文章编号:1007-9629(2022)09-0917-07

金属离子浓度对Q235钢上Mg/Al-CO₃²⁻-LDH 防锈膜原位生长的影响

董必钦, 张成杰, 秦韶丰, 洪舒贤*

(深圳大学广东省滨海土木工程耐久性重点实验室,广东深圳 518060)

摘要:为延缓钢筋腐蚀,采用水热法结合尿素水解在Q235钢上原位合成了Mg/Al-CO₃²⁻-层状双金属氢氧化物(LDH)新型无机防锈膜,并研究了不同金属离子浓度的反应溶液对LDH膜钢片抗氯盐腐蚀能力的影响;采用X射线衍射(XRD)、衰减全反射傅里叶红外光谱(ATR-FTIR)及扫描电子显微镜(SEM)表征了LDH膜的物质组成和外貌结构特征,并用电化学测试评价了LDH膜的防腐性能.结果表明:在低金属离子浓度下制备的LDH膜结晶度较低,尺寸较大,膜厚度较小;高金属离子浓度时会生成富余的碳酸镁杂质,不利于LDH生长晶核活性位点的形成;而在 $c(Mg^{2+})=0.0500 \text{ mol/L}, c(Al^{3+})=0.0250 \text{ mol/L}以及 c(尿素)=0.3750 \text{ mol/L}条件下通过水热法制备的Mg/Al-CO₃²⁻-LDH膜具有较好的结晶度和致密性,对钢片腐蚀起到保护作用.$

关键词:氯离子;钢筋腐蚀;水热法;金属离子浓度;层状双金属氢氧化物

中图分类号:TG174.36 **文献标志码:**A **doi:**10.3969/j.issn.1007-9629.2022.09.005

Effect of Metal Ion Concentration on In-Situ Growth of Mg/Al-CO₃²⁻-LDH Anti-corrosion Film on Q235 Steel

DONG Biqin, ZHANG Chengjie, QIN Shaofeng, HONG Shuxian*

(Guangdong Provincial Key Laboratory of Durability of Binhai Civil Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

Abstract: A new type of Mg/Al-CO₃²⁻-layered double hydroxide(LDH) inorganic film was designed and prepared on Q235 steel in situ by the hydrothermal method with urea hydrolysis for the sake of enhancing the corrosion resistance of steel matrix especially in concrete environment. X-ray diffractometer(XRD), attenuated total reflection Fourier infrared spectroscopy(ATR-FTIR) and scanning electron microscope(SEM) were used to observe the chemical composition and structure characteristics of the LDH film. Electrochemical impedance spectroscopy and linear polarization resistance were measured to evaluate the anticorrosive performance of LDH film. The results show that the LDH film prepared under low metal ion concentration has lower crystallinity and larger size of LDH sheets with relatively lower thickness, while high metal ion concentration will generate magnesium carbonate that would limit the formation of nucleation sites for the further growth of LDH sheets. Therefore, LDH film prepared under the synthesis condition of $c(Mg^{2+}) = 0.050 0 \text{ mol/L}$, $c(Al^{3+}) = 0.025 0 \text{ mol/L}$ and c(urea) = 0.375 0 mol/L has a complete crystalline layered structure and uniform coverage on the surface of the Q235 steel substrate, which has a positive effect on the corrosion resistance of steel substrate.

Key words: chloride; steel corrosion; hydrothermal method; metal ion concentration; layered double hydroxide (LDH)

基金项目:国家自然科学基金资助项目(U1801254,52078298,51925805)

第一作者:董必钦(1975-),男,浙江温州人,深圳大学教授,博士生导师,博士.E-mail: dongbq@gmail.com

通讯作者:洪舒贤(1982-),女,福建泉州人,深圳大学副教授,博士生导师,博士.E-mail: sxhong@szu.edu.cn

收稿日期:2021-07-14;修订日期:2021-08-17

混凝土的高碱性环境会使钢筋表面钝化,对钢筋 基体具有一定的腐蚀保护作用^[1].然而,滨海混凝土结 构不可避免地受到海水冲刷以及有害物质侵蚀作 用^[2].而氯离子侵蚀易导致钢筋腐蚀,威胁结构的耐久 性^[3].氯离子侵蚀引起的钢筋腐蚀与混凝土孔溶液 的pH值和钢筋表面的氯离子浓度有关^[4].研究表明, 钢筋腐蚀发生的Cl⁻和OH⁻摩尔比n(Cl⁻)/n(OH⁻) 阈值不超过1,意味着钢筋钝化膜局部能承受的氯离 子浓度并不高^[5].因此,寻求另一种化学转化膜来提高 钢筋抗腐蚀能力是非常有意义的.

近些年,类水滑石层状双金属氢氧化物(layered double hydroxide, LDH)在金属防腐蚀领域的应用研 究受到了广泛关注^[6-7].LDH是一种片状二维材料,存 在特殊的层间吸附能力(离子交换能力)^[8].许多学者 设计并合成了层间插层为腐蚀抑制剂阴离子的LDH 化学转化膜,以达到吸附氯离子并释放腐蚀抑制剂 从而防止金属腐蚀的目的^[9].由于原位合成的LDH 膜与基材具有更强的黏结能力,原位合成的LDH膜 在防腐蚀领域具有很好的前景.然而,大量的研究主 要聚焦于在镁、铝或锌合金上原位生长出LDH膜, 对于在钢材上原位生长LDH膜的研究很少,主要是 因为在碱性条件下铁的钝化使其难以原位生长.最 近,Hong等^[10]首次通过水热法结合尿素分解实现 Mg/Al-CO₃²-LDH膜在Q235钢材上的原位生长,并 在含氯模拟混凝土孔溶液 $(n(Cl^{-})/n(OH^{-})\approx 6)$ 中 验证了其优秀的抗氯离子腐蚀能力.然而,该论文仅 探明了通过水热法在Q235钢材上原位合成LDH膜 的可行性,但在制备参数方面仍需进一步探索.研究 表明,在相同的水热环境中,不同金属离子浓度的前 驱体反应溶液会影响到LDH的成核数量和速率,从 而影响到LDH晶片的尺寸、密实度以及防锈能力^[11]. 因此,本文研究不同金属离子浓度对钢筋表面原位 生长LDH膜的形成、微观结构和抗腐蚀能力的影响.

1 试验

1.1 试样制备

钢表面原位生长的LDH膜由水热法制备;使用的 钢基材为Q235钢片,尺寸大小为15mm×15mm× 2mm,元素组成如表1所示;钢材基底的前驱体反应 溶液所用的化学试剂为硝酸铝Al(NO₃)₃·9H₂O、硝酸 镁Mg(NO₃)₂·6H₂O和尿素(H₂NCONH₂),均为化学 分析纯,购置于广东光华化学试剂厂;氯化钠NaCl,汕 头市西陇化工有限公司生产.

在原位合成LDH膜前,首先将钢材在无水乙醇

表 1 Q235 钢片的元素组成 Table 1 Elemental composition of the Q235 steel substrate

						111/ /0
Fe	С	Mn	Si	Р	S	Cr
97.640	0.195	1.560	0.570	0.023	0.004	0.008

中超声清洗5min,以去除钢材表面的油脂和杂质;接着逐级用250^{*}、500^{*}、800^{*}、1000^{*}、2000^{*}SiC砂纸对钢材进行打磨,以去除加工过程中产生的缺陷(如划 痕、凹痕)并保证所用的钢材表面一致;最后,用无水 乙醇进行超声清洗,进一步去除钢材表面的碎屑后, 干燥钢材以备用.

前驱体反应溶液为硝酸镁、硝酸铝以及尿素的混 合溶液.分别称取定量Al(NO₃)₃·9H₂O、Mg(NO₃)₂· 6H₂O和H₂NCONH₂,尿素的浓度为0.3750mol/L, 按照表2配置3组不同金属离子浓度的前驱体反应溶 液.接着,将35mL不同金属离子浓度的前驱体反应 溶液分别装至不同的50mL聚四氟乙烯内衬中,内衬 中放置聚四氟乙烯模具以固定钢片,并保证钢片垂直 放置在反应溶液中.内衬固定后,将反应釜放置在可 程序控温的匀相反应器中进行水热反应.设置参数如 下:加热温度为120℃,从室温加热至120℃的升温时 间为3h,120℃的保温时间为24h.待反应体系冷却至 室温后,取出钢材,用无水乙醇清洗其表面.干燥后, 得到表面附着白色膜的LDH膜钢片试样.根据反应 溶液浓度,合成的LDH膜钢片试样分别命名为M1、 M2、M3,如表2所示.相应的无LDH膜空白对照组钢 片命名为M0.

表 2 试样编号 Table 2 Sample number

		P	
No.	$c(Mg^{2+})/(mol \cdot L^{-1})$	$c(\mathrm{Al}^{3+})/(\mathrm{mol} \bullet L^{-1})$	$n(\mathrm{Mg}^{2+})/$ $n(\mathrm{Al}^{3+})$
M1	0.0250	0.012 5	2
M2	0.0500	0.0250	2
M3	0.0700	0.0350	2

1.2 材料表征

采用X射线衍射仪(XRD,Germany Bruker D8 Advance, CuK α),表征不同试样的晶体结构和物质 组成,其中设置的扫描时间为0.3 s,扫描步长为 0.01,扫描范围 2θ 为 5° ~70°,辐射电压和电流分别为 40 kV、40 mA.采用衰减全反射傅里叶变换红外光谱 仪(ATR-FTIR, Spectrum 100),进一步确定 LDH 膜的物质组成,扫描范围4 000~650 cm⁻¹.采用场发 射环境扫描电镜(SEM, Quanta TM 250 FEG equipped with an EDS detector),观察钢片试样表面 LDH膜正截面形貌以及LDH片的尺寸. 第9期

1.3 腐蚀测试和电化学表征

将不同反应溶液浓度下合成的LDH膜钢片试 样放置在质量分数3.5%的NaCl人造海水溶液中进 行腐蚀.利用电化学工作站对不同暴露时间的试样 进行电化学阻抗谱(EIS)和动电位极化(Tafel极化) 测试,以表征不同阶段试样的电化学腐蚀行为,并对 比不同试样的抗腐蚀能力.电化学腐蚀行为在典型 的三电极体系中测试,以暴露面积为1 cm²的试样作 为工作电极,以饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极, 以铂片作为对电极.在开始测试之前,每个试样都在 质量分数为3.5%的NaCl溶液中浸泡40min,并根 据开路电位确保系统稳定.其中,EIS在0.01 Hz~ 10 kHz的频率范围内进行测试,交流电压为10 mV; 动电位极化曲线的极化电势范围为开路稳定电位 的 ±250 mV, 扫 描 速 率 为 0.166 7 mV/s. 采 用 Simpwin软件对EIS结果进行等效电路拟合.采用 Tafel外推法将动电位极化曲线的线性段外推至腐蚀 电位(E_{corr})的交点,以此来确定每个状态下的腐蚀电 流密度(icon).每组电化学测试都进行了3个平行试 验,以确保结果的重复性,结果取平均值.

2 结果与讨论

2.1 材料表征

试样的 XRD 图谱见图 1. 由图 1 可见:钢片表面 原位生长的膜为 Mg/Al-CO²⁻LDH 膜;试样中位于 45°、65°的峰是源于 Q235钢本身;位于 11.75°的(003) 峰和 23.64°的(006)峰是 Mg/Al-CO²⁻LDH 的典型 峰,其层间距为 0.761 nm,约为 1 个碳酸根离子的尺 度大小,证明 Mg/Al-LDH 的层间阴离子为碳酸根离 子;其他 Mg/Al-CO²⁻LDH 特征峰,如(012)、(015)、 (018)、(009)反射峰,在图 1 中均有标记; XRD 峰强 度以铁基底的峰强度为基准,可以看出试样 M1 的 LDH 典型特征峰(003)很低,说明钢片表面的 LDH 膜中 LDH 片的结晶度较低,而试样 M2 和 M3 具有较 高强度的(003)峰以及较弱的铁基底峰,这说明试样 M2 和 M3 在钢片表面的 LDH 膜由结晶度较高的 LDH 片构成,其 LDH 膜更厚实;对于试样 M3,在 32.45°处还发现了碳酸镁的存在.

试样的ATR-FTIR图谱(见图2)也证实了Mg/ Al-CO²₃-LDH膜成功在钢片上原位生长合成.由图 2可见,1360、1090、786 cm⁻¹处的吸收峰分别对应 CO²₃-基团的反对称伸缩振动、平面内伸缩振动和平 面外伸缩振动;3483 cm⁻¹处出现较宽的吸收峰,对 应羟基的伸缩振动^[12].



试样的SEM图如图3所示.由图3可见:钢片打 磨后表面有明显的划痕(见图3(a));在不同浓度的 反应溶液中进行水热反应之后,钢片表面附着大小 不一的片状物质,这说明水热反应能够使钢片表面 原位生长出LDH膜,这些膜主要由LDH二维纳米片 相互交错构成.典型的LDH片呈正六边形片状,然 而本研究仅在试样M2和M3表面观察到较完整的六 边形片状,试样M1表面则附着结晶度较低的LDH 片,这是由于浓度较低的前驱体反应溶液提供的晶 核成核位点较少,有限的反应物主要为晶核生长提 供物质来源.因此,反应溶液浓度较低时,试样M1表 面的LDH片在平面尺度上远大于试样M2和M3.一 般来说,反应溶液浓度越大,晶核越多,相对的晶核尺 度越小.对于试样M2和M3,其LDH片在平面尺度上 相差不大,说明在一定的条件下,反应溶液浓度对 LDH 晶体生长的限制会有一定的上限.从表观结构 可以看出,由越大的LDH片构成的LDH膜中,LDH 片与片之间的孔和缺陷越大(如图3(b)所示).而对 于试样 M2 和 M3,由于 LDH 片尺度相近,两者的 LDH膜更为致密.除此之外,试样M3的LDH膜表面 有碳酸镁生成,这与XRD结果一致.这可能是由于在







高浓度反应溶液环境中,水热反应速率更大,尿素水 解产生的碱性环境以及提供碳酸根离子的过程更加 剧烈,打破了原本镁离子掺和到LDH前驱体晶核的 反应平衡,并产生一部分碳酸镁沉淀.

对试样进行面扫描能谱分析(EDS),结果见图 4. 由图4可以看出,钢片表面的LDH膜主要由碳、 氧、镁和铝元素构成.对于试样M1、M2、M3来说, 镁/铝元素原子比大约为2,这与前驱体反应溶液设 计的镁/铝离子摩尔比一致,说明反应溶液浓度的大 小对LDH膜的化学组成影响并不大.试样M1~M3 中O原子含量较高,这主要是由于LDH中羟基(一OH) 与金属离子成键,另外,部分的氧、碳元素主要是由 LDH层间的插层碳酸根离子贡献.这说明钢片表面 的LDH膜为[Mg4Al2(OH)12]CO3⁻·nH2O,即Mg/ Al-CO3⁻-LDH,这与设计的初衷一致.

2.2 防腐性能

为了研究 Mg/Al-CO₃²⁻-LDH 膜对钢片抗腐蚀 能力的影响,将试样暴露于质量分数为3.5%的NaCl 溶液中40 min,待开路电位稳定后再进行 EIS 测试, 结果见图 5.由图 5(a)可见,试样 M0的 Nyquist 曲线 中呈现出明显较小的容抗弧,这意味着由于暴露在 氯离子侵蚀环境中,试样 M0的暴露面很容易直接受 到氯离子的侵蚀,活化反应速率较大,腐蚀发生的可 能性较大.相反,原位生长 LDH 膜的试样 M1~M3 具有更大半径的容抗弧,暗示 Mg/Al-CO²₃-LDH 膜 钢片具有很好的抵抗氯离子腐蚀能力,降低了钢与 含氯电解质间的活化反应.从图 5(b)中低频处的阻 抗模量可以发现,由于 Mg/Al-CO²₃-LDH 膜的保 护,试样 M2在 10 Hz 时的阻抗模量(|Z|)约为空白试 样 M0 的 9倍.在低频时,测试暴露面主要表现为电 阻特性,更大的阻抗模量值意味着暴露面发生电荷 转移的难度更大,说明 Mg/Al-CO²₃-LDH 膜钢片具 有积极有效的抗腐蚀能力.

根据上述分析,使用2个独立的等效电路(见图6) 对获得的EIS数据进行拟合分析.在给出的等效电路 模型中:*R*_s表示正极和负极之间的溶液电阻;*R*_{LDH}表示 LDH层中微孔或毛细管通道中电解质的总电阻;*R*_c 表示电荷转移电阻,它是评估目标物体电化学腐蚀行 为的极为重要的指标;CPE_{LDH}、CPE_d(CPE表示常相 位角元件)分别对应于LDH层与溶液界面的非理想 电容和溶液(或LDH层)与钢表面双电层的非理想电 容.应该注意的是,在2个模型中,均以CPE 替代理想 电容(*C*),主要考虑到工作电极表面的不均匀性.

图 6(a)中具有 1个时间常数(以电容器数量表征)的等效电路模型可用于对试样 M0的 EIS 数据进行拟合.对于具有 LDH 膜的试样 M1~M3 试样, EIS 结果可以由另一个具有 2个时间常数的等效电路模型拟合,如图 6(b)所示.在中频处,时间常数主要归



图 6 等效电路模型 Fig. 6 Equivalent circuit model

(a) M0

 $R_{\rm ct}$

(b) M1-M3

因于 CPE_{LDH} 及 R_{LDH}. 电化学腐蚀行为(CPE_{dl}和 R_{ct})与 低频下的另一个时间常数有关. 通过使用给定的等 效电路,可以获得电化学参数拟合结果,如表3 所示.

从表3可以看出:试样 M1~M3相应钢片界面的 等效 CPE 元件导纳 Y和 CPE 元件指数 n 值较低,这 表明 Mg/Al-CO₃²⁻-LDH 膜的形成可能会影响钢片 表面粗糙度;试样 M1~M3的 $R_{\rm et}$ 值明显高于试样 M0 的 $R_{\rm et}$ 值,这表明 Mg/Al-CO₃²⁻-LDH 膜钢片具有很好 的抗氯离子腐蚀能力,限制了氯离子的侵蚀及钢片 基底界面的物质传输行为.

表 3 电化学参数拟合结果 Table 3 Fitting results of the electrochemical parameters

No. $R_{\rm s}/(s$	$D_{1}/(0 - m^{-2})$	CPE _{ldh}		$R_{ m LDH}/({ m k}\Omega{f \cdot}$	CPE _{dl}		$D_{1}/(10^{-10})$
	$K_{\rm s}/(\Omega \cdot {\rm cm})$	$\overline{Y/(10^{-5} \cdot \Omega \cdot \mathrm{cm}^{-2} \cdot \mathrm{s}^n)}$	п	cm^{-2})	$Y/(10^{-5} \cdot \mathbf{\Omega} \cdot \mathrm{cm}^{-2} \cdot \mathrm{s}^n)$	п	$R_{\rm ct}/({\rm K}\Omega \cdot {\rm cm})$
M0	29.66				55.04	0.8967	1.655
M1	29.10	26.310	1.0000	30.12	78.56	0.8110	6.156
M2	33.79	7.079	0.7957	44.09	120.44	0.6595	10.540
M3	32.93	12.580	0.7462	32.14	96.24	0.7488	5.564

为了进一步研究不同金属离子浓度制备的 Mg/ Al-CO²⁻-LDH 膜钢片的腐蚀行为,在3.5% NaCl溶液 中浸泡 2 h 后 对各试样进行了动电位极化测试,得到 特征极化曲线,见图 7.在典型的极化曲线中,较低的 腐蚀电流密度对应较低的腐蚀速率以及更好的抗腐 蚀能力.由图 7 可见,在3.5% NaCl溶液中浸泡 2 h 后, 各试样腐蚀电位大小排序为: M2>M3>M1>M0.



图 7 试样在 3.5% NaCl溶液中浸泡 2 h 后的特征极化曲线 Fig. 7 Tafel diagrams of samples in 3.5% NaCl solution for 2 h

表4列出了试样的腐蚀电位(E_{corr})和腐蚀电流密度(i_{corr}).由表4可见,试样M2的腐蚀电流密度最低, 表4 试样在3.5%NaCl溶液中浸泡2h后的腐蚀电位和腐蚀电流密度 Table 4 E_{corr} and I_{corr} of samples in 3.5%NaCl solution for 2 h

No.	$E_{ m corr}/{ m V}$	$i_{ m corr}/(\mu { m A}{ullet}{ m cm}^{-2})$
M0	-0.693	12.4070
M1	-0.506	9.5314
M2	-0.311	1.9188
M3	-0.425	2.2527

表明其抗腐蚀能力最佳.

3 结论

(1)通过水热法结合尿素水解,在 $c(Mg^{2+})=$ 0.025 0~0.070 0 mol/L、 $c(Al^{3+})=0.012$ 5~0.035 0 mol/L离子浓度范围内,均能成功在Q235 钢材上原位合成Mg/Al-CO₃²⁻LDH膜.

(2)在低金属离子浓度下制备的LDH膜结晶度 较低,而高浓度下会生成碳酸镁杂质,形成不利位点. 因此在镁离子浓度为0.0500mol/L、铝离子浓度为 0.0250mol/L以及尿素浓度为0.3750mol/L的合 成条件下,原位生长的LDH膜更均匀致密.

(3)LDH 膜钢片在氯离子环境、模拟海砂混凝 土环境下,均表现出良好的抗腐蚀能力,并在长期的 氯离子侵蚀下仍保持一定的抗腐蚀能力.抗腐蚀能 力最佳的合成浓度条件为:镁离子浓度为0.0500 mol/ L、铝离子浓度为0.0250 mol/L 以及尿素浓度为 0.3750 mol/L.这与LDH膜的物理性质和化学组成 有关.

参考文献:

[1] LUO H, SU H Z, DONG C F, et al. Electrochemical and passivation behavior investigation of ferritic stainless steel in alkaline environment[J]. Construction and Building Materials, 2015, 96:502-507.

```
[2] 贺鸿珠,范立础,史美伦.海水对不同强度混凝土中钢筋腐蚀的
影响[J].建筑材料学报,2004,7(3):291-294.
HE Hongzhu, FAN Lichu, SHI Meilun. Influence of seawater on
the corrosion of rebar in the concretes with different strength grade
[J]. Journal of Building Materials, 2004,7(3):291-294. (in
Chinese)
```

[3] 夏宁,于孝明,任青文.混凝土结构耐久性研究现状[J].水利水

电科技进展,2005,25(4):63-66,70.

XIA Ning, YU Xiaoming, REN Qingwen. Current situation of research on durability of concrete structures [J]. Advances in Science and Technology of Water Resources, 2005, 25(4): 63-66,70. (in Chinese)

- [4] YOON S, MOON J, BAE S, et al. Chloride adsorption by calcined layered double hydroxides in hardened Portland cement past[J]. Materials Chemistry and Physics, 2014, 145(3):376-386.
- [5] 孙丛涛,刘诗群,牛获涛,等.干湿循环条件下钢筋腐蚀的临界 氯离子浓度[J].建筑材料学报,2016,19(2):385-389.
 SUN Congtao, LIU Shiqun, NIU Ditao, et al. Critical chloride concentration of rebar corrosion under dry-wet cycles[J]. Journal of Building Materials, 2016, 19(2):385-389. (in Chinese)
- [6] CAO Y H, DONG S G, ZHENG D J, et al. Multifunctional inhibition based on layered double hydroxides to comprehensively control corrosion of carbon steel in concrete [J]. Corrosion Science, 2017, 126:166-179.
- [7] ZUO J D, LI H B, DONG B Q, et al. Mechanical properties and resistance to chloride ion permeability of epoxy emulsion cement mortar reinforced by glass flake[J]. Construction and Building

Materials, 2017, 155:137-144.

- [8] YANG Z X, POLDER R, MOL J M C, et al. The effect of two types of modified Mg-Al hydrotalcites on reinforcement corrosion in cement mortar[J]. Cement and Concrete Research, 2017, 100: 186-202.
- [9] XU J X, SONG Y B, ZHAO Y H, et al. Chloride removal and corrosion inhibitions of nitrate, nitrite-intercalated Mg-Al layered double hydroxides on steel in saturated calcium hydroxide solution [J]. Applied Clay Science, 2018, 163:129-136.
- [10] HONG S X, QIN S F, LIU Z M, et al. Enhanced corrosion resistance and applicability of Mg/Al-CO₃²⁻ layered double hydroxide film on Q235 steel substrate [J]. Construction and Building Materials, 2021, 276;122-134.
- WANG Q, HARA D O. Recent advances in the synthesis and application of layered double hydroxide(LDH) nanosheets[J]. Chemical Reviews, 2012, 112(7):4124-4155.
- [12] YANG Y M, ZHAO X F, ZHU Y, et al. Transformation mechanism of magnesium and aluminum precursor solution into crystallites of layered double hydroxide [J]. Chemistry of Materials, 2012, 24(1):81-87.