

湖南大学团队研发超吸附材料 颠覆对于“双非”材料的传统认知

作为一类核燃料，放射性核元素在为人提供新能源的同时，也带来了一系列威胁人类生存与健康的社会性问题。

2011年，发生在日本的福岛核电站泄漏事故，导致大量具有放射性的物质（比如碘）进入大气和水体中，对相关海域生态造成了巨大危害。

最近，日本政府正式决定将福岛第一核电站上百万吨核污水排入大海，再度引起世界各国对全球海洋生态和环境安全的广泛关注。

目前，已有多种吸附材料可实现对碘的高效吸附，包括多孔吸附材料和非多孔自适应晶体材料。其中，多数吸附材料对气态碘具有很好的吸附效果，具备吸附容量较大、吸附速率较快等优势。

但是，一旦将其用于水体中碘的吸附清除，这些材料的吸附效果几乎都会大打折扣。鉴于真实含放射性碘核废液的复杂性，例如目标成分含量低、干扰性成分浓度高、极酸等，极少有吸附材料能够直接用于真实核废液的无害化处理。因此，发展高效、高选择性的新概念碘超吸附材料，具有重要的理论价值和实践意义。

基于此，湖南大学何清教授团队开发出了一款非多孔非晶态（“双非”）超吸附材料。研究表明，这种新型超吸附材料对于碘的吸附容量、吸附速率和选择性，均可超越目前所有的多孔吸附材料。故有望用于将真实核废液中放射性碘清除到安全排放标准以下，以实现核废液无害化处理的目标。

该成果首次证实，长期被认为不具备良好吸附能力的“双非”材料，在极端复杂条件之下对于水体中碘的吸附性能，可以与高端多孔吸附材料媲美，甚至超越高性能多孔吸附材料。

这意味着合成大环和分子笼在吸附方面的性质可能长期被忽视了。并且，这类材料制备方法比较简单，可以避免晶态材料的苛刻制备过程，对于工业界具有巨大的吸引力。

整体来看，这项研究以碘吸附为例，首次证实了“双非”吸附材料作为高性能超吸附材料的可能性，为发展先进吸附材料提供了新思路。

该研究工作颠覆了人们对于“双非”材料的传统认知，也为超高性能吸附材料的研究提供了崭新思路，开辟了非多孔非晶态超吸附材料新方向。更为发展新型超高性能吸附材料，并将其用于解决现实生活、生产中遇到的诸多技术瓶颈问题奠定了基础。

被遗忘在世界另一个角落的“双非”材料

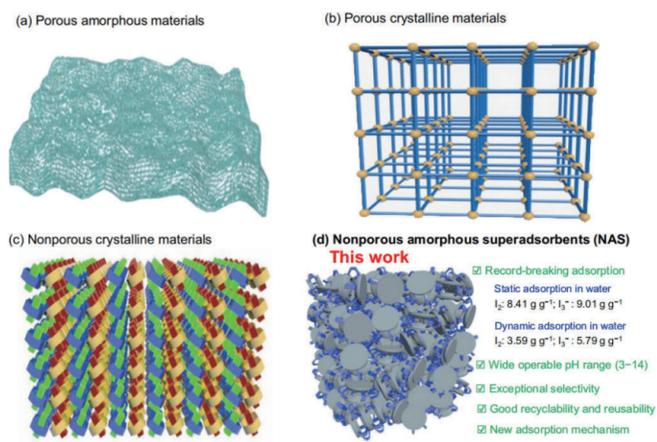
吸附材料，在生活中可谓处处可见。比如，人们使用吸附型净水器来净化饮用水，以及使用活性炭吸附甲醛净化室内空气等。谈到吸附材料，

人们往往会联想到多孔吸附材料，例如活性炭、分子筛和沸石。

以往研究发现，多孔吸附材料的孔隙率决定了多孔介质的吸附性。孔隙率越大，多孔材料的吸附能力往往越强，就能吸附更多的物质。

因此，根据现有吸附理论，在开发高性能的吸附材料时，往往需要让所制备的吸附材料，具有尽可能高的孔隙率以及尽可能大的比表面积。

过去几十年间，金属有机框架材料、共价有机框架材料、多孔有机聚合物和多孔有机笼的出现，将多孔吸附材料的发展推向了一个新阶段。



与传统吸附材料相比，这些新型多孔吸附材料往往不仅具有很大的孔隙率和比表面积，而且结构多样、易修饰、选择性更好。

与多孔材料相比，非多孔材料往往被认为吸附性能很差，甚至不具备吸附能力。直到21世纪初，人们才逐渐发现某些具有结晶性的非多孔材料（即非多孔晶态材料），对一些特定的客体分子也具有一定的吸附能力。

这类基于大环或分子笼的分子材料，被称之为非多孔自适应晶体材料。虽然这类材料具有易于规模制备、溶液加工性好、重复利用性高等特点。

但是与多孔材料相比，它们对目标客体分子的吸附量小、吸附速率慢，特别是在水溶液中的吸附性能不理想。

因此，人们依然普遍认为，非多孔吸附材料在吸附容量和吸附速率等方面依然无法与多孔吸附材料（比如气凝胶）相媲美。

在吸附材料领域，与多孔非晶态材料、多孔晶态材料和非多孔晶态材料相比，“双非”材料由于被认为不具备良好的吸附性能而长期被遗忘在世界的一个角落。

然而，“双非”材料在自然界以及人类生产活动中十分常见。比如，实

验室和工厂直接合成出来的多数有机固体产物，都属于“双非”材料。

特别值得指出的是，过去几十年随着有机合成化学以及超分子化学的飞速发展，大量功能性环状或笼状超分子主体相继被合成出来。这些直接被合成出来的分子材料，在多数情况下是非多孔、非晶态的，往往被认为不具备良好的吸附性能。

“小”超蓄，“大”吸附

自从何清在湖南大学成立课题组之后，便以“新结构 新性能 新应用”为导向，致力于新型功能（超）分子

超蓄功能分子虽然具有非多孔、非晶态的性质，但是无论对气态的碘、还是对水体中的碘，都具有异常优异的吸附能力。

即便对于极端复杂的类真实核废液体系，无论是在静态吸附条件下、还是在动态吸附条件下，这类超蓄材料对于碘的吸附容量都超越了目前报道的所有多孔吸附材料。

此外，在吸附速率、稳定性、规模化生产以及可重复利用性等方面，该类“双非”超吸附材料也具有明显的优势。

不过，何清表示：“坦白地讲，这个研究课题纯属意外发现。”前期，该团队建立了超蓄功能分子的合成方法学，为功能超蓄体系的设计与合成奠定了基础。

他们将吡啶功能基元引入到超蓄骨架中，旨在赋予超蓄更加优异的主客体识别性能。经过三个月左右的探索，课题组成功合成了一类吡啶基功能超蓄。

对于一个新结构而言，其特殊性质以及优异性能往往很难被预测，同时也具有很大的不确定性，但这也是研究新结构的魅力所在。

为此，该团队利用合成的超蓄功能分子，做了大量的主客体化学研究。结果却发现这些超蓄功能分子在主客体识别方面，并未给出出彩的结果。

而当他们尝试碘吸附性质时，起初也并未获得较为惊人的发现。即其对于气态碘的吸附容量，与目前已经报道的最佳多孔吸附材料相比仍然有着较大差距。

何清说：“这一实验结果让我们有一些沮丧。当我的博士生周维把超蓄材料的孔隙率和比表面积测出来之后，我们却惊奇地发现，与传统多孔材料相比，超蓄材料的比表面积非常小，几乎可以忽略不计。但是，其对于碘的吸附容量却与优异多孔吸附材料相当。”

体系包括大环和分子笼的设计合成，并将其作为（超）分子工具，用于解决生命科学、材料科学、环境科学及能源科学等领域中的重要问题。

近年来，该团队发展了一类全新的功能分子体系——超蓄。超蓄，是指一类由上下两个平行的苯环通过六条侧链连接起来形成的特殊分子笼结构。

nature communications

Explore content About the journal Publish with us

nature > nature communications > articles > article

Article | Open access | Published: 04 September 2023

Nonporous amorphous superadsorbents for highly effective and selective adsorption of iodine in water

Wei Zhou, Aimin Li, Min Zhou, Yiyao Xu, Yi Zhang & Qing He

超蓄分子不仅具有高度对称的结构之美，而且具有特殊的荧光及主客体化学性质，在吸附分离、催化、医药等方面具有重要的应用前景。

最新研究发现，他们设计合成的

更有意思的是：对于传统多孔吸附材料来说，它对于水体中碘的吸附容量与气态碘吸附容量相比往往会呈直线下降。

然而，超蓄材料却可以得到与传

统吸附材料大致相反的结果，即超蓄材料对于水相中碘的吸附容量，比气态碘的吸附容量更大。

也就是说，作为一种“双非”材料，超蓄却能对水相中的碘表现出异常优异的吸附性能。这让研究团队异常兴奋，但同时也让他们百思不得其解。

按照正常的研究思路，合成得到一类材料之后，在测试吸附性能之前，往往会先测试一下材料的孔隙率和比表面积，然后判断是否有必要做后续的吸附研究。

“但是我的学生周维在实验过程并没有墨守成规，他先是探索了超蓄材料的吸附性能，再测试材料的孔隙率和比表面积，于是才有了这个意想不到的重要发现。”何清说。

而如果周维按部就班，在发现孔隙率和比表面积非常小之后，根据“孔隙率小、比表面积小的材料吸附性能差”的传统经验，那就很可能不会开展后续的吸附研究了。如此下来，他们很可能会与这个重要发现失之交臂。

再后来，他们花费了整整半年时间来研究其中可能的吸附机理，期间提出了各种假设，并逐一进行验证。

最终，该团队提出了一种“吹气球”模型，相对完美地解释了超蓄吸附碘的机理，也得到了实验与理论计算结果的支撑。

此外，对于亚胺稳定性的经验性误判，也是本次研究中的一个小插曲。该团队所合成的超蓄材料是基于亚胺键构筑起来的，即一个超蓄分子中含有六根亚胺键。

亚胺键属于动态可逆共价键，在酸催化作用下很容易在水解之后重新回到醚与胺结构。因此，亚胺往往对酸性水溶液比较敏感。

当周维在测试不同 pH 条件下超蓄对于碘的吸附性能时，周维发现这类材料即便在很宽的 pH 范围内（pH=3-10），也能高效、高选择性地吸附碘。

“我当时看到这个结果的时候非常惊讶，认为 pH 为酸性条件下的吸附结果很可能不可靠。因为根据经验在如此酸性的条件之下，含有亚胺键的超蓄分子笼极有可能被破坏掉了。”何清说。

为了打消他的疑虑，何清让周维一方面对实验进行了重复，得到了一样的结果；另一方面，又建议周维利用核磁共振技术，对超蓄的稳定性进行监测。

结果均证明，在 pH 大于 3 的条件之下，含有亚胺键的超蓄确实是稳定的，并且能够对碘进行高效吸附，这也让他们对亚胺化学有了新的认识。

最终，相关论文以《高效选择性吸附水中碘的非多孔非晶态超级吸附剂》(Nonporous amorphous superadsorbents for highly effective and selective adsorption

of iodine in water) 为题发表在 Nature Communications, 博士生周维是第一作者，何清担任独立通讯作者。

何清表示：“事实上，开发新结构带给我们的意外之喜远非如此。从2019年开始，我们课题组花了很多的时间、人力和物力集中攻关超蓄功能分子体系的开发，目前已经取得了一些突破性的研究进展。“双非”吸附材料的发现便是其中的重要进展之一。”

此外，他们在研究超蓄性质和功能的过程中，意外发现了一种二氧化碳捕获与释放的新机制，能够实现二氧化碳的低温释放，有望解决现有碳捕获、碳中和过程中二氧化碳释放难、吸附剂再生能耗高的技术瓶颈。目前，他们正在开发的超蓄基分子机舱给药系统，有望实现“0副作用”靶向治疗。

结构决定功能

基于本次研究，该团队也对后续研究工作进行了规划：

第一，继续设计和合成新的超蓄基“双非”超吸附材料，以用于清除核废液中的放射性成分（比如铯、铀、锶、钚、钷和钋等），或者从核废液中回收稀贵金属（比如钚和铀）。

第二，推动超蓄基“双非”超吸附材料在材料科学、环境科学以及能源科学等领域的应用，比如空中二氧化碳直接捕获、低品位矿冶金、海水提铀、稀贵金属回收等。

第三，发展新型非超蓄基“双非”超吸附材料，并研究其在相关领域的应用。

此外，资料显示何清课题组的研究兴趣是有机超分子化学，核心理念是“结构决定功能”。何清表示，“结构决定功能”是指：事物的功能都是由结构来决定的，有什么样的结构就会有什么样的功能。

这个原理不仅适用于宏观事物，对微观（超）分子世界也同样适用。

比如，生物体中通道蛋白的孔道结构，决定了其选择性运输离子的功能；血红蛋白的铁卟啉环结构，决定了其运输氧气的功能。

因此，作为一名化学家，要想获得事物的新奇功能，就更需要专注于事物的新颖结构。这也是他们课题组一直致力于新型功能分子体系设计与合成研究的真正原因。

功能是目标，结构是抓手，分子化学和超分子化学是方法和手段。即利用分子化学或超分子化学的方法，构筑新型功能分子或超分子结构，以获得物质的特殊功能。“作为物质科学家，要想实现从‘0到1’的创新，更应该专注于结构创新。全新的结构往往有机会给出前所未有的功能。”何清最后说道。

(麻省)

利用混沌：激光测距的革命性方法

在非线性系统中，向混沌的过渡无处不在。基于光子芯片的连续波驱动克尔微谐振器表现出时空混沌，也称为混沌调制不稳定性。15年来，与相干光态对应物（如孤子态）相比，这种调制不稳定性状态一直被认为不适合应用。后者已成为从远距离光通信到光子计算等众多备受瞩目的应用演示的核心。

日前，瑞士洛桑联邦理工学院（EPFL）的托比亚斯·基彭伯格（Tobias Kippenberg）研究小组的研究人员找到了一种新方法，可以利用混沌频率梳的独特功能，通过利用混沌梳线的固有随机振幅和相位调制，实现毫不含糊且不受干扰的大规模并行激光测距。

这项研究为利用光微谐振器中的非相干和混沌光状态进行大规模并行激光测距引入了一种新范例。与传统方法相比，这种创新方法具有显著优

势，为各个领域的应用开辟了新的可能性。

这种新型激光测距技术背后的概念是基于随机调制连续波（RMCW）原理，即利用载波的随机振幅和相位调制，通过探测器的振幅和频率交叉相关性来探测目标。

与依赖外部调制的传统连续波（CW）系统不同，EPFL开发的方法利用了光学微谐振器中混沌梳线固有的随机振幅和相位调制。该系统可支持数百个多色独立光载波，从而实现大规模并行激光测距和测速。

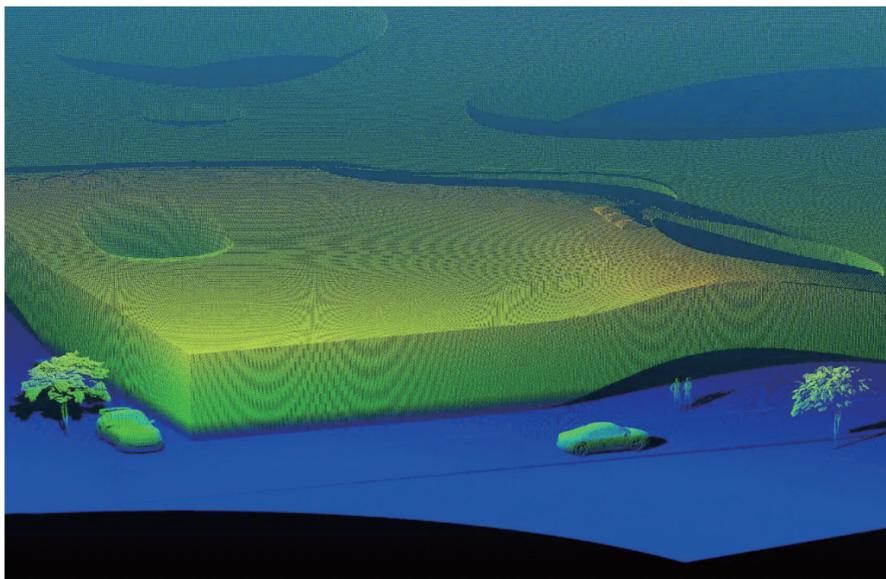
RMCW技术正变得越来越有吸引力，一些激光雷达公司在其商业产品中采用了这种方法。基彭伯格实验室的博士生、该项研究的第一作者安东·卢卡舒克（Anton Lukashchuk）说：“在未来的无人驾驶车辆时代，不受其他激光雷达和环境光源的相互干扰使得 RMCW 的

这一优势非常显著。此外，我们的方法对激光器的频率噪声、调谐灵敏度和线性度没有严格要求，也不需要波形启动程序。”

约翰·里门斯伯格（Johann Riemensberger）是基彭伯格实验室的博士后，也是这篇论文的共同作者。他说：“令人惊讶的是，在混沌调制不稳定性机制下运行时，梳状线会伴随宽频带信号调制，通常会超过谐振带宽，从而实现厘米量级的范围分辨率。此外，混沌微梳具有高能效、热稳定性好、操作简单等特点，并能提供平顶光学光谱。”

该团队的突破为光学测距、扩频通信、光学密码学和随机数生成开辟了新的可能性。这项研究成果不仅推进了我们对光学系统混沌动力学的理解，还为各个领域的高精度激光测距提供了实用的解决方案。

(逸文)



EPFL 的研究人员利用光学微谐振器中的混沌频率梳开发出了一种新的激光测距方法，有望推动光学测距和通信技术的发展。洛桑联邦理工学院劳力士研究中心的激光雷达点云插图。