

间歇式电解制备高活性 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ 合金薄膜的研究

季 凯¹, 韩 庆², 徐玉松¹

(1. 江苏科技大学张家港校区, 江苏 张家港 215600)

(2. 东北大学, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 通过间歇式熔盐电解技术制备一种高活性 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ 合金薄膜材料, 采用热力学计算、循环伏安技术研究 Ni 阴极为的去极化能力以及在氧化物熔盐电解体系中 La、Al 的共析出条件, 采用扫描电镜和 X 射线衍射仪对合金薄膜材料表层的显微组织结构进行观察与分析。结果表明: 采用间歇式脉冲电解可以将电沉积和扩散过程有效分离, 在设计 Na_3AlF_6 114 g、 Al_2O_3 1.2 g 以及 La_2O_3 4.8 g 的熔盐体系中 Ni 阴极上首先析出 Al, 形成液态 Al-Ni 阴极, 使稀土 La_2O_3 活度大大降低, 发生去极化作用, 实现 La、Al 共析出, 进而制备出高活性、成分均匀的 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ 合金薄膜, 其中 x 的值介于 3.5~4 之间。

关键词: 间歇式熔盐电解; 循环伏安法; 合金薄膜; 电沉积

中图分类号: TG146.2⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)12-3089-05

随着能源危机以及环境污染的日益加剧, 各种新能源和可再生能源的开发已受到世界各国的高度重视, 而氢气作为二次能源以其清洁无污染、高效、可储存和好运输等优点, 被视为最理想的能源载体。电解水制氢是氢能利用的直接方法, 也是未来解决世界能源危机的有效途径^[1,2]。阴极析氢过电位高致使能耗大是制约电解水制氢工业发展的一大难题, 镍合金析氢阴极虽然活性较高, 析氢过电位低, 但断电或间歇电解时, 由于氢气的吸、脱附过程容易导致合金的体积发生交替变化, 致使电极活性急剧衰退。因此, 如何有效控制电解过程中合金表面的活性结构, 进而设计并完善稳定、长效的析氢镍阴极材料业已成为电解水制氢行业迫切需要解决的核心问题^[3,4]。而 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ 储氢合金层在断电条件下, 能将吸附于表面的氢通过与储氢过程相反作用机制, 即从电极内部扩散到电极表面并予以放电, 替代阴极合金催化组分的溶出, 实现对电极材料长期的有效保护^[5]。

目前, 高活性的 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ 合金层工业上主要采用电弧熔炼制备, 将一定化学计量配比的 La、Ni 和 Al 的混合粉末, 在脱氧的氩气流中加热, 于 1200、1300 和 1400 K 温度下完成还原、扩散反应过程, 生成 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ 金属合金, 该工艺下制备的 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ 合金层表面颗粒直径 0.06~12.6 μm , 储氢性能稳定^[6,7]。而本研究旨在将间歇式熔盐电解技术引入合金制备过

程, 在传统的铝合金电解工艺的基础上通过 La_2O_3 的添加实现电解共析出制备 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ 合金薄膜, 此方法不但省去了传统工艺(熔配法、电热还原法)要在高温下借助于氩气流还原扩散反应的环节, 有利于降低合金整个生产过程的能耗、污染和成本。同时, 间歇式熔盐电解也可以实现电沉积和扩散过程分离, 且氧化物的组成易于调控, 合金成分均匀、活性稳定^[8,9]。目前, 间歇式熔盐电解制备 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ 合金薄膜及相关的机理研究很少, Han Qing 等人通过熔盐电解结合水溶液电沉积方法获得了复合型 $\text{LaNi}_5/\text{Ni-S}$ 析氢阴极镀层^[5]。本研究从电化学冶金角度研究间歇式熔盐电解共析出过程, 探索 La-Ni-Al 阴极沉积与扩散的动力学行为, 重点考察优化工艺参数下能否制备高活性 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ 合金薄膜材料。

1 实 验

采用配有 JJW-3KVA 精密净化交流稳压电源的德国 IM6e 电化学工作站进行 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ 熔盐体系实验, 所用熔盐均使用分析纯级试剂经 180 °C 脱水处理。电化学实验采用三电极体系, 其中研究电极为直径 $\Phi 5$ mm 的镍丝(用氮化硼管控制镍电极在熔盐电极面积); 辅助电极与参比电极均为 $\Phi 5$ mm \times 20 mm 的高纯石墨, 三电极体系均用钨丝做电极引线, 刚玉管为保护套管连接而成。电解温度为 1273 K, 电解质

收稿日期: 2014-12-15

基金项目: 江苏省科技厅自然科学基金 (BK20130465); 江苏教育厅高校基金面上项目 (13KJB430011)

作者简介: 季 凯, 男, 1980 年生, 博士, 讲师, 江苏科技大学张家港校区, 江苏 张家港 215600, 电话: 0512-56731536, E-mail: jikai1457@163.com

成分，电解方式视情况而定。

本实验所涉及的实验方案：循环伏安实验，熔盐体系 Na_3AlF_6 110.4 g、 La_2O_3 9.6 g，电位测试范围为 0~-2 V(相对与石墨参比电极)，电位扫描速率为 2 mV s^{-1} ；间隙式电解实验，熔盐体系 Na_3AlF_6 - Al_2O_3 - La_2O_3 ，电解电压为 1.5 V，通断比 1:29，间歇式电解 6 h。将配比好的 120g 电解质放入 $\Phi 80 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 80 \text{ mm}$ 高纯石墨坩埚内，再将加入电解质石墨坩埚放入自制耐热钢反应器中升温电解，电解装置如图 1 所示。

本实验采用 SS-550 型场发射环境扫描电镜以及 X 射线衍射仪(XRD, D/max-PB, Japan)测试 Ni 电极合金表层薄膜组成及其对应形貌。

2 结果与讨论

2.1 La_2O_3 电解析出机理

对于 Na_3AlF_6 - Al_2O_3 - La_2O_3 多组元电解质体系，电极电解过程相当复杂。 Al_2O_3 和 La_2O_3 在 Na_3AlF_6 熔盐体系中的电解析出顺序、方式和条件，阴极合金化过程中是否存在中间合金过渡层，以及电沉积能否形成连续的固溶机构并最终析出 LaNiAl 合金等基础性问题还需借助于电解电沉积过程中的热力学、动力学的分析与判断。

根据 La-Ni 相图以及相关文献可知，在共晶温度 $527 \sim 811 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右 La 在镍基合金上的溶解度较大，易生成 La_3Ni 、 LaNi 、 La_2Ni_3 等连续性固溶体，但其晶格结构单元不利于合金的储氢性。因此，要制备具有交替层叠排列的储氢结构、高活性表面的 LaNi_3 或 LaNi_5 ，其共晶点温度应在 $811 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上，同时为了防止过高电流导致具有储氢结构的 La-Ni 瞬间溶解而难于合金化，借鉴经典 Na_3AlF_6 - Al_2O_3 熔盐体系的电解温度，故整个反应温度区间应设定在 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右。

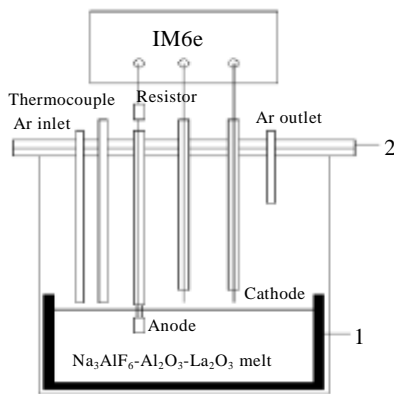


图 1 电解装置简图

Fig.1 Configuration of electrolytic bath (1-high pure graphite crucible; 2-316s heat-resistant stainless steel flange)

通过考察 La_2O_3 在 Na_3AlF_6 - La_2O_3 熔盐体系中电解反应，明晰 La_2O_3 在 Ni 电极上的动力学电沉积与扩散过程，图 2 为 Na_3AlF_6 - La_2O_3 熔盐体系 Ni 阴极的循环伏安曲线。从图 2 中可以看出，当电位扫描至 -0.45 V ，有 1 个还原波“a”出现，至 -0.675 V 时出现第 1 个还原电流峰；继续负向扫描，又出现 1 个还原波“b”，至 -0.965 V 出现还原电流峰值；回扫时出现了 3 个对应的氧化电流波“c”、“d”、“e”。图 2 中峰“a”、“b”的电位值远低于 La 在 Ni 阴极上的析出电位 $350 \text{ mV}^{[10]}$ ，但由于 Ni 阴极具有较强的阴极去极化能力，即 Ni 与 La 极易发生合金化过程，因此 La 仍可在阴极微量析出。对照 La-Ni 系、Al-Ni 系相图，峰“a”和“b”的反应产物分别为 LaNi_5 和 LaNi_3 合金层。阴极电位进一步增大时，阴极开始析出液态金属 La 峰“c”、“d”和“e”分别对应金属 La、 LaNi_3 和 LaNi_5 的阳极氧化过程，由此可见，此熔盐体系中发生的阴极反应均为可逆电极过程。此时将峰电位与半峰电位代入公式 $E_{1/2P} - E_p = 2.20RT/nF$ ，得表 1 结果。从表 1 可以看出，在 Na_3AlF_6 - La_2O_3 为电解质中，镍片阴极合金化过程中迁移的电子数均为 3。即 La^{3+} 得到 3 个电子，还原形成 LaNi 合金， $\text{La}^{3+} + 3e = \text{La}$ (与 Ni 阴极合金化形成的 LaNi_3 和 LaNi_5)，电解产物可溶；随着 La-Ni 合金化进一步进行，La 的活度降低，析出电位正移， La^{3+} 得到 3 个电子，还原为金属 La，电解产物不可溶。

2.2 电解共析出可行性分析

熔盐电解法在镍丝表面电解共沉积生产 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ 合金，主要反应是熔于冰晶石的氧化物在电解过程中分解，在 Ni 阴极上电解沉淀、析出、扩散进而阴极合金化的过程。因此，要想实现共析出条件，要求 Al_2O_3 、

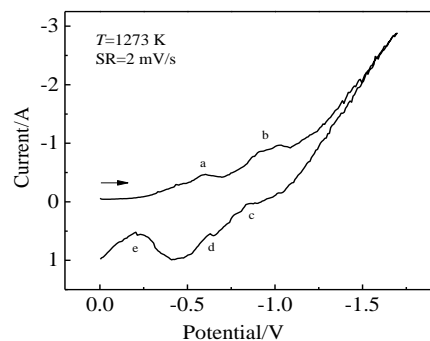


图 2 Ni 丝在 Na_3AlF_6 - La_2O_3 (92:8) 体系中的阴极循环伏安曲线 Fig.2 Cathodic cyclic voltammetric curve of Ni wire Na_3AlF_6 - La_2O_3 (92:8) with scan rate 2 mV s^{-1} and $T=1273 \text{ K}$ (a and b are reduction peaks corresponding to formations of LaNi_5 and LaNi_3 , respectively; c, d and e are oxidation peaks of La, LaNi_3 and LaNi_5 , respectively)

表 1 根据峰电流、峰电位计算的电子转移数

Table 1 Number of transferred electrons calculated from the peak current and peak potential in Fig.2

Number	I/mA	V_p/V	$V_{1/2P}/\text{V}$	N
Peak a	-430.3	-0.675	-0.585	2.68
Peak b	-834.0	-0.965	-0.893	3.35

Note: I -peak current; V_p -peak potential; $V_{1/2P}$ -half peak potential; N -number of transferred electrons

La_2O_3 具有相近的析出电位以及相似的结晶形式。对于一般铝合金电解工艺来说, 在阳极上产生的 O 与 C 生成 CO_2 和 CO(CO_2 和 CO 的比率按 7:3 计), 1273 K 下 Al_2O_3 的分解电压为 1.191 V。当采用活性阳极电解 La_2O_3 时, 阳极电解产物为 CO(在极低电流密度, $I < 0.05 \text{ A/cm}^2$) 和 CO_2 (正常电流密度, $I = 0.1 \sim 1.5 \text{ A/cm}^2$)^[11]。参考铝电解相关工艺以及阳极电解 La_2O_3 的相关数据如表 2 所示, 在 1273 K 之下 La_2O_3 的理论分解电压(CO_2 和 CO 的比率按 7:3 计)计算得出 1.426 V。

分析比较 La_2O_3 的理论分解电压比 Al_2O_3 大 0.235 V。对于一般惰性电极来说, 由于阴极上离子放电不存在很大的过电位(析出铝的过电位大约是 10~100 mV), 所以在这么大的析出电位差之下, 理论上并无 La、Al 共析出的可能。然而在实际电解过程中由于 Ni 电极存在, 电极表面析出 Al 快速形成液态 Al-Ni 合金层, 使稀土 La_2O_3 活度大大降低, 发生阴极去极化作用, 导致稀土 La_2O_3 析出电位向正向偏移。因此, 研究分析 Ni 电极 Al 的析出方式, 建立去极化作用下 Al_2O_3 、 La_2O_3 浓度量化机制, 是实现 La、Al 的共析出的关键。

有研究表明, 在 1273 K 时析出电位与氧化物浓度的线性关系^[13]:

$$E_{\text{La}^{3+}/\text{La}} = -0.29 \pm 0.02 + 9.7 \times 10^{-2} \ln \chi_{\text{La}_2\text{O}_3} \quad (1)$$

$$E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = -0.42 \pm 0.02 + 9.99 \times 10^{-2} \ln \chi_{\text{Al}_2\text{O}_3} \quad (2)$$

式中: $\chi_{\text{La}_2\text{O}_3}$ 为 La_2O_3 的摩尔分数; $\chi_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 为 Al_2O_3 的摩尔分数。

因此合理调整 Al_2O_3 、 La_2O_3 两者的浓度比例, 理论上可实现 La、Al 相同的析出电位。通过公式 1, 2 计算在熔盐电解质总质量相同的情况下, 在 1273 K 之下 La、Ni 持续共析出条件: La_2O_3 和 Al_2O_3 的质量比为 3:1~5:1, 故本研究在高纯石墨坩埚设计选取 La_2O_3 和 Al_2O_3 的质量比为 4:1, 即 Na_3AlF_6 114 g、 Al_2O_3 1.2 g 以及 La_2O_3 4.8 g 的熔盐体系。

2.3 间歇式电解过程

一般来说, 在恒电位电解过程中, 强电流诱发熔

盐中离子在阴阳极表面电沉积聚形成合金, 由于恒电位电解, 电沉积过程和扩散过程同时进行, 倘若沉积速度不当, 极可能发生合金的偏析。歇式恒电位电解是在阴阳极之间施加一个间歇的恒定脉冲, 促使被沉积金属向阴极基体内部的扩散速度远小于金属在阴极表面的沉积速度, 改善电极电沉积过程中表层组织结构, 增加析氢阴极材料活性^[5]。

基于理论计算所确定的共析出条件以及相关的预电解实验, 本实验选取电解电压为 1.5 V、通断比 1:29、电解时间为 6 h 的间歇式电解获得成分均匀的析氢阴极合金薄膜。图 3 为本实验设计间歇式电解电位与时间的关系图。从图 3 中可以看出, 间歇式电解过程大致可分为若干个周期, 每一个脉冲对应电位峰值均为 -1.5 V, 再经过一个以金属间扩散为特征的短暂的过渡期以后, 电位峰趋于稳定。电位峰在第 1 个电解周期内首先从 780 mV 降低至 500 mV(相对于石墨参比电极), 此时, 由于表面的氧化物率先还原, 使得电极的导电性增强, 在合金整体电阻不变的情况下, 出现了电解过程中电位的峰值, 其作用相当于预电解净化。当间歇式脉冲电解过程继续进行, 电位在达到峰值趋于稳定 330 mV 后, 并开始逐渐下降, 最后阶段析出电位维持在 -230 mV 附近。该电解共沉积过程, Chen 等^[14]认为和氧化物电极表面合金化有关。图 3 中从第 2 个电解电位峰值 330 mV 一直到第 30 个电解电位峰值 -230 mV 的间歇式电解过程, 平衡电位峰逐渐下降并趋于稳定, 每一次电位峰值为冰晶石熔盐体系中金属 La、Al 在 Ni 阴极合金化瞬间析出的特征电位。并且在脉冲间歇时间内电位随时间的变化反映了由于 La 在基体 Ni 内的扩散引起电极表面成分不断的富集与改变, 而脉冲间歇时间内出现的电位平台对应着电极表面 La-Ni-Al 化合物之间的相平衡电位。

通过间歇式电解能实现阴极合金化制备 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ 析氢薄膜的储氢结构材料, 观测合金薄膜表面形貌的 SEM 及其 XRD 图谱, 研究氧化物在 Ni 阴极析出合金化机理, 进而在微观上了解 Al-Ni、La-Ni 相应相的析出顺序与方式。从图 4a 中可以看出, 合金最外层薄膜 Al 的质量分数为 22.58%, Ni 的质量分数为 11.43%, La 的质量分数为 49.51%, 形成了 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ 合金, 计算得出 x 的值为 3.5。熔盐电解制备合金薄膜表面具有金属光泽活性结构, 该结构增大析氢阴极材料比表面积, 同时兼具过渡金属的高催化活性, 巧妙地利用储氢合金的吸氢/放氢特性, 来实现电极活性的长效稳定^[15]。此外, 在图 4b 合金成分的线扫描检测也基本验证了熔盐体系中 Ni 阴极上首先析出 Al,

表 2 相关物质标准摩尔自由能 G

Table 2 G of some substance (kJ mol^{-1})^[12]

No.	$T=1273\text{ K}$	C (Graphite)	CO (g)	CO ₂ (g)	La (cr)	La ₂ O ₃ (cr)	$\Delta G/\text{kJ mol}^{-1}$	E/V
		-21	-390	-710	-100	-2060		
1	$\text{La}_2\text{O}_3+3\text{C}=2\text{La}+3\text{CO}$	-3	3	0	2	-1	753	-1.30
2	$2\text{La}_2\text{O}_3+6\text{C}=4\text{La}+3\text{CO}_2$	-6	0	3	4	-2	1716	-1.48

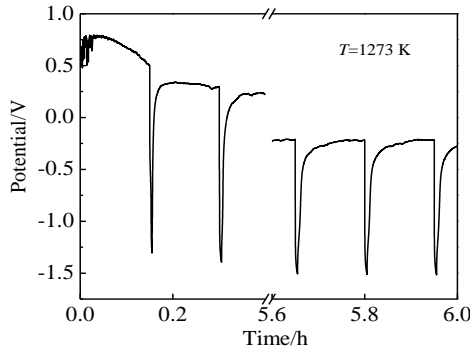


图 3 间歇式电位与时间关系曲线

Fig.3 Pulse potential vs time with cell voltage of 1.5 V, intermittent wave of 1:29 and electrolysis time of 6 h

形成液态 Al-Ni 阴极, 使稀土 La₂O₃ 活度大大降低, 发生去极化作用, 实现 La、Al 共析出。同时由于电解过程中 Al 在 Ni 电极表面的析出速度远大于 La, 在最外层空间 Al 在阴极合金化过程中代替了 La-Ni 合金中的 La, 形成新的 LaNi_{5-x}Al_x 合金层, 如图 4c 所示。对比分析电解产物的 XRD 发现, 随着 La-Ni 合金化生成 LaNi₅ 和 LaNi_{2,28}, La 的活度持续降低, 生成 LaNi_{5-x}Al_x 合金也趋于稳定, 依据线扫描中 La 的数值的变化计算得出 x 值介于 3.5~4 之间。因此, 采用通断比为 1:29、电位 1.5 V、电解 6 h 能够制备新型高活性 LaNi_{5-x}Al_x 合金薄膜材料。

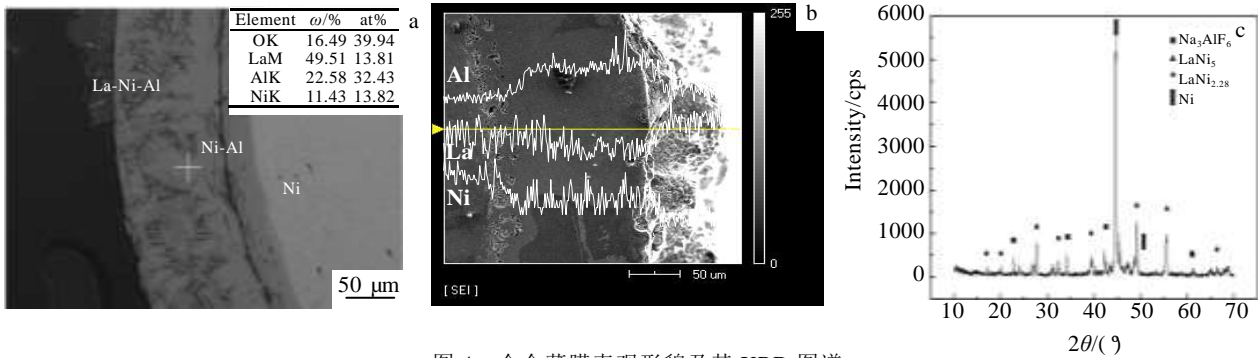


图 4 合金薄膜表面形貌及其 XRD 图谱

Fig.4 Microscopic structures and XRD pattern of cathodic hydrogen evolution: (a) microscopic structures of LaNi_{5-x}Al_x alloy films, (b) line scanning of the LaNi_{5-x}Al_x area, and (c) XRD pattern of the LaNi_{5-x}Al_x area

3 结论

1) 热力学计算得出 1273 K 下 Al₂O₃、La₂O₃ 的理论分解电压分别为 1.191 和 1.426 V。依据析出电位与氧化物浓度线性关系的评定, 设计 La₂O₃ 和 Al₂O₃ 的质量比为 4:1, 确保 La³⁺ 和 Al³⁺ 2 种离子在镍基阴极共析出条件, 实现镍基合金表面形成 LaNi_{5-x}Al_x 析氢阴极。

2) 借助于循环伏安曲线, 明确了镍片在 Na₃AlF₆-La₂O₃ 为电解质中电沉积过程中的反应机理。La³⁺ 得到 3 个电子, 还原形成为 LaNi 合金, 即 La³⁺+3e=La(Ni), 电解产物可溶; 随着 LaNi 合金化, La 的活度降低, 析出电位正移, La³⁺ 得到 3 个电子, 还原为金属 La, 电解产物不可溶。

3) 以熔盐 Na₃AlF₆ 109.2 g、Al₂O₃ 1.2 g、La₂O₃ 9.6

g, 在电位为 1.5 V, 通断比为 1:29 的脉冲电解 6 h 最佳工艺下, 进行电解共沉积形成的 LaNi_{5-x}Al_x 合金, 其 x 的值介于 3.5~4 之间。而间歇式脉冲电解可以将电沉积和扩散过程有效分离, 制备的 LaNi_{5-x}Al_x 析氢阴极薄膜比较均匀。

参考文献 References

[1] Yasuda N, Tsuchiya T, Okinaka N *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2012, 37(12): 9706
 [2] Skowronski J M, Rozmanowski T, Krawczyk P. *Applied Surface Science*[J], 2013, 275(15): 282
 [3] Danaee I, Noori S. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2011, 36(19): 12102
 [4] Matsuura H, Numata H, Fujita R *et al.* *Journal of Physics and Chemistry of Solids*[J], 2005, 66(2-4): 439

- [5] Han Qing, Chen Jianshe, Liu Kuiren *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 468(1-2): 333
- [6] Zhao Bingjian, Lu Xionggang, Zhong Qingdong *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2010, 55(8): 2996
- [7] Chen Ye, Ye Ke, Zhang Milin. *Journal of Rare Earths*[J], 2010, 28(1): 128
- [8] Panigrahi M, Shibata E, Iizuka A *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2013, 93: 143
- [9] Harata M, Yasuda K, Yakushiji H *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 474(1-2): 124
- [10] Amalajyothi K, Berchmans K J, Angappan S *et al.* *Journal of Crystal Growth*[J], 2008, 310(14): 3376
- [11] Zhang Mingjie(张明杰), Wang Zhaowen(王兆文). *Principle and Application of Molten Salt Electrochemistry*(熔盐电化学原理与应用)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006, 20
- [12] Ye Dalun(叶大伦), Hu Jianhua(胡建华). *Practical Handbook of the Thermodynamic Data for Inorganic Substances (Second Edition)*(实用无机物热力学数据手册第 2 版)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002: 83
- [13] Xu Guangxian(徐光宪). *Rare Earth*(稀土)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1995: 295
- [14] Chen G Z, Gordo E, Fray D J. *Metallurgical Materials Transactions B*[J], 2004, 35(2): 223
- [15] Du Jihong(杜继红), Xi Zhengping(奚正平), Li Qingyu(李晴宇) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(12): 2240

Preparation of Highly Active $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ Alloy Films by Pulse Electrolysis

Ji Kai¹, Han Qin², Xu Yusong¹

(1. Zhangjiagang Campus, Jiangsu University of Science and Technology, Zhangjiagang 215600, China)

(2. Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: Highly active $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ alloy films were prepared by pulse electrolysis. The depolarization of Ni cathode and the co-electrodepositing principle in the molten salt system was studied by thermodynamic calculation and cyclic voltammetry, while the microstructures of the alloy films were analyzed by scanning electron microscopy and X-ray diffractometry. The results show that the electrodeposition and diffusion processes are effectively separated by pulse electrolysis. In fact, the precipitation of aluminium in Ni cathode is found to significantly decrease the activity of La_2O_3 from Na_3AlF_6 114g, Al_2O_3 1.2 g and La_2O_3 4.8 g molten salts firstly, and then the depolarization of Ni cathode makes it possible for the co-electrodepositing principle of La and Al. Finally, the $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ alloy films with high surface area and uniform composition are prepared, where x values are between 3.5~4.

Key words: pulse electrolysis; cyclic voltammetry; alloy films; aquatic electrodeposition

Corresponding author: Ji Kai, Ph. D., Lecturer, Zhangjiagang Campus, Jiangsu University of Science and Technology, Zhangjiagang 215600, P. R. China, Tel: 0086-512-56731536, E-mail: jikai1457@163.com