

层状双金属氢氧化物在建材领域的应用研究进展

侯凯¹, 杨泽峰², 袁骥³, 陈秋霖⁴

1. 太原理工大学 矿业工程学院, 山西 太原 030024
2. 山西焦煤集团房地产开发有限公司, 山西 太原 030053
3. 中国建筑技术集团有限公司, 北京 100013
4. 滇西应用技术大学 普洱茶学院, 云南 普洱 665000

中图分类号: TB34 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2021)01-0172-07
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2021.01.025

摘要 层状双金属氢氧化物(LDHs)是一类具有双层结构的新型纳米黏土,具有优异的物理化学性能。本文简述了LDHs的化学组成、结构与性质,总结和分析了LDHs的主要制备方法以及每种方法的优缺点,重点介绍了LDHs在建材领域的应用研究与应用,包括在水泥及水泥基混凝土、沥青、建筑有机高分子材料中的应用,最后对该类材料在建材领域的研究发展趋势和研究方向进行了展望。

关键词 层状双金属氢氧化物;建筑材料;水泥;沥青

1 引言

LDHs也被称为阴离子黏土,一般是由两种或两种以上金属元素组成并具有典型层状结构的双氢氧化物,其结构与水镁石($Mg(OH)_2$)的普通八面体结构类似,具有典型的层状结构,其中部分二价阳离子与八面体羟基配位,被三价阳离子同构取代,形成带正电的片状;在类水镁石薄片之间的层间区域,净正电荷由阴离子补偿,一些氢键水分子可能占据层间区域的自由空间。LDHs因其结构和组成的可调性、阴离子交换性、阻燃性、结构记忆功能和热稳定性等优异的物化性能,被广泛应用于催化、阻燃剂、环境保护、医药等众多领域。例如,LDHs层板阳离子数量及种类的可调节性,层间阴离子的可交换性,可以用于吸附水体中的有害物质;其无毒、耐酸碱、热稳定性好的特点,可以用作阻燃剂;将有机分子作为插层物质制备的LDHs,可作为药物释放体系应用于医药领域;LDHs主要呈碱性,若其阳离子金属氢氧化物为酸碱两性,则具备一定的酸性特征领域,这种酸碱特性,使其在催化领域有着良好的应用。同样,LDHs也被广泛研究和应用于建材领

域。本文主要综述了LDHs在水泥及水泥混凝土、沥青、建筑有机高分子材料中的应用情况,以期加深对LDHs材料在建材领域的应用认识,进而有利于LDHs在建材领域的使用拓展。

2 LDHs 矿物学特性

LDHs具有典型的层状结构,其结构类似于水镁石的八面体结构,如图1。其中,金属双氢氧化物为层板主体,带正电荷;阴离子客体填充于层板之间。主客体通过氢键和静电力相互结合而成LDHs。LDHs的分子通式为 $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{x+}(A)_{x/n}^{n-} \cdot mH_2O$ 。其中 $x = M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$ 。M为二价和三价金属离子,金属离子具有多种选择和组成,当多种金属离子引入时,M也可以表示多元金属,相比传统的二元LDHs,多元LDHs具有更好的吸附和催化特性^[1]。m是结晶水量,A是阴离子,带n个负电荷,阴离子可通过插层方法引入,进而改变层间距和LDHs的性能,可选阴离子有简单无机阴离子、有机阴离子、络合阴离子和同多或杂多阴离子^[2]。

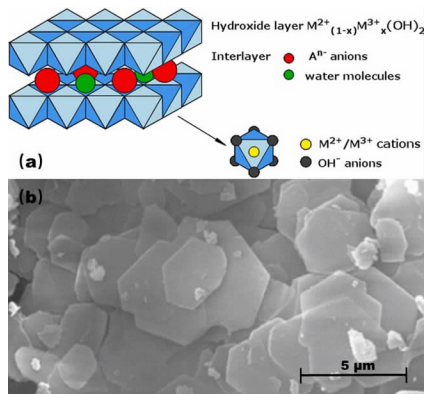


图 1 (a) LDHs 的结构示意图; (b) CaAl - NO₃ LDHs 的 SEM 图^[3,4]

Fig. 1 (a) Structure diagram of LDHs; (b) SEM images of the CaAl - NO₃ LDHs

LDHs 具有以下几种特性: (1) 酸碱性: LDHs 中二价金属氢氧化物的碱性强弱就是 LDHs 的碱性强弱; 而酸性强弱与三价金属氢氧化物的酸性强弱和二价金属氢氧化物的碱性强弱有关。(2) 热稳定性: 标准大

气压下, 0 ~ 200 °C 时, LDHs 失去层间水, 200 ~ 450 °C 时, 失去层板上的羟基水和部分层间阴离子, 450 ~ 550 °C 时, 形成较为稳定的双金属氧化物 LDO, 550 °C 以前材料的层状有序结构保持不变, 而当温度达 600 °C 以上时, 层状结构被完全破坏。(3) 离子交换性: LDHs 具有很强的阴离子交换能力, 且交换能力与 M³⁺/M²⁺ 的摩尔比(电荷密度)有关, 同时, LDHs 更易吸附高价态的阴离子。LDHs 层间阴离子交换能力的大小顺序为: CO₃²⁻ ≥ SO₄²⁻ > OH⁻ > F⁻ > Cl⁻ > Br⁻ > NO₃⁻。(4) 结构记忆功能: 在一定温度下, 将 LDO 加入到含有某种阴离子的水溶液中, LDO 会与阴离子再构建形成新的 LDHs。基于以上特性, 可通过将 LDHs 进行各种改性以满足不同建材的特定需求。(5) 阻燃性: LDHs 受热时, 层间离子以 H₂O 和 CO₂ 的形式脱除, 起到阻隔 O₂ 和吸热的作用。(6) 红外吸收和紫外阻隔性: LDHs 的层间和层板上均含有红外特征吸收峰基团, 红外吸收范围可通过调整组成而加以改变, LDHs 层间也可插入有机紫外吸收剂基团, 从而提高对光的稳定性。

表 1 LDHs 的制备方法

Table 1 Preparation methods of LDHs

合成方法	操作方法	主要特点
共沉淀法	溶液中 M ²⁺ 、M ³⁺ 和阴离子作前驱体, 通过单滴法、双滴法或尿素分解法获得, 共沉淀发生后, 通过热处理以提高无定形或结晶性差的材料收率和结晶性。	可制备各种含有不同 M ²⁺ 和 M ³⁺ 的 LDHs, 应用范围广; 通过 M ²⁺ /M ³⁺ 不同摩尔比可制得多种 LDHs; 适用于制备小粒径的 LDHs 产品; 结晶性差、粒径较大且分布宽
水热合成法	以难溶性氢氧化物或氧化物为原料, 在高温高压环境中, 通过控制 pH、物料比, 反应时间进行水热处理, 使难溶或不溶物重结晶	通过调节水热反应的条件来控制晶粒尺寸和晶相结构, 得到的 LDHs 产物晶粒大小均匀, 分散性好, 结晶度高
阴离子交换法	利用 LDHs 阴离子可交换性与有机质的可插层性, 通过离子交换将阴离子或有机物引入层中。分为一次和二次离子交换法, 常以 NO ₃ ⁻ 、Cl ⁻ 作离子交换的前驱体, 控制 pH 不低于 4	可合成一些具有较大阴离子基团或特殊组成的 LDHs, 该方法受到溶液 pH、LDHs 表面电荷密度或离子交换能力, 层状双氢氧化物组成等因素影响较大, 制备条件苛刻
煅烧-再水合复原法	将 LDHs 一定温度下进行煅烧, 除去结晶水, 层板上的羟基, 煅烧产物 LDO 加入到含某种阴离子的水溶液中, 实现再水合与再构建, 最终形成新的阴离子插层 LDHs	利用 LDHs 的“结构记忆效应”制备, 需根据 LDHs 前驱体的组成选择相应煅烧温度, 优点是可以消除阴离子的插层竞争, 缺点是容易形成一些非晶相
模板法	以自组装聚合物为模板, 无机矿物和材料通过自组装聚合物的复制而形成具有特定形貌和尺寸的 LDHs 材料	可获得形貌和尺寸可控的材料, 常见模板有多肽、多糖、Langmuir - Blodgett 膜、微乳液、囊泡和带有表面活性剂的胶团
溶胶凝胶法	以易于水解的金属有机配合物或金属烷氧基化合物为前驱体, 经水解、聚合作用逐渐凝胶化, 再经干燥、焙烧制备出 LDHs	均匀性好、高比表面积、高孔体积, 可获得小粒径的 LDHs
矿物制备法	以煤矸石、粉煤灰等为原材料, 通过粉碎、高温煅烧, 酸浸取的工艺获得含铝溶液, 再加 (NH ₄) ₂ SO ₄ 和氨水制备 Al(OH) ₃ 沉淀, 将此沉淀用硝酸溶解后, 与硝酸镁按一定比例混合, 采用共沉淀法制备 Mg - Al 层状双氢氧化物	煤矸石、粉煤灰可以为制备层状双氢氧化物提供铝源, 解决煤矸石、粉煤灰大量堆积带来的环境问题和污染问题, 缓解我国铝土矿资源紧张的压力
钢渣合成法	钢渣富含 Ca、Fe、Mg、Al、Si、P 等元素, 以钢渣为原料, 采用酸浸, 油液搅拌的工艺得到红棕色溶液, 再加 Ca(OH) ₂ 调节 pH, 所得悬浮液于一定的温度下进行晶化, 可以得到 Ca - Mg - Al - FeLDHs	该方法充分利用了钢渣中的多种金属资源, 实现了工业废弃物的资源化利用, 所制备的 LDHs 结构规整, 结晶良好, 层状结构明显
其它方法	Al ₂ O ₃ 表面合成 LDHs、 电化学法合成 LDHs 等	应用有待拓展

3 LDHs的合成方法

LDHs的合成方法较多,最常见的是共沉淀法,其次是离子交换法、水热合成法。所有的合成方法需在中性或碱性环境下进行,并避免空气中 CO_2 的污染,以防止碳酸根离子进入LDHs层间。大多数的 M^{2+} 和 M^{3+} 基本都能采用共沉淀法合成LDHs,但合成产物结晶性差,粒径较大且分布宽,但因其对设备要求不高、反应条件温和、依旧是应用最广泛的合成方法。采用水热合成法、溶胶凝胶法,可获得粒径均匀、分散性好、结晶良好的LDHs,但合成过程复杂,反应条件苛刻。为了让目标阴离子引入LDHs层中,阴离子交换法、煅烧一再水合复原法是最佳选择。采用煤矸石、粉煤灰、钢渣等为原材料合成的LDHs,具备层状双金属氢氧化物的基本特征,还能充分利用废弃资源,具有一定的经济效益和环境效益。除了以上合成方法,为制备不同成分和结构、具有一些特殊性能或者纳米尺寸的LDHs,学者们不断地研究出新的合成方法,现有的方法也在不断改进。一些常见的合成方法见表1,根据对LDHs粒径大小、形貌、性能的要求和现有条件,可选择相应的合成方法^[5-10]。

4 LDHs在建材中的应用

4.1 LDHs在水泥及水泥混凝土中的应用

水泥是粉状水硬性无机胶凝材料,混凝土是由胶凝材料将集料胶结成整体的工程复合材料,这两种材料在建材领域应用十分广泛。

混凝土在使用过程中会受到侵蚀,包括无机物侵蚀、有机物侵蚀和微生物侵蚀。其中,无机物侵蚀损伤混凝土的主要离子有 CO_3^{2-} 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 。 CO_3^{2-} 主要来源于空气中的 CO_2 ,进而与混凝土中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成 CaCO_3 ,即所谓的“碳化”,碳化过程是一个体积增大的反应,从而在水泥内部产生裂缝,主要影响混凝土结构的耐久性,碳化作用也会降低混凝土pH值,从而改变水泥石的化学组成,影响混凝土的理化性质。pH值的降低也会破坏钢筋表面碱性的钝化膜,诱发钢筋锈蚀。混凝土孔溶液中的自由 Cl^- 达到一定浓度时,会通过电化学作用引起钢筋保护层氧化膜破坏,进而造成锈蚀。 SO_4^{2-} 的破坏方式主要有两种:一种是干燥条件下硫酸盐的析出和结晶膨胀,使混凝土自表层开始破坏;另一种是硫酸盐与水泥水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和水化铝酸钙反应生成石膏和钙矾石,反应后体积膨胀使混凝土开裂^[11]。

针对混凝土的碳化问题,陈伟^[12]提出借助LDHs的阴离子交换能力和结构记忆功能,通过向水泥混凝

土中掺入不同的LDHs,研究了其抗碳化性能。试验所用的LDHs分别为: $\text{Mg}-\text{Al}-\text{CO}_3$ 型水滑石(O-LDHs)、O-LDHs经煅烧脱 CO_3 的水滑石(C-LDHs)和C-LDHs在饱和石灰水中再水化的水滑石(R-LDHs)。将三种水滑石分别制浆和成型,经加速碳化试验后进行表征。结果表明不同水滑石均可吸收转化 CO_2 ,转化顺序为:C-LDHs>O-LDHs>R-LDHs。1%的不同水滑石掺入混凝土中对混凝土强度影响不大,但经加速碳化若干天后,掺入2%的水滑石抗碳化能力均有所改善,尤以C-LDHs效果明显,R-LDHs仅对早期抗碳化能力有提高作用,后期无影响。

抗氯离子和硫酸根离子渗透性也是混凝土等建材亟待解决的问题之一。陈宇轩^[13]合成了 $\text{CaAl}-\text{NO}_3$ LDHs,研究了这类物质在单一氯离子溶液、模拟孔隙溶液和水泥体系中的吸附行为。研究表明,模拟过程中, $\text{CaAl}-(\text{OH},\text{NO}_3)$ LDHs是模拟孔溶液反应后的主要产物,侵蚀时 Cl^- 会取代大部分 OH^- 和 NO_3^- 的吸附位,导致 $\text{CaAl}-(\text{Cl},\text{OH},\text{NO}_3)$ LDHs固溶体的生成。另外,少量 $\text{CaAl}-(\text{CO}_3,\text{Cl})$ 和 $\text{CaAl}-(\text{SO}_4,\text{Cl})$ LDHs通过成核结晶过程转化得到,但离子交换是固化 Cl^- 的主要机理。基于以上过程,制备了LDHs改性的水泥基材料,发现 $\text{CaAl}-\text{NO}_3$ LDHs的掺入减少了水泥的凝结时间,2%掺杂加速水泥水化作用,有利于早期强度的提升。抗 Cl^- 侵蚀方面,2%的LDHs添加量对抗 Cl^- 侵蚀能力最强。为了进一步解决材料的孔隙率问题,采用偏高岭土与LDHs进行复合改性,从而有助于水泥混凝土耐久性的提升。

段平^[11]系统地研究了LDHs对混凝土耐久性的影响。当 $\text{Al}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$ 为1:2和1:3时,结构稳定性最好,因此筛选铝镁比1:3的LDHs材料,且经600℃煅烧最有利于材料固碳性能的发挥。将LDHs置于水泥浆体体系中研究表明,LDHs对水泥物理特性、水化程度、pH值均无明显影响。对常见侵蚀性离子 CO_3^{2-} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 的吸收能力评价结果表明,煅烧处理的LDHs材料吸收效果最好,且对 SO_4^{2-} 的吸附是自发、吸热、熵增的过程,吸附过程符合Langmuir等温模型。与此同时,含粉煤灰的混凝土材料在加入焙烧的LDHs后也可显著提升抗碳能力^[14]。

张小娟^[15]合成了锌铝层状双金属氢氧化物($\text{Zn}-\text{Al}$ LDHs)及其350℃下的焙烧产物($\text{Zn}-\text{Al}$ CLDHs),重点从电化学角度研究了钢筋在材料浸泡前后的电性能变化。研究表明:经 $\text{Zn}-\text{Al}$ CLDHs浸泡处理3h后,钢筋腐蚀电位正向移动,电荷转移电阻增加,极化电阻增加,腐蚀速率降低,说明有效减缓了钢筋腐蚀的发生与进一步发展,同时浸泡后的 Cl^- 浓度降低,pH值升高,有利于维持钢筋表面钝化膜的稳定性。王爱

国^[16]则将煅烧后的 LDHs 应用于地聚物中,LDHs 经煅烧后再置于 NaCl 溶液中,可通过 Cl^- 实现层状结构的复原,煅烧的 LDHs 可提高地聚物的抗氯离子渗透性能,其 3% 的掺量可减少 Cl^- 渗透量的 44%,且有利于地聚物密实降低结构的形成;与 Portland 水泥相比,碱活化矿渣(AAS)水泥具有较低的 Cl^- 渗透性,除了归因于减少的毛细管作用和孔溶液中高浓度的自由离子产生的渗透压可以中和 Cl^- 的迁移外,主要还由于其强的 Cl^- 结合能力。Portland 和 AAS 水泥基混凝土孔溶液中主要存在两相,即 Mg-Al LDHs 和 AFm 结构(水化硅铝酸钙,C-S(A)-H),研究表明这两种物质在高碱性溶液中可有效吸取 Cl^- ,对于 Mg-Al LDHs,表面吸附为主要结合机制,AFm 兼具表面吸附和晶格置换。碳酸盐的存在会显著降低这两相对 Cl^- 的结合^[17]。AAS 中,MgO 的含量对 LDHs 含量乃至 AAS 水泥基混凝土抗硫酸盐的性能有着直接的影响。MgO 含量增加,LDHs 含量相应增加,抵御硫酸盐侵蚀的能力也随之增强^[18]。

除了层状结构,GUAN^[19]使用溶剂热法合成了三维结构的微纳米 LiAl-LDHs,并将其用于硫铝酸钙水泥熟料(CSAC),研究表明,随着 LiAl-LDHs 含量的增大,CSAC 早期抗压强度增大,凝固时间缩短,颗粒尺寸对凝固时间影响甚微,但尺寸越小,早期抗压强度越大。

综上所述,LDHs 对化学侵蚀离子 CO_3^{2-} 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 均有一定的转化和抗渗作用,这得益于其阴离子交换能力和结构记忆功能。目前,在条件控制方面,LDHs 的单体颗粒尺寸和含量对混凝土抵抗侵蚀的能力影响有一定的影响^[20];应用方面,除了常规的水泥混凝土,焙烧的 LDHs 也被用于近海超高性能混凝土中,有望应对恶劣的海洋环境^[21];混凝土效能方面,CaAl-LDHs 还可以加速混凝土的硬化过程,降低总凝时间^[22]。

4.2 LDHs 在沥青中的应用

沥青作为建筑材料具有诸多优点,但存在两个缺点:一个是容易被引燃,同时会产生大量毒烟和热量,威胁人员安全;另一个是在紫外光、热、氧等环境因素和载荷的综合影响下,沥青会不可逆的老化。针对这两点问题,最常用的解决方法是将阻燃剂和具有紫外光屏蔽或吸收功能的改性剂添加到沥青中。

公晋芳^[23]使用高速剪切拌合机将沥青与 Mg-Al LDHs 在 140 °C 左右混合获得改性沥青,研究表明:TFOT 和 8 d 紫外老化试验后,LDHs 改性沥青的软化点和针入度变化远小于基质沥青的改变,说明改性沥青更能抗氧化老化和紫外老化;LDHs 可增加沥青的抗

疲劳特性和耐久性,但也增加了应力比的敏感性。在阻燃方面,朱凯^[24]采用 ZnMgAl-CO₃ LDHs 制备阻燃沥青,结果表明 2% 的 LDHs 可使沥青燃烧的最大热释放速率、平均热释放速率、总烟释放量分别下降 24.9%、14.3% 和 27.0%,表现出较好的阻燃抑烟效果,这是由于 LDHs 的层状结构可以阻隔热质交换、延缓火焰蔓延,LDHs 分解产生的金属氧化物也会促成阻隔层的形成,LDHs 改性沥青的燃烧残渣碳层的完整性、抗氧化和致密性较单一沥青均有提高,LDHs 填量较大时(25%)效果不佳。

直接将 LDHs 与沥青混合会使两者相容性较差,需将 LDHs 进行改性以获得性能更优异的沥青产品^[25]。ZHANG^[26]将 LDHs 和 TEVS 硅烷改性的 LDHs 添加入沥青中,研究了紫外线照射对沥青温度敏感性和流变性的影响。研究表明改性 LDHs 与沥青的相容性提升,同时降低了沥青的温度敏感性,增强了抗疲劳老化的能力,显著改善低温蠕变裂纹。

杨钦麟^[27]采用二苯酮-4 对 LDHs 进行有机插层改性,改性 LDHs 掺入量为 3% 和 5%,研究表明改性 LDHs 能够显著提高沥青混合料的抗老化性能。姚婷婷^[28]则通过阴离子交换法和焙烧还原法分别制备了水杨酸插层 LDHs 和 UV-284 插层 LDHs,研究发现插层后 LDHs 层间距增大,插层后的 LDHs 在沥青中表现出更优异的吸收和反射紫外光的能力。Xu^[29]则借助阴离子交换法将十二烷基苯磺酸钠插入到 LDHs 中制成有机 LDHs 复合材料,该复合材料不影响沥青的物理特性,但会提升抗紫外线老化和抗热氧老化的性能,有机改性 LDHs 的效果优于未改性的 LDHs。LI^[30]则采用熔融混合法,利用硬脂酸钠改性 LDHs,结果表明 LDHs 和改性 LDHs 均可提升沥青抗热氧化和抗 UV 老化性能,改性 LDHs 在抗老化性能方面则更胜一筹。

沥青会释放挥发性有机污染物(VOC),研究表明将 LDHs 添入沥青结合料中可降低沥青使用过程中 VOC 的排放,尤其是小分子挥发物的释放显著降低,相比常规沥青,VOC 的排放量可减少 40%~60%^[31]。

综上所述,由于具有特殊的片层结构,LDHs 可以防止水、溶剂分子的渗入,也可阻隔气态分子,LDHs 具有耐热性,不会因为沥青加热时高温而失效,LDHs 在沥青中以类填料型结构存在,可改善沥青存储稳定性,提高沥青高温稳定性和流变性。LDHs 中主体层板上的金属元素和层间阴离子以非共价键的形式组合在一起,使其具有多级屏蔽、反射和吸收紫外光的特性,从而缓解老化进程。

4.3 LDHs 在建筑有机高分子材料中的应用

建筑有机高分子材料也称为建筑塑料,是以高分

子化合物为基本材料,与其它原料经一定条件混炼、塑化成型,在常温常压下能保持产品性状不变的建筑用材料。LDHs在建筑塑料中的最主要应用是阻燃作用。

聚丙烯(PP)是一种性能优良的热塑性合成树脂,在建筑行业主要用于管材。李茜^[32]以活化指数为考察指标,筛选出月桂酸和油酸钠分别为表面改性剂,对ZnMgAl LDHs的表面改性效果最好。经月桂酸和油酸钠改性后的LDHs晶粒尺寸均有所减小,热稳定性提高,在添加量相同时,极限氧指数(LOI)的大小顺序为:油酸钠改性的LDHs > 月桂酸改性的LDHs > 未改性的LDHs,LOI越高,阻燃性越好。当改性前后LDHs添加质量分数为10%~50%时,复合材料的机械性能逐渐下降,复合材料机械性能和热稳定性大小顺序为:油酸钠改性的LDHs > 月桂酸改性的LDHs > 未改性的LDHs的复合材料。

赵世永^[33]研究了CaAl-LDH/PP复合材料的各项性能,XRD表明PP高分子链已进入LDHs片层间,片层呈剥离状,SEM发现复合材料断裂方式为韧性断裂,力学性能测试发现随LDH含量的增大,其各项力学性能均先增大后减小,TG表明LDH片层可提高PP基体的热稳定性,同时缓解PP的降解速率,增强了成炭作用,从而有利于阻燃作用的提升。由于PP燃烧时易熔滴,郝建港^[34]研究了含铁LDHs对膨胀阻燃剂(IFR)聚丙烯体系的抗滴落协效作用,UL94垂直燃烧测试表明,含铁的MgAlFe LDHs可显著改善PP/IFR体系的抗滴落性能,而MgAl LDHs则未表现出抗滴落性能。

由于LDHs掺入量较大会造成机械性能的下降,同时功能单一,因此研究人员进一步采用复配和功能化的方法对复合材料加以优化,以发挥协同优势。王吉祥^[35]先制得油酸钠改性的LDHs,然后与阻燃剂聚磷酸铵(APP)和季戊四醇(PER)进行混配,总添加量30%不变的情况下,获得了改性LDHs与APP-PER的最佳配比为7:3,说明协同阻燃效果更优。同时合成了CuAl LDHs,通过控制原料的比例,将LDHs粒径制得最小,以提高LDHs与高分子基体相容性,再与APP和十溴二苯乙烷(DBDPE)复配用于阻燃和机械性能的测试,从而提高了阻燃性能的同时,进一步减少其对复合材料机械性能的影响。

汪标^[36]通过离子交换和共沉淀法制备了LDHs/钼铜杂化材料,然后通过母粒-熔融共混法将其引入PP基体。王杰^[37]引入MMT和荧光材料Eu,采用熔融共混法制备出了在PP基体中均匀分散的MMT/Mg-AL-Eu LDH材料,使复合材料具备阻燃抑烟作用的同时,兼具荧光效果。郑秀婷^[38]发现LDHs与Sb₂O₃复配填入PP具有协同阻燃抑烟作用。

聚氯乙烯(PVC)材料在建材领域用途极广,主要用于管路、吊顶、电缆、门窗、发泡板等,具有成本低、耐腐蚀、绝缘性好等特点,但与其它高分子材料相同,PVC易燃。朱弘^[39]以阴离子层状LDHs作为Cu²⁺载体,合成了MgCuAl-LDHs/PVC复合材料,这样可以将Cu²⁺均匀分散于PVC基体中,同时发挥LDHs对PVC的热稳定效果和Cu²⁺对PVC燃烧时的抑烟效果。

另外,为了提高建筑材料的整体性能,尤其是阻燃性能,LDHs也被研究用于聚乙烯醇(PVA)^[40]、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)^[41]、聚乳酸(PLA)^[42]、聚氨酯(PU)^[43]。

综上所述,LDHs在建筑有机高分子材料中的最主要作用是阻燃,但是存在其它性能如力学性能的下降。因此,LDHs/建筑塑料今后的研究方向为:通过调节LDHs插层阴离子的种类和数量,调控晶粒尺寸和分布状态,利用LDHs与其它阻燃材料的协同效应,以及不断改进LDHs的生产,提高复合材料的综合性能^[44]。

5 结论及展望

LDHs作为一种新型的纳米无机非金属材料,正逐渐获得越来越广泛的开发与应用。在合成方面,涌现出多种合成思路;在应用方面,其特殊的矿物学特性使得LDHs在建筑材料领域具有广阔的发展前景。目前,LDHs已在水泥和混凝土、沥青以及建筑塑料方面得到了广泛而深入的研究和应用开发。通过合理的改性、复合、包覆等加工工艺,LDHs作为添加剂能显著提高多种传统建材的功能特性。

LDHs作为一种新兴材料,还存在一些不足,包括合成工艺复杂、成本高、工业化应用规模小等。因此,在具体实践中,应着重关注以下几个方面:

(1)优化合成条件:寻求简易、低能耗、低成本的合成方式,减少环境污染和能源浪费。(2)扩充合成原料:尝试用多种原料合成LDHs,积极实现多种原料的搭配使用和固废的资源化和高值化利用。(3)提升材料性能:通过创新材料合成原料和工艺,合成新的LDHs材料,使其具有某些方面更优异的属性。(4)拓展应用范围:继续加大LDHs在建材领域的应用范围,探索可能的新的应用方向。(5)寻求工业应用:借鉴已有的工业化生产流程,逐步扩大试验规模,升级用于生产LDHs的工业设备。

参考文献:

- [1] WANG C, CHEN Y, SHANG X, et al. Facile synthesis of Ca/Mg/Al/Fe layered double hydroxides using steelmaking slag as raw material[J]. *Materials Letters*, 2016, 173: 115-118.
- [2] 李茜. LDHs表面改性及其在聚丙烯中的应用研究[D]. 合肥:合肥工业大学, 2014.

- [3] BUKHTIYAROVA, M. V., A review on effect of synthesis conditions on the formation of layered double hydroxides [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2019, 269, 494 – 506.
- [4] DONG Z, LIM T T, GOH K H. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: a review [J]. *Water research*, 2008, 42 (6 – 7): 1343 – 1368.
- [5] 袁鹏. 制备不同形貌层状复合双金属氢氧化物研究进展 [J]. *当代化工*, 2015, 44 (12): 2832 – 2834 + 2855.
- [6] 任锦, 梁良, 张亚平, 等. 层状双氢氧化物的可控合成及功能化研究进展 [J]. *化工进展*, 2018, 37 (7): 2694 – 2703.
- [7] 何瑞红, 李娜. 层状双氢氧化物的制备及应用述评 [J]. *盐业与化工*, 2015, 44 (11): 1 – 5.
- [8] 王晨晔, 陈艳, 郭占成, 等. 以钢渣为原料合成 Ca – Mg – Al – Fe 层状双金属氢氧化物及其对甲基橙的吸附 [J]. *过程工程学报*, 2018, 18 (3): 570 – 574.
- [9] 徐岩, 秦华, 李海生. 粉煤灰制备镁铝层状双金属氢氧化物的研究 [J]. *中国矿业大学学报*, 2017, 46 (3): 634 – 639.
- [10] 秦华, 马晓燕, 徐岩, 等. 以煤矸石为铝源制备镁铝层状双金属氢氧化物 [J]. *硅酸盐通报*, 2017, 36 (3): 833 – 838.
- [11] 段平, 层状双氢氧化物改善混凝土耐久性能的机理及其应用研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2014.
- [12] 陈伟, 张世哲, 陈晓星, 等. 层状双氢氧化物改性混凝土的碳化行为与微观机理 [J]. *武汉理工大学学报*, 2013, 35 (6): 1 – 6.
- [13] 陈宇轩. LDHs 材料固化氯离子机理及其在水泥基材料中的应用 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2015.
- [14] DUAN P, Yan C, ZHOU W. Effects of calcined layered double hydroxides on carbonation of concrete containing fly ash [J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 160: 725 – 732.
- [15] 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.
- [16] 王爱国, 吕邦成, 段平, 等. 层状双氢氧化物改善地聚物抗氯离子渗透性能研究 (英文) [J]. *材料导报*, 2018, 32 (10): 1707 – 1710 + 1720.
- [17] KE X, BERNAL S. A, PROVVISI J. L. Uptake of chloride and carbonate by Mg – Al and Ca – Al layered double hydroxides in simulated pore solutions of alkali – activated slag cement [J]. *Cement and Concrete Research*, 2017, 100: 1 – 13.
- [18] CHEN Y, SHUI Z, CHEN W. et al. Effect of MgO content of synthetic slag on the formation of Mg – Al LDHs and sulfate resistance of slag – fly ash – clinker binder [J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 125: 766 – 774.
- [19] GUAN X, LI H, LUO S. et al. Influence of LiAl – layered double hydroxides with 3D micro – nano structures on the properties of calcium sulphoaluminate cement clinker [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2016, 70: 15 – 23.
- [20] QU Z Y, YU Q. L, BROUWERS, H. J. H. Relationship between the particle size and dosage of LDHs and concrete resistance against chloride ingress [J]. *Cement and Concrete Research*, 2018, 105: 81 – 90.
- [21] CHEN Y, YU R, WANG X. et al. Evaluation and optimization of Ultra – High Performance Concrete (UHPC) subjected to harsh ocean environment; Towards an application of Layered Double Hydroxides (LDHs) [J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 177: 51 – 62.
- [22] XU S, CHEN Z, ZHANG B. et al. Facile preparation of pure CaAl – layered double hydroxides and their application as a hardening accelerator in concrete [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 155 (3): 881 – 885.
- [23] 公晋芳, 贾鹏. 层状双氢氧化物改性沥青及其混合料的疲劳特性研究 [J]. *中外公路*, 2017, 37 (3): 276 – 279.
- [24] 朱凯, 唐大全, 王云鹤, 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*: 1 – 11.
- [25] 孙思放, 冯振刚, 粟培龙, 等. 沥青抗紫外光老化方法研究进展 [J]. *石油沥青*, 2018, 32 (5): 1 – 7 + 12.
- [26] ZHAN C, YU J, XU S. et al. Influence of UV aging on the rheological properties of bitumen modified with surface organic layered double hydroxides [J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 123: 574 – 580.
- [27] 杨钦麟, 李元元, 庞凌. 二苯酮 – 4 改性 LDHs 对沥青混合料抗老化性能影响研究 [J]. *武汉理工大学学报 (交通科学与工程版)*, 2018, 42 (1): 87 – 92.
- [28] 姚婷婷. 紫外吸收剂/LDHs 改性沥青的制备与性能研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2014.
- [29] XU S, YU J, SUN Y. et al. Synthesis and characterization of organic intercalated layered double hydroxides and their application in bitumen modification [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2015, 152: 54 – 61.
- [30] LI Y, WU S, DAI Y, et al. Investigation of sodium stearate organically modified LDHs effect on the anti aging properties of asphalt binder [J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 172: 509 – 518.
- [31] CUI P. Q, ZHOU, H. G, LI C, et al. Characteristics of using layered double hydroxides to reduce the VOCs from bituminous materials [J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 123: 69 – 77.
- [32] 李茜. LDHs 表面改性及其在聚丙烯中的应用研究 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2014.
- [33] 赵世永. 聚丙烯/层状双氢氧化物纳米复合材料的制备及性能研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2008.
- [34] 郝建港, 吴涛, 王绪光, 等. 含铁层状复合氢氧化物对膨胀阻燃聚丙烯体系的抗滴落协效作用 [J]. *功能材料*, 2017, 48 (8): 8085 – 8091.
- [35] 王吉祥. LDHs 阻燃剂的制备、改性及其在聚丙烯中的应用 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2016.
- [36] 汪标. 钼酸盐 – 双氢氧化物杂化材料的制备及其阻燃聚丙烯的研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2015.
- [37] 王杰. MMT/LDH 纳米复合材料的制备及其在 PP 阻燃中的应用研究 [D]. 绵阳: 西南科技大学, 2015.
- [38] 郑秀婷, 吴大鸣, 刘颖, 等. 水滑石部分替代三氧化二锑阻燃聚丙烯 [J]. *塑料*, 2011, 40 (2): 16 – 18.
- [39] 朱弘. 功能性层状双氢氧化物/聚合物纳米复合材料的制备及性能研究 [D]. 上海: 复旦大学, 2011.
- [40] 马佳骏. 一种层状双氢氧化物的制备及其与聚乙烯醇复合薄膜的阻燃性能研究 [D]. 兰州: 兰州大学, 2018.
- [41] DUTTA J, CHATTERJEE T, NASKAR K. LDH as a multifunctional additive in EVA/TPU blends; Influence on mechanical, thermal, rheological and flame retardancy properties [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2018, 236 – 237: 84 – 94.
- [42] 单雪影. 聚乳酸/含镍化合物纳米复合材料的制备、热性能与阻燃性能研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2014.
- [43] 李冲冲, 徐文总, 汪晓玲, 等. 偏硼酸根离子改性 ZnMgAl 层状双氢氧化物的制备及在聚氨酯弹性体中的应用 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2017, 33 (10): 94 – 100.
- [44] 聂颖, 肖明. 水滑石类化合物及其在塑料中的应用研究进展 [J]. *乙醛醋酸化工*, 2018 (6): 20 – 22.

Research Progress in the Application of Layered Double Hydroxides in Building Materials

HOU Kai¹, YANG Zefeng², YUAN Ji³, CHEN Qiulin⁴

1. College of Mining Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China

2. Shanxi Coking Coal Group Real estate Development Co., Ltd, Taiyuan 030053, China

3. China building technique group Co., Ltd, Beijing 100013, China

4. Puér Tea College, West Yunnan University of Applied Technology, Puer 665000, China

Abstract: Layered double hydroxides (LDHs) are a kind of new nano clay with double – layer structure, which have excellent physical and chemical properties. This paper briefly describes the chemical composition, structure and properties of LDHs, summarizes and analyzes the main preparation methods of LDHs, as well as the advantages and disadvantages of each method, and focuses on the application research and application of LDHs in the field of building materials, including the application in cement and cement – based concrete, asphalt, building organic high molecular materials. In the end, the paper provides an outlook for the research development trend and direction of LDHs in the field of building materials.

Key words: layered double hydroxides; building materials; cement; pitch

引用格式:侯凯,杨泽峰,袁骥,陈秋霖.层状双金属氢氧化物在建材领域的应用研究进展[J].矿产保护与利用,2021,41(1):172-178.
Hou K, Yang ZF, Yuan J, and Chen QL. Research progress in the application of layered double hydroxides in building materials[J].
Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(1): 172 - 178.

投稿网址:<http://kebh.cbpt.cnki.net>

E – mail:kcbh@chinajournal.net.cn