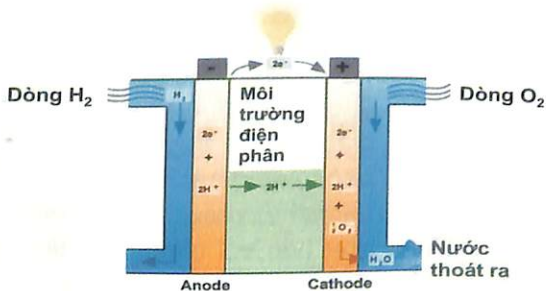


# SỬ DỤNG HYDROGEL ĐỂ BẢO VỆ HỆ XÚC TÁC ENZYME KIM LOẠI SỬ DỤNG TRONG PIN NHIÊN LIỆU

Hydrogenase, một loại enzyme kim loại có khả năng xúc tác cho quá trình chuyển hóa hydro trong pin nhiên liệu đang được xem là giải pháp đầy triển vọng trong việc thay thế các loại xúc tác đắt tiền như platinum. Tuy nhiên, hydrogenase dễ bị thụ động hóa khi tiếp xúc với oxy, vì vậy đã cản trở khả năng ứng dụng xúc tác sinh học này vào thực tế. Gần đây, nhóm nghiên cứu của giáo sư Wolfgang Schuhmann (Trung tâm Điện hóa và Hóa học phân tích, Đại học Bochum, Đức) đã chế tạo thành công điện cực phủ hydrogenase gắn kết với một lớp hydrogel nhằm bảo vệ enzyme kim loại khỏi sự đầu độc của oxy không khí. Trong tương lai gần, thành công của nghiên cứu này rất có thể sẽ làm đơn giản hóa quá trình chế tạo pin nhiên liệu, từ đó đưa pin nhiên liệu đến gần hơn với cuộc sống.

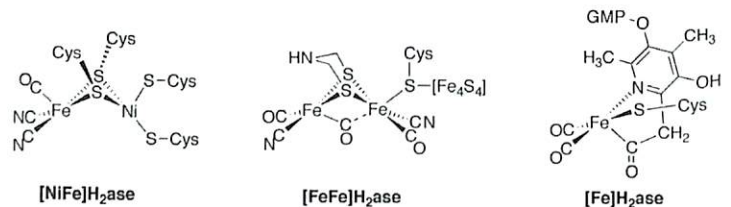
## Ứng dụng xúc tác enzyme trong pin nhiên liệu

Biến đổi khí hậu và sự cạn kiệt nguồn nhiên liệu hóa thạch hiện đang là hai thách thức lớn đối với nền văn minh nhân loại. Rất nhiều nghiên cứu trên thế giới đang nỗ lực tìm kiếm các nguồn nhiên liệu thay thế, thân thiện với môi trường và có trữ lượng phong phú hơn, trong đó hydro được xem là một trong những nguồn nhiên liệu xanh phù hợp nhất nhờ vào khả năng dự trữ năng lượng trong các liên kết hóa học [1]. Quá trình chuyển hóa  $H_2$  thành năng lượng, chẳng hạn như điện năng, thường được thực hiện trong một thiết bị gọi là pin nhiên liệu (hình 1). Tại đó,  $H_2$  được cấp vào cực anode, dưới hoạt động của xúc tác, sẽ bị oxy hóa tạo thành ion  $H^+$  và electron. Electron di chuyển ra mạch ngoài để đến cathode tạo thành dòng điện một chiều, đồng thời sẽ kết hợp với  $O_2$  được cấp vào cathode để tạo thành ion  $O^{2-}$ . Những ion này sau đó sẽ kết hợp với  $H^+$  để tạo thành nước. Trong cả hai quá trình, oxy hóa  $H_2$  và khử  $O_2$ , diễn ra trong pin nhiên liệu, xúc tác được sử dụng thường là các kim loại hiếm và đắt tiền như platinum.



Hình 1: sơ đồ hoạt động của pin nhiên liệu

Tuy nhiên gần đây, nhiều báo cáo đã đề nghị sử dụng enzyme kim loại, một thế hệ xúc tác mới với thành phần là các enzyme có chứa kim loại phổ biến như sắt, nickel để thay thế dần platinum. Các enzyme này, chẳng hạn như hydrogenase (hình 2), đặc biệt thu hút sự chú ý của các nhà khoa học nhờ vào khả năng chuyển hóa thuận nghịch giữa  $H^+$  và  $H_2$  [2, 3]. Hydrogenase tồn tại tự nhiên trong các vi sinh vật như vi khuẩn, vi tảo, sử dụng tác nhân vô cơ kép như Fe và Ni trong thành phần cấu tạo của chúng để xúc tác cho quá trình chuyển hóa hydro [4, 5]. Khi sử dụng trong pin nhiên liệu, enzyme này sẽ thúc đẩy phản ứng oxy hóa  $H_2$  để tạo ra proton và electron với hiệu suất cao và quá thế thấp. Một vài nghiên cứu đã thử nghiệm chế tạo pin nhiên liệu dựa trên việc sử dụng anode sinh học hydrogenase gắn với cathode sinh học, kết quả cho thấy thế dòng mở của pin có thể đạt giá trị 1,1 V, gần với giới hạn nhiệt động học 1,23 V [6, 7].



Hình 2: công thức cấu tạo của 3 loại enzyme hydrogenase phổ biến

## Bảo vệ xúc tác enzyme kim loại

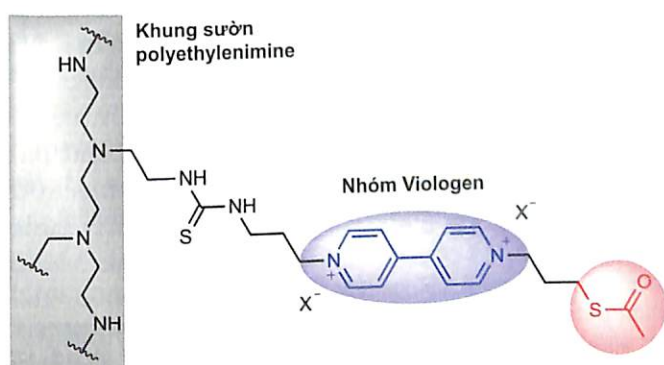
Tuy nhiên, trở ngại lớn nhất đối với việc sử dụng các loại xúc tác enzyme kim loại này là chúng rất mỏng manh và nhạy cảm với oxy trong không khí. Hàng

loạt báo cáo đã mô tả phản ứng của hydrogenase với  $O_2$  [8], đồng thời chỉ rõ sự suy giảm các tâm hoạt tính xúc tác của hydrogenase dưới điều kiện không khí [9-12]. Khi tiếp xúc với  $O_2$ , hydrogenase ngay lập tức bị chuyển về trạng thái oxy hóa thụ động. Đặc biệt, nếu sử dụng hydrogenase làm anode sinh học trong pin nhiên liệu, quá trình này diễn ra rất nhanh. Chính vì vậy, một số nghiên cứu đã đề nghị sử dụng các kỹ thuật protein để gia tăng sức đề kháng của enzyme đối với oxy [13].

Gần đây, nhóm nghiên cứu của giáo sư Wolfgang Schuhmann (Trung tâm Điện hóa và Hóa học phân tích, Đại học Bochum, Đức) đã đề nghị một phương pháp mới nhằm bảo vệ hydrogenase trong pin nhiên liệu sinh học bằng cách sử dụng một hệ polymer-hydrogel có thiết kế đặc biệt [14]. Hệ bảo vệ này sẽ điều chỉnh thế áp vào tâm hoạt tính của hydrogenase, đồng thời loại  $O_2$  ra khỏi các tâm NiFe thông qua cơ chế tự tìm diệt  $O_2$ .

### Tổng hợp hệ hydrogel bảo vệ

Thành phần chính của hệ bảo vệ bao gồm các nhóm viologen gắn kết với một khung xương polymer phù hợp, trong đó viologen đóng vai trò như các role oxy hóa khử có khả năng trao đổi electron hiệu quả với hydrogenase (hình 3). Vì vậy, quá trình tổng hợp hệ bảo vệ bao gồm 2 giai đoạn chính.



Hình 3: cấu trúc hóa học của lớp hydrogel bảo vệ

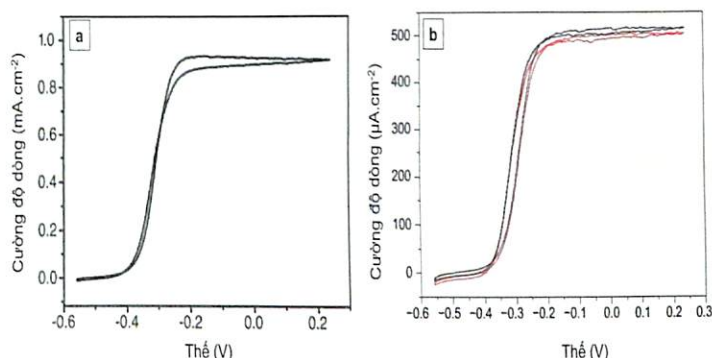
Ở giai đoạn thứ nhất, polyethylenimine thương mại sẽ được hòa tan vào 4 ml dimethyl sulfoxide (DMSO) và đánh siêu âm trong 15 phút cho đến khi thu được dung dịch đồng nhất. Monomer viologen (108,3 mg) được cho vào trong dung dịch và được khuấy trộn liên tục ở nhiệt độ phòng trong 24 tiếng dưới khí quyển argon. DMSO sau đó được loại bỏ dưới chân không trong hai ngày. Sản phẩm polymer thu được (P2) sẽ được hòa vào trong nước, lọc rửa,

và sử dụng trực tiếp cho quá trình biến tính điện cực.

Ở giai đoạn thứ hai, 20  $\mu$ l huyền phù polymer P2 được trộn với 3  $\mu$ l NiFe hydrogenase trong môi trường đệm pH 6,52. Sau đó hỗn hợp được phủ lên bề mặt điện cực, phơi khô trong 2 giờ. Tiếp theo, điện cực được nhúng vào trong hệ dung dịch đệm phosphate pH 7 trong 30 phút, rồi phơi khô trong 15 phút. Cuối cùng, điện cực được lắp vào trong pin nhiên liệu để bắt đầu quá trình khảo sát tính chất.

### Khả năng bảo vệ hydrogenase của hydrogel

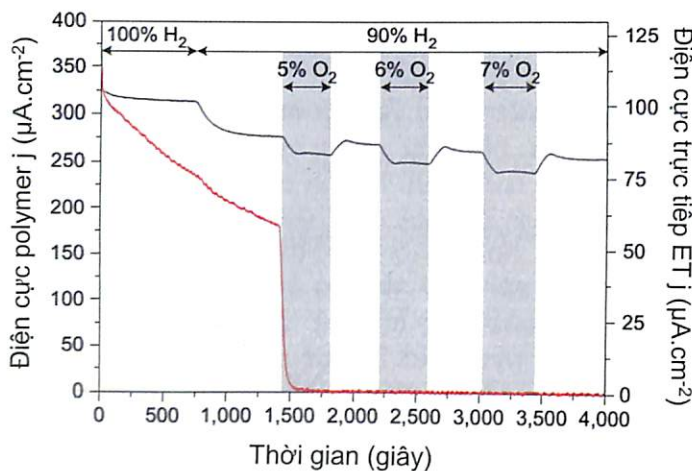
Tương tác của  $O_2$  đối với hoạt tính của hydrogenase gắn kết hydrogel được khảo sát thông qua hoạt động của pin nhiên liệu với dòng  $H_2/O_2$  được cung cấp vào. Dưới dòng khí  $H_2$  tinh khiết, các điện cực phủ lớp phim hydrogenase/hydrogel thể hiện khả năng xúc tác ổn định, với mật độ dòng khoảng  $510 \pm 240 \mu A cm^{-2}$  (hình 4a). Khi thay thế  $H_2$  bằng CO, hoặc không sử dụng  $H_2$ , nhóm tác giả không quan sát thấy mật độ dòng. Điều này chứng tỏ hydrogenase thật sự xúc tác cho quá trình oxy hóa  $H_2$  trong hydrogel. Khi bổ sung thêm  $O_2$  vào pin nhiên liệu có điện cực phủ hydrogenase/hydrogel, cường độ dòng cho quá trình oxy hóa  $H_2$  không bị ảnh hưởng (hình 4b), thể hiện khả năng bảo vệ của lớp hydrogel.



Hình 4: (a) Thí nghiệm đo động lực điện áp điện hóa của điện cực phủ lớp phim hydrogenase/hydrogel; (b) Thí nghiệm đo động lực điện áp điện hóa của điện cực phủ lớp phim hydrogenase/hydrogel khi không có 5%  $O_2$  (đen) và có 5%  $O_2$  (đỏ)

Để nghiên cứu rõ hơn khả năng bảo vệ của hydrogel đối với hydrogenase, cường độ dòng của điện cực phủ hydrogenase có và không có hydrogel được so sánh theo thời gian. Hình 5 cho thấy, khi có sự hiện diện của  $O_2$ , cường độ dòng của điện cực chỉ phủ hydrogenase lập tức bị suy giảm, ngược lại đối với điện cực phủ hydrogenase/hydrogel, cường độ dòng thay đổi không nhiều. Như vậy rõ

ràng hydrogel đã ngăn ngừa thành công quá trình thụ động hóa của hydrogenase khi tiếp xúc với  $O_2$ . Điều này có thể được giải thích dựa vào khả năng truyền dẫn điện tử của hydrogel. Dưới điều kiện hoạt động của pin nhiên liệu, electron sinh ra từ phản ứng oxy hóa  $H_2$  ở anode sẽ kích thích quá trình khử  $O_2$ , lần này được xúc tác bởi viologen, để nhanh chóng chuyển hóa  $O_2$  thành  $H_2O$ , từ đó bảo vệ được hydrogenase khỏi  $O_2$ . Mặc dù vậy, cho đến hiện tại, cơ chế thực sự của quá trình bảo vệ enzyme kim loại xúc tác vẫn chưa được nhóm tác giả đề nghị rõ ràng.



Hình 5: khảo sát đường dòng thế trong môi trường có  $O_2$  đối với hai điện cực phủ hydrogenase có hydrogel (đen) và không có hydrogel (đỏ)

Những kết quả trên cho thấy tiềm năng ứng dụng mạnh mẽ của hydrogel đối với pin nhiên liệu. Chính vì vậy, theo Olaf Rüdiger, nhà hóa học tại Viện Nghiên cứu Chuyển hóa năng lượng Max Planck: "Trong tương lai, chúng ta sẽ không còn phải tốn công sức nghiên cứu những giải pháp tái hoạt hóa xúc tác trong pin nhiên liệu. Nhờ nghiên cứu này, chúng ta sẽ chỉ cần tập trung tối ưu hóa hoạt tính của xúc tác, và điều này sẽ đơn giản hóa quá trình phát triển cũng như mở ra những cơ hội mới cho việc sản xuất pin nhiên liệu" [15]

Lê Tiến Khoa (tổng hợp)

## Tài liệu tham khảo

[1] Armstrong F.A (2013), "Copying biology's ways with hydrogen", *Science*, **339**, 658-659.

[2] Lubitz W, Ogata H, Rüdiger O & Reijerse E (2014), "Hydrogenases", *Chem, Rev*, **114**, 4081-4148.

[3] Fourmond V (2014), "The oxidative inactivation of FeFe hydrogenase reveals the flexibility of the H-cluster", *Nature Chem*, **6**, 336-342.

[4] Helm M.L, Stewart M.P, Bullock R.M, Rakowski DuBois M & DuBois D.L (2011), "A synthetic nickel electrocatalyst with a turnover frequency above 100,000  $s^{-1}$  for  $H_2$  production", *Science*, **333**, 863-866.

[5] Ogo S (2013), "A functional [NiFe]hydrogenase mimic that catalyzes electron and hydride transfer from  $H_2$ ", *Science*, **339**, 682-684.

[6] Tsujimura S, Fujita M, Tatsumi H, Kano K & Ikeda T (2001), "Bioelectrocatalysisbased dihydrogen/dioxygen fuel cell operating at physiological pH", *Phys. Chem. Phys*, **3**, 1331-1335.

[7] Xu L & Armstrong F.A (2013), "Optimizing the power of enzyme-based membrane-less hydrogen fuel cells for hydrogen-rich  $H_2$ -air mixtures", *Energy Environ. Sci*, **6**, 2166-2171.

[8] Swanson K.D (2015), "[FeFe]-Hydrogenase Oxygen Inactivation Is Initiated at the H Cluster 2Fe Subcluster", *J. Am. Chem. Soc*, **137**, 1809-1816.

[9] Lakadamyali F, Kato M, Muresan N.M, Reisner E (2012), "Selective Reduction of Aqueous Protons to Hydrogen with a Synthetic Cobaloxime Catalyst in the Presence of Atmospheric Oxygen", *Angew. Chem. Int. Ed*, **51**, 9381-9384.

[10] Dey S, Rana A, Crouthers D, Mondal B, Das P.K, Darenbourg M.Y, Dey A (2014), "Electrocatalytic  $O_2$  Reduction by [Fe-Fe]-Hydrogenase Active Site Models", *J. Am. Chem. Soc*, **136**, 8847-8850.

[11] Pandelia M.E, Fourmond V, Tron-Infossi P, Lojov E, Bertrand P, Léger C, Giudici-Ortoni M.T, Lubitz W (2010), "The Membrane-Bound Hydrogenase I from the Hyperthermophilic Bacterium Aquifex aeolicus: Enzyme Activation, Redox Intermediates and Oxygen Tolerance", *J. Am. Chem. Soc*, **132**, 6991-7004.

[12] Shomura Y, Yoon K.S, Nishihara H, Higuchi Y (2011), "Structural basis for a [4Fe-3S] cluster in the oxygen-tolerant membrane-bound [NiFe]-hydrogenase", *Nature*, **479**, 253-256.

[13] Hamdan A.A, Liebgott P.P, Fourmond V, Gutiérrez-Sanz O, De Lacey A.L, Infossi P, Rousset M, Dementin S, Léger C (2012), "Relation between anaerobic inactivation and oxygen tolerance in a large series of NiFe hydrogenase mutants", *Proc. Nat. Acad. Sc*, **109**, 19916-19921.

[14] Plumeré N, Rüdiger O, Oughli A.A, Williams R, Vivekananthan J, Pöller S, Schuhmann, W and Lubitz W (2014), "A redox hydrogel protects hydrogenase from high-potential deactivation and oxygen damage", *Nat. Chem*, **6**, 822-827.

[15] <http://www.sciencedaily.com/releases/2015/06/150615094108.htm>.