

元素替代对 LiNH_2 储氢材料释氢能力影响的 第一性原理研究^{*}

张 辉^{1)†} 戚克振¹⁾ 张国英¹⁾ 吴 迪¹⁾ 朱圣龙²⁾

1) 沈阳师范大学物理科学与技术学院 沈阳 110034)

2) 中国科学院金属研究所金属腐蚀与防护国家重点实验室 沈阳 110016)

(2008 年 10 月 13 日收到, 2009 年 2 月 3 日收到修改稿)

采用第一性原理赝势平面波方法, 研究了元素替代对 LiNH_2 释氢能力影响及作用机理. 计算给出了结合能、电子态密度、电荷布居, 分析了结构的稳定性和原子间的成键情况. 结果表明: 金属 Ca, Na, Al 替代 LiNH_2 部分 Li 时, 可以使 N—H 键有所减弱. Mg, Al 同时替代 Li 时, 效果最好. 在 $\text{Li}(\text{Mg})\text{NH}_2$ 中, 非金属元素 B, C, P 替代 N 时, C 的效果最好. 预测 Mg, Al, C 共同替代时, 会得到的一种较低释氢温度的储氢材料.

关键词: LiNH_2 储氢材料, 密度泛函理论, 元素替代行为, 释氢能力

PACC: 8640K, 7115M

1. 引 言

氢是一种理想的绿色新能源, 对氢能源的开发利用已成为世界性的重要课题. 氢的储存和安全管理已日益重要^[1]. 2002 年, Chen 等人^[2]提出 Li_3N 可以大量可逆吸放氢, 从而引发了众多学者对 Li-N-H 作储氢材料的研究. 氮化锂的储氢反应方程为



理论上该反应总的储氢量为 10.4 wt%. 其中, 后一步反应储氢量为 6.5 wt%, 在 200—320 °C 放氢量是 6.3 wt%. 可见 Li-N-H 储氢材料具有较高的储氢量和较温和的释氢条件. 国际能源组织提出的汽车燃料电池用储氢材料性能满足的目标是释氢温度低于 100 °C, 可逆储氢容量 2010 年达到 6.0 wt%, 2015 年达 9.0 wt%. 因此 Li-N-H 作为储氢材料还要进一步提高材料的储氢量和降低材料释氢反应温度.

LiNH_2 作为储氢材料, 其释氢温度还是相对较高. 为了改善 LiNH_2 储氢性能, 降低其释氢反应温度, 人们尝试用其他金属替代部分 Li, 形成 $\text{Li}(M)\text{NH}_2$ ($M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Na}, \text{Al}$ 等). 如 Nakamori 和 Orimo^[3] 将 LiNH_2 中部分 Li 用 Mg 替代, 发现释氢温度降低

了大约 50 °C. 当 30% 的 Li 被 Mg 取代后, 开始释氢温度降低了大约 100 °C. 既然部分 Li 被 Mg 取代可以降低释氢反应温度, 那么如果 Li 完全被 Mg 取代的化合物 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 体系的释氢温度会不会更低呢? Xiong 等人^[4] 研究发现 LiH 和 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 比率为 2:1 的混合物储氢性能较好, 它在 100 °C 下即开始反应, 150—250 °C 范围内释氢质量分数超过 5%. Leng 等^[5] 将 LiH 和 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 以 8:3 混合, 发现反应从 140 °C 开始, 190 °C 为释氢高峰, 释氢量达 7%, 可见 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 的释氢性能也不很理想. 于是人们利用碱金属和碱土金属的氢化物替代氮化锂开展研究. Xiong 等人^[6] 报道 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2 + \text{NaH}$ 在 100 °C 开始放氢, 160 °C 为释氢高峰. Liu 等人^[7] 研究发现 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{CaH}_2$ 开始放氢为 50 °C. 但与 $\text{LiNH}_2 + 2\text{LiH}$ 系相比, 用碱金属和碱土金属的氢化物替代氮化锂可以降低释氢反应温度, 它们的放氢量又不是很理想. 要想得到具有较低释氢温度和较高储氢量的 M-N-H 系储氢材料, 必须对该系的储放氢机理及元素替代行为进行综合研究.

Jin 和 Wu^[8] 提出降低 LiNH_2 反应温度有两个标准: N-H 之间的键能和系统的金属性, 该标准成功地解释了 Mg 替代 LiNH_2 中 Li 时, 释氢反应温度降低

^{*} 国家高技术研究发展计划(批准号: 2009AA05Z105), 辽宁省教育厅科学研究计划(批准号: 2008S345, 2008511, 2007T165)资助的课题.

[†] E-mail: Huizhangking@sina.com

的实验事实, Orimo 等人^[9]通过第一性原理得出了 LiNH_2 的电子学特征, 发现 Mg 替代 LiNH_2 中的 Li 减弱了 N-H 原子之间的结合力导致释氢温度降低. 目前对 LiNH_2 系储氢材料的理论研究正在展开, 相关元素的替代计算工作也不少, 但对多种元素共同替代行为研究目前还未见报道.

本文将应用基于密度泛函的第一性原理方法, 研究合金元素 Mg, Al, Ca, Na, P, B, C 的替代或共同替代对 LiNH_2 系储氢材料储氢性能的影响. 材料的成分往往决定其性能, 成分替代对改变材料释氢温度有很大作用. 明确替代元素的作用机理可以优化掺杂剂种类及掺杂过程, 提高储氢材料的性能, 为研制释氢温度低, 储放氢量大的储氢材料提供理论基础. 这些研究结果对 Li-N-H 系储氢材料的设计和优化具有重要意义.

2. 计算模型与理论方法

2.1. 晶体结构

LiNH_2 是一种具有体心立方结构的储氢合金, 空间群为 $I-4$, 点阵常数为 $a = b = 5.037 \text{ nm}$, $c = 10.278 \text{ nm}$, 夹角 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. 其中 Li1 占 2a 位 (0.0000, 0.0000, 0.0000), Li2 占 2c 位 (0.0000, 0.5000, 0.2500) 和 Li3 占 4f 位 (0.0000, 0.5000, 0.0042), N 占 8g 位 (0.2284, 0.2452, 0.1148), H1 占 8g 位 (0.2260, 0.1490, 0.1720), 和 H2 占 8g 位 (0.3080, 0.3590, 0.1140). 图 1(a) 给出了 LiNH_2 的晶胞结构. 为了解决 LiNH_2 中 Mg, Al 原子的占位和原子替代个数问题, 建立了超晶胞 $1 \times 1 \times 1$ 结构模型.

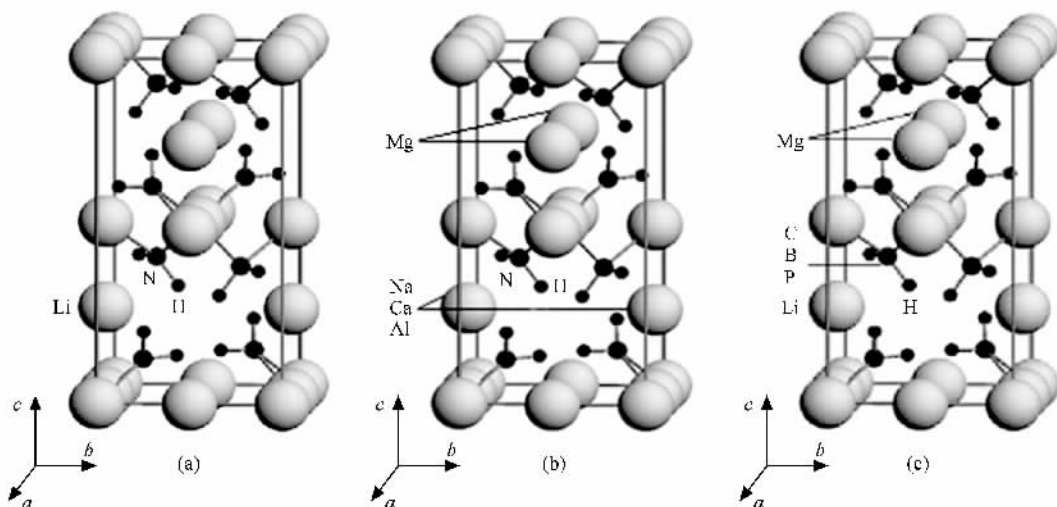


图 1 LiNH_2 及元素替代后体系的原子结构模型 (a) LiNH_2 (b) $\text{Li}(\text{Mg}, \text{Al}, \text{Ca}, \text{Na})\text{NH}_2$ (c) $\text{Li}(\text{Mg})(\text{C}, \text{B}, \text{P})\text{H}_2$

Mg, Al 原子取代不同格位的 Li 原子时, 对体系的能量进行比较, 总能最低的时候, 也就是最有可能形成的体系, 便可以确定 Mg, Al 原子占据的位置. Mg 替代 2c 格位的一个 Li 原子, Al 替代 2c 格位的一个 Li 原子, 如图 1(b) 可得到 Al 的 1/8 分数掺杂, Mg 的 1/8 分数掺杂. Mg 和非金属替代时, 如图 1(c) Mg 的位置不变, C, B, P 分别替代 8g 位的一个 N 原子.

2.2. 理论方法

计算采用 CASTEP 软件包完成^[10]. CASTEP 是基于密度泛函理论的第一性原理赝势平面波方法, 采用周期性边界条件, 晶体波函数由平面波基组展

开^[11]. 计算时, 交换关联能采用广义梯度近似 (GGA)^[12], 赝势为倒易空间表述的超软 (ultrasoft) 赝势^[13]. 动能截断点取 340.0 eV, K 点网格数取 $5 \times 5 \times 2$, 总能计算采用自洽迭代 (SCF) 方法, 自洽计算应用 Pulay 密度混合法^[14], 并应用基集修正^[15]. 各项计算之前, 先用 BFGS 方法^[16]进行几何优化, 以求得它们的局域最稳定结构. 自洽计算时, 体系总能量的收敛值取 $1.0 \times 10^{-5} \text{ eV/atom}$, 作用于每个原子上的力低于 0.03 eV, 公差偏移小于 $1.0 \times 10^{-3} \text{ \AA}$, 应力偏差小于 0.05 GPa. 计算中各原子外层电子的电子组态分别为 H 1s, Al $3s^2 3p$, Mg $3s^2$, N $2s^2 2p^3$, Li 2s, Ca $4s^2$, Na $3s^1$.

3. 结果及分析

3.1. 结合能

结合能对于分析材料的稳定性有着重要意义 ,晶体的结合能可以用来表征晶体的键合强度 ,比较晶体结合力 .晶体结合能定义为

$$E_b = (E_n - E_{\text{tot}}) / n ,$$

式中 E_{tot} 为晶体的总能量 , E_n 为组成这块晶体的原子处于自由状态时的总能量 , n 为晶体中的原子数目 .

表 1 给出了各个系统的结合能 ,其中 LiNH_2 结合能为 4.8446 eV/atom ,在各个系统中最大 ,最稳定 .元素替代后的各个系统的结合能都有不同程度的降低 ,说明系统都变得不稳定了 ,即替代使 LiNH_2 得到了活化 ,有利于氢的释放 .

表 1 系统的结合能和总能

体系	总能量/eV	结合能/eV·atom ⁻¹
LiNH_2	-3967.6115	4.8446
$\text{Li}(\text{Mg})\text{NH}_2$	-5540.7983	4.7583
$\text{Li}(\text{Mg},\text{Ca})\text{NH}_2$	-5566.5230	4.7584
$\text{Li}(\text{Mg},\text{Na})\text{NH}_2$	-5868.0960	4.7568
$\text{Li}(\text{Mg},\text{Al})\text{NH}_2$	-4618.4490	4.7669
$\text{Li}(\text{Mg}),\text{N}(\text{B})\text{H}_2$	-4557.4626	4.6802
$\text{Li}(\text{Mg}),\text{N}(\text{C})\text{H}_2$	-4636.5491	4.7884
$\text{Li}(\text{Mg}),\text{N}(\text{P})\text{H}_2$	-4660.9712	4.6498

3.2. 态密度

态密度反映了单位能量间隔内电子可能的状态数 ,对于分析材料中原子间成键和材料特性有重要的意义 .为了分析替代元素对 LiNH_2 电子结构的影响 ,计算了 LiNH_2 , $\text{Li}(\text{Mg},\text{Al})\text{NH}_2$ 和 $\text{Li}(\text{Mg}),\text{N}(\text{C})\text{H}_2$ 的总态密度 (DOS) 及相应原子的分波态密度 (PDOS) .图 2 是 LiNH_2 的总态密度和各元素的分波态密度 (绘图时以费米能级能量为能量零点) ,可以看出 LiNH_2 的能带结构存在价带和导带 ,在 0 eV 到 3 eV 之间 ,存在带隙 ,费米能级处于价带顶 ,具有典型的非金属特征 .在费米能级以下的成键区内 ,态密度大部分来自 H-1s ,N-2p ,Li-2p 和 Li-2s 轨道 .在 LiNH_2 的总体态密度中有三个成键峰 ,在费米能级下 , -6.5 eV 到 -5 eV 之间 ,H-1s 和 N-2p 态密度有

明显的共振 ,H-1s 和 N-2p 杂化共同贡献较低的成键峰 .在 -3 eV 到 -1.5 eV 之间的成键峰主要是 H-1s ,Li-2p ,N-2p ,N-2s 共同杂化贡献较高的成键峰 . -1.5 eV 到 0 eV 之间最高的成键峰 ,主要是 Li-2s ,Li-2p 和 N-2p 杂化共同贡献的 .N—H 键主要是 H-1s 和 N-2p 电荷相互杂化作用的结果 .N—Li 键主要来自 N-2p 和 Li-2p 态 ,Li-2s 态的电荷杂化作用的结果 .在费米能级以上的非键区态密度 ,主要来自 H-1s ,Li-2s ,Li-2p 轨道的贡献 .

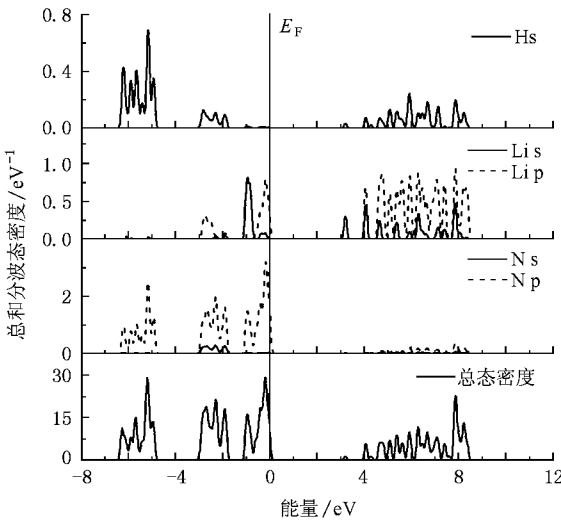


图 2 LiNH_2 的总态密度及 Li , N , H 的分波态密度

从图 3 $\text{Li}(\text{Mg},\text{Al})\text{NH}_2$ 的总态密度和各分波态密度图可以看出 ,Mg ,Al 同时替代 LiNH_2 中部分 Li 时 , $\text{Li}(\text{Mg},\text{Al})\text{NH}_2$ 费米能级进入导带 ,表现出一定的金属性 .在 -5 eV 到 -8 eV 之间 ,Li-2p ,N-2p ,Mg-3s ,Al-3p 轨道相互杂化作用成键 .在 -9 V 到 -11 eV

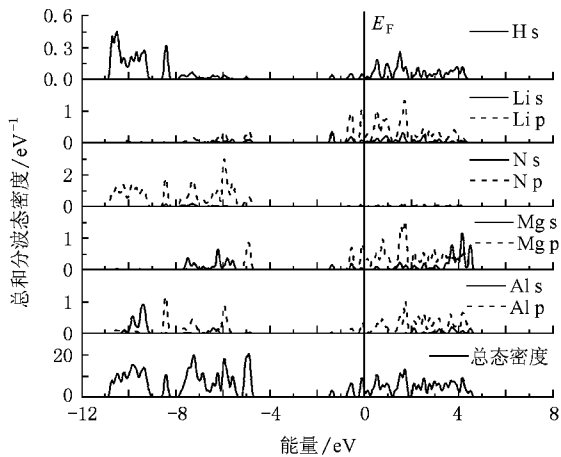


图 3 $\text{Li}(\text{Mg},\text{Al})\text{NH}_2$ 的总态密度及 Li , Mg , Al , N , H 的分波态密度

之间 H-1s ,N-2p ,Al-3s 共同杂化作用 ,形成下一个成键峰.在 - 8 eV 到 - 9 eV 之间 H-1s ,N-2p ,Al-3p 共同杂化作用 ,形成了第三个成键峰.

从图 4Li(Mg)N(C)H₂ 的总态密度和各分量态密度图可以看出 ,Mg ,C 同时替代 LiNH₂ 中部分 Li 和 N 时 ,Li(Mg)N(C)H₂ 的费米能级处于原 LiNH₂ 能隙的中央 ,且在此处形成了一个新的成键峰 ,类似于半导体材料的受主能级 ,这一能级增大了 Li(Mg)N(C)H₂ 的金属性.与 LiNH₂ 的电子态密度图相比 ,原 LiNH₂ 能隙中央的成键峰主要是由 Mg ,C 杂化形成的.这样 Mg 和 C 同时替代导致 Li(Mg)N(C)H₂ 晶体态密度曲线的能隙变窄.由于 E_F 能级处的价电子数 N(E_F)与电子最高占有能级 HOMO 与最低空轨道能级 LUMO 的差值(即 HOMO-LUMO 能隙 ΔE_{H-L})的大小可被用来表征晶体或团簇结构稳定性的高低 ,N(E_F)越小^[17]或 HOMO - LUMO 能隙 ΔE_{H-L} 越大^[18] ,则晶体或团簇结构稳定性越高 ,因此 LiNH₂ 由于元素替代 E_F 处电子浓度 N(E_F)的增加和能隙的变窄 ,导致 Li(Mg ,Al)NH₂ 和 Li(Mg)N(C)H₂ 晶体结构稳定性相对于 LiNH₂ 体系大幅降低 ,说明 Al ,

原子的替代可以提高 LiNH₂ 的释氢能力.

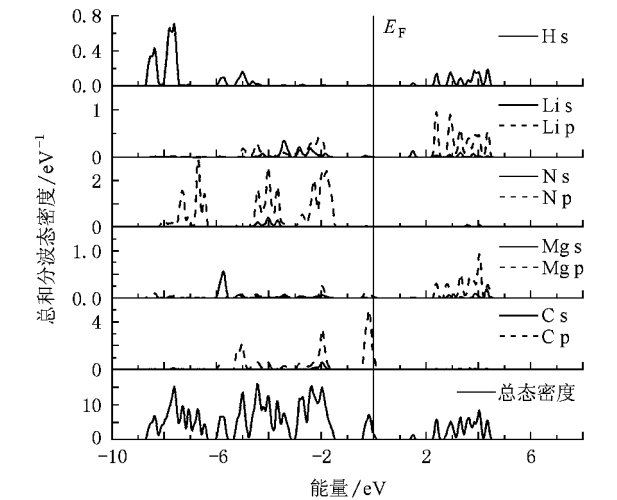


图 4 Li(Mg)N(C)H₂ 的总态密度及 Li ,Mg ,C ,N ,H 的分波态密度

3.3. 密集数(电荷布居)

态密度能够分析原子间成键的情况 ,并且能够积分出电子的数目从而确定电子在每个原子轨道上的分布情况.但是对于原子间成键的强弱难以定量说明 ,所以我们进行电荷布居分析 ,根据电荷布居的

数值来判定成键的强弱.

表 2 给出了各个系统中 Li—N 原子间的电荷布居数 ,N—H 原子间单位键长上的电荷布居数. Li—N 间的电荷布居为 0.095 ,N—H 间单位键长上的电荷布居为 0.800 nm⁻¹ ,N 和 H 之间电荷密度重叠较大 ,表现为强共价键. LiNH₂ 中部分 Li 被 Mg 取代形成 Li(Mg)NH₂ ,或被 Mg ,Ca ;Mg ,Na ;Mg ,Al 同时取代形成 Li(Mg ,Ca)NH₂ ,Li(Mg ,Na)NH₂ ,Li(Mg ,Al)NH₂ ,从表 2 可见各体系的 N—H 单位键长的电荷布居数与 LiNH₂ 中 N—H 的单位键长的电荷布居数相比都有所减小 ,且 Li(Mg ,Al)NH₂ 的 N—H 单位键长的电荷布居数最小 ,为 0.539 nm⁻¹ . LiNH₂ 部分 Li 被 Mg ,N 分别被(B ,P ,C)同时替代时得到 Li(Mg)N(B ,P ,C)H₂ ,从表 2 可以看出 ,在非金属替代中 ,C 元素替代时 ,N—H 单位键长的电荷布居数最小 ,为 0.7371 nm⁻¹ ,也就是 N—H 键的作用最弱. 总之 ,在所有的元素替代中 ,Mg ,Al 元素同时替代时 ,N—H 单位键长的电荷布居数最小 ,说明 N—H 键的作用最弱 ,最有利于释氢. 元素的电负性愈大 ,非金属性也愈强 ,导致吸引电子的倾向愈大. Mg ,Al 原子的电负性较大 ,吸引电子导致 N 贡献给 H 的电荷减少 ,于是 N—H 间的电荷重叠数减少 ,降低 N—H 键间的相互作用 ,达到降低释氢温度的目的.

表 2 每一体系中原子间的密集数		
体系	Li—N 间密集数	N—H 原子间单位键长上的密集数
LiNH ₂	0.095	0.800
Li(Mg)NH ₂	0.190	0.746
Li(Mg ,Ca)NH ₂	0.176	0.759
Li(Mg ,Na)NH ₂	0.198	0.792
Li(Mg ,Al)NH ₂	0.213	0.539
Li(Mg) ,N(B)H ₂	0.203	0.808
Li(Mg) ,N(C)H ₂	0.193	0.737
Li(Mg) ,N(P)H ₂	0.234	0.795

3.4. 计算结果与实验对照

Lu 等^[19] ,机械球磨合成 Li-Mg-Al-N-H(Al : LiNH₂ :MgH₂ 混合物的摩尔比率为 2 :6 :3)系统储氢材料 ,并且加入 4wt% 的 TiCl₃ 催化剂 ,该系统在 100 ℃开始吸放氢 ,并且在 200 ℃时反应加速. 可见 ,Mg ,Al 掺杂有效促进 LiNH₂ 的反应过程 ,加速了 LiNH₂ 的分解和降低其释氢温度. 本文计算结果显

示 Mg , Al 同时替代 LiNH_2 中部分 Li 时 , N—H 的单位键长的电荷布居数明显减小 ,为 0.539 nm^{-1} , N—H 键强度减弱 .该结论与上述实验结果完全一致 ,即 Mg , Al 是良好的掺杂剂 ,能有效促进 LiNH_2 的解氢动力学过程 .另外 $\text{Li}(\text{Mg})\text{N}(\text{C})\text{H}_2$ 系统与 LiNH_2 相比 , E_{F} 处电子浓度 $N(E_{\text{F}})$ 的增加和 HOMO-LUMO 能隙的变窄 ,都会导致 LiNH_2 体系结构稳定性大幅降低 .因此 ,我们预测同时掺杂适量的 Mg , Al , C 元素 ,会降低 Li-N-H 系储氢材料的释氢 .

4. 结 论

基于上面对 LiNH_2 和 LiNH_2 中 Li 或 N 被其他元素替代的各个系统的电子结构计算与分析 ,得出以下几点结论 :

1. 金属 Ca , Na , Al 分别替代 $\text{Li}(\text{Mg})\text{NH}_2$ 中部分

Li 时 ,可以使得 N—H 间单位键长上的平均电荷重叠数降低 ,减弱 N—H 键的作用 ,且得出 Mg , Al 同时掺杂时的效果最好 .可见元素替代可以降低放氢温度 .

2. 非金属 C , P , B 分别替代 $\text{Li}(\text{Mg})\text{NH}_2$ 中部分 N 时 ,可以使得 N—H 间单位键长上的平均电荷重叠数降低 ,减弱 N—H 键的作用 ,降低放氢温度 .其中 C 替代时效果最好 ,在非金属替代中 , $\text{Li}(\text{Mg})\text{N}(\text{C})\text{H}_2$ 系统的放氢温度最低 .

3. 电负性较大的 Mg , Al 金属元素替代 LiNH_2 中 Li 时 , Mg , Al 金属元素的电负性大 ,导致吸引电子的倾向愈大 , N 贡献给 H 的电荷减少 , N—H 间的电荷重叠数减少 ,降低 N—H 键间的相互作用 ,可以降低放氢温度 .

总之 ,预测在 LiNH_2 中 ,通过同时掺杂适量的 Mg , Al , C 元素 ,可以制备出具有较低的释氢温度的储氢材料 .

- [1] Wang G S , Cao M Z , Shan H , Chen J Z , Wang J Q 2002 *Acta Phys. sin.* **32** 4 (in Chinese) [汪根时、曹明中、单 辉、陈济舟、王俊桥 1987 物理学报 **32** 4]
- [2] Chen P , Xiong Z T , Luo J Z , Lin J Y , Tan K L 2002 *Nature* **420** 302
- [3] Nakamori Y , Orimo S 2004 *Mater. Sci. Eng. B* **108** 48
- [4] Xiong Z T , Wu G T , Hu J J , Chen P 2006 *Journal of Alloys and Compounds* **417** 190
- [5] Leng H Y , Ichikawa T , Hino S , Hanada N , Isobe S , Fujii H 2004 *Journal of Physical Chemistry B* **108** 8763
- [6] Xiong Z T , Hu J J , Wu G T , Chen P 2005 *Journal of Alloys and Compounds* **395** 209
- [7] Liu Y F , Xiong Z T , Hu J J , Wu G T , Chen P 2006 *Journal of Power Sources* **159** 135
- [8] Jin H M , Wu P 2005 *Applied Physics Letters* **87** 181917
- [9] Orimo S , Nakamori Y , Kitahara G , Miwa K , Ohba N , Noritake T , Towata S 2004 *Applied Physics A* **79** 1765
- [10] Segall M D , Lindan P L D , Probert M J , Pickard C J , Hasnip P J , Clark S T , Payne M C 2002 *J. Phys. : Condens Matter* **14** 2717
- [11] Liu Z M , Cui T , Ma Y M , Liu B B , Zou G T 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 8 (in Chinese) [刘志明、崔 田、马琰铭、刘冰冰、邹广田 2007 物理学报 **56** 8]
- [12] Marlo M , Milman V 2000 *Phys. Rev. B* **62** 2899
- [13] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [14] Hammer B , Hansen L B , Norkov J K 1999 *Phys. Rev. B* **59** 7413
- [15] Francis G P , Payne M C 1990 *J. Phys. : Condens Matter* **2** 4395
- [16] Monkhorst H J , Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [17] Imai Y , Mukaida M , Tsunoda T 2000 *Intermetallics* **8** 381
- [18] Wang J , Wang G , Zhao J 2002 *Phys. Rev. B* **66** 035418
- [19] Lu J , Fang Z Z , Sohn H Y , Bowman Jr R C , Huang S J 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 16686

First-principles study on the influence of component element substitution on the dehydrogenation ability of LiNH_2 hydrogen storage materials^{*}

Zhang Hui^{1)†} Qi Ke-Zhen¹⁾ Zhang Guo-Ying¹⁾ Wu Di¹⁾ Zhu Sheng-Long²⁾

¹⁾ College of Physics Science and Technology, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China)

²⁾ State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

(Received 13 October 2008 ; revised manuscript received 3 February 2009)

Abstract

The influence mechanism of element substitution on the dehydrogenation ability of LiNH_2 was investigated by plane wave pseudo-potential method based on density functional theory. The binding energy, density of states (DOS) and overlap population were obtained by structure calculation, the stability of LiNH_2 structure and the binding nature between atoms were analyzed. Results showed that the bond strength between N and H is reduced when the Li atoms of LiNH_2 are partially replaced by the Ca, Na, or Al atoms. The best effect is get by Al, Mg co-doping. The N atoms of Li(Mg)NH_2 are partially replaced by the B, C, or P atoms, the effect of C is best. It is predicted that a hydrogen storage material with lower desorption temperature can be obtained by Mg, Al, C substitution to Li, N of LiNH_2 .

Keywords : LiNH_2 hydrogen storage material, density functional theory, substitution behavior, dehydrogenating properties

PACC : 8640K, 7115M

^{*} Project supported by the National High Technology Research & Development of China (Grant No.2009AA05Z105) and the Science Research Program of the Education Bureau of Liaoning Province of China (Grant Nos. 2008S345, 2008511, 2007T165).

[†] E-mail: Huizhangking@sina.com