

인공광합성을 위한 반도체 고분자 그래피틱 카본 나이트라이드

Semiconducting Polymer Graphitic Carbon Nitride
for Artificial Photosynthesis

송지윤 · 전영시 | Ji-Yoon Song · Young-Si Jun

School of Chemical Engineering, Chonnam National University,
77 Yongbong-ro, Buk-gu, Gwangju 61186, Korea
E-mail: ysjun@jnu.ac.kr

1. 서론

1997년 이후 가장 강력한 슈퍼 엘니뇨 현상으로 인한 기록적인 폭설, 북극지방의 해빙에 의한 한파, 84년 만에 찾아온 올해 5월 불벌터위 등 급격한 기후 변화는 21세기 인류가 직면한 가장 심각한 위협 중 하나이다. 기후 변화는 지구 표면 상태의 변화와 더불어 대기 조성의 변화에 의해서도 발생할 수 있는 것으로 예측되는데, 온실 가스로 분류되는 이산화탄소의 농도를 낮추기 위한 전지구적인 노력이 절실히 요구되는 상황이다.

2015년 3월 하와이(미국) Mauna Loa 관측소에서 측정한 대기 중 이산화탄소의 농도는 1956년 관측이 시작된 이래 최초로 400 ppm에 도달하였다. 현재의 증가 추세를 통해 볼 때, 2050년이면 대기 중 이산화탄소의 농도는 500 ppm에 다다를 것으로 예상되며, 온실가스의 증가로 인해 지표면의 온도는 3도 이상 상승하게 될 것으로 예상된다. 가뭄, 홍수, 태풍에 의한 삶의 터전 상실, 인구감소, 생태계 파괴, 식량 부족, 질병의 다양화, 물가 폭등 등 사회 전 분야에서 발생하게 될 문제에 따라 온실가스 배출 제한을 위한 조치가 필요하다는 인식이 급격히 확산되고 있지만, 관련하여 구속력과 강제력이 있는 국제법 조차 없는 것이 현실이다. 지표면의 온도상승을 2도 이하로 낮추기 위해서는 현재의 이산화탄소 배출량을 최대 80%까지 감소시켜야 한다. 하지만 2040년까지 2010년 대비 에너지 소비는 56% 증가하고 이에 따른 결과로 이산화탄소 배출량은 46% 증가할 것으로 예상되고 있다.¹

미국의 New Energy for America, 일본의 Cool Earth 50, 독일의 Energy Transition 등의 프로젝트는 신재생에너지 공급 증대를 통해 에너지 자립도를 높이고 온실가스를 감축하는 것을 목표로 한다. 특히나 독일은 체르노빌 원전 사고(1986년)와 후쿠시마 원전 사고(2011년) 이후 가장 급진적인 변화를 모색하고 있다. 2050년까지 전체 에너지 수요의 60%(또는 전기 에너지 수요의 80%)를 태양광, 풍력, 바이오매스와 같은 신재생에너지로 부터 공급하고 1990년 대비 온실가스 배출량의 80~95%를 줄이는 것을 목표로 한다. 2012년에 이미 전기 에너지

Author



송지윤

2016 전남대학교 응용화학공학부 (학사)
2016-현재 전남대학교 신화학소재공학과 (석사과정)



전영시

2003 KAIST 생명화학공학과 (학사)
2009 KAIST 생명화학공학과 (석·박사통합)
2009-2010 KAIST 응용과학연구소 (Post-Doc.)
2010-2014 UCSB, Dept. of Chemistry and Biochemistry, Mitsubishi Chemical-Center for Advanced Material (Post-Doc.)
2014-2015 UCSB, California Nanosystems Institute (CNSI), Assistant Project Scientist
2015-현재 전남대학교 화학공학부 조교수

수요의 25%를 신재생에너지로 대체하였고, 온실가스의 발생을 1억4천6백만톤(약 25% 감축)이나 감축하였다. 특히 부족한 일조량(연평균 $\sim 1,200 \text{ kWh/m}^2$)에도 불구하고 한 때 태양광발전에서의 전력생산량(약 23 GW)이 전체 전력수요의 약 50%에 다다른 등 성공적인 진전을 보이고 있다.²

독일의 예는 산업화가 이루어진 나라에서 어떻게 화석 연료와 원자력을 이용한 에너지 발전에서 신재생에너지 및 저탄소 발전 시스템으로 전환할 수 있는지, 또 이와 같은 전환정책을 진행하는 동안 어떻게 산업계가 경쟁력을 확보할 수 있는지를 보여준다. 에너지와 기후의 통합 패키지(integrated energy and climate package)를 구성하는데 있어 핵심은 에너지 안보(energy security)이며, 에너지 안보를 위해서는 에너지 효율과 비용 효율성이 높은 신재생에너지 시스템의 구축이 필수이다. 현재의 신재생에너지 시스템은 화력발전 대비 낮은 가격경쟁력, 발전원 확대를 위한 부지문제, 전력망 구축의 어려움 등이 문제가 되고 있다. 시장을 키우고 대량생산을 통해 값을 낮추는 노력과 더불어, 혁신적인 기술의 개발을 통해 값이 더 싸고, 효율(또는 용량)은 더 높으면서, 더 오래 지속될 수 있는 신재생에너지 시스템을 개발할 필요가 있다.

2. 본론

식물은 이산화탄소와 물로부터 탄수화물을 생성하는 방식(으로 태양에너지를 화학물질에 저장한다(그림 1).³ 인공 광합성은 이와 같은 자연광합성을 모방하여 태양에너지, 물 또는 이산화탄소로부터 저장/수송이 가능한 수소와 메탄올 같은 광연료(solar fuel)를 합성한다. 이 기술은 비싼 원료를 사용하지 않고, 사용 전/후 오염물질의 발생이 없으며, 기존의 내연기관(수소발전소), 화학공정(hydrogenation 또는 methanol-to-gasoline) 또는 연료전지와 병합하는 것이 가능하다.

물과 이산화탄소는 매우 안정한 물질이므로 반응 효율을 높이기 위해서는 가시광선 하에서 작동하는 광촉매가 필수이다. 광촉매는 태양에너지에 의해 활성화 되어 전자와 정공을 생산하고, 촉매입자의 내부에서 표면으로 이동한 전자와 정공이 각각 광환원, 광산화 반응을 진행한다(그림 2).⁴

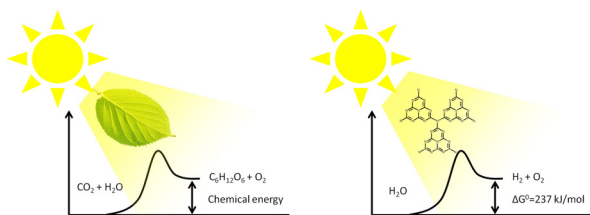


그림 1. 자연광합성과 인공광합성.

산화 티타늄이 물분해 반응에 이용된 이래 다양한 전이금속의 산화물, 황화물, 질화물, 비소물 등이 이용되었지만, 대개의 경우 1) 값싸고 안정하면 효율(quantum efficiency, 또는 solar-to-fuel conversion efficiency)이 낮고, 2)효율이 좋은 경우 값이 비싸고 안정하지 못하다(그림 3).⁵⁻⁷

현재까지 광촉매에 관한 연구는 대부분 1)의 경우에 해당하는 광촉매의 효율을 높이거나 2)의 경우에 해당하는 광촉매의 안정성을 높이는 방향으로 진행되어 왔다. 기존의 전이금속 산화물 광촉매는 기전극된 1)의 경우에 해당한다. 산소의 p -오비탈로 구성된 가전도대(valence band)의 위치가 낮아 태양에너지의 이용효율이 매우 낮은 것이 문제인데, 질소를 가전도대의 구성물질로 사용할 경우 어느 정도 해결이 가능하다.^{4,8}

2.1 탄소와 질소의 이원화합물-카본(IV) 나이트라이드(C_3N_4)

주기율표 상의 대부분의 원소 중, 질화물은 산화물에 비해 알려진 화합물의 수가 제한적이다(표 1).⁹ 최근 질화물의 특별한 기계적 강도, 온도·화학 안정성, 그리고 광·전자 특성이 알려지면서 기존의 카본 및 전이금속 산화물 기반 촉매를 보완하거나 대체할 목적으로 질화물에 대한 연구가 활발히 진행 중이다.¹⁰

일반적으로 카본(IV) 나이트라이드는 탄소와 질소가 번갈아가면서 공유결합을 형성하고 있는 이원화합물을 의미하며, 탄소 구조체 내에 질소가 일부 치환된 nitrogen doping

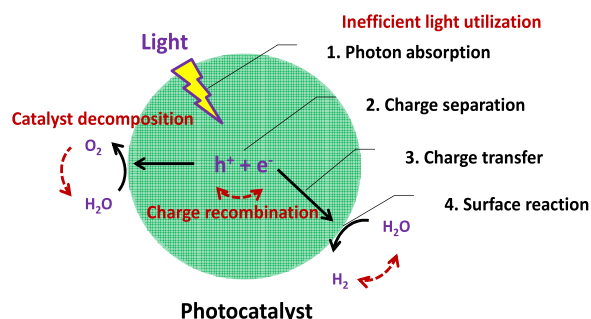


그림 2. 광촉매의 작동순서.

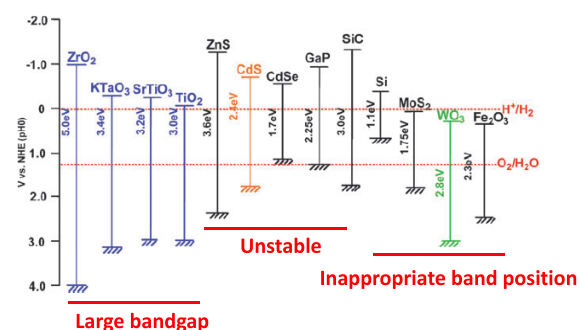
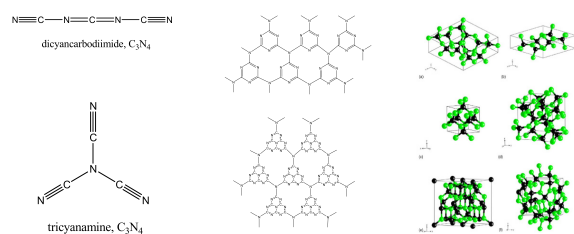


그림 3. 반도체 물질의 밴드구조.⁷ Reproduced with permission of *Annu. Rev. Phys. Chem.* Copyright (2012) Annual Reviews.

또는 nitrogen containing carbon(N content<10 wt%)과 구별된다. 카본(IV) 나이트라이드는 크게 분자 형태의 CN_x 화합물이나 탄소와 질소로 구성된 고체상으로 구분된다(그림 4). 탄소와 질소로만 구성된 이원 분자 화합물 또는 이원 고분자 화합물은 자연계에 거의 존재하지 않는데, 이는 말단에 존재하는 작용기가 안정하게 유지되기 어렵기 때문이다. 일반적으로 cyano, isocyano, azido 그리고 diazo 등의 작용기는 결합력이 약할 뿐 아니라 반응성이 큰 것으로 알려져 있으며, 그나마 가장 안정한 것으로 여겨지는 cyano 작용기도 중합체(고분자, 올리고머)를 형성한다.

표 1. 데이터 베이스에 등록된 14족 원소의 산화물과 질화물의 수⁹

	CAS-registry file [427]					ICSD-database [428]				
	C	Si	Ge	Sn	Pb	C	Si	Ge	Sn	Pb
Oxygen	3582	15832	114	103	78	14	323	25	20	50
Nitrogen	1601	441	28	4	9	13	45	3	1	5



Molecular CN

Graphitic CN

Crystal CN

그림 4. 카본(IV) 나이트라이드.⁹ Reproduced with permission of *Coor. Chem. Rev.* Copyright (2004) Science Direct.

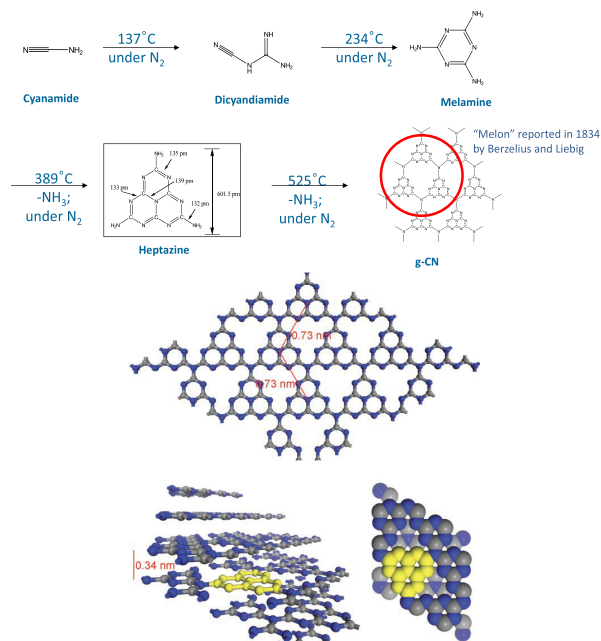


그림 5. Dicyandiamide를 이용한 g-CN의 합성.¹⁵ Reproduced with permission of *Chem. Eur. J* Copyright (2008) Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA.

일반적인 조건에서 카본(IV) 나이트라이드는 그래파이트 형태(g-C₃N₄)를 가질 때 가장 안정하다.¹¹ 1922년에 Franklin이 Mercury(II) thiocyanate의 열분해 반응을 이용해 Melon과 유사한 구조를 가지는 비정질 카본(IV) 나이트라이드를 합성하였고, 열분해 반응 조건에 따라 C, N, H의 함량이 달라진다는 결과로부터 Melon은 정형화 되지 않은, 다양한 크기와 구조를 가지는 고분자 물질의 혼합물이라는 결론을 내렸다.¹² 이와 같은 다양한 g-C₃N₄의 파생물질을 통칭 g-CN이라고 한다. 다양한 전구체 물질의 열분해를 통해 g-CN의 합성이 가능한 것으로 알려져 있는데, 그 중 2-amino-4,6-dichlorotriazine을 이용한 Wolf,¹³ cyanuric chloride와 potassium malonate를 이용한 Komatsu,¹⁴ dicyandiamide를 이용한 Schnick의¹¹ 물질이 가장 이상적인 g-C₃N₄에 가까운 구조를 가지는 것으로 알려져 있다. Schnick의 g-CN은 triazine 또는 tri-s-triazine(또는 heptazine)으로 구성되어 있는데, Kroke의 DFT 계산에 따르면 triazine 내 N 원자의 반발력 때문에 tri-s-triazine을 기본구조로 가지는 g-CN이 조금 더(약 30 kJ/mol) 안정한 구조로 예상된다(그림 5).

2.2 고분자 반도체 그래피틱 카본 나이트라이드(g-CN)

g-CN은 유기물 중 질소의 함량이 가장 높고(~60 wt%), 열적 안정성(650 °C)과 화학적 안정성(pH 1~14)이 뛰어나다. g-CN은 약 2.6 eV의 밴드갭을 가지며 빛의 흡수는 약 350 nm에서, 방출은 약 450 nm에서 일어난다. 물의 산화/환원 반응을 진행하기에 적절한 밴드구조(가전도대 : 1.32 eV, 전도대 : -1.28 eV, NHE at pH 6.6)를 가지며, 합성 온도(450~600 °C)에 따라 미세조절하는 것도 가능하다(그림 6). 빛의 의해 여기된 전자는 질소의 p_z오비탈에서 탄소의 p_z오

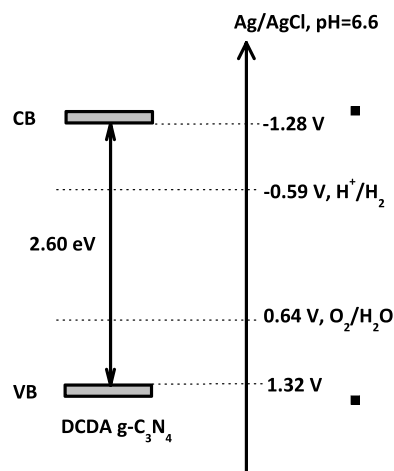


그림 6. g-CN의 밴드구조.

비탈로 이동하며, 각각 광산화(질소), 광환원(탄소) 반응의 활성점으로 작용한다.¹⁶

물에서 수소를 생산하는 광촉매 반응에 사용된 최초의 g-CN은 약 0.1% ($\lambda \geq 420$ nm)의 매우 낮은 양자효율을 보였다.¹⁶ 전자 공여체(triethanolamine)와 백금 촉매(약 3 wt%)를 함께 사용하였음에도 효율이 낮았던 것은 1) 촉합 중합에 의해 생성되어 표면에 존재하는 활성점이 매우 적고, 2) (전이금속 산화물에 비해서 낮지만) 여전히 넓은 밴드갭 때문에 가시광선의 이용효율이 낮으며, 3) 물질 내부에 존재하는 $-NH_2$ 작용기가 전자와 정공의 재결합(charge recombination)을 촉진하는 역할을 하기 때문이다.

2.3 g-CN의 촉매 활성을 높이는 방법

기존의 전이금속 산화물 광촉매와 마찬가지로 안정하면서 값이 싼 g-CN은 촉매의 활성을 높이는 방향으로 연구가 진행되고 있다. 아래는 기 언급된 세 가지 문제점을 해결하기 위한 방법을 소개한다.

고분자 물질인 g-CN은 나노구조를 유도하여 활성점을 손쉽게 늘릴 수 있다(그림 7).^{17,18} 분자 형태의 전구체인 cyanamide나 dicyandiamide를 실리카와 같은 다공성 물질에 침투시켜 소성(550 °C)하면 메조 기공을 가지는 g-CN이 형성되는데, 이 때 약 0.7 nm 정도의 크기를 가지는 tri-s-triazine의 침투가 가능하도록 실리카 기공(primary pore와 complementary pore)의 크기를 2~3 nm 이상으로 키우는 것이 중요하다. SBA-15과 KIT-6 같은 실리카를 주형으로 이용할 경우 g-CN의 표면적이 8 m²/g에서 200~300 m²/g로 증가하며, 이 때 양자 효율은 약 5배 증가한다.¹⁹ 양자효율($\lambda=420$ nm)이 표면적과 비례하여 계속 증가하지 않는 것은 표면적이 늘어남에 따라 활성점과 함께 전자와 정공의 재결합을 촉진하는 결함의 수 역시 증가하기 때문이다. 또, 작은 크기의 g-CN이 형성되면서 양자 구속효과에 의해 밴드갭도 증가한다.

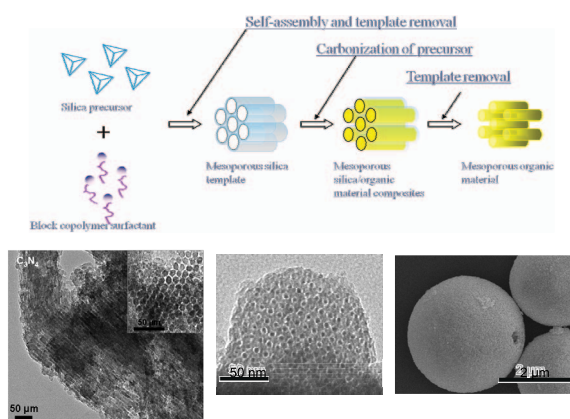


그림 7. 실리카 주형을 이용한 메조기공 g-CN의 합성.

g-CN의 가시광선 이용효율은 tri-s-triazine의 aromatic π -conjugation을 localization(또는 delocalization) 하여 조절할 수 있다.²⁰⁻²² Cu, Fe, Zn 등의 전이금속을 g-CN의 'nitrogen pot'에 배위결합시키거나 tri-s-triazine의 N을 C로 치환, 또는 phenylene group 등의 접합(grafting)을 통해 tri-s-triazine 내 탄소와 질소의 sp² hybridization을 조절하는 것이다. 특별한 처리과정 없이 dicyandiamide를 금속염(FeCl₃, CuCl₂ 등), 또는 분자형태의 monomer (barbituric acid, 2-aminothiophene-3-carbonitrile 등)과 혼합하여 열중합 하면 localized(또는 delocalized) g-CN을 합성할 수 있다. Amino 또는 cyano group을 가지는 monomer는 dicyandiamide의 carbon center를 공격해 melamine과 유사한 구조의 cyclic compound를 형성한 뒤 tri-s-triazine의 구조에 삽입된다(그림 8). π -conjugation의 조절을 통해 g-CN의 흡수한계(absorption edge)를 약 650 nm까지 확대할 수 있으며, monomer의 종류에 따라 양자효율($\lambda=420$ nm)은 약 5~10배 증가한다.

Melamine, tri-s-triazine 등 중간생성물 간의 고체-고체 반응을 통해 고온(450~600 °C)에서 합성된 g-CN은 구조 중 일부가 기체(ammonia) 발생과 승화(melamine)에 의해 손

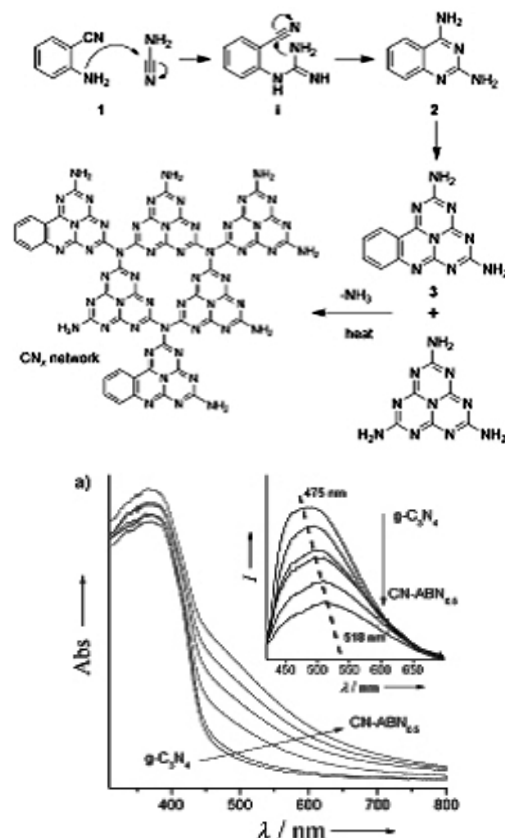


그림 8. 전구체의 첨가를 통한 aromatic π -conjugation system의 조절.^{21,22} Reproduced with permission of *Angew. Chem., Int. Ed.* Copyright (2010) Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA.

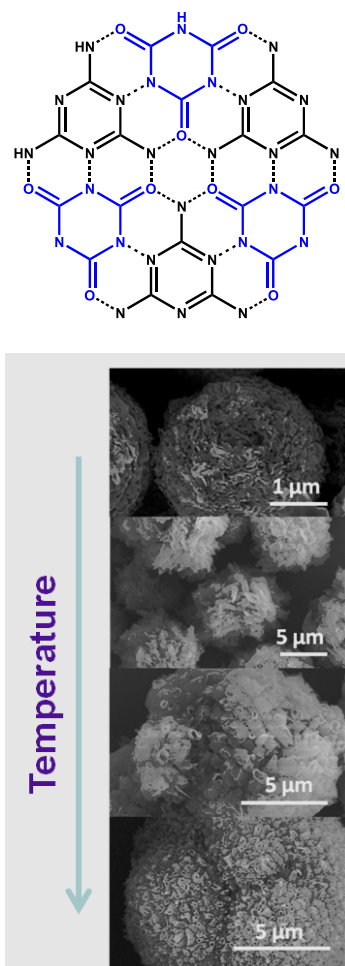


그림 9. Triazine의 유기 결정을 이용한 g-CN의 합성.^{23,24}

실되면서 필연적으로 결합을 생성한다. 결합의 개체수가 적은, 이상적인 $g-C_3N_4$ 를 합성하기 위해서는 tri-s-triazine을 형성하기 위해 재배열 되는 과정에서 전구체(또는 중간생성물)가 안정적으로 공급될 수 있도록 하는 것이 중요하다. Melamine의 $-NH_2$ 와 cyanuric acid의 $-OH$ 간의 수소결합에 의해 생성된 melamine-cyanuric acid(MCA) 1:1 complex는 마이크로미터 크기의 단단한 결정을 형성하여 저온($<350^\circ C$)에서 물질 손실을 막고, hexagonally ordered, graphitic crystal 내부에서 축합중합을 진행하여 dicyandiamide에서 합성된 g-CN($C/N=0.63$)에 비해 높은 중합도($C/N=0.72$)를 가지는 g-CN을 생성한다(그림 9).^{23,24} 특히, cyanuric acid의 $-OH$ 는 낮은 온도에서 분해되면서 축합중합이 낮은 온도에서 진행될 수 있도록 하여 tri-s-triazine 형성이 빨라진다. 결합의 밀도가 크게 감소하여 여기된 전자와 정공의 lifetime이 두 배 이상 증가하며, 양자효율($\lambda=420\text{ nm}$)은 약 7배 증가한다.

MCA 전구체 형성 시 용매(DMSO)의 온도를 조절하면 MCA 결정의 평면방향 성장속도와 graphitic stacking에

의한 축방향 성장속도를 조절하는 것이 가능하다. 낮은 온도($30^\circ C$)에서는 수소결합을 통한 평면방향의 성장속도가 빨라 주로 판 형태의 결정이 형성되며, 온도가 올라 갈수록 축방향 성장속도가 빨라져 십자 $90\sim 150^\circ C$ 가 되면 육각형 막대 형태의 결정이 형성된다. $550^\circ C$ 에서 소성하면 판 형태의 결정은 2차원 sheet 형태의 g-CN을 형성하며, 막대 형태의 결정은 튜브형태의 물질을 생성한다. 탄소로 구성된 graphene의 경우 restacking에 의한 물성상실이 문제가 되지만, MCA-g-CN의 경우 MCA 결정으로부터 물려받은 3차원 구조가 유지되므로 restacking을 걱정할 필요가 없다.

3. 결론

g-CN을 이용한 태양에너지 전환/저장 시스템의 실현을 위해서는 현재 약 15%($\lambda=420\text{ nm}$)에 머물러 있는 양자효율을 향상시키고 부족한 산화능력을 개선할 필요가 있다. 앞서 언급된 활성점 증가, 광흡수 능력 향상, 결합의 조절 등에 이용된 hard templating, co-monomer control, molecular cooperative assembly 등의 방법은 상호보완적으로 함께 이용되어 추가적인 성능의 향상을 기대할 수 있다.²⁵ 이외에도 전이금속 산화물 또는 그래핀의 성능개선에 이용된 heterojunction, doping 등의 방법이 얼마든지 적용 가능하므로,^{26,27} 이미 알려진 다양한 유·무기 합성 방법을 통해 원하는 반응(hydrogen evolution, oxygen reduction, oxygen evolution, CO_2 reduction, dye degradation, NO_x oxidation 등)에 적합한 밴드구조, 표면조성, 입자모양을 유도할 수 있다.

g-CN의 성능을 향상시키기 위해 사용되는 방법들은 독립적으로 한 가지 특성을 조절하기 보다 조성, 전자구조, 입자모양 등의 모든 특성을 동시에 변화시킨다. 이 경우 조성-구조-성능의 상관관계를 명확히 밝히기 힘들다. 또, g-CN은 어떤 용매(황산 제외)에도 용해되지 않으므로 전적으로 고체상태 물질의 분석에 의존해야 하는데 이 경우 정확한 분석을 하는데 어려움이 따른다. 추후의 연구에서는 이와 같은 문제를 해결하기 위한 첫 걸음으로 co-monomer의 첨가에 따라 입자의 모양, 표면적, 결합 밀도 등이 일정하게 유지되는 합성법을 개발할 필요가 있다.

참고문헌

1. I. Cronshaw, *Aust. J. Agr. Resour. Ec.*, **59**, 571 (2015).
2. A. Knaut, C. Tode, D. Lindenberg, R. Malischek, S. Paulus, and J. Wagner, *Energy Policy*, **92**, 477 (2016).
3. S. C. Roy, O. K. Varghese, M. Paulose, and C. A. Grimes, *ACS Nano*, **4**, 1259 (2010).
4. K. Maeda and K. Domen, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 7851 (2007).

5. A. Fujishima, and K. Honda, *Nature*, **238**, 37 (1972).
6. T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi, and K. Honda, *Nature*, **277**, 637 (1979).
7. B. Kumar, M. Llorente, J. Froehlich, T. Dang, A. Sathrum, and C. P. Kubiak, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **63**, 541 (2012).
8. K. Maeda, K. Teramura, D. L. Lu, T. Takata, N. Saito, Y. Inoue, and K. Domen, *Nature*, **440**, 295 (2006).
9. E. Kroke and M. Schwarz, *Coor. Chem. Rev.*, **248**, 493 (2004).
10. W.-F. Chen, J. T. Muckerman, and E. Fujita, *Chem. Commun.*, **49**, 8896 (2013).
11. B. Jurgens, E. Irran, J. Senker, P. Kroll, H. Muller, and W. Schnick, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 10288 (2003).
12. E. C. Franklin, *J. Am. Chem. Soc.*, **44**, 486 (1922).
13. P. F. McMillan, V. Lees, E. Quirico, G. Montagnac, A. Sella, B. Reynard, P. Simon, E. Bailey, M. Deifallah, and F. Cora, *J. Solid State Chem.*, **182**, 2670 (2009).
14. T. Komatsu, *J. Mater. Chem.*, **11**, 802 (2001).
15. M. J. Bojdys, J. O. Muller, M. Antonietti, and A. Thomas, *Chem. Eur. J.*, **14**, 8177 (2008).
16. X. C. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J. M. Carlsson, K. Domen, and M. Antonietti, *Nat. Mater.*, **8**, 76 (2009).
17. Y. S. Jun, W. H. Hong, M. Antonietti, and A. Thomas, *Adv. Mater.*, **21**, 4270 (2009).
18. E. Z. Lee, Y. S. Jun, W. H. Hong, A. Thomas, and M. M. Jin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 9706 (2010).
19. X. F. Chen, Y. S. Jun, K. Takanabe, K. Maeda, K. Domen, X. Z. Fu, M. Antonietti, and X. C. Wang, *Chem. Mater.*, **21**, 4093 (2009).
20. X. C. Wang, X. F. Chen, A. Thomas, X. Z. Fu, and M. Antonietti, *Adv. Mater.*, **21**, 1609 (2009).
21. J. Zhang, G. Zhang, X. Chen, S. Lin, L. Moehlmann, G. Dolega, G. Lipner, M. Antonietti, S. Blechert, and X. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 3183 (2012).
22. J. S. Zhang, X. F. Chen, K. Takanabe, K. Maeda, K. Domen, J. D. Epping, X. Z. Fu, M. Antonietti, and X. C. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 439 (2010).
23. Y.-S. Jun, E. Z. Lee, X. Wang, W. H. Hong, G. D. Stucky, and A. Thomas, *Adv. Funct. Mater.*, **23**, 3661 (2013).
24. Y.-S. Jun, J. Park, S. U. Lee, A. Thomas, W. H. Hong, and G. D. Stucky, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 11083 (2013).
25. M. K. Bhunia, K. Yamauchi, and K. Takanabe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 11001 (2014).
26. Y. Wang, J. Zhang, X. Wang, M. Antonietti, and H. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 3356 (2010).
27. J. Zhang, M. Zhang, R.-Q. Sun, and X. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 3183 (2012).