

石墨烯/柔性基底的界面力学性能研究进展

任 文¹, 文 聘¹, 何大平^{1,2}

(1. 武汉理工大学理学院, 武汉 430070; 2. 武汉理工大学硅酸盐建筑材料国家重点实验室, 武汉 430070)

摘 要: 石墨烯作为一种新型碳纳米材料, 因其优异的力学、电学和热学性能, 在柔性电子器件领域具有巨大的应用潜力。在柔性器件中, 石墨烯/柔性基底的界面力学性能决定了器件性能的可靠性。基于此, 从实验测试技术(Raman 光谱、原子力探针技术和鼓泡实验)和理论计算模型(一维线性模型、一维非线性模型、双线性内聚力模型及二维非线性模型)2 个方面综述了石墨烯/柔性基底的界面力学性能最新研究进展, 并介绍了基于界面力学研究的石墨烯柔性器件相关应用及难点, 最后展望了后期研究与应用方向。

关键词: 石墨烯; 柔性基底; 界面力学性能; 测试技术; 计算模型

中图分类号: TB321 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)07-1810-11

网络出版时间: 2022-05-30



Recent Development on Interfacial Mechanical Properties of Graphene/Flexible Substrate

REN Wen¹, WEN Pin¹, HE Daping^{1,2}

(1. School of Science, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;

2. State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: As a carbon nanomaterial, graphene exhibits the superior mechanical, electrical and thermal properties, indicating an enormous application potential in the field of flexible electronic devices. In flexible devices, interfacial mechanical performance between graphene and flexible substrate can determine the reliability of devices performance. This review represented recent development on the interfacial mechanical performance of graphene/flexible substrate, *i.e.*, experimental technology (by Raman spectroscopy, atomic force microscopy and pressurized blister test) and theoretical calculation model (shear-lag theory, nonlinear shear-lag analysis, bilinear cohesive law and two-dimensional nonlinear shear-lag mode). In addition, the relevant applications and difficulties of flexible graphene devices based on its interfacial mechanical research were also introduced. Finally, the future research and application were prospected.

Keywords: graphene; flexible substrate; interfacial mechanical properties; testing technology; calculation model

自 2004 年被发现后, 石墨烯作为一种新型碳纳米材料, 其独特的二维结构, 优异的导电性、导热性和高强度、高弹性^[1-4], 使其在柔性电子器件领域显示出巨大的应用潜力, 例如可用于制作传感器、光电子器件、超级电容器等多种监测人体健康状况装置或储能装置^[5-13]。通常为进一步提高柔性电子器件的柔性, 用高分子聚合物等柔性材料作为基底, 将石墨烯与柔性材料复合, 而石墨烯/柔性基底复合

结构的界面主要靠 van der Waals 力结合, 在拉伸、压缩等外力作用下, 应力通过界面传递, 界面可能会发生相对滑移甚至脱黏^[14-22], 从而导致界面失效, 柔性器件无法正常使用, 可见石墨烯/柔性基底复合结构的界面的性能直接决定了其宏观器件应用的可靠性。

此外, 原子级厚度的石墨烯具有超高的比表面积, 使其对界面作用力非常敏感, 在材料体系中的

收稿日期: 2021-12-02。 修订日期: 2022-02-18。

基金项目: 国家自然科学基金(11902232)。

第一作者: 任 文(1988—), 女, 博士研究生。

通信作者: 何大平(1984—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-12-02. Revised date: 2022-02-18.

First author: REN Wen (1988—), female, Doctoral candidate.

E-mail: renwen@whut.edu.cn

Correspondent authors: HE Daping (1984—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: hedaping@whut.edu.cn

界面问题更加显著, 因此从基础研究的角度来看, 石墨烯界面力学问题更具有研究代表性, 可为其它纳米尺度下的微观界面力学研究提供体系借鉴^[23-25]。因此, 石墨烯/柔性基底间的界面力学行为及性能研究意义重大, 从界面结合状态的定性分析到宏观性能的定量调控都需深入探究。

基于此, 本文从实验测试技术和理论计算模型 2 个方面综述了石墨烯/柔性基底的界面力学性能最新研究进展, 其中, 实验测试技术主要包括 Raman 光谱、探针技术和鼓泡法; 理论计算模型主要包括一维线性模型(经典剪切滞后模型)、一维非线性模型、双线性内聚力模型及二维非线性模型。以期能进一步促进石墨烯/柔性基底复合结构界面力学的基础研究工作, 同时为其在柔性电子器件领域的实际应用提供理论指导和技术支撑; 另外为其它二维纳米复合材料的界面力学研究提供理论依据和方法借鉴。

1 实验测试技术

纳米尺度的界面力学问题研究需要更精细的实验测试手段。目前针对石墨烯复合材料界面力学性能研究的实验测试技术主要包括 Raman 光谱、原子力探针技术(AFM)和鼓泡实验, 其中, Raman 光谱主要用来监测界面应力传递; AFM 探针技术可用来研究界面的摩擦特性; 鼓泡实验可用于测量界面的黏附能。由于微观界面力学问题复杂, 往往在研究过程中不是单一使用某种测试方法, 而是多种方法配合使用, 从而实现界面力学问题的定性分析到定量评估或调控的飞跃。

1.1 Raman 光谱

Raman 光谱可揭示材料晶体结构和声子能量色散等信息^[26-27]; 当材料在外力作用下产生变形时, 其微观晶格会产生相应的振动, 因此可通过 Raman 特征峰的改变来了解材料的应变情况^[28]。作为一种新的微观实验力学测试技术, Raman 光谱已成为微纳米力学领域中最具发展潜力的表征手段之一, 目前这种快速无损的检测方法已被广泛应用于碳纳米管、富勒烯的研究中^[29-30]。

已有研究表明, 石墨烯的 Raman 特征峰对应力响应明显^[31-33]。在拉应力作用下, 由于碳-碳键的拉伸, 石墨烯 Raman 特征峰会向低波数位移(红移); 在压应力作用下, 则会由于碳原子间距离的减小, 石墨烯 Raman 特征峰向高波数位移(蓝移)^[31]。由于 Raman 光谱能直接给出材料的应变/应力信息, 已成

为目前关于石墨烯界面力学行为实验研究的主要手段^[14,19,34-37]。

通过对柔性基底采取不同的加载方式, 研究者们^[14,18-19,34-36,38-45]系统研究了不同类型的应变对石墨烯/柔性基底复合界面力学性能的影响。

1.1.1 对柔性基底施加拉伸应力 2008 年 Ni 等^[38]最先在高分子基体聚对苯二甲酸乙二醇(PET)上进行了石墨烯的轴向拉伸加载, 在基体上施加高达 0.8% 的拉伸应变, 发现石墨烯 Raman 光谱的 2D 峰和 G 峰均发生了显著的红移。证明了该弹性基体可以承受这么大的应变, 而且 Raman 光谱是可用于监测应变的超敏感工具。Mohiuddin 等^[39]也在 PET 上进行了石墨烯的单轴拉伸试验, 发现石墨烯 Raman 光谱的 G 峰在拉伸应变作用下, 会发生分裂; 随着应变的增大, 分裂加剧, 分裂的 2 个峰均发生红移。在较小应变作用下, 2D 峰也会发生红移, 但不会发生分裂(如图 1 所示)。Huang 等^[40]系统研究了单轴拉伸应力下, 聚二甲基硅氧烷(PDMS)基底上单层石墨烯的 Raman 光学声子。研究发现石墨烯的 Raman G 峰和 2D 峰均显示出显著的红移; 而且由于应力诱导的对称性破坏, G 峰会分裂成 2 个亚峰。Gong 等^[34]利用 Raman 技术监测了拉伸应变下与卸载后, 光刻胶/石墨烯/聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)“三明治”结构界面的切应力传递和界面破坏的过程, 发现应力是从聚合物基底传递到单层石墨烯上(石墨烯作为增强相); 并且观察到受较大应变载荷时, 石墨烯与基底间的应力传递是通过界面摩擦进行的。Young 等^[35]利用 Raman 光谱研究了拉伸应变下, 双薄层聚合物 PMMA 基体包夹单层石墨烯的“三明治”复合结构中石墨烯面内的应力分布规律。附加应变在 0.6% 以下, 石墨烯面内应变分布保持相对均匀; 附加应变超过 0.6% 后, 石墨烯面内应变分布高度不均。这个应变分布的变化是由于裂纹发展引起的。Jiang 等^[14]利用原位 Raman 光谱技术, 对置于单轴拉伸基底上石墨烯的应变进行了测量, 发现当基底受较大拉伸载荷时, 界面通过纳米摩擦作用进行切应力传递。Xu 等^[18]通过显微拉伸试验和 Raman 光谱的原位测量方法, 获得了单轴拉伸加载和卸载循环条件下, 整个石墨烯面内的形变, 阐述了石墨烯与柔性基底间界面的状态(完全黏合, 滑移或部分脱黏, 完全脱黏)。讨论了界面应力传递和界面在加载卸载过程中从一个状态到另一个状态的演变, 并且获得了诸如界面剪切强度的力学参数这些定量分析, 证实了大尺寸石墨烯与 PET 基底的界面相对薄

弱。此外, Xu 等^[19]还利用原位 Raman 实验方法, 测量了 7 个不同长度的石墨烯与 PET 基底间的界面机械性能参数, 探究了应力传递过程中石墨烯切向边缘的尺寸效应。界面剪切应力表现出尺寸效应, 其值随石墨烯长度的增加而显著减小; 但是, 界面的最终断裂强度是恒定值, 与石墨烯长度无关。Dai 等^[36]通过 Raman 实验手段得到单层机械剥离的长度为 9 μm 的石墨烯与 PMMA 基底间界面应力传递的临界应变为 0.7%, 界面间最大切应力为 0.45 MPa。

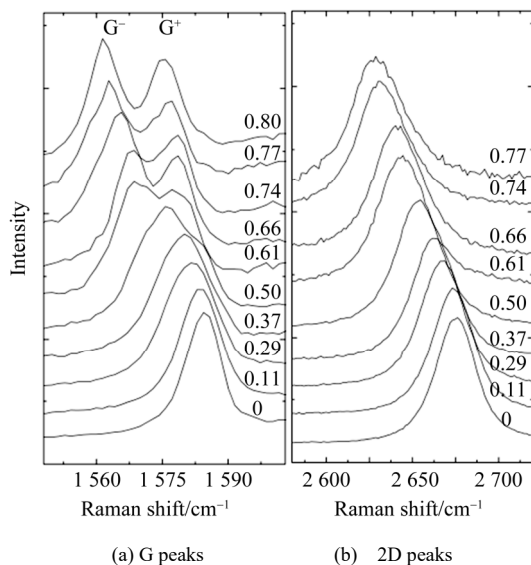


图 1 G 峰和 2D 峰随单轴应变的变化^[39]

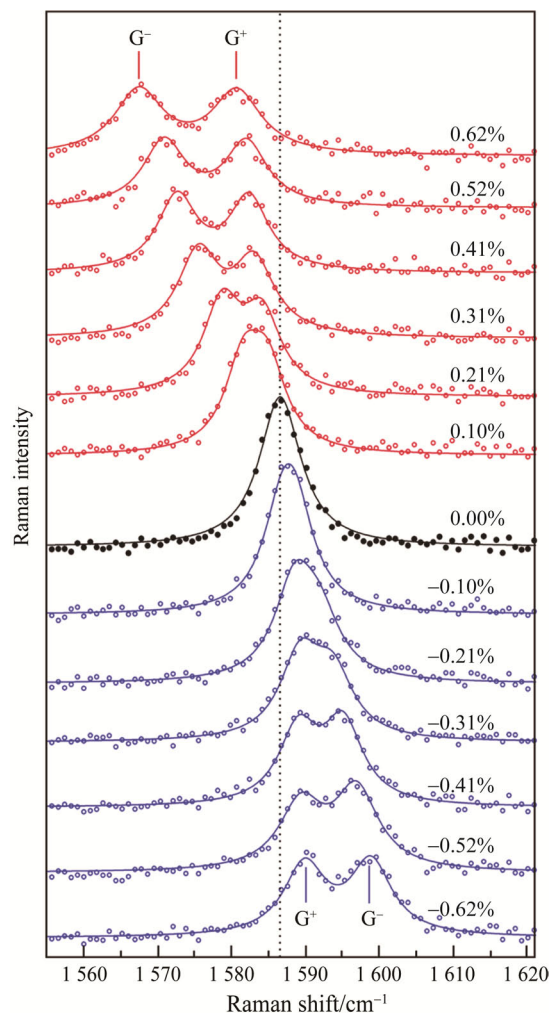
Fig. 1 G and 2D peaks as a function of uniaxial strain^[39]

1.1.2 对柔性基底施加压应力 Proctor 等^[41]利用原位 Raman 技术, 研究了在较高的压应力作用下, 石墨烯与硅基底的界面结合情况, 发现界面黏合程度与石墨烯膜的厚度有关。Androulidakis 等^[42]通过监测不同轴向压力作用下, 一系列不同尺寸的嵌入聚合物基体的长方形单层石墨烯片的 2D Raman 光谱波峰的转变, 获得了界面断裂临界应变。而且发现首次失效的临界应变平均值为-0.6%, 而且与石墨烯片尺寸无关, 对应的屈服应力高达-6 GPa。此外还发现黏附在聚合物上的石墨烯片在固定应变值下发生弯曲, 并伴随有 1~2 nm 的褶皱。Wang 等^[43]利用原位 Raman 光谱系统探究了 PMMA/石墨烯/PMMA 复合结构的石墨烯面内双轴压缩行为。随着压应变的增加, G 峰的位置转变显示出 3 个阶段的特征(弹性变形, 局部欧拉弯曲和连续压缩)。研究还发现在较低的应变下, 嵌入基体的石墨烯片表现出可逆的压缩循环回复; 当压力应变进一步增大时, 石墨烯片上的应变分布变得不均匀, 界面发生脱黏。证明了石墨烯基柔性电极的机械稳定性极

大地取决于变形模式、外加应变和界面结合情况。

1.1.3 对柔性基底分别施加拉伸应力和压应力

Tsoukleri 等^[44]分别在拉伸和压缩条件下, 通过监测 Raman 2D 峰的转换获得了界面应力传递效率。在拉伸条件下, 2D 峰发生红移, 嵌入弹性基体 PMMA 的单层石墨烯片可承受高达 1.3% 的拉伸应变; 而在压缩条件下, 2D 峰发生蓝移, 石墨烯片约在 0.7% 压缩应变下发生弯曲。如此高的临界弯曲应变也证实了嵌入基体的单层石墨烯具有相对较高的弹性刚度。Frank 等^[45]利用原位 Raman 技术, 通过表征 G 峰或 2D 峰, 同时监测了一系列拉伸或者压缩的轴向应变下, PMMA 基体上石墨烯的力学响应。研究发现, 在拉伸应变或者压应变作用下, G 峰均会发生分裂(如图 2 所示)。



Positive values for tensile and negative for compressive strain.

图 2 石墨烯的 Raman G 峰随单轴应变的变化^[45]

Fig. 2 G band Raman spectra of graphene flake under uniaxial strain^[45]

综上所述^[14,18–19,34–36,38–45]可以发现, 利用 Raman

光谱技术, 可根据特征峰的变化, 来定性观察石墨烯上的应力变化趋势: 当基底受到拉应变时, 石墨烯的 Raman G 峰和 2D 峰均会发生显著的红移; 而在基底受到压应变时, 石墨烯的 Raman G 峰和 2D 峰均会发生蓝移。可见 Raman 光谱技术是探究复合界面力学问题的有效工具, 而且不会对材料产生破坏性影响。但是, 当外加应变较大时, 石墨烯面内应力分布不均匀, 实验所测得的石墨烯上应变大小会受到测量位置的影响, 数据波动较大; 而且, 必须进行大量实验测试, 才能定量评估界面应力的传递效率或者找到复合界面结合状态变化的临界点(界面发生相对滑移或者界面完全脱黏)。

1.2 探针技术

AFM 探针技术是表征石墨烯的有用工具。用接触成像模式, 它可以简单准确的分辨出石墨烯的层数^[46], 也可以精确探测到石墨烯的变形和摩擦等微小作用力。

Lee 等^[47]通过 AFM 探针技术探究了拉伸状态下, 不同厚度的石墨烯膜的摩擦力学特性。研究发现, AFM 探针尖端与石墨烯间的摩擦力随着石墨烯膜层数的增加而减少, 但是与基底无关。Wei 等^[48]通过探针技术探究了多层石墨烯体系中层间滑移对于摩擦特性和力学性能的影响, 然而仍然缺乏对于层间耦合作用的定量分析。Koenig 等^[49]用 AFM 技术测量了石墨烯薄膜的形状, 并通过其最大挠度和半径进行参数化, 得到了单层石墨烯的黏附能为 $(0.45 \pm 0.02) \text{ J/m}^2$; 2~5 层石墨烯薄膜的黏附能为 $(0.31 \pm 0.03) \text{ J/m}^2$ 。

Yoon 等^[50]通过环氧黏接技术将铜/二氧化硅/硅基底上生长的单层石墨烯与基底连接起来, 再进行双悬臂梁断裂试验用机械力剥离石墨烯, 利用 AFM 技术, 测量了裂纹扩展过程中的载荷-位移曲线, 推算出石墨烯与铜基底的黏附能。Lanza 等^[51]探究了粗糙基底上石墨烯膜的形态和性能, 发现粗糙度会减小石墨烯与基底的界面黏附能。Scharfenberg 等^[52]利用 AFM 技术探究了存在微观褶皱的金属基底上几层石墨烯薄膜的黏附能和弯曲刚度, 得到界面黏附能为 1.1 eV/nm^2 。此外, Scharfenberg 等^[53]还利用 AFM 技术探测了 1~17 个原子层厚度的石墨烯膜与基底表面的结合情况, 测得层间滑移时石墨烯的弯曲刚度、黏着力和临界应力。并且发现黏附在基底上的石墨烯会引起基底的大幅变形; 石墨烯厚度越大, 基底变形越大。

综上所述^[46-53], AFM 探针技术可以探究复合界

面的摩擦特性, 测得界面的黏附能等力学性能。但是, 测试结果会受到压头尺寸、形状及位置和材料的形貌特征影响, 因此需要进行大量实验测试点, 从而降低实验结果的分散性。

1.3 鼓泡法

鼓泡实验^[54]是将附着在硅基底上的石墨烯样品放入高压釜中, 利用增压泵向高压釜内充入氮气, 通过调控气压, 使石墨烯产生不同程度的鼓起。在初始状态下, 石墨烯所覆盖圆孔内的气压等于大气压, 石墨烯呈现相对平整的表面形貌; 随着高压釜内压力的升高, 石墨烯被氮气压向孔内; 当样品在加载压力下放置一周时间, 氮气会通过石墨烯与硅基底的界面缓慢渗入孔内, 直到与孔外的气压持平, 从高压釜取出样品, 孔内的压力高于大气压, 石墨烯向上鼓起, 形成一个半球形的鼓泡。

Wang 等^[54]通过鼓泡法(如图 3 所示)首次测量出双层石墨烯层间剪切应力为 40 kPa , 而单层石墨烯与二氧化硅基底的界面剪切强度则要高很多, 其值为 1.64 MPa 。此外还证明了气泡外边缘的剪切区域会连续扩展。Koenig 等^[49]采用鼓泡法对石墨烯实施可控加载, 探究了石墨烯在不同压力下的形貌尺寸, 进而计算出不同层数石墨烯与硅基底的界面黏附能。

利用鼓泡法, 可以测量出界面间的黏附能, 但是鼓泡法忽略了鼓泡过程中孔外的界面剪切变形, 同时还忽略了多层石墨烯的影响, 也没有考虑界面间的相对滑移。因此, 对于探究实际应用器件中复合界面的力学问题, 该方法还是很有局限性。

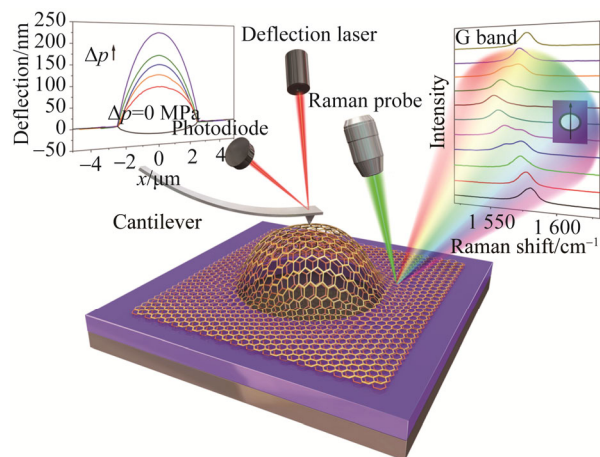


图 3 双层石墨烯鼓泡装置和表征示意图^[54]

Fig. 3 Schematic diagram of a bilayer graphene bulging device and characterizations^[54]

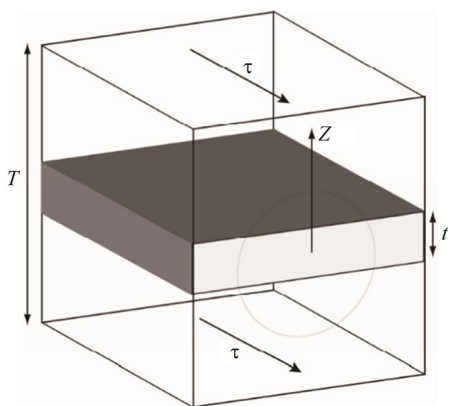
2 理论计算模型

利用仪器实验测试技术直接得到的数据可直观

反映界面状态的基本情况, 可对界面行为和性能进行定性分析。界面力学问题的深入研究, 还需要理论计算模型, 从而对界面性能进行快速定量评估或调控。

2.1 一维线性模型

Gong 等^[34]最先将 Cox^[55]提出的针对传统纤维复合材料的经典剪滞模型应用于光刻胶/石墨烯/聚甲基丙烯酸甲酯“三明治”结构的界面分析。基于石墨烯的面内应变分布, 通过一维线性剪滞模型与实验结果进行拟合对比, 获得了界面应力传递效率的参数及界面剪切强度。该研究应用的剪滞模型(如图 4 所示)的基本理论如下。



Shear stress τ , acts at a distance z from the flake center.

图 4 剪切滞后模型(薄片嵌入树脂中)^[34]

Fig. 4 Model of a flake within a resin used in shear-lag theory^[34]

假设弹性应力是通过界面剪切从基体传递到纤维上的。薄片单元上界面剪切力与拉力的平衡可用于确定薄片端部附近的界面剪切应力 τ_i 与薄片上应力 σ_f 的关系。主要假设界面剪切应力作用下的力 σ_f 与薄片中心轴向应力变化所产生的力 $d\sigma_f$ 相平衡。这样, 如果下图 5 所示的单元具有单位宽度, 则有式(1):

$$\frac{d\sigma_f}{dx} = -\frac{\tau_i}{t} \quad (1)$$

式中: x 为石墨烯片上的位置; t 为石墨烯片的厚度。

利用该经典剪滞模型, 可以得到薄片上的应力分布最终计算公式如式(2)和式(3)所示(关于距离 x 的函数方程):

$$e_f = e_m \left[1 - \frac{\cosh\left(ns \frac{x}{l}\right)}{\cosh(ns/2)} \right] \quad (2)$$

其中:

$$n = \sqrt{\frac{2G_m}{E_f} \left(\frac{t}{T} \right)} \quad (3)$$

其中: e_m 为施加在基体上的已知应变; e_f 为沿着单层石墨烯片上位置 x 变化而变化的应变; G_m 是基体的剪切模量; E_f 为石墨烯片的弹性模量; l 为石墨烯片的长度(沿 x 方向); t 为石墨烯的厚度; T 为基体树脂的总厚度; s 为 l 与 t 的比值($s=l/t$)。可以看出参数 n 衡量界面应力传递效率普遍适用; 而参数 ns 与石墨烯片的形态和界面间相互作用程度都相关。

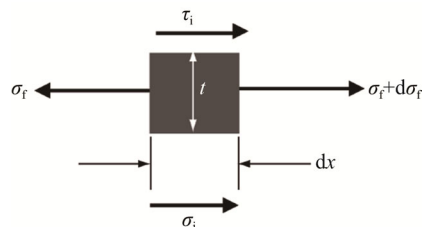


图 5 在厚度单元 t 的复合材料中, 作用于长度单元 dx 上的应力平衡^[34]

Fig. 5 Balance of stresses acting on an element of length, dx , of the flake of thickness, t , in the composite^[34]

利用式(2)可以获得沿着拉伸轴 x 方向不同外加应力下, 石墨烯上的应变分布, 如图 6 所示。再通过拟合计算可以得到界面剪切强度等评估界面结合强度的定量化参数。

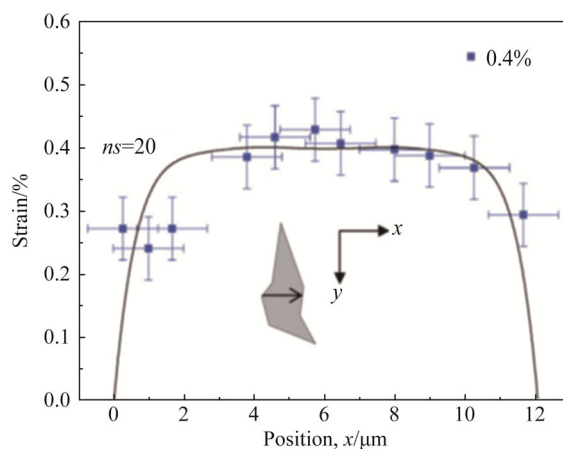


图 6 0.4%基体应变下石墨烯上的应变分布^[34]

Fig. 6 Distribution of strain in the graphene at 0.4% matrix strain^[34]

2.2 一维非线性模型

Cox^[55]提出的剪切滞后模型是针对传统纤维与弹性基底复合材料的, 且基于以下 5 点假设条件:

- 1) 纤维与基底均为弹性;
- 2) 纤维与基底之间的界面结合完好, 即界面间没有相对滑移;
- 3) 纤维端部没有载荷传递;
- 4) 忽略纤维端部的应力集中;
- 5) 界面剪切应力与纤维在某一点的位移和基

体在同一点的位移之差成正比。

所以,当石墨烯/柔性基底复合结构的界面发生相对滑移甚至脱黏时,该剪切滞后模型将不再适用评估界面应力的传递效率。基于此,Jiang 等^[14]考虑了石墨烯在变形过程中与基底的相对滑移,提出了非线性剪滞模型,主要是在界面相对滑移区,将经典剪切滞后模型进行了修正和优化。

当 $\varepsilon_m > \varepsilon_c$ 时(界面发生相对滑移),通过式(4)可得到滑移区的尺寸:

$$\coth[\beta(L/2-s)] + \beta s = \frac{\beta E_{2D} \varepsilon_m}{\tau_c} \quad (4)$$

其中: ε_c 为界面开始滑移的临界应变; ε_m 为外加轴向应变; L 为石墨烯长度; βL 为基于石墨烯上的应变分布的剪切滞后参数; $E_{2D}=350 \text{ N/m}$, 为石墨烯的弹性模量; τ_c 为界面剪切强度; s 为滑移区长度。归一化的滑移区大小与附加应变关系如图 7 所示。

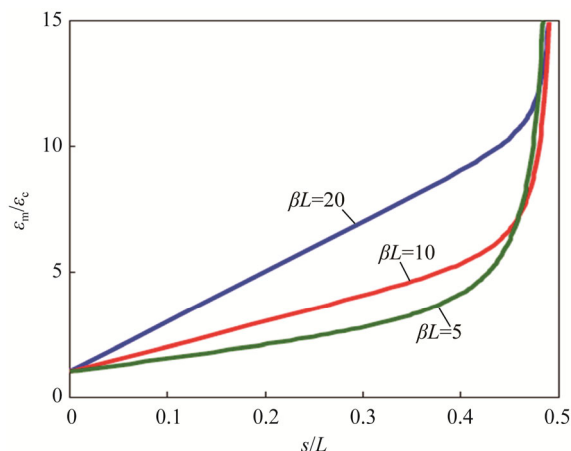
Jiang 等^[14]利用一维非线性剪滞模型算得单层机械剥离的石墨烯与 PET 基底间界面应力传递的临界应变为 1.2%, 界面间最大切应力为 0.46~0.69 MPa。同时通过卸载过程中形成的褶皱形貌获得了界面的黏附能^[14]。

此外, Anagnostopoulos 等^[56]在光刻胶/甲基丙烯酸甲酯基底上单层石墨烯片的边缘进行了步长为 100 nm 的更精细的 Raman 线扫,发现在距边缘约 2 μm 的区域内,石墨烯片上轴向应力分布规律偏离了经典剪切滞后模型的预测。

Xu 等^[18]研究了化学气相沉积法(CVD)制备的大尺寸(长 10 mm, 宽 3 mm)单层石墨烯与柔性基底的界面力学性能。研究发现,决定边缘结合状态的临界应变为 0.5%与 PET 上应变相等;切向开始脱黏的临界应变为 2%;可传递到石墨烯上的最大应变为 1.02%。在此工作的基础上,Xu 等^[19]还通过监测从宏观(1 cm)到微观(50 μm)一共 7 个不同长度的石墨烯与 PET 基底间的界面应力传递过程,探究了应力传递过程中石墨烯切向边缘的尺寸效应。研究发现,最大界面剪切应力随石墨烯长度的增加而显著减小;例如长 50 μm 的石墨烯与基底的界面最大界面剪切应力为 0.237 MPa;而长度为 1 cm 的石墨烯与基底的界面最大界面剪切应力仅为 0.004 MPa。仇巍等^[20]在更大载荷范围对石墨烯/PET 基底界面应力传递进行了研究,同样在基底受到较大拉伸载荷情况下观察到了界面滑移行为,并且发现石墨烯与 PET 基底间界面应力传递存在尺寸效应问题。

鉴于石墨烯长度方向的边缘尺寸效应问题突

出,本文将目前文献中不同长度的石墨烯与柔性基底界面性能主要参数做了对比,表 1 为不同尺寸石墨烯的界面力学参数。



ε_c is the critical interfacial shear strain; ε_m is the applied strain to the substrate; s is sliding zone size; L is graphene length; βL is the shear-lag parameter.

图 7 归一化的滑移区大小与附加应变的关系^[14]

Fig. 7 Normalized sliding zone size versus applied strain^[14]

表 1 不同尺寸石墨烯的界面力学参数

Table 1 Interfacial mechanical parameters of graphene with different lengths

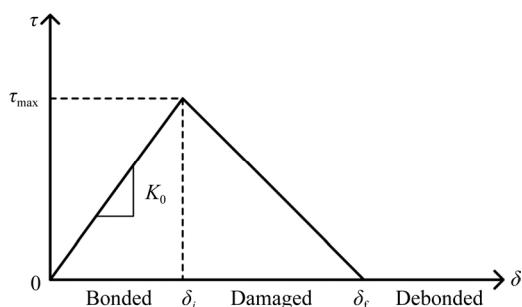
Authors	$L/\mu\text{m}$	$\varepsilon_p/\%$	$\varepsilon_{\max}/\%$	τ_c/MPa
Jiang, et al ^[14]	12.4	2.0	1.22	0.689
	13.4		1.23	0.643
	16.8		1.40	0.583
	17.2	2.0	1.22	0.497
	19.5	2.0	1.30	0.467
	21.8		1.55	0.498
Gong, et al ^[34]	12.0			0.800
Dai, et al ^[36]	9.0	0.7		0.450
Xu, et al ^[37]	20.0	1.5	0.91	0.314
	50.0	2.0	1.00	0.237
	100.0	2.0	0.99	0.158
	200.0	2.0	0.99	0.089
	800.0	2.0	1.00	0.055
	2 000.0	2.0	1.01	0.022
Qiu, et al ^[20]	5 000.0	2.0	1.01	0.009
	10 000.0	2.0	1.01	0.004
	40.0	2.0	0.99	0.380
	100.0	2.0	1.02	0.247
	160.0	2.0	1.02	0.190

ε_p is interfacial tangential debonding strain limit; $\varepsilon_{\max}$ is maximum strain of interface transfer; τ_c is maximum section shear stress.

2.3 双线性内聚力模型

Guo 等^[21]用经典剪切滞后整合后的双线性内聚力模型,如图 8 所示,受单轴拉伸作用的聚合物基底

与单层石墨烯间的界面剪切应力传递过程中, 石墨烯片上的应变分布总体表现为 3 个不同阶段: 黏合、破坏和脱黏。



K_0 is the constant stiffness; $\tau_{\max}$ is the shear strength; δ_i is the critical failure displacement; δ_e is the critical sliding displacement.

图 8 双线性内聚力模型^[21]
Fig. 8 Bilinear cohesive law^[21]

将实验数据用此内聚力剪切滞后模型拟合后, 得到界面刚度为 74 TPa/m, 界面剪切强度为 0.50 MPa, 断裂韧性为 0.08 N/m^[21]。

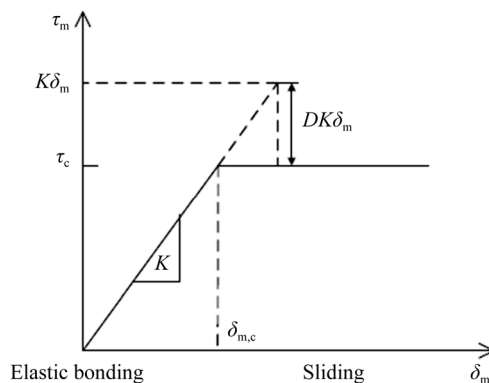
Cui 等^[22]将受单轴载荷的石墨烯/基底结构沿加载方向上的单向界面切应力传递视为 II 型裂纹沿界面切向的扩展, 并利用双线性内聚力模型近似代替一维非线性剪滞模型对该问题进行了研究, 计算了复合结构界面滑移的临界应变, 并且发现滑移临界应变明显受到石墨烯长度尺寸的影响。

2.4 二维非线性模型

由于常用石墨烯复合结构基底的柔性材料(PET, PMMA 等)比石墨烯的 Poisson 比更大^[14,18–20,34], 一维剪滞模型只考虑了受单轴载荷的石墨烯/基底结构沿加载方向的界面切应力传递, 忽略了石墨烯和基底 Poisson 效应引起的界面横向切应力传递作用, 可能会对石墨烯应变分布、界面切应力分布以及滑移临界应变的计算结果造成一定的影响。

Poisson 比是材料的一项基本属性, 它描述了材料横向正应变与轴向正应变的负比值。白家豪等^[57]考虑了石墨烯和基底 Poisson 效应的影响, 提出了二维非线性剪滞模型, 如图 9 所示。该研究发现, 石墨烯/柔性基底界面发生相对滑移的临界应变值低于经典一维非线性剪滞模型的计算结果, 且明显受到石墨烯宽度尺寸和基底 Poisson 比大小的影响。基于该二维非线性剪滞模型, 建立了有限元模型, 揭示了界面滑移阶段石墨烯双向正应变和双向界面切应力的分布规律: 当石墨烯宽度较大时, 一维非线性剪滞模型和该二维非线性模型计算的石墨烯正应变、界面切应力以及滑移临界应变存在较大

差别; 当石墨烯宽度很小时, 该二维模型可近似用一维模型代替。最后, 通过与 Raman 实验结果对比, 验证了二维非线性剪滞模型的可靠性, 并获得了石墨烯/PET 基底结构的界面刚度为 100 TPa/m 及界面剪切强度为 0.295 MPa。



K is the constant stiffness; δ_m is the actual relative displacement; T_c is the interfacial shear strength; $\delta_{m,c}$ is the actual relative displacement when interfacial sliding occurred; $D=1-\delta_{m,c}/\delta_m$.

图 9 二维非线性剪滞模型^[57]
Fig. 9 Two-dimensional nonlinear shear-lag model^[57]

3 界面力学研究的实际应用

目前已有学者探究石墨烯基复合材料的界面热学、光学、电化学及力学性能^[5–13,58–61], 其中许多研究^[5–13]表明, 石墨烯基柔性复合材料可应用于制作传感器、光电子器件、超级电容器等柔性器件, 其中, 石墨烯基传感器可用于监测人体的健康情况(体温、脉搏、运动、声音识别、呼吸等)^[5–11]; 石墨烯基柔性材料还可用于制作柔性电极、柔性超级电容器等储能装置^[13]; 此外还可用于制作晶体管、光电子探测器等光电子器件^[12]。

Pan 等^[62]利用多孔铜箔(PCF)作为基板, 将 CVD 法制备的三维石墨烯膜(3D-GFs)与 PDMS 复合(如图 10 所示), 制备出兼具高灵敏度和广应变范围的复合膜。研究结果显示, 1 000 °C 制备的复合膜的电导率高达 11.6 S/cm, 且柔韧性良好; 在 50% 拉伸应变下, 其相对电阻变化较小。在 900 °C 制备的复合膜具有良好的应变传感性能, 其应变范围可达 187%, 可持续超过 5 000 次的拉伸–释放循环(在 50% 拉伸应变下)。用这种复合膜制作的应变传感器可用于监测手指弯曲等人体活动。

为了克服严重机械变形导致的器件电性能的退化甚至破坏, He 等^[63]将无缺陷的石墨烯纳米片在空气–水界面上自组装成超薄石墨烯膜, 然后转移到经

过氩气等离子体处理的 PDMS 预拉伸基底上。应变消除后, 由于等离子预处理导致的内层和表面超薄二氧化硅层之间的不匹配变形, 形成了带褶皱的弹性基体(如图 11 所示)。基于这种晶片级图案化和可拉伸的纳米级超薄褶皱石墨烯-PDMS(Gr-PDMS)复合材料, 研制出应变不敏感自供电摩擦电触觉传感器, 在人机交互界面具有较大的应用潜力。此外, 还基于这种复合材料研制出一种半透明的高度可拉伸的单电极摩擦电纳米发电机(SE-TENG), TENG 可以拉伸到 100% 应变, 而不会出现明显的功率输出衰减。

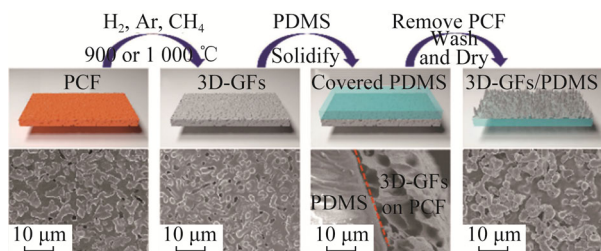


图 10 多孔铜箔(PCF), CVD 法制备的三维石墨烯膜(3D-GFs), PDMS 覆盖的 3D-GFs(移除 PCF 前)和 PDMS 覆盖的 3D-GFs(移除 PCF 后)^[62]

Fig. 10 Porous copper foil (PCF), three dimensional graphene films (3D-GFs) on PCF after chemical vapor deposition (CVD), 3D-GFs covered with polydimethylsiloxane (PDMS) before PCF is removed and 3D-GFs on PDMS after PCF is removed^[62]

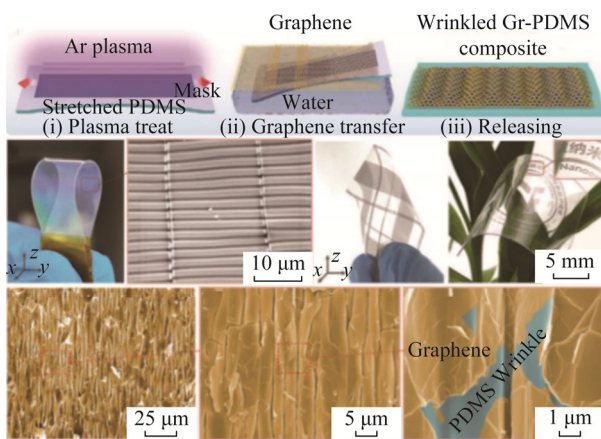
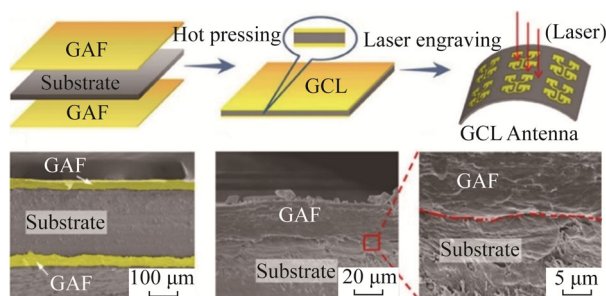


图 11 可拉伸褶皱石墨烯-PDMS 复合材料的制备^[63]

Fig. 11 Fabrication of the stretchable wrinkled graphene-PDMS composite^[63]

何大平研究团队^[64-66]也在石墨烯柔性器件研究方面取得了一些成果。Li 等^[64]以氧化石墨烯的自组装工艺为基础, 利用氧化石墨烯氢键作用下的自愈合作用, 通过多层氧化石墨烯薄膜的堆叠、高温热处理及热压工艺, 制备出兼具高导电性、高导热性的柔性石墨烯组装膜(GAF)。在此基础上, Song 等^[65]采用独特真空加压工艺, 在不添加任何黏结剂

和金属材料的前提下, 将石墨烯薄膜与介质基板复合研制出“三明治”结构的石墨烯印刷电路板(PCB)(如图 12 所示)。该复合界面间没有黏合剂和气隙, 使得该石墨烯 PCB 的介电常数稳定且可控。同时, 在自组装和高温热处理过程中, 逸出的气体在石墨烯薄膜内部形成的微气囊在热压作用下形成微褶皱, 增加了石墨烯薄膜与介质基板的接触面积, 提高了石墨烯 PCB 界面的稳定性。该课题组所制备的石墨烯 PCB 电学性能优异, 轻质、高散热、耐腐蚀; 且制备工艺简单, 成本低, 可以量产, 为制造高性能射频微波天线提供了基础。

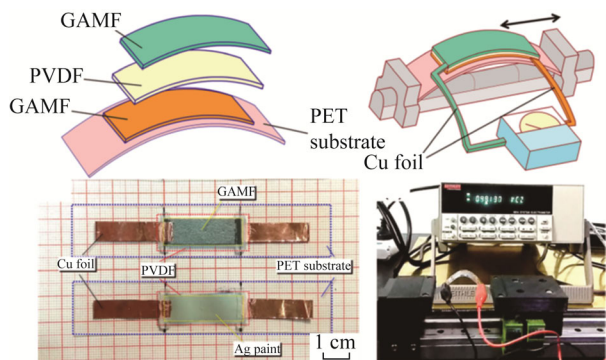


GAF is graphene assembled film.

图 12 石墨烯基复合层压板天线制备过程图^[65]

Fig. 12 Preparation process of antenna based on the graphene clad laminate (GCL)^[65]

此外, Li 等^[64]以氧化石墨烯为前驱体, 通过高温热处理和压延协同调控的方法, 制备了具有负 Poisson 比的高导电柔性宏观石墨烯组装膜(GAMF)。在此基础上, Zhang 等^[66]利用石墨烯的负 Poisson 比效应, 研制出宏观石墨烯/聚偏二氟乙烯(PVDF)压电薄膜复合结构界面的压电能量收集器。图 13 为该课题组设计的 GAMF/PVDF/GAMF“三明治”层压结构。该石墨烯组装膜柔性电极显著提高了开路电压和短路电流, 从而提高了输出性能。



GAMF is graphene assembled macro-film.

图 13 石墨烯基柔性压电能量收集器的设计和性能测试^[66]

Fig. 13 Design and measurement of flexible piezoelectric energy harvester devices based on graphene^[66]

4 结语

石墨烯作为一种新型碳纳米材料,因其优异的力学、电学和导热性能,使其在柔性电子器件领域显示出巨大的应用潜力,而石墨烯/柔性基底复合结构的界面力学性能决定了柔性器件应用的可靠性,因此深入研究其界面力学问题意义重大。

实验测试技术方面,目前 Raman 光谱技术已经相当成熟,可以直接给出石墨烯/柔性基底界面的应力应变信息,但是,当外加应变较大时,石墨烯面内应力分布不均匀,实验所测得的石墨烯上应变大小会受到测量位置的影响,数据波动较大;AFM 探针技术可以探究界面的摩擦特性,但是测试结果受压头尺寸及形状、位置和材料的形貌特征影响,需要大量测点,从而降低实验结果的分散性;鼓泡法可以测量出界面间的黏附能,但是鼓泡法忽略了鼓泡过程中孔外的界面剪切变形,同时忽略了多层石墨烯的影响,也没有考虑界面间的相对滑移。

单一的实验测试方法无法系统全面揭示界面力学问题,而且需要大量的实验测试和数据处理,从而影响了界面力学研究的进程。因此,需要将抽象复杂的界面力学问题提炼简化,然后构建模拟计算模型,从而快速找到界面状态演化的规律,甚至找到关键临界点,以此来定量调控界面的性能。

理论计算模型方面,当石墨烯/柔性基底界面完好黏合(没有相对滑移)时,将针对纳米纤维的经典剪切滞后模型应用于平面石墨烯膜复合界面研究,该一维线性模型与实验实测数据吻合度高;但是,当界面发生相对滑移甚至脱黏时,经典剪切滞后模型将不再适用,可以用改良后的一维非线性模型和双线性内聚力模型精确评估界面状态;但是,前期研究都忽略了石墨烯的长度对界面性能的影响,即还需考虑石墨烯长度方向的边缘尺寸效应,找到界面开始发生相对滑移或者脱黏的临界位置;同样,前期研究也忽略了石墨烯宽度方向的影响,于是发展提出了二维非线性模型,解决了石墨烯与柔性基底 Poisson 比差异所带来的界面性能评估误差。但是,目前关于石墨烯/柔性基底界面力学问题的研究还忽略了石墨烯膜的厚度对界面力学性能的影响,后续研究可补充这方面的工作。此外,目前研究中柔性基底材料主要是 PMMA 和 PET,可在其它柔性材料做类似工作的尝试。

实验测试技术与理论计算模型相辅相成,促进石墨烯/柔性基底界面问题研究,研究成果的理论基

础也将为柔性电子器件的实际应用提供技术支撑;但是,从理论研究到宏观器件应用还有很大的挑战性:首先要实现宏观石墨烯膜的大规模低成本简单快速制备;其次是要保证宏观石墨烯膜与基底界面的良好结合;最后,还要保证界面应力的高效传递。目前复合界面研究成果主要集中于纳米尺度,而宏观柔性器件界面与微观界面的力学性能存在很大差异,因此宏观石墨烯膜与基底界面的研究亟待探索。已有数值模拟计算方法(分子动力学方法、量子力学方法等)来研究石墨烯力学性能,后续研究可尝试将这些方法应用于石墨烯基复合界面力学问题研究。探明石墨烯与柔性材料的复合界面行为,并解决以上这些问题,相信未来可实现石墨烯基柔性器件的大规模应用。

参考文献:

- [1] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666–669.
- [2] RAO C N, SOOD A K, SUBRAHMANYAM K S, et al. Graphene: The new two-dimensional nanomaterial[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48(42): 7752–7777.
- [3] LEE C, WEI X, KYRISAR J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. *Science*, 2008, 321(5887): 385–388.
- [4] YOUNG R J, KINLOCH I A, GONG L, et al. The mechanics of graphene nanocomposites: A review[J]. *Compos Sci Technol*, 2012, 72(12): 1459–1476.
- [5] CAO X Y, ZHANG J, CHEN S W, et al. 1D/2D nanomaterials synergistic compressible and response rapidly 3D graphene aerogel for piezoresistive sensor[J]. *Adv Funct Mater*, 2020, 30: 2003618.
- [6] HUANG T, HE P, WANG R, et al. Porous fibers composed of polymer nanoball decorated graphene for wearable and highly sensitive strain sensors[J]. *Adv Funct Mater*, 2019, 29(45): 1903732.
- [7] SENGUPTA D, PEI Y T, KOTTAOPALLI A G. Ultralightweight and 3D squeezable graphene-polydimethylsiloxane composite foams as piezoresistive sensors[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(38): 35201–35211.
- [8] LV L X, ZHANG P P, XU T, et al. Ultrasensitive pressure sensor based on an ultralight sparkling graphene block[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(27): 22885–22892.
- [9] YOU R, LIU Y Q, HAO Y L, et al. Laser fabrication of graphene-based flexible electronics[J]. *Adv Mater*, 2019, 32(15): 1901981.
- [10] YANG H G, XUE T Y, LI F Y, et al. Graphene: Diversified flexible 2D material for wearable vital signs monitoring[J]. *Adv Mater Technol*, 2018, 4(2): 1800574.
- [11] WANG C Y, XIA K L, WANG H M, et al. Advanced carbon for flexible and wearable electronics[J]. *Adv Mater*, 2018, 31(9): 1801072.
- [12] AN J N, LE T S D, LIM C H J, et al. Single-step selective laser writing of flexible photodetectors for wearable optoelectronics[J]. *Adv Sci*, 2018, 5(8): 1800496.
- [13] GAO W, SINGH N, SONG L, et al. Direct laser writing of

- micro-supercapacitors on hydrated graphite oxide films[J]. *Nat Nano*, 2011, 6(8): 496–500.
- [14] JIANG T, HUANG R, ZHU Y. Interfacial sliding and buckling of monolayer graphene on a stretchable substrate[J]. *Adv Funct Mater*, 2014, 24(3): 396–402.
- [15] ANAGNOSTOPOULOS G, ANDROULIDAKIS C, KOUKARAS E N, et al. Stress transfer mechanisms at the submicron level for graphene/polymer systems[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(7): 4216–4223.
- [16] TSOUKLERI G, PARTHENIOS J, PAPAGELIS K, et al. Subjecting a graphene monolayer to tension and compression[J]. *Small*, 2009, 5(21): 2397–2402.
- [17] ANDROULIDAKIS C, KOUKARAS E N, FRANK O, et al. Failure processes in embedded monolayer graphene under axial compression[J]. *Sci Rep*, 2014, 4(1): 1–8.
- [18] XU C C, XUE T, GUO J G, et al. An experimental investigation on the mechanical properties of the interface between large-sized graphene and a flexible substrate[J]. *J Appl Phys*, 2015, 117(16): 164301.
- [19] XU C C, XUE T, GUO J G, et al. An experimental investigation on the tangential interfacial properties of graphene: Size effect[J]. *Mater Lett*, 2015, 161: 755–758.
- [20] 仇巍, 张启鹏, 李秋, 等. 单层单晶石墨烯与柔性基底界面性能的实验研究[J]. *物理学报*, 2017, 66(16): 166801.
QIU Wei, ZHANG Qipeng, LI Qiu, et al. *Acta Phys Sin (in Chinese)*, 2017, 66(16): 166801.
- [21] GUO G D, ZHU Y. Cohesive-shear-lag modeling of interfacial stress transfer between a monolayer graphene and a polymer substrate[J]. *J Appl Mech*, 2015, 82(3): 031005.
- [22] CUI Z, GUO J G. Theoretical investigations of the interfacial sliding and buckling of graphene on a flexible substrate[J]. *AIP Adv*, 2016, 6(12): 125110.
- [23] LEE C, LI Q, KALB W, et al. Frictional characteristics of atomically thin sheets[J]. *Science*, 2010, 328(5974): 76–80.
- [24] DENG Z, SMOLYANITSKY A, LI Q, et al. Adhesion-dependent negative friction coefficient on chemically modified graphite at the nanoscale[J]. *Nat Mater*, 2012, 11(12): 1032–1037.
- [25] KOREN E, LORTSCHER E, RAWLINGS C, et al. Adhesion and friction in mesoscopic graphite contacts[J]. *Science*, 2015, 348(6235): 679–683.
- [26] FERRARI A C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects[J]. *Solid State Commun*, 2007, 143(1/2): 47–57.
- [27] MAFRA D L, KONG J, SATO K, et al. Using gate-modulated Raman scattering and electron-phonon interactions to probe single-layer graphene: A different approach to assign phonon combination modes[J]. *Phys Rev B*, 2012, 86(19): 195434.
- [28] FERRALIS N. Probing mechanical properties of graphene with Raman spectroscopy[J]. *J Mater Sci*, 2010, 45(19): 5135–5149.
- [29] COSTA S, BOROWIAK-PALEN E, KRUSZYNSKA M, et al. Characterization of carbon nanotubes by Raman spectroscopy[J]. *Mater Sci-Poland*, 2008, 26(2): 433–441.
- [30] KUZMANY H, PFEIFFER R, HULMAN M, et al. Raman spectroscopy of fullerenes and fullerene-nanotube composites[J]. *Philos Trans R Soc A*, 2004, 362(1824): 2375–2406.
- [31] DEL CORRO E, TARAVILLO M, BAONZA V G. Nonlinear strain effects in double-resonance Raman bands of graphite, graphene, and related materials[J]. *Phys Rev B*, 2012, 85(3): 033407.
- [32] YOON D, SONY W, CHEONG H. Strain-dependent splitting of the double-resonance Raman scattering band in graphene[J]. *Phys Rev Lett*, 2011, 106(15): 155502.
- [33] ZABEL J, NAIR R R, OTT A, et al. Raman spectroscopy of graphene and bilayer under biaxial strain: Bubbles and balloons[J]. *Nano Lett*, 2012, 12(2): 617–621.
- [34] GONG L, KINLOCH I A, YOUNG R J, et al. Interfacial stress transfer in a graphene monolayer nanocomposite[J]. *Adv Mater*, 2010, 22(24): 2694–2697.
- [35] YOUNG R J, GONG L, KINLOCH I A, et al. Strain mapping in a graphene monolayer nanocomposite[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(4): 3079–3084.
- [36] DAI Z, WANG G, LIU L, et al. Mechanical behavior and properties of hydrogen bonded graphene/polymer nano-interfaces[J]. *Compos Sci Technol*, 2016, 136: 1–9.
- [37] XU C C, XUE T, QIU W, et al. Size effect of the interfacial mechanical behavior of graphene on a stretchable substrate[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(40): 27099–27106.
- [38] NI Z H, YU T, LU Y H, et al. Uniaxial strain on graphene: Raman spectroscopy study and band-gap opening[J]. *ACS Nano*, 2008, 2(11): 2301–2305.
- [39] MOHIUDDIN T M G, LOMBARDO A, NAIR R R, et al. Uniaxial strain in graphene by Raman spectroscopy: G peak splitting, Grüneisen parameters, and sample orientation[J]. *Phys Rev B*, 2009, 79(20): 205433.
- [40] HUANG M Y, YAN H G, CHEN C Y, et al. Phonon softening and crystallographic orientation of strained graphene studied by Raman spectroscopy[J]. *PNAS*, 2009, 106(18): 7304–7308.
- [41] PROCTOR J E, GREGORYANZ E, NOVOSELOV S, et al. High-pressure Raman spectroscopy of graphene[J]. *Phys Rev B*, 2009, 80(7): 073408.
- [42] ANDROULIDAKIS C, KOUKARAS E N, FRANK O, et al. Failure processes in embedded monolayer graphene under axial compression[J]. *Sci Rep*, 2014, 4(1): 1–8.
- [43] WANG G R, LIU L Q, DAI Z H, et al. Biaxial compressive behavior of embedded monolayer graphene inside flexible poly (methyl methacrylate) matrix[J]. *Carbon*, 2015, 86: 69–77.
- [44] TSOUKLERI G, PARTHENIOS J, PAPAGELIS K, et al. Subjecting a graphene monolayer to tension and compression[J]. *Small*, 2009, 5(21): 2397–2402.
- [45] FRANK O, TSOUKLERI G, PARTHENIOS J, et al. Compression behavior of single-layer graphenes[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(6): 3131–3138.
- [46] NEMES-INCZE P, OSVATH Z, KAMARAS K, et al. Anomalies in thickness measurements of graphene and few layer graphite crystals by tapping mode atomic force microscopy[J]. *Carbon*, 2008, 46(11): 1435–1442.
- [47] LEE C G, WEI X D, LI Q Y, et al. Elastic and frictional properties of graphene[J]. *Physica Status Solidi (b)*, 2009, 246(11/12): 2562–2567.
- [48] WEI X D, MENG Z X, RUIZ L, et al. Recoverable slippage mechanism in multilayer graphene leads to repeatable energy dissipation[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(2): 1820–1828.
- [49] KOENIG S P, BODDETI N G, DUNN M L, et al. Ultrastrong adhesion of graphene membranes[J]. *Nat Nanotechnol*, 2011, 6(9): 543–546.
- [50] YOON T, SHIN W C, KIM T Y, et al. Direct measurement of adhesion energy of monolayer graphene as-grown on copper and its application to renewable transfer process[J]. *Nano Lett*, 2012, 12(3): 1448–1452.

- [51] LANZA M, WANG Y, SUN H, et al. Morphology and performance of graphene layers on as-grown and transferred substrates[J]. *Acta Mech*, 2014, 225(4): 1061–1073.
- [52] SCHARFENBERG S, MANSUKHANI N, CHIALVO C, et al. Observation of a snap-through instability in graphene[J]. *Appl Phys Lett*, 2012, 100(2): 021910.
- [53] SCHARFENBERG S, ROCKLIN D Z, CHIALVO C, et al. Probing the mechanical properties of graphene using a corrugated elastic substrate[J]. *Appl Phys Lett*, 2011, 98(9): 091908.
- [54] WANG G R, DAI Z H, WANG Y L, et al. Measuring interlayer shear stress in bilayer graphene[J]. *Phys Rev Lett*, 2017, 119(3): 036101.
- [55] COX H L. The elasticity and strength of paper and other fibrous materials[J]. *J Appl Phys*, 1952, 3(3): 72.
- [56] ANAGNOSTOPOULOS G, ANDROULIDAKIS C, KOUKARAS E N, et al. Stress transfer mechanisms at the submicron level for graphene/polymer systems[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(7): 4216–4223.
- [57] 白家豪, 郭建刚. 石墨烯/柔性基底复合结构双向界面切应力传递问题的理论研究[J]. *物理学报*, 2020, 69(5): 056201
BAI Jiahao, GUO Jiangang. *Acta Phys Sin (in Chinese)*, 2020, 69(5): 056201
- [58] 唐波, 许继星, 黄维秋. 石墨烯基环氧树脂复合热界面材料的制备及热性能[J]. *硅酸盐学报*, 2017, 45(1): 126–131.
TANG Bo, XU Jixing, HUANG Weiqiu. *J Chin Ceram Soc*, 2017, 45(1): 126–131.
- [59] 乔友健, 潘志东, 王燕民. 纳米氮化硼/氧化石墨烯/聚氨酯基复合材料的制备及其导热和力学性能[J]. *硅酸盐学报*, 2020, 48(7): 1062–1073.
- QIAO Youjian, PAN Zhidong, WANG Yanmin. *J Chin Ceram Soc*, 2020, 48(7): 1062–1073.
- [60] 蔡文豪, 王丽, 王立坤, 等. 二氧化锡–石墨烯复合薄膜的制备及结构和性能[J]. *硅酸盐学报*, 2019, 47(10): 1484–1490.
CAI Wenhao, WANG Li, WANG Likun, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2019, 47(10): 1484–1490.
- [61] 李明伟, 杨绍斌. 低结晶度 NiMn_2O_4 /还原氧化石墨烯复合材料的制备及其超级电容性能[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(3): 503–510.
LI Mingwei, YANG Shaobin. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(3): 503–510.
- [62] PAN F, CHEN S M, LI Y H, et al. 3D graphene films enable simultaneously high sensitivity and large stretchability for strain sensors[J]. *Adv Funct Mater*, 2018, 28(40): 1803221.
- [63] HE J, ZHOU R H, ZHANG Y F, et al. Strain-insensitive self-powered tactile sensor arrays based on intrinsically stretchable and patternable ultrathin conformal wrinkled graphene-elastomer composite[J]. *Adv Funct Mater*, 2021, 32(10): 2107281.
- [64] LI P, WANG Z, SONG R G, et al. Customizable fabrication for auxetic graphene assembled macrofilms with high conductivity and flexibility[J]. *Carbon*, 2020, 162: 545–551.
- [65] SONG R G, ZHAO X, WANG Z, et al. Sandwiched graphene clad laminate: a binder-free flexible printed circuit board for 5G antenna application[J]. *Adv Eng Mater*, 2020, 22(10): 2000451.
- [66] ZHANG H Z, WEN P, LI P, et al. Enhanced output performance of flexible piezoelectric energy harvester by using auxetic graphene films as electrodes[J]. *Appl Phys Lett*, 2020, 117(10): 10390.