

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2025.12.013

# 镁合金表面类水滑石膜的制备及功能化改性研究进展

韩冒益<sup>1</sup>, 陈子阳<sup>1</sup>, 孙天逸<sup>1</sup>, 汪永民<sup>1</sup>, 郑永强<sup>1,2\*</sup>

(1. 南京工程学院 材料科学与工程学院, 江苏 南京 211167; 2. 江苏省先进结构材料与应用技术重点实验室, 江苏 南京 211167)

**摘要:** 类水滑石膜(LDH)具有优异的离子交换特性, 被广泛用于汽车工业、航空航天、3C、生物医疗器械用镁合金的腐蚀防护。本文总结了近年来镁合金表面类水滑石膜的制备方法, 主要包括浸泡法、电沉积法、共沉淀法、尿素法、水热法等。介绍了各种方法制备类水滑石膜的效率、膜层质量、成本等方面的优缺点, 并综述了镁合金LDH膜层在服役要求下的功能化改性研究进展, 包括自愈合膜层、生物膜层及超疏水膜层, 总结了镁合金功能化LDH膜层结构变化、改性机理及研究应用领域, 展望了未来镁合金功能性LDH膜层的研究方向。

**关键词:** 镁合金; 类水滑石膜; 制备方法; 功能化改性

**中图分类号:** TG174.44; TQ153 **文献标识码:** A

## Research progress on preparation and functional modification of hydrotalcite-like films on magnesium alloy surface

Han Maoyi<sup>1</sup>, Chen Ziyang<sup>1</sup>, Sun Tianyi<sup>1</sup>, Wang Yongmin<sup>1</sup>, Jia Yongqiang<sup>1,2\*</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Advanced Structural Materials and Application Technology, Nanjing 211167, China)

**Abstract:** Hydrotalcite-like layered double hydroxide (LDH) films exhibit outstanding ion exchange properties and are extensively employed for the corrosion protection of magnesium alloys. These alloys are crucial in applications within the automotive industry, aerospace, consumer electronics (3C), and biomedical device sectors. In this paper, the preparation methods of hydrotalcite-like film on magnesium alloy surface in recent years are summarized, including immersion method, electrodeposition method, coprecipitation method, urea method and hydrothermal method. The advantages and disadvantages of each method in preparation efficiency, film quality and cost are introduced. An evaluation of the respective advantages and limitations of these approaches is presented. Additionally, the study examines the progress in functional modifications of magnesium alloy layered double hydroxide (LDH) films to meet the demands of service environments, with a focus on the development of self-healing, bioactive and superhydrophobic films. The structural changes, modification mechanism and research application fields

收稿日期: 2024-12-23 修回日期: 2025-04-18

作者简介: 韩冒益(2004—), 男, 本科, 研究方向为轻合金表面改性, email: 15152870418@163.com

通信作者: 郑永强, email: jiajq@njit.edu.cn

基金项目: 江苏省高等学校大学生创新创业训练计划(202211276004Z)

引用信息: 韩冒益, 陈子阳, 孙天逸, 等. 镁合金表面类水滑石膜的制备及功能化改性研究进展[J]. 电镀与精饰, 2025, 47(12): 97-106.

Han Maoyi, Chen Ziyang, Sun Tianyi, et al. Research progress on preparation and functional modification of hydrotalcite-like films on magnesium alloy surface[J]. Plating and Finishing, 2025, 47(12): 97-106.

of functional LDH films on magnesium alloys were summarized, and the research direction of functional LDH films on magnesium alloys in the future was prospected.

**Keywords:** magnesium alloy; hydrotalcite-like films; preparation methods; functional modification

镁合金具有资源丰富、较好的比强度、刚度、电磁屏蔽效果,良好的力学及生物相容性、可降解性等诸多优点,被广泛研究用于汽车工业、航空航天、3C电子产品、生物医疗等领域。然而,镁合金的电极电位很低,活性高易腐蚀,且腐蚀产物膜疏松不稳定。此外,镁合金自身存在电位较低的 $\alpha$ 基体相和电位较高的第二相 $\beta$ 相,在应用中常发生电偶腐蚀等过程<sup>[1]</sup>,加剧了镁合金的溶解,极大地限制了镁合金的应用。

层状双氢氧化物 (Layered double hydroxides, LDH)通常被称为类水滑石化合物,化学式为 $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{m-})_{x/m} \cdot nH_2O$ ,  $M^{2+}$ (如 $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ )代表金属二价阳离子,  $M^{3+}$ (如 $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ )代表金属三价阳离子,  $A^{m-}$ (如 $NO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ )代表层间阴离子,氢氧根层由许多八面体单元组成<sup>[2]</sup>,占据单元的八个边缘,而金属阳离子停留在中心,其结构如图1所示。当部分 $M^{2+}$ 被 $M^{3+}$ 取代时,氢氧根层带正电,此时,阴离子会进入LDH的层间以平衡电荷。LDH作为物理屏障,能够有效阻止腐蚀介质对镁合金基体的侵蚀。利用LDH具有的独特阴离子交换能力,可以将 $Cl^-$ 等腐蚀性离子捕获在其层间,从而为镁合金基体提供长效防护,具有较好的应用前景<sup>[3]</sup>。

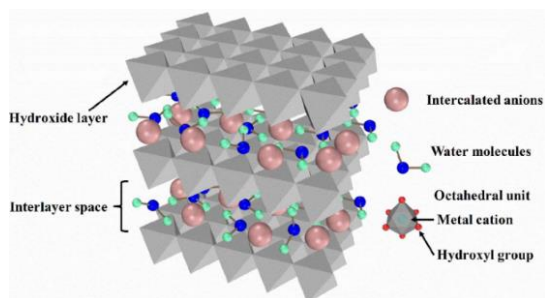


图1 LDH的结构示意图<sup>[4]</sup>

Fig.1 Structure diagram of LDH<sup>[4]</sup>

## 1 镁合金类水滑石膜的制备方法

LDH通常以粉体和薄膜的形式应用于金属防腐,但粉体形式的LDH与基体的结合力较差,耐蚀性提高有限。目前镁合金表面制备LDH膜层的方法主要有浸泡法、电沉积法、共沉淀法、尿素法和水热法等。

### 1.1 浸泡法

浸泡法通常分为一步浸泡法和两步浸泡法。一步浸泡法操作简单, Zhang等<sup>[5]</sup>通过一步浸泡法在 $CO_3^{2-}/HCO_3^-$ 溶液中制备了 $Mg-Al-CO_3^{2-}$  LDH,膜层主要由C、Mg、Al和O元素组成,主要成分为 $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ ,该膜层浸泡在3.5 wt.% NaCl溶液中48 h后,仍保持均匀的蜂窝状结构,有效提高了镁合金的耐蚀性。然而一步浸泡法耗时长,膜层质量和制备效率较低。两步浸泡法是先在酸性溶液中构建含金属阳离子类LDH主体层板,随后在碱性环境下进行层间阴离子交换,相较于一步浸泡法,显著缩短了制备周期,且制备的膜层缺陷少,致密性高。Lin等<sup>[6]</sup>通过两步浸泡法在纯镁上制备了 $Mg-Fe$  LDH,显著提升了基体的耐蚀性,且有利于人骨髓间充质干细胞在镁基体上扩散和生长,具有良好的生物相容性。Li等<sup>[7]</sup>先将纯Mg浸泡在 $Mn^{2+}/CO_3^{2-}$ 溶液中2 h获得前驱体膜,然后在 $Na_2CO_3$ 溶液浸泡1~20 h,得到 $Mg-Mn$  LDH。随着浸泡时间的延长,LDH片层逐渐覆盖基体表面,浸泡20 h的LDH耐蚀性最佳,腐蚀电流仅为纯镁基体的1/3。

### 1.2 电沉积法

电化学沉积具有纯度高、沉积速度快、设备简单以及适用于复杂几何形状等优点,是制备LDH的有效方法。Tan等<sup>[8]</sup>通过阴极电沉积法在WE43镁合金表面制备了 $Mg-Fe$  LDH,其中外加溶液提供了 $Fe^{3+}$ ,而表面生成的 $Mg(OH)_2$ 提供了 $Mg^{2+}$ ,均匀致密的LDH薄膜有效延缓了镁基体的腐蚀。Ba等<sup>[9]</sup>将纯镁在 $HCO_3^-/CO_3^{2-}$ 酸性溶液浸泡2 h得到前驱体,再在碱性环境下电沉积1 h,得到 $Mg-Mn$  LDH。该膜层表面为紧密堆积的纳米片层结构,其腐蚀电流密度较基体下降了2.5倍,能够有效阻挡腐蚀性介质的入侵。然而,电化学沉积方法成本较高、工艺较复杂,不当的工艺参数会导致生成副产物,限制了其更广泛的应用。

### 1.3 共沉淀法

共沉淀法不受基体、LDH主体层板成分以及层间阴离子类型的影响,具有操作简单和反应活性高的优点。Zhang等<sup>[10]</sup>运用共沉淀法和水热工艺在AZ31镁合金表面生成了 $Mg-Al$  LDH,LDH纳米板垂直于基体生长,依靠良好的离子交换能力,显著提

升了基体的防腐能力。Guo等<sup>[11]</sup>利用共沉淀法和阴离子交换法制备了钒酸盐插层的Mg-Al LDH和Zn-Al LDH,该膜层能吸收腐蚀环境中的Cl<sup>-</sup>并且释放钒酸根缓蚀剂,缓蚀剂可与溶液中的Mg<sup>2+</sup>发生反应生成沉淀,并在基体表面形成致密钝化膜,有效增强了基体的缓蚀性能。共沉淀法制备LDH膜层相对容易,但较费时、膜层与基体结合力较差,且生成的LDH纳米结构容易聚集,易导致膜层表面不均匀,因此该方法多用于LDH粉体的制备,不适用于镁合金表面膜层的制备。

#### 1.4 尿素法

尿素水解生成的CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>可作为层间阴离子在碱性环境下合成LDH<sup>[12]</sup>,其水解速度可控。Zeng等<sup>[13]</sup>通过尿素水解法在AZ31镁合金上制备了Mg-Al-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> LDH,并研究了膜层的形成机理。前驱体膜中的Mg<sup>2+</sup>源自MgCO<sub>3</sub>和Mg<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O,随后在碱性环境中,转变为结晶态Mg(OH)<sub>2</sub>,最后Al<sup>3+</sup>代替部分Mg<sup>2+</sup>,生成LDH。实验结果表明,LDH依靠其离子交换能力,显著提高了基体的耐蚀性。Intasa-Ard等<sup>[14]</sup>通过控制水热条件,使用尿素水解均相沉淀法制备了Mg-Al-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> LDH,合成的膜层结晶度高,体积大。研究发现,加热速率和反应温度分别为8 °C/min和100 °C时,能够有效避免浓缩溶液体系中产生相关副产物。通过尿素法能够得到结晶度高的膜层,但当M<sup>2+</sup>与M<sup>3+</sup>的比值较低时,反应容易产生副产物。

#### 1.5 水热法

水热法为镁合金在高温高压环境下,与碱性溶液反应生成LDH膜层,其操作简单,制备效率较高,能够精确调控LDH膜层的晶相结构和尺寸,膜层与基体的结合力较强。Wu等<sup>[15]</sup>采用水热法在AZ31上制备了Mg-M LDH(M为Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>),其中拥有纳米结构的LDH耐蚀性显著提高。此外,LDH增强了镁合金表面细胞的粘附性。Bo等<sup>[16]</sup>采用两步水热法在AZ31镁合金表面成功制备了PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>插层的Zn-Fe LDH,层间PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>的释放能与人体环境内的Ca<sup>2+</sup>反应,生成具有生物相容性的钙磷膜层,能促进骨组织细胞的增值和粘附。Chen等<sup>[17]</sup>通过一步水热法在AZ31镁合金表面制备了天冬氨酸缓蚀剂插层的Mg-Al LDH,其腐蚀电流密度下降了2~3个数量级。浸泡于3.5 wt.% NaCl溶液中480 h,表面仍能保持三维玫瑰花状结构,表现出较佳的耐久性。然而,该方法对工艺条件如pH值、反应时间和温度的要求较为严格。LDH的水热生成通常需要在碱性环境中

进行,制备过程中可能会生成副产物氢氧化物。此外,高温和加压的合成条件也使得该方法的成本相对较高。

## 2 类水滑石膜功能化改性

镁合金表面LDH膜层在腐蚀过程中容易产生微裂纹等缺陷,为腐蚀离子侵蚀提供通道,限制了耐蚀性能的提高。因此,研究者们通过对镁合金表面的LDH膜层进行功能化改性,如将缓蚀剂插层LDH实现腐蚀过程中表面自愈合、表面超疏水处理等,以满足镁合金在恶劣应用环境的长效防护要求。而针对生物医用镁合金,LDH膜层的抗炎、杀菌、生物适配等生物性能研究是有必要的。

### 2.1 自愈合膜层

自愈合LDH膜层通过阻断腐蚀介质渗透与动态修复损伤区域的双重机制,为镁合金提供长效腐蚀防护。目前研究主要通过异质元素(如La<sup>3+</sup>、Y<sup>3+</sup>)掺杂LDH、以及将无机缓蚀剂(如SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>等)和有机缓蚀剂(如2-羟基-1,4-萘醌阴离子、4-氨基苯酚、苯并三唑(BTA)等)插层LDH,构建可控释放体系,实现自愈合防护。改性后LDH纳米片晶粒细化、堆积致密,表面孔隙率显著降低,且插层离子半径通常较大,扩大了LDH层间通道尺寸,通过调控纳米片取向形成蜂窝结构等形貌,增加了LDH膜层表面粗糙度<sup>[18-19]</sup>。腐蚀过程中,LDH层间的缓蚀剂离子释放,形成化合物并填充到腐蚀区域,从而实现自愈合。例如,Li等<sup>[19]</sup>采用水热法和阴离子交换法在阳极氧化AZ31B镁合金(AT)表面制备了SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>插层的LDH。改性后LDH膜层呈现致密内层与多孔外层的复合结构,其表面孔隙尺寸显著减小且致密度提高,如图2(a)和2(b)所示。其腐蚀电流密度仅为基体的1/266,如图2(c)所示。其自愈机制为LDH层间释放的SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>与Mg<sup>2+</sup>发生反应,生成硅酸盐沉淀并覆盖腐蚀区域,以延缓镁合金的腐蚀过程,如图2(d)所示。Yu等<sup>[18]</sup>研究了负载MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和十二烷基硫酸钠(SDS) LDH膜层的自愈合机制,LDH-MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>膜层通过层间离子交换释放MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,并沉积在裂纹区域进行修复,而SDS通过吸附在表面,利用长烷基链的疏水性,获得较好的自愈能力和耐蚀性能。

吴量等对镁合金表面LDH自愈合进行了大量的研究。其通过一步水热法在镁合金微弧氧化(MAO)表面原位制备了水杨酸盐负载的MgAlY-LDH, Y<sup>3+</sup>同构取代Al<sup>3+</sup>,且水杨酸根嵌入LDH层间,扩大了LDH的比表面积<sup>[20]</sup>。将预制划痕的复合膜层

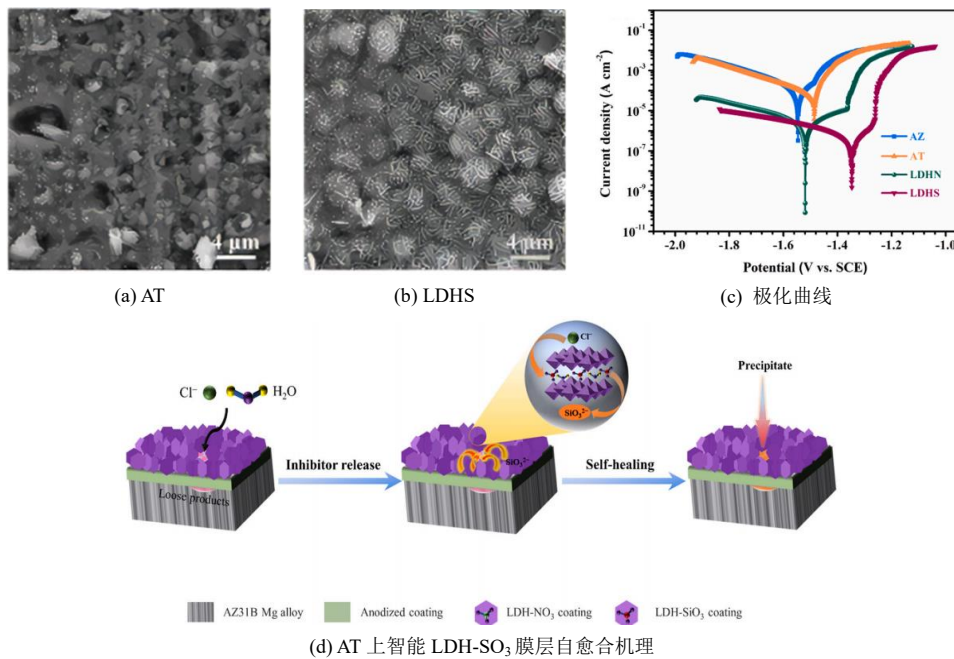


图 2 AT 和 LDHS 的微观形貌,极化曲线以及 LDH-SO<sub>3</sub> 自愈合机理<sup>[19]</sup>

Fig.2 Microstructure morphology of AT and LDHS, polarization curves and self-healing mechanism of LDH-SO<sub>3</sub> film on AT<sup>[19]</sup>

浸泡于NaCl溶液中, LDH层间释放水杨酸离子, 并与溶液中的Y<sup>3+</sup>反应形成化合物修复划痕。MgAlY-LDH在浸泡前的阻抗值为6.81×10<sup>8</sup> Ω·cm<sup>2</sup>, 浸泡4 d和7 d后, 其阻抗值仍分别保持在2.85×10<sup>7</sup>和1.61×10<sup>6</sup> Ω·cm<sup>2</sup>, 显示出良好的缓蚀和自愈合性能。吴量等<sup>[21]</sup>又通过水热法在AZ31镁合金MAO原位生长制备了MgAlCe-LDH@氧化石墨烯(GO)膜层, 改性后无序的GO片层诱导LDH向多个方向生长, 形成均匀致密且呈网状结构的LDH膜层。同时, 有机缓蚀剂(3, 5-二硝基水杨酸, 喹啉啶酸)填补LDH纳米片的空隙, 提高了膜层的完整性, 使其能够在2 h内将预制划痕修复。此外, 吴量等<sup>[22]</sup>将5种缓蚀剂负载在Mg-Gd-Y-Zn合金表面的等离子体电解氧化(PEO)/MgAlLa LDH膜层上, 分别为偏钒酸根离子、酒石酸根离子、3, 5-二硝基水杨酸根离子、2-羟基-

1, 4-萘醌阴离子和4-氨基苯酚阴离子。其中, 负载4-氨基苯酚的LDH膜层表面纳米片排列紧密且倾斜, 呈现出封闭的“金字塔型”形貌, 在缓蚀性La<sup>3+</sup>释放、4-氨基苯酚“沉淀-溶解-再沉淀”的协同机制下, 能够在24 h内将预制划痕完全修复。吴量等<sup>[23]</sup>还利用MgAlLa LDH对Mg-Gd-Y-Zn LPSO合金表面PEO封孔, 再与MXeneTi<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> (T: OH<sup>-</sup> and F<sup>-</sup>)掺杂的4-氨基苯酚缓蚀剂复配获得复合膜层, Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>@4-氨基苯酚均匀填充LDH纳米片间隙, 使自愈时间缩短至12 h。膜层频率为0.01 Hz时, 其|Z|高达8.8×10<sup>7</sup> Ω·cm<sup>2</sup>, 膜层在3.5 wt.% NaCl中浸泡腐蚀14 d后, 未出现明显的腐蚀损伤。通过Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>和LDH纳米片的物理阻隔、MgAlLa LDH的离子交换以及4-氨基酚和La<sup>3+</sup>的多重作用, 膜层表现出优异的耐蚀及自愈合能力, 如图3所示。

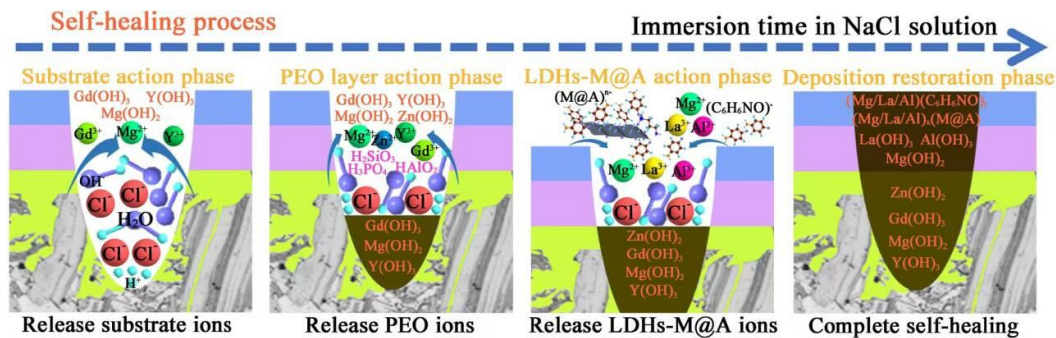


图 3 PEO/MgAlLa LDH-MXene@4-氨基苯酚复合膜层耐蚀及自愈合机理<sup>[23]</sup>

Fig.3 Corrosion resistance and self-healing mechanisms diagram of PEO/MgAlLa LDH-MXene@4-aminophenol sample<sup>[23]</sup>

Gnedenkov等<sup>[24]</sup>在MA8镁合金PEO表面制备了LDH膜层,并将BTA插层到LDH层间,使晶面间距增大,腐蚀过程中在缺陷区域形成Mg(BTA-H)<sub>2</sub>配合物,以达到自愈合的效果。Tang等<sup>[25]</sup>通过喷雾法和一步水热法在镁合金表面制备了半胱氨酸插层的LDH/SiO<sub>2</sub>@PDMS(聚二甲基硅氧烷)无机-有机杂化复合膜层,片状结构的改性LDH垂直于基底均匀生长,呈现密集交错的蜂窝状形态。此外,LDH纳米片均匀分散在SiO<sub>2</sub>颗粒间隙,通过MgAl-LDH的缓蚀和LDH溶解再结晶的协同作用,在NaCl溶液中浸泡10 d后,划伤后膜层的耐蚀性接近未划伤样品,表现出较强的自愈能力。

LDH改性自愈合膜层通过抑制腐蚀性离子扩散及动态释放层间缓蚀剂,形成保护性沉淀,兼具长效防护与自修复能力,同时抑制镁溶解和局部碱化,显著提升了生物相容性。该技术可广泛应用于:生物医学领域,如可降解骨科植入物和心血管支架,通过调控镁合金降解速率实现术后机械支撑与组织愈合同步<sup>[19]</sup>;能源装备,如镁空气电池正负极材料,延长其在电解液中的使用寿命<sup>[26]</sup>;交通运输,镁合金因其轻量化特性被广泛应用于汽车发动机缸体、变速器壳体、进气歧管<sup>[27]</sup>等关键部件以及飞机座舱顶棚框架、发动机传动齿轮箱<sup>[28]</sup>等航空构件,此类构件面临高湿度、盐雾等严苛腐蚀环境,自愈合膜层可以实现修复腐蚀损伤,提升镁合金构件环境耐受性与使用寿命。

## 2.2 生物膜层

随着镁合金在可生物植入体的应用,对其表面LDH膜层的生物相容性提出了更高要求。镁合金LDH生物改性处理包括两种类型:一种是LDH膜层由生物相容性元素(如Zn、Fe、Cu等)组成,通过金属离子的缓释作用调控细胞微环境,从而增强材料与生物组织的相容性;另一种是将生物相容性聚合物如聚乳酸(PLA)、聚谷氨酸(PGA)等修饰在LDH表面,达到生物安全、相容、生物适配等作用,改性后膜层中LDH纳米片尺寸减小并形成致密均匀的堆叠结构,孔隙率显著降低,可有效阻隔腐蚀介质渗透;同时,利用功能性离子(如Zn<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>等)的协同释放及聚合物修饰,优化表面拓扑形貌与化学微环境,能促进细胞黏附、抗菌及调控生物活性。刘宣勇等<sup>[29]</sup>通过Mg-Al LDH对AZ31表面的PEO膜层进行了封孔。均匀紧凑的Mg-Al LDH纳米片成功密封了PEO膜层的孔隙,并表现出优异的药物释放能力,溶血率(HR)值为(1.10±0.47)%,可满足临床应用

要求,大鼠骨髓干细胞(rBMSCs)的细胞毒性数据表明,PEO/LDH膜层显著提高了细胞相容性。然而Al元素具有生物毒性,植入人体后会导致阿尔兹海默症的风险。Peng等<sup>[30]</sup>相继在镁合金表面制备了Mg-Zn-Al LDH膜层,检测到强的Zn元素信号,Zn<sup>2+</sup>释放使膜层对金黄色葡萄球菌(*S. aureus*)表现出较强的抗菌能力,锌含量控制在1.17 at.%时,rBMSCs表现出长期的细胞相容性和较强的粘附力。此外,Zn<sup>2+</sup>和Mg<sup>2+</sup>的协同作用提高了细胞的碱性磷酸和骨桥蛋白(OPN)的活性。此外,将GO引入Mg-Fe-Zn LDH,随着LDH生长,GO有效封闭了膜层内的纳米间隙,使分散的片状结构转变为紧密堆积的膜层。同时,带负电荷的GO将Zn<sup>2+</sup>吸附到膜层上,增强了膜层对大肠杆菌(*E. coli*)和*S. aureus*的抗菌活性<sup>[31]</sup>。与引入Zn<sup>2+</sup>抗菌的机制不同,通过将Fe和Mn元素分别引入镁合金LDH膜层,利用其吸收近红外光产生局部高温,能有效地消除肿瘤细胞和组织,并加速骨再生,为骨缺损治疗和再生提供了较为可行的策略<sup>[32-33]</sup>。Wang等<sup>[34]</sup>将Cu引入镁合金LDH膜层,膜层表面分布均匀致密,呈纳米片状,膜层颗粒显示出规则的六方结构,如图4(a)所示。Cu<sup>2+</sup>诱导产生活性氧(ROS),导致细菌DNA变形、损伤,抑制DNA复制,最终使细菌凋亡,如图4(d)所示。此外,与Mg<sup>2+</sup>协同作用使Mg(Cu)-LDH/AZ91D对*E. coli*和*S. aureus*的抑菌率均在85%以上,如图4(b)、图4(c)所示。同时,Cu提高了其成骨性能,与AZ91相比(图4(e)),Mg(Cu)-LDH/AZ91D植入体周围出现较多且均匀的新生骨组织(灰色部分为植入物,红色和白色部分为骨组织),如图4(f)所示。此外,Zheng<sup>[16]</sup>等通过水热法制备了PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>插层的Zn-Fe LDH,腐蚀过程中PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>与Ca<sup>2+</sup>结合生成Ca-P膜层,能促进MC3T3-E1细胞的增殖和黏附。

PLA具有无毒、可生物降解、生物相容性好等特点,已被广泛应用于医用植入物<sup>[35-36]</sup>。Zeng等<sup>[37]</sup>通过共沉淀法和水热法在AZ31镁合金上制备了Zn-Al LDH/PLA膜,改性后LDH包含厚且致密的内层和薄的多孔外层,可延缓腐蚀介质的渗透。He等<sup>[38]</sup>在AZ31B LDH表面制备PLA和(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷(ATS)膜层,有效密封了LDH孔隙并在MC3T3-E1细胞培养过程中表现出良好的细胞相容性。Wu等<sup>[39]</sup>采用水热法和真空冷冻干燥法合成了LDH/PGA膜,该膜层的析氢速率和腐蚀电流密度显著降低,表明膜层具有优异的耐蚀性。另外,该膜层对小鼠胚胎成纤维细胞具有良好的细胞相容性。

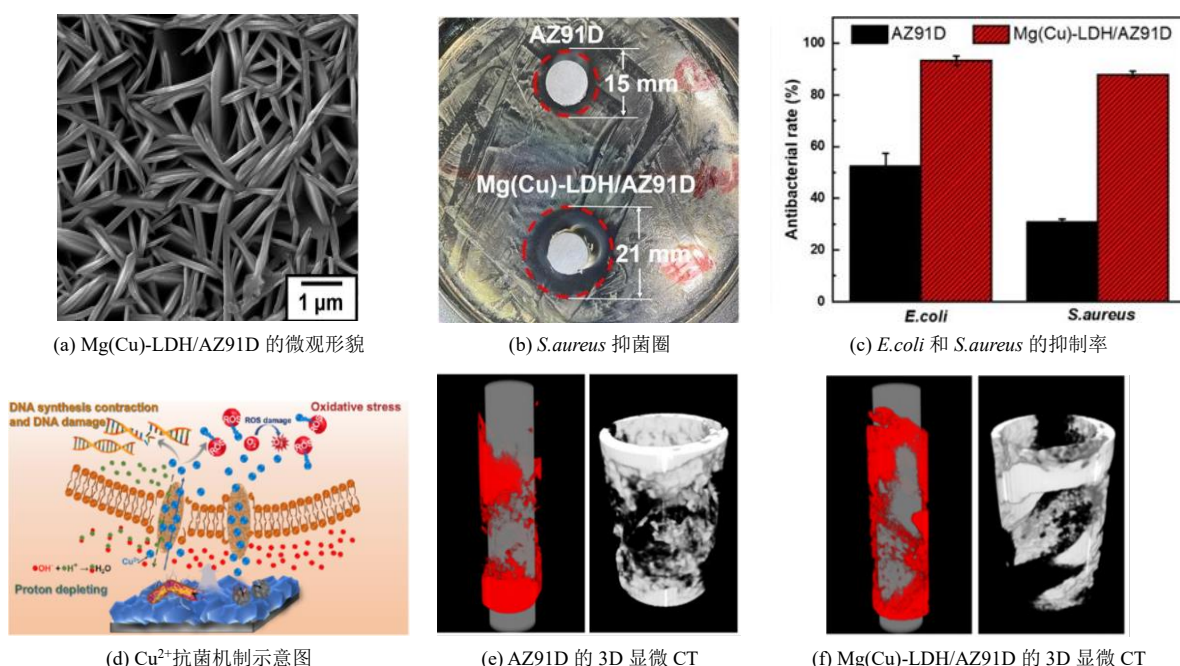


图4 Mg(Cu)-LDH/AZ91D的微观形貌, 12 h后AZ91D和Mg(Cu)-LDH/AZ91D抑制*S.aureus*菌圈的抑制率, *E.coli*和*S.aureus*的抑制率, Cu<sup>2+</sup>抗菌机制示意图以及植入体4周的3D显微CT<sup>[34]</sup>

Fig.4 Microstructure morphology of Mg(Cu)-LDH/AZ91D, bacterial inhibition ring against *S. aureus* for 12 h, inhibition rates against *E.coli* and *S.aureus* by AZ91D and Mg(Cu)-LDH/AZ91D, schematic of Cu<sup>2+</sup> antibacterial mechanism and 3D micro-CT reconstructions at 4 weeks<sup>[34]</sup>

LDH改性生物膜层通过生物活性元素掺杂(如Zn<sup>2+</sup>抗菌促骨、Fe<sup>3+</sup>光热治疗)、生物可降解聚合物复合(如PLA调控降解、聚乙二醇(PEG)降低免疫排斥)等策略, 显著提升镁合金的生物相容性、抗菌、杀菌和载药等性能。其具体应用领域包括: ①骨科植入物: 用于骨板、指甲或骨支架和其他应用<sup>[30]</sup>。②抗肿瘤联合治疗支架: 含Mn的LDH膜层结合近红外光热效应(光热效率>90%)和活性氧(ROS)生成, 同步消融骨肉瘤细胞(如OS-732模型)并促进骨再生(术后4周骨体积/组织体积比提升至24%)<sup>[32]</sup>。③抗菌骨修复材料: 载Zn<sup>2+</sup>的Mg-Cu LDH膜层(Cu含量1.17 at%)对*S.aureus*和*E.coli*抑菌率>85%, 用于骨髓炎术后感染的预防<sup>[34]</sup>。④心血管支架: PEO/Mg-Al LDH复合膜层调控降解速率(腐蚀电流密度降低至10<sup>-7</sup> A/cm<sup>2</sup>), 匹配血管内皮修复周期(4~8 w)<sup>[40]</sup>。⑤多功能药物递送平台: Mg-Fe LDH/PEO膜层搭载5-氟尿嘧啶和siRNA, 实现局部化疗(肿瘤抑制率>70%)与基因治疗协同<sup>[29]</sup>。⑥光热抗菌植入体: 黑色Mn-LDH修饰的镁合金在近红外光下快速升温, 10 min内杀灭99%的革兰氏阳性菌(如*S.aureus*)<sup>[32]</sup>。此外, LDH与PLA复合膜层(电荷转移电阻达1.05×10<sup>5</sup> Ω·cm<sup>2</sup>)可封闭孔隙, 延长植入物体

内使用寿命, 满足临床长期稳定性需求<sup>[38]</sup>。

### 2.3 超疏水膜层

受自然界中诸多超疏水效应启发, 如荷叶、水黾的腿, 蝴蝶翅膀等<sup>[41]</sup>, 研究者们利用LDH微纳结构构造粗糙表面, 结合低表面能修饰, 在镁合金表面制备超疏水LDH膜层。改性后LDH晶体取向变化, 形成微纳粗糙结构, 同时结合层间阴离子置换与表面有机物修饰降低表面能, 形成多尺度气垫层以达到超疏水, 赋予了膜层长效防护性能。Zhang等<sup>[42]</sup>在阳极氧化AZ31镁合金上制备了Mg-Al LDH, 然后分别通过肉豆蔻酸(MA, C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>)和全氟烷基三甲氧基硅烷进行修饰获得超疏水膜层。垂直生长的LDH片层有利于MA的吸附, 出现“三角状”结构, 显著降低了表面润湿性, 对镁合金基体具有明显的长期保护作用。此外, 刘等<sup>[43]</sup>通过原位电化学沉积在AZ31B表面制备了LDH膜层, 后通过硬脂酸(SA)修饰, 表面形成鱼鳞状微观结构, 达到超疏水状态, 如图5(a)所示, 通过降低表面能与LDH粗糙结构协同作用, 其腐蚀电流密度降低了4个数量级(图5(b)), 有效地阻碍了腐蚀介质Cl<sup>-</sup>对AZ31B镁合金的侵蚀。本课题组<sup>[44-45]</sup>前期分别通过浸泡法和电沉积法, 将MA修饰在微-纳多级粗糙结构的Mg-Mn LDH表面。

结果表明,在纯镁基体表面均成功制备了接触角 $>150^\circ$ 的超疏水膜层,膜层能在表面捕获空气,阻止 $\text{Cl}^-$ 等腐蚀介质入侵,显著提高了基体的长效腐蚀防护性能。

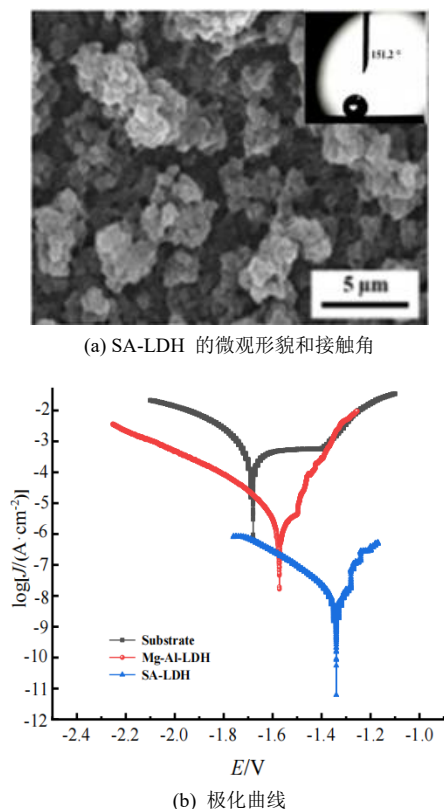


图5 SA-LDH膜层微观形貌,接触角和极化曲线<sup>[43]</sup>

Fig.5 Microstructure and contact angle image, polarization curves of SA-LDH<sup>[43]</sup>

超疏水膜层界面黏性差,在外力作用下易剥落失效。MAO/阳极氧化膜可以作为机械稳定性高的连续微结构,发挥“铠甲”作用,使得超疏水类LDH膜具有良好的耐久性和耐蚀性。Wang等<sup>[46]</sup>在AZ31镁合金表面制备了MAO/超疏水类LDH复合膜。研究表明,复合膜完全封闭了MAO的微孔,其腐蚀电流密度较基体降低了约3个数量级,显著提高了基体的耐蚀性。

LDH改性超疏水膜层通过构建粗糙结构结合低表面能修饰,能够形成阻隔腐蚀介质的“空气膜”,实现“动态捕获-长效防护”特性,显著提升耐蚀性能,同时具备优异的机械稳定性、化学耐久性、生物相容性。其应用领域具体包括:生物医用植入材料,如骨科植入体,通过延缓镁合金在模拟体液(SBF)中的降解速率,平衡生物可降解性与机械完整性<sup>[47]</sup>,此外,该膜层在医疗器械表面防护和

环保型防腐膜层开发中也具有潜在应用价值<sup>[44, 46]</sup>;汽车领域,镁合金可应用于车门内板、车顶框架和天窗面板<sup>[27]</sup>等车身部件,这些部件长期暴露在外界环境中,超疏水LDH可以减少雨水和污垢的附着;电子产品,镁合金可应用于Virtual Reality/Augmented Reality(VR/AR)眼镜骨架、无人机的壳体散热内板<sup>[48]</sup>等。这些设备可能会长期接触汗水或在潮湿环境使用,易腐蚀,超疏水LDH可以有效防止腐蚀介质的附着,使其具有防水防汗功能。同时,水滴经过超疏水表面时会带走表面污垢,赋予表面自清洁功能。

### 3 结论与展望

镁合金表面LDH的制备与功能化改性研究主要运用浸泡法、电沉积法、共沉淀法等制备LDH膜层,并通过功能化改性进一步拓展LDH膜层的应用潜力:自愈合膜层通过缓蚀剂插层与动态修复机制实现了长效防护;生物膜层借助金属离子缓释和聚合物复合技术优化了生物适配性;超疏水膜层结合微纳结构与低表面能修饰,显著提升了耐蚀性能。功能化改性增加了镁合金LDH在生物医学、交通运输、能源装备、电子产品等领域的应用前景。但针对日益提高的应用需求,进一步扩大镁合金LDH膜层的应用领域,仍需进一步研究:

(1) 镁合金表面合成LDH膜常依赖于高温、高压或长时间的化学反应,制备过程能耗较高。未来的研究应致力于缩短制备周期并降低其生产成本,创造更加节能、高效且环保的制造流程,以适用于工程应用。

(2) 有机-无机智能响应型复合膜层是镁合金表面LDH膜层的研究热点之一,其重点在于通过动态调控复合膜层的形貌、结构与性能参数,实现材料耐蚀性能与腐蚀微环境变化的智能适配。然而,单一测试方法难以完整表征此类智能响应行为,亟需发展力学-热学-光学-生物学多模态联用表征体系,构建多因素条件下镁合金LDH膜层失效模型,深入探讨LDH膜层失效机制,是推动功能化LDH膜层发展的关键。

(3) LDH膜层因其促进组织再生、抗菌、生物相容以及药物缓释等功能特性,在生物医学领域表现出巨大的应用潜力。未来研究应优化生物大分子插层LDH手段,谨慎控制其各组分成分及比例,以适应生物安全需求,促进LDH膜层在生物医学领域的广泛应用。

## 参考文献

- [1] 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.
- [2] Zhang J M, Li J C, Hou A R, et al. Investigating the microstructures and properties of Mg-Al LDH film-coated Mg-Li alloy: Effect of hydrothermal temperature[J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2022, 19(6): 3062-3071.
- [3] Del O R, Mohedano M, Matykina E, et al. Permanganate loaded Ca-Al-LDH coating for active corrosion protection of 2024-T3 alloy[J]. *Corrosion Science*, 2022, 198: 110144.
- [4] Cao Y, Zheng D, Li X, et al. Enhanced corrosion resistance of superhydrophobic layered double hydroxide films with long-term stability on Al substrate[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2018, 10(17): 15150-15162.
- [5] Zhang X C, Yin Z J, Buhe B, et al. Effect of temperature on corrosion resistance of layered double hydroxides conversion coatings on magnesium alloys based on a closed-cycle system[J]. *Metals*, 2021, 11(10): 1658-1670.
- [6] Lin J K, Uan J Y, Wu C P, et al. Direct growth of oriented Mg-Fe layered double hydroxide (LDH) on pure Mg substrates and in vitro corrosion and cell adhesion testing of LDH-coated Mg samples[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(13): 5011-5020.
- [7] Li Z Z, Ba Z X, Wang T, et al. Fabrication and characterization of Mg-Mn hydrotalcite films on pure Mg substrates[J]. *Materials Research Express*, 2019, 6(11): 116440-116448.
- [8] Tan J K E, Balan P, Birbilis N, et al. Corrosion-resistant Mg(OH)<sub>2</sub>/Mg-Fe layered double hydroxide (LDH) composite films on magnesium alloy WE43[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2022, 131: 104169.
- [9] Ba Z X, Kuang J, Ding Y P, et al. Influence of working current density on formation and corrosion resistance of super-hydrophobic coating on ZK60 magnesium alloy[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2022, 51(6): 1942-1948.
- [10] Zhang F, Liu Z G, Zeng R C, et al. Corrosion resistance of Mg-Al-LDH coating on magnesium alloy AZ31[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2014, 258: 1152-1158.
- [11] Guo L, Zhang F, Lu J, et al. A comparison of corrosion inhibition of magnesium aluminum and zinc aluminum vanadate intercalated layered double hydroxides on magnesium alloys[J]. *Frontiers of Materials Science*, 2018, 12(2): 198-206.
- [12] Wu H S, Zhang L Y, Zhang Y C, et al. Corrosion behavior of Mg-Al LDH film in-situ assembled with graphene on Mg alloy pre-sprayed Al layer[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 834: 155107.
- [13] Zeng R, Liu Z, 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.
- [14] Intasa-Ard S G, Ogawa M. Homogeneous precipitation of Mg/Al layered double hydroxide from concentrated metal salt solution under hydrothermal conditions[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2023, 317: 123664.
- [15] Wu L, Yang D N, Zhang G, et al. Fabrication and characterization of Mg-M layered double hydroxide films on anodized magnesium alloy AZ31[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 431: 177-186.
- [16] Zheng B, Ou J, Li H Y, et al. Preparation of phosphate ion-doped Zn-Fe-layered double hydroxide with corrosion resistance and inducing Ca-P deposition on AZ31 Mg alloy[J]. *Journal of Materials Research*, 2022, 37(3): 763-772.
- [17] Chen J, Fang L, Wu F, et al. Comparison of corrosion resistance of MgAl-LDH and ZnAl-LDH films intercalated with organic anions ASP on AZ31 Mg alloys[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2020, 30(9): 2424-2434.
- [18] Yu A D, Song Y L, Wang N, et al. Study on the corrosion and self-healing behavior of different anion-intercalated layered double hydroxides coatings on Mg alloy surfaces[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2024: 105680.
- [19] Li J, He N, Li J Y, et al. A silicate-loaded MgAl LDH self-healing coating on biomedical Mg alloys for corrosion retardation and cytocompatibility enhancement[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2022, 439: 128442.
- [20] Dai X, Wu L, Ci W, et al. Dual self-healing effects of

- salicylate intercalated MgAlY-LDHs film in-situ grown on the micro-arc oxidation coating on AZ31 alloys[J]. *Corrosion Science*, 2023, 220: 111285.
- [21] Jiao Z J, Zhou Y, Dai X W, et al. A bimodified MgAlCe-LDHs@GO self-healing anti-corrosion coating based on the micro arc oxidation coating of AZ31 magnesium alloy[J]. *Corrosion Science*, 2025, 248: 112805.
- [22] Wu J H, Wu L, Wu M Y, et al. Corrosion inhibitors for corrosion resistance and self-healing of PEO/MgAlLa layered double hydroxides coating on Mg-Gd-Y-Zn alloy[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2024, 496: 131524.
- [23] Wu J H, Wu L, Yao W H, et al. Self-healing PEO/MgAlLa LDHs-MXene composite coating loaded with 4-aminophenol for corrosion protection of Mg-Gd-Y-Zn LPSO Mg alloy[J]. *Electrochimica Acta*, 2024, 491: 144358.
- [24] Gnedenkov A S, Sinebryukhov S L, Nomerovskii A D, et al. Design of self-healing PEO-based protective layers containing in-situ grown LDH loaded with inhibitor on the MA8 magnesium alloy[J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2023, 11(10): 3688-3709.
- [25] Tang Y, Wu F, Fang L, et al. Effect of deposition sequence of MgAl-LDH and SiO<sub>2</sub>@PDMS layers on the corrosion resistance of robust superhydrophobic/self-healing multifunctional coatings on magnesium alloy[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2023, 174: 107299.
- [26] Song J F, She J, Chen D L, et al. Latest research advances on magnesium and magnesium alloys worldwide[J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2020, 8(1): 1-41.
- [27] 刘奇峰, 蓝丽招. 铝、镁合金压铸件在汽车工业中的应用及发展[J]. *汽车文摘*, 2024(2): 50-55.
- [28] 腐蚀与防护之友. 镁合金的发展及应用[EB/OL]. <https://corrdata.org.cn/dhTJDAOHANG/xinxiziyuan/kepuqikan/2019-09-19/3548.html>, 2019-09-19.
- [29] Peng F, Wang D H, Tian Y X, et al. Sealing the pores of PEO coating with Mg-Al layered double hydroxide: Enhanced corrosion resistance, cytocompatibility and drug delivery ability[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 1-12.
- [30] Peng F, Wang D H, Zhang D D, et al. PEO/Mg-Zn-Al LDH composite coating on Mg alloy as a Zn/Mg Ion-release platform with multifunctions: Enhanced corrosion resistance, osteogenic, and antibacterial activities[J]. *ACS Biomaterials Science and Engineering*, 2018, 4(12): 4112-4121.
- [31] Xue K, Zhang D D, Du H H, et al. Electrostatically assembled Zn<sup>2+</sup>-GO-LDH hybrid coating on Mg alloy with excellent anticorrosion and antibacterial properties[J]. *Materials Letters*, 2024, 371: 136941.
- [32] Zhang D, Cheng S, Tan J, et al. Black Mn-containing layered double hydroxide coated magnesium alloy for osteosarcoma therapy, bacteria killing, and bone regeneration[J]. *Bioactive Materials*, 2022, 17: 394-405.
- [33] Zhang D D, Zhou J L, Peng F, et al. Mg-Fe LDH sealed PEO coating on magnesium for biodegradation control, antibacteria and osteogenesis[J]. *Journal of Materials Science and Technology*, 2022, 105: 57-67.
- [34] Wang Q G, Liao C T, Liu B, et al. Enhanced corrosion resistance, antibacterial properties and osteogenesis by Cu ion optimized MgAl-layered double hydroxide on Mg alloy[J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2024, 12(10): 4174-4190.
- [35] Ostrowski N J, Lee B, Roy A, et al. Biodegradable poly(lactide-co-glycolide) coatings on magnesium alloys for orthopedic applications[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2013, 24(1): 85-96.
- [36] Shukor F, Hassan A, Islam M S, et al. Effect of ammonium polyphosphate on flame retardancy, thermal stability and mechanical properties of alkali treated kenaf fiber filled PLA biocomposites[J]. *Materials & Design*, 2014, 54: 425-429.
- [37] Zeng R C, Li X, Liu Z, et al. Corrosion resistance of Zn-Al layered double hydroxide/ poly(lactic acid) composite coating on magnesium alloy AZ31[J]. *Frontiers of Materials Science*, 2015, 9(4): 355-365.
- [38] He N, Li J, Li W J, et al. Poly(lactic acid) coating with a silane transition layer on MgAl LDH-coated biomedical Mg alloys for enhanced corrosion and cytocompatibility[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 661: 130947.
- [39] Wu W, Sun X, Zhu C, et al. Biocorrosion resistance and biocompatibility of Mg-Al layered double hydroxide/poly-L-glutamic acid hybrid coating on magnesium alloy AZ31[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 147: 105746-105758.
- [40] Peng F, Li H, Wang D H, et al. Enhanced corrosion resistance and biocompatibility of magnesium alloy by Mg-Al layered double hydroxide[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2016, 8(51): 35033-35044.

[41] Zhang H F, Yin L, Liu X W, et al. Wetting behavior and drag reduction of superhydrophobic layered double hydroxides films on aluminum[J]. Applied Surface Science, 2016, 380: 178-184.

[42] Zhang G, Tang A T, Wu L, et al. In-situ grown super-or hydrophobic Mg-Al layered double hydroxides films on the anodized magnesium alloy to improve corrosion properties[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 366: 238-247.

[43] 刘敬春, 赵子晔, 赵建国, 等. AZ31B 镁合金表面电化学沉积 LDH 涂层及其耐腐蚀性能研究[J]. 电镀与精饰, 2024, 46(7): 22-31.

[44] Kuang J, Ba Z X, Li Z Z, et al. Fabrication of a superhydrophobic Mg-Mn layered double hydroxides coating on pure magnesium and its corrosion resistance[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 361: 75-82.

[45] Kuang J, Ba Z X, Li Z Z, et al. The study on corrosion resistance of superhydrophobic coatings on magnesium[J]. Applied surface science, 2020, 501: 144137.

[46] Huang M Y, Lu G M, Pu J B, et al. Superhydrophobic and smart MgAl-LDH anti-corrosion coating on AZ31 Mg surface[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2021, 103: 154-164.

[47] 张兆裕, 黄予, 王燕, 等. 电场辅助镁锰超疏水类水滑石膜的制备及耐蚀性研究[J]. 铸造技术, 2023, 44(5): 449-455.

[48] 谷立东, 李子昕, 尚晓晴, 等. 镁合金半固态注射成型技术的发展现状与应用前景[J/OL]. 汽车工艺与材料, 2025-03-18, 10.19710/J.cnki.1003-8817.20240381.

\*\*\*\*\*

\*上接 41 页\*

[10] UttamV, DuchaniyaK R . Potentiodynamic studies of Ni-P-TiO<sub>2</sub> nano-composited coating on the mild steel deposited by electroless plating method[J]. AIP Conference Proceedings, 2016, 1728(1): 20-27.

[11] Huang Y S, Cui F Z. Effect of complexing agent on the morphology and microstructure of electroless deposited Ni-P alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201(9): 5416-5418.

[12] Nie D, Xu C J, Chen H Y, et al. Chain-like CoNi alloy microstructures fabricated by a PVP- assisted solvothermal process [J]. Materials Letters, 2014, 131: 306-309.

[13] 赵凡, 项燕雄, 邹长伟, 等. 磁控溅射镀膜技术在(Cr, Ti, Al)N 涂层上的应用[J]. 真空, 2024, 61(4): 22-29.

[14] 王福贞. 阴极电弧离子镀膜技术的进步[J]. 真空与低温, 2020, 26(2): 87-95.

[15] 王玥, 冯立明. 电镀工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2018: 363.

[16] 赵佳跃. 真空镀膜涂料制备工艺及其性能研究[J]. 化纤与纺织技术, 2024, 53(7): 61-63.

[17] 张东洋, 邵阳阳, 靳惠明. 电镀镍层表面封孔工艺的研究[J]. 化学工程与装备, 2017, (1): 17-18.

[18] 秦智礼, 郭崇武. 高耐蚀性镀锌镍合金防护层在航空航天领域的应用[J]. 电镀与涂饰, 2023, 42(9): 14-17.

[19] 曹鑫帅, 陈云瑞, 白亚慧, 等. 封闭工艺对薄镍耐蚀性的影响[J]. 电镀与精饰, 2021, 43(10): 36-40.

[20] 付壁聪, 傅丽华, 杜三明, 等. 粗糙度对铜基表面 PDA/PTFE 涂层摩擦磨损性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2024, 45(11): 188-197.