

微矩形凹槽表面液滴各向异性浸润行为的研究*

乔小溪^{1)†} 张向军²⁾ 陈平¹⁾ 田煜²⁾ 孟永钢²⁾

1) (北京科技大学机械工程学院, 北京 100083)

2) (清华大学摩擦学国家重点实验室, 北京 100084)

(2019年9月19日收到; 2019年10月22日收到修改稿)

受自然界启发, 仿生微结构被广泛用于调控固-液界面的性质. 研究显示, 液滴在微结构表面的各向异性浸润行为可用于实现微流动方向和速度的控制, 且其各向异性浸润与微结构的尺寸和分布等密切相关. 本文研究了微矩形凹槽尺寸对液滴各向异性浸润行为的影响规律. 结果显示, 液滴沿平行沟槽的方向具有较小的运动阻力、易铺展, 因此具有较小接触角; 而垂直于沟槽方向, 由于沟槽的阻隔作用具有较大运动阻力, 因而具有较大接触角, 并且在垂直方向液滴的浸润过程是三相线一系列钉扎和跳跃行为. 在微矩形凹槽表面, 液滴沿平行方向接触角 $\theta_{//}$ 与肋板宽度 R 和凹槽宽度 G 密切相关, 其值与表面固体面积比成反比; 而垂直于沟槽方向的接触角 θ_{\perp} 随肋板宽度 R 和凹槽宽度 G 变化基本保持不变. 同时各向异性液滴的变形比 L/W 、特征方向接触角比值 $\theta_{\perp}/\theta_{//}$ 与表面固体面积比成正比. 研究结果有助于加深理解微结构表面浸润行为的机制, 并为微矩形凹槽在微流动控制方向的应用提供技术支持.

关键词: 微矩形凹槽, 各向异性浸润, 接触角, 钉扎效应

PACS: 47.55.dr, 47.54.De

DOI: 10.7498/aps.69.20191429

1 引言

微流控技术在环境质量监控^[1]、水质和油液分析、医学快速诊断^[2]、食品安全快速检测^[3]等领域均有重要的应用价值和广阔的应用前景. 在微流控技术中, 有效地引导和控制微流动对于芯片的快速精准分析非常关键. 在微纳米尺度的流动中固-液界面性质的影响将占据主导地位, 固-液界面性质与基底材料的化学性质和表观形貌密切相关. 受自然界的启发, 例如荷叶表面的自清洁效应, 壁虎可在垂直墙面和天花板上的自由行走, 水黾在水面的自由停留和滑行等, 仿生微结构表面特殊性能的应用引起了广泛关注. 微结构表面可用于实现自清洁、防黏附、微间隙润滑和微流动减阻等^[4-9]. 表面

微结构形式和种类繁多, 例如微纳米线、多级复合结构、微圆柱阵列等, 其中形状规则且周期性阵列的微结构其制备具有可控性和可重复性等优势.

表面微结构的出现将不可避免地影响与之接触液体的浸润特性^[10,11]. 微结构表面的浸润行为与微结构的形状、尺寸、阵列方式等密切相关. 通过调整微结构参数可以实现液滴在微结构表面的各向异性浸润^[12-17], 这与液滴在微结构表面不同方向上的动态铺展能力和浸润时所需克服的能量壁垒不同有关^[18]. 微结构表面各向异性润湿行为可以使液体按照特定的方向进行运动^[19]. 为了更好地利用微结构表面的各向异性润湿特性, 研究和了解微结构参数对液滴浸润行为的影响规律非常关键.

Chung 等^[12]研究了具有正弦横截面的一维条状微结构表面液滴的各向异性浸润行为, 结果显

* 国家自然科学基金 (批准号: 51905032)、中央高校基本科研业务费 (批准号: FRF-TP-18-012A2) 和国家重点研发计划 (批准号: 2018YFC0810500) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: qxx41051134@126.com

示,液滴各向异性浸润程度主要由微结构的高宽比主导.研究表明,Wenzel状态有利于形成各向异性浸润,而Cassie状态会阻止浸润的各向异性.Priezjev^[13]研究表明,表面微沟槽方向与液体流动方向的夹角会明显影响和改变液体流动的阻力和滑移长度等.Kim和Suh^[14]利用弯曲聚合物纳米线的定向铺展浸润性质实现了对微流动的控制,结果显示,液体在沿着和背向纳米线弯曲方向上的流速相差约六倍.Wang等^[17]利用微纳米结构的各向异性浸润性质在微流控系统中实现了微流体流动方向的控制,并通过控制微结构参数实现液体单向或各向异性流动.

液滴在微结构表面的各向异性的浸润行为表征了液体运动黏滞阻力的各向异性.液体各向异性浸润性质对于微流控器件中微流体运输、流动方向的控制来讲非常实用和关键^[6,17,20],具有十分广阔的应用前景.本文研究和分析了微矩形凹槽宽度和肋板宽度对液滴各向异性浸润行为的影响规律以及机理,为微矩形凹槽在微流控芯片中微流动行为控制的应用提供技术支持.

2 实验部分

2.1 样品制备与表征

采用光刻的方法在硅片表面加工微矩形凹槽结构,其结构示意图和扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)照片如图1所示,其中 R 是微矩形凹槽的肋板宽度, G 是微矩形凹槽的宽度, D 是微矩形凹槽的深度.本文主要研究微矩形凹槽宽度 G 和肋板宽度 R 对液滴浸润行为的

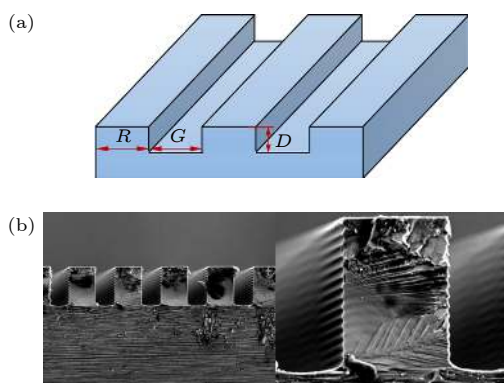


图1 微矩形凹槽结构示意图(a)及实际被测表面的SEM图(b)

Fig. 1. Schematic diagram of (a) micro-rectangular-groove surface and (b) the SEM images of the tested surface.

影响规律.实验制备的表面微结构参数如表1所列,其中微结构的尺寸误差为 $\pm 0.2 \mu\text{m}$.

表1 微矩形凹槽的尺寸参数

Table 1. Parameters of micro-rectangular grooves used in the experiments.

序号	$G/\mu\text{m}$	$R/\mu\text{m}$	$D/\mu\text{m}$	Solid fraction $R/(R+G)$
1	5	5	19	0.50
2	7	5	19	0.42
3	9	5	19	0.36
4	11	5	19	0.31
5	13	5	19	0.28
6	9	7	19	0.44
7	9	9	19	0.50
8	9	11	19	0.55
9	9	13	19	0.59

2.2 表面润湿行为的表征

采用接触角测量仪(SDC-350)进行测试,分析液滴在微结构表面接触角和润湿状态,进而获得微结构参数对液滴浸润行为的影响规律.液滴在微矩形凹槽表面具有浸润各向异性,如图2所示,即液滴在不同方向上的接触角不同.针对微矩形凹槽表面相互垂直的两个特征方向上接触角分别定义为垂直接触角 θ_{\perp} 和平行接触角 θ_{\parallel} .同时定义沿着沟槽方向液滴接触基底的宽度为 L ,垂直于沟槽方向液滴接触基底的宽度为 W ,如图2(b)和图2(c)所示.

测量液体采用去离子水,测试液滴体积为 $2 \mu\text{L}$,温度约为 20° ,湿度为30%左右.为更好地表征液滴浸润行为,并使实验结果具有统计性,避免由于微结构放置误差影响接触角测量的精确性,测试了液滴 360° 方向上的接触角,每间隔 15° 测量一个值,液滴测量装置示意图如图3(a)所示.为避免测试过程中液滴的蒸发影响测试结果,整个测试时间小于3 min,液滴旋转一周左右两侧接触角的变化如图3(b)所示,可以看出液滴蒸发的影响较小.图3(b)中 0° — 360° 角度坐标的定义见图2(a),表征了被测液滴相对沟槽方向的夹角;左侧纵坐标为接触角,表示了对应等直径圆的接触角大小.根据图2(a)中对样品旋转角度定义, $\theta_{90^{\circ}}$ 和 $\theta_{270^{\circ}}$ 即为垂直于沟槽方向液滴两侧的接触角 θ_{\perp} ; $\theta_{0^{\circ}}$ 和 $\theta_{180^{\circ}}$ 即为平行于沟槽方向液滴两侧接触角 θ_{\parallel} .

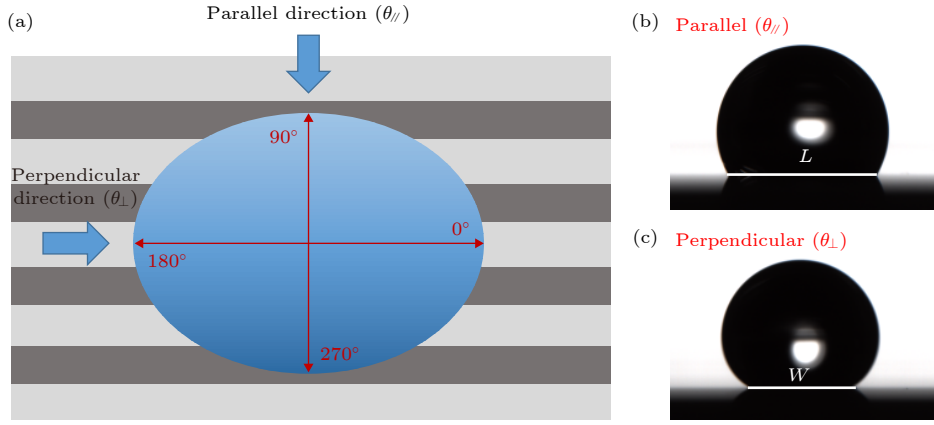


图 2 微矩形凹槽表面各向异性浸润行为

Fig. 2. Anisotropic wetting behavior on micro-rectangular-groove surface.

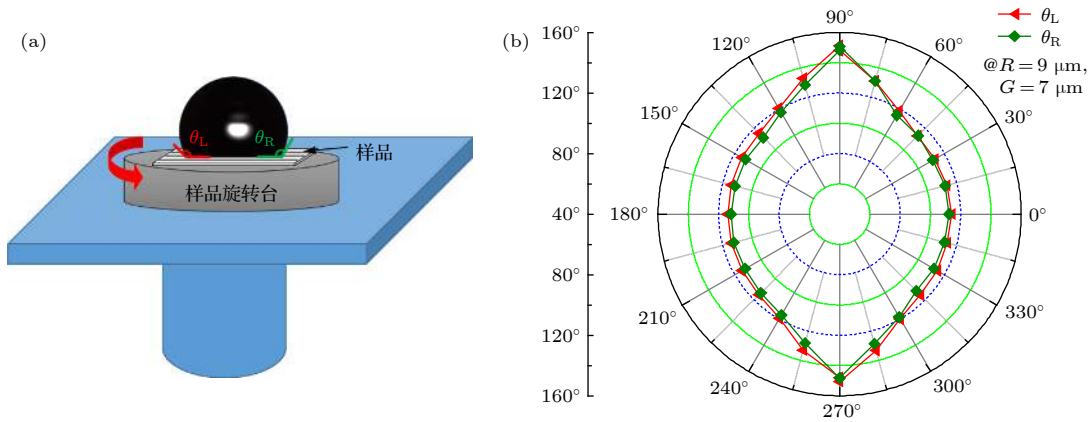


图 3 (a) 实验测试装置示意图; (b) 表面各向异性接触角表征

Fig. 3. (a) Schematic diagram of experimental tool; (b) the description of surface anisotropic wetting contact angle.

3 结果与分析

3.1 光滑表面的浸润行为

为研究分析微矩形凹槽对液滴浸润行为的影响规律, 首先测试了光滑表面液滴的浸润行为, 结果如图 4 所示, 其静态接触角为 $73^\circ \pm 2^\circ$, 前进角为 80° , 后退角为 51° , 即光滑表面为亲水表面. 实验中所有被测试表面均在丙酮、酒精、去离子水三种溶液中依次超声清洗 3 min, 然后使用高纯氮气吹干. 实验测试采用的光滑硅片表面与加工有微结

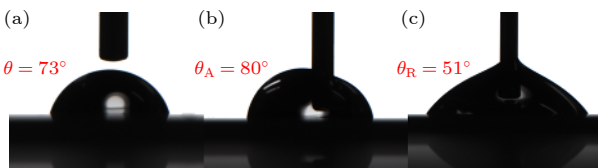


图 4 光滑硅片表面接触角

Fig. 4. Contact angle of smooth silicon surface.

构表面为同一硅片, 以保证微结构表面的固体部分与光滑硅片表面的亲疏水性的相同.

3.2 微结构表面浸润行为

研究分析了微矩形凹槽宽度 G 和肋板宽度 R 对液滴浸润行为的影响规律, 结果如图 5 所示. 结果显示, 当微矩形肋板宽度 R 相同时, 随着凹槽宽度 G 的增加, 平行方向接触角 θ_0° 和 θ_{180}° 均逐渐增大, 而垂直方向的接触角 θ_{90}° 和 θ_{270}° 基本保持不变, 如图 5(a) 所示. 而当微凹槽的宽度 G 不变时, 随着肋板宽度 R 的减小, 液滴沿着凹槽平行方向的接触角 θ_0° 和 θ_{180}° 均逐渐增大, 而垂直方向的接触角 θ_{90}° 和 θ_{270}° 仍然保持基本不变, 结果如图 5(b) 所示.

综合图 5(a) 和图 5(b) 的结果可以发现, 在测试采用的微结构参数范围内, 微结构凹槽和肋板宽度对垂直方向接触角 θ_{\perp} 影响基本可以忽略; 但对液滴沿着平行方向的接触角 $\theta_{//}$ 影响较大, 且平行

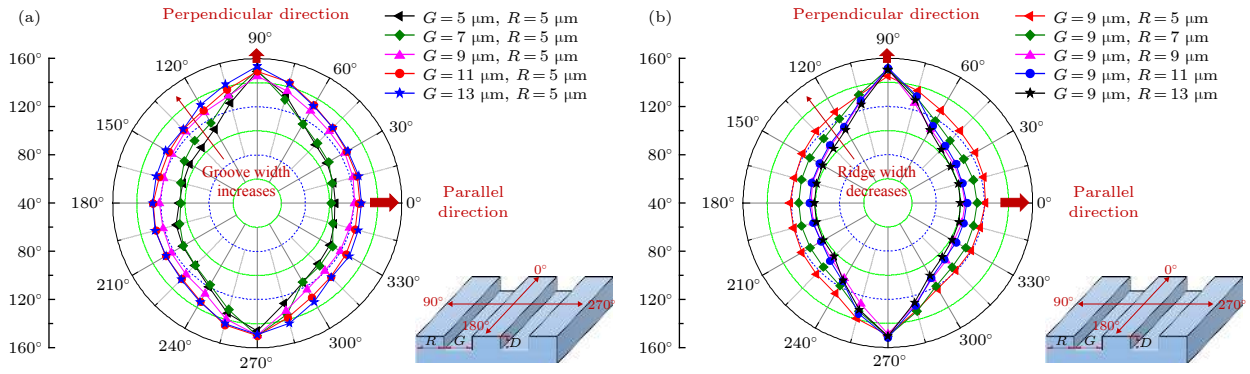


图 5 (a) 微矩形凹槽宽度和 (b) 肋板宽度对液滴浸润行为的影响

Fig. 5. Influences of the groove width (a) and ridge width (b) of micro-rectangular-groove on the surface wetting behavior.

方向接触角 $\theta_{//}$ 与肋板宽度 R 成反比, 与凹槽宽度 G 成正比. 同时, 液滴在平行方向的接触角 $\theta_{//}$ 为最小值, 随着液滴被测试与凹槽平行方向夹角的增加接触角逐渐变大, 当达到垂直方向时接触角 θ_{\perp} 为最大值, 且微结构表面任意方向的接触角均大于光滑表面的接触角. 结果表明, 微结构会明显影响液体的浸润行为, 且液滴沿各方向不同的接触角表明液滴具有不同的运动阻力. 平行于沟槽方向的液滴运动的阻力或能量壁垒较小, 液滴容易铺展因而液滴半径较大, 接触角较小; 而垂直于沟槽方向液滴运动阻力较大, 液滴也不易铺展, 因此其半径较小, 接触角大; 而在与沟槽方向成 0° — 90° 范围内液滴运动的阻力处于两极限中间.

进一步从图 5 中提取出平行方向的接触角 $\theta_{//}$ (为 $\theta_{0^{\circ}}$ 和 $\theta_{180^{\circ}}$ 角度平均值) 和垂直方向接触角 θ_{\perp} ($\theta_{90^{\circ}}$ 和 $\theta_{270^{\circ}}$ 角度平均值), 得到如图 6 所示的平行接触角 $\theta_{//}$ 和垂直接触角 θ_{\perp} 随微结构表面固体面积比的变化规律. 由图 6 可以看出, 垂直接触角 θ_{\perp} 随固体面积比增加基本保持不变; 平行接触角 $\theta_{//}$ 随固体面积比的增加而基本呈线性降低.

液滴在不同方向接触角的大小与其在该方向的运动黏滞阻力有关, 因此液滴各向异性的接触角必然会导致液滴沿各个方向浸润长度不同, 即液滴为非球形而具有一定的变形, 实验测试得到液滴的变形比和特征方向接触角比值如图 7 所示. 由图 7 可知, 液滴变形比 L/W (液滴平行方向润湿长度 L 与垂直方向润湿长度 W 的比值) 与微结构固体面积比成正比, 且与特征方向接触角比值 $\theta_{\perp}/\theta_{//}$ 成正比, 因此可以通过调控微结构参数可以实现不同方向上液滴的运动阻力的调控. 该结果对微流控芯片中液体流动行为的调控非常关键, 通过调整微流

道与微凹槽的夹角可实现微流体速度的控制.

液滴在微结构表面的浸润行为与基底表面能和表面形貌密切相关. 对于光滑表面, 其浸润行为可以采用杨氏接触角 θ 进行表示, 该角度与固液、气液、气固的界面能有关, 其计算公式如下:

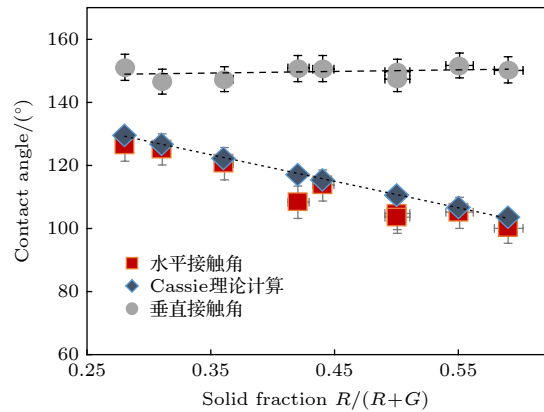


图 6 微结构表面固体面积比对接触角的影响

Fig. 6. Influences of solid fraction on surface anisotropic contact angle.

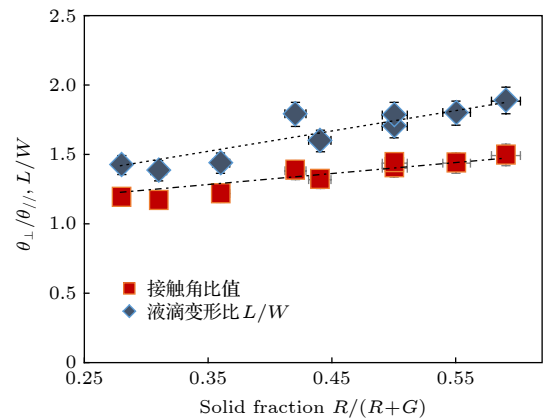


图 7 微结构表面液滴接触角各向异性和变形比变化规律

Fig. 7. Influences of solid fraction on the ratio of $\theta_{\perp}/\theta_{//}$ and droplet deformation ratio L/W .

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}}, \quad (1)$$

其中 s, v, l 分别代表固相、气相和液相; γ_{sv} 为固气界面能; γ_{sl} 是固液界面能; γ_{lv} 是气液界面能. 对于微结构表面而言, 根据液体是否可以浸润微结构间隙, 可分为 Wenzel 和 Cassie 两种润湿状态. 其中 Wenzel 润湿状态是指液体可以填充浸润, 其接触角计算公式如下:

$$\cos \theta^* = f \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} = f \cos \theta, \quad (2)$$

其中 θ^* 为微结构表面的表观接触角; f 是粗糙度因子, 定义为固液真实接触面积与其在水平面上投影的比值. 当液滴无法浸润微结构间隙时, 此时液滴的润湿状态定义为 Cassie 状态, 其表观接触角计算公式为

$$\cos \theta^* = f' (1 + \cos \theta) - 1, \quad (3)$$

其中 f' 为微结构表面固体面积占比. 对于 Wenzel 润湿状态而言, 表面微结构和粗糙度会使得亲水表面更亲水, 疏水表面更疏水. 而对于 Cassie 润湿状态而言, 表面微结构均使得液滴的浸润状态变得更疏水.

对于本文的测试结果, 可以发现微结构表面接

触均大于光滑表面, 使得亲水的光滑表面变为疏水状态, 即微结构表面应为 Cassie 润湿状态. 液滴在微结构表面的润湿过程中, 沿着微沟槽方向的固体面积占比已知, 根据 (3) 式可以计算得到微沟槽表面的表观接触角, 结果见图 6, 可以看出 Cassie 模型计算得到的结果与实验测试得到平行接触角 $\theta_{//}$ 基本一致. 因此当肋板宽度 R 增加时, 固液接触面积增加, 液滴越容易浸润, 平行方向接触角 $\theta_{//}$ 降低; 当凹槽宽度 G 增加时, 气液接触面积增加, 液滴越不易浸润, 因此平行方向接触角 $\theta_{//}$ 增加.

而对于垂直接触角而言, 由于微凹槽边缘存在的钉扎效应使其具有较大接触角, 且该角度随着微凹槽宽度 G 和肋板宽度 R 变化基本保持不变. 垂直于凹槽方向液滴的运动由于被离散的凹槽所阻断, 液滴跨越相邻肋板的运动阻力或能量壁垒较大, 因而铺展浸润性能较差, 因此具有较大的接触角. 进一步实验显微观测了随体积增加液滴在微结构表面的润湿过程, 结果如图 8 所示. 图 8 显示为液滴刚润湿到第 10 个肋板的状态, 随着液滴体积的增加, 由于微肋板边缘的钉扎效应, 液滴的垂直方向接触角不断增加, 但固-液-气三相接触线保持不变, 如图 8(c) 所示, 当液滴逐渐靠近下一个肋板

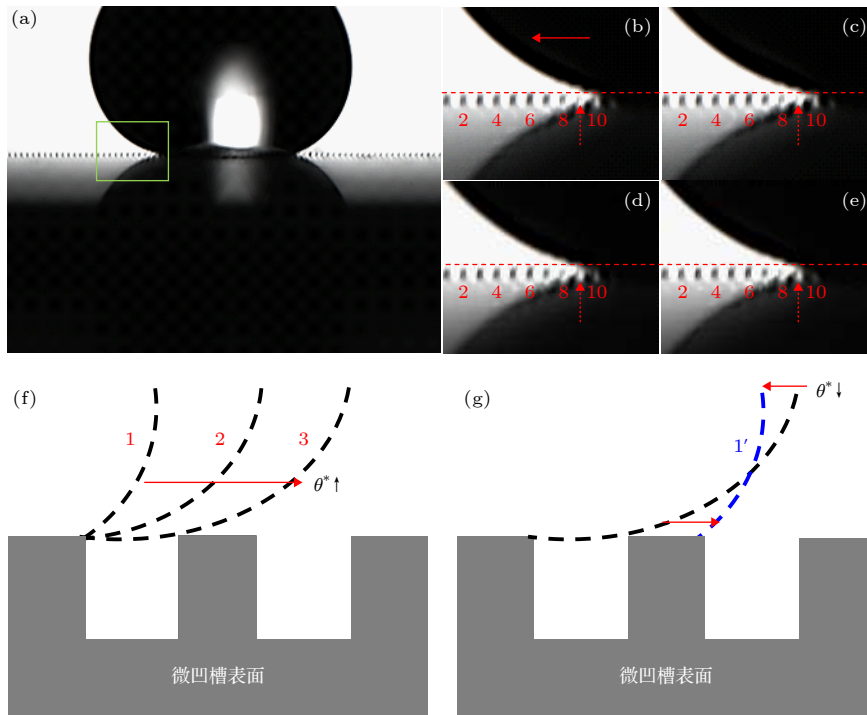


图 8 9#微结构表面液滴前进过程的实验结果 (a)—(e) 及示意图 (f) 和 (g)

Fig. 8. Experimental results (a)–(e) and schematic diagrams (f) and (g) of droplet moving processes on 9# micro-rectangular groove surface.

9#时, 由于液滴重力以及固-液间引力作用, 液滴会快速跳跃与肋板 9#边缘接触, 如图 8(d) 所示, 并快速润湿肋板 9#表面, 如图 8(e) 所示, 此时由于液滴水平截面面积变大, 接触角进而变小. 由此发现, 液滴在垂直方向的润湿过程就是三相线一系列的钉扎和跳跃过程, 同时接触角也呈现出振荡变化过程, 如图 8(f) 和图 8(g) 所示, 其中虚线代表液滴跨越微结构过程中轮廓.

4 结 论

本文研究了微矩形凹槽结构对液滴各向异性浸润行为的影响规律. 结果显示, 微凹槽表面的液滴存在两个特征接触角, 即平行方向接触 $\theta_{//}$ 和垂直接触角 θ_{\perp} . 其中, 平行接触角 $\theta_{//}$ 为液滴接触角最小值, 且其变化规律与肋板宽度 R 成反比, 与凹槽宽度 G 成正比; 而垂直接触角 θ_{\perp} 为液滴各方向接触角最大值, 且其随着肋板宽度 R 和凹槽宽度 G 的变化基本保持不变.

理论和实验对比分析发现液滴在微结构表面为 Cassie 润湿状态, 因此固-液接触面积越大, 液滴沿沟槽方向越容易浸润, 其平行接触角 $\theta_{//}$ 越小, 当气-液接触面积越大, 液滴沿沟槽方向越不易浸润, 其平行接触角 $\theta_{//}$ 越大, 进而有平行接触角 $\theta_{//}$ 随着固体面积比增加而降低. 而垂直方向液滴的运动由于被凹槽阻断, 其运动的能量壁垒较大存在钉扎效应, 因此其铺展润湿性能较差, 且液滴沿垂直方向的运动为三相线一系列的钉扎和跳跃现象. 同时各向异性液滴变形比 L/W 与两特征方向接触角比值 $\theta_{\perp}/\theta_{//}$ 成正比, 即接触角与液滴浸润方

向的运动阻力密切相关.

参考文献

- [1] Jokerst J C, Emory J M, Henry C S 2012 *Analyst* **137** 24
- [2] Ballerini D R, Li X, Shen W 2012 *Microfluid Nanofluid* **13** 769
- [3] Sharma R, Ragavan K V, Thakur M S, Raghavarao K S M S 2015 *Biosens. Bioelectron.* **74** 612
- [4] Jiang C G 2014 *Ph. D. Dissertation* (Dalian: Dalian University of Technology) (in Chinese) [蒋成刚 2014 博士学位论文 (大连: 大连理工大学)]
- [5] Zhang H 2015 *M. S. Thesis* (Suzhou: Soochow University) (in Chinese) [张慧 2014 硕士学位论文 (苏州: 苏州大学)]
- [6] Wang T Q 2013 *Ph. D. Dissertation* (Changchun: Jilin university) (in Chinese) [王铁强 2013 博士学位论文 (长春: 吉林大学)]
- [7] Cai D H, Wang Q B, Zhao T Y, Liu H, Jiang L 2014 *Chemistry* **77** 743 (in Chinese) [蔡东海, 汪前彬, 赵天艺, 刘欢, 江雷 2014 化学通报 **77** 743]
- [8] Qiao X X, Zhang X J, Tian Y, Meng Y G 2017 *Acta. Phys. Sin.* **66** 044703 (in Chinese) [乔小溪, 张向军, 田煜, 孟永钢 2017 物理学报 **66** 044703]
- [9] Wang P W, Liu M J, Jiang L 2016 *Acta. Phys. Sin.* **65** 186801 (in Chinese) [王鹏伟, 刘明杰, 江雷 2016 物理学报 **65** 186801]
- [10] Yang F C, Chen X P 2019 *Chin. Phys. B* **28** 044701
- [11] Liu S S, Zhang C H, Zhang H B, Zhou J, He J G, Yin H Y 2013 *Chin. Phys. B* **22** 106801
- [12] Chung J Y, Youngblood J P, Stafford C M 2007 *Soft Matter* **3** 1163
- [13] Priezjev N V 2011 *J. chem. Phys.* **135** 204704
- [14] Kim T I, Suh K Y 2009 *Soft Matter* **5** 4131
- [15] Kim G H, Lee B H, Im H, Jeon S B, Kim D, Seol M L, Hwang H, Choi Y K 2016 *RSC Adv.* **6** 41914
- [16] Chu K H, Xiao R, Wang E N 2010 *Nat. Mater.* **9** 413
- [17] Wang S L, Yu N Z, Wang T Q, Ge P, Ye S S, Xue P H, Liu W D, Shen H Z, Zhang J H, Yang B 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 13094
- [18] Zhao Y, Lu Q H, Li M, Li X 2007 *Langmuir* **23** 6212
- [19] Xia D Y, Brueck S R J 2008 *Nano Lett.* **8** 2819
- [20] Yildirim A, Yunusa M, Ozturk F E, Kanik M, Bayindir M 2014 *Adv. Funct. Mater.* **24** 4569

Influences of micro-groove size on surface anisotropic wetting behaviors*

Qiao Xiao-Xi^{1)†} Zhang Xiang-Jun²⁾ Chen Ping¹⁾
Tian Yu²⁾ Meng Yong-Gang²⁾

1) (*School of Mechanical Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China*)

2) (*State Key Laboratory of Tribology, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

(Received 19 September 2019; revised manuscript received 22 October 2019)

Abstract

Biomimetic microstructure has been used widely in the fields of microfluidics, micro-mixers, flow drag reduction, tribology, etc. When solid surface is modified with microstructure, it will inevitably influence the solid-liquid interfacial behaviors, such as adhesion, surface wetting, shear viscous resistance, and interfacial slip. Surface anisotropic wetting can be achieved by using either of anisotropic surface microstructure and chemically heterogeneous patterned surface, or both of them. And anisotropic wetting properties can be used to control the micro-flowing behaviors, like mixing, flowing direction and speed. The effect of microstructure on the surface wetting behavior is closely related to the size, shape and arrangement of microstructure. In the paper, the influence of micro-groove size on liquid anisotropic wetting behavior is studied. The results indicate that the droplet wetting state of the patterned surface used is Cassie state. According to the experimental results, we can see that the liquid flows easily along the groove direction with small motion resistance, thus resulting in a small contact angle. While the water droplet has a higher flowing resistance in the direction perpendicular to the groove direction due to the energy barrier caused by micro-groove, thus showing a larger contact angle. Meanwhile, the water droplet shows pinning and jump behavior during the spreading in the direction perpendicular to the micro-groove direction. The contact angle along the micro-groove direction $\theta_{//}$ increases with groove width G increasing, and decreases with ridge width R increasing, which means that the parallel direction contact angle $\theta_{//}$ is inversely proportional to the solid fraction $R/(R + G)$. And the experimental contact angle $\theta_{//}$ shows good consistence with that obtained from theoretical Cassie model. While the contact angle of water droplet perpendicular to groove direction θ_{\perp} almost keeps no change with groove width G nor ridge width R . Both the droplet deformation ratio L/W and contact angle ratio of the two featured direction $\theta_{\perp}/\theta_{//}$ are proportional to the solid fraction $R/(R + G)$. The water droplet shows anisotropic wetting behaviors, which means that the liquid motion resistances are different in these directions. The high droplet deformation ratio L/W and the high contact angle ratio $\theta_{\perp}/\theta_{//}$ correspond to the large difference in motion resistance. And surface wetting behavior has a great influence on the micro-flowing behavior. Thus, the micro-flowing behavior can be regulated by changing the microgroove size. The present research can conduce to the understanding the wetting mechanism and flowing behaviors of liquid droplet on patterned surface.

Keywords: micro-groove, anisotropic wetting, contact angle, pinning effect

PACS: 47.55.dr, 47.54.De

DOI: 10.7498/aps.69.20191429

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51905032), the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant No. FRF-TP-18-012A2), and the National Key R&D Program of China (Grant No. 2018YFC0810500).

† Corresponding author. E-mail: qx41051134@126.com