

表面效应对锂离子电池正极材料 LiMn_2O_4 性能的影响*

胡国进^{1) 2)} 欧阳楚英^{2)†}

1) (江西教育学院, 南昌 330029)

2) (江西师范大学物理系, 南昌 330022)

(2010 年 3 月 12 日收到; 2010 年 3 月 23 日收到修改稿)

应用基于自旋极化和广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 的密度泛函理论计算, 研究了锂离子电池正极材料 LiMn_2O_4 (001) 表面原子和电子结构. 发现表面和亚表面附近的原子在垂直于 (001) 面的方向上具有非常大的弛豫, 这对 LiMn_2O_4 材料在锂离子电池中应用时发现的表面 Mn 的溶解现象有很大关联. 由于表面效应, 在 LiMn_2O_4 (001) 表面只有三价 Mn^{3+} 离子存在, 而这些三价锰离子非常活跃, 在该材料电极/电解液界面很容易发生歧化反应, 从而加速了 Mn 的溶解. 其他计算结果也和实验观察相符合.

关键词: 锂二次电池, 表面弛豫, 从头算

PACC: 8640, 7115, 7320A

1. 引 言

锂离子电池是综合性能最好的可充电电池, 目前是汽车用动力电池的首选电源. 除了安全性因素外, 锂离子电池的相对偏贵价格因素仍然是限制其在电动汽车中大规模的应用的一个重要的原因. 而从成本上考虑, 正极材料的价格占了锂离子电池综合成本中的主要部分. 目前, 正极材料主要有层状结构的 LiCoO_2 体系, 尖晶石结构的 LiMn_2O_4 体系以及橄榄石结构的 LiFePO_4 体系等^[1]. 在这当中, LiMn_2O_4 具有几大优势: 由于 Mn 源充足从而具有很低的成本, 无毒性, 制备工艺简单, 耐过充性好等^[2, 3].

作为电池电极材料而言, 材料的表面自然特性非常重要. 例如, Ogumi 等人^[4]通过交流阻抗研究发现, 锂离子通过表面的所要克服的势垒比其在体相扩散的势垒高很多, 这意味着表面扩散是充放电过程的主导步骤. 另外, Eriksson 等人^[5]通过 XPS 研究发现, 几周充放电后, LiMn_2O_4 材料中 Mn 在表面的化合价比体相的要低, 表明 Mn 在表面形成 Mn^{3+} 的

概率比体相高. 已有实验表明, 对 LiMn_2O_4 材料进行表面氧化物包覆处理, 能够提高其热稳定性和循环稳定性^[6-7]. 然而, 包覆提高性能的机理, 却一直没有得到很好的认识. 不过有一点是可以肯定的, 那就是氧化物包覆改性直接改变的是材料的表面性质. 然而, 从理论上, 这些材料的表面特性还几乎一无所知, 比如材料的表面电子结构, 表面几何结构, 表面能, 表面弛豫等.

对于 LiMn_2O_4 正极材料而言, 其高温循环性能差是其最大的缺点. 然而, 现有的研究工作虽然非常之多, 但绝大部分是实验上对其改性方面的研究, 对其高温循环性能差的机理一直没有得到很好的解决. 对 LiMn_2O_4 正极材料的循环稳定性差的原因, 目前学术界存在两种主要观点. 首先, 锂离子在过度嵌锂到低于 3 V 时, 导致晶格中 Mn^{3+} 离子浓度增加, 由于 Mn^{3+} 的 Jahn-Teller 效应使晶胞作非对称性扭曲引起尖晶石结构由立方对称向四方对称转变, 材料的循环性能变的恶化^[8]. 其次, 在高电位下电解液的氧化分解会产生一些酸性的产物, 该产物会和表面的 Mn^{3+} 离子发生歧化反应而引起 Mn 的溶解^[9], 而 Mn 的溶解目前被认为是 LiMn_2O_4 正极材料容量损失的最主要的原因^[10]. 非常有趣的

* 国家自然科学基金 (批准号: 10604023) 和江西省教育厅科研项目 (批准号: JGG10398) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: cyouyang@jxnu.edu.cn

是,这两种机理都和 Mn^{3+} 离子的存在有关.

虽然大量关于 $LiMn_2O_4$ 正极材料的研究工作中在实验研究上,目前文献中也有一部分理论工作报告. Dahn 等人^[11]应用晶格气体模型研究了 $Li_xMn_2O_4$ 的结构问题. Ceder 等人研究了 $LiMn_2O_4$ 材料的结构稳定性和其电子结构^[12,13]. 近几年,我们对 $LiMn_2O_4$ 正极材料的载流子输运问题也做过系统的研究^[14-16]. 这些理论研究工作,在很大程度上使得我们对该材料的体相结构稳定性,相变,导电性等各方面性质有了比较好的理解. 然而,对该材料的表面特性在文献上还鲜有报道.

第一性原理计算在锂离子电池材料模拟和研究上具有许多成功的例子^[17-20],很多材料的性质,特别是一些实验上比较难获得的基本物理、化学性质,都能够通过第一性原理计算从理论上获得一些基本的认识. 本论文拟通过第一性原理计算,研究 $LiMn_2O_4$ 正极材料的表面的基本性质,包括表面原子弛豫,表面稳定性,表面原子的电子结构等基本性质,并以此分析 $LiMn_2O_4(001)$ 表面基本特性对该其作为锂离子电池电极材料的稳定性的影响.

2. 计算模型和参数设置

本文所有计算工作都是采用 DACAPO^[21] 软件包完成的. 计算中采用了 PW91 交换关联函数和广义梯度近似(GGA)^[22]. 原子实和价电子之间的相互作用通过 Vanderbilt 赝势来描述^[23]. 价电子的波

函数以及缀加电荷密度用平面波函数展开,其展开切断能分别为 25 Ry 和 35 Ry (1 Ry = 13.606 eV). 对简约布里渊区 K 点的选取我们做了详细的测试,最后本文中的计算结果分别是用了 $3 \times 3 \times 3$ (体相计算) 和 $3 \times 3 \times 1$ (表面计算) 网格的 Monkhorst-Pack 方法^[24] 选择的 K 点所计算出来的. 计算前,对原子结构进行了弛豫,使得作用于每个原子的受力小于 $0.05 \text{ eV}/\text{\AA}$.

$LiMn_2O_4$ 和其脱锂态 $\lambda\text{-MnO}_2$ 的常温下的结构都是立方相,属于 $Fd\bar{3}m$ 空间群,其晶格常数分别为 8.26 \AA 和 8.12 \AA ^[2,3]. 本文中采用常温下的实验晶体结构,并对其晶格常数进行优化. 优化后的晶格常数分别为 8.42 和 8.17 \AA ,比试验值偏大,因为 GGA 通常对晶格常数的预测值会比试验值偏大一些. 计算中我们考虑了自旋极化的作用,并且我们优化的基态磁构型是反铁磁性,这和实验观测也是一致的. 对表面的模拟,我们采用常用才平板模型 (slab model),所有表面模型都是直接从体相结构来切割形成的. 所有模型中的真空层厚度都超过 10 \AA ,从而保证了上下表面直接的相互作用可以忽略不计. 对于 $LiMn_2O_4(001)$ 面的切割,可以产生两种表面. 一种是 Li 在最外层 (Model-I),另一种是 Mn 和 O 在最外层 (Model-II). 对这两种模型,比较了其表面能,发现 Model-I 的表面能比 Model-II 的表面能稍微低一些,因此相对比较稳定. 在结构弛豫前,Model-I 和 Model-II 的表面能分别为 0.61 和 0.96 J/m^2 ;经过原子结构弛豫后,其表面能分别为 0.29 和 0.38 J/m^2 .

表 1 计算所得表面能和 Mn 原子的磁矩

	$LiMn_2O_4$ 体相	MnO_2 体相	$MnO_2(001)$ 表面	$LiMn_2O_4(001)$ (Model-I)	$LiMn_2O_4(001)$ (Model-II)
表面能 / (J/m^2)	弛豫后	—	1.04	0.295	0.384
	弛豫前	—	1.35	0.606	0.956
原子磁矩 / μ_B	2.81	2.62	2.57	3.27	3.18

3. 结果和讨论

图 1 所示 $LiMn_2O_4(001)$ 表面原子结构的弛豫情况. 从图 1 中可以看出,表面原子的弛豫主要发生在垂直于表面的方向上 (z 方向),而在平行于表面的方向上 (xy 平面内) 的弛豫比较小. 表面层和第三层的 Li 在垂直表面方向上的弛豫非常大. 表面 Li 原子层垂直向内收缩了大约 0.2 \AA ,而第三层的 Li 垂直向外运动了大约 0.2 \AA . 这使得表面和亚表面

的两层 Li 原子都向表面 Mn-O 层原子靠近. 除了表面 Li 原子层在垂直表面方向有非常大的弛豫外,还发现亚表面 Mn-O 层也有比较明显的向内弛豫运动,其中 O 和 Mn 分别平均向内收缩大约 0.08 和 0.03 \AA . 这使得表面原子层在一定程度上和体相原子层发生剥离现象. 非常有意思的是,剥离部分的计量比正好为 $Li_2Mn_2O_4$,这似乎表明 $LiMn_2O_4$ 材料的过放电中,容易发生的 $LiMn_2O_4$ 向 $LiMnO_2$ 不可逆相变过程,很有可能是从表面开始进行的. 同时,由于表面的这种剥离效应,很容易使得电解液中的

小分子插入到 LiMn_2O_4 材料中,从而加重这种剥离效应.我们认为,这种剥离效应,对 LiMn_2O_4 材料中 Mn 的溶解具有不可忽略的影响.不过,对 MnO_2 表面的弛豫,我们没有发现表面原子在垂直表面方向有比较明显的运动.这和充电状态下, MnO_2 表面比较稳定,没有 Mn 溶解现象发生的实验结果相一致.

Mn 原子周围.在 $\lambda\text{-MnO}_2(001)$ 表面能带中,价带的变化不大,色散也比较小,电子同样被局限在 Mn 的 t_{2g} 轨道上.但是,导带能带结构发生了非常明显的变化.看到导带能级大幅度往费米能级附近靠近,使得带隙宽度变成了小于 1 eV.在 $\lambda\text{-MnO}_2$ 材料中,O 的轨道都被占据,因此其能带也都处于费米能级以下,导带只能是未被占据的 Mn-3d 轨道组成的.为了分析清楚导带结构变化的原因,我们画出了最靠近费米能级的四条导带的波函数,如图 3 所示.从图 3 非常清楚的看出,这四条能带投影的波函数等高面只出现在表面 Mn 原子周围,说明这四条能带都是表面 Mn 原子贡献的.从图 3 中波函数的形状可以看出,这四条能带属于 Mn-3d 电子的 e_g 轨道上的 d_z^2 分量.因此,在 $\lambda\text{-MnO}_2(001)$ 表面上,Mn-3d 电子的 e_g 轨道的两个简并轨道被消简并,分裂成了 d_z^2 和 $d_{(x^2-y^2)}$ 两个轨道.其中 d_z^2 轨道能级下移,这主要是表面八面体对称被破坏的原因造成的.

从上面分析可知,由于表面八面体晶体场的对称性被破坏,表面 Mn 原子的 d_z^2 轨道下移并靠近费米能级.在放电过程中,随着锂离子嵌入到 $\lambda\text{-MnO}_2$ 电极材料中,外电路将同时补充电子到电极里面来.这些电子将首先填充能级最低的空轨道,首先被填充的将是处于表面的 Mn 原子的 d_z^2 轨道.因此,在 LiMn_2O_4 中,表面的 Mn 原子的 d_z^2 轨道将全部被填充,从而导致处于表面的 Mn 将全部以三价 Mn^{3+} 离子的形式存在.为了验证这个推测,我们画出了处于 LiMn_2O_4 体相中和 $\text{LiMn}_2\text{O}_4(001)$ 表面上的 Mn 原子的投影态密度.如图 4 所示,对于体相 Mn 原子,自旋向上的 t_{2g} 轨道完全被占据,自旋向上的 e_g 轨道和自旋向下的 t_{2g} 轨道均有部分被占据.对 Mn-3d 轨道费米能级以下的能态进行积分,可以得到 3.5 个电子,因此 Mn 在 LiMn_2O_4 体相中的平均化合价为 3.5 价.然而,对于 $\text{LiMn}_2\text{O}_4(001)$ 表面上的 Mn 原子来说,情况完全不同.除了自旋向上的 t_{2g} 轨道完全被占据外,另有自旋向上的 e_g 轨道上的 d_z^2 分量也完全处在费米能级下面.和 $\lambda\text{-MnO}_2(001)$ 表面的 Mn 类似,由于表面八面体晶体场对称性的破坏,自旋向上的 e_g 轨道被分裂为分裂成了 d_z^2 和 $d_{(x^2-y^2)}$ 两个轨道.和 $\lambda\text{-MnO}_2(001)$ 表面不同的是,能级更低的 d_z^2 分量落在了费米能级以下.造成了 $\text{LiMn}_2\text{O}_4(001)$ 表面上的 Mn 的 d 轨道共有四个电子,从而其价态为 Mn^{3+} .同时,自旋向下的轨道完全变成了空轨道,这造成了 $\text{LiMn}_2\text{O}_4(001)$ 表面上

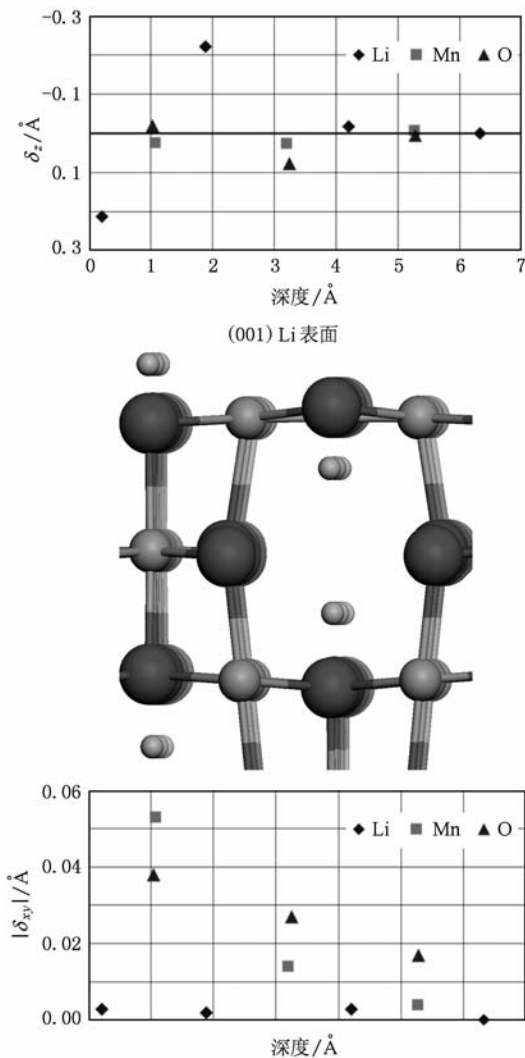


图 1 图 $\text{LiMn}_2\text{O}_4(001)$ 表面原子结构弛豫示意图. 图中大、中、小三种小球分别表示 O, Mn 和 Li 原子

为了分析表面和体相的电子结构,首先比较了 $\lambda\text{-MnO}_2$ 体相和其(001)表面的能带结构,如图 2 所示.从图中可以清楚的看出,价带和导带间的能隙大约为 2 eV.靠近费米能级附近的 $\lambda\text{-MnO}_2$ 的价带色散比较小,而导带稍微有一些弯曲,这说明电子在 $\lambda\text{-MnO}_2$ 材料中局域性很强.通过对 Mn 离子外围电子构型分析,可以看出这种局域电子是由 Mn-3d³ 电子构成.在八面体晶体场中, d^3 电子基本上都处于一个自旋轨道中的 t_{2g} 轨道中,从而把电子限制在

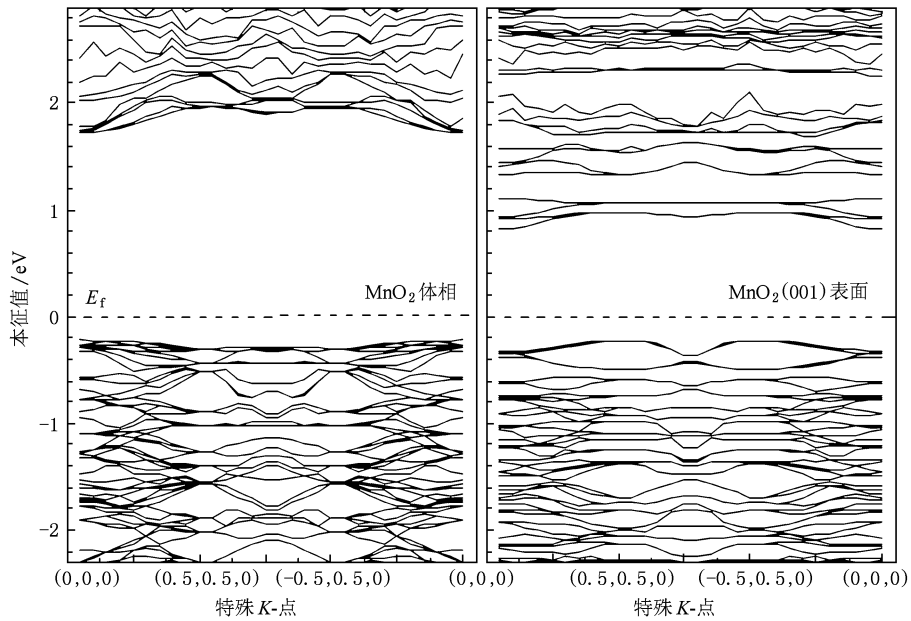


图2 λ - MnO_2 体相和(001)表面能带结构. 费米能级选在能量为0的位置, 本征值能量范围取值在费米能级以下2.3 eV到费米能级以上2.9 eV

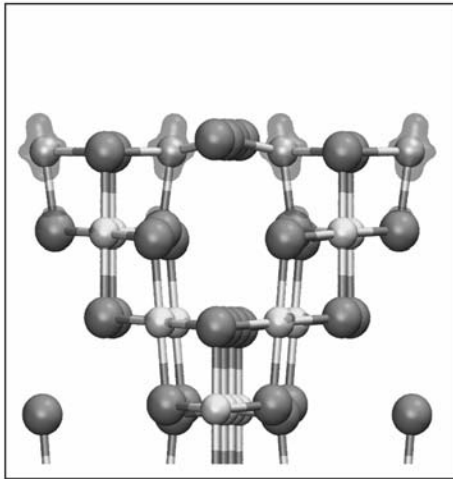


图3 λ - MnO_2 (001)能带波函数投影图, 被投影的四条能带为最靠近费米能级的四条价带. 图中大的灰色小球为O, 小的白色小球为Mn原子. 投影的波函数等高面用灰色的半透明曲面表示

的Mn原子磁矩增加了. 从表1中可以看到, 表面的Mn的磁矩大约为 $3.3\mu_B$, 明显比体相Mn原子的磁矩 $2.8\mu_B$ 大. 由于程序计算磁矩是对自旋向上和自旋向下的电荷密度在Mn的周围一定半径内进行积分而得到的, 因此计算的结果比理想值要小. 虽然图4中给出的结果是Li在最外层的表面进行计算的结果(Model-I), 但是对于Mn-O在最外层的模型(Model-II), 我们得到的结果没有区别, Model-II中表面Mn的d轨道同样具有4个电子, 其价态也

为 Mn^{3+} .

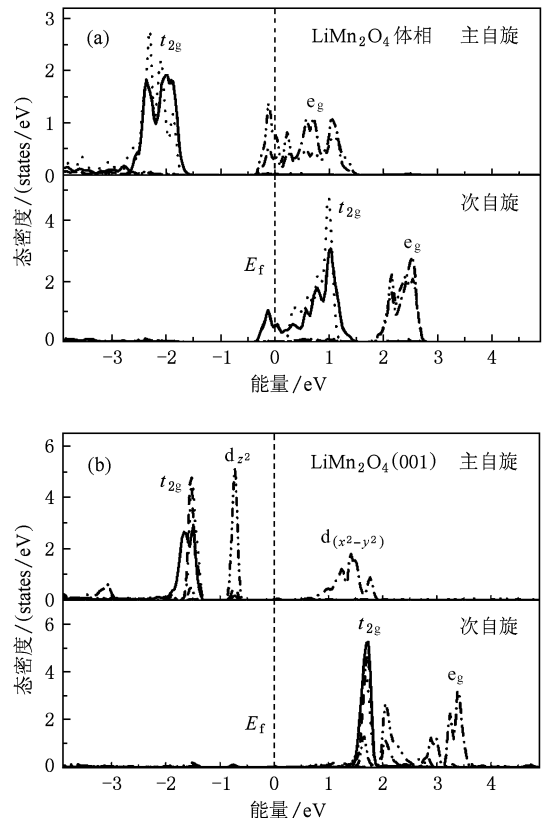


图4 (a)体相 LiMn_2O_4 ; (b) LiMn_2O_4 (001)表面Mn原子的轨道投影态密度. 每个图中上下两部分分别为自旋向上轨道和自旋向下轨道. 费米能级选择在0 eV处

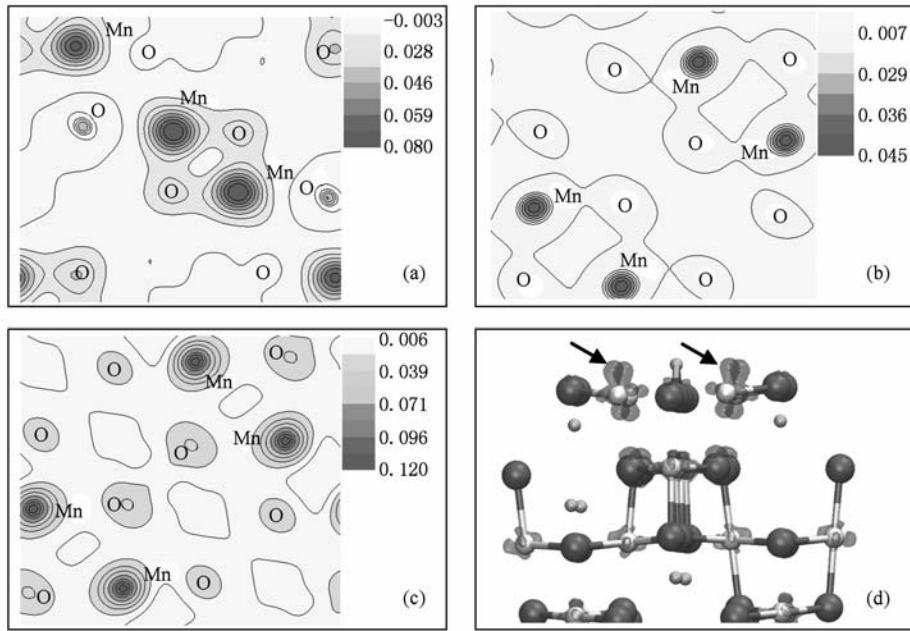


图5 LiMn_2O_4 的(001)面的差分电荷密度图 (a)体相材料的(001)面;(b) LiMn_2O_4 (001)平板模型内部的(001)面;(c) LiMn_2O_4 (001)平板模型的(001)表面;(d) LiMn_2O_4 (001)平板模型的三维差分电荷密度图。(a),(b)和(c)中所有(001)面的选择均为通过 Mn-O 层

为了对上述电子结构的分析进行更为形象的说明,图5给出了不同情况的差分电荷密度图.差分电荷密度的定义为 LiMn_2O_4 的电荷密度减去其脱锂态 $\text{Li}_0\text{Mn}_2\text{O}_4$ 的电荷密度.计算脱锂态的电荷密度计算时,拿走了晶格中所有 Li 原子后,保持晶格常数不变且不再弛豫剩下原子位置而直接计算其电荷密度.从这个定义可以看出,差分电荷密度的含义就是放电过程中,随着 Li 的嵌入而从外电路补充进来的电子的电荷密度分布.图5(a)可以看出,体相 LiMn_2O_4 中,放电过程中外电路补充进来的电子基本上平均的分布在所有 Mn 原子周围,电荷密度的最大值大约为 $0.08 \text{ e}/\text{\AA}^3$. LiMn_2O_4 材料中,一个晶胞里面有 8 个 Li 和 16 个 Mn,因此每个 Mn 原子平均分配到了 0.5 个电子,放电过程中,Mn 的化合价从 $\lambda\text{-MnO}_2$ 的 +4 价变成了 +3.5 价.然而,从图5(b)和(c)可以看出,在 LiMn_2O_4 (001) 平板模型中,放电过程中外电路补充进来的电子也都被 Mn 原子所吸收,但是这些电子不是平均分配到各个 Mn 原子上.表面 Mn-O 层的电荷密度明显比内部 Mn-O 层的电荷密度要大很多,表面 Mn 原子周围的电荷密度最大值达到了 $0.12 \text{ e}/\text{\AA}^3$,而内部 Mn-O 层的电荷密度最大值却为 $0.05 \text{ e}/\text{\AA}^3$,比体相的电荷还稍微少一些.这是因为表面 Mn 原子得到了 1 个电子而形成 +3 价 Mn 离子,相比之下,内部 Mn 原子得到的

电子就不到 0.5 个了,因此比体相的值还要小一些.为了更清楚的显示表面 Mn 原子得到的 1 个电子填充的 d 轨道,我们画出了 LiMn_2O_4 (001) 平板模型的三维差分电荷密度图,如图5(d)所示.表面 Mn 得到的电子明显比内部的 Mn 要多.同时,表面 Mn 的电荷分布的形状为完整的 d_z^2 轨道的形状,表面 Mn 的 d_z^2 轨道被完全占据了,这和前面的电子态密度分析结果一直.

从上述分析可以看出,表面 Mn 原子得到了更多的电荷,因此表面 Mn 离子的带的负电荷更多.因此我们很容易理解弛豫过程中为什么表面附近的 Li 原子有向表面 Mn-O 层靠近的结果(请参看图1和前面相关讨论).由于表面 Mn-O 层带了更多的负电荷,因此对带正电荷的 Li 离子有更大的静电吸引力.同样,由于 Li 离子受到更大的静电吸引的作用,表面锂离子的迁移(扩散)相比体相而言,其难度更大,这和 Ogumi 等人^[4]的实验结果相符合.

4. 结 论

本文应用第一性原理计算方法,研究了 LiMn_2O_4 材料的表面原子弛豫以及表面 Mn 原子的电子结构,并讨论了这些表面特性对该材料作为锂

离子电池正极材料所产生的影响. 研究结果对 LiMn_2O_4 材料中 Mn 的溶解所造成的容量损失给出了非常好的物理解释. 首先, 表面弛豫使得表面和亚表面的 Li 原子向表面 Mn-O 层靠近, 同时内部 MnO 层有进一步往内弛豫的趋势. 这造成了表面原子层的计量比和 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 接近, 这说明过放电时表面容易形成 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 相. 而这种弛豫, 使得表面 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 原子层在一定程度上和体相脱离, 这和该

材料在循环过程中的 Mn 的溶解现象有直接关联. 同时, 由于表面效应, 表面 Mn 的价态均呈现出 Mn^{3+} . 由于 Mn^{3+} 离子很容易和电解液发生歧化反应, 从而加速了 Mn 的溶解反应. 由于表面形成大量 Mn^{3+} 离子, 造成了表面电荷聚集比体相要多, 表面电荷密度比体相大, 因而造成 Li 离子在嵌入和脱出表面所遭遇的势垒比体相内部大, 这和实验观测的结果一致.

- [1] Zhou Z, Yan T Y, Gao X P 2006 *Acta Phys. Chim. Sin.* **22** 1168
- [2] Tarascon J M, McKinnon W R, Coowar F, Bowmer T N, Amatucci G, Guyomard D 1994 *J. Electrochem. Soc.* **141** 1421
- [3] Goodenough J B 1994 *Solid State Ionics* **69** 184
- [4] Yamada I, Abe T, Iriyama Y, Ogumi Z 2003 *Electrochem. Comm.* **5** 502
- [5] Eriksson T, Gustafsson T, Thomas J 2002 *Electrochem. Solid-State Lett.* **5** A35
- [6] Eftekhari A 2004 *Solid State Ionics* **167** 237
- [7] Kannan A M, Manthiram A 2002 *Electrochem. Solid-State Lett.* **5** A167
- [8] Thackeray M M, David W F, Bruce P G, Goodenough J B 1983 *Mater. Res. Bull.* **18** 461
- [9] Gummow R J, Kock A, Thackeray M M 1994 *Solid State Ionics* **69** 59
- [10] Choi W, Manthiram A 2006 *J. Electrochem. Soc.* **153** A1760
- [11] Gao Y, Reimers J N, Dahn J R 1996 *Phys. Rev. B* **54** 3837
- [12] Mishra S K, Ceder G 1999 *Phys. Rev. B* **59** 6120
- [13] Morgan D, Wang B, Ceder G, Walle A V 2003 *Phys. Rev. B* **67** 134404
- [14] Ouyang C Y, Shi S Q, Wang Z X, Li H, Huang X J, Chen L Q 2004 *Solid State Commun.* **130** 501
- [15] Ouyang C Y, Shi S Q, Wang Z X, Li H, Huang X J, Chen L Q 2004 *Europhys. Lett.* **67** 28
- [16] Ouyang C Y, Du Y L, Shi S Q, Lei M S 2009 *Phys. Lett. A* **373** 2796
- [17] Liu H Y, Hou Z F, Zhu Z Z, Huang M C, Yang Y 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1732 (in Chinese) [刘慧英、侯柱锋、朱梓忠、黄美纯、杨 勇 2003 物理学报 **52** 1732]
- [18] Jin S Z, Huang Z F, Ming X, Wang C Z, Meng X, Chen G 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6008 (in Chinese) [金胜哲、黄祖飞、明 星、王春忠、孟 醒、陈 岗 2007 物理学报 **56** 6008]
- [19] Zhong Z Y, Nie Z Y, Du Y L, Ouyang C Y, Shi S Q, Lei M S 2009 *Chin. Phys. B* **18** 2492
- [20] Hou X H, Hu S J, Li W S, Ru Q, Yu H W, Huang Z W 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3422
- [21] Free DFT simulation package DACAPO: <https://wiki.fysik.dtu.dk/dacapo>
- [22] 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
- [23] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** R7892
- [24] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188

Influence of surface effect to the performance of LiMn_2O_4 cathode material for lithium ion batteries *

Hu Guo-Jin^{1) 2)} Ouyang Chu-Ying^{2)†}

1) (*Jiangxi Institute of Education, Nanchang 330029, China*)

2) (*Department of Physics, Jiangxi Normal University, Nanchang 330022, China*)

(Received 12 March 2010; revised manuscript received 23 March 2010)

Abstract

The surface geometrical and electronic structure of $\text{LiMn}_2\text{O}_4(001)$ are investigated via a density functional approach within the spin-dependent generalized gradient approximation (GGA). Large relaxations perpendicular to the (001) plane of surface and subsurface atoms are observed, which is partly responsible for the Mn dissolution problem of the material when used as cathode material for lithium ion batteries. Because of the surface effect, only Mn^{3+} ions are observed at the $\text{LiMn}_2\text{O}_4(001)$ surfaces, which is very active for the disproportionation reaction occurs at the electrode/electrolyte interface. The calculated results are also in good agreements with experimental observations.

Keywords: lithium secondary batteries, surface relaxation, ab initio calculations

PACC: 8640, 7115, 7320A

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10604023) and Science Foundation From Department of Education of Jiangxi province (Grant No. GJJ10398).

† Corresponding author. E-mail: cyouyang@jxnu.edu.cn