

DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20170411

## 二维材料调控阻氢涂层研究进展

王玫, 牛栋华, 胡琪, 辛延波, 时洪亮, 黄安平

(北京航空航天大学物理科学与核能工程学院, 北京 100191)

**摘要:** 在涉氢应用领域, 氢及其同位素的渗透导致结构材料氢损伤、能源浪费及核污染等诸多问题, 在结构材料表面覆盖阻氢涂层是解决氢渗透问题的重要手段。总结了传统阻氢涂层的特性及其阻氢效果, 并阐明了传统阻氢涂层仍然存在的效率低及寿命短等问题。最新研究表明, 石墨烯等二维材料薄膜具有很强的阻挡特性, 多层堆垛结构效果尤其明显, 可作为优异的阻氢材料, 而传统阻氢涂层兼具有一定的吸附储氢性能。通过对氢渗透机理的分析提出引入二维材料作为阻氢层, 并结合传统阻氢涂层的储氢特性构建新型阻氢结构模型, 阐述了阻氢层的制备应用现状及储氢层的储氢机理, 同时探讨了针对不同应用背景下新型阻氢结构的不同形式与应用效果, 最后展望了新型阻氢结构涂层在不同应用领域下的应用前景。

**关键词:** 膜; 吸附; 模型; 氢渗透; 二维材料; 阻氢涂层; 储氢涂层

**中图分类号:** O 469

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0438—1157 (2017) S1—0009—09

## Progress of hydrogen permeation barrier adjusted by two-dimensional materials

WANG Mei, NIU Donghua, HU Qi, XIN Yanbo, SHI Hongliang, HUANG Anping

(School of Physics and Nuclear Energy Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

**Abstract:** The permeation of hydrogen and its isotope lead to many problems in hydrogen related field, such as hydrogen damage of structural materials, energy waste and environmental pollution *etc.* Hydrogen permeation barriers prepared on structural materials has become the most promising techniques to prevent the hydrogen penetration. In this paper, the properties of various types of conventional coatings are summarized, furthermore, the existing issues of low efficiency and short lifetime are expounded. Latest research show that two-dimensional (2D) materials membranes, such as grapheme, possess strong impermeability, especially in multi-layer stacking structures, while the conventional coatings also possess definite property of hydrogen adsorption storage. By the analyze of hydrogen penetrate mechanism, the novel hydrogen permeation barrier structure model is proposed, which suggests 2D materials as hydrogen barrier layer combined with the hydrogen storage character of the conventional coatings, the present preparation and application status of the hydrogen barrier layers together with the storage mechanism of the hydrogen storage layers are elucidated, and the application effects of different structure styles for various environments are discussed simultaneously. Finally, the potential applications of the novel structure of hydrogen barriers are prospected.

2017-04-17 收到初稿, 2017-04-20 收到修改稿。

**联系人及第一作者:** 王玫 (1966—), 女, 博士, 副教授。

**基金项目:** 国家自然科学基金项目 (11574017, 51372008)。

**Received date:** 2017-04-17.

**Corresponding author:** WANG Mei, rose@buaa.edu.cn

**Foundation item:** supported by the National Natural Science Foundation of China (11574017, 51372008).

**Key words:** membrane; adsorption; model; hydrogen permeation; 2D materials; hydrogen permeation barrier; hydrogen storage coating

引 言

氢以其燃烧效率高、无毒、无污染且来源丰富等优点越来越受到广泛关注，在化工、能源等领域具有重要的地位。然而，氢原子及其同位素半径很小，具有很强的渗透性，一旦渗透到金属结构材料当中，会对材料造成不同程度的破坏<sup>[1]</sup>，这将造成严重的经济损失，甚至引起严重的工业安全事故及环境污染<sup>[2]</sup>。如以氘、氚为原料的核反应堆，氢同位素泄漏会造成严重的核污染；在太阳能光热发电用高温真空集热管中，氢渗透会造成氢析出富集，导致集热管热损失增加，严重降低发电效率<sup>[3]</sup>等。因此，研究氢在材料中的扩散渗透行为，减缓或阻止氢在金属结构材料中渗透，避免材料性能发生劣

化，减少工业安全事故和经济损失，是当前涉氢领域亟需解决的关键问题<sup>[4-6]</sup>。

目前在金属结构材料表面覆盖阻氢陶瓷涂层是解决氢渗透问题的主要途径。制备阻氢渗透层的方法主要可以归为两大类：一类是利用金属结构材料自身的氧化在材料表面生成致密的氧化膜，但是生成的薄膜厚度较薄（约 2 nm）；另一类是在金属结构材料的表面镀膜。阻氢涂层的成分主要分为 4 种，分别是：Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub> 等氧化物涂层；Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、SiC 等硅化物涂层；TiN、TiC 等钛基涂层；Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、FeAl、Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> 等铝化物涂层。通常用氢渗透降低因子 PRF（permeation reduction factor，PRF = P<sub>基体</sub>/P<sub>涂层</sub>）来表征涂层的阻氢性能。以上 4 种传统阻氢涂层的效果见表 1<sup>[7-15]</sup>。

表 1 阻氢渗透涂层分类及其特性  
Table 1 Classification & characters of hydrogen permeation barriers

| Item          | Oxide                                                                                                   | Silicide                                                                              | Aluminide                                                                                  | Ti-based ceramics                                         |
|---------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| varieties     | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,<br>SiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> | SiC, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>                                                   | AlFe+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , AlN              | TiN, TiC,<br>TiN+TiC+SiO <sub>2</sub>                     |
| characters    | simple for preparation                                                                                  | high hardness,<br>anti-corrosion                                                      | self healing of microcrack,<br>concentration gradient of AlFe<br>can serve as buffer layer | anti-corrosion,<br>better combinability with<br>substrate |
| disadvantages | easily damage<br>(crack, microvoid)                                                                     | easy to fall off for large different thermal stress<br>between substrate and coatings |                                                                                            | oxidative damage under<br>high temperature                |
| PRF           | 10—10 <sup>2</sup>                                                                                      | 10 <sup>2</sup> —10 <sup>4</sup>                                                      | 10 <sup>2</sup> —10 <sup>4</sup>                                                           | 10 <sup>2</sup> —10 <sup>5</sup>                          |

从表 1 可以看出，阻氢涂层可以有效地降低氢的渗透率，不同工艺制备的涂层质量差异导致 PRF 存在一定范围的波动，而且不同涂层的阻氢效果因其对氢的阻挡和捕捉特性的不同而存在差异。当少量氢穿过涂层表面进入到涂层内部后，涂层内存在大量的悬键以及空位、晶界等缺陷，对渗透进入的氢具有捕获储存的作用，进而降低了氢的渗透率。然而，Subanovic 等<sup>[16]</sup>研究发现，进入涂层空位等缺陷位置的氢及与悬键结合的氢容易形成气体分子，如式（1）~式（3）所示，随着氢原子的渗透进入，气体分子逐渐积累形成气泡，气泡的长大会对涂层产生严重的破坏<sup>[17]</sup>，如图 1 所示，严重降低阻氢涂层的使用寿命。同时，目前涂层阻氢效率有待进一步提高，如在太阳能集热管中导热油在高温下产生氢气，氢气的渗透导致较大的热

损<sup>[18]</sup>，目前国内产品热损达到 250~400 W·m<sup>-1</sup>（400℃），德国 Schott 公司产品热损小于 250 W·m<sup>-1</sup>（400℃），而提升 1% 的集热管效率，对于一个 50 MW 的电站，能减少 0.8%~1.2% 的资本支出，可节约投资 130 万~170 万美元，同样的投资下可提高 0.9%~1.4% 的发电量<sup>[19-20]</sup>。因此，开发新一代阻氢涂层，制备新型阻氢结构，在提高阻氢效率的同时延长涂层的使用寿命，已成为目前阻氢涂层研究方面的热点问题。

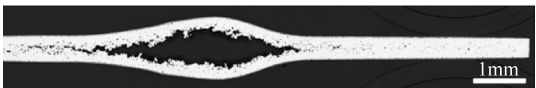
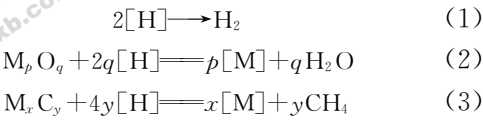


图 1 阻氢涂层中气泡及撕裂

Fig. 1 Blistering and tear in hydrogen permeation barrier



1 新型阻氢材料

石墨烯等二维材料具有质轻、化学热稳定性高、机械强度大等优点<sup>[21-23]</sup>。研究发现, 尽管只有一个原子厚度, 拥有网状结构致密电子云分布的石墨烯及类石墨烯等二维材料对分子、原子和离子等粒子具有很强的阻挡特性, 是一种优异的不可渗透性薄膜<sup>[24-25]</sup>。

1.1 二维材料的阻氢特性

石墨烯和类石墨烯等二维材料种类丰富, 其中类石墨烯二维材料包括六方氮化硼 (hexagonal boron nitride, h-BN)、二硫化钼 (molybdenum disulfide, MoS<sub>2</sub>)、硅烯和锗烯等, 然而不同的二维材料对氢隧穿的阻挡作用相差较大<sup>[26-28]</sup>。氢的化学性质非常活跃, 可以与部分二维材料中的原子形成稳定的化学键, 从而被牢牢地吸附在二维材料上, 表现出不可渗透性。理论计算得出, 氢与石墨烯距离很近时, 只需要约 0.18 eV 的能量即可形成 C—H 键<sup>[29]</sup>, 很容易被吸附在石墨烯表面。部分二维材料的原子不易与氢形成稳定的化学键, 氢穿过二维材料主要通过物理隧穿过程, 而二维材料六元环致密的电子云结构具有很强的阻挡特性, 如石墨烯的六元环孔直径仅为 0.064 nm, 比最小的原子 He (0.28 nm) 和最小的分子 H<sub>2</sub> (0.314 nm) 低 1 个数量级<sup>[30]</sup>, 而且 C—C 之间的键合力极强 (4.9 eV), 具有很高的断裂强度 (42 N·m<sup>-1</sup>) 和杨氏模量 (1 TPa), 石墨烯中  $\pi$  键形成的密集的电子云分布<sup>[31-32]</sup>对隧穿的粒子形成一定的斥力, 其他类石墨烯二维材料具有相似的性质。当氢以原子或质子形式隧穿不同二维材料时需要逾越不同高度的势垒<sup>[24,33-34]</sup>, 如表 2 所示, 石墨烯、h-BN 和 MoS<sub>2</sub> 具有较高的势垒, 具有很强的阻挡特性<sup>[24]</sup>, 由隧穿势垒高度通过隧穿概率公式 (4) 计算分析得出氢渗透石墨烯概率仅为 10<sup>-335</sup>, 而磷烯和锗烯的势垒较低, 其阻氢特性较差。Hu 等<sup>[32,35]</sup>实验研究发现, 在 Nafion 膜上添加完整结构单层 h-BN 石墨烯, 即使比氢原子小 5 个数量级的质子, 其渗透率分别降低至 1/50 和 1/1000, 而且三明治结构 MoS<sub>2</sub> 表现出不可渗透性。

$$p=e^{\frac{-2x\sqrt{2m(V-E)}}{\pi}}\tag{4}$$

表 2 质子及氢原子穿过二维材料的势垒高度  
(MoS<sub>2</sub> 为势阱)

Table 2 Potential barrier for proton and hydrogen tunneling through two-dimensional materials (depth for MoS<sub>2</sub>)

| Materials        | Proton/eV | Hydrogen/eV |
|------------------|-----------|-------------|
| graphene         | 1.56      | 4.61        |
| h-BN             | 0.91      | 6.38        |
| MoS <sub>2</sub> | 1.56      | 1.50        |
| blue phosphorene | 0.64      | 0.86        |
| phosphorene      | 0.48      | 0.60        |
| silicone         | 0.12      | 0.20        |

1.2 阻氢特性影响因素分析

二维材料致密电子云分布的六元环结构决定了其阻氢特性的固有属性, 不同二维材料电子云密集分布情况决定了其对氢隧穿的阻挡特性。然而, 在制备应用中二维材料中常常存在原子缺失等缺陷, 影响二维电子云分布, 导致其电子云“孔洞”增大, 减小了氢隧穿的势垒, 降低二维材料的阻氢效果<sup>[34]</sup>, 并且随着缺陷增大至宏观尺寸以及在制备转移过程中常常产生纳米级孔洞、撕裂等缺陷, 严重影响二维材料对氢的阻挡作用<sup>[36-37]</sup>。研究表明, 多层二维材料的堆垛叠加可有效互相弥补缺陷处隧穿通道, 进而增强其阻挡特性<sup>[31-32]</sup>。主要表现为, 一方面完整结构二维材料的叠加尤其在错排堆垛时其电子云分布密集, 从而增大了粒子隧穿势垒, 增强其阻挡特性<sup>[31]</sup>。如表 3 所示, 随着二维材料层数的增加, 质子穿越石墨烯和 h-BN 的电导率降低, 表现出不可渗透性。另一方面存在孔洞等缺陷的二维材料通过缺陷错位的叠加可有效减少纳米级孔洞等气体隧穿通道, 从而保障二维材料的阻挡特性。如图 2 和图 3 所示, 随着石墨烯层数的增加, 允许气体穿过的通道减少, 当层数达到 5 层时气体几乎无法穿过石墨烯薄膜<sup>[38]</sup>。而当多层二维材料叠加时, 尤其在通过二维材料纳米片溶液进行沉积制备大面积涂层过程中, 层间距成为粒子渗透的主要通道。Yang 等<sup>[39-40]</sup>采用不同挥发性溶液组成的混合溶液, 通过易挥发性溶液的挥发产生的毛细压

表 3 不同层数的二维材料质子电导率

Table 3 Proton conductivity in two-dimensional materials with different layers

| Materials  | Graphene/mS·cm <sup>-2</sup> | h-BN/mS·cm <sup>-2</sup> |
|------------|------------------------------|--------------------------|
| monolayer  | 5                            | 100                      |
| bilayer    | ~0                           | 6                        |
| trilayer   | ~0                           | ~0                       |
| multilayer | ~0                           | ~0                       |

缩作用减小层间距, 改变溶液混合比例可实现层间距的调节, 进而降低粒子在涂层中的渗透作用。

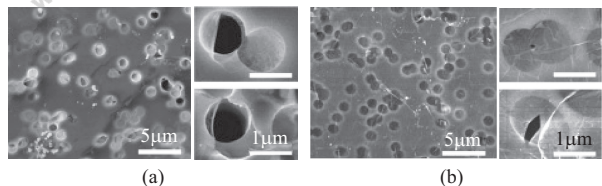


图 2 单层 (a) 和 5 层 (b) 石墨烯薄膜及其撕裂 SEM 图  
Fig. 2 SEM images of one-layer (a) and five-layer (b) graphene membrane and tears

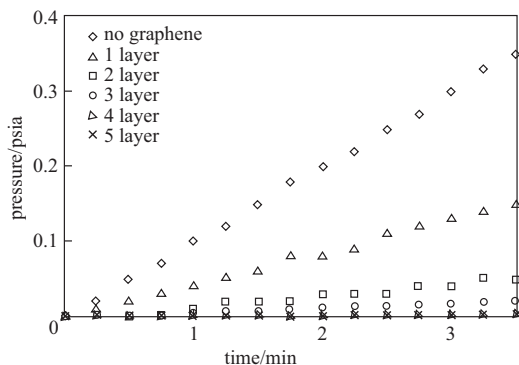


图 3 不同层数石墨烯的气体渗透特性

Fig. 3 Gas permeate rates through graphene composite membranes with multiple layers of graphene  
[1 psia=6.895 kPa (absolute)]

## 2 新型阻氢涂层结构

### 2.1 新型阻氢/储氢复合涂层结构

宋文海等<sup>[41]</sup>对氢渗透模型进行了模拟, 通过 Sievert 定律及 Fick 第一扩散定律分析, 在高真空气相环境中, 当涂层厚度  $L$  一定时, 氢的扩散通量  $J_{\infty}$  与涂层渗透率  $H$  和入氢侧氢分压  $p$  呈正比, 如式 (5) 所示。

$$J_{\infty} = \frac{H}{L} p^n \quad (5)$$

式中,  $n$  表示氢压指数, 氢在金属基体中以原子形式扩散时  $n$  为  $1/2$ , 氢在陶瓷中以分子形式扩散时  $n$  为  $1$ 。

由此可见, 氢的渗透率主要由两方面因素决定<sup>[42]</sup>: 一方面是涂层表层对氢的阻挡作用, 即氢气吸附在涂层表面后进入涂层内部的过程, 此过程决定能够进入涂层内部的氢的浓度; 另一方面是氢进入涂层内部后涂层对氢的捕获能力, 此过程决定了氢在涂层内的扩散能力。因此, 提出采用二维材

料的阻挡特性作为阻挡层, 引用传统阻氢涂层对氢的捕捉能力作为储氢层, 构建阻氢层与储氢层相结合的新型阻氢涂层结构。通过阻氢层与储氢层的复合应用提高涂层的阻氢效率, 并减缓涂层内氢积累的速率, 进而延长涂层的使用寿命。

**2.1.1 阻氢层** 二维材料具有很强的阻挡特性, 在实际应用中, 作为阻氢层需具有较强的阻氢特性且在高温下能够稳定存在不与氢反应。目前研究比较成熟的阻挡特性较强的二维材料主要包括石墨烯、h-BN 和  $\text{MoS}_2$ 。h-BN 具有高温稳定性, 然而 h-BN 比石墨烯的晶格常数大  $1.14\%$ <sup>[31]</sup>, 而且 C—C 键属于共价键, B—N 键存在极性, 氮原子周围电子分布增强, h-BN 电子云分布的“孔洞”增大<sup>[32]</sup>, 其阻氢特性弱于石墨烯。 $\text{MoS}_2$  虽然具有极强的阻氢特性, 但高温下极不稳定, 在  $\text{H}_2$  气氛下  $500^\circ\text{C}$  时即发生反应<sup>[43]</sup>, 从而破坏  $\text{MoS}_2$  的完整性, 严重影响其使用性。因此, 石墨烯以其高温下稳定性及较强的阻氢特性可作为新型结构的阻氢层<sup>[44]</sup>。完整结构的石墨烯具有很强的阻氢特性<sup>[45-46]</sup>。

目前大面积石墨烯阻氢层的制备根据基底材料的不同主要归为两类: 生长沉积和溶液沉积。

**生长沉积:** 化学气相沉积法 (chemical vapor deposition, CVD) 是应用最广泛的一种大面积制备石墨烯涂层技术<sup>[47-49]</sup>, 工艺成熟且薄膜结构完整, 可在铜、镍等基底上直接生长制备<sup>[50-51]</sup>。然而在石墨烯生长中形成的晶界等缺陷<sup>[52]</sup>及高温下产生的裂纹<sup>[53]</sup>严重影响其阻挡特性, 如图 4 所示。通过石墨烯转移技术进行多层堆垛叠加可有效地减少隧穿通道, 进而阻止分子、离子等粒子向基底的

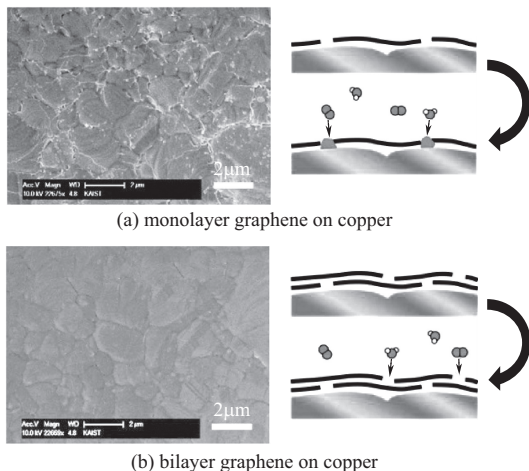


图 4 不同层数石墨烯下基底腐蚀效果示意图  
Fig. 4 Schematic diagram of corrosion effect with different graphene layers

渗透<sup>[54-55]</sup>。针对 CVD 法制备条件苛刻性, Ye 等<sup>[56-57]</sup>开发出直接激光加工方法, 可在常温常压下直接在不锈钢基底上制备石墨烯涂层, 涂层将 H<sup>+</sup> 等离子对基底的腐蚀速率降低了 89%, 具有优异的阻挡效果, 为阻氢层的制备提供了新的方案。

**溶液沉积:** 针对不锈钢、玻璃等不可直接制备石墨烯阻氢层的基底, 可采用石墨烯溶液通过旋涂法、喷涂法等进行沉积制备。Wang 等<sup>[58]</sup>采用电喷涂工艺, 通过控制喷涂时间获得了不同厚度的石墨烯涂层, 其结构由许多微小石墨烯纳米片堆叠而成, 如图 5 所示, 此时石墨烯片层间距成为其阻挡特性的主要影响因素<sup>[59]</sup>。可采用不同挥发性溶液的混合溶液调节层间距, 以提高其阻挡特性。Cheng 等<sup>[60]</sup> 制备了不同层间距的多层结构石墨烯薄膜, 并研究了石墨烯薄膜阻挡特性随层间距的变化, 如图 6 所示, 当层间距  $d$  由 11 nm 降低到 0.85 nm 时离子渗透率降低至 1/20 以下。可见, 在溶液沉积中通过控制层间距可有效增强涂层阻挡特性。

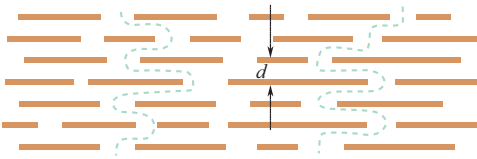


图 5 石墨烯纳米片堆叠示意图

Fig. 5 Schematic diagram of stacked graphene nanosheets

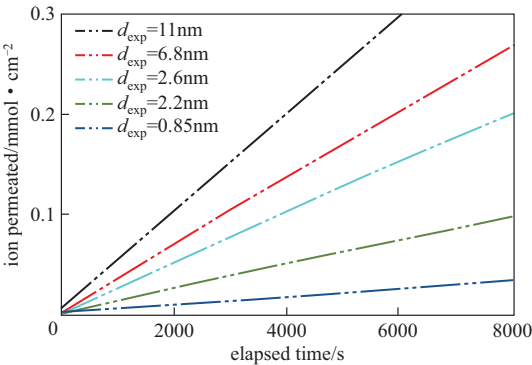


图 6 不同层间距下石墨烯薄膜离子渗透速率

Fig. 6 Ion permeation ratios with different distance of interlayers

**2.1.2 储氢层** 传统阻氢涂层中存在大量的悬键及空位等缺陷, 氢原子进入涂层中时容易被缺陷捕获或形成氢化物, 同时存在物理储存和化学储存作用, 即传统涂层在阻挡氢的渗透的同时对渗透进入的氢原子具有一定的储存特性。

**物理储存:** 在储氢层的制备过程中, 涂层内往

往伴随空位、晶界、微孔洞等物理缺陷的产生, 在氢的渗透过程中氢原子容易被捕获在缺陷处从而储存下来。张瑞谦<sup>[61]</sup>通过在 SiC—C 中进行氢注入, 经 SIMS 正离子谱分析发现有部分 H<sub>2</sub><sup>+</sup> 正离子, 即存在 H<sub>2</sub> 储存在微孔洞中。Tamura 等<sup>[62]</sup>通过制备 TiN 和 TiC 研究发现, 随着涂层晶粒度的减小, 其阻氢性能获得明显增加, 主要是因为晶粒度减小致使晶界增加, 从而增大了物理储存的空间, 如图 7 所示。可见, 储氢层对氢原子具有很强的物理储存性能。

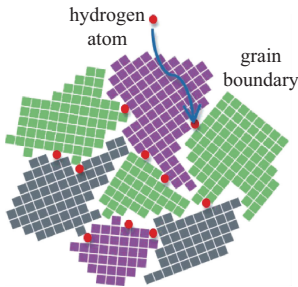


图 7 氢原子物理吸附示意图

Fig. 7 Schematic diagram of hydrogen physisorption

**化学储存:** 储氢层中含有大量的悬键, 氢原子渗透进入储氢层内时能与涂层中的悬键相结合形成稳定的氢化物。如 SiC 薄膜中含有大量的 Si—和 C—悬键, 能与在其中渗透的氢原子形成 CH<sub>n</sub>、SiCH<sub>n</sub>、SiH<sub>n</sub> 等基团的稳定化合物<sup>[48]</sup>, 具有很强的捕氢能力; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等氧化物涂层中存在大量的 O, 能与氢原子形成 OH 基团, 从而具有一定的固定氢的能力; 而 TiN、TiC 等钛基陶瓷涂层中的 N—及 C—同样可以吸附大量的氢原子<sup>[63]</sup>。表 4 给出了所形成的各键键能。由表可知, 氢原子与各悬键可形成很强的化学键, 当温度达到 600℃ 甚至更高时才发生断裂, 因此储氢层对氢原子具有很强的化学吸附储存性能。

表 4 不同化学键键能

Table 4 Energy of different chemical bonds/kJ · mol<sup>-1</sup>

| Si—H | C—H | N—H | O—H |
|------|-----|-----|-----|
| 318  | 411 | 386 | 459 |

2.2 新型复合结构氢渗透分析

氢一般来源于含氢物质的高温分解、电化学析氢及含氢气氛等, 进入材料后随着浓度梯度、化学势梯度等驱动力的方向做定向渗透。氢的渗透主要分为吸附、扩散、解吸 3 个过程, 如图 8 (a) 所

示<sup>[64]</sup>，其中吸附过程和扩散过程决定氢的渗透率。吸附过程主要是指在涂层表面的氢分子分解为原子穿过涂层表面几个原子层，即氢进入涂层的过程，此过程中需克服一定的势垒，少量具有较高激活能的氢原子可进入涂层内部，因此出现图 8（b）中涂层表面  $c_{11}$  与  $c_{21}$  之间的浓度差。在扩散过程中，涂层及基底材料中存在大量的晶界、空穴等缺陷，缺陷周围存在各种应变场，对氢原子具有物理捕获作用，从而产生图 8（b）中氢的浓度随扩散过程逐渐降低。又涂层中含有大量的悬键，存在物理吸附的同时具有化学吸附特性，因此涂层具有很强的阻氢效果，氢的浓度在涂层中下降更快。

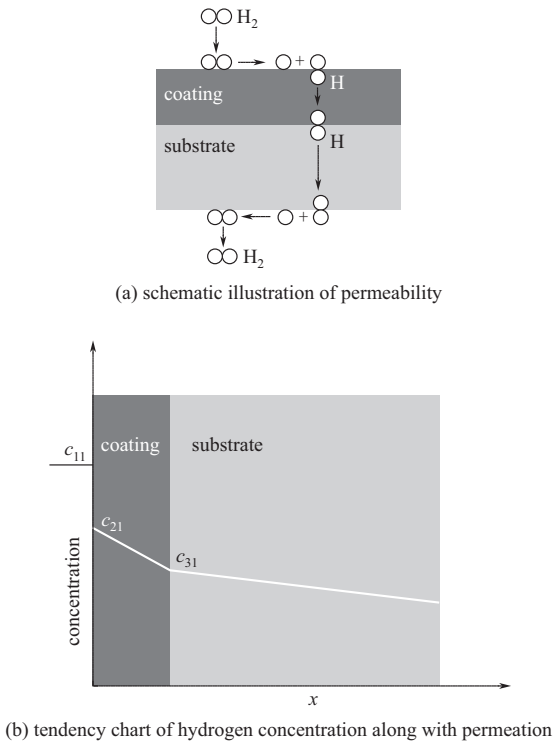


图 8 氢的渗透过程

Fig. 8 Process of hydrogen permeation

目前阻氢涂层研究中，不同涂层的复合结构成为解决提高阻氢效率的主要方法。何迪等<sup>[65-66]</sup>制备了不同氧化物复合涂层，发现在相同厚度下复合结构涂层阻氢效率比单层得到一定的提升，如表 5 所示。然而不同涂层的复合结构主要是通过界面的引入增加体系的氢陷阱，进而增强阻氢效率，但是并没有降低氢向涂层的渗透，减缓涂层内氢的积累，而且陷阱内氢的积累更易造成涂层破坏。研究表明，微米级别涂层的阻氢效率随涂层厚度增加变化很小<sup>[67]</sup>，即涂层对氢的阻挡作用主要在吸附过

程。Zhang 等<sup>[68]</sup>通过计算得出，氢原子吸附进入涂层需克服 1.41 eV 的势垒，高于在涂层内部扩散的 0.6 eV，而由表 2 可知氢原子穿过石墨烯需克服 4.61 eV 的势垒，可见新型结构涂层中以石墨烯作为最外侧阻氢层可有效减小吸附进入涂层氢的浓度，降低氢的渗透的同时减缓了涂层内氢的积累。新型阻氢结构涂层根据不同的应用需求可采取不同的结构形式，如图 9 所示（斜纹部分为阻氢层）。对于氢渗透带来的能源浪费等问题可采用图 9（a）所示结构，以石墨烯阻氢层作为与氢接触的第一层壁垒，相较于图 8（b）所示结构，阻氢层的引入使吸附进入储氢层的氢的浓度  $c_{22}$  得到显著的降低，少量通过阻氢层缺陷处进入的氢被储氢层捕获，在减少氢渗透量的同时减缓了储氢层内氢的积累，避免气泡的产生，延长储氢层的使用寿命。对于防止氢的渗透对基底材料的破坏可采用如图 9（b）所示结构，引入双层阻氢层，一方面降低进入储氢层的氢的浓度  $c_{23}$ ，另一方面降低进入基底的氢的浓度  $c_{33}$ ，通过在基底表面制备阻氢层最大限度地阻止氢向基底的渗透，阻止氢对基底的破坏。

表 5 不同涂层及其复合结构的 PRF 值  
Table 5 PRF of different coatings with stacked structures

| Coating                                                        | PRF     |
|----------------------------------------------------------------|---------|
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                 | 129—335 |
| ZrO <sub>2</sub>                                               | 117—374 |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                 | 24—116  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>               | 247—790 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 229—543 |

### 3 新型阻氢复合结构的潜在应用

#### 3.1 在能源领域的应用

在氢能应用过程中，氢及其同位素的渗透带来能源的浪费损失。阻氢层/储氢层/基底新型结构从阻氢和储氢两方面着手，可以极大地降低氢的渗透。在核聚变反应堆中，氢的同位素的渗透不仅浪费能源，而且会带来核污染。采用新型结构涂层<sup>[69]</sup>，引入阻氢层且作为第一壁垒材料降低氢向涂层内部的渗透，采用储氢层捕捉固定渗透进入的氢，从而提高阻氢效率，相较于目前仅采用涂层捕捉作用来减小氢渗透的方法阻氢效率将会得到很大的提升。在太阳能集热管中，集热油在高温下产生的氢气的渗透带走大量的热量<sup>[70]</sup>，影响发电效率。采用新型结构涂层，阻氢层的引入不仅降低了氢的渗透

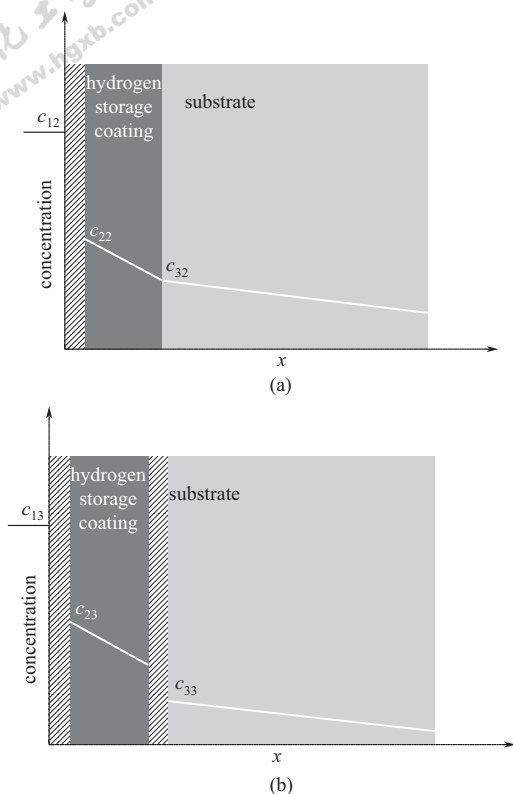


图9 新型阻氢结构阻氢示意图

Fig. 9 Hydrogen permeation process of novel permeation structure

率,而且减缓了储氢层中氢的积累形成气泡的速率,从而可以有效地延长涂层的使用寿命。可见,新型结构涂层在能源应用中可有效解决氢的渗透带来的浪费污染等问题,同时又能保障涂层的使用寿命。

### 3.2 在航空航天领域的应用

在临氢环境中,氢渗透进入基底中会导致氢脆、氢腐蚀等氢致破坏,造成严重的安全隐患。阻氢层/储氢层/阻氢层/基底新型复合结构引入双层阻氢层,外侧阻氢层降低氢向涂层的渗透,内侧阻氢层阻止氢向基底材料的进一步渗透。宇宙中氢的质量分数在70%以上,空间站及宇宙飞船在太空飞行过程中氢渗透进入舱壁材料中导致氢脆等破坏,会对飞行器及宇航员造成毁灭性的影响。采用新型结构涂层,通过最外侧阻氢层降低氢向涂层内的渗透,采用储氢层将少量进入的氢储存,内侧阻氢层防止少量氢向基底的进一步渗透,从而最大限度地降低渗透进入基底内氢的浓度,进而确保飞行器及宇航员的安全。

### 3.3 其他领域的应用

新型复合结构涂层以其优异的阻氢特性,可广泛应用于各涉氢领域中。在石油工业中,输油管道

内石油的热分解产生的氢气渗透进入管道后引发氢腐蚀等破坏,严重降低管道的安全使用<sup>[71]</sup>,采用新型结构涂层可有效降低氢向管道的渗透,从而保障石油工业安全生产。在新能源汽车及氢气储存运输过程中,氢气的渗透不仅造成氢能源浪费,而且对容器造成氢脆等破坏,可引发爆炸,严重危害公共安全,采用新型结构涂层既可以有效降低氢的渗透损失又可以延长储氢容器的使用寿命,同时保障了氢能源的安全使用。

## 4 总结与展望

阻氢渗透涂层研究开展至今已经取得了一定的进展,制备工艺比较成熟,并且已经实现了一定程度的工业化应用,但在使用过程中仍存在阻氢效率低、使用寿命短等问题。研究发现二维材料具有很强的阻挡特性。而传统涂层可以捕获渗透进入涂层的氢,具有很好的储存效果。通过对氢的渗透机理分析,本研究结合二维材料阻挡特性和传统涂层储氢特性开发了阻氢/储氢新型结构,并对不同结构涂层的阻氢机理进行了阐释,通过二维材料阻氢层的引入降低氢渗透的浓度,从而有效地提高涂层的阻氢效率并延长涂层使用寿命。

目前,阻氢涂层的研究主要集中在采用不同手段制备不同晶体形貌以及采用不同涂层制备复合结构,以期提高阻氢效率,但研究进展缓慢。二维材料阻氢特性的探索无疑给阻氢渗透涂层的研究带来了新的契机,新型阻氢结构的开发可有效地提高阻氢效率并延长涂层使用寿命。而如何实现二维材料的工业大面积制备是当前面临的主要问题,相信在不久的将来,二维材料作为阻氢层可以广泛应用于各涉氢应用领域中。

## References

- [1] MARCHI C S, SOMERDAY B P, TANG X, *et al.* Effects of alloy composition and strain hardening on tensile fracture of hydrogen-precharged type 316 stainless steels [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2008, **33** (2): 889-904.
- [2] SMITH D L, KONYS J, MUROGA T, *et al.* Development of coatings for fusion power applications [J]. Journal of Nuclear Materials, 2002, **307** (2): 1314-1322.
- [3] LI J, WANG Z F, LEI D Q, *et al.* Hydrogen permeation model of parabolic trough receiver tube [J]. Solar Energy, 2012, **86** (5): 1187-1196.
- [4] TANAKA K, HAYASHI Y, KIMURA M, *et al.* Hydrogen absorbing and desorbing properties of Nd-Fe-B and Nd-Co-B amorphous alloys [J]. Journal of Alloys and

- Compounds, 1997, **253** (1): 101-105.
- [5] BENAMATI G, CHABROL C, PERUJO A, *et al.* Development of tritium permeation barriers on Al base in Europe[J]. Journal of Nuclear Materials, 1999, **271** (1): 391-395.
  - [6] AIELLO A, CIAMPICHETTI A, BENAMATI G. An overview on tritium permeation barrier development for WCLL blanket concept[J]. Journal of Nuclear Materials, 2004, **329** (2): 1398-1402.
  - [7] 李兴彦, 黄永章, 张新, 等. 防氢渗透涂层的研究进展[J]. 金属功能材料, 2011, **18** (2): 74-78.  
LI X Y, HUANG Y Z, ZHANG X, *et al.* Review on tritium penetration barrier[J]. Metallic Functional Materials, 2011, **18** (2): 74-78.
  - [8] 李群. 典型氧化物氢同位素渗透阻挡涂层研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2016.  
LI Q. Study on typical oxide hydrogen-isotopes permeation barriers[D]. Beijing: University of Science & Technology Beijing, 2016.
  - [9] HUANG Q Y, SONG Y, GUO Z H, *et al.* The R&D on multi-functional coatings for liquid metal lithium-lead blankets of fusion reactors[J]. Chinese Journal of Nuclear Science and Engineering, 2008, **28** (3): 256-262.
  - [10] WANG P, LIU J, WANG J, *et al.* Investigation of SiC films deposited onto stainless steel and their retarding effects on tritium permeation interaction of hydrogen plasma with SiC/SiC composite[J]. Surface and Coating Technology, 2000, **128/129**: 99-104.
  - [11] 姚振宇, 严辉, 谭利文, 等. 用 SiC 薄膜作防氚渗透阻挡层的研究[J]. 核聚变与等离子体物理, 2002, **22** (2): 65-70.  
YAO Z Y, YAN H, TAN L W, *et al.* Research on SiC film as tritium permeation barrier[J]. Nuclear Fusion and Plasma Physics, 2002, **22** (2): 65-70.
  - [12] CHIKADA T, SUZUKI A, TERA I T. Deuterium permeation and thermal behaviors of amorphous silicon carbide coatings on steels [J]. Fusion Engineering and Design, 2011, **86**: 2192-2195.
  - [13] NEMANIC V, MCGUINNESS P, DANEU N, *et al.* Hydrogen permeation through silicon nitride films [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, **539**: 184-189.
  - [14] ZHANG R Q, LIU Y G, HUANG N K. Effects of hydrogen ion implantation on TiC-C coating of stainless steel [J]. Journal of Iron & Steel Research International, 2008, **15** (4): 77-81.
  - [15] CHIKADA T, NAITOH S, SUZUKI A, *et al.* Deuterium permeation through erbium oxide coatings on RAFM steels by a dip-coating technique[J]. Journal of Nuclear Materials, 2013, **442**: 533-537.
  - [16] SUBANOVIC M, NAUMENKO D, KAMRUDDIN M, *et al.* Blistering of MCrAlY-coatings in H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-atmospheres [J]. Corrosion Science, 2009, **51** (3): 446-450.
  - [17] XIE D G, WANG Z G, SUN J, *et al.* In situ study of the initiation of hydrogen bubbles at the aluminium metal/oxide interface[J]. Nature Materials, 2015, **14** (9): 899-903.
  - [18] PRICE H, FORRISTALL R, WENDELIN T, *et al.* Field survey of parabolic trough receiver thermal performance [C]//Proceedings of the ASME International Solar Energy Conference. Denver, 2006: 109-116.
  - [19] <http://www.spaceman.com.cn/i.php?id=156>.
  - [20] <http://www.cspplaza.com/article-2513-1.html>.
  - [21] NAIR R R, BLAKE P, GRIGORENKO A N, *et al.* Fine structure constant defines visual transparency of graphene [J]. Science, 2008, **320** (5881): 1308.
  - [22] BALANDIN A A, GHOSH S, BAO W, *et al.* Superior thermal conductivity of single-layer graphene [J]. Nano Letters, 2008, **8** (3): 902-907.
  - [23] LEE C, WEI X D, KY SAR J W, *et al.* Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. Science, 2008, **321** (5887): 385-388.
  - [24] MIAO M, NARDELLI M B, WANG Q, *et al.* First principles study of the permeability of graphene to hydrogen atoms[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013, **15** (38): 16132-16137.
  - [25] 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.
  - [26] TSETSERIS L, PANTELIDES S T. Graphene: an impermeable or selectively permeable membrane for atomic species? [J]. Carbon, 2014, **67**: 58-63.
  - [27] NOVOSELOV K S, JIANG D, SCHEDIN F, *et al.* Two-dimensional atomic crystals[J]. Proc. Natl. Acad. Sci., 2005, **102** (30): 10451-10453.
  - [28] GEIM A K, GRIGORIEVA I V. Van der Waals heterostructures[J]. Nature, 2013, **499** (25): 419-425.
  - [29] MIURA Y, KASAI H, DINO W A, *et al.* Effective pathway for hydrogen atom adsorption on graphene [J]. Journal of the Physical Society of Japan, 2003, **72** (5): 995-997.
  - [30] VIKAS B. Impermeability of graphene and its applications [J]. Carbon, 2013, **62**: 1-10.
  - [31] HU S. Proton transport through two-dimensional materials [D]. Manchester: University of Manchester, 2014.
  - [32] HU S, LOZADA-HIDALGO M, WANG F C, *et al.* Proton transport through one-atom-thick crystals [J]. Nature, 2014, **516** (7530): 227-230.
  - [33] SEEL M, PANDEY R. Proton and hydrogen transport through two-dimensional monolayers [J]. 2D Materials, 2016, **3** (2): 025004.
  - [34] ACHTYL J L, UNOCIC R R, XU L J, *et al.* Aqueous proton transfer across single-layer graphene [J]. Nature Communications, 2015, **6**: 6539.
  - [35] LOZADA-HIDALGO M, HU S, MARSHALL O, *et al.* Sieving hydrogen isotopes through two-dimensional crystals [J]. Science, 2016, **351** (6268): 68-70.
  - [36] CELEBI K, BUCHHEIM J, WYSS R M, *et al.* Ultimate permeation across atomically thin porous graphene [J]. Science, 2014, **344** (6181): 289-292.
  - [37] O'HERN S C, JANG D, BOSE S, *et al.* Nanofiltration across defect-sealed nanoporous monolayer graphene [J]. Nano Letters, 2015, **15** (5): 3254-3260.
  - [38] BOUTILIER MICHAEL S H, SUN C Z, O'HERN S C, *et al.* Implications of permeation through intrinsic defects in graphene on the design of defect-tolerant membranes for gas separation[J]. ACS Nano, 2014, **8** (1): 841-849.
  - [39] YANG X W, QIU L, CHENG C, *et al.* Ordered gelation of chemically converted graphene for next-generation electroconductive hydrogel films[J]. Angewandte Chemie

- International Edition, 2011, **50** (32): 7325-7328.
- [40] YANG X, CHENG C, WANG Y, *et al.* Liquid-mediated dense integration of graphene materials for compact capacitive energy storage[J]. Science, 2013, **341** (6145): 534-537.
- [41] 宋文海, 杜家驹. 陶瓷-金属复合体系氢同位素渗透模型[J]. 核聚变与等离子体物理, 1998, **18** (3): 9-16.
- SONG W H, DU J J. A model for hydrogen isotope permeation through metals with ceramic film barriers[J]. Nuclear Fusion and Plasma Physics, 1998, **18** (3): 9-16.
- [42] 李勇峰. 氢在钢中的渗透特性及镀层阻氢渗透机理的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2012.
- LI Y F. Research on hydrogen permeation characteristic in steels and hydrogen permeation resistance mechanism of plating[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2012.
- [43] GU P C, ZHANG K L, FENG Y L, *et al.* Recent progress of two-dimensional layered molybdenum disulfide[J]. Acta Physica Sinica, 2016, **65** (1): 018102.
- [44] KIRKLAND N T, SCHILLER T, MEDHEKAR N, *et al.* Exploring graphene as a corrosion protection barrier[J]. Corros. Sci., 2012, **56**: 1-4.
- [45] LEENAERTS O, PARTOENS B, PEETERS F M. Graphene: a perfect nanoballoon [J]. Applied Physics Letters, 2008, **93** (19): 193107.
- [46] GEORGIOU T, BRITNELL L, BLAKE P, *et al.* Graphene bubbles with controllable curvature[J]. Appl. Phys. Lett., 2011, **99** (9): 093103.
- [47] JOHN R. ASHOKREDDY A, VIJAYAN C, *et al.* Single- and few-layer graphene growth on stainless steel substrates by direct thermal chemical vapor deposition[J]. Nanotechnology, 2011, **22** (16): 165701.
- [48] YUAN G D, ZHANG W J, YANG Y, *et al.* Graphene sheets *via* microwave chemical vapor deposition[J]. Chem. Phys. Lett., 2009, **467** (4): 361-364.
- [49] LI X S, ZHU Y W, CAI W W, *et al.* Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes[J]. Nano Letters, 2009, **9** (12): 4259-4363.
- [50] HU B, AGO H, ITO Y, *et al.* Epitaxial growth of large-area single-layer graphene over Cu (111) /sapphire by atmospheric pressure CVD[J]. Carbon, 2012, **50**: 57-65.
- [51] LI X, CAI W, COLOMBO L, *et al.* Evolution of graphene growth on Ni and Cu by carbon isotope labeling[J]. Nano Letters, 2009, **9** (12): 4268-4272.
- [52] ZHU Y X, DUAN C Y, LIU H Y, *et al.* Graphene coating for anti-corrosion and the investigation of failure mechanism [J]. J. Phys. D: Appl. Phys., 2017, **50**: 114001.
- [53] YOON T, MUN J H, CHO B J, *et al.* Penetration and lateral diffusion characteristics of polycrystalline graphene barriers[J]. Nanoscale, 2014, **6** (1): 151-156.
- [54] PRASAI D, TUBERQUIA J C, HARL R, *et al.* Graphene: corrosion-inhibiting coating[J]. ACS Nano, 2012, **6** (2): 1102-1108.
- [55] HSIEH Y P, HOFMANN M, CHANG K W, *et al.* Complete corrosion inhibition through graphene defect passivation[J]. ACS Nano, 2014, **8** (1): 443-448.
- [56] YE X H, LONG J Y, LIN Z, *et al.* Direct laser fabrication of large-area and patterned graphene at room temperature [J]. Carbon, 2014, **68**: 784-790.
- [57] YE X H, LIN Z, ZHANG H J, *et al.* Protecting carbon steel from corrosion by laser *in situ* grown graphene films [J]. Carbon, 2015, **94**: 326-334.
- [58] WANG L J, LI L, YU J F, *et al.* Large-area graphene coating *via* superhydrophilic-assisted electro-hydrodynamic spraying deposition[J]. Carbon, 2014, **79**: 294-301.
- [59] KIM H W, YOON H W, YOON S M. Selective gas transport through few-layered graphene and graphene oxide membranes[J]. Science, 2013, **342** (6154): 91-95.
- [60] CHENG C, JIANG G, GARVEY C J, *et al.* Ion transport in complex layered graphene-based membranes with tuneable interlayer spacing [J]. Science Advances, 2016, **2** (2): e1501272.
- [61] 张瑞谦. SiC-C 涂层阻氢性能的研究[D]. 成都: 四川大学, 2007.
- ZHANG R Q. Study on hydrogen retarding property of SiC-C films[D]. Chengdu: Sichuan University, 2007.
- [62] TAMURA M, EGUCHI T. Nanostructured thin films for hydrogen-permeation barrier[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2015, **33** (4): 041503.
- [63] ZHANG R Q, LIU Y G, HUANG N K. Effects of hydrogen ion implantation on TiC-C coating of stainless steel [J]. Journal of Iron & Steel Research International, 2008, **15** (4): 77-81.
- [64] TAMURA M, NOMA M, YAMASHITA M, *et al.* Characteristic change of hydrogen permeation in stainless steel plate by BN coating [J]. Surface & Coatings Technology, 2014, **260**: 148-154.
- [65] 何迪. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阻氢渗透涂层制备与性能研究[D]. 北京: 北京有色金属研究总院, 2014.
- HE D. Study on the preparation and property of the Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrogen permeation barrier [D]. Beijing: General Research Institute for Nonferrous Metals, 2014.
- [66] 郜健. 氧化铝/氧化锆复合涂层的制备及其氢渗透性能研究 [D]. 北京: 北京有色金属研究总院, 2014.
- GAO J. Investigation of preparation and hydrogen permeation properties of alumina/zirconia composite coating [D]. Beijing: General Research Institute for Nonferrous Metals, 2014.
- [67] LI Q, WANG J, XIANG Q Y, *et al.* Study on influence factors of permeation reduction factor of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-hydrogen isotopes permeation barriers[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, **41** (7): 4326-4331.
- [68] ZHANG G K, DOU S P, LU Y J, *et al.* Mechanism for adsorption, dissociation and diffusion of hydrogen permeation in hydrogen permeation barrier of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: the role of crystal orientation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, **39** (1): 610-619.
- [69] TANABE T. Tritium fuel cycle in ITER and DEMO: issues in handling large amount of fuel[J]. Journal of Nuclear Materials, 2013, **438**: S19-S26.
- [70] LI J, WANG Z F, LEI D Q, *et al.* Hydrogen permeation model of parabolic trough receiver tube[J]. Solar Energy, 2012, **86**: 1187-1196.
- [71] PEREIRA P A S, FRANCO C S G, GUERRA FILHO J L M, *et al.* Hydrogen effects on the microstructure of a 2.25Cr-1Mo-0.25V steel welded joint [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, **40** (47): 17136-17143.