

极化电压对聚丙烯压电驻极体膜压电性能的影响*

张添乐^{1) #} 黄曦^{1) #} 郑凯^{1) #} 张欣梧¹⁾ 王宇杰¹⁾ 武丽明¹⁾
 张晓青^{1) †} 郑洁²⁾ 朱彪²⁾

1) (上海市特殊人工微结构材料及技术重点实验室, 同济大学物理科学与工程学院, 上海 200092)

2) (深圳市豪恩声学股份有限公司研究所, 深圳 518109)

(2014年3月7日收到; 2014年4月10日收到修改稿)

压电驻极体是具有压电效应的微孔结构空间电荷驻极体材料, 其压电性能与材料的微结构和空间电荷密切相关. 本文首先利用压缩气体膨化工艺对聚丙烯 (PP) 的微结构进行改性, 然后利用接触极化方法, 研究了极化电压与 PP 膜空间电荷密度之间的关系, 及其对压电性能的影响. 结果表明对于极化前厚度为 100 μm 的 PP 膜, 其内部建立有序空间电荷分布的阈值极化电压为 2 kV; 一旦有序空间电荷建立起来, PP 膜即具有压电效应. 随着极化电压的提高, PP 膜的空间电荷密度逐步增大, 压电效应显著增强. 当峰值电压为 8 kV 时, PP 膜电极上的电荷密度、准静态压电系数和品质因数 $\text{FOM}_v(d_{33} \cdot g_{33})$ 分别为 0.56 mC/m^2 , 379 pC/N 和 $8.6 (\text{GPa})^{-1}$. PP 压电驻极体膜的 FOM_v 比聚偏氟乙烯 (PVDF) 铁电聚合物膜高 2 个量级以上, 且声阻抗非常低 ($\sim 0.025 \text{ MRayl}$), 因此该压电膜在超声波发射-接收系统或脉冲-回波系统中具有明显的优势.

关键词: 聚丙烯压电驻极体, 接触法极化, 压电效应, 品质因数

PACS: 77.84.-s, 77.55.H-

DOI: 10.7498/aps.63.157703

1 引言

聚丙烯 (PP) 压电驻极体 (piezoelectrets), 也称为 PP 铁电驻极体 (ferroelectrets), 是基于非极性 PP 聚合物的具有压电效应的空间电荷驻极体材料^[1,2], 是一类新型的人工智能和新能源材料^[3-7]. 它的压电效应是材料内部有序空间电荷和特殊微孔结构协同作用的结果. 由于压电驻极体不但拥有强的压电效应, 而且具有聚合物薄膜特有的高柔韧性、低声阻抗、超薄、超轻等优点, 可以广泛地应用于制备柔性薄膜力传感器、振动能量俘获器、柔性场效应管、声电传感器、水听器、空气耦合超声波检测和成像系统等等^[4, 5, 8-12]. 近年来, 随着电子器件功耗的降低以及物联网的发展, 人们对自供能无线传感网络产生了浓厚的兴趣, 对基于传统压电材

料的微能量俘获器进行了大量的基础研究^[13], 同时对压电驻极体在绿色可再生能源领域的应用进行了初步的探索^[5].

通常, 压电驻极体的基体材料为非极性的电介质材料, 没有固有电偶极子, 因此, 压电驻极体的极化机理与铁电聚合物聚偏氟乙烯 (PVDF) 及其共聚物 (P(VDF-TrFE)) 有本质的不同. PVDF 和 P(VDF-TrFE) 的压电效应源于部分固有电偶极子的取向排列, 影响其压电效应的因素之一是尺寸效应. 近期的研究发现, 超薄 P(VDF-TrFE) 中由薄膜厚度减小引起的晶格方向的改变会导致材料铁电性的不稳定, 因此, P(VDF-TrFE) 存在一个最小厚度^[14]. 而压电驻极体的形成通常是向带有微孔洞结构的薄膜施加强电场, 从而引起孔洞内中性气体发生电离, 正负离子在外电场作用下迁移到孔壁的上下表面, 进而被基体电介质中的电荷陷阱俘

* 国家自然科学基金 (批准号: 51173137 和 11374232)、中央高校基本科研 (批准号: 同济大学 2012 和 2014) 和 2012 国家大学生创新性实验计划资助的课题.

共同第一作者.

† 通讯作者. E-mail: x.zhang@tongji.edu.cn

获, 形成沿外极化电场方向排列的微米量级的宏观电偶极子. 由此可知, 孔洞内气隙的击穿放电是形成压电驻极体的关键物理过程. 在设计压电驻极体的微结构时, 必须充分考虑基体介质和气隙的击穿场强, 以确保气隙发生电离时基体介质保持良好的介电性能. 因此, 压电驻极体的最小厚度与基体介质的物理性质, 极化时气隙中气体的成分、压强, 以及它们的几何形貌均有关系.

自从芬兰的科学家发现多孔PP薄膜经过适当的电极化处理后表现出强压电效应以后, 各国的科学家和工程技术人员对这种材料的制备、物理原理、以及应用等方面开展了广泛的研究. 由于压电驻极体内空间电荷的密度直接影响其压电效应的强弱, 而其相关研究非常有限, 因此, 有必要对此问题进行深入的研究. 本文首先利用压缩气体膨化工艺对PP的微结构进行改性, 然后采用接触极化方法, 并利用铁电分析仪对样品电极上的感应电荷密度进行了测量, 研究了极化电压与PP膜空间电荷密度之间的关系, 及其对压电性能的影响.

2 实验工作

本研究以厚度为50 μm 的PP泡沫膜为原材料. 首先将PP泡沫膜裁剪成尺寸为100 mm $\times$ 150 mm的长方形样品, 然后采用压缩气体膨化工艺对样品膜进行微结构改性^[3,4], 最后在其两面真空蒸镀直径为20 mm, 厚度为100 nm的圆形铝电极. 经测量, 覆电极样品膜的厚度约为100 μm .

为了考察极化电压对PP膜压电性能的影响, 研究中采用接触法(即在样品两电极间直接施加电场)在室温下对样品膜进行电极化处理. 由Radiant铁电分析仪产生的周期为10 ms的三角波形经过电压放大以后施加在样品膜的两个金属电极上, 同时记录电极上的电荷密度. 通过设置不同的峰值电压参数(1 kV至8 kV), 获得不同实验条件下样品膜的电压电荷密度曲线. 本文中同一实验参数下重复了3个样品.

为了确定PP压电驻极体膜的相对介电常数和厚度方向的杨氏模量, 本研究利用高阻抗分析仪(Agilent4294 A)测量了PP样品膜在双面自由振动模式下的复电容随频率变化的曲线, 然后利用(1)和(2)式分别计算出PP压电驻极体膜的相对介电常数 ϵ_r 和反谐振频率下厚度方向的杨氏模量 Y_3 ^[15]:

$$\epsilon_r = \frac{Cs}{\epsilon_0 A} \quad (1)$$

其中, C , s , ϵ_0 , A 分别是测量得到的PP样品膜的电容值(本文中取1 kHz下的测量值)、厚度、真空介电常数和面积.

$$f_a = \frac{1}{2s} \sqrt{\frac{Y_3}{\rho}}, \quad (2)$$

其中, f_a 为厚度自由振动模式下的反谐振频率, ρ 为膜的体密度.

我们利用正压电效应确定样品膜的压电系数 d_{33} . 首先将样品膜置于试样架上, 然后将质量为 m 的砝码(本文中为100 g)加在样品上, 利用静电计(Keithley 6514)测量样品膜电极上的感应电荷量在砝码加载或卸载过程中的变化量 Q , 利用公式 $d_{33} = \frac{Q}{mg}$ 来确定样品的准静态压电应变常数 d_{33} , 其中 g 为重力加速度. 为了消除加载砝码过程的附加冲量对数据的影响, 本文的数据是在卸载砝码10 s时记录的数据. PP压电驻极体膜的准静态压电电压常数 g_{33} 可以通过式 $g_{33} = \frac{d_{33}}{\epsilon_0 \epsilon_r}$ 获得.

3 结果与讨论

3.1 样品的极化

图1是施加在经过压缩气体膨化工艺处理后的厚度为100 μm PP样品膜上的极化偏压与时间之间的关系图, 图2是相应的电滞回线. 本文中极化电压呈三角波的形式, 不同样品极化峰值电压为1 kV, 2 kV, $\dots$, 8 kV. 一次充电过程时间设置为10 ms. 图2中电滞回线包围面积的大小反映PP膜内部孔洞极化的情况, 面积越大, 孔洞极化程度越强. 从图中可以看出当极化峰值电压升高到2 kV时, 开始出现电滞回线环, 说明PP膨化膜孔洞中发生Paschen击穿的阈值电压为2 kV. 随着极化峰值电压的增加, 电滞回线环也随之变得愈显著, 说明样品膜中被极化的区域越广. 图3是极化结束后(即极化偏压回复到0时)样品电极上的电荷与极化峰值电压之间的关系. 如下文所述, 电极上的电荷密度反映样品膜内部孔洞壁上空间电荷的密度. 由图中可以看出, 当极化峰值电压为1 kV时, 电荷密度为0, 说明样品没有被极化. 当峰值电压为2 kV时, 电荷密度为0.03 mC/m², 样品膜开始出现极化现象; 继续增大峰值电压, 电荷密度也随之增强: 当极化峰值电压到达8 kV时, 电极电荷密度达到0.56 mC/m². 由于静电力的作用, 极化后PP膜的厚度较极化前有所降低.

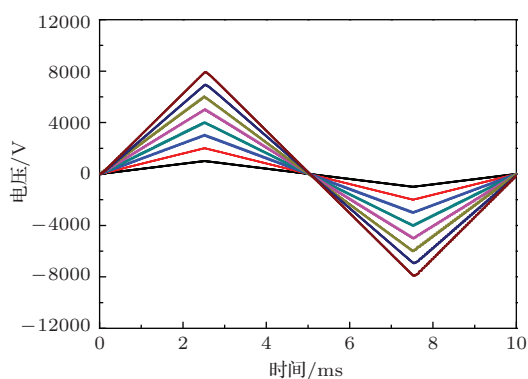


图1 极化电压与时间关系图

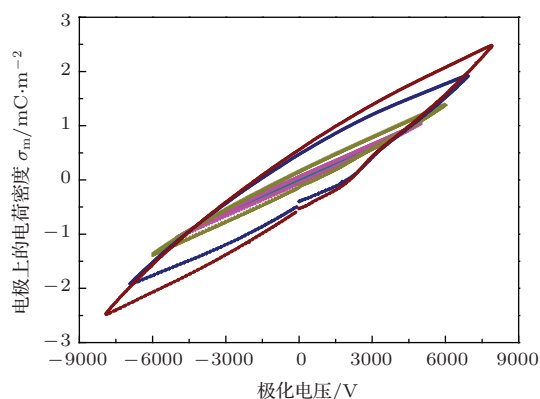


图2 电滞回线图

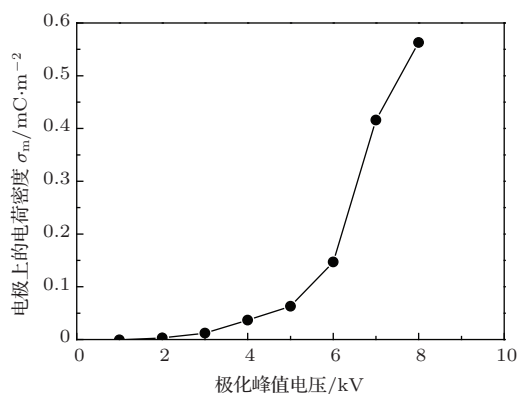


图3 PP样品膜上电极电荷密度与极化峰值电压的关系图

3.2 极化电压对PP膜压电应变常数 d_{33} 的影响

图4是PP样品膜的准静态压电系数 d_{33} 与极化峰值电压之间的关系图。由图中可以看出,当极化峰值电压为1 kV时, d_{33} 数值几乎为0, PP膜无明显的压电效应。当峰值电压为2 kV时, d_{33} 为13 pC/N, 样品开始出现压电效应; 继续增大峰

值电压, d_{33} 也随之增强: 当极化峰值电压到达8 kV时, PP样品膜的准静态压电系数 d_{33} 达到了379 pC/N。

为了探讨极化电压对PP膜压电效应的影响, 我们采用图5所示的层状理论模型^[16,17]。

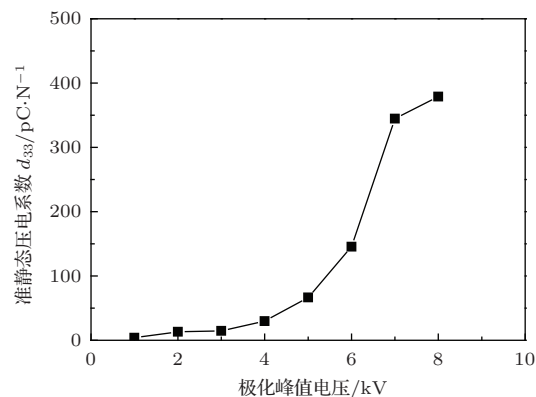
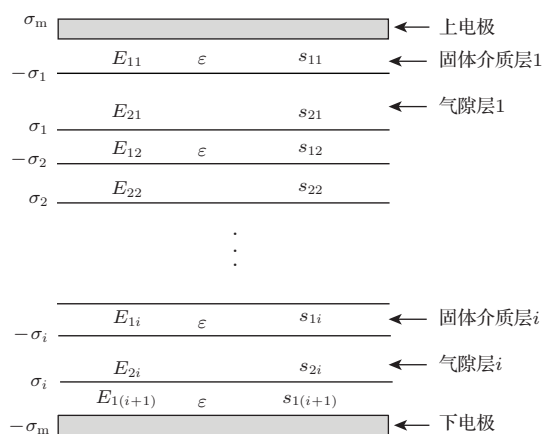

 图4 准静态压电系数 d_{33} 与极化峰值电压之间的关系


图5 压电驻极体的层状理论模型

图中各物理量的含义如下: σ_m 为电极上的电荷密度; σ_i 为第 i 层固体介质表面电荷; E_{1i} 为第 i 层固体介质层中的电场强度; ε 为固体介质的相对介电常数; s_{1i} 为第 i 层固体介质的厚度; E_{2i} 为第 i 层气隙中的电场强度; s_{2i} 为第 i 层气隙的厚度。

根据高斯定理:

$$\begin{aligned} -\varepsilon_0 E_{1i} + \varepsilon_0 E_{2i} &= -\sigma_i, \\ -\varepsilon_0 E_{2i} + \varepsilon_0 E_{1(i+1)} &= \sigma_i. \end{aligned} \quad (3)$$

根据基尔霍夫第二定律:

$$\sum_i s_{1i} E_{1i} + \sum_i s_{2i} E_{2i} = 0. \quad (4)$$

由(3)和(4)式可得 $E_{11} = E_{12} = \dots = E_{1i} =$

$E_{1(i+1)} = E_1$, 且

$$E_1 = \frac{\sum_i s_{2i} \sigma_i}{\varepsilon_0 (s_1 + \varepsilon s_2)}, \quad (5)$$

$$E_{2i} = \frac{\varepsilon \sum_i s_{2i} \sigma_i}{\varepsilon_0 (s_1 + s_2)} - \frac{\sigma_i}{\varepsilon_0}, \quad (6)$$

其中, $s_1 = \sum_i s_{1i}$, $s_2 = \sum_i s_{2i}$,

$$\sigma_m = \varepsilon_0 \varepsilon E_{11} = \varepsilon_0 \varepsilon E_1 = \frac{\varepsilon \sum_i s_{2i} \sigma_i}{s_1 + \varepsilon s_2}. \quad (7)$$

由(7)式可以看出, 薄膜内部孔洞壁上的极化电荷密度乘以与材料结构有关的系数后就等于电极上的电荷密度. 对于给定的PP膜, 其结构参数一定, 因此电极上电荷密度的大小与薄膜内部孔洞壁上电荷密度成正比关系.

因为固体介质的杨氏模量(0.1—10 GPa量级)比空气的(10^{-4} GPa)大数个量级, 所以薄膜的形变主要发生在气隙, 即 σ_m 由 $\frac{\partial \sigma_m}{\partial s_2}$ 控制.

假设 $\frac{\partial s_{2i}}{\partial s_2} = \frac{s_{2i}}{s_2}$, 则

$$\frac{\partial \sigma_m}{\partial s_2} = \varepsilon \frac{s_1 \sum_i s_{2i} \sigma_i}{s_2 (s_1 + \varepsilon s_2)^2}. \quad (8)$$

薄膜杨氏模量与形变的关系可以表示为

$$\frac{\Delta s_2}{s} = \frac{\Delta P}{Y_3}, \quad (9)$$

其中, $s = s_1 + s_2$, ΔP 为压强的变化值.

在短路情况下,

$$d_{33} = \frac{\Delta \sigma_m}{\Delta P} = \frac{\varepsilon s}{Y_3} \frac{s_1 \sum_i s_{2i} \sigma_i}{s_2 (s_1 + \varepsilon s_2)^2}, \quad (10)$$

即

$$d_{33} = \frac{s_1 s}{Y_3 s_2 (s_1 + \varepsilon s_2)} \sigma_m. \quad (11)$$

由(10)和(11)式可以看出, PP压电驻极体膜的压电系数 d_{33} 正比与薄膜内部孔洞壁上的极化电荷密度和电极上的电荷密度. 极化电荷密度(或电极上的电荷密度)越大, PP膜的 d_{33} 系数越大, 压电效应越强. 图3和图4中所示的实验结果与理论相符.

图6是PP压电驻极体准静态压电系数 d_{33} 与电极表面电荷关系曲线. 从图中可知, d_{33} 随着电荷密度的增大而增大, 且大致呈正比的线性关系. 而根据前面理论推导部分的(11)式可知, 当PP压电驻极体机械结构在室温环境下保持稳定不变时, d_{33} 应该与电极表面的电荷密度成线性关系, 因此

图6中的实验结果与理论相符. 图2至图6中的实验结果表明, 极化电压的提高可以增强PP膜内部极化电荷密度的增大, 进而增强薄膜的压电效应.

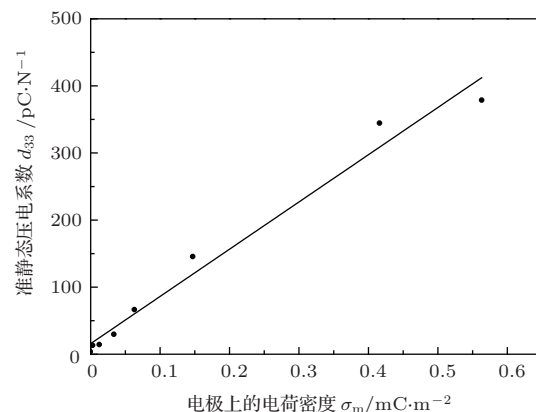


图6 PP压电驻极体压电系数 d_{33} 与电极表面电荷的关系图

3.3 PP压电驻极体膜的复电容谱和相对介电常数

图7是极化峰值电压为8 kV的PP样品膜在双面自由振动模式下的复电容随频率变化的曲线图. 由图7可以看出, 在1 kHz到1 MHz的频率范围内, 样品膜的复电容谱有三个反谐振峰, 其中两个较小的反谐振峰在20—40 kHz区域内, 最大的在350 kHz附近. 较小的反谐振峰与样品膜横向振动有关, 而最大的反谐振峰与样品膜在厚度方向振动有关, 对应的频率为反谐振频率样品膜厚度约为95 μm , 面密度为0.03 kg/m^2 , 由此得到膜的体密度为316 kg/m^3 . 将样品膜的厚度、反谐振频率(取350 kHz)与体密度代入(2)式, 可以得到PP样品膜厚度方向杨氏模量 Y_3 为1.4 MPa. 这一数值与文献[4]中数据一致.

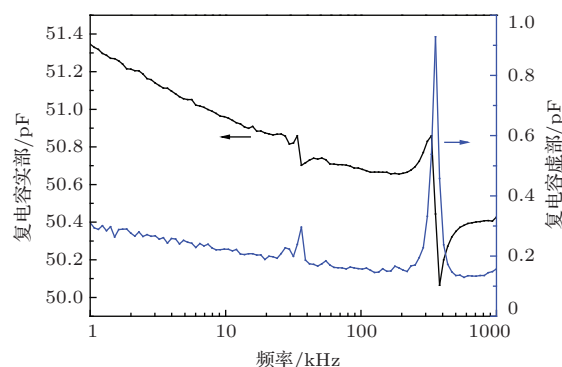


图7 PP压电驻极体在双面自由振动模式下的复电容谱图

为了确定PP压电驻极体膜的相对介电常数,从图7复电容实部中得到初始电容(频率为1 kHz时复电容实部的值) C 为51.35 pF将样品膜的厚度 s (95 μm)以及样品膜的面积 A (3.14 cm^2)代入(1)式,得到8 kV峰值电压极化膜的相对介电常数 ε_r 为1.83.

同理可得出其他极化峰值电压下的样品膜的杨氏模量与相对介电常数.

3.4 PP压电驻极体膜的品质因数 $g_{33} \cdot d_{33}$

通过复电容谱图可以获得样品膜在1 kHz下的相对介电常数,并由公式 $g_{33} = d_{33}/(\varepsilon_0 \varepsilon_r)$ 计算出相应的准静态压电电压常数 g_{33} .图8是PP压电驻极体膜的准静态压电电压常数 g_{33} 与极化峰值电压的关系图.由图8可知,在5 kV至7 kV的极化电压范围内,PP压电驻极体膜的 g_{33} 随着极化峰值电压的增大而增强,但随后没有明显的变化.当极化峰值电压为8 kV时,样品膜 g_{33} 的平均值为22.5 Vm/N.

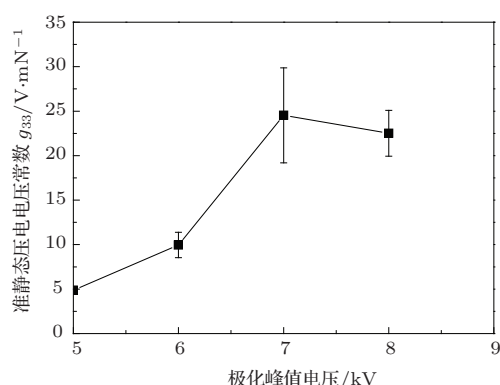


图8 PP压电驻极体准静态 g_{33} 与极化峰值电压的关系图

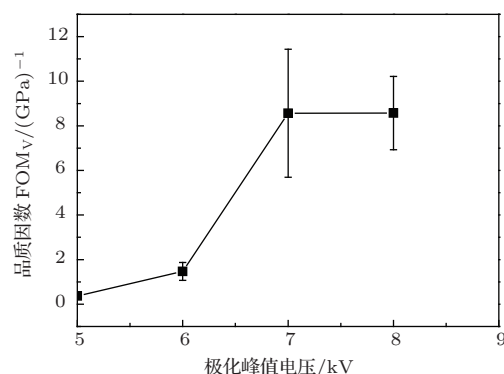


图9 PP压电驻极体品质因数 $g_{33} \cdot d_{33}$ 与峰值电压的关系图

品质因数(FOM)是压电驻极体材料在超声换能器中应用的重要参数.本文中,我们采用的FOM

(R_v)定义为超声波接收器的开路输出电压与发射器的输入电压的比值 $R_v = V_r/V_s$,即 FOM_v .而根据文献[18],对于压电驻极体接收器与发射器而言, R_v 可以表达成

$$R_v = \frac{V_r}{V_s} = -\frac{1}{r} d_{33} g_{33} l_0 \rho_0 R^2 \omega^2, \quad (12)$$

其中 ρ_0 为声波传播媒介的密度, l_0 为压电驻极体材料的厚度, R 为假设的圆形传感器半径, ω 为振动频率.

由(12)式可知, FOM_v 与驻极体材料有关的参数为 d_{33} 和 g_{33} 的乘积,而其余参数与传感器形状和外界环境有关,并不为我们所关心.故我们可进一步定义品质因数 $\text{FOM}_v = d_{33} \times g_{33}$ 为PP压电驻极体膜在超声波发射-接收系统或脉冲-回波系统的性能表征参数.图9显示了PP压电驻极体膜的品质因数 $\text{FOM}_v(d_{33} \cdot g_{33})$ 与极化峰值电压之间的关系图.(图中可以看出,在5 kV至7 kV极化电压范围内,样品膜的品质因数 FOM_v 随着极化峰值电压的增加而急剧增强,但是当极化峰值电压由7 kV增大到8 kV时,PP膜的 FOM_v 基本保持不变.当极化峰值电压为8 kV的时候,PP压电驻极体膜的 $8.6 (\text{GPa})^{-1}$.这一数值比铁电聚合物PVDF的 $\text{FOM}_v (0.0091 (\text{GPa})^{-1})$ 高出2个量级,说明PP压电驻极体膜在超声波发射接收系统或脉冲回波系统中的应用具有明显的优势.由于PP压电驻极体膜具有非常小的声阻抗($\sim 0.025 \text{ MRayl}$),所以它在空气耦合超声波换能器领域的应用前景广阔.

4 结 论

对微孔PP膜进行恰当的微结构和电极化处理后,薄膜具有压电效应.对于极化前厚度为100 μm 的PP膜,其内部建立有序空间电荷分布的阈值极化电压为2 kV;一旦有序空间电荷建立起来,PP膜即具有压电效应.随着极化电压的提高,PP膜的空间电荷密度逐步增大,压电效应显著增强.当峰值电压为8 kV时,PP膜电极上的电荷密度、准静态压电系数和品质因数 $\text{FOM}_v(d_{33} \cdot g_{33})$ (分别为0.56 mC/m^2 , 379 pC/N 和 $8.6 (\text{GPa})^{-1}$).PP压电驻极体膜的 FOM_v 比聚偏氟乙烯(PVDF)铁电聚合物膜高2个量级以上,且声阻抗非常低($\sim 0.025 \text{ MRayl}$),因此该压电膜在超声波发射-接收系统或脉冲-回波系统中具有明显的优势.

参考文献

- [1] Lekkala J, Poramo R, Nyholm K, Kaikkonen T 1996 *Med. Biol. Eng. Comput.* **34** 67
- [2] Bauer S, Gerhard-Multhaupt R, Sessler G M 2004 *Phys. Today.* **57**(2) 37
- [3] Zhang X, Hillenbrand J, Sessler G M 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 1226
- [4] Zhang X W, Zhang X Q 2013 *Acta. Phys. Sin.* **62** 167702 (in Chinese) [张欣梧, 张晓青 2013 物理学报 **62** 167702]
- [5] Anton S R, Farinholt K M 2012 *Active and Passive Smart Structures and Integrated Systems edited by Sodano, Proc. of SPIE* **8341** 83410G
- [6] Zhang X Q, Huang J F, Wang F P, Xia Z F 2008 *Acta. Phys. Sin.* **57** 0904 (in Chinese) [张晓青, 黄金峰, 王飞鹏, 夏钟福 2008 物理学报 **57** 0904]
- [7] Zhang X, Hillenbrand J, Sessler G M, Habertzettl S, Lou K 2012 *Appl. Phys. A* **107** 621
- [8] You Q, Lou K, Zhang X, Zhang Y 2011 *Proceedings of the 2011 Symposium on Piezoelectricity, Acoustic Waves, and Device Applications* (IEEE Operations Center NJ USA) p395
- [9] Graz I, Kaltenbrunner M, Keplinger C, Schwödiauer R, Bauer S, Lacour S P, Wagner S 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 073501
- [10] Hillenbrand J, Sessler G M 2004 *J. Acoust. Soc. Am.* **116** 3267
- [11] Kressmann R 2004 *J. Acoust. Soc. Am.* **109** 1412
- [12] Zhang X, Hillenbrand J, Sessler G M 2004 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37** 2146
- [13] Fan K, Ming Z, Xu C, Chao F 2013 *Chin. Phys. B* **22** 104502
- [14] Guo D, Setter N 2013 *Macromolecules* **46** 1883
- [15] Mellinger A 2003 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **10** 842
- [16] Sessler G M, Hillenbrand J 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 3405
- [17] Paaanen M, Välimäki H, Lekkala J 2000 *J. Electrostatics* **48** 193
- [18] Sessler G M, Hillenbrand J 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 122904

Influence of polarization voltage on piezoelectric performance of polypropylene piezoelectret films^{*}

Zhang Tian-Le^{1) #} Huang Xi^{1) #} Zheng Kai^{1) #} Zhang Xin-Wu¹⁾ Wang Yu-Jie¹⁾
Wu Li-Ming¹⁾ Zhang Xiao-Qing^{1) †} Zheng Jie²⁾ Zhu Biao²⁾

1) (Shanghai Key Laboratory of Special Artificial Microstructure Materials and Technology, School of Physics Science and Engineering Tongji University, Shanghai 200092, China)

2) (Shenzhen Horn Audio Co. Ltd., Shenzhen 518109, China)

(Received 7 March 2014; revised manuscript received 10 April 2014)

Abstract

Piezoelectrets are a kind of space-charged electret material with a void-structure. The piezoelectric effect in such a material is related with its microstructure and space charge. In this paper the micro-structure of polypropylene (PP) films is first modified by using a pressed gas expansion process to enhance the charging capability of the films, and then a direct contact charging is carried out to polarize the expanded films. The relationship between the applied voltage and the space charge density, and the influence of the applied voltage on the piezoelectric performance of PP films are investigated. Results show that for 100 μm thick modified PP films, the critical voltage necessary for the build-up of the “macro-dipoles” in the inner voids is approximately 2 kV; once the “macro-dipoles” are built up, the PP films will exhibit piezoelectric effect. With increasing polarization voltage, the space charge density gradually increases, resulting in significant enhancement of piezoelectric effect. For the PP films polarized at a peak voltage of 8 kV, the space charge density, d_{33} coefficient, and the figure of merit $\text{FOM}_v(d_{33} \cdot g_{33})$ are 0.56 mC/m^2 , 379 pC/N and $8.6 (\text{GPa})^{-1}$, respectively. Since not only the FOM_v of the PP films is almost two orders of magnitude larger than that of PVDF, but also the acoustic impedance in such a material is very low ($\sim 0.025 \text{ MRayl}$), the PP films have an obvious advantage as applied in airborne ultrasonic transmit-receive or pulse-echo systems.

Keywords: polypropylene piezoelectrets, direct contact charging, piezoelectricity, figure of merit

PACS: 77.84.-s, 77.55.H-

DOI: 10.7498/aps.63.157703

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51173137, 11374232), the fundamental Research Fund for the Central Universities, China (Grant Nos. Tongji University 2012, 2014), and the National Innovation Experiment Program for Undergraduate Students (2012).

Joint first Authors.

† Corresponding author. E-mail: x.zhang@tongji.edu.cn