

酶燃料电池的“高山流水”

■本报见习记者 池涵

酶燃料电池是一类以酶为催化剂,将底物中的化学能转化为电能的燃料电池,它具有可持续、安全、环保等诸多优点。如果说酶燃料电池是一座水库,能量密度、功率密度、稳定性和电压就是横在水库门前的“四座大山”。那么,对于酶燃料电池的研究要如何爬过这些“高山”才能将“水库”中的水释放出来呢?

近日,中国科学院天津工业生物技术研究所研究员朱之光与青岛大学教授刘爱群及法国 Aix Marseille 大学教授 Elisabeth Lojou 等人联合在国际期刊《化学综述》上发表论文,综述了酶燃料电池的工作机理和发展现状,并探讨了有关酶燃料电池的四种主要限制因素的可行策略和解决方法。

酶燃料电池研究的五十载起伏

朱之光告诉《中国科学报》,酶燃料电池的概念于上世纪60年代由日本科学家 Yahiyo 最早提出,即用人体的代谢废弃物来发电。受此启发,在接下来的十几年中,伴随蓬勃发展的载人航天事业,美国宇航局(NASA)开始在这方面布局,欲实现航天员产生的有机废弃物在太空中循环利用。

然而,这个阶段的研究,除了在酶化学、电子传递机理等基础理论方面积累了一些认识,因受限于当时的技术条件,在应用方面并未取得突出成果,主要是由于很难将反应所需的酶固定到电极上。

直至上世纪90年代,由于油价飙升,酶燃料电池同各种可再生能源一起,重新得到了重视,并逐步诞生了多酶级联反应等手段,能够解决一些应用问题。

到2010年左右,随着美国以及日韩、欧洲的一些大公司和研究机构的广泛加入,酶燃料电池的研究进入应用阶段。以索尼公司为代表,其2007年开发的酶燃料电池功率就已经达到了锂离子电池的水平,可以用于驱动mp3播放器。

时至今日,酶燃料电池在便携式设备、可穿戴设备和可植入设备等场景中具备相当的应用潜力。

朱之光介绍,便携式设备指的是充电宝、手机等小型移动电子产品。在这类设备中,酶燃料电池不需充电,而以外加甲醇、氢气、糖类等方式完成补给,每次可以连续使用数天。

而两类设备需要依靠生物体内部的血糖、脂肪、体液等化学物质供电。其中可穿戴设备指的是手环、头盔、体表监测器等



天津工业生物所科研人员在制备酶电极。

设备,需要贴合或穿戴在生物体体表,而可植入设备则需要被嵌入到生物体内,如起搏器、体证监测器等。

那么,酶燃料电池是如何工作的呢?

对人体友好的酶燃料电池

首先,适合酶燃料电池的底物众多,普适性高。同无机电池底物及催化所需的多种贵金属、重金属和稀有元素相比,酶燃料电池所需的氢气、甲酸、甲醇、糖类资源分布广,且易获得。既可以通过化工路线合成,也可以通过农业种植得到。

其次,有机化学物质的能量密度潜力很高,比如糖的能量密度就远大于锂电池。而且,这类反应很安全,不需要高温高压催化反应,没有爆炸的危险。

同时,酶催化反应最重要的特点是具有高特异性。这使得这类反应几乎没有副产物,而且反应的底物也不需要特别纯化,反应装置也可以设计得比较简单,因此易于小型化。

然而,酶燃料电池目前在能量密度、功率密度、稳定性和电压等方面还受到技术条件的制约。

朱之光说,从一开始,如何让酶催化反应尽可能更加完全,将底物“吃干榨净”就是一个主要问题。酶燃料电池的能量密度潜力很高,就像有一水库的水,却倒不出来。多酶级联反应,也就是用一条反应链路上各个步骤所需的多种酶联合催化,为解决这个问题提供了一条有效的技术路径,能够实现燃料的深度或完全氧化从而完全释放能量。现在,有的研究已能达到每克几千毫安时的能量密度,已超过锂电池的水平。

酶燃料电池的功率密度将决定它的应用,如何才能让水库里的水快速流出来呢?

电极在阳极释放电子包括反应产生电子和电子的传递两个过程。朱之光介绍,在提高反应速率方面,目前主要是尽可能选

用高活性酶或者用生物工程手段改造酶来提高酶活性来解决。

而为了提高电子传递的速率,就需要仔细地研究酶在电极中的空间分布和取向,设计电子传递的路径,并对电极进行修饰,优化酶与电极接触的方式。

传统的物理方式用增大电极表面积来提高功率,然而这势必影响到电池的小型化。而如果使用具有还原活性的小分子电子载体如二茂铁、甲基紫精等,先将电子快速地转移到这些“公交车”上,再转运到电极,就可以加快电子传递的速率。

酶燃料电池的寿命取决于酶在电极中工作的稳定性。在这方面的提高可以用物理吸附、化学交联等方法将酶固定在电极上,固定后的电极能够稳定工作,甚至可以反复拆卸使用。

有时,植入人体内的电极会因人体内的物质导致电极阻塞,使底物或氧气无法到达电极,参与反应。此时就需要用特殊的高分子聚合物包裹电极,将电极和阻塞物隔开。

朱之光告诉记者,有些酶的活性对环境很敏感,此时需要在电极处模仿酶工作最优的温度、浓度、pH值等微环境,还可以先把酶放在细胞表面,再放到电极上,这称之为细胞表面展示。还有些酶比如以氢气为原料的氢酶害怕氧气,这就需要为这类酶提供防护基质,将氧气隔绝。

另一个制约酶燃料电池应用的因素是电压,受限于生化反应的特点,电压最难提高。例如使用前述的小分子电子载体,虽然可以使传递速率变快,但会降低电压。

朱之光认为,可以通过优化电子载体、串联多个电池或外加增压器等方法提高电压。

据朱之光介绍,应用这些技术,现在酶燃料电池已经能够做到功率密度接近10mw/cm²,电压可以达到0.8伏,寿命能够维持数月。

尽管还存在技术瓶颈,朱之光依然对酶燃料电池的前景很有信心。他告诉记者,对酶燃料电池的研究主要是在应用和机理方面展开,目前还需要对纳米材料的生物体兼容性、毒性以及生命周期进行安全评估,并有望依靠新材料、多酶级联、酶的生物工程改造、串并联电池组电路管理等技术提高电池性能,或者与无机电池相结合,使电池同时具备无机电池功率大的优点和酶燃料电池的生物相容性。

相关论文信息: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00115>

西北油田顺北三区油气勘探获重大突破

本报讯 7月25日,记者从中国石化新闻办获悉,中国石化西北油田顺北三区第一口探井——顺北53X井日前测试获得高产工业油气流,初期折算,日产油110立方米,日产气7.5万立方米,实现了顺北三区油气勘探的重大突破,为顺北100万吨产能建设打下了良好的资源基础。

据介绍,顺北53X的突破,极大地推动了油田地质理论创新,刷新了国内外学者以往的固有认识,进一步证实了塔里木盆地古生界碳酸盐岩整体含油、局部富集,走滑断裂带具有非常优越的油气储藏发育能力和条件,同时明晰了顺北油气田东部为天然气、西部为原油的资源结构特征。

顺北油气田面积约1.99万平方公里,储层平均深度为7500米,最深8600米,是世界上埋藏最深的油藏之一。目前,顺北油气田已累产原油突破百万吨,共划分为顺北一区、二区、三区、四区,顺北53X井位于顺北三区5号断裂带南部,是西北油田部署在该区的第一口重点探井。据悉,在该井突破后,油田加快了勘探开发一体化步伐,已经跟进部署两口开发井,继续扩大优势。

为了加快顺北油气田开发,西北油田在原顺北油气管理部的基础上,于今年4月份成立了新型体制的采油四厂。未来顺北油气产量力争实现油气产量三年三级跳,2017年生产原油30万吨,2018年增加到52万吨,2019年向年产100万吨的目标进发。(计红梅)

我国油气开采呈现“油稳气升”态势

本报讯 日前,自然资源部发布了《全国石油天然气资源勘查开采情况通报(2018年度)》(以下简称《通报》)。《通报》显示,2018年,全国油气资源勘查开采投资持续回升,实物工作量增长较快;油气勘查发现势头良好,油气探明储量止跌回升,新增一个亿吨级油田、三个千亿方级气田、一个千亿方级页岩气田。油气开采呈现“油稳气升”态势,石油产量保持基本稳定,天然气产量较快增长。

《通报》显示,2018年全国油气(包括石油、天然气、页岩气、煤层气和天然气水合物)勘查与开采投资分别为636.58亿元和2031.06亿元,同比分别增长8.9%和24.7%。

石油新增探明地质储量9.59亿吨,同比增长9.4%,连续两年下降后实现再增长。其中,新增探明储量大于1亿吨

的盆地有3个,分别是鄂尔多斯盆地、渤海湾盆地(陆上)和准噶尔盆地;新增探明储量大于1亿吨的油田有1个,为鄂尔多斯盆地的合水油田。

天然气新增探明地质储量8311.57亿立方米,同比增长49.7%。其中,新增探明储量大于1000亿立方米的盆地有2个,分别为鄂尔多斯盆地和塔里木盆地。新增探明储量大于1000亿立方米的气田有3个,分别为鄂尔多斯盆地的苏里格气田和米脂气田、塔里木盆地的克拉苏气田。

此外,2018年全国新增页岩气探明地质储量1246.78亿立方米,全国页岩气产量108.81亿立方米,较上年增长21.0%;新增煤层气探明地质储量147.08亿立方米,同比增长40.3%;地面开发的煤层气产量51.5亿立方米,同比增长9.5%。(张思玮)

我国上半年核电上网电量稳增

本报讯 近日,中国核电、中广核电力、山东核电三家核电公司陆续公布的上半年度核电运行数据显示,核电发电量、上网电量整体增长。同时,中国核电发布公告,累计实现营收286.25亿元。

今年上半年,中国核电累计商运发电量651.76亿千瓦时,同比增长20.37%;中广核电力运营管理的核电机组上网电量约799.52亿千瓦时,较去年同期增长11.97%;截至今年5月,山东核电运营管理的海阳核电一期两台机组自并网以来累计发电电量达111.18亿千瓦时。

中国核电公告显示,截至今年上半年,因年度大修、降负荷损失减少,秦山二核、秦山三核、海南核电发电量同比略有增加。同时,三门核电1、2号机组分别于去年9月和11月投入商运,田湾3、4号机组分别于2018年2月和12月投产,机组集中投产增厚上网电量。德邦证券预测,中国核电上半年业绩将出现相应增长。

据悉,今年上半年,中广核电力已按计划完成11次机组换料大修(包括2018年底开展的宁德1号机组换料大修)。截至今年6月底,中广核电力共建设6台核电机组。今年6月,台山2号核电机组、阳江6号核电机组,首次并网成功。(李羽壮)

百叶窗

“麻烦”的贻贝或是清污高手

随船只往来海上的各种“动物偷渡客”中,贻贝可谓臭名远扬的一种,因为它们会牢牢粘在船上,对船体造成破坏。但贻贝也凭借自己这种牢固的黏合能力“将功补过”,成为工程技术界广受欢迎的明星之一。

近日,科学家在《Matter》上发表的一则评论中称,贻贝足线的化学特性为工程技术创新提供了不少启迪,比如科学家们利用贻贝清除泄漏的石油、净化处理污水等。

为了不被海中的强劲急流和汹涌巨浪冲走,贻贝长出了强度惊人的细长足丝,让自己紧紧附着在岩石上。贻贝足丝之所以拥有如此高的强度,是因为其中富含一种叫做二羟基苯丙氨酸(DOPA)的氨基酸,俗称多巴。

多巴可以帮助氢键、疏水作用和静电作用来实现分子运动,附着在物体表面上。

科学家发现,在这几种相互作用的帮助下,多巴可以附着在各种固体基质的上,而

与多巴分子结构相似的多巴胺也拥有这种特性。研究表明,多巴胺能够在各种基质上形成完整均匀的涂层,这一发现大大推动了贻贝仿生化学材料走进材料表面工程和环境科学领域,成为这些领域中强有力的新工具。

研究团队指出,“对于海洋产业来说,贻贝是一个公认的大麻烦,它们会把水下设施与装备弄得面目全非。但换个角度来看,贻贝牢牢附着在水下基质表面的能力为人们提供了灵感,开发出能够在水下实现超强黏合的仿生材料。”

很多颇具潜力的贻贝仿生材料研究都已经起步。中国的一个研究团队利用贻贝仿生技术研发出一种各种血型通用的红细胞,这种红细胞外部拥有贻贝仿生材料涂层,不会被人体免疫系统察觉,从而避免了不同血型血液混合引发的致命免疫反应。

此外,研究人员利用贻贝仿生技术成功研发出一种分离油水的高效材料,这种材料有望用于控制石油泄漏对海洋环境造成的破坏。研究人员认为,这种贻贝仿生新材料与以往类似用途材料的区别在于,它更适合投入大规模生产。贻贝仿生学也推动了水净化技术的发展,科学家利用聚多巴胺开发出了黏附去除水中重金属、有机污染物和病原体等有害物质的净水材料。

虽然贻贝的黏附性能已得到很多关注,但要将其用在现实中,还有很多挑战亟待克服。对于贻贝仿生材料(如聚多巴胺等)的结构-性质关系、氨基酸分子间的相互作用网络对材料黏性的影响等问题,科学家仍在不断探索中。

“尽管这些材料应用起来简单高效,但它们还是存在一些局限。”研究团队表示,“传统的多巴胺聚合过程需要在碱性条件

下进行,一定程度上限制了其应用。另外,聚多巴胺沉积过程耗时漫长,往往需要几个小时才能在大多数材料表面形成均匀涂层。”

未来,研究者们希望能找到成本更低、稳定性和安全性更高的聚多巴胺替代品来解决这些难题。

相关论文信息: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matt.2019.05.002>



2. 杨百寅

杨百寅,男,1962年3月出生,清华大学经济管理学院伟创力讲席教授、国家杰出青年基金获得者、教育部长江学者特聘教授。杨百寅教授主要从事中国管理领导与领导力开发、知识整体论及应用、学习型组织等管理领域的研究。他提出了中国社会组织和管理领导行为受到三种意识形态和思想文化共同影响的理论观点,为系统分析全球化背景下中国管理实践、提炼符合中国国情的管理思想与理论提供了有意义的分析框架。应用扎根理论识别中国背景下组织文化的本质维度,验证了关于组织冲突的理论模型。提出了中国文化背景下集体领导力的概念并开展了深入的探析。杨百寅教授就知识整体论等相关概念进行了理论构建,突破了传统认识论的局限,提出了整体哲学视角下的知识“三元”动态平衡模型,并分析了知识整体论在人力资源管理、知识管理、战略管理中的实践应用价值。开发了学习型组织的理论模型

和科学测量工具(DLOQ),该研究处于国际领先地位,其量表先后被译为7种文字,在国际上被广泛使用。率先验证了学习型组织对企业财务绩效的正面影响;建立了管理者作为教练的理论模型,并开发了相应的测量工具。

(二)“复旦管理学终身成就奖”候选人

赵纯均,男,1941年9月出生,清华大学经济管理学院教授、清华大学经济管理学院顾问委员会委员、中国管理现代化研究会名誉理事长。赵纯均教授是我国MBA教育事业的开创者之一、管理学家、管理教育家。赵纯均教授率先基于动态投入产出理论,在国民经济综合规划系统的建模与优化方面开展理论研究与应用实践;将决策支持系统的理论和技术应用于区域发展规划中。赵纯均教授长期致力于中国管理学教育研究,以中国工商

管理实践为背景,吸收国际学科发展的先进理念和经验,对工商管理学科的结构体系、内涵、研究方法和发展趋势进行研究和阐释,有效推动了我国工商管理学科的布局、提升和普及,推动各种不同类型的管理教育走向更为规范的发展模式;为我国MBA教育的创立、联考制度的建设、办学质量的提升、EMBA教育的开办以及西部管理教育水平的提高作出了重要贡献,有力地推动了我国MBA教育事业的健康、快速发展。

(三)“复旦企业管理杰出贡献奖”候选人

雷军,男,1969年12月出生,小米集团创始人、董事长及首席执行官。雷军领导的小米公司始终坚持做“感动人心、价格厚道”的好产品,以“硬件+新零售+互联网服务”的商业模式,致力于让全球每个人都能享受科技带来

的美好生活。雷军领导小米公司首创了用互联网思维构建手机生态系统,利用互联网的效率和用户体验推进了智能手机在中国的快速普及和品质提升,从而推动了我国移动互联网产业发展,带动了我国移动互联网产业升级,带动了传统制造业转型升级。基于独特的“生态链模式”,雷军通过小米投资带动一大批双创领导者共同创造了数字化时代商业效率新典范。

关于获奖候选人的详细介绍,请见复旦管理学奖励基金会网站:www.fpm.org。若对上述获奖候选人有异议,请在二〇一九年八月十七日之前(以邮戳为准),以书面形式与复旦管理学奖励基金会秘书处联系,并请务必注明真实姓名、工作单位及联系方式。

邮寄地址:上海市国顺路670号李达三楼906室,复旦管理学奖励基金会秘书处

邮政编码:200433

复旦管理学奖励基金会
二〇一九年七月二十九日

2019年复旦管理学奖励基金会获奖候选人公示

按照《复旦管理学奖励基金会章程》及《2019年复旦管理学奖励基金会评奖实施细则》规定,本着公平、公正、公开的原则,经过多轮提名推荐与严格的评审程序,由复旦管理学奖励基金会理事会批准,产生2位“复旦管理学杰出贡献奖”获奖候选人、1位“复旦管理学终身成就奖”获奖候选人和1位“复旦企业管理杰出贡献奖”获奖候选人。现予以公示如下:

(一)“复旦管理学杰出贡献奖”候选人(以姓氏拼音为序)

1. 贾建民

贾建民,男,1957年8月出生,深圳高等金融研究院及香港中文大学(深圳)经管学院院长讲座教授、国家杰出青年基金获得者、教育部长江学者讲座教授。贾建民教授主要从事决策分析、消费者选择与风险管理领域的研究。在决策分析理论方面,首次提

出了基于偏好的标准风险与感知风险度量理论和模型,建立了风险-价值理论和模型的完整体系,发展了一般性失望决策模型,以及失望与后悔的整合模型,并应用在消费决策研究中,建立了更具有解释力的消费者价值评价模型。提出了属性冲突的决策新概念,并通过应用实验和仿真方法系统地研究了属性冲突对消费者偏好不确定性和其他决策行为的各种影响。建立了服务质量的全球贝叶斯模型,并在竞争环境下的消费决策提供了一个质量反馈的动态预测方法,发展了多属性决策的行为研究和仿真方法,并用于寻找更好满足消费需求的产品或服务,为电子商务中推荐引擎的设计提供了辅助决策工具。综合运用大数据与实证调查相结合的研究方法,揭示了人们的风险应对和沟通行为,构建了危机情境中的心理行为预测模型,对地震、SARS、雾霾等多个灾害事件提出了政策建议。

2. 杨百寅

杨百寅,男,1962年3月出生,清华大学经济管理学院伟创力讲席教授、国家杰出青年基金获得者、教育部长江学者特聘教授。杨百寅教授主要从事中国管理领导与领导力开发、知识整体论及应用、学习型组织等管理领域的研究。他提出了中国社会组织和管理领导行为受到三种意识形态和思想文化共同影响的理论观点,为系统分析全球化背景下中国管理实践、提炼符合中国国情的管理思想与理论提供了有意义的分析框架。应用扎根理论识别中国背景下组织文化的本质维度,验证了关于组织冲突的理论模型。提出了中国文化背景下集体领导力的概念并开展了深入的探析。杨百寅教授就知识整体论等相关概念进行了理论构建,突破了传统认识论的局限,提出了整体哲学视角下的知识“三元”动态平衡模型,并分析了知识整体论在人力资源管理、知识管理、战略管理中的实践应用价值。开发了学习型组织的理论模型