

# LiFePO<sub>4</sub> 中对位缺陷的第一性原理研究\*

张 华 唐元昊 周薇薇 李沛娟 施思齐<sup>†</sup>

(浙江理工大学物理系, 光电材料与器件中心, 杭州 310018)

(2009 年 12 月 12 日收到; 2009 年 12 月 26 日收到修改稿)

基于考虑了 Fe-3d 电子间的库仑作用  $U$  和交换作用  $J$  的 GGA +  $U$  方案, 应用第一性原理计算方法系统研究了 LiFePO<sub>4</sub> 的对位缺陷, 以及对位缺陷的形成对材料的电导率和离子扩散速率的影响. 结果表明, Li/Fe 交换缺陷是最容易形成的, 形成缺陷后的 Fe—O 键变长, 拓宽了 Li 离子传输通道, 有利于 Li 离子在通道中的扩散, 对材料电化学性能的改善起到了一定的作用.

**关键词:** LiFePO<sub>4</sub>, 对位缺陷, 第一性原理计算

**PACC:** 8630D, 6170, 3120G

## 1. 引 言

锂离子电池与传统的二次电池相比保持了电压高、能量密度大、重量轻, 又具有安全性能好、自放电小等优点<sup>[1]</sup>, 在实际生产生活中有着广泛的应用. 橄榄石型结构的 LiMXO<sub>4</sub> ( $M = \text{Fe, Mn, Co, Ni; } X = \text{P, As, Si 等}$ )<sup>[2]</sup> 是一系列非常有前景的锂离子电池正极材料. 在 LiMPO<sub>4</sub> 这个家族里, LiFePO<sub>4</sub> 的电化学性能是最好的<sup>[3]</sup>, 其容量高达 170 mAh · g<sup>-1</sup>, 放电平台是 3.5 V, 使用安全且价格低廉<sup>[4]</sup>, 具有优良的循环性能, 可安全快速充放电, 具有较高的振实密度, 其质量、体积能量密度较高, 热稳定性好, 因此 LiFePO<sub>4</sub> 被认为是一种环境友好型正极材料, 具有很好的发展前景, 有可能在动力电池中得到广泛的应用, 成为目前锂离子电池正极材料研究方向的热点<sup>[5]</sup>.

1997 年 Goodenough 等<sup>[6]</sup> 开始研究并开发了磷酸盐材料作为锂离子电池的正极材料, 其中 LiFePO<sub>4</sub> 成为锂离子电池正极材料研究的热点. 但 LiFePO<sub>4</sub> 的电子电导率只有 10<sup>-10</sup>—10<sup>-9</sup> S/cm, 较差的电子迁移率和锂离子扩散速率成为限制其发展的主要因素, 所以人们不断尝试去改善材料的电化学性能. 从研究对材料进行碳包覆<sup>[7-11]</sup>, 到改变材

料的颗粒大小<sup>[12]</sup>, 但碳包覆和改变颗粒的大小只是在一定程度上改善了 LiFePO<sub>4</sub> 的电导率, 并不能从根本上改善材料的电化学性质. 很多研究又对材料进行了锂位掺杂<sup>[13-15]</sup> 和铁位掺杂<sup>[16-20]</sup> 改性, 并在实验中取得了很好的效果. 目前, 针对 LiFePO<sub>4</sub> 材料电子电导率的研究, 其方法仍然是通过材料掺杂其他金属阳离子, 期望能更进一步改善材料的电化学性能.

近年来, 利用第一性原理计算对 LiFePO<sub>4</sub> 材料的磁性、结构、表面和晶格动力学进行研究都有了一定的进展<sup>[21-24]</sup>. 材料的缺陷问题是一个比较有意义的课题, 人们还没有完全对其认识清楚. 本文基于考虑了 Fe-3d 电子间的库仑作用  $U$  和交换作用  $J$  的 GGA +  $U$  方案, 应用密度泛函理论 (DFT) 的第一性原理计算方法系统研究 LiFePO<sub>4</sub> 的对位缺陷. 主要讨论的是 Fe 占据 Li 位的对位缺陷, 以及缺陷的形成对材料电导率和离子迁移率产生的影响, 并和相关文献的实验结果进行了比较. 基于这一比较系统的理论计算工作, 可望对实验工作有较好的指导作用.

## 2. 计算方法

LiFePO<sub>4</sub> 在自然界中以磷铁锂矿的形式存在

\* 国家自然科学基金 (批准号: 50802089)、浙江省“钱江人才计划” (批准号: 2007R10028)、教育部留学回国人员科研启动基金 (批准号: [2008] 890)、浙江省自然科学基金 (批准号: Y4090280) 和江西省自然科学基金 (批准号: 2008GZW0014) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: siqishihz@gmail.com

(见图 1), 为橄榄石型结构, 属于正交晶系, 空间群为  $Pnma$ . 实验测定的晶格常数  $a = 10.3290 \text{ \AA}$  ( $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$ ),  $b = 6.0065 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.6908 \text{ \AA}$ <sup>[25]</sup>. 其 P 原子占据四面体的  $4c$  位, Fe 原子和 Li 原子分别占据八面体的  $4c$  和  $4a$  位. 以  $b$  轴方向为视角, 可以看到  $\text{FeO}_6$  八面体在  $bc$  平面上以一定的角度连接起来, 而  $\text{LiO}_6$  八面体则沿  $b$  轴方向相互共边, 形成链状. 每个  $\text{FeO}_6$  八面体分别与一个  $\text{PO}_4$  四面体和两个  $\text{LiO}_6$  八面体共边. 同时, 每个  $\text{PO}_4$  四面体还与两个  $\text{LiO}_6$  八面体共边. 正是  $\text{LiO}_6$  八面体沿着  $b$  轴方向形成链状导致了沿着  $b$  方向存在可容许锂离子穿过的通道. 图 1(b) 表示在橄榄石结构中, 与  $[001]_{\text{hexagonal}}$  垂直的密堆积氧层之间只存在一种类型的阳离子排列方式.

计算应用的是基于密度泛函理论的第一性原理方法, 离子核和电子之间的相互作用采用凝聚芯投影缀加法 (PAW)<sup>[26]</sup>. 使用的计算软件包是

VASP<sup>[27-31]</sup>.  $\text{Li-}2s^1 2p^0$ ,  $\text{O-}2s^2 2p^4$ ,  $\text{P-}3s^2 3p^3$ ,  $\text{Fe-}3d^7 4s^1$  被视为价电子构型, 平面波的能量截断为  $520 \text{ eV}$ , 采用  $1 \times 1 \times 1$  Monkhorst-Pack 类型的  $k$  点进行布里渊区的积分, 其高斯展宽为  $0.20 \text{ eV}$ <sup>[32]</sup>, 这组参数保证了总能量收敛于每个原子能量为  $2 \text{ meV}$  的水平上<sup>[33]</sup>. 在优化结构中, 超原胞中的原子是弛豫的, 晶格参数固定在化学单胞的理论计算值, 当作用于所有弛豫原子的力小于  $0.02 \text{ eV/\AA}$  时, 计算停止. 采用广义梯度近似 (GGA)<sup>[28]</sup> 描述电子交换-关联能. 为描述 Fe-3d 电子之间的库仑作用, 用 Liechtenstein 等<sup>[29]</sup> 提出的旋转不变方法 (Rotationally Invariant Approach) 在 GGA 中增加了 Hubbard 参数  $U$  (GGA +  $U$ ), 这里库仑作用  $U$  和交换作用  $J$  是独立的参数.  $U$  和  $J$  的值分别取为  $4.7$  和  $1.0 \text{ eV}$ , 它是由 Zhou 等<sup>[30]</sup> 用 Cococcioni 和 de Gironcoli<sup>[31]</sup> 提出的线性回归方法通过自洽计算而得到的.

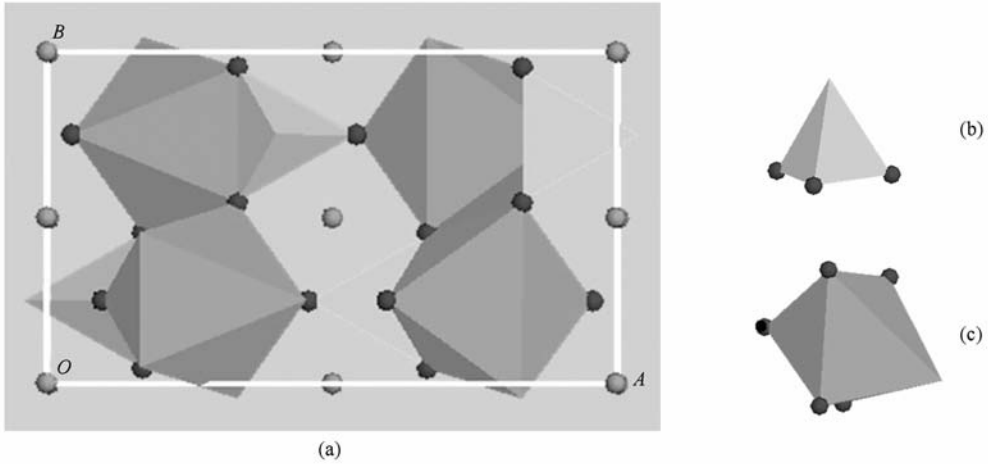


图 1  $\text{LiFePO}_4$  结构示意图 (黑点为 O 原子, 灰点为 Li 原子) (a) 单胞 ( $AOB$  代表直角坐标系), (b)  $\text{PO}_4$  四面体, (c)  $\text{FeO}_6$  六面体

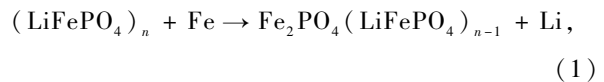
## 3. 结果与讨论

### 3.1. 三种对位缺陷的形成能

我们所定义的对位缺陷, 主要考虑三种情况. 第一种是替换缺陷, 即体系外的 Fe 替换  $\text{LiFePO}_4$  中的 Li; 第二种是 Li 空位缺陷, 即体系内 Fe 占据 Li 位, 在原 Fe 位形成空位; 第三种是锂铁交换缺陷, 即体系内部 Li, Fe 进行位置交换. 三种对位缺陷类型的定义和形成能公式分别如下.

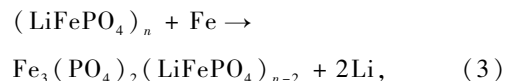
#### 3.1.1. 替换缺陷

1) 不考虑价态平衡的条件下 (替换缺陷-1):



$$\begin{aligned} \Delta E_0(\text{Fe/Li}) = & E(\text{Fe}_2\text{PO}_4(\text{LiFePO}_4)_{n-1}) \\ & + E(\text{Li}) - E(\text{Fe}) \\ & - E((\text{LiFePO}_4)_n). \end{aligned} \quad (2)$$

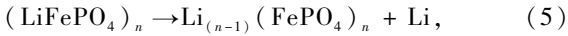
2) 考虑价态平衡的条件下 (替换缺陷-2):



$$\begin{aligned} \Delta E_0(\text{Fe/Li}) &= E(\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{LiFePO}_4)_{n-2}) \\ &+ 2E(\text{Li}) - E(\text{Fe}) \\ &- E((\text{LiFePO}_4)_n). \end{aligned} \quad (4)$$

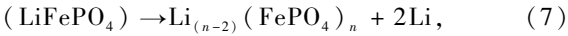
### 3.1.2. 锂空位缺陷

1) 不考虑价态平衡的条件下(空位缺陷-1):



$$\begin{aligned} E_0(\text{Fe/Li}) &= E(\text{Li}_{(n-1)}(\text{FePO}_4)_n) \\ &+ E(\text{Li}) - E((\text{LiFePO}_4)_n). \end{aligned} \quad (6)$$

2) 考虑价态平衡的条件下(空位缺陷-2):



$$\begin{aligned} E_0(\text{Fe/Li}) &= E(\text{Li}_{(n-2)}(\text{FePO}_4)_n) \\ &+ 2E(\text{Li}) - E((\text{LiFePO}_4)_n). \end{aligned} \quad (8)$$

3.1.3. 锂铁交换缺陷(一种特殊的对位缺陷,也即二次对位缺陷)



$$\begin{aligned} E_0(\text{Fe/Li}) &= E(\text{Li}_{(n-1)\text{Fe}}\text{Fe}_{(n-1)\text{Li}}\text{PO}_4)_n \\ &- E((\text{LiFePO}_4)_n). \end{aligned} \quad (10)$$

锂铁交换缺陷由于位置不同则考虑两种情况,交换缺陷-1是Fe占据Li位(1/2,1/2,1/2),交换缺陷-2是Fe占据Li位(1/2,1/4,1/2)。

我们基于  $2 \times 2 \times 2$  的超晶胞(8个LiFePO<sub>4</sub>,224个原子)构建对位缺陷,计算缺陷的形成能.根据实验数据得知,内部缺陷的浓度必须小于0.3%<sup>[34]</sup>,因此我们选择只替换一个原子,即构建一个内部缺陷.在优化了结构并计算得到对位缺陷各种类型形成前后体系的总能量后,我们能给出各种缺陷的体系原子数和形成能以及由此导致的键长变化,分别如表1和表2所示.根据缺陷形成能数据进行比较,在LiFePO<sub>4</sub>超晶胞体系中,替换缺陷和锂空位缺陷这两种对位缺陷都很难形成,尤其是空位缺陷.而交换缺陷类型中Fe占据Li(1/2,1/2,1/2)位置(交换缺陷-1)的缺陷形成能是最低的(0.845 eV),这与可获得的实验值(0.74 eV)<sup>[35]</sup>符合得非常好.可以说明,交换缺陷是最容易形成的对位缺陷。

表1 化学单胞LiFePO<sub>4</sub>及包含各种缺陷的超晶胞中的原子数和缺陷形成能计算值

缺陷类型	原子数	缺陷形成能 $\Delta E/\text{eV}$
原胞	$1 \times 1 \times 1$	28
替换缺陷-1	$2 \times 2 \times 2$	2.280
替换缺陷-2	$2 \times 2 \times 2$	3.243
空位缺陷-1	$2 \times 2 \times 2$	5.112
空位缺陷-2	$2 \times 2 \times 2$	8.763
交换缺陷-1	$2 \times 2 \times 2$	0.845
交换缺陷-2	$2 \times 2 \times 2$	1.035

表2 超晶胞LiFePO<sub>4</sub>各种对位缺陷形成前后Li离子通道中的原子键长数据

缺陷类型	缺陷前 Li—O/Å	缺陷后 Fe—O/Å
替换缺陷-1	2.149	2.160
替换缺陷-2	2.149	2.160
空位缺陷-1	2.149	2.165
空位缺陷-2	2.149	2.165
交换缺陷-1	2.149	2.187
交换缺陷-2	2.149	2.156

表2所列举的是超晶胞LiFePO<sub>4</sub>体系中心Li离子通道中缺陷前(Li原子)和缺陷后(Fe原子)测得的键长数据,从表2中的数据得知,形成缺陷以前,中心Li离子通道中Li—O键的键长是2.149 Å,当交换缺陷形成后Fe占据Li位,其Fe—O键的键长是2.187 Å,与其他对位缺陷相比较键长变化是最大的.从直观角度来说(见图2),交换缺陷形成后,中心Li离子通道中的Fe—O键的键长变长,则Li离子通道通过缺陷就会变宽,文献<sup>[36—38]</sup>验证了Li离子的迁移是沿着LiFePO<sub>4</sub>中的[010]通道的,并不能在两个Li离子通道之间跳跃,所以可以推断这必将有利于Li离子的嵌入和脱出,进而提高了Li离子在LiFePO<sub>4</sub>中的迁移率。

## 3.2. 缺陷形成后的电子结构

过渡金属氧化物的性能与电子结构有着密切的关系,为了理解内部缺陷形成后对LiFePO<sub>4</sub>材料的电子结构产生的影响,我们对纯的LiFePO<sub>4</sub>和对位缺陷类型中最易形成的交换缺陷的电子结构进行了深入的分析。

电子态密度能反映材料的电子结构情况.首先,我们来分析一下纯的LiFePO<sub>4</sub>的电子结构.图3是纯的LiFePO<sub>4</sub>的分波态密度(PDOS)图,从图3中可以看到,Fe-3d中自旋向上与自旋向下的部分在费米能级附近产生了明显的分裂.分裂来自于电子的排布需满足第一条洪特规则的限制.自旋向上的部分全部被填充.对于自旋向下的部分,在LiFePO<sub>4</sub>中,仅仅在费米能级以下的0.28 eV处有一个峰.其他的都没有被填充.由于Fe离子是处在由O离子构成的近似八面体中心,因此本来五重简并的Fe-3d态在该八面体晶体场的作用下分裂成三重简并的t<sub>2g</sub>态(d<sub>xy</sub>, d<sub>yz</sub>和d<sub>xz</sub>)和二重简并的e<sub>g</sub>(d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>和

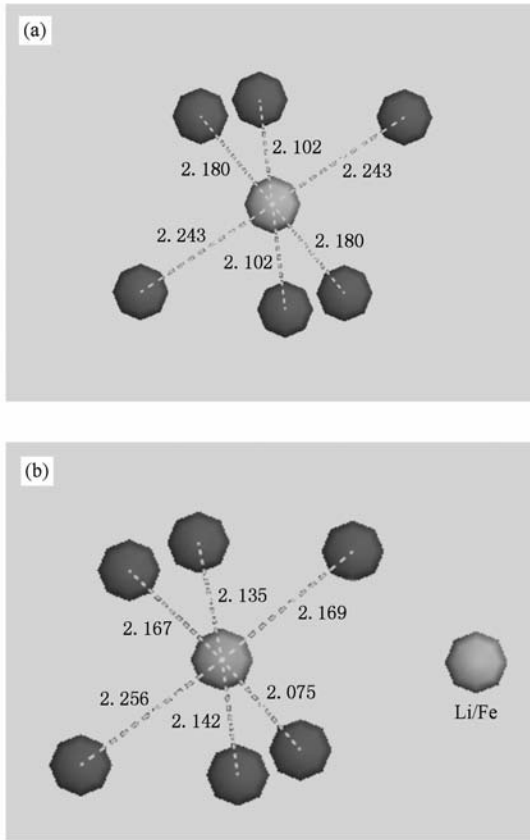


图2  $\text{LiFePO}_4$  锂离子通道中未形成缺陷的 Li—O 键长和 Li/Fe 交换缺陷后的 Fe—O 键长 (a) Li—O 键长, (b) Fe—O 键长

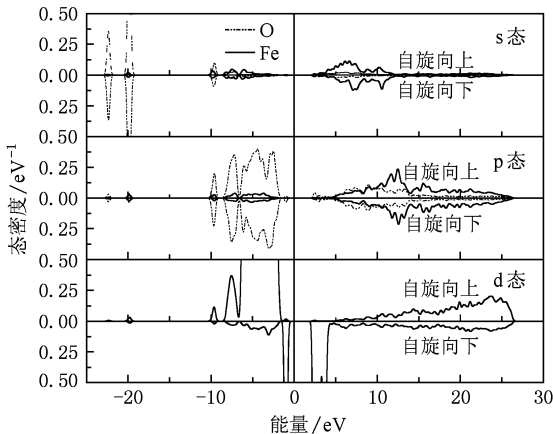


图3 体相  $\text{LiFePO}_4$  中 Fe (实线) 和 O (虚线) 的分波电子态密度 零点为费米能级

$d_{2z}$  态, 而且对称度的降低和其与 O-2p 态的轨道作用会导致 3d 态的进一步分裂。

费米能级附近的窄带是 Fe 的 3d 部分, Fe 的非成键  $t_{2g}$  态和反成键  $e_g$  态分别在 1.8—3.1 eV 和

3.4—4.0 eV 的能量范围, 这种占据方式表明其中的 Fe 离子呈典型的 +2 价, 与其结构价态一致。

图 4 分别给出了纯的和包含 Li/Fe 交换缺陷的  $\text{LiFePO}_4$  的总电子态密度 (TDOS) 图, 可以清晰地看出, 纯的  $\text{LiFePO}_4$  和交换缺陷形成后的  $\text{LiFePO}_4$  均为半导体, 电子态密度的整体峰型基本上是一致的, 费米能级仍位于带隙的中央, 电子在各能级的占据情况基本相同. 从数值上看, 纯的  $\text{LiFePO}_4$  的带隙约为 3.1 eV, 和文献报道的实验数据 3.7 eV<sup>[35]</sup> 较为接近. 对位缺陷的带隙是 2.9 eV, 和纯的  $\text{LiFePO}_4$  相比, 带隙略微变窄, 但是其变化不太明显, 所以对材料的电子电导率不会产生太大的影响. 但至少可以说明, 交换缺陷形成后, 对材料的电子电导并没有起到阻碍的作用。

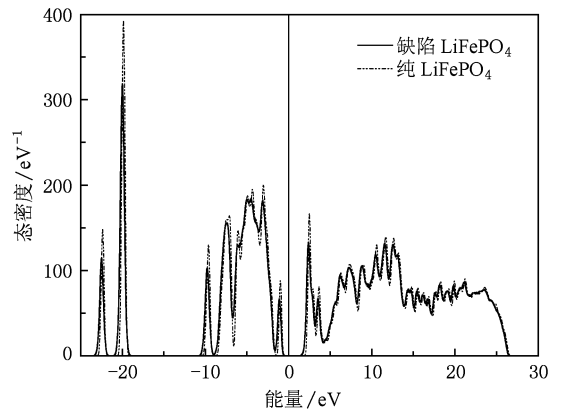


图4 纯的  $\text{LiFePO}_4$  (虚线) 和 Li/Fe 交换缺陷的  $\text{LiFePO}_4$  (实线) 总电子态密度图 零点为费米能级

## 4. 结 论

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 系统地研究了  $\text{LiFePO}_4$  内部缺陷的形成情况, 其结果表明:

1)  $\text{LiFePO}_4$  对位缺陷中, 交换缺陷 (交换缺陷-1) 的形成能是最低的。

2) 形成交换缺陷后键长的改变是最大的, 因此我们可以预测, 由于 Fe—O 键长的变大, 拓宽了  $\text{LiFePO}_4$  中 [010] 方向上的一维 Li 离子传输的通道, 我们认为, 这样有利于 Li 离子的嵌入和脱出, 有利于  $\text{LiFePO}_4$  中 Li 离子电导率的提高。

3)  $\text{LiFePO}_4$  中的交换缺陷, 对其电子电导并没有起到阻碍的作用。

- [1] Hou Z F, Liu H Y, Zhu Z Z, Huang M C, Yang Y 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 952 (in Chinese) [侯柱峰、刘慧英、朱梓忠、黄美纯、杨 勇 2003 物理学报 **52** 952]
- [2] Amin R, Lin C, Maier J 2008 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** 3524
- [3] Huang H, Yin S C, Nazar L F 2001 *Electrochem. Solid-State Lett.* **4** A170
- [4] Islam M S, Driscoll D J, Fisher C A J, Slater P R 2005 *Chem. Mater.* **17** 5085
- [5] Sigle W, Amin R, Weichert K, Aken P A, Maier J 2009 *Electrochem. Solid-State Lett.* **128** A151
- [6] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Masquelier C, Okada S, Goodenough J B 1997 *J. Electrochem. Soc.* **144** 1188
- [7] Ravet N, Chouinard Y, Magnan J F, Besner S, Gacuthier M, Armand M 2001 *J. Power Sources* **503** 97
- [8] Dominko D, Gaberscek M, Drogenik J, Bele M, Jamnik J 2003 *Electron. Acta* **48** 3709
- [9] Choi D, Kumta P 2007 *J. Power Sources* **163** 1064
- [10] Chung S Y, Bloking J T, Chiang Y M 2002 *Nat. Mater.* **1** 123
- [11] Chung S Y, Chiang Y M 2003 *Electrochem. Solid-State Lett.* **6** A278
- [12] Herle P S, Ellis B, Coombs N, Nazar L F 2004 *Nat. Mater.* **3** 147
- [13] Barker J, Saidi M Y, Swoyer J L 2003 *Electrochem. Solid-State Lett.* **6** A53
- [14] Islam M S, Driscoll D J, J Fisher C A, Slater P R 2005 *Chem. Mater.* **17** 5085
- [15] Shi S Q, Ouyang C Y, Wang D S, Wang Z X, Chen L Q 2003 *Phys. Rev. B* **68** 19508
- [16] Hong J, Wang C, Kasavajjula U 2006 *J. Power Sources* **162** 1289
- [17] Mi C H, Zhang X G, Zhao X B, Li H L 2006 *Mater. Sci. Eng. B* **8** 129
- [18] Wang D Y, Li H, Shi S Q, Huang X J, Chen L Q 2005 *Electron. Acta* **50** 2955
- [19] Wang G X, Needham S, Yao J, Wang J Z, Liu R S, Liu H K 2006 *J. Power Sources* **159** 282
- [20] Ouyang X F, Shi S Q, Ouyang C Y, Jiang D Y, Liu D S, Ye Z Q, Lei M S 2007 *Chin. Phys. Soc.* **10** 3042
- [21] Shi S Q, Ouyang C Y, Xiong Z H, Liu L J, Wang Z X, Li H, Wang D S, Chen L Q, Huang X J 2005 *Phys. Rev. B* **71** 144404
- [22] Luo Z, Di N L, Kou Z Q, Cheng Z H, Liu L J, Chen L Q, Huang X J 2004 *Chin. Phys.* **13** 2158
- [23] Shi S Q, Zhang H, Ke X Z, Ouyang C Y, Lei M S, Chen L Q 2009 *Phys. Lett. A* **44** 4906
- [24] Ouyang X F, Lei M L, Shi S Q, Luo C L, Liu D S, Jiang D Y, Ye Z Q, Lei M S 2009 *J. Alloys Compd.* **476** 462
- [25] Liu H, Xie J Y 2009 *J. Mater. Process. Technol.* **209** 477
- [26] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [27] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [28] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, Jackson K A, Pederson M R, Singh D J, Fiolhais C 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [29] Liechtenstein A I, Anisimov V I, Zaanen J 1995 *Phys. Rev. B* **52** R5467
- [30] Zhou F, Kang K, Maxisch T, Ceder G, Morgan D 2004 *Solid State Commun.* **132** 181
- [31] Cococcioni M, de Gironcoli S 2005 *Phys. Rev. B* **71** 035105
- [32] Methfessel M, Paxton A T 1989 *Phys. Rev. B* **40** 3616
- [33] Huang Y X, Cao Q X, Li Z M, Li G F, Wang Y P, Wei Y G 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 8002 (in Chinese) [黄云霞、曹全喜、李智敏、李桂芳、王毓鹏、卫云鸽 2009 物理学报 **58** 8002]
- [34] Fisher C A J, Hart Prieto V M, Saiful Islam M 2008 *Chem. Mater.* **20** 5907
- [35] Islam M S 2005 *Chem. Mater.* **17** 5085
- [36] Ouyang C Y, Shi S Q, Wang Z X, Huang X J, Chen L Q 2004 *Phys. Rev. B* **69** 104303
- [37] Ouyang C Y, Shi S Q, Wang Z X, Li H, Huang X J, Chen L Q 2004 *J. Phys. : Condens. Matter* **16** 2265
- [38] Morgan D, van der Ven A, Ceder G 2004 *Electrochem. Solid-State Lett.* **7** A30

# Antisite defect of $\text{LiFePO}_4$ : A first-principles study \*

Zhang Hua Tang Yuan-Hao Zhou Wei-Wei Li Pei-Juan Shi Si-Qi<sup>†</sup>

(*Department of Physics, Center for Optoelectronics Materials and Devices, Zhejiang Sci-Tech University,  
Hangzhou 310018, China*)

(Received 12 December 2009; revised manuscript received 26 December 2009)

## Abstract

The antisite defect, electronic conductivity and ionic dynamic properties of  $\text{LiFePO}_4$  have been investigated using first-principles density functional theory taking into account the on-site Coulomb interaction within the GGA +  $U$  scheme. Results indicate the Li/Fe exchange defect is the most preferred to occur in  $\text{LiFePO}_4$ , which causes the Fe—O bond length to change in the direction favoring the formation of  $\text{Li}^+$  diffusion channels, hence improving the ionic dynamic properties of the olivine  $\text{LiFePO}_4$ .

**Keywords:**  $\text{LiFePO}_4$ , antisite defect, first-principles calculations

**PACC:** 8630D, 6170, 3120G

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50802089), the “Qianjiang Talent Project” of Zhejiang Province, China (Grant No. 2007R10028), the Scientific Research Starting Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars of Ministry of Education of China (Grant No. [2008]890), the Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (Grant No. Y4090280), and the Natural Science Foundation of Jiangxi Province, China (Grant No. 2008GZW0014).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: siqishihz@gmail.com