



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111663136 A

(43)申请公布日 2020.09.15

(21)申请号 202010629507.9

(22)申请日 2020.07.01

(71)申请人 浙江倪阮新材料有限公司

地址 311404 浙江省杭州市富阳区洞桥镇
贤德村叶家

(72)发明人 童化维

(74)专利代理机构 杭州研基专利代理事务所

(普通合伙) 33389

代理人 祁文鹏

(51) Int. Cl.

C23C 28/04(2006.01)

C25D 9/08(2006.01)

C23C 24/08(2006.01)

C01B 21/082(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种氧化锆-类石墨相氮化碳复合阻氢涂层
及其制备方法

(57)摘要

本发明属于涂层制备领域,具体涉及一种氧化锆-类石墨相氮化碳复合阻氢涂层及其制备方法,该制备方法的步骤包括:首先制备Zr前驱液和粉末状g-C₃N₄;然后将Zr前驱溶液涂抹在基底上获得湿膜并干燥后煅烧,随后用电化学沉积法在样品表面再次沉积氧化锆;最后在石墨舟中把g-C₃N₄覆盖在样品上得到本发明所述氧化锆-类石墨相氮化碳复合阻氢涂层。本发明制备的氧化锆-类石墨相氮化碳复合阻氢涂层具有极高的阻氢能力,同时有很长的使用寿命。

1. 一种氧化锆-类石墨相氮化碳复合阻氢涂层的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤一:将正丁醇锆($C_{16}H_{36}O_4Zr$)溶于丙醇-水混合溶液中,在水浴条件下搅拌20-30min,然后将溶液转移到反应釜中以130-160°C的温度反应18-24h;反应后向溶液中加入少量的3-乙氧基丙酸乙酯并搅拌5-10min获得Zr前驱液;将三聚氰胺和硫脲以一定比例均匀混合后放入三氧化二铝坩埚中,在马弗炉中以2°C/min的速率升温至550°C,煅烧4-6h,冷却至室温后,将得到的块状g-C₃N₄在研钵充分研磨,得到粉末状g-C₃N₄;

步骤二:将不锈钢基底先后浸于丙酮和水中清洗干净,然后取适量的Zr前驱液用刮刀均匀的涂抹在不锈钢基底上;随后把涂抹得到的湿膜放入烘箱内干燥15-30min,再把烘干后的样品放入管式炉中,在氮气保护下先快速升温到350°C,然后缓慢升温至550°C并在550°C下加热1-2h;最后自然冷却至室温得到氧化锆涂层;

步骤三:将一定量的硝酸锆溶于乙醇中作为电解液,以制备的氧化锆涂层作为阴极,石墨为阳极,阳极和阴极在15mm的距离下通入电流,沉积一段时间后在80-90°C下干燥20-25min,干燥后在相同的条件下再次作为阴极沉积干燥三次;然后把样品以450°C保温1-2h后退火获得表面平整的氧化锆涂层;

步骤四:将适量g-C₃N₄粉末均匀铺在石英舟中,步骤三制备的氧化锆涂层放在g-C₃N₄粉末上方,并在石英舟上面覆盖块石英玻璃板后将石英舟水平放入管式炉中,以2°C/min的速率程序升温至550°C,在此温度下恒温煅烧2-4h,冷却至室温获得氧化锆-类石墨相氮化碳复合涂层;

所述步骤一中正丁醇锆的丙醇-水溶液的浓度为0.05g/ml;丙醇和去离子水的体积比为3:1-5:1;水浴的温度为50°C-60°C;三聚氰胺和硫脲的质量比为4.5:1-10:1;所述步骤二中湿膜的烘干温度为60-80°C。

2. 根据权利要求1所述的一种氧化锆-类石墨相氮化碳复合阻氢涂层的制备方法,其特征在于,所述步骤一中正丁醇锆的质量为1.92g-3.84g,3-乙氧基丙酸乙酯的摩尔数为1mmol-3mmol,三聚氰胺的质量为6-10g。

3. 根据权利要求1所述的一种氧化锆-类石墨相氮化碳复合阻氢涂层的制备方法,其特征在于,所述步骤二中涂抹前驱液时需要将刮刀以同样的高度先后在表面运动两次;管式炉升温先以10°C/min的速度升温至300°C,然后以2°C/min的速度上升至550°C。

4. 根据权利要求1所述的一种氧化锆-类石墨相氮化碳复合阻氢涂层的制备方法,其特征在于,所述步骤三中硝酸锆的乙醇溶液的浓度为0.2mol/L;沉积的电流大小为0.1-0.2A,沉积时间为10-15min;样品的退火速率为5°C/min。

5. 根据权利要求1-4所述的一种氧化锆-类石墨相氮化碳复合阻氢涂层的制备方法制备得到的复合阻氢涂层,其特征在于,氧化锆涂层的厚度为258.4nm-336.8nm,g-C₃N₄膜的厚度为324.6nm-548.7nm。

一种氧化锆-类石墨相氮化碳复合阻氢涂层及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于涂层制备领域,具体涉及一种氧化锆-类石墨相氮化碳复合阻氢涂层及其制备方法。

背景技术

[0002] 氢气是有望替代石油作为能源支柱的新能源之一,具有环保、可循环使用和燃烧能量高的优点。然而氢气的实际应用仍然还有很多的键问题需要解决。

[0003] 氢气的储藏是一个急需解决的问题,它直接关系氢气制取出之后的运输、实际应用的方方面面。目前工业应用中的主要储氢方式是高压储氢,它具有设备结构简单、充装速度快等优点,极具应用潜力。但是由于氢在金属中以间隙原子形式扩散,渗透率高,具有很强的渗透能力,可以渗透几乎所有的材料并引起氢脆。特别是高压储氢主要使用的不锈钢壳体,在高压氢环境十分容易引起的塑性降低、疲劳裂纹扩展速率加快等氢脆问题,从而限制了氢气的运输使用,同时还使整个高压氢系统具有极大的安全隐患。

[0004] 为了解决这个问题,在不锈钢基体上镀一层阻氢渗透涂层是一个很好的选择。常见的阻氢涂层可分为三类:氧化物涂层、非氧化物涂层以及复合涂层,但是现有的阻氢涂层仍具有很大的不足,总体上表现为:涂层表面致密性不高,易产生裂纹;涂层和不锈钢基体的热膨胀系数差异大,使涂层易脱落;热稳定性差,材料的寿命短。

发明内容

[0005] 针对上述背景技术中目前阻氢涂层的技术缺点,本发明提供一种氧化锆-类石墨相氮化碳复合涂层材料,先在不锈钢基体上附着一层氧化锆,然后使氧化锆的表面生长一层 $g-C_3N_4$ 薄膜;能够有效的提高对氢的阻拦能力和涂层的稳定性。

[0006] 为实现上述目的,本发明采用以下技术方案:

[0007] 步骤一:将正丁醇锆($C_{16}H_{36}O_4Zr$)溶于丙醇-水混合溶液中,在水浴条件下搅拌20-30min,然后将溶液转移到反应釜中以130-160℃的温度反应,反应时间为18-24h;反应后向溶液中加入少量的3-乙氧基丙酸乙酯并搅拌5-10min获得Zr前驱液。将三聚氰胺和硫脲以一定比例均匀混合后放入三氧化二铝坩埚中,在马弗炉中以2℃/min的速率升温至550℃,煅烧4-6h,冷却至室温后将得到的块状 $g-C_3N_4$ 在研钵充分研磨,得到粉末状 $g-C_3N_4$ 。

[0008] 步骤二:将不锈钢基底先后浸于丙酮和水中清洗干净,然后取适量的Zr前驱液用刮刀均匀的涂抹在不锈钢基底上;随后把涂抹得到的湿膜放入烘箱内干燥15-30min,再把烘干后的样品放入管式炉中,在氮气保护下先快速升温到350℃,然后缓慢升温至550℃并在550℃下加热1-2h;最后自然冷却至室温得到氧化锆涂层;

[0009] 步骤三:将一定量的硝酸锆溶于乙醇中作为电解液,以制备的氧化锆涂层作为阴极,石墨为阳极,阴极和阳极距离15mm,通入电流,沉积一段时间后在80-90℃下干燥20-25min,干燥后在相同的条件下再次作为阴极沉积干燥三次。然后把样品以450℃保温1-2h后退火获得表面平整的氧化锆涂层。

[0010] 步骤四:将适量g-C₃N₄粉末均匀铺在石英舟中,步骤三制备的氧化锆涂层放在粉末上方,并在石英舟上面覆盖块石英玻璃板后将石英舟水平放入管式炉中,以2°C/min的速率程序升温至550°C,在此温度下恒温煅烧2-4h,冷却至室温获得氧化锆-类石墨相氮化碳复合涂层。

[0011] 优选地,所述步骤一中加入正丁醇锆的质量为1.92g-3.84g,3-乙氧基丙酸乙酯的摩尔数为1mmol-3mmol,三聚氰胺的质量为6-10g;正丁醇锆的丙醇-水溶液的浓度为0.05g/ml;丙醇和去离子水的体积比为3:1-5:1;水浴的温度为50°C-60°C;三聚氰胺和硫脲的质量比为4.5:1-10:1。

[0012] 所述步骤二中湿膜的烘干温度为60-80°C。

[0013] 优选地,所述步骤二中涂抹前驱溶液时需要将刮刀以同样的高度先后在表面运动两次;管式炉升温先以10°C/min的速度升温至300°C,然后以2°C/min的速度上升至550°C。

[0014] 优选地,所述步骤三中硝酸锆的乙醇溶液的浓度为0.2mol/L;沉积的电流大小为0.1-0.2A,沉积时间为10-15min;样品的退火速率为5°C/min。

[0015] 本发明还提供另一技术方案,上述氧化锆-类石墨相氮化碳复合涂层的制备方法制备得到的复合涂层,氧化锆涂层覆盖在不锈钢基底上,g-C₃N₄膜覆盖在氧化锆涂层上;氧化锆涂层的厚度为258.4nm-336.8nm,g-C₃N₄膜的厚度为324.6nm-548.7nm。

[0016] 有益效果:研究发现,本发明的制备方法提供的氧化锆-类石墨相氮化碳复合涂层,有效改善了现有技术中阻氢涂层在高压氢环境中实际阻氢效果差,涂层寿命短的问题。先在不锈钢上面制备一层氧化锆,它与不锈钢基体的热膨胀系数接近,不会因为热量的变化发生基体和涂层的分离;而且本发明方法制备的氧化锆的热稳定性好,表面致密度高,不易产生裂纹。在氧化锆上的g-C₃N₄膜同样具有优异的热稳定性,g-C₃N₄的结构具有六元环致密的电子云结构, π 键形成的电子云分布密集,能够很好地阻挡氢的渗透,对氢的透穿形成很强的排斥力。本发明制备的氧化锆-类石墨相氮化碳复合阻氢涂层具有极高的阻氢能力,同时有很长的使用寿命。

具体实施方式

[0017] 下面结合具体实施例对本发明进行详细说明。以下实施例将有助于本领域的技术人员进一步理解本发明,但不以任何形式限制本发明。应当指出的是,对本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进。这些都属于本发明的保护范围。

[0018] 实施例1

[0019] 步骤一:将32ml丙醇和6.4ml去离子水混合均匀,然后往溶液中加入1.92g的正丁醇锆,在50°C水浴下搅拌30min,然后将溶液转移到反应釜中以160°C的温度反应,反应时间为18h;反应后向溶液中加入0.15g的3-乙氧基丙酸乙酯并搅拌10min获得Zr前驱液。将10g三聚氰胺和1g硫脲均匀混合后放入三氧化二铝坩埚中,在马弗炉中以2°C/min的速率升温至550°C,煅烧6h,冷却至室温后将得到的块状g-C₃N₄在研钵充分研磨,得到粉末状g-C₃N₄。

[0020] 步骤二:将不锈钢基底先后浸于丙酮和水中清洗干净,然后取适量的Zr前驱液用刮刀均匀的涂抹在不锈钢基底上;随后把湿膜放入80°C的烘箱内干燥15min,再把烘干后的样品放入管式炉中,在氮气保护下管式炉升温先以10°C/min的速度升温至300°C,然后以2

℃/min的速度上升至550℃并在550℃下加热1h;最后自然冷却至室温得到氧化锆涂层;

[0021] 步骤三:将0.2mol/L的硝酸锆的乙醇溶液作为电解液,以制备的氧化锆涂层作为阴极,石墨为阳极,阴极和阳极距离15mm,通入0.1A电流,沉积10min后在80℃下干燥25min,干燥后在相同的条件下再次作为阴极沉积干燥三次。然后把样品以450℃保温1h后以5℃/min的速度退火获得表面平整的氧化锆涂层。

[0022] 步骤四:将g-C₃N₄粉末均匀铺在石英舟中,步骤三制备的氧化锆涂层放在粉末上方,并在石英舟上面覆盖块石英玻璃板后将石英舟水平放入管式炉中,以2℃/min的速率程序升温至550℃,在此温度下恒温煅烧4h,冷却至室温获得氧化锆-类石墨相氮化碳复合涂层。

[0023] 实施例2

[0024] 步骤一:将57.6ml丙醇和19.2ml去离子水混合均匀,然后往溶液中加入3.84g的正丁醇锆,在60℃水浴下搅拌25min,然后将溶液转移到反应釜中以130℃的温度反应,反应时间为24h;反应后向溶液中加入0.3g的3-乙氧基丙酸乙酯并搅拌5min获得Zr前驱液。将6g三聚氰胺和1.33g硫脲均匀混合后放入三氧化二铝坩埚中,在马弗炉中以2℃/min的速率升温至550℃,煅烧4h,冷却至室温后将得到的块状g-C₃N₄在研钵充分研磨,得到粉末状g-C₃N₄。

[0025] 步骤二:将不锈钢基底先后浸于丙酮和水中清洗干净,然后取适量的Zr前驱液用刮刀均匀的涂抹在不锈钢基底上;随后把湿膜放入60℃的烘箱内干燥30min,再把烘干后的样品放入管式炉中,在氮气保护下管式炉升温先以10℃/min的速度升温至300℃,然后以2℃/min的速度上升至550℃并在550℃下加热2h;最后自然冷却至室温得到氧化锆涂层;

[0026] 步骤三:将0.2mol/L的硝酸锆的乙醇溶液作为电解液,以制备的氧化锆涂层作为阴极,石墨为阳极,阴极和阳极距离15mm,通入0.2A电流,沉积15min后在90℃下干燥20min,干燥后在相同的条件下再次作为阴极沉积干燥三次。然后把样品以450℃保温2h后以5℃/min的速度退火获得表面平整的氧化锆涂层。

[0027] 步骤四:将g-C₃N₄粉末均匀铺在石英舟中,步骤三制备的氧化锆涂层放在粉末上方,并在石英舟上面覆盖块石英玻璃板后将石英舟水平放入管式炉中,以2℃/min的速率程序升温至550℃,在此温度下恒温煅烧2h,冷却至室温获得氧化锆-类石墨相氮化碳复合涂层。

[0028] 实施例3

[0029] 步骤一:将40ml丙醇和10ml去离子水混合均匀,然后往溶液中加入2.5g的正丁醇锆,在55℃水浴下搅拌25min,然后将溶液转移到反应釜中以150℃的温度反应,反应时间为22h;反应后向溶液中加入0.2g的3-乙氧基丙酸乙酯并搅拌9min获得Zr前驱液。将8g三聚氰胺和1.6g硫脲均匀混合后放入三氧化二铝坩埚中,在马弗炉中以2℃/min的速率升温至550℃,煅烧5h,冷却至室温后将得到的块状g-C₃N₄在研钵充分研磨,得到粉末状g-C₃N₄。

[0030] 步骤二:将不锈钢基底先后浸于丙酮和水中清洗干净,然后取适量的Zr前驱液用刮刀均匀的涂抹在不锈钢基底上;随后把湿膜放入70℃的烘箱内干燥20min,再把烘干后的样品放入管式炉中,在氮气保护下管式炉升温先以10℃/min的速度升温至300℃,然后以2℃/min的速度上升至550℃并在550℃下加热1.5h;最后自然冷却至室温得到氧化锆涂层;

[0031] 步骤三:将0.2mol/L的硝酸锆的乙醇溶液作为电解液,以制备的氧化锆涂层作为阴极,石墨为阳极,阴极和阳极距离15mm,通入0.15A电流,沉积14min后在85℃下干燥

21min,干燥后在相同的条件下再次作为阴极沉积干燥三次。然后把样品以450℃保温2h后以5℃/min的速度退火获得表面平整的氧化锆涂层。

[0032] 步骤四:将g-C₃N₄粉末均匀铺在石英舟中,步骤三制备的氧化锆涂层放在粉末上方,并在石英舟上面覆盖块石英玻璃板后将石英舟水平放入管式炉中,以2℃/min的速率程序升温至550℃,在此温度下恒温煅烧3h,冷却至室温获得氧化锆-类石墨相氮化碳复合涂层。

[0033] 实施例4

[0034] 步骤一:将51.2ml丙醇和12.8ml去离子水混合均匀,然后往溶液中加入3.2g的正丁醇锆,在52℃水浴下搅拌28min,然后将溶液转移到反应釜中以140℃的温度反应,反应时间为20h;反应后向溶液中加入0.19g的3-乙氧基丙酸乙酯并搅拌6min获得Zr前驱液。将9g三聚氰胺和1.5g硫脲均匀混合后放入三氧化二铝坩埚中,在马弗炉中以2℃/min的速率升温至550℃,煅烧4.5h,冷却至室温后将得到的块状g-C₃N₄在研钵充分研磨,得到粉末状g-C₃N₄。

[0035] 步骤二:将不锈钢基底先后浸于丙酮和水中清洗干净,然后取适量的Zr前驱液用刮刀均匀的涂抹在不锈钢基底上;随后把湿膜放入65℃的烘箱内干燥25min,再把烘干后的样品放入管式炉中,在氮气保护下管式炉升温先以10℃/min的速度升温至300℃,然后以2℃/min的速度上升至550℃并在550℃下加热1h;最后自然冷却至室温得到氧化锆涂层;

[0036] 步骤三:将0.2mol/L的硝酸锆的乙醇溶液作为电解液,以制备的氧化锆涂层作为阴极,石墨为阳极,阴极和阳极距离15mm,通入0.161A电流,沉积12min后在82℃下干燥22min,干燥后在相同的条件下再次作为阴极沉积干燥三次。然后把样品以450℃保温2h后以5℃/min的速度退火获得表面平整的氧化锆涂层。

[0037] 步骤四:将g-C₃N₄粉末均匀铺在石英舟中,步骤三制备的氧化锆涂层放在粉末上方,并在石英舟上面覆盖块石英玻璃板后将石英舟水平放入管式炉中,以2℃/min的速率程序升温至550℃,在此温度下恒温煅烧2.5h,冷却至室温获得氧化锆-类石墨相氮化碳复合涂层。

[0038] 实施例5

[0039] 步骤一:将45.8ml丙醇和10.2ml去离子水混合均匀,然后往溶液中加入2.8g的正丁醇锆,在52℃水浴下搅拌27min,然后将溶液转移到反应釜中以145℃的温度反应,反应时间为23h;反应后向溶液中加入0.19g的3-乙氧基丙酸乙酯并搅拌9min获得Zr前驱液。将7g三聚氰胺和0.9g硫脲均匀混合后放入三氧化二铝坩埚中,在马弗炉中以2℃/min的速率升温至550℃,煅烧5.5h,冷却至室温后将得到的块状g-C₃N₄在研钵充分研磨,得到粉末状g-C₃N₄。

[0040] 步骤二:将不锈钢基底先后浸于丙酮和水中清洗干净,然后取适量的Zr前驱液用刮刀均匀的涂抹在不锈钢基底上;随后把湿膜放入72℃的烘箱内干燥26min,再把烘干后的样品放入管式炉中,在氮气保护下管式炉升温先以10℃/min的速度升温至300℃,然后以2℃/min的速度上升至550℃并在550℃下加热1.5h;最后自然冷却至室温得到氧化锆涂层;

[0041] 步骤三:将0.2mol/L的硝酸锆的乙醇溶液作为电解液,以制备的氧化锆涂层作为阴极,石墨为阳极,阴极和阳极距离15mm,通入0.125A电流,沉积12min后在83℃下干燥21min,干燥后在相同的条件下再次作为阴极沉积干燥三次。然后把样品以450℃保温1.8h

后以5℃/min的速度退火获得表面平整的氧化锆涂层。

[0042] 步骤四:将g-C₃N₄粉末均匀铺在石英舟中,步骤三制备的氧化锆涂层放在粉末上方,并在石英舟上面覆盖块石英玻璃板后将石英舟水平放入管式炉中,以2℃/min的速率程序升温至550℃,在此温度下恒温煅烧3.5h,冷却至室温获得氧化锆-类石墨相氮化碳复合涂层。

[0043] 对比例1

[0044] 本对比例采用现有技术的微弧氧化在不锈钢基体上制备氧化铝涂层。

[0045] 具体分析如下:

[0046] 为了得到涂层的阻氢性能,对涂层的渗透降低因子(PRF)进行了测定。涂层对氢及其同位素的阻挡能力一般都是通过PRF判定的,它的物理意义为没有覆盖涂层的基体的渗透率与覆盖涂层的渗透率的比值。实施例1-5的PRF数值如表1所示。

[0047] 表1实施例1-5和对比例1的渗透降低因子

[0048]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	对比例1
PRF	764	758	783	776	771	376

[0049] 从表1可以看出实施例1-5制备的氧化锆-类石墨相氮化碳复合涂层的PRF值都在750以上,最高达到了783,相对于对比例1的376,在阻氢性能上提升了2倍以上。可见本发明提供的制备方法制得的氧化锆-类石墨相氮化碳复合涂层具有非常优秀的阻氢性能。

[0050] 表2是把实施例1、实施例3和对比例1在700℃的温度下的高压氢气中300h后的氢渗透性能与原性能的对比如表。从表中可以看到,在700℃下30次循环后三个材料的性能都有所下降,但是实施例1和实施例3的PRF下降幅度仅为5.6%和5.7%,而对比例1的PRF从376下降至285,达到了24.2%。这说明了本发明提供的制备方法制得的氧化锆-类石墨相氮化碳复合涂层的在长时间使用好阻氢性能降低,具有更长的使用寿命。

[0051] 表2实施例1、实施例3和对比例1处理前后渗透降低因子

[0052]

	原PRF	处理后PRF	下降比例(%)
实施例1	764	743	2.7
实施例3	783	760	2.9
对比例1	376	331	12.0

[0053] 以上所述,仅为本发明的较佳实施例,并非对本发明任何形式上和实质上的限制,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员,在不脱离本发明方法的前提下,还将可以做出若干改进和补充,这些改进和补充也应视为本发明的保护范围。