[1]：在小于 20%应变时，海绵有着线性的应力应变曲线，模量约为 0.0025 MPa，这在全孔材料中意味着线性的弯曲变形；在应变为 20-60%时，海绵表现出了应力平台区，意味着微结构屈曲失稳；在大变形下，海绵逐渐密实化，伴随着更加陡峭的应力应变关系[24]。但是，与传统多孔材料在高应变下产生不可恢复变形不同，我们的海绵材料在压缩 90%仍然能够保持回弹性。如图 4.2a，对我们的海绵材料进行加载卸载循环时展现了优异的机械稳定性，其线性区的模量只发生了很小的衰减。

4.3.2 压缩模式下的动态性能

为了进一步突出其稳定性，我们选择了商业中最常用同时也具有很好稳定性的聚氨酯海绵作为对比[38]。我们首先在 400 摄氏度下 30-60%应变范围内以 0.016 Hz 对碳纳米管海绵进行了循环加载以表征其机械稳定性，如图 4.2b 插图所示。可以看出，我们的海绵材料在 1000 次的循环中表现出几乎一致的应力应变曲线，在 60%应变时的应力随着应变循环次数的增加只产生了微弱的衰减。此外，这种稳定性在-100 摄氏度及 35 摄氏度下仍然可以保持，表明了其不依赖温度的机械性能。相对比而言，这种机械稳定性并不能再商业聚氨酯海绵中观察到：仅在 300 摄氏度下聚氨酯变化发生部分降解，在负 100 摄氏度下聚氨酯海绵将变为脆性材料，承受压缩后不能回复[14,40]。我们在图 4.2b 中统计了碳纳米管海绵及聚氨酯海绵在 1000 次循环压缩中 60%应变处的应力，可以发现即使在室温时，聚氨酯海绵有这样很大幅度的应力松弛。碳纳米管海绵表现出其优异且不依赖与温度的机械稳定性：在负 100、35 及 400 摄氏度下仅衰减了 5、2 及 3%的峰值应力。

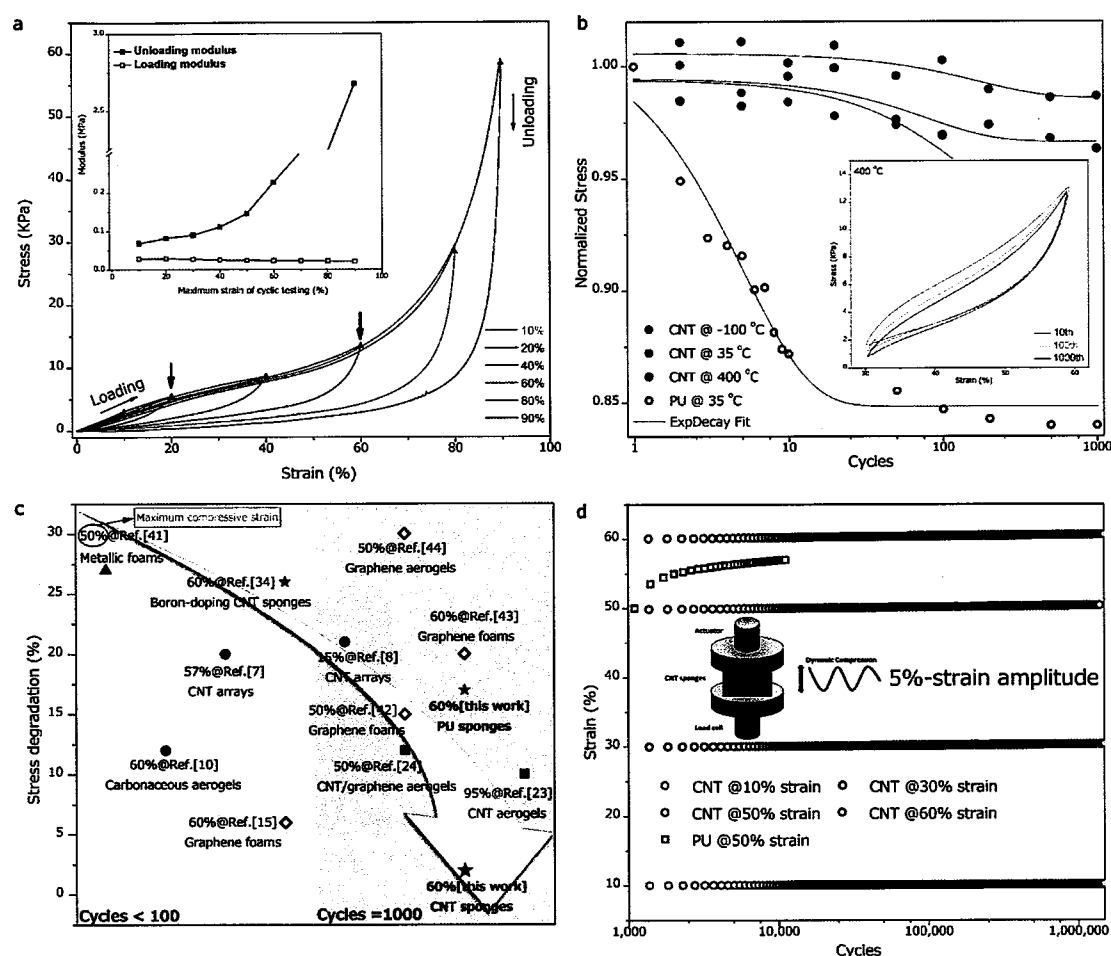


图 4.2 压缩模式下的机械性能及稳定性。(a) 在不同应变水平进行的加载卸载压缩测试。(b) 对碳纳米管海绵及聚氨酯海绵进行 1000 次的循环加载中, 在 60%应变下的应力松弛。(c) 碳纳米管海绵与文献中海绵或多孔材料在应力松弛方面的对比。(d) 碳纳米管海绵及聚氨酯海绵在 50Hz, 5%应变下的疲劳测试。

Figure 4.2 Compressive mechanical property and stability characterizations. (a) Loading and unloading compressive stress-strain curves of nanotube sponges at different set strains of 10, 20, 40, 60, 80 and 90%, respectively. (b) Measured compressive stress response at the strain of 60% with respect to number of cycles. c) Comparison of the relaxation properties of CNT sponges and other materials. Note that the stress degradation of other materials would be different with different densities or loading directions (anisotropy) and we chose the least value (best performance) as their relaxation value. d) Fatigue strain-time for the CNT and PU sponges. Inset: schematic of compressive cyclic testing. Tests are conducted at room temperature, a strain amplitude of 5%, a test frequency of 50 Hz, for the CNT sponges at different set strains of 10, 30, 50 and 60% and PU of 50% strain only.

我们在图 4.2c 中对比了碳纳米管海绵与最近发展的新型多孔材料在应变松弛方面的表现, 包含了金属泡沫[41], 碳纳米管阵列[7,8], 纤维素凝胶[10], 碳纳米管凝胶 [34], 石墨烯泡沫或凝胶[15,42-44], 以及石墨烯碳纳米管杂化泡沫[24]。可以看到, 我们的碳纳米管海绵在更多循环次数更高的循环应变

下展现出了更小的应力松弛[7,8,10,15,24,34,41-45]。此外,碳纳米管海绵还展现出了优异的耐疲劳特性,如图4.2d。在高达60%应变处进行5%应变幅度的3百万次疲劳震荡后,碳纳米管海绵的蠕变应变只有0.7%,而聚氨酯海绵在50%应变下1万次循环后则有着7%的蠕变变形。

4.3.3 碳纳米管海绵微结构演化及分析

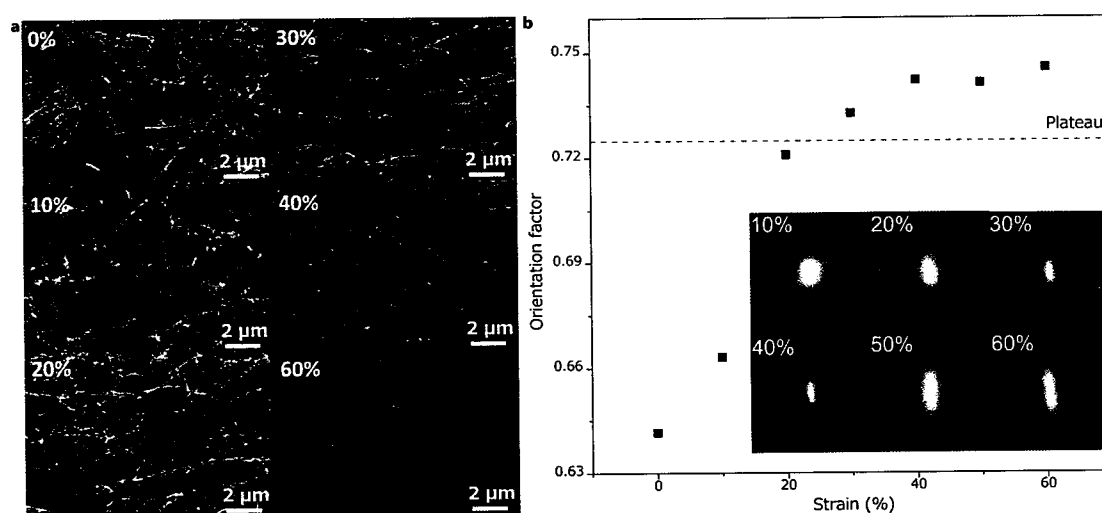


图 4.3 碳纳米管海绵在承受压缩应变时的微结构演化。(a)碳纳米管海绵在不同压缩应变下的微结构扫描电镜照片,其中上下方向为加载方向。(b)对图片进行二维快速傅里叶变换表明其结构的取向。

Figure 4.3 Microstructural evolution of carbon nanotubes sponges under compression. (a) SEM imaging normal to the compression direction, showing an isotropic orientation of microstructure within the sponges at 0% strain and an increasing alignment with increasing strain. (b) Orientation factor (*OF*) as a function of compressive strain. Insets: 2D FFT of the SEM images at various compressive strain.

除了上述宏观测试外,为揭示碳纳米管海绵优异机械稳定性的来源,我们进行了扫描电镜下的原位加载实验,尝试观察微结构演化特征。通过对碳纳米管海绵微结构承受 0-10-20-...-60 应变时原位加载及观察,我们可以发现,三维桁架状碳纳米管三维网络会垂直于加载方向取向,如图 4.3 所示。集中于一个基本单元我们可以发现,在小变形下,碳管网络会发生弯曲变形,如图 4.4 中的示意图所示,导致整体结构的取向。随着宏观应变的增加,水平方向的碳纳米管开始停止其弯曲变形,而垂直方向(加载)的碳纳米管将继续其屈曲变形,即结构由

弯曲变形主导转变为屈曲变形主导。若将单元简化为图 4.4a 中的结构, 我们可以根据结构力学简单分析得到[46], 在屈曲变形后, 结构会处于失稳状态, 这也是在图 4.2a 中所观察到的线性区到平台区转变的原因。更重要的是, 原位加载观察表明, 碳纳米管在发生屈曲时仍然保持着节点处界面的稳定性, 使得的卸载后结构能够无损的回复到原始状态。因此我们着这里可以总结到基于强界面作用的三维碳纳米管海绵表现出宏观机械稳定性的原因如下: i) 相对于金属构元, 高分子链构元甚至是石墨烯构元, 碳纳米管有着更好的抵抗塑形以及断裂的能量, 且对温度不敏感[18]; ii) 碳纳米管海绵中的桁架状结构允许我们更好的传递单根碳纳米管的优异力学性质。在碳纳米管凝胶中, 其变形主要来源于碳纳米管组装的薄壁弯曲变形, 也就是碳纳米管间的界面滑移, 并不能将碳纳米管的刚度以及耐压缩性有效的传递到宏观中。这也是我们的碳纳米管海绵有着更高的比模量的原因, 例如, 在约 5 毫克/立方厘米的密度水平下, 我们的海绵杨氏模量可以是高达 40 千帕, 远优于聚氨酯海绵 (3.7 千帕), 石墨烯泡沫 (<10 千帕) [42], 以及碳纳米管气凝胶 (1.2-10 千帕) [23]; iii) 最重要的是, 碳纳米管管间的强界面作用 (分子水平管间连接包括化学共价连接和无定形碳聚集引起的铰链般的节点), 避免了纳米管网络在大压缩应变下发生结构灾难性坍塌以及保障了可逆的回复变形。

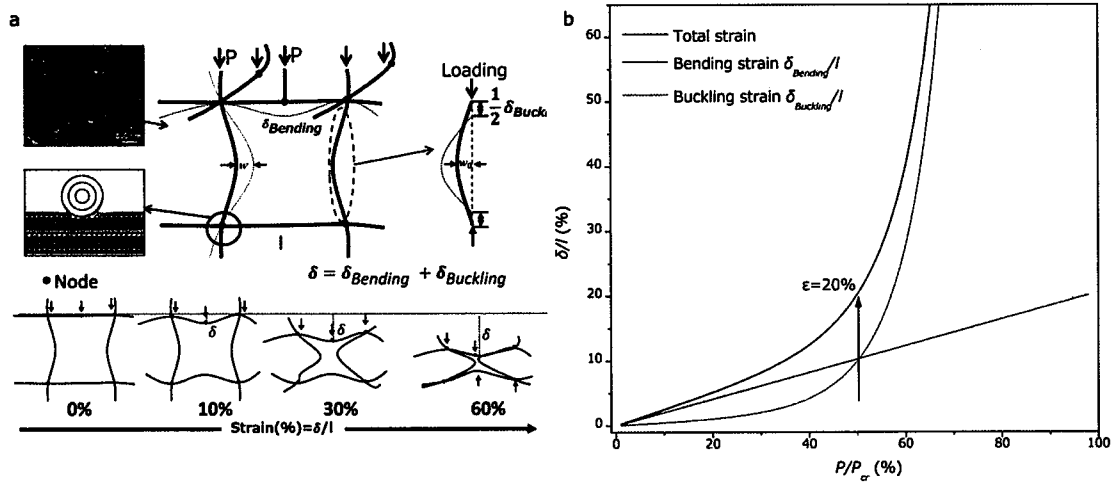


图 4.4 微结构演化简化图。(a) 微结构代表性单元变形示意图。(b) 通过将其简化为梁模型来描述弯曲-屈曲转变引起的宏观变形的平台区。

Figure 4.4 Microstructural evolution model. (a) Schematic description of the unit cell model of the CNT sponge and the evolution in cell structure with strain. Insets: SEM image of truss-like structure at 0% strain and schematic image of inter-tube junction (node). (b) Evolution of total strain, bending strain and buckling strain while the carbon nanotube cell is experiencing increasing compressive load. The total strain is 20% when the buckling strain began to exceed the bending strain.

4.4 本章小结

我们报道基于管间界面设计得到具备优异机械稳定性的三维碳纳米海绵。其中通过化学气相沉积法将单根多壁碳纳米管随机生长类似于“桁架”结构自组装,通过将管间节点以化学键形式链接保证其界面强度。得益于其强界面作用,我们的海绵材料展现出了大压缩变形下的回弹性,高的模量密度比,在宽温度范围内的压缩性能稳定性,抵抗应力松弛能力,以及耐疲劳特性等优异的机械稳定性。结合结构表征及原位压缩实验观察,我们描述了其弯曲-屈曲变形转变引起的应力应变平台区,阐释了三维碳纳米管海绵的结构及界面特点,并揭示了其具备优异机械稳定性能的机制,为基于碳纳米材料三维宏观多孔材料的微结构界面设计提供有价值的指导。

参考文献:

- [1] Gibson, L. J. The mechanical behaviour of cancellous bone. *J. Biomech.* 18, 317-328 (1985).
- [2] Gibson, L. J. & Ashby, M. F. *Cellular solids: structure and properties.* (Cambridge university press, 1999).
- [2] Freyman, T., Yannas, I. & Gibson, L. Cellular materials as porous scaffolds for tissue engineering. *Prog. Mater. Sci.* 46, 273-282 (2001).
- [3] Scheffler, M. & Colombo, P. *Cellular ceramics: structure, manufacturing, properties and applications.* (John Wiley & Sons, 2006).
- [4] Shaw, M. T. & MacKnight, W. J. *Introduction to polymer viscoelasticity.* (John Wiley & Sons, 2005).
- [5] Dai, Z. H. et al. Creep-resistant behavior of MWCNT-polycarbonate melt spun nanocomposite fibers at elevated temperature. *Polymer* 54, 3723-3729 (2013).
- [6] Cao, A., Dickrell, P. L., Sawyer, W. G., Ghasemi-Nejhad, M. N. & Ajayan, P. M. Super-compressible foamlike carbon nanotube films. *Science* 310, 1307-1310 (2005).
- [7] Suhr, J. et al. Fatigue resistance of aligned carbon nanotube arrays under cyclic compression. *Nat. Nanotech.* 2, 417-421 (2007).
- [8] Kim, K. H., Oh, Y. & Islam, M. F. Graphene coating makes carbon nanotube aerogels superelastic and resistant to fatigue. *Nat. Nanotech.* 7, 562-566 (2012).
- [9] Liang, H. W. et al. Macroscopic - Scale Template Synthesis of Robust Carbonaceous Nanofiber Hydrogels and Aerogels and Their Applications. *Angew. Chem. Inter. Ed.* 51, 5101-5105 (2012).
- [10] Mecklenburg, M. et al. Aerographite: ultra lightweight, flexible nanowall, carbon microtube material with outstanding mechanical performance. *Adv. Mater.* 24, 3486-3490 (2012).
- [11] Ozden, S. et al. 3D Macroporous Solids from Chemically Cross-linked Carbon Nanotubes. *Small* 11, 688-693 (2014).
- [12] Lin, Z. et al. In-Situ Welding Carbon Nanotubes into a Porous Solid with Super-High Compressive Strength and Fatigue Resistance. *Sci. Rep.* 5, 11336 (2015).
- [12] Xu, M., Futaba, D. N., Yamada, T., Yumura, M. & Hata, K. Carbon nanotubes with temperature-invariant viscoelasticity from -196 to 1000 C. *Science* 330, 1364-1368 (2010).
- [14] Kuang, J. et al. A hierarchically structured graphene foam and its potential as a large-scale strain-gauge sensor. *Nanoscale* 5, 12171-12177 (2013).
- [15] Wicklein, B. et al. Thermally insulating and fire-retardant lightweight anisotropic foams based on nanocellulose and graphene oxide. *Nat. Nanotech.* 10, 277-283 (2014).
- [16] Kuang, J. et al. Synergistic effects from graphene and carbon nanotubes endow ordered hierarchical structure foams with a combination of compressibility, super-elasticity and stability and potential application as pressure sensors. *Nanoscale* 7, 9252-9260 (2015).
- [17] Falvo, M. et al. Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain. *Nature* 389, 582-584 (1997).
- [2] Baughman, R. H., Zakhidov, A. A. & de Heer, W. A. Carbon nanotubes--the route toward applications. *Science* 297, 787-792 (2002).
- [18] Harrison, B. S. & Atala, A. Carbon nanotube applications for tissue engineering. *Biomaterials* 28, 344-353 (2007).
- [19] Jorio, A., Dresselhaus, G. & Dresselhaus, M. S. *Carbon nanotubes: advanced topics in the synthesis, structure, properties and applications.* Vol. 111 (Springer, 2007).
- [20] McCarter, C. et al. Mechanical compliance of photolithographically defined vertically aligned carbon nanotube turf. *J. Mater. Sci.* 41, 7872-7878 (2006).
- [21] Zou, J. et al. Ultralight multiwalled carbon nanotube aerogel. *ACS Nano* 4, 7293-7302 (2010).
- [22] Sun, H., Xu, Z. & Gao, C. Multifunctional, Ultra - Flyweight, Synergistically Assembled Carbon Aerogels. *Adv. Mater.* 25, 2554-2560 (2013).
- [23] Gui, X. et al. Soft, highly conductive nanotube sponges and composites with controlled compressibility. *ACS Nano* 4, 2320-2326 (2010).
- [24] Gui, X. et al. Carbon nanotube sponges. *Adv. Mater.* 22, 617-621 (2010).
- [25] Gui, X. et al. Recyclable carbon nanotube sponges for oil absorption. *Acta Mater.* 59, 4798-4804

- (2011).
- [26] Gui, X. et al. A Facile Route to Isotropic Conductive Nanocomposites by Direct Polymer Infiltration of Carbon Nanotube Sponges. *ACS Nano* 5, 4276-4283 (2011).
- [27] Zeng, Z. et al. Carbon Nanotube Sponge - Array Tandem Composites with Extended Energy Absorption Range. *Adv. Mater.* 25, 1185-1191 (2013).
- [28] Gui, X. et al. Three-dimensional carbon nanotube sponge-array architectures with high energy dissipation. *Adv. Mater.* 26, 1248-1253 (2014).
- [29] Peng, Q. et al. Graphene Nanoribbon Aerogels Unzipped from Carbon Nanotube Sponges. *Adv. Mater.* 26, 3241-3247 (2014).
- [30] Romo-Herrera, J., Terrones, M., Terrones, H., Dag, S. & Meunier, V. Covalent 2D and 3D networks from 1D nanostructures: designing new materials. *Nano Lett.* 7, 570-576 (2007).
- [31] Leonard, A. D. et al. Nanoengineered carbon scaffolds for hydrogen storage. *J. Am. Chem. Soc.* 131, 723-728 (2008).
- [32] Hashim, D. P. et al. Covalently bonded three-dimensional carbon nanotube solids via boron induced nanojunctions. *Sci. Rep.* 2, 363 (2012).
- [33] Terrones, M. et al. Molecular junctions by joining single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* 89, 075505 (2002).
- [34] Ma, W. et al. High-Strength Composite Fibers: Realizing True Potential of Carbon Nanotubes in Polymer Matrix through Continuous Reticulate Architecture and Molecular Level Couplings. *Nano Lett.* 9, 2855-2861 (2009).
- [35] Torabi, H., Radhakrishnan, H. & Mesarovic, S. D. Micromechanics of collective buckling in CNT turfs. *J. Mech. Phys. Solids* 72, 144-160 (2014).
- [36] Gorna, K. & Gogolewski, S. Preparation, degradation, and calcification of biodegradable polyurethane foams for bone graft substitutes. *J. Biomed. Mater. Res. Part A* 67, 813-827 (2003).
- [37] Guo, A., Javni, I. & Petrovic, Z. Rigid polyurethane foams based on soybean oil. *J. Appl. Polym. Sci.* 77, 467-473 (2000).
- [38] Xu, M., Futaba, D. N., Yumura, M. & Hata, K. Carbon Nanotubes with Temperature - Invariant Creep and Creep - Recovery from -190 to 970° C. *Adv. Mater.* 23, 3686-3691 (2011).
- [39] Schaedler, T. et al. Ultralight metallic microlattices. *Science* 334, 962-965 (2011).
- [40] Qiu, L., Liu, J. Z., Chang, S. L., Wu, Y. & Li, D. Biomimetic superelastic graphene-based cellular monoliths. *Nat. Commun.* 3, 1241 (2012).
- [41] Wu, C., Huang, X., Wu, X., Qian, R. & Jiang, P. Mechanically flexible and multifunctional polymer-based graphene foams for elastic conductors and oil-water separators. *Adv. Mater.* 25, 5658-5662 (2013).
- [42] Hu, H., Zhao, Z., Wan, W., Gogotsi, Y. & Qiu, J. Ultralight and highly compressible graphene aerogels. *Adv. Mater.* 25, 2219-2223 (2013).
- [43] Wu, Y. et al. Three-dimensionally bonded spongy graphene material with super compressive elasticity and near-zero Poisson's ratio. *Nat. Commun.* 6, 6141 (2015).
- [45] Huxley, A. Reflections on muscle. Vol. 14 (Liverpool University Press Liverpool, 1980).
- [46] Timoshenko, S. P. & Gere, J. M. Theory of elastic stability. (Courier Dover Publications, 2009).

第五章 结论与展望

5.1 全文工作总结

石墨烯和碳纳米管有远优于传统材料的力、光、电、热等性能，而其宏观尺度的应用往往需要基于半导体基底设计碳纳米材料微/纳机电系统、基于高分子基体的碳纳米复合材料以及碳纳米材料自组装聚集体。此时，由碳纳米材料及结构与基底形成的界面力学性能对器件的制备工艺、功能性质乃至稳定性和可靠性有着十分重要甚至支配性的影响；纳米复合材料及自组装聚集体中，碳纳米材料与基体界面以及碳纳米材料之间界面的力学行为及性能，对先进材料整体的力学性能、设计与开发及其作为工程结构寿命的精确评价等，也具有举足轻重的影响。本论文开展了碳纳米材料/基体以及层间界面力学表征及优化设计问题研究，主要研究工作总结如下：

石墨烯/基体界面问题。越来越多的文献证明可以通过调控石墨烯纳米复合材料中的界面氢键作用来实现宏观强度与韧性的同时提升。这些氢键作用下石墨烯界面的微观力学行为及性能还没有在实验中得以揭示和评估。通过调控石墨烯宏观材料中氢键来优化设计也会因为缺乏关键的界面参数（如界面剪切强度或摩擦阻力等）而受到限制。本文第二章研究了石墨烯与常用的 PMMA 基体分别在 vdW 作用及氢键作用下界面应力传递。通过发展在传统线性理论外考虑摩擦力的非线性剪滞模型，给出了分析解答来帮助理解石墨烯/PMMA 界面变形时界面剪切应力的演化。进一步借助原位拉曼光谱表征确认并对比了 vdW 及氢键作用下界面参数（界面刚度、强度、摩擦力以及界面粘附能）。我们总结了利用氢键优化设计高性能石墨烯纳米复合材料界面的重要启示，同时我们对氢键作用下的石墨烯/PMMA 微观界面界面参数及其微观界面力学性的表征及描述为基于石墨烯（甚至碳纳米材料）的高性能高纳米复合材料界面优化设计提供基础性指导。

石墨烯层间界面问题。从石墨烯层间的固有力学参数（如范德瓦耳斯作用下的层间摩擦力或层间剪切强度等）难以表征出发，我们在第三章建立了考虑界面变形的单层及双层石墨烯片层鼓泡的分析模型，并推导可测量量（如位移、应变）与石墨烯力学性能及界面参数的关系。结合微纳米加工（实验设计）、原子力显微镜（面外位移场）和拉曼光谱（面内应变场）等先进技术，实现了石墨烯自身

杨氏模量、与硅基体间摩擦力以及石墨烯层间范德瓦耳斯作用下摩擦力的测量。我们的工作为正在涌现的二维纳米材料及其界面关键力学参数表征提供有效的纳米力学表征理论及实验方法。

界面优化设计问题。单根碳纳米管具有纤维状结构，高抗拉强度，优异热稳定性，低密度，高导电性以及大幅度弯曲变形下的可恢复性，而其自组装宏观多孔材料在承受压缩后却展现出较差的结构及性能稳定性。我们在第四章报道了基于管间强界面作用设计得到的具备优异机械稳定性的三维碳纳米海绵。其中通过化学气相沉积法将单根多壁碳纳米管随机生长类似于“桁架”结构自组装，通过将管间节点以化学键形式链接保证其界面强度。得到的宏观海绵展现出了大压缩变形下的回弹性，高的模量密度比，在宽温度范围内的压缩性能稳定性，抵抗应力松弛能力，以及耐疲劳特性等优异宏观性能。结合结构表征及原位加载观察，我们描述了其弯曲-屈曲变形转变引起的应力应变平台区，阐释了三维碳纳米管海绵的结构及界面特点，并揭示了其具备优异机械稳定性能的机制，为基于碳纳米材料三维宏观多孔材料的微结构界面设计提供有价值的指导。

5.2 研究展望

本文开展的基于碳纳米材料微观界面力学表征及优化设计的研究工作，但针对这一界面力学问题的研究，仍需进行大量的探讨以及今后更为细致且深入的工作：

如关于石墨烯/基体界面问题，由于我们实验表征中分辨率的限制，并不能给出更为精确的应变分布结果，这使得非线性模型中的损伤现象很难得以描述。同时，基于石墨烯乃至碳纳米材料的界面作用不仅是简化的范德华作用或氢键作用，往往还有配位键作用、共价键作用以及他们共同存在的作用，基于复杂界面的力学行为及性能表征仍需要进一步的界面化学调控及界面力学模型分析。

关于石墨烯层间界面问题讨论中，目前仅仅依靠挠度数据并不能准确的给出石墨烯自身刚度以及界面摩擦力的精确测量，仍需要应变场的进一步校正。同时，在分析中只考虑了孔外的剪切，而忽略孔内摩擦对表征结果的影响需要进一步的分析。此外，实际摩擦面积很难确定，目前通过将孔外简化为平面应力问题无法给出石墨烯层间固有摩擦力的准确值，同时模型中界面类似理想塑形的假设以及连续介质分析是否适用也需要结合下一步的分子模拟结果进行讨论。