

NiO 包覆 Ni 纳米颗粒的制备及其氧化特性研究

Study on Preparation and Oxidization Resistance of NiO

Encapsulated Ni Nanoparticles

魏智强^{1,2}, 闫晓燕², 汪宝珍², 朱 林², 杨晓红², 闫鹏勋³

(1 兰州理工大学 甘肃省有色金属新材料省部共建

国家重点实验室, 兰州 730050; 2 兰州理工大学 理学院,

兰州 730050; 3 兰州大学 物理科学与技术学院, 兰州 730000)

WEI Zhi-qiang^{1, 2}, YAN Xiao-yan²,

WANG Bao-zhen², ZHU Lin², YANG Xiao-hong², YAN Peng-xun³

(1 State Key Laboratory of Gansu Advanced Non-ferrous Metal Materials,
Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

2 School of Science, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

3 School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

摘要: 通过对直流电弧等离子体制备的 Ni 纳米颗粒钝化处理得到 NiO 包覆 Ni 纳米颗粒。并对试样的组成成分、形貌、晶体结构、粒度和氧化特性采用高分辨透射电子显微镜 (HRTEM)、X 射线衍射 (XRD)、透射电子显微镜 (TEM) 和选区电子衍射 (SAED)、热重和差示扫描量热分析仪 (TGA/DSC) 等手段进行分析。结果表明: 经过表面钝化处理的 NiO 包覆 Ni 纳米颗粒具有明显的核-壳结构, 内核为纳米 Ni, 外壳为 NiO 氧化物。颗粒呈球形, 粒度均匀, 分散性良好, 粒径分布在 20~70nm 范围内, 平均粒径为 44nm, 壳层氧化膜的厚度为 5~8nm。壳核结构防止了纳米 Ni 颗粒的进一步氧化和团聚。

关键词: NiO 包覆; 纳米颗粒; 壳核结构; 钝化; 氧化特性

中图分类号: TB383 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2010)04-0089-05

Abstract: NiO encapsulated Ni nanoparticles were prepared by direct current arc plasma method and subsequently passivation. The chemical composition, morphology, crystal microstructure, particle size and oxidization resistance of the product were analyzed using the high resolution transmission electron microscopy (HRTEM), X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and the corresponding selected-area electron diffraction (SAED), thermogravimetric analyzer (TGA) and differential scanning calorimeter (DSC). The results showed that the NiO encapsulated Ni nanoparticles with clear core-shell structure. The core is consisted of particles of Ni, while the shell is consisted of NiO. The particle size of the samples was homogeneously distributed with spherical shape and well dispersed, the particle size distribution ranging from 20~70nm with the average particle size about 44nm and the thickness of the shell 5~8nm. The core-shell structure can prevent Ni nanoparticles from oxidation and agglomeration.

Key words: NiO encapsulated; nanoparticle; core-shell structure; passivation; oxidization resistance

纳米颗粒以它独特的结构, 使其产生了表面效应、小尺寸效应、量子效应和宏观量子隧道效应, 从而使其在光学、热学、电学、磁学、力学、化学活性、敏感特性和表面稳定性等方面发生质的突变, 表现出独特的性能, 对所处环境(温度、湿度、振动、光照、磁场等)特别敏感, 容易与环境中的气体分子发生交互作用, 使得暴露于空气中的金属纳米粒子表面极易氧化, 从而引

起金属纳米粒子稳定性差, 极易发生团聚, 分散性差, 严重影响其存储和应用。因此在应用时, 需要对金属纳米粒子的表面进行适当的表面包覆或表面改性处理, 通过在金属纳米粒子的表面包覆一层保护膜形成核-壳结构, 改变纳米金属粉末表面的成分、结构和状态, 金属纳米颗粒被禁锢并保护在很小的空间内^[1-5]。一方面, 外壳能改善内核粒子的表面电性和表面活性,

提高纳米金属颗粒的稳定性、均匀化和分散性,从而防止金属纳米颗粒长大和团聚;另一方面,保护金属颗粒免受外部环境的影响,从而能防止被包裹的活性金属粒子的氧化和水解反应,解决了纳米金属粒子在空气中不能稳定存在的问题。另外,通过表面包覆可以将外壳粒子特有的性能赋予内核粒子,改善纳米金属粉末与其他物质之间的相容性,还能产生新的物理、化学、力学性能和新的功能^[6-9]。

金属纳米粒子的表面改性处理主要有吸附惰性气体原子、氧化物壳层、有机物壳层、碳包覆技术、制备纳米复合粒子等保护方法。氧化物壳层是通过在金属纳米粒子的表面包覆一层保护膜形成核壳结构^[10-13]。钝化纳米金属颗粒是一种新型功能材料,在密度磁记录材料、磁流体、吸波材料、导磁和导电浆料、高效催化剂、高效助燃剂、润滑剂、高性能电极材料、生物医学、传感器等领域有着广阔的发展前景^[14-17]。对金属纳米颗粒的表面进行处理和修饰是纳米颗粒制备及应用的前提和基础。

本工作采用直流电弧等离子体技术,在惰性气氛条件下制备出球形 Ni 纳米颗粒,然后把它放入含有少量氧气的惰性气体中进行钝化处理,在纳米粒子表面形成薄氧化层,得到有钝化层保护的 NiO 包覆 Ni 纳米颗粒。并利用高分辨透射电子显微镜(HRTEM)、X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)和选区电子衍射(SAED)、热重和差示扫描量热分析仪(TGA/DSC)等手段对试样的成分、表面组成、形貌、晶体结构、粒度和氧化特性进行了表征。

1 实验

NiO 包覆 Ni 纳米颗粒是利用自行研制的直流电弧等离子体制备金属纳米颗粒的装置而获得^[18]。本装置主要由直流电源装置、配气装置、真空室、抽气装置、冷却收集筒、作为阳极材料载体的水冷铜坩埚和电磁自动引弧装置等几个部分组成,直流电源接在水冷铜坩埚和阴极之间。本实验为了保证制备样品的纯度,采用镍棒(纯度 99.9%)作为阴极置于反应室上方,块状金属镍置于特制的阳极水冷铜坩埚内。

实验前,先检查装置气路、电路和水路各阀门状态,调整电极间距后,密封装置。将真空室用机械泵和扩散泵抽至真空度达 10^{-3} Pa,多次采用高纯 Ar (99.99%)作为惰性工作保护气氛进行净化冲洗,进一步降低真空室内杂质气体浓度。然后通入 Ar 惰性保护气氛,调整反应室气压为 10^2 Pa,接通直流电源,通过电磁阀自动引燃电弧,控制电弧电流 120 A,电弧电

压 25 V 左右。块状金属被高温等离子体迅速加热熔化蒸发甚至汽化形成蒸汽,金属原子与周围被高温等离子体电离的氧原子剧烈碰撞,并向四周扩散。由于惰性气体的对流,金属蒸汽脱离电弧的高温区,在接近冷却收集筒过程中,迅速损失能量而冷却,造成很高的局域过饱和,这将导致均匀的成核过程^[19,20],进而凝聚生长成纳米颗粒,最后沉积于冷却收集筒表面上。停止电弧后,将真空室缓慢通入 Ar 气稀释纯净的氧气,通过慢氧化反应在 Ni 纳米颗粒的表面形成一层钝化氧化膜 NiO,经过一定时间的表面钝化处理,将样品从水冷器壁上收集起来,就可获得松散的 NiO 包覆 Ni 纳米粉体。

采用 D/M ax-2400X 型射线衍射仪(Cu 靶 K α 辐射 X 射线波长为 0.154056 nm,工作电压 40 kV,电流 30 mA,步长为 0.02°,扫描范围 30~100°,扫描速度 12(°)/min)对试样进行物相和晶体结构分析,并用 Scherrer 公式计算晶粒粒度;采用 JEM-2010 型高分辨透射电子显微镜(加速电压 200 kV,点分辨率 0.19 nm)和 JEM-1200EX 型透射电子显微镜对试样进行形貌观察和尺寸分析;采用 GmbH Vario EL 型元素分析仪测定样品的 C、H、N 和 O 含量;氧化特性利用 TGA7 型热失重分析仪和 DSC7 型差示扫描量热计进行分析,升温速度 10 °C/min。

2 结果与讨论

2.1 纳米粉的形貌和粒度

图 1 是 NiO 包覆 Ni 纳米颗粒典型的透射电镜和高分辨透射电镜照片,从图 1(a)中可以直观地看出,所有纳米颗粒形貌都接近球形,边缘清晰,没有明显的惯态形成,这是因为试样在钝化处理过程中由于氧分子的作用,导致不同结晶面表面能均匀化。颗粒无明显团聚现象,分散性好,并且粒子为内外两层的壳层结构。颗粒表面光洁,晶化程度较高。颗粒尺寸细小且分布均匀,粒径主要分布在 20~70 nm 范围内,平均粒度为 44 nm。图 1(b)为试样的高分辨透射电镜照片,可以看出 NiO 包覆 Ni 纳米颗粒具有明显的外壳/内核包覆结构(内部核心为深色 Ni 纳米颗粒,外壳浅色的薄层是 NiO 包覆膜),清楚地显示了颗粒被氧化层所包覆,且壳层与内核紧密接触。包覆层氧化物 NiO 厚度为 5~8 nm,内核直径为 30~45 nm。氧化层和金属核条纹清晰可见,且外壳与内核间存在明显界线。

2.2 纳米粉的晶体结构

为进一步验证 NiO 包覆 Ni 纳米粉体的物相结构,对所得样品进行了 XRD 测试。图 2 给出了试样的

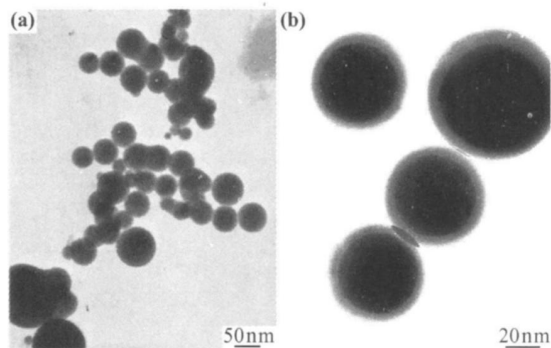


图 1 NiO 包覆 Ni 纳米颗粒的 TEM (a) 和 HRTEM (b) 照片

Fig. 1 TEM (a) and HRTEM (b) micrographs of NiO encapsulated Ni nanoparticles

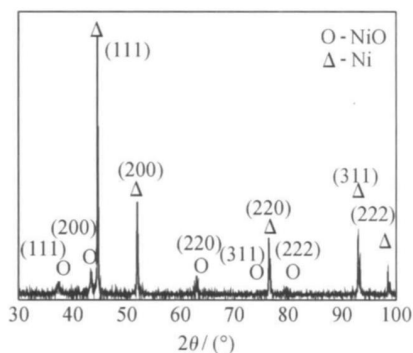


图 2 NiO 包覆 Ni 纳米颗粒的 XRD 图

Fig. 2 XRD pattern of NiO encapsulated Ni nanoparticles

X 射线衍射谱,从图 2 可以看出,试样中有 Ni 和 NiO 的衍射峰。在 2θ 值为 44.52, 51.88, 76.40, 92.96° 和 98.48° 处发现清晰可见的特征衍射峰,分别与普通块体镍的 (111), (200), (220), (311) 和 (222) 晶面对应,发现各主要衍射峰的位置和强度与镍的标准谱基本一致,说明产物中主要成分是镍,属于面心立方 fcc 结构的晶态。在 XRD 谱图中除金属镍的衍射峰外,图 2 中还伴有弱的 NiO 衍射峰存在,其 2θ 角位置出现在 37.30, 43.30, 62.88, 75.54° 和 79.40°,分别与 NiO 标准卡片(JCPDS No. 04-0835) 的 (111), (200), (220), (311) 和 (222) 晶面对应,属于面心立方结构的 NiO 晶体。这是由包覆在钝化金属纳米颗粒表面形成的薄氧化膜所致,与图 1 中 TEM 观察的结果相一致。

被氧化膜 NiO 包覆的 fcc Ni 纳米颗粒的晶粒尺寸可以根据 Scherrer 公式 $d = K\lambda / (B\cos\theta)$ 用 XRD 峰的半高宽进行估算, d 为晶粒尺寸, K 为与晶体有关的常数,用铜靶时近似为 0.89, Cu 靶 $K\alpha$ 辐射 X 射线波长为 $\lambda = 1.54056 \times 10^{-10}$ m, θ 为衍射角, B 为主峰半峰宽所对应的弧度值。利用图 2 中 fcc 结构的 Ni 纳米颗粒的 X 射线衍射谱 (111) 晶面衍射峰为基准,

计算出被氧化膜包覆的 Ni 纳米颗粒的晶粒尺寸大小为 40nm,与 HRTEM 照片观察的结果基本吻合。图 1 表明,所获纳米颗粒具有核-壳结构,根据 X 射线衍射谱的结果,核为 Ni 纳米颗粒,壳的成份为 NiO。

2.3 纳米粉的抗氧化性

对于金属纳米颗粒来说,随着粒径的减小,其比表面积越大,表面能增大,表面原子所占比例增多。而且由于这些表面原子配位不全,键态和电子态与颗粒内部不同,必将导致纳米微粒表面具有高度的不饱和性质和很高的氧化性、吸附性、化学反应活性,对所处环境特别敏感,容易与环境中的气体分子发生交互作用,暴露于大气后表面极易吸附空气中的水分和其他气体,表面极易氧化,从而引起金属纳米粒子稳定性差。在惰性气氛中,制备好的 Ni 纳米粉体由于吸附的惰性气体原子层本身存在有不致密和随时被解吸的可能,而不足以保护金属纳米粒子的活性。因此,金属纳米粒子在存储和使用前需进行表面钝化处理,通过慢氧化反应在纳米 Ni 粒子的表面形成金属的钝化氧化物壳层 NiO,进而隔离金属粒子与周围环境的接触,从而提高金属纳米粒子的抗氧化性能。

为了研究 NiO 包覆 Ni 纳米颗粒的表面包覆层的抗氧化性和吸附性,分别对经过钝化处理的 NiO 包覆 Ni 纳米颗粒(样品 A)和未经过钝化处理的 Ni 纳米颗粒(样品 B)作了对比实验,采用化学方法分别测定了新鲜的样品 A 和 B 以及它们在室温下暴露于大气中 30d 后的 C, H, N, O 微量元素含量变化,其分析结果如表 1 所示。其中氧含量可分为来自表面的吸附氧和化合态氧, C, H, N 是由于样品暴露于大气后表面吸附了空气中的水分和其他气体而造成的。从表 1 中可看出样品 A 长时间暴露于大气中的 C, H, N 和 O 含量的变化不大。新鲜样品 B 中的 C, H, N 和 O 相对百分含量较少,在其 X 射线衍射谱中观察不到其他元素形成化合物相的谱线,这主要是由于金属原料在惰性保护气体中直接加热熔融蒸发生成相应的超微颗粒,生成的粉末无潜在的污染,杂质少,纯度高。但样品 B 长时间暴露于大气后, C, H, N, O 含量的变化较大,其中氧含量的变化最为明显,说明在室温下样品 B 的氧化性和吸附性比样品 A 强,样品 B 的氧含量增加明显高于样品 A,说明 Ni 纳米粒子在钝化过程中粒子表面形成致密的氧化物膜,因此在室温下样品 A 的抗氧化性比样品 B 强。氧化物包覆层能改善内核粒子的表面活性,保护金属颗粒免受外部环境的影响,从而能防止里面的活性金属粒子的进一步被氧化,解决了纳米金属粒子在空气中不能稳定存在的问题。

表 1 样品 A 和 B 的碳, 氢, 氧和氮含量(质量分数/%)

Table 1 The content of C, H, N, O of the samples A and B (mass fraction/ %)		C	H	N	O
Sample A	Fresh	0.16	0.09	0.11	2.2
	30d later	0.37	0.29	0.44	2.67
Sample B	Fresh	0.31	0.24	0.29	0.56
	30d later	0.45	0.37	0.64	3.46

为了进一步研究 NiO 包覆 Ni 纳米颗粒的高温氧化特性, 图 3 和图 4 分别给出了在升温速度 10℃/min, 流动空气 30mL/min 的条件下, 新鲜样品 NiO 包覆 Ni 纳米颗粒的热失重(TGA) 和差示扫描量热(DSC) 曲线。TGA 曲线表明, 样品在整个加热过程中, 在 80~ 246℃温度范围内的失重为 0.45%, 相应地在 DSC 曲线中, 在此温度范围内对应于失重出现缓慢的吸热峰, 这是由于试样在加热过程中脱去吸附在其表面的水分和其他气体挥发引起的。在 246℃以后, 试样开始增重, 这是由于纳米粉体表面吸附的气体原子层在加热过程中被解吸, 同时 Ni 纳米粒子在钝化过程中粒子表面形成的氧化膜不致密, 而不足以保护内部金属纳米粒子的活性, 当温度升高时, 吸附空气中氧与颗粒内核 Ni 开始发生缓慢氧化反应造成样品增加质量 2.1%。在 396℃以后, 试样增重比较缓慢, 这一方面由于内部金属 Ni 继续缓慢氧化, 另一面试样表面氧化膜 NiO 加热至 400℃时, 因吸收空气中氧而变成 Ni₂O₃ 引起的。样品在 508℃左右开始急剧增加质量, 说明样品在此温度后才开始急剧氧化。

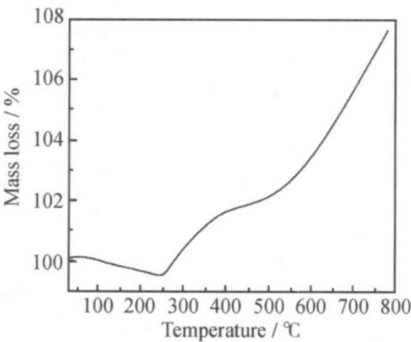


图 3 NiO 包覆 Ni 纳米颗粒的热重曲线

Fig. 3 TGA curves of NiO encapsulated Ni nanoparticles

在 DSC 曲线中, 在 308℃和 396℃出现两个很强的放热峰, 在 308℃出现的放热峰, 是因为 NiO 包覆 Ni 纳米颗粒表面氧化膜不致密, 颗粒内核 Ni 与空气中氧开始部分氧化反应。在 396℃出现放热峰是由表面氧化膜 NiO 加热至 400℃时, 因吸收空气中氧而变成 Ni₂O₃ 引起的。由于纳米微粒不稳定晶体结构及

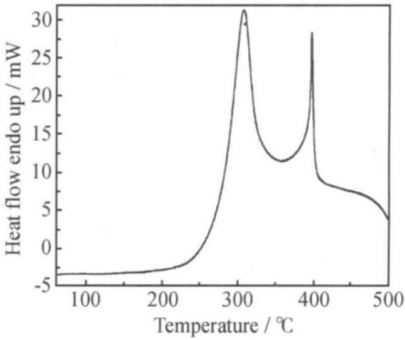


图 4 NiO 包覆 Ni 纳米颗粒的差示扫描量热曲线

Fig. 4 DSC curves of NiO encapsulated Ni nanoparticles

大的晶界面, 颗粒表面活性强, 当温度升高时, 在氧化放热反应过程中伴随着颗粒熔化、颗粒生长、粒度变大、缺陷消失、颗粒界面的烧结都会引起吸热, 这种放热温度区与吸热温度区叠加起来, 便出现了两个相连的放热峰。

3 结论

(1) 通过对直流电弧等离子体技术制备的 Ni 纳米颗粒钝化处理得到有氧化膜保护的 NiO 包覆 Ni 纳米颗粒, NiO 包覆 Ni 纳米颗粒具有明显的核壳结构, 内核为 Ni 纳米颗粒, 外壳为 NiO 氧化保护膜。

(2) NiO 包覆 Ni 纳米颗粒呈球形, 粒径分布在 20~ 70nm 范围, 平均粒径为 44nm, 包覆层氧化膜的厚度为 5~ 8nm, 粒度均匀, 分散性良好。壳核结构防止纳米 Ni 颗粒的进一步氧化和团聚。

参考文献

[1] DRAVID V P, HOST J J, TENG M, et al. Controlled size nanocapsules [J]. Nature, 1995, 374(6523): 602- 605.

[2] BONARD J M, SERAPHIN S, JIAO J. Varying the size and magnetic properties of carbon encapsulated cobalt particles [J]. Chemical Physics Letters, 2001, 343(3- 4): 251- 257.

[3] ZHANG Z D, ZHENG J G, SKORVANEK I, et al. Shell/core structure and magnetic properties of carbon coated FeCo (C) nanocapsules [J]. J Phys Condensed Matter, 2001, 13(9): 1921 - 1929.

[4] DONG X L, ZHANG Z D, JIN S R, et al. Characterization of Fe Ni (C) nanocapsules synthesized by arc discharge in methane [J]. J Mater Res, 1999, 14(5): 1782- 1790.

[5] WANG Z H, ZHANG Z D, CHOI C J, et al. Structure and magnetic properties of Fe (C) and Co (C) nanocapsules prepared by chemical vapor condensation [J]. Journal of Alloy and Compounds, 2003, 361(1/ 2): 289- 293.

[6] ZHANG Z D, YU J L, ZHENG J G, et al. Structure and magnetic properties of boron oxide coated Fe (B) nanocapsules pre

- pared by arc discharge in diborane [J]. Phys Rev B, 2001, 64 (2): 024404– 024408.
- [7] M CHENRY M E, MAJETICH S A, ARTMAN J O, et al. Superparamagnetism in carbon coated Co particles produced by the kratschmer carbon arc process [J]. Physical Review B, 1994, 49 (16): 11358– 11363.
- [8] SONG H H, CHEN XH. Large scale synthesis of carbon encapsulated iron carbide nanoparticles by cocarbonization of durance with ferrocene [J]. Chemical physics letters, 2003, 374(3– 4): 400– 404.
- [9] WU W, ZHU Z, LIU Z. Preparation and carbon encapsulated iron carbide nanoparticles by an explosion method[J]. 2003, 41 (2): 317– 321.
- [10] BAKER C, HASANAIN S K, ISMAT SHAH S. The magnetic behavior of iron oxide passivated iron nanoparticles [J]. Journal of Applied Physics, 2004, 96(11): 6657– 6662.
- [11] JONES D E, BROU SSEAU P, FOUCHARD R C, et al. Thermal characterization of passivated nanometer size aluminium powders [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2000, 61(3): 805– 818.
- [12] YOUNG S K, ALEXANDER A G, ALEXANDER P I, et al. Passivation process for superfine aluminum powders obtained by electrical explosion of wires [J]. Applied Surface Science, 2003, 211(1– 4): 57– 67.
- [13] PHUNG X, GROZA J, STACH E A, et al. Surface characterization of metal nanoparticles [J]. Mater Sci Eng A, 2003, 359 (1– 2): 261– 268.
- [14] KATZ J L, MIQUEL P F. Synthesis and applications of oxides and mixed oxides produced by a flame process [J]. Nanostruct Mater, 1994, 4(5): 551.
- [15] BI H, LI S D, ZHANG Y C. Ferromagnetic like Behavior of ultrafine NiO nanocrystallites [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2004, 277(3): 363– 367.
- [16] ICHIYANAGI Y, WAKABAYASHI N, YAMAZAKI J, et al. Magnetic properties of NiO nanoparticles [J]. Physica B: Condensed Matter, 2003, 329– 333 (2): 862– 863.
- [17] XING L, DENG X Y, JIN Y. Experimental study on synthesis of NiO nanoparticles [J]. Scripta Materialia, 2002, 47: 219– 224.
- [18] WEI Z Q, XIA T D, MA J, et al. Efficient preparation for Ni nanopowders by anodic arc plasma[J]. Materials Letters, 2006, 60(3): 766– 77.
- [19] KAITO C. Coalescence growth mechanism of smoke particles [J]. Jpn J Appl Phys, 1985, 24 (3) : 261– 264.
- [20] PABLO M, MICHAEL F. Particle aggregation with simultaneous surface growth [J]. Physical Review E, 2003, 67 (6): 061407– 061417.
- [21] BALL P, GARWIN L. Scanning tunneling microscopy and spectroscopy studies of nanostructured materials[J]. Nature, 1992, 355 (6363): 761– 764.

基金项目: 教育部科学技术研究重点资助项目(208151); 甘肃省自然科学基金资助项目(2007GS04821)

收稿日期: 2009-04-03; 修订日期: 2009-12-21

作者简介: 魏智强(1974—), 男, 副教授, 博士, 主要从事纳米材料的研究工作, 联系地址: 兰州理工大学理学院(730050), E-mail: zqw ei7411@ 163.com

(上接第 88 页)

(2) 涂层包含 Al_3Mg_2 和 $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 的两种金属间化合物。在此金属间化合物涂层中出现了明显的分层结构, 根据组织结构的不同分为: 颗粒状形貌的外层和网状结构的内层。可以确定外层为 Al_3Mg_2 的金属间化合物。

(3) 通过在 3.5% NaCl 溶液中测试得到的电化学特性可知, 此方法提高了 AZ91D 镁合金的耐蚀性。

参考文献

- [1] 段淑贞, 乔芝郁. 熔盐电化学 原理和应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990.
- [2] AGHION E, BRONFIN B. Magnesium alloys development towards the 21st century[J]. Materials Science Forum, 2000, 350: 19– 28.

- [3] STAIGER M P, PIETAK M A, HUADMAI J, et al. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review [J]. Biomaterials, 2006, 27(9): 1728– 1734.
- [4] 翟春泉, 曾小勤, 丁文江, 等. 镁合金的开发应用[J]. 机械工程材料, 2001, 25(1): 6– 10.
- [5] 张高会, 张平则, 潘俊德. 镁及镁合金的研究现状与进展[J]. 世界科技研究与发展, 2003, 25(1): 72– 78.

基金项目: 高等学校科技创新工程重大项目培育资金资助项目(707025); 国家自然科学基金资助项目(50974088)

收稿日期: 2009-02-24; 修订日期: 2009-12-12

作者简介: 何美凤(1978—), 女, 博士, 主要从事镁合金材料表面改性的研究, 联系地址: 上海交通大学闵行校区上海交通大学材料科学与工程学院复合材料重点实验室材料 D 楼 408 室(200240), E-mail: hmf752@ sjtu.edu.cn