

平板集热太阳热电器件建模及结构优化*

刘磊[†] 张锁良 马亚坤 吴国浩 郑树凯 王永青

(河北大学电子信息工程学院, 保定 071002)

(2012年7月11日收到; 2012年9月4日收到修改稿)

太阳能热电转换是光伏效应外另一种直接将太阳辐射转变为电能的途径, 近年来已经成为太阳能利用的热点之一。本文以 Bi_2Te_3 材料为基础构建平板集热太阳热电器件模型, 采用有限元法分析 AM1.5 辐射条件下器件温度分布情况, 并结合基于温度的物性参数计算集热比、热臂截面积与长度变化等因素对器件的开路电压、最大输出功率及转化效率的影响。研究发现: 集热比与热臂长度的变化对器件性能有显著影响, 热臂截面积的变化对器件转化效率影响相对较弱; 在这一模型中, 平板集热太阳热电器件的转化效率达到 1.56%。

关键词: 太阳能, 平板集热, 温差发电, 有限元

PACS: 88.40.fc, 02.70.-c

DOI: 10.7498/aps.62.038802

1 引言

随着能源危机的持续, 太阳能热电器件的研究已经成为太阳能利用的热点之一。太阳热电器件利用半导体材料的 Seebeck 效应通过太阳辐射实现温差发电, 较之于光伏器件热电器件的结构与制备工艺更简单, 具有低成本潜力^[1-5]。

在器件热臂两端实现较大的温差是对太阳能进行高效热电转化的关键之一。实际上在 AM1.5 辐射条件下, 利用现有热电材料在有限的尺寸下实现大温差是非常困难的。因此常采用聚光的方法增大辐射强度来实现较大的温差, 最早 Telkes^[6] 的工作就是采用这种办法, 近期文献 [7—10] 也均采取这一措施。但是聚光的方法使器件结构复杂化, 还需要定日跟踪系统, 增加了成本。另外一种途径是采用太阳能集热法, 如 Chen 研究小组的集热太阳热电器件的峰值转化效率达到了 4.6%^[11]。但是这一转化效率是将热电器件热臂冷端温度限制在 20 °C 的基础上得到的, 实际上热臂冷端温度的大小依赖于太阳辐射强度、器件结构以及环境条件, 将热臂冷端温度固定的做法使问题简单化。

在实际应用中, 针对不同负载热电器件的结构设计十分灵活, 因此采用计算机模拟的办法弄清太阳热电器件的结构因素, 对其性能的影响就显得非常必要。本文以 Bi_2Te_3 材料为基础构建平板式集热太阳热电器件模型。以器件实际工作环境为参考, 采用有限元法求解 AM1.5 辐射条件下器件温度分布情况。综合考虑集热比、热臂截面积与长度变化等因素对热臂温度的影响, 进而结合温度变化对材料电阻率、Seebeck 系数等性能参数的影响计算器件可实现的开路电压、最大输出功率及转化效率等性能参数, 为太阳热电器件研究工作提供有力参考。

2 模型与计算方法

2.1 模型

平板式集热太阳热电器件的结构模型如图 1 所示, 其功能部件主要包括集热板、热臂和热沉。集热板和热沉均需采用导热性能良好的材料, 这里采用廉价而性能较好的金属铝。热臂由承担热电转换功能的热电材料构成, 现有的半导体材料当中在常温附近以 Bi_2Te_3 合金的热电性能最优, 因此

* 国家自然科学基金(批准号: 61204079)、河北省自然科学基金(批准号: F2011201045)、河北省教育厅科学研究计划(批准号: Z2010119)和河北大学自然科学研究计划(批准号: 2009-171)资助的课题。

† 通讯作者。E-mail: beimingzy@126.com

本文选取 n 型和 p 型两种 Bi_2Te_3 合金组合构成一对热臂。为简单起见, 集热板、热臂和热沉的截面均设计为正方形, 图 1 中 l 为热臂长度, a 和 b 分别为热臂和集热板边长。在这一模型当中, 集热板厚度固定为 0.05 cm, 热沉边长保持与集热板相同, 厚度为 1 cm。

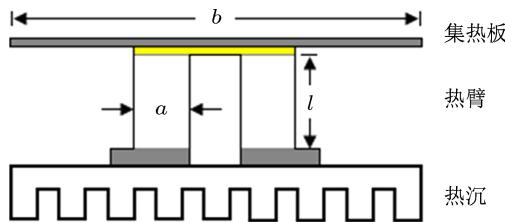


图 1 平板式集热太阳热电器件结构示意图

2.2 计算方法

在一定辐射条件下, 器件经热传导、对流和辐射等能量交换过程后在热臂两端形成稳定的温差。在热传导、对流和辐射这三种主要的能量交换过程中, 热对流过程对器件整体温度与热臂两端温差影响最大。为避免对流散热, 这里采用 Chen 等 [11] 的方法, 将整个热电器件置于透明真空腔体中, 进而提高热臂温差。此外, 这一温差的大小还取决于材料的性能参数、器件的几何结构和工作环境。本次模拟分析的辐射条件为 AM1.5 (1000 W/m²), 环境温度设定为 20 °C, 器件各部分材料物性参数采用依赖于温度变化的值 [12–16], 表 1 给出了常温下材料的参数值。依据上述条件, 对平板式集热太阳热电器件模型进行有限元分析, 得到器件各部的温度分布情况, 其中热臂上的温度分布情况直接影响热电器件的性能。

n, p 两条热臂输出的开路电压 V_{oc} 由 (1) 式计算获得:

$$V_{oc} = \int_{T_c}^{T_h} [S_p(T) - S_n(T)] dT, \quad (1)$$

其中 T_h 和 T_c 分别为热臂热端和冷端温度, $S_p(T)$ 和 $S_n(T)$ 为 p 型热臂和 n 型热臂依赖于温度 T 的 Seebeck 常数。热臂内电阻 R 由 (2) 式求得:

$$R = \int_0^l \frac{1}{A} (\rho_p[T(x)] + \rho_n[T(x)]) dx, \quad (2)$$

其中 $\rho_p[T(x)]$ 和 $\rho_n[T(x)]$ 为 p 型和 n 型热臂上 x 处依赖于温度的热阻率, 热臂上的温度分布函数 $T(x)$ 可由有限元分析得出, $A = a^2$ 为热臂截面积, l 为热

臂长度。最大输出功率 P_{max} ^[15] 为

$$P_{max} = V_{oc}^2 / 4R. \quad (3)$$

转化效率由 $\eta = P_{max} / P_{in}$ 确定, 其中 P_{in} 为太阳光入射功率。需要说明的是, 以上模拟计算基于如下假设与近似: 1) 忽略表面反射等光学损失, 入射光功率为定值 1000 W/m²; 2) 器件各部分的接触热阻、接触电阻及其他附加热阻、电阻值为零; 3) 热臂截面内温度、热流密度分布均匀; 4) 忽略热臂本身的焦耳热对其温度分布影响。

表 1 器件各部分材料常温下的物性参数 [12–16]

	n- Bi_2Te_3	p- Bi_2Te_3	Al
Seebeck 系数/ $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$	-174	225	—
电阻率/ $10^{-5} \cdot \Omega\cdot\text{m}^{-1}$	0.69	1.95	—
热导率/ $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	2.53	1.73	204
比热/ $\text{kg}\cdot\text{K}^{-1}$	544	544	900
密度/ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	7530	7530	2710
辐射率	0.85	0.85	0.85

3 结果与讨论

3.1 集热比对器件性能的影响

平板式集热太阳热电器件的集热比定义为 $C_{th} = b^2 / a^2$, 图 2 给出了当 $a = 1 \text{ cm}$, 热臂长度 l 分别为 0.3, 0.6, 1 和 2 cm 时集热比对热臂两端温差 ΔT 的影响, 图 3 为集热比对相应的热臂开路电压 V_{oc} 的影响。热臂两端温差 ΔT 为热臂热端温度 T_h 和冷端温度 T_c 之差, 开路电压 V_{oc} 由 (1) 式计算获得。由图 2 可知, 对于不同长度的热臂, 其两端温差 ΔT 都是一开始随集热比的增大而快速增大, 达到一定集热比后, ΔT 随集热比的增幅趋缓, 甚至出现负增长。以 l 为 2 cm 长的热臂为代表, 如图 2 所示: 在集热比 C_{th} 小于 30 左右时, ΔT 随集热比快速增大, C_{th} 超过 30 多倍后 ΔT 增幅放缓, C_{th} 达到 72 倍左右时 ΔT 达到最大, 为 83.9 °C, 此时 $T_h = 153.5$ °C, $T_c = 69.6$ °C, 此后, T_h 虽然随 C_{th} 的增大而进一步增大, 但 ΔT 呈现出缓慢降低的态势。这主要是由于集热比较低时, 由热传导集中的热能大于热辐射损失, 所以表现出 ΔT 随集热比增大而快速增大。随集热比进一步增大, 集热板面积过大使得热传导效率下降。同时辐射能量损失与集热板面积成正比, 集热板面积增大使辐射损失越来越大, 甚至占据主导地位。因此 ΔT 在集热比达到 30 倍后增长趋缓, 超过 72 倍后 ΔT 缓慢下降。

由(1)式计算得到的开路电压 V_{oc} 随集热比变化基本与 ΔT 变化趋势一致, 如图 3 所示. 这一结果表明, 在我们计算所得的热臂工作的温度范围内, 虽然材料 Seebeck 常数随温度有一定起伏, 但 ΔT 是决定热臂开路电压大小的关键因素, 而且并不是集热比越大 ΔT 就越大. 对于不同长度的热臂来说, 热臂越长度越大, 其最大 ΔT 和最大 V_{oc} 所对应的 C_{th} 越小.

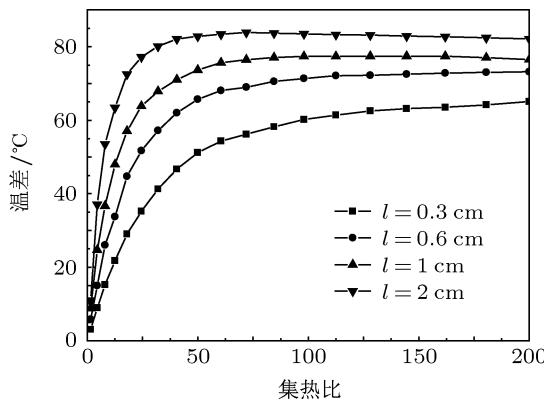


图 2 $a = 1, l = 0.3, 0.6, 1, 2$ cm 时热臂两端温差随集热比变化曲线

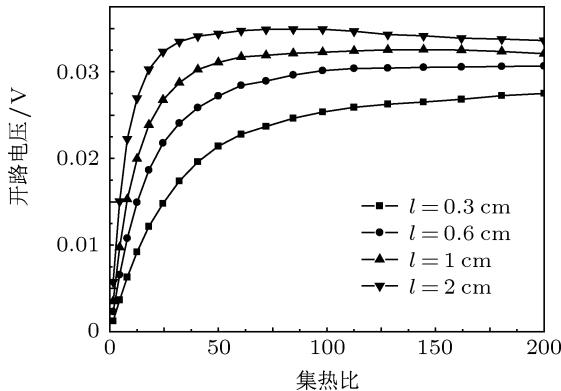


图 3 $a = 1, l = 0.3, 0.6, 1, 2$ cm 时热臂开路电压随集热比变化曲线

集热比的变化对器件最大输出功率和其对应的转化效率的影响分别由图 4 和图 5 给出. 与温差和开路电压的变化规律相似的是, 不同长度的热臂对应最大输出功率 P_{max} 随集热比 C_{th} 增大而增大, 当 C_{th} 达到一定程度后 P_{max} 随 C_{th} 增幅趋缓, 甚至随 C_{th} 增大而减小, 如图 4 所示. 仍以 l 为 2 cm 为例, 最大输出功率 P_{max} 的峰值出现在 50 倍左右, 大小为 0.048 W. 当 C_{th} 超过 50 倍后, 由于集热比增大

使热臂整体温度增大, Bi_2Te_3 材料电阻率随温度增大^[13], 导致热臂内阻 R 随集热比 C_{th} 增大, 而开路电压 V_{oc} 此时增幅有限, 甚至随 C_{th} 减小, 因此 P_{max} 随 C_{th} 进一步增大出现较明显的下降. 此外, 从图 4 还可看出, 臂长度 l 越大, 其 P_{max} 的峰值对应的 C_{th} 越小.

由于最大输出功率 P_{max} 不是随 C_{th} 单调增长, 同时热辐射损失越来越大, 因此热臂最大输出功率对应的转化效率在一定集热比下出现峰值, 如图 5 所示. 臂长 l 为 0.3, 0.6, 1 和 2 cm 时其转化效率峰值对应的集热比 C_{th} 分别为 32, 18, 12.5 和 8, 达到峰值后, 随 C_{th} 进一步增大转化效率快速下降. 其中 l 为 2 cm 的热臂在 C_{th} 为 8 时转化效率最大, 达到了 1.53%. 对比图 4 和图 5 发现, 对于同一长度的热臂, 其最大输出功率峰值与转化效率峰值所对应的集热比并不一致, 这与光伏器件不同. 如何兼顾输出功率与转化效率, 是平板式太阳热电器件结构设计过程中面临的问题.

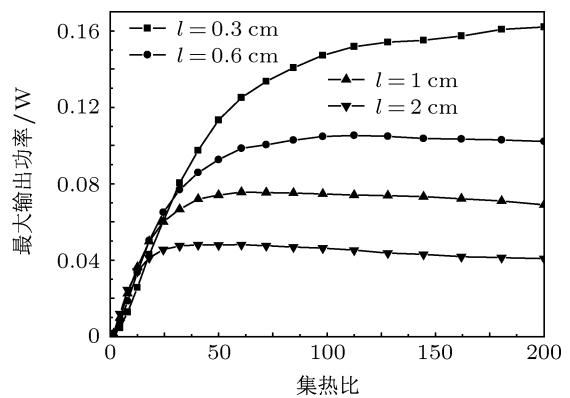


图 4 $a = 1, l = 0.3, 0.6, 1, 2$ cm 时最大输出功率随集热比变化曲线

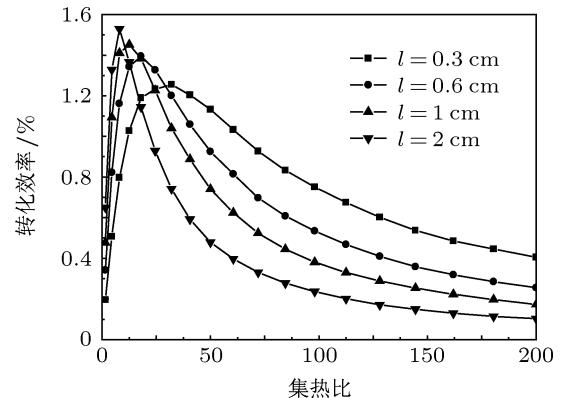


图 5 $a = 1, l = 0.3, 0.6, 1, 2$ cm 时最大输出功率对应转化效率随集热比变化曲线

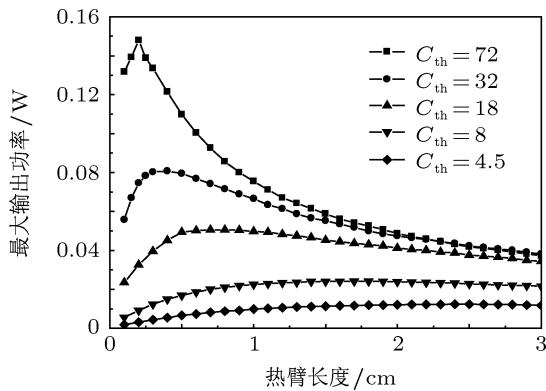


图 6 $a = 1 \text{ cm}$, $C_{\text{th}} = 72, 32, 18, 8, 4.5$ 时最大输出功率随热臂长度变化曲线

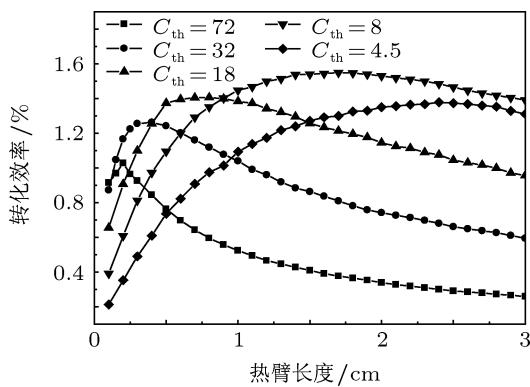


图 7 $a = 1 \text{ cm}$, $C_{\text{th}} = 72, 32, 18, 8, 4.5$ 时最大输出功率对应转化效率随热臂长度变化曲线

3.2 热臂长度对器件性能的影响

除了集热比外, 热臂本身的几何尺寸亦是影响器件性能的重要因素. 热臂长度的变化对器件性能的影响由图 6 和图 7 给出, 其中集热比 C_{th} 为 72, 32, 18, 8 和 4.5, 热臂边长 a 仍为 1 cm. 保持集热比不变时, 由有限元分析得到的结果显示温差 ΔT 随热臂长度 l 增大, 因此开路电压 V_{oc} 亦随之增大. 同时由(2)式计算所得热臂内阻 R 亦随 l 增大, 由此计算得最大输出功率 $P_{\text{max}} = V_{\text{oc}}^2/4R$ 随 l 的变化出现先增大而后减小的趋势, 如图 6 所示. 在热臂长度较短区域, 如在 l 小于 1 cm 的区域, 集热比 C_{th} 的改变对热臂的最大输出功率 P_{max} 有较大影响, 此时 C_{th} 越大 P_{max} 越大; 但随热臂长度增加 C_{th} 对 P_{max} 影响减弱, 如在 l 为 2—3 cm 的区域, C_{th} 为 72, 32 和 18 三条曲线所对应的 P_{max} 已经十分接近.

最大输出功率 P_{max} 所对应的转化效率 η 在同一 C_{th} 下随热臂长度 l 的变化趋势与 P_{max} 一致, 但是在热臂的不同长度范围内, C_{th} 对 η 的影响变得十分复杂, 如图 7 所示. 对比图 6 和图 7 发现, 在大

部分臂长范围内以 72 倍集热比的 P_{max} 最大, 但转化效率 η 却也是最低. 只有在臂长处于 0.3—0.7 cm 范围内, 同时集热比处于 18—32 之间时, 才能较好地兼顾最大输出功率与转化效率. 若单以转化效率而论, η 的最大值出现在 $C_{\text{th}} = 8, l = 1.7 \text{ cm}$ 处, 此时 P_{max} 为 0.025 W, η 达到 1.55%.

3.3 热臂截面积对器件性能的影响

前文在热臂截面积不变的基础上讨论了集热比与热臂长度对器件性能的影响, 以 C_{th} 在 8 倍左右, l 为 1.7 cm 附近所得到的转化效率最大, 下面是集热比与长度固定的情况下热臂截面积变化对器件性能的影响. 图 8 为 $C_{\text{th}} = 8, l = 1.7 \text{ cm}$ 时开路电压 V_{oc} 与工作电流 I 随热臂截面积的变化规律. 在固定的集热比与热臂长度下开路电压 V_{oc} 大小对热臂面积的变化并不敏感, 随热臂面积增大 V_{oc} 有小幅增长, 而工作电流 I 随热臂面积近似线性增大. 这是由于在集热比不变情况下, 热臂截面积和集热板面积的同时改变使得器件整体工作温度随之改变, 但热臂两端温差变化有限, 只随热臂面积增大而略有增大, 导致 V_{oc} 增长有限. 由(2)式知, 热臂电阻 R 与其截面积成反比, 因此在 V_{oc} 起伏较小的情况下工作电流 $I = V_{\text{oc}}/2R$ 与截面积的大小近似成正比例关系.

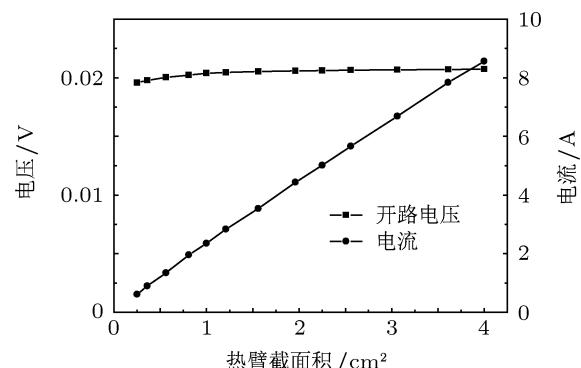


图 8 $l = 1.7 \text{ cm}$, $C_{\text{th}} = 8$ 时开路电压和工作电流随热臂截面积变化曲线

最大输出功率 P_{max} 随热臂面积的变化规律与工作电流 I 相似, 均是由热臂电阻随截面积减小造成, 如图 9 所示. 与 P_{max} 不同, 转化效率 η 随热臂截面积增大而缓慢减小, 热臂截面积为 0.25 cm^2 时转化效率达到了 1.56%. 这是由于集热比不变, 热臂面积增大使辐照总量增加, 导致器件整体温度上升, 又辐射损失与温度的四次方成正比, 因此在热

臂截面积增大的情况下, 辐射损失也增大, 使热电转化效率下降.

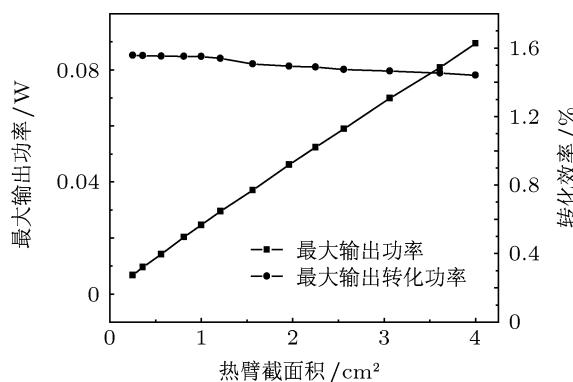


图 9 $l = 1.7 \text{ cm}$, $C_{\text{th}} = 8$ 时最大输出功率和转化效率随热臂截面积变化曲线

本模型计算得到的平板式集热太阳热电器件转化效率不超过 2%, 小于 Cheng 等^[11] 所报道的 4.6%, 也低于其他相关研究的预测^[9,10,17]. 主要原因在于, 一方面我们没有对热臂冷端温度进行限定, 而是将环境温度设置为 20 °C, 热臂冷端温度跟据集热比与热臂尺寸的变化而变化, 并不总为定值; 另一方面没有采用材料物性参数的最优值, 而是采用基于温度变化的物性参数进行计算, 这样做与实

际情况更为接近. 目前国内外各种体系与结构的热电材料的研究发展非常快, 材料的热电优值有望大幅提高^[18–29]; 在此基础上如果热沉系统能采用流体散热, 那么平板集热式太阳热电器件的转化效率将进一步提高, 有希望成为廉价而高效的新一代太阳电源器件.

4 结 论

以 Bi_2Te_3 材料为热臂构建了平板式集热太阳热电器件模型. 通过有限元分析发现在 AM1.5 辐射条件下集热比与热臂长度对热臂两端温差、最大输出功率与转化效率影响最大. 热臂尺寸不变时, 最大输出功率与转化效率随集热比先增大后减小, 但两者最大值对应的集热比并不一致. 集热比不变的情况下, 最大输出功率与转化效率随热臂长度变化趋势一致, 且存在最佳热臂长度. 集热比与热臂长度一定时, 最大输出功率随热臂截面积近似线性增长, 但热臂面积变化对开路电压影响不大, 而转换效率随热臂面积增大呈缓慢降低态势. 该模型下得到的最大转化效率不低于 1.56%, 在改进热沉散热和提高材料热电性能的基础上这一转化效率还有大幅提升的空间. 以上结果对于太阳能热电应用技术具有理论指导意义.

- [1] Rowe D M 2006 *Thermoelectrics Handbook Nano to Macro* (1st Edn.) (New York: Taylor & Francis) p512
- [2] Snyder G J, Toberer E S 2008 *Nature Materials* **7** 105
- [3] Mills D 2004 *Solar Energy* **76** 19
- [4] Luque A, Hegedus S 2003 *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering* (Chichester: Wiley) p11
- [5] Roeb M, Muller-Steinhagen H 2010 *Science* **329** 773
- [6] Telkes M 1954 *J. Appl. Phys.* **25** 765
- [7] Amatya R, Ram R 2010 *J. Electron. Mater.* **39** 1735
- [8] Mgbemene C A, Duffy J, Sun H W, Onyegebu S O 2008 *ASME 2nd International Conference on Energy Sustainability collocated with the Heat Transfer* Jacksonville, USA, August 10–14, 2008 p423
- [9] Li P, Cai L L, Zhai P C, Tang X, Zhang Q Z, Niino M 2010 *J. Electron. Mater.* **39** 1522
- [10] Zhao Z L, Xu L Z, Yang T Q, Cui Q H 2010 *Acta Energiae Solaris Sinica* **31** 620 (in Chinese) [赵在理, 徐林志, 杨天麒, 崔清华 2010 太阳能学报 **31** 620]
- [11] Kraemer D, Poudel B, Feng H P, Caylor C J, Yu B, Yan X, Ma Y, Wang X W, Wang D Z, Muto A, Menneth M, Mcenaney K, Chiesa M, Ren Z F, Chen G 2011 *Nature Material* **10** 532
- [12] Dheepa J, Sathyamoorthy R, Velumani S 2007 *J. New Mater. Electrochem Sys.* **10** 3
- [13] McEnaney K 2010 *M. S. Dissertation* (Cambridge: Massachusetts Institute of Technology)
- [14] Fan P, Cai Z K, Zheng Z H, Zhang D P, Cai X M, Chen T B 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 098402 (in Chinese) [范平, 蔡兆坤, 郑壮豪, 张东平, 蔡兴民, 陈天宝 2011 物理学报 **60** 098402]
- [15] Rowe D M 1995 *Handbook of Thermoelectrics* (1st Edn.) (New York: CRC Press) p191
- [16] Jiang M B, Wu Z X, Zhou M, Huang R J, Li L F 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 7314 (in Chinese) [蒋明波, 吴智雄, 周敏, 黄荣进, 李来风 2010 物理学报 **59** 7314]
- [17] Liu Y S, Gu M A, Yang J J, Shi Q G, Gao T, Yang J H, Yang Z L 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 7369 (in Chinese) [刘永生, 谷民安, 杨晶晶, 石奇光, 高滔, 杨金焕, 杨正龙 2010 物理学报 **59** 7369]
- [18] Yang M J, Shen Q, Zhang L M 2011 *Chin. Phys. B* **20** 106202
- [19] Zhang X, Ma X Y, Zhang F P, Wu P X, Lu Q M, Liu Y Q, Zhang J X 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 047201 (in Chinese) [张忻, 马旭颐, 张飞鹏, 武鹏旭, 路清梅, 刘燕琴, 张久兴 2012 物理学报 **61** 047201]
- [20] Chen S S, Wang S F, Liu F Q, Yan G Y, Chen J C, Wang J L, Yu W, Fu G S 2012 *Chin. Phys. B* **21** 087306
- [21] Peranio N, Eibl O, Nurnus J 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 114306
- [22] Du B L, Xu J J, Yan Y G, Tang X F 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 018403 (in Chinese) [杜保立, 徐静静, 鄢永高, 唐新峰 2012 物理学报 **61** 098402]
- [23] Fan P, Zheng Z H, Liang G X, Zhang D P, Cai X M 2010 *Acta Phys.*

- Sin.* **59** 1243 (in Chinese) [范平, 郑壮豪, 梁广兴, 张东平, 蔡兴民 2010 *物理学报* **59** 1243]
- [24] Zhang Y Q, Shi Y, Pu L, Zhang R, Zheng Y D 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5198 (in Chinese) [张轶群, 施毅, 潘林, 张荣, 郑有炓 2008 *物理学报* **57** 5198]
- [25] Ren G Z, Liu Y, Ma H A, Su T C, Lin L J, Deng L, Jing Y P, Zheng S Z, Jia X P 2011 *Chin. Phys. Lett.* **28** 048401
- [26] Zhu P W, Imai Y, Isoda Y, Shinohara Y, Jia X P, Zou G T 2005 *Chin. Phys. Lett.* **22** 2103
- [27] Zhang Y, Wang X L, Yeoh W K, Zeng R K, Zhang C 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 031909
- [28] Zhang Y L, Mehta R J, Belley M, Liang H, Ganpati R, Theodorian B T 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 193113
- [29] Wang W, Huang Q H, Jia F L, Zhu J 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 615

Modelling and structure optimization of flat-panel thermal concentrated solar thermoelectric device*

Liu Lei[†] Zhang Suo-Liang Ma Ya-Kun Wu Guo-Hao
Zheng Shu-Kai Wang Yong-Qing

(College of Electronic and Information Engineering, Hebei University, Baoding 071002, China)

(Received 11 July 2012; revised manuscript received 4 September 2012)

Abstract

Solar thermoelectric conversion is another way to convert solar radiation directly into electricity besides photovoltaic technology, and has become a new hot spot of solar energy utilization in recent years. In this paper a model of flat-panel thermal concentrated solar thermoelectric device is built based on the material of Bi_2Te_3 . And finite element analysis is used to analyze the temperature distribution of the device under AM1.5 illumination. Furthermore, the influences of thermal concentration, cross section area and length of thermal legs on open voltage, maximum output power and conversion efficiency of the device are calculated based on temperature-dependent physical parameters. The results indicate that thermal concentration and length of thermal legs have a significant influence on device performance, while the cross section area changes the conversion efficiency of device relatively weakly, and the conversion efficiency of the device reaches 1.56% in this model.

Keywords: solar energy, flat-panel thermal concentration, thermoelectric power generation, finite element

PACS: 88.40.fc, 02.70.-c

DOI: 10.7498/aps.62.038802

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61204079), the Natural Science Foundation of Hebei Province, China (Grant No. F2011201045), the Research Project of Education Bureau of Hebei Province, China (Grant No. Z2010119) and the Natural Science Research Project of Hebei University, China (Grant No. 2009-171).

† Corresponding author. E-mail: beimingzy@126.com