

层状双金属氢氧化物耐蚀材料的研究进展

李文涛¹, 周升国¹, 赵文杰²

(1.江西理工大学 材料科学与工程学院, 江西 赣州 341000; 2.中国科学院宁波材料技术与工程研究所 中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室 浙江省海洋材料与防护技术重点实验室, 浙江 宁波 315201)

摘要: 层状双金属氢氧化物 (LDHs) 因其结构和组成的可调性、阴离子交换性等优异的物化性能, 被作为腐蚀抑制剂的载体广泛应用于金属材料的防腐蚀领域。归纳总结了目前 LDHs 最普遍的制备方法, 包括共沉淀法、水热合成法、原位生长法、旋转涂膜法以及焙烧还原法等及其优缺点。同时从 LDHs 材料的耐蚀机制出发, 阐述了 LDHs 薄膜与 LDHs 作为填料对金属基底保护的层间阴离子交换机制, 以及掺杂稀土离子、羧酸盐抑制剂、石墨烯及其衍生物、环氧富锌涂层等与 LDHs 的复合协同增强耐蚀机制。通过表面预处理以及化学改性制备疏水性表面可以增强耐蚀性能, 分析了 LDHs 材料在制备与工作过程中存在的问题: LDHs 制备技术不够完善, LDHs 薄膜与金属基底的结合力弱, LDHs 薄膜的机械性能较差, LDHs 与有机聚合物难以均匀混溶等。最后展望了 LDHs 材料在耐蚀领域的发展方向。

关键词: 层状双金属氢氧化物; 腐蚀抑制剂; 层间阴离子交换; 结构重组; 防腐蚀性能; 耐蚀机制

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)01-0241-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.01.031

Research Progress of Layered Double Hydroxide Corrosion Resistant Materials

LI Wen-tao¹, ZHOU Sheng-guo¹, ZHAO Wen-jie²

(1. School of Material Science and Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China;
2. Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies, Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Chinese Academy of Sciences, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering of Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

ABSTRACT: Due to excellent physicochemical properties such as the anion exchangeability and the adjustability of structure and composition, layered double hydroxides (LDHs) are widely applied in the corrosion protection of metal materials as carriers for corrosion inhibitors. The most common preparation methods and corresponding advantages and disadvantages of LDHs were summarized, including coprecipitation method, hydrothermal synthesis method, in situ growth method, steam coating method and calcination reduction method, and the interlayer anion exchange system with LDHs film and LDHs as a filler to protect the

收稿日期: 2018-07-12; 修订日期: 2018-09-05

Received: 2018-07-12; Revised: 2018-09-05

基金项目: 国家自然科学基金 (51611130190); 江西理工大学清江青年英才支持计划 (JXUSTQJB2016011)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51611130190), Qingjiang Youth Talent Support Program of Jiangxi University of Technology (JXUSTQJB2016011)

作者简介: 李文涛 (1995—), 男, 硕士生, 主要研究方向为低维材料结构及摩擦学性能。

Biography: LI Wen-tao (1995—), Male, Master, Research focus: low dimensional material structure and tribological properties.

通讯作者: 周升国 (1981—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为低维材料结构及摩擦学性能。邮箱: zhousg@jxust.edu.cn

Corresponding author: ZHOU Sheng-guo (1981—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: low dimensional material structure and tribological properties. E-mail: zhousg@jxust.edu.cn

metal substrate from the corrosion resistance mechanism of LDHs materials was also studied and the compound synergistic effect of rare earth ions, carboxylate inhibitors, graphene and its derivatives, epoxy zinc-rich coating and LDHs could also the corrosion resistance mechanism, Surface treatment and chemical modification were carried out to prepare a hydrophobic surface to enhance corrosion resistance, the problems in the preparation and working process of LDHs materials were analyzed: the preparation technology of LDHs was not perfect, the bonding strength between LDHs films and metal substrates was weak, the mechanical properties of LDHs films were poor, and the LDHs and organic polymers were difficult to be uniformly mixed. Through the above summary analysis, the development direction of LDHs materials in the field of corrosion resistance is prospected.

KEY WORDS: layered double hydroxides; corrosion inhibitors; interlayer anion exchangeability; restructuring of structure; anti-corrosion performance; corrosion resistance mechanism

层状双金属氢氧化物(Layered doubled hydroxides, LDHs)是一类阴离子层状化合物, 又称水滑石。其基本结构为层状结构, 层间有阴离子嵌入(图1为结构示意图), 化学通式一般可用 $[M_1^{2+}M_2^{3+}(\text{OH})_2][A^{n-}]_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 表示。由于金属氢氧化物 $M(\text{OH})_2$ 中的 M^{2+} 被 M^{3+} 取代, 所以板层结构带正电荷, 与层间阴离子相互平衡。层间阴离子在特定的条件下能相互交换, 这种特性赋予了LDHs材料自我修复效应, 并且板层的化学组成、层间阴离子种类及数量都可在一定范围内调控。LDHs材料特殊的结构赋予其许多物理、化学性能: 结构和组成的可调性、阴离子交换性、热稳定性和记忆效应、催化及阻燃特性。因此, LDHs材料广泛应用于离子交换^[1]、催化^[2]、吸附^[3]、阻燃^[4]等, 随着LDHs材料的发展, LDHs又在农药^[5]、医药^[6]、合成材料^[7]、生物材料^[8]等领域中发挥了重要的作用。基于这些应用, LDHs类材料可作为腐蚀抑制剂的载体, 通过层间阴离子交换特性, 既可以释放层间抑制剂, 又可以吸收腐蚀离子。因此, LDHs材料在金属基底的防腐方面也有着非常重要的应用。本文归纳总结了LDHs材料的制备方法以及防腐机制方面的研究现状, 以期能为今后LDHs材料在金属防腐行业里的发展提供一定的参考和借鉴。

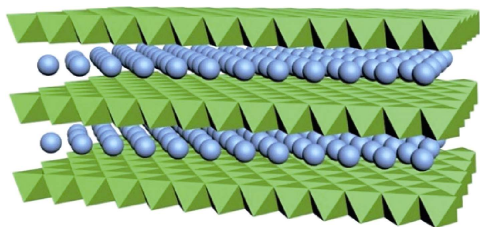


图1 LDHs层状结构图^[9]

Fig.1 Diagram of LDHs layered structure^[9]

1 LDHs 制备方法及其对金属的防腐作用

1.1 共沉淀法

共沉淀法是指在溶液中均匀混合两种或两种以

上构成层状结构的金属离子的可溶性盐, 经沉淀反应后, 得到相应的固体颗粒。此方法应用范围广, 大多数LDHs薄膜均能用共沉淀法制备, 且成本低、工艺简单、重复性好, 但存在杂质较多、薄膜力学性能不好等缺点。Hang等^[10]通过共沉淀法制备出2-苯并噻唑硫基-琥珀酸插层的层状双金属氢氧化物(BTSA-LDHs), 利用镁铝LDHs作为腐蚀抑制剂的容器, 然后将其掺入环氧树脂基体中以保护碳钢, 并研究了在不同浓度NaCl溶液中BTSA-LDHs释放BTSA的速度。结果发现, 在3%NaCl溶液中浸泡72h后, 有61%的BTSA从LDHs中释放。实验结果表明, BTSA-LDHs在有机涂层中的存在改善了碳钢的防腐性能。由于溶液pH值的限制, Co、Mn、Cr等金属离子难以在尿素分解所需的pH值条件下达到共沉淀的目的^[11]。此共沉淀法适用于Mg、Al、Zn、Ni等金属的LDH材料的制备。

1.2 水热合成法

水热合成法是指在特定温度、压力条件下, 将金属氧化物或金属氢氧化物与碱性溶液在高压釜中合并水热反应一段时间的技术。采用此方法制备的LDHs纯度、均匀度较高^[12]。Wang等^[13]通过水热合成法制备了负载8-羟基喹啉阴离子的镁铝水滑石, 8-羟基喹啉阴离子的插入不但没破坏LDHs的层状结构, 而且与纯镁铝水滑石相比, 其保护的金属基底的腐蚀电流还低了一个数量级。J. Tedim等^[14]在水热环境下合成了Zn-Al-LDHs薄膜, 讨论了不同腐蚀抑制剂以及反应物浓度对LDHs防腐性能的影响。结果表明, Zn^{2+} 浓度的增加能获得更均匀致密的LDHs薄膜, 同时, 钒酸根离子的嵌入改善了LDHs薄膜的耐腐蚀性能。

1.3 原位生长法

原位生长法是指选取一种进行特殊表面处理的金属基板, 此基板直接参与反应并提供金属阳离子, 在金属基板上生长成膜的一种技术。ZHANG等^[15]使用原位水热处理法制备了弯曲片状结构的硝酸盐

插层(MgAl-LDH 涂层),与 AA5005 合金相比,LDHs 涂层的腐蚀电流密度降低了一个数量级。ZENG 等^[16]在高压釜中,使用尿素水解一步法在 AZ31 镁合金上制备了原位生长的 LDHs 薄膜,实验结果表明,由致密板状纳米结构组成的 LDHs 膜显著提高了 AZ31 镁合金的耐腐蚀性。LDHs 通过原位生长技术在金属基底上直接生长,由于 LDHs 微晶与金属基底之间化学键的形成,确保了 LDHs 膜和基底衬底之间的强力粘附。目前,原位生长法被证明是在金属上制备 LDHs 薄膜最有前景的方法^[17-19]。

1.4 旋转涂膜法

在不同溶液中一步合成原位生长的 LDHs 薄膜存在一定的困难,因此,通过简单的工艺过程来制备具有高耐腐蚀性和粘附性的 LDHs 膜仍面临着挑战。与 LDHs 薄膜其他合成方法比较,旋转涂覆法具有如下的优点:环境友好,薄膜与基底间具有优异的粘合性,成膜均匀且表面具有良好的微小凹凸结构等。Kamiyama 等^[20]以 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 水溶液为蒸汽源,采用蒸汽镀膜法在镁合金 AZ31 基底上制作了 LDHs 膜,得到了表面均匀的耐蚀薄膜,涂覆 7 h 后的膜的动电位极化曲线显示出最低的腐蚀电流密度,几乎比裸露的 AZ31 低 4 个数量级。Zhang 等^[21]使用旋转涂膜法在镁合金上成功制备了厚度约为 $1.1 \mu\text{m}$ 且均匀致密的 Mg-Al-LDHs 薄膜,薄膜的存在较大程度地降低了腐蚀电流密度,增强了耐腐蚀性能。

1.5 焙烧还原法

焙烧还原法利用了水滑石层状结构“记忆效应”这一特性,在一定温度下把 LDHs 转化成其高温焙烧产物(CLDH),并与含有阴离子的溶液混合,即可使 LDHs 部分或完全恢复成有序的层状结构,同时阴离子顺利插入到层状结构中。由于 LDHs 材料的二维层状结构具有阻隔效应,加上层间阴离子的腐蚀抑制作用,该方法广泛用于混凝土中,能对钢筋进行良好的防腐蚀保护。例如,将 Mg-Al-LDHs 和 Zn-Al-LDHs 热分解得到的氧化物与水接触即可重新生成 LDHs。其中 Mg-Al-LDHs 焙烧后的产物 Mg-Al-CLDH 放置在空气中也能吸收空气中的 CO_2 和水,重新生成 Mg-Al-LDHs^[22]。张小娟等^[23]用煅烧法合成了焙烧产物 Zn-Al-CLDHs,并将固体焙烧产物作为防腐剂浸入 NaCl 溶液中,测试其耐腐蚀性能。该缓蚀剂在 NaCl 溶液中浸泡处理 3 h 后,使钢筋腐蚀电位正移,电荷转移电阻增大,极化电阻增加,腐蚀速率降低,说明 Zn-Al-CLDHs 可有效减缓钢筋腐蚀的发生。这是由于 LDH 层间阴离子的交换性。CLDHs 在 NaCl 溶液中发生结构重组而吸收氯离子,降低环境中 Cl^- 浓度,同时释放出 OH^- ,提高了溶液的 pH 值,这有利于维持钢筋表面钝化膜的稳定性。

2 防腐机制

LDHs 因其稳定的层状结构以及层间阴离子的可交换性,既可以给基质提供物理屏障,又可以吸收腐蚀离子提供智能保护,因而获得了人们的青睐。近十年来,随着对 LDHs 材料耐腐蚀性能的研究层出不穷,LDHs 材料的防腐机制也不断被揭示。

2.1 层间阴离子交换机制

2.1.1 LDHs 薄膜

由于其稳定的层状结构以及使用量小,且效率高、见效快、成本低和操作简单,LDHs 成为了缓蚀剂的最佳纳米容器。缓蚀剂又称腐蚀抑制剂,是指向腐蚀介质中加入少量或微量的化学物质,通过物理、化学或物化反应,阻止、减缓金属腐蚀速度,同时还保持金属材料的物理、化学及机械性能。Xu 等^[24]采用低过饱和共沉淀-离子交换法制备负载酒石酸根层状锌铝双金属氢氧化物(Zn-Al LDHs-tar)缓蚀剂,浸泡 80 h 后,Zn-Al LDHs-tar 对碳钢 R235 的缓蚀效率可达到 92%。Wang 等^[13]通过化学转化将 8-羟基喹啉阴离子插入水热合成的 Mg-Al 水滑石(Mg-Al LDHs)涂层中,使 Mg-Al 水滑石涂层的微观结构得到了保留,实验结果显示,Mg-Al 水滑石涂层的腐蚀电流密度比未插入抑制剂离子的样品低一个数量级,这些工作为准备用于轻金属和合金腐蚀保护的环保转化涂层提供了一种简便的方法。

为了获得更好的抗腐蚀性能,根据阴离子交换原理,可将不同的腐蚀抑制剂阴离子引入 LDHs 薄膜中,但是部分阴离子对层状结构表现出较高的亲和力,使得阴离子交换特性受到了限制^[25-26],这个缺点制约了多功能 LDHs 薄膜的设计与开发。为了制备出层状结构更稳定的 LDHs 薄膜,Miyata^[27]提出了阴离子优选系列如下: $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^-$ 。因此,制备带有阴离子(如 NO_3^-)的 LDHs 膜被认为是进一步改进阴离子交换的基础。Zhou 等^[28]先在 AZ91 镁合金上采用水热法合成了 Zn-Al- NO_3 LDHs 薄膜,然后通过离子交换法制备了单独插入 Cl^- 与 VO_x^- 的 Zn-Al LDHs 薄膜(过程如图 2 所示)。研究发现,Zn-Al-Cl LDHs 薄膜中氯阴离子的浓度梯度成功延缓了氯离子在镁合金表面的扩散。其中,钒酸根阴离子作为缓蚀剂起关键作用,使 Zn-Al- VO_x LDHs 膜不仅吸收侵蚀性氯离子,而且还释放溶液中的腐蚀抑制剂阴离子。EIS 和极化曲线结果证实,Zn-Al-Cl LDHs 和 Zn-Al- VO_x LDHs 薄膜能够有效保护镁合金。

层状双氢氧化物(LDHs)作为一类阴离子黏土,在缓蚀剂阴离子和活性氯离子之间具有独特的阴离子交换能力,使其可以作为自修复保护膜工作,为金属基底提供智能保护。LDHs 薄膜可以作为抑制腐蚀性离子进入其中间层的腐蚀反应的有效成分,同时,

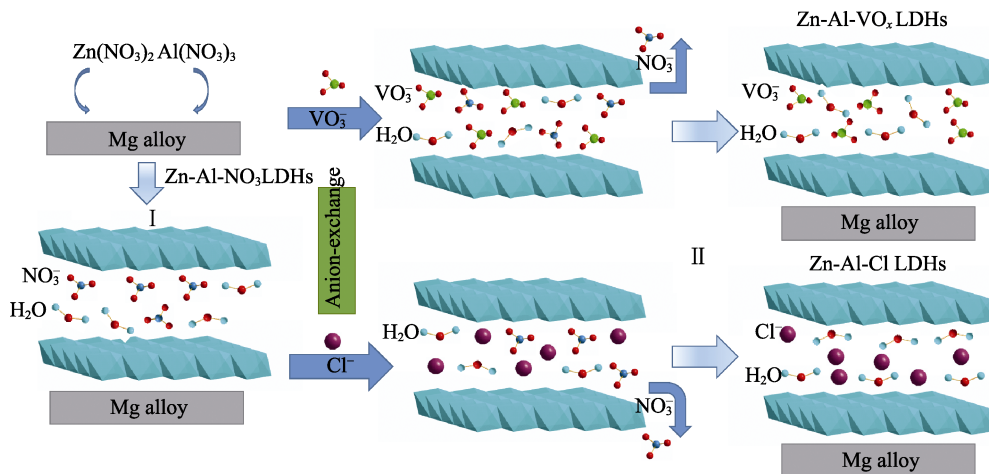


图2 Zn-Al LDHs 层间离子交换示意图

Fig.2 Schematic diagram of interlayer ion exchange of Zn-Al LDHs

LDHs 中间层交换的缓蚀剂也可以保护金属基材不受局部腐蚀。基于组合物的灵活性, LDHs 能够加载多种腐蚀抑制剂作为纳米容器, 前人花了大量精力在腐蚀抑制剂种类的探寻上, 如钒酸盐^[29]、钼酸盐^[30]、8-羟基喹啉^[31]、2-巯基苯并噻唑^[32]、苯甲酸盐^[33]和天冬氨酸^[34]等, 而忽略了对层间阴离子释放机制的研究, 层间阴离子与外界腐蚀离子的有效交换能很大程度上加强 LDHs 材料的防腐蚀性能。

2.1.2 LDHs 填料

目前, 有机涂层是金属防腐蚀保护最普遍、有效的方法之一, 但若腐蚀抑制剂与有机涂层直接混合, 必然会导致涂层内的缺陷产生而加速腐蚀离子的侵入, 甚至造成腐蚀抑制剂的失活。LDHs 的层状结构以及阴离子交换特性能避免抑制剂与有机涂层的直接接触。因此, 将 LDHs 作为腐蚀抑制剂的载体掺入有机涂层中, 能极大地增加涂层对金属材料表面的保护。RAMA 等^[26]先利用直接合成法以及离子交换法制备了钒酸根离子嵌入 LDHs, 然后与水性环氧涂料混合。电化学和加速腐蚀试验显示, Zn/Al-LDHs 纳米载体的掺入能改善防腐性能, 提供额外的主动防护效果。因此, LDHs 在聚合物中的应用成为了研究热点。E. Alibakhshi 等^[35]使用共沉淀法合成了 Zn-Al-NO₃⁻-LDHs, 用阴离子交换法合成了 Zn-Al-PO₄³⁻-LDHs, 研究了 Zn-Al-PO₄³⁻和 Zn-Al-NO₃⁻层状双氢氧化物中抑制剂的释放能力。将 LDHs 掺入环氧-聚酰胺面漆层覆盖的混合硅烷底漆层中, 用锋利的刀片在环氧聚酰胺涂层上划几道口造成缺陷, 再放入盐水溶液中浸泡, 研究涂层的主动抑制性能。结果显示, 溶液中的 Zn-Al-PO₄³⁻-LDHs 具有高效的腐蚀抑制效果。当在涂层上产生人为的划痕时, 将 LDH 包含在混合硅烷层中会增强涂层体系的活性防腐性能。随着时间的推移, Zn-Al-PO₄³⁻-LDHs 存在下的涂层电阻急剧增加, 使抑制膜在缺陷区域上形成。结果清楚地表明了 Zn-Al-PO₄³⁻-LDHs 具有为低碳钢设计高效保护涂层的潜力。Cao 等^[36]采用煅烧-

再水化法合成了负载亚硝酸盐的 LDHs, 并通过电化学方法在 SCCP 溶液和混凝土砂浆中测试其防腐性能。亚硝酸盐通常被认为是嵌入混凝土中最有效的阳极抑制剂, 但它们潜在的毒性及对环境对人类健康的威胁限制了其在防腐蚀中的应用^[37]。为了减少这种有害影响, 将亚硝酸盐插入到 Mg-Al-LDHs 层间结构中, 获得了 Mg-Al-LDHs-NO₂。与将亚硝酸盐直接添加到混凝土中相比, Mg-Al-LDHs-NO₂ 可以显著降低亚硝酸盐的毒性。这是因为首先, 亚硝酸盐隐藏在层间结构中, 不会从混凝土结构释放到环境中。其次, 在混凝土施工完成后, 必要时可释放有限的亚硝酸盐。具体而言, 当氯化物渗透到混凝土的内部环境中时, 亚硝酸盐可以在它们之间发生阴离子交换反应时释放出来。因此, 通过使用 Mg-Al-LDHs-NO₂ 可以将更少的亚硝酸盐释放到外部环境中, 并将风险降至最低。基于层间阴离子交换特性, 合成的 Mg-Al-LDHs-NO₂ 能够吸附 Cl⁻, 并同时释放 OH⁻ 和 NO₂⁻。此外, LDHs 颗粒表面的 OH⁻ 离子和亚硝酸根离子扩散到孔隙溶液中, 使 Cl⁻ 离子吸附在 LDHs 颗粒表面。所有上述反应和微观运动都有利于钝化膜的稳定性和混凝土的防腐蚀性能。综上, 制备的 LDHs 能够在模拟碳酸混凝土孔 (SCCP) 溶液和砂浆中通过增加混凝土中的 pH 值, 从而减少游离氯离子, 并释放化学抑制剂和增加混凝土中腐蚀性离子的扩散阻力, 进而提供对碳钢的多功能防腐蚀保护。

LDHs 材料作为填料被广泛应用于有机涂层与混凝土中, 其二维层状结构具有可观的阻隔性能: 一方面可延长腐蚀介质的扩散路径, 即“迷宫效应”; 另一方面, 能填充涂层中的微孔, 减少缺陷的产生。但 LDHs 是一类无机黏土化合物, 具有一定的亲水性, 与有机聚合物的相容性差, 导致 LDHs 与有机涂层的接触界面有空隙产生, 反而加速了腐蚀反应的发生。这是由于 LDHs 表面存在大量的羟基, 为化学接枝提供了活性位点。因此对 LDHs 表面进行适当的化学修

饰,可提高它与有机聚合物的相容性。

2.2 表面改性增强耐蚀性机制

LDHs 通过原位生长技术在金属基底上直接生长,由于化学键的形成,确保了 LDHs 膜和基底衬底之间的强力粘附。然而,通过使用原位生长方法,LDHs 的晶粒优选垂直于基底排列,形成了晶体取向为 *ab* 取向的 LDHs 膜。在这种情况下,薄膜中会存在微孔和结晶缺陷,成为腐蚀介质的通道。因此,通过表面改性以获得更优异的耐腐蚀性能和超疏水性,将很大程度地提高 LDHs 薄膜的使用寿命。Zhou 等^[38]对镁合金基底进行化学处理后,通过简单的水热合成法制备出超疏水的锌铝层状氢氧化物,其具有良好的耐化学腐蚀性能。这是因为微/纳米级 Zn-Al LDHs 薄膜表面可以捕集大量的空气,大大增加气液界面,使水滴不能穿透粗糙结构,并且所制备表面的静态接触角约为 165.6° ,这使超疏水表面在大气环境下具有良好的长期稳定性,表明层状超疏水 Zn-Al LDHs 表面可以为镁合金提供稳定的腐蚀保护。Li 等^[39]在铝合金表面制备了 M-Al-LDH 薄膜(M 为 Mg、Co、Ni 和 Zn),并通过全氟癸基三甲氧基硅改性获得了超疏水表面,然而过长的处理时间与高温成为了制备技术的难点。

据报道,在水溶液中预先形成的腐蚀产物可在一定程度上控制随后的腐蚀过程^[40-41]。Zhang 等^[42]先在水中经水热处理富含 Al 的 Mg 合金进行预腐蚀,然后大面积制备由内部致密层和顶部 Mg-Al 层状双氢氧化物(LDH)微片组成的均匀表面。结果表明,其可在盐溶液中实现优异的耐腐蚀性。通过调节水热

温度、时间和 pH 值来调整顶部微片层的取向,使其在用氟化硅烷改性后产生防水表面。由于微观结构中的气穴被填充,具有 Cassie 状态的超疏水表面在沉浸测试中表现出更好的耐腐蚀性。

Wang 等^[43]采用纯 Al 作为基体,通过尿素水解法制备了具有 *ab* 取向的微结构 Mg-Al 层状双氢氧化物薄膜(LDH)。LDH 薄膜均匀,致密,并且对基材有很强的粘合力。用油酸钠、月桂酸钠和硬脂酸钠进行表面处理后,表面从亲水性变为疏水性,并保持原始形态。该薄膜可抵抗硫酸盐还原菌的附着并具有优异的抗微生物腐蚀(MIC)性能。这可归因于所得膜的独特疏水微结构。综上,疏水性脂族羧酸盐处理的 LDH 薄膜具有成为环保型抗 MIC 涂层的潜力。

聚苯胺(PANI)由于其高导电性和光学性能、优异的环境稳定性、耐腐蚀性能而被广泛认为是最合适的有机导电材料之一^[44]。聚苯胺涂层可以通过在铁表面上形成钝化层来保护钢。然而,LDH 边缘的大量羟基使其具有一定的亲水性,使得黏土与有机聚合物的相容性较差。为了使有机黏土与聚合物更相容,LDH 的适当表面改性对于制备 LDH 的聚合物纳米复合材料是必不可少的。Hu 以及他的团队^[45-46]首先通过阴离子交换反应将具有防腐活性的十钒酸根阴离子插入到 Zn-Al-NO₃ LDHs 中(在腐蚀环境中,插入抑制阴离子的 LDH 可防止或至少延缓腐蚀的发生),然后用 3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTS)处理经十钒酸根插入后的 LDHs(D-LDHs),最后利用原位聚合在其表面形成一种新型的聚合物-黏土复合材料(PANI/AD-LDHs),改性过程如图 3 所示。从开路电

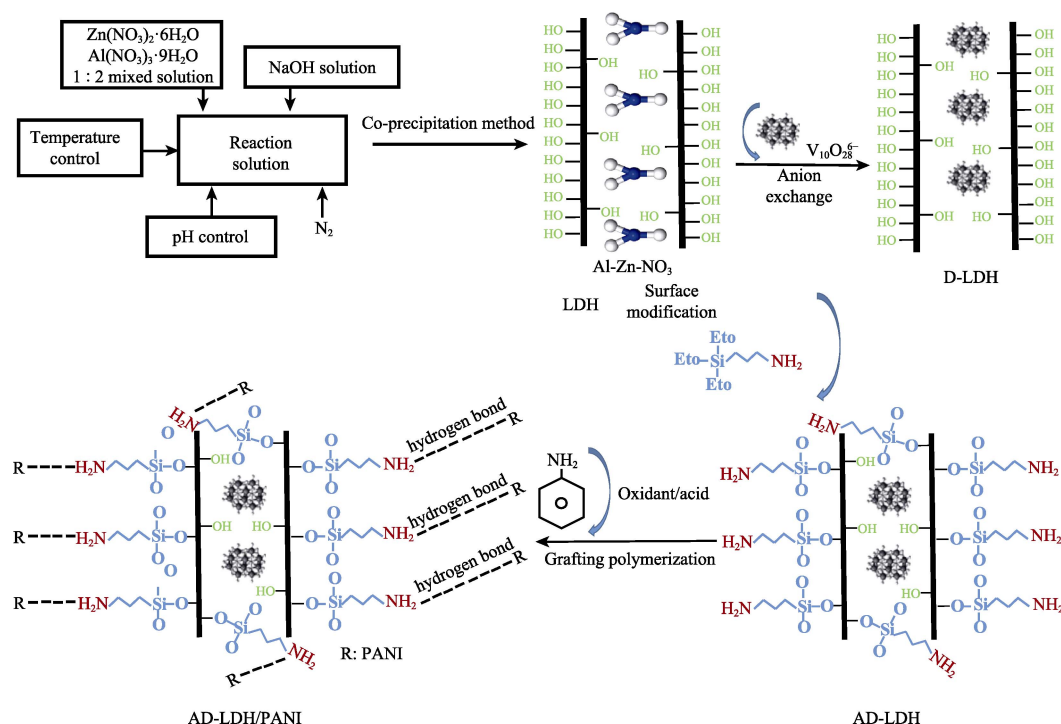


图 3 AD-LDH / PANI 纳米复合材料的制备示意图

Fig.3 Schematic diagram for preparation of AD-LDH/PANI nanocomposites

位、腐蚀电流、阻抗谱随腐蚀溶液浸泡时间的变化规律来看, PANI/AD-LDHs 具有最佳的防腐能力。这是由于 LDHs 不仅能加强腐蚀介质扩散阻力, PANI 的氧化还原特性还增加了 D-LDHs 抑制阴离子释放的能力。

2.3 复合协同耐蚀机制

铈离子作为掺杂试剂,具有一定的抗腐蚀效率^[47-48]。Zhang 等^[49]采用尿素水解法在铝合金表面制备了 Ce 掺杂的 Zn-Al-LDHs 薄膜,然后通过阴离子交换法插入 $V_2O_4^{+}$ 离子制备含铈和钒酸根离子的双掺杂层状双氢氧化物薄膜。结果证明, Ce 和 $V_2O_4^{+}$ 的协同作用增强了 LDHs 薄膜的抗腐蚀性。Duong 等^[50]通过共沉淀法成功地合成了插入羧酸盐抑制剂的 LDHs, HT-SB (癸二酸酯) 中的 SB 含量约为 22%。由于两个官能团与水滑石之间的强相互作用,在相同浓度下,插入单羧酸盐 (HT-BZ) 的 HT 的 ZETA 电位高于插入二羧酸盐 (HT-BTSA) 的。在 0.05 mol/L NaCl 溶液中浸泡 48 h 后, HT-BTSA、HT-BZ 和 HT-SB 在 NaCl 溶液中释放 BTSA、BZ 和 SB 分别为 10%、51% 和 24%,这证实了抑制剂离子释放浓度随着羧酸盐基团的数量以及水溶性增加而减少。阳极极化曲线表明,所有改性水滑石——HT-BTSA、HT-BZ 和 HT-SB,都是有效的阳极抑制剂。此外,与 HT-BZ 和 HT-BTSA 相比, HT-SB 表现出最高的抑制性能,它们在氯化物溶液中的质量浓度为 3 g/L 时抑制效率分别为 94%、81% 和 92%,这些值比单独测量有机抑制剂的值高。这项研究突出了带正电的纳米容器和羧酸盐抑制剂的组合产生的协同效应。插入羧酸盐的 LDHs 的抑制作用不仅取决于嵌入的有机抑制剂,还取决于 LDHs 在钢表面的吸附。综上, HT-SB 的存在显著改善了环氧涂料的保护性能, HT-SB 的效果取决于其在环氧基体中的分散程度,并且在低浓度 (1.5% HT-SB) 下获得最佳保护。

近年来,水性涂料由于绿色无污染,已经被广泛地应用于各行业。但是,在水性涂层的制备过程中,会因水分的蒸发导致涂层表面孔隙率增加,不利于涂层对基底的保护。石墨烯及其衍生物由于不渗透性以及独特的层状结构,而被应用于有机涂层中阻止氧和水分子的扩散^[51]。在石墨烯的阻隔性能与 LDHs 层间抑制剂离子的协同作用下, LDHs 材料的耐腐蚀性能在很大程度上得到了加强。Yu 等^[52]将氧化石墨烯 (GO) 以不同比例添加到 Zn-Al-LDH 中,合成 rGO-Zn-Al-LDHs,并经 3-氨基丙基三乙氧基硅烷改性后,再加入到水性环氧树脂和固化剂中作为防腐剂。通过电化学测量和盐雾试验评估涂层涂覆于钢基材上时的腐蚀行为,研究了 rGO-ZnAl-LDHs 的添加量以及不同的 GO 与 Zn-Al-LDHs 比例对复合涂层稳定性和耐蚀性的影响。SEM 观察结果表明, GO: ZnAl-LDHs 为 2:1 时,表面孔隙率最低,有利于阻止腐蚀溶液的渗入。同时,电化学研究表明,

M-rGO-ZnAl-LDHs/EP (2:1, 0.5%) 复合材料具有最佳的抗腐蚀性能,表现出最低的腐蚀电流密度 ($0.0733 \mu A/cm^2$) 和最大的涂层电阻 ($2.77 \times 10^4 \Omega \cdot cm^2$)。Zhang 等人^[53]通过简单的两步工艺在铝合金上制备了用石墨烯改性的层状双氢氧化物 (LDHs) 纳米容器膜,研究了 LDHs/石墨烯薄膜的结构、形貌和组成。实验结果表明,石墨烯层能够密封巢状 LDHs 膜的孔隙,且经石墨烯改性后, LDHs 薄膜表现出疏水性 (接触角为 127.8°) 和增强的抗腐蚀性能。该复合膜的主动防腐性能归因于非渗透性石墨烯层和活性抑制剂负载的 LDHs 底层膜的协同作用。Hadis 等^[54]成功地将 2-巯基苯并噻唑 (MBT) 嵌入 LDH 层间,然后均匀分散在环氧富锌涂层中。腐蚀性阴离子在涂层中的扩散会促进锌颗粒的腐蚀,使得涂层的使用寿命显著下降。因 LDH 具有二维层状结构,它们的存在能阻挡涂层的部分小孔,有效地阻挡腐蚀离子在涂层中的扩散,从而提高耐蚀性能。从腐蚀测试结果来看, MBT 插层的 LDH 纳米容器在环氧富锌涂层的缺陷区域处发挥了阻隔和智能抑制的作用,减少了锌颗粒的局部腐蚀,并且由此提供了锌颗粒的更均匀活化,进而加强了抗腐蚀性能和提高涂层的有效寿命。

综上,稀土离子、羧酸盐抑制剂、石墨烯及其衍生物、环氧富锌涂层等已被应用于协同增强 LDHs 材料的耐腐蚀性能上,并且取得了优异的成效,这为稀土离子、碳材料与水滑石材料的复合协同耐蚀机制铺垫了道路,拓展了 LDHs 材料的应用范围。同时,今后的工作也可向协同增强涂层耐磨蚀方向发展,延长涂层的工作寿命。

3 结语

近年来,层状双金属氢氧化物 (LDHs) 在层间阴离子的选择与释放、制备工艺、改性方法以及腐蚀机理的研究等方面得到了飞速发展。此外,在构建资源节约型与环境友好型社会的大背景下, LDHs 在金属防腐领域的应用也取得了显著的进步。然而, LDHs 材料发展的近十年来,少有从微观角度上探寻 LDH 层间阴离子的交换以及层状结构的重组机理,大多研究都集中在层间缓蚀剂的种类对 LDHs 材料耐腐蚀性能的影响上,加上 LDH 与金属基底的结合力差等问题,限制了 LDHs 材料的发展。因 LDH 表面存在大量羟基,若对表面加以化学修饰,增强与溶剂的相容性,以添加剂的形式发挥其耐腐蚀功能,将很大程度地拓展 LDHs 材料的应用。综上所述,对于今后 LDHs 耐蚀材料的发展应重点从以下几个方向拓展:

1) 一般方法制备的 LDHs 与基底的结合力不够,限制了其使用寿命。因此要探索新的 LDHs 制备方法,提高 LDHs 与金属基底的结合力的同时,要增强其耐腐蚀能力以延长薄膜的工作寿命。

2) 研究 LDHs 层间结构的重组机理, 使其最大程度地有效释放抑制剂离子以及吸收腐蚀离子, 达到结构重组的目的。

3) 对 LDHs 进行化学改性或掺入协同离子, 加强 LDHs 与有机聚合物的相容性, 增加复合涂层的致密性, 进而增强防腐性能。

参考文献:

- [1] 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.
- [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(1-2): 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] 郑秀婷, 吴大鸣, 刘颖, 等. 纳米双羟基复合金属氧化物(LDHs)对聚氯乙烯(PVC)阻燃抑烟研究[J]. *塑料*, 2004, 33(3): 62-65.
ZHENG Xiu-ting, WU Da-ming, LIU Ying, et al. Flame retardancy and smoke suppression of polyvinyl chloride (PVC) filled with layered double hydroxides (LDHs)[J]. *Plastics*, 2004, 33(3): 62-65.
- [5] CARDOSO L P, CELIS R, CORNEJO J, et al. Layered double hydroxides as supports for the slow release of acid herbicides[J]. *Journal of agricultural & food chemistry*, 2006, 54(16): 59-68.
- [6] CHOY J H, JUNG J S, OH J M, et al. Layered double hydroxide as an efficient drug reservoir for folate derivatives[J]. *Biomaterials*, 2004, 25(15): 3059-3064.
- [7] 王洪莲, 秦军, 谢普, 等. EAA 熔融接枝 LDHs 填充 HDPE 制备纳米复合材料[J]. *合成材料老化与应用*, 2011, 40(4): 31-36.
WANG Hong-lian, QIN Jun, XIE Pu, et al. Preparation HDPE nanocomposites by LDHs melt-grafted with EAA[J]. *Synthetic materials aging and application*, 2011, 40(4): 31-36.
- [8] LADEWIG K, XU Z P, LU G Q. Layered double hydroxide nanoparticles in gene and drug delivery[J]. *Expert opin drug deliv*, 2009, 6(9): 907-922.
- [9] 孙金陆, 甄卫军, 李进. LDHs 材料的结构、性质及其应用研究进展[J]. *化工进展*, 2013, 32(3): 610-616.
SUN Jin-lu, ZHEN Wei-jun, LI Jin. Structure, properties and applications of LDHs[J]. *Chemical progress*, 2013, 32(3): 610-616.
- [10] HANG T T X, TRUC T A, DUONG N T, et al. Layered double hydroxides as containers of inhibitors in organic coatings for corrosion protection of carbon steel[J]. *Progress in organic coatings*, 2012, 74(2): 343-348.
- [11] PAGANO M A, FORANO C, BESSE J P. Synthesis of Al-rich hydrotalcite-like compounds by using the urea hydrolysis reaction-control of size and morphology[J]. *Materials chemistry*, 2013, 13: 1988-1993.
- [12] 谢晖, 矫庆泽. 镁铝型水滑石水热合成[J]. *应用化学*, 2001, 18(1): 70-72.
XIE Hui, JIAO Qing-ze. Hydrothermal synthesis of magnesium-aluminum hydrotalcite[J]. *Applied chemistry*, 2001, 18(1): 70-72.
- [13] WANG L, ZHANG K, HE H, et al. Enhanced corrosion resistance of MgAl hydrotalcite conversion coating on aluminum by chemical conversion treatment[J]. *Surface & coatings technology*, 2013, 235(22): 484-488.
- [14] TEDIM J, ZHELUDKEVICH M L, BASTOS A C, et al. Influence of preparation conditions of layered double hydroxide conversion films on corrosion protection[J]. *Electrochimica acta*, 2014, 117(4): 164-171.
- [15] ZHANG F, ZHANG C L, SONG L, et al. Corrosion of in-situ grown MgAl-LDH coating on aluminum alloy[J]. *Transactions of nonferrous metals society of China*, 2015, 25(10): 3498-3504.
- [16] 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.
- [17] ZHAO H, QU Z R, YE H Y, et al. In situ hydrothermal synthesis of tetrazole coordination polymers with interesting physical properties[J]. *Chemical society reviews*, 2008, 37(1): 84-100.
- [18] ZHU Y, WU G, ZHANG Y H, et al. Growth and characterization of Mg(OH)₂ film on magnesium alloy AZ31[J]. *Applied surface science*, 2011, 257(14): 6129-6137.
- [19] JEONG H, YOO Y. Synthesis and characterization of thin films on magnesium alloy using a hydrothermal method[J]. *Surface & coatings technology*, 2015, 284: 26-30.
- [20] KAMIYAMA N, PANOMSUWAN G, YAMAMOTO E, et al. Effect of treatment time in the Mg(OH)₂/Mg-Al LDH composite film formed on Mg alloy AZ31 by steam coating on the corrosion resistance[J]. *Surface & coatings technology*, 2016, 286(7): 172-177.
- [21] ZHANG F Z, SUN M, XU S L, et al. Fabrication of oriented layered double hydroxide films by spin coating and their use in corrosion protection[J]. *Chemical engineering journal*, 2008, 141(1-3): 362-367.
- [22] PUTTASWAMY N S, KAMATH P V. Reversible thermal behaviour of layered double hydroxides: A thermogravimetric study[J]. *Journal of materials chemistry*, 1997, 7(9): 1941-1948.
- [23] 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.
- [24] XU L, XIAO G, CHEN C, et al. Superhydrophobic and superoleophilic graphene aerogel prepared by facile chemical reduction[J]. *Journal of materials chemistry A*, 2015, 3(14): 7498-7504.

- [25] UNAL U. Short-time hydrothermal synthesis and delamination of ion exchangeable Mg/Ga layered double hydroxides[J]. *Journal of solid state chemistry*, 2007, 180(9): 2525-2533.
- [26] RAMA K A, JASON D P, TINA M N, et al. Thermochemistry of hydrotalcite-like phases intercalated with CO_3^{2-} , NO_3^- , Cl^- , I^- , and ReO_4^- [J]. *Proposed for Publication in chemical materials*, 2004, 17(9): 2455-2459.
- [27] MIYATA S. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds[J]. *Clays & clay minerals*, 1983, 31(4): 305-311.
- [28] 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, 40(4): 246-253.
- [29] 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.
- [30] SHKIRSKIY V, KEIL P, HINTZEBRUENING 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.
- [31] WANG L, ZONG Q, SUN W, et al. Chemical modification of hydrotalcite coating for enhanced corrosion resistance[J]. *Corrosion science*, 2015, 93: 256-266.
- [32] MONTEMOR M F, SNIHIROVA D V, TARYBA M G, et al. Evaluation of self-healing ability in protective coatings modified with combinations of layered double hydroxides and cerium molybdate nanocontainers filled with corrosion inhibitors[J]. *Electrochimica acta*, 2012, 60(1): 31-40.
- [33] WANG Y, ZHANG D. Synthesis, characterization, and controlled release anticorrosion behavior of benzoate intercalated Zn-Al layered double hydroxides[J]. *Materials research bulletin*, 2011, 46(11): 1963-1968.
- [34] ZHANG C, LUO X, PAN X, et al. Self-healing Li-Al layered double hydroxide conversion coating modified with aspartic acid for 6N01 Al alloy[J]. *Applied surface science*, 2016, 394(1): 275-281.
- [35] ALIBAKHSI E, GHASEMI E, MAHDAVIAN M, et al. A comparative study on corrosion inhibitive effect of nitrate and phosphate intercalated Zn-Al-layered double hydroxides (LDHs) nanocontainers incorporated into a hybrid silane layer and their effect on cathodic delamination of epoxy topcoat[J]. *Corrosion science*, 2016, 115(1): 159-174.
- [36] CAO Y, DONG S, ZHENG D, 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.
- [37] ZHOU X, YANG H, WANG F. [BMIM]BF ionic liquids as effective inhibitor for carbon steel in alkaline chloride solution[J]. *Electrochimica acta*, 2011, 56(11): 4268-4275.
- [38] ZHOU M, PANG X, WEI L, et al. Insitu grown superhydrophobic Zn-Al layered double hydroxides films on magnesium alloy to improve corrosion properties[J]. *Applied surface science*, 2015, 337: 172-177.
- [39] LI Y, LI S, ZHANG Y, et al. Fabrication of superhydrophobic layered double hydroxides films with different metal cations on anodized aluminum 2198 alloy[J]. *Materials letters*, 2015, 142(1): 137-140.
- [40] WU G, ZHAO Y, ZHANG X, et al. Self-protection against corrosion of aged magnesium alloy in simulated physiological environment[J]. *Corrosion science*, 2013, 68(1): 279-285.
- [41] PENG Q, GUO J, FU H, et al. Degradation behavior of Mg-based biomaterials containing different long-period stacking ordered phases[J]. *Scientific reports*, 2014, 4(1): 3620.
- [42] ZHANG X, WU G, PENG X, et al. Mitigation of corrosion on magnesium alloy by predesigned surface corrosion[J]. *Scientific reports*, 2015, 5: 17399.
- [43] WANG Y, ZHANG D, LU Z. Hydrophobic Mg-Al layered double hydroxide film on aluminum: Fabrication and microbiologically influenced corrosion resistance properties[J]. *Colloids & surfaces A physicochemical & engineering aspects*, 2015, 474(5): 44-51.
- [44] BHADRA S, KHAISTGIR D, SINGHA N K, et al. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline[J]. *Progress in polymer science*, 2009, 34(8): 783-810.
- [45] HU J, GAN M, MA L, et al. Synthesis and anticorrosive properties of polymer-clay nanocomposites via chemical grafting of polyaniline onto Zn-Al layered double hydroxides[J]. *Surface & coatings technology*, 2014, 240(7): 55-62.
- [46] HU J, GAN M, LI M, et al. Preparation and enhanced properties of polyaniline/grafted intercalated ZnAl-LDH nanocomposites[J]. *Applied surface science*, 2015, 328(15): 325-334.
- [47] 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.
- [48] DIAS S A S, MARQUES A, LAMAKA S V, et al. The role of Ce(III)-enriched zeolites on the corrosion protection of AA2024-T3[J]. *Electrochimica acta*, 2013, 112(12): 549-556.
- [49] ZHANG Y, LI Y, REN Y, et al. Double-doped LDH films on aluminum alloys for active protection[J]. *Materials letters*, 2017, 192(1): 33-35.
- [50] DUONG N T, HANG T T X, JULIEN G, et al. Corrosion inhibition of carbon steel by hydrotalcites modified with different organic carboxylic acids for organic coatings[J]. *Progress in organic coatings*, 2018, 124: 256-266.
- [51] HSIEH Y P, HOFMANN M, CHANG K W, et al. Complete corrosion inhibition through graphene defect passivation[J]. *ACS nano*, 2013, 8(1): 443-448.
- [52] 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(15): 207-215.
- [53] ZHANG Y, YU P, WANG J, et al. LDHs/graphene film on aluminum alloys for active protection[J]. *Applied surface science*, 2018, 433(1): 927-933.
- [54] HAYATDAVOUDI H, RAHSEPAR M. Smart inhibition action of layered double hydroxide nanocontainers in zinc-rich epoxy coating for active corrosion protection of carbon steel substrate[J]. *Journal of alloys & compounds*, 2017, 711(15): 560-567.