

NiMoO₄/g-C₃N₄ 的制备及电化学性能研究

杨先军, 聂午阳, 白 杨, 张建军, 梁炳亮, 陈卫华, 艾云龙

(南昌航空大学 材料科学与工程学院, 江西 南昌 330063)

摘 要: 超级电容器具有比电容高、循环寿命长和绿色无污染的特点, 其优异的电化学性能备受关注。本实验水热合成了 NiMoO₄/g-C₃N₄ 复合粉体, 并将粉体涂覆在泡沫镍上制备了 NiMoO₄/g-C₃N₄ 电极材料。结果表明, NiMoO₄/g-C₃N₄ 粉体形貌主要为 NiMoO₄ 纳米棒和团状 g-C₃N₄, 且 NiMoO₄ 纳米棒生长在 g-C₃N₄ 纳米片上。在 NiMoO₄ 中加入 30at% 的 g-C₃N₄ 能降低电容体系的等效串联电阻和扩散阻抗, 有利于氧化还原反应的进行。相比于其他 g-C₃N₄ 含量的电极材料, g-C₃N₄ 含量为 30at% 的 NiMoO₄/g-C₃N₄ 电极材料具有更高的比电容(584.3 F/g)和更好的倍率特性。

关键词: 超级电容器; 赝电容; g-C₃N₄; 电化学性能

中图分类号: TG154.5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)11-4045-06

超级电容器与传统电容器相比, 具有容量大、循环寿命长、绿色环保等特点, 其广泛应用于电子手表、无轨电车、新能源汽车、风力发电机等器件的储能装置。超级电容器主要分为双电层电容器和赝电容两大类^[1], 双电层电容器主要依靠电荷在电极表面的静电吸附作用进行储能, 而赝电容主要依靠活性物质, 如 Co(OH)₂^[2]、RuO₂^[3]、NiMoO₄^[4] 等过渡族金属氢氧化物或氧化物, 在工作时发生氧化还原反应实现能量的储存和转化。与双电层电容相比, 赝电容具有更高的比电容和能量密度^[5], 因此, 赝电容的电化学性能研究是近几年来研究的热点。

钼酸盐(如 CoMoO₄、MnMoO₄、NiMoO₄ 等)因其绿色环保、高比电容等特点受到广泛关注^[6]。目前, NiMoO₄ 的制备方法主要有共沉淀法^[7]、溶胶凝胶法^[8]、水热法^[9]等。然而, NiMoO₄ 电极材料电子传导能力和结构稳定性较差^[10], 导致电极材料比电容的急剧下降。g-C₃N₄ 是一种近似石墨烯的非金属半导体材料, 具有无毒无污染、电子结构独特和结构稳定性好的特点^[11]。g-C₃N₄ 具有多孔层状结构, 比表面积大, 能提供电化学活性位点, 提高电子传导能力和氧化还原反应速率^[12]。然而, g-C₃N₄ 复合电极材料只能通过双电层储能, 比电容较低^[13]。

NiMoO₄ 和 g-C₃N₄ 在超级电容器方面都有各自的优势和不足, 二者构成复合材料在这方面的研究已有报道^[14]。然而, g-C₃N₄ 含量对 NiMoO₄/g-C₃N₄ 电极材料电化学性能的影响很少有人研究。本研究旨在采用简单的水热法制备不同 g-C₃N₄ 含量的 NiMoO₄/g-C₃N₄ 电极材

料, 并表征 NiMoO₄/g-C₃N₄ 电极材料的微观形貌, 探究 g-C₃N₄ 含量对该电极材料电化学性能的影响。

1 实 验

采用分析纯三聚氰胺粉体作为原料, 制备 g-C₃N₄ 粉体。取 15 g 三聚氰胺粉体, 用马弗炉在 550 °C 下煅烧 4 h, 升温速率为 5 °C/min, 随后自然冷却至室温, 最终得到 7.23 g 淡黄色块状 g-C₃N₄ 粉体。为了提高粉体在溶剂中的分散性, 取 0.36 g 块状 g-C₃N₄, 采用 N-甲基吡咯烷酮作为溶剂对块状 g-C₃N₄ 进行超声剥离, 超声时间为 10 h, 过滤干燥得到 g-C₃N₄ 粉体。

将一定量的 Na₂MoO₄·2H₂O 和 Ni(NO₃)₂·6H₂O 分别加入蒸馏水中配制溶液, 再按照含量为 0at%、10at%、20at%、30at%、40at% 和 50at% 的 g-C₃N₄ 分别配制悬浊液, 将悬浮液分别倒入 25 ml 反应釜中, 在 150 °C 下反应 8 h。冷却至室温后, 无水乙醇洗涤, 真空干燥箱中 60 °C 干燥 24 h。将 g-C₃N₄ 的含量为 0at%、10at%、20at%、30at%、40at% 和 50at% 的 NiMoO₄/g-C₃N₄ 复合粉体分别记为 NiMoO₄-0、NiMoO₄-10、NiMoO₄-20、NiMoO₄-30、NiMoO₄-40 和 NiMoO₄-50。

采用场发射扫描电子显微镜(SEM, 美国 FEI 公司, Nova Nano SEM450 型)和场发射透射电子显微镜(TEM, 美国 FEI 公司, Talos F200X 型)观察样品的形貌和尺寸。使用 X 射线衍射仪(XRD, 德国 Bruker 公司, D8ADVANCE-A25X 型)鉴定上述制备的复合粉体的物相组成, 采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, 英国 KRATOS ANALYTICAL LTD 公司, Axis Ultra DLD 型)

收稿日期: 2020-11-18

基金项目: 国家自然科学基金(51861026); 江西省教育厅科学基金(GJJ160688)

作者简介: 杨先军, 男, 1997 年生, 硕士生, 南昌航空大学材料科学与工程学院, 江西 南昌 330063, E-mail: 2535778569@qq.com

测定样品的元素种类及价态。

将泡沫镍剪成 1 cm×1.5 cm 的片状，并将所需数量的片状泡沫镍分别放入丙酮、2 mol/L 盐酸、蒸馏水和乙醇中超声清洗各 20 min，再用真空干燥箱 60 °C 真空干燥 10 h。将 NiMoO₄/g-C₃N₄ 复合材料涂敷在泡沫镍上，利用 CHI 660E 电化学工作站测定其电化学性能。采用典型的三电极体系，该体系由工作电极、辅助电极(铂片)和参比电极(Hg/HgO)组成，电解液为 2 mol/L 的 KOH 溶液。本实验主要进行了循环伏安(CV)、恒流充放电(GCD)、交流阻抗(EIS)和循环稳定性测试。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 g-C₃N₄ 粉体和水热合成后 NiMoO₄/g-C₃N₄ 粉体的 XRD 图谱。从图 1a 可以看出，27.34° 和 13.14° 处为 g-C₃N₄ 的典型衍射峰^[15]；图 1b 表明 NiMoO₄/g-C₃N₄ 复合粉体的相组成主要为 g-C₃N₄ 和 NiMoO₄·xH₂O，其中，在 2θ 为 10.97°、27.08°、29.86°、36.50°、44.14°、47.54°、53.54° 和 61.70° 处出现衍射峰，这些衍射峰出现的位置与 NiMoO₄·xH₂O 标准图谱(JCPDS#13-0128)^[16]一致。

2.2 SEM 和 TEM 分析

图 2a 为 g-C₃N₄ 粉体的 SEM 照片，大量片状 g-C₃N₄ 堆积在一起。图 2b 和 2c 为水热合成后 NiMoO₄/g-C₃N₄ 复合粉体的 SEM 照片，主要有 NiMoO₄ 纳米棒和团状 g-C₃N₄。大量的 NiMoO₄ 纳米棒堆积在一起，NiMoO₄ 纳米棒之间存在孔隙，NiMoO₄ 纳米棒平均直径为 100 nm，长度不小于 2 μm，存在少量的 NiMoO₄ 纳米棒依附在 g-C₃N₄ 纳米片上生长。经过水热合成前长时间的超声剥离，使 g-C₃N₄ 粉体剥离为图 2b 中的 g-C₃N₄ 纳米片，g-C₃N₄ 纳米片具有比块状 g-C₃N₄ 更高表面能，在长时间水热合成过程中容易团聚在一起，形成团状 g-C₃N₄。为进一步确认复合粉体的组成和结构，对 g-C₃N₄/NiMoO₄ 粉体进行 TEM 分析。

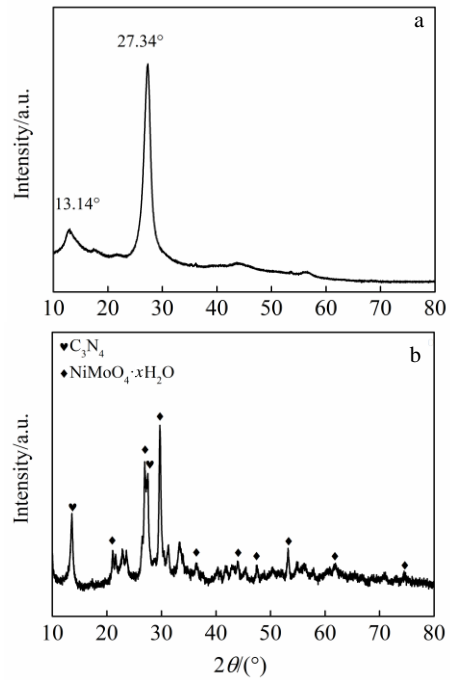


图 1 g-C₃N₄ 粉体和 NiMoO₄/g-C₃N₄ 粉体的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of g-C₃N₄ powder (a) and NiMoO₄/g-C₃N₄ powder (b)

图 3a 为 NiMoO₄-30 粉体的 TEM 照片，NiMoO₄ 纳米棒的周围存在微小片状 g-C₃N₄，这些片状 g-C₃N₄ 由于其高的表面能容易团聚在一起。图 3c~3g 为对应图 3b 的 NiMoO₄-30 的 EDS 元素面扫描，由图 3d、3e 和 3g 可知，Ni、Mo、O 主要集中在纳米棒上；从图 3c 和 3f 可以看出，C、N 在纳米棒和片状结构团聚处集中分布。说明 NiMoO₄ 纳米棒能在 g-C₃N₄ 上生长，而其他片状 g-C₃N₄ 仍游离在 NiMoO₄ 纳米棒之外。

结合 SEM 和 TEM 结果分析可知，在水热过程中 g-C₃N₄ 纳米片能够成为 NiMoO₄ 生长的基底，并随着 Ni、Mo、O 不断地在 g-C₃N₄ 纳米片上富集，从而长成 NiMoO₄ 纳米棒，最终 g-C₃N₄ 纳米片和 NiMoO₄ 纳米棒形成具有一定结构的复合材料。

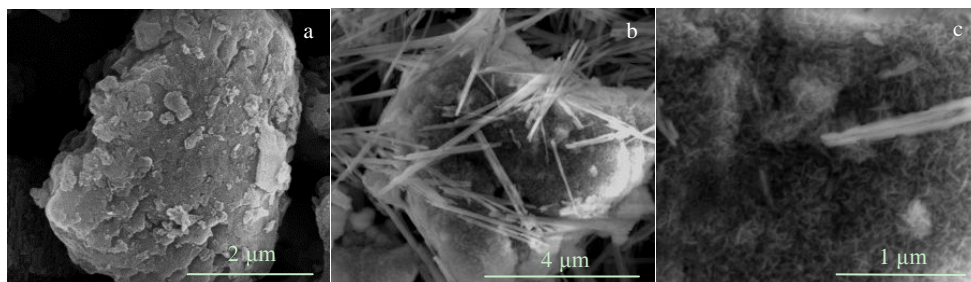


图 2 g-C₃N₄ 粉体和 NiMoO₄/g-C₃N₄ 粉体不同放大倍数下的 SEM 照片
Fig.2 SEM image of g-C₃N₄ powder (a) and NiMoO₄/g-C₃N₄ powder (b, c)

2.3 XPS 测试

为了研究 NiMoO₄/g-C₃N₄ 电极材料组成及化学状态, 对 NiMoO₄-30 进行了 XPS 测试。由图 4a 的 NiMoO₄-30 全谱可知, 样品主要由 C、N、Ni、Mo 和 O 组成。从图 4b 可以看出, C 1s 谱的 2 个峰结合能为 284.8 和 288.6 eV, 分别属于标准碳和 sp² 碳键的信号^[17]。如图 4c 所示, N 1s 谱拟合成 3 个峰, 其结合能为 397.8、399.3 和 401.0 eV。其中, 397.8 eV 的峰归属于三嗪环中氮原子 sp², 它与 g-C₃N₄ 的缺陷有关, 其归因于叔

氮与 3 个碳原子结合形成 N(C)₃; 401.0 eV 的峰属于官能团 C-N-H, 可能是不完全 g-C₃N₄ 在制备过程中不完全聚合形成的^[18]。图 4d 显示了 Ni 2p 谱分峰的结合能为 856.1 和 873.9 eV, 分别属于 2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 轨道; 在 862.0 和 880.3 eV 处出现 2 个卫星峰, 分别与 2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 轨道有关^[4]。由图 4e 可知, Mo 3d 谱 2 个峰结合能为 232.2 和 235.4 eV, 分别属于 3d_{5/2} 和 3d_{3/2} 轨道, 结合能差约为 3.2 eV, 这对应 Mo⁶⁺ 的氧化态^[19]。如图 4f, O 1s 2 个峰的位置为 530.5 和 532.6 eV, 分别

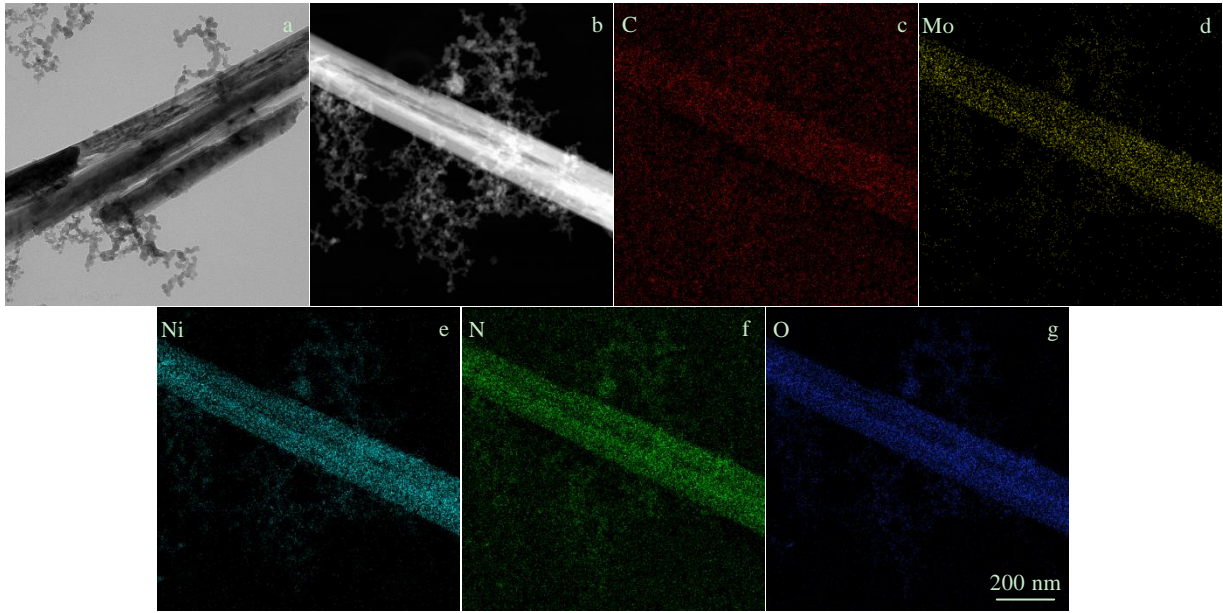


图 3 NiMoO₄-30 粉体的 TEM 照片及 EDS 元素面扫描

Fig.3 TEM image (a, b) and EDS mapping of elements (c~g) for NiMoO₄-30 powder

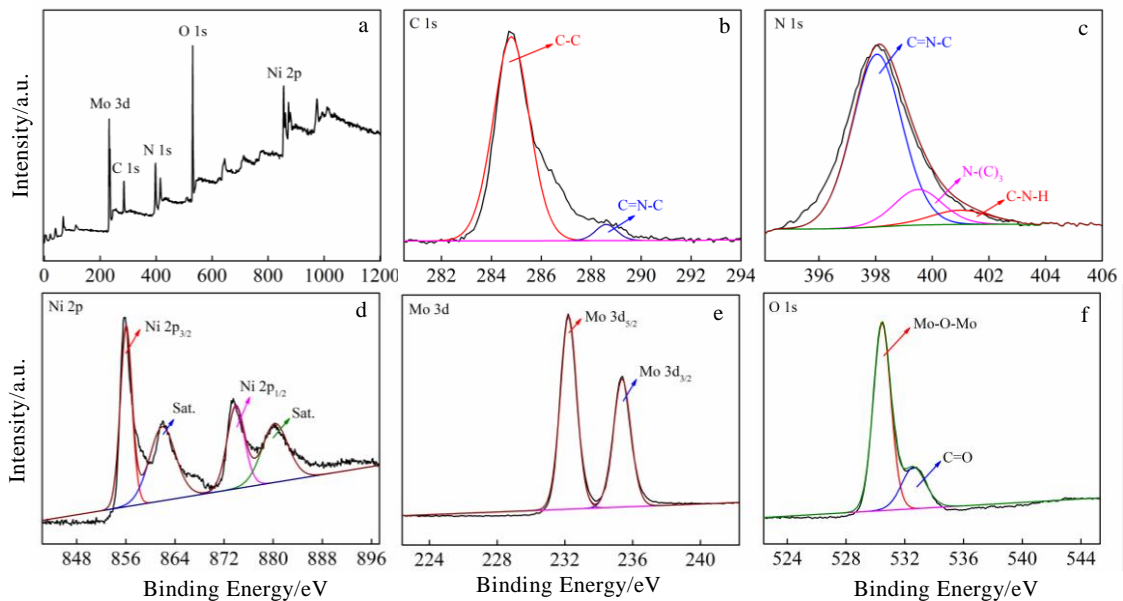


图 4 NiMoO₄-30 全谱图及 C 1s、N 1s、Ni 2p、Mo 3d 和 O 1s 的 XPS 图谱

Fig.4 XPS full spectrum (a) for NiMoO₄-30, and XPS spectra of C 1s (b), N 1s (c), Ni 2p (d), Mo 3d (e) and O 1s (f)

对应 Mo-O-Mo 和 C=O 的结合能，其中 Mo-O-Mo 是典型的晶格氧，而 C=O 可能是因为样品中存在的水分子带来的^[19]，也有可能制备过程中引入的杂质。结果表明，NiMoO₄ 成功地沉积在 g-C₃N₄ 表面，形成了纳米复合材料。

2.4 交流阻抗

交流阻抗即电化学阻抗谱，是一种表征电化学系统中活性物质电阻和电荷转移能力的重要方法。因此，赝电容系统的电化学反应机理也可以通过交流阻抗测试得到。图 5 为 NiMoO₄-0 和 NiMoO₄-30 低频区和高频区的交流阻抗谱对比。由图 5a 可知，在低频区，NiMoO₄-30 在电化学阻抗谱中的斜率明显大于 NiMoO₄-0，说明 NiMoO₄-30 与 NiMoO₄-0 相比，电荷从电解液移动到活性物质的扩散阻抗更小^[20]。由图 5b 可知，在高频区，NiMoO₄-30 与实轴(Z')上的截距小于 NiMoO₄-0 在实轴上的截距，即 NiMoO₄-30 的等效串联电阻比 NiMoO₄-0 的等效串联电阻小^[21]。综上所述，在水热合成 NiMoO₄ 时加入 g-C₃N₄，能够有效地降低赝电容体系中的等效串联电阻和扩散阻抗，加快电荷移动，使电极材料具有更好的赝电容特性。

2.5 电容测试

为了探究不同 g-C₃N₄ 含量对 NiMoO₄/g-C₃N₄ 电极材料电化学性能的影响，进行了不同 g-C₃N₄ 含量下材

料电化学性能对比。图 6 为 1 A/g 电流密度下不同 g-C₃N₄ 含量的 NiMoO₄/g-C₃N₄ 电极材料充放电情况对比(图 6a)和不同 g-C₃N₄ 含量 NiMoO₄/g-C₃N₄ 的放电时间和比电容对比(图 6b)。NiMoO₄/g-C₃N₄ 电极材料的比电容依据以下公式计算：

$$C_m = \frac{I \cdot \Delta t}{\Delta m \cdot \Delta u} \quad (1)$$

其中，C_m 为比电容，I 为电流大小，Δu 为电压区间大小，Δm 为 NiMoO₄/g-C₃N₄ 电极材料的质量。当 g-C₃N₄ 的含量从 0at% 增加到 30at%，NiMoO₄/g-C₃N₄ 电极材料的放电时间由 185.7 s 增加到 321.7 s，比电容从 336.9 F/g 增加到 584.3 F/g，提升率为 73.6%。这可能归因于片层结构 g-C₃N₄ 有效地提高了复合材料电荷移动能力，电子在活性物质中的传输速度加快，进而加快了活性物质的氧化还原反应的速率，使 NiMoO₄/g-C₃N₄ 电极材料的比电容提高，这与图 4 中交流阻抗谱的分析结果一致；当 g-C₃N₄ 的含量从 30at% 增加到 50at%，电极材料的放电时间和比电容都明显降低，这可以解释为溶液中的离子电阻率因 g-C₃N₄ 含量的增加而提高，因而电荷很难从电解液扩散到活性物质中，导致氧化还原反应速率降低，使电极材料的比电容降低。当 g-C₃N₄ 加入量达到 30at% 时，电极材料的比电容(584.3 F/g)最高，因此选择 NiMoO₄-30 作为研究对象进行接下来的赝电容性能研究。

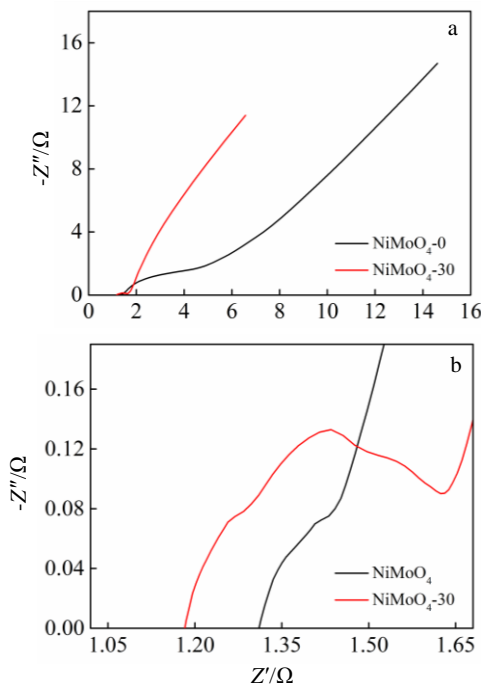


图 5 NiMoO₄-0 和 NiMoO₄-30 低频区和高频区交流阻抗谱
Fig.5 EIS spectra of NiMoO₄-0 and NiMoO₄-30: (a) low frequency area and (b) high frequency area

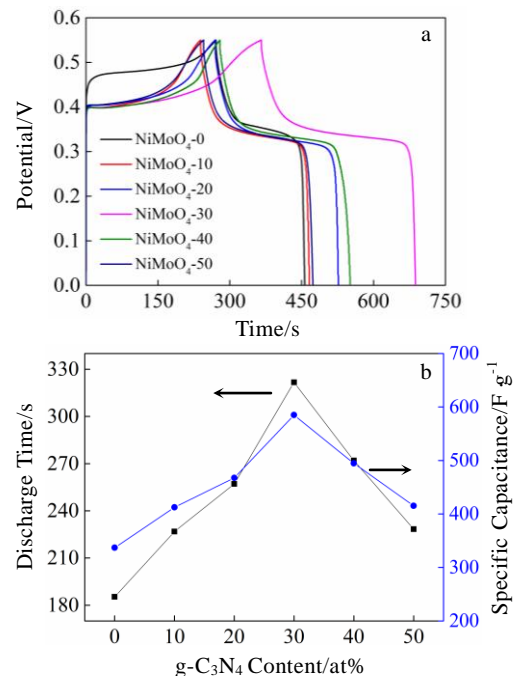


图 6 1 A/g 下不同 g-C₃N₄ 含量 NiMoO₄/g-C₃N₄ 的充放电曲线和放电时间与比电容变化曲线
Fig.6 Charge and discharge curves (a) and discharge time and specific capacitance (b) of NiMoO₄/g-C₃N₄ with different g-C₃N₄ contents at a current density of 1 A/g

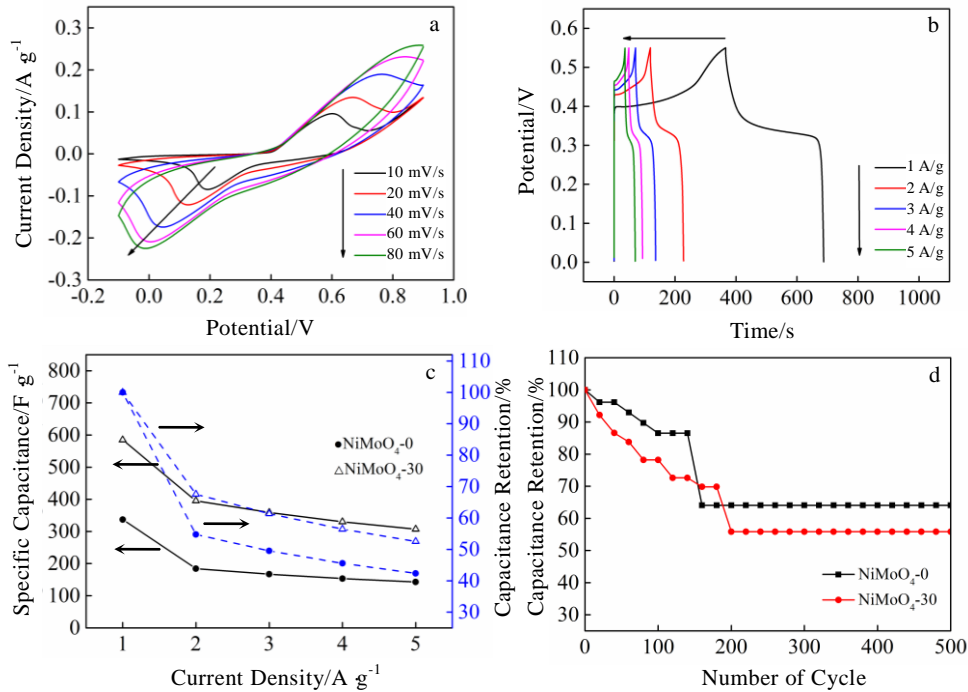


图 7 NiMoO₄-30 的循环伏安曲线; NiMoO₄-30 的恒流充放电曲线; 1 A/g 下 NiMoO₄-0 和 NiMoO₄-30 的比电容及倍率性能曲线; 4 A/g 下 NiMoO₄-0 和 NiMoO₄-30 的循环稳定性曲线

Fig.7 Cyclic voltammety curves of NiMoO₄-30 (a); constant current charge and discharge curves of NiMoO₄-30 (b); specific capacitance and rate performance curves of NiMoO₄-0 and NiMoO₄-30 at 1 A/g (c); cycle stability curves of NiMoO₄-0 and NiMoO₄-30 at 4 A/g (d)

图7a显示了NiMoO₄-30在10~80 mV/s扫描速率和-0.1~0.9 V工作电压下的循环伏安(CV)曲线,从图中可以看出, CV曲线具有明显的氧化还原峰,且随着扫描速率的增大,氧化峰朝正方向移动,而还原峰朝负方向移动。不同扫描速率下循环伏安曲线的形状基本不变,且氧化峰和还原峰的对称性良好。说明电极反应接近于可逆反应,且具有明显的赝电容特性^[22]。这种现象主要归因于电极内阻和电解质离子缓慢扩散的共同作用^[23]。图7b为NiMoO₄-30的恒电流充放电(GCD)曲线,0.2~0.35 V的电压区间存在放电平台,这是电极材料的氧化还原反应造成的,是赝电容的典型特征。图7c是在1 A/g电流密度下的NiMoO₄-0和NiMoO₄-30的比电容及倍率性能对比。当电流密度为1、2、3、4和5 A/g时, NiMoO₄-0的比电容分别为336.9、184.4、166.9、153.5、142.7 F/g,而NiMoO₄-30的比电容分别为584.3、395.3、358.9、330.2和307.3 F/g,显然, NiMoO₄-30在各个电流密度下的比电容都高于NiMoO₄-0。电流密度从1 A/g增加到5 A/g, NiMoO₄-30的比电容保持率为52.5%, NiMoO₄-0的比电容保持率仅为42.4%,说明相比于NiMoO₄-0, NiMoO₄-30的倍率性能更好。结合前

面的测试结果分析,加入g-C₃N₄提高了电极材料中电荷的移动能力,从而提高了电极材料的比电容及倍率性能。图7d显示了在4 A/g电流密度下NiMoO₄-0和NiMoO₄-30的循环稳定性对比。经过500次循环后, NiMoO₄-0的比电容保持率为64.1%, NiMoO₄-30的比电容保持率为55.9%。NiMoO₄-30的电容保持率低于NiMoO₄-0,这可能与NiMoO₄-30的形貌有关。根据前面的SEM照片, NiMoO₄-30复合粉体主要由棒状NiMoO₄和团状g-C₃N₄,其中棒状NiMoO₄大量堆积,产生较多孔隙,且只有少量棒状NiMoO₄与g-C₃N₄形成复合结构,这就限制了NiMoO₄/g-C₃N₄的电化学性能。

3 结 论

- 1) 采用水热法制备了 NiMoO₄/g-C₃N₄ 复合材料, g-C₃N₄ 纳米片上成功地生长出 NiMoO₄ 纳米棒。
- 2) 加入 g-C₃N₄ 能提高材料的电子传导能力,有利于赝电容体系中氧化还原反应的进行;相比于其他 g-C₃N₄ 含量的 NiMoO₄/g-C₃N₄ 电极材料, g-C₃N₄ 含量为 30at% 的 NiMoO₄/g-C₃N₄ 电极材料呈现出较高的比电容(584.3 F/g);相比于 g-C₃N₄ 含量为 0at% 的

NiMoO₄ 电极材料, g-C₃N₄ 含量为 30at% 的 NiMoO₄/g-C₃N₄ 电极材料具有更好的倍率性能; NiMoO₄/g-C₃N₄ 粉体的形貌限制了电极材料循环稳定性的提升。

参考文献 References

- [1] Guo Y B, Feng D C. *Advanced Materials Research*[J], 2013, 608-609: 1062
- [2] Pan G X, Xia X, Cao F *et al. Electrochimica Acta*[J], 2012, 63: 335
- [3] Devadas A, Baranton S, Napporn T W *et al. Journal of Power Sources*[J], 2011, 196(8): 4044
- [4] Ramulu B, Chandra Sekhar S, Nagaraju G *et al. Applied Surface Science*[J], 2020, 515: 146 023
- [5] Fleischmann S, Mitchell J B, Wang R *et al. Chemical Reviews*[J], 2020, 120(14): 6738
- [6] Zhou C X, Yang W, Zeng G F *et al. Chemistry: An Asian Journal*[J], 2015, 10(8): 1745
- [7] Yedluri A K, Kim H. *Dalton Transactions*[J], 2018, 47(43): 15 545
- [8] Liu Zijun(刘子珺). *Thesis for Master(硕士论文)*[D]. Shijiazhuang: Hebei Normal University, 2020
- [9] Naderi L, Shahrokhian S. *Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2019, 542: 325
- [10] Schindra K R, Bishweshwar P, Mira P *et al. Ceramics International*[J], 2020, 16(11): 19 022
- [11] Yang S, Gong Y, Zhang J *et al. Advanced Materials*[J], 2013, 25(17): 2452
- [12] Zhou Y, Sun L, Wu D *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 817: 152 707
- [13] Butt F K, Hauenstein P, Kosiahn M *et al. Microporous and Mesoporous Materials*[J], 2020, 294: 109 853
- [14] Thiagarajan K, Bavani T, Arunachalam P *et al. Nanomaterials*[J], 2020, 10(2): 392
- [15] Da Silva M V, De Oliveira D F M, Oliveira H S *et al. Materials Research Bulletin*[J], 2020, 122: 110 665
- [16] Xiao W, Chen J S, Li C M *et al. Chemistry of Materials*[J], 2010, 22(3): 746
- [17] Du X, Zou G, Wang Z *et al. Nanoscale*[J], 2015, 7(19): 8701
- [18] Mohamed N A, Safaei J, Ismail A F *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 818: 152 916
- [19] Liu T, Chai H, Jia D *et al. Electrochimica Acta*[J], 2015, 180: 998
- [20] Liu Tiantian(刘甜甜), Wang Qinghua(王庆华), Liu Xili(刘希莉) *et al. Journal of Inorganic Materials(无机材料学报)*[J], 2018, 33(7): 735
- [21] De M, De O, Rosa I *et al. The Scientific World*[J], 2015(2): 273
- [22] Li Haiyan(李海燕), Han Yao(韩耀), Chen Linhui(陈林辉) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2020, 49(2): 605
- [23] Zhang Xudong(张旭东), Wei Zhiqiang(魏智强), Zhao Wenhua(赵文华) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2019, 48(4): 1304

Preparation and Electrochemical Performance of NiMoO₄/g-C₃N₄

Yang Xianjun, Nie Wuyang, Bai Yang, Zhang Jianjun, Liang Bingliang, Chen Weihua, Ai Yunlong
(School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

Abstract: Supercapacitors have the characteristics of high specific capacitance, long cycle life and green pollution-free, and their excellent electrochemical performance has attracted much attention. In this research, NiMoO₄/g-C₃N₄ composite powder was hydrothermally synthesized, and the composite powder was coated on foamed nickel to prepare NiMoO₄/g-C₃N₄ electrode material. The results show that the morphology of NiMoO₄/g-C₃N₄ powder is mainly NiMoO₄ nanorods and g-C₃N₄ clumps, and NiMoO₄ nanorods grow on g-C₃N₄ nanosheets. The electrochemical performance test results show that adding 30at% g-C₃N₄ to NiMoO₄ can reduce the equivalent series resistance and diffusion impedance of the capacitor system, which is beneficial to the oxidation-reduction reaction. Compared with other electrode materials with different g-C₃N₄ contents, NiMoO₄/g-C₃N₄ electrode materials with a g-C₃N₄ content of 30at% have higher specific capacitance (584.3 F/g) and better rate characteristics.

Key words: supercapacitors; pseudocapacitance; g-C₃N₄; electrochemical performance

Corresponding author: Zhang Jianjun, Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, P. R. China, E-mail: zhangjianjun71@nchu.edu.cn