

# 石墨烯及其复合材料纳米力学研究进展\*

刘晓毅 王奉超 吴恒安\*\*

(中国科学院材料力学行为与设计重点实验室, 中国科学技术大学近代力学系, 合肥, 230027)

**摘要** 石墨烯是一种由碳原子构成的二维晶体, 是目前已知最薄但却有着极高强度的纳米材料. 由于在强度、导热性、电子输运和光学上显示出不同寻常的特性, 石墨烯迅速成为材料科学、物理、化学和力学等学科的研究热点. 与此同时, 石墨烯复合材料的研究也迅速兴起. 论文综述了近年来石墨烯及其复合材料的力学特性的研究进展. 根据力学行为的差异, 我们主要阐述了石墨烯面内力学特性、离面力学特性、原子尺度修饰和石墨烯复合材料力学特性的研究进展. 石墨烯的面内拉伸力学特性通过纳米压痕等技术得到了测量, 其断裂行为在微纳尺度下不能完全使用连续介质力学模型进行解释, 在多层石墨烯情况下会出现超润滑现象; 石墨烯的可控离面位移对于改变其物理特性有重要的意义, 石墨烯上的屈曲受到手性和尺度的影响, 在高频器件中存在着非连续性的离面响应; 适当的原子尺度修饰可以改善石墨烯的拉伸和扭转力学特性; 石墨烯可以改善复合材料的力学特性, 如提高强度、韧性等, 其主要强化效应是通过与基体材料的离面、面内力学行为结合产生的. 最后, 论文对石墨烯及其复合材料的力学研究进行了总结和展望.

**关键词** 石墨烯, 石墨烯复合材料, 面内力学特性, 离面力学特性, 强化效应

## 0 引言

石墨烯是 2004 年由英国物理学家安德烈·海姆和康斯坦丁·诺沃肖洛夫发现的一种只有一个碳原子厚度的二维材料<sup>[1]</sup>. 如图 1 所示, 石墨烯是一种平面单层紧密打包成一个二维(2D)蜂窝晶格的碳原子, 并且是所有其他维度的石墨材料的基本构建模块, 它可以被包装成零维(0D)的富勒烯, 卷成了一维(1D)的纳米管或堆叠成三维(3D)的石墨<sup>[2]</sup>. 由于在电磁学<sup>[3]</sup>、热力学<sup>[4]</sup>、光学<sup>[5]</sup>和力学<sup>[6]</sup>上具有很多超出已知材料的特性, 石墨烯迅速成为材料科学、物理和力学等领域的研究热点. 石墨烯的厚度仅有 0.335 nm, 是目前已知的最薄也是最强的材料. 石墨烯的结构非常稳定, 碳碳键长仅为 1.42 Å. 石墨烯内部的碳原子之间的连接很柔韧, 当施加外力于石墨烯时, 碳原子面会弯曲变形, 使得碳原子不必重新排列来适应外力, 从而保持结构稳定. 这种稳定的晶格结构使石墨烯具有优秀的导热性. 另外, 石墨烯中的电子在轨道中移动时, 不会因晶格缺陷或引入外来原子而发生散射. 由于原子间作用力十分强, 在

常温下, 即使周围碳原子发生挤撞, 石墨烯内部电子受到的干扰也非常小.

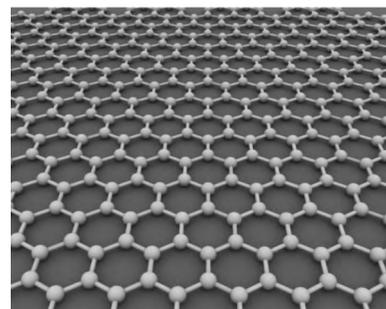


图 1 石墨烯微观构形图

Fig. 1 The microstructure of graphene

由于石墨烯特殊的微观二维晶体结构和优良的物理特性, 使得其在高性能纳米电子器件<sup>[7]</sup>、复合材料<sup>[8]</sup>、纳机电系统(NEMS)<sup>[9]</sup>、能量存储<sup>[10]</sup>等领域有着极大的潜在应用价值. 而对石墨烯施加不同的载荷, 可以改变石墨烯的物理特性, 这对于石墨烯的应用有着重要的影响<sup>[11,12]</sup>. 此外, 由于石墨烯有着极其独特的力学特性, 近年来关于石墨烯复合材料

\* 国家杰出青年科学基金(11525211)资助.  
2016-03-03 收到邀请稿.

\*\* 通讯作者. Tel:0551-63601245, E-mail:wuha@ustc.edu.cn.

的研究也迅速成为研究热点<sup>[13]</sup>。加入石墨烯可以有效地改善复合材料的电学、热学和力学特性<sup>[14]</sup>。研究石墨烯及其复合材料的力学特性对于石墨烯在工程中的应用有着重要的意义<sup>[15]</sup>。

本文主要介绍了石墨烯及其复合材料力学特性的相关研究,首先简要介绍目前常见的研究方法,然后重点综述在此领域的最新进展,主要包括:(1)石墨烯的面内力学特性;(2)石墨烯的离面力学特性;(3)原子尺度修饰对石墨烯力学特性的影响;(4)石墨烯复合材料的力学研究进展。在此基础上,我们对目前石墨烯及其复合材料的研究做了一个总结,并指出目前的研究趋势和未来值得重视的若干研究方向。

## 1 目前研究石墨烯及其复合材料的主要方法

石墨烯由于仅有一层碳原子的厚度,相较于其他纳米材料而言,在石墨烯的力学研究方法上,既存在各方面的挑战与困难,往往又衍生出高效的研究方法,这对于进一步研究低维纳米材料提供了重要的理论和技术支持。目前石墨烯及其复合材料的力学特性的研究,主要通过实验测试、数值模拟和理论分析这三种方法进行。

实验测试是研究石墨烯及其复合材料力学行为的基础方法,数值模拟和理论分析都是基于实验而建立起物理模型的。因此,实验测试有着极其重要的意义。Costas Galiotis 等<sup>[15]</sup>详细阐述了目前石墨烯的实验测试方法。该文献总结了目前最常见两种的实验方法,直接法和拉曼光谱法:直接法是指通过纳米压痕等方法直接对石墨烯及其复合材料的力学特性进行测量<sup>[6, 16]</sup>;拉曼光谱法则是通过拉曼光谱来表征石墨烯及其复合材料的力学特性<sup>[17]</sup>。直接法虽然可以比较直接地对石墨烯及其复合材料的力学特性进行测量,但是其结果受到设备条件的影响较大,往往需要大量的重复实验,早期由于石墨烯的制备品质存在问题,因此还需要多点测试<sup>[18]</sup>。近年来,石墨烯的制备工艺有了很大的改善<sup>[19]</sup>,直接法的技术日趋成熟。拉曼光谱法虽然是一种简单高效的方法,但其对于样品的层数和品质要求更高,这使得其只适合研究纯石墨烯在某些特殊加载下的力学特性<sup>[20]</sup>。

石墨烯及其复合材料是典型的微纳米材料,因此微纳米力学的数值模拟目前已经成为研究石墨烯

及其复合材料力学特性的重要手段<sup>[21]</sup>。常见的微纳米力学模拟方法有:基于密度泛函理论的量子力学方法<sup>[22]</sup>,分子力学方法<sup>[23]</sup>,蒙特卡罗方法<sup>[24]</sup>,分子动力学方法<sup>[25]</sup>。量子力学方法是基于薛定谔方程从电子的波函数分布来求解的,是目前模拟最精确的方法。然而,这一方法由于需要考虑电子的波函数,即使使用了赝势来进行求解<sup>[26]</sup>,其计算量和原子数量的三次方成正比<sup>[27]</sup>。虽然最新的量子力学方法能够减少计算量<sup>[28]</sup>,但是量子力学方法目前能够计算的原子数仍然大约限制在 1000 原子以内<sup>[29]</sup>。因此,这一方法目前主要用于研究石墨烯的电磁学特性,在研究石墨烯及其复合材料的力学行为时,只适用于周期性特征明显且体系较小的情况。分子力学方法、蒙特卡罗方法和分子动力学方法都是基于经典力场方法,相较于从电子层面进行计算的量子力学而言,可以对成千上万的原子体系进行计算,但是三者又各有特点。分子力学采用经典力学来模拟分子体系。分子力学中,使用分子力场方法计算出所有系统的势能值,然后通过对体系进行能量最小化的方式进行求解,就得到了体系的平衡态。但是,分子力学方法仅考虑了分子间势能项,而没有考虑分子的动能项,因此该方法所得的只是在绝对零度条件下体系的力学响应。与分子力学相似,蒙特卡罗方法也是通过对体系的能量最小化进行求解。不过,蒙特卡罗方法通过引入玻尔兹曼因子,可以描述体系的不同温度。然而蒙特卡罗方法所描述的动态过程,仍然没有考虑到分子的动能项,因而仅仅是数学上的动态过程,无法描述分子体系真实的动态过程。分子动力学主要是依靠牛顿力学来模拟分子体系的运动,以在由分子体系的不同状态构成的系综中抽取样本,从而计算体系的构型积分,并以构型积分的结果为基础进一步计算体系的热力学量和其他宏观性质。相较于前两种分子模拟方法,分子动力学方法充分考虑了体系的势能和动能项,可以描述不同温度的体系,也可以真实地表征体系的真实动态过程。但是,分子动力学模拟过程中的应变率往往远高于实验的真实值,所以在处理问题时,通常还需要对应变率的敏感性做测试;分子力学和蒙特卡罗方法则只能模拟静态或准静态过程。就近年来的研究结果表明,目前大多数研究者采用几种方法相互配合、相互验证的方法来研究石墨烯及其复合材料的力学行为。

在理论分析方面,微纳米力学的理论框架尚未

完善,目前使用较多的仍然是以连续介质力学方法来建立力学模型,黄克智和吴坚等研究者为该方法奠定了坚实的基础<sup>[30, 31]</sup>.这些力学模型被应用于研究石墨烯及其复合材料的力学特性<sup>[32]</sup>.由于微纳米尺度下材料的力学响应与连续介质力学有相似之处,因此可以采用连续介质力学模型进行唯象的近似,从而得到材料的力学特性.不过,值得注意的是,由于不同纳米材料的结构对不同的力学特性的响应不同,目前只能针对特定的力学行为建立起连续介质力学模型<sup>[33, 34]</sup>.其中比较常见的方法就是等效法:将石墨烯看作连续介质力学中常见的薄膜或者板壳<sup>[35]</sup>,以弹簧或者粘滞阻力来模拟石墨烯与自身或其他材料的界面作用<sup>[36, 37]</sup>.但和其他纳米材料相似,针对不同的力学特性需要建立不同的连续模型,因此即使是同一物理量,在不同的连续介质力学模型中求解得到的数值也会存在差异:例如,石墨烯的厚度<sup>[38]</sup>在面内拉伸力学模型<sup>[32]</sup>,屈曲模型<sup>[39]</sup>,横波模型<sup>[40]</sup>中都存在着差异.近年来,基于原子间作用势的连续或准连续力学模型也得到了发展<sup>[41, 42]</sup>.这一方法主要通过 Cauchy-Born 模型将原子间相互作用势等效于连续介质力学模型中的应变能项<sup>[43, 44]</sup>.除了无法建立普适的力学模型外,目前的理论模型由于大多数基于比较成熟的连续介质力学框架,所以在处理非连续性或者手性依赖的力学问题时,往往存在一些问题,后文将会详细介绍<sup>[45, 46]</sup>.

实验测试、数值模拟和理论分析这三种方法有各自的优势,也有各自的缺点与局限.值得注意的

是,近年来,同时使用几种方法对石墨烯及其复合材料的力学特性开展的研究越来越多.实验-模拟-理论三者相结合,可以充分发挥各自的优势,弥补各自的缺陷和不足.这也许是未来研究石墨烯及其复合材料力学特性的一个新的趋势,并且有望推广到整个纳米材料的力学特性研究中去,从而建立起一个较为完备的微纳米力学体系.

## 2 石墨烯力学特性研究进展

### 2.1 石墨烯的面内力学特性

在石墨烯被从石墨中分离出来以后,其面内力学特性迅速得到了研究者的关注<sup>[1]</sup>.石墨烯的面内力学特性主要是指石墨烯在受到面内拉伸情况下的杨氏模量、泊松比和断裂行为,近年来还涉及到石墨烯的面内摩擦问题.

由于石墨烯是一种二维纳米材料,很难对其进行直接的面内拉伸,所以,目前从实验上来说,还是通过离面加载方式的纳米压痕技术(如图2所示),通过压头深度与载荷关系来对其面内力学特性进行研究. Lee 等<sup>[6]</sup>首次通过纳米压痕的方式,得到了石墨烯的杨氏模量为  $1.0 \pm 0.1$  TPa, 拉伸断裂强度为  $130 \pm 10$  GPa, 并与弹性理论进行了对比. Frank 等<sup>[47]</sup>人使用原子力显微镜对石墨烯的弹簧常数进行测量,结果表明石墨烯的弹簧常数为  $1-5$  N/m 且其强度为  $0.5$  TPa.

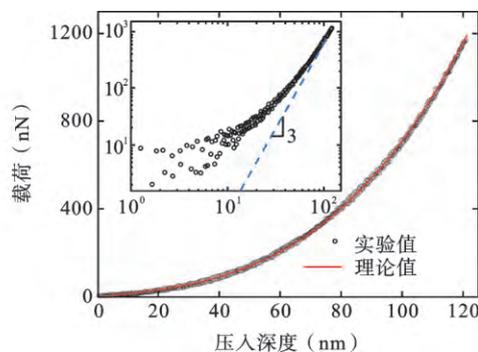
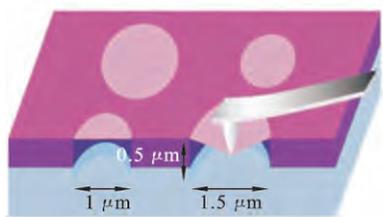


图2 纳米压痕实验示意图和压头深度与石墨烯受力曲线关系图<sup>[6]</sup>

Fig. 2 Schematic of nanoindentation on suspended graphene membrane and loading/unloading curve of graphene

不过,2014年以来,Rice 大学和佐治亚理工学院的研究者们对石墨烯的断裂强度有了新的认识<sup>[48]</sup>:过去一直认为石墨烯是一种强度非常大的材

料,但是他们的研究表明,石墨烯更接近于一种脆性材料,其断裂韧性大约为  $4.0 \pm 0.6$  MPa  $\sqrt{m}$ , 并且其等效应变能释放率为  $15.9$  J  $\cdot$  m<sup>-2</sup>. 随后,Rice 大

学研究组发现,石墨烯虽然断裂韧性不高,但是在受到打击的情况下,可以迅速将受力扩散开,这一扩散的速度几乎 10 倍于钢铁<sup>[49]</sup>.

相较于实验而言,数值模拟和理论分析可以更加直接地对石墨烯的面内力学性能进行研究,并与实验的结果相结合.在假定石墨烯厚度为 0.334 nm 的条件下,Liu 等<sup>[50]</sup>使用第一性原理计算研究了石墨烯在拉伸情况下的力学行为,理论预测石墨烯的杨氏模量为 1050 GPa,泊松比为 0.186,且声子不稳定性沿扶手椅型 (armchair) 和沿锯齿型 (zigzag) 方向分别发生于 ( $\epsilon_{xx} = 0.194$ ,  $\sigma_{xx} = 110$  GPa,  $\epsilon_{yy} = -0.016$ ) 和 ( $\epsilon_{yy} = 0.266$ ,  $\sigma_{xx} = 121$  GPa,  $\epsilon_{xx} = -0.027$ )<sup>[50]</sup>.在相同的厚度假设下,Lier 和 Konstantinova 等研究者分别得到石墨烯的杨氏模量为 1.11 TPa<sup>[51]</sup> 和 1.24 TPa<sup>[52]</sup>.在回避石墨烯厚度假设的情况下,Kudin 和 Sanchez-Portal 等使用应变能对应变的二阶导数来表征石墨烯的杨氏模量,分别得到为 57.13 eV<sup>[53]</sup> 和 60 eV<sup>[54]</sup>.Zhao 等<sup>[55]</sup>发现,石墨烯的拉伸力学特性跟手性方向也有关系,锯齿型方向的拉伸强度大于扶手椅型方向的拉伸强度.

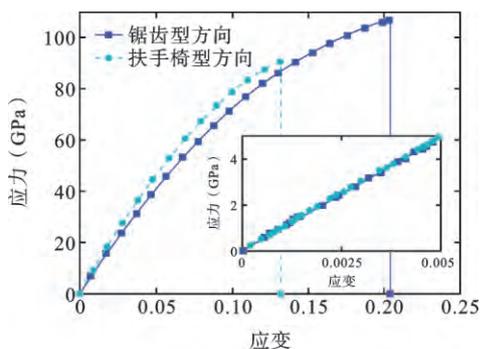


图 3 石墨烯在不同手性方向上的拉伸强度差异<sup>[55]</sup>

Fig. 3 The tensile strength of graphene is chirality-dependent

进一步的,Zhao 等<sup>[56]</sup>还发现,石墨烯的断裂强度随着温度的升高而降低,相对温度而言,应变率的影响并不是很大.Gao 等<sup>[57]</sup>研究了多晶石墨烯在存有小孔的情况下的拉伸断裂,按照连续介质力学的理论,会在小孔附近出现应力集中.然而模拟结果表明,在此情况下,石墨烯并不是沿着连续介质力学理论预测的位置产生破坏.这表明,实际上石墨烯的面内力学特性与一般连续介质框架下的薄膜有着很大的区别:在某些加载下符合连续介质力学的预测,在

另一些加载情况下无法用连续介质力学来解释.这也是目前微纳米力学中广泛存在的一个问题,未来的研究仍然需要加以注意.

除了石墨烯面内加载的力学行为以外,石墨烯的摩擦特性也得到了研究者的关注.石墨烯面内摩擦特性显示出超润滑的特性.20 世纪 90 年代早期,日本学者平野元久 (Motohisa Hirano) 提出了超润滑 (superlubricity) 的概念<sup>[58, 59]</sup>,也称结构润滑 (structural lubricity),是指当晶体表面以非公度形式接触时,可能出现界面摩擦和磨损几乎为零的现象.过去二十年来科研人员在纳米尺度和高真空条件下发现了超润滑现象,但在宏观尺度上超润滑运动一直难以实现,因为其不仅要求固体具有非常高的表面模量,而且要求原子水平上无缺陷与位错.在微观到宏观的超润滑现象研究领域中,清华大学郑泉水教授的研究团队做了很多卓有成效的研究.2008 年,郑泉水与清华大学朱静院士和薛其坤院士等的小组合作发现了石墨的自回复运动现象<sup>[60]</sup>.2012 年,郑泉水的研究团队根据表面能驱动力和接触面积计算得到,自回复运动中石墨的摩擦剪应力 (约 0.04 MPa) 远小于超润滑摩擦剪应力 (0.1-1.0 MPa).进一步研究发现,在特定的角度下旋转移出的石墨岛顶层自回复现象完全消失,形成角度成 6 次面内对称的自锁,与石墨的面内晶格对称性完全吻合.同时在自锁情况下,摩擦剪应力最大值提高了 3 个量级 (约为 0.1 GPa).从而实现了在微米尺度以及大气环境下的超润滑<sup>[61]</sup>.2013 年,郑泉水组研究人员在实验中观察到边长为 3  $\mu\text{m}$ ,厚度为纳米级的方形石墨薄片在自回复运动中可以达到 25 m/s 的滑动速度,实现了高速超润滑<sup>[62]</sup>.同年,清华大学魏飞教授研究小组与微纳米力学与多学科交叉创新中心、北京大学信息学院合作,观察到大气环境下厘米级长度碳纳米管层间的超润滑现象,计算得到的摩擦剪切强度约为 2-3 Pa<sup>[63, 64]</sup>.2015 年,郑泉水与美国宾夕法尼亚大学 David J. Srolovitz 教授的联合研究团队通过实验手段直接测量了石墨层间解理能,深入研究发现在实验测量的范围内非公度状态下石墨层间解理能几乎不随温度、非公度角、尺度和真空度的改变而变化<sup>[65]</sup>,进一步从理论和实验上推进了超润滑现象的研究.

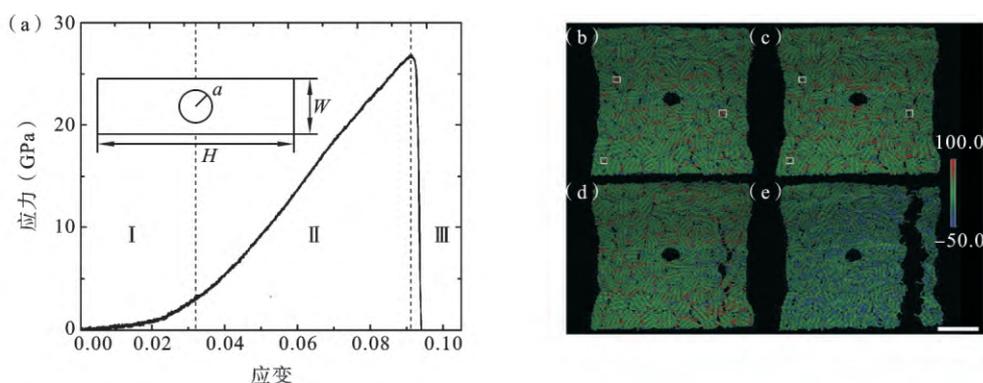


图 4 带有小孔的多晶石墨烯的拉伸破坏<sup>[67]</sup>  
Fig. 4 The fracture of polycrystal graphene with small hole

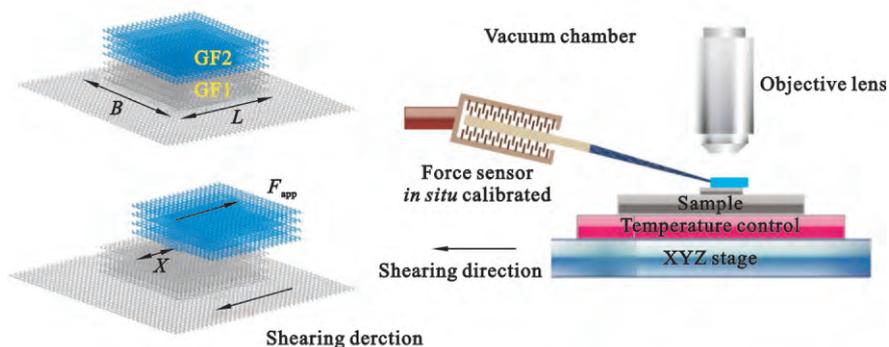


图 5 多层石墨烯片的摩擦特性呈现超润滑现象<sup>[65]</sup>  
Fig. 5 Superlubricity effect in multilayer graphene

## 2.2 石墨烯的离面力学特性

相比于石墨烯的面内力学特性,石墨烯的离面力学特性有着更加重要的应用<sup>[66]</sup>,因为石墨烯的离面力学特性往往可以直接改变其他物理特性<sup>[67, 68]</sup>. 石墨烯本身有着极高的电子迁移率,但由于石墨烯的带隙为 0,所以无法直接作为半导体应用到电子器件中去<sup>[69]</sup>. 通过在石墨烯上产生可控的起伏,则可以在保证石墨烯较高电子迁移率的同时,打开石墨烯的带隙,这对于石墨烯在电子器件中的应用有着重要的意义<sup>[70]</sup>. 由于石墨烯的弯曲刚度很小<sup>[71]</sup>,还可以用作于高延展度或高可变形度的电极材料<sup>[72]</sup>. 同时,石墨烯离面的高频响应的特性<sup>[73]</sup>,使得其可以在纳机电系统中作为一种非常优良的谐振子器件<sup>[74, 75]</sup>. 产生离面位移后,石墨烯的电子输运特性也可以得到改善<sup>[76, 77]</sup>. 另外,石墨烯的离面力学特性还可以应用于高灵敏度的传感器设备中<sup>[78]</sup>. 石墨烯上周期性的起伏被认为是一种高潜力的量子点<sup>[79]</sup>. 因此,研究石墨烯的离面力学特性对于进一

步应用石墨烯有着非常重要的意义.

Zan 等<sup>[80]</sup>通过隧道扫描显微镜发现,石墨烯上的褶皱是固有存在的,目前关于石墨烯的离面力学特性的研究主要集中于可控的离面位移<sup>[81]</sup>. 石墨烯上的离面位移,通常又称为涟波(ripples),分为静态涟波<sup>[82]</sup>和动态涟波<sup>[83]</sup>. 石墨烯的褶皱被认为是维系其二维稳定性的关键<sup>[84, 85]</sup>. 如图 6 所示, Lau 等<sup>[12]</sup>使用热应力方法首次得到了可控的石墨烯静态涟波. 这一工作开启了应力控制石墨烯离面位移的先河,这对于进一步改善石墨烯其他物理特性有着重要的意义. San-Jose 等<sup>[86]</sup>发现,在石墨烯上进行电子转移的诱导,可以破坏石墨烯的自发对称性,从而诱发涟波的生长. Singh 等<sup>[87]</sup>发现,石墨烯上的涟波的平均角偏移比例与石墨烯片的尺度和平均半径相关,通过改变石墨烯的温度、应变和层数就可以控制石墨烯涟波的角偏移量. Chapelier 等<sup>[88]</sup>通过电场也获得了可控的石墨烯涟波. Wang 等<sup>[89]</sup>则使用面内剪切的方式获得石墨烯褶皱.

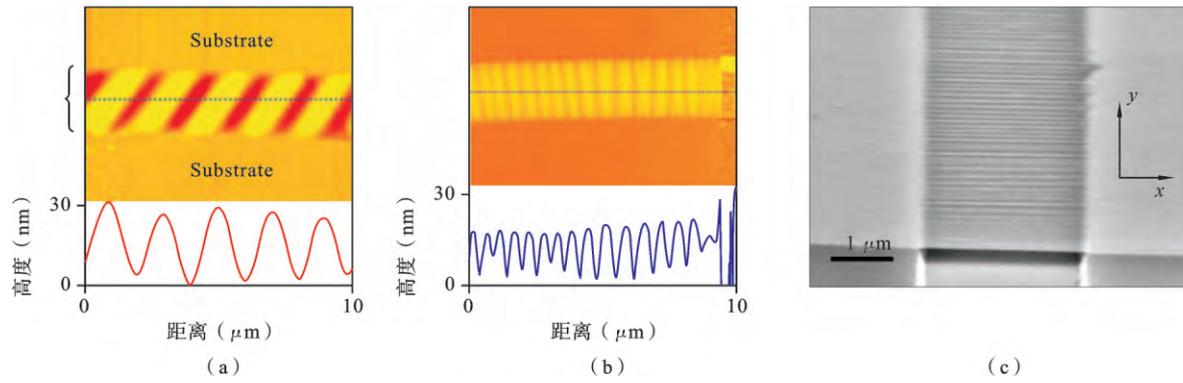


图 6 通过热应力方法在石墨烯上得到可控涟波<sup>[12]</sup>

Fig. 6 Thermal stress controlled ripples in graphene monolayer

一般认为石墨烯的褶皱是由于面内屈曲造成的<sup>[90]</sup>。在宏观实验中石墨烯表现出各向同性的屈曲,故一般认为其屈曲也是各向同性的<sup>[20]</sup>。不过,进一步的实验表明,在某些情况下,石墨烯的褶皱的生长方向有时候并不能完全在各向同性的假设下进行解释<sup>[91, 92]</sup>。张田忠等<sup>[93]</sup>研究发现,石墨烯的弯曲刚度在弯曲曲率较大的情况下存在着明显的手性差异。近期的研究表明,石墨烯的屈曲虽然在宏观尺度上是各向同性的,但是在纳米尺度下却受到尺度的影响而呈现各向异性<sup>[46]</sup>。如图 7 所示,石墨烯片在

面内静水压情况下的失稳并不是各向同性的,而是各向异性的,在尺度较小的 A 区域是沿锯齿型方向屈曲的,但在尺度稍微较大的 B 区域是沿扶手椅型方向屈曲的。而褶皱的生长往往沿着初始屈曲的方向生长,这样通过控制压屈方向和尺寸就可以实现在纳米器件中褶皱的定向生长。类似的, Zhang 等<sup>[94]</sup>通过在圆环形石墨烯片的内弧施加扭转,使得石墨烯片产生面内屈曲,得到了定向生长的褶皱。Cranford 等<sup>[95]</sup>研究了有外层约束下,石墨烯的定向屈曲。

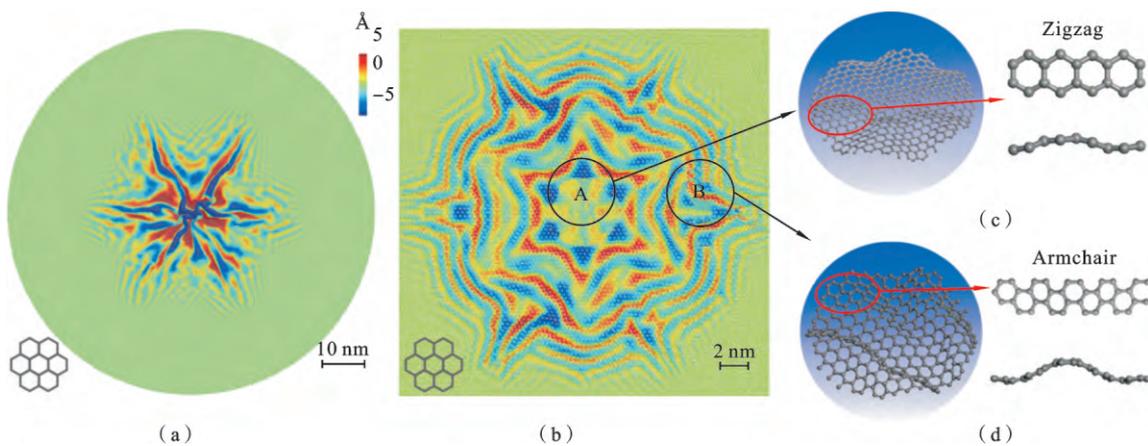


图 7 石墨烯上的褶皱与尺度和手性都有关系<sup>[46]</sup>

Fig. 7 Wrinkles in graphene is influenced by buckling size and chirality

除了悬置石墨烯以外,目前较为常见的是石墨烯与基底相互作用而产生离面位移。McEuen 等<sup>[9]</sup>在 SiO<sub>2</sub> 做基底的气室上放置石墨烯,并在该气室中施加不同的压强,通过该方式验证了常见气体无法渗透石墨烯,并且由此计算出了石墨烯的弹性常数。Parga 等<sup>[70]</sup>直接在 Ru(0001)生长石墨烯,从而得到了周期性的石墨烯涟波,从而使得石墨烯面内电子

分布呈现不均匀性, Guisinger 和 Harutyunyan 等<sup>[90, 96]</sup>分别在 Cu(100)和铜箔表面生长石墨烯也得到了类似的结果。Locatelli 等<sup>[97]</sup>在 Ir(100)表面通过热应力的方法也得到了周期性较好的石墨烯涟波。Mao 等<sup>[98]</sup>通过双层石墨烯间的互相作用,得到了波长为 3.6 Å 和 6.4 Å 的涟波。

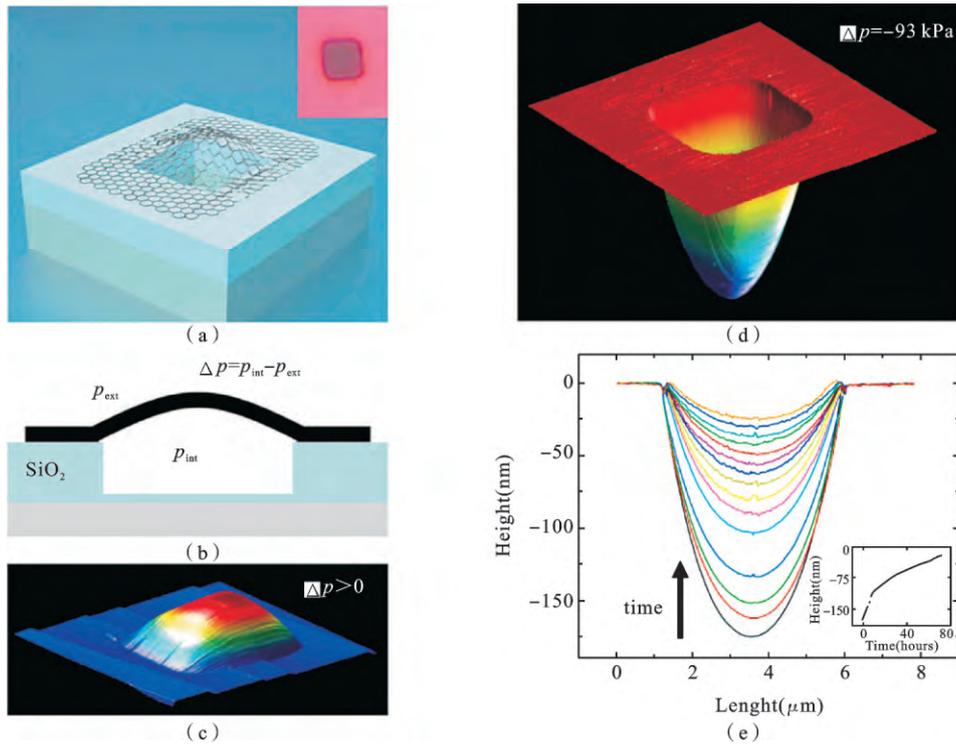


图 8 在 SiO<sub>2</sub> 做基底的气室上实现石墨烯的稳态离面位移<sup>[9]</sup>  
 Fig. 8 Schematic of a graphene sealed microchamber of SiO<sub>2</sub>

石墨烯上的动态涟漪除了自身的热振动外,还可以通过纳米探针的里面加载来获得<sup>[99, 100]</sup>. Park 等<sup>[40]</sup>通过研究石墨烯上横波的传递,得到了石墨烯的理论厚度. 由于石墨烯自身的强度很大,所以石墨烯的横波响应频率被认为可以高达 THz 的量级<sup>[101]</sup>. 理论分析的横波频率范围已经高达数十 THz<sup>[102, 103]</sup>. Bachtold 等<sup>[104]</sup>在 2008 年提出使用电场驱动悬置石墨烯,从而应用到电力耦合的电子器

件中去.

但最近的研究表明,当频率高于 3 THz 时,石墨烯上的横波呈现出明显的手性差异,当频率高于 10 THz 的时候,沿扶手椅型方向传递的横波退化为噪声,当频率高于 16 THz 的时候,沿锯齿型方向传递的横波也退化为噪声了<sup>[45]</sup>. 这说明石墨烯上的横波响应频率并不能达到数十 THz,在各向同性极限传播情况下仅有 3 THz 而已. 相较于一维横波,

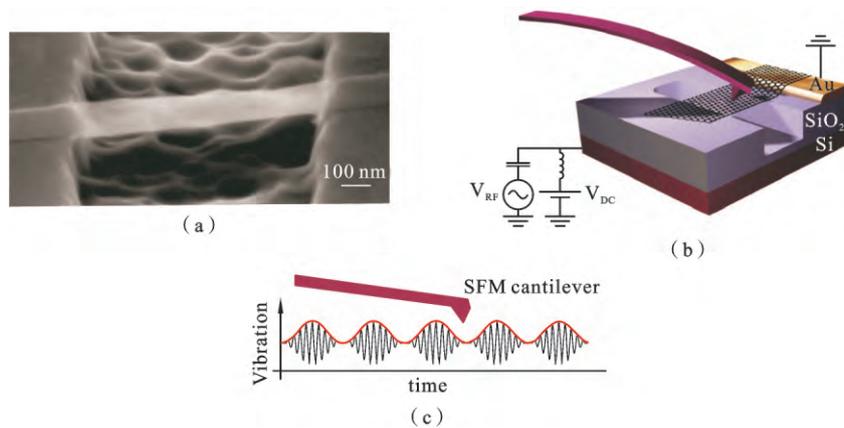


图 9 电场驱动下的石墨烯的动态涟漪<sup>[104]</sup>  
 Fig. 9 Electro-driven ripples in graphene

石墨烯上的二维的花样被认为可以改变石墨烯的电磁学特性<sup>[105]</sup>. Runte 等<sup>[106]</sup>在 Ir(100)表面也获得了较高品质的周期性涟波花样,但该花样的品质很大程度上依赖于基底. Smolyanitsky 等<sup>[107]</sup>在 2013 年提出,可以使用局部的振源来传播横波,从而在悬置石墨烯片上形成涟波花样.但是,由于在边界出现的色散和损耗,此种方法获得的干涉花样的空间品质和时间品质都偏低<sup>[40]</sup>.最近吴恒安等<sup>[108]</sup>使用多重边界和二次曲线边界得到了较高品质的涟波花样.

总的说来,目前关于石墨烯的离面力学特性主要集中在如何通过力学方法实现可控的离面位移,进而改善其他物理特性.这可能也是未来较长时期内石墨烯力学特性中的一个重要问题.

### 2.3 原子尺度修饰对石墨烯力学特性的影响

作为一种仅有一层碳原子厚度的二维材料,石墨烯可以非常容易地从原子尺度进行设计.最常见的就是石墨烯上广泛存在的缺陷.在石墨烯上引入缺陷可以诱导其产生磁场<sup>[109]</sup>,Chen 等<sup>[110]</sup>证明其还可以产生近藤效应(Kondo effect).Singh 等<sup>[111]</sup>在 2010 年指出,通过在石墨烯上制造缺陷可以形成

量子点.在预设的缺陷上填充金属原子,可以改变石墨烯的自旋电子学特性<sup>[112]</sup>.缺陷还可以改善石墨烯的电子输运特性<sup>[113, 114]</sup>.如何在石墨烯上引入缺陷,引入缺陷后的石墨烯的力学特性会有何改变,是目前研究者普遍关心的两个问题.

目前在石墨烯上引入缺陷的一种重要方法就是使用原子或电子轰击(辐射)石墨烯片<sup>[115-117]</sup>.该方法不但可以用于引入缺陷,还可作为纳米切割的一种手段<sup>[118]</sup>,而且石墨烯在受到粒子辐射下的响应在高层大气中飞行器的防护中也有着潜在的应用价值<sup>[119]</sup>.Wang 等<sup>[120]</sup>在 2010 年通过单个原子或几个原子形成的颗粒轰击石墨烯,在石墨烯上得到了可控的缺陷.Liu 等<sup>[121]</sup>通过分子模拟的方法研究了不同电负性原子轰击石墨烯形成缺陷的效果.Krashennnikov 等<sup>[122, 123]</sup>使用统计方法得到了不同入射能量下形成各种缺陷的概率.而晶界则是石墨烯上呈周期性排列的缺陷组.Kim 等<sup>[124]</sup>在 2011 年实现了石墨烯上晶界的可控生长.目前在石墨烯上引入缺陷和晶界的技术已经比较成熟.

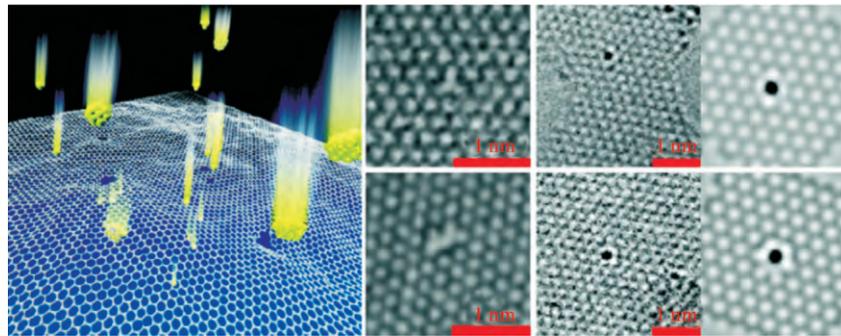


图 10 通过粒子轰击石墨烯产生缺陷<sup>[120]</sup>

Fig. 10 Defecting graphene by energetic particles

Buehler 等<sup>[125]</sup>研究了石墨烯缺陷对裂纹传播的影响,结果表明随机分布的缺陷并不会影响裂纹的传播方向,只有在缺陷呈规律分布的情况下会决定裂纹扩展的方向.Luo 等<sup>[126]</sup>研究了石墨烯晶界在受到冲击载荷下的缺陷演化.2010 年,Rouff 等<sup>[127]</sup>研究了晶界对石墨烯拉伸力学性能的影响.中科院力学所的魏宇杰课题组在这个问题上有着较为深入的研究.他们发现,晶界既可以增强、也可以削弱石墨烯的强度,而增强或削弱的效应取决于缺陷的分布和密度<sup>[128]</sup>.这不仅由于晶界改变了石墨烯破坏

的键能,还涉及到小裂纹时局部的原子键控制问题,这和不同方向原子键破坏强度有很大的关系<sup>[129]</sup>.这与 Gao 等<sup>[57]</sup>的石墨烯片上的小孔应力集中问题类似,都无法使用传统的断裂力学来解释.这一结果进一步说明,在研究石墨烯力学特性的时候,石墨烯自身的非连续性是必须时刻考虑进去的.

近期的研究表明,如果在石墨烯纳米带的中轴线上引入晶界的话,则可以提高石墨烯纳米带的扭转强度,并且由于缺陷的存在,可以较好地改善其电子输运特性<sup>[130]</sup>.其中,对石墨烯纳米带进行扭转强

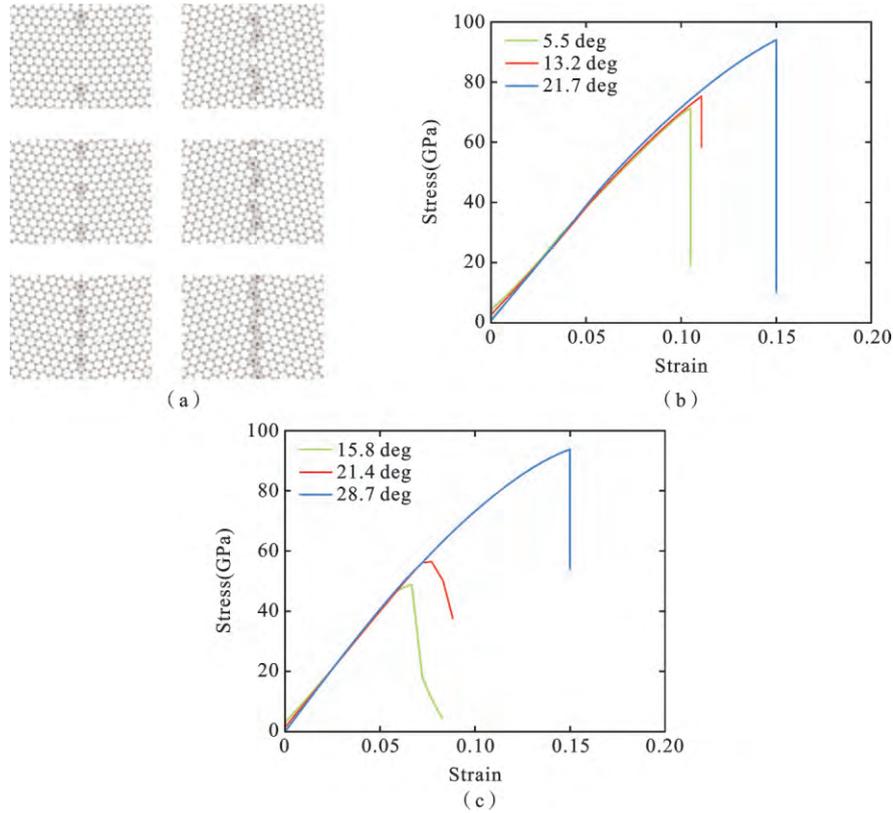


图 11 晶界反而提高了石墨烯的拉伸断裂强度<sup>[127]</sup>

Fig. 11 Grain boundaries increase the tensile strength of graphene

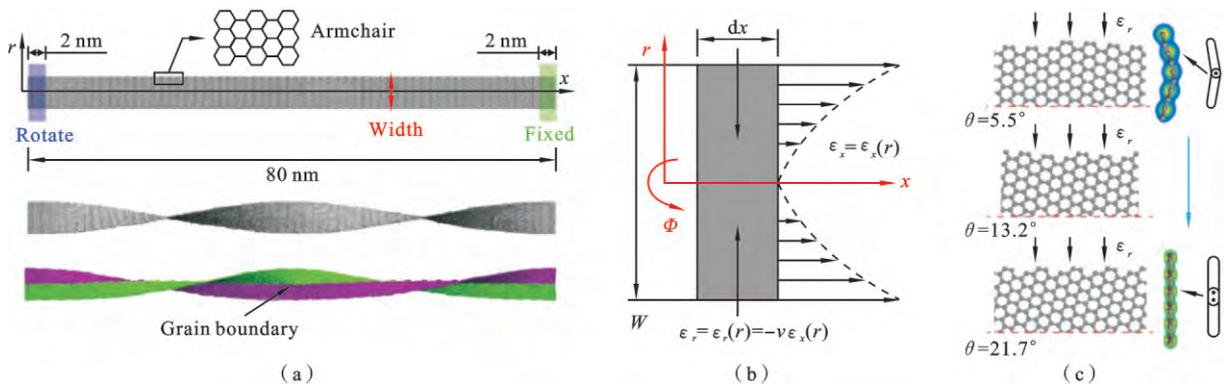


图 12 晶界也可以提高石墨烯纳米带的扭转强度<sup>[130]</sup>

Fig. 12 Grain boundaries increase the twist strength of graphene nanoribbon

化的关键就在于晶界强化了石墨烯的非连续性,使得面内失稳的方向发生了改变. M. Neek-Amal 等<sup>[131]</sup>发现,石墨烯带上的晶界可以影响其屈曲的临界应变:在晶界位错角为  $21.8^\circ$  时有最大临界应变,而在  $32.2^\circ$  时则有最小临界应变. Zhang 等<sup>[132]</sup>研究了晶界对石墨烯强度和断裂性能的影响,结果表明大多数晶界在常温下并不会降低石墨烯的强度,但是随着温度的升高,晶界附近可能出现缺陷演化

的概率提升,此时才会降低石墨烯的强度.

Gao 等<sup>[133]</sup>提出在石墨烯上进行周期性的缺陷培养,则石墨烯由于面内失稳可以形成含缺陷的周期性褶皱(如图所示).同时,由于周期性缺陷提升了石墨烯局部的键能,反而提高了此种情况下石墨烯的韧性<sup>[134]</sup>.虽然目前要在石墨烯上大面积地制造非常规律的周期性的缺陷还较为困难,但该结果充分说明了,在原子尺度修饰对石墨烯的面内或离面

力学特性都有着非常重要的意义。

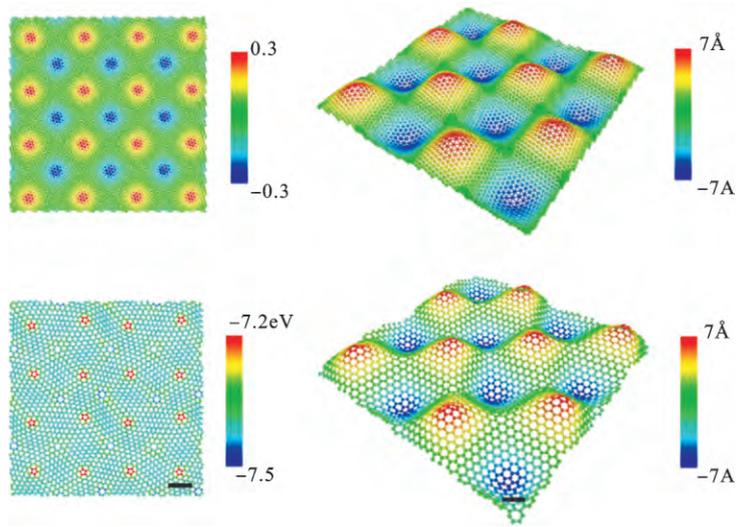


图 13 在石墨烯上制造周期性的缺陷可以形成稳定的周期性褶皱<sup>[133]</sup>

Fig. 13 Periodic defects in graphene induce stable ripples

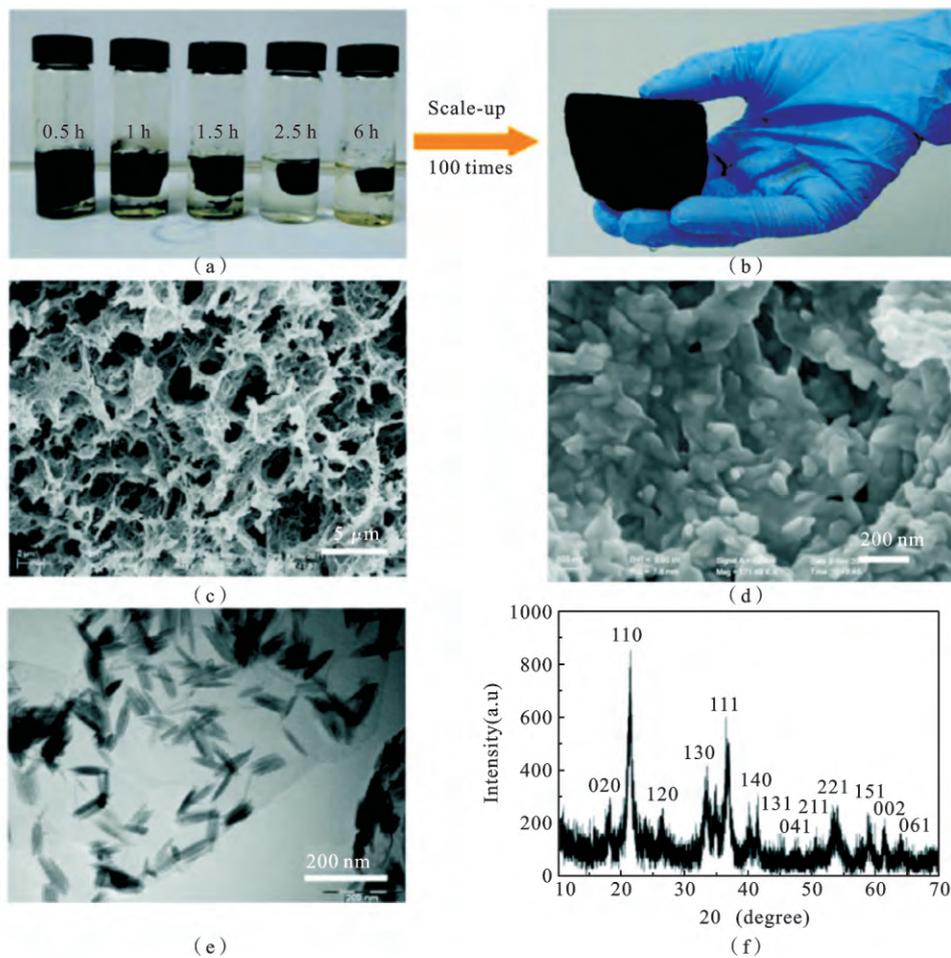


图 14 金属离子诱导自组装形成的三维石墨烯复合材料块体<sup>[141]</sup>

Fig. 14 Macroscopic multifunctional graphene-based hydrogels and aerogels by a metal ion induced self-assembly process

在石墨烯上引入缺陷和晶界,目前较为公认的效果就是强化了石墨烯上的非连续性.因此在处理含有石墨烯晶界或缺陷的力学问题时,首要考虑的就是石墨烯的非连续性.然而遗憾的是,目前关于原子尺度修饰对石墨烯力学特性的影响还处于发展阶段,尚无比较成熟的统一理论来解决这些非连续性问题,只能针对具体问题,做出具体的解释.这也是未来值得关注的石墨烯力学问题之一.

### 3 石墨烯复合材料的力学特性研究进展

#### 3.1 石墨烯复合材料的制造与发展

石墨烯被合成之后,石墨烯复合材料就一直被作为石墨烯材料发展的重要分支<sup>[8]</sup>.石墨烯复合材料的发展有两大类:第一类以石墨烯为主体,通过加入其他物质来改善石墨烯的物理特性;第二类以其他材料为主体,通过加入石墨烯来改善其他材料的物理特性.

就第一类石墨烯复合材料而言,往往是在石墨烯的缺陷上填充目标基团或其他物质,这实际上可以看作对前文提到的原子尺度修饰后的石墨烯的再加工.较早出现的此类是氧化石墨烯(graphene oxide)<sup>[135-139]</sup>.氧化石墨烯的合成主要是在水溶液中呈

胶体状态的石墨烯通过水合肼(hydrazine hydrate)作用合成的<sup>[140]</sup>.中国科学技术大学的俞书宏课题组在这方面展开了大量且较为深入的工作.他们采用金属离子诱导的自组装过程合成了较大块的三维石墨烯复合材料<sup>[141]</sup>,并且将氧化石墨烯制备成了宏观的纤维束<sup>[142]</sup>.氧化石墨烯和金属银复合可以得到具有抗菌性的材料<sup>[143]</sup>.同时他们还合成了高延展性的石墨烯-聚合物材料作为高性能的电容材料<sup>[144]</sup>.

氧化石墨烯的弹性模量约为 32 GPa,强度约为 120 MPa,断裂应变高达 40%,被认为是一种高弹性、高强度的材料<sup>[145]</sup>.类似地,Dong 等<sup>[146]</sup>在 2011 年通过化学气相沉积(CVD)方法实现了石墨烯与碳管复合材料,并发现该材料具有明显的 p 型场效应,导电性也明显地比常规 CVD 产生的石墨烯高.Jahan 等<sup>[147]</sup>制备出了石墨烯-金属有机物框架结构(metal organic framework)的复合材料,石墨烯与磁性物质、聚合物、生物材料等形成的复合材料也相继被制备出来<sup>[13, 148-151]</sup>.通常而言,这类材料最重要的意义并不在于对石墨烯的力学特性的改善,而在于其可以改善石墨烯的电子输运特性、导热性、自旋电子学特性和磁场特性<sup>[8, 14]</sup>.后文将对其力学特性进行简要的分析和讨论.

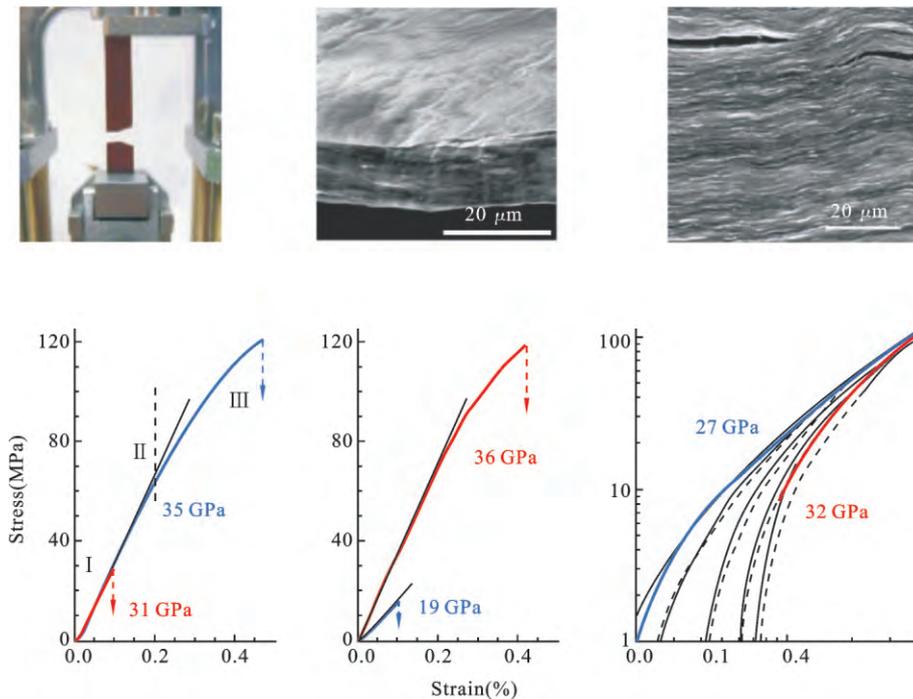


图 15 氧化石墨烯的力学性能测试,其断裂应变高达 40%<sup>[145]</sup>

Fig. 15 The fracture strain of graphene oxide is over 40%

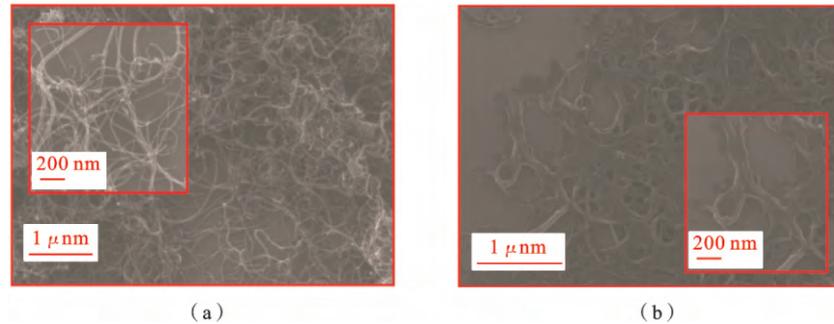
图 16 无序掺杂得到的石墨烯复合材料<sup>[153]</sup>

Fig. 16 Disordered-doping graphene composites

第二类复合材料的发展思路认为,石墨烯虽然被认为是目前世界上强度最大的材料,但由于其是二维材料,目前仍然很难直接将其作为可以广泛使用的结构材料,但石墨烯具有很高的强度和弹性模量,因此可以将其作为强化剂掺杂到其他材料(基体材料)中去<sup>[14]</sup>.最简单的掺杂方式是无序掺杂. Rafiee 等实验测定掺杂 1.5% 石墨烯的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷比不掺杂陶瓷的断裂强度增加 235%<sup>[152]</sup>,掺杂 0.3% 石墨烯的聚氨酯比掺杂碳纳米管的聚氨酯,杨氏模量增加 30%,断裂强度增加 22%<sup>[153]</sup>. 波音公司 Kim 等<sup>[154]</sup> 制成了石墨烯与金属基体的复合材料,发现材料的热传导性质显著改善. Tian 等<sup>[155]</sup> 将石墨烯掺杂到纤维素中制造出合成纤维,结果发现 0.2% 含量的石墨烯可以提高纤维 50% 的强度和 25% 的拉伸模量. 但并非所有材料都可以通过掺杂石墨烯获得增强, Bartolucci 等<sup>[156]</sup> 研究发现,将石墨烯掺杂到铝材料中,相对于纯金属铝而言,其无论是强度或者韧性都下降了. 根据是否成键,石墨烯和基体材料的作用分为物理结合和化学结合:物理结合一般是通过范德华力将石墨烯和基体材料结合在一起,而化学结合则存在石墨烯和基体材料之间形成的共价键. 一般而言,物理结合不会破坏石墨烯的微观结构,通常并不会降低材料的力学性能,但化学结合往往可能造成石墨烯自身的分解与破坏,从而无法起到强化材料的作用<sup>[157, 158]</sup>.

无序掺杂的一个很大的问题就是无法确定微结构对复合材料的影响,即使在相同组分比例下,由于微结构不同也会造成力学性能很大的影响<sup>[159]</sup>. Geim 等<sup>[160]</sup> 在 2013 年提出了通过层间范德华力进行粘合的异质结复合材料,这实际上勾勒出了未来石墨烯复合材料的一个重要的发展方向. 同年,哥伦比亚大学的 Kim 等<sup>[161]</sup> 首次实现了

石墨烯在复合材料中的有序掺杂. 如图 17 所示,他们首次制备出层叠的石墨烯-金属层状复合材料. 通过力学性能的测试,他们发现,石墨烯能够极大地提高金属的强度. 进一步的, Goli 等<sup>[162]</sup> 发现这种石墨烯-铜-石墨烯异质结可以显著地提升铜的导热性能. 类似的, Zhang 等<sup>[163]</sup> 在纳米铜基体上也合成了石墨烯复合材料,同样获得了材料的增强. Hong 等<sup>[164]</sup> 在铺展的石墨烯上添加纤维质形成了有序的网格型复合材料. 虽然有序的石墨烯网格材料也广泛地被合成,但其抗压模量较低,主要应用于电极材料<sup>[165]</sup>.

目前石墨烯复合材料的合成技术已经有了极大的提高,各种各样的石墨烯复合材料都不断涌现出来. 对于含有有序微观结构石墨烯复合材料的合成虽然起步较晚,但是目前的发展很快,是值得重点关注的一个材料合成领域,由此而衍生出的碳基复合材料在社会生产中有着非常重要的意义.

### 3.2 石墨烯复合材料的强化作用

石墨烯的面内强度和拉伸模量都远高于常规材料. 因此,作为强化剂最直接的方法,是将石墨烯的面内放置在复合材料承受拉伸载荷的平面内,这样可以充分发挥其强化效应<sup>[161]</sup>. 研究还发现,石墨烯在复合材料中形成了较强的界面,对临近的基体材料有着修复的作用<sup>[166]</sup>. 另外,在多层纳米材料中,这种界面往往可以阻止位错的穿透与传递<sup>[167, 168]</sup>. 这部分我们主要阐述近期关于石墨烯对复合材料强化作用的研究进展.

如图 18 所示, Liu 等<sup>[169]</sup> 在氧化铝陶瓷中掺杂石墨烯,使石墨烯平面分布于加载方向,这使得材料的弯曲强度增加了 30.75%,断裂韧性增加了 27.20%. Cranford 等<sup>[170]</sup> 发现,衍生出的石墨炔-

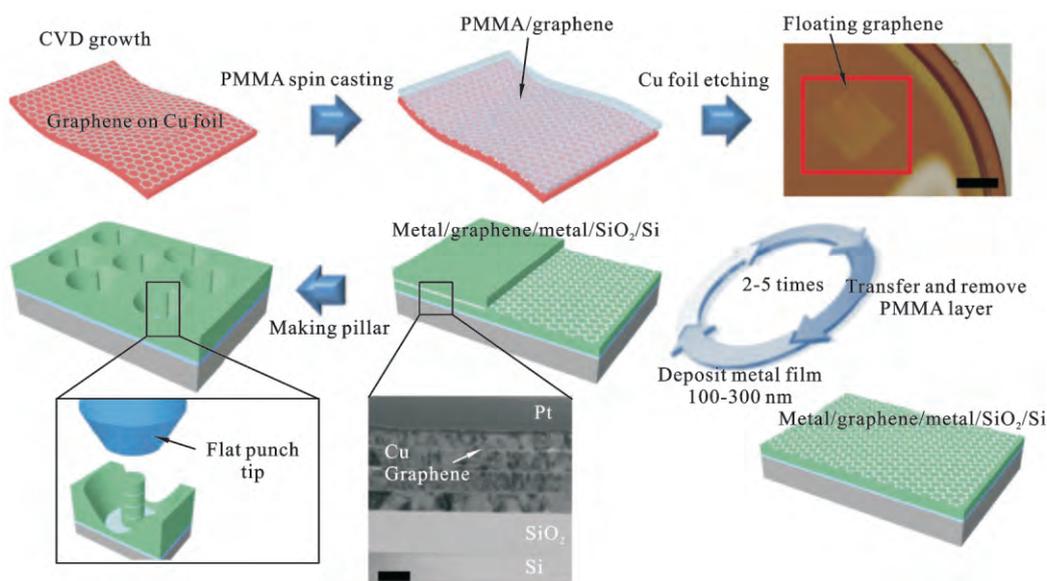


图 17 有序的石墨烯-金属层状复合材料<sup>[161]</sup>  
 Fig. 17 Graphene-metal nanolayered composites

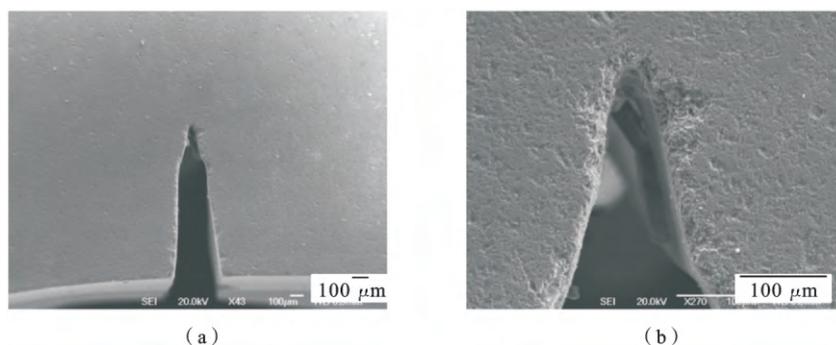


图 18 石墨烯面内承载即可大大地增加复合材料的强度和韧性<sup>[169]</sup>

Fig. 18 In-plane loading in graphene leads to increase of strength and toughness of composites

金属层状复合材料也可以提升材料的强度和韧性。Fang 等<sup>[171]</sup>发现,石墨烯-聚苯乙烯聚合物在仅含有 0.9 wt% 石墨烯的情况下可以提升大约 70% 的断裂强度和 57% 的杨氏模量。采用直接利用石墨烯面内强度的方法也并非可以简单获得强化效果, Loomis 等<sup>[172]</sup>发现,在利用石墨烯对材料进行强化时,石墨烯的层数会对材料的力学性能产生影响:若同一界面内的石墨烯层数超过 5 层,则材料的强化效果就会下降。因此,在合成石墨烯复合材料时,不能在单一界面内混杂过多石墨烯片,以防止材料出现石墨化<sup>[173]</sup>。

在复杂应力状态下,一般的强界面仍然会显示

出强化效应,而这一效应的强弱则取决于石墨烯界面的强度<sup>[168]</sup>。石墨烯-高分子聚合物复合材料在复杂应力状态的加载下,石墨烯稳定的  $sp^2$  成键结构可以对掺杂材料进行自我修复<sup>[152]</sup>。2014 年, Liu 等<sup>[174]</sup>发现,在冲击载荷作用下,复合材料中的石墨烯界面表现出“强-弱”界面的二象性(如图 19 所示):既能够像强界面一样,在遭受冲击波时阻止材料的位错成核并对材料进行自修复,又能够对冲击波进行弱化。目前解决石墨烯在复杂应力状态下的界面强化问题,主要还是运用针对包含界面的复合材料的经典抗剪强度理论<sup>[167]</sup>。

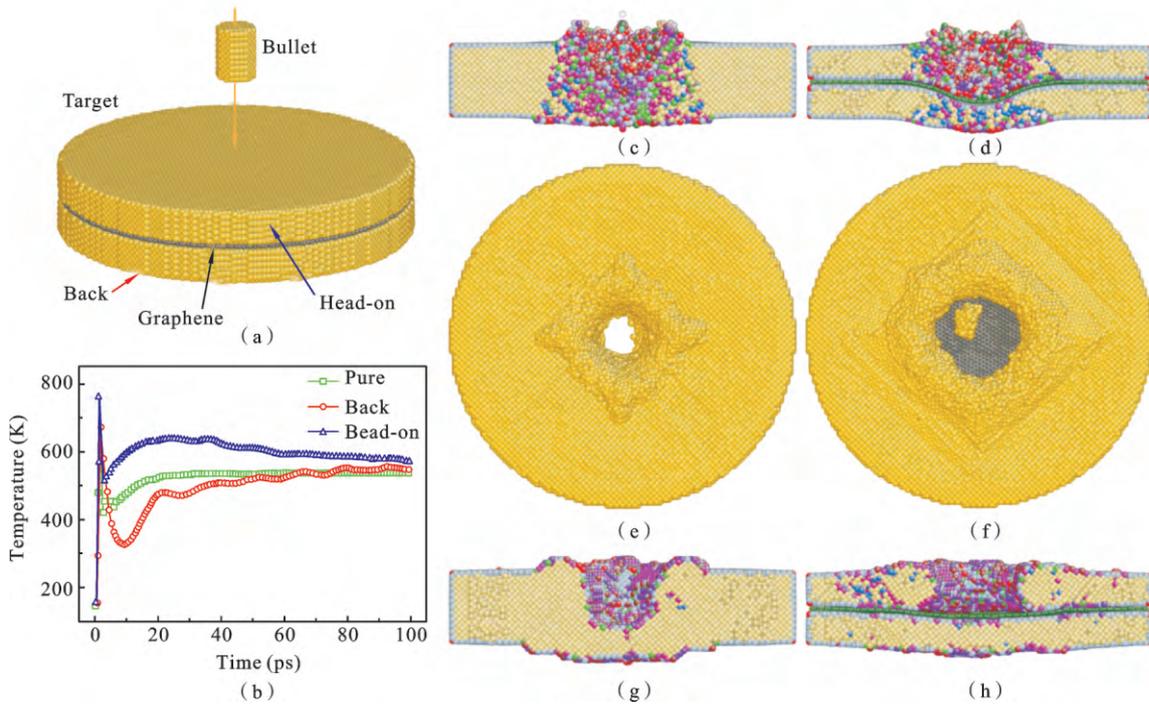


图 19 石墨烯界面在受到冲击的情况下呈现出强-弱二象性<sup>[174]</sup>  
 Fig. 19 Strong/weak duality of graphene interface under shock loading

我们注意到,在以上的复合材料中,无论石墨烯在复合材料中呈现出强界面或弱界面的特性,相比于石墨烯面内力学特性而言,都是非常弱的.如果石墨烯和基体材料间能够形成共价键,同时又不破坏石墨烯面内的力学特性的话,则材料的力学性能可以得到极大的提高.国家纳米科学中心的张忠等人,在此问题上做了开拓性的工作.2011年,张忠课题组做了氧化石墨烯复合戊二醛和水的实验,如图 20 所示,引入戊二醛能够提高强度,而引入水分子由于

形成了氢键,虽然强度降低但是韧性大幅增加,当两者均加入石墨烯纸的时候,强度和韧性同时提高<sup>[175]</sup>.2013年,他们通过添加 PVA 和硼酸处理,使氧化石墨烯与填料之间生成共价键,从而使强度进一步增加,超过了一般钢的屈服强度<sup>[176]</sup>.他们通过石墨烯和碳管的复合,制备出了轴向受压的嵌入式环氧树脂的石墨烯复合材料,这对于抗压石墨烯材料具有开创性的意义<sup>[177]</sup>.

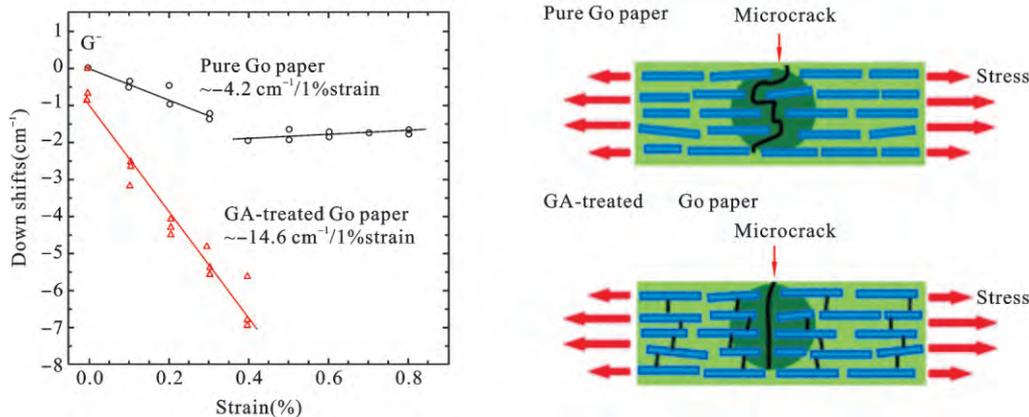
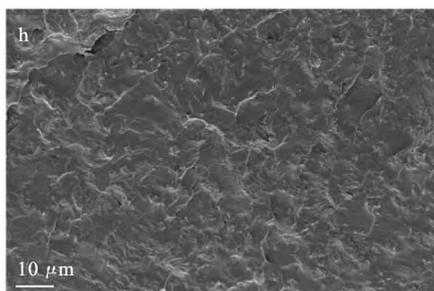


图 20 通过氧化石墨烯与基体材料间形成较强的键来实现材料的增强<sup>[175]</sup>

Fig. 20 Strong bonding effect between graphene and primary materials leads to strengthening effect of composites

根据工程应用的需要,并非全部材料都需要获得强化的效果,有时甚至需要利用石墨烯来降低材料的强度.如图21所示,Kaur等<sup>[178]</sup>发现,在聚氨酯



中加入石墨烯反而可以降低其断裂强度,但是另一方面却改善了其电磁学特性,这对于提高材料的电力耦合敏感性有着重要的意义.

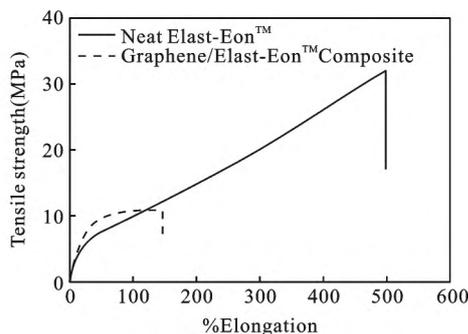


图21 石墨烯-聚氨酯复合材料的强度低于纯聚氨酯材料<sup>[178]</sup>

Fig. 21 The strength of Graphene/Elast-Eon composites is less than Elast-Eon

总体而言,目前石墨烯的复合材料的制备和力学特性的研究还处于探索阶段.但关于石墨烯复合材料的制备技术日趋成熟,对于石墨烯在复合材料中的强化机理虽然尚无统一的力学模型可以使用,但是一些基本的原理如界面强化作用已经被众多的研究者所认知.可以预见,石墨烯复合材料将是二十一世纪极其重要的一种新型材料.

#### 4 总结与展望

近年来,石墨烯及其复合材料的力学特性的研究不断取得新的进展和突破.本文主要介绍了石墨烯的面内力学特性、离面力学特性、原子尺度修饰对石墨烯力学特性的影响,以及石墨烯复合材料的力学特性的研究现状和进展.我们注意到,石墨烯在不同的力学条件下呈现出不同的力学行为,这固然显示出其在理论研究和实际应用领域巨大的潜力,同时也造成了目前难有较为成熟统一的理论来对石墨烯力学特性进行归纳的框架.相比于石墨烯及其复合材料的物理化学特性而言,关于其力学特性的研究仍然偏少,尤其关于石墨烯在连续力学到非连续介质力学这一过渡区域,目前学术界仍然还难以达成统一的看法.

即便如此,对于石墨烯及其复合材料的力学特性依然有着极大的研究前景.正如前文提到的,由于石墨烯是一种薄膜材料,限制了其在工程中的应用,因而,石墨烯的三维化是目前一个重要的研究热点<sup>[179-181]</sup>.目前较常见的方法,是将石墨烯和碳纳米

管等构建成三维的网状结构或异质结,这些材料往往在力学特性上呈现出超弹性、高韧性和高强度<sup>[182, 183]</sup>.还有石墨烯在复合材料中的强化机理,目前仍然尚无普遍适用的理论进行解释<sup>[14]</sup>:通常认为石墨烯和基质材料间的相互作用对材料的强化起决定性因素,但微观结构的排列、石墨烯与基质材料的界面能两个效应如何结合,仍然还缺乏更加深入的认识.如果总结归纳出较为完善的强化机理,则可以进一步指明石墨烯复合材料的制备方向<sup>[161]</sup>.另外值得关注的是,石墨烯及其复合材料在极端环境(如冲击爆轰、宇宙辐射)下往往存在特殊的力学行为<sup>[119]</sup>.例如,近期的研究表明,石墨烯-金属复合材料在冲击波载荷下呈现出独特的破坏行为<sup>[184]</sup>.但总体而言,对这些极端力学行为的系统研究仍然较为缺乏,由于其在工程应用特别是军事、航空航天方面有着重要的意义,因此这也是非常值得关注的一个研究领域.

总之,近年来关于石墨烯及其复合材料的研究热潮席卷全世界,几乎每周都会有大量关于石墨烯的研究结果被报道,但是对于石墨烯及其复合材料的力学的特性研究却仍然还有很多需要解决的问题.这仍然需要众多的力学、材料科学等领域的研究者们积极合作,从而实现石墨烯及其复合材料的实际应用奠定科学和技术基础.

#### 参考文献

[1] Geim A K. Graphene: status and prospects[J]. Sci-

- ence, 2009, 324(5934): 1530-1534.
- [2] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene[J]. *Nature Materials*, 2007, 6(3): 183-191.
- [3] Ezawa M. Peculiar width dependence of the electronic properties of carbon nanoribbons[J]. *Physical Review B*, 2006, 73(4): 045432.
- [4] Balandin A A, Ghosh S, Bao W, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene [J]. *Nano Letters*, 2008, 8(3): 902-907.
- [5] Liu M, Yin X, Ulin-Avila E, et al. A graphene-based broadband optical modulator [J]. *Nature*, 2011, 474(7349): 64-67.
- [6] Lee C, Wei X, Kysar J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. *Science*, 2008, 321(5887): 385-388.
- [7] Stoller M D, Park S, Zhu Y, et al. Graphene-based ultracapacitors[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(10): 3498-3502.
- [8] Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H B, et al. Graphene-based composite materials [J]. *Nature*, 2006, 442(7100): 282-286.
- [9] Bunch J S, Verbridge S S, Alden J S, et al. Impermeable atomic membranes from graphene sheets[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(8): 2458-2462.
- [10] Wang Y, Shi Z, Huang Y, et al. Supercapacitor devices based on graphene materials [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(30): 13103-13107.
- [11] Gui G, Li J, Zhong J. Band structure engineering of graphene by strain: First-principles calculations[J]. *Physical Review B*, 2008, 78(0754357):
- [12] Bao W, Miao F, Chen Z, et al. Controlled ripple texturing of suspended graphene and ultrathin graphite membranes[J]. *Nature Nanotechnology*, 2009, 4(9): 562-566.
- [13] Ramanathan T, Abdala A, Stankovich S, et al. Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites[J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3(6): 327-331.
- [14] Huang X, Qi X, Boey F, et al. Graphene-based composites[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(2): 666-686.
- [15] Galiotis C, Frank O, Koukaras E N, et al. Graphene Mechanics: Current Status and Perspectives [M]. 2015: 121-140.
- [16] Huang P Y, Ruiz-Vargas C S, van der Zande A M, et al. Grains and grain boundaries in single-layer graphene atomic patchwork quilts[J]. *Nature*, 2011, 469(7330): 389-392.
- [17] Ferrari A C, Basko D M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene [J]. *Nature Nanotechnology*, 2013, 8(4): 235-46.
- [18] Huang M, Pascal T A, Kim H, et al. Electronic-mechanical coupling in graphene from in situ nanoindentation experiments and multiscale atomistic simulations [J]. *Nano Letters*, 2011, 11(3): 1241-1246.
- [19] Wu T, Zhang X, Yuan Q, et al. Fast growth of inch-sized single-crystalline graphene from a controlled single nucleus on Cu-Ni alloys[J]. *Nature Materials*, 2016, 15(1): 43-47.
- [20] Frank O, Tsoukleri G, Parthenios J, et al. Compression behavior of single-layer graphenes [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(6): 3131-3138.
- [21] 张田忠, 郭万林. 纳米力学的数值模拟方法[J]. *力学进展*, 2002, 32(2): 175-188.
- [22] Chester M. *Primer of Quantum Mechanics* [M]. Courier Corporation, 2012.
- [23] Burkert U, Allinger N L. *Molecular Mechanics*[M]. American Chemical Society Washington, DC, 1982.
- [24] Baumgärtner A, Burkitt A N, Ceperley D M, et al. *The Monte Carlo Method in Condensed Matter Physics*[M]. Springer Science & Business Media, 2012.
- [25] Alder B J, Wainwright T E. Studies in molecular dynamics. I. General method[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1959, 31(2): 459-466.
- [26] Hellmann H. A new approximation method in the problem of many electrons[J]. *J Chem Phys*, 1935, 3(1): 61.
- [27] Sholl D, Steckel J A. *Density Functional Theory: a Practical Introduction* [M]. John Wiley & Sons, 2011.
- [28] Haynes P, Skylaris C-K, Mostofi A, et al. Linear-scaling Density-Functional Theory with Plane-Waves [C]. F 2004-01-01, 2004.
- [29] March N H. Electron density theory of atoms and molecules[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1982, 86(12): 2262-2267.
- [30] Sun Q P, Hwang K C. Micromechanics modelling for the constitutive behavior of polycrystalline shape memory alloys—I. Derivation of general relations[J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 1993, 41(1): 1-17.
- [31] Wu J, Hwang K, Huang Y. An atomistic-based finite-deformation shell theory for single-wall carbon nanotubes[J]. *Journal of the Mechanics and Physics*

- of Solids, 2008, 56(1): 279-292.
- [32] Shokrieh M M, Rafiee R. Prediction of Young's modulus of graphene sheets and carbon nanotubes using nanoscale continuum mechanics approach [J]. *Materials & Design*, 2010, 31(2): 790-795.
- [33] Kireitseev M, Kompis V, Altenbach H, et al. Continuum mechanics approach and computational modelling of submicrocrystalline and nanoscale materials [J]. *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*, 2005, 13(4): 313-329.
- [34] Odegard G M, Gates T S, Nicholson L M, et al. Equivalent-continuum modeling of nano-structured materials [J]. *Composites Science and Technology*, 2002, 62(14): 1869-1880.
- [35] Wang Q. Wave propagation in carbon nanotubes via nonlocal continuum mechanics [J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, 98(12): 124301.
- [36] Kitipornchai S, He X Q, Liew K M. Continuum model for the vibration of multilayered graphene sheets [J]. *Physical Review B*, 2005, 72(7): 075443.
- [37] Lu W, Wu J, Song J, et al. A cohesive law for interfaces between multi-wall carbon nanotubes and polymers due to the van der Waals interactions [J]. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 2008, 197(41): 3261-3267.
- [38] Huang Y, Wu J, Hwang K. Thickness of graphene and single-wall carbon nanotubes [J]. *Physical Review B*, 2006, 74(24): 245413.
- [39] Wang C Y, Mylvaganam K, Zhang L C. Wrinkling of monolayer graphene: a study by molecular dynamics and continuum plate theory [J]. *Physical Review B*, 2009, 80(15): 155445.
- [40] Kim S Y, Park H S. On the effective plate thickness of monolayer graphene from flexural wave propagation [J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 110(5): 054324.
- [41] Wang X, Guo X. Quasi-continuum model for the finite deformation of single-layer graphene sheets based on the temperature-related higher order Cauchy-Born rule [J]. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 2013, 10(1): 154-164.
- [42] Arroyo M, Belytschko T. Finite crystal elasticity of carbon nanotubes based on the exponential Cauchy-Born rule [J]. *Physical Review B*, 2004, 69(11): 115415.
- [43] Zhang P, Jiang H, Huang Y, et al. An atomistic-based continuum theory for carbon nanotubes: analysis of fracture nucleation [J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2004, 52(5): 977-998.
- [44] Park H S, Klein P A, Wagner G J. A surface Cauchy-Born model for nanoscale materials [J]. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 2006, 68(10): 1072-1095.
- [45] Liu X, Wang F, Wu H. Anisotropic propagation and upper frequency limitation of terahertz waves in graphene [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 103(7): 071904.
- [46] Liu X, Wang F, Wu H. Anisotropic growth of buckling-driven wrinkles in graphene monolayer [J]. *Nanotechnology*, 2015, 26(6): 065701.
- [47] Frank I W, Tanenbaum D M, Van der Zande A M, et al. Mechanical properties of suspended graphene sheets [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2007, 25(6): 2558-2561.
- [48] Zhang P, Ma L, Fan F, et al. Fracture toughness of graphene [J]. *Nature Communications*, 2014, 5(3782).
- [49] Lee J-H, Loya P E, Lou J, et al. Dynamic mechanical behavior of multilayer graphene via supersonic projectile penetration [J]. *Science*, 2014, 346(6213): 1092-1096.
- [50] Liu F, Ming P, Li J. Ab initio calculation of ideal strength and phonon instability of graphene under tension [J]. *Physical Review B*, 2007, 76(6): 064120.
- [51] Van Lier G, Van Alsenoy C, Van Doren V, et al. Ab initio study of the elastic properties of single-walled carbon nanotubes and graphene [J]. *Chemical Physics Letters*, 2000, 326(1): 181-185.
- [52] Konstantinova E, Dantas S O, Barone P M. Electronic and elastic properties of two-dimensional carbon planes [J]. *Physical Review B*, 2006, 74(3): 035417.
- [53] Kudin K N, Scuseria G E, Yakobson B I. C<sub>2</sub>F, BN, and C nanoshell elasticity from ab initio computations [J]. *Physical Review B*, 2001, 64(23): 235406.
- [54] Sánchez-Portal D, Artacho E, Soler J M, et al. Ab initio structural, elastic, and vibrational properties of carbon nanotubes [J]. *Physical Review B*, 1999, 59(19): 12678.
- [55] Zhao H, Min K, Aluru N R. Size and chirality dependent elastic properties of graphene nanoribbons under uniaxial tension [J]. *Nano Letters*, 2009, 9

- (8): 3012-3015.
- [56] Zhao H, Aluru N R. Temperature and strain-rate dependent fracture strength of graphene[J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, 108(6): 064321.
- [57] Zhang T, Li X, Kadkhodaei S, et al. Flaw insensitive fracture in nanocrystalline graphene[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(9): 4605-4610.
- [58] Hirano M, Shinjo K. Superlubricity and frictional anisotropy[J]. *Wear*, 1993, 168(1): 121-125.
- [59] Shinjo K, Hirano M. Dynamics of friction: superlubric state [J]. *Surface Science*, 1993, 283 (1): 473-478.
- [60] Zheng Q, Jiang B, Liu S, et al. Self-retracting motion of graphite microflakes[J]. *Physical Review Letters*, 2008, 100(6): 067205.
- [61] Liu Z, Yang J, Grey F, et al. Observation of microscale superlubricity in graphite[J]. *Physical Review Letters*, 2012, 108(20): 205503.
- [62] Yang J, Liu Z, Grey F, et al. Observation of high-speed microscale superlubricity in graphite[J]. *Physical Review Letters*, 2013, 110(25): 255504.
- [63] Zhang R, Ning Z, Zhang Y, et al. Superlubricity in centimetres-long double-walled carbon nanotubes under ambient conditions[J]. *Nature Nanotechnology*, 2013, 8(12): 912-916.
- [64] Zheng Q, Liu Z. Experimental advances in superlubricity[J]. *Friction*, 2014, 2(2): 182-192.
- [65] Wang W, Dai S, Li X, et al. Measurement of the cleavage energy of graphite[J]. *Nature Communications*, 2015, 6.
- [66] Meyer J C, Geim A K, Katsnelson M I, et al. The structure of suspended graphene sheets[J]. *Nature*, 2007, 446(7131): 60-63.
- [67] Guinea F, Horowitz B, Le Doussal P. Gauge field induced by ripples in graphene[J]. *Physical Review B*, 2008, 77(20): 205421.
- [68] Morozov S V, Novoselov K S, Katsnelson M I, et al. Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer[J]. *Physical Review Letters*, 2008, 100 (1): 016602.
- [69] Neto A C, Guinea F, Peres N, et al. The electronic properties of graphene[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2009, 81(1): 109.
- [70] De Parga A V, Calleja F, Borca B, et al. Periodically rippled graphene: growth and spatially resolved electronic structure[J]. *Physical Review Letters*, 2008, 100(5): 056807.
- [71] Lu Q, Arroyo M, Huang R. Elastic bending modulus of monolayer graphene[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2009, 42(10): 102002.
- [72] Kim K S, Zhao Y, Jang H, et al. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes[J]. *Nature*, 2009, 457(7230): 706-710.
- [73] Chowdhury R, Adhikari S, Scarpa F, et al. Transverse vibration of single-layer graphene sheets[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2011, 44 (20): 205401.
- [74] Pereira Jr J M, Peeters F, Vasilopoulos P. Landau levels and oscillator strength in a biased bilayer of graphene [J]. *Physical Review B*, 2007, 76 (11): 115419.
- [75] Dragoman D, Dragoman M. Terahertz Bloch oscillations in periodic graphene structures [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(10): 103105.
- [76] Xu Y, Gao H, Chen H, et al. Electronic transport anisotropy of buckling graphene under uniaxial compressive strain: Ab initio study[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 100(5): 052111.
- [77] Zhu W, Low T, Perebeinos V, et al. Structure and electronic transport in graphene wrinkles[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(7): 3431-3436.
- [78] Wang Y, Yang R, Shi Z, et al. Super-elastic graphene ripples for flexible strain sensors [J]. *ACS Nano*, 2011, 5(5): 3645-3650.
- [79] Ponomarenko L, Schedin F, Katsnelson M, et al. Chaotic Dirac billiard in graphene quantum dots[J]. *Science*, 2008, 320(5874): 356-358.
- [80] Zan R, Muryn C, Bangert U, et al. Scanning tunneling microscopy of suspended graphene [J]. *Nanoscale*, 2012, 4(10): 3065-3068.
- [81] Miranda R, de Parga A L V. Graphene: surfing ripples towards new devices[J]. *Nature Nanotechnology*, 2009, 4(9): 549-550.
- [82] Thompson-Flagg R C, Moura M J, Marder M. Rippling of graphene [J]. *EPL (Europhysics Letters)*, 2009, 85(4): 46002.
- [83] He Y Z, Li H, Si P C, et al. Dynamic ripples in single layer graphene [J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98(6): 063101.
- [84] Fasolino A, Los J H, Katsnelson M I. Intrinsic ripples in graphene[J]. *Nature Materials*, 2007, 6(11): 858-861.
- [85] Shen H S, Xu Y M, Zhang C L. Graphene: why buckling occurs? [J]. *Applied Physics Letters*,

- 2013, 102(13): 131905.
- [86] San-Jose P, González J, Guinea F. Electron-induced rippling in graphene[J]. *Physical Review Letters*, 2011, 106(4): 045502.
- [87] Singh A K, Hennig R G. Scaling relation for thermal ripples in single and multilayer graphene[J]. *Physical Review B*, 2013, 87(9): 094112.
- [88] Osvath Z, Lefloch F, Bouchiat V, et al. Electric field-controlled rippling of graphene[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(22): 10996-11002.
- [89] Wang C, Liu Y, Lan L, et al. Graphene wrinkling: formation, evolution and collapse [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(10): 4454-4461.
- [90] Paronyan T M, Pigos E M, Chen G, et al. Formation of ripples in graphene as a result of interfacial instabilities[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(12): 9619-9627.
- [91] Sutter P, Sadowski J T, Sutter E. Graphene on Pt (111): growth and substrate interaction[J]. *Physical Review B*, 2009, 80(24): 245411.
- [92] Osváth Z, Gergely-Fülöp E, Nagy N, et al. Controlling the nanoscale rippling of graphene with SiO<sub>2</sub> nanoparticles [J]. *Nanoscale*, 2014, 6(11): 6030-6036.
- [93] Ma T, Li B, Chang T. Chirality- and curvature-dependent bending stiffness of single layer graphene[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 99(20): 201901.
- [94] Zhang Z, Duan W, Wang C. Tunable wrinkling pattern in annular graphene under circular shearing at inner edge[J]. *Nanoscale*, 2012, 4(16): 5077-5081.
- [95] Cranford S W. Buckling induced delamination of graphene composites through hybrid molecular modeling [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(3): 031902.
- [96] Gao L, Guest J R, Guisinger N P. Epitaxial graphene on Cu (111)[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(9): 3512-3516.
- [97] Locatelli A, Wang C, Africh C, et al. Temperature-driven reversible rippling and bonding of a graphene superlattice[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(8): 6955-6963.
- [98] Mao Y, Wang W L, Wei D, et al. Graphene structures at an extreme degree of buckling [J]. *ACS Nano*, 2011, 5(2): 1395-1400.
- [99] Lahiri D, Das S, Choi W, et al. Unfolding the damping behavior of multilayer graphene membrane in the low-frequency regime[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(5): 3992-4000.
- [100] Koch S, Stradi D, Gnecco E, et al. Elastic response of graphene nanodomains[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(4): 2927-2934.
- [101] Lovat G, Burghignoli P, Araneo R. Low-frequency dominant-mode propagation in spatially dispersive graphene nanowaveguides[J]. *Electromagnetic Compatibility, IEEE Transactions on*, 2013, 55(2): 328-333.
- [102] Narendar S, Mahapatra D R, Gopalakrishnan S. Investigation of the effect of nonlocal scale on ultrasonic wave dispersion characteristics of a monolayer graphene[J]. *Computational Materials Science*, 2010, 49(4): 734-742.
- [103] Smolyanitsky A, Tewary V. Manipulation of graphene's dynamic ripples by local harmonic out-of-plane excitation [J]. *Nanotechnology*, 2013, 24(5): 055701.
- [104] Garcia-Sanchez D, van der Zande A M, Paulo A S, et al. Imaging mechanical vibrations in suspended graphene sheets [J]. *Nano Letters*, 2008, 8(5): 1399-1403.
- [105] Barnard A S, Snook I K. Ripple induced changes in the wavefunction of graphene: an example of a fundamental symmetry breaking[J]. *Nanoscale*, 2012, 4(4): 1167-1170.
- [106] Runte S, Lazic P, Vo-Van C, et al. Graphene buckles under stress: An x-ray standing wave and scanning tunneling microscopy study[J]. *Physical Review B*, 2014, 89(15): 155427.
- [107] Smolyanitsky A, Tewary V K. Manipulation of graphene's dynamic ripples by local harmonic out-of-plane excitation [J]. *Nanotechnology*, 2013, 24(5): 055701.
- [108] Wu H, Liu X. Tuning electromechanics of dynamic ripple pattern in graphene monolayer[J]. *Carbon*, 2016, 98(510-518).
- [109] Yazyev O V, Helm L. Defect-induced magnetism in graphene [J]. *Physical Review B*, 2007, 75(12): 125408.
- [110] Chen J H, Li L, Cullen W G, et al. Tunable Kondo effect in graphene with defects[J]. *Nature Physics*, 2011, 7(7): 535-538.
- [111] Singh A K, Penev E S, Yakobson B I. Vacancy clusters in graphene as quantum dots[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(6): 3510-3514.
- [112] Krasheninnikov A, Lehtinen P, Foster A, et al. Embedding transition-metal atoms in graphene: structure, bonding, and magnetism[J]. *Physical Review*

- Letters, 2009, 102(12): 126807.
- [113] Botello-Méndez A R, Declerck X, Terrones M, et al. One-dimensional extended lines of divacancy defects in graphene[J]. *Nanoscale*, 2011, 3(7): 2868-2872.
- [114] Ferreira A, Xu X, Tan C L, et al. Transport properties of graphene with one-dimensional charge defects [J]. *EPL (Europhysics Letters)*, 2011, 94(2): 28003.
- [115] Krasheninnikov A, Banhart F. Engineering of nanostructured carbon materials with electron or ion beams[J]. *Nature Materials*, 2007, 6(10): 723-733.
- [116] Fischbein M D, Drndic M. Electron beam nanosculpting of suspended graphene sheets [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(11): 113107.
- [117] Lemme M C, Bell D C, Williams J R, et al. Etching of graphene devices with a helium ion beam[J]. *ACS Nano*, 2009, 3(9): 2674-2676.
- [118] Bell D C, Lemme M C, Stern L A, et al. Precision cutting and patterning of graphene with helium ions [J]. *Nanotechnology*, 2009, 20(45): 455301.
- [119] Goverapet Srinivasan S, van Duin A C. Molecular-dynamics-based study of the collisions of hyperthermal atomic oxygen with graphene using the ReaxFF reactive force field [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2011, 115(46): 13269-13280.
- [120] Wang H, Wang Q, Cheng Y, et al. Doping monolayer graphene with single atom substitutions[J]. *Nano Letters*, 2011, 12(1): 141-144.
- [121] Liu X Y, Wang F C, Park H S, et al. Defecting controllability of bombarding graphene with different energetic atoms via reactive force field model[J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 114(5): 054313.
- [122] Lehtinen O, Kotakoski J, Krasheninnikov A, et al. Effects of ion bombardment on a two-dimensional target: atomistic simulations of graphene irradiation[J]. *Physical Review B*, 2010, 81(15): 153401.
- [123] Åhlgren E, Kotakoski J, Krasheninnikov A. Atomistic simulations of the implantation of low-energy boron and nitrogen ions into graphene[J]. *Physical Review B*, 2011, 83(11): 115424.
- [124] Kim K, Lee Z, Regan W, et al. Grain boundary mapping in polycrystalline graphene[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(3): 2142-2146.
- [125] Jack R, Sen D, Buehler M J. Graphene nanocutting through nanopatterned vacancy defects[J]. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 2010, 7(2): 354-359.
- [126] Long X, Zhao F, Liu H, et al. Anisotropic shock response of stone – Wales defects in Graphene[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(13): 7453-7460.
- [127] Grantab R, Shenoy V B, Ruoff R S. Anomalous strength characteristics of tilt grain boundaries in graphene[J]. *Science*, 2010, 330(6006): 946-948.
- [128] Wei Y, Wu J, Yin H, et al. The nature of strength enhancement and weakening by pentagon – heptagon defects in graphene[J]. *Nature Materials*, 2012, 11(9): 759-763.
- [129] Yin H, Qi H J, Fan F, et al. Griffith criterion for brittle fracture in graphene[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(3): 1918-1924.
- [130] Liu X, Wang F, Wu H. Anomalous twisting strength of tilt grain boundaries in armchair graphene nanoribbons[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(47): 31911-31916.
- [131] Neek-Amal M, Peeters F. Effect of grain boundary on the buckling of graphene nanoribbons[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 100(10): 101905.
- [132] Zhang J, Zhao J, Lu J. Intrinsic strength and failure behaviors of graphene grain boundaries [J]. *ACS Nano*, 2012, 6(3): 2704-2711.
- [133] Zhang T, Li X, Gao H. Defects controlled wrinkling and topological design in graphene[J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2014, 67:2-13.
- [134] Zhang T, Gao H. Toughening graphene with topological defects: a perspective[J]. *Journal of Applied Mechanics*, 2015, 82(5): 051001.
- [135] Qi X, Pu K Y, Li H, et al. Amphiphilic graphene composites[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(49): 9426-9429.
- [136] He Q, Sudibya H G, Yin Z, et al. Centimeter-long and large-scale micropatterns of reduced graphene oxide films: fabrication and sensing applications [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(6): 3201-3208.
- [137] Li B, Cao X, Ong H G, et al. All-carbon electronic devices fabricated by directly grown single-walled carbon nanotubes on reduced graphene oxide electrodes [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(28): 3058-3061.
- [138] Qi X, Pu K Y, Zhou X, et al. Conjugated-polyelectrolyte-functionalized reduced graphene oxide with excellent solubility and stability in polar solvents[J]. *Small*, 2010, 6(5): 663-669.
- [139] Zhu Y, Murali S, Cai W, et al. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications

- [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(35): 3906-3924.
- [140] Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide[J]. *Carbon*, 2007, 45(7): 1558-1565.
- [141] Cong H P, Ren X C, Wang P, et al. Macroscopic multifunctional graphene-based hydrogels and aerogels by a metal ion induced self-assembly process[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(3): 2693-2703.
- [142] Cong H P, Ren X C, Wang P, et al. Wet-spinning assembly of continuous, neat, and macroscopic graphene fibers[J]. *Scientific Reports*, 2012, 2.
- [143] Xu W P, Zhang L C, Li J P, et al. Facile synthesis of silver@ graphene oxide nanocomposites and their enhanced antibacterial properties[J]. *J Mater Chem*, 2011, 21(12): 4593-4597.
- [144] Cong H P, Ren X C, Wang P, et al. Flexible graphene - polyaniline composite paper for high-performance supercapacitor[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(4): 1185-1191.
- [145] Dikin D A, Stankovich S, Zimney E J, et al. Preparation and characterization of graphene oxide paper [J]. *Nature*, 2007, 448(7152): 457-460.
- [146] Dong X, Li B, Wei A, et al. One-step growth of graphene - carbon nanotube hybrid materials by chemical vapor deposition[J]. *Carbon*, 2011, 49(9): 2944-2949.
- [147] Jahan M, Bao Q, Yang J X, et al. Structure-directing role of graphene in the synthesis of metal-organic framework nanowire[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(41): 14487-14495.
- [148] Lu C H, Yang H H, Zhu C L, et al. A graphene platform for sensing biomolecules[J]. *Angewandte Chemie*, 2009, 121(26): 4879-4881.
- [149] Wang Y, Li Z, Hu D, et al. Aptamer/graphene oxide nanocomplex for in situ molecular probing in living cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(27): 9274-9276.
- [150] Yang H, Zhang Q, Shan C, et al. Stable, conductive supramolecular composite of graphene sheets with conjugated polyelectrolyte[J]. *Langmuir*, 2010, 26(9): 6708-6712.
- [151] Zhang M, Lei D, Yin X, et al. Magnetite/graphene composites: microwave irradiation synthesis and enhanced cycling and rate performances for lithium ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(26): 5538-5543.
- [152] Walker L S, Marotto V R, Rafiee M A, et al. Toughening in graphene ceramic composites[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(4): 3182-3190.
- [153] Rafiee M A, Lu W, Thomas A V, et al. Graphene nanoribbon composites[J]. *ACS nano*, 2010, 4(12): 7415-7420.
- [154] Kim N P, Huang J P. Graphene nanoplatelet metal matrix: U. S. Patent 9,095,941[P]. 2015-8-4.
- [155] Tian M, Qu L, Zhang X, et al. Enhanced mechanical and thermal properties of regenerated cellulose/graphene composite fibers[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 111(456-462).
- [156] Bartolucci S F, Paras J, Rafiee M A, et al. Graphene - aluminum nanocomposites [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2011, 528(27): 7933-7937.
- [157] Gong L, Kinloch I A, Young R J, et al. Interfacial stress transfer in a graphene monolayer nanocomposite [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(24): 2694-2697.
- [158] Gong C, Lee G, Shan B, et al. First-principles study of metal - graphene interfaces[J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, 108(12): 123711.
- [159] Kuilla T, Bhadra S, Yao D, et al. Recent advances in graphene based polymer composites[J]. *Progress in Polymer Science*, 2010, 35(11): 1350-1375.
- [160] Geim A, Grigorieva I. Van der Waals heterostructures[J]. *Nature*, 2013, 499(7459): 419-425.
- [161] Kim Y, Lee J, Yeom M S, et al. Strengthening effect of single-atomic-layer graphene in metal-graphene nanolayered composites[J]. *Nature Communications*, 2013, 4.
- [162] Goli P, Ning H, Li X, et al. Thermal properties of graphene-copper-graphene heterogeneous films [J]. *Nano Letters*, 2014, 14(3): 1497-1503.
- [163] Zhang D, Zhan Z. Strengthening effect of graphene derivatives in copper matrix composites[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 654(226-233).
- [164] Hong D, Bae K, Yoo S, et al. Generation of cellular micropatterns on a single-layered graphene film[J]. *Macromolecular Bioscience*, 2014, 14(3): 314-319.
- [165] Choi B G, Yang M, Hong W H, et al. 3D macroporous graphene frameworks for supercapacitors with high energy and power densities [J]. *ACS Nano*, 2012, 6(5): 4020-4028.
- [166] Huang L, Yi N, Wu Y, et al. Multichannel and repeatable self-healing of mechanical enhanced graphene-thermoplastic polyurethane composites [J].

- Advanced Materials, 2013, 25(15): 2224-2228.
- [167] Hoagland R G, Kurtz R J, Henager C H. Slip resistance of interfaces and the strength of metallic multi-layer composites [J]. Scripta Materialia, 2004, 50(6): 775-779.
- [168] Wang J, Hoagland R, Hirth J, et al. Atomistic simulations of the shear strength and sliding mechanisms of copper-niobium interfaces [J]. Acta Materialia, 2008, 56(13): 3109-3119.
- [169] Liu J, Yan H, Jiang K. Mechanical properties of graphene platelet-reinforced alumina ceramic composites [J]. Ceramics International, 2013, 39(6): 6215-6221.
- [170] Roman R E, Cranford S W. Strength and Toughness of Graphdiyne/Copper Nanocomposites [J]. Advanced Engineering Materials, 2014, 16(7): 862-871.
- [171] Fang M, Wang K, Lu H, et al. Covalent polymer functionalization of graphene nanosheets and mechanical properties of composites [J]. Journal of Materials Chemistry, 2009, 19(38): 7098-7105.
- [172] Loomis J, King B, Panchapakesan B. Layer dependent mechanical responses of graphene composites to near-infrared light [J]. Applied Physics Letters, 2012, 100(7): 073108.
- [173] Terrones M, Botello-Méndez A R, Campos-Delgado J, et al. Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications [J]. Nano Today, 2010, 5(4): 351-372.
- [174] Liu X, Wang F, Wu H, et al. Strengthening metal nanolaminates under shock compression through dual effect of strong and weak graphene interface [J]. Applied Physics Letters, 2014, 104(23): 231901.
- [175] Gao Y, Liu L Q, Zu S Z, et al. The effect of inter-layer adhesion on the mechanical behaviors of macroscopic graphene oxide papers [J]. ACS Nano, 2011, 5(3): 2134-2141.
- [176] Liu L, Gao Y, Liu Q, et al. High mechanical performance of layered graphene oxide/poly (vinyl alcohol) nanocomposite films [J]. Small, 2013, 9(14): 2466-2472.
- [177] Gao Y, Li J, Liu L, et al. Axial compression of hierarchically structured carbon nanotube fiber embedded in epoxy [J]. Advanced Functional Materials, 2010, 20(21): 3797-3803.
- [178] Kaur G, Adhikari R, Cass P, et al. Graphene/polyurethane composites: fabrication and evaluation of electrical conductivity, mechanical properties and cell viability [J]. RSC Advances, 2015, 5(120): 98762-98772.
- [179] Hou C, Zhang Q, Li Y, et al. Graphene-polymer hydrogels with stimulus-sensitive volume changes [J]. Carbon, 2012, 50(5): 1959-1965.
- [180] Guo F, Creighton M, Chen Y, et al. Porous structures in stacked, crumpled and pillared graphene-based 3D materials [J]. Carbon, 2014, 66: 476-484.
- [181] Ni Y, Chen L, Teng K, et al. Superior mechanical properties of epoxy composites reinforced by 3D interconnected graphene skeleton [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(21): 11583-11591.
- [182] Chen Z, Ren W, Gao L, et al. Three-dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapour deposition [J]. Nature Materials, 2011, 10(6): 424-428.
- [183] Xu L, Wei N, Zheng Y, et al. Graphene-nanotube 3D networks: intriguing thermal and mechanical properties [J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(4): 1435-1444.
- [184] Long X, Li B, Wang L, et al. Shock response of Cu/graphene nanolayered composites [J]. Carbon, 2016.

## Research Progress in Nanomechanics of Graphene and Its Composites

Xiaoyi Liu    Fengchao Wang    Hengan Wu

*(CAS Key Laboratory of Mechanical Behavior and Design of Materials, Department of Modern Mechanics,  
University of Science and Technology of China, Hefei, 230027)*

**Abstract** Graphene is an allotrope of carbon in the form of a two-dimensional, atomic-scale, hexagonal lattice in which one atom forms each vertex, which is the known thinnest and strongest nanomaterial. Due to the excellent electronic, thermodynamical, optical and mechanical properties, graphene becomes a study hotspot in the fields of material science, physics, chemistry and mechanics. Derivatively, graphene composites have attracted tremendous research interest in recent years. According to the difference of mechanical behaviors, this review mainly presents and discusses the advances of graphene's in-plane mechanical properties, out-of-plane mechanical properties, atomic revised graphene and graphene composites; the in-plane tension mechanical properties of graphene is measured via nanoindentation methods, the fracture of graphene is not completely consistent with continuum mechanical models, and the superlubricity occurs in multilayer-graphene; controllable out-of-plane displacement in graphene monolayer plays an important role in changing its physical properties, the buckling in graphene monolayer is influenced by its size and chirality, and there will be non-continuum effect in graphene-related devices with high frequency; graphene can improve the strength and toughness of composites, which is resulted through the combination of in-plane and out-of-plane interactions. Lastly, the summary and forecast of the mechanical study of graphene and graphene composites are narrated.

**Key words** graphene, graphene composites, in-plane mechanical properties, out-of-plane mechanical properties, strengthening effect