

共价功能化石墨烯超疏水防腐复合涂层材料的制备

刘刚 欧宝立 赵欣欣 彭彩茹 汪雨微

Preparation of covalently functionalized graphene superhydrophobic anticorrosive composite coating materials

LIU Gang, OU Baoli, ZHAO Xinxin, PENG Cairu, WANG Yuwei

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210208.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

纳米SiO₂-氧化石墨烯/环氧涂层的制备及其防腐蚀性能

Preparation and corrosion resistance of nano SiO₂-graphene oxide/epoxy composite coating

复合材料学报. 2018, 35(7): 1716-1724 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170911.002>

SiO₂或TiO₂纳米粒子/含氟聚丙烯酸酯复合涂层的制备及其防腐蚀性能

Preparation and corrosion resistance of SiO₂ or TiO₂ nano particles/fluorinated polyacrylate polymer composite coatings

复合材料学报. 2020, 37(8): 1832-1840 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191206.003>

超疏水石墨烯/甲醛-三聚氰胺-亚硫酸氢钠共聚物海绵的制备及其在油水分离中的应用

Synthesis of superhydrophobic graphene/formaldehyde-melamine-sodium bisulfite copolymer sponge and its application as absorbent for oil water separation

复合材料学报. 2019, 36(7): 1728-1736 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190109.002>

SiC/Al复合材料超疏水表面的制备

Preparation of superhydrophobic surface based on SiC/Al composite

复合材料学报. 2017, 34(1): 129-134 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160329.001>

纳米ZnO-氧化石墨烯及ZnO-氧化石墨烯/水性聚氨酯复合涂层的抗菌性能

Antibacterial properties of nano ZnO-graphene oxide and ZnO-graphene oxide/waterborne polyurethane composite coating

复合材料学报. 2018, 35(7): 1930-1938 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171013.002>



扫码关注微信公众号, 获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20210208.002

共价功能化石墨烯超疏水防腐复合涂层材料的制备



分享本文

刘刚¹, 欧宝立^{*1,2,3,4,5}, 赵欣欣¹, 彭彩茹¹, 汪雨微¹

(1. 湖南科技大学 材料科学与工程学院, 湘潭 411201; 2. 清华大学 摩擦学国家重点实验室, 北京 100084; 3. 高温耐磨材料及制备技术湖南省国防科技重点实验室(湖南科技大学), 湘潭 411201; 4. 新能源储存与转换先进材料湖南省重点实验室(湖南科技大学), 湘潭 411201; 5. 精细聚合物可控制备及功能应用湖南省重点实验室(湖南科技大学), 湘潭 411201)

摘要: 石墨烯/有机聚合物复合涂层材料较纯聚合物材料具有更优越的阻隔性能, 然而由于石墨烯之间高表面能和分子间作用力, 使石墨烯在防腐等领域的应用潜力无法充分发挥。本文首先以传统自由基共聚方法合成一种含氟丙烯酸酯共聚物, 并采用丙炔胺对氧化石墨烯改性合成炔基化氧化石墨烯, 然后利用含氟丙烯酸酯共聚物末端氰基通过点击化学反应以共价键形式接枝在炔基化氧化石墨烯表面。疏水性分析表明, 含氟共聚物功能化石墨烯的水接触角达到 153°, 将制备的功能化石墨烯涂敷于钢板基体时, 水接触角提高到 171.3°。扫描电镜显示, 在炔基化石墨烯表面生长有大量 300~600 nm 的半球形接枝物。同时, 将含氟共聚物功能化石墨烯/环氧树脂复合材料应用于碳素结构钢中, 通过 Tafel 曲线和电化学阻抗谱对其耐蚀性能进行表征。结果显示, 氟化石墨烯含量为 0.5wt% 的复合涂层的电流密度 I_{corr} 最低 (8.872×10^{-9} A/cm²), 比其他涂层样品低 1~2 个数量级。综上所述, 本实验所制备的涂层材料具有良好的防腐性能, 这一研究为开发石墨烯防腐涂层材料提供了一种新的策略。

关键词: 石墨烯; 功能化; 超疏水; 复合涂层; 防腐蚀

中图分类号: TQ174.75 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2021)10-3236-11

Preparation of covalently functionalized graphene superhydrophobic anticorrosive composite coating materials

LIU Gang¹, OU Baoli^{*1,2,3,4,5}, ZHAO Xinxin¹, PENG Cairu¹, WANG Yuwei¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China; 2. State Key Laboratory of Tribology, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 3. Hunan Provincial Key Defense Laboratory of High Temperature Wear-Resisting Materials and Preparation Technology (Hunan University of Science and Technology), Xiangtan 411201, China; 4. Hunan Provincial Key Lab of Advanced Materials for New Energy Storage and Conversion (Hunan University of Science and Technology), Xiangtan 411201, China; 5. Hunan Provincial Key Laboratory of Controllable Preparation and Functional Application of Fine Polymers (Hunan University of Science and Technology), Xiangtan 411201, China)

Abstract: Graphene/organic polymeric composite coating materials have superior barrier properties compared with pure polymeric materials. However, due to high surface energy and intermolecular force between graphene, the potential application of graphene in anticorrosion and other fields is limited. In this paper, a fluorinated acrylate copolymer was synthesized by conventional free radical copolymerization, and then acetylated graphene oxide was synthesized by modifying graphene oxide with propargylamine. Then, the terminal cyano group of fluorin-

收稿日期: 2020-11-20; 录用日期: 2021-01-22; 网络首发时间: 2021-02-09 10:47:32

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210208.002>

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (51775183); 清华大学摩擦学国家重点实验室开放基金 (SKLTKF17B14); 国家级大学生创新创业项目 (S202010534001S); 湖南省普通高等学校教学改革研究项目 (湘教通 [2019]291 号); 湖南省大学生创新创业项目 (S202010534033)

通信作者: 欧宝立, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为自修复、防腐、超疏水复合材料 E-mail: B.Ou@hnust.edu.cn

引用格式: 刘刚, 欧宝立, 赵欣欣, 等. 共价功能化石墨烯超疏水防腐复合涂层材料的制备 [J]. 复合材料学报, 2021, 38(10): 3236-3246.

LIU Gang, OU Baoli, ZHAO Xinxin, et al. Preparation of covalently functionalized graphene superhydrophobic anticorrosive composite coating materials[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(10): 3236-3246(in Chinese).

ated acrylate copolymer was grafted onto the surface of acetylated graphene oxide by covalent bond through click chemistry reaction. Hydrophobicity analysis indicates that the water contact angle of the fluorine-containing copolymer functionalized graphene is 153° , and the water contact angle is increased to 171.3° when the prepared functionalized graphene is applied to the steel-plate substrate. The scanning electron microscope indicates that the 300-600 nm hemispherical grafted part is grown on the alkynylated-graphene surface. The fluorine-containing copolymer functionalized graphene/epoxy resin composites are applied to the carbon structural steel, and the corrosion protection performance is characterized by both Tafel curves and electrochemical impedance spectroscopy. The results show that the current density I_{corr} of the prepared composite coating with fluorinated graphene content of 0.5wt% is the lowest ($8.872 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$), which is 1-2 orders of magnitude lower than that of other coating samples. In summary, the coating materials prepared in this experiment have excellent anticorrosion properties. This research provides a new strategy for the development of graphene anticorrosion coating materials.

Keywords: graphene; functionalization; superhydrophobicity; composite coating; anticorrosion

金属的腐蚀过程本质上是化学腐蚀和电化学腐蚀, 其中又以金属暴露在潮湿环境提供的腐蚀性介质 (H_2O , Cl^- , O_2^- 等) 中, 而引发的电化学腐蚀为最主要影响因素^[1-3], 因此采用涂层将金属基底与环境隔离, 减少腐蚀性介质与金属的接触是避免腐蚀发生的关键。为了提升涂层的防腐性能, 主要有以下两种主要策略: (1) 提升涂层对腐蚀性介质的阻隔能力, 石墨烯复合材料即具备优异的阻隔能力, 这一策略为生产石墨烯复合材料及其衍生物提供了良好的环境基础^[4]; (2) 赋予功能涂料优异的疏水特性^[5]。

石墨烯因其超薄均匀的二维形貌、优良的抗压强度等理化性质、极高的载流子迁移率等, 对小分子优越的阻隔能力^[6-7], 在科学研究和技术应用中备受关注。随着其在复合涂层中的广泛应用, 表面功能化^[8-9]及其产物的研究开始受到关注。Qiu等^[10]以原位聚合合法制备了一种聚吡咯插层石墨烯复合涂层, 发现当石墨烯添加量达到0.5%时, 涂层的防腐性能最佳, 腐蚀电流仅为 $7.728 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ 。在OU等^[11]的研究中, 通过1,3-偶极环加成反应, 将石墨烯与苯酚基团共价功能化, 结果表明, 通过该方法, 石墨烯可以用聚甲基丙烯酸甲酯共价功能化, 且不降低石墨烯的电学性质。一些摩擦学研究还报道了石墨烯、碳纳米管、纳米二氧化硅等纳米粒子的加入, 往往能使复合涂层材料具备减摩和抗磨性能^[12-14]。

另有研究表明, 氟改性石墨烯材料由于氟的存在, 导致表面能降低在水环境中表现出高度疏水性^[15-16], 同时材料的耐化学性也有所提高。因此, 氟化石墨烯及含氟聚合物接枝改性石墨烯复合材料作为一种耐腐蚀、超疏水的纳米材料与有机涂层相结合后, 在防腐防污领域具备一定的应

用潜力^[17-19]。并且, 聚合物改性石墨烯材料由于其导电性和分子隔离能力, 具备一定阴极保护能力, 结合其优异的阻隔效应和超疏水特性, 能使氟改性石墨烯/有机复合涂层的防腐性能进一步提高^[20-21]。Li等^[22]通过将多壁碳纳米管分散在热塑性弹性体溶液后喷涂, 又用乙醇处理, 制备了一种高度柔性的多功能涂层, 接触角在各种材质表面均达到 150° 。Guo等^[23]以含氟石墨烯和 γ -oxo-1-苯乙烯丁酸为原料, 通过溶液浸涂法制备出一种含氟石墨烯涂层材料, 接触角达到 163.7° 。然而氟改性石墨烯材料也存在明显的不足之处。例如, 石墨烯材料因其巨大的比表面积, 在有机涂层基体中难以形成稳定分散状态^[24-25], 经过氟化改性后该问题仍无法得到解决。另一方面, 由于氟化石墨烯及含氟聚合物接枝改性石墨烯复合材料的制备过程存在工艺复杂、化学方法收率低等因素, 也使其实际应用受到极大限制。

本文报道了一种含氟聚合物共价功能化石墨烯复合材料, 该材料以共价键方式将含氟丙烯酸酯与苯乙烯的共聚物接枝在氧化石墨烯表面, 赋予氧化石墨烯超疏水性的同时, 由于共聚反应中苯乙烯的参与, 导致最终产物含氟聚合物共价功能化石墨烯在有机涂层基体中的分散性得到改善, 从而解决石墨烯在涂层材料基质中容易团聚的问题, 使涂层具备良好的粘接性能和高稳定性。结合OU等^[11,26]的研究发现, 经过聚合物改性后的石墨烯往往可以同时保留石墨烯与聚合物两种材料的优点。基于含氟聚合物改性的石墨烯复合材料不仅保持了石墨烯的潜力, 而且具有类似聚合物的特性, 两种优势特性得到进一步放大^[27]。采用环氧树脂作为用于成膜的涂层材料基体, 添加含氟丙烯酸酯聚合物共价功能化石墨烯, 在有机

无机协同作用下, 复合涂层的防腐性能显著提高, 且成膜过程中未观察到含氟聚合物共价功能化石墨烯团聚的现象。该含氟聚合物共价功能化石墨烯复合材料具有优异的超疏水性和抗腐蚀性能, 其制备方法简单、经济, 在做到超疏水的同时, 保证了超疏水改性石墨烯在涂层基体中稳定的分散性。作为涂层中的防腐增强型填料, 可以便捷地应用于舰船船身、机翼、风电叶片等长期面临恶劣环境的结构表面。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

鳞片石墨 (>99%, 中国青岛海达石墨有限公司); 苯乙烯 (St)、甲基丙烯酸十三氟辛酯 (PFOMA)、三氟甲基磺酸 (TfOH)、偶氮二异丁腈 (AIBN)、四氢呋喃 (THF)、甲醇、N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)、丙炔胺、十二烷基硫酸钠 ($C_{12}H_{25}SO_4Na$)、二氯甲烷, 分析纯, 上海阿拉丁生化科技有限公司; EP CYD-127 环氧树脂、T31 固化剂, 中国石油化工股份有限公司巴陵分公司。

1.2 含氟丙烯酸酯共聚物 (PFOMA-co-St) 的合成

分别称取 St 和 PFOMA 单体, 置于 100 mL 三颈烧瓶中, 向体系中加入引发剂 AIBN。反应温度为 70℃, 反应体系持续 12 h, 反应产物取出。首先将所得共聚物溶于适量的 THF 中, 选择甲醇作为沉淀剂反复漂洗, 沉淀。在恒温真空干燥箱 (60℃) 中干燥至恒重。

1.3 氧化石墨烯 (GO) 的制备

原料预处理: 用稀盐酸 (5%) 洗涤鳞片石墨,

过滤, 用大量去离子水洗涤至中性, 在 100℃ 真空下干燥 24 h。在 250 mL 四颈烧瓶中加入 1.0 g 预成型鳞片石墨、1.2 g 硝酸钾和 46 mL 浓硫酸, 在超声波条件下均匀混合, 然后缓慢加入 6.0 g 高锰酸钾并在冰水浴中搅拌。随后, 将温度提高到 40℃, 并高速搅拌反应 6 h。缓慢向反应体系中加入 80 mL 蒸馏水, 升温至 70℃, 反应进行 0.5 h。加入 6 mL 过氧化氢 (30%) 和 100 mL 蒸馏水, 3 min 后, 停止反应, 得到亮黄色的初级产品液体。

初始产品后处理: 首先以低速取上层液体 (下层为未反应石墨); 然后高速离心取下层液体; 最后, 用大量蒸馏水多次洗涤至体系中性, 加入 1 g 十二烷基硫酸钠, 得到深黄色 GO 凝胶。

1.4 炔基化氧化石墨烯 (AGO) 的制备

称取 60.0 mg GO, 与 120 mL 蒸馏水一起加入 250 mL 三颈烧瓶中, 经超声波均匀分散, 得到亮黄色分散体。将 0.14 g KOH 和 34.0 mg 丙炔胺依次添加到分散体系中, 搅拌并均匀混合混合物。反应在室温下进行 30 min, 并在油浴 (80℃) 中连续搅拌反应 24 h。反应完成后, 用 0.22 μm 聚四氟乙烯膜过滤, 用大量蒸馏水洗涤至中性。最终, 真空干燥得到 AGO。

1.5 超疏水改性石墨烯 (FAGO) 的制备

FAGO 的制备如图 1 所示, 将 20 mg AGO 和 3.0 g PFOMA-co-St 超声溶解于 3 mL 二氯甲烷中均匀分散, 称为分散液 a。将 PFOMA-co-St 超声溶解于 5 mL 二氯甲烷中至分散均匀, 溶液为白色粘稠透明液体。此时, 迅速向溶液中加入约 0.3 mL TfOH。将酸和超声波均匀分散, 得到深红色液体, 称为

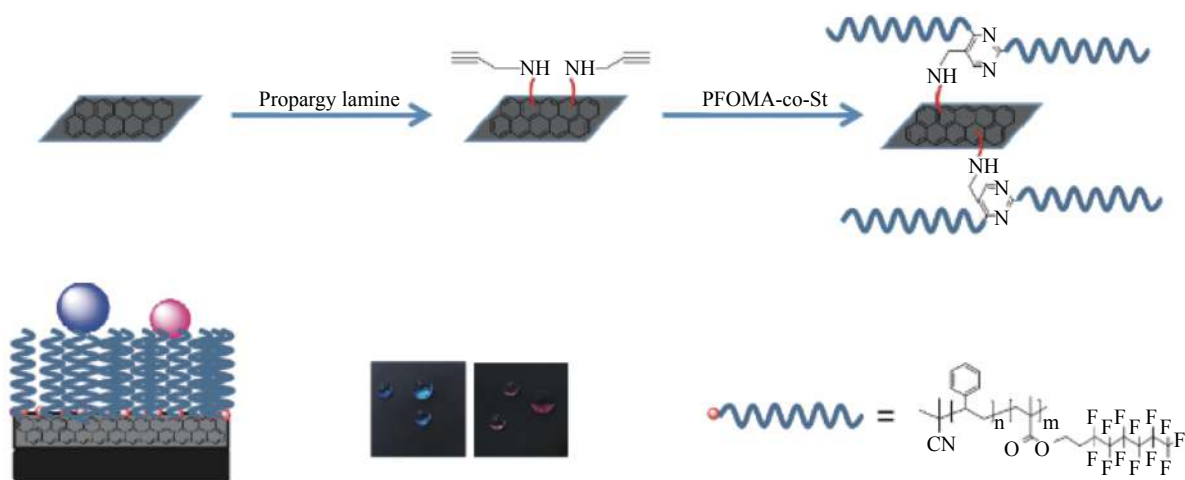


图 1 超疏水改性石墨烯复合材料 (FAGO) 制备示意图

Fig. 1 Schematic illustration of the preparation procedures for superhydrophobic modified graphene composites (FAGO)

分散液**b**，然后在冰浴下将上述分散液**b**缓慢滴加到分散液**a**中。最后，滴加完毕，在冰浴中继续搅拌，使系统反应15 min，然后移除冰浴，使反应在室温下进行24 h。反应停止后，溶解反应体系，用20 mL DMF 稀释，低速离心至上层液体澄清。该操作重复5次以去除未反应的聚合物。最后用旋转蒸发器除去少量残留溶剂，真空干燥至恒重，得到最终目标产物。

1.6 表征与分析

采用美国 Thermo Fisher 公司的 NICOLET 6700 FTIR 傅里叶红外光谱仪测定 GO、AGO、FAGO 各组分特征官能团，以干燥的 KBr 压片法进行测试。采用瑞士 Bruker 公司 AVANCE-500 MHz 型核磁共振光谱仪，以氘代氯仿为溶剂，四甲基硅烷为内标，对 PFOMA-co-St 的分子结构进行表征分析。采用美国 Thermo Fisher 公司的 Thermo Scientific K-Alpha XPS 对 FAGO 的元素含量进行表征。采用捷克 TESCAN 公司的 TESCAN-MIRA3 型场发射扫描电子显微镜观察所制备的 FAGO 复合材料的形貌结构。采用德国耐驰公司 NETZSCH TG 209F1 型热重分析仪进行热失重分析，在 N₂ 气氛下，以 10℃/min 的升温速率加热至 800℃。采用承德市成惠试验机有限公司 JGW-360A 型接触角测定仪表征了涂层材料在室温下的疏水性能。采用上海辰华仪器有限公司 CHI660E 型电化学工作站，通过 Tafel 曲线和电化学阻抗谱 (EIS) 评价了 FAGO/环氧树脂的腐蚀防护性能。电化学测量采用常规的三电极体系，以饱和甘汞电极为参比电极，以铂为辅助电极，以涂覆复合涂层的钢样为工作电极。进行 EIS 分析时电化学工作站工作频率为 10⁻²~10⁵ Hz，正弦电压振幅设置为 5 mV，工作电极的接触面积被限制在 2 cm²，试样在 3.5wt% NaCl 溶液中分别浸泡 5 天、25 天及 55 天。

2 结果与讨论

2.1 结构分析

为验证氟化丙烯酸酯共聚物的成功制备，进行核磁共振氢谱 (¹H NMR) 波谱分析，用于确定氟化丙烯酸酯共聚物的分子结构。在图 2 中，7.06 ppm 和 6.61 ppm 处的峰值对应苯环上—H(a)的共振信号；3.95 ppm 处的峰值来自于—OCH₂—上氢原子(b)的贡献；2.55 ppm 处的峰值对应于叔碳上的氢(c)；1.50 ppm 处的峰值对应于—CH₂CF₂中的—CH₂上的氢(d)；1.18 ppm 处为聚合物主链

上仲碳氢(e)贡献的共振信号；0.79 ppm 处为伯碳氢(g)对应的共振信号^[28]。GO 表面存在大量羟基、环氧基、羧基等表面活性基团^[29]，可充当活性位点与改性剂反应，形成稳定化学键。本文首先利用丙炔胺中的氨基与 GO 表面的活性基团反应，在 C 原子与 N 原子间形成稳定的 σ 键，从而实现 GO 的炔基化；然后利用 AGO 表面接枝的炔基与 PFOMA-co-St 中由偶氮二异丁腈提供的氰基(—CN)进行环加成反应，得到目标产物 FAGO。

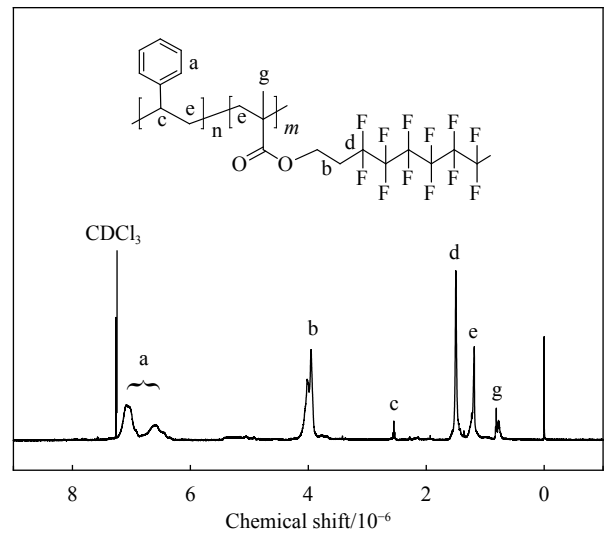


图 2 PFOMA-co-St 的核磁共振氢谱图
Fig. 2 ¹H NMR spectrogram of PFOMA-co-St

图 3 为 GO、AGO 和 FAGO 改性前后的 FTIR 图谱。可以看出，GO 的 FTIR 光谱在 3 480 cm⁻¹ 和 1 230 cm⁻¹ 处的强谱带是由于—OH 的伸缩振动吸收峰，1 710 cm⁻¹ 处的强谱带来源于羧基的 C=O 键的伸缩振动吸收峰；AGO 的 FTIR 光谱与 GO 的 FTIR 光谱相比，在 3 480 cm⁻¹、1 230 cm⁻¹ 和 1 710 cm⁻¹ 处存在相同的吸收峰，而 1 020 cm⁻¹ 处有非常明显的 C—H 伸缩振动吸收峰，2 975 cm⁻¹ 处是酰胺的 N—H 伸缩振动吸收峰，在 2 930 cm⁻¹ 处观察到 C—H 伸缩振动吸收峰，这是炔丙基基团的特征，结果表明 GO 的炔基化反应成功；FAGO 的 FTIR 光谱与 AGO 的 FTIR 图谱相比，1 643 cm⁻¹ 处有明显的 C=N 伸缩振动吸收峰，1 215 cm⁻¹ 处也有明显的 C—F 伸缩振动吸收峰，并且 1 020 cm⁻¹ 处原本非常明显的 C—H 伸缩振动吸收峰消失，这证明 AGO 表面的炔基已反应完全，表明共聚物成功与石墨烯发生反应。上述分析结果可以证明共聚物与石墨烯发生了反应，成功制备含氟丙烯酸酯共聚物改性石墨烯复合材料。一

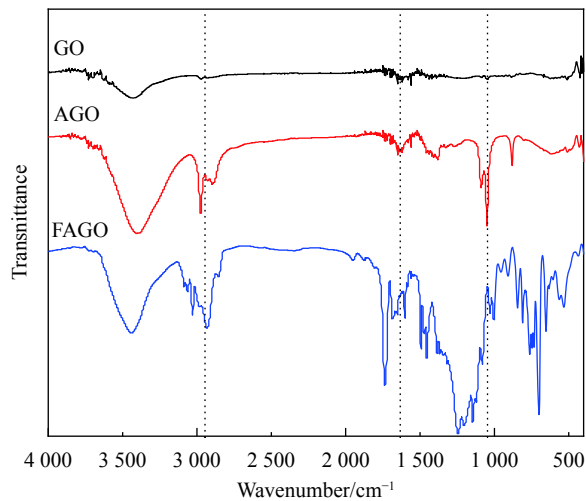


图3 氧化石墨烯 (GO)、炔基化氧化石墨烯 (AGO) 和 FAGO 的 FTIR 图谱

Fig. 3 FTIR spectra of graphene oxide (GO), alkynylated graphene oxide (AGO) and FAGO

系列实验结果和分析表明，采用传统自由基共聚合成氟化丙烯酸酯共聚物并采用点击化学反应将共聚物接枝到石墨烯表面，此方法具有简单、经济和高效等优势。

图4为GO、AGO和FAGO的热失重(TGA)曲线。可以看出，GO、AGO和FAGO曲线都在70℃左右开始失重，持续到100℃时稳定，这是由于样品表面物理吸附的水分及未干燥的水分蒸发所致。在GO的TGA曲线可以看到，在100~500℃之间，GO的质量从92wt%下降为61wt%，质量损失为31%，最终剩余质量为59wt%，TGA结果可能与石墨烯的内部结构崩塌和逐渐碳化有关，符合氧化石墨烯的热重曲线规律^[30]；与AGO的TGA曲线相比，在上述温度范围内AGO的质量从92wt%下降为45wt%，质量损失为47%，说明AGO表面接枝率达到16%；与FAGO的TGA曲线相比，在上述温度范围内FAGO的质量从92wt%下降为28wt%，质量损失为64%，FAGO的接枝率达到33%。随着接枝率的增加，质量损失率也随之增加。三种曲线间的质量损失率差异反映了共聚物的接枝率，证明了含氟丙烯酸酯共聚物在石墨烯表面形成复合材料，共聚物的加入改变了石墨烯复合材料的各种物理参数。

图5为FAGO样品的XPS能谱图。可以明显看到，FAGO样品中显示出F、O、N和C信号；其中，氮信号来源于氧化石墨烯炔基化改性及含氟共聚物(含—CN)接枝过程；其中，氟的信号来

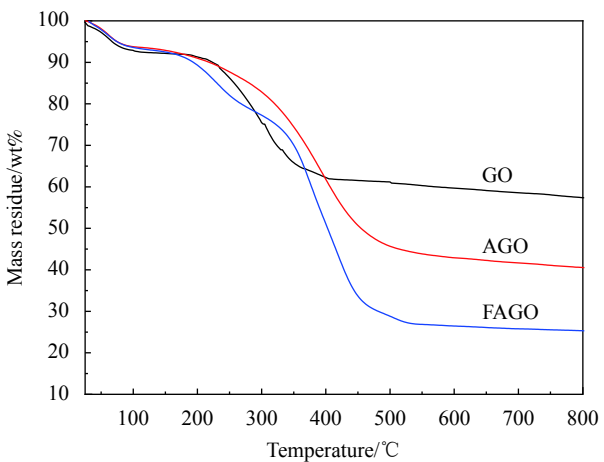


图4 GO、AGO和FAGO的TGA曲线

Fig. 4 TGA curves of GO, AGO and FAGO

源于含氟共聚物中的氟元素。此外，图5中在结合能为160 eV和230 eV处还存在两个信号，这两个信号归因于样品中残留的少量表面活性剂(SDS)。由XPS分析结果再次验证FAGO表面成功接枝含氟丙烯酸酯共聚物，它们为FAGO具备超疏水性，并能在有机涂层基体中维持稳定分散提供物理化学基础。

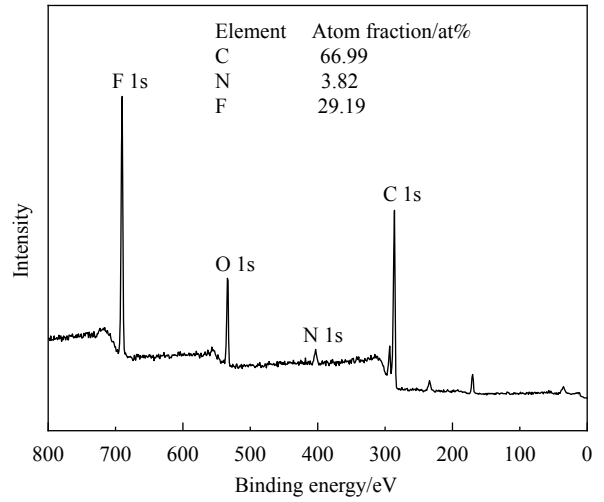


图5 FAGO的XPS能谱图

Fig. 5 XPS spectrum of FAGO

图6为鳞片石墨、GO、AGO和FAGO样品的SEM图像。由图6(a)可以看出鳞片石墨呈现典型的片状颗粒结构；图6(b)显示具有明显边缘的片状GO纳米薄片，证明通过Hummers法成功制备出具备二维结构的GO纳米粒子，二维片状结构为之后的炔基化改性提供足够大的比表面积；从图6(c)右图可以观察到材料表面形貌浓度与其未改性石墨烯相比的显著变化。在炔基化石墨烯

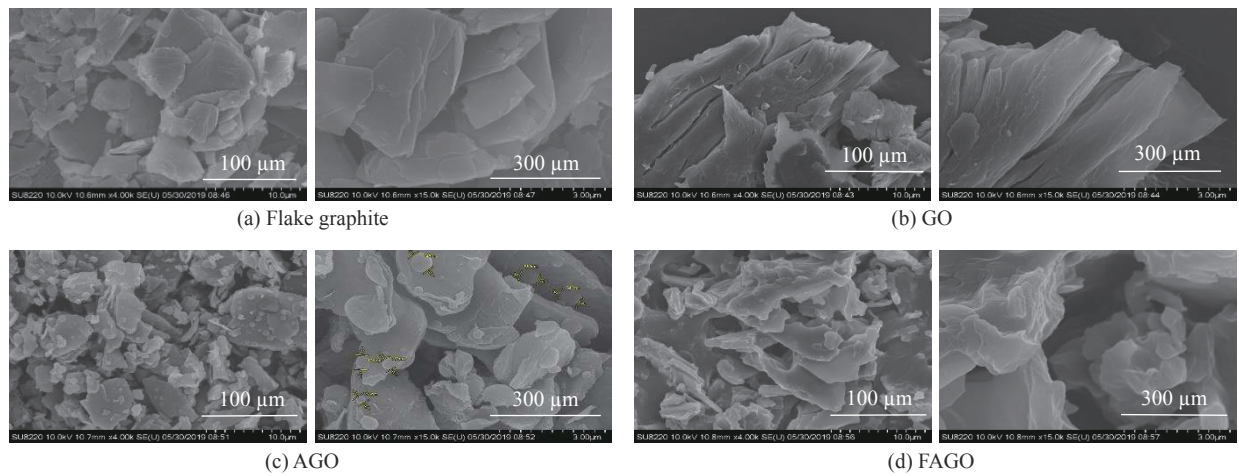


图 6 鳞片石墨、GO、AGO、FAGO 的 SEM 图像

Fig. 6 SEM images of flake graphite, GO, AGO and FAGO

表面生长了 300~600 nm 的半球状接枝部分。在模板效应的影响下，当复合材料浓度较高时，生长部分均匀且具有良好的平面性。充分证明了石墨烯的改性是成功的；图 6(d) 为最终目标产物 FAGO 复合材料，相比于 AGO，FAGO 复合材料表面存在大量附着的 300~600 nm 的半球状接枝部分，FAGO 粒子表面被连续的聚合物覆盖，边缘转化为典型的高分材料的形貌特征，这证明含氟丙烯酸酯共聚物已经通过 AGO 表面的炔基接枝在 AGO 表面，产物纳米颗粒和层状尺寸仍在微纳米范围内且保持非团聚状态，这种表面形貌和尺寸有助于超疏水表面的形成，且有助于 FAGO 在有机涂层基体中维持稳定的分散状态。

2.2 FAGO 的疏水性能

图 7 为通过控制含氟丙烯酸酯共聚物中含氟单体 (PFOMA) 的量，制备出具有不同 FAGO 材料涂敷在 45#碳钢表面后，涂层疏水性能测试的最终结果。从中找到规律，制备出超疏水 FAGO。其中采用不同配比 (PFOMA : St=1 : 9、3 : 7、5 : 5、7 : 3、9 : 1) 时，所制备的 FAGO 其 CA 值分别为 (101.3±2.3)°、(113.9±1.9)°、(129.4±2.8)°、(153.1±2.5)° 和 (130.5±1.7)°。在 PFOMA 少量引入的情况下，CA 值随 PFOMA 引入量的增加而不断增加，当 PFOMA 的加入量为 70% 时达到峰值，之后 CA 值有一定程度的下降，这可能是由于 PFOMA 的用量大导致 GO 表面空间位阻增大，导致进一步接枝反应难以进行。实验表明，当含氟单体掺杂量为 70% 时，效果最好。

图 8 为 FAGO 复合材料在不同表面的超疏水

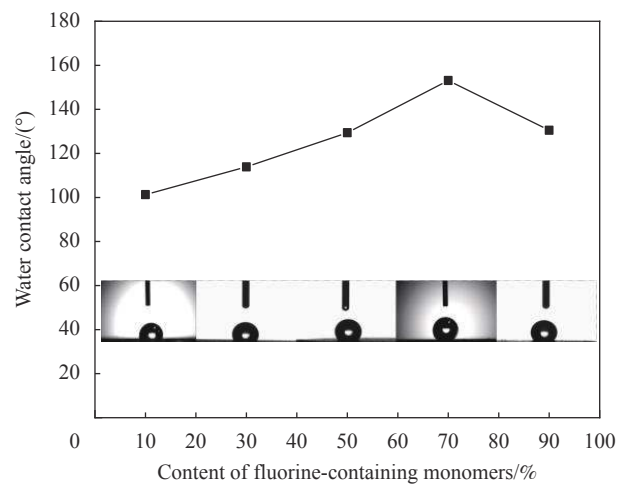


图 7 PFOMA 含量不同的 FAGO 的水接触角

Fig. 7 Water contact angles of the FAGO with different PFOMA contents (PFOMA : St=1 : 9, 3 : 7, 5 : 5, 7 : 3, 9 : 1)

性能。可以看出，对于玻片、SiC、SiO₂、棉涤纶织物和环氧树脂板等不同的基材，水接触角没有明显变化均保持在 150°以上。当以钢板为基板时，其水接触角增加到 (171.3±2.2)°，其原因在于 45#碳钢经过抛光、丙酮等预处理后，钢板表面产生不规则的细小磨削凹痕，产生的微表面粗糙结构显著提升了 FAGO 材料的表面超疏水性能^[31]。

2.3 FAGO 在环氧树脂中的分散性能

为了研究 FAGO 复合材料在环氧树脂中的稳定性及对复合材料疏水性的影响，以 45#碳钢作为基底，环氧树脂 (EP) 作为涂层基体，FAGO 作为填料，制备出 FAGO/EP 复合涂层。其中环氧树脂与固化剂的质量比为 3 : 1，FAGO 为填料，质量分数分别为 0.5wt%、1.0wt% 和 1.5wt%，所制备的

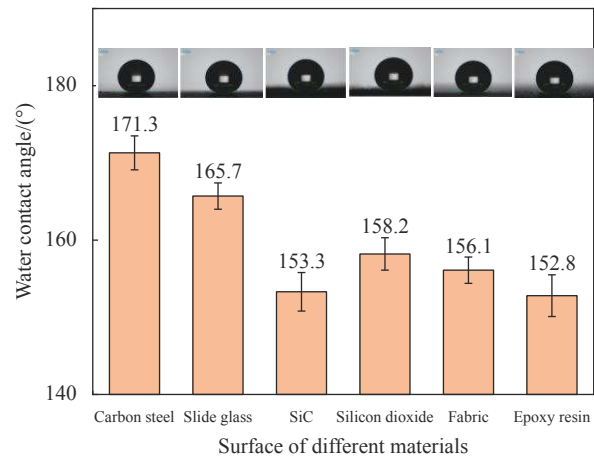


图8 不同表面涂覆FAGO时的水接触角

Fig.8 Water contact angles of the FAGO attached to different surfaces

样品分别记为 FAGO_{0.5wt%}/EP, FAGO_{1.0wt%}/EP 和 FAGO_{1.5wt%}/EP。

图9为样品 FAGO_{0.5wt%}/EP、FAGO_{1.0wt%}/EP 和 FAGO_{1.5wt%}/EP 在液氮环境中淬断后拍摄的 SEM 图像。由图9(a)、图9(b)、图9(c)可知 FAGO/环氧树脂复合涂层的厚度在450μm左右；如图9(d)、图9(g)

所示，含 0.5wt% FAGO 的复合涂层显示断裂表面有稀疏光滑的裂纹，FAGO 总体呈现出均匀分布；图9(e)和图9(h)为含 1.0wt% FAGO 的复合涂层的 SEM 图像，由于 FAGO 的含量升高，复合涂层的横截面表现出更短的裂纹长度和更密集的裂纹；图9(f)、图9(i)为含 1.5wt% FAGO 的复合涂层的 SEM 图像，由于所添加的 FAGO 含量进一步升高，导致涂层出现更粗糙的断裂表面并且形成更多的孔隙和裂纹；总体而言 SEM 图像显示 FAGO 在环氧涂层中具备较好的分散性。

2.4 FAGO/环氧树脂复合涂层的疏水性能

图10为纯环氧树脂涂层及 FAGO 含量不同的 FAGO/环氧树脂复合涂层的水接触角。可知，当环氧树脂中不添加 FAGO 时，纯环氧树脂涂层的水接触角为 (54.9±2.1)°表现为亲水性；当 FAGO 的质量分数达到 0.5wt% 时 FAGO_{0.5wt%}/EP 的水接触角上升至 (88.1±1.6)°，FAGO_{1.0wt%}/EP 的水接触角为 (92.3±1.9)°，FAGO_{1.5wt%}/EP 的水接触角为 (97.8±2.3)°，这说明 FAGO 的加入能够明显提升环氧树脂的疏水性，但是由于 FAGO 的添加量仅在 1.0wt%

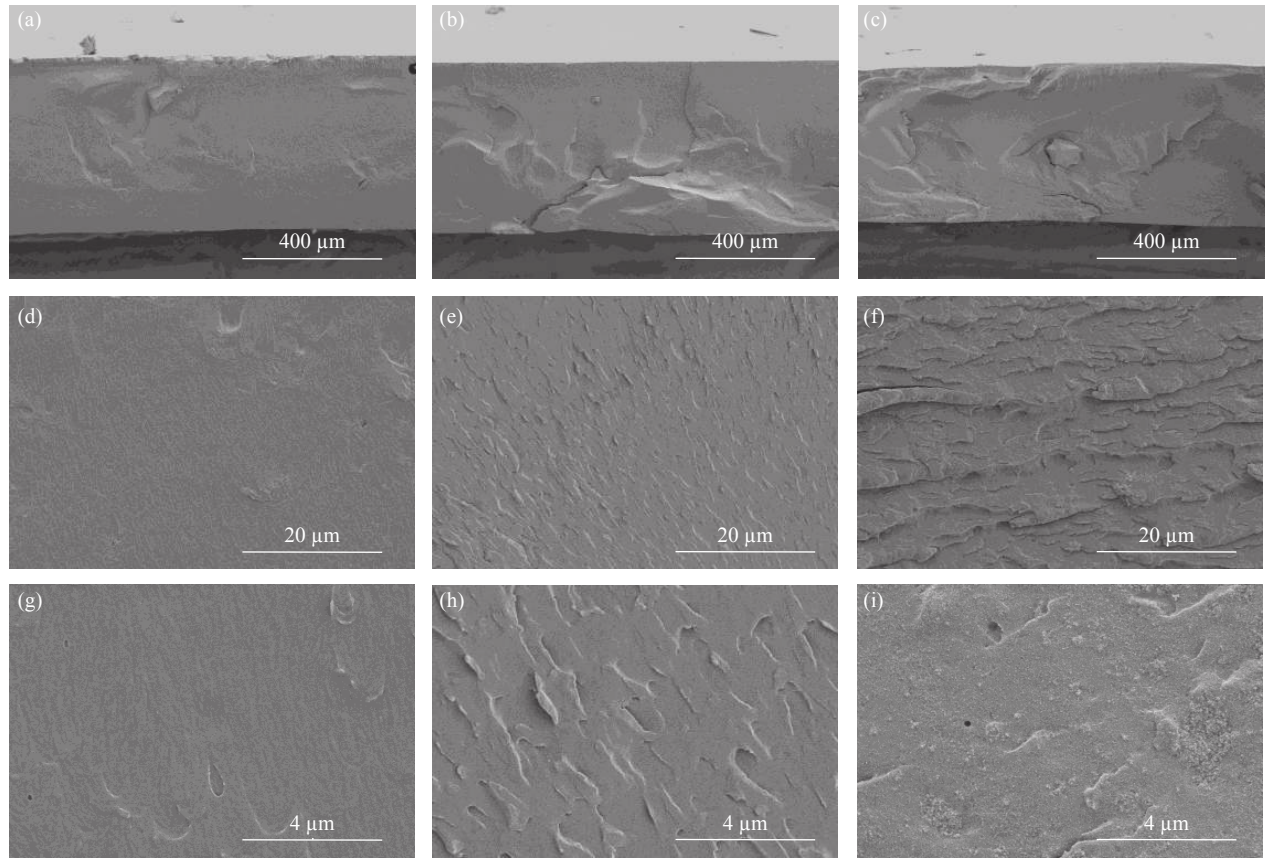


图9 FAGO_{0.5wt%}/EP ((a)、(d)、(g))、FAGO_{1.0wt%}/EP ((b)、(e)、(h)) 和 FAGO_{1.5wt%}/EP ((c)、(f)、(i)) 的 SEM 图像

Fig.9 SEM images of FAGO_{0.5wt%}/EP ((a), (d), (g)), FAGO_{1.0wt%}/EP ((b), (e), (h)) and FAGO_{1.5wt%}/EP ((c), (f), (i))

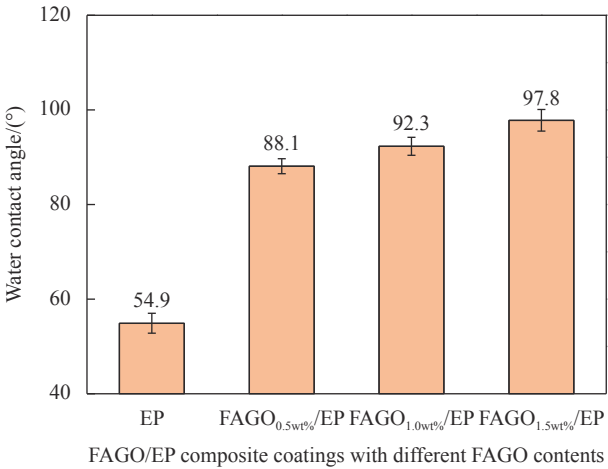


图 10 FAGO 含量不同的 FAGO/环氧树脂复合涂层的水接触角
Fig. 10 Water contact angles of FAGO/epoxy resin composite coating with different FAGO contents

左右，因此仍旧难以使涂层具备超疏水性。

2.5 FAGO/环氧树脂复合涂层的防腐性能

采用电化学工作站分别采集样品 FAGO_{0.5wt%}/EP、FAGO_{1.0wt%}/EP、FAGO_{1.5wt%}/EP 及空白对照组 (45[#]碳钢表面涂蜡 wax) 在 3.5wt% NaCl 溶液中浸泡后

的 Tafel 极化曲线与 EIS 阻抗数据，以判断 FAGO/环氧树脂复合涂层材料防腐性能的优劣。Tafel 极化曲线如图 11 所示，利用电化学分析仪测量结果见表 1，其中 E_{corr} 代表腐蚀电位、 I_{corr} 代表腐蚀电流密度、 b_a 为阳极 Tafel 斜率、 b_c 为阴极 Tafel 斜率、 v_{corr} 为腐蚀速率。

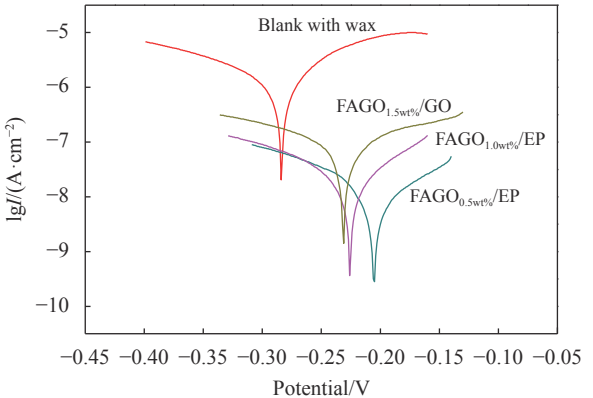


图 11 45[#]碳钢涂覆蜡、FAGO_{0.5wt%}/EP、FAGO_{1.0wt%}/EP 和 FAGO_{1.5wt%}/EP 复合涂层的 Tafel 曲线
Fig. 11 Tafel curves of 45[#] carbon steel with wax, FAGO_{0.5wt%}/EP, FAGO_{1.0wt%}/EP and FAGO_{1.5wt%}/EP composite coatings

表 1 涂覆涂层的 45 [#] 碳钢在 3.5wt% NaCl 溶液中通过 Tafel 极化曲线拟合得到的腐蚀参数					
Table 1 Fitting corrosion data of coated 45 [#] carbon steel samples in 3.5wt% NaCl solution by Tafel polarization curves					
Sample	E_{corr}/V	$I_{\text{corr}}/(\text{a}\cdot\text{cm}^{-2})$	$b_a/(\text{V}\cdot\text{dec}^{-1})$	$b_c/(\text{V}\cdot\text{dec}^{-1})$	$v_{\text{corr}}/(\text{mm}\cdot\text{year}^{-1})$
Wax	-0.284	1.665×10^{-6}	7.801	-11.732	1.932×10^{-2}
FAGO _{0.5wt%} /EP	-0.206	8.872×10^{-9}	16.890	-13.401	1.032×10^{-4}
FAGO _{1.0wt%} /EP	-0.226	1.999×10^{-8}	12.817	-13.913	2.327×10^{-4}
FAGO _{1.5wt%} /EP	-0.231	2.111×10^{-7}	4.583	-4.905	2.454×10^{-3}

Notes: Corrosion current density (I_{corr}), anodic Tafel slope (b_a), corrosion potential (E_{corr}), corrosion rate (v_{corr}) and cathodic Tafel slope (b_c) were calculated via electrochemical analyzer instrument.

表面涂蜡的 45[#]碳钢试样腐蚀电位为 0.284 V，而表面涂有 FAGO/环氧树脂复合涂层的 45[#]碳钢试样的腐蚀电位明显向更高的值移动，表明环氧树脂体系有助于填料达到耐腐蚀性能。随着 FAGO 的加入， ba 值可以证明阳极的溶解速度逐渐减慢，当 FAGO 的添加量为 0.5wt% 时 FAGO_{0.5wt%}/EP 的腐蚀电位最高，达到 0.206 V，FAGO_{1.0wt%}/EP 的腐蚀电位为 -0.226 V，FAGO_{1.5wt%}/EP 的腐蚀电位为 -0.231V，表明 FAGO 的引入可以提高涂层的阻隔性能。与 FAGO_{0.5wt%}/EP 相比，FAGO_{1.0wt%}/EP 和 FAGO_{1.5wt%}/EP 的腐蚀电位较低。从 I_{corr} 来看，FAGO_{0.5wt%}/EP 的电流密度最低 (8.872×10^{-9} A/cm²)，与 wax 和 FAGO_{1.5wt%}/EP 的腐蚀电流相比减小二到三个数量级。腐蚀速率规律与腐蚀电流规律相同，这是由于 FAGO 的加入最初可以起到优异的阻隔

作用，显著延长腐蚀介质进入金属基底的路径，但随着 FAGO 继续不断增加，则会导致涂层缺陷增多，反而导致腐蚀介质渗透到金属基底的路径变短，从而加速了涂层下金属材料的腐蚀[5]。

为了进一步研究 FAGO_{0.5wt%}/EP 在腐蚀环境下的防腐历程，对涂敷 FAGO_{0.5wt%}/EP 的 45[#]碳钢试样进行 EIS 阻抗测试。图 12 和图 13 分别显示了涂敷有 FAGO_{0.5wt%}/EP 的 45[#]碳钢在 3.5%NaCl 溶液中浸泡了 2 天、20 天和 40 天后测得的 Nyquist 图与 Bode 图。其中 Z' 代表阻抗实部， Z'' 代表阻抗虚部， $|Z|$ 代表阻抗的模，其大小代表电化学体系的极化电阻，因此曲线中曲线直径越大，表示涂层材料对金属的耐腐蚀保护性能越好。在所有样品的 Nyquist 图中只有一个弛豫时间，这表明腐蚀过程主要以电荷转移控制之下为主。

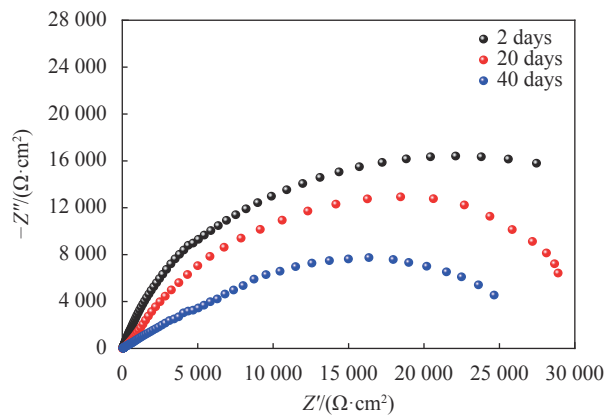


图 12 45#碳钢涂覆 FAGO_{0.5wt%}/EP 试样的 Nyquist 图
Fig. 12 Nyquist plots of 45# carbon steel samples coated with FAGO_{0.5wt%}/EP

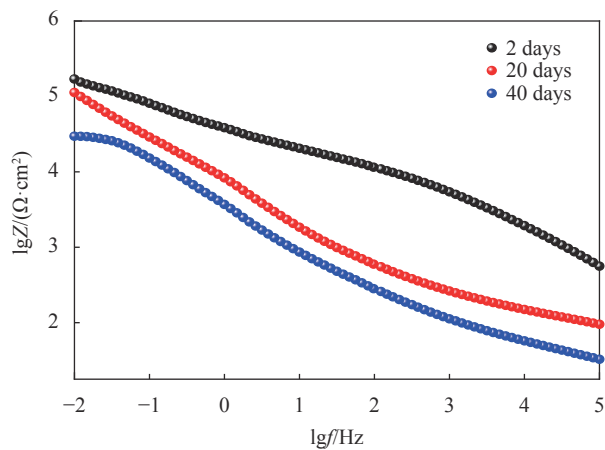


图 13 45#碳钢涂覆 FAGO_{0.5wt%}/EP 试样的 Bode 图
Fig. 13 Bode plots of 45# carbon steel samples coated with FAGO_{0.5wt%}/EP

在 Bode 图中，通常最低频率区 (10^{-2} Hz) 处的阻抗数值可被用作涂层防腐性能的半定量指标^[32]。图 13 中 45#碳钢涂覆 FAGO_{0.5wt%}/EP 试样，前 20 天的 $|Z|$ 值下降很少，20 天到 40 天时 $|Z|$ 值下降增速，这是腐蚀介质逐渐深入复合涂层所导致。随着浸泡时间的延长，涂层阻隔性能下降。浸泡 40 天后，Nyquist 图中没有出现两个时间常数^[10]。这一观察表明，涂层降解导致涂层的阻隔性能下降，但腐蚀电解液没有到达金属基体。FAGO 的加入一方面延长了腐蚀性介质到达金属基底的路径；另一方面腐蚀性介质沿涂层内部缝隙缺陷进入金属基底时，由于 FAGO 的超疏水作用，腐蚀介质在空隙中产生向外的表面张力，也在一定程度上减缓其在涂层中的扩散速度，从而延缓了电解质溶液的侵蚀，起到了阻隔作用。为了验证 FAGO/环氧树脂复合涂层在实际应用下的防腐性能，采用人

工模拟海水的方法进行浸泡实验。

图 14 为涂覆 FAGO_{0.5wt%}/EP 的 45#碳钢试样在人工模拟海水中浸泡 1 天、25 天和 55 天及在酸液中浸泡 25 天、70 天后的光学照片。其中图 14(a)、图 14(b) 与图 14(c) 分别为涂覆 FAGO_{0.5wt%}/EP 的 45#碳钢在人工模拟海水中浸泡 1 天、25 天和 55 天后的光学照片；图 14(e)、图 14(f) 与图 14(g) 分别对应涂覆 FAGO_{0.5wt%}/EP 的 45#碳钢在人工模拟海水中浸泡 1 天、25 天和 55 天后再去表面涂层的金属底板的照片。图 14(a)、图 14(e) 为涂板浸泡第一天时拍摄的照片，边缘少量锈迹是由于单面涂膜导致腐蚀介质沿涂层与金属基底结合处边缘渗入所致。当涂板浸泡时间达到 25 天时 (见图 14(b)、图 14(f))，边缘出现的少量锈迹略微增多，逐渐向内部扩展，金属基底内部并无锈迹产生，这是由于金属样品单面涂层会在侧面产生间隙，但中央部位仍然未呈现出锈蚀迹象，说明此时 FAGO_{0.5wt%}/EP 仍然为 45#碳钢提供优良的防腐效果。当涂膜板浸泡时间达到 55 天时 (见图 14(c)、图 14(g))，涂层之下金属材料中间部位开始出现明显的锈蚀迹象，说明涂层在人工海水环境中浸泡 55 天后逐渐失效，这与之前由 Nyquist 图与 Bode 图中得出的结论相匹配。图 14(d)、图 14(h) 分别为酸浸实验中浸泡 25 天及 70 天的样本图片，除表面泛黄程度有所加深外，没有其他变化，证明 FAGO_{0.5wt%}/EP 对酸性环境也有一定的防护能力，这展现出 FAGO 纳米粒子在对抗酸性环境时所具备的应用价值。

2.6 FAGO/EP 复合涂层的防腐机制

通过以上测试，FAGO/EP 复合涂层防腐性能提升的工作机制如下：(1) 当涂有 FAGO/EP 复合涂层的样品浸入腐蚀介质 (3.5wt%NaCl 溶液) 时，腐蚀介质通过涂层中的裂缝及毛细管以毛细相的形式渗入涂层。由于石墨烯具有优越的阻隔性能；并且在 FAGO 的改性过程中通过 St 引入苯环，使其能够在 EP 中稳定分散；裂缝及毛细管等腐蚀介质的扩散路径被延长延迟了腐蚀的发生。(2) FAGO 表面接枝的氟元素赋予 FAGO/EP 复合涂层较低的表面能，使涂层表现出疏水的性质；而裂缝及毛细管由于其直径小的特点，使其产生疏水毛细现象，凸液面对腐蚀介质施以压力，导致腐蚀介质沿涂层中裂缝与毛细管渗透的过程更难以进行，从而贡献了 FAGO/EP 复合涂层的防腐性能。FAGO/环 EP 复合涂层的防腐机制模型如图 15 所示。

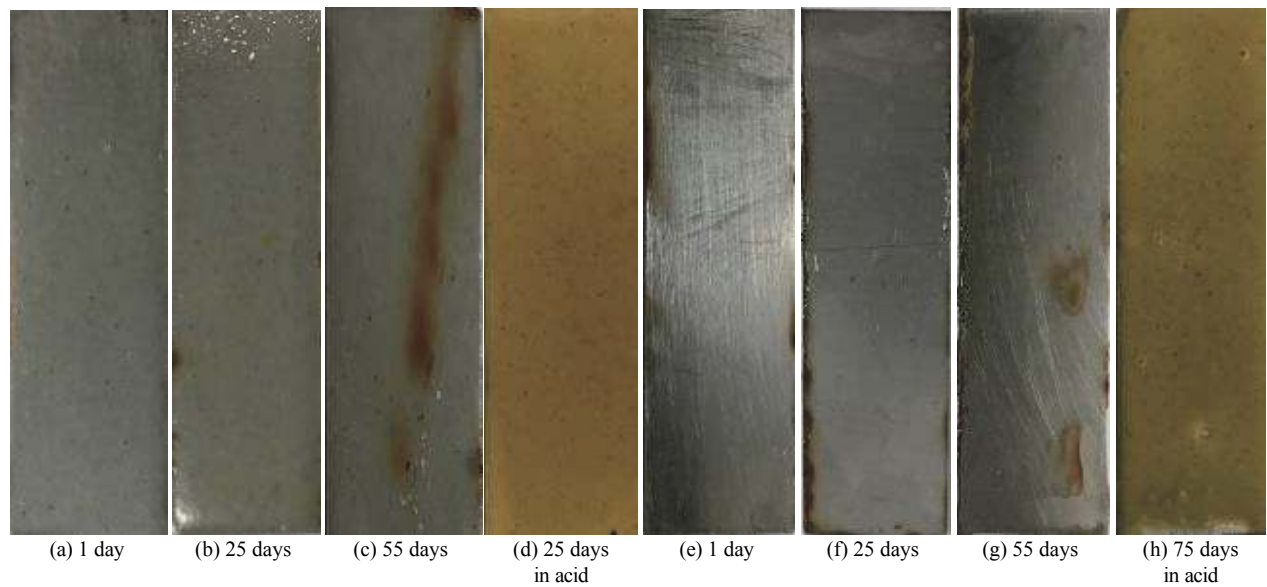


图 14 涂覆 FAGO_{0.5wt%}/EP 的 45# 碳钢试样在人工模拟海水中浸泡 1 天、25 天和 55 天及在酸液中浸泡 25 天、70 天后的光学照片

Fig. 14 Optical photos of 45# carbon steel samples coated with FAGO_{0.5wt%}/EP after soaking in artificial simulated seawater for 1 day, 25 days and 55 days, and soaking in acid solution for 25 days and 70 days

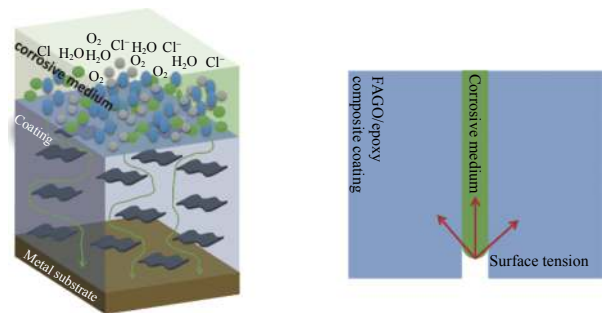


图 15 FAGO/EP 复合涂层的防腐机制模型

Fig. 15 Anticorrosion mechanism model of FAGO/EP composite coating

3 结论

(1) 石墨烯表面成功地接枝了含氟丙烯酸酯共聚物，完成了氧化石墨烯的炔化反应，确定了超疏水改性石墨烯 (FAGO) 纳米复合材料的合成方法。

(2) 通过一种简单有效的方法通过共价键接枝制备的含氟共聚物实现了石墨烯复合材料的超疏水性能，并使其具有可控性。

(3) 与非功能化石墨烯相比，FAGO 复合材料不仅具有超疏水性能，而且具有优异的耐腐蚀性能。

(4) FAGO 的加入使 FAGO/环氧树脂复合涂层延长腐蚀介质扩散路径的同时，因其超疏水性也减缓腐蚀介质沿裂缝及毛细管扩散的过程。

参考文献：

[1] DENG Q, CHEN C, LIE Q, et al. Adsorption of aniline from

aqueous solution using graphene oxide-modified attapulgite composites[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(41): 23382-23389.

[2] LUO H, SUI Y, QI J, et al. Mechanical enhancement of copper matrix composites with homogeneously dispersed graphene modified by silver nanoparticles[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 729: 293-302.

[3] ZHANG X, SHI C, LIU E, et al. Effect of interface structure on the mechanical properties of graphene nanosheets reinforced copper matrix composites[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(43): 37586-37601.

[4] HOU K, GONG P, WANG J, et al. Construction of highly ordered fluorinated graphene composite coatings with various fluorine contents for enhanced lubrication performance[J]. *Tribology Letters*, 2015, 60(1): 1-12.

[5] WANG S, PAN L, LI Q. Tribological behaviors of polytetrafluoroethylene composites under dry sliding and seawater lubrication[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 130(4): 2523-2531.

[6] GEORGAKILAS V, GEORGITSOPOULOU S, KARAKASSIDES A. Interfacial asymmetric post functionalization of graphene, amphiphilic graphene derivatives self-assembled to 3D superstructures[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2018, 65(24): 17356-17360.

[7] 周浪, 王涛. 石墨烯/功能聚合物复合材料[J]. *复合材料学报*, 2020, 37(5): 997-1014.

ZHOU L, WANG T. Graphene/functional polymer composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2020, 37(5): 997-1014(in Chinese).

[8] 李玮, 程先华. 稀土Ce接枝碳纳米管-碳纤维多尺度增强体对环氧树脂基复合材料界面性能的影响[J]. *复合材料学报*,

- 2020, 37(11): 2789-2797.
- LI W, CHENG X H. Effect of rare earth Ce grafted carbon nanotubes-carbon fiber multi-scale reinforcement on interfacial properties of epoxy matrix composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2020, 37(11): 2789-2797(in Chinese).
- [9] OU B, LI D. Preparation of polystyrene/silica nanocomposites by radical copolymerization of styrene with silica macromonomer[J]. *Science in China Series B: Chemistry*, 2007, 50(3): 385-391.
- [10] QIU S, LI W, ZHENG W, et al. Synergistic effect of polypyrrole-intercalated graphene for enhanced corrosion protection of aqueous coating in 3.5% NaCl solution[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9: 34294-34304.
- [11] OU B, ZHOU Z, LIU Q, et al. Covalent functionalization of graphene with poly(methyl methacrylate) by atom transfer radical polymerization at room temperature[J]. *Polymer Chemistry*, 2012, 3: 2768-2775.
- [12] 胡小雨, 蒋秋冉, 魏毅, 等. 碳纤维-氧化石墨烯/环氧树脂复合材料的制备及表征[J]. *复合材料学报*, 2018, 35(7): 1691-1699.
- HU X Y, JIANG Q R, WEI Y, et al. Preparation and characterization of carbon fiber-graphene oxide/epoxy composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2018, 35(7): 1691-1699(in Chinese).
- [13] NASIRI M, SAXON D, REINEKE T. Enhanced mechanical and adhesion properties in sustainable triblock copolymers via non-covalent Interactions[J]. *Macromolecules*, 2018, 51(7): 2456-2465.
- [14] OU B, LI D. Preparation of well-defined polystyrene/silica hybrid nanoparticles by ATRP[J]. *Science in China Series B: Chemistry*, 2008, 51(1): 51-57.
- [15] ZHAO J, LI Y, WANG Y, et al. Mild thermal reduction of graphene oxide as a lubrication additive for friction and wear reduction[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(3): 1766-1770.
- [16] WEI J, CAO Z, WANG M, et al. Origin of hydration lubrication of zwitterions on graphene[J]. *Nanoscale*, 2018, 10: 16887-16894.
- [17] FURTAT P, LENZLEITE M, IONESCU E, et al. Synthesis of fluorine-modified polysilazanes via Si-H bond activation and their application as protective hydrophobic coatings[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5: 25509-25521.
- [18] LIU G, ZHANG K, HUANG S, et al. Transparent omniphobic coating with glass-like wear resistance and polymer like bendability[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(35): 12004-12009.
- [19] IBRAHIM B, ZAGIDULIN D, BEHAZIN M, et al. The corrosion of copper in irradiated and unirradiated humid air[J]. *Corrosion Science*, 2018, 141: 53-62.
- [20] ZHAO M, LI H, WEN L, et al. Synthesis and characterization of fluorine-containing polyurethane-acrylate core-shell emulsion[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133(17): 43357-43363.
- [21] SEONGJUN J, SEUNGBAE J, TAESUK J, et al. Fluorine-containing styrenic block copolymers toward high χ and perpendicular lamellae in thin films[J]. *Macromolecules*, 2018, 51(18): 7152-7159.
- [22] LI L, BAI Y, LI L, et al. A Superhydrophobic smart coating for flexible and wearable sensing electronics[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29: 1702517-1702524.
- [23] GUO G, LIU L, ZHANG Q, et al. Solution-processable, durable, scalable, fluorine-grafted graphene-based superhydrophobic coating for highly efficient oil/water separation under harsh environment[J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(5): 3819-3827.
- [24] SUN W, WU T, WANG L, et al. The role of graphene loading on the corrosion-promotion activity of graphene/epoxy nanocomposite coatings[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 173: 106916-106923.
- [25] WAN C, CHEN B. Reinforcement and interphase of polymer/graphene oxide nanocomposites[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22: 3637-3646.
- [26] OU B, CHEN M, HUANG R, et al. Preparation and application of novel biodegradable polyurethane copolymer[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(52): 47138-47144.
- [27] GUO S, JEANETTE J, ZHOU X, et al. Effects of flow, Si inhibition, and concurrent corrosion of dissimilar metals on the corrosion of aluminium in the environment following a loss-of-coolant accident[J]. *Corrosion Science*, 2017, 128: 100-109.
- [28] LIU X, WANG Z, ZHAO C, et al. Preparation and characterization of silane-modified SiO₂ particles reinforced resin composites with fluorinated acrylate polymer[J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2018, 80: 11-19.
- [29] YANG D, WANG F. Preparation, characterization, and electrochemical performances of graphene/Ni(OH)₂ hybrid nanomaterials[J]. *Nanoparticle Research*, 2013, 15(6): 1762-1776.
- [30] 余东升, 付芳, 贾铁昆, 等. 亲水型功能化石墨烯的分散性及其对水泥基复合材料力学性能的影响[J]. *复合材料学报*, 2021, 38(2): 622-629.
- YU D S, FU F, JIA T K, et al. Dispersity of hydrophilic functional graphene and its impact on mechanical properties of cement based composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2021, 38(2): 622-629(in Chinese).
- [31] LI L, ZHANG G, SU Z. One-step assembly of phytic acid metal complexes for superhydrophilic coatings[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55: 9093-9096.
- [32] ZHONG J, ZHOU G, HE P, et al. 3D Printing strong and conductive geo-polymer nanocomposite structures modified by graphene oxide[J]. *Carbon*, 2017, 117: 421-426.