我国物理化学领域2014年典型研究进展及其对科技工作者的启示

杨俊林*

(国家自然科学基金委员会化学科学部, 北京 100085)

摘要: 本文介绍了我国物理化学领域在2014年取得的14个典型研究进展, 通过分析这些进展取得的关键因素, 进而阐述了对科技工作者的几点启示.

关键词: 2014年; 物理化学; 研究进展; 科技工作
中图分类号: O64

1 引言

国家自然科学基金2015年度项目指南¹中指出, 物理化学和理论化学是化学科学的重要基础, 其研究手段不断丰富, 研究对象不断扩展: 从单分子、分子聚集体到凝聚态, 从化学键到分子间相互作用; 借助物理化学实验手段和理论方法, 获取从基态到激发态、从稳态到瞬态的分子结构以及动态变化的信息. 物理化学和理论化学的研究呈现如下态势: 宏观与微观相结合、体相与表(界)面相结合、静态与动态相结合、理论与实验相结合, 并进一步深入到对化学反应、物质结构和性能调控的研究. 回顾2014年我国物理化学领域的一些重要研究进展, 也不难发现与指南中所指出的学科发展态势相印证. 分析这些进展, 不仅对科技工作者, 而且可以给予自然科学基金管理工作, 如项目的评审、重点项目申请指南的制定, 乃至“十三五”学科规划的制定等均有重要的启示. 为此我们重温这些重要进展, 在畅享自然科学基金等资助下的物理化学研究成果的同时, 思考作为科技管理者, 如何进一步为科技工作者服务, 做好自然科学基金管理工作.

2 2014年几个典型研究进展介绍

2.1 实现甲烷在无氧条件下选择活化

具有四面体对称性的甲烷分子是自然界中最稳定的有机小分子, 它的选择活化和定向转化是学术界的难题之一, 被誉为是催化, 乃至物质科学领

域的“圣杯”, 长期以来一直是国内外科学家研究的主题. 现有的研究表明, 甲烷分子C—H键的有效活化通常都需要采用强氧化剂或高温氧原子, 甚至要有强的外场(如等离子体、微波和激光等)辅助, 但这类方法存在效率低、化学选择性差和环境不友好等缺陷. 面对此挑战, 我国科学家基于“纳米限域催化”的新概念,² 创造性地构建了硅化物(氧化硅或碳化硅)晶格限域的单中心铁催化剂, 成功地实现了甲烷在无氧条件下选择活化, 一步高效生产乙烯、芳烃和氢气等高值化学品. 他们利用上海同步辐射光源和紫外软电离分子束飞行质谱等手段对催化过程进行了原位监测, 并结合高分辨电子显微镜和密度泛函理论(DFT)计算, 从原子水平上认识了催化剂单铁中心活性位的结构、自由基表面引发和气相偶联生成产物的反应机制, 进而揭示了单铁活性中心抑制甲烷深度活化从而避免积碳的机理, 首次将单中心催化的概念引入高温催化反应.³

2.2 过渡金属铈高氧化价态(IX)的发现

中学教材里称为化合价, 即氧化价态, 是化学中最常使用的基本概念之一, 是门捷列夫发现元素周期律的基础. 氧化价态反映了元素在化合物中的化合状态及其在化学反应过程中状态的变化情况. 在此以前, 实验观察到的化合物中元素存在的最高氧化价态是VIII. 在元素周期表中钌、铑和铱是三个仅有的可以形成VIII价化合物的元素, 代表性的化合物有四氧化钌、四氧化铑、四氧化铱及其衍生物

Received: February 16, 2015; Revised: March 2, 2015; Published on Web: March 2, 2015.

*Corresponding author. Email: yangjl@nsfc.gov.cn; Tel: +86-10-62327172

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

等. 从2009年开始, 我国相关课题组与德国柏林自由大学的研究者合作, 开展了高氧化价态化合物的实验制备及其结构研究工作. 2009年他们通过金属铱原子和氧气分子反应的方法首次在低温稀有气体基质中制备了四氧化铱中性分子, 红外吸收光谱实验结合量子化学理论计算证明该分子中的铱(具有 d^4 价电子组态)处于VIII价态, 表明除了钌、铑和铀三种元素以外, 铱元素也可以形成VIII价态化合物.⁴在此基础上, 他们提出若进一步将中性四氧化铱分子的 d 电子电离生成四氧化铱正离子, 则铱将有可能处于IX价态. 为了从实验上验证这一观点, 研究者们采用脉冲激光溅射-超声分子束载带技术在气相条件下制备了四氧化铱离子, 采用该课题组近期建立的串级飞行时间质谱-红外光解离光谱技术成功获得了气相四氧化铱离子的红外振动光谱, 首次证实了气相四氧化铱离子具有正四面体结构, 其中的铱处于IX价态, 从而在实验上确定了IX价态化合物的存在.⁵这一进展对氧化价态的拓展以及对高价态化合物成键特性的理解具有重要科学意义, 并为进一步宏观合成该类高氧化价态化合物及其在化学反应体系中的应用提供了基础.

2.3 纳米片分子筛膜的成功制备

分离是过程工业的重要单元操作, 占总能耗的40%–60%. 气体膜分离具有操作能耗低, 分离效率高显著优点, 在过程工业强化中发挥重要作用. 迄今为止, 有机膜的气体分离性能均位于罗宾逊上限 (Robeson's upper bound) 之下. 分子筛膜由具有亚纳米级规整孔道的多孔材料构成, 可以实现基于分子尺寸与形状的精确筛分, 有望突破罗宾逊上限. 分子筛纳米片是最为理想的分子筛膜构筑基元. 如何获得大面积且高结晶度的分子筛纳米片, 以及如何有效控制纳米片在分离膜中的组装形态, 是纳米片分子筛膜概念变为现实的关键. 二维层状分子筛材料的开层剥离是目前制备分子筛纳米片的主要方法. 由于沸石分子筛层状材料在合成可控性和开层剥离难易性方面的局限, 相关研究一直未取得突破. 近年来二维层状金属有机骨架(MOFs)的发展为分子筛纳米片的制备提供了具有丰富信息的材料库. 关键挑战是如何高效地将之开层剥离至纳米厚度的同时保持其结晶态的孔道结构和完整的片状形貌.

我国研究团队将一种被广泛研究的含有沸石咪唑酯骨架(Zeolitic Imidazolate Framework, ZIFs)的ZIF-7纳米粒子($\text{Zn}(\text{bim})_2$, bim=benzimidazolate)进行水热处理, 获得具有优异稳定性的二维层状骨架母体材料($\text{Zn}_2(\text{bim})_4$), 以甲醇与正丙醇为分散剂, 结合超低功率湿法球磨与超声分散技术, 在国际上首次成功开层剥离获得了单分子层厚度的MOFs纳米片.⁶在此基础上, 通过热组装方法得到厚度 <5 nm的超薄分子筛膜. 该分子筛膜可以快速而精确地筛分尺寸差异仅为0.04 nm的氢气和二氧化碳分子, 从而将后者有效截留. 有望在整合煤气化联合循环(IGCC)系统中的水煤气转化膜反应器中获得工业应用, 实现 CO_2 的燃烧前捕获.

2.4 铂纳米复合催化剂中界面协同效应的证实

在负载型贵金属催化剂中, 氧化物载体与金属纳米颗粒之间理应存在着奇特的金属-氧化物界面协同效应. 然而现实的催化剂体系往往过于复杂, 很难通过现有表征技术探测相关催化界面的精细结构, 从而限制了对这种协同效应的深入了解. 我国相关的课题组巧妙地运用湿化学方法制备了便于研究的贵金属-氧化物界面效应的模型纳米催化剂, 结合亚埃级球差校正高分辨透射电子显微镜、同步辐射X射线吸收光谱、高灵敏低能离子散射谱等先进表征手段和理论计算模拟深入研究了Pt-FeNi(OH)₂界面协同促进CO催化氧化的过程.⁷基于对催化机理的深入认识, 他们进一步发展了更为实用Pt基催化剂的制备方法, 使反应活性界面从传统催化剂的一维向三维发展, 活性位与总铂原子数的比例可超过50%. 所研制的新型催化剂不仅能在室温下实现一氧化碳的催化氧化、还可催化富氢条件下一氧化碳的选择性氧化、富氧下少量氢气的清除, 催化剂寿命可以超过1个月.

2.5 量子点发光二极管研究取得重要突破

光电二极管(LED)已经被认可为下一代照明与显示的核心器件. GaN外延生长量子阱的LED器件是目前市场上的流行产品. 但是, GaN外延生长量子阱需要超高真空、超高纯度原料、大量电能消耗. 为此, 无论是显示产业还是照明产业, 都选择了蓝光LED与下转换稀土荧光粉结合的相对低成本思路. 而这种结合路线导致光质量偏低、色域不能完全满足要求. 与GaN量子阱LED不同, 有机发光二

极管(OLED)器件的发光中心为有机分子,因而可以用要求较低的真空条件制备. OLED已经在小屏显示上得到了应用. 但由于OLED电致发光中心为有机分子,热稳定性和化学稳定性一直是一个棘手的问题. 其直接表现器件加工工艺要求严苛、器件寿命往往不能满足要求.

显然,量子点发光二极管(QLED)有望结合 GaN 量子阱 LED 与 OLED 两者的优势. 但是,经过科学工作者 20 年的不懈努力, QLED 的综合性能,包括效率、寿命、加工工艺等还远落后于人们的期待. 这主要由于量子点与 QLED 器件适配性和 QLED 特殊结构两个方面的原因. 我国 QLED 研究团队首先为 QLED 器件用设计并合成了特殊的量子点. 进一步,对 QLED 本身器件特性进行了剖析,从而找到了该类器件结构的关键问题,并通过在器件中插入一层纳米绝缘层解决了正、负载流子注入平衡的关键问题. 这两个方面的成功,从实验上验证了 QLED 实用化的可行性. 这预示着, QLED 有望在照明与显示两个产业中扮演重要角色. 值得一提的是,该新型器件是通过简单的溶液加工路线制备而得.⁸

2.6 错配碱基自发翻转速率的实验测量

碱基错配会引发细胞的病变甚至死亡,因此需要通过酶的作用及时给予修复. 为了回答酶如何找到错配位点进而完成修复这一问题,需要了解双链 DNA 中错配碱基自发翻转的动力学. 过去仅有的实验数据来源于 NMR 基于质子交换速率的测量,但这一解释受到理论研究的强烈质疑. 人们一直期待着用更可靠的实验方法对双链 DNA 中错配碱基自发翻转速率进行新的测量. 经过我国多学科领域专家通力合作,利用新颖的单分子实验手段得到错配碱基自发翻转速率,并用动力学模拟方法对其分子机理进行了深入研究. 他们测得的速率比 NMR 方法得到的慢了 4 个数量级,⁹ 原因是 NMR 所测得的速率并非碱基自发翻转速率,而是碱基在稳定构型附近摆动的速率. 该进展对于阐明酶对碱基进行修复的分子机理有重要价值.

2.7 基于能量的分块理论方法取得进展

2013 年,美国三位科学家 Karplus, Levitt 和 Warshel 由于“为复杂化学系统创立了多尺度模型”而获得了诺贝尔化学奖. 在各种多尺度模型中,组合量子力学/分子力学(QM/MM)方法目前已经广泛

应用于大体系(如生物分子和纳米粒子)的研究. 然而,有些重要的化学体系,如分子聚集体的自组装、生物大分子的结构和动力学,需要对整个系统进行量子力学处理才能获得定量准确的描述. 但传统的量子化学计算方法由于计算标度较高,难以应用于大体系的计算. 我国相关理论化学研究组提出了计算大分子基态能量的基于能量的分块方法,其基本思想是通过计算一系列子体系的能量从而组装得到大体系的能量.¹⁰ 目前,在进一步发展上述方法的基础上,已经将发展的方法成功应用于研究多种大体系的结构和稳定性,理解多肽二级结构中的合作效应的根源、计算超分子自组装的驱动力等. 基于 Generalized Energy-Based Fragmentation (GEBF) 方法的从头算动力学方法已经能用于研究生物大分子的超快动力学行为. 对于凝聚相体系中的分子聚集体,则可用基于 GEBF 的多尺度方法来进行研究. 例如,利用该方法已研究了溶液中溶质分子与溶剂的相互作用和蛋白质构象的变化过程. 这些工作表明, GEBF 方法及其相关的动力学模拟、多尺度方法有望被广泛地用于研究分子簇、生物大分子和超分子体系的结构和动力学行为.¹¹

2.8 电控的自旋电子材料成为可能

自旋电子学是基于电子的自旋进行信息的传递、处理与存储的,它具有目前传统微电子学无法比拟的优势. 在自旋电子学应用中,如何实现用电场调控载流子自旋取向是一个关键性的科学问题. 为解决此问题,我国理论化学研究组先前在概念上提出了一种新型的自旋电子学材料,即双极磁性半导体.¹² 此类材料具有特殊的能带结构,通过它的电流不仅可以达到完全的自旋极化,而且载流子的自旋取向可以简单地通过加门电压的方法直接进行调制. 然而,设计出实验上容易制备的双极磁性半导体材料一直是一个难题.

最近,他们与实验工作组合作,已经制备出的三维层状晶体 MnPSe_3 , 提出可通过液相剥离的方法制备出二维的 MnPSe_3 纳米片,而该纳米片具有双极磁性半导体的功能. 上述理论预测,在无掺杂的情况下, MnPSe_3 纳米片是弱反铁磁半导体,而在一定的电子或空穴掺杂下,它转变为铁磁半金属,在费米能级附近具有完全的自旋极化. 更为重要的是,电子和空穴掺杂下的载流子自旋极化方向是完全

相反的. 因此, 借助这一体系^[13]有望实现电场对载流子自旋取向的直接控制, 这将对自旋电子器件的研究与应用产生重要的影响.

2.9 单一原子水平上测量团簇催化剂的反应性

一般认为, 将贵金属以单个原子的形式分布在载体表面, 将最大效率地发挥其催化作用. 显然, 研究贵金属单原子的基元催化反应步骤, 认识贵金属催化的本质, 对理性设计催化反应具有重要的意义. 然而, 实验技术上在单原子分辨水平上研究催化过程具有很强的挑战性. 2014年, 我国研究人员尝试将单个贵金属原子负载到有限数目原子形成的团簇上, 使用高分辨率质谱技术, 在单一原子量分辨水平上测量团簇单原子催化剂的反应性, 取得了系列研究进展.¹⁴⁻¹⁶ 这些进展取得为认识贵金属单原子催化的机理提供了新方法和新思路.

2.10 材料物理化学的研究特色凸显

以实现材料特殊功能为导向, 运用物理化学的原理设计合成分子、有效调控聚集态结构, 从而实现材料的功能是材料物理化学研究的特色. 这一特色在2014年的研究进展中表现明显.

我国研究者发展了一种独具特色, 且可用于制备自支撑纳米片阵列结构的前体转化技术, 首次获得了直接生长于钛箔基底上的钛酸锂纳米片阵列.¹⁷ 由这种纳米片阵列构成的锂离子电池负极呈现出非常优异的高倍率性能和循环稳定性, 在50C高充放电倍率下循环3000次后, 仍然能够保持124 mAh·g⁻¹的容量. 由于钛箔具有良好的柔韧性, 生长于钛箔基底上的钛酸锂纳米片阵列还可以直接用于构筑新型柔性电池, 从而在可快速充电的柔性电子器件领域具有广阔的应用前景.

发展绿色合成沸石催化材料的方法一直是研究者追求的梦想. 目前, 在有机模板剂的存在下, 溶剂(水)热是合成沸石的常用方法. 2014年, 我国学者发表了在无有机模板剂和溶剂的条件下合成了石油化工中重要的催化剂ZSM-5和 β 沸石, 实现了沸石合成绿色化的成果.¹⁸

传统的光学波分元件通常是由光子晶体、衍射光栅等大尺寸材料组装而成, 难以实现光信号在微纳尺度上的传输与处理. 半导体纳米线具有较大的折射率和较低的传输损耗, 能够在亚波长尺度上高效地传输光信号, 进而成为构筑波分元件的理想材

料. 我国研究者通过气相可控生长制备了半导体纳米线同质结, 成功地在单个纳米材料上构筑了光学分波器, 实现了不同波长的光信号在微纳尺度上的分离和传输.¹⁹

贵金属铂等是非常重要催化剂材料, 它们的表面结构调控一直是科学研究的难点. 我国相关研究组通过引入丁胺合成了一种新颖的PtCu₃合金纳米晶, 表面积达到77 m²·g⁻¹, 该纳米晶是由24片高表面能的{110}面裸露的超薄纳米片互相支撑形成的新颖的挖空菱形十二面体结构.²⁰ 这种独特的结构很好地解决了单纯纳米片倾向于自聚集等问题, 大大降低了因团聚等而导致的催化活性表面积的损失.

3 几点启示

3.1 尝试提出新概念是创新的重要内容

2014年我国物理化学领域的多数创新成果的取得与提出新概念有关, 如, 纳米限域催化、纳米片分子筛膜、电场调控载流子自旋和团簇单原子催化等. 围绕新概念而开展系统、深入的研究极有可能发展成为贴上中国标签的工作, 中国学者这样才有可能成为该领域的引领者. 新概念的提出往往需要前期深厚的工作积累和自身广播的学科知识面. 正因如此, 在自然科学基金申请指南中鼓励申请者大胆尝试开展这方面的研究.

3.2 独到的实验和理论方法及技术手段是开展创新工作的保障

科学研究的关键是解决科学问题, 然而通向成功的路大相径庭, 最有差异的是解决问题所采用的实验和理论方法及技术手段. 目前原位、实时、超快、能量以及空间高分辨率的实验和理论方法是人们所期待的. 从2014年的物理化学领域几个典型研究进展也不难看出独到的实验和理论方法及技术手段是开展创新工作的重要保障. 如同步辐射光源和紫外软电离分子束飞行质谱结合高分辨电子显微镜和DFT计算的手段和方法应用, 才能对作者提出“纳米限域催化”概念全貌有一个较全面的勾勒; 串级飞行时间质谱-红外光解离光谱技术在首次证实气相四氧化铪离子具有正四面体结构, 其中的铪处于IX价态的研究工作中发挥了不可估量的作用. 顺应物理化学的学科发展趋势, 在自然科学基金申

请指南中, 不管是面上类项目还是重点项目, 乃至国家自然科学基金委化学部“十三五”规划中都应该把发展独特的实验和理论方法提到非常重要的位置. 在2015年重点项目申请指南中, “物理化学研究谱学新方法”及“理论与计算化学中的新方法及应用”两个方向的提出, 就是针对目前我国物理化学研究中实验和理论方法相对薄弱的局面, 而鼓励申请者根据相应方向的内容, 自由拟题申请重点项目.

3.3 学科交叉研究是创新成果取得的重要源泉

物理化学和理论化学与能源、环境、生命、材料、信息等基础科学相交叉, 催生了许多新的学科生长点, 在化学及相关学科的发展中发挥越来越重要的作用. 如错配碱基自发翻转速率的准确测定得益于新颖的单分子实验手段和理论化学的动力学模拟方法; 具有高表面能多面体纳米晶的可控制备无疑得益于对纳米晶生长的化学热力学与动力学原理的深刻理解. 多年来, 申请指南一直倡导物理化学研究的实质性学科交叉, 加强对能源、材料、环境、信息和生命科学等重要领域的物理化学问题研究. 其他相关学科的研究人员在申请学科交叉项目时, 应注意突出与物理化学相关的科学问题. 这样的学科交叉研究在未来的自然科学基金管理工作中值得认真关注.

3.4 凝练科学问题既可面向学科前沿又可考虑应用瓶颈

从本文所述的几个典型进展中可以看出, 物理化学基础研究和其它学科基础一样, 体现出双力驱动的特点. 其问题既可来源于学科前沿, 又可面向国家需求, 考虑实际应用的瓶颈而提出. 申请指南提到, 申请人应注重发挥学科优势, 聚焦科学发展前沿, 面向国家需求, 加强原始创新, 开展系统性和前瞻性的研究, 发展新概念、新理论和新方法. 其目的就是提醒申请者物理化学研究不仅仅是纯粹的理论性强的研究, 它在解决制约我国国民经济发展的科学问题中同样也发挥不可估量的作用. 在2015年重点项目申请指南中, 与物理化学和理论化学相关的领域至少有13个, “资源或能源利用的物理化学基础”及“新材料与器件的物理化学基础”两个方向就是鼓励申请者围绕实际应用进行自由申请, 凝练基础科学问题开展有一定目标导向的基础研究.

3.5 “精准性”的研究将是物理化学未来发展的主要特色

在上述的研究进展中, 不管是基于特殊聚集结构的功能材料可控制备, 还是单一原子水平上测量团簇催化剂的反应性、开层剥离获得了单分子层厚度的MOFs纳米片及将中性四氧化铪分子的 d 电子电离生成四氧化铪正离子等工作无疑都体现了物理化学研究追求“精准”的境界. 随着实验技术的不断发展及大科学装置的建立, 在不同量子层次上, 精准研究化学键的断裂与形成的趋势将会在未来的研究中体现得愈来愈明显.

References

- (1) National Natural Science Foundation of China. Guide to the program; Science Press: Beijing, 2015; pp 12–13. [国家自然科学基金委员会. 2015年度国家自然科学基金项目指南. 北京: 科学出版社, 2015: 12–13.]
- (2) Pan, X. L.; Fan, Z. L.; Chen, W.; Ding, Y. J.; Luo, H. Y.; Bao, X. H. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 507. doi: 10.1038/nmat1916
- (3) Guo, X. G.; Fang, G. Z.; Li, G.; Ma, H.; Fan, H. J.; Yu, L.; Ma, C.; Wu, X.; Deng, D. H.; Wei, M. M.; Tan, D. L.; Si, R.; Zhang, S.; Li, J. Q.; Sun, L. T.; Tang, Z. C.; Pan, X. L.; Bao, X. H. *Science* **2014**, *344*, 616. doi: 10.1126/science.1253150
- (4) Gong, Y.; Zhou, M. F.; Kaupp, M.; Riede, S. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2009**, *48*, 7879. doi: 10.1002/anie.v48:42
- (5) Wang, G. J.; Zhou, M. F.; Goettel, T. G.; Schrobilgen, J. G.; Su, J.; Li, J.; Schlöder, T.; Riedel, S. *Nature* **2014**, *514*, 475. doi: 10.1038/nature13795
- (6) Peng, Y.; Li, Y. S.; Ban, Y. J.; Jin, H.; Jiao, W. M.; Liu, X. L.; Yang, W. S. *Science* **2014**, *346*, 1356. doi: 10.1126/science.1254227
- (7) Chen, G. X.; Zhao, Y.; Fu, G.; Duchesne, N.; Gu, L.; Zheng, Y. P.; Weng, X. F.; Chen, M. S.; Zhang, P.; Pao, C. W.; Lee, J. F.; Zheng, N. F. *Science* **2014**, *344*, 495. doi: 10.1126/science.1252553
- (8) Dai, X. L.; Zhang, Z. X.; Jin, Y. Z.; Niu, Y.; Cao, H. J.; Liang, X. Y.; Chen, L. W.; Wang, J. P.; Peng, X. G. *Nature* **2014**, *515*, 96. doi: 10.1038/nature13829
- (9) Yin, Y. D.; Yang, L. J.; Zheng, G. Q.; Gu, C.; Yi, C. Q.; He, C.; Gao, Y. Q.; Zhao, X. S. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2014**, *111*, 8043. doi: 10.1073/pnas.1400667111
- (10) Li, S. H.; Li, W.; Fang, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7215. doi: 10.1021/ja0427247
- (11) Li, S. H.; Li, W.; Ma, J. *Accounts Chem. Res.* **2014**, *47*, 2712. doi: 10.1021/ar500038z
- (12) Li, X. X.; Wu, X. J.; Li, Z. Y.; Yang, J. L.; Hou, J. G. *Nanoscale* **2012**, *4*, 5680. doi: 10.1039/c2nr31743e
- (13) Li, X. X.; Wu, X. J.; Yang, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11065. doi: 10.1021/ja505097m
- (14) Li, X. N.; Yuan, Z.; He, S. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*,

3617. doi: 10.1021/ja412608b
- (15) Li, Z. Y.; Yuan, Z.; Li, X. N.; Zhao, Y. X.; He, S. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14307. doi: 10.1021/ja508547z
- (16) Zhao, Y. X.; Li, Z. Y.; Yuan, Z.; Li, X. N.; He, S. G. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2014**, *53*, 9482. doi: 10.1002/anie.201403953
- (17) Chen, S.; Xin, Y. L.; Zhou, Y. Y.; Ma, Y. R.; Zhou, H. H.; Qi, L. *M. Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 1924. doi: 10.1039/c3ee42646g
- (18) Wu, Q. M.; Wang, X.; Qi, G. D.; Guo, Q.; Pan, S. X.; Meng, X. J.; Xu, J.; Deng, F.; Fan, F. T.; Feng, Z. C.; Li, C.; Müller, U.; Xiao, F. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4019. doi: 10.1021/ja500098j
- (19) Ye, J.; Zhang, C.; Zou, C. L.; Yan, Y. L.; Gu, J. M.; Zhao, Y. S.; Yao, J. N. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 620. doi: 10.1002/adma.v26.4
- (20) Jia, Y. Y.; Jiang, Y. Q.; Zhang, J. W.; Chen, Q. L.; Xie, Z. X.; Zheng, L. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3748. doi: 10.1021/ja413209q