

二维 Li+BC₃ 结构高储氢容量的研究*赵银昌 戴振宏[†] 隋鹏飞 张晓玲

(烟台大学光电信息科学技术学院计算物理实验室, 烟台 264005)

(2013年1月24日收到; 2013年3月19日收到修改稿)

本文基于第一性原理密度泛函理论, 证实了锂原子可以均匀地吸附在二维结构的 BC₃ 片两侧, 同时被吸附的锂原子不会抱团. 通过计算表明, 被吸附的锂原子浓度达到 33.3% 时, Li+BC₃ 体系具有最高的储氢比例 12.57 wt.%. 然后, 通过热力学分析预测了在室温 (300 K) 下, 115—250 atm 之间, Li+BC₃ 体系可以达到上述储氢比例, 这不仅符合美国能源部的要求, 也满足了应用中的安全需要.

关键词: 第一性原理, 储氢, Li+BC₃ 二维结构

PACS: 73.22.Pr, 81.05.ue, 61.48.Gh, 71.15.Mb

DOI: 10.7498/aps.62.137301

1 引言

近年来, 利用低维结构进行储氢的研究成为一个热点问题^[1-12], 作为高效清洁的能源, 氢气无疑是最好的选择^[4]. 但是在现实应用中, 主要的问题是如何安全有效的储氢和释氢, 对此, 最近十年来出现了大量的相关研究. 由于低维结构储氢存在较大的相对表面积 (表面积/体积) 和具有较小重量的优点^[5-11], 低维纳米结构应是良好的储氢媒介. 但是这些材料和氢气分子之间的物理吸附太弱^[12,13], 致使吸附能不能处在有效储氢的吸附能范围 0.2—0.6 eV^[14-16] 之间. 纳米结构的金属吸附体系作为储氢材料可以有效的增加氢吸附能, 因此目前的相关研究也较多. 比如, 铝原子吸附的石墨烯体系最高储氢比例是 13.79 wt.%^[17]; 钛原子吸附的碳纳米管系统和钙原子吸附的石墨烯系统储氢比例分别是 7.7 wt.%^[18] 和 8.4 wt.%^[6] 等. 大多数纳米材料金属吸附物储氢的缺点是释放出被储存的氢分子后金属原子很容易抱团, 甚至金属原子也被释放出来. 因此, 只有体系内的金属原子不会出现抱团现象的储氢材料才可以循环使用. 我们最近的研究表明, 在锂原子吸附的石墨烯体系中减少系统的价电子数量可以有效增加金属原子和衬底的结合. 因此在石墨烯片内掺杂比碳原子少一个价电子

的原子 (比如硼) 也会增加其吸附金属原子的能力, 从而有效的阻止金属吸附物的抱团, 因此硼掺杂的石墨烯结构已成为研究热点. 同时, 均匀有序稳定的硼掺杂石墨烯结构只有 BC₃, BC₅ 和 BC₇^[19]. 作为储氢介质, 这里我们先考虑了吸附锂原子的 BC₃ 结构 Li+BC₃, Li+BC₅ 和 Li+BC₇ 结构的储氢能力正在研究中, 将在今后介绍. 显然, 金属原子吸附在二维结构上后体系的储氢能力与金属覆盖密度或称浓度 (金属原子个数/二维衬底原子个数) 有关. 对于 Li+BC₃ 结构当金属原子密度为 25.0% 时, 已被证实具有 10.11 wt.% 的最大储氢比例^[20]. 但是对于锂原子覆盖率为 33.3% 的情况 Li+BC₃ 结构的储氢能力尚未有研究. 这里, 我们通过第一性原理计算确定了具有 33.3% 锂原子覆盖率的 Li+BC₃ 结构的最大储氢容量是 12.57 wt.%. 然后通过热力学分析证实了室温 (300 K) 条件下, 大于 115 atm (1 atm = 1.01325 × 10⁵ Pa), 该 Li+BC₃ 体系可以达到此储氢比例.

2 计算方法

我们进行的所有计算都是由基于密度泛函理论 (DFT)^[21,22] 的 VASP 软件包^[23] 来完成的. 计算中采用了投影缀加平面波 (PAW)^[24] 的方法. 由于氢分子物理吸附在所研究的体系中, 局域密度

* 教育部新世纪优秀人才支持计划 (批准号: NCET-09-0867) 和山东省自然科学基金 (批准号: JQ200802) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: dzh@tsinghua.edu.cn; zhdai@ytu.edu.cn

近似(LDA)^[25]已经被证实可以很好地描述氢气分子的物理吸附^[26-29],所以这里我们采用LDA的交换关联泛函.对于所有涉及到的结构真空层取19 Å,这足以消除层与层之间人为的赝相互作用.计算中截断能和总能收敛标准分别取了500 eV和 1×10^{-5} eV,离子弛豫止于原子之间的力小于0.01 eV/Å.对应33.3%的锂原子浓度,超级原胞的大小取为 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$,其中包含六个硼原子和十八个碳原子,相应的布里渊积分由 $(6 \times 6 \times 1) \Gamma$ 中心的K点所描述.做离子弛豫时使用的计算方法是共轭梯度法.为了消除层与层之间虚偶极相互作用,我们考虑了对系统总能的偶极修正.另外,还考虑了自旋极化,得出所有结构的基态都是无磁性的.

3 数值结果分析与讨论

3.1 金属锂原子在BC₃片上的吸附行为

这里单个锂原子吸附在无限大BC₃片上是由 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ 的BC₃片吸附一个锂原子模拟的,如图1(a)所示.此时Li-Li距离是8.9 Å, Li-Li之间的相互作用较弱,所以这样模拟是可行的.由图1(a)可知,金属原子趋向于吸附在衬底的六角环中心(h1, h2).相应的结合能是-3.04和-3.11 eV,这和以往类似工作的结果一致^[20].这里锂原子和衬底的结合能由下式决定:

$$E_{BL} = E_{n\text{Li}+\text{sheet}} - E_{\text{Li}} - E_{(n-1)\text{Li}+\text{sheet}}, \quad (1)$$

其中 E_{Li} 和 $E_{n\text{Li}+\text{sheet}}$ 分别是单个锂原子能量和有 n 个锂原子吸附到二维结构时系统的总能量,这里取 $n=1$.图1(b)描述了四个锂原子吸附在 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ BC₃片上的情况.图中标有阿拉伯数字的圆圈处指的是第四个锂原子分别处的位置(其他三个位置不变).当在1位置时系统能量最低,在2位置和3位置时体系能量分别增加0.41和1.10 eV.这说明锂原子趋于离散地吸附在衬底上.

3.2 高密度锂原子吸附系统的性质

八个锂原子均匀吸附在 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ BC₃片两侧时达到了储氢要求的最大锂原子密度33.3%.此时共有两种可能的稳定结构,如图2中结构(i)和结构(ii)所示.其中锂原子的平均吸附能分别是-2.81和-2.79 eV.锂原子的平均吸附能由下式计算出:

$$\bar{E}_B = (E_{n\text{Li}+\text{sheet}} - nE_{\text{Li}} - E_{\text{sheet}})/n, \quad (2)$$

其中 E_{sheet} 是 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ BC₃片的能量,其他项含义和(1)式中的相同.当第八个锂原子吸附在体系上时锂原子的吸附能最小,对于这两种结构按(1)式计算分别是-1.87和-2.01 eV,均发生在最后一个锂原子吸附在碳环的情况.锂晶体内聚能的实验值和第一性原理计算值分别是-1.63^[30-32]和-1.81 eV.最小吸附能-1.87 eV超过了锂的体心立方晶体结构内聚能.这充分说明了锂原子吸附在衬底上时不会出现抱团现象.另外,锂原子到衬底的距离也计算了出来,它和锂原子所处的位置有密切关系.

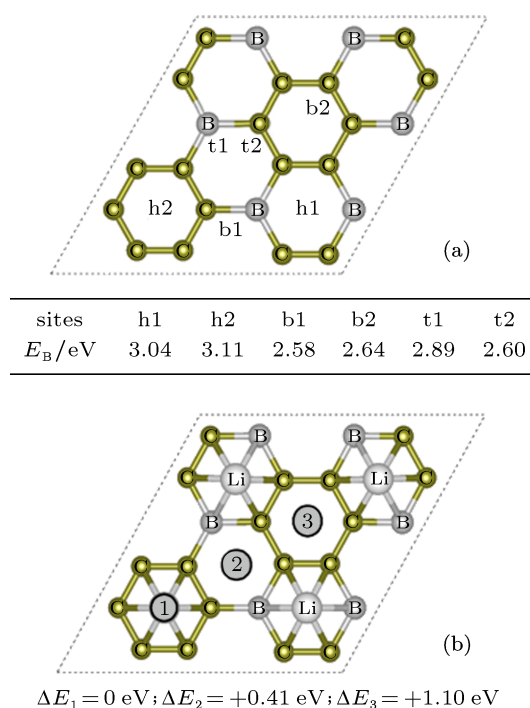


图1 (a) 一个锂原子的吸附情况(其中有六个可能的吸附位置: B₂C₄环中心位(h1), C₆环中心位(h2), B-C键桥位(b1), C-C键桥位(b2), B顶位(t1)和C顶位(t2).不同位置的吸附能在图下方的表中列出; (b) 四个锂原子吸附在衬底单侧(第四个锂原子的位置分别处在图中的1, 2和3位置)

锂原子的吸附机制由图3及图2中Bader电子电荷可以看出主要是吸附物和衬底之间的离子和共价混合结合机理.例如通过Bader电荷分析^[33]可知锂原子吸附结构如图2(i)所示时,平均每个锂原子转移0.77个电子到衬底上,致使吸附物和衬底之间出现强的离子键.图3(b)示出图2中结构(i)的投影态密度图,其中Li-2p轨道和B-2p, C-2p轨道杂化.详细的吸附机理是:一个Li-2s态上的电子大部分转移到衬底上,衬底上出现过剩的电子,接着衬底上过剩电子有一部分反向转移到

Li-2p 态, 形成 Li-2p 态和 B-2p, C-2p 的杂化态, 最终形成离子共价混合键. 另外, 由于锂原子浓度增大到了 33.3%, 过多电子向衬底转移导致了体系由半导体变成了导体 (如图 3(a) 所示), 这和以往锂原子浓度等于 25.0% 时吸附体系的电子结构 [20] 有本质的不同.

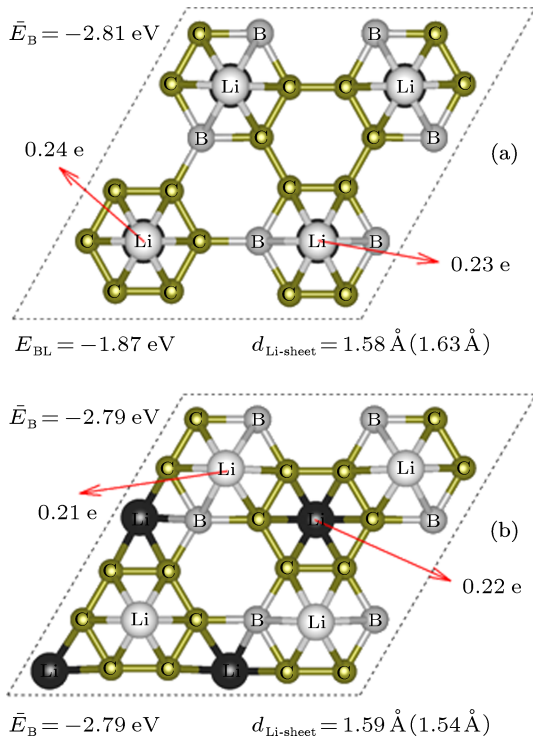


图 2 八个锂原子均匀吸附在 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ BC₃ 片两侧的顶视图. 上为结构 (i), 下为结构 (ii). 锂原子的平均结合能, 最小结合能, Bader 电子电荷及锂原子到衬底的距离均在图中标出. 锂原子到衬底的距离有两个值, 没有圆括号的是 B₂C₄ 环上的锂原子到衬底的距离, 圆括号的中的是 C₆ 环上的锂原子到衬底的距离

3.3 锂浓度为 33.3% 时 Li+BC₃ 系统的储氢能力及储氢机理

首先, m 个氢分子的吸附能定义为

$$E_A = (E_{Li+sheet+nH_2} - E_{Li+sheet+(n-m)H_2} - mE_{H_2})/m. \quad (3)$$

所有氢分子平均吸附能定义是

$$\bar{E}_A = (E_{Li+sheet+nH_2} - E_{Li+sheet-nE_{H_2}})/n \quad (4)$$

以上两式在 $m = n$ 时变成一个式子, 其中 $E_{Li+sheet+nH_2}$ 和 E_{H_2} 分别是有 n 个氢分子吸附时体系的总能和单个氢分子的能量.

对于图 2 所示的两种结构, 最大的储氢容量可以达到每个锂原子周围吸附三个氢分子, 对应的储

氢比例是 12.57 wt.%, 体系中每个氢分子的平均吸附能大约是 -0.20 eV. 对于氢气被吸附的过程, 首先按照以往的办法 (在每个锂原子周围氢分子一个接一个的吸附) 计算, 在这里要求同时在八个锂原子附近各吸附一个氢分子, 然后再各吸附第二个和第三个. 对应于图 2 中结构 (i) 的三个氢分子的吸附能是: -0.23 eV (第一个), -0.22 eV (第二个) 和 -0.18 eV (第三个). 显然, 上面的值是 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ 的超级原胞中每八个氢分子的平均值. 由于超级原胞中锂原子所处的位置不同 (两个在碳环中空, 六个在硼-碳环中空), 每个锂原子附近的氢分子吸附能也有所不同. 通过估算得知当第一个氢分子吸附在锂原子附近时各被吸附的氢分子吸附能量差在 0.07 eV 之间, 第二个和第三个都在 0.02 eV 之间. 最后得出所有氢分子吸附能大约在 -0.32 到 -0.16 eV 之间. 同样的分析得知图 2 中结构 (ii) 吸附氢分子时吸附能在 -0.38 到 -0.13 eV 之间.

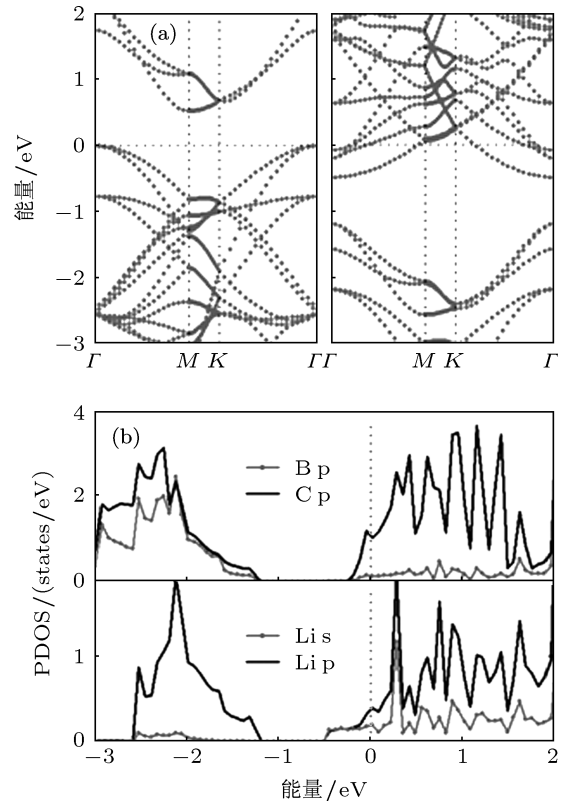


图 3 (a) BC₃ 片和结构 (i) 的能带图; (b) 结构 (i) 的投影态密度 (图中横坐标的零点处为费米能级位置)

为了尽可能精确地计算出氢气分子吸附能, 针对结构 (i) 我们研究了饱和吸附状态时各个氢分子吸附位置的对称性. 如图 4(c) 所示, 当每个锂原子吸附三个氢分子时, 所有被吸附的氢分子位置可以分成三种类型. 通过测试得到如下结果:

当十二个氢分子吸附在位置 1(氢分子都吸附在 $B_2C_4Li_2$ 环的碳原子顶位上) 时对应最大的平均吸附能 -0.21 eV, 如图 4(a) 所示. 接着位置 2 (氢分子吸附在 C_6Li_2 环的三个碳原子顶位上) 上再吸附六个氢分子, 对应这六个新吸附的氢分子吸附能是 -0.19 eV, 如图 4(b) 所示. 最后, 位置 3 (氢分子吸附在 $B_2C_4Li_2$ 环的硼原子顶位上) 吸附最后的六个氢气分子, 系统达到最大储氢比例, 最后六个分子的平均吸附能是 -0.18 eV, 如图 4 (c) 所示. 同样, 对于结构 (ii) 也可以作类似的假设, 对应的吸附能分别是 -0.20 , -0.26 和 -0.13 eV. 另外, 随着被吸附氢分子的增多, 锂原子到氢气分子质心的距离略微增大. 值得注意的是, 实验中吸附过程并不是上述假设的理想过程, 模拟更加详细的吸附过程需要将二十四个氢分子逐一加到超级原胞计算, 这里我们没有计算这个详细过程, 但是我们的上述假设过程足以证明氢气分子可以逐渐吸附到系统中去并最终达到饱和.

氢气分子的吸附机理由图 4 中 Bader 电荷及图 5 中锂原子 2p 轨道和氢原子 1s 轨道的投影态密度所描述. 如图 4(a), (b), (c) 所示, 被吸附的氢分子上出现了过剩的电子电荷, 这意味着氢分子和金属锂原子之间存在着弱的离子性结合. 随着被吸附氢分子的增多, 氢分子上过剩电荷量略微减少, 说明了弱离子性结合变得更弱. 但是, 如图 5 所示, 随着被吸附氢分子增多 Li-2p 态和 H-1s 态出现了杂化现象, 这表示锂和氢气分子之间出现了弱共价结合, 恰好弥补了上述离子性结合的减弱部分. 由此可以肯定氢气分子的吸附机制包含: 范德瓦尔斯结合, 弱离子性结合和弱共价性结合. 同时, 图 5 示出了随着氢气分子数目的增加费米能级以下 Li-2p 态的占据减少, 氢分子上过剩电子就来源于此, 这也可以通过图 4 所示的锂原子 Bader 电荷变化规律看出. 另外, 由于被来自 $Li+BC_3$ 的极化电场的极化, 被吸附的氢分子中的两个氢原子剩余电荷数量不同, 远离 $Li+BC_3$ 的氢原子具有较多的过剩电子电荷, 靠近的则具有较少的过剩电荷或者不具有过剩电荷甚至出现过剩的正电荷.

其实, 氢分子在 $Li+BC_3$ 上吸附时, 对 25.0%和 33.3%两种锂原子密度来说氢分子吸附机理很类似. 只是锂原子密度增大后 Li-Li 之间的距离有所减少库仑排斥作用有所增加, 相应氢分子吸附能有微弱的下降.

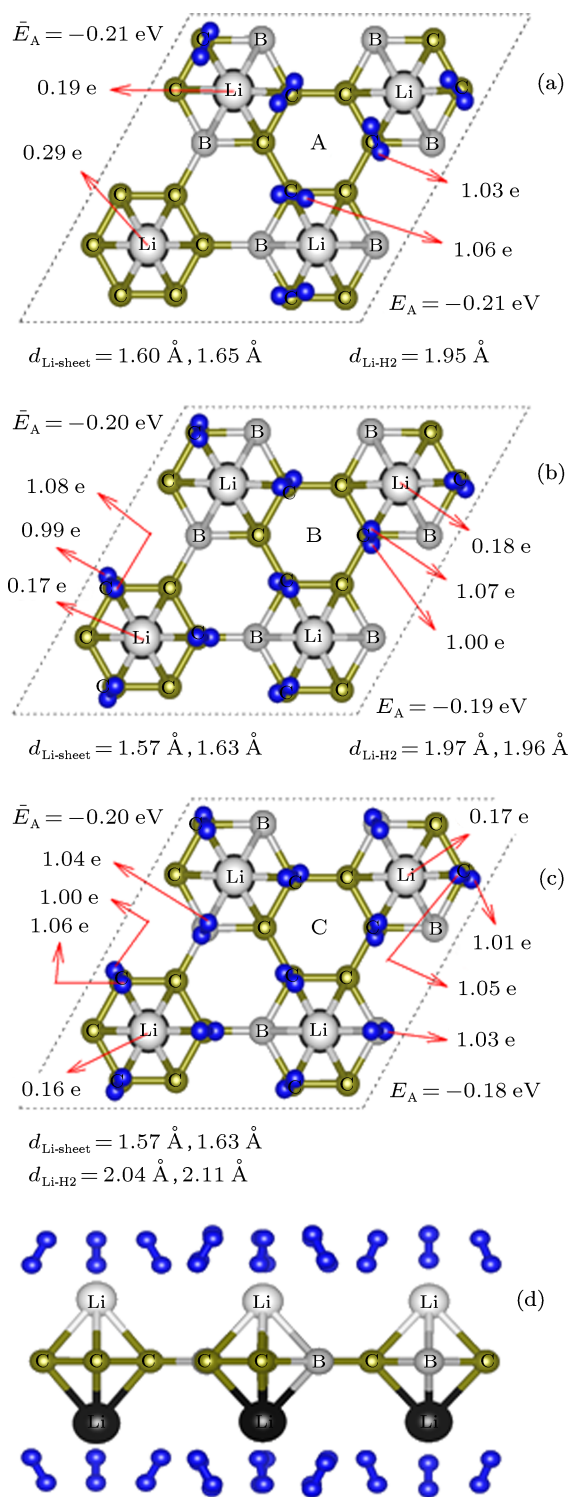


图 4 针对图 2 中结构 (i) 的情况氢分子的吸附结构 (a) 结构 A, 十二个氢分子吸附在位置 1 上; (b) 结构 B, 十八个氢分子吸附在位置 1 和 2 上; (c) 结构 C, 二十四个分子吸附在所有位置上; (d) 二十四个氢分子吸附时的侧视图. 氢分子吸附能, 平均吸附能, Bader 电子电荷和锂到氢分子质心的距离 (三个值分别对应三个位置 1, 2 和 3 上的氢分子) 都在图中标出

3.4 储氢后系统的相对稳定性

体系达到最大储氢比例时的相对稳定需要考

虑氢分子的化学势, 相应的稳定性应该由系统的吉布斯自由能来判断. 吉布斯自由能公式如下:

$$G_n = E_{\text{Li+sheet}\&n\text{H}_2} - E_{\text{Li+sheet}} - nE_{\text{H}_2} - n\mu_{\text{H}_2}(T, P), \quad (5)$$

公式中的 $\mu_{\text{H}_2}(T, P)$ 是指在温度 T 和氢气分压 P 下氢分子的化学势, 它可由下列公式算出:

$$\mu_{\text{H}_2}(T, P) = H(T) - H(0) - T[S(T) - S(0)] + KT \ln(P/P_0), \quad (6)$$

其中, $H(T)$ 和 $S(T)$ 分别是温度 T 和一个标准大气压下的焓和熵, 可以通过查寻 CRC 表 [34] 得出. 按 (5) 式的定义, G_n 小于零时系统才能达到稳定. 将计算所得数据代入 (5) 式可得针对结构 (i) 和 (ii) 化学势的值分别要大于 -0.196 和 -0.199 eV 时系统才能达到最大储氢比例 12.57 wt.%, 即只要化学势大于 -0.196 eV, 对于结构 (i) 和 (ii) 来说均可以达到饱和和吸附.

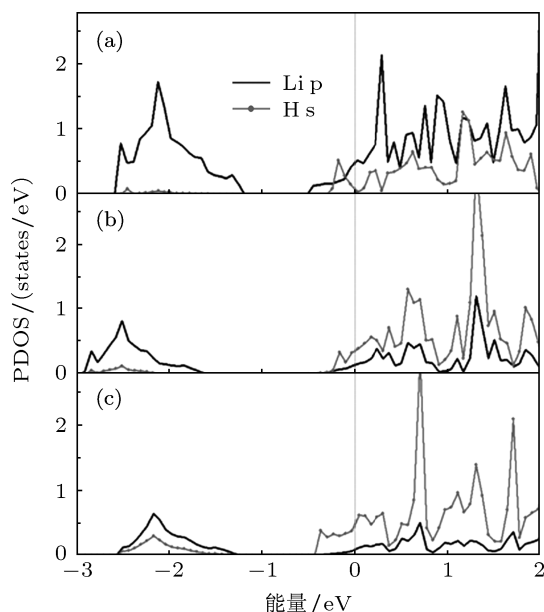


图5 针对图4中 A, B, C 三种结构的 Li-2p 和 H-s 的投影态密度图 (零点处已取为费米能级)

图 6 是 250 K, 300 K 和 350 K 时化学势随压强的变化曲线. 由图可知温度不变压强增大对应着化学势增加, 系统稳定性变好; 如果压强不变温度增高则化学势降低, 系统稳定性降低. 对结构 (i)

和 (ii) 最大储氢比例所要求的化学势值 -0.196 eV 来说, 在 300 K 时要求压强要大于 115 个标准大气压系统才可能达到稳定, 温度降低则达到稳定所需要的压强也降低, 250 K 时仅需要十几个大气压系统就趋于稳定, 绝对零度时任何压强条件下储氢系统都是处于稳定态的. 但储氢的实际应用中需要的是温和条件 (即: 常温下, 压强合适), 查阅美国能源部实际储氢应用压强要求可知 [35], 此温和条件要求常温 (300 K) 时压强小于 250 atm. 显然同样的温度条件下如果需要更高的压强储氢系统才能稳定则偏离了实际应用的要求. 由此可知, 具有 33.3% 锂原子覆盖率的 Li+BC₃ 片在常温下 (300 K) 115—250 atm 之间系统才可能达到相对稳定并符合实际应用要求, 如图 6 中两条横线所夹得 $T = 300$ K 曲线所示其中标有 Δ 的竖线是化学势等于 -0.196 eV 处.

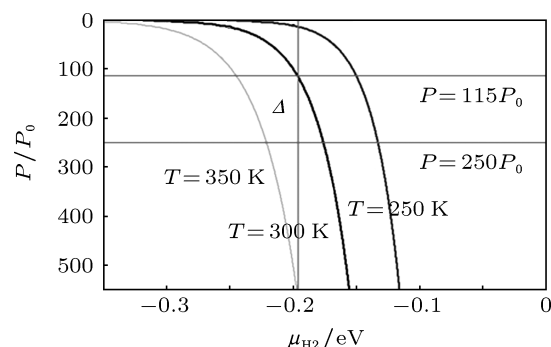


图6 250 K, 300 K 和 350 K 时, 氢分子化学势随压强的变化曲线

4 结论

本文详细分析了锂原子在 BC₃ 片上的吸附机制和不会抱团的原因, 论证了具有 33.3% 锂原子浓度的 Li+BC₃ 系统的储氢原理并证实了具有最大的有效储氢比例 12.57 wt.%, 这比锂原子浓度为 25.0% 时体系的储氢能力提高了 2.5 个百分点, 做到更加紧凑的储氢. 另外, 通过热力学分析还证实了在常温 300 K, 115—250 atm 的条件下系统可以达到最大储氢比例, 这些数值计算结果表明, 在适当的稳定和压强下, 该二维体系的储氢均符合商业应用中的安全需要和美国能源部的要求 [16].

[1] Zheng H, Wang S Q, Cheng H M 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4852 (in chinese) [郑宏, 王绍青, 成会明 2005 物理学报 **54** 4852]
 [2] Zhang H Y, Peng J S, Wang Y H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2644 (in

chinese) [张海燕, 庞晋山, 王银海 2006 物理学报 **55** 2644]
 [3] Tang Y H, Lin L W, Guo C 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4197 (in chinese) [唐元洪, 林良武, 郭池 2006 物理学报 **55** 4197]

- [4] Schlapbach L, Züttel A 2001 *Nature* (London) **414** 353
- [5] Yoon M, Yang S, Hicke C 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 206806
- [6] Ataca C, Aktürk E, Ciraci S 2009 *Phys. Rev. B* **79** 041406(R)
- [7] Liu W, Zhao Y H, Li Y 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 2028
- [8] Klontzas E, Mavrandonakis A, Tylianakis E 2008 *Nano Lett.* **8** 1572
- [9] Deng W Q, Xu X, Goddard W A 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 166103
- [10] Sun Q, Jena P, Wang Q, Marquez M 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 9741
- [11] Durgun E, Ciraci S, Zhou W 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 226102
- [12] Chen G, Gong X G, Chan C T 2005 *Phys. Rev. B* **72** 045444
- [13] Ao Z M, Peeters F M 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 253106
- [14] Yoon M, Yang S, Wang E 2007 *Nano. Lett.* **7** 2578
- [15] Meng S, Kaxiras E, Zhang Z 2007 *Nano. Lett.* **7** 663
- [16] Lee H, Ihm J, Cohen M L 2009 *Phys. Rev. B* **80** 115412
- [17] Ao Z M, Peeters F M 2010 *Phys. Rev. B* **81** 205406
- [18] Yildirim T, Ciraci S 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 175501
- [19] Lowther J E 2005 *J. Phys.-Condensed Matt.* **17** 3221
- [20] Yang Z, Ni J 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 183109
- [21] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev. B* **136** 864
- [22] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev. A* **140** 1133
- [23] Kresse G, Hafner J 1994 *Phys. Rev. B* **49** 14251
- [24] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [25] Ceperley D M, Alder B J 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 566
- [26] Ataca C, Akturk E, Ciraci S, Ustunel H 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 043123
- [27] Okamoto Y, Miyamoto Y 2001 *J. Phys. Chem. B* **105** 3470
- [28] Ao Z M, Jiang Q, Zhang R Q 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 074307
- [29] Cabria I, Lopez M J, Alonso J A 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 204721
- [30] Kittel C 2005 *Introduction to Solid State Physics* 8th ed. (Wiley, New York)
- [31] Averill F W 1972 *Phys. Rev. B* **6** 3637
- [32] Brooks H 1953 *Phys. Rev.* **91** 1027
- [33] Henkelman G, Arnaldsson A, Jonsson H 2006 *Comput. Mater. Sci.* **36** 354
- [34] Chase M W, Davies C A, Downey J R, Frurip D J, McDonald R A, Syverud A N 1985 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **14** (Suppl. 1) 1260
- [35] Available online at <http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/pdfs/storage.pdf>

Study of the high hydrogen storage capacity on 2D Li+BC₃ complex*

Zhao Yin-Chang Dai Zhen-Hong[†] Sui Peng-Fei Zhang Xiao-Ling

(Computational Physics Laboratory, Institute of Opto-electronic Information Science and Technology, Yantai University, Yantai 264005, China)

(Received 24 January 2013; revised manuscript received 19 March 2013)

Abstract

First principle calculations predicted that Li atoms can be uniformly adsorbed on both sides of BC₃ sheet without clustering. After the coverage of adsorbed Li atoms approaches 33.3%, Li+BC₃ complex attains a largest hydrogen storage ability of 12.57 wt.%. Thermodynamic analysis confirms that at room temperature (300 K) and pressure in the range of 115—250 atm, Li+BC₃ complex can have the hydrogen storage capacity mentioned above. These values satisfy not only the DOE (U.S.) requirement but also the security needs in application.

Keywords: first principle, hydrogen storage, 2D Li+BC₃ complex

PACS: 73.22.Pr, 81.05.ue, 61.48.Gh, 71.15.Mb

DOI: 10.7498/aps.62.137301

* Project supported by the New Century Excellent Talents in University in Ministry of Education of China(Grant No. NCET-09-0867), and the Shandong Natural Science Foundation for Distinguished Young Scientists, China (Grant No. 2008JQ2).

[†] Corresponding author. E-mail: dzh@tsinghua.edu.cn; zhdai@ytu.edu.cn