

文章编号:1007-9629(2023)03-0259-07

碱源对钢表面原位生长 LDH 抗腐蚀膜的影响

董必钦, 陈沛榆, 肖冰心, 赵 萌, 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:为提升建筑用钢抗腐蚀性能,采用水热法在钢表面原位生长 Co-Al-CO_3^{2-} 层状双金属氢氧化物 (LDH) 防锈膜,并研究了尿素、碳酸钠、碳酸氢钠作为碱源对反应体系的影响,揭示了钢表面生长 LDH 膜的关键因素.同时,对不同尿素浓度下生长的 LDH 膜微观结构进行了对比,结合电化学法表征了 LDH 膜的抗腐蚀性能,分析了尿素浓度的影响规律.结果表明:尿素作为碱源时才能在钢上原位生长 LDH;尿素在常温下呈中性, Al^{3+} 水解形成无定形氢氧化铝沉积在钢表面作为 LDH 晶核;反应温度升高后尿素会水解使溶液呈碱性,利于 LDH 晶核生长成膜;当尿素浓度较低时, LDH 片尺寸较大,膜有较多孔洞;当尿素浓度较高时, LDH 片尺寸较小但会相互挤压产生裂纹;当尿素浓度为 0.375 mol/L 时, LDH 膜生长致密,并具有良好抗腐蚀性能.

关键词: 钢筋腐蚀;层状双金属氢氧化物;碱源;尿素浓度;原位生长机理

中图分类号: TG174.36

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.1007-9629.2023.03.006

Effect of Alkali Source on In-Situ Growth of LDH Anti-corrosion Film on Steel Surface

DONG Biqin, CHEN Peiyu, XIAO Bingxin, ZHAO Meng, HONG Shuxian*

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

Abstract: The Co-Al-CO_3^{2-} layered double hydroxide (LDH) anti-corrosion film was formed in-situ on the surface of steel by hydrothermal method to improve the corrosion resistance of building steel. Effect of urea, sodium carbonate and sodium bicarbonate as alkali sources on the reaction system was studied to reveal the key factors of growing LDH film on steel surface. In addition, the microstructures of LDH films grown under different urea concentrations were compared and the corrosion resistance of LDH films was characterized by electrochemical method to analyze the effect of urea concentration. The results show that LDH can be in-situ grown on steel surface only when urea is used as the alkali source. Urea is neutral at room temperature, and Al^{3+} is hydrolyzed to form amorphous aluminum hydroxides which are deposited on steel surface as LDH crystal nuclei. The hydrolysis of urea accelerates when the reaction temperature increases. Therefore, the alkaline environment of the solution causes LDH nuclei to grow into films. What's more, the LDH sheets prepared under low urea concentration have more pores and larger size of LDH sheets; while the LDH sheets prepared under high urea concentration have smaller size and will squeeze each other to crack. The LDH film prepared under urea concentration of 0.375 mol/L grows compactly and has satisfied corrosion resistance.

Key words: steel corrosion; layered double hydroxide (LDH); alkali source; urea concentration; in-situ growth mechanism

收稿日期: 2022-01-18; 修订日期: 2022-03-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (U1801254, 52078298, 52122907)

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, 深圳大学教授, 博士生导师, 博士. E-mail: sxhong@szu.edu.cn

土木工程的建筑用钢易被腐蚀,严重危害了中国基础设施的使用和经济的发展^[1-2].增强建筑用钢的抗腐蚀性能,研究提高钢筋混凝土结构和钢结构的耐久性,对于建筑结构的可持续性具有重大现实意义和经济价值^[3].涂层法是增强钢筋抗腐蚀性能的普遍方法,但是有机涂层易老化,难以达到长期保护的效果.因此,研究可以提升钢材抗腐蚀性能的无机涂层显得十分必要.

层状双金属氢氧化物(LDH)是一种类似于水滑石结构的物质^[4],可以在金属基底表面原位生长形成致密的防腐蚀膜^[5].采用水热法原位生长LDH时,只有当金属基底表面活化后,LDH晶核才可以沉积在基底上进而结晶成膜^[6].根据金属基底活化的要求和LDH层间阴离子的需要,可以添加一定浓度的碱溶液作为碱源来改变反应体系的pH值,以满足LDH原位生长的条件.学者将尿素^[7]和碳酸钠^[8]作为碱源在镁、铝及其合金表面原位生长LDH抗腐蚀膜,但很少有研究提及LDH膜在钢材表面的原位生长. Hong等^[9]通过添加尿素作为碱源,采用水热法在Q235钢表面原位生长了具有 CO_3^{2-} 插层的Mg-Al-LDH膜,利用LDH层间阴离子吸附顺序特征($\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{OH}^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$)及其致密的结构,实现了对氯离子的化学排斥与物理阻隔,体现出良好的抗腐蚀性能和建筑用钢阻锈的应用潜力.但LDH膜在钢表面原位生长的机理以及尿素在LDH

生长过程中的作用尚未得知.通过研究碱源对钢基底和反应体系的影响,可得到LDH在钢表面原位生长的关键因素,有助于改进LDH膜的抗腐蚀性能.

本文采用水热法制备 Co-Al-CO_3^{2-} -LDH抗腐蚀膜,研究尿素、碳酸钠和碳酸氢钠作为不同碱源对LDH原位生长的影响,揭示LDH生长机理以及尿素在LDH生长过程中的作用.同时,分析尿素浓度对LDH生长和抗腐蚀性能的影响规律.

1 材料与方法

1.1 原材料和样品制备

Q235钢片的尺寸为 $15\text{ mm} \times 60\text{ mm} \times 2\text{ mm}$,依次用240#,500#,1 000#,2 000#的SiC砂纸对钢片进行打磨,以去除表面的钝化膜.反应试剂为六水合硝酸钴、九水合硝酸铝、尿素(urea)、碳酸钠(Na_2CO_3)和碳酸氢钠(NaHCO_3),均为分析纯.试验用水为去离子水(DI).

采用水热法制备在钢表面原位生长的LDH膜,样品编号见表1,其中S0为无LDH膜的空白对照组钢片.将干燥的Q235钢片斜靠在装有70 mL反应溶液的反应釜聚四氟乙烯内衬中,先在前3 h内将反应温度从 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 升至 $120\text{ }^\circ\text{C}$,再在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下恒温反应24 h.然后将钢片取出,用无水乙醇洗涤,充分干燥后待用.此外,还将样品S1、S2和S3分别在升温1、2、3 h后取出,以研究LDH膜的生长机理.

表1 样品编号
Table 1 Sample number

Sample	$c(\text{Co}^{2+})/$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$c(\text{Al}^{3+})/$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$c(\text{urea})/$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$c(\text{NaHCO}_3)/$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$c(\text{Na}_2\text{CO}_3)/$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	Volume of DI/ mL
S0	0	0	0	0	0	0
S1	0.050	0.025	0.375	0	0	70
S2	0.050	0.025	0	0.375	0	70
S3	0.050	0.025	0	0	0.375	70
M1	0.050	0.025	0.188	0	0	70
M2	0.050	0.025	0.375	0	0	70
M3	0.050	0.025	0.563	0	0	70

1.2 试验方法

1.2.1 材料表征

采用德国Bruker公司生产的X射线衍射仪(XRD, $\text{CuK}\alpha$)对不同样品表面晶体结构进行表征,扫描范围 $5^\circ \sim 70^\circ$.采用美国FEI公司生产的Quanta TM 250 FEG扫描电子显微镜(SEM)和中国AOSVI公司生产的AO-HD228S光学显微镜分别观察不同样品的微观、宏观形貌.采用中国科迪达公司生产的CT-6023笔式pH计来测定反应溶液的pH

值.采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, PerkinElmer Optima 7000DV,美国)分析升温阶段反应溶液中的金属元素质量浓度.

1.2.2 腐蚀测试和电化学表征

电化学测试选用Parstat MC型电化学工作站.电化学测试的电极系统采用三电极模式:样品为工作电极,暴露面积约为 1 cm^2 ;铂片为对电极;饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极.腐蚀介质采用质量分数为3.5%的NaCl溶液.先把样品浸泡在NaCl溶液

中,测试开路电位,待开路电位稳定后再进行动电位极化测试,极化电势范围为开路稳定电位的 ± 250 mV,扫描速率为 0.167 mV/s. 电化学测试所得极化曲线数据采用Cview软件进行拟合和分析.

2 结果与讨论

2.1 LDH膜的材料表征和生长机理探究

各样品的XRD图谱如图1所示.由图1可见:在样品S0中能观察到 42.96° 处铁的氧化物特征峰和 44.56° 处铁的特征峰;样品S3的XRD图与空白样品相似,只有钢基底的特征峰;样品S2中除钢基底的特征峰外,还在 23.47° 和 32.35° 处出现碳酸钴的特征峰;样品S1中除钢基底的特征峰外,在 11.60° 、 23.45° 处还具有明显的LDH(003)及(006)晶面的特征峰^[10],以及LDH其他特征峰,这说明采用尿素作为碱源可以成功在钢片表面原位生长出LDH膜.

图2为各样品的SEM图.由图2可见:空白钢片表面仅有打磨的划痕;在样品S1表面,典型的呈六边形片状结构的LDH垂直交叉生长,形成致密的LDH膜,覆盖在钢基底表面;样品S2表面铺满了块状物质,由图1的XRD结果可知这是碳酸钴晶体;样品S3在水热反应结束后仅有打磨的划痕,这与空白钢片表面类似.综上,只有以尿素作为碱源,样品才能成功生长出LDH膜,这和图1中XRD结果一致.

为了探究以尿素作为碱源时LDH膜在钢片表面的原位生长机理,追踪了3种体系在反应过程中的

内部环境和物质变化,结果见图3.图3(a)给出了3种反应溶液的pH值变化.由图3(a)可见:对于样品S2和S3,溶液的pH值在3 h升温时间内基本保持稳定状态,分别在9.3和7.1左右;对于样品S1,溶液pH值在升温2 h内从3.8下降到2.8,3 h时则上升到5.8,反应27 h后,溶液pH值为8.7.即样品S1在前期3 h升温过程中,溶液pH值先下降后上升,反应温度达到 120°C 并保温24 h过程中,溶液pH值慢慢升高最后保持在碱性.

图3(b)为3种样品在升温2 h后的XRD图谱.由图3(b)可见:样品S3中除了钢基底的特征峰外,没有检测到其他的特征峰;样品S2中观察到碳酸钴的特征峰,这与图1结果一致;样品S1中除了观察到钢基底的特征峰外,还在 $8^\circ\sim 10^\circ$ 处发现了无定形氢氧化铝的宽峰(如箭头所示)^[11].

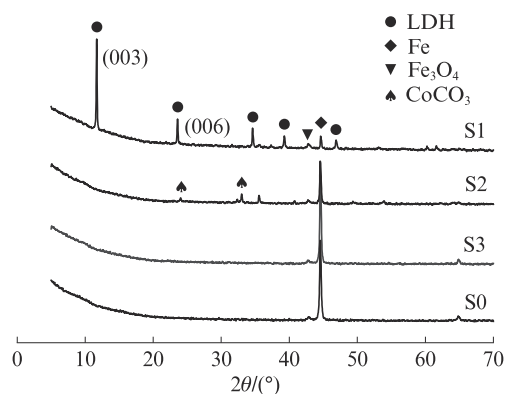


图1 各样品的XRD图谱

Fig. 1 XRD patterns of samples

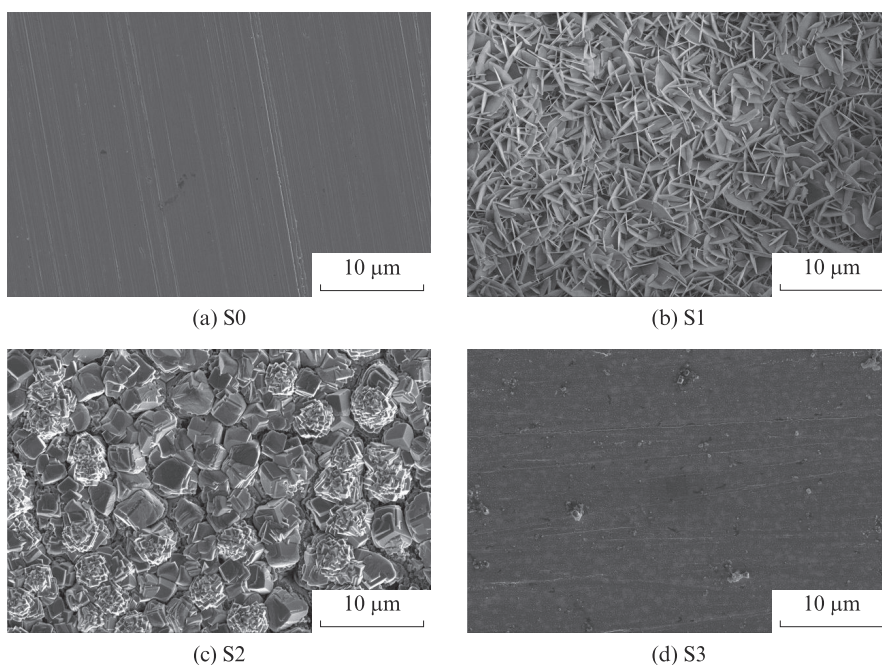


图2 各样品的SEM图

Fig. 2 SEM images of samples

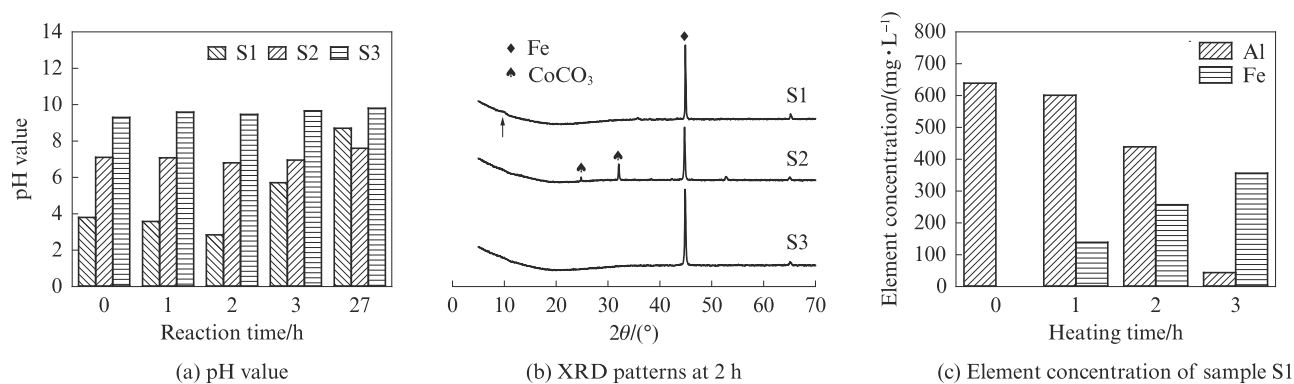


图3 3种体系在反应过程中的内部环境和物质变化
Fig. 3 Internal environment changes of substances in three alkali source reaction systems

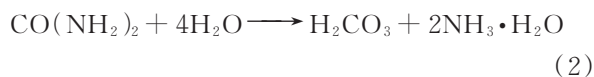
图3(c)为添加尿素的反应溶液(样品S1)在3 h升温时间内Fe和Al元素的质量浓度变化.由图3(c)可见:对于样品S2和S3,经测定其溶液中Al元素质量浓度在3 h内基本没有变化,约为635 mg/L,且在这2种反应体系内检测不到Fe元素;样品S1中可以明显观察到Al元素质量浓度在3 h内从638 mg/L下降到44 mg/L,证明溶液中Al元素质量浓度随着反应时间的增加而减少;体系在升温1 h后可以检测到Fe元素,并且Fe元素质量浓度在3 h内随着反应时间的增加而增加.

对于以尿素作为碱源的体系,在反应温度升到60 °C前,尿素水溶液呈中性.此时反应溶液中Al³⁺水解使得溶液呈酸性,钢在酸性的体系内会被刻蚀,反应方程式如下:



反应2 h时,温度的升高有利于Al³⁺的水解,而造成体系内pH值的持续降低,这时Fe离子也进一步溶出,由图3(b)可知Al³⁺水解产生的无定形氢氧化铝会沉积在钢片表面.

尿素在反应2 h后(反应温度为60 °C)开始水解,反应方程式如下:



碳酸在高温溶液里不稳定易分解成CO₃²⁻.尿素水解产生的CO₃²⁻及OH⁻可以为LDH提供层间阴离子及其生长所需的碱性环境^[12].反应3 h后,温度的升高会促进尿素水解,此时体系内的pH值也不断升高.升温3 h内,由图3(c)可知钢基底在酸性环境中不断被刻蚀导致Fe离子溶出,Al³⁺也不断水解形成无定形氢氧化铝,覆盖在钢基底表面,为LDH生长提供初始晶核.随反应温度升高、尿素水解和pH值增加,LDH得以在钢表面结晶生长并形成致密的抗腐蚀膜.而以碳酸钠和碳酸氢钠作为碱源的体系在

前期3 h内呈碱性,无法对钢片进行刻蚀,不能使无定形氢氧化铝沉积在钢表面,故而LDH无法在钢表面原位生长.因此,尿素在常温下呈中性,Al³⁺水解形成酸性环境而刻蚀钢片,这是LDH得以在钢片表面原位生长的关键因素.

2.2 尿素浓度对LDH膜生长及防腐性能的影响

以尿素作为碱源时才能成功在钢表面原位生长LDH.但是,尿素浓度不同,尿素水解时产生的OH⁻浓度会有差异,反应溶液的pH值也会有所差别.反应体系内pH值的不同会影响LDH结晶成膜的情况,因此需要对尿素浓度进行研究以得到其影响规律.图4显示了不同尿素浓度样品在升温阶段和反应结束的pH值.由图4可见:在反应时间为2 h前,3种尿素浓度的反应溶液pH值基本持平,并且由于Al³⁺的水解,pH值逐渐降低;反应时间为3 h时,反应温度为90 °C,样品M1的反应溶液pH值最低,为4.2,样品M2和M3的反应溶液pH值分别为5.7、5.9;水热反应后,3种尿素浓度的反应溶液pH值分别为7.5、8.7和9.8.反应2 h时,尿素未水解,3种反应溶液的Al³⁺浓度相同,因此pH值无明显差异.尿素水解后,反应溶液中尿素浓度越高,溶液pH值也越高.这是因为

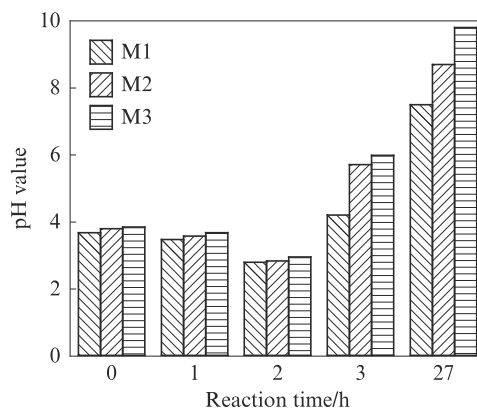


图4 不同尿素浓度样品在升温阶段和反应结束的pH值
Fig. 4 pH values of samples with different urea concentrations during the heating stage and the end of the reaction

尿素在高温下水解呈碱性,尿素浓度越高,水解得到的 OH^- 越多,pH值越高。

不同尿素浓度下所得样品的XRD图谱见图5。由图5可见,3种尿素浓度下制备的样品都在 11.60° 、 23.45° 处具有明显的LDH(003)和(006)晶面特征峰,且在 34.53° 、 39.22° 和 46.85° 处具有LDH其他特征峰,与图1中样品S1的XRD结果相一致。结果表明这3种尿素浓度都能成功使LDH在钢片表面原位生长。

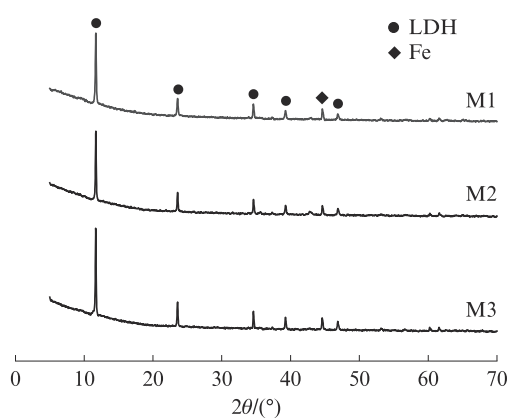


图5 不同尿素浓度下所得样品的XRD图谱
Fig. 5 XRD patterns of samples under different urea concentrations

图6展示了不同尿素浓度下所得样品的SEM图。由图6可见:样品M1生长出的LDH片尺寸较大,约为 $4\sim 5\ \mu\text{m}$,片与片之间的孔隙较大,薄膜不致密;样品M2中LDH片尺寸减小,约为 $2\sim 3\ \mu\text{m}$,此时LDH片相互交错,片间的孔隙较小,薄膜较为致密;样品M3中LDH片尺寸减小至 $1\ \mu\text{m}$ 左右。综上,随着尿素浓度的增加,LDH片的尺寸减小,薄膜致密度增加,这是因为尿素浓度增加使得早期生成的LDH晶核较多,晶核相互碰撞,生长受到其周边粒子的制约,使得LDH片没有进一步生长的空间,只有孔隙处的粒子能够继续生长。然而,钢基底上生长较多且细小的LDH可能会导致薄膜的剥离,形成缺陷^[13]。

图7为空白钢片和不同尿素浓度下所得样品的

光学显微镜图。由图7可见:空白钢片表面仅有打磨后的竖向划痕;样品M1表面为浅黄色薄膜,有较多黑色孔洞(见图7(b)中插图);样品M2表面的LDH膜覆盖完整,且未发现缺陷;样品M3表面为深黄色的薄膜,但是薄膜上出现较多白色的裂纹(见图7(d)中插图)。结合图6可知:当尿素浓度较低时,LDH片尺寸大而数量少,宏观上钢片表面LDH膜覆盖不完全;当尿素浓度过高时,LDH片生长相互制约发生挤出现象,宏观上会使LDH膜产生裂纹;当尿素浓度为 $0.375\ \text{mol/L}$ 时,LDH片相互交错堆叠,宏观上钢片上生长的LDH膜最为均匀致密,能很好地覆盖整个钢片表面。

为了研究不同尿素浓度下所得LDH膜的抗腐蚀性能,在质量分数为3.5%的氯化钠溶液中对3种样品进行电位动力极化测试。图8为不同尿素浓度下制备的样品极化曲线图,表2为相应极化曲线的拟合数据。由表2可知:样品M2腐蚀电位最高,样品M3腐蚀电位最低;不同尿素浓度的样品中,腐蚀电流密度排序为 $\text{M2} < \text{M1} < \text{M3}$ 。在极化曲线测试中,较低的腐蚀电流密度意味着更低的腐蚀速率,从而有更好的抗腐蚀性能。尿素浓度较低时,尿素水解产生的 OH^- 浓度较低,样品M1在反应结束时溶液pH值只有7.5(见图4),这意味着LDH生长所需的碱性环境不足。由图6可知尿素浓度较低时LDH片尺寸较大,片间空隙较大,由图7可知样品M1的LDH薄膜有较多孔洞,因此,其抗腐蚀性能较差。尿素浓度较高时,尿素水解产生的 OH^- 较多(图4中样品M3在反应结束时溶液pH值为9.8),由图6可知此时生长的LDH片尺寸最小;但是LDH片数量太多并且相互之间会挤压,由图7可知挤压会造成较多的裂纹,使得薄膜整体覆盖效果最差,从而导致其抗腐蚀效果最差。当尿素浓度为 $0.375\ \text{mol/L}$ 时,样品M2溶液反应后pH值为8.7(见图4),LDH片可以在钢片表面生长得更加致密完全,缺陷较少,达到3个样品中最好的抗腐蚀效果。

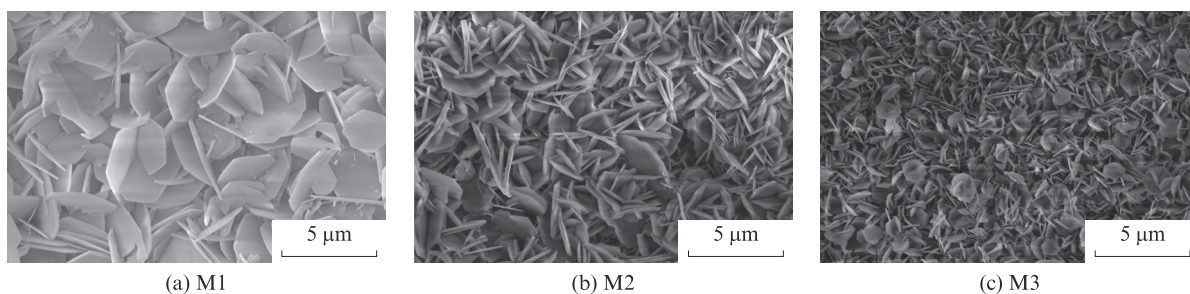


图6 不同尿素浓度下所得样品的SEM图
Fig. 6 SEM images of samples under different urea concentrations

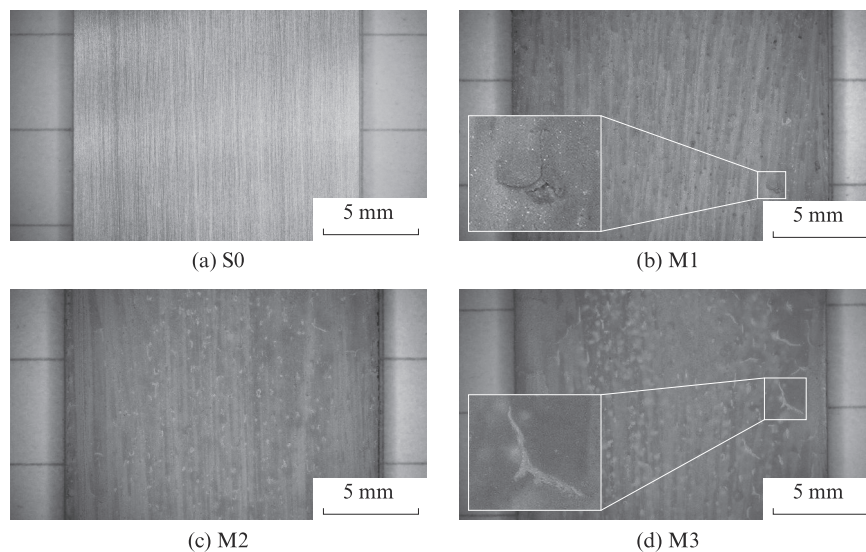


图7 空白钢片和不同尿素浓度下所得样品的光学显微镜图

Fig. 7 Optical microscope images of blank steel and samples under different urea concentrations

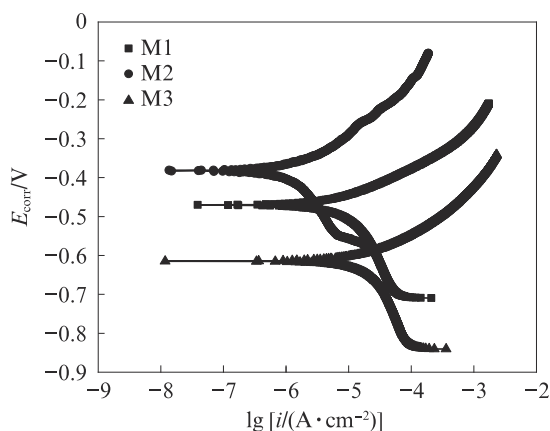


图8 不同尿素浓度样品的极化曲线图

Fig. 8 Polarization curves of samples with different urea concentrations

表2 不同尿素浓度样品的 Tafel 拟合数据

Table 2 Tafel fitting data of samples with different urea concentrations

Sample	$c(\text{urea})/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$i_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
M1	0.186	-470.5	9.02
M2	0.375	-381.5	1.20
M3	0.563	-615.2	31.53

3 结论

(1)以尿素作为碱源,采用水热法在钢表面成功原位生长出 Co-Al-CO_3^{2-} -LDH膜.而以碳酸钠、碳酸氢钠作为碱源时均不能在钢表面原位生长出 LDH膜.

(2)以碳酸钠和碳酸氢钠作为碱源的反应体系一直呈碱性,无法活化钢基底使 LDH 晶核沉积;而尿素在常温下呈中性,不会影响 Al^{3+} 水解对钢基底的

刻蚀,从而使 LDH 晶核沉积在钢表面,这是 LDH 膜可以在钢表面原位生长的关键因素.

(3)LDH膜在钢表面原位生长机理为:前期 Al^{3+} 水解产生的酸性环境对钢表面产生刻蚀,后期温度升高尿素水解形成碱性环境并提供 CO_3^{2-} 使 LDH 晶核生长成膜.

(4)尿素浓度会影响 LDH 膜的生长情况和防腐蚀效果.在低尿素浓度下制备的 LDH 膜致密度较差,在高尿素浓度下制备的 LDH 膜由于微粒太多会产生挤压从而导致薄膜产生裂纹.在 3 种尿素浓度中,当尿素浓度为 0.375 mol/L 时,LDH 膜生长得均匀致密,有良好的抗腐蚀性能.

参考文献:

- [1] 贺鸿珠,范立础,史美伦.海水对不同强度混凝土中钢筋锈蚀的影响[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)
- [2] 洪乃丰.混凝土中钢筋腐蚀与结构物的耐久性[J].公路,2001(2):66-69.
HONG Naifeng. Corrosion of steel in concrete and structure durability[J]. Highway, 2001(2):66-69. (in Chinese)
- [3] 肖建庄.可持续混凝土结构导论[M].北京:科学出版社,2017:3-16.
XIAO Jianzhuang. An introduction to sustainable concrete structures[M]. Beijing: Science Press, 2017:3-16. (in Chinese)
- [4] 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.
- [5] CHEN J, WU L, DING X X, et al. Effects of deformation processes on morphology, microstructure and corrosion resistance of LDHs films on magnesium alloy AZ31[J]. Journal of Materials Science and Technology, 2021, 64:10-20.
- [6] CHEN J, SONG Y W, SHAN D Y, et al. Study of the in situ growth mechanism of Mg-Al hydrotalcite conversion film on AZ31 magnesium alloy[J]. Corrosion Science, 2012, 63:148-158.
- [7] ZENG R C, LIU Z G, ZHANG F, et al. Corrosion resistance of in-situ Mg-Al hydrotalcite conversion film on AZ31 magnesium alloy by one-step formation [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(6):1917-1925.
- [8] ROTO R, YU L, VILLEMURE G. Effect of potential cycling in basic solutions on the structure of Ni-Al layered double hydroxide films[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2006, 587(2):263-268.
- [9] HONG S X, QIN S F, DONG B Q, et al. Enhanced corrosion resistance and applicability of $\text{Mg}/\text{Al}-\text{CO}_3^{2-}$ layered double hydroxide film on Q235 steel substrate[J]. Construction and Building Materials, 2021, 276:122-134.
- [10] 朱凯,唐大全,黄亚东,等. $\text{ZnMgAl}-\text{CO}_3$ -LDHs的沥青阻燃抑烟性能与机理分析[J]. 建筑材料学报, 2019, 22(4):599-605.
- ZHU Kai, TANG Daquan, HUANG Yadong, et al. Mechanism of flame and smoke retardancy of asphalt with $\text{ZnMgAl}-\text{CO}_3$ -LDHs[J]. Journal of Building Materials, 2019, 22(4):599-605. (in Chinese)
- [11] 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.
- [12] LÜ Z, ZHANG F Z, LEI X D, et al. In situ growth of layered double hydroxide films on anodic aluminum oxide/aluminum and its catalytic feature in aldol condensation of acetone[J]. Chemical Engineering Science, 2008, 63(16):4055-4062.
- [13] IQBAL M A, FEDEL M. Effect of operating parameters on the structural growth of ZnAl layered double hydroxide on AA6082 and corresponding corrosion resistance properties[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2019, 16(5):1423-1433.