

氧化石墨烯/Er₂O₃ 复合阻氚涂层 制备工艺及性能研究

张倩^{1,2}, 王伟¹, 季翔¹, 张思纬^{1*}, 邵宗明^{1,2}

(1. 中国科学院核能安全技术研究所, 中子输运理论与辐射安全重点实验室, 安徽合肥 230031;

2. 中国科学技术大学, 安徽合肥 230026)

摘要:以醋酸铒四水合物(C₆H₉ErO₆·4H₂O)为前驱体, 乙二醇甲醚为溶剂, 二乙醇胺为络合剂, 采用溶胶-凝胶法在中国抗中子辐照钢(CLAM)基体表面制备Er₂O₃阻氚涂层。随后采用旋涂法在Er₂O₃涂层制备一层氧化石墨烯(GO), 得到GO/Er₂O₃复合涂层。利用SEM、EDS和拉曼光谱仪对涂层显微组织进行表征。结果表明, 氧化石墨烯质量浓度对GO/Er₂O₃复合涂层微观结构影响较大, 当氧化石墨烯质量浓度达到5 mg/mL时, 氧化石墨烯能够完整地覆盖在Er₂O₃涂层表面, 达到提高阻氚因子的作用。而不同烧结气氛对GO/Er₂O₃复合涂层微观结构影响不显著。

关键词:溶胶-凝胶法; 阻氚涂层; GO/Er₂O₃复合涂层

中图分类号: TH3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)01-0124-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.01.027

Preparation of GO/Er₂O₃ composite coating for tritium permeation barrier and study on its properties

ZHANG Qian^{1,2}, WANG Wei¹, JI Xiang¹, ZHANG Si-wei^{1*}, SHAO Zong-ming^{1,2}

(1. Key Laboratory of Neutronics and Radiation Safety, Institute of Nuclear Energy Safety Technology, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China; 2. University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Erbium (III) acetate tetrahydrate (C₆H₉ErO₆H₂O), 2-methoxyethanol and diethanolamine are utilized as precursor, solvent and stabilizer, respectively to prepare Er₂O₃ tritium permeation barriers (TPB) coating on China Low Activation Steel (CLAM) via sol-gel method. Subsequently, a layer of graphene oxide (GO) film is prepared onto the crystallized erbium oxide coating by spin-coating method to acquire GO/Er₂O₃ composite coating. In this work, the microstructure of coating is analyzed by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and Raman spectroscopy. The results show that the concentration of graphene oxide has a significant impact on the microstructure of GO/Er₂O₃ composite coating. When the concentration of graphene oxide reaches 5 mg·mL⁻¹, the surface of the Er₂O₃ coatings can be completely covered by graphene oxide, which will enhance the performance against tritium permeation. Different sintering atmosphere has no significant influence on the microstructure of GO/Er₂O₃ composite coating.

Key words: sol-gel method; tritium permeation barriers (TPB) coating; GO/Er₂O₃ composite coating

聚变能是解决人类未来能源问题的有效方案之一, 然而其最终商业运行仍面临诸多问题和挑战, 其中包括氚燃料在结构材料中的滞留和渗透问题^[1-4]。氚作为聚变堆的主要燃料, 是原子半径最小的放射性核素, 在大多数金属材料中具有很强的穿透性^[5-6]。氚在结构材料中滞留和渗透不仅降低了氚燃料的利用率, 还会对金属结构材料造成严重

的脆化效应, 威胁聚变堆氚的自持与安全^[5-7]。由于氚在陶瓷材料中渗透能力比在金属材料中低几个数量级, 因此在金属结构材料表面制备陶瓷阻氚涂层是目前解决氚渗透的主要手段^[8-12]。

近年来, Er₂O₃ 作为新型阻氚渗透涂层得到极大的关注。德国马克斯普朗克等离子体物理研究所 Levchuk 等^[8]的研究表明, 在 Eurofer 97 表面制备厚

收稿日期: 2019-03-11; 修回日期: 2019-11-04

基金项目: 国家自然科学基金(51802308)

作者简介: 张倩(1993-), 女, 硕士研究生, 主要从事金属氧化物阻氚涂层研究, qian.zhang@fds.org.cn; 张思纬(1988-), 男, 硕士研究生, 助理研究员, 主要从事氚工艺与技术研究, siwei.zhang@fds.org.cn。

度为 1 μm 的晶态 Er₂O₃ 涂层,其阻氦因子可达 10³。然而该实验结果仍远低于陶瓷涂层理论阻氦因子(10⁴~10⁵ 以上)。其原因主要是在目前制备工艺条件下,陶瓷涂层致密性较差,表面存在部分裂纹和孔洞,大大降低了陶瓷涂层的固有阻氦性能。为提高阻氦涂层的阻氦效果可采用以下 2 种解决方法:改善制备方法,提高陶瓷涂层致密性;在陶瓷涂层表面制备一层阻隔薄膜,阻隔薄膜覆盖在涂层表面的裂纹和孔洞等缺陷处,有效阻碍了氢同位素从涂层缺陷处扩散渗透。

石墨烯纳米材料由于具有优良的力学性能和物理性能,一直是研究的热点,相关研究成果被《Nature》和《Science》等学术期刊持续报道^[13-16]。诺贝尔物理学奖获得者 A K Geim 教授课题组研究发现,石墨烯是一种优异的二维纳米阻隔材料^[17-18],对所有的气体和液体具有不可渗透性^[19-20]。氧化石墨烯作为石墨烯的衍生物,同样具有较高的气体阻隔性能,Geim 等^[21]研究表明,大约 1 μm 厚的 GO 膜对于诸如 He 的小原子气体是不可渗透的。Park 等^[22]研究表明,当起始压力低于一定水平时,H₂ 的渗透率基本为零。

笔者首先利用溶胶-凝胶法在 CLAM 钢表面制备一层 Er₂O₃ 涂层,随后通过旋涂法在 Er₂O₃ 涂层表面完整地覆盖一层致密的氧化石墨烯层,制得 GO/Er₂O₃ 复合涂层。通过考察氧化石墨烯质量浓度和烧结温度对涂层结构影响优化制备工艺。

1 实验部分

1.1 基底准备

基底材料采用中国抗中子辐照钢(CLAM 钢),其主要化学成分如表 1 所示。通过线切割的方式获得 Φ12 mm×1 mm 基片。再将基底被镀表面依次经 400#~2 000#砂纸打磨,随后抛光至镜面。然后依次放入丙酮、去离子水和酒精中各超声清洗 10 min。最后,将样品取出待用。

表 1 CLAM 钢的主要化学成分

元素	Cr	W	V	Ta	Mn	C
质量分数/%	9.06	1.52	0.19	0.21	0.42	0.12
元素	Si	S	N	O	P	
质量分数/%	0.028	0.0048	0.0026	<0.005	0.0024	

1.2 涂层制备

GO/Er₂O₃ 复合涂层的制备工艺如下:第 1 步是

制备溶胶^[11]。选择醋酸铈四水合物(C₆H₉ErO₆·4H₂O)作先驱体,乙二醇甲醚为溶剂,二乙醇胺为络合剂。称量一定量的醋酸铈四水合物和乙二醇甲醚放入圆底烧瓶中,并将其放置在磁力搅拌器上,于 120℃ 进行搅拌加热,当混合溶液开始沸腾时,加入适量的二乙醇胺,同时在 120℃ 下继续加热一定时间,直到形成具有一定浓度的溶胶,停止搅拌并保存待用。第 2 步是配制氧化石墨烯溶液。称量一定量的氧化石墨烯粉末并溶解在去离子水中,形成一定浓度的氧化石墨烯溶液,并将其在 200 W 下超声分散 1 h。第 3 步是 Er₂O₃ 涂层的烧结。将制备好的溶胶通过旋涂法在 CLAM 钢基底表面涂制成层。然后再将样品分别在 100℃ 和 500℃ 大气环境下干燥,此时溶胶变成凝胶。第 4 步是制备 GO/Er₂O₃ 复合涂层。采用旋涂法在烧结后的 Er₂O₃ 涂层上涂覆氧化石墨烯溶液,并在加热平台上 60℃ 干燥 5 min。最后,将样品放入马弗炉中在不同气氛中或不同温度下结晶,最终得到晶态 GO/Er₂O₃ 涂层。GO/Er₂O₃ 复合涂层的制备过程如图 1 所示。

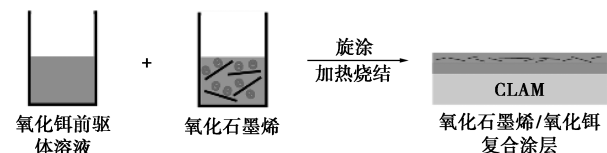


图 1 GO/Er₂O₃ 复合涂层制备示意图

1.3 分析与表征

利用 ZEISS supra55 型场发射扫描电镜(FE-SEM)对 GO/Er₂O₃ 复合涂层表面进行形貌组织观察。利用该电镜装配的能谱附件(EDS)对 GO/Er₂O₃ 复合涂层进行元素成分分析;利用显微共聚焦拉曼光谱仪(Renishaw in Via Reflex)对 GO/Er₂O₃ 复合涂层进行拉曼光谱分析;利用显微维氏硬度计对 GO/Er₂O₃ 复合涂层进行压痕试验,维氏硬度计的面角为 136° 的正四棱形压头,压出的压痕深度为对角线长度的 1/7。

2 实验结果与讨论

2.1 Er₂O₃ 涂层显微分析

GO/Er₂O₃ 复合涂层制备的第 1 步是在 CLAM 钢表面制备一层 Er₂O₃ 涂层,因此 Er₂O₃ 涂层的特征直接影响 GO/Er₂O₃ 复合涂层性能。Er₂O₃ 涂层的表面形貌、截面特征以及 EDS 成分分析如图 2 所

示。由图 2(a)可以看出,采用溶胶-凝胶方法制备的 Er_2O_3 涂层表面均匀,但存在孔洞等缺陷。其表面形貌特征与 Yang 等^[12]通过溶胶-凝胶法制备的最优 Er_2O_3 涂层类似。由图 2(b)可以看出,CLAM 钢基底不同位置上的 Er_2O_3 涂层厚度存在差异,但不显著,其平均厚度约为 $0.3\ \mu\text{m}$ 。 Er_2O_3 涂层的厚度可以通过调整溶胶-凝胶制备方法的工艺参数进行调节,如提高 $\text{C}_6\text{H}_9\text{ErO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 作为前驱体浓度或增加旋涂次数。

由图 2(c)可以看出,其成分组成为 76.3% Fe、16.1% Er 以及 9.6% Cr,其中 76.3% 的 Fe 元素和 9.6% 的 Cr 主要源自基底材料 CLAM 钢的元素信号。其原因是 EDS 能谱分析的工作原理是采集被测样品在入射电子激发下产生的特征 X 射线信号,此特征 X 射线信号的激发深度为 $1\sim 3\ \mu\text{m}$,远超过所制备的 Er_2O_3 涂层厚度,因此 EDS 分析包含了部分 CLAM 钢基底的信息。因此,随着 Er_2O_3 涂层厚度增加,EDS 分析中 Fe 元素质量分数将逐渐下降,Er 元素质量分数逐渐增加。均匀 Er_2O_3 涂层为下一步 GO/ Er_2O_3 复合涂层的制备奠定了基础。

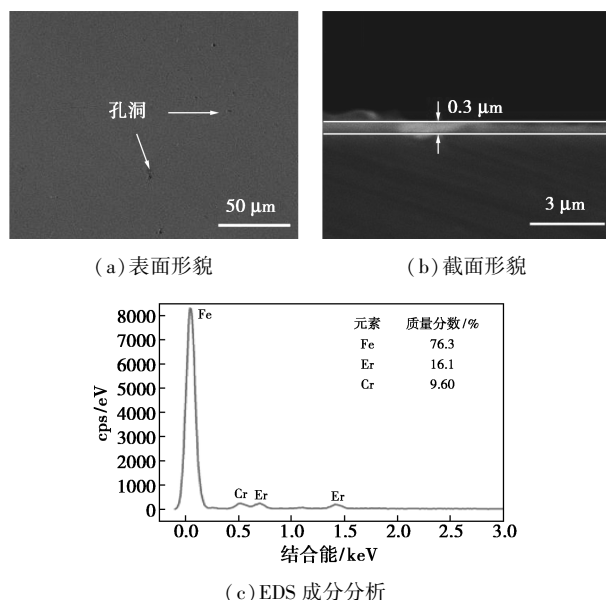


图 2 Er_2O_3 涂层 SEM 图及 EDS 成分分析

2.2 氧化石墨烯质量浓度的影响

氧化石墨烯质量浓度是影响 GO/ Er_2O_3 复合涂层形貌特征及性能的一个重要因素。为研究氧化石墨烯对 GO/ Er_2O_3 复合涂层的影响,采用旋涂法在 Er_2O_3 涂层表面涂覆不同质量浓度的氧化石墨烯溶液。不同质量浓度氧化石墨烯的复合 Er_2O_3 涂层的

表面形貌图 3 所示。由图 3(a)、图 3(b)中可以看出,当氧化石墨烯的质量浓度为 $1\ \text{mg/mL}$ 时,氧化石墨烯零散地分布在 Er_2O_3 涂层表面,而不能完全覆盖 Er_2O_3 涂层表面。此状态的 GO/ Er_2O_3 复合涂层无法达到显著提高阻氚因子的效果,其原因是当氢及其同位素到达涂层表面,可绕氧化石墨烯的阻挡,通过裸露的 Er_2O_3 中孔洞、裂纹等快速通道扩散渗透。从图 3(c)、图 3(d)中可以看出,当氧化石墨烯质量浓度达到 $2\ \text{mg/mL}$ 时,氧化石墨烯在 Er_2O_3 涂层表面的覆盖率增加,但仍无法完全覆盖。从图 3(e)、图 3(f)中可以看出,当氧化石墨烯质量浓度达到 $5\ \text{mg/mL}$ 时,氧化石墨烯能够覆盖 Er_2O_3 涂层表面。完全覆盖的氧化石墨烯可在 Er_2O_3 涂层缺陷(孔洞和细小裂纹)与氢同位素之间形成一道隔绝屏障,从而能够达到阻挡氢及其同位素进入基体内部。因此,当氧化石墨烯质量浓度为 $5\ \text{mg/mL}$ 时,制备的 GO/ Er_2O_3 复合涂层满足设计要求。

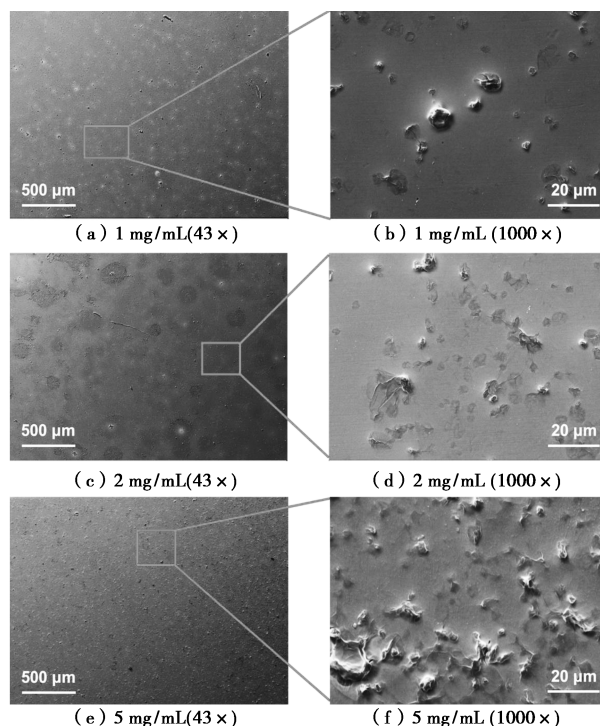


图 3 不同质量浓度的氧化石墨烯膜的表面形貌

不同质量浓度 GO/ Er_2O_3 复合涂层的拉曼分析图如图 4 所示。由图 4 可以看出,氧化石墨烯的典型特征峰为 $1\ 590\ \text{cm}^{-1}$ 左右的 G 峰和 $1\ 350\ \text{cm}^{-1}$ 左右的 D 峰(缺陷峰)。氧化石墨烯的 D 峰与 G 峰强度比值(I_D/I_G)基本一致,说明质量浓度并不会影响氧化石墨烯的化学性质。

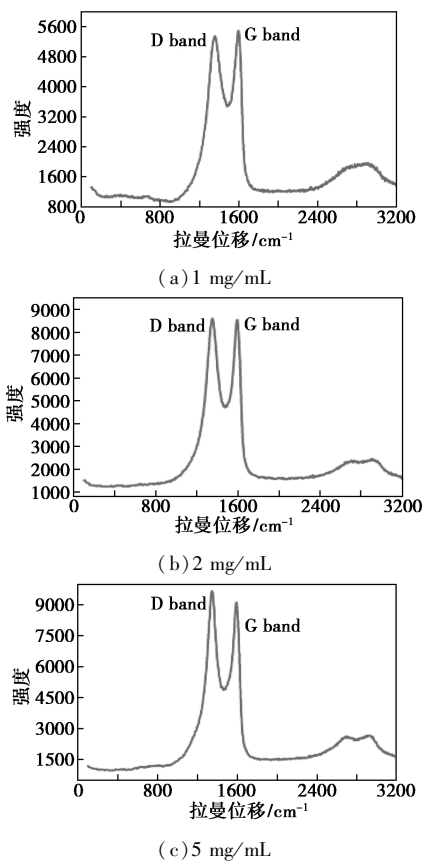


图4 不同质量浓度的氧化石墨烯膜的表面形貌拉曼光谱图

2.3 烧结气氛的影响

工业生产中,不同的烧结气氛往往导致产品质量存在差异。为研究烧结气氛制备工艺对复合涂层的影响,分别在真空和N₂气氛下制备了GO/Er₂O₃复合涂层,氧化石墨烯质量浓度为5 mg/mL。不同烧结气氛下GO/Er₂O₃复合涂层的形貌如图5所示。从图5中可以看出,在不同气氛下烧结制备的GO/Er₂O₃复合涂层中氧化石墨烯的形貌差异性不明显,虽都有些许微小蜷曲,但仍可完整地覆盖在Er₂O₃涂层上。同时,不同气氛下烧结的GO/Er₂O₃复合涂层的拉曼光谱如图6所示。从图6中可以看出,不同烧结气氛下的GO/Er₂O₃复合涂层均有氧化石墨烯的特征峰存在,证明涂层表面氧化石墨烯

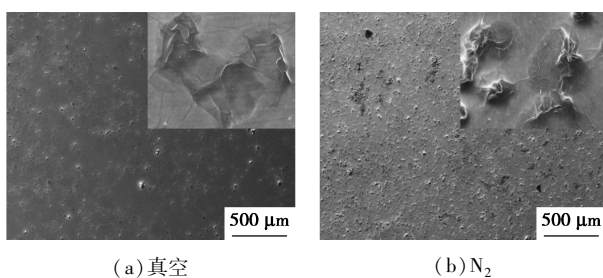


图5 不同烧结气氛下GO/Er₂O₃复合涂层

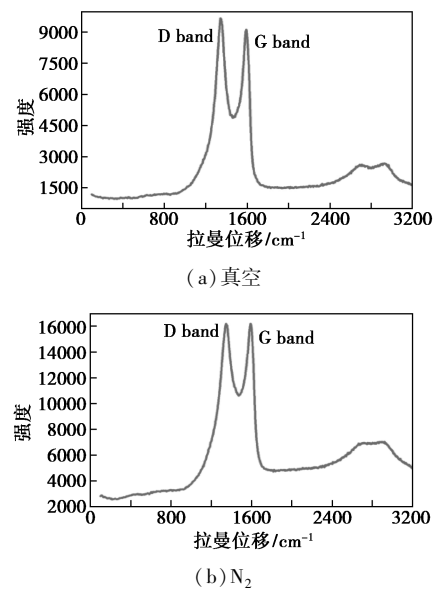


图6 不同气氛下烧结的GO/Er₂O₃复合涂层的拉曼光谱图

并没有发生改性,化学性质比较稳定。并且不同烧结气氛下氧化石墨烯的D峰与G峰强度比值(I_D/I_G)基本一致,说明在真空环境和N₂气氛环境下烧结对氧化石墨烯的结构以及缺陷的影响不显著。

2.4 GO/Er₂O₃复合涂层结合力分析

为了对GO/Er₂O₃复合涂层与基底的表面结合力进行分析,在500 gf实验力的作用下对涂层进行压痕试验,同时与纯Er₂O₃涂层进行对比,结果如图7所示。由图7(a)可以看出,纯Er₂O₃涂层压痕处涂层未发生明显脱落,说明Er₂O₃涂层在CLAM钢表面有良好的附着力。而从图7(b)中可以看出,GO/Er₂O₃复合涂层压痕处存在部分开裂和脱落现象。其原因是由于Er₂O₃涂层与氧化石墨烯之间的结合力高于Er₂O₃涂层与基底间的结合力,氧化石墨烯受力的过程中带动了Er₂O₃涂层移动,导致部分脱落和开裂。

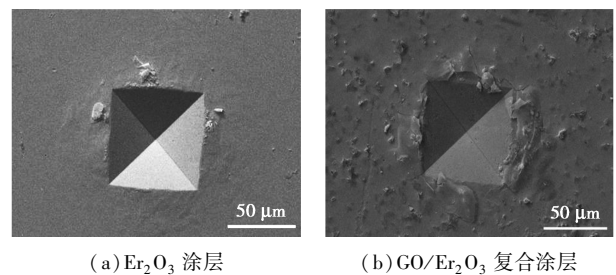


图7 在相同试验力压痕试验下涂层的表面形貌

3 结论

采用溶胶-凝胶法在CLAM钢基底表面制备

GO/Er₂O₃ 复合涂层,研究了氧化石墨烯质量浓度和烧结气氛对涂层结构的影响。结果表明:

(1)当氧化石墨烯质量浓度达到 5 mg/mL 时,氧化石墨烯能完整地覆盖在 Er₂O₃ 涂层表面,达到提高阻氚因子的作用。

(2)在 N₂ 和真空环境下烧结制备的 GO/Er₂O₃ 复合涂层中氧化石墨烯的结构差异性不明显。

(3)压痕实验中,GO/Er₂O₃ 复合涂层压痕处在部分开裂和脱落现象,与纯 Er₂O₃ 涂层相比具有较弱的膜基结合力。

参考文献

- [1] Huang Q. Development status of CLAM steel for fusion application [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2014, 455(1-3): 649-654.
- [2] Huang Q. Status and improvement of CLAM for nuclear application [J]. *Nuclear Fusion*, 2017, 57(8): 086042.
- [3] Wu Y, Chen Z, Hu L, *et al.* Identification of safety gaps for fusion demonstration reactors [J]. *Nature Energy*, 2016, 1(12): 16154.
- [4] Wu Y. Conceptual design of the China fusion power plant FDS-II [J]. *Fusion Engineering and Design*, 2008, 83(10-12): 1683-1689.
- [5] 宋勇. 聚变堆液态金属锂铅包层模块氚分析研究 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2006.
- [6] 王佩璇. 材料中的氦及氚渗透 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2002.
- [7] Tanabe T. Tritium issues to be solved for establishment of a fusion reactor [J]. *Fusion Engineering and Design*, 2012, 87(5-6): 722-727.
- [8] Levchuk D, Levchuk S, Maier H, *et al.* Erbium oxide as a new promising tritium permeation barrier [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2007, 367-370: 1033-1037.
- [9] Yao Z, Suzuki A, Levchuk D, *et al.* Hydrogen permeation through steel coated with erbium oxide by sol-gel method [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2009, 386-388: 700-702.
- [10] Xiang X, Wang X, Zhang G, *et al.* Preparation technique and alloying effect of aluminide coatings as tritium permeation barriers: A review [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(9): 3697-3707.
- [11] Li Q, Wang J, Xiang Q, *et al.* Novel nano-crystalline Er₂O₃ hydrogen isotopes permeation barriers [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, 37(1): 249-254.
- [12] Yang J, Chen H, Zhang J, *et al.* Preparation of Er₂O₃ coating on a low activation martensitic steel substrate via the route of sol-gel [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2011, 205(23-24): 5497-5501.
- [13] 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.
- [14] 何冰. 石墨烯的制备、表征及其性能的研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2014.
- [15] 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.
- [16] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, *et al.* Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene [J]. *Nature*, 2005, 438(7065): 197.
- [17] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene [M]. *Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals*, 2010: 11-19.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] Leenaerts O, Partoens B, Peeters F M. Graphene: A perfect nanoballoon [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(19): 193107.
- [21] Nair R R, Wu H A, Jayaram P N, *et al.* Unimpeded permeation of water through helium-leak-tight graphene-based membranes [J]. *Science*, 2012, 335(6067): 442-444.
- [22] Kim H W, Yoon H W, Yoon S M, *et al.* Selective gas transport through few-layered graphene and graphene oxide membranes [J]. *Science*, 2013, 342(6154): 91-95. ■
- [9] Tewes F, Munnier E, Antoon B, *et al.* Comparative study of doxorubicin-loaded poly(lactide-co-glycolide) nanoparticles prepared by single and double emulsion methods [J]. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 2007, 66(3): 488-492.
- [10] Han F Y, Thurecht K J, Whittaker A K, *et al.* Bioerodable PLGA-based microparticles for producing sustained-release drug formulations and strategies for improving drug loading [J]. *Frontiers in Pharmacology*, 2016, 7: 185-195.
- [11] Reverchon E, De M I, Caputo G, *et al.* Pilot scale micronization of amoxicillin by supercritical antisolvent precipitation [J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 2003, 26(1): 1-7.
- [12] Christopher G F, Anna S L. Microfluidic methods for generating continuous droplet streams [J]. *Journal of Physics D Applied Physics*, 2007, 40(19): R319-R336(18).
- [13] Anna S L, Bontoux N, Stone H A. Formation of dispersions using "flow focusing" in microchannels [J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 82(3): 364-366.
- [14] Liu Z, Liu L, Ju X J, *et al.* K⁺-recognition capsules with squirting release mechanisms [J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(45): 12283.
- [15] Wang W, Zhang M J, Xie R, *et al.* Cover picture: Hole shell microparticles from controllably evolved double emulsions [J]. *Angewandte Chemie*, 2013, 52(31): 7889-7889. ■

(上接第 123 页)