

Ag-ZnO 纳米复合热电材料的制备及其性能研究*

吴子华 谢华清[†] 曾庆峰

(上海第二工业大学城市建设与环境工程学院, 上海 201209)

(2012 年 11 月 23 日收到; 2013 年 1 月 2 日收到修改稿)

ZnO 是一类具有潜力的热电材料, 但其较大声子热导率影响了热电性能的进一步提高. 纳米复合是降低热导率的有效途径. 本文以醋酸盐为前驱体, 溶胶-凝胶法制备了 Ag-ZnO 纳米复合热电材料. 扫描电镜照片显示 ZnO 颗粒呈现多孔结构, Ag 纳米颗粒分布于 ZnO 的晶粒之间. Ag-ZnO 纳米复合材料的电导率比未复合 ZnO 材料高出 100 倍以上, 而热导率是未复合 ZnO 材料的 1/2. 同时, 随着 Ag 添加量的增加, 赛贝克系数的绝对值逐渐减小. 综合以上原因, 添加 7.5%mol Ag 的 Ag-ZnO 纳米复合材料在 700 K 时的热电优值达到 0.062, 是未复合 ZnO 材料的约 25 倍. 在 ZnO 基体中添加导电金属颗粒有利于产生导电逾渗通道, 提高材料体系的电导率, 但同时导致赛贝克系数的绝对值减小. 总热导率的差异来源于声子热导率的差异. 位于 ZnO 晶界的纳米 Ag 颗粒, 有利于降低声子热导率.

关键词: 热电材料, ZnO, 纳米复合, 热导率

PACS: 73.22.-f, 84.60.Bk, 72.20.Pa

DOI: 10.7498/aps.62.097301

1 引言

热电材料是一类能直接实现热与电之间相互转换的功能材料, 利用热电材料制备的器件具有无需机械部件、无噪音、不需要液态或气态工质, 无污染、尺寸可以做到很小, 重量轻等优点, 因此受到科研工作者的广泛关注^[1-4]. 热电转换性能由材料本身的性质和温度条件决定^[5,6]. 一般用无量纲热电优值 ZT 来衡量其转换效率, 即 $ZT = S^2\sigma T/k$, 其中 S 为赛贝克系数、 σ 为电导率、 k 为热导率. $S^2\sigma$ 被称为热电材料的功率因子, 是表征热电材料电学性能优劣的物理量.

20 世纪 90 年代以前, 热电材料的研究主要基于 Ioffe 等提出的窄带半导体热电理论^[7], 集中在 Bi_2Te_3 , PbTe , Si-Ge 合金等材料体系上, 通过掺杂、合金化、微米尺度的复合等手段优化其热电性能. 这类合金化合物存在含有 Bi, Pb, Sb 等有毒物质容易造成环境污染、加工困难、价格昂贵、资源稀少等不足, 从而极大地限制了其推广应用. 与上述材料相比, 氧化物热电材料具有不怕氧化、不含毒

性元素及无污染等优点. ZnO 具有很高的 DOS-u 乘积 (分别是能态密度和载流子迁移率), 载流子迁移率远大于氧化物中局域电子的标准, 其热电功率因子与已知的高温热电材料 Si-Ge 基材料相当, 是一种具有潜力的氧化物热电材料^[8]. 然而, 由于与氧离子有关的化学键具有高的振动频率以及组成化合物的元素质量较轻, 导致声子热导率较大, 影响了材料的热电性能的提高. 纳米复合是降低固体材料声子热导率的有效途径之一. Ong 等在实验基础上, 通过第一性原理计算得出, 如果将声子热导率有效降低, 有望使 ZnO 的 ZT 值达到 1 以上^[9]. Jood 等通过在 ZnO 基体中添加过量的 Al, 形成纳米复合材料, 使材料热导率大幅度降低. 根据室温实验结果推测其 1000 K 时的热导率可降低到 $2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ^[10]. Ohtki 等通过在 ZnO 中引入碳纳米颗粒或聚合物, 使其 ZT 值得到一定程度的提高^[11]. 本文以醋酸盐为前驱体, 溶胶-凝胶法制备了 Ag-ZnO 纳米复合热电材料. 通过对配方进行优化, 得到当 Ag 摩尔含量为 7.5% 时, 复合材料 700 K 下的热电优值达到 0.062, 是 ZnO 母体材料的约 25 倍. 我们认为添加纳米 Ag 颗粒, 一方面由于金属

* 国家自然科学基金 (批准号: 51206103)、上海市教委科研创新项目 (批准号: 13YZ128) 和上海市东方学者岗位支持计划资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: hqxie@eed.sspu.cn

Ag 具有优异的导电性能, 可以提高材料体系的电导率; 另一方面纳米 Ag 颗粒位于 ZnO 晶界, 增加了声子反射, 有效降低了声子热导率, 从而显著提升材料体系的热电性能.

2 实验

本实验制备了按摩尔比 Ag: ZnO 为 0、7.5% 和 10% 的三组材料. 根据材料中 ZnO 和 Ag 不同的摩尔比, 称取适量的醋酸锌 ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) 和醋酸银 ($\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})$) 溶入一缩二乙二醇 ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$), 并加入一定比例的去离子水, 在 165°C 下搅拌 30 min, 待出现白色沉淀后静置 2 h, 制得 ZnO 溶胶, 升温至 170°C 反应 1 h 后抽滤, 并用无水乙醇和去离子水洗涤多次, 最后在 100°C 下干燥, 得到 Ag-ZnO 纳米复合粉体材料. 粉体材料经放电等离子烧结制得块体热电材料. 烧结条件为: 温度 900°C , 烧结时间 9 min, 压力为 40 MPa. 本实验所用的 XRD 为 D/MAX-2550V 型, $\text{CuK}\alpha$, 管电压 40 kV, 管电流 100 mA. 样品微观结构用日本日立公司生产的 SEM 表征, 型号: S-4800. 热导率用美国安特公司生产的 FL4100 激光热导仪测试, 测试结果给出样品的热扩散系数 α , 热导率 k 由公式 $k = \rho\alpha C_p$ 计算, 其中 C_p 为样品的比热, ρ 为样品的密度. 电导率 σ 和赛贝克系数 S 由日本 ULVAC-RIKO 公司生产的 ZEM-3 测试.

3 结果与讨论

图 1 为 Ag 纳米复合 ZnO 材料的典型 XRD 实验结果. 从图中可以看出, 合成的 ZnO 材料是纤锌矿结构 (标准卡片 JCPDS#89-7102), 位于 31.9° , 34.4° , 36.2° , 47.5° , 56.6° , 62.8° , 66.4° , 67.9° , 69.1° , 72.6° , 和 76.8° , 的峰来自于纤锌矿结构 ZnO 的 (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) 和 (202) 面; 而位于 38.0° , 44.1° , $64.^\circ$, 和 77.4° 的峰分别是面心立方结构 (fcc) 的 Ag (标准卡片 JCPDS#87-0717) 的 (111), (200), (220) 和 (311) 面. Ag 可以取代 Zn^{2+} 或者作为填隙原子而进入 ZnO 晶格 [8,12]. 然而在 XRD 结果中并未观察到因 Ag 离子取代 Zn^{2+} 而导致的峰值的偏移, 说明 Ag 颗粒只存在于 ZnO 晶界处或者只有极少量的 Ag 离子取代 Zn^{2+} 而进入 ZnO 晶格. Zn^{2+} 的离子半径为 0.72 \AA , Ag^+ 的离子半径为 1.22 \AA , 离子半径之间的差异使 Ag^+ 取代 Zn^{2+} 的可能性基本

为零, 所以可以推断 Ag 颗粒只存在于 ZnO 晶界处 [13]. Ag 的氧化物 Ag_2O 在 400°C 处分解, 而制备块体材料时放电等离子烧结的温度为 900°C , 因此可以确定在复合块体热电材料中不存在 Ag_2O .

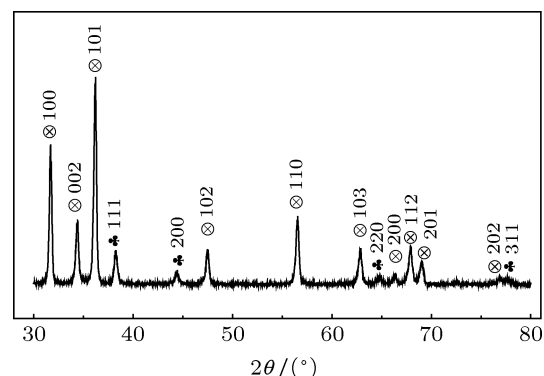


图 1 Ag-ZnO 纳米复合材料的 XRD 实验结果

Ag 纳米复合 ZnO 材料的扫描电镜图片如图 2 所示. 在复合材料中, Ag 和 ZnO 基本都是以颗粒的形式存在, 尺寸相差很大, ZnO 的尺寸在 500 nm — $2\mu\text{m}$ 之间, 大小不一, 基本为不太规则的椭圆形. 表面存在大量的小孔, 通过透射电镜观察发现, ZnO 颗粒内部也存在大量的孔洞, 空洞的直径在 20 — 40 nm 之间. 放电等离子烧结的块体样品的透射电镜照片及进一步 EDS 分析发现, 存在于晶界的小颗粒是纳米 Ag (图 2 中箭头所指), 大小在 30 nm 以下. 在烧结过程中, 金属银粒子有聚合的趋势, 使得银颗粒容易生长 (聚合在一起), 银的聚合导致微孔的产生 [13].

Ag 纳米复合 ZnO 材料的电导率与温度关系如图 3 所示. 对所有材料而言, 电导率随着温度升高而略有增加, 呈现半导体导电特性. Ag 纳米复合使材料的电导率较未复合的 ZnO 大大提高. 室温下, 未复合 ZnO 的电导率约为 40 S/m , 而复合后, 摩尔比 Ag: ZnO 为 7.5% ($7.5\% \text{ molAg@ZnO}$) 的样品的电导率增加至 9000 S/m , 10% 的样品的电导率增加至 12000 S/m , 较未复合 ZnO 分别提高约 200 倍和 300 倍. Ag-ZnO 纳米复合材料的导电特性可由逾渗模型解释 [14]. 由于银的熔点低, 延展性好, 使得金属银在烧结的过程中, 很容易相互连接贯通, 形成导电通路. 在 Ag 的含量较少时, Ag-ZnO 之间形成的结将使电荷重新再分布, 从而导致 ZnO 的能带向更有利于电子穿过 Ag-ZnO 界面的方向偏移, 进而提高了载流子向阳极移动的迁移率 [15]. 迁移率的提高将引起电导率的增大. 当 Ag 的含量增加至

逾渗阈值以上, 即 $f > f_c$ 时, 复合物电导率遵循以下模型 [16-18]:

$$\delta_m \propto \delta_c(f - f_c), \quad (1)$$

其中, δ_m , δ_c 分别是 Ag-ZnO 复合物的电导率和导电组分 Ag 的电导率. f 是 Ag 的原子比率, f_c 为 Ag 的原子比率的逾渗阈值, t 为电导率指数. 可以看出, 随着 Ag 的原子比率 f 的增加, Ag-ZnO 纳米复合材料的电导率 δ_m 将增大. 当 Ag 颗粒含量继续增加时, Ag 颗粒形成的逾渗通道的电导率将取代 ZnO 基体, 决定复合物的总电导率大小, 而 Ag 含量增加, 有利于形成有效的导电逾渗通道, 从而提高了材料体系的电导率.

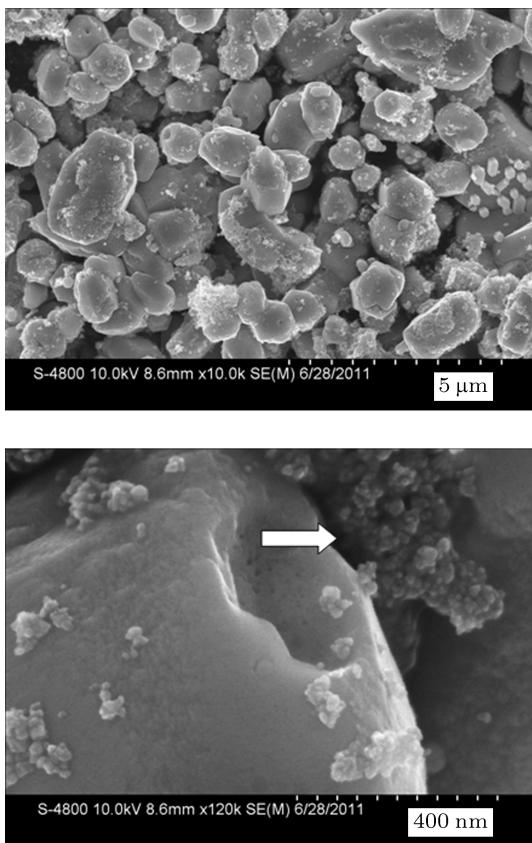


图2 Ag-ZnO 纳米复合材料的典型扫描电镜图片

图 4 为 Ag 纳米复合 ZnO 材料的赛贝克系数与温度关系. 可以看出, 随着温度的升高, 所有材料的赛贝克系数的绝对值 ($|S|$) 均逐渐增大; 赛贝克系数为负数, 表明所有的材料均具有 n 型导电特性. 未复合的 ZnO 材料的赛贝克系数在 -240 — $-300 \mu\text{V/K}$ 之间, 而复合 Ag 纳米颗粒之后, $|S|$ 大大降低, 但 $|S|$ 最小的 10% mol Ag@ZnO 纳米复合

材料的室温下的赛贝克系数依然在 $-170 \mu\text{V/K}$ 左右, 与传统的合金类热电材料相比仍然是较高的.

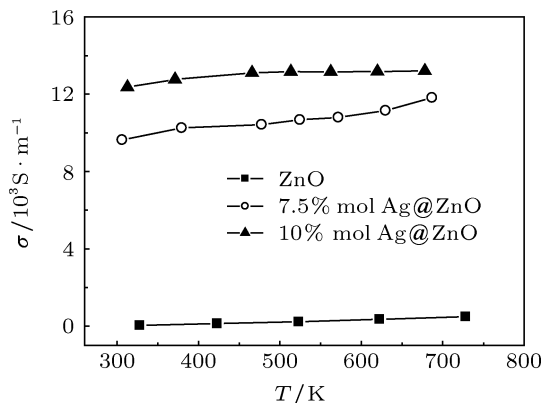


图3 Ag 纳米复合 ZnO 材料的电导率与温度关系

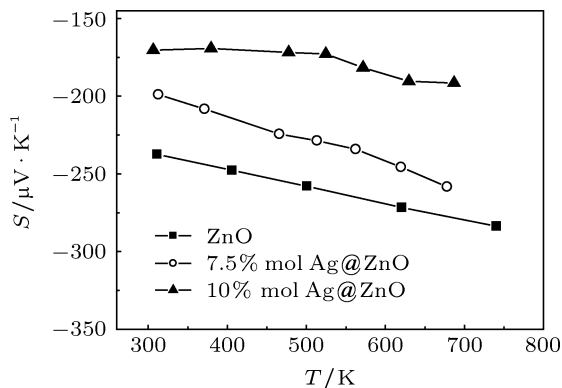


图4 Ag 纳米复合 ZnO 材料的赛贝克系数与温度关系

根据玻尔兹曼输运方程, 电导率 σ 为

$$\sigma = e\mu(E_F)n(E_F) = e\mu(E_F)[2E_FD(E_F)/3]. \quad (2)$$

另外, 由 Mott 方程可知

$$\begin{aligned} S &= -\pi^2 k_B^2 T / (3e) \left\{ d[\ln(\sigma(E))] / dE \right\}_{E=E_F} \\ &= -\pi^2 k_B^2 T / (3e) \left\{ d \ln n(E) / dE \right. \\ &\quad \left. + d \ln \mu(E) / dE \right\}_{E=E_F}, \end{aligned} \quad (3)$$

其中, e 为电子电荷, $\mu(E_F)$ 为费米能级附近载流子迁移率, $n(E_F)$ 为费米能级附近载流子浓度, E_F 为费米能级, $D(E_F)$ 为费米能级附近态密度, k_B 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度.

从 (2) 和 (3) 式可以看出, 赛贝克系数与有效质量成正比, 与载流子浓度成反比. 提高电导率的方法就是提高费米面附近的电子态密度和迁移率, 但这会同时带来赛贝克系数的减小. 随着 Ag 纳米颗粒的增加, Ag-ZnO 之间形成的结将导致 ZnO 的能

带偏移,提高了载流子向阳极移动的迁移率;同时,随着 Ag 颗粒的增多将导致晶界散射减弱,有利于迁移率的进一步提高.因此,赛贝克系数随 Ag 纳米颗粒含量的增加而减小.

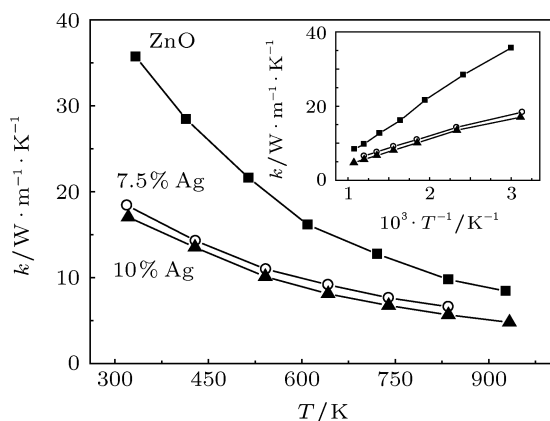


图5 Ag 纳米复合 ZnO 材料的热导率与温度关系

Ag 纳米复合 ZnO 材料的热导率与温度关系如图 5 所示.可以看出,热导率随添加 Ag 纳米颗粒的量的增加而减小. ZnO 材料室温下的热导率达到 $35 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Ag-ZnO 纳米复合材料室温下的热导率可以降低至 $16 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 800 K 时更是低至 $5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 左右,较未复合 Ag 颗粒的 ZnO 低很多.热导率由声子热导率和电子热导率两部分组成.从图 5 的插图中可以看出,热导率与 $10^3/T$ 呈很好的线性关系,表明 Ag-ZnO 纳米复合材料的热导率主要来源于声子热导率的贡献.电子热导率 k_E 与电导率之间满足 Wiedemann-Franz 关系,即: $k_E = L\sigma T$, $L = 2.0 \times 10^{-8} \text{ V}^2/\text{K}^2$ 为洛伦兹常数, T 为绝对温度.根据公式计算可知,最大的电子热导率为 $0.18 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (700 K 时 10% molAg@ZnO),其数值相对于总的热导率而言非常小,因此 Ag 纳米复合 ZnO 材料的电导率变化对总热导率的影响很小,基本可以忽略不计. Ag-ZnO 纳米复合材料在烧结过程中,金属银粒子有聚合的趋势,而银的聚合导致 ZnO 基体中产生大量的微孔,破坏了 ZnO 晶格的完整度,增加了纳米级的点缺陷的数量,而引入点缺陷是降低晶格热导率的有效手段.一般认为,纳米颗粒或纳米尺寸的空洞的尺寸与声子平均自由程相近,而远小于电子(或空穴)的平均自由程.因此,当声子在晶格内运动时,被散射概率增加,热导率降低,而电导率不受明显影响,从而整体上提高了 ZT 值^[21-24].另外,Ag 纳米颗粒的添加,抑制了 ZnO 基体晶粒的长大,增加了晶界的数量,提

高了晶界散射的概率,对抑制声子热导率也会起到一定的作用.声子平均自由程大于电子(或空穴)的平均自由程,通过适当控制纳米结构的尺寸,在电子输运产生逾渗现象时,而声子输运尚未出现逾渗.因此,Ag 纳米复合破坏 ZnO 晶格的完整度,通过引入点缺陷来降低声子热导率;同时抑制 ZnO 晶粒的长大,增加了晶界的数量,降低声子热导率,导致复合体系总的热导率随添加 Ag 纳米颗粒的量的增加而逐渐减小.

热电材料无量纲热电优值与温度关系如图 6 所示.可以看出,Ag 纳米复合 ZnO 材料热电优值较未复合的 ZnO 材料提高很多,尤其是高温下的热电优值.所有样品的 ZT 值均随测量温度升高而逐渐增大,在测量的最高温度 700 K 处 7.5% molAg@ZnO 纳米复合材料达到 ZT 最大值 0.062.这一结果好于 Al 掺杂样品在相同温度下的结果,因此,在 ZnO 基体材料中复合纳米的金属导电粒子,有利于提高材料体系的电导率和降低热导率,从而有效地改善 ZnO 材料的热电性能.10% molAg@ZnO 纳米复合材料由于赛贝克系数降低较大,而电导率没能获得更大的数量级上的变化,导致 ZT 值较 7.5% molAg@ZnO 纳米复合材料有所下降.

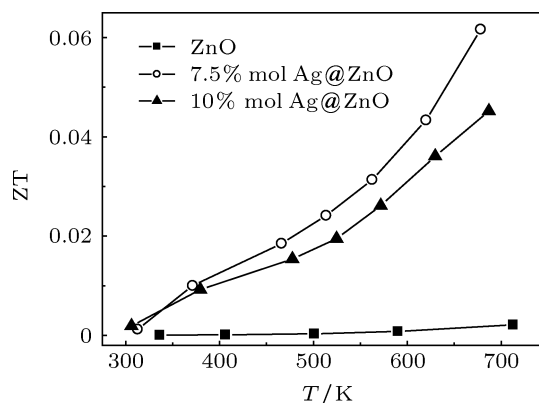


图6 Ag 纳米复合 ZnO 材料的无量纲热电优值与温度关系

4 结论

本文以溶胶-凝胶法制备了 Ag-ZnO 纳米复合热电材料,以放电等离子烧结成块体. XRD 结果分析杂质相 Ag 颗粒只存在于 ZnO 晶界处,并未取代 Zn^{2+} 进入 ZnO 晶格. Ag 和 ZnO 基本上都是以颗粒的形式存在,尺寸相差很大, ZnO 基体尺寸在 500 nm—2 μm 之间,表面存在大量的直径在 20—40 nm 以下的小孔.热电性能表征发现,赛贝克系

数为负数,表明所有的材料均具有 n 型导电特性. 复合 Ag 纳米颗粒之后, $|S|$ 大大降低, 但 $|S|$ 最小的 10% molAg@ZnO 纳米复合材料的室温下的赛贝克系数依然在 $-170 \mu\text{V/K}$ 左右. Ag 纳米复合使材料的电导率较未复合的 ZnO 大大提高. Ag-ZnO 纳米复合材料的热导率主要来源于声子热导率的贡献, Ag-ZnO 纳米复合材料 800 K 时的热导率低至 $5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 左右. 所有样品的 ZT 值均随测量温度升高而逐渐增大, 在测量的最高温度 700 K 处 7.5mol% Ag@ZnO 纳米复合材料达到 ZT 最大值 0.062. 这一结果好于 Al 掺杂样品在相同温度下的

结果.

Ag-ZnO 之间形成的结将使电荷重新再分布, 从而导致 ZnO 的能带向更有利于电子穿过 Ag-ZnO 界面的方向偏移, 进而提高了载流子向阳极移动的迁移率, 迁移率的提高将引起电导率的增大, 但同时将导致赛贝克系数减小. 添加 Ag 纳米颗粒, 既破坏 ZnO 晶格的完整度, 通过引入点缺陷来降低晶格热导率; 也会抑制 ZnO 晶粒的长大, 增加了晶界的数量, 降低热导率, 导致复合体系总的热导率随添加 Ag 纳米颗粒的量的增加而逐渐减小.

- [1] Zhou M, Li J F, Kita T 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 4527
- [2] Cao Y Q, Zhao X B, Zhu T J, Zhang X B, Tu J P 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 143106
- [3] Zhang H, Luo J, Zhu H T, Liu Q L, Liang J K, Rao G H 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 086101 (in Chinese) [张贺, 骆军, 朱航天, 刘泉林, 梁敬魁, 饶光辉 2012 物理学报 **61** 086101]
- [4] Shi X, Chen L, Yang J, Meisner G P 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 2301
- [5] Wang Z C, Li H, Su X L, Tang X F 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 027202 (in Chinese) [王作成, 李涵, 苏贤礼, 唐新峰 2011 物理学报 **60** 027202]
- [6] Wu Z H, Xie H Q, Zeng Q F, Yin M 2012 *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **14** 262
- [7] Ioffe A F, Goldsmid H J 1957 *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling* (1st Edn.) (London:Inforesearch) P72
- [8] Ohtaki M, Tssubota T, Eguchi K, Arai H 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 1816
- [9] Ong K P, Singh D J, Wu P, 2011 *Phys. Rev. B* **83** 115110
- [10] Jood P, Mehta R J, Zhang Y L, Peleckis G, Wang X, Siegel R W, Tasciuc T B, Dou S X, Ramanath G 2011 *Nano. Lett.* **11** 4337
- [11] Ohtaki M, Maehara S, Shige S 2003 *Proc. 22th Int. Conf. Thermo-electrics* (France) 171
- [12] Feng X M, Cheng Y F, Ye C, Ye J S, Peng J Y, Hu J Q 2012 *Mater. Lett.* **79** 205
- [13] Karunakaran C, Rajeswari V, Gomathisankar P, Mater 2011 *Sci. in Semicon. Proc.* **14** 133
- [14] Lin D D, Wu H, Qin X L, Pan W 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 112104
- [15] Houn B, Huang C J 2006 *Surf. Coat. Technol.* **201** 3188
- [16] Bergman D J, Imry Y 1977 *Phys. Rev. Lett.* **39** 1222
- [17] Barber W C, Ye F, Belanger D P 2004 *Phys. Rev. B* **69** 024409
- [18] Meir Y 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 3506
- [19] Reddy P, Jang S Y, Segalman R A, Majumdar A 2007 *Science* **315** 1568
- [20] Liu Y S, Chen Y R, Chen Y C 2009 *ACS. Nano.* **3** 3497
- [21] Pei Y Z, Andrew A, Snyder G J 2011 *Adv. Energy Mater.* **1** 291
- [22] Kim D, Kim Y, Choi K, Grunlan J C, Yu C 2010 *ACS. Nano.* **4** 513
- [23] Meng C Z, Liu C H, Fan S S 2010 *Adv. Mater.* **22** 535
- [24] Zhang R Z, Chen W Y, Yang L N 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 187201 (in Chinese) [张睿智, 陈文灏, 杨璐娜 2012 物理学报 **61** 187201]

Preparation and thermoelectric properties of Ag-ZnO nanocomposites synthesized by means of sol-gel*

Wu Zi-Hua Xie Hua-Qing[†] Zeng Qing-Feng

(School of Urban Development and Environmental Engineering, Shanghai Second Polytechnic University, Shanghai 201209, China)

(Received 23 November 2012; revised manuscript received 2 January 2013)

Abstract

Zinc oxide (ZnO) has attracted increasing attention as one of the most promising n-type thermoelectric materials. Although ZnO has been screened for high power factor, the ZT results were discouraging for its high thermal conductivity. Preparing nanocomposite is an effective way to reduce the thermal conductivity. The Ag-ZnO nanocomposites were synthesized by means of sol-gel method and their thermoelectric properties were investigated. Their XRD pattern and SEM micro graphs show that Ag nanoparticles are mainly located at the grain boundary of ZnO. Increasing Ag content leads to a significant decrease in absolute value of Seebeck coefficient ($|S|$). The electrical conductivity increases with increasing Ag content, while the thermal conductivity of Ag-ZnO nanocomposites is much lower than the bulk ZnO sample. The highest ZT (0.062) is found for 7.5 mol% Ag@ZnO nanocomposite at 750 K, thirty-five times of that of bulk ZnO. Since the Ag-ZnO junction leads to charge redistribution, the deflexed energy band obtained for ZnO should facilitate the electron transfer across the interface and thus accelerates the mobility of charge carriers. Thus increasing mobility of charge carriers would lead to the increase in electrical conductivity and a decrease in Seebeck coefficient. The difference of thermal conductivity comes from the lattice thermal conductivity. Due to the high density of interfaces and grain boundaries present in the nanocomposites, the scattering of phonons across a broad wavelength spectrum is enhanced. This suppresses the lattice thermal conductivity of the nanocomposites significantly.

Keywords: thermoelectric materials, ZnO, nanocomposite, thermal conductivity

PACS: 73.22.-f, 84.60.Bk, 72.20.Pa

DOI: 10.7498/aps.62.097301

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51206103), the Innovation Program of Shanghai Municipal Education Commission (Grant No. 13YZ128), and the Program for Professor of Special Appointment (Eastern Scholar) at Shanghai Institutions of Higher learning.

[†] Corresponding author. E-mail: hqxie@eed.sspu.cn