

水热法合成YSZ粉体及其SPS块体材料的制备研究

解静, 谢王楠, 孙国栋, 李辉, 贾研, 赵鹏

(长安大学材料科学与工程学院, 陕西西安710061)

摘要: 分别以六水硝酸钇和氧氯化锆为钇源和锆源, 采用水热法合成了钇稳定氧化锆(YSZ)粉体, 再以自制的YSZ粉末为原料, 通过放电等离子烧结法(SPS)制备出YSZ块体材料, 研究了烧结温度和压力对材料微观形貌、维氏硬度、断裂韧性等力学性能的影响规律。结果表明: 钇掺量为10%时, 通过水热法可获得纯YSZ粉体。随着SPS温度和压力的升高, YSZ块体材料的密度逐渐增加, 在1400 °C/50 MPa条件下制备出孔隙率仅有2.6%的YSZ块体。随着烧结温度的升高, 材料的维氏硬度、纳米硬度和弹性模量先增大后减小。烧结压力的增大, 有利于材料力学性能的提升, 1400 °C/50 MPa时达到最大值, 其维氏硬度、纳米硬度和弹性模量分别为13.11±0.2 GPa、15.67±0.21 GPa和350.43±6.19 GPa。而断裂韧性随烧结温度的升高先减小后增大, 随烧结压力的增大而减小, 在1400 °C/20 MPa时达到最大, 为5.4±0.27 MPa·m^{1/2}。

关键词: 氧化钇稳定氧化锆; 水热法; 放电等离子烧结; 维氏硬度; 断裂韧性; 纳米压痕

中图分类号: TQ174.75⁺8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)06-1558-07

1 引言

氧化锆(ZrO₂)具有良好的高温稳定性、化学惰性、低导热性和高断裂韧性^[1-2], 是一种极具吸引力的陶瓷材料, 广泛应用于机械、电子、生物医学、化工、冶金等领域^[3-6]。室温下, ZrO₂为单斜相结构, 在1170 °C时发生四方相变, 2370 °C时发生立方相变, 从高温冷却后的立方到四方以及随后的四方到单斜的相变通常伴随着剪切应变和体积变化, 这是导致烧结ZrO₂陶瓷开裂的主要原因^[7], 严重限制其应用。在ZrO₂中适当掺杂二价或三价离子, 如Mg²⁺、Ba²⁺、Al³⁺、Y³⁺, 可以提高ZrO₂立方相和四方相在低温下的稳定性^[8-11], 而Y₂O₃由于稳定效果最佳且制造简单, 成为应用最广的稳定剂之一^[12-14]。

氧化钇稳定氧化锆(YSZ)陶瓷具有高硬度、高韧性、高化学稳定性等优点, 其制备方法主要有传统热压烧结法、热等静压烧结法(HIP)、放电等离子烧结法(SPS)、振荡热压烧结法(HOP)^[15-18]。其中, SPS是通过直接在样品或模具上通电, 来实现样品的快速烧结, 具有升温速度快、样品致密度高、节能环保等优点^[19-20]。Paygin等^[21]采用SPS烧成了具有优异力学性能的YSZ材料, 其显微硬度为15.76±0.55 GPa。Arellano等^[22]采用SPS工艺以100 K/min的速率升温在1500 °C/50 MPa压力下保温10 min烧结出致密度达94%~96%的YSZ块体。自伟等^[23]利用SPS技术制备出块体YSZ材料, 在1500 °C烧结

得到的样品其抗弯曲强度可达到1483 MPa。

然而, 目前YSZ陶瓷SPS烧结的原料大多采用商业粉体^[21,24], 这不仅增加了生产成本, 而且存在烧结活性差、组织结构不可控的问题^[25]。因此, 本研究首先采用水热法合成了YSZ纳米粉体, 探究了不同比例钇源和锆源对产物组成的影响。然后利用SPS对自制粉体进行烧结, 获得YSZ块体材料, 探讨烧结温度、压力对YSZ块体致密度、显微结构、硬度和断裂韧性的影响规律。

2 实验

以氧氯化锆(ZrOCl₂·8H₂O)、六水硝酸钇(Y(NO₃)₃·6H₂O)、聚乙烯醇(PVP)和氨水(NH₃·H₂O)分别为锆源、钇源、分散剂和pH调节剂, 采用水热法制备了YSZ粉体, 然后利用SPS制备了YSZ块体材料, 制备流程如图1所示。其中Y(NO₃)₃·6H₂O与ZrOCl₂·8H₂O按n_Y:n_{Zr}摩尔分数比为0%、4%、6%、8%和10%配成一定浓度的溶液, 加入质量分数为1%的PVP, 再用NH₃·H₂O将溶液的pH值调节为10, 搅拌均匀形成前驱体溶液。将前驱体溶液倒入反应釜, 在180 °C下水热反应8 h, 冷却至室温, 分离沉淀, 用无水乙醇、去离子水洗涤数次得到前驱体粉体。再将粉体在空气气氛中850 °C下煅烧2 h, 即可得到YSZ粉体。

取YSZ粉末4 g装入直径为20 mm的石墨模具中, 置于SPS设备中进行烧结。升温速度150 °C/min, 保温

收稿日期: 2024-06-07

基金项目: 国家自然科学基金(51902028, 52272034); 陕西省重点研发计划(2023JBGS-15); 中央高校基本科研业务费专项资金(300102310102); 陕西省自然科学基金基础研究计划(2020JQ-372)

作者简介: 解静, 女, 1986年生, 博士, 副教授, 长安大学材料科学与工程学院, 陕西西安710061, E-mail: xiejing@chd.edu.cn

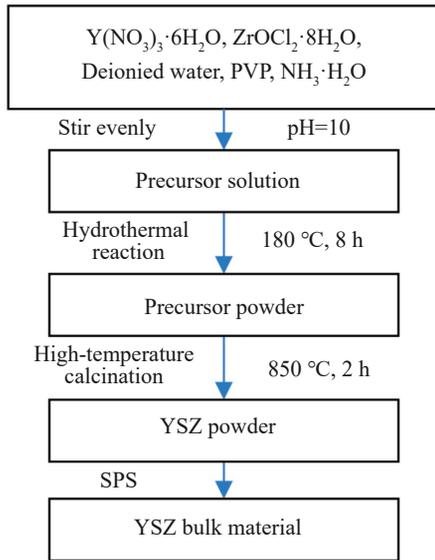


图1 样品制备流程图

Fig.1 Preparation flow chart of sample

时间为 10 min, 制备不同烧结温度(1200、1300、1400、1500 °C, 50 MPa)以及不同烧结压力(20、30、40、50 MPa, 1400 °C)的样品, 试样随炉冷却至室温, 经双面研磨、表面抛光等加工后用于后续测试与表征。

采用排水法测试块体材料的孔隙率和密度; 使用显微硬度计(HXD1000TM, 上海), 依据压痕法测试维氏硬度和断裂韧性, 压头材质为金刚石, 锥角 130°, 尖端半径为 0.2 mm, 施加质量 1000 g, 保压时间为 15 s, 每个试样测量 20 个点, 取平均值; 使用纳米压痕仪(安东帕NHT2, 奥地利)测量试样的显微硬度和弹性模量, 压头顶端曲率半径 20 nm, 压头压入深度和压入速率分别为 1000 nm 和 0.05 nm/s。

维氏硬度(HV)和断裂韧性(K_{IC})由以下式计算^[26]:

$$HV = 0.1891 \frac{F}{d^2} \quad (1)$$

$$K_{IC} = 0.016 \left(\frac{E}{HV} \right)^{1/2} \cdot \frac{F}{C^{3/2}} \quad (2)$$

式中, F 为压痕载荷, d 为斜向压痕长度, E 为弹性模量, C 为从压痕中部到裂纹尖端测量的半裂纹长度。

使用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker D8 Advance)进行物相分析; 将抛光试样在空气气氛中低于制样温度 150 °C 条件下热刻蚀 1.5 h, 然后利用扫描电镜(SEM, Gemini SEM360)分析试样的微观形貌, 并利用 Nano Measurer 1.2 计算晶粒尺寸, 每个试样至少取 100 个晶粒计算其平均值。

3 结果与分析

3.1 YSZ 粉体的相组成和形貌

图2为不同钇掺量前驱粉体的XRD图谱。未掺杂

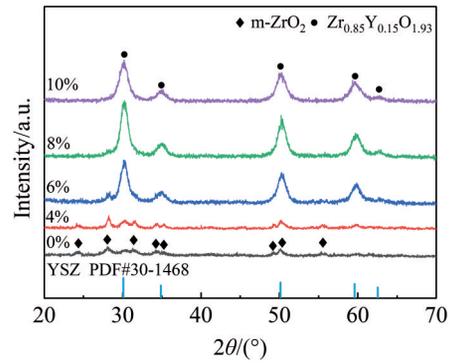


图2 不同钇掺量YSZ前驱体粉体的XRD图谱

Fig.2 XRD patterns of YSZ precursor powder with different yttrium contents

钇时, 水热反应得到的粉体为 $m\text{-ZrO}_2$, 其衍射峰较弱且宽化严重, 说明 $m\text{-ZrO}_2$ 的产量和结晶程度均较低。引入钇后, 样品中生成了 $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{1.93}$ (YSZ), 其产量随着钇含量的升高而增加, 当钇掺入量高于 8% 时, XRD 图谱中未看到明显的 $m\text{-ZrO}_2$, 全部转化为 YSZ。

图3为不同钇掺量YSZ粉体的XRD图谱。热处理后粉体的物相变化规律与前驱粉体的类似, 但是衍射峰变得尖锐, 说明产物晶化程度大幅提高。当钇的含量为 10% 时, 得到纯 YSZ 粉体, 其微观形貌如图4所示。YSZ 二次颗粒为数微米的多面体(图4a), 是由大小约为 50 nm 的二次颗粒组成(图4b), 二次颗粒呈现球形, 颗粒与颗粒之间堆积密实, 存在一定程度的团聚现象, 是由于纳米级粒子极大的比表面积和表面能引起的, 这有利于后续块体材料的烧结。

3.2 SPS 烧结制备 YSZ 块体材料

3.2.1 烧结致密化曲线

图5为不同烧结温度和压力下YSZ块体的SPS致密化曲线, 纵坐标 $\Delta L/L_0$ 为样品长度变化量与初始长度的比值, 反映烧结过程中材料的收缩或膨胀情况。材料在

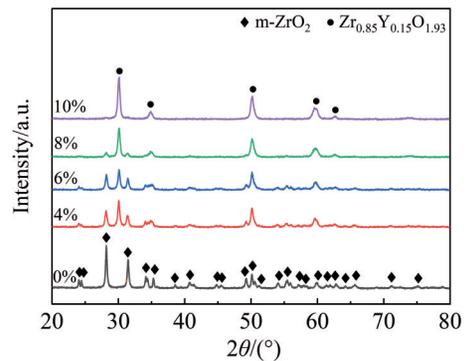


图3 不同钇掺量YSZ粉体的XRD图谱

Fig.3 XRD patterns of YSZ powder with different yttrium contents

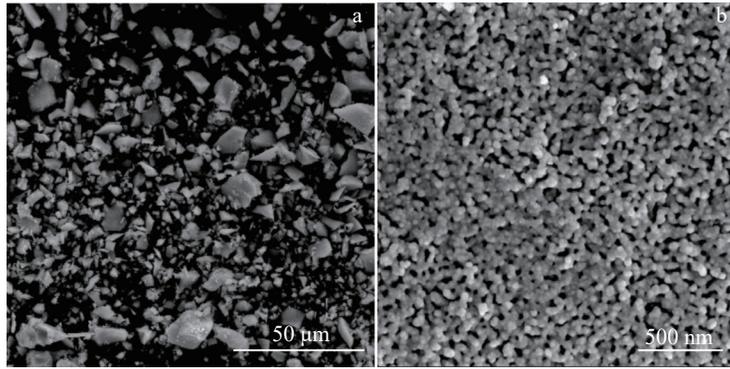


图4 10%钇掺杂YSZ粉体的SEM照片
Fig.4 SEM images of YSZ powder with 10% yttrium

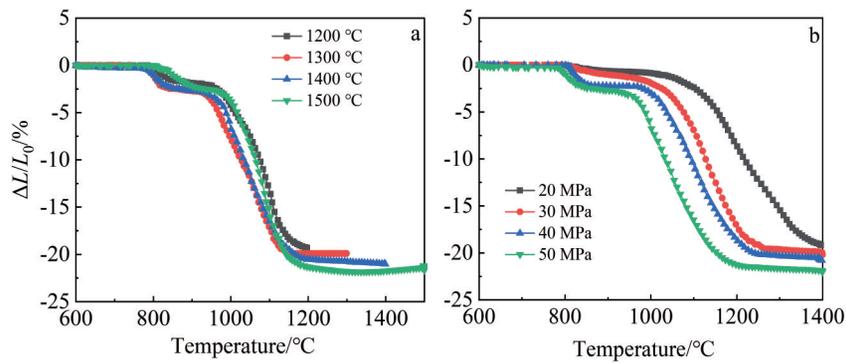


图5 不同烧结温度和压力下YSZ块体材料的SPS烧结致密化曲线
Fig.5 SPS densification curves of YSZ bulk under different sintering temperatures (a) and sintering pressures (b)

600~800 °C 之间几乎没有体积变化, 800 °C 左右开始出现收缩, 样品处于缓慢致密化的烧结初期, 1000~1200 °C 为快速致密化阶段, 烧结温度越高, 致密化驱动力越大, 样品体积收缩越大(图 5a)。在同一温度下, 烧结压力大的样品体积收缩时刻高于烧结压力小的, 且随着压力增加, 收缩开始和终了的温度减小(图 5b)。压力增大, 提高了颗粒间的接触反应面积, 也促进烧结过程中的晶界扩散和晶格扩散等致密机制, 因此, 提高烧结压力, 可以

降低样品烧结温度, 并提高致密化效率。

3.2.2 SPS 块体的密度及孔隙率

图 6 为烧结样品的密度和孔隙率。由图 6a 可以看出, 随着温度的增加, YSZ 块体的密度先大幅提高, 而后至 1400 °C 时保持稳定, 说明此时致密化驱动力已很小, 样品很难通过提高温度获得进一步致密化。烧结压力的增大, 试样的孔隙率逐渐减小, 密度随之增大(图 6b), 1400 °C/50 MPa 条件下获得了几乎全致密的块

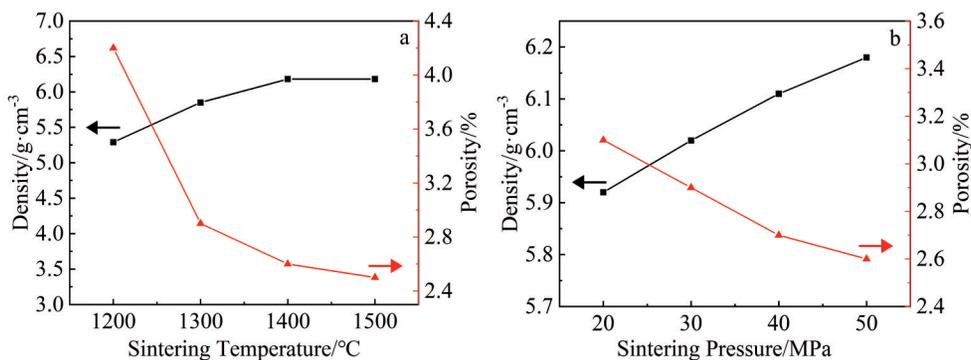


图6 不同烧结温度和压力下YSZ块体的密度和孔隙率
Fig.6 Density and porosity of YSZ bulk under different sintering temperatures (a) and sintering pressures (b)

体材料,其密度为 6.18 g/cm^3 ,孔隙率仅为2.6%,相对密度为97.4%。

3.3 SPS块体的相组成和形貌

图7是不同烧结条件得到YSZ块体的XRD图谱。1200 °C时,烧结样品主要是YSZ相,还有少量的 $m\text{-ZrO}_2$,随着温度不断升高, $m\text{-ZrO}_2$ 逐渐减少并转化成YSZ,YSZ含量逐步增大,温度升高至1500 °C时,获得纯的YSZ烧结块体(图7a)。从YSZ(111)衍射峰放大图可以看出,温度的增加,使得衍射峰变得更为尖锐,这说明结晶程度在不断提高。烧结块体中YSZ含量也会随着烧结压力的增加而增加(图7b)。

图8为不同烧结温度下YSZ块体的SEM照片。随着烧结温度的升高,样品晶粒逐渐长大,晶粒间的孔隙也随之减少,温度升至1500 °C时,晶粒迅速增大。结合图9可知,温度从1200 °C升至1400 °C时,晶体尺寸由 $0.16\pm 0.02\ \mu\text{m}$ 增加至 $0.54\pm 0.02\ \mu\text{m}$,1500 °C时,晶体尺寸

骤增至 $5.0\pm 0.08\ \mu\text{m}$ 。

图10为不同压力下YSZ块体的SEM照片。由图10a可以看出,压力为20 MPa时,样品中存在较多封闭气孔,主要分布在三角晶界处。随着烧结压力的提高,烧结块体逐渐致密(图10b和10c),当压力增大至50 MPa时(图8c),样品中几乎无气孔存在。由此可见,压力的增大,有利于YSZ粉体颗粒的塑性流动和重排,加速了烧结过程中的气体排出。此外,SPS烧结过程中,粉体颗粒之间放电会产生局部高温,致使颗粒表面部分融化,烧结压力越大,表面扩散和传质过程加剧,促进了试样的致密化。结合图9b可知,烧结压力由20 MPa增至40 MPa,晶粒平均尺寸略有增加,分别为 0.27 ± 0.035 、 0.30 ± 0.036 和 $0.33\pm 0.031\ \mu\text{m}$,当压力为50 MPa时,晶粒迅速增长至 $0.54\pm 0.023\ \mu\text{m}$,这表明晶粒的尺寸随压力的升高而增加,并且尺寸分布更为均匀。其原因是外部压力的增大,加速了YSZ烧结体内各物质迁移和晶界移动,为晶粒生

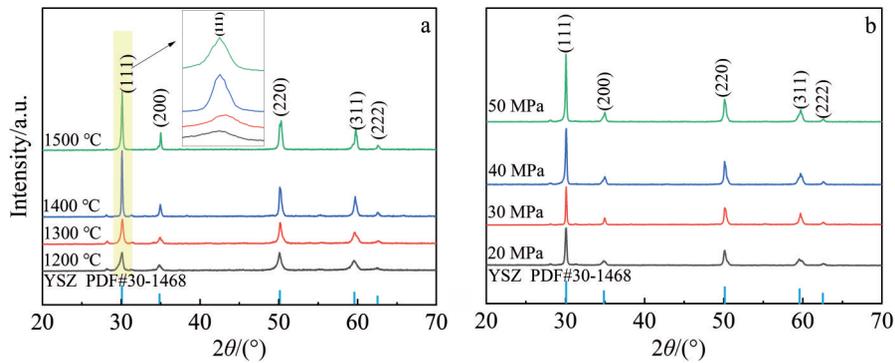


图7 不同烧结温度和压力下YSZ块体的XRD图谱

Fig.7 XRD patterns of YSZ bulk under different sintering temperatures (a) and sintering pressures (b)

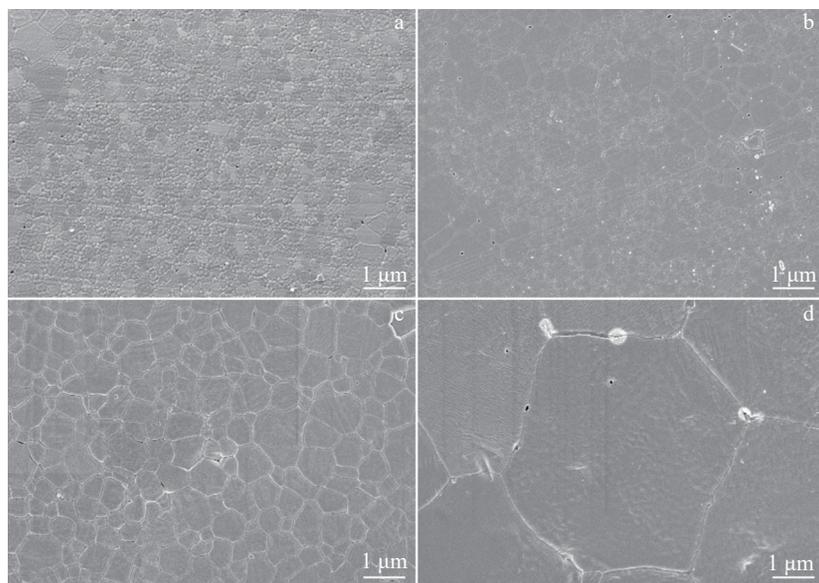


图8 不同烧结温度下YSZ块体的SEM照片

Fig.8 SEM images of YSZ bulk at different sintering temperatures: (a) 1200 °C, (b) 1300 °C, (c) 1400 °C and (d) 1500 °C

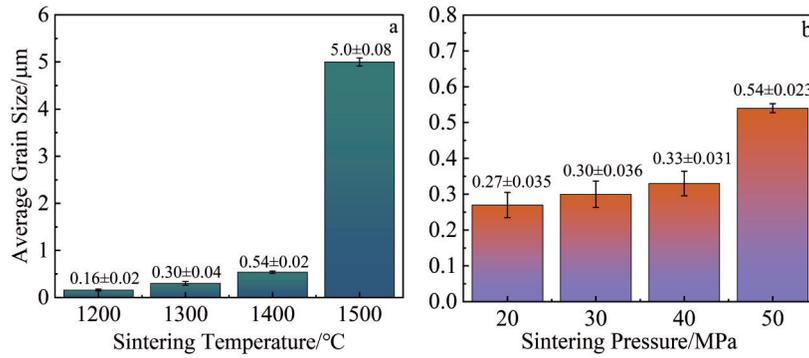


图9 不同烧结温度和压力下YSZ块体的晶粒平均尺寸

Fig.9 Average grain sizes of YSZ bulk under different sintering temperatures (a) and sintering pressures (b)

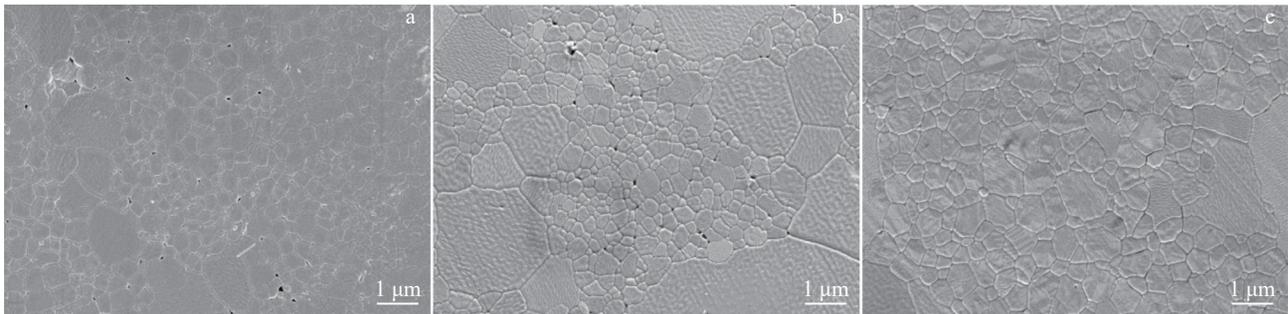


图10 不同烧结压力下YSZ块体的SEM照片

Fig.10 SEM images of YSZ bulk under different sintering pressures: (a) 20 MPa, (b) 30 MPa, and (c) 40 MPa

长提供了更大的驱动力,促进小晶粒被吞并和大晶粒长大的过程。

3.4 SPS块体的力学性能

图 11 为 1400 °C/50 MPa 条件下的 YSZ 烧结试样的压痕形貌图,根据公式(1)和公式(2)计算维氏硬度和断裂韧性分别为 13.11 ± 0.2 GPa 和 4.91 ± 0.2 MPa·m^{1/2}。图 12 为不同烧结条件下块体样品的维氏硬度和断裂韧性。氧化锆陶瓷的维氏硬度和断裂韧性是由材料的显微结构和 ZrO₂相变增韧协同控制的。由图 12a 可以看出,维氏硬度随烧结温度的升高呈先增后降趋势,在 1400 °C 时达到最大值,为 13.11 ± 0.2 GPa,1500 °C 又降低至 11.99 ± 0.2 GPa。温度的增加,不仅 YSZ 块体的致密度增大,而且结晶程度也逐渐提升,这是维氏硬度升高的主要原因,但是,温度过高导致的晶粒异常长大,又降低了材料的硬度^[2]。烧结压力对维氏硬度的影响(图 12b),是材料致密度和晶粒尺寸共同作用的结果,压力的增大促进粉末颗粒的重排,使其堆积紧密,烧结更为充分,颗粒间的结合力增强,孔隙率降低,从而样品的硬度逐渐增加。而烧结压力继续升高至 50 MPa 时,YSZ 晶粒尺寸明显增大,由 Hall-Patch 公式可知,晶粒尺寸与硬度成反比,故 50 MPa 时硬度较 40 MPa 未出现明显升高。YSZ 块体的断裂韧性随温度、压力的变化趋势和维氏硬度截然相反,温度越低、压力越

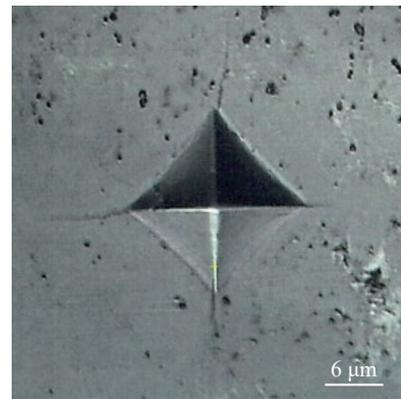


图 11 YSZ 烧结试样的压痕形貌

Fig.11 Indented morphology of sintered YSZ sample

小,断裂韧性越好,在 1400 °C/20 MPa 时达到最大,为 5.4 ± 0.27 MPa·m^{1/2}。一方面,较低温度和压力下材料晶粒尺寸小,其丰富的晶界可以有效吸收断裂能,从而增加了抵抗裂纹在应力下扩展的能力^[27],提高材料的断裂韧性。另一方面,材料的断裂韧性与显微组织中的孔隙也存在一定关系,少量的孔隙可以吸收部分裂纹扩展的能量,从而在一定程度上阻碍裂纹的扩展^[28],提高 YSZ 块体的断裂韧性。

图 13 为纳米压痕仪得到的纳米硬度和弹性模量。纳米硬度和弹性模量随烧结温度、压力的变化规律与维

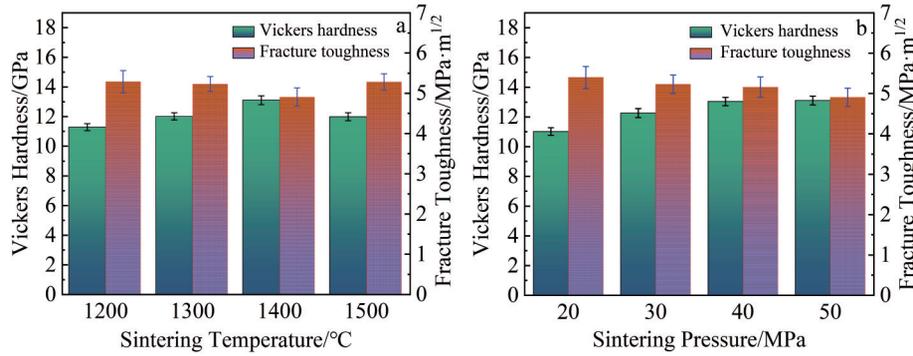


图12 不同烧结温度和压力下YSZ块体的维氏硬度和断裂韧性

Fig.12 Vickers hardness and fracture toughness of YSZ bulk under different sintering temperatures (a) and sintering pressures (b)

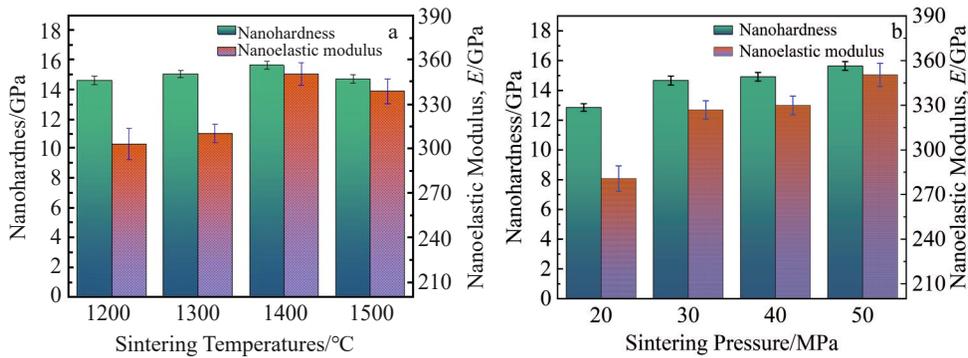


图13 不同烧结温度和压力下YSZ块体通过纳米压痕得到的纳米硬度和弹性模量

Fig.13 Nanohardness and elastic modulus obtained from the nanoindentation of YSZ bulk under different sintering temperatures (a) and sintering pressures (b)

氏硬度的基本一致,但是材料的纳米硬度整体高于维氏硬度,在1400 °C/50 MPa时达到最大值,为15.67±0.21 GPa,此时弹性模量为350.43±6.19 GPa。此外,材料的弹性模量随温度、压力变化较纳米硬度更明显,文献[29]和[30]在纳米压痕实验中也得到类似研究结果,主要原因可能是应变对晶粒周围孔隙更为敏感,在相同应力水平下,较高的孔隙率会导致压头压入过程中,晶粒整体产生较大的应变,材料的弹性模量发生显著降低。

4 结论

1) $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 与 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 摩尔分数比为10%时,通过水热法,在180 °C条件下反应8 h,于空气气氛中850 °C热处理2 h,得到了纳米级纯YSZ粉体。

2) 利用SPS在1400 °C/50 MPa条件下烧结出相对密度为97.4%的YSZ块体材料。

3) SPS烧结温度提高,YSZ块体的结晶度和晶粒尺寸逐渐增大,其维氏硬度、纳米硬度及弹性模量随之先增大后减小,而断裂韧性呈先降低后升高的趋势。烧结压力增大,材料的维氏硬度、纳米硬度和弹性模量逐渐增加,而断裂韧性逐渐降低。

参考文献 References

- [1] Mandal S, Kumar C J D, Kumar D *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2020, 103(12): 1
- [2] Han Yao(韩 耀), Li Haiyan(李海燕), Xie Zhipeng(谢志鹏) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(2): 639
- [3] Ding K Y, Cheng T T, Han Z Y. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2018, 47(6): 1677
- [4] Marais F, Sigalas I, Whitefield D. *Ceramics International*[J], 2022, 48(1): 563
- [5] Flamant Q, Marro F G, Rovira J J R *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2016, 36(1): 121
- [6] Heuer C, Dudczig S, Brachhold N *et al.* *Open Ceramics*[J], 2023, 16: 100456
- [7] Jiang W T, Lu H, Chen J H *et al.* *Materials & Design*[J], 2021, 202: 109559
- [8] Qiu H J, Huang W W, Zhang Y Q *et al.* *Ceramics International*[J], 2022, 48(16): 23452
- [9] Ahemen I, Dejene F B, Botha R. *Journal of Luminescence*[J], 2018, 201: 303
- [10] Xu X Q, Yang Y, Wang X G *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 783: 806

- [11] Sun Q Y, Liu T, Wen T P *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2023, 43(15): 6934
- [12] Chang K S, Lin Y F, Tung K L. *Journal of Power Sources*[J], 2011, 196(22): 9322
- [13] González-Romero R L, Meléndez J J, Gómez-García D *et al. Solid State Ionics*[J], 2012, 219: 1
- [14] Liu D G, Gao Y, Liu J L *et al. Ceramics International*[J], 2016, 42(15): 17442
- [15] Yu H, Chen Y J, Guo X D *et al. Ceramics International*[J], 2018, 44(7): 7509
- [16] Zhao Z Y, Zhu D G, Gao Y *et al. Ceramics International*[J], 2019, 45(9): 11241
- [17] Zhuang Chengkang(庄成康), Ding Huaping(丁华平), Ma Yunfei(马云飞) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(3): 1096
- [18] He H T, Shao G, Zhao R *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 2022, 105(12): 7778
- [19] Zheng F L, Sun T M, Chi H J *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2022, 51(11): 4039
- [20] Wang S Y, Sun M Q, Zhang S *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2023, 52(6): 2063
- [21] Paygin V, Stepanov S, Dvilis E *et al. Ceramics International*[J], 2021, 47(8): 11169
- [22] Arellano K D R, Bichler L, Akkiraju K *et al. Ceramics International*[J], 2014, 40(1): 715
- [23] Zi Wei(自伟), Lin Yuanhua(林元华), Wei Yan(卫彦) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(S1): 492
- [24] Dash A, Kim B N, Klimke J *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2019, 39(4): 1428
- [25] Chen P H, Wang Q, Hu D J *et al. Optical Materials*[J], 2023, 142: 113997
- [26] Liu D B, Shi B L, Geng L Y *et al. Journal of Advanced Ceramics*[J], 2022, 11(6): 961
- [27] Gleiter H. *Acta Materialia*[J], 2000, 48(1): 1
- [28] Chen Yuhang(陈宇航), Huang Bihua(黄必华), Zhong Zhiqiang(钟志强) *et al. Rare Metals and Cemented Carbides*(稀有金属与硬质合金)[J], 2023, 51(6): 78
- [29] Asl M S, Nayebe B, Motallebzadeh A *et al. Composites Part B: Engineering*[J], 2019, 175: 107153
- [30] Dhanal S V, Ingale S. *Journal of Physics: Conference Series*[J], 2023, 2604(1): 012007

Hydrothermal Synthesis of YSZ Powder and Preparation of Its SPS Bulk Materials

Xie Jing, Xie Wangnan, Sun Guodong, Li Hui, Jia Yan, Zhao Peng

(School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710061, China)

Abstract: Yttria-stabilized zirconia (YSZ) powder was synthesized by hydrothermal method using yttrium nitrate hexahydrate and zirconium oxychloride as yttrium and zirconium sources, respectively. Then, YSZ bulk material was prepared by spark plasma sintering (SPS) method using the obtained YSZ powder as raw material. The effects of sintering temperature and sintering pressure on the microstructure, Vickers hardness, fracture toughness and other mechanical properties of the bulk materials were studied. The results show that pure YSZ powder can be obtained by hydrothermal method when the content of yttrium is 10%. With the increase in SPS temperature and pressure, the density of YSZ bulk material is gradually increased, and YSZ bulk with a porosity of only 2.6% is prepared at 1400 °C/50 MPa. With the increase in sintering temperature, the Vickers hardness, nano-hardness and elastic modulus of the bulk material are first increased and then decreased. The increased sintering pressure is conducive to the improvement of the mechanical properties of the bulk material, and the maximum values will be reached at 1400 °C/50 MPa, when the Vickers hardness, nano-hardness and elastic modulus are 13.11±0.2 GPa, 15.67±0.21 GPa and 350.43±6.19 GPa, respectively. The fracture toughness is decreased first and then increased with the increase in sintering temperature, while decreased with the increase in sintering pressure, which reaches the maximum of 5.4±0.27 MPa·m^{1/2} at 1400 °C/20 MPa.

Key words: yttria-stabilized zirconia; hydrothermal method; spark plasma sintering; Vickers hardness; fracture toughness; nanoindentation

Corresponding author: Xie Jing, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710061, P. R. China, E-mail: xiejing@chd.edu.cn