

# NiW-CeO<sub>2</sub> 复合电极的制备及其析氢催化性能

李亚宁, 李广忠, 杨保军

(西北有色金属研究院 金属多孔材料国家重点实验室, 陕西 西安 710016)

**摘要:** 以(200)择优取向的 Ni-5W 合金薄带为基体, 采用脱合金法制备纳米多孔 NiW 后, 再化学溶液沉积 CeO<sub>2</sub> 制备 CeO<sub>2</sub>(200)晶面暴露的 NiW-nano-CeO<sub>2</sub> 复合电极。采用 AFM、XRD 和 XPS 对电极形貌和表面结构进行表征。通过阴极极化曲线和电化学阻抗技术表征各电极的电解析氢行为。结果表明, (200)晶面暴露的纳米多孔 NiW-CeO<sub>2</sub> 电极比 Ni(111)晶面暴露的 Ni-CeO<sub>2</sub> 电极和无择优取向的 NiS-CeO<sub>2</sub> 和 NiZn-CeO<sub>2</sub> 电极的析氢性能好, 该复合电极具有比文献中所报道的共沉积的 Ni-CeO<sub>2</sub> 更高的交换电流密度  $1.7 \times 10^{-1} \text{ A cm}^{-2}$ 。在 1.0 mol/L NaOH 溶液中达到电流密度 100 mA cm<sup>-2</sup> 时, 过电位比 NiW-CeO<sub>2</sub> 电极和 NiW 电极分别降低 55 和 81 mV。选择性暴露(200)晶面的 CeO<sub>2</sub> 纳米粒子不仅能够促进水的分解, 而且加速氢原子的吸脱附过程, 因此提高了 NiW-CeO<sub>2</sub> 复合电极的析氢速率和活性。

**关键词:** NiW 合金; CeO<sub>2</sub>; 复合电极; 化学溶液沉积法; 析氢性能

中图分类号: TB333

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)03-1022-05

CeO<sub>2</sub> 由于同时含有 Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup> 2 种氧化态使表面形成氧缺陷, 这有利于电化学反应中电子的转移和反应物的吸附, 因此 CeO<sub>2</sub> 被用于电催化分解水制氢<sup>[1-3]</sup>。目前合成镍基合金与 CeO<sub>2</sub> 的复合析氢催化剂成为了科研人员研究的热点。Rosalbino 课题组<sup>[4]</sup>采用熔炼的方法制备了 Ni-稀土金属的复合电极, 研究结果表明加入稀土元素后, 合金电极的析氢性能有所提高。但是由于熔炼制备的合金晶粒较大, 实际析氢活性并不高。2013 年哈尔滨工业大学李宁教授<sup>[5-10]</sup>制备了 Ni-CeO<sub>2</sub>、NiS-CeO<sub>2</sub> 和 NiZn-CeO<sub>2</sub> 复合电极。试验结果表明 Ni-CeO<sub>2</sub>、NiS-CeO<sub>2</sub> 和 NiZn-CeO<sub>2</sub> 复合电极的析氢活性和稳定性明显提高。Du 等人<sup>[11]</sup>采用电沉积法在氧化铝纳米管表面沉积 Ni 和 CeO<sub>2</sub>, 以获得氧化铝(AAO)-Ni 纳米管和氧化铝(AAO)-CeO<sub>2</sub>-Ni 纳米管复合电极, 结果发现 AAO-Ni 纳米管的析氢性能不仅比 AAO-CeO<sub>2</sub>-Ni 纳米管高, 而且比 Li 等<sup>[6]</sup>报道的 Ni 基 CeO<sub>2</sub> 复合电极的析氢性能更好。他的结论与前面文献报道的不一致, 这可能是沉积 CeO<sub>2</sub> 基体和制备方法不同所致。Zhu<sup>[1]</sup>等采用化学的沉积的方法将 Ni-Co-B 与 Ce 共沉积在泡沫镍上, 获得 Ni-Co-B-Ce 复合电极; Zhou<sup>[3]</sup>采用水热法制备了 NiSe<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 的复合电极。这 2 个文献报道虽然引入稀土 Ce 后复合电极在碱中的析氢活性都提高了, 但是 XRD 和 XPS 中并未出现 Ce 的衍射峰, 可能由

于 CeO<sub>2</sub> 的量太少检测不到。

以上文献认为采用电沉积镍基合金的过程中引入微米或纳米的二氧化铈颗粒, 不仅能细化合金晶粒, 而且能提高合金电极的有效比表面积, 但是对于 CeO<sub>2</sub> 本身在碱性水电解的析氢反应中的作用并未提及。为了研究 CeO<sub>2</sub> 在碱性水电解中的作用, 本研究采用化学溶液沉积法在 Ni-5W 合金表面制备纳米 CeO<sub>2</sub> 薄膜进行研究。

文献[12]报道不同晶面的选择性暴露的 CeO<sub>2</sub> 颗粒表面化学性质不同(表面氧空位分布、原子配位、电子结构等), 因此不同暴露晶面 CeO<sub>2</sub> 具有不同的催化析氢性能。文献中制备镍基合金-CeO<sub>2</sub> 复合电极中的 CeO<sub>2</sub> 晶粒取向自由, 并无明显的择优取向。化学溶液沉积法可以通过 NiW 基体的取向诱导 CeO<sub>2</sub> 晶粒的取向, 并且在文献[9]中报道了具体的诱导过程。通过电化学方法改变 NiW 基体的表面形貌, 可以改变 CeO<sub>2</sub> 的生长方向。随着脱合金电压的升高, CeO<sub>2</sub> 膜由自由取向到(200)取向转变<sup>[13-15]</sup>。本研究中的 NiW 基体是(200)晶面取向, 诱导 CeO<sub>2</sub> 沿着(200)晶面的方向生长, 获得 CeO<sub>2</sub>(200)晶面暴露的 NiW-CeO<sub>2</sub> 复合电极。本工作主要研究 CeO<sub>2</sub>(200)晶面暴露的 NiW-CeO<sub>2</sub> 复合电极的析氢催化性能, 并讨论其在碱性水电解中的作用。

收稿日期: 2022-09-15

基金项目: 陕西省重点研发计划(2021GY-210)

作者简介: 李亚宁, 女, 1980 年生, 硕士, 教授, 西北有色金属研究院金属多孔材料国家重点实验室, 陕西 西安 710016, 电话: 029-86231095, E-mail: xiaoxi80625@163.com

## 1 实验

采用电化学方法将以(200)择优取向的Ni-5%W(原子分数)薄带作为阳极, Pt 电极为阴极, 在 0.5 mol/L (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中, 1.2 V 恒电压 4 h 后获得纳米多孔的 NiW, 然后采用化学溶液沉积法在其表面沉积 CeO<sub>2</sub>, 获得 NiW-nano-CeO<sub>2</sub> 复合电极。CeO<sub>2</sub> 具体制备过程见文献[13]。

本试验采用三电极体系, 工作电极为制备的 NiW、NiW-CeO<sub>2</sub>、NiW-nano-CeO<sub>2</sub> 复合电极, 辅助电极为铂电极, 参比电极为 Hg/HgO 电极。工作电极表面取 1 cm<sup>2</sup> 的面积, 采用 CHI660 型电化学工作站(上海辰华仪器公司)进行线性电势扫描和采用交流阻抗技术进行析氢性能的评价。测试溶液 1.0 mol/L NaOH 溶液。阴极极化曲线扫描速度为 5.0 mV/s; 交流阻抗测试时, 扫描频率 10000~0.01 Hz。采用原子力显微镜(AFM)、X 射线衍射(XRD)和 X 射线光电子谱 XPS 对电极形貌和表面结构进行表征。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电极表面形貌及结构

图 1 为 NiW、NiW-nano 以及 NiW-nano-CeO<sub>2</sub> AFM 照片。NiW-nano 合金表面出现了纳米孔见图 1b。CeO<sub>2</sub> 以 20~40 nm 纳米颗粒团簇的形式附着在 NiW 表面, 生成 CeO<sub>2</sub> 薄膜如图 1c 所示。3 种电极材料表面的粗糙度 R<sub>q</sub> 分别为 4.2、107.0 和 53.2 nm。可见 NiW-nano-CeO<sub>2</sub> 比 NiW 表面更粗糙, 因此具有较高的比表面积。

图 2 是 NiW 和 NiW-CeO<sub>2</sub> 电极材料的 XRD 图谱。可见, NiW 合金衍射峰只有 51.7° 对应的(200)的衍射峰, 证明 NiW 合金在(200)晶体方向发生了择优取向。CeO<sub>2</sub> 的衍射峰 33.2° 对应 CeO<sub>2</sub> 的(200), 这证明 CeO<sub>2</sub> 在(200)晶体方向发生了择优取向。文献[12]中报道了获得的 AAO-Ni 纳米管中 Ni 的择优取向为(200)和(111), AAO-CeO<sub>2</sub>-Ni 纳米管中 Ni 的择优取向为(111), CeO<sub>2</sub> 未出现衍射峰。文献[5~9]中也证实了采用共沉积方法并未得到择优取向的 CeO<sub>2</sub>, 这说明 Ni 基体和 CeO<sub>2</sub> 的制备过程不同, 得到的晶面择优取向也不同。

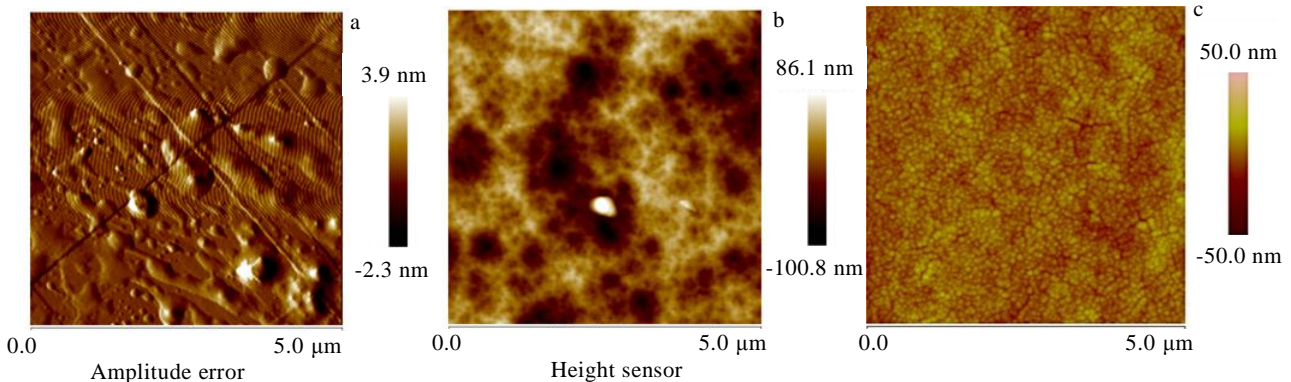


图 1 3 种电极材料的 AFM 照片

Fig.1 AFM images of three electrodes: (a) NiW, (b) NiW-nano, and (c) NiW-nano-CeO<sub>2</sub>

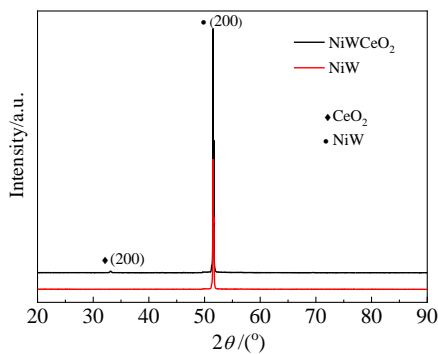


图 2 NiW 和 NiW-CeO<sub>2</sub> 电极的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of NiW and NiW-CeO<sub>2</sub> electrodes

图 3a 是析氢后合金电极表面的 W 4f 的高分辨 XPS 光谱, 分别位于 35.1 和 37.3 eV 处的峰, 对应于 WO<sub>3</sub> 中钨的 W 4f<sub>7/2</sub> 和 W 4f<sub>5/2</sub> [16]。图 3b 是 Ni 2p XPS 谱, 位于 855.6 和 873.4 eV 处的峰为 +2 价 Ni 离子的 2p<sub>3/2</sub> 和 2p<sub>1/2</sub> 轨道, 并伴随有 2 个位于 861.2 和 879.9 eV 处的肩峰 [17]。NiW-nano 与 NiW 元素的价态并没有改变。图 3c 为 Ce 3d 的高分辨谱, 位于 882.2 和 900.9 eV 处的峰则归属于 Ce<sup>3+</sup>, 901.3 和 916.8 eV 可归为 Ce<sup>4+</sup>。表明 +3 和 +4 价的 Ce 共存于 CeO<sub>2</sub> 中 [18-19]。NiW-CeO<sub>2</sub> 中 Ce 的 3d<sub>5/2</sub> 和 3d<sub>3/2</sub> 的峰相对于 CeO<sub>2</sub> 而言, 有轻微的正移倾向。由此可见, NiW-CeO<sub>2</sub> 材料中, NiW 和 CeO<sub>2</sub> 之间存在强烈的电子作用。图 3d 中 529.3 eV 处的特征峰对应 CeO<sub>2</sub> 中的 O 1s 轨道 [20], 而 531.3 eV 处

的特征峰被认为是 NiW-CeO<sub>2</sub> 表面吸附的 OH<sup>-</sup>产生的信号<sup>[21]</sup>。由 XPS 结果可知在富电子的+3 价 Ce 离子促进水分子的吸附并削弱 O-H 键的强度, 因此加速催化剂的活性中心打断 O-H 键产生吸附氢<sup>[22]</sup>。

### 2.2 电极的 HER 催化性能

图 4a 为 3 种电极在 20 °C 下的阴极极化曲线。析氢电流密度为 100 mA/cm<sup>2</sup>, NiW、NiW-CeO<sub>2</sub> 和 NiW-nano-CeO<sub>2</sub> 复合电极的析氢过电位分别为 765、710、684 mV, NiW-nano-CeO<sub>2</sub> 复合电极的析氢电位比 NiW-CeO<sub>2</sub> 和 NiW 合金分别降低 55 和 81 mV, 并且纳

米孔的存在也使析氢电位降低 26 mV。以过电位和电流密度的对数做图, 可得 Tafel 曲线如图 4b 所示。NiW、NiW-CeO<sub>2</sub> 和 NiW-nano-CeO<sub>2</sub> 电极塔菲尔斜率分别为 130.3、183.6 和 210.7 mV dec<sup>-1</sup>。根据 Butler-Volmer 方程求得电极的析氢动力学参数列于表 1。NiW-CeO<sub>2</sub> 和 NiW-nano-CeO<sub>2</sub> 复合电极在 1.0 mol/L NaOH 中, 析氢反应的交换电流密度分别为 6.7×10<sup>-2</sup> 和 1.7×10<sup>-1</sup> A/cm<sup>2</sup>, 这 2 种电极的析氢交换电流密度都比文献中报道的其他共沉积方法制备的 CeO<sub>2</sub> 复合电极的交换电流密度更高<sup>[5,6,9]</sup>。

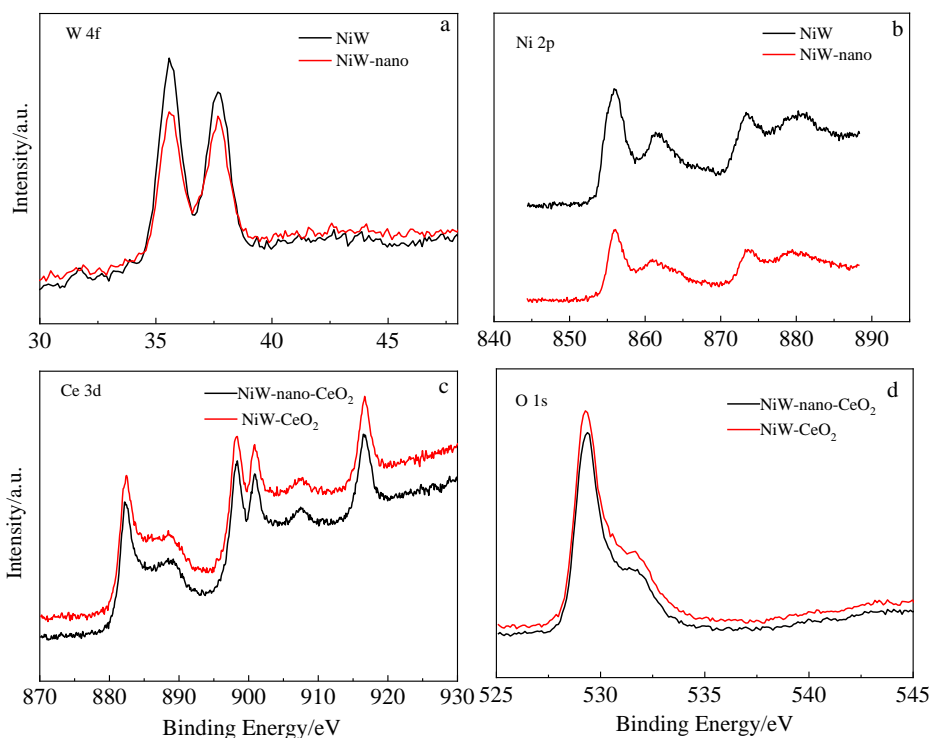


图 3 NiW 和 NiW-nano 电极的 XPS 图谱

Fig.3 XPS spectra of the NiW and NiW-nano electrodes: (a) W 4f, (b) Ni 2p, (c) Ce 3d, and (d) O 1s

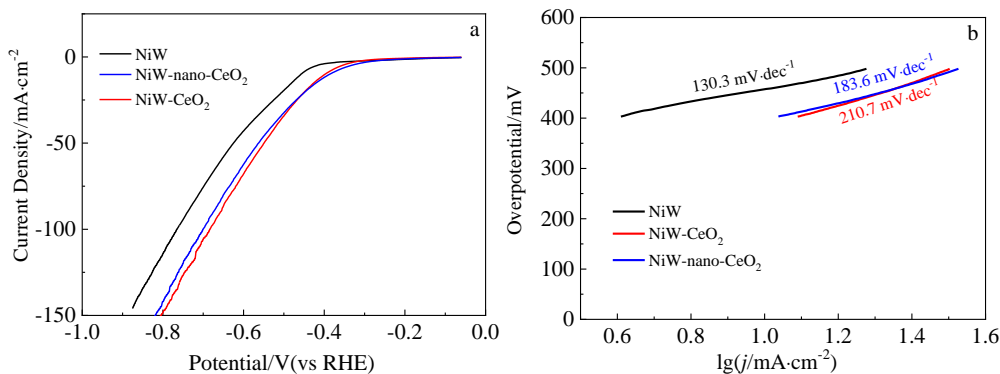


图 4 3 种电极的阴极极化曲线和 Tafel 曲线

Fig.4 Polarization curves of three electrodes: (a) polarization curves and (b) the corresponding Tafel plots of HER polarization curves

由于 NiS-CeO<sub>2</sub> 和 NiZn-CeO<sub>2</sub> 具有更好的析氢性能。由此可知, (200)暴露晶面的 CeO<sub>2</sub> 比文献[6-10]中的未得到择优取向的 CeO<sub>2</sub> 显著提高了 Ni 基催化剂的析氢性能, 同时纳米孔的存在使 NiW-nano-CeO<sub>2</sub> 复合电极的复合电极具有更高的催化活性。

图 5 为三电极在析氢反应的 Nyquist。NiW-nano-CeO<sub>2</sub> 电极具有较好的导电性和较快的电荷转移速率, 优良电子传输能力有利于 NiW-nano-CeO<sub>2</sub> 的高催化活性<sup>[23]</sup>。因为高导电性可以使更多的表面位点具有电催化活性<sup>[24-26]</sup>。NiW-nano-CeO<sub>2</sub> 高的导电性与 NiW 和 CeO<sub>2</sub> 之间强烈的电子作用有关。

图 6 是 3 种电极的等效电路图。R<sub>s</sub> 为测试电解液电阻, R<sub>ct</sub> 为析氢反应电荷转移电阻, R<sub>p</sub> 为非法拉第扩散电阻, CPE 为常相位元件。表 2 为等效电路中各元件数值。NiW 电极沉积 CeO<sub>2</sub> 后, 电荷转移电阻由 8244.0 Ω·cm<sup>2</sup> 降到 877.5 Ω·cm<sup>2</sup>, 纳米孔的存在使其再次降到 528.3 Ω·cm<sup>2</sup>。可见 CeO<sub>2</sub> 非常有利于 H<sub>2</sub>O 分子在电极表面得到电子形成 Hads, 这与 XPS 的分析结果一致。H 原子容易吸附到拥有空的 d 和 f 轨道的 Ce

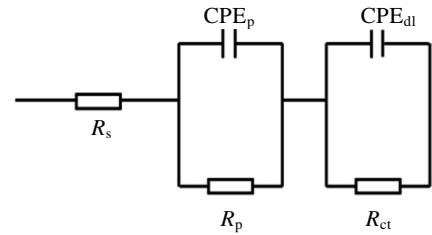


图 6 3 种电极的等效电路图

Fig.6 Equivalent circuit model for three electrodes

表 2 交流阻抗测试获得电催化参数

Table 2 Electrocatalysis parameters obtained from the EIS measurements

Electrode	R <sub>s</sub> /Ω·cm <sup>2</sup>	R <sub>ct</sub> /Ω·cm <sup>2</sup>	R <sub>p</sub> /Ω·cm <sup>2</sup>
NiW	1.4	8224.0	1.4
NiW-CeO <sub>2</sub>	1.2	877.5	1.2
NiW-nano-CeO <sub>2</sub>	0.8	528.3	0.8

原子附近, CeO<sub>2</sub> 粒子在 Ni 层中形成了多个 H 原子的吸附点。R<sub>p</sub> 就是电极表面吸附氢 Hads 所导致的扩散电阻由 1.4 Ω·cm<sup>2</sup> 降到 0.8 Ω·cm<sup>2</sup>, 这说明 H 原子在 CeO<sub>2</sub> 表面比在 Ni 表面易于脱附, 因此可以加速氢气的析出过程。

### 3 结论

1) 化学溶液沉积法在(200)取向的 NiW 合金表面成功制备了(200)晶面暴露的 CeO<sub>2</sub> 复合电极材料。该复合电极具有更优异的性能, 比文献中所报道的共沉积的 Ni-CeO<sub>2</sub> 交换电流密度更高, 达 0.17 A cm<sup>-2</sup>。在 1.0 mol/L NaOH 溶液中, 析氢电流密度为 100 mA cm<sup>-2</sup> 时, NiW-nano-CeO<sub>2</sub> 复合电极的析氢电位比 NiW-CeO<sub>2</sub> 和 NiW 合金分别降低 55 和 81 mV。电化学过程的电荷转移电阻由 8244.0 Ω cm<sup>2</sup> 降到 877.5 Ω cm<sup>2</sup>, 纳米孔的存在使其再次降到 528.3 Ω cm<sup>2</sup>。

2) 该复合电极良好的析氢催化活性来源于(200)晶面暴露 CeO<sub>2</sub> 纳米粒子。该纳米粒子不仅能够促进水在电极表面的分解, 而且能加快氢在电极表面的吸脱附过程, 从而提高复合电极的析氢速率及催化活性。

### 参考文献 References

[1] Zhu Y N, Chen B Q, Cheng T S *et al.* *Journal of Electroanalytical Chemistry*[J], 2020, 878: 114 552  
 [2] Guo X, Li M G, Qiu L Y *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2023, 453: 139 796  
 [3] Zhou L H, He P, Yang T T *et al.* *International Journal of*

表 1 3 种电极上析氢时的 Tafel 常数(a)、Tafel 斜率(b)和交换电流密度(j<sub>0</sub>)值

Table 1 Tafel constant (a), Tafel slopes (b), and apparent exchange current densities (j<sub>0</sub>) of three electrodes during the hydrogen evolution

Electrode	a/mV	b/mV dec <sup>-1</sup>	j <sub>0</sub> /A cm <sup>-2</sup>
NiW	327	130.3	2.5×10 <sup>-3</sup>
NiW-CeO <sub>2</sub>	219.4	183.6	6.7×10 <sup>-2</sup>
NiW-nano-CeO <sub>2</sub>	223	210.7	1.7×10 <sup>-1</sup>
Ni film <sup>[5]</sup>	-	131	1.1×10 <sup>-3</sup>
Ni-mCeO <sub>2</sub> film <sup>[3]</sup>	-	158	3.2×10 <sup>-2</sup>
Ni-nCeO <sub>2</sub> film <sup>[3]</sup>	-	164	3.5×10 <sup>-3</sup>
NiS-nCeO <sub>2</sub> film <sup>[7]</sup>	-	135.5	3.7×10 <sup>-3</sup>
NiZn-nCeO <sub>2</sub> film <sup>[4]</sup>	-	146	5.4×10 <sup>-3</sup>

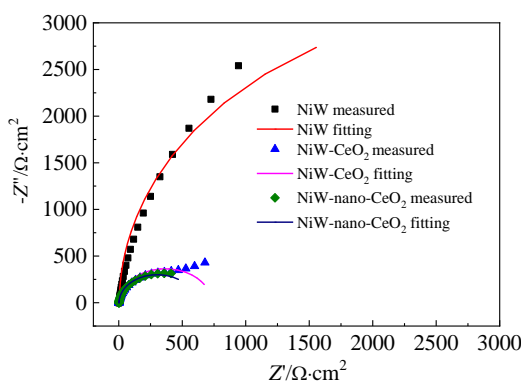


图 5 3 种电极开路电压下析氢的 Nyquist 图

Fig.5 Nyquist diagram of hydrogen evolution at open potential for three electrodes

- Hydrogen Energy*[J], 2020, 45: 28 682
- [4] Rosalbino F, Borzone G, Angelini E *et al. Electrochimica Acta* [J], 2003, 48(25-26): 3939
- [5] Zheng Z, Li N, Wang C Q *et al. Journal of Power Sources*[J], 2013, 230: 10
- [6] Zheng Z, Li N, Wang C Q *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2012, 37(19): 13 921
- [7] Zheng Z, Li N, Wang C Q *et al. Journal of Power Sources*[J], 2013, 222(2): 88
- [8] Chen Z H, Shao G J, Ma Z P *et al. Materials Letters*[J], 2015, 160: 34
- [9] Chen Z H, Ma Z P, Song G J *et al. Rsc Advances*[J], 2016, 6: 60 806
- [10] Zhang K Y, Li J Y, Liu W H *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2016, 41: 22 643
- [11] Du X Q, Yang Y M, Yi C X *et al. J Nanosci Nanotechnol*[J], 2018, 18(7): 4865
- [12] Ren Zhibo(任志博). *Synthesis and Analysis of Crystal Surface Effects of Morphology-Controlled CeO<sub>2</sub>-based Catalytic Materials*(形貌可控 CeO<sub>2</sub> 基催化材料合成及其晶面效应分析)[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2018
- [13] Jin L H, Li Y N, Feng J Q *et al. Cryst Eng Comm*[J], 2017, 19: 795
- [14] Jin L H, Feng J Q, Yu Z M *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2015, 35: 927
- [15] Padmnathan N, Selladurai S. *RSC Advances*[J], 2013, 4(13): 6527
- [16] Liu Yigang(刘义刚), Zhao Peng(赵鹏), Han Yugui(韩玉贵) *et al. College Chemistry*(高等学校化学)[J], 2020, 41(3): 500
- [17] Liu X E, Liu W, Ko M *et al. Adv Funct Mater*[J], 2015, 25(36): 5799
- [18] Cui J W, Luo J B, Peng B G *et al. Nanoscale*[J], 2016, 8(2): 770
- [19] Cui J W, Zhang X Y, Tong L *et al. J Mater Chem A*[J], 2015, 3(19): 10 425
- [20] Maitarad P, Han J, Zhang D S *et al. J Phys Chem C*[J], 2014, 118(18): 9612
- [21] Wu D D, Wen M, Gu C *et al. ACS Appl Mater Interfaces*[J], 2017, 9(19): 16 103
- [22] Xie J F, Xin J P, Cui G W *et al. Inorg Chem Front*[J], 2016, 3(9): 1160
- [23] Hao S, Yang L B, Liu D N *et al. Chem Commun*[J], 2017, 53(42): 5710
- [24] Xie J F, Zhang J J, Li S *et al. J Am Chem Soc*[J], 2013, 135(47): 17 881
- [25] Xie J F, Li S, Zhang X D *et al. Chem Sci*[J], 2014, 5(12): 4615
- [26] Xie J F, Qu H C, Xin J P *et al. Nano Res*[J], 2017, 10(4): 1178

## Preparation of NiW-CeO<sub>2</sub> Composite Electrode and Its Catalytic Performance for Hydrogen Evolution Reaction

Li Yaning, Li Guangzhong, Yang Baojun

(State Key Laboratory of Porous Metal Materials, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

**Abstract:** Nanoporous NiW was prepared with (200) orientated Ni-5W alloy foil as matrix by dealloying method, and then CeO<sub>2</sub> was deposited on nanoporous NiW by chemical decomposition method to prepare NiW-nano-CeO<sub>2</sub> electrode with (200) crystal face exposure. The morphology and structure of the NiW, NiW-nano and NiW-nano-CeO<sub>2</sub> three electrodes were characterized by AFM, XRD and XPS. The electrochemical hydrogen evolution behaviors of the three electrodes were characterized by cathodic polarization curves and electrochemical impedance techniques. The results show that the hydrogen evolution performance of the (200) crystal-exposed NiW-nano-CeO<sub>2</sub> electrode is better than that of the Ni (111) crystal-exposed NiW-CeO<sub>2</sub> electrode and the non-preferential orientation NiS-CeO<sub>2</sub>, NiZn-CeO<sub>2</sub> electrode. The composite electrode has a higher exchange current density of  $1.7 \times 10^{-1} \text{ A cm}^{-2}$  than the co-deposited Ni-CeO<sub>2</sub> reported in the literature. When the current density reaches  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  in  $1.0 \text{ mol/L NaOH}$  solution, the overpotential decreases by 55 and 81 mV than that of the NiW-CeO<sub>2</sub> and NiW electrodes, respectively. CeO<sub>2</sub> nanoparticles with selectively exposing (200) crystal plane can not only promote the decomposition of water, but also accelerate the adsorption and desorption of hydrogen atoms, thus improving the hydrogen evolution rate and activity of the NiW-nano-CeO<sub>2</sub> composite electrode.

**Key words:** NiW alloy; CeO<sub>2</sub>; composite electrode; chemical decomposition method; hydrogen evolution performance

Corresponding author: Li Yaning, Master, Professor, State Key Laboratory of Porous Metal Materials, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, Tel: 0086-29-86231095, E-mail: xiaoxi80625@163.com