

Au 纳米颗粒负载 WO₃ 纳米花复合结构的二甲苯气敏性能*

李东珂 贺冰彦 陈坤权 皮明雨 崔玉亭 张丁可†

(重庆师范大学物理与电子工程学院, 重庆 401331)

(2019 年 5 月 6 日收到; 2019 年 7 月 9 日收到修改稿)

本文采用水热法成功制备了 Au 纳米颗粒负载的 WO₃ 纳米花材料, 并运用 XRD, SEM, TEM 等手段对其晶体结构和形貌进行了表征, 并详细研究了其对二甲苯的气敏性能. 首先对 Au 的浓度和气敏元件的工作温度进行了优化, 结果表明, 0.4 μl Au 纳米颗粒负载的 WO₃ 对二甲苯的灵敏度最高, 最佳工作温度为 250 °C. 同纯 WO₃ 相比, Au 纳米颗粒负载的 WO₃ 纳米花具有更快的响应/恢复速度和更高的目标气体选择性, 在 100 ppm 二甲苯中灵敏度达到了 29.5. 此外, 检测限度可以低至 5 ppm 水平. 最后对气敏元件表面可能发生的氧化还原反应的机理进行了研究和讨论, 认为 Au 负载的 WO₃ 纳米花材料有望应用于二甲苯气体传感器.

关键词: 三氧化钨, Au 纳米颗粒, 二甲苯, 气敏性能**PACS:** 81.16.Rf, 81.07.Bc, 81.16.Rf**DOI:** 10.7498/aps.68.20190678

1 引言

近年来, 环境质量一直是关系到人类健康的最重要问题之一. 挥发性有机化合物 (VOC) 是工业和日常生活中常用的试剂, 可引起严重的呼吸系统疾病^[1,2]. 根据世界卫生组织 (WHO) 和国家职业安全与健康研究所 (NIOSH) 的研究, 在众多挥发性有机化合物中, 二甲苯 (Xylene, C₈H₁₀), 不仅污染环境, 而且对人体的健康也直接有害, 具有致癌性^[3]. 二甲苯是一种无色有毒气体, 是各种涂料添加剂中不可避免的常见之物. 即使浓度很低, 长期接触二甲苯也会导致人类的健康问题, 如头痛、头晕、呕吐、皮肤炎和眼睛不适等^[4,5]. 因此, 使用小型便携式气体传感器而不是复杂的仪器来实时监测环境中的二甲苯浓度是非常必要的.

金属氧化物由于其在表面吸附/解吸过程中对化学和电子的敏化具有超敏性, 已成为非常有前途

的监测低浓度挥发性有机化合物的气体传感器材料^[6-8]. 三氧化钨 (WO₃) 对氧化性气体和还原性气体均表现出很好的敏感特性, 被认为是检测 VOC 最有前景的新型氧化物气敏材料之一^[9,10]. 对于 WO₃ 纳米材料而言, 目标气体分子和氧气分子的扩散过程直接影响其气敏性能的优劣, 材料的微观形貌直接影响气体分子的扩散过程. 例如, Su 等^[11] 采用水热法合成出了含有较多孔道结构的板状 WO₃, 基于 WO₃ 纳米片的气体传感器对丙酮显示出较高灵敏度、较快的响应和恢复时间. Shi 等^[12] 采用溶胶-凝胶法制备了 WO₃ 纳米晶体, 实验结果表明, WO₃ 纳米晶体传感器对丙酮具有优异的灵敏度和选择性, 并显示出快速的响应和恢复特性. 传感器工作温度为 300 °C 时的检测限低至 0.05 ppm (1 ppm = 1 mg/L). Righettoni 等^[13] 通过原位火焰沉积制备出 WO₃ 纳米结构薄膜, 在较低的检测限下具有较快的响应恢复, 响应恢复时间分别为 10—15 和 35—70 s. Wang 等^[14] 通过钨

* 重庆高校创新团队建设计划 (批准号: CXTDX201601016) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhangdk@cqnu.edu.cn

酸钠酸化方法合成了由多个纳米片组成的纳米花状结构, 由这些层片结构组成的传感器可以在 90 °C 条件下检测 NO₂ 气体, 气体浓度为 2 ppb (1 ppb = 1 ng/L) 时, 灵敏度达到 12.8. 然而, 由于单一材料的金属氧化物半导体普遍具有诸如气敏响应灵敏度低、工作温度高、选择性较差等问题, 很难满足人们对气敏传感器的要求. 近年来经过众多国内外研究者的共同努力, 在提高 WO₃ 基气敏材料气体灵敏度、选择性、降低工作温度以及改进工艺等方面都取得了不同程度的进展, 其中行之有效的办法就是贵金属的掺杂与复合^[15,16]. 贵金属的引入不仅能够构建异质结而且还可作为催化剂降低传感器和目标气体之间的活化能, 来提高传感器的气敏性能. 因此, 本文利用水热方法将贵金属 Au 纳米颗粒成功负载到 WO₃ 材料上. 通过与纯 WO₃ 材料相比, Au 纳米粒子负载的 WO₃ 复合纳米结构对二甲苯的气敏性能有了很大程度的提高. 通过优化前驱液中 Au 纳米颗粒的含量, 获得了最佳的二甲苯气体灵敏度、响应-恢复时间和选择性.

2 实验部分

2.1 WO₃ 纳米花的制备

WO₃ 纳米花主体材料是用水热法制备的. 制备过程如下: 称取 4.1233 g Na₂WO₄·H₂O 溶于 100 mL 去离子水中, 逐滴加入 3 mol/L 的盐酸溶液直到 PH 达到 1.2, 边滴边搅拌. 取 35 mol H₂C₂O₄ 加入到上述溶液中, 并稀释至 250 mL, 得到 H₂C₂O₄ 的前驱物. 取 35 mL 上述溶液加入到体积为 45 mL 的反应釜中, 并加入 1.75 g (NH₄)₂SO₄, 取碳布垂直放入反应釜. 放入 180 °C 干燥箱 16 h, 再冷却至室温, 将碳布用去离子水清洗, 放进 60 °C 空气下干燥, 最后在 450 °C 空气中煅烧 1 h, 得到 WO₃ 纳米花主体材料.

2.2 Au 纳米颗粒负载的 WO₃ 纳米花材料的制备

采用煅烧法将 Au 纳米颗粒负载到 2.1 中所制备的 WO₃ 纳米花材料上. 分别取 0.2, 0.4, 1 和 2 μl Au 纳米粒子溶于 1 mL 酒精, 滴入 0.035 g WO₃ 主体材料中, 搅拌均匀, 空气中 450 °C 煅烧 1 h, 获得 Au 负载 WO₃ 纳米材料. 并分别标注为 Au(0.2)/WO₃, Au(0.4)/WO₃, Au(1)/WO₃, Au(2)/WO₃.

所制备材料的结构和形貌, 采用 X 射线衍射

仪 (XRD, PANalytical X'pert diffractometer, 衍射条件: Cu Kα, λ = 1.5406 Å, Ni 滤波片, 管流为 40 mA、管压为 40 kV, 扫描区间为 20°—75°)、场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM, TESCAN MARI3) 和透射电子显微镜 (TEM, Hitachi) 进行分析表征.

2.3 气敏传感器的制作和测量

取适量的 Au/WO₃ 纳米花置入研钵中, 滴加少量的无水乙醇进行研磨, 直至成糊状. 使用刷涂法制备气敏器件, 具体如图 1 所示. 将已充分研磨好的糊状物涂敷在陶瓷管电极表面, 陶瓷管内固定一个电阻丝, 可以通过改变流过电阻丝的加热电流来调节工作温度, 涂敷后的陶瓷管在 200 °C 下老化 1 h.

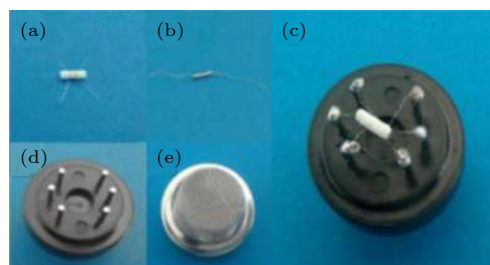


图 1 制备气敏传感器的实物图 (a) 陶瓷管; (b) 加热丝; (c) 制备好的传感器; (d) 底座; (e) 外罩套环

Fig. 1. The photos of the gas sensor: (a) Ceramic tube; (b) heating wire; (c) prepared sensor; (d) base; (e) cover.

样品气敏特性的测试使用北京精英科技公司制造的 CGS-STP 设备测试. 传感器的气体传感特性如下进行: 通过使用微注射器将目标气体注入封闭的测试室, 在样品与目标气体反应直到电阻稳定一段时间后, 移除盖子并将样品暴露在空气中. 在电阻再次稳定之后, 盖住盖子并连续添加目标气体, 最后重复上述操作以找到一般规律. 记录传感器在空气中的电阻 (R_a) 与目标气体中的电阻 (R_g), 它们的比值 $S = R_a/R_g$ 定义为样品的灵敏度. 在传感器暴露于测试气体和空气之后, 传感器达到总电阻变化的 90% 所花费的时间分别定义为响应时间和恢复时间.

3 结果与讨论

3.1 结构与形貌特性

首先, 利用 XRD 分析了纯 WO₃ 和不同含量

的 Au 负载的 WO_3 材料的相结构. 如图 2 所示, 制备的 WO_3 是一种多晶结构, 衍射峰 $2\theta = 23.3^\circ$, 23.7° , 24.3° , 28.8° , 33.4° , 34.2° , 43.9° , 50.1° 和 55.9° , 分别对应 WO_3 的 (002), (020), (200), (112), (202), (220), (222), (140) 和 (420) 晶面 (JCPDS card no.40-1305). 进一步观察 Au/ WO_3 材料发现, Au 的衍射峰随着 Au 含量的增加而增强, 位于 $2\theta = 39.1^\circ$, 41.8° , 45.1° , 47.4° 和 53.8° , 分别对应 Au 的 (111), (022), (200), (231) 和 (222) 晶面 (JCPDS card no. 04-0784). Au 和 WO_3 衍射峰的同时出现证明我们已经成功制备了 Au 负载 WO_3 的异质结构^[17].

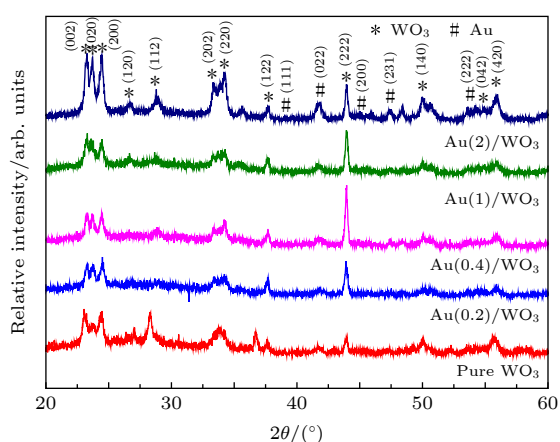


图 2 纯 WO_3 和不同含量的 Au 负载的 WO_3 复合体系的 XRD 图

Fig. 2. XRD pattern of pure WO_3 and Au-loaded WO_3 composites with different content of Au nanoparticles.

扫描电子显微镜 (SEM) 照片被用来分析制备的 Au/ WO_3 的形貌特性. 如图 3(a) 所示, 样品呈现了均匀且界线分明的三维花状结构, 花朵直径约为 1—2 μm , 由放大的 SEM (图 3(b)) 可以看出每个花状结构是由许多 WO_3 纳米柱构成, 而且形貌非常均匀, 纳米柱沿着特定的方向最终形成花状结构, 这样的花状结构有效地增加了比表面积, 增加了与反应气体的接触面积. 为了证实 Au 纳米颗粒已经成功负载到 WO_3 纳米花上, 我们对样品的透射电镜 (TEM) 照片进行了分析. 图 3(c) 为 Au/ WO_3 纳米花的 TEM 图像, 可以清晰地看到在 WO_3 的纳米柱中镶嵌了若干个大小为 10—20 nm 的颗粒, 进一步在高分辨透射电镜 (HRTEM) 图片中, 也成功发现了晶格常数为 0.204 nm 所对应的 Au 的 (200) 晶面, 因此我们认为 Au 纳米颗粒已经成功负载到 WO_3 纳米花中. 利用 X 射线光电子能谱

(XPS) 可以进一步确定 Au 纳米粒子在 Au/ WO_3 复合体系中的化学态, 如图 4 所示. 图 4(a) 给出了 W 4f 的电子能谱, 同纯 WO_3 相比, 大概有 0.12 eV 向高能态的偏移, 这证明复合了 Au 纳米粒子后, WO_3 耗尽层的增加, 这主要是 WO_3 电子向 Au 电子转移导致的. Au 4f 的电子能谱如图 4(b) 所示, 图中并没有发现 Au-O 键的存在, 主要是 Au-Au 键, 而相对较弱的 Au-Au 键有利于 Au 粒子表现出催化作用.

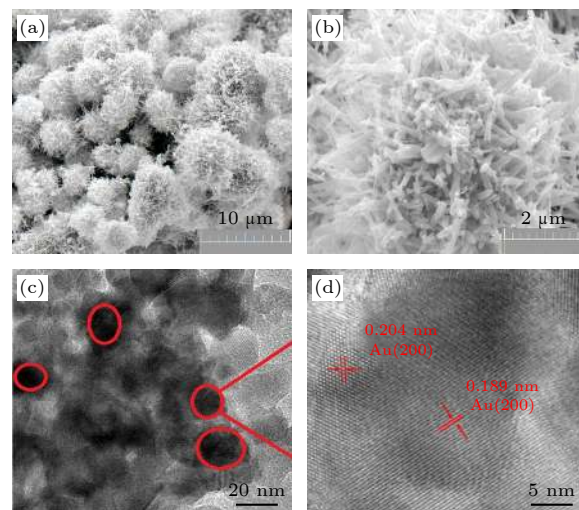


图 3 复合体系 Au(0.4)/ WO_3 的 SEM (a) 低倍和 (b) 高倍照片及 (c) TEM 和 (d) HRTEM 照片

Fig. 3. SEM (a) low magnification, (b) high magnification, (c) TEM and (d) HRTEM photograph of Au(0.4)/ WO_3 composites.

3.2 气敏性能研究

为了获得最佳的气敏特性, 首先优化了 Au 在复合体系中的含量和传感器的工作温度. 不同 Au 含量的样品 Au(0.2)/ WO_3 , Au(0.4)/ WO_3 , Au(1)/ WO_3 , Au(2)/ WO_3 和纯 WO_3 对 50 ppm 二甲苯在不同工作温度下的灵敏度曲线如图 5 所示. 很明显, 图 5(a) 中, 所有样品的最佳操作温度均为 250 $^\circ\text{C}$, 其中 Au(0.4)/ WO_3 的样品表现了最高的灵敏度, 达到 $S = 17.78$, 是纯 WO_3 ($S = 6.13$) 的 3 倍. 图 5(b) 进一步给出了在最佳温度 (250 $^\circ\text{C}$) 下, 各个样品对不同浓度的二甲苯在 5—100 ppm 范围的灵敏度曲线. 可以发现, 在整个浓度范围内, 样品 Au(0.4)/ WO_3 , Au(1)/ WO_3 , Au(2)/ WO_3 的灵敏度均远高于纯 WO_3 的灵敏度. 其中, Au(0.4)/ WO_3 在 250 $^\circ\text{C}$ 时, 通入 100 ppm 浓度的二甲苯气体, 灵敏度可以达到 29.5. 值得注意的是, 当降低

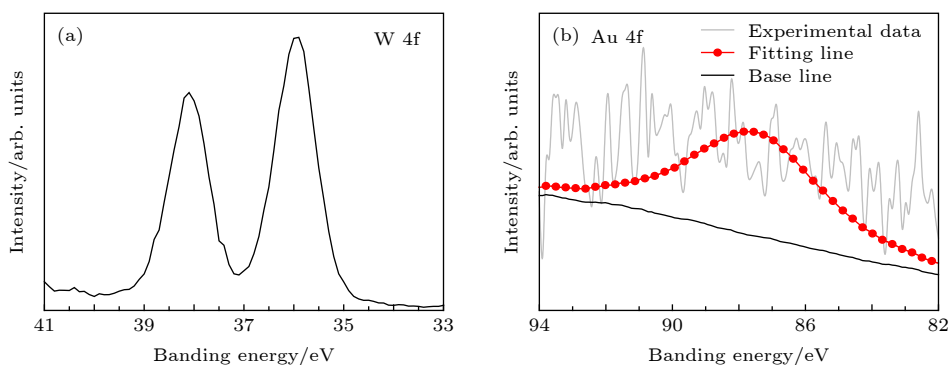

 图 4 复合体系 Au(0.4)/WO₃ 的 (a) W 4f 和 (b) Au 4f 的 X 射线光电子能谱

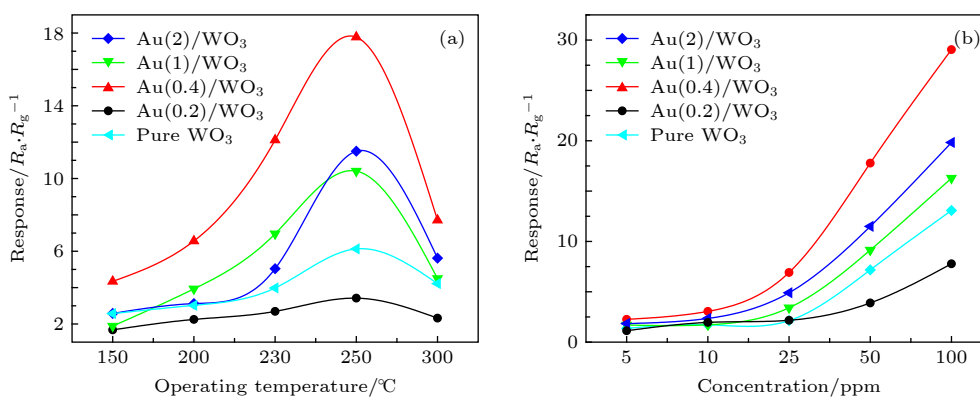
 Fig. 4. (a) W 4f and (b) Au 4f XPS spectra for Au(0.4)/WO₃ composites.


图 5 (a) 在不同操作温度下各个气体传感器对 50 ppm 二甲苯的响应曲线; (b) 在最佳操作温度时, 各个气体传感器对不同浓度二甲苯的响应曲线

Fig. 5. (a) Response curves of various gas sensors exposed to 50 ppm xylene at different operating temperatures; (b) response curves of various gas sensors to different concentrations of xylene at optimal operating temperatures.

二甲苯的浓度时, Au(0.4)/WO₃ 仍能探测到目标气体, 即使达到设备的极限浓度 5 ppm 二甲苯气体时, Au(0.4)/WO₃ 的灵敏度仍为 2.26. 可见, 优化复合体系中 Au 纳米颗粒的含量对提高气体灵敏度是必要的.

为了进一步说明 Au 纳米颗粒的作用, 进一步对比了 Au(0.4)/WO₃ 和纯 WO₃ 的响应恢复时间和选择性. 图 6 分别给出了 Au(0.4)/WO₃ 和纯 WO₃ 相对 50 ppm 二甲苯的动态响应曲线. 相比于纯的 WO₃, Au(0.4)/WO₃ 的响应时间从 8 s 缩短到 4 s, 恢复时间从 116 s 缩短到 87 s. 可见, Au 纳米颗粒负载的 WO₃ 纳米花响应恢复时间更短, 性能更好.

为了确认选择性的提高, 对 Au(0.4)/WO₃ 和纯 WO₃ 相对 50 ppm 不同的目标气体进行了反应比较, 如图 7(a) 所示. 很明显, 纯 WO₃ 对七种不同种类的目标气体的响应值差异较小, 并没有显示出足够选择性. 相比之下, Au(0.4)/WO₃ 对二甲

苯、正丁醇、丙酮、甲胺、甲醇、苯、乙醇这七种气体的选择性非常显著, 二甲苯的灵敏度最高. 图 7(b) 显示了 Au(0.4)/WO₃ 对 50 ppm 二甲苯气体在 30 天内的重复灵敏度测试. 显然, Au(0.4)/WO₃ 复合纳米材料的传感器表现出优异的稳定性. 因此, WO₃ 复合 Au 纳米材料具有良好的选择性和稳定性, 可检测二甲苯气体.

3.3 气敏机理分析

WO₃ 纳米材料对气体的气敏响应可用“表面耗尽层”的理论模型解释^[18], 具体如图 8(a) 所示. 当 WO₃ 暴露在空气中的时候, 空气中的 O₂ 将会从 WO₃ 的导带 (E_c) 夺取电子, 形成 O⁻², O²⁻, O 等氧离子, 进而引起 WO₃ 能带的弯曲 (eV_{surface}), 在 WO₃ 的表面形成一个较厚的电子耗尽层 (A_{air}), 使得 WO₃ 材料的电阻变大. 当二甲苯气体分子进入时, 将会和氧离子反应, 释放电子回到 WO₃ 的导带, 进而使电子耗尽层厚度下降, WO₃ 材料的电

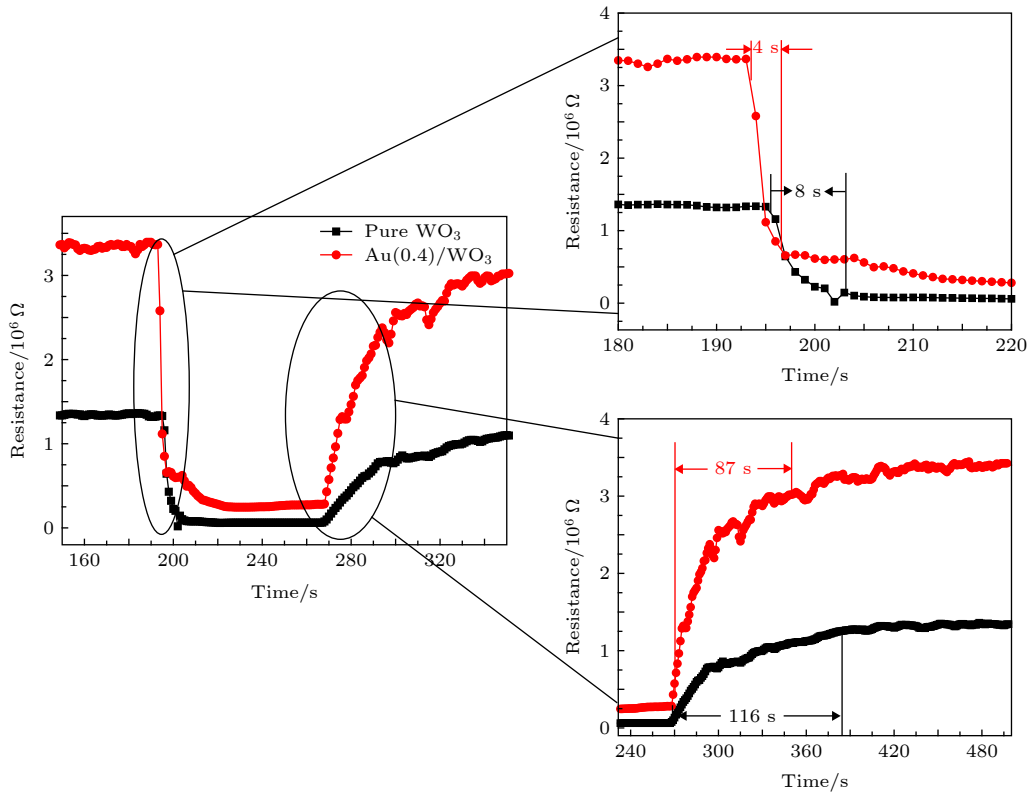


图 6 250 °C 时 Au(0.4)/WO₃ 和纯 WO₃ 对 50 ppm 二甲苯的动态感应响应
 Fig. 6. Dynamic response of Au(0.4)/WO₃ and pure WO₃ to 50 ppm xylene at 250 °C.

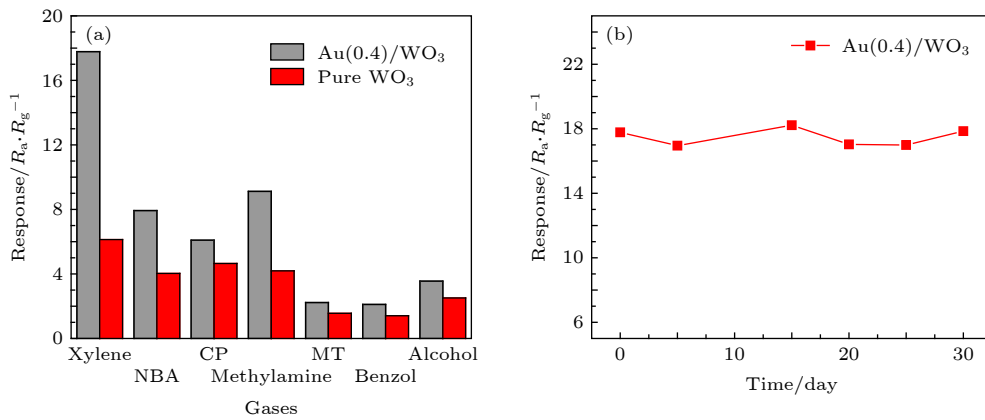


图 7 (a) Au(0.4)/WO₃ 和纯 WO₃ 样品在 250 °C, 50 ppm 不同气体中的灵敏度; (b) Au(0.4)/WO₃ 对 50 ppm 二甲苯的稳定性
 Fig. 7. (a) Sensitivity of Au(0.4)/WO₃ and pure WO₃ samples to 50 ppm different gases at 250 °C; (b) the stability evaluation of Au(0.4)/WO₃ to 50 ppm xylene.

阻变小. 其中, 能带弯曲的高度 (eV_{surface}) 与电子耗尽层 (A_{air}) 的深度是由材料表面的电子态决定的. 通常, 贵金属对金属氧化物的气敏特性的增强主要有两个因素: 电子和化学增敏^[19,20]. 当 Au 纳米粒子与 WO₃ 纳米花形成复合结构时, 基线电阻增加, 如图 4 所示, 表明从 n 型半导体 WO₃ 到金属 Au 纳米粒子的电子转移, 这种电荷转移可以使 WO₃ 对气体分子更加敏感, 如图 8(b) 所示, 这被

称为电子敏化. 众所周知, Au 的体材料是惰性的, 没有催化作用. 然而, 当 Au 粒子达到纳米尺度时, 由于 Au-Au 键的减弱, Au 粒子表现出催化作用, 这有助于通过 d 轨道来促进与碳氢化合物的强相互作用的催化反应^[21]. Au 纳米粒子可催化活化分子氧的解离, 有助于分子氧的原子产物随后扩散到 WO₃ 载体, 通常称为化学敏化或溢出效应. 在此背景下, 我们认为, 我们所制备的 Au/WO₃ 复合

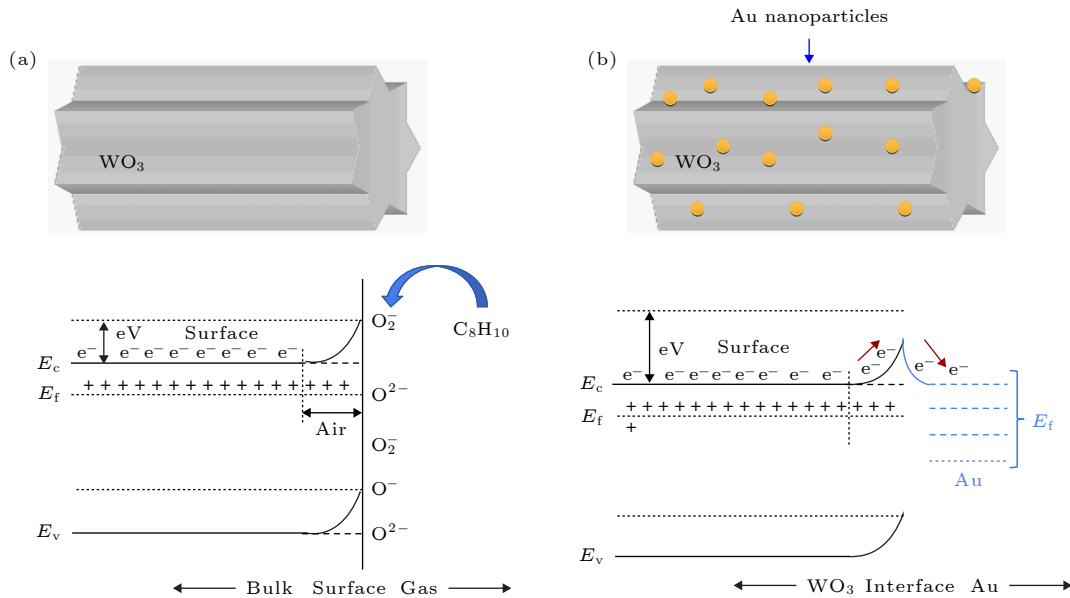


图 8 (a) WO_3 对二甲苯的气敏机理图; (b) Au/WO_3 的能带示意图

Fig. 8. (a) Gas-sensitive mechanism diagram of WO_3 ; (b) the schematic diagram of the energy band in Au/WO_3 .

材料对二甲苯的气敏反应是电子敏化和化学敏化共同作用的结果, 当 Au 纳米粒子附着在 WO_3 表面时, 化学敏化更为突出. 我们认为, 所有贵金属, 如铂、钯、金、银和铑都具有电子和化学敏化效应, 这两种效应之间的相互作用取决于金属类型.

4 结 论

本文通过水热法成功制备了 Au 纳米颗粒负载的 WO_3 纳米花. SEM 结果表明, WO_3 呈三维花状结构, 每个花状结构又由许多 WO_3 纳米柱构成, 该结构增加有效表面积, 从而提高材料的气敏性能. 气敏性能测试表明, 与纯 WO_3 相比较, Au 纳米颗粒负载的 WO_3 对二甲苯的响应提高了近 3 倍. 响应、恢复时间也明显缩短, 同时选择性也大大提高. Au 负载的 WO_3 传感器优异的气体感测性能可归因于 Au 纳米颗粒在表面的催化效应. 结果证明, Au 纳米颗粒负载 WO_3 纳米花是具有检测二甲苯的良好性能, 是一种潜在的二甲苯气敏材料.

参考文献

[1] Zhang Y M, Zhao J H, Du T F, Zhu Z Q, Zhang J, Liu Q J 2017 *Sci. Rep.* **7** 1960
 [2] Zhang F J, Qu G, Mohammadi E, Mei J G, Diao Y 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1701117
 [3] Wang S, Li Q W, Yu H M, Li J Z 2018 *Non-Ferrous Min. Metall.* **34** 39

[4] Gui Y H, Yang L L, Wang H Y, Li X M, Zhang H Z 2018 *J. Synth. Cryst.* **47** 2115
 [5] Li F, Guo S J, Shen J L, Shen L, Sun D M, Wang B, Chen Y 2017 *Sens. Actuators, B* **238** 364
 [6] Rong X R, Chen D L, Qu G P, Li T, Zhang R, Sun J 2018 *Sens. Actuators, B* **269** 223
 [7] Li Y X, Chen N, Deng D Y, Xing X X, Xiao X C, Wang Y D 2017 *Sens. Actuators, B* **238** 264
 [8] Yildiz A, Crisan D, Dragan N, Iftimie N, Florea D, Mardare D 2011 *J. Mater. Sci.- Mater. Electron.* **22** 1420
 [9] Su P G, Liao W H 2017 *Sens. Actuators, B* **252** 854
 [10] Zhao S K, Shen Y B, Zhou P F, Zhong X X, Han C, Zhao Q, Wei D Z 2019 *Sens. Actuators, B* **282** 917
 [11] Su X T, Li Y N, Jian J K, Wang J D 2010 *Mater. Res. Bull.* **45** 1960
 [12] Shi J C, Hu G J, Sun Y, Geng M, Wu J, Liu Y F, Ge M Y, Tao J C, Cao M, Dai N 2011 *Sens. Actuators, B* **156** 820
 [13] Righettoni M, Tricoli A, Gass S, Schmid A, Amann A, Pratsinis S E 2012 *Anal. Chim. Acta* **738** 69
 [14] Wang C, Sun R, Li X, Sun Y F, Sun P, Liu F M, Lu G Y 2014 *Sens. Actuators, B* **204** 224
 [15] Lv C, Wang M H, Liu Z Q, Liu Y K, Shen X Q 2018 *J. Synth. Cryst.* **47** 1237
 [16] Zhang H W, Wang Y Y, Zhu X G, Li Y, Cai W P 2019 *Sens. Actuators, B* **280** 192
 [17] Kabcum S, Kotchasak N, Channei D, Tuantranont A, Wisitsoraat A, Phanichphant S, Liewhiran C 2017 *Sens. Actuators, B* **252** 523
 [18] Ma J H, Ren Y, Zhou X R, Liu L L, Zhu Y H, Cheng X W, Xu P C, Li X X, Deng Y H, Zhao D Y 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1705268
 [19] Comini E, Faglia G, Sberveglieri G, Pan Z W, Wang Z L 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 1869
 [20] Liu X H, Zhang J, Yang T L, Guo X Z, Wu S H, Wang S R 2011 *Sens. Actuators, B* **156** 918
 [21] Vallejos S, Stoycheva T, Umek P, Navio C, Snyders R, Bittencourt C, Llobet E, Blackman C, Moniz S, Correig X 2011 *Chem. Commun.* **47** 565

Xylene gas sensing performance of Au nanoparticles loaded WO₃ nanoflowers^{*}

Li Dong-Ke He Bing-Yan Chen Kun-Quan Pi Ming-Yu
Cui Yu-Ting Zhang Ding-Ke[†]

(*School of Physics and Electronic Engineering, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China*)

(Received 6 May 2019; revised manuscript received 9 July 2019)

Abstract

Pure and Au nanoparticles loaded WO₃ nanoflowers are synthesized by the hydrothermal method. The structures and morphologies of the as-prepared products are characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), and transmission electron microscope (TEM). The gas sensing performance of the Au/WO₃ sensor to xylene is investigated. The Au content and the operating temperature are first optimized. It is found that WO₃ with 0.4 μL Au nanoparticles shows the highest sensitivity at an operating temperature of 250 °C. Compared with pure WO₃, Au(0.4)/WO₃ possesses fast response/recovery speed and high target gas selectivity. Its sensitivity to 100 ppm xylene is 29.5. Meanwhile, the practical detection limitation is as low as 0.5 ppm. Finally, the mechanism of Au/WO₃ gas sensing is also proposed and discussed. Au nanoparticles loaded WO₃ nanoflowers are considered to be a promising sensing material for detecting xylene pollutants.

Keywords: WO₃, Au nanoparticles, xylene, gas sensing properties

PACS: 81.16.Rf, 81.07.Bc, 81.16.Rf

DOI: [10.7498/aps.68.20190678](https://doi.org/10.7498/aps.68.20190678)

^{*} Project supported by the University Innovation Team Construction Plan of Chongqing, China (Grant No. CXTDX201601016).

[†] Corresponding author. E-mail: zhangdk@cqnu.edu.cn