文章编号:1007-9629(2024)05-0454-07

基于电沉积水热法的钢表面 Mg-Al-NO₃-LDH 膜 原位生长制备及沉积电位优化

董必钦, 陈家濠, 陈沛榆, 刘文杰, 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:为提升建筑用钢的耐久性,通过电沉积法在钢表面形成层状双氢氧化物(LDH)晶核,再通过 水热反应让LDH晶核生长成形成致密的Mg-Al-NO₃-LDH膜,分析了电沉积电位对钢基底表面 LDH膜生长的影响,讨论了LDH膜的形成机理.结果表明,当电沉积电位为-1.4 V(相对于Ag/ AgCl电极)时,LDH纳米片聚集堆叠致密,形成的LDH膜结构最为密实,实现了对钢基底良好的锈 蚀防护.

关键词:LDH薄膜;碳钢;电沉积法;腐蚀防护;电沉积电位 中图分类号:TU503 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2024.05.010

In Situ Growth and Deposition Potential Optimization of Mg-Al-NO₃-LDH Film on Steel Surface Based on Electrodeposition Hydrothermal Method

DONG Biqin, CHEN Jiahao, CHEN Peiyu, LIU Wenjie, HONG Shuxian*

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

Abstract: To improve the durability of construction steel, the layered double hydroxide(LDH)crystal nucleus was formed in the steel surface through electrical deposition method. The LDH continued to grow into a dense Mg-Al-NO₃-LDH film through water heat reaction. The effect of the electric sediment voltage on the growth of the LDH film on the surface was analyzed and the mechanism of LDH membrane was discussed. The results show that when the electric precipitation voltage is -1.4 V, LDH nanoparticles are concentrated and stacked together and LDH thin film shape is the densest. A good anti-corrosion protection function on the base of steel is obtained. **Key words:** LDH film; carbon steel; electrodeposition; corrosion protection; electrodeposition potential

滨海环境中钢筋锈蚀是影响钢筋混凝土结构耐久性的主要因素之一^[1-2].随着结构耐久性要求的提升,开发无机防锈涂层已经成为重要的研究热点^[3]. 层状双氢氧化物(LDH)作为一种类似水滑石结构的 无机材料^[4],由于其优异的阻隔能力、灵活的可改性 以及与金属基底的良好结合^[5],被认为是在防腐蚀领 域有着巨大发展前景的无机涂层.目前,在金属基底 上生长LDH的方法共有4种:水热法^[6]、电沉积法^[7]、 共沉淀法^[8]和阴离子交换^[5].LDH无机防锈膜已经在 Mg、Al及其合金上得到了广泛的应用与研究,然而 在钢筋等钢基底材料上的应用和研究很少.这是由 于LDH在碱性条件下才能更好地结晶成膜,而钢基 底在碱性条件下很容易就会钝化^[9],阻碍成核位点的 形成,LDH晶核也就无法沉积.近年来,该瓶颈已经 得到了突破,使用尿素水热法能在其表面原位生长 LDH.Hong等^[10]通过尿素水热法在 Q235 钢表面原

收稿日期:2023-06-12;修订日期:2023-09-25

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52078298,52122907,51925805)

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:incise@szu.edu.cn

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

455

位生长了具有 CO₃⁻ 插层的 Mg-Al-LDH,并研究了 金属离子浓度对其成膜效果的影响^[11].Liu 等^[1]采用 化学氧化后原位生长的方法,在不锈钢表面制备层 状双氢氧化物(Mg-Fe-LDH).LDH 层间阴离子为 CO₃²⁻,插层阴离子难以被其他阴离子取代,这也就不 能利用 LDH 的离子交换性能,更加无法负载缓蚀性 阴离子^[12].

本文提出了电沉积-水热法,先采用电沉积法在 钢表面形成晶核,然后通过水热法让LDH晶核继续 生长,最终在钢基底表面原位生长出致密的 Mg-Al-NO₃-LDH膜,通过分析电沉积电位对钢基底 表面LDH膜生长的影响,得出了最适宜的电沉积电 位并评估了LDH薄膜的耐腐蚀性能.

1 材料与方法

1.1 原材料和样品制备

钢基底样品铁含量(质量分数)99.20%,碳含量 0.15%,其他元素含量为0.65%,尺寸为15mm× 15mm×2mm.先用质量分数为20%的盐酸溶液对 原始钢片进行超声清洗,以去除表面的氧化物和污 渍.清洗3min后,取出钢片,用无水乙醇清洗并在空 气中干燥,备用.

制备方法为电沉积-水热法,包括电沉积和水热两个阶段.电沉积阶段在一个传统的三电极系中进行,Ag/AgCl电极和铂片电极分别作为参比电极和对电极,钢基底作为工作电极.采用50mLMg(NO₃)₂·6H₂O浓度为0.045mol/L和Al(NO₃)₃·9H₂O浓度为0.015mol/L的混合溶液作为电沉积阶段的电解液.将预处理好的钢片进行电沉积:在固定时间300s内,对其施加-1.1V的电势(相对于Ag/AgCl电极).

水热阶段的反应液是由45 mL Mg(NO₃)₂·6H₂O浓 度为0.12 mol/L和Al(NO₃)₃·9H₂O浓度为0.04 mol/L 的混合溶液组成,并向该溶中滴加NH₃·H₂O,将溶液 的pH值调整至9;然后,将电沉积后的样品与水热溶 液一同置于反应釜聚四氟乙烯内衬中,经90℃水热 处理12 h后,将样品取出,洗涤,并充分干燥,即可在 钢基底表面原位制备Mg-Al-NO₃-LDH膜,并命名为 MH1.在25℃和pH=3的条件下,H⁺、Mg²⁺和Al³⁺的 还原电位分别约为-0.42、-2.60、-1.86 V.因此,在 选择电沉积电位时,为了避免出现Mg²⁺和Al³⁺还原 的情况,选择了水可以电解而铝离子未还原之间的 电位(-1.1~-1.8 V).同理,将电势分别改为-1.2、-1.3、-1.4、-1.5、-1.6、-1.7、-1.8 V,得到的样 品分别命名为MH2、MH3、MH4、MH5、MH6、MH7 和MH8.

1.2 试验方法

1.2.1 材料表征

用美国Quanta TM 250 FEG型扫描电子显微镜 (SEM)观察所制备样品表面的微观结构和形貌.使 用德国Bruker D8 Advance型X射线衍射仪(XRD) 分析样品的晶体结构(Cu Kα射线,扫描角度5°~75°, 扫描速率10(°)/min).使用美国PerkinElmer Spectrum 100型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)分析 样品的官能团和化学键.试验时需将所制备样品的 粉末从钢基底表面刮下来,然后将其与纯KBr粉末 混合压制成型,在4000~400 cm⁻¹范围内进行扫描. 用 Renishaw inVia Reflex型拉曼光谱仪测试了在不 同电沉积电位下形成的前驱体薄膜,并在100~ 1200 cm⁻¹处进行记录,从而得出电沉积反应后钢基 底表面沉积物的相组成.

1.2.2 腐蚀测试和电化学表征

LDH薄膜的耐腐蚀性能是通过美国AMETEK Parstat MC型电化学工作站进行测试.电化学阻抗 光谱(EIS)测试在电位为10mV的正弦干扰下进行, 扫描频率(f)从100.00kHz到0.01Hz.电化学的测试 使用传统的三电极系统,以制备的LDH(暴露面积 1 cm²)作为工作电极,饱和甘汞和铂片(尺寸为 15.0 mm×15.0 mm×0.1 mm)分别作为参考电极和 对电极.所有测试都是以开路电位(OCP)稳定为条 件,在溶液中进行的.暴露的腐蚀溶液是质量分数为 3.5%的NaCl溶液.

2 结果与讨论

2.1 不同电位电沉积制备后的材料表征

25 ℃时, Mg和Al的Pourbaix 图显示: 不同的电 沉积电位下, Mg和Al在电解液中的表现形式不同, 这也就会导致不同的反应结果出现^[13].此时, 钢基底 表面可能发生式(1)所示的H⁺还原^[14].

$$2H_2O + 2e^{-} \longrightarrow H_2 \uparrow + 2OH^{-}$$
(1)

图1为空白样品和不同电沉积电位钢片表面的 SEM图像.由图1可见:原始空白样品经过酸处理 后,钢基底暴露出不均匀的凹坑(图1(a));经过 -1.1V的电沉积处理后,钢片表面覆盖有许多微小 的由片状聚集形成的球形颗粒;当电沉积电位从 -1.1V增加至-1.4V时,球形颗粒在钢片表面沉积 的越来越多,也越来越密集;当电沉积电位从-1.5V 增加至-1.8V时,这个阶段沉积的球形颗粒相对较 少,颗粒尺寸也比之前的要小.

图 2 为空白样品和不同电沉积电位钢表面的 XRD图谱和拉曼光谱.



图 1 空白样品和不同电沉积电位钢片表面的 SEM 图像 Fig. 1 SEM images of blank sample and steel surfaces after electrodeposition at different potentials

由图 2(a)可见:不同电沉积电位样品都有 44.5°和 65°这 2个钢基底的特征峰,如同空白样品;从样品 M1 至 M4 中可以看到,随着电沉积电位的增加,在样品 M3和 M4 中逐渐检测到在 10°~20°之间有个宽峰,该 峰对应于 LDH 晶核;从样品 M5 至 M8 中可以看到,这 个宽峰的强度随着电沉积电位的增加逐渐减弱.

由图 2(b)可见:对于样品 M1至 M4,随着电沉积 电位的增加,位于 548 cm⁻¹处的 Al—OH 振动峰和 693 cm⁻¹处的—OH 振动峰逐渐出现;在样品 M3 和 M4中发现了548、693 cm⁻¹左右的2条反应带,而这2 条反应带在其他样品中较弱;从样品M5至M8的图 谱可以看到,随着电沉积电位的增加,位于548 cm⁻¹ 的Al—OH振动峰和693 cm⁻¹的—OH振动峰的强度 逐渐减弱;所有样品在1048 cm⁻¹处均具有明显的反 应带,这可以归因于硝酸根的拉伸振动.根据拉曼光 谱的结果,电沉积在钢表面合成了金属氢氧化物,并 且在电沉积电位为-1.3、-1.4 V的时候峰强度最为 明显.







以上结果表明,电沉积是LDH原位生长的前提 条件,这决定了能否形成完整的有良好结晶度的 LDH薄膜.

2.2 不同电位水热处理后的表征

图 3 为不同电沉积电位-水热反应后钢表面的 SEM 图像.由图 3 可见:

(1)对于样品 MH1,水热反应后钢表面仍然是由 片状组合成的球型颗粒,但是片状的形貌结构与水 热反应前相比差异较为明显,聚集在一起的球状颗 粒也能很好地覆盖在钢基底表面.此时片状结构的 结晶度更高,是典型的球状LDH纳米片结构.

(2)对于样品MH2,片状组成的球形结构更为明

显,底部的LDH纳米片也能相互堆叠,结晶良好.对 于样品MH3,水热处理后的表面形貌变得平整和光 滑,整个钢基底表面都被细小的LDH片状结构覆 盖,这些LDH片状结构聚集成一层薄膜.对于样品 MH4,水热反应后钢基底表面的形貌与样品MH3类 似,也是由微小的LDH片状纳米片聚集组成一层薄 膜.对于样品MH5和MH6,钢基底表面的形貌也与 水热处理前的形貌类似,均覆盖着球状的LDH纳米 片,但是此时LDH纳米片的数量更多,更密集,相互 挤压产生孔隙.对于样品MH7和MH8,球状LDH结 构的数量逐渐减少.电沉积电位为一1.3、一1.4 V时 的LDH薄膜最为密实,LDH纳米片聚集堆叠致密.



图 3 不同电沉积电位-水热反应后钢表面的 SEM 图像 Fig. 3 SEM images of steel surfaces after electrodeposition-hydrothermal treatment at different potentials

图 4(a)为不同电位电沉积-水热反应后钢表面的 XRD 图谱.由图 4(a)可见:所有样品经过水热处理后,除了有 44.5°和 65°这 2个钢基底的特征峰以外, 10°和 20°处出现了 LDH 的衍射峰,分别归因于 NO₃⁻LDH的(003)峰和(006)峰,这与其他研究者的 结果一致^[15],层间距为0.87 nm,约为1个NO₃⁻的尺 寸;当电沉积电位从一1.1 V增至一1.4 V时,随着电 沉积电位的增加,特征衍射峰也不断增强,证明钢基





底表面LDH的结晶度越来越高;当电沉积电位从 -1.4 V增至-1.8 V时,LDH的2个特征衍射峰减 弱,结晶度也随之降低;样品MH3和MH4具有比较 低的钢基底特征衍射峰和更高的LDH衍射峰,说明 样品MH3和MH4钢基底表面LDH膜的结晶度 更高.

图4(b)是不同电位电沉积-水热反应后钢表面的FTIR图谱.由图4(b)可见:所有样品的FTIR曲线相似,主要包含3个吸收峰:1661、3473、1384 cm⁻¹,分别对应于水分子的弯曲振动、O—H的对称收缩和NO₃离子的拉伸振动.结合XRD结果(图5(a))可以证明,在电沉积电位为-1.1~-1.8 V时,都可以通过电沉积-水热法在钢基底表面成功合成层间阴离子为NO₃的Mg-Al-NO₃-LDH薄膜.

因此,可以认为Mg-Al-NO₃-LDH在钢基底上的 生长过程分为2个主要阶段:(I)电沉积阶段中水的 电解使LDH晶核在钢表面原位生成;(II)在水热阶 段中,LDH晶核结晶生长,形成LDH薄膜.

2.3 Mg-Al-NO₃-LDH 膜的性能测试

为了探究 Mg-Al-NO₃-LDH 薄膜的腐蚀抑制性能,把空白样品和带有 LDH 薄膜的钢基底浸泡在 3.5%(质量分数)的 NaCl溶液中,然后采用电化学阻 抗光谱测量其抗腐蚀性能.图5为不同电沉积电位制 备 Mg-Al-NO₃-LDH 膜的 Nyquist 图和 Bode 图.其 中,Z_{re}为阻抗实部,Z_{im}为阻抗虚部.

由图 5(a)可见:带有 Mg-Al-NO₃-LDH 薄膜钢 基底样品的电阻抗弧半径均比没有生长 LDH 薄膜 的空白样品要大,这意味着带有 Mg-Al-NO₃-LDH 薄膜钢基底的抗腐蚀性能比空白样品要好;在 -1.1~-1.4 V的电沉积电位范围内,随着电沉积 电位的增加,电阻抗弧半径也随之增大,抗腐蚀性能 也越来越好;当电沉积电位超过-1.4 V后,随着电 沉积电位的增加,电阻抗半径下降,抗腐蚀性能也 下降.

一般来说,EIS 谱低频处的阻抗模量越大,涂层 的耐蚀性越强^[16].由图 5(b)可见:在低频时,随着电沉 积电位的增加,阻抗模量(|Z|)也越来越高;当电沉积 电位超过一1.4 V后,随着电沉积电位的增加,阻抗 模量反而降低,因此MH4表现出在所有样品中最高 的阻抗模量,比空白样品高约50倍.

采用图 5(b)中的等效电路进行拟合. R_s、R_{LDH}和 R_{et}分别对应工作电极和参比电极之间的溶液电阻、 LDH 膜电阻和电荷转移电阻,其中电荷转移电阻是 评估目标物体电化学锈蚀行为极为重要的指标^[11].对 于电沉积电位为-1.4 V得到的 Mg-Al-NO₃-LDH 薄 膜,由等效电路计算得到的 R_{et}值(4 769 Ω/cm²)远远 高于其他样品,这意味着与其他样品相比,样品 MH4 在钢基底防护方面发挥着最大的作用.





为了进一步研究不同电沉积电位下所形成LDH 薄膜的耐腐蚀性,还进行了动电位极化试验.空白钢 片和不同电沉积电位LDH样品在3.5%NaCl溶液中 的动电位极化曲线如图6所示.由图6可见:带有 LDH膜样品的腐蚀电位(*E*_{corr})高于空白样品,其中电 沉积电位为-1.4 V时制备的Mg-Al-NO₃-LDH膜 (MH4)的*E*_{corr}转变为最大的正值,证明了该电沉积电 位下制备的LDH膜被腐蚀的可能性最小^[17];样品 MH4的腐蚀电流密度(*i*corr</sub>)最小,而腐蚀电流密度越小代表着越低的腐蚀速率和更好的耐蚀性能,这意味着样品MH4有更好的屏障效果,可以保护钢基底不受侵蚀.

可以通过式(2)计算腐蚀防护效率(η)^[18],结果如 表1所示.

$$\eta = \frac{i_{\text{corr, 0}} - i_{\text{corr, 1}}}{i_{\text{corr, 0}}} \times 100\%$$
(2)





Fig. 6 Polarization curves of blank steel and LDH samples deposited at different potentials in 3.5% NaCl solution

式中:*i*_{cor.0}和*i*_{corr.1}分别代表空白钢样品和LDH膜样品 的腐蚀电流密度, µA/cm².在3.5%NaCl溶液中, 抗 腐蚀性能最好的样品是电沉积电位为-1.4 V的样 品MH4, 抗腐蚀效率可达90.5%.

由表1可见,样品MH4具有最高的电荷转移电 阻值和最低的腐蚀电流密度.原因在于该样品的 LDH膜结构致密、晶体尺寸均匀(图3(d)),能够有效 地阻隔侵蚀性物质.Yang等^[19]结合试验和模拟,揭示 了LDH对水和离子的化学抑制机理:金属氢氧化 物片层的羟基基团对水分子产生氢键相互作用,促 使水和离子在LDH界面区域定向吸附,从而降低 了水和离子的扩散系数,有效延缓了侵蚀介质向 LDH膜内部渗透.

	表1	空白样品和样品MH4的极化曲线参数			
Table 1	1 Polarization curve parameters of blank sample				
	sam	ple MH4			

Туре	$E_{\rm corr}/{ m mV}$	$i_{\rm corr}/(\mu { m A} \cdot { m cm}^{-2})$	$\eta/\%$	
Blank	-708.57	38.11		
MH4	-425.93	3.63	90.5	
				_

2.4 LDH防锈膜在饱和Ca(OH)₂和3.5%NaCl混合 溶液中的抗腐蚀测试

为确定 Mg-Al-NO₃-LDH 膜能够适用于钢筋混 凝凝土被海水侵蚀的服役环境,进行了 LDH 膜在饱 和 Ca(OH)₂和 3.5% NaCl 混合溶液^{10]}中的抗腐蚀能 力以及稳定性测试,采用 EIS 测试样品 MH4 在混合 溶液中随浸泡时间而变化的腐蚀抑制性能,结果如 图 7 所示.由图 7(a)可见:空白样品浸泡在混合溶液 中 40 min 后,呈现出最小半径的电阻抗弧;同样在混 合溶液中浸泡 40 min 后,样品 MH4呈现更大的电阻 抗弧半径;随着浸泡时间的延长,电阻抗弧的半径逐 渐减小,但浸泡 3 d 后的电阻抗弧半径依然比空白样 品浸泡 40 min 后要大.





由图 7(b)可见:空白样品在混合溶液中浸泡 40 min后,在0.01 Hz处阻抗模量较低,约为4 000 Ω/ cm²;样品 MH4在0.01 Hz处的阻抗模量也是随着浸 泡时间的延长而降低,但是浸泡1d后的降幅较小; 在后面2d的浸泡过程中,样品 MH4的阻抗模量出 现了比较明显的下降;第3d的降幅很小,LDH比较 稳定的结构使其依旧保持比较好的物理阻隔性能, 此时样品 MH4的阻抗模量仍然约为空白样品浸泡 40 min后的2倍,证明所制备的LDH 膜能有效地保 护钢基底.

3 结论

(1)通过电沉积-水热法处理,在钢基底上成功 制备了 Mg-Al-NO₃-LDH薄膜,以保护钢基底免受腐 蚀.生长过程分为两个主要阶段:电沉积阶段中水的 电解使层状双氢氧化物(LDH)晶核在钢表面原位生 成和水热过程中LDH晶核结晶生长形成LDH薄膜.

(2)在-1.1~-1.8 V(相对Ag/AgCl电极)的电

位范围内均可成功在钢表面制备LDH膜.但是当电 沉积电位太低时(-1.1、-1.2 V),LDH膜的孔隙太 多,缺陷明显.当电沉积电位太高时(-1.5~-1.8 V), 由于电沉积过程中氢气生成较多且附着在钢基底表 面,阻碍了LDH晶核的沉积,导致LDH膜在水热后生 长不够致密,不能很好的覆盖钢基底.-1.3、-1.4 V 电位下制备LDH膜的结晶度较好,其中-1.4 V电位 下制备的LDH膜生长更致密,防护效果最好.

(3)在3.5%NaCl溶液中,电沉积电位为-1.4V 样品的抗腐蚀性能最好,抗腐蚀效率可达90.5%,在 饱和Ca(OH)₂和3.5%NaCl的混合溶液中也有较好 的稳定性,浸泡3d样品的阻抗模量为是空白样品浸 泡40min后的2倍.

参考文献:

- [1] LIU P F, ZHANG Y P, LIU S Q, et al. Fabrication of superhydrophobic marigold shape LDH films on stainless steel meshes via in-situ growth for enhanced anti-corrosion and high efficiency oil-water separation[J]. Applied Clay Science, 2019, 182:105292.
- [2] 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. The effect of seawater on steel corrosion in concrete of different strength[J]. Journal of Building Materials, 2004,7(3):291-294. (in Chinese)
- [3] WANG H C, FENG P, LÜ Y D, et al. A comparative study on UV degradation of organic coatings for concrete: Structure, adhesion, and protection performance[J]. Progress in Organic Coatings, 2020, 149:105892.
- [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, SONG Y W, SHAN D Y, et al. Modifications of the hydrotalcite film on AZ31 Mg alloy by phytic acid: The effects on morphology, composition and corrosion resistance [J]. Corrosion Science, 2013, 74:130-138.
- [6] 董必钦,陈沛榆,肖冰心,等.碱源对钢表面原位生长LDH抗腐蚀膜的影响[J].建筑材料学报,2023,26(3):259-265.
 DONG Biqin, CHEN Peiyu, XIAO Bingxin, et al. Effect of alkali source on in-situ growth of LDH corrosion resistant film on steel surface[J]. Journal of Building Materials, 2023, 26(3): 259-265. (in Chinese)
- [7] HE Q Q, ZHOU M J, HU J M. Electrodeposited Zn-Al layered double hydroxide films for corrosion protection of aluminum alloys
 [J]. Electrochimica Acta, 2020, 355:136796.
- [8] YEX, JIANG ZM, LILX, et al. In-situ growth of NiAl-layered

double hydroxide on AZ31 Mg alloy towards enhanced corrosion protection[J]. Nanomaterials, 2018, 8(6);411.

- [9] 施锦杰,孙伟,耿国庆.模拟混凝土孔溶液对钢筋钝化的影响
 [J].建筑材料学报,2011,14(4):452-458.
 SHI Jinjie, SUN Wei, GENG Guoqing. Influence of simulated concrete pore solution on reinforcing steel passivation[J]. Journal of Building Materials, 2011, 14(4):452-458. (in Chinese)
- [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;122259.
- [11] 董必钦,张成杰,秦韶丰,等.金属离子浓度对Q235钢上Mg/Al-CO₃²⁻LDH防锈膜原位生长的影响[J].建筑材料学报,2022,25(9):917-923.
 DONG Biqin, ZHANG Chengjie, QIN Shaofeng, et al. Effect of metal ion concentration on in-situ growth of Mg/Al-CO₃²⁻LDH anti rust film on Q235 steel [J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(9):917-923. (in Chinese)
- [12] TSUJIMURA A, UCHIDA M, OKUWAKI A. Synthesis and sulfate ion-exchange properties of a hydrotalcite-like compound intercalated by chloride ions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 143(1/2):582-586.
- [13] CHEN J, DONG J H, WANG J Q, et al. Effect of magnesium hydride on the corrosion behavior of an AZ91 magnesium alloy in sodium chloride solution[J]. Corrosion Science, 2008, 50(12): 3610-3614.
- [14] 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.
- [15] 朱凯, 唐大全, 黄亚东,等. ZnMgAl-CO₃-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 ZnMgAl-CO₃-LDHs[J]. Journal of Building Materials, 2019, 22 (4):599-605. (in Chinese)
- [16] WANG X, JING C, CHEN Y X, et al. Active corrosion protection of super-hydrophobic corrosion inhibitor intercalated Mg-Al layered double hydroxide coating on AZ31 magnesium alloy[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2020, 8(1):291-300.
- [17] SUI Y Q, LIU X H, BAI S F, et al. Phosphate loaded layered double hydroxides for active corrosion protection of carbon steel
 [J]. Corrosion Engineering, Science and Technology, 2022, 57 (1/2):7-14.
- [18] WU B, ZUO J D, DONG B Q, et al. Study on the affinity sequence between inhibitor ions and chloride ions in Mg-Al layer double hydroxides and their effects on corrosion protection for carbon steel[J]. Applied Clay Science, 2019, 180:105181.
- [19] YANG Q R, PENG M, LIU W J, et al. Molecular-level insights into the corrosion protection mechanism of Mg/Al CO₃²⁻LDH films on steel in aqueous chloride environments[J]. Applied Clay Science, 2023, 245:107137.