

SP700 钛合金的热处理/阳极氧化工艺研究

王悔改, 宋延沛

(河南科技大学 材料科学与工程学院, 河南 洛阳 471003)

摘要: **目的** 采用电化学阳极氧化法, 在 SP700 钛合金的表面制备多孔结构的氧化膜。**方法** 利用 AutolabPGSTAT30 型电化学工作站, 采用三电极体系, 辅助阴极为石墨电极, 参比电极为饱和甘汞电极, 工作电极为试样, 测定试样的动态极化曲线和阳极氧化 $I-t$ 曲线。利用扫描电子显微镜观察阳极氧化表面多孔氧化膜的微观形貌, 分析热处理工艺、阳极氧化电压、电解液成分等参数对 SP700 钛合金阳极氧化行为的影响规律。**结果** 钛合金材料经固溶时效处理后, α 相和 β 相的相对含量发生了变化, 从而使氧离子对电化学反应界面的内应力发生变化, 使得表层氧化膜更加平整, 耐腐蚀性提高。 F^- 是阳极氧化膜上纳米孔形成的必要条件, 随着 F^- 浓度的增加, 阳极氧化膜表面纳米孔的密集程度增加, 孔径减小, 氧化膜厚度增加。在一定范围内, 随着阳极氧化电压的增大, 氧化膜增厚, 但电压过高会破坏氧化膜的稳定性。**结论** 用电化学阳极氧化法处理钛合金表面, 得到了多孔结构的氧化膜, 获得了理想的耐腐蚀性能。固溶时效处理后, 钛合金的耐腐蚀性提高。

关键词: SP700 钛合金; 热处理; 阳极氧化; 纳米孔

中图分类号: TG156.92; TG174.451 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2015)06-0022-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.06.005

Heat Treatment and Anodic Oxidation Process of SP700 Titanium Alloy

WANG Hui-gai, SONG Yan-pei

(School of Material Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China)

ABSTRACT: **Objective** To fabricate nanoporous film on SP700 titanium alloy by electrochemical anodic oxidation. **Methods** The dynamic polarization curves and $I-t$ curves were conducted using AutolabPGSTAT30 electrochemical workstation, which adopted three-electrode system, for instance, graphite as auxiliary electrode, SCE as reference electrode, and sample as working electrode. The micro-morphology of porous films on the matrix was observed by SEM. Meanwhile, the effects of process parameters such as heat treatments, anodic oxidation voltage and composites of electrolytes on anodic oxidation behavior were investigated. **Results** The relative content of α and β phase of titanium alloy changed after solid solution-aging treatment, which made oxygen ion reacted according to the inner stress on electrochemical reaction interface. Thus, smoother films and excellent corrosion resistance were obtained. The F^- was a necessary condition of the formation of nanoporous films. The intensity of nanoporous and the thickness of films increased with the increase of F^- concentration, what's more, the diameter of porous decreased as the F^- concentration in-

收稿日期: 2015-01-05; 修订日期: 2015-02-18

Received: 2015-01-05; Revised: 2015-02-18

基金项目: 河南科技大学青年科研基金(2014QN016)

Fund: Supported by Youth Foundation of Henan University of Science and Technology (2014QN016)

作者简介: 王悔改(1980—), 女, 河南人, 硕士, 讲师, 主要从事钛合金及其复合材料的研究。

Biography: WANG Hui-gai(1980—), Female, from Henan, Master, Lecturer, Research focus: titanium alloy and its composites.

creased. The thickness of oxide films increased with the increase of anodic oxidation voltage in certain range. However, excessively high voltage would damage the stability of the oxide films. **Conclusion** Porous films could be formed on the matrix of titanium alloy by electrochemical anodic oxidation, and gained ideal corrosion resistance. The corrosion resistance of titanium alloy increased under conditions of solid solution-aging treatment.

KEY WORDS: SP700 titanium alloy; heat treatment; anodic oxidation; nanoporous

钛及钛合金作为耐蚀结构材料在腐蚀环境介质中的应用越来越广泛,以钛及其合金制备的各种设备已在化学工业、医疗器械、石油工业等领域得到了广泛的应用。钛及钛合金在很多环境中单独使用都具有良好的抗腐蚀性能,但与其他金属一起使用时则容易发生电化学腐蚀^[1-2],而且钛合金的耐磨性也不好,克服这些应用难题的途径是改变钛合金的表面性质,其中简便有效的方法是对其表面进行阳极氧化。衣晓红、王炜等分别研究了 TC4 钛合金和纯钛表面阳极氧化制备 TiO₂ 多孔膜,结果表明,钛合金材料表面经过阳极化处理后,耐腐蚀性、耐磨性、耐热性等均大幅度提高^[3-5]。钛合金表面的多孔钛阳极氧化膜由于比强度高,耐腐蚀性好,透气透液性好,广泛应用于电解工业中^[6-7]。SHIBATA T 等研究了阳极氧化工艺参数对氧化膜成分及结构的影响^[8]。SUL Y T 等的研究表明,在强酸和强碱电解质中,改变电解质的浓度,钛合金表面阳极氧化膜的生长特性将发生变化^[9]。由此可见,阳极氧化作为一种利用电解作用在合金表面形成氧化膜的工艺,操作过程简单,方便快捷,通过调整氧化工艺参数可以获得不同性能的氧化膜,从而扩大钛合金的应用领域,提高钛合金的使用性能^[10]。

近年来,国内外关于钛合金热处理与阳极氧化的研究越来越多,并且取得了很多成果,但对于热处理工艺与阳极氧化工艺相结合的研究还很少。在不同条件下热处理后进行阳极氧化,需要寻找热处理工艺与阳极氧化参数的最佳搭配,才能获得性能良好的氧化膜,提高材料的表面质量。

SP700 钛合金是在 Ti-6Al-4V 合金成分的基础上(含 3/4 的 Ti-6Al-4V 合金元素)添加 β 稳定化元素 Mo 和 Fe,使合金成为一个富含 β 相的 $\alpha+\beta$ 型钛合金^[11]。SP700 合金的名义成分为 Ti-4.5Al-3V-2Mo-2Fe。文中以 SP700 钛合金为研究对象,经不同工艺热处理,利用阳极氧化法直接在钛合金表面获取结晶相 TiO₂ 纳米多孔膜,研究不同热处理条件和阳极氧化工艺参数对阳极氧化行为的影响。

1 试验

1.1 工艺条件

采用不同热处理状态(见表 1)的 SP700 合金板材,厚度为 3.2 mm,其化学成分(以质量分数计)为:Al 4.6%,V 3.1%,Fe 2.0%,Mo 2.1%,C 0.08%,N 0.05%,O 0.08%,Ti 余量。将合金板材加工成尺寸为 20 mm×10 mm×3.2 mm 的试样,经水砂纸打磨至 600#,除去油脂、清洗干燥后,备用。

电解液由 100 mL 乙二醇、1 g (NH₄)₂SO₄ 和不同质量的 NH₄F 配制而成。NH₄F 用量和阳极氧化电压见表 1。

表 1 SP700 合金的热处理制度
Tab.1 Heat treatment schedule of SP700 alloy

序号	热处理参数	NH ₄ F 质量/g	电压/V
1	Original	0.25	3.0
2	Original	0	2.5
3	Original	0.25	2.5
4	Original	0.50	2.5
5	Original	0.75	2.5
6	Original	0.25	2.7
7	800 ℃×1 h/空冷+510 ℃×6 h/炉冷	0.25	2.5
8	850 ℃×1 h/空冷+510 ℃×6 h/炉冷	0.25	2.5
9	900 ℃×1 h/空冷+510 ℃×6 h/炉冷	0.25	2.5
10	850 ℃×1 h/空冷	0.25	2.5

1.2 测试及表征

1) 利用 AutolabPGSTAT30 型电化学工作站(荷兰)进行电化学测试。电解池为三电极体系:参比电极是饱和甘汞电极(SCE);辅助电极为石墨电极;试样为工作电极,工作面尺寸为 1 cm×1 cm,其他部分用环氧树脂封闭。试样放入电解池中即开始测量开路电位,监控 300 s。动态电势极化曲线测量是以 5 mV/s 的扫描速率从-1 V 扫描至+3 V,测试温度为室温(25 ℃)。之后,分别在 2.5、2.7、3 V 恒定电压下

进行阳极氧化,测定试样的 $I-t$ 曲线。

2) 用 JSM 5610LV 型扫描电镜对试样在不同条件下的阳极氧化表面进行形貌观察,观测氧化膜的孔径大小、分布和平整度。

2 结果及分析

2.1 不同条件下热处理后的 SP700 钛合金阳极氧化性能

2.1.1 动态极化曲线

不同条件下热处理的 SP700 钛合金的动态极化曲线如图 1 所示。可以看出,在 2.0 ~ 2.5 V 之间,随着电压的升高,电流显著增大。这是因为在电场的辅助作用下,氧化钛膜在含 F^- 的电解质中发生了溶解。在电压为 2.0 V 时,电流开始增大,该电压为多孔氧化钛形成的临界电压。为了将孔径控制在纳米级,所选择的阳极氧化电压不能超过临界电压太多,因此实验中选择了 2.5, 2.7, 3 V 三个电压值。

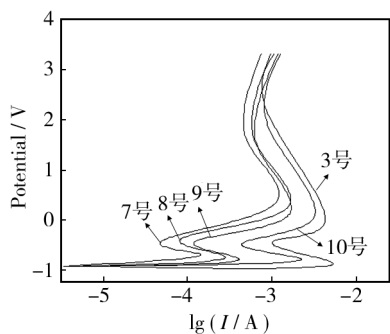


图 1 不同条件下热处理后的氧化电流-电势关系

Fig. 1 The plot of current versus potential in different heat treatments

2.1.2 阳极氧化 $I-t$ 曲线

不同条件下热处理的 SP700 钛合金在 2.5 V 电压下阳极氧化过程的 $I-t$ 曲线如图 2 所示。可以看出,热处理后,电流明显减小,并且固溶温度越低,电流越小。

SP700 的阳极氧化过程大致分为三个阶段。第 1 阶段,金属钛在含有 F^- 的电解液中溶解,与水迅速反应,形成致密的氧化膜,致使电阻增大,电流快速减小。第 2 阶段,致密的氧化膜形成后,膜层承受的电场强度不断增大,在电场腐蚀和电解液化学腐蚀的共同作用下,氧化膜发生随机性击穿溶解,形成无规律性分布的表层孔核,随着氧化过程的进行,这些随机

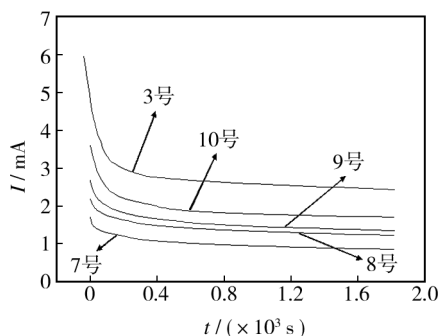


图 2 不同条件下热处理后的氧化电流-时间关系(电压 2.5 V)

Fig. 2 The plot of current versus time in different heat treatments (potential 2.5 V)

分布的孔核逐渐发展成为密度不断增加的小孔洞。相同电场强度下,在孔核转变为孔洞的过程中, Ti^{4+} 通过扩散和迁移穿过阻挡层进入溶液中,同时溶液中的 O^{2-} 也穿过阻挡层与 Ti^{4+} 结合生成新的阻挡层。新形成的氧化物部分或全部出现在 SP700 基体和氧化膜的界面上,逐渐形成覆盖整个表面的氧化膜^[12-13]。第 3 阶段,随着氧化过程的进行,多孔氧化膜稳定生长,溶液中离子迁移的速率逐渐减慢,从而形成小且稳定的电流值。

2.2 不同氧化工艺参数下 SP700 钛合金的阳极氧化性能

2.2.1 不同阳极氧化电压下的 $I-t$ 曲线

不同阳极氧化电压下 SP700 钛合金阳极氧化的 $I-t$ 曲线如图 3 所示。相比之下,6 号试样的稳定电流值最高,1 号试样的电流波动较大。SP700 钛合金表面阳极氧化膜的生长涉及 SP700 合金、氧化膜和电解质中的传荷和传质过程。由于每种物质的氧化还原需要在一定条件下才能发生,因此各种氧化物薄膜只能在一定范围的电流和电位条件下才能得到。对被阳极化的金属来说,致钝电流密度越小越好,不仅比

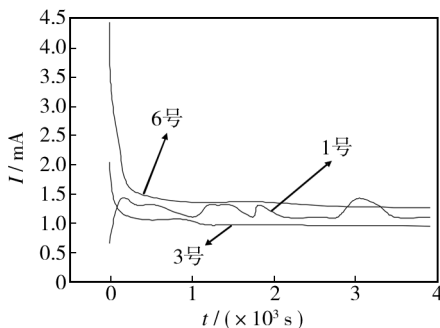


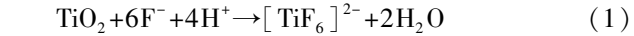
图 3 不同阳极氧化电压下电流与时间的关系

Fig. 3 The plot of current versus time at different potentials

较容易达到钝态,而且耗电量少。1 号试样电压较高,电流密度大,但电流密度过大会使电流效率降低,而且电解时产生的过量氧气对膜层产生的冲击力较大,会导致膜层变脆或脱落,在图上表现为采用 3 V 阳极氧化电压的 1 号试样电流比较不稳定,说明形成的氧化膜比较不稳定。而 3 号与 6 号虽然电压相对较小,但是电流效率较高,电流密度适中,有利于稳定氧化膜的形成与生长。

2.2.2 不同成分电解液中的 *I-t* 曲线

在不同电解液中测得的 SP700 钛合金阳极氧化 *I-t* 曲线如图 4 所示。可以看出,随着氧化过程的进行,电流先减小到较低点,而后逐渐趋于稳定。这是由于在电场和电解液的共同作用下,最初生成的氧化膜发生随机击穿溶解(反应 1),形成了不均匀分布的孔核,随后孔核发展为蠕虫状的小孔洞,均匀分布在表面,导致阳极电流有所增加。



随着 F^- 浓度的增大,电流先增大后减小,4 号试样的氧化电流最大。这是因为 F^- 浓度增加,而电离出的 Ti^{4+} 增加却不多,导致反应速度加快,使(2),(3)式所示的化学反应向右进行,且很快达到化学平衡,造成电流密度最大值不能像 4 号试样那样上升至很高,反应时间也大大短于 4 号试样。

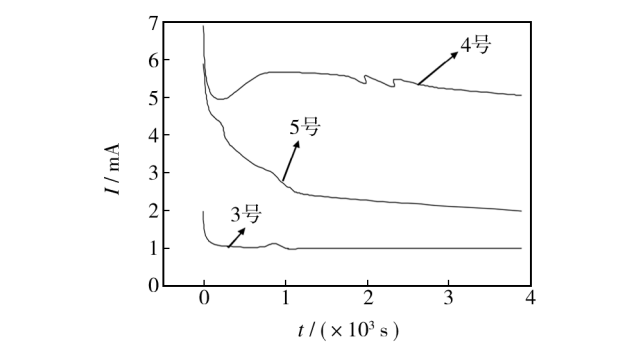
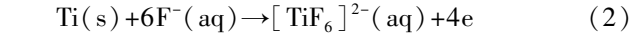


图 4 不同电解液中电流与时间的关系(氧化电压 2.5 V)
Fig.4 The plot of current versus time in different electrolytes (potential 2.5 V)

2.3 阳极氧化膜的表面形貌

不同电解液中所得 SP700 钛合金阳极氧化膜的表面形貌见图 5。可以看出,有机溶剂中不含 F^- 的试样表面较平整(如图 5a 所示)。有机溶液中含有 F^- 的试样形成了多孔结构的氧化膜,且随着 NH_4F 含量的增加,氧化膜的颜色由接近金属本色的青铜色逐渐

向蓝色和白色过渡,厚度增加,孔径减小,密集程度增加(如图 5b,c,d 所示)。这是因为有机溶剂中不含 F^- 时,氧化膜的生长发生在氧化膜和溶液的界面上,由于在膜较薄的局部区域,生长速度大于溶解速度,因而最终形成厚度均匀、表面平整致密的氧化膜^[14]。

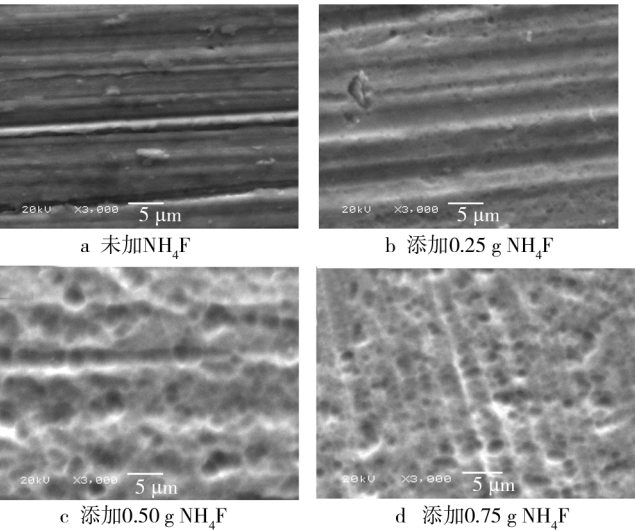


图 5 SP700 钛合金在不同电解液中氧化后的表面形貌
Fig.5 Surface morphologies of SP700 alloy in different electrolytes: a) no NH_4F added; b) 0.25 g NH_4F added; c) 0.50 g NH_4F added; d) 0.75 g NH_4F added

不同条件下热处理的 SP700 钛合金的阳极氧化膜表面形貌如图 6 所示。与未热处理的 3 号试样相比,经固溶时效处理的 8 号试样表面的纳米孔更加细小且分布均匀,氧化膜较厚,氧化表面相对比较平整。纳米孔形成的原因有三个方

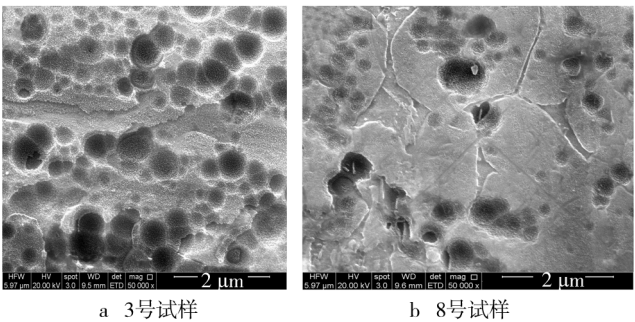


图 6 不同条件下热处理的 SP700 钛合金氧化后的表面形貌
Fig.6 Surface morphologies of SP700 alloy in different heat treatments: a) original; b) 850 °C×1 h/air cooling+510 °C×6 h/furnace cooling

到 β 相中,使得在电化学反应中得到 Mo 等 β 相稳定元素掺杂的纳米多孔氧化物结构;其三,SP700 钛合金时效热处理后,合金中 α 相和 β 相的相对含量发生了变化,从而使氧离子引起的电化学反应界面的内应力发生变化,使这种内应力相对减小,最终使得阳极氧化后获得纳米多孔结构。

3 结论

1) 在含 F^- 的乙二醇溶液中,SP700 钛合金表面纳米多孔氧化钛形成的临界电压为 2 V。

2) 钛合金材料经固溶时效处理后,能够获得细小、平整、致密的纳米孔结构氧化膜,稳定电流值减小,材料的耐腐蚀性提高。

3) F^- 是阳极氧化膜上纳米孔存在的必要条件,并且随着 F^- 浓度的增加,阳极氧化膜表面纳米孔的密集程度增加,孔径减小,氧化膜厚度增加。

4) 在一定范围内,增大阳极氧化电压,稳定电流值增加,氧化膜厚度增加,但电压过高会破坏氧化膜的稳定性。

参考文献

- [1] 刘华剑,邓春龙,王佳,等. 海洋环境中电偶腐蚀研究进展[J]. 装备环境工程,2011,8(2):58—61.
LIU Hua-jian, DENG Chun-long, WANG Jia, et al. Research Progress of Galvanic Corrosion in Marine Environment[J]. Equipment Environmental Engineering, 2011, 8(2): 58—61.
- [2] 孙禹宏,李竹影,张旺洲,等. 钛合金和 95 $^{\#}$ 钢的电偶腐蚀研究[J]. 装备环境工程,2014,11(2):7—10.
SUN Yu-hong, LI Zhu-ying, ZHANG Wang-zhou, et al. Study on Galvanic Corrosion of Titanium Alloy and 95 $^{\#}$ Steel [J]. Equipment Environmental Engineering, 2014, 11(2): 7—10.
- [3] 衣晓红,樊占国,张景垒,等. TC4 钛合金表面阳极氧化法制备 TiO_2 多孔膜的实验研究[J]. 材料工程,2010(3):38—41.
YI Xiao-hong, FAN Zhan-guo, ZHANG Jing-lei, et al. Experimental Study of Preparation of TiO_2 Porous Films on the Surface of TC4 Titanium Alloy by Anodic Oxidation [J]. Journal of Materials Engineering, 2010(3): 38—41.
- [4] 王炜,陶杰,章伟伟,等. 纯钛表面 TiO_2 多孔膜的制备及其晶型研究[J]. 中国有色金属学报,2005,15(3):490—494.
WANG Wei, TAO Jie, ZHANG Wei-wei, et al. Preparation of TiO_2 Porous Film on Surface of Pure Titanium and Study on Its Crystalline Phase[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(3): 490—494.
- [5] 张维平,赵玉兰,李廷举. 钛合金表面激光熔覆的研究进展[J]. 表面技术,2007,36(5):68—70.
ZHANG Wei-ping, ZHAO Yu-lan, LI Ting-ju. The Development of Laser Cladding on Titanium Alloy [J]. Surface Technology, 2007, 36(5): 68—70.
- [6] 杜继红,杨升红,张玉萍,等. 镀铂多孔金属钛性能的研究[J]. 表面技术,2009,38(6):19—20.
DU Ji-hong, YANG Sheng-hong, ZHANG Yu-ping, et al. Property of Platinum-plated on Open-cell Foamed Titanium Electrode [J]. Surface Technology, 2009, 38(6): 19—20.
- [7] 刘文科,曹小华,彭述明,等. 钛膜表面阳极氧化层制备及表征[J]. 表面技术,2007,36(1):51—55.
LIU Wen-ke, CAO Xiao-hua, PENG Shu-ming, et al. Preparation of Anodic Oxide Layer on the Surface of Titanium Film and Its Surface Property [J]. Surface Technology, 2007, 36(1): 51—55.
- [8] SHIBATA T, ZHU Y C. The Effect of Film Formation Condition on the Structure and Composition of Anodic Oxide Films on Titanium[J]. Corros Sci, 1995, 37: 253—270.
- [9] SUL Y T, JOHANSSON C B, JEONG Y, et al. The Electrochemical Oxide Growth Behaviour on Titanium in Acid and Alkaline Electrolytes [J]. Med Eng & Phys, 2001, 23: 329—346.
- [10] 屠振密,朱永明,李宁,等. 钛及钛合金表面处理技术的应用及发展[J]. 表面技术,2009,38(6):76—78.
TU Zhen-mi, ZHU Yong-ming, LI Ning, et al. Applications and Advances on Surface Treatment for Titanium and Titanium Alloy [J]. Surface Technology, 2009, 38(6): 76—78.
- [11] 蔡建明,郝孟一,杜娟,等. SP700 钛合金的晶粒细化[J]. 金属学报,2002,38(9):147—149.
CAI Jian-ming, HAO Meng-yi, DU Juan, et al. Study on the Grain Refinement of SP700 Titanium Alloy [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2002, 38(9): 147—149.
- [12] 苏艳,朱玉琴,康凤. Ti8LC 钛合金与主要结构材料的电偶腐蚀及防护研究[J]. 表面技术,2010,39(5):39—41.
SU Yan, ZHU Yu-qin, KANG Feng. The Study of Galvanic Corrosion and Surface Protection between Ti8LC Titanium Alloy and Central Structural Material [J]. Surface Technology, 2010, 39(5): 39—41.
- [13] 闫凤英,石玉龙,莫伟言. 氧化时间对钛表面微弧氧化膜层的影响[J]. 表面技术,2010,39(4):42—44.
YAN Feng-ying, SHI Yu-long, MO Wei-yan. Influence of Oxidation Time on Micro-arc Oxidation Coating on Titanium Substrate [J]. Surface Technology, 2010, 39(4): 42—44.

原子比的 $\text{Pt}_x\text{Pb}/\text{C}$ 催化剂, 而形貌和电化学测试结果表明: 笔者制备了粒径小, 分散均匀, 催化性能高的催化剂。

2) Pb 的加入提高了 Pt/C 催化剂催化氧化甲酸的催化活性, 且这种作用与 Pt 和 Pb 原子比密切相关, 其中, $\text{Pt}_5\text{Pb}/\text{C}$ 催化剂的催化氧化甲酸的催化活性及稳定性最佳, 峰电位对应的 Pt 的比质量活性达到 $2000 \text{ mA}/\text{mg Pt}$, 远远超过了商业 Pt/C 。

参考文献

- [1] CAPON A, PARSONS R. Oxidation of Formic-acid at Noble-metal Electrodes; I. Review of Previous Work [J]. *Electroanalytical Chemistry*, 1973, 44(1): 1—7.
- [2] RICE C, HA S Y, MASEL R I, et al. Direct Formic Acid Fuel Cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2002, 111(1): 83—89.
- [3] BAO Z Y, LEI D Y, JIANG R, et al. Bifunctional $\text{Au}@\text{Pt}$ Core-Shell Nanostructures for in Situ Monitoring of Catalytic Reactions by Surface-enhanced Raman Scattering Spectroscopy [J]. *Nanoscale*, 2014, 6(15): 9063—9070.
- [4] BAI Y C, ZHANG W D, CHEN C H, et al. Carbon Nanotubes-supported PtAu -alloy Nanoparticles for Electro-oxidation of Formic Acid with Remarkable Activity [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 509(3): 1029—1034.
- [5] HONG P, LUO F, LIAO S J, et al. Effects of Pt/C , Pd/C and PdPt/C Anode Catalysts on the Performance and Stability of Air Breathing Direct Formic Acid Fuel Cells [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(14): 8518—8524.
- [6] WU Y N, LIAO S J, SU Y L, et al. Enhancement of Anodic Oxidation of Formic Acid on Palladium Decorated Pt/C Catalyst [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(19): 6459—6462.
- [7] SAEZ A, EXPOSITO E, SOLLA-GULLON J, et al. Bismuth-modified Carbon Supported Pt Nanoparticles as Electrocatalysts for Direct Formic Acid Fuel Cells [J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 63: 105—111.
- [8] BAUSKAR A S, RICE C A. Spontaneously Bi Decorated Carbon Supported Pt Nanoparticles for Formic Acid Electro-oxidation [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 93: 152—157.
- [9] JUSYS Z, SCHMIDT T J, DUBAU L, et al. Activity of PtRuMeO_x ($\text{Me} = \text{W}, \text{Mo}$ or V) Catalysts Towards Methanol Oxidation and Their Characterization [J]. *Journal of Power Sources*, 2002, 105(2): 297—304.
- [10] GUO J W, ZHAO T S, PRABHURAM J, et al. Preparation and Characterization of a PtRu/C Nanocatalyst for Direct Methanol Fuel Cells [J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 51(4): 754—763.
- [11] YU X, PICKUP P G. Pb and Sb Modified Pt/C Catalysts for Direct Formic Acid Fuel Cells [J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(24): 7354—7361.
- [12] UHM S, CHUNG S T, LEE J. Activity of Pt Anode Catalyst Modified by Underpotential Deposited Pb in a Direct Formic Acid Fuel Cell [J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9(8): 2027—2031.
- [13] BUZZO G S, ORLANDI M J B, TEIXEIRA-NETO E, et al. On the Proportion of Pb and Pt in Carbon-Supported Electrocatalysts [J]. *Int J Electrochem Sci*, 2011, 6(9): 3768—3775.
- [14] ZHAO X, ZHU J, CAI W, et al. Pt-Pb Hollow Sphere Networks: Self-sacrifice-templating Method and Enhanced Activity for Formic Acid Electrooxidation [J]. *RSC Advances*, 2013, 3(6): 1763—1767.
- [15] CHEN J, WANG G, WANG X, et al. Synthesis of Highly Dispersed Pd Nanoparticles with High Activity for Formic Acid Electro-oxidation [J]. *Journal of Materials Research*, 2013, 28(12): 1553—1558.
- [16] CHEN J, LI Y, GAO Z, et al. Ultrahigh Activity of Pd Decorated Ir/C Catalyst for Formic Acid Electro-oxidation [J]. *Electrochemistry Communications*, 2013, 37(10): 24—27.

(上接第 26 页)

- [14] 李亚宁, 张文彦, 李广忠, 等. SP700 钛合金表面纳米孔结构制备 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2008, 37(10): 520—522.
LI Ya-ning, ZHANG Wen-yan, LI Guang-zhong, et al. Preparation of Nanoporous-structure Thin Film on SP700 Titanium Alloy Surface [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2008, 37(10): 520—522.
- [15] 张文彦, 李广忠, 奚正平, 等. 钛合金阳极氧化法制备自组装纳米多孔结构薄膜 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2012, 41(2): 356—359.
ZHANG Wen-yan, LI Guang-zhong, XI Zheng-ping, et al. Self-assembled Nanoporous Titania Layers on Ti Alloy by Anodic Oxidation [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2012, 41(2): 356—359.