

# 溶胶-凝胶法制备氧化锆阻氢涂层及其性能分析

张静怡, 吴建猛, 谢佳琦, 何梦园, 朱鹏, 李松杰\*

(郑州大学化工学院, 先进功能材料制造教育部工程研究中心, 河南 郑州 450001)

**摘要:**采用溶胶-凝胶法在 Q235 基体上制备了氧化锆阻氢涂层, 探究了前驱体浓度对氧化锆涂层性能的影响。结果表明, 当锆醇摩尔比为 1:10 时, 涂层致密均匀, 具有优异的力学性能及抗氧化性能, 且阻氢性能最佳, 稳态电流密度为  $12.36 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 阻氢效果为基体的 2.67 倍。

**关键词:**氧化锆; 阻氢; 氢渗透; 涂层; 溶胶-凝胶法

中图分类号: TQ638

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)S1-0195-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S1.036

## Preparation of zirconia-based hydrogen barrier coating by sol-gel method and evaluation of its properties

ZHANG Jing-yi, WU Jian-meng, XIE Jia-qi, HE Meng-yuan, ZHU Peng, LI Song-jie\*

(Engineering Research Center of Advanced Functional Material Manufacturing of Ministry of Education, School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** Metal materials are prone to hydrogen embrittlement in hydrogen environment. In order to solve this problem, the hydrogen resistance of metal materials is often enhanced by coating hydrogen barrier material, while oxide is the most common hydrogen barrier material. In this study, zirconia coating for hydrogen barrier is prepared on Q235 substrate by sol-gel method, and the influences of precursor concentration on the properties of zirconia coating is explored. Results show that the coating prepared under a zirconium to alcohol ratio of 1:10 is compact and uniform, shows excellent mechanical properties and oxidation resistance, and presents the best hydrogen resistance. The prepared coating has a steady-state current density of  $12.36 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ , and its hydrogen resistance effect is 2.67 times that of the substrate.

**Key words:** zirconia; hydrogen barrier; hydrogen permeation; coating; sol-gel method

随着全球能源需求的不断增长和环境污染问题的日益严重, 氢能作为一种清洁、可再生的能源逐渐受到广泛关注<sup>[1-3]</sup>。然而, 氢原子半径较金属而言很小, 临氢设备往往会遭受到氢脆的威胁, 进而导致材料的断裂和设备的失效, 造成经济损失与安全风险<sup>[4-5]</sup>。为促进氢能领域的长期持久发展, 研究人员提出了多种方法以解决这一问题, 其中, 在金属基体表面制备阻氢涂层是一种重要的手段。通过在金属材料表面设计合成一阻隔层, 可有效延缓或减少氢原子的渗透, 从而提升整体的阻氢性能。

目前主要研究的典型阻氢涂层可大致分为氧化物涂层和非氧化物涂层。其中非氧化物涂层主要包括硅化物、钛化物、铝化物等涂层<sup>[6]</sup>。氧化物涂层通常具有较高的硬度和耐磨性, 良好的稳定性和优异的耐腐蚀性能, 且氢渗透率较低, 因而受到广泛关注。常见的氧化物阻氢涂层包括氧化铝涂层、氧化

铬涂层、氧化锆涂层等<sup>[7-8]</sup>。

溶胶-凝胶法是一种适用于多种材料制备的低成本方法, 通过调控溶胶的组成、凝胶化过程等, 可以实现对涂层材料表面形貌、晶体结构、综合性能等的控制, 因而具有重要的应用价值<sup>[9-10]</sup>。Wang 等<sup>[11]</sup>采用溶胶-凝胶法在铁素体不锈钢基体表面制备了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层, 涂层附着力良好且表面较为光滑均匀, 有效地阻止了氩渗透。Yao 等<sup>[12]</sup>利用溶胶-凝胶法在 316SS 奥氏体不锈钢基体表面制备了  $\text{Er}_2\text{O}_3$  涂层, 结果表明, 在  $700^\circ\text{C}$  下焙烧后的涂层结晶效果良好, 涂层的氩渗透率较纯基体而言降低约 1~2 个数量级。

基于此, 本研究采用溶胶-凝胶法在 Q235 基体上制备了氧化锆涂层。同时, 探究了不同前驱体浓度对涂层性能的影响, 以进一步优化涂层制备工艺, 提升涂层的阻氢性能及其他综合性能。

收稿日期: 2024-05-29; 修回日期: 2024-12-27

基金项目: 河南省自然科学基金(212300410082); 河南省高校青年骨干教师项目(2020GGJS013)

作者简介: 张静怡(2002-), 女, 本科生, jingzhang2002@163.com; 李松杰(1982-), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为金属材料的氢脆机理及防护, 通讯联系人, songjie@zzu.edu.cn。

## 1 实验部分

### 1.1 基体预处理

使用尺寸为 35 mm×45 mm×0.3 mm 的 Q235 低碳钢作为基体,依次采用 1 200、2 400、4 000 目的砂纸进行打磨处理,并使用颗粒尺寸为 5 μm 的金刚石抛光剂对其进行抛光处理。随后,将基体依序浸泡于丙酮和无水乙醇中超声清洗 20 min,以清除基体表面的油污杂质,并将其干燥备用。

### 1.2 氧化锆溶胶的制备

采用溶胶-凝胶法,以正丙醇锆为锆源、正丙醇为溶剂、乙酰丙酮为络合剂制备了氧化锆溶胶。在正丙醇锆、正丙醇、乙酰丙酮、去离子水的摩尔比为 1:x:2:2.5 的基础上,设置了不同的正丙醇锆和正丙醇的摩尔比分别为 1:5、1:10、1:20 和 1:40,以研究前驱体浓度对涂层综合性能的影响。首先,将正丙醇锆溶解于正丙醇溶剂中,并充分搅拌使其混合。随后,依次加入乙酰丙酮和去离子水,混合均匀后进行搅拌反应,反应时间为 24 h。停止反应后,将所得溶胶转移至烧杯中,并在室温下密封静置陈化 48 h 得到氧化锆溶胶。

### 1.3 氧化锆涂层的制备

将氧化锆溶胶均匀涂覆在预处理过的基体上,然后将其置于程序控温干燥箱中,升温速率为 3℃/min,直至达到 85℃后保温 20 min,以使湿凝胶中多余的水分蒸发。干燥结束后,将试样取出并再次涂覆溶胶,反复多次。随后,将试样放入马弗炉中进行 35 min 的预烧结处理,温度设定为 300℃,预烧结结束后再次进行涂覆干燥过程。最后,将试样置于马弗炉中,在 550℃下进行热处理,热处理升温路线图如图 1 所示,热处理后随炉冷却至室温,得到氧化锆涂层。

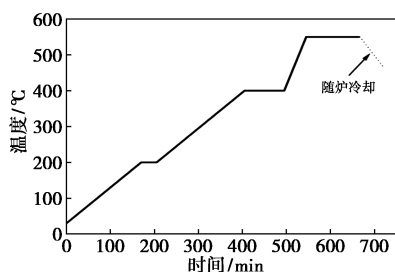


图 1 热处理升温路线图

### 1.4 涂层表征与测试

#### 1.4.1 表征分析

采用荷兰 PANalytical 生产的帕纳科 Empyrean X 射线衍射仪对涂层物相结构进行分析,采用德国

ZEISS sigma500 扫描电子显微镜(SEM)观察涂层的表面微观形貌。

#### 1.4.2 性能测试

##### (1) 力学性能测试

采用四川思创倍科 BK636 铅笔硬度测试仪测试了涂层的硬度等级,操作步骤具体如下:施加 1 kg 的垂直压力,以 45°斜角在所测涂层表面划出长度为 2 cm 的短线,重复此过程 3 次。若涂层未出现划痕,则可将此铅笔的硬度视为涂层的硬度。

采用四川思创倍科 BK218 划格器对涂层进行附着力测试,使用刀头型号为 218/4,划格类型 10 mm×10 mm,共 100 个方格,并用 3 倍放大镜检查实验结果。

##### (2) 抗氧化性能测试

本研究通过将样品置于空气中加热至 500℃,测量经过不同时间后试样的质量变化来评估涂层的抗氧化性能。并通过最小二乘法进行拟合,得到氧化增重的平方随时间变化的曲线。

##### (3) 阻氢性能测试

采用电化学氢渗透法对涂层的阻氢性能进行测试,实验的主体设备采用了 Devanathan-Stachurski 双电解池,采用普林斯顿电化学工作站检测氢渗透电流信号,装置示意图如图 2 所示。阴极室中的电解液为 0.2 mol/L NaOH 和 1 g/L Na<sub>2</sub>S 混合溶液,阳极室中的电解液为 0.2 mol/L NaOH 溶液。铂片电极充当阴极室和阳极室的辅助电极,Hg/HgO 作为阳极室的参比电极,待测试样夹在两个腔室之间充当双工作电极。测试过程中,带有涂层的一面朝向阴极室,阴极室与恒电流仪器相连,阳极室与电化学工作站相连。

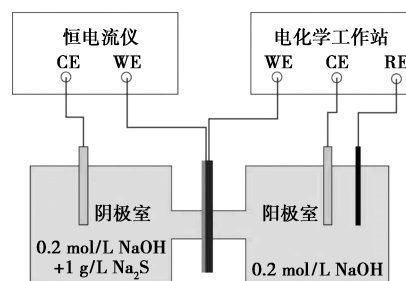


图 2 氢渗透装置示意图

## 2 结果与讨论

### 2.1 涂层物相结构分析

图 3 为在不同前驱体浓度下制得 ZrO<sub>2</sub> 涂层的 XRD 衍射图。从图中可看出,随着前驱体浓度的逐

渐增加,  $ZrO_2$  涂层的晶体结构得以改善。在锆醇摩尔比为 1:5 和 1:10 时, 涂层主要由单斜相 ( $m-ZrO_2$ ) 和四方相 ( $t-ZrO_2$ ) 所构成, 在  $2\theta$  为  $30.42^\circ$ 、 $35.20^\circ$ 、 $50.50^\circ$  和  $60.25^\circ$  处均出现清晰明显的特征衍射峰, 表明其结晶度高且晶体完整。当锆醇摩尔比为 1:20 和 1:40 时, 涂层的特征衍射峰相较于高前驱体浓度涂层而言逐渐减弱,  $m-ZrO_2$  含量逐渐增加, 且涂层中出现了氧化铁的衍射峰。表明在前驱体浓度较低时, 涂层具有较低的致密度, 这是由于溶胶黏度较低导致其涂覆性较差, 涂层厚度减小、连续性受损<sup>[13]</sup>。因而, 适当提高前驱体浓度有助于改善氧化锆的结晶度, 提高涂层完整性。

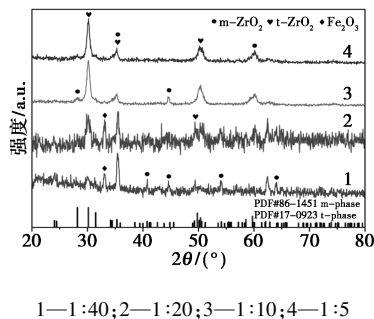


图 3 不同前驱体浓度下  $ZrO_2$  涂层的 XRD 图

## 2.2 涂层表面形貌分析

图 4 为在不同前驱体浓度下制得  $ZrO_2$  涂层的表面形貌图。可观察到不同前驱体浓度下所制得的涂层均呈现出大小不一的裂纹结构, 但未观察到明显孔洞或涂层剥落现象, 这表明  $ZrO_2$  涂层与基体的结合相对良好。当锆醇摩尔比为 1:40 时, 涂层完整性较差, 表面不均匀, 且存在未覆盖区域; 锆醇摩尔

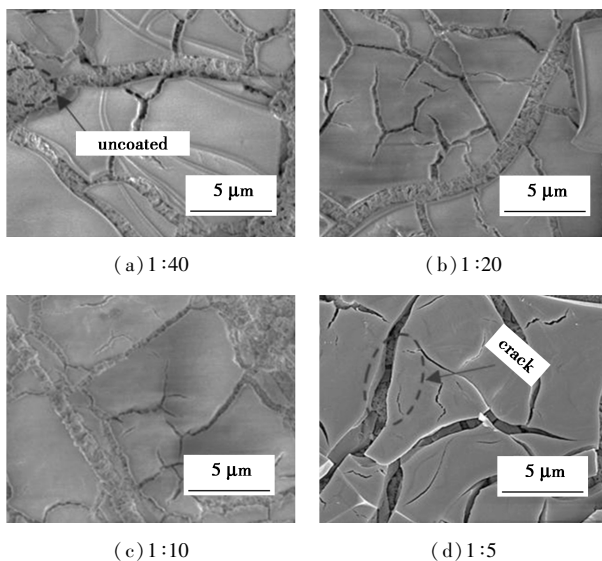


图 4 不同前驱体浓度下  $ZrO_2$  涂层的 SEM 表面形貌图

比为 1:20 时, 涂层的完整性与均匀性相对有所提高, 表面相对平整但裂纹仍较明显; 锆醇摩尔比为 1:10 时, 涂层表面质量得到明显改善, 均匀、致密性均得到提升, 且开裂程度较小; 锆醇摩尔比为 1:5 时, 可明显观察到较大的裂缝与缺陷, 开裂程度最严重。

## 2.3 涂层力学性能分析

图 5 为在不同前驱体浓度下制得的  $ZrO_2$  涂层铅笔硬度等级图。由图 5 可得, 随着前驱体浓度的增加, 涂层的硬度也逐渐提升, 依次为 H、2H、4H 和 5H。分析认为, 随着前驱体浓度的增加, 涂层厚度也随溶胶黏度增加而增加, 因而  $ZrO_2$  含量上升, 进而提升了涂层的结晶度和硬度。然而, 硬度的提升将会一定程度上降低涂层的柔韧性与延展性, 导致其在热处理过程中易发生脆性断裂, 涂层出现裂纹甚至脱落<sup>[14]</sup>, 与 SEM 表征结果一致。

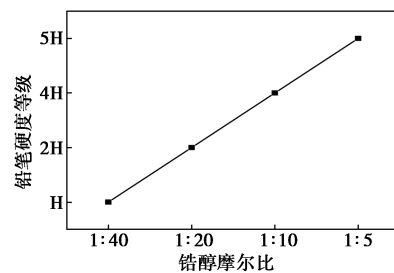


图 5 不同前驱体浓度下  $ZrO_2$  涂层的铅笔硬度等级图

图 6 为对不同前驱体浓度下制得的  $ZrO_2$  涂层进行漆膜划格测试后的实验结果。由图 6 可知, 在锆醇摩尔比为 1:40 时, 涂层在切口边缘出现了明显

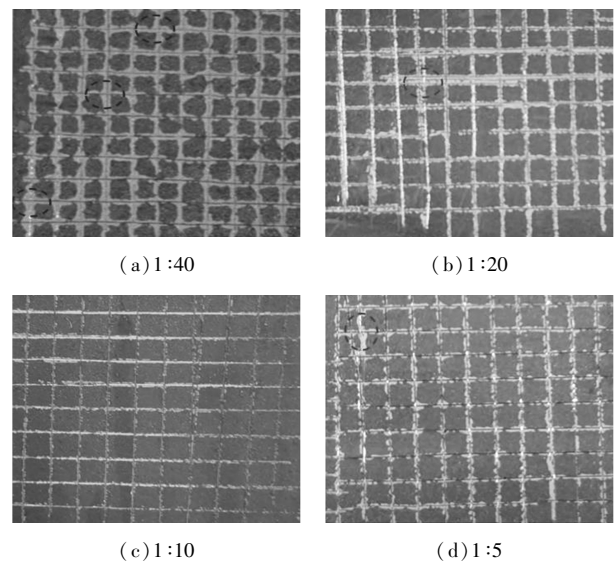
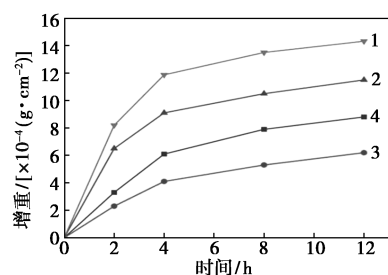


图 6 不同前驱体浓度下  $ZrO_2$  涂层的漆膜划格测试图

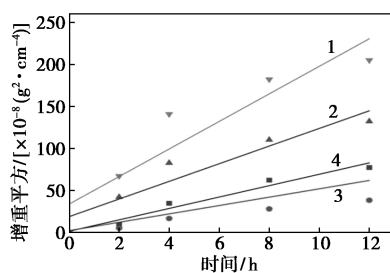
的大面积脱落现象,其影响面积超出 15%但未达到 35%,附着力测试等级为 2B 级;在锆醇摩尔比为 1:20 和 1:5 时,切口边缘仍出现部分脱落现象,影响面积均介于 5%~15%之间,附着力测试等级均为 3B 级;在锆醇摩尔比为 1:10 时,切割边缘仅存在小块的脱离,影响面积小于 5%,附着力测试等级达 4B 级,表现出最优异的附着力。较低的前驱体浓度将导致溶胶黏度的降低,从而不利于涂层的形成,降低涂层与基体间的结合能力。相反,较高的前驱体浓度将导致涂层涂覆厚度的增加,使其在热处理过程中受到的应力增加,这将导致涂层结构疏松,表面形成裂纹,进而再次降低涂层的附着力<sup>[13]</sup>。

#### 2.4 涂层抗氧化性分析

图 7 为在不同前驱体浓度下制得的  $ZrO_2$  涂层基体的氧化动力学曲线。各试样的增重均随着氧化时间的增加而增加,随着前驱体浓度的增加,试样增重呈现出先下降后上升的趋势。对图 7(a)中的点通过最小二乘法进行拟合得到图 7(b),表明试样氧化增重的平方随时间的增加呈线性增加关系,且随着前驱体浓度的增加,基体的氧化速度呈现出先变快后减缓的趋势。前驱体浓度过低导致涂层完整性受损,降低了对基体的保护效果;前驱体浓度过高则会降低涂层稳定性,涂层厚度增加导致涂层与基体热膨胀系数有较大差异而附着力降低<sup>[15]</sup>,涂层脱落开裂,最终影响涂层的抗氧化性能。通过调节前驱



(a) 增重-时间曲线



(b) 增重平方-时间曲线

1—1:40; 2—1:20; 3—1:10; 4—1:5

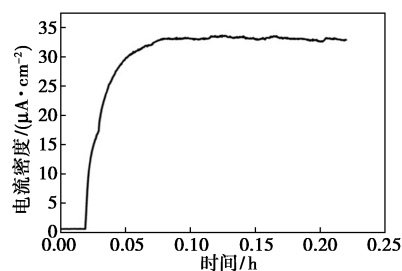
图 7 涂覆不同前驱体浓度制备的  $ZrO_2$  涂层的基体氧化动力学曲线

体的浓度,可调控涂层的涂覆厚度和质量,进而影响涂层的形貌结构与综合性能。研究表明,当锆醇摩尔比为 1:10 时,制备的氧化锆涂层表现出最为优异的抗氧化性能。

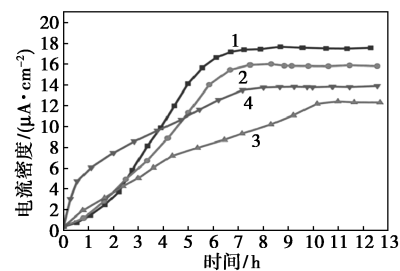
#### 2.5 涂层阻氢性能分析

通过稳态氢渗透电流密度 ( $I_{ss}$ ) 和稳态氢渗透量 ( $J_{ss}$ ) 对涂层的阻氢性能进行评估。更低的稳态电流密度意味着更低的氢渗透量,也表明涂层具有更为优异的阻氢性能。

图 8 为 Q235 基体氢渗透曲线和不同前驱体浓度下制备的  $ZrO_2$  涂层的氢渗透曲线。可以看出,不同前驱体浓度制得涂层的稳态电流密度均低于基体,表明具有一定的阻氢性能。随着前驱体浓度增加,  $ZrO_2$  涂层的氢渗透稳态电流密度先降低后升高,即阻氢性能先下降后上升。当前驱体浓度过低时,较低的溶胶黏度影响了涂覆的完整性,涂层覆盖不完全进而导致了基体的部分氧化,降低了涂层阻隔氢的能力。反之,当前驱体浓度过高时,溶胶的高黏度与低稳定性将导致涂层厚度增加,后续热处理过程中涂层结构趋于松散,易于开裂<sup>[16-17]</sup>,从而降低了其附着力,最终导致阻氢性能的下降。当锆醇摩尔比为 1:10 时,涂层的阻氢性能最为优异,稳态电流密度为  $12.36 \mu A/cm^2$  (表 1),阻氢效果为纯基体 ( $32.96 \mu A/cm^2$ ) 的 2.67 倍。



(a) 基体



(b) 不同前驱体浓度

1—1:40; 2—1:20; 3—1:10; 4—1:5

图 8 基体和不同前驱体浓度制备的  $ZrO_2$  涂层的氢渗透曲线

表 1 不同前驱体浓度 ZrO<sub>2</sub> 涂层的氢渗透性能

锆醇摩尔比	1:5	1:10	1:20	1:40
$I_{ss}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	13.82	12.36	15.90	16.96
$J_{\infty}/[\times 10^{-6}(\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1})]$	1.43	1.28	1.64	1.75

### 3 结论

本研究通过溶胶-凝胶法在 Q235 基体上成功制备了 ZrO<sub>2</sub> 阻氢涂层,并探究了不同前驱体浓度对涂层的阻氢性能及其他综合性能的影响。随着前驱体浓度的增加,ZrO<sub>2</sub> 涂层结晶度逐渐提升,连续性和完整性也有所改善,因而具有更为优异的硬度等级和附着力等级,抗氧化性能和阻氢性能也得到提升。然而当前驱体浓度过高时,即锆醇摩尔比为 1:5 时,溶胶黏度过大,造成涂层涂覆厚度增加,涂层结构松散,出现较大开裂,除硬度外各项性能均有所降低。在锆醇摩尔比为 1:10 时,涂层较为致密均匀,综合性能最佳,其中硬度等级为 4H,附着力测试等级达 4B 级;且达到最优阻氢性能,稳态氢渗透电流密度低至 12.36  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。

### 参考文献

- [1] 邵志刚,衣宝廉.氢能可与燃料电池发展现状及展望[J].中国科学院院刊,2019,34(4):469-477.
- [2] 赵永志,蒙波,陈霖新,等.氢能源的利用现状分析[J].化工进展,2015,34(9):3248-3255.
- [3] Midilli A, Ay M, Dincer I, et al. On hydrogen and hydrogen energy strategies: I: Current status and needs[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2005, 9(3): 255-271.
- [4] 李玉星,张睿,刘翠伟,等.掺氢天然气管道典型管线钢氢脆行为[J].油气储运,2022,41(6):732-742.
- [5] Li X, Ma X, Zhang J, et al. Review of hydrogen embrittlement in metals: Hydrogen diffusion, hydrogen characterization, hydrogen embrittlement mechanism and prevention[J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2020, 33(6): 759-773.
- [6] 周池楼,何默涵,肖舒,等.不锈钢表面阻氢涂层研究进展[J].化工进展,2020,39(9):3458-3468.
- [7] 黄秋荣,邓柏权,黄锦华,等.不锈钢及其镀膜复合材料气相氢渗透研究[J].真空科学与技术,1994,(6):418-425.
- [8] Hatano Y, Zhang K, Hashizume K. Fabrication of ZrO<sub>2</sub> coatings on ferritic steel by wet-chemical methods as a tritium permeation barrier[J]. Physica Scripta, 2011, 2011(T145): 014044.
- [9] 奚思生,杨晓东,刘光明.溶胶-凝胶法制备杂化材料的研究进展[J].表面技术,2012,41(3):120-123.
- [10] 崔锦峰,董辉,杨保平,等. Sol-Gel 纳米无机/有机复合材料的研究进展及其应用[J].中国涂料,2011,26(4):27-30.
- [11] Wang T, Pu J, Bo C, et al. Sol-gel prepared Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings for the application as tritium permeation barrier[J]. Fusion Engineering and Design, 2010, 85(7/8/9): 1068-1072.
- [12] 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: 700-702.
- [13] 樊新民,任小敏.316L 不锈钢表面耐高温氧化涂层的制备与性能[J].材料科学与工艺,2014,22(1):105-109.
- [14] 董娟娟,同帆,崔双科,等.溶胶-凝胶法制备 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 薄膜工艺参数探讨[J].膜科学与技术,2015,35(4):44-48.
- [15] 闫国庆,陈伟东,范秀娟,等.前驱体溶胶浓度对 ZrH<sub>2</sub> 表面膜层性能的影响[J].稀有金属材料与工程,2015,44(2):447-451.
- [16] Voloshchuk I, Zakroczymski T. Hydrogen entry and absorption in ZrO<sub>2</sub> coated iron studied by electrochemical permeation and desorption techniques [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(2): 1826-1835.
- [17] 张华,李帅,何迪,等.厚度对氧化铝涂层氢渗透性能的影响[J].功能材料,2016,11(47):11141-11150. ■
- [18] Celik A, Hasar H. Effect of same chloromethylation and sulfonation process on the ion exchange membranes in terms of polymer types and ionic properties[J]. Ionics, 2021, 27(3): 1-12.
- [19] 杨晓琪.双极膜水解离催化层构筑与性能调控[D].合肥:中国科学技术大学,2023.
- [20] Chen Z B, Hu C Z, Lu C H, et al. Steric hindrance-induced dehydration promotes cation selectivity in trans-subnanochannel transport[J]. ACS Nano, 2023, 17(13): 12629-12640.
- [21] Luo T, Abdu S, Wessling M. Selectivity of ion exchange membranes: A review[J]. Journal of Membrane Science, 2018, 555: 429-454.
- [22] Tansel B. Significance of thermodynamic and physical characteristics on permeation of ions during membrane separation: Hydrated radius, hydration free energy and viscous effects[J]. Separation and Purification Technology, 2012, 86: 119-126.
- [23] 张会圆.离子自主跨膜机制的分子动力学研究[D].上海:上海交通大学,2018.
- [24] Jiang S X, Sun H S, Wang H J, et al. A comprehensive review on the synthesis and applications of ion exchange membranes[J]. Chemosphere, 2021, 282: 130817. ■

(上接第 194 页)

- [10] Zhu Y, Zhou Y, Chen Q, et al. Waste acid recovery utilizing monovalent cation permselective membranes through selective electro-dialysis[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2024, 71(7): 45-57.
- [11] Pärnamä E R, Mareev S, Nikonenko V, et al. Bipolar membranes: A review on principles, latest developments, and applications [J]. Journal of Membrane Science, 2021, 617: 118538.
- [12] Razi E, Evyatar S, Mohan Q, et al. Activation behavior for ion permeation in ion-exchange membranes: Role of ion dehydration in selective transport[J]. Journal of Membrane Science, 2019, 580: 316-326.
- [13] Chen G Q, Wei K, Hassanvand A, et al. Single and binary ion sorption equilibria of monovalent and divalent ions in commercial ion exchange membranes[J]. Water Research, 2020, 175: 115681.
- [14] Han L, Galier S, Balmann H R. Ion hydration number and electro-osmosis during electrodialysis of mixed salt solution[J]. Desalination, 2015, 373: 38-46.
- [15] 陈志华,周键,王三反.离子交换膜选择透过机理的研究进展[J].应用化工,2021,50(5):1366-1371.