

聚集态和陷阱对交联聚乙烯真空 沿面闪络特性的影响^{*}

李盛涛[†] 黄奇峰 孙 健 张 拓 李建英

(西安交通大学电力设备电气绝缘国家重点实验室, 西安 710049)

(2009 年 3 月 20 日收到 2009 年 4 月 8 日收到修改稿)

研究了半结晶聚合物交联聚乙烯的聚集态和陷阱等对真空沿面闪络特性的影响. 交联聚乙烯(XLPE)在 135 °C 下恒温 10 min 后, 分别经过 -56 °C, -25 °C 淬火处理, 自然降温, 或 1 °C/min, 0.5 °C/min 慢速降温等热处理过程, 测量了热处理后试样的电气性能、显微结构、陷阱分布和真空中的沿面闪络特性. 实验结果表明, 与未热处理试样相比, 热处理试样的直流闪络电压最高提高了 76%, 脉冲闪络电压最高提高了 19%. 认为热处理改变了 XLPE 试样的聚集态和陷阱, 从而提高了 XLPE 试样的真空沿面闪络性能, 提出了可以通过控制半结晶聚合物的聚集态和缺陷结构提高其真空沿面闪络性能.

关键词: 交联聚乙烯, 真空沿面闪络, 聚集态, 陷阱

PACC: 5225M, 7155

1. 引言

真空作为一种特殊的电介质, 因其优良的介电特性而被广泛应用于电气设备和电真空器件中, 但由于真空沿面闪络现象的存在, 真空绝缘体表面的沿面闪络电压远远低于同样绝缘距离的真空间隙或绝缘材料的体击穿电压. 自 20 世纪 70 年代, 人们就尝试通过各种方法改善材料的真空沿面闪络性能^[1]. 在大量实验的基础上, 先后提出了多个不同的模型来解释真空沿面闪络的机理, 目前占主导地位的、较易被人们认可的模型主要有两个: 二次电子雪崩模型, 电子触发极化松弛理论模型^[1]. 但到目前为止, 所有模型都存在一定的局限性, 还没有单一的理论模型能够完全解释真空沿面闪络现象.

近年, 真空沿面闪络的研究涉及到了绝缘结构优化和能量陷阱分布. Stygar 等人认为优化绝缘结构可以改善绝缘介质的真空沿面闪络性能, 得出当绝缘子的底面与侧面成 45°角时, 具有最好的真空沿面闪络性能^[2]. Li 等人提出了陷阱对真空沿面闪络过程的影响^[3-5]. 测量了表面电荷等参数, 研究主要集中在陶瓷材料和环氧基复合材料等, 氧化铝陶瓷通过不同的

烧结温度和加入不同的添加剂来改变陷阱分布, 有的进一步提出了陶瓷的晶粒尺寸对陷阱分布的影响^[5]. 以往的研究主要集中在对绝缘材料表面特性的表征及其与沿面闪络电压的关系上, 通过表面处理来提高闪络电压. 本文认为介质材料的表面属性受其本体性质的影响, 通过调控绝缘介质的体性能参数可以改变其表面特性, 从而影响绝缘介质的真空沿面闪络性能. 本文研究了半结晶聚合物 XLPE, 建立了聚集态和陷阱与真空沿面闪络特性的关系, 发现可以通过控制高聚物的聚集态来控制陷阱参数, 从而达到控制半结晶聚合物真空闪络电压的目的, 而以前关于陷阱的研究也是只被动测出了材料的陷阱分布对闪络电压的影响, 很少有通过对陷阱的主动控制来提高真空闪络性能. 这种方法不但适用于电气绝缘领域有机材料绝缘性能的提高, 也适用于航天、武器等绝缘领域有机材料绝缘性能的改善.

2. 实验方法与装置

2.1. 试样制备

本研究采用高压 XLPE 电缆, 一种加工成六组

^{*} 国家杰出青年科学基金(批准号: 50625721)和西安交通大学电力设备电气绝缘国家重点实验室重大项目(批准号: EIP09107)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: lsli@mail.xjtu.edu.cn

厚度为 4 mm 的类圆台形^[21]试样,如图 1 所示,表面光洁度 3 μm ,用于真空沿面闪络电压的测量;另一种加工成厚度为 0.5 mm,直径为 13 mm 的圆片试样用于其他的测量.然后将加工好的 5 组试样放入烘箱中,在 135 $^{\circ}\text{C}$ 下加热 10 min 使其软化(交联聚乙烯的熔点为 150 $^{\circ}\text{C}$ 左右),然后分别按表 1 所列的不同的热处理程序对其进行淬火或降温处理,得到 5 组不同试样.其中 A、B 试样经过淬火处理(从烘箱中取出放入冷藏柜);C、D、E 试样经过缓慢降温处理.

表 1 XLPE 试样的热处理条件

试样编号	A	B	C	D	E	F
热处理条件	放入 -56 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏柜 1 h	放入 -25 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏柜 1 h	放入室温 (15 $^{\circ}\text{C}$) 自然降温	1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降至室温	0.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降至室温	标准试样 不做任何处理

2.2. 真空中的沿面闪络实验

试样的沿面闪络试验是在真空环境中(3.0×10^{-3} Pa)进行的.如图 1 所示,用于试样真空沿面闪络电压的测量,电极采用铝合金 LY12.在电极两端分别施加直流电压和脉冲电压(波形 1.5/60 μs).

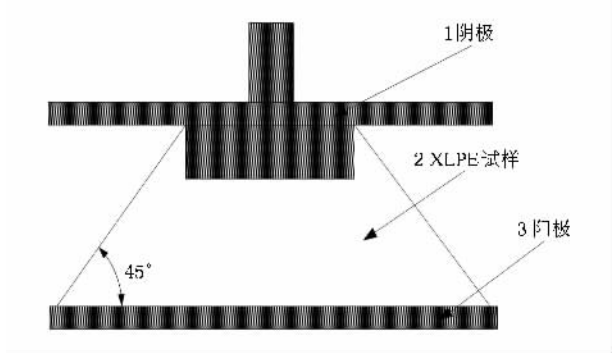


图 1 试样结构与电极图

对试样进行真空闪络实验时,采用逐级加压的方法,试样脉冲加压从 38 kV 开始,每次升压幅度为 2 kV,每个等级施加 3 次,两次加压时间间隔为 0.5 min.如果在某个电压下不发生沿面闪络,则提高施加电压等级,每次升压幅度为 2 kV,直至试样发生第一次闪络,称为首次闪络电压(U_f).如果第一次闪络后再次加压时不再发生闪络,则升高电压,直至连续三次加压都闪络,称为老练电压(U_c).当达到老练电压后,立即把电压降低 2 kV,继续闪络则继续降低,直至连续三次都不再发生闪络,称为耐受电压(U_h).

直流加压从 5 kV 开始,只测量首次闪络电压(U_f).

2.3. 差式扫描量热仪(DSC)测量

采用瑞士生产的型号 DSC822E 差式扫描量热仪进行测量.测量前取微量的试样放入 DSC 中,测量时的温度范围为 30—200 $^{\circ}\text{C}$,升温速度为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,测量完成后用液氮降温.

2.4. 偏光显微镜观察显微结构

采用上述的圆片试样,测试前先把试样浸在 5% 的高锰酸钾浓硫酸溶液中腐蚀 4 h,再用偏光显微镜进行观察,采用统计的方法求出晶粒尺寸的平均值.

2.5. 热刺激电流测量

采用上述的圆片试样,首先以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 120 $^{\circ}\text{C}$,加 4 kV 偏压,极化时间为 30 min,然后用液氮迅速冷却到 -100 $^{\circ}\text{C}$,然后再按 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 200 $^{\circ}\text{C}$ 进行测量.如图 2 所示.

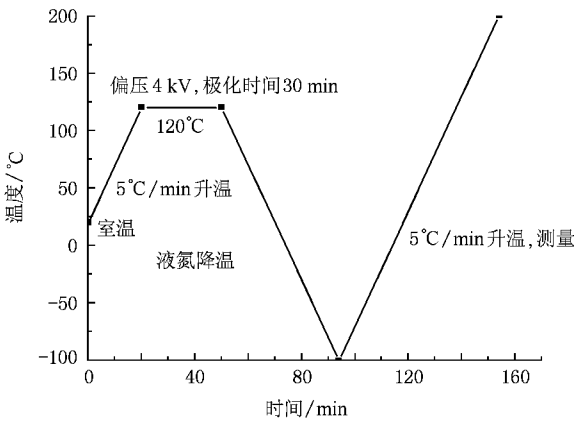


图 2 TSC 实验程序

2.6. X 射线衍射测量

采用日本岛津制作所出产的 X 射线衍射仪(XRD)进行结晶度的测量.

3. 实验结果

3.1. DSC 的测量结果

对于经过热处理后的半结晶聚合物采用差式扫

描量热法对 6 种试样进行了结晶行为分析.图 3 是 6 种试样的 DSC 曲线.

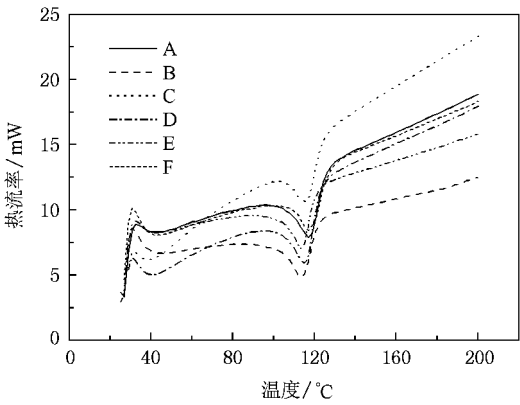


图 3 6 种 XLPE 电缆绝缘试样的 DSC 曲线

从图 3 中可以看出 XLPE 试样在经过不同的热处理后非等温结晶曲线的峰的大小和位置发生了变化.

3.2. 试样的真空中的沿面闪络性能

在进行真空中沿面闪络实验时 ,每种试样至少取 3 片 ,每片至少做 3 次 ,表 2 给出了 6 组试样在真空沿面闪络试验结果的平均值 ,后面画图时还计算了标准差.

由表 2 ,试样 E 的沿面闪络特性最优(具有最高的 U_f, U_c, U_h 电压值),A ,B ,D ,F ,C 的闪络特性依

次成下降的趋势 ,而试样 C 的沿面闪络特性最差 (具有最低的 U_f, U_c, U_h 压值)

表 2 试样真空中的沿面闪络性能(平均值)

	脉冲沿面闪络电压			直流沿面闪络电压
	U_f/kV	U_c/kV	U_h/kV	U_f/kV
A	58.7	77.4	74.0	24.6
B	56.5	75.0	70.6	20.1
C	48.5	59.5	56.1	14.0
D	57.0	74.0	67.5	26.0
E	62.9	77.4	70.6	30.0
F	53.0	60.4	58.7	16.9

3.3. 交联聚乙烯结晶度和晶粒尺寸的测量

一般认为热处理过程改变了半结晶聚合物的聚集态 ,主要是改变了结晶度和晶粒尺寸^[6].表 3 是采用 X 射线衍射仪测量的 6 种试样的结晶度和用偏光显微镜观察到的经过高锰酸钾浓硫酸溶液腐蚀的试样的微观形态(图 4).试样的结晶形态都可以认为是球晶 ,采用统计的方法 ,测量 100 个球晶的晶粒尺寸取平均值 ,得到这种试样的平均晶粒尺寸 .表 3 是得到的六种试样的聚集态性质.

可以看出 6 种样品的结晶度相差不大 ,有的试样的结晶度极为近似 ,如试样 C ,D ,E 之间的差距不超过 1% ,但 6 种试样的晶粒尺寸却有较大的差异 ,C 和 F 具有最大的晶粒尺寸 ,而 A ,B 具有最小的晶

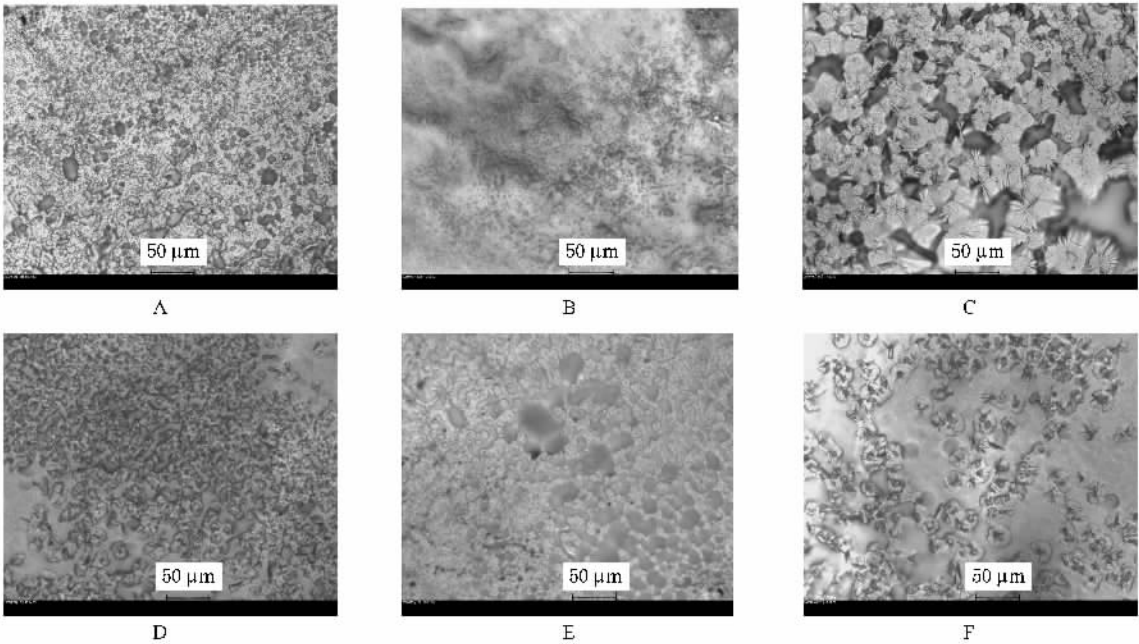


图 4 6 种试样的结晶形态显微偏光照片

粒尺寸.

表 3 六种试样的结晶度(XRD 测量)和晶粒尺寸						
	A	B	C	D	E	F
结晶度/ %	50.5	52.7	55.3	55.9	56.0	53.4
晶粒尺寸/ μm	3.5	4.6	17.0	10.4	8.5	16.4

3.4. 热刺激电流试验

图 5 为测出的经过热处理的 XLPE 五种试样和原始没经过处理的试样的热刺激电流原始曲线图 , 可以看出六种试样的曲线基本形状是近似的 , 都存在两个峰 , 我们称为 α 峰和 β 峰 . 根据以往的研究^[7] 可以判断出 β 峰为高温时材料内部的可动离子迁移引起的峰 , 称为离子迁移峰 ; α 峰为陷阱中的载流子迁移引起的峰^[8,9] .

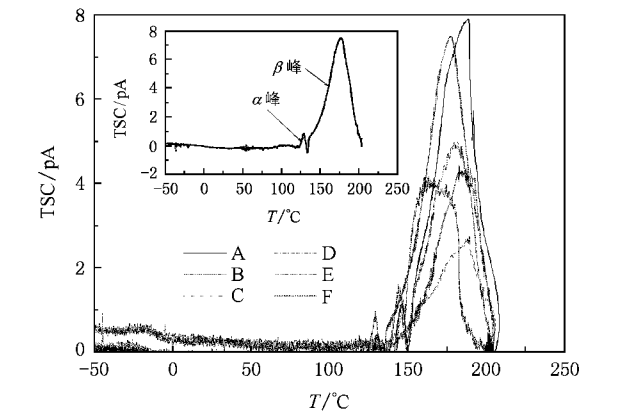


图 5 6 种试样的热刺激电流图

本文采用改进的半峰法计算出了 α 峰的陷阱能级和 β 峰的活化能^[10] , 陷阱电荷量计算方法如下 :

$$Q = \int_{t_0}^{t_1} I(t) dt = \frac{1}{\beta} \int_{T_0}^{T_1} I(T) dT = 12 \int_{T_0}^{T_1} I(T) dT.$$

计算出的陷阱能级和活化能如表 4 所示 .

表 4 六种试样的活化能和陷阱能级						
试样	A	B	C	D	E	F
α 峰活化能/eV	0.25	0.21	0.18	0.19	0.21	0.18
β 峰陷阱能级/eV	0.65	0.72	0.95	0.83	0.74	0.89
陷阱电荷量/pC	72.1	64.6	48.7	44.5	32.8	90.3

4. 讨论与分析

4.1. XLPE 的聚集态或者显微结构对真空沿面闪络的影响

从真空沿面闪络的实验结果可以看出 , 六种经

过不同热处理的交联聚乙烯具有不同的真空沿面闪络性能 . DSC 的实验结果(图 3)表明 , XLPE 经过热处理后 , DSC 的非等温结晶曲线并没有太大的变化 , 只是结晶峰的位置和大小发生了一定的改变 , 由此可以肯定 , 不同的热处理方法只是改变了 XLPE 这种半结晶聚合物的聚集态(主要是晶粒尺寸和结晶度) .

本文测量了六种试样的结晶度和晶粒尺寸 , 发现由于本实验采用的是经过交联的聚乙烯 , 因此结晶度的变化并不是很大 , 变化范围从 50.5—56 , 其中试样 C , D , E 之间结晶度的差距不超过 1% , 但是它们的沿面闪络性能却有较大的差距 . 可见 , 这里结晶度的细小差别对真空沿面闪络的影响并不显著 , 但是六种试样的晶粒尺寸却有较大的变化 , 从最小的 3.5 μm 变化到最大的 17 μm , 从图 3 中可以看出 , 六种试样的晶粒尺寸有了明显的不同 , 经过低温淬火的试样的晶粒尺寸明显偏小 , 结晶并不完全 , 只形成了很小的晶粒 , 而在常温下自然结晶的试样 , 结晶的很完全 , 形成了具有较大尺寸的球晶 .

因此根据实验结果 , 提出了对于半结晶聚合物 , 在结晶度相差不大时 , 晶粒尺寸对其的真空沿面闪络性能有显著的影响 . 图 6 和图 7 给出了真空沿面闪络性能与晶粒尺寸的关系 , 闪络性能用所有闪络数据的平均值及标准差表示 .

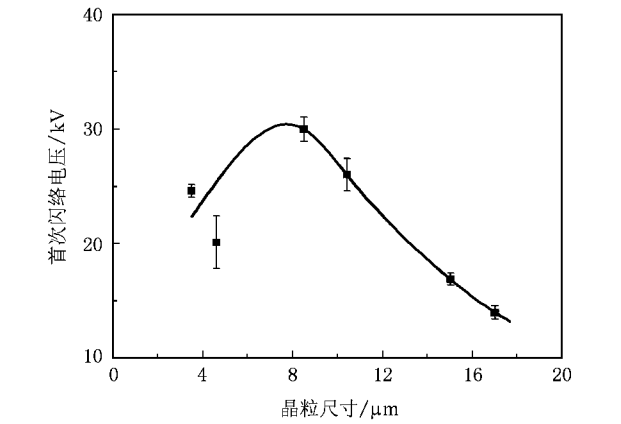


图 6 晶粒尺寸对直流真空沿面闪络电压的影响

从图 6 中可看出 , 真空沿面闪络电压与晶粒尺寸的关系存在一个明显的峰值 , 即当晶粒尺寸在 8—10 之间时 , 真空沿面闪络电压最大 , 当随着晶粒尺寸的增大或减小 , 真空沿面闪络电压呈递减趋势 . 而脉冲闪络中 , U_f , U_h 可见这种趋势 , U_c 没有表现出峰值 , 只是随着晶粒尺寸的增大而递减 , 但可以看

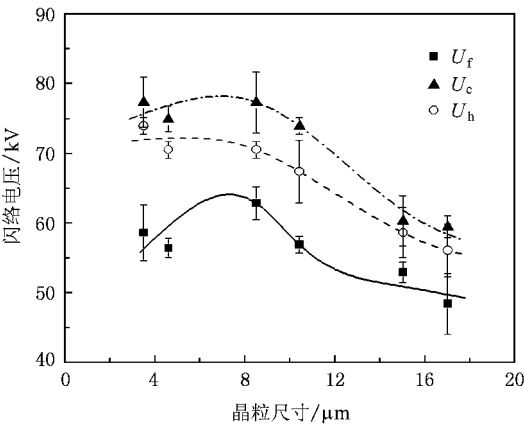


图 7 晶粒尺寸对脉冲真空沿面闪络电压的影响

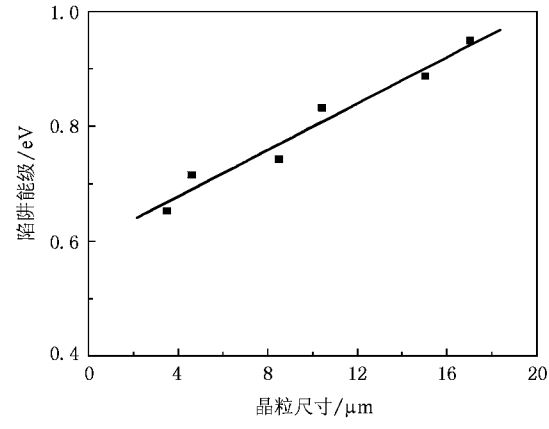


图 8 晶粒尺寸对交联聚乙烯陷阱能级的影响

出,在晶粒尺寸为 4—8 之间时,增幅已经很缓慢了,趋于平缓,甚至已有了缓慢下降的趋势.

本文认为通过改变半结晶聚合物的结晶形态来影响其真空沿面闪络性能,主要是聚集态的变化,改变了材料内部的陷阱参数,从而间接影响了闪络电压.

4.2. XLPE 的微观结构和陷阱参数的关系

通常,在绝缘介质的禁带中存在一些称为陷阱的局域态能级,它包含由化学缺陷引起的化学陷阱和结构缺陷引起的物理陷阱.在高聚物中,陷阱主要是由于断裂的化学键、小的支链所引起的,因此主要存在于非结晶区,但结晶区域的分子链也不是排列的完全有序,也存在着无序区,也有陷阱的存在,但陷阱密度应明显少于非晶区,聚合物结晶的过程就是其分子链排列有序化、减少缺陷的过程^[11].

半结晶聚合物在结晶时,形成大球晶的排渣作用明显,使高聚物中的杂质、小分子支链聚集在非晶区,引起非晶区陷阱密度和陷阱能级的增大,同时如果结晶的较为完全,即结晶度较大时,其结晶区所占的面积更大,这样会减少陷阱的密度,从而减少了 TSC 实验中陷阱释放的电荷量.

图 8,图 9 给出了本实验中得到的陷阱能级和晶粒尺寸间的关系,陷阱释放电荷量和结晶度间的关系.

从图 8 可以明显看出,随着晶粒尺寸的变大,陷阱能级是逐渐加深的,图 9 可以看出,整体趋势上,是随着结晶度的增大,陷阱释放电荷量是逐步减少的,这与我们前面的分析相符合.因此,我们在晶粒尺寸和陷阱能级、结晶度和陷阱释放电荷量间建立

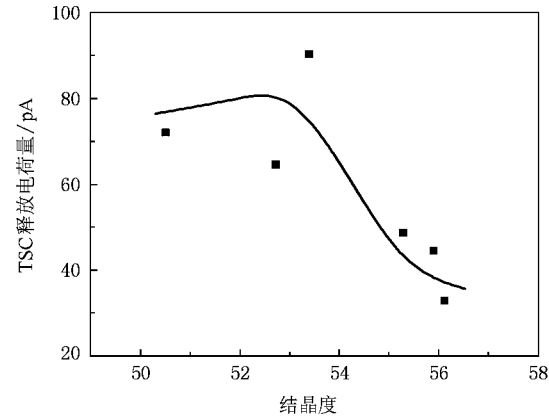


图 9 结晶度对交联聚乙烯陷阱释放电荷的影响

了桥梁,通过热处理的方法改变了聚集态和微观结构,最终归结到改变了陷阱参数的问题上.

4.3. 陷阱参数对真空沿面闪络性能的影响

现在已普遍认为,真空中的沿面闪络问题主要

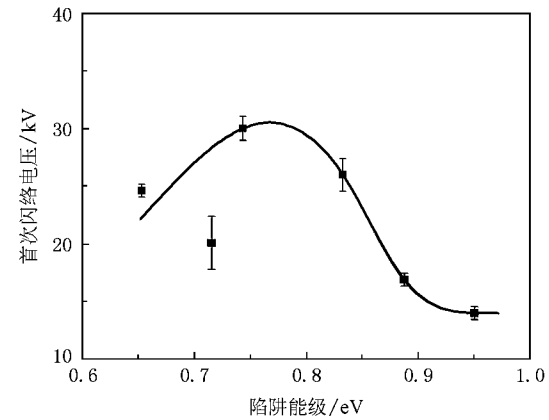


图 10 陷阱能级对直流沿面闪络电压的影响

是由电子引起的,因此 TSC 实验中由离子迁移引起的 α 峰不进行考虑,只考虑 β 峰的影响.图 10 和图 11 为 β 峰的陷阱能级对沿面闪络电压的影响,图中还画出了大致的趋势线.

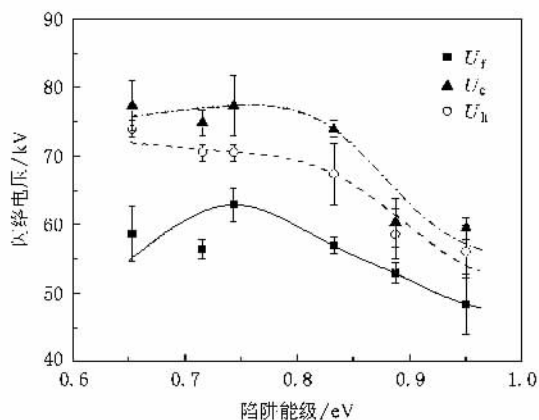


图 11 陷阱能级对脉冲沿面闪络电压的影响

可以看出,直流闪络电压存在一个峰,而脉冲闪络中, U_f 、 U_h 可大致看见这种趋势, U_c 没有表现出峰值,只是随着陷阱能级的增大而递减,但可以看出,在区间 0.6—0.8 时,增幅已经很缓慢了,趋于平缓.这与前面得出的晶粒尺寸与闪络电压的曲线基本相近.

而陷阱释放电荷量与真空闪络电压的关系,如图 12、13,看到不管是直流闪络还是脉冲闪络,闪络特性与陷阱释放电荷量并没有明显的关系,随着释放电荷量的增多,闪络电压先是下降,然后上升出现一个峰值.试样 A、B 呈上升趋势,主要是 A、B 的陷阱能级不高,分别为 0.65 eV 和 0.72 eV,陷阱释放的电荷较多可能是由于陷阱的密度较多所造成的.而试样 C、D 的陷阱电荷差距很小,但闪络特性却有很大的差别,所以我们认为陷阱释放电荷的影响对闪络的影响并不大,陷阱能级对闪络的影响更加显著.

陷阱将通过影响载流子在表面的输运而影响到介质的沿面闪络特性^[12],根据闪络模型,在闪络开始阶段,电子从阴极-介质-真空三结合点处发射出来,在电场作用下不断轰击材料表面,在材料表层发生碰撞电离过程,在电离过程中不断产生二次电子,引起了电子雪崩过程.在表层下二次电子在向表面逃逸的过程中,容易与陷阱发生作用,被陷阱所俘获.但对于浅能级的陷阱,俘获导带中的载流子,同时被俘获的载流子又很容易受热激发跃迁到导带和

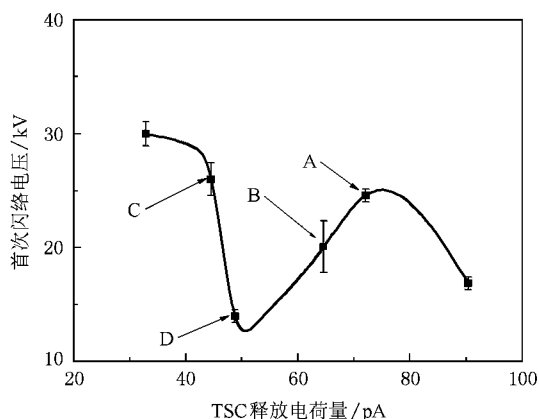


图 12 β 峰释放电荷量对直流沿面闪络电压的影响

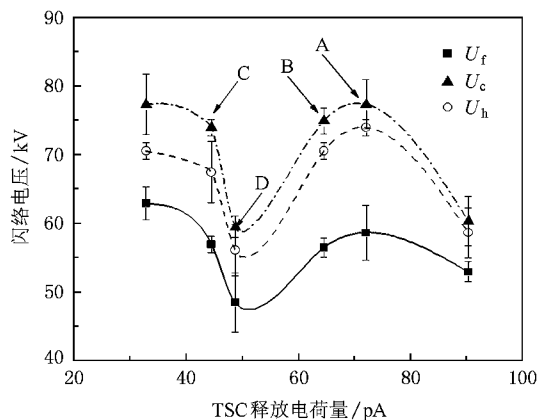


图 13 β 峰释放电荷量对脉冲沿面闪络电压的影响

价带中去,故很难在这样的陷阱中心积累载流子,换句话说,很难形成空间电荷中心,尤其是积累电荷较多的电荷中心,但载流子在入陷和脱陷的过程中会损失一部分能量,从而降低了电子的动能.

随着陷阱能级的增大,一个方面在逃逸过程中被俘获的载流子越来越难逃离陷阱的束缚,或者说需要更多的能量来脱离陷阱,这样就抑制了电子雪崩的发生,从而提高了闪络电压.另一方面,随着陷阱的加深,载流子一旦被陷阱俘获就会越来越难脱离陷阱束缚,从而积累较多的电荷,形成空间电荷中心,空间电荷所处的区域被严重极化,当一旦受到外部的扰动,某电荷发生退陷阱化必然导致介质的去极化过程,释放出大量的能量,导致周围电荷的退陷阱化发生,那就会像雪崩一样发生,从而发生闪络.

在这两个因素的共同作用下,可以预见在陷阱能级较低的阶段,必然是第一个因素起主要作用,陷阱的存在有效的抑制了电子雪崩的发生,因此在这一阶段随着陷阱能级的增大,它会束缚更多的载流

子,所以闪络性能会提高,但随着陷阱能级的增大到一定范围,第二个因素开始起主要作用,随着陷阱俘获电荷的能力越来越强,载流子逐渐积累,形成空间电荷中心,导致了局部的强电场,增强了闪络发生的概率,导致材料闪络性能的下降.这与实验很好地符合.如图 10,直流闪络出现了一个峰值,而脉冲闪络首次闪络电压 U_f , U_h 出现了峰值, U_c 并不明显,但在区间 0.6—0.8 eV 时,变化已经趋于平缓,甚至有了下降的趋势,可能是由于陷阱能级范围过小,峰值并不明显造成的.

综合以上结果发现, XLPE 的陷阱能级对真空沿面闪络的影响存在一个峰值,较大和较小都会劣化其闪络特性,而根据陷阱能级和半结晶聚合物的晶粒尺寸间存在的特定关系,可以通过控制晶粒尺寸

来提高半结晶聚合物的真空沿面闪络电压.

5. 结 论

1. 发现通过不同的热处理方法可以提高 XLPE 的真空沿面闪络电压,直流闪络电压提高了 76%,脉冲闪络电压提高了 19%.

2. 发现了 XLPE 的聚集态和显微结构对真空闪络的影响,其中晶粒尺寸对闪络的影响尤为显著,随着晶粒尺寸的增大,闪络电压是呈减小的趋势.

3. 建立了 XLPE 的晶粒尺寸和陷阱能级的关系、陷阱电荷和结晶度的关系,提出了通过控制晶粒尺寸,可以控制 XLPE 微观参数(主要是陷阱能级),从而有效地提高 XLPE 闪络电压.

[1] Miller H C 1993 *IEEE Trans. on Electr. Insul.* **28** 512

[2] Stygar W A, Lott J A, Wagoner T C 2005 *Phys. Rev. ST Accel. Beams* **8** 050401

[3] Ding L J, Li C R, Wang J C 1999 *IEEE Annual Report—1999 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena* **1** 429

[4] Li C R, Sudarshan T S 1994 *J. Appl. Phys.* **76** 3313

[5] Lu J Z, Li C R 2003 *Proceedings of the CSEE* **23** 77 (in Chinese) [吕金壮、李成榕 2003 电机工程学报 **23** 77]

[6] Zheng X Q, Xie A S, Li S T 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5494 (in Chinese) [郑晓泉、谢安生、李盛涛 2007 物理学报 **56** 5494]

[7] Wang L H 1988 *The thermally stimulated theory of the medium and its application* (Beijing : Science press) p247 (in Chinese) [王力衡 1988 介质的热刺激理论及其应用(北京 科学出版社)第 247 页]

[8] An Z L, Yang Q, Zheng F H, Zhang Y W 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5502 (in Chinese) [安振连、杨 强、郑飞虎、张治文 2007 物理学报 **56** 5502]

[9] Yang Q, An Z L, Zheng F H, Zhang Y W 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3834 (in Chinese) [杨 强、安振连、郑飞虎、张治文 2008 物理学报 **57** 3834]

[10] Wang X, Zhao X X, Lei Q Q 2000 *Transactions of China Electrotechnical Society* **15** 84 (in Chinese) [王 暄、赵晓旭、雷清泉 2000 电工技术学报 **15** 84]

[11] Teyssedre G, Laurent C 2005 *IEEE Trans. on Electr. Insul.* **12** 857

[12] Ding L J, Li C R, Wang J C 2001 *Proceedings of the CSEE* **21** 27 (in Chinese) [丁立建、李成榕、王景春 2001 电机工程学报 **21** 27]

Influence of aggregation structure and traps on surface flashover of XLPE in vacuum^{*}

Li Sheng-Tao[†] Huang Qi-Feng Sun Jian Zhang Tuo Li Jian-Ying

(State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment , Xi 'an Jiaotong University , Xi 'an 710049 , China)

(Received 20 March 2009 ; revised manuscript received 8 April 2009)

Abstract

In the paper , the influence of aggregation structure and traps on both DC and impulse flashover voltage of semi-crystalline cross-linked polyethylene (XLPE) in vacuum are investigated. After heat treatment at 135 °C for 10 min , the XLPE samples were quenched to -56 °C or -25 °C , cooled normally , cooled at a rate of 1 °C/min or 0.5 °C/min to room temperature , respectively. The electrical properties , microstructure and trap distribution of heat-treated samples were studied. Compared with untreated samples , it is found that the dc and impulse flashover voltages of heat treated samples are raised by 76% and 19% , respectively. It is proposed that the aggregation structure and trap level is changed by heat treatment , leading to the improvement of surface flashover properties in vacuum. It is suggested that the vacuum flashover characteristics can be improved by controlling the aggregation structure and trap levels of semi-crystalline polymers.

Keywords : XLPE , surface flashover , aggregation structure , trap

PACC : 5225M , 7155

^{*} Project supported by National Science Found for Distinguished Young Scholars of China (Grant No. 50625721) and the Foundation of State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment , Xi 'an Jiaotong University (Grant No. EIPE09107).

[†] Corresponding author. E-mail : lishi@mail.xjtu.edu.cn