

调制光/电作用下染料敏化太阳能电池中 电荷传输和界面转移研究*

刘伟庆¹⁾ 寇东星²⁾ 胡林华¹⁾ 黄 阳¹⁾ 姜年权²⁾ 戴松元^{1)†}

1) (中国科学院等离子体物理研究所, 中国科学院新型薄膜太阳能电池重点实验室, 合肥 230031)

2) (温州大学物理与电子信息学院, 温州 325035)

(2009 年 11 月 4 日收到; 2009 年 11 月 23 日收到修改稿)

详细讨论了染料敏化太阳能电池(DSC)在稳态光照射或外加偏压下电荷的传输和转移过程,以及在调制光/电作用下电池的频率响应特点.通过电化学阻抗谱、光电化学阻抗谱、强度调制光电流谱和强度调制光电压谱等四种频谱光电测试手段,对 DSC 中 TiO_2 薄膜电子传输和界面转移的相关时间常数进行测量.详细分析和比较了电荷的传输及转移过程对时间常数的影响.结果表明,在低光强或低偏压下电荷传输和转移过程对时间常数影响较小,但在高光强或高偏压下对电子寿命影响明显.

关键词: 染料敏化太阳能电池, 电荷传输, 电子转移

PACC: 8630J, 7360F, 3365, 7220J

1. 引 言

新型光电转换器件——染料敏化太阳能电池(DSC)经过近 20 年的研究,在基础理论和技术方面都取得了令人瞩目的成果^[1-8].近年来,研究人员针对 DSC 结构尝试开发了多种新型材料^[9-13],但是以 TiO_2 薄膜为光阳极、钌(Ru)的多吡啶配合物为敏化剂、 I^-/I_3^- 氧化还原对为电解质溶液的 DSC 仍然是研究的热点,保持着 DSC 研究领域中最高的光电转化效率^[14].

DSC 主要有透明导电玻璃(TCO)、 TiO_2 薄膜、电解质和对电极等几个部分.从 DSC 结构可以看出电池内部存在三个主要界面: TiO_2 薄膜与导电玻璃接触界面(TiO_2/TCO 界面)、染料敏化的 TiO_2 薄膜与电解质层接触界面(Dyed- TiO_2/EL 界面)和电解质层与对电极接触界面($\text{EL}/\text{Pt-TCO}$ 界面).在稳态光照射或外加偏压作用下,电子或离子就会在 DSC 内部传输并在界面间进行转移.电荷传输过程主要发生在 TiO_2 薄膜和电解质两个薄层之中: TiO_2 薄膜内部电子在浓度梯度驱使下发生扩散传输^[2, 15],最

终到达与 TiO_2 薄膜接触的 TiO_2/TCO 界面或 Dyed- TiO_2/EL 界面;溶解在电解质层中的离子在 Dyed- TiO_2/EL 界面和 $\text{EL}/\text{Pt-TCO}$ 界面之间通过扩散而传输.电子转移发生在界面处,电子转移过程中:1)在 Dyed- TiO_2/EL 界面,电子可以由激发态染料注入到 TiO_2 薄膜中,或电子从 TiO_2 薄膜中转移到电解质中与 I_3^- 发生复合反应;2)在 $\text{EL}/\text{Pt-TCO}$ 界面, I_3^- 获得电子还原成 I^- 或 I^- 失去电子氧化成 I_3^- ;3)在 TiO_2/TCO 界面,电子从 TiO_2 薄膜转移到外电路或在偏压作用下注入到 TiO_2 薄膜内部.

频域范围内研究电荷在 DSC 内的传输和转移动力学可以先通过光照或施加偏压使 DSC 处于稳态,然后对其施加一个微扰来研究体系的响应与微扰之间的关系.这种微扰可以是调制的电压,如电化学阻抗谱(EIS)^[15-18]和光电化学阻抗谱(PEIS)^[19],或者是调制的光,如强度调制光电流谱(IMPS)^[2, 20, 21]和强度调制光电压谱(IMVS)^[1, 21-23]等.应用这些技术手段对 DSC 进行研究,无论是从机理研究^[1, 2, 15, 16]还是实验方面^[19, 24]都取得了很多成果.

DSC 在稳态光照射或外加偏压作用下,电子注

* 国家重点基础研究发展计划(批准号:2006CB202600)、国家高技术研究发展计划(批准号:2009AA050603)、中国科学院知识创新工程重要方向性项目(批准号:KGCX2-YW-326)和国家自然科学基金(批准号:20703046)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: sydai@ipp.ac.cn

人的来源、位置以及电荷传输和转移方向等特征都不相同^[19, 25]. 各种频率域测试中, 施加的调制光或电压微扰对应的响应也不同^[1, 2, 19]. 利用 EIS 和 PEIS 可以研究电荷在两个薄层中的传输过程和多个界面电子转移的过程, 获得电荷传输和电子在 Dyed-TiO₂/EL 界面和 EL/Pt-TCO 界面转移信息. 而 IMPS 专门研究电子在 TiO₂ 薄膜中的传输过程, IMVS 则专门研究 Dyed-TiO₂/EL 界面的电子转移过程. TiO₂ 薄膜是 DSC 的关键组成部分之一, 电子在 TiO₂ 薄膜中的传输和在 Dyed-TiO₂/EL 界面的转移过程直接影响 DSC 的性能^[6]. 对于 DSC 在光或偏压作用下电荷传输与转移过程的分析与比较以及对相关时间常数的影响目前文献报道还很少, 细致研究电荷的传输和转移过程对深入了解 DSC 工作机制, 进一步提高电池效率有很重要的意义. 本文采用四种频域内的实验手段来全面研究 DSC 在光/电作用下电荷的传输和在界面上的转移过程, 重点研究电子在 TiO₂ 薄膜中的传输和在 Dyed-TiO₂/EL 界面的转移, 详细分析和比较 DSC 内电子传输和界面转移过程对电子传输时间和电子寿命等时间常数的影响.

2. 实 验

通过丝网印刷技术在导电玻璃(TEC-15, LOF)上印刷膜厚约为 13 μm 的 TiO₂ 薄膜, 有效面积为

0.25 cm². TiO₂ 薄膜在染料(N719)中浸泡 12 h, 按照文献[4]组装成电池.

EIS 和 PEIS 通过德国 Zahner 公司生产的 IM6ex 型电化学工作站来测量, 调制振幅为 5 mV, 频率范围为 240 kHz—30 mHz. 其中 EIS 测量条件是在暗态下, 偏压为 -0.56 和 -0.68 V; PEIS 在 Expot 驱动的波长为 610 nm 的发光二极管(LED)照射下, 光强为 5.0×10^{15} (光电压为 0.56 V) 和 3.7×10^{16} cm⁻² s⁻¹ (光电压为 0.68 V) 时进行测量. IMPS 和 IMVS 通过德国 Zahner 公司生产的可控强度调制光谱仪进行测量. 其中, 光源由 Expot 驱动的波长为 610 nm 的 LED 提供, 调制光强的振幅大约是背景光强的 10%, 频率范围为 3000—0.1 Hz, 入射光从纳米 TiO₂ 薄膜方向照射.

3. 结果与讨论

图 1 为不同条件下 EIS 和 PEIS 的复平面图(Z_R 和 Z_I 分别为 EIS/PEIS 的实部和虚部). 从图 1(a) 可以明显看出中频区靠近高频部分出现约成 45° 倾角的斜线. 这条斜线与电子在 TiO₂ 薄膜中的扩散和传输过程有关, 可以用一个扩散电阻 R_d 来表示电子传输的难易程度, 而电子在薄膜中的传输时间 τ_d 可以由 $\tau_d(\text{EIS}) = R_d \times C$ (C 为 TiO₂ 薄膜电容) 计算得到^[26, 27]. 在图 1(b) 中很难观察到电子在薄膜中的

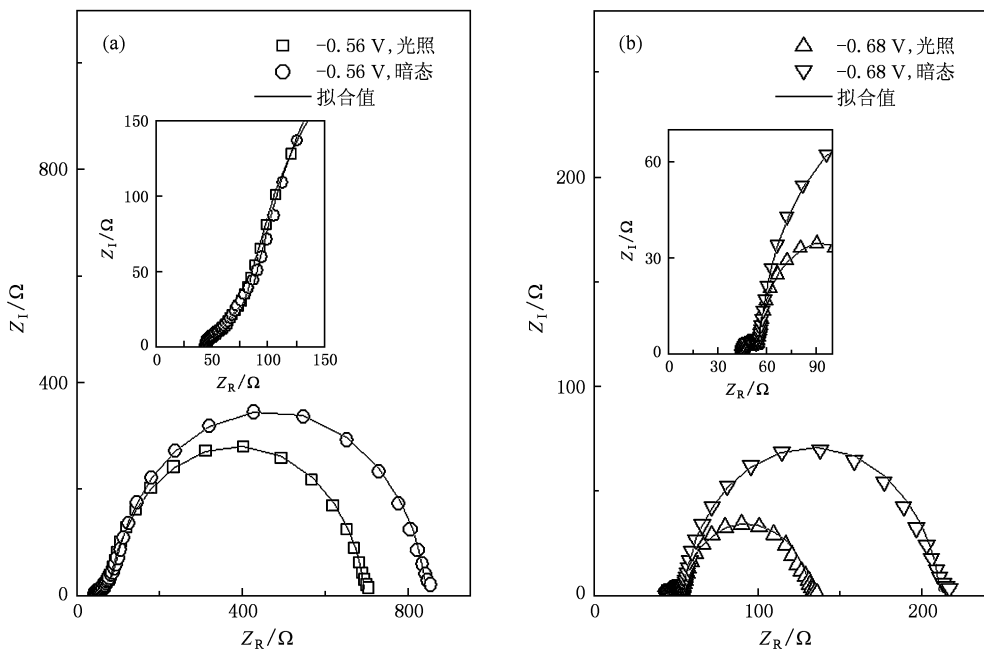


图 1 EIS(暗态)和 PEIS(光照)的复平面图 内插图是局部放大. (a) 偏压为 -0.56 V, 光电压为 0.56 V; (b) 偏压为 -0.68 V, 光电压为 0.68 V

扩散特征斜线. 这是因为偏压较大或光强增大时, TiO_2 薄膜电子浓度增加使得 R_d 变得很小, 发生在 EL/Pt-TCO 界面的电子转移过程掩盖了这个扩散阻抗^[24]. 电子在 Dyed- TiO_2 /EL 界面与 I_3^- 发生复合反应, 这个过程可以用一个反应电阻 R_{ct} 来表示电子转移的难易程度. 在图 1 中频区的圆弧对应的实轴数值代表 R_{ct} 的大小, 由虚部最低点对应的频率(暗态

频率为 f_{EIS} , 光态频率为 f_{PEIS}) 通过计算得到电子寿命 τ_n (EIS) = $1/(2\pi f_{\text{EIS}})$ 或 τ_n (PEIS) = $1/(2\pi f_{\text{PEIS}})$ ^[27]. 本文采用常相角元件 CPE 来拟合薄膜电容 (Y_0 和 n 为 CPE 特征参数), 利用文献 [26, 27] 中的等效电路和数据处理方法来拟合 EIS 和 PEIS 实验数据, 所得的 R_d 和 R_{ct} 拟合值见表 1.

由表 1 可知 EIS 测量的 R_{ct} 与 PEIS 获得的 R_{ct} 有

表 1 不同条件下 EIS 和 PEIS 拟合结果

测试技术	测试条件	R_d/Ω	R_{ct}/Ω	CPE, $Y_0/\mu\text{F} \cdot \text{s}^n$	CPE, n
PEIS	-0.56 V, 光照	104.5	615.5	144.4	0.94
EIS	-0.56 V, 暗态	127.9	756.8	136.4	0.94
PEIS	-0.68 V, 光照	—	78.7	556.3	0.92
EIS	-0.68 V, 暗态	—	156.0	411.9	0.94

所不同, 在偏压和光电压相等的条件下, EIS 测试的 R_{ct} 都比 PEIS 测试的 R_{ct} 要大一些. 在 EIS 和 PEIS 测量过程中, 电荷的产生、传输和转移过程不同. EIS 测试过程中当 TiO_2 /TCO 界面处于偏压时, 电子由 TiO_2 /TCO 界面注入, 通过扩散传输到 Dyed- TiO_2 /EL 界面^[15]. 在 Dyed- TiO_2 /EL 界面 I_3^- 被还原成 I^- , I^- 扩散到对电极后失去电子, 氧化成 I_3^- , 如图 2(a) 所示. PEIS 测试时, DSC 在稳态光作用下激发态染料, 将电子注入到 TiO_2 导带. 在开路状态下, 光生电子不能导入到外电路, 部分电子将积累在薄膜中维持稳定的光电压, 其余的光生电子将在 Dyed- TiO_2 /EL 界面被 I_3^- 俘获, 而 I^- 在 Dyed- TiO_2 /EL 界面附近将直接还原激发态染料分子, 如图 2(b) 所示. 通过比较这两个过程, EIS 测量含有离子在界面 Dyed- TiO_2 /EL 和 EL/Pt-TCO 界面之间扩散的过程, 这种情况下 Dyed- TiO_2 /EL 界面附近的 I_3^- 浓度在 EIS 测试时比 PEIS 测量时要低一些, 电子与 I_3^- 的复合速率会降低^[19]. 同时 EIS 测试时施加的偏压会不可避免地降在 DSC 的内阻上(如 TCO 和电解液层等), 实际施加在 TiO_2 薄膜上的偏压要小于设定的偏压, 这样的情况下注入到薄膜中的电子浓度也会减小. 这两方面原因使得 EIS 测得的 R_{ct} 大于 PEIS 测得的 R_{ct} . 在 -0.56 V 时 EIS 测得的 R_{ct} 为 756.8 Ω , 与利用 PEIS 测得的 615.5 Ω 相比大约增加了 22.9%; 而在 -0.68 V 时从 78.7 Ω 增大到 156.0 Ω , 大约增加了 98.2%. EIS 测量的 R_{ct} 与 PEIS 获得的 R_{ct} 的差值随偏压(或光强)增加而增大的原因为: 偏压(或光强)较低时, TiO_2 薄膜中电子浓度较低, Dyed-

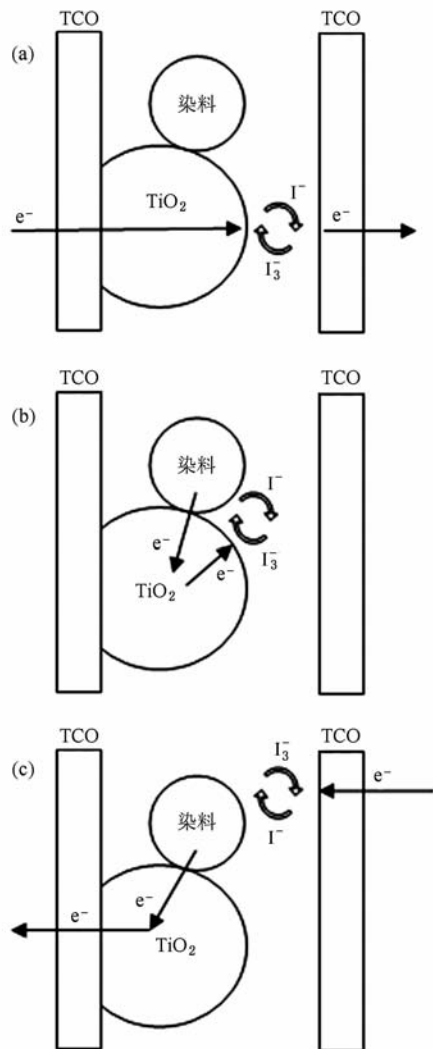


图 2 光/电作用下电荷传输和转移过程 (a) 暗态和偏压作用情况, (b) 稳态光照开路情况, (c) 稳态光照短路情况

TiO₂/EL 界面电子转移速度较慢,离子扩散过程不是限制因素,所以对 R_{ct} 影响较小;相反,偏压(或光强)较高时,Dyed-TiO₂/EL 界面电子转移速度较快,离子扩散过程明显影响 R_{ct} 值.

图 3 为 IMPS 和 IMVS 在不同光强下的复平面图 (U_R 和 U_I 为 IMPS 的实部和虚部, J_R 和 J_I 为 IMVS 的实部和虚部). IMPS 测试时 DSC 受到稳态光照射,激发态染料分子将电子注入到 TiO₂ 导带中. 电子扩散传输到 TiO₂/TCO 界面,经过外电路到达对电极,如图 2(c) 所示. 在对电极的 EL/Pt-TCO

界面, I_3^- 被还原成 I^- 后扩散到 Dyed-TiO₂/EL 界面附近将染料分子再生,完成一个工作循环. IMPS 的复平面图是一个扁平的半圆,主要位于第四象限. 电子在薄膜中的传输时间可以由 IMPS 曲线的虚部最低点对应的频率得到, τ_d (IMPS) = $1/(2\pi f_{IMPS})$ [20]. IMVS 测试时电荷的传输和转移过程与 PEIS 相同,不同的是 IMVS 的微扰是调制的光而 PEIS 的微扰是调制的电压. IMVS 的复平面图是一个近似标准的半圆,位于复平面图的第四象限. IMVS 曲线虚部的最低点频率对应着电子寿命 τ_n (IMVS) = $1/(2\pi f_{IMVS})$ [20].

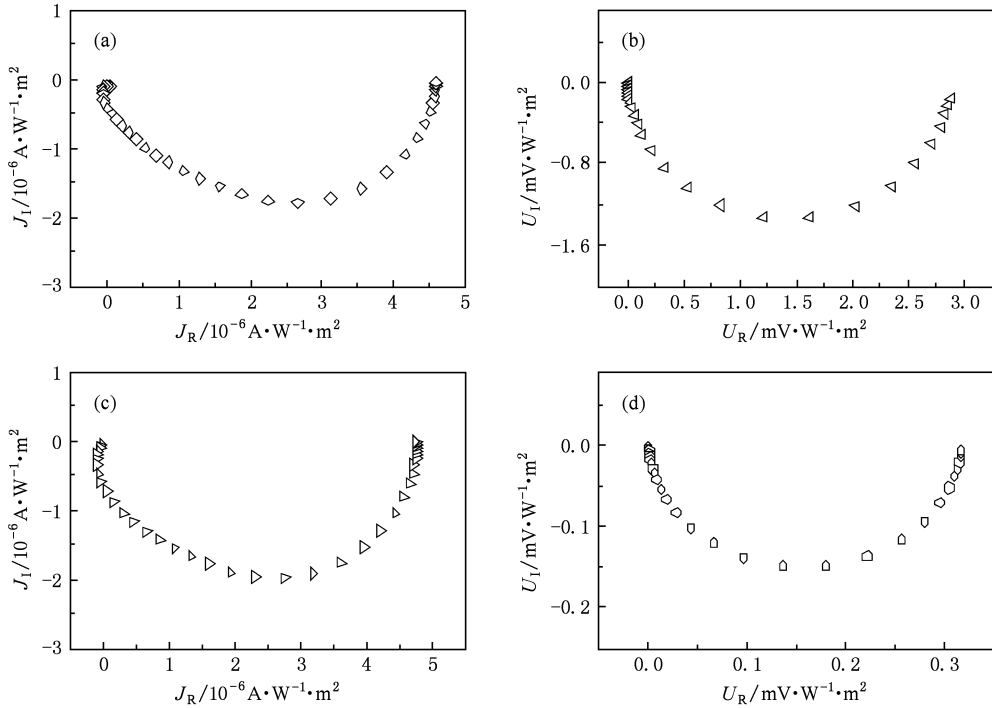


图 3 IMPS 和 IMVS 的复平面图 (a)和(b)光强为 $5.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (光电压为 0.56 V);(c)和(d)光强为 $3.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (光电压为 0.68 V)

图 4 为 EIS, PEIS, IMVS 和 IMPS 的虚部与频率的关系图. 从图中可以看出 f_{IMPS} 位于 10—100 Hz, 而 f_{EIS} , f_{PEIS} 和 f_{IMVS} 则位于 1—10 Hz 之间. 在不同的测试条件下, f_{PEIS} 和 f_{IMVS} 的值基本相等而 f_{EIS} 低于 f_{PEIS} 和 f_{IMVS} 的值.

表 2 为通过 EIS, PEIS, IMVS 和 IMPS 获得的传输与复合时间常数. 由表 2 可知, 通过 EIS, PEIS 和 IMPS 所获得的 τ_d 没有很大的差别. 结果表明虽然 EIS, PEIS 和 IMPS 测试过程中电荷的产生、传输和转移过程不同, 但是薄膜中的电子扩散过程并没有受到影响. 所以当 EIS 或 PEIS 的复平面图存在明显的电子扩散的特性时, 可以通过 EIS, PEIS 和 IMPS 中的一种获得 τ_d . 但是当电子扩散的特性在 EIS 或

PEIS 谱中很不明显时, τ_d 就很难通过 EIS 或 PEIS 来确定. 此时可以通过专门研究电子在 TiO₂ 薄膜中传输过程的 IMPS 技术来获得 τ_d . 由表 2 可知, 在光强为 $3.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (光电压为 0.68 V) 时, 电子从产生的位置扩散到导电基底大约需要 4 ms 的时间. 表明入射光强由 $5.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (光电压为 0.56 V) 增大到 $3.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (光电压为 0.68 V) 时, 电子传输时间减小, 电子扩散加快. 在开路情况下, PEIS 和 IMVS 测量过程中, 电子在 Dyed-TiO₂/EL 界面附近通过氧化还原反应而不断的循环, 最终将光能转化成热能 [19]. PEIS 和 IMVS 测量时电荷的产生、传输和转移过程是相同的, 并且不受 TCO 电阻等条件的影 [19, 28], 所以由 PEIS 和 IMVS 所获得

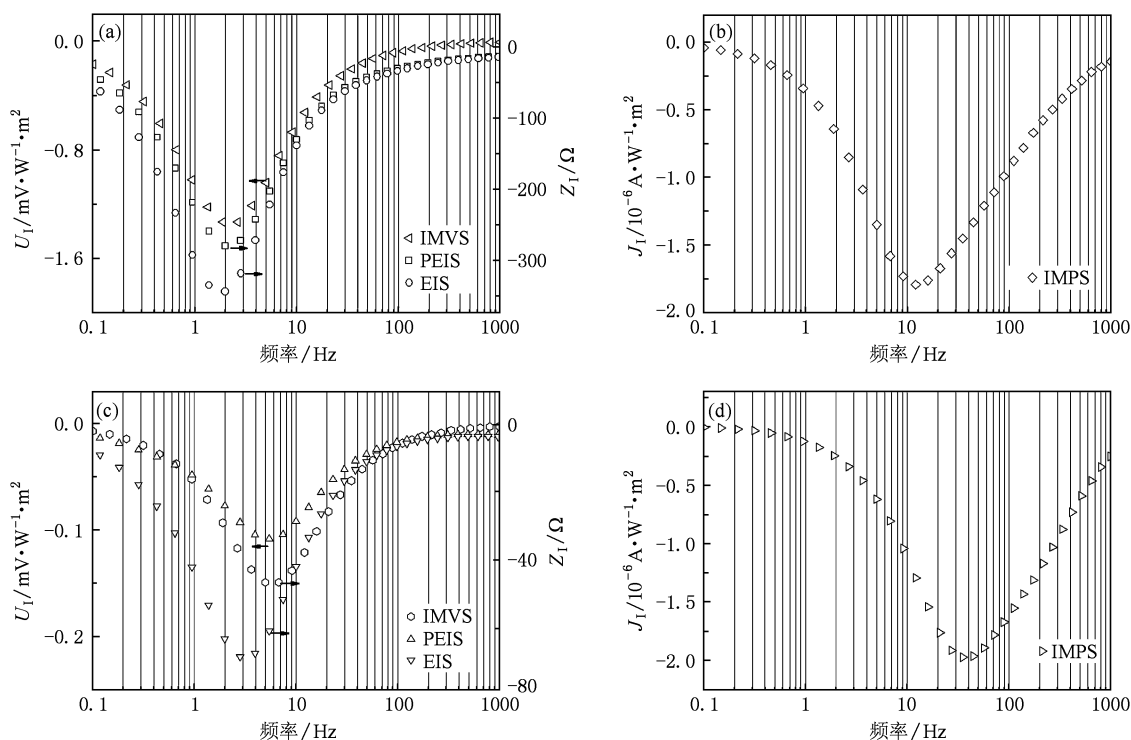


图 4 EIS, PEIS, IMVS 和 IMPS 的虚部与频率的关系 (a), (b) 暗态, 偏压为 -0.56 V 或光照 (光电压为 0.56 V); (c), (d) 暗态, 偏压为 -0.68 V 或光照 (光电压为 0.68 V)

表 2 EIS, PEIS, IMVS 和 IMPS 计算得到的
电子传输时间和电子寿命

	电子传输时间 τ_d/s		电子寿命 τ_n/s	
	-0.56 V	-0.68 V	-0.56 V	-0.68 V
IMPS	0.014	0.004	—	—
EIS	0.017	—	0.088	0.048
PEIS	0.015	—	0.072	0.029
IMVS	—	—	0.071	0.027

的 τ_n 是一致的. 但是 EIS 测量的 τ_n 与 PEIS 和 IMVS 获得的 τ_n 值有所不同. 在 -0.56 V 时, τ_n (EIS) 与 τ_n (PEIS, IMVS) 相比差别较小, 大约增大了 22.2%; 而在 -0.68 V 时差别比较明显, 大约增大了 65.5%. 在 Dyed-TiO₂/EL 界面发生的复合过程中的时间常数 τ_n 与电子转移的难易程度 R_{ct} 相对应: 电子转移到 I₃⁻ 的过程越容易, 则 τ_n 值越小; 电

子转移到 I₃⁻ 的过程越困难, 则 τ_n 值越大. 引起复合时间常数变化的原因与前述影响 R_{ct} 的原因一致.

4. 结 论

本文采用四种频域内的实验技术来研究 DSC 在光电作用下电荷的传输和在界面上的转移过程. 电子传输研究结果表明, 较低偏压或光电压作用下, 虽然电荷传输和转移过程不同, 但是通过 EIS, PEIS 和 IMPS 获得的电子传输时间基本一致. 电荷转移研究结果表明, PEIS 和 IMVS 的测量过程中电荷传输和转移过程是一致的, 所测得的电子寿命没有差别; 而 EIS 的电荷传输和转移过程与 PEIS 和 IMVS 不同, 在高光强或高偏压下对电子寿命产生明显影响.

[1] Schlichthorl G, Huang S Y, Sprague J, Frank A J 1997 *J. Phys. Chem. B* **101** 8141
 [2] Dloczik L, Ilerperuma O, Lauer mann I, Peter L M, Ponomarev E A, Redmond G, Shaw N J, Uhlendorf I 1997 *J. Phys. Chem. B*

101 10281
 [3] Oregan B, Gratzel M 1991 *Nature* **353** 737
 [4] Hu L H, Dai S Y, Weng J, Xiao S F, Sui Y F, Huang Y, Chen S H, Kong F T, Pan X, Liang L Y, Wang K J 2007 *J. Phys.*

- Chem. B* **111** 358
- [5] Dai J, Hu L H, Liu W Q, Dai S Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5310 (in Chinese) [戴俊、胡林华、刘伟庆、戴松元 2008 物理学报 **57** 5310]
- [6] Liang L Y, Dai S Y, Hu L H, Dai J, Liu W Q 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1338 (in Chinese) [梁林云、戴松元、胡林华、戴俊、刘伟庆 2009 物理学报 **58** 1338]
- [7] Hao Y Z, Yang M Z, Yu C, Cai S M 1998 *Acta Phys. Chim. Sin.* **14** 309 (in Chinese) [郝彦忠、杨迈之、余赫、蔡生民 1998 物理化学学报 **14** 309]
- [8] Liang L Y, Dai S Y, Fang X Q, Hu L H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1956 (in Chinese) [梁林云、戴松元、方霞琴、胡林华 2008 物理学报 **57** 1956]
- [9] Zakeeruddin S M, Grätzel M 2009 *Adv. Funct. Mater.* **19** 2187
- [10] Wang H, Liu Y, Xu H M, Dong X, Shen H, Wang Y H, Yang H X 2009 *Renew. Energ.* **34** 1635
- [11] Zhang Y, Zhao Y, Cai N, Xiong S Z 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5806 (in Chinese) [张苑、赵颖、蔡宁、熊绍珍 2008 物理学报 **57** 5806]
- [12] Meng Q B, Fu C H, Einaga Y, Gu Z Z, Fujishima A, Sato O 2002 *Chem. Mater.* **14** 83
- [13] Chen X L, Xue J M, Zhang D K, Sun J, Ren H Z, Zhao Y, Geng X H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1563 (in Chinese) [陈新亮、薛俊明、张德坤、孙建、任慧志、赵颖、耿新华 2007 物理学报 **56** 1563]
- [14] Chen C Y, Wang M K, Li J Y, Pootrakulchote N, Alibabaei L, Ngoc-le C H, Decoppet J D, Tsai J H, Gratzel C, Wu C G, Zakeeruddin S M, Gratzel M 2009 *ACS. Nano* **3** 3103
- [15] Bisquert J 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 325
- [16] Bisquert J, Zaban A, Salvador P 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 8774
- [17] Koide N, Islam A, Chiba Y, Han L Y 2006 *J. Photochem. Photobiol. A* **182** 296
- [18] Han L Y, Koide N, Chiba Y, Islam A, Mitate T 2006 *C. R. Chim.* **9** 645
- [19] Wang Q, Moser J E, Gratzel M 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 14945
- [20] Peter L M, Wijayantha K G U 2000 *Electrochim. Acta* **45** 4543
- [21] Liu W Q, Hu L H, Huo Z P, Dai S Y 2009 *Prog. Chem.* **21** 1085 (in Chinese) [刘伟庆、胡林华、霍志鹏、戴松元 2009 化学进展 **21** 1085]
- [22] Peter L M, Duffy N W, Wang R L, Wijayantha K G U 2002 *J. Electroanal. Chem.* **524** 127
- [23] Kern R, Sastrawan R, Ferber J, Stangl R, Luther J 2002 *Electrochim. Acta* **47** 4213
- [24] He C, Zhao L, Zheng Z, Lu F 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 18730
- [25] Huang S Y, Schlichthorl G, Nozik A J, Gratzel M, Frank A J 1997 *J. Phys. Chem. B* **101** 2576
- [26] Adachi M, Sakamoto M, Jiu J T, Ogata Y, Isoda S 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 13872
- [27] Fabregat-Santiago F, Bisquert J, Garcia-Belmonte G, Boschloo G, Hagfeldt A 2005 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **87** 117
- [28] van de Lagemaat J, Park N G, Frank A J 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 2044

Processes of charge transport and transfer in dye-sensitized solar cell by electrical and optical modulation techniques *

Liu Wei-Qing¹⁾ Kou Dong-Xing²⁾ Hu Lin-Hua¹⁾ Huang Yang¹⁾ Jiang Nian-Quan²⁾ Dai Song-Yuan^{1)†}

1) (*Key Laboratory of Novel Thin Film Solar Cells of Chinese Academy of Sciences, Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China*)

2) (*College of Physics & Electronic Information Engineering, Wenzhou University, Wenzhou 325035, China*)

(Received 4 November 2009; revised manuscript received 23 November 2009)

Abstract

In the present work, the processes of charge transport and electron transfer in dye-sensitized solar cell (DSC) under the stable illumination or forward bias were discussed, and the frequency response characteristic to the small perturbation of the light or voltage in DSC was also interpreted. The electron transit time and electron lifetime were investigated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS), photoelectrochemical impedance spectroscopy (PEIS), intensity modulated photocurrent spectroscopy (IMPS) and intensity modulated photovoltage spectroscopy (IMVS). The time constants determined by different measurement techniques were compared. The results showed that the process of charge transport and electron transfer has no significant influence on the time constants under low bias or low light intensity, and this process affected predominately the electron lifetime under high bias or high light intensity.

Keywords: dye-sensitized solar cell, charge transport, electron transfer

PACC: 8630J, 7360F, 3365, 7220J

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2006CB202600), the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2009AA050603), the Main Direction Program of Knowledge Innovation of Chinese Academy of Sciences (Grant No. KGCX2-YW-326), and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 20703046).

† Corresponding author. E-mail: sydai@ipp.ac.cn