

Ni-Ti-O 纳米片/泡沫镍复合电极的 显微结构及其电化学性能

陈 煜, 侯广亚, 唐谊平, 伍廉奎, 曹华珍, 郑国渠

(浙江工业大学, 浙江 杭州 310014)

摘 要: 采用水热合成和热扩渗结合的方法在三维多孔泡沫镍支架上制备了 Ni-Ti-O 纳米片层。通过扫描电镜 (SEM)、X 射线衍射 (XRD)、透射电镜 (TEM)、高分辨透射电镜 (HRTEM) 对泡沫镍支架上 NiO 和 Ni-Ti-O 纳米片结构的微观形貌及物相进行了表征和分析。用循环伏安法和充放电性能测试探究了复合电极对甲醇的催化氧化性能及其电容性能。结果表明: 泡沫镍上生长的 Ni-Ti-O 纳米片物相组成为 NiO 和 TiO₂, 并且为多晶形态; Ti 的渗入会使得 NiO 纳米片中形成氧空位, 并和 Ni 产生协同作用, 使得 Ni-Ti-O 纳米片/泡沫镍电极对甲醇氧化的电催化性能优于 Ni(OH)₂/泡沫镍和 NiO/泡沫镍电极; 在泡沫镍和钛粉质量比 ($R_{Ni/Ti}$) 为 1:24, 电流密度为 5 mA·cm⁻² 时, Ni-Ti-O 电极的面积比电容值为 2.15 F·cm⁻², 是纳米 Ni(OH)₂/泡沫镍电极的 3.2 倍 (0.67 F·cm⁻²)。

关键词: Ni-Ti-O 纳米片; 微观组织; 水热合成; 甲醇催化; 电容

中图分类号: TM911.4; O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)10-3134-07

近年来, 因三维多孔材料具有高比表面积, 有利于物质传输, 并能在其上负载纳米结构, 获得了较为优异的性能, 引起研究人员的关注。在泡沫镍上负载的活性物质有 Ni(OH)₂, NiO^[1-13]等。采用水热法和电沉积结合可以得到负载 NiCo₂S₄@Co(OH)₂核/壳结构^[14]的泡沫镍复合电极以及负载介孔 NiFe/NiCo₂O₄纳米片结构^[6]的复合电极, 用化学浸泡法和水热法相结合可以制备负载 Ni-Al 氢氧化物双电层^[15]的泡沫镍复合电极。此外, 还有通过置换法在泡沫镍上沉积 Pd^[16]的复合电极。

直接甲醇燃料电池(DMFC)是一种理想的可移动和便携式电源, 应用前景较好^[17, 18]。甲醇催化中可以使用廉价的 Ni 作为催化剂。Ti 的掺杂可以提高 Ni 对甲醇的催化稳定性, 两者的协同作用能大大提高电极对甲醇的催化活性^[19]。TiO₂ 纳米管本身对甲醇就具有催化活性, 在 TiO₂ 纳米管上负载 Ni 颗粒可以使电极对甲醇的催化活性大大提高^[20, 21]。在 NiTi 合金片上制备出的 TiO₂ 纳米管相比于纯 Ti 上制备的 TiO₂ 纳米管体现出了更好的催化活性^[22]。Ti 在 NiO 膜层中的渗入还能造成氧空位的形成^[23]; 氧空位的形成会使纳米结构发生晶格畸变, 从而大大提高电极的超级电容性能^[24]。

目前, 对在泡沫镍上负载 Ni-Ti-O 纳米结构及其

电化学性能的研究鲜有报道。通过反应扩散法可以在镍支架上渗入钛形成泡沫 NiTi^[25-27], 并且可以保持泡沫镍的 3D 通孔结构。但是高温扩散的过程中会使镍支架上的纳米片的结构坍塌, 并且过量的 Ti 渗入会在纳米片上形成阻挡层, 进而影响材料性能。因此, 本实验先以水热法在镍支架表面原位制备 Ni(OH)₂ 纳米片, 然后用低温反应扩散法在纳米片阵列上渗入钛, 从而在镍支架上制备得到 Ni-Ti-O 纳米片, 并以此为电极, 探究其对甲醇的催化氧化性能及其电容性能^[28]。

1 实 验

1.1 镍支架表面 Ni-Ti-O 纳米结构的制备

1.1.1 水热法制备 Ni(OH)₂ 纳米片

泡沫镍的纯度为 99.99%, 厚度 1.0 mm, 孔径 130 μm。先将 3.0 cm×3.0 cm 的泡沫镍在 1 mol/L HCl 中超声处理 10 min, 然后在乙醇溶液中超声处理 20 min, 最后用去离子水超声 20 min。将清洗的样品在烘箱中于 60 °C 干燥 6 h。预处理之后, 将泡沫镍放入 100 mL 的水热釜中反应, 溶液体系为 45 mL 30% H₂O₂, 0.1 mol/L NaOH 和去离子水, 共 80 mL。然后将水热釜放在干燥箱中于 180 °C 保温 24 h, 之后空冷至室温。取出样品并清洗后, 放入干燥箱在 60 °C 真空干燥 2 h。

收稿日期: 2017-10-16

基金项目: 国家自然科学基金 (51101140); 浙江省自然科学基金 (LY16E010004)

作者简介: 陈 煜, 男, 1991 年生, 硕士生, 浙江工业大学材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310014, 电话: 0571-88320429, E-mail: 554535616@qq.com

1.1.2 渗钛法制备 Ni-TiO 纳米结构

将水处理后的试样放入刚玉密封罐中, 并放入不同量的钛粉和 1% (质量分数) 的碘, 其中一组不添加钛粉和碘, 作为空白对比试样。密封后放入真空高温炉中在 450 °C 保温 1 h, 炉冷之后取出样品, 乙醇超声清洗之后, 60 °C 干燥 2 h。即先通过一步水热法在镍支架上原位制备 Ni(OH)₂ 纳米片阵列, 然后, 在热扩渗的过程中, Ni(OH)₂ 纳米片先转化成 NiO 纳米片阵列, 与此同时, 通过 TiI₄ 的扩渗使 Ti 渗入 NiO 纳米片, 最终得到 Ni-Ti-O 复合纳米片阵列。另一组将未经水热处理的样品按上述工艺制备, 作对比试样。

1.2 性能测试

样品的物相通过日本 RNI/TIIGAKUD /MAX 2550/PC 型 X 射线衍射仪 (XRNI/TID) 分析。采用 HitachiS-4700(II) 型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 进行显微组织以及元素分析。使用 Tecnai G2 F30 型透射电镜 (TEM) 观察镍支架表面纳米结构形貌。复合电极的电化学性能通过上海辰华 CHI760 型电化学工作站进行测试。电化学测试均使用三电极体系, 铂片 (1.00 cm×1.00 cm) 作为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 催化剂负载的泡沫镍直接作为工作电极, 测试温度为 20 °C。溶液为 1 mol/L KOH 和 0.5 mol/L CH₃OH 的混合溶液, 测试范围 0~0.8 V, 扫描速率 50 mV/s。恒电流充放电测试溶液体系为 6 mol/L KOH, 电位范围为 0~0.5 V, 电流密度为 5~40 mA/cm²。

2 结果与讨论

2.1 显微结构

图 1a 为未经处理的镍支架表面。从图 1a 可以看到, 在预处理之后镍支架的微观表面是非常光滑的, 晶粒清晰可见。图 1b, 1c 是经过水热法和热处理 (450 °C, 1 h) 之后镍支架上的 NiO 纳米片阵列。可以看到, NiO 纳米片阵列薄层均匀地覆盖在了泡沫镍支架上, 并垂直于支架表面。这种原位形成的规则纳米片的宽度大约为 200 nm (图 1d)。

图 2 是热扩渗 Ti 之后, Ni-Ti-O 纳米片阵列的形态。如果扩渗温度过高, 水热合成的 Ni(OH)₂ 纳米片结构会被严重破坏, 且渗钛加剧, 泡沫镍基体会变得很脆, 容易破裂; 而温度过低, 则会降低渗钛效率。实验表明, 450 °C 渗钛是适宜的温度。为了探究不同渗钛量对于 Ni-Ti-O 纳米片阵列的影响, 在密封罐中放入了不同量的钛粉。图 2a~2d 是泡沫镍和钛粉质量比 ($R_{Ni/Ti}$) 分别为 1:8, 1:16, 1:24, 1:32 条件下制备的 Ni-Ti-O 纳米片阵列。可以看到, Ni-Ti-O 纳米片阵列和 NiO 纳米片阵列 (图 1d) 非常相似, 随着钛粉的量增加, 纳米片阵列转化成为一层多孔的膜层。可见钛粉确实渗入了镍支架上 NiO 纳米片阵列中, 并且钛粉在纳米片阵列中的含量也不断增加。表 1 是不同 Ni/Ti 比下制得的 Ni-Ti-O 纳米片阵列的 EDS 能谱分析结果, 随 $R_{Ni/Ti}$ 从 1:8 变化到 1:32, 镍支架表面的 Ti 含量也从 0.31% 增加到了 0.63%。

图 3 为 $R_{Ni/Ti}=1:24$ 条件下制备的 Ni-Ti-O 纳米片的 HRTEM 形貌。从图 3a 可以看到, 纳米片顶部边缘呈现弧形, 纳米片的高度约为 100 nm。选区电子衍射

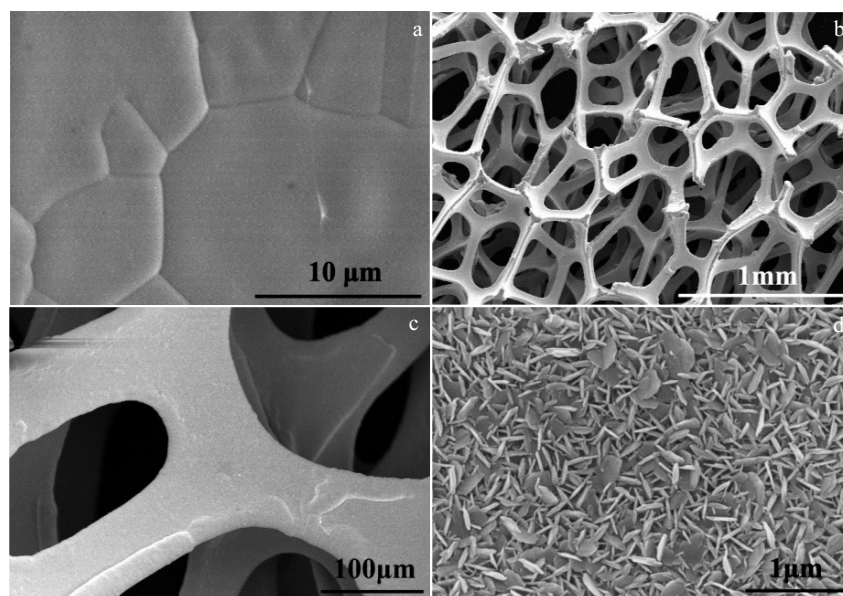


图 1 泡沫镍支架上 NiO 纳米片阵列的 SEM 照片

Fig.1 SEM images of surface of Ni foam (a) and NiO nanosheet arrays (b~d)

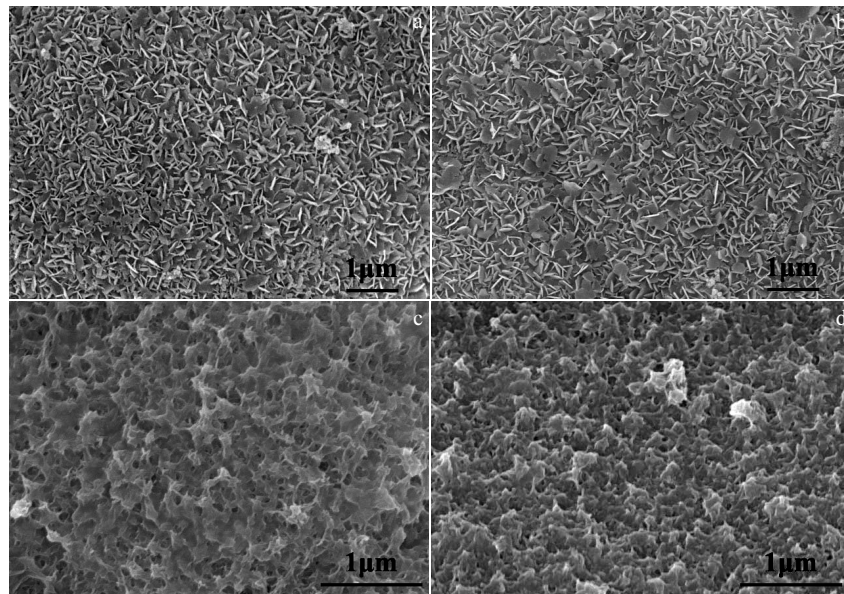


图 2 不同比例的泡沫镍和钛粉获得的 Ni-Ti-O 纳米片阵列 SEM 照片

Fig.2 SEM images of Ni-Ti-O nanosheet obtained by the mass ratio $R_{Ni/Ti}$ of 1:8 (a), 1:16 (b), 1:24 (c), and 1:32 (d)

表 1 不同 Ni/Ti 比下获得的 Ni-Ti-O 纳米片阵列的 EDS 能谱分析结果

Table 1 EDS results of Ni-Ti-O nanosheet obtained by different $R_{Ni/Ti}$ values (at%)

Element	$R_{Ni/Ti}$			
	1:8	1:16	1:24	1:32
O	5.89	3.95	11.26	4.53
Ti	0.31	0.38	0.58	0.63
Ni	93.81	95.67	88.15	94.84

(SAED) 花样 (图 3b) 中呈现出明亮的衍射光圈, 并且可以看到不同的晶格条纹方向, 说明 Ni-Ti-O 纳米片的结晶度比较好并且是多晶晶态。这可能是热处理过程中 $Ni(OH)_2$ 纳米片转化为结晶性较高的 Ni-Ti-O 多晶纳米片结构所致。图 3c, 3d 是对纳米片进行 EDS 元素分析结果, 从图中可以发现 Ni, Ti 和 O 均匀地分布在纳米片上。

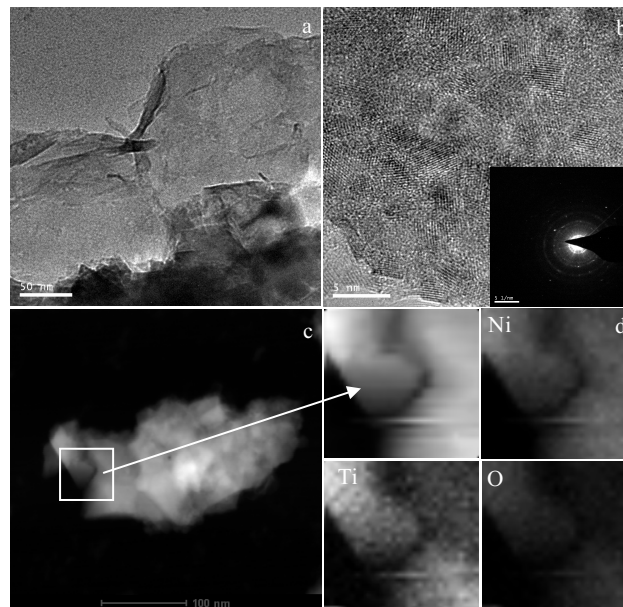


图 3 $R_{Ni/Ti}$ 为 1:24 条件下制备的 Ni-Ti-O 纳米片的 HRTEM 图和 EDS 元素面分布

Fig.3 HRTEM images (a, b) and EDS mapping (c, d) of Ni-Ti-O nanosheet prepared by $R_{Ni/Ti}=1:24$

2.2 XRD 分析

图 4 是电极的 XRD 分析结果。测试的 2 个样品都是先经过水热处理, 然后其中一个经过 Ti 的热扩渗处理 ($R_{\text{Ni/Ti}}=1:24$), 另一个进行同样条件的热处理 (未加 Ti 粉)。图中 3 个最强的峰是反应泡沫镍基底的 Ni。标注出晶面 (111), (200) 的 2 个峰证明不加钛粉的样品表面中存在 NiO 物相; 标注出晶面 (111), (200), (220) 的 3 个峰的信号样品较前一个样品更为强烈, 表明渗钛后的镍支架表面存在 TiO 和 NiO, 这也说明了在 Ti 的热扩渗之后镍支架表面产生了 Ni-Ti-O 纳米片阵列。

2.3 电化学性能

图 5a 是不同镍/钛比例 ($R_{\text{Ni/Ti}}$) 下制备的电极在 1 mol/L KOH 溶液中的循环伏安曲线。随着钛粉含量的增加, 氧化还原峰的面积逐渐增大。当 $R_{\text{Ni/Ti}}$ 为 1:8 和 1:16 时, 阳极氧化的初始电位为 0.42 V, 阳极氧化峰的电流密度值分别为 10.5 和 24 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; 当 $R_{\text{Ni/Ti}}$ 为 1:24 和 1:32 时, 阳极氧化的初始电位为 0.38 V, 阳极氧化峰的电流密度值分别为 90 和 82 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 初始电位值明显前移并且峰电流密度值大于前者的 4 倍。钛粉比例继续扩大后, 电化学性能没有明显提高。

在添加了 0.5 mol/L 甲醇测试液后 (图 5b), 在电位 0.6 V 处, $R_{\text{Ni/Ti}}$ 为 1:8~1:32 电极的电流密度远远大于在 KOH 测试液中的值, 氧化峰的出现并且其面积小于 KOH 溶液中峰的面积是因为甲醇催化过程中 NiOOH 不断消耗以及 OH^- 作用下, Ni^{2+} 转化成 Ni^{3+} 所致。此外, 渗钛后 4 个样品的阳极电流密度均大于水热后样品的阳极电流密度, 这说明了经过渗钛工艺得到的 Ni-Ti-O 电极对甲醇催化氧化具有优势, 即经过该工艺能大大提高电极的甲醇催化性能。

本实验用循环伏安法和充放电试验在 6 mol/L KOH

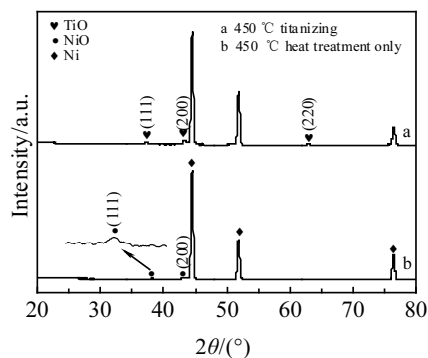


图 4 热处理和渗钛处理后试样的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of samples prepared by heat treatment only and titanizing

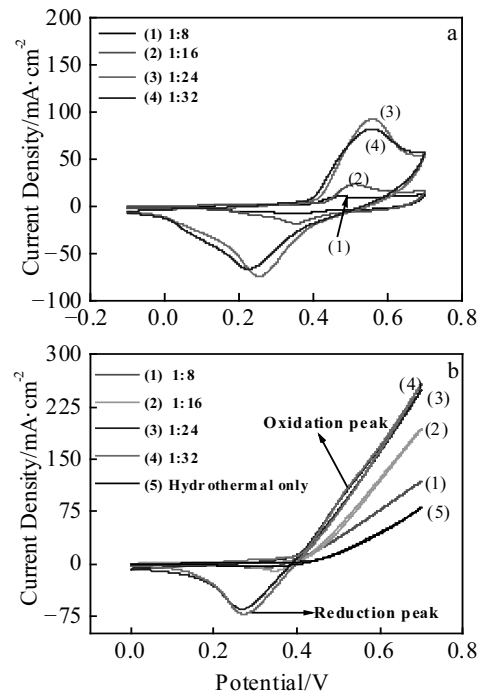


图 5 不同 $R_{\text{Ni/Ti}}$ 下获得的 Ni-Ti-O 纳米片电极在 KOH 溶液和 KOH+甲醇溶液中的循环伏安曲线

Fig.5 CV curves of electrodes prepared with different amounts of titanium powder in KOH solution without (a) and with methanol (b)

溶液中测试了电极的电化学性能。图 6a 是 4 个不同电极的循环伏安曲线 (0~0.7 V), 4 个电极分别为 NiTi 支架 (只经过渗钛处理, NT), $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片阵列 (只经过水热处理, NOH), NiO 纳米片阵列 (只经过热处理, NO), 在 $R_{\text{Ni/Ti}}=1:24$ 条件下制备的 Ni-Ti-O 纳米片阵列 (先水热后渗钛处理, NTO)。从 NT 的曲线中未观察到明显的氧化还原峰, 而其它的曲线均可以观察到 2 个对称的氧化还原峰。由此说明纳米片在电极的法拉第反应中具有最为重要的作用。另外, 还可以看到 NO 试样的峰小于 NOH 试样, 即 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片阵列比 NiO 纳米片阵列在氧化还原反应中表现出较优异的性能。此外, NTO 的曲线具有最大峰面积。说明经过渗钛工艺处理的电极在电化学性能的表现上更加优异, 其原因在于纳米片阵列结构和 Ti 扩渗的协同作用。Ti 渗入 NiO 纳米片过程中导致了缺陷的产生, 因为 Ti 具有更高的电负性, 所以 Ti 的渗入阻止了 Ni 和 O 的结合^[23]。图 6b 是 NTO 电极在不同扫速下的循环伏安曲线 (5~40 mV/s)。随着扫速的增加, 曲线的面积不断增加并且阳极峰的方向朝着阳极移动, 说明了该电极的电化学过程是由扩散控制的。

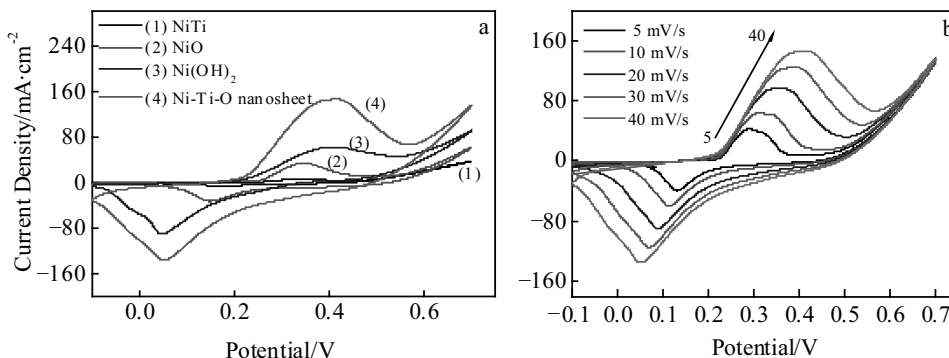


图 6 NT, NO, NOH, NTO 电极在 50 mV/s 扫速下的循环伏安曲线以及 NTO 电极在不同扫速下的循环伏安曲线
Fig.6 CV curves of the as-prepared NT, NO, NOH, NTO at 50 mV/s (a) ; CV curves of NTO at various scan rates (b)

为了进一步研究电极的电容性能^[29, 30], 做了恒电流充放电测试, 并且计算了面积比电容。图 7a~7d 是 4 个电极在不同电流密度下的放电曲线, 用下列公式来计算面积比电容^[14]:

$$C_a = I\Delta t/S\Delta V \quad (1)$$

式中, I , S , ΔV , Δt 分别代表电流密度、电极的面积、电位范围以及放电时间。可以发现, 面积比电容最好的电极为 NTO。从图 7e 可以看到, 在 4 种电流密度下 NTO 电极均显示出较高的面积比电容。在电流密度

为 $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, NTO 的面积比电容值为 $2.15 \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$, 大于 NOH 电极的 3 倍 ($0.67 \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$), 大于 NO 电极的 7.5 倍 ($0.28 \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$), 远远大于 NT 电极 ($0.040 \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$)。因此, NTO 电极的面积比电容远高于 NT 和 NO。通过上述面积比电容的对比, 说明了纳米片阵列结构在电极的面积比电容性能中具有最主要的作用, 渗钛对于电极面积比电容的提高具有促进作用。对于电极的面积比电容而言, 两者的协同促进作用同样体现了出来。

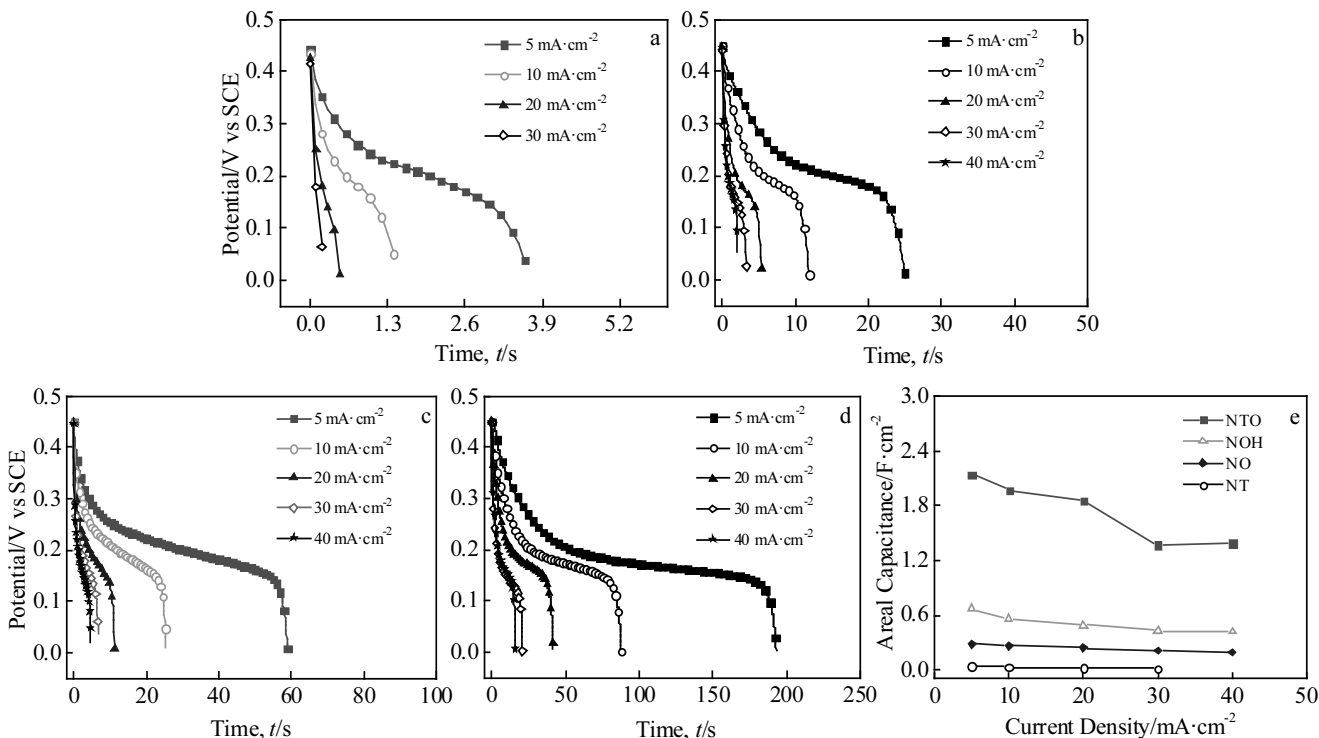


图 7 NT, NO, NOH, NTO 电极的恒电流放电曲线和不同电流密度下的面积比电容
Fig.7 Discharge curves of NT (a), NO (b), NOH (c) and NTO (d); specific capacitances at different current density (e)

3 结 论

1) 通过水热法和渗钛法相结合, 在泡沫镍支架的表面可制备出 Ni-Ti-O 纳米片结构, 该结构呈现出圆弧状的片层纳米结构阵列, 其物相组成为 NiO 和 TiO₂, 其晶态是多晶态。

2) 渗钛之后的复合 Ni-Ti-O 纳米片电极具有更高的甲醇催化氧化效率, 随着渗钛的钛含量的增加, 电极的甲醇催化性能也逐渐提升, 在 $R_{Ni/Ti}$ 值为 1:24 以后提升变得不明显。

3) 相比于 NiO 纳米片电极, 复合电极表现出了更好的电容特性, 具有更高的面积比电容。这种纳米片结构阵列可以充分发挥 Ni 和 Ti 协同催化甲醇的优势, 并且渗钛过程中 Ni(OH)₂ 转化成 NiO, Ti 的渗入会使得 NiO 纳米片中形成氧空位, 也能提高其超级电容性。

参考文献 References

- [1] Zhou Q, Cui M, Tao K *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2016, 365: 125
- [2] Xiong X H, Wang Z X, Guo H J *et al.* *Materials Letters*[J], 2015, 138: 5
- [3] Xiong X, Ding D, Chen D *et al.* *Nano Energy*[J], 2015, 11: 154
- [4] Li L, Xu J, Lei J *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2015, 3(5): 1953
- [5] Luo Q, Peng M, Sun X *et al.* *Catalysis Science & Technology* [J], 2015, 6(4): 1157
- [6] Xiao C, Li Y, Lu X *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2016, 26(20): 3515
- [7] Wang W, Chu Q, Zhang Y *et al.* *New Journal of Chemistry*[J], 2015, 39(8): 6491
- [8] Liu X, Chen G, Guan H *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2016, 189: 83
- [9] Geng H, Zhu L, Li W *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2015, 281: 204
- [10] Ma L, Hu Y, Chen R *et al.* *Nano Energy*[J], 2016, 24: 139
- [11] Jiang Y, Li Z, Li B *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2016, 320: 13
- [12] Liu M, Fu Y, Ma H *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2016, 191: 916
- [13] Zhang Yi(张 艺), Wang Senlin(王森林), Li Caicai(李彩彩). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(3): 457
- [14] Li R, Wang S, Huang Z *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2016, 312: 156
- [15] Wang B, Liu Q, Qian Z *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2014, 246: 747
- [16] Niu X, Zhao H, Lan M. *Journal of Power Sources*[J], 2016, 306: 361
- [17] Liu Shibin(刘世斌), Han Bing(韩 兵), Zhang Zhonglin(张忠林) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2011, 40(8): 1483
- [18] Xu Mingli(徐明丽), Zhang Zhengfu(张正富), Yang Xianwan(杨显万). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(1): 129
- [19] Yu Y, Yang Q, Li X *et al.* *Green Chem*[J], 2016, 18(9): 2827
- [20] Cao H, Fan Z, Hou G *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2014, 125(12): 275
- [21] Cao H, Wang Z, Hou G *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2010, 205(3): 885
- [22] Hou G Y, Xie Y Y, Wu L K *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2016, 41(22): 9295
- [23] Lee M J, Park Y, Ahn S E *et al.* *Journal of Applied Physics*[J], 2008, 103(1): 13 706
- [24] Sun D, Li Y, Wang Z *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2016, 4(14): 5198
- [25] Gotman I. *Advanced Engineering Materials*[J], 2010, 12(7): 320
- [26] Gotman I, Ben-David D, Unger R E *et al.* *Acta Biomaterialia*[J], 2013, 9(9): 8440
- [27] Mashal I, Klinger L, Gotman I *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2006, 200(11): 3561
- [28] Wang Ying(王 莹), Liang Shuhu(梁淑华), Yang Qing(杨 卿). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(5): 1483
- [29] Liu Yawei(刘亚威), Zhao Wenwen(赵雯雯), Zhang Changyuan(张昌远) *et al.* *Journal of Materials Science and Engineering*(材料科学与工程学报)[J], 2012, 30(4): 120
- [30] Zhou Zhuojun(周焯均), Zhu Yanjuan(朱燕娟), Zhang Zhongju(张仲举) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(7): 1287

Microstructure and Electrochemical Properties of Ni-Ti-O Nanosheets Supported on Ni Foam

Chen Yu, Hou Guangya, Tang Yiping, Wu Liankui, Cao Huazhen, Zheng Guoqu
(Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: Ni-Ti-O nanosheets were fabricated on 3D porous nickel foam by hydrothermal synthesis and thermal diffusion metallizing. Scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) were used to investigate the micro morphology and phase of NiO and Ni-Ti-O nanosheets. The methanol catalytic performance and capacitance properties of these electrodes were investigated by cyclic voltammetry and charge-discharge tests. The results show that the phase of Ni-Ti-O nanosheets fabricated on 3D porous nickel foam is NiO and TiO with polycrystalline form; The permeation of Ti results in oxygen vacancies in NiO nanosheets and causes synergistic effect with Ni, which makes the electrocatalytic performance of Ni-Ti-O nanosheet electrode for methanol oxidation is much larger than that of Ni(OH)₂ and NiO electrodes; When the mass ratio of the Ni foam and the Ti powder ($R_{Ni/Ti}$) is 1:24 and the current density is 5 mA·cm⁻², the area specific capacitance of the Ni-Ti-O electrode is 2.15 F·cm⁻², which is 3.2 times larger than that of Ni(OH)₂/Ni foam electrode (0.67 F·cm⁻²).

Key words: Ni-Ti-O nanosheet; microstructure; hydrothermal synthesis; methanol catalysis; capacitance property

Corresponding author: Hou Guangya, Ph. D., Associate Professor, College of Materials Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, P. R. China, Tel: 0086-571-88320429, E-mail: houguangya@zjut.edu.cn