

层状双金属氢氧化物在 金属腐蚀防护领域的研究进展

杨炳元^a, 王忠维^a, 麻彦龙^{a,b}

(重庆理工大学 a.材料科学与工程学院

b.汽车零部件先进制造技术教育部重点实验室, 重庆 400054)

摘 要: 层状双金属氢氧化物 (Layered Double Hydroxides, LDHs) 是一种具有双金属氢氧化物层状结构的无机材料。LDHs 因具有层间阴离子可交换这一特性, 可以起到负载缓蚀剂、捕获腐蚀性离子等作用, 在金属腐蚀防护领域拥有巨大的应用潜力。总结了 LDHs 粉体与 LDHs 薄膜常见的制备方法, 包括制备粉体的共沉淀法、水热合成法、离子交换法、焙烧还原法、尿素合成法, 以及制备薄膜的胶体沉积法、溶剂蒸发法、旋转涂抹法、剥层组装法、原位生长法, 并对不同制备方法的优缺点进行了对比分析。对 LDHs 的层间阴离子交换机理、物理阻隔机理以及协同防腐蚀机理进行了阐述与分析。在防腐蚀机理基础上, 根据 LDHs 的不同存在形态, 将 LDHs 在金属腐蚀防护领域中的主要应用途径概括为三类: 一是以粉体形式掺入防腐蚀涂层作为添加剂或者缓蚀剂的载体; 二是直接在金属基体表面通过化学转化原位生长 LDHs 薄膜并负载缓蚀剂或者进行化学改性; 三是对阳极氧化膜进行封孔处理。最后对 LDHs 在金属腐蚀防护领域的应用和发展趋势进行了展望。

关键词: 层状双金属氢氧化物; 阴离子交换; 腐蚀; 涂层

中图分类号: O614; TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)12-0127-11

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.12.014

Research Progress of Layered Double Hydroxides in Corrosion Protection of Metallic Materials

YANG Bing-yuan^a, WANG Zhong-wei^a, MA Yan-long^{a,b}

(a.School of Materials Science and Engineering, b.Key Laboratory of Advanced Manufacturing Technology for Automobile Parts, Ministry of Education, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China)

ABSTRACT: Layered double hydroxides (LDHs) are an inorganic material of double metal hydroxides with a layered structure. Due to anion exchangeability, LDHs have great application potential in the field of metal corrosion protection by uploading

收稿日期: 2020-05-29; 修订日期: 2020-07-21

Received: 2020-05-29; Revised: 2020-07-21

基金项目: 重庆英才创新创业领军人才计划 (CQYC201903051); 重庆市高校创新研究群体 (CXQT20023)

Fund: Supported by Chongqing Talent Plan: Leading Talents in Innovation and Entrepreneurship (CQYC201903051); University Innovation Research Group of Chongqing (CXQT20023)

作者简介: 杨炳元 (1996—), 男, 硕士, 主要研究方向为先进轻合金材料的腐蚀防护与表面工程。

Biography: YANG Bing-yuan (1996—), Male, Master, Research focus: corrosion protection and surface engineering of advanced light alloys.

通讯作者: 麻彦龙 (1978—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为先进轻合金材料的腐蚀防护与表面工程。邮箱: myl@cqut.edu.cn

Corresponding author: MA Yan-long (1978—), Male, Doctor, Professor, Research focus: corrosion protection and surface engineering of advanced light alloys. E-mail: myl@cqut.edu.cn

引文格式: 杨炳元, 王忠维, 麻彦龙. 层状双金属氢氧化物在金属腐蚀防护领域的研究进展[J]. 表面技术, 2020, 49(12): 127-137.

YANG Bing-yuan, WANG Zhong-wei, MA Yan-long. Research progress of layered double hydroxides in corrosion protection of metallic materials[J]. Surface technology, 2020, 49(12): 127-137.

inhibitor, capturing corrosive ions, etc. The common preparation methods for LDHs powder and LDHs film were summarized, including co-precipitation, hydrothermal synthesis, ion exchange, calcination reduction and urea synthesis used to prepare powder and colloidal deposition, solvent evaporation, spin coating, delamination assembly and in-situ growth used to prepare film. The advantages and disadvantages of different preparation methods were comparatively analyzed. The interlayer anion exchange mechanism, physical barrier mechanism and collaborative anti-corrosion mechanism of LDHs were reviewed and analyzed. Further, the application of LDHs in the field of metal corrosion protection were categorized into three groups according to different forms of LDHs, namely the carrier added in in anti-corrosion coatings in the form of powder as corrosion inhibitor or additive, LDHs film growing in situ directly on the surface of metal substrate by chemical transformation and loading of corrosion inhibitor or chemical modification; sealing of the anodic oxide film. Finally, the application and development trend of LDHs in the field of metal corrosion protection were prospected.

KEY WORDS: layered double hydroxides; anion exchange; corrosion; coating

层状双金属氢氧化物 (Layered doubled hydroxide, LDHs) 又称水滑石类化合物, 是一种具有双金属氢氧化物层状结构的无机材料。虽然从 LDHs 被发现至今已有上百年的历史, 但近几十年来, 人们才对其结构和性能进行深入的研究^[1]。LDHs 由于其特殊的结构而拥有很多特殊的物理化学性能, 主要包括碱性、热稳定性、结构记忆性、层板组成和结构的可调性、层间阴离子的可逆交换性及催化阻燃性等, 这些特性使得 LDHs 被广泛应用于化学工业^[2-3]、医药生物^[4-5]、工程材料^[6-7]以及环境工程^[8-9]等领域。由于具有层间阴离子的可逆交换特性, LDHs 不但可以负载缓蚀剂, 还可以捕获吸收外界环境所侵入的腐蚀性阴离子, 从而延缓基体金属的腐蚀。因此, LDHs 在腐蚀防护领域拥有突出的优势和广阔的应用前景。本文综述了 LDHs 常见的制备方法以及 LDHs 在金属腐蚀防护领域的研究与应用现状, 以期 LDHs 在金属腐蚀防护领域的后续研究与应用提供参考。

1 LDHs 的结构特征及离子交换性能

LDHs 的典型结构如图 1 所示^[10], 其主体的层板结构由两种金属的氢氧化物构成, 层间有阴离子嵌入, 并通过离子键或氢键与主体层板结合。LDHs 的化学通式为 $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2](A^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, 其中 M^{2+} 与 M^{3+} 分别是层板中的二价与三价金属离子, A^{n-} 为层间阴离子, x/n 为 $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$ 的摩尔比, m 为层间水分子的摩尔量。一般情况下, 主体板层内的部分 M^{2+} 会被与其原子半径相近的 M^{3+} 取代, 从而使得板层带正电荷, 而层间插入的阴离子则使电荷保持平衡。除此通式之外, 还存在一种由特殊的金属离子嵌入晶格空穴中所形成的 LDHs, 其化学式为 $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]X_{1/n}^{n-} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 这是目前发现的唯一特例^[1,11]。

LDHs 的层状结构中, 由于不同的阴离子与层板间的亲和力存在较大差异, 与层板亲和力较小的层间阴离子可以被其他阴离子所替换, 替换过程中不改变其层状结构, LDHs 的这一特性叫做层间阴离子可交

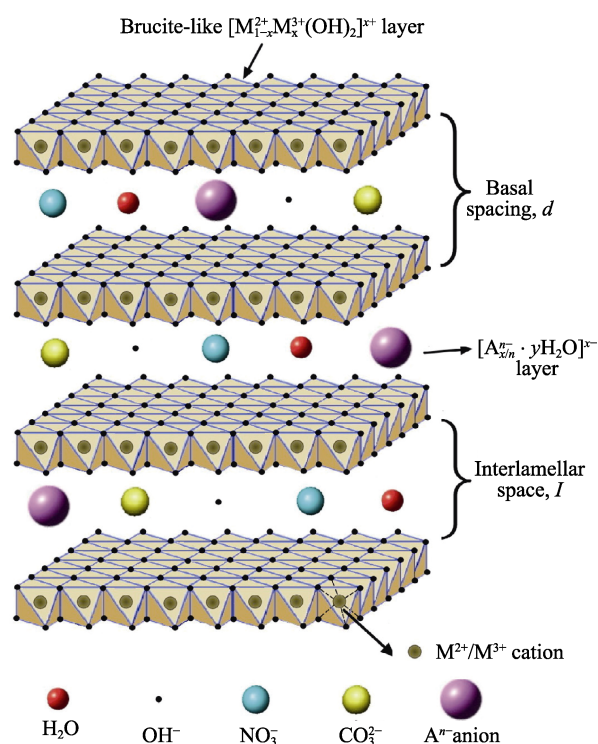


图 1 LDHs 层状结构示意图^[10]

Fig.1 Schematic diagram for the layered structure of LDHs^[10]

换性。研究表明^[12-13], LDHs 层板与不同层间阴离子的亲和力的大小顺序为 $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{HPO}_4^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^-$ 。层板与层间阴离子之间的亲和力越大, LDHs 的结构越稳定。在腐蚀与防护领域, 研究者常利用 LDHs 的这一特性, 将其作为负载缓蚀剂的载体。LDHs 在溶液中释放缓蚀剂或者失去层间阴离子后, 将捕获溶液中的 Cl^- 等相对具有更大亲和力的腐蚀性阴离子以保持电荷平衡, 从而起到双重防腐的功效。

2 LDHs 的制备方法

2.1 LDHs 粉体的制备

LDHs 粉体可掺入防腐涂料中作为添加剂或者填

充料,也可作为工业催化剂、离子吸附剂等薄膜材料的制备原料。LDHs 的晶粒形貌、尺寸及致密度等与其生长条件密切相关。溶液浓度、pH 值、温度、时间以及是否搅拌等因素都会对 LDHs 的形核与生长产生极大的影响,最终影响 LDHs 粉体的结构与性质。目前制备 LDHs 粉体的方法主要包括共沉淀法、水热合成法、离子交换法、焙烧还原法、尿素合成法等。除此之外,还有一些应用较少的制备方法,如微波晶化法^[14]、溶胶-凝胶法^[15]、超声合成法^[16]以及将多种方法结合^[17]的制备方法。

2.1.1 共沉淀法

共沉淀法是制备 LDHs 粉体最常用的方法,又可以细分为稳态共沉淀法和非稳态共沉淀法^[18]。稳态共沉淀法又称恒定 pH 法^[19],是在剧烈搅拌下,将含有金属阳离子与插层阴离子的两种溶液同时滴加到容器中,并在一定温度下晶化,再经过抽滤、洗涤、干燥,得到 LDHs 粉末。采用该方法可制得单一晶相的 LDHs 粉末,但在制备过程中,溶液 pH 值要根据盐的种类进行调节,并在制备过程中要保持基本恒定。非稳态共沉淀法^[20-21],是将金属 M^{2+} 和 M^{3+} 离子的混合盐溶液在剧烈搅拌下缓慢滴加到含有层间所需阴离子的混合碱溶液中,然后在一定温度下晶化,再经过抽滤、洗涤、干燥后获得 LDHs 粉末。该方法的特点是,在滴加混合盐溶液的过程中,溶液 pH 不断变化,在制备时,LDHs 晶体的形成时间各不相同,因此采用该方法合成的 LDHs 晶体粒子大小不均匀,粒径分布范围较宽。

2.1.2 水热合成法

水热合成法是以 Al_2O_3 、 MgO 、 $Al(OH)_3$ 、 $Mg(OH)_2$ 等含有构成 LDHs 主层板金属离子的稳定氧化物或氢氧化物与碱溶液混合后,在高温高压下进行处理,使金属氧化物和氢氧化物进行原子重排得到 LDHs 粉末^[22-23]。合成温度、压力和投料比是影响水热合成反应的关键因素。该方法在高温高压条件下反应速率较快,结晶好,获得的 LDHs 粉末粒度分布窄、团聚少,且制备工艺简单,对环境污染较小。

2.1.3 离子交换法

离子交换法是利用 LDHs 的层间阴离子可逆交换这一性质,以层间含易于交换的阴离子(如 NO_3^- 或 Cl^-)的 LDHs 作为前驱体,在一定条件下,将所需插入的阴离子与前驱 LDHs 层间阴离子进行交换制备出目标 LDHs。通过离子交换法插入的阴离子价态一般比原本的阴离子价态高,该方法主要被用作于制备插层阴离子为非碳酸根阴离子的 LDHs 材料。

2.1.4 焙烧还原法

焙烧还原法利用了 LDHs 的“记忆效应”,在一定温度下,通过焙烧使 LDHs 失去原有的阴离子,转变

成其高温焙烧产物(LDO),再将其与含目标阴离子的碱溶液混合,在一定条件下反应后,即可获得具有所需结构与性质的 LDHs 产物。焙烧法可避免 LDHs 层间插入杂质阴离子,但操作过程繁琐,焙烧易生成杂质相,故该方法多用于合成含有机酸盐、含氧酸盐等阴离子的 LDHs^[24-25]。

2.1.5 尿素合成法

向按比例混合配制的金属盐溶液中加入一定量尿素,随后置于反应釜内并升温至 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上,尿素将缓慢分解并释放出氨,使溶液的 pH 值上升到 LDHs 晶体形核所需的大小,从而获得 LDHs。该方法制备的 LDHs 晶粒完整均匀、尺寸较大^[26]。

2.2 LDHs 薄膜的制备

LDHs 薄膜可以更均匀地覆盖在基体材料表面,改变基体材料表面的物理化学性质,从而为基体材料提供腐蚀防护作用。目前,制备 LDHs 薄膜的方法主要有胶体沉积法、溶剂蒸发法、旋转涂膜法、剥层组装法和原位生长法等。

2.2.1 胶体沉积法

胶体沉积技术又称分散沉积技术,将制得的 LDHs 粉末溶解在溶液中形成胶体粒子,使胶体粒子通过自然沉积^[27]或电泳沉积^[28]等途径沉积在基体表面,即可获得 LDHs 薄膜。自然沉积法操作简单,但制得的薄膜结构疏松,连续性欠佳,与基体的结合力不强。

2.2.2 溶剂蒸发法

该方法首先将制备好的 LDHs 粉末分散到溶液中,形成均匀分布的胶态粒子悬浮液,然后通过溶剂挥发使 LDHs 粒子在基体表面自然堆积形成 LDHs 薄膜。利用该方法制备的 LDHs 薄膜平整致密,但晶体结构取向与厚度不易控制,薄膜形貌及性质除了与使用的溶剂有关外,还受 LDHs 粉末颗粒尺寸的影响。

2.2.3 旋转涂膜法

该方法同样是将制备好的 LDHs 粉末制备成胶体溶液,将溶液滴涂到旋转的基体上,利用离心力使溶液在基底表面均匀湿润铺展成膜。该方法操作简单、方便快捷,膜厚易于控制,可用于大面积基底材料表面薄膜的制备,并可用于制备多层薄膜。

2.2.4 剥层组合法

该方法是用适当的溶剂(如甲酰胺)将已制得的 LDHs 粉体进行溶解剥层,使其形成均匀分散剥层的 LDHs 胶体溶液,然后交替沉积在基体表面,组装成多层复合超薄膜^[29]。使用剥层组合法,可以获得晶粒致密堆积的 LDHs 薄膜,制得的薄膜空隙较小,形貌较规整,具有优异的物理化学性能。但剥层组合法对设备要求高,操作复杂,实际应用意义不大。

2.2.5 原位生长法

原位生长法是通过选择合适的基体,在一定条件下对基体进行处理,使 LDHs 薄膜直接在基体表面生长,无需预先制备 LDHs 粉体。原位生长的 LDHs 薄膜均匀致密,几乎不受基体几何形状的影响。以金属或合金为基体原位生长制备 LDHs 薄膜时,基体会参与成膜反应,从而使薄膜与基体之间结合非常牢固,不易破碎脱落^[30]。除了能在金属基底原位生长,LDHs 薄膜还可以在碳纳米管^[31]、玻璃、硅片、碳布^[32]等非金属衬底上生长,但基体材料一般不参与成膜反应。原位生长方法工艺简单,制得的 LDHs 薄膜性能优异,是目前在金属基体表面制备 LDHs 薄膜的最佳方法。

3 LDHs 的腐蚀防护机理

得益于层间阴离子可交换这一特性,LDHs 既可负载多种缓蚀剂,又可捕获进入 LDHs 层板的 Cl^- 等腐蚀性阴离子,从而实现合金表面防腐涂层或薄膜的智能防腐与自愈合。而 LDHs 粗糙的微观表面及表面所含的大量羟基官能团,使其表面可被有机酸、硅烷类物质改性或修饰,从而极大地提升薄膜对腐蚀离子的物理阻隔性能。此外,LDHs 还可与稀土离子、石墨烯及其衍生物等协同作用,增强合金的耐蚀性能。

3.1 层间阴离子交换机理

在金属腐蚀防护中,可以通过添加很小量(0.1%~1%)的缓蚀剂来减缓材料腐蚀速率,防护效果显著,操作简单。然而,缓蚀剂中起缓蚀作用的阴离子一般无法直接依附在金属表面,通常需要第三方介质作为载体。而 LDHs 的特殊层状结构具有层间阴离子可交换特性,使其可以负载很多种阴离子缓蚀剂,是一种极佳的缓蚀剂纳米容器。此外,由于 LDHs

层板与不同的阴离子的亲和力不同,当 LDHs 插层阴离子为 NO_3^- 等阴离子缓蚀剂时,可在释放 NO_3^- 离子的同时捕获溶液中与 LDHs 亲和力更大的腐蚀性阴离子(如 Cl^-),从而延缓腐蚀介质的渗入。

Buchheit 等人^[33]将 $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ 缓蚀阴离子插层的锌铝 LDH 颗粒(Zn-Al-HT 或 Zn-Al-LDH)作为添加剂掺入 2024-T3 铝合金的有机树脂防腐涂层中。实验表明,在初始状态下,LDH 颗粒的层板间含有缓蚀阴离子(图 2),当 LDH 与含有 Cl^- 的腐蚀电解质溶液接触时,膜层将发生交换反应,其中,缓蚀阴离子被释放至腐蚀介质中,而 Cl^- 则被吸附到 LDH 的层间结构中。Tedim 团队^[34-36]研究发现,溶液中的腐蚀性阴离子(如 Cl^-)或者局部 pH 的变化可作用于 LDH,使其按需释放缓蚀剂并同时捕获涂层中腐蚀性阴离子。此外还发现,如果金属覆盖的 LDH 薄膜原本就为 Zn-Al-Cl-LDH,会由于 LDH 结构中层间阴离子的位置已经被 Cl^- 占据而无法捕获溶液中的 Cl^- ,所以 Zn-Al-Cl-LDH 对溶液中 Cl^- 渗透的抑制效果甚微。然而 Zhou 等人^[37]的研究结论与 Tedim 的结论相悖。Zhou 的研究表明,Zn-Al-Cl 薄膜中的氯离子浓度梯度壁可延缓侵蚀性 Cl^- 向镁合金表面的扩散,从而为镁合金基体提供有效的腐蚀防护,而且 Zn-Al-Cl-LDH 的防护效果虽弱于 Zn-Al- VO_x -LDH,但比 Zn-Al- NO_3 -LDH 更佳。Bouali^[38]等发现,不同金属基底(如纯锌和铝合金)上生长的 LDH 阳离子层和层间结构存在差异,从而影响 LDH 对 Cl^- 的捕获速度。不过,其中阴离子的具体交换反应动力学尚不清楚,而且合金的防腐是一个长期的过程,LDH 短期内的阴离子交换速度不足以证明其长期的耐蚀性能好坏。另有研究^[39]发现,LDH 在捕获溶液中 Cl^- 的过程中,将消耗溶液中的 H^+ ,使溶液微区 pH 升高,从而中和丝状腐蚀区的酸性电解质,促进金属的再钝化,提升铝合金的耐蚀能力。

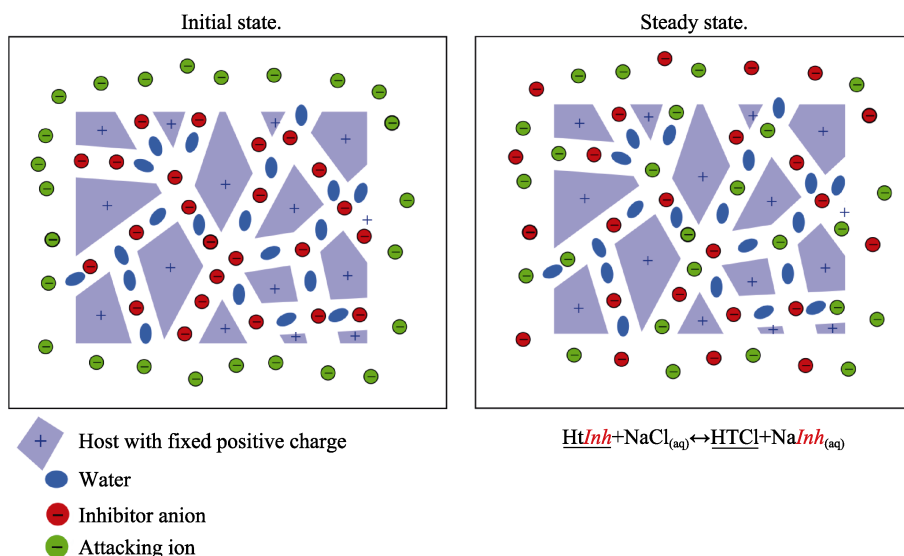


图 2 水滑石化合物阴离子交换示意图^[33]

Fig.2 Schematic diagram for anion exchange in hydrotalcite compounds^[33]

3.2 物理阻隔机理

由于 LDHs 层板上含有丰富的羟基官能团, 若对 LDHs 薄膜进行表面修饰与化学改性, 可极大地提升薄膜对腐蚀离子的物理阻隔性能。罗兆柱等人^[40]在阳极氧化 6061 铝合金表面预制 Ni-Al-LDH 薄膜, 并使用 KH-560 硅烷偶联剂在常温下进行修饰, 结果表明, 经过 LDH 预处理后硅烷化相较于在阳极氧化膜上直接进行硅烷化处理, 其耐蚀性能得到了提高。合金表面的 LDHs 薄膜还可以使用硅烷进行疏水改性修饰, 使其获得超疏水性能, 超疏水表面的阻塞效应和毛细效应, 可以抑制电解质渗透到 LDHs 底层, 并可使 LDHs 中插层的缓蚀剂在浸泡初期不会被离子交换而损失, 从而极大地增强了 LDHs 膜层的防腐蚀性能^[41-42]。Zhang^[43]通过全氟十二烷基三甲氧基硅烷 (PFDTMS) 对原位制备的 Li-Al-LDH 薄膜进行化学改性, 获得了水接触角为 168° 的超疏水表面。研究认为, 在 PFDTMS 中, 烷氧基 Si—OCH₃ 可水解生成 Si—OH, 并与 LDH 中的一 OH 基团通过缩合反应, 在表面生成 CF₃(CF₂)₇(CH₂)₂Si(O-Surface)₃ 化合物, 该化合物能显著降低 Li-Al-LDH 薄膜的表面能, 使表面产生超疏水效应。

LDHs 本身对腐蚀性离子也有一定的物理阻隔作用。当 LDHs 片层生长于铝合金阳极氧化膜的孔隙及表面处, 可对阳极氧化膜起到封闭效果, 在 LDHs 上负载缓蚀剂则可进一步提升 LDHs 封孔的阳极氧化膜的耐蚀性。经 LDHs 封孔的氧化膜可分为三层, 即阳极膜上方的片状层、中间过渡层和内部阳极膜阻挡层^[44]。LDHs 在氧化膜上的原位生长状态很大程度上取决于氧化膜的比表面积、化学组成和氧化铝相的晶体结构。密堆积的 LDHs 排列是提高氧化膜阻隔性能的直接原因, 更重要的是, LDHs 纳米板可以生长到氧化膜的微孔和微裂纹中, 然后逐渐密封这些缺陷, 从而增强氧化膜多孔层和致密层的阻隔性能, 缓蚀剂亦可通过氧化膜渗入金属基材^[45-46]。因此, 通过 LDHs 对阳极氧化膜进行封孔处理, 可以极大地提升阳极氧化合金的耐蚀性。

3.3 协同防腐蚀机理

已有研究^[47-51]表明, Ce、La、Nd 等稀土离子掺入合金可提高合金的性能, 在金属遭受腐蚀时可充当缓蚀剂。将稀土与 LDH 进行掺杂, 可制备 Mg-Al-Ce-LDH^[52]、Zn-Al-Ln(III)-LDH^[53]等修饰增强的 LDH 薄膜, 提高薄膜的耐蚀性。Liu^[54]等人在 AA2024 铝合金上制备 LDH/溶胶-凝胶复合薄膜, 发现当使用 Ce³⁺ 离子作为金属阳离子掺杂到 LDH 板层结构中时, 会形成 Zn-Al-Ce-LDH 复合薄膜, 当铝合金遭受腐蚀时, 该复合薄膜可提供 Ce 元素并在基体表面形成 Ce(OH)₄/Ce(OH)₃ 或 CeO₂, 增加薄膜的致密度, 有效延缓腐蚀的扩展。Zhang 等^[55]在 AA2024 铝合金表面

制备了 Ce 掺杂的 ZnAl-LDH-NO₃、ZnAl-LDH-MoO₄ 以及 ZnAl-LDH-V₂O₇ 的 LDH/溶胶-凝胶复合薄膜, 当使用 MoO₄²⁻和 V₂O₇⁴⁻替换层间阴离子和掺杂 Ce 以后, 在合金遭到腐蚀破坏时, 阴、阳离子可显示出很强自修复以及缓蚀作用。

Yu^[56]使用一步法制备了还原氧化石墨烯-锌铝层状双金属氢氧化物 (rGO-Zn-Al-LDH) 微纳米填料, 并用 3-氨基丙基三乙氧基硅烷对其进行改性, 制备了 M-rGO-Zn-Al-LDH/EP 复合涂层。结果表明, M-rGO-Zn-Al-LDH/EP 复合膜结合了石墨烯和 LDH 的优点, 其防腐蚀机理为阻隔机理和阳极保护机理。rGO-Zn-Al-LDH 杂化物具有较高的抗氧性、体系相容性和优异的阻隔性能, 可增加氧气和水分扩散路径的曲折性, 有效隔离环境中的气体和水分。此外, 由于石墨烯具有良好的导电性, 可将铁在腐蚀区域氧化产生的电子转移, 防止腐蚀部位的氧化还原反应和腐蚀的扩散。Luo 等^[57]成功地在 6N01 铝合金表面制备了 rGO/ZnAl-LDH 复合薄膜, 并发现 rGO/ZnAl-LDH 薄膜的耐蚀性能提高得益于 rGO 与 LDH 层的协同作用。rGO/ZnAl-LDH 薄膜中 rGO 优异的抗腐蚀机理包括四个方面, 除了能增加扩散路径的曲折性之外, 该薄膜还具有抗渗透性、疏水性和静电斥力。研究表明, rGO 在合金表面无序排列, 没有一定的取向, 导致氧气很难通过 rGO/ZnAl-LDH 层, 而 rGO 本身还具有一定的疏水性, 进一步阻碍了氧气和水分子的入侵, 从而有效地缓解了合金的腐蚀。此外, 由于 rGO 边缘存在带负电荷的含氧官能团, 根据 Donnan 排斥理论可知, 当同样携带负电荷的 Cl⁻在入侵薄膜时, 会受到官能团的静电排斥作用, 使得 rGO/ZnAl-LDH 薄膜可以保持完整, 保护内部的合金基体免遭腐蚀。

4 LDHs 在腐蚀防护领域的应用研究

铝、镁及其合金类别繁多, 应用广泛, 而腐蚀问题一直是这类合金在应用过程中的阻碍之一^[58-61]。近年来, 关于 LDHs 在金属防腐蚀领域的应用研究越来越多, 且以铝合金和镁合金为主。利用 LDHs 实现腐蚀防护的形式主要包括以下三种: 以粉体形式掺入防腐蚀涂层作为添加剂或者缓蚀剂的载体; 直接在金属基体表面通过化学转化原位生长 LDHs 薄膜并负载缓蚀剂或者进行化学改性; 对阳极氧化膜进行封孔处理等。

4.1 LDHs 基防腐蚀涂层涂料

目前, 在表面覆盖涂层是对金属材料最普遍、最有效的防腐蚀措施, 如果往涂层中掺入缓蚀剂, 可进一步提高涂层的腐蚀保护性能。但将缓蚀剂与涂层直接混合容易导致涂层产生缺陷, 缓蚀剂也难以按需释放, 反而降低了涂层的保护性能。而先将缓蚀剂插层至 LDHs 内, 再将 LDHs 掺入涂层, 则可以避免上述

问题,可最大限度发挥 LDHs 与缓蚀剂的双重防腐功效。

Mahajanam 等^[62]合成了 $\text{Zn-Al}[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ LDH 粉末,作为缓蚀剂添加到 AA2024-T3 铝合金的有机防护涂料中。该 LDH 是一种两性交换剂,当与 0.0001 至 1.0 mol/L 范围内的 NaCl 溶液接触时,会释放出浓度不超过 0.01 mol/L 的钒酸根离子,抑制合金基体的腐蚀。如果将样品暴露在盐雾环境中,该涂层体系可通过屏障防护和主动抑制相结合的方式对合金进行保护,而且其保护性能优于纯环氧涂层(仅通过阻隔性能进行保护)和 SrCrO_4 着色环氧树脂(主要通过涂层中可溶性铬酸盐释放相关的缓蚀剂进行保护)。Zheludkevich^[63]开发了一种用于航空防腐底漆中添加的 LDH 基纳米缓蚀剂容器,该 LDH 由具有纳米结构的层状 Mg-Al-LDH 与 Zn-Al-LDH 组成,能以可控的方式释放钒酸盐缓蚀剂。实验表明,掺杂了负载缓蚀剂的 LDHs 的底漆可明显改善 AA2024 铝合金的丝状腐蚀扩展情况(丝状腐蚀是航空铝合金的主要腐蚀形式之一,会在涂层下扩散并导致涂层与合金材料的快速劣化),展现出比传统的铬酸盐防腐涂料更强的腐蚀防护性能。此外,Shkirskiy^[64]研究发现,涂层中 LDHs 插层缓蚀剂的释放时间与释放量可通过环境中的离子成分进行有效控制。Buchheit^[33]的研究则表明,添加了负载缓蚀剂的 LDHs 的涂料不但可以对铝

合金基底进行有效防护,而且当 LDHs 结构中所负载的 $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ 与 Cl^- 交换后,LDHs 的晶体结构会发生变化,这种变化可被 X 射线远程检测,从而可提前判断金属基底是否开始发生腐蚀,并据此确定是否需要更换新的涂料。从上述研究可知,掺入负载有缓蚀剂的 LDHs 粉体的合金防腐涂料体系,可达到比传统的铬酸盐涂层与环氧树脂涂层更佳的防护效果,而且部分 LDHs 还具备耐蚀性能可控或腐蚀程度可检测等功能,说明将 LDHs 作为缓蚀剂的载体掺入防腐涂料这一方案具有极大的应用潜力。

有趣的是,Visser 等^[65-67]研究发现,当在有机涂料中添加草酸锂或者碳酸锂时,在中性盐雾实验(5%NaCl, 35 °C)过程中, Li^+ 会从漆膜中被释放出来,与暴露的 AA2024 铝合金基体中的 Al^{3+} 发生反应,形成 Li-Al-LDH 膜(图 3)。这种复合涂层可以经历 168 h 盐雾实验而不腐蚀破坏,而且暴露的时间越长,膜层越厚,耐蚀性能还会得到提高,同时,这种 Li-Al-LDH 所需的活化温度较低,可在较低温度条件下自发生成。这一发现说明,漆膜中不但可以直接掺杂 LDHs 作为缓蚀剂来源,还可以掺杂生成 LDHs 所需的原料,当漆膜被破坏时,可以在合金裸露处生成 LDHs 薄膜保护金属基体,从而开辟出 LDHs 与漆膜协同防腐的新途径。

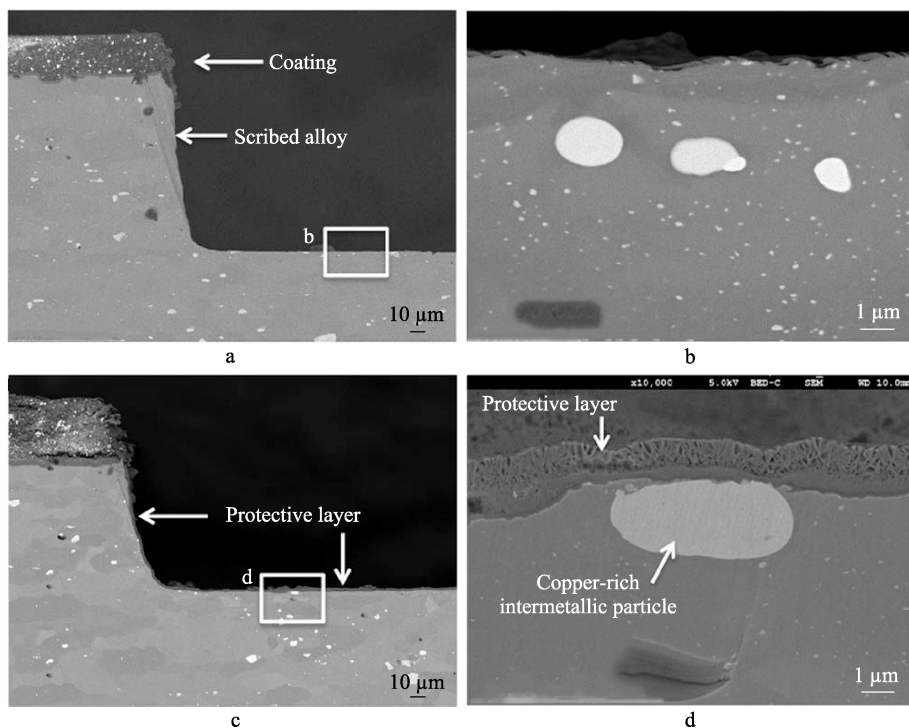


图 3 盐雾环境下铝合金表面含碳酸锂的底漆划破处生长 LDH 层^[67]

Fig.3 LDH layer growing at the crack of lithium carbonate primer of aluminum alloy in salt spray environment^[67]

4.2 基于 LDHs 的化学转化膜

化学转化膜主要指在合金表面直接原位生长出

的薄膜,具有结合力好、膜层均匀等优点。如前文所述,Visser 等^[65-67]发现,涂覆了含有草酸锂和碳酸锂的有机涂层被划破时,划破处裸露的合金表面会自生

成防腐的 LDH 薄膜。Buchheit 等^[68]将 A1100 铝合金浸泡在碳酸锂溶液中,发现铝合金表面生成了一层均匀致密的能为铝合金提供有效腐蚀防护的 LDH 薄膜。这些研究均表明,在铝合金表面原位制备 LDH 化学转化膜是一种可行且较易实现的防腐处理方法。Liang 等^[69]采用原位生长法在 AA2099 铝合金表面原位制备出 Zn-Al-LDH 转化膜。研究发现,随着制备时间的延长,LDH 膜的厚度随之增加,并在增至一定厚度时出现裂纹,浸泡 12 h 制备的 LDHs 薄膜具有与热水封闭的酒石酸-硫酸膜相近的耐蚀性能。与传统的阳极氧化处理相比,该 LDH 薄膜的制备工艺更简单,不需要消耗电能,膜上负载的缓蚀剂亦可起到主动防腐蚀作用,但缺点是制备时间过长,工艺还需进一步优化。Guo 等^[70]采用一步水热结晶法在纯铝表面制备了 Zn-Al-LDH 薄膜。研究发现,在 LDH 薄膜形成之前,会在基体上先形成一层氧化铝膜,而后续 LDH 薄膜会在氧化铝膜上生长,从而使 LDH 薄膜与基体及氧化膜之间的结合变得非常紧密。该双膜体系可以作为合金表面的一种具有高电荷转移电阻的防腐蚀钝化层,并可能成为一种环境友好的铬酸盐转化膜的替代方案。

此外,多项研究^[36,65-67,69]表明,当通过化学转化反应直接在铝合金表面原位生长制备 LDHs 薄膜时,薄膜将优先在第二相颗粒等易腐蚀处生成(图 4)。这些研究认为,第二相颗粒和/或其周围的金属溶解速率较快,可快速提供 LDHs 形成所需的 Al^{3+} ,同时,第二相颗粒等局部表面发生阴极反应时,会导致周边微区溶液的 pH 升高,为 LDHs 的形成进一步提供了条件。在第二相颗粒处形成的 LDHs 岛,可阻碍氧气扩散,从而抑制腐蚀过程中的还原反应^[69],更厚的 LDHs 层也可负载更多缓蚀剂及提供更佳的物理阻隔,从而使得这些原本更易腐蚀的区域反而具备了更高的耐蚀性能,这进一步增加了 LDHs 转化膜在实际应用中的潜力。



图 4 LDHs 在金属间化合物 (IMC) 表面选择性生长示意图^[36]

Fig.4 Schematic diagram for selective growth of LDH on IMC surface^[36]

对原位生成的 LDHs 膜进行表面改性,可以进一步提高其腐蚀保护性能。如利用硅烷或硬脂酸等对原位生长的 LDHs 化学转化膜进行化学改性,可获得具有超疏水性质的薄膜。Wu^[71]分别采用硬脂酸、月桂酸钠、肉豆蔻酸和 PFDTMS 对 AZ31 镁合金阳极氧化膜表面原位生长的镁铝层状双金属氢氧化物 (LDH- NO_3) 薄膜进行改性,均使薄膜获得了超疏水性能,并提升了薄膜的耐蚀性能。研究表明,经 PFDTMS

改性的薄膜可在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 14 天而不出现任何腐蚀痕迹。Zhang^[72]在多孔阳极氧化铝/铝 (PAO/Al) 表面制备了月桂酸改性的超疏水 LDH 薄膜,分析表明,该超疏水 LDH 薄膜可在 3.5% NaCl 溶液中为铝基板提供长期的腐蚀保护,如果通过离子交换插层缓蚀剂,保护性能更好。Zhang^[73]在 AA5005 铝合金表面合成 ZnAl-LDH- NO_3 薄膜,并使用月桂酸钠对其进行改性,获得了接触角大于 160° 的超疏水 LDH 薄膜,该超疏水 LDH 薄膜在 3.5% NaCl 的中性溶液中浸泡 21 天后,表面 LDH 板状结构未出现裂纹,表明超疏水表面比较稳定,可为铝基体提供非常有效的防腐蚀性能。类似地,Zhou^[74]采用水热晶化法在 AZ91D 镁合金基体上制备了一种硬脂酸改性处理的超疏水 Zn-Al-LDH 薄膜。测试表明,超疏水表面在大气环境下具有良好的长期稳定性,可以为镁合金在 3.5% NaCl 溶液环境中提供稳定的腐蚀防护。

4.3 基于 LDHs 的阳极氧化膜封闭技术

阳极氧化技术稳定性好,设备简单,制备出来的氧化膜具备一定的耐蚀性能,是目前铝合金上最常用的表面防腐蚀处理方法。然而,阳极氧化膜上存在许多孔洞,导致其腐蚀保护性能有限,若要进一步提高阳极氧化膜的防腐性能,需要对膜层进行封闭处理。Serdechnova^[75]与 Mohedano^[76]分别在 AA2024 铝合金多孔阳极氧化膜的表面和孔洞原位生长制备出未负载缓蚀剂的 Zn-Al-LDH 与负载缓蚀剂的 Zn-Al-LDH,电化学测试表明,两种 LDH 层均可显著提升氧化膜的耐蚀性。梁钊源等^[77]使用碳酸锂的盐溶液对 AA2099 铝合金阳极氧化膜进行封闭时,发现阳极氧化膜表面出现了 LDH 层,电化学测试表明,LDH 层封闭处理的薄膜耐蚀性能比传统的 HWS (热水封闭) 好,而封闭所需的温度却更低。Kuznetsov 等^[78]提出了一种对 AA2024 铝合金上 TSA 阳极氧化膜进行功能性密封的方法,该方法通过在含 Zn^{2+} 和 NO_3^- 的溶液中进行水热处理,在阳极氧化层的孔洞及其顶部形成了 LDH- VO_x 与 LDH- NO_3 。盐雾测试结果表明,经过 LDH- VO_x 封闭处理的样品具有显著的长期主动保护作用,可暴露在盐雾环境中 600 h 仍保持不受腐蚀,即使采用未负载缓蚀剂的 LDH- NO_3 对阳极氧化膜进行封闭处理,其耐蚀性也好于传统的 HWS 封闭。因此,LDH 封闭处理可被认为是 AA2024 铝合金 TSA 阳极氧化膜无铬封闭的一个有潜力的候选方案。Mata 等^[45]提出了一种基于 Al-Li-LDH 的 AA2024 的 TSA 阳极氧化膜低温封闭方法,其封闭机理如图 5 所示。研究发现,紧密堆积的 LDH 排列是提高 TSA 氧化膜阻隔性能的直接原因,此外,LDH 片状结构可充当“智能”储存库,用于储存抑制腐蚀并按需释放的钒酸根 (VO_x)。LDH 封闭的阳极氧化膜在浓度为 0.05 mol/L 的 NaCl 溶液中浸泡 7 天后,阻抗模值几乎无变化,

微区电化学测试则表明,该薄膜具有很强的自修复能力。LDH 封孔是在接近室温的条件下完成的,所封闭膜层的耐腐蚀性高于传统需要高温条件处理的 HWS 封闭工艺,其节能环保优势明显。Zhu 等^[44]对 AA2099-T83 铝锂合金经 Li-Al-LDH 封孔和 HWS 处理后的 TSA 膜层结构和耐蚀性能进行了对比,并比较了降低阳极膜厚度的 LDH 封闭体系与普通 HWS 体系的耐蚀性。研究表明,经 LDH 封孔的阳极氧化合金可经历 1000 h 的中性盐雾试验而不产生明显的局部腐蚀,而 HWS 封孔的阳极氧化合金仅在 120 h 的中性盐雾试验后就出现严重局部腐蚀。当阳极氧化膜厚度从 3.7 μm 减小到 1.3 μm 时,LDH 封孔的阳极氧化合金仍表现出比普通 HWS 封孔阳极氧化合金更好的耐蚀性。研究认为,基于 LDH 的阳极氧化膜封闭体系,可在显著降低阳极氧化膜厚度的情况下仍具备良好的耐蚀性能,从而有望提高阳极氧化零部件的抗疲劳性能(阳极氧化通常会降低合金的抗疲劳性能)。

LDHs 不仅可以封闭传统的多孔阳极氧化膜,还可以对微弧氧化膜(MAO)进行有效封闭。Dou^[46]首次在 6061 铝合金的 MAO 膜上原位合成了 Ni-Al-LDH 来密封其缺陷。结果表明,未经 LDH 封闭处理的 MAO 膜在 3.5% NaCl 溶液浸泡 720 h 便出现多个局部腐蚀区域,而经过 LDH 封闭处理的 MAO 膜可经受 1464 h 的浸泡而不发生腐蚀,耐蚀性能已经完全能够保证该型号铝合金在几乎所有应用场合下的使用。

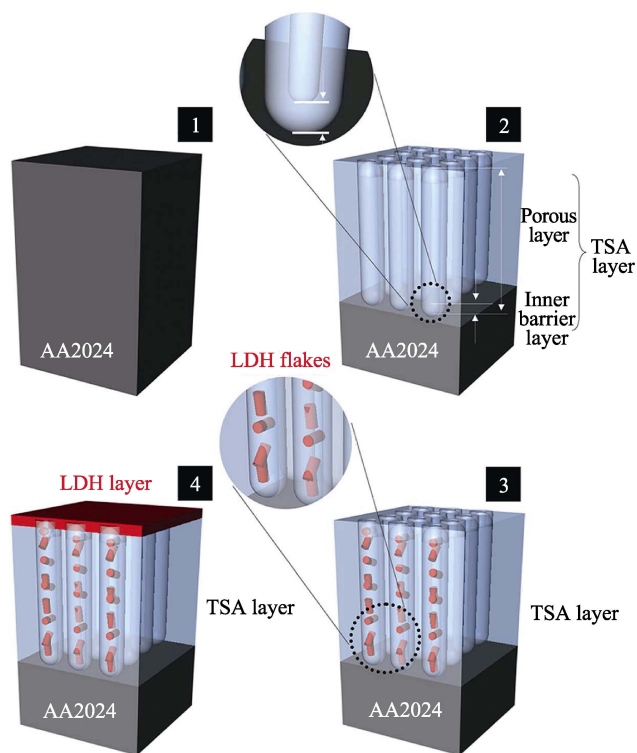


图 5 TSA 阳极氧化膜结构及 LDH 封闭示意图^[45]

Fig.5 Schematic diagram for the structure of the TSA anodic film and the sealing of the film with LDH^[45]

5 结语

LDHs 制备工艺简单、对环境友好、腐蚀保护性能优异,在提倡节约资源与绿色可持续发展的现代化工业体系中,将 LDHs 应用到金属腐蚀防护领域具有很大的优势和发展潜力。然而,目前研究者对 LDHs 的研究更多地集中于化工、医药及环保等领域,对其在腐蚀防护领域的应用及相关机理研究较少。因此,深入系统开展基于 LDHs 的金属腐蚀防护相关研究具有重要意义。我们认为在金属腐蚀防护领域,未来可重点围绕以下内容开展研究:

1) 进一步优化 LDHs 粉体的制备工艺与缓蚀剂负载工艺,将 LDHs 粉体作为缓蚀剂载体和/或腐蚀性离子捕获器掺入涂料中,开发具有自愈合、自修复特性的新型防腐涂料。

2) 探究 LDHs 薄膜原位生长机理,优化 LDHs 原位制备工艺,进一步提高 LDHs 薄膜自身的防腐性能,开发低成本、高性能和环境友好型化学表面处理新技术。

3) 将 LDHs 与阳极氧化表面处理工艺进行结合,针对不同的合金和氧化体系,开发具有针对性的阳极氧化膜封闭新技术。

参考文献:

- [1] 雷立旭, 张卫锋, 胡猛, 等. 层状复合金属氢氧化物: 结构、性质及其应用[J]. 无机化学学报, 2005, 21(4): 451-463.
LEI Li-xu, ZHANG Wei-feng, HU Meng, et al. Layered double hydroxides: Structures, properties and applications[J]. Chinese journal of inorganic chemistry, 2005, 21(4): 451-463.
- [2] PINNAVAIA T J, CHIBWE M, CONSTANTINO V R L, et al. Organic chemical conversions catalyzed by intercalated layered double hydroxides (LDHs)[J]. Applied clay science, 1995, 10(1): 117-129.
- [3] KUZAWA K, JUNG Y J, KISO Y, et al. Phosphate removal and recovery with a synthetic hydrotalcite as an adsorbent[J]. Chemosphere, 2006, 62(1): 45-52.
- [4] AMBROGI V, FARDELLA G, GRANDOLINI G, et al. Intercalation compounds of hydrotalcite-like anionic clays with antiinflammatory agents-I: Intercalation and in vitro release of ibuprofen[J]. International journal of pharmaceuticals, 2001, 220(1): 23-32.
- [5] 赵建志, 杨亲正, 张海光. 层状双氢氧化物在生物工程应用中的研究进展[J]. 中国组织工程研究与临床康复, 2010, 47(14): 8847-8849.
ZHAO Jian-zhi, YANG Qin-zheng, ZHANG Hai-guang. Progress in the application of layered double hydroxide in bioengineering[J]. Journal of clinical rehabilitative tissue engineering research, 2010, 47(14): 8847-8849.

- [6] 李金花, 潘国祥, 沈辉. $\text{Mg}_3\text{Al-LDHs/SiO}_2$ 复合材料制备及其 Cr(VI) 吸附性能[J]. 材料导报, 2015, 29(1): 316-318.
LI Jin-hua, PAN Guo-xiang, SHEN Hui. Preparation of $\text{Mg}_3\text{Al-LDHs/SiO}_2$ complex materials and properties for Cr(VI) adsorption[J]. Materials review, 2015, 29(1): 316-318.
- [7] 李娜, 景红霞, 黄晶, 等. 层状双金属氢氧化物的改性及其在超级电容器中的应用进展[J]. 现代化工, 2019, 39(12): 44-47.
LI Na, JING Hong-xia, HUANG Jing, et al. Modification of layered double-metal hydroxide and its application in super capacitors[J]. Modern chemical industry, 2019, 39(12): 44-47.
- [8] JMR G, BOURRIE G, TROLARD F, et al. Thermodynamic equilibria in aqueous suspensions of synthetic and natural Fe(II)-Fe(III) green rusts: Occurrences of the mineral in hydromorphic soils[J]. Environmental science & technology, 1998, 23(6): 123-133.
- [9] 徐少东, 李栋, 郭学益, 等. Ca-Al-Cl 型层状双金属氢氧化物用于强碱性溶液中六价硒的去除[J]. 中国有色金属学报(英文版), 2019, 29(8): 1763-1775.
XU Shao-dong, LI Dong, GUO Xue-yi, et al. Selenium(VI) removal from caustic solution by synthetic Ca-Al-Cl layered double hydroxides[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2019, 29(8): 1763-1775.
- [10] SCARPELLINI D, FALCONI C, GAUDIO P, et al. Morphology of Zn/Al layered double hydroxide nanosheets grown onto aluminum thin films[J]. Microelectronic engineering, 2014, 126: 129-133.
- [11] EVANS D G, SLADE R C T. Structural aspects of layered double hydroxides[M]. Berlin: Springer, 2006: 1-87.
- [12] ZHANG Y, LIU J, LI Y, et al. Fabrication of inhibitor anion-intercalated layered double hydroxide host films on aluminum alloy 2024 and their anticorrosion properties[J]. Journal of coatings technology and research, 2015, 12(2): 293-302.
- [13] MIYATA S. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds[J]. Clays and clay minerals, 1983, 31(4): 305-311.
- [14] LIU X, SHAO Q, ZHANG Y, et al. Microwave hydrothermal synthesized ZnIn -layered double hydroxides derived ZnIn -layered double oxides for enhanced methylene blue photodegradation[J]. Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects, 2020, 592: 124588.
- [15] PRINETTO F, GHIOTTI G, GRAFFIN P, et al. Synthesis and characterization of sol-gel Mg/Al and Ni/Al layered double hydroxides and comparison with co-precipitated samples[J]. Microporous and mesoporous materials, 2000, 39(1): 229-247.
- [16] PÉREZ-BARRADO E, SALAGRE P, MARSAL L F, et al. Ultrasound-assisted reconstruction and delamination studies on CaAl layered double hydroxides[J]. Applied clay science, 2015, 118: 116-123.
- [17] ZENG R, LIU Z, ZHANG F, et al. Corrosion of molybdate intercalated hydrotalcite coating on AZ31 Mg alloy[J]. Journal of materials chemistry A, 2014, 2(32): 13049-13057.
- [18] YUN S K, PINNAVAIA T J. Water content and particle texture of synthetic hydrotalcite-like layered double hydroxides[J]. Chemistry of materials, 1995, 7(2): 348-354.
- [19] 刘娅, 王玉忠. 不同金属离子层状双氢氧化物制备及表征[J]. 化学研究与应用, 2009, 21(6): 883-887.
LIU Ya, WANG Yu-zhong. Preparation and characterization of layered double hydroxide with different metallic ions[J]. Chemical research and application, 2009, 21(6): 883-887.
- [20] REICHLER W T, KANG S Y, EVERHARDT D S. The nature of the thermal decomposition of a catalytically active anionic clay mineral[J]. Journal of catalysis, 1986, 101(2): 352-359.
- [21] LI X, LIU J, JI X, et al. Ni/Al layered double hydroxide nanosheet film grown directly on Ti substrate and its application for a nonenzymatic glucose sensor[J]. Sensors and actuators B: Chemical, 2010, 147(1): 241-247.
- [22] GAO Z, WANG J, LI Z, et al. Graphene nanosheet $\text{Ni}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ layered double-hydroxide composite as a novel electrode for a supercapacitor[J]. Chemistry of materials, 2011, 23(15): 3509-3516.
- [23] PAUSCH I. Syntheses of disordered and Al -rich hydrotalcite-like compounds[J]. Clays and clay minerals, 1986, 34(5): 507-510.
- [24] 张小娟, 王静静, 董士刚, 等. 锌铝层状双金属氢氧化物焙烧物对钢筋的缓蚀作用研究[J]. 电化学, 2013, 19(3): 256-261.
ZHANG Xiao-juan, WANG Jing-jing, DONG Shi-gang, et al. Multifunctional corrosion inhibition behavior of Zn-Al calcined layered double hydroxides for steel rebar in NaCl solution[J]. Electrochemistry, 2013, 19(3): 256-261.
- [25] CHIBWE K, JONES W. Intercalation of organic and inorganic anions into layered double hydroxides[J]. Journal of the chemical society chemical communications, 1989, 14: 926-927.
- [26] WANG Y, ZHANG D, LU Z. Hydrophobic Mg-Al layered double hydroxide film on aluminum: Fabrication and microbiologically influenced corrosion resistance properties[J]. Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects, 2015, 474: 44-51.
- [27] LEE J, RHEE S, JUNG D. Orientation-controlled assembly and solvothermal ion-exchange of layered double hydroxide nanocrystals[J]. Chemical communications, 2003, 9(21): 2740-2741.
- [28] SHI W, HE S, WEI M, et al. Optical pH sensor with rapid response based on a fluorescein-intercalated layered double hydroxide[J]. Advanced functional materials, 2010, 20(22): 3856-3863.
- [29] ADACHI-PAGANO M, FORANO C, BESSE J P. Delamination of layered double hydroxides by use of surfactants[J]. Chemical communications, 2000, 1: 91-92.
- [30] VAYSSIERES L, BEERMANN N, LINDQUIST S, et al. Controlled aqueous chemical growth of oriented three-

- dimensional crystalline nanorod arrays: Application to iron(iii) oxides[J]. *Chemistry of materials*, 2001, 13(2): 233-235.
- [31] LIU L, CHENG M, YANG Z. Improved performance of flower-like ZnAl LDH growing on carbon nanotubes used in zinc-nickel secondary battery[J]. *Electrochimica acta*, 2018, 277: 67-76.
- [32] HSIEH Z, LIN M, UAN J. Rapid direct growth of Li-Al layered double hydroxide (LDH) film on glass, silicon wafer and carbon cloth and characterization of LDH film on substrates[J]. *Journal of materials chemistry*, 2011, 21(6): 1880-1889.
- [33] BUCHHEIT R G, GUAN H, MAHAJANAM S, et al. Active corrosion protection and corrosion sensing in chromate-free organic coatings[J]. *Progress in organic coatings*, 2003, 47(3): 174-182.
- [34] TEDIM J, KUZNETSOVA A, SALAK A N, et al. Zn-Al layered double hydroxides as chloride nanotraps in active protective coatings[J]. *Corrosion science*, 2012, 55(3): 1-4.
- [35] TEDIM J, BASTOS A C, KALLIP S, et al. Corrosion protection of AA2024-T3 by LDH conversion films analysis of SVET results[J]. *Electrochimica acta*, 2016, 210: 215-224.
- [36] TEDIM J, ZHELUDKEVICH M L, SALAK A N, et al. Nanostructured LDH-container layer with active protection functionality[J]. *Journal of materials chemistry*, 2011, 21(39): 15464-15470.
- [37] ZHOU M, YAN L, LING H, et al. Design and fabrication of enhanced corrosion resistance Zn-Al layered double hydroxides films based anion-exchange mechanism on magnesium alloys[J]. *Applied surface science*, 2017, 404: 246-253.
- [38] BOUALI A C, IUZVIUK M H, SERDECHNOVA M, et al. Zn-Al LDH growth on AA2024 and zinc and their intercalation with chloride: Comparison of crystal structure and kinetics[J]. *Applied surface science*, 2020, 501: 144027.
- [39] WILLIAMS G, MCMURRAY H N. Anion-exchange inhibition of filiform corrosion on organic coated AA2024-T3 aluminum alloy by hydrotalcite-like pigments[J]. *Electrochemical & solid state letters*, 2003, 6(3): 9-11.
- [40] 罗兆柱. 铝合金阳极氧化膜硅烷改性的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2016.
- LUO Zhao-zhu. Study on silanization of anodized film on Al alloy[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2016.
- [41] DING C, TAI Y, WANG D, et al. Superhydrophobic composite coating with active corrosion resistance for AZ31B magnesium alloy protection[J]. *Chemical engineering journal*, 2019, 357: 518-532.
- [42] LI L, ZHANG Y, LEI J, et al. A facile approach to fabricate superhydrophobic Zn surface and its effect on corrosion resistance[J]. *Corrosion science*, 2014, 85: 174-182.
- [43] ZHANG Y, LIU J, LI Y, et al. A facile approach to superhydrophobic LiAl-layered double hydroxide film on Al-Li alloy substrate[J]. *Journal of coatings technology and research*, 2015, 12(3): 595-601.
- [44] ZHU P, MA Y, LI K, et al. Sealing of anodized AA2099-T83 Al-Cu-Li alloy with layered double hydroxides for high corrosion resistance at reduced anodic film thickness[J]. *Surface & coatings technology*, 2020, 394: 125852.
- [45] MATA D, SERDECHNOVA M, MOHEDANO M, et al. Hierarchically organized Li-Al-LDH nano-flakes: A low-temperature approach to seal porous anodic oxide on aluminum alloys[J]. *RSC advances*, 2017, 7(56): 35357-35367.
- [46] DOU B, WANG Y, ZHANG T, et al. Growth behaviors of layered double hydroxide on microarc oxidation film and anti-corrosion performances of the composite film[J]. *Journal of the electrochemical society*, 2016, 163(14): 917-927.
- [47] YASAKAU K A, ZHELUDKEVICH M L, LAMAKA S V, et al. Mechanism of corrosion inhibition of AA2024 by rare-earth compounds[J]. *Journal of physical chemistry B*, 2006, 110(11): 5515-5528.
- [48] MARKLEY T A, FORSYTH M, HUGHES A E. Corrosion protection of AA2024-T3 using rare earth diphenyl phosphates[J]. *Electrochimica acta*, 2007, 52(12): 4024-4031.
- [49] LI Q, TANG Y, ZUO Y. The preparation and corrosion resistance of Ce and Nd modified anodic films on aluminum[J]. *Materials chemistry and physics*, 2010, 120(2): 676-681.
- [50] 周小燕, 李小平, 廖本洪. Co₃O₄/MnO₂ 杂化纳米线阵列的超电容性能研究[J]. *重庆理工大学学报(自然科学)*, 2018, 32(7): 124-131.
- ZHOU Xiao-yan, LI Xiao-ping, LIAO Ben-hong. Study on the supercapacitor performance of Co₃O₄/MnO₂ hybrid nanowire arrays[J]. *Journal of Chongqing University of Technology (natural science)*, 2018, 32(7): 124-131.
- [51] 杨明波, 沈威武, 钟罗喜, 等. Zn 和 Gd 对 Mg-4.0Y-2.8Nd-0.4Zr 镁合金铸态组织和拉伸性能的影响[J]. *重庆理工大学学报(自然科学)*, 2019, 33(3): 143-149.
- YANG Ming-bo, SHEN Wei-wu, ZHONG Luo-xi, et al. Effects of Zn and Gd additions on as-cast microstructure and tensile properties of Mg-4.0Y-2.8Nd-0.4Zr magnesium alloy[J]. *Journal of Chongqing University of Technology (natural science)*, 2019, 33(3): 143-149.
- [52] DAS J, DAS D, PARIDA K M. Preparation and characterization of Mg-Al hydrotalcite-like compounds containing cerium[J]. *Journal of colloid & interface science*, 2006, 301(2): 569-574.
- [53] POSATI T, COSTANTINO F, LATTERINI L, et al. New insights on the incorporation of lanthanide ions into nano-sized layered double hydroxides[J]. *Inorganic chemistry*, 2012, 51(24): 13229-13236.
- [54] LIU J, ZHANG Y, YU M, et al. Influence of embedded ZnAlCe-NO₃ layered double hydroxides on the anticorrosion properties of sol-gel coatings for aluminum alloy[J]. *Progress in organic coatings*, 2015, 81: 93-100.
- [55] ZHANG Y, YU P, WU J, et al. Enhancement of anticorrosion protection via inhibitor-loaded ZnAlCe-LDH nanocontainers embedded in sol-gel coatings[J]. *Journal of coatings technology and research*, 2018, 15(2): 303-313.

- [56] YU D, WEN S, YANG J, et al. RGO modified ZnAl-LDH as epoxy nanostructure filler: A novel synthetic approach to anticorrosive waterborne coating[J]. *Surface & coatings technology*, 2017, 326: 207-215.
- [57] LUO X, YUAN S, PAN X, et al. Synthesis and enhanced corrosion protection performance of reduced graphene oxide nanosheet/ZnAl layered double hydroxide composite films by hydrothermal continuous flow method[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2017, 9(21): 18263-18275.
- [58] 吴海鹏, 王正曦, 梁钊源, 等. 数值模拟在金属腐蚀与防护领域的应用研究现状[J]. *重庆理工大学学报(自然科学)*, 2018, 32(3): 142-148.
- WU Hai-peng, WANG Zheng-xi, LIANG Zhao-yuan, et al. Literature review on application of numerical simulation in corrosion and protection of metallic materials[J]. *Journal of Chongqing University of Technology (natural science)*, 2018, 32(3): 142-148.
- [59] 迟露鑫, 袁世鑫, 刘超. 铝/不锈钢电磁脉冲焊接界面组织性能分析[J]. *重庆理工大学学报(自然科学)*, 2018, 32(1): 129-134.
- CHI Lu-xin, YUAN Shi-xin, LIU Chao. Joint interface of organization and properties analysis of electromagnetic pulse welding of aluminum and stainless steel[J]. *Journal of Chongqing University of Technology (natural science)*, 2018, 32(1): 129-134.
- [60] MA Y, ZHOU X, LIAO Y, et al. Effect of anodizing parameters on film morphology and corrosion resistance of AA2099 aluminum-lithium alloy[J]. *Journal of the electrochemical society*, 2016, 163(7): 369-376.
- [61] 赵漫, 柴林江, 袁珊珊, 等. FCC 金属晶界特征分布优化及晶间腐蚀改善[J]. *重庆理工大学学报(自然科学)*, 2018, 32(1): 135-142.
- ZHAO Man, CHAI Lin-jiang, YUAN Shan-shan, et al. Brief review on optimizing grain boundary character distribution and enhancing intergranular corrosion resistance of FCC metals[J]. *Journal of Chongqing University of Technology (natural science)*, 2018, 32(1): 135-142.
- [62] MAHAJANAM S P V, BUCHHEIT R G. Characterization of inhibitor release from Zn-Al- $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ hydrotalcite pigments and corrosion protection from hydrotalcite-pigmented epoxy coatings[J]. *Corrosion*, 2008, 64(3): 230-240.
- [63] ZHELUDKEVICH M L, POZNYAK S K, RODRIGUES L M, et al. Active protection coatings with layered double hydroxide nanocontainers of corrosion inhibitor[J]. *Corrosion science*, 2010, 52(2): 602-611.
- [64] SHKIRSKIY V, KEIL P, HINTZE-BRUENING H, et al. Factors affecting MoO_4^{2-} inhibitor release from Zn_2Al based layered double hydroxide and their implication in protecting hot dip galvanized steel by means of organic coatings[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2015, 7(45): 25180-25192.
- [65] VISSER P, LIU Y, ZHOU X, et al. The corrosion protection of AA2024-T3 aluminium alloy by leaching of lithium-containing salts from organic coatings[J]. *Faraday discussions*, 2015, 180: 511-526.
- [66] VISSER P, LIU Y, TERRY H, et al. Lithium salts as leachable corrosion inhibitors and potential replacement for hexavalent chromium in organic coatings for the protection of aluminum alloys[J]. *Journal of coatings technology and research*, 2016, 13(4): 557-566.
- [67] VISSER P, MEEUSEN M, GONZALEZ GARCIA Y, et al. Electrochemical evaluation of corrosion inhibiting layers formed in a defect from lithium-leaching organic coatings[J]. *Journal of the electrochemical society*, 2017, 164(7): 396-406.
- [68] BUCHHEIT R G, BODE M D, STONER G E. Corrosion-resistant, chromate-free talc coatings for aluminum[J]. *Corrosion Science*, 1993, 35(3): 205-214.
- [69] LIANG Z, MA Y, LI K, et al. Formation of layered double hydroxides film on AA2099-T83 Al-Cu-Li alloy and its effect on corrosion resistance[J]. *Surface & coatings technology*, 2019, 378: 124967.
- [70] GUO X, XU S, ZHAO L, et al. One-step hydrothermal crystallization of a layered double hydroxide/alumina bilayer film on aluminum and its corrosion resistance properties[J]. *Langmuir*, 2009, 25(17): 9894-9897.
- [71] WU L, WU J, ZHANG Z, et al. Corrosion resistance of fatty acid and fluoroalkylsilane-modified hydrophobic Mg-Al LDH films on anodized magnesium alloy[J]. *Applied surface science*, 2019, 487: 569-580.
- [72] ZHANG F, ZHANG C, SONG L, et al. Corrosion resistance of superhydrophobic Mg-Al layered double hydroxide coatings on aluminum alloys[J]. *Acta metallurgica sinica (english letters)*, 2015, 28(11): 1373-1381.
- [73] ZHANG F, ZHAO L, CHEN H, et al. Corrosion resistance of superhydrophobic layered double hydroxide films on aluminum[J]. *Angewandte chemie international edition*, 2008, 47(13): 2466-2469.
- [74] ZHOU M, PANG X, WEI L, et al. In situ grown superhydrophobic Zn-Al layered double hydroxides films on magnesium alloy to improve corrosion properties[J]. *Applied surface science*, 2015, 337: 172-177.
- [75] SERDECHNOVA M, MOHEDANO M, KUZNETSOV B, et al. PEO coatings with active protection based on in-situ formed LDH-nanocontainers[J]. *Journal of the electrochemical society*, 2017, 164(2): 36-45.
- [76] MOHEDANO M, SERDECHNOVA M, STARYKEVICH M, et al. Active protective PEO coatings on AA2024: Role of voltage on in-situ LDH growth[J]. *Materials & design*, 2017, 120: 36-46.
- [77] 梁钊源, 麻彦龙, 朱彭舟, 等. 铝锂合金酒石酸-硫酸阳极氧化膜的低能耗封闭处理研究[J]. *重庆理工大学学报(自然科学)*, 2020, 34(2): 100-106.
- LIANG Zhao-yuan, MA Yan-long, ZHU Peng-zhou, et al. Low energy-consumption sealing treatment study of tartaric-sulphuric acid anodic film on aluminum-lithium alloy[J]. *Journal of Chongqing University of Technology (natural science)*, 2020, 34(2): 100-106.
- [78] KUZNETSOV B, SERDECHNOVA M, TEDIM J, et al. Sealing of tartaric sulfuric (TSA) anodized AA2024 with nanostructured LDH layers[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(17): 13942-13952.