

Galvanische Abscheidung von hochporösen Platin-Elektroden mit einstellbarer spezifischer Oberfläche für die implantierbare Glukose-Brennstoffzelle

A. Kloke^{1,2}, C. Köhler^{1*}, R. Zengerle^{1,2,3} und S. Kerzenmacher¹

¹Institut für Mikrosystemtechnik, Georges-Köhler-Allee 103, 79110 Freiburg, christian.koehler@imtek.de

²Institut für Mikro- & Informationstechnik, Wilhelm-Schickard-Straße 10, 78052 Villingen-Schwenningen

³BIOSS Centre for Biological Signalling Studies, Universität Freiburg, Albertstrasse 19, 79104 Freiburg

*Vortragender Autor: christian.koehler@imtek.uni-freiburg.de

Kurzfassung

Präsentiert wird ein neuartiger Prozess zur Herstellung von hochporösen Platin-Elektroden auf der Basis von zyklischer Voltammetrie. Die galvanische Abscheidung erfolgt aus einer schwefelsauren Lösung von Platin- und Kupfer-Ionen, wobei sich in einem 2-stufigen Prozess die (1) Abscheidung einer Platin-Kupfer-Legierung und das (2) Herauslösen des Kupfers abwechseln. Durch die Wiederholung dieses zyklischen Ablaufs kann die spezifische Oberfläche der Elektrode bis zu einem Rauigkeitsfaktor (RF) von 2031 ± 218 eingestellt werden. Voraussetzung für diesen Herstellungsprozess ist lediglich ein leitfähiges Substrat, wodurch diese Methode für Anwendungen wie z.B. Mikrobrennstoffzellen, Sensor- oder Stimulationselektroden zur Verfügung steht. Am Beispiel der implantierbaren Glukose-Brennstoffzelle konnte gezeigt werden, dass mit dem neuen Verfahren im Vergleich zu bisher eingesetzten Raney-Platin-Elektroden eine höhere Leistungsdichte ($5,1 \pm 0,1 \mu\text{W cm}^{-2}$) mit einem vereinfachten Herstellungsprozess erreicht werden kann.

Abstract

We present a new versatile method for the generation of ultra-porous platinum electrodes based on cyclic Pt-Cu electrodeposition and anodic Cu dissolution. Performing this method, electrodes with tailored specific surface area (RF exceeding up to 2031) can be fabricated. Furthermore this process can be used for different applications, such as micro-fuel cells, sensor- or electrical stimulating electrodes, because it only requires a conductive substrate. Applied in implantable glucose fuel cells, the novel process enables an increased power density ($5.1 \pm 0.1 \mu\text{W cm}^{-2}$) compared to state of the art, at significantly reduced platinum consumption and substantially facilitated fabrication

1 Einleitung

Implantierbare Glukose-Brennstoffzellen (IGBZ) sind ein vielversprechendes Konzept zum energieautarken Betrieb von Kleinleistungsimplantaten durch die elektrochemische Umwandlung von Glukose und Sauerstoff aus der Gewebeflüssigkeit [1;2] (Bild 1). Im Vergleich zu mechanischen Generatoren, die elektrische Energie aus Körperbewegungen erzeugen, bietet die IGBZ den Vorteil einer kontinuierlichen und von äußeren Einflüssen weitgehend unabhängigen Erzeugung von Energie. Schlüsselkomponenten sind hierbei die Katalysatoren, welche die elektrochemische Reaktion von Glukose und Sauerstoff an zwei voneinander räumlich getrennten Elektroden (Kathode und Anode) ermöglichen. Prinzipiell können dazu Mikroorganismen oder Enzyme eingesetzt werden. Die Verwendung von Mikroorganismen ist aufgrund des Infektionsrisikos problematisch. Enzymatisch katalysierte IGBZs erreichen Leistungsdichten von bis zu $430 \mu\text{W cm}^{-2}$ [3], ihre Laufzeit ist jedoch durch die kurze Lebensdauer der Enzyme auf wenige Wochen begrenzt. Eine weitere Möglichkeit ist der Einsatz von abiotischen Katalysatoren wie Edelmetallen oder Kohlenstoff. Um hohe Ausgangsleistungsdichten zu erzielen werden hierzu Katalysatoren mit einer hohen spezifischen Oberfläche eingesetzt. Als Elektrode wird deshalb oftmals poröses

Platin verwendet, welches beispielsweise durch partielles Herauslösen eines unedlen Legierungspartners aus Platin-Legierungen [4;5], oder aus in eine Polymermatrix eingebetteten Katalysatorpartikeln hergestellt werden kann [2;6].

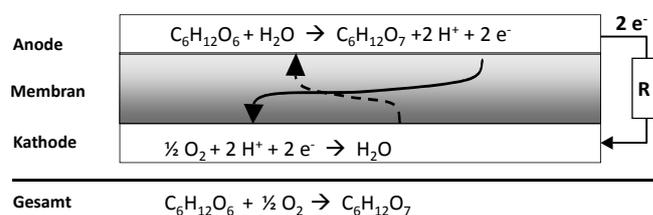


Bild 1 Elektrodenreaktionen einer Glukose-Brennstoffzelle bei Verwendung von Pt-Katalysatoren [7].

Typischerweise benötigt die IGBZ zwei reaktionspezifische Elektroden um eine möglichst hohe Zellspannung zu generieren. Dies liegt darin begründet, dass beide Elektroden im selben Reaktionsmedium betrieben werden müssen. Durch die gleichzeitige Anwesenheit von Glukose und Sauerstoff kommt es aufgrund der zwei konkurrierenden Elektrodenreaktionen, der Glukose-Oxidation und Sauerstoff-Reduktion, zur Bildung eines Mischpotentials. Zur Vermeidung dieses Effektes werden Elektroden mit einer hohen spezifischen Oberfläche als Anode verwendet, wodurch die kinetisch kontrollierte

Oxidation von Glukose die Potentialbildung dominiert. Dagegen werden an der Kathode dünne Elektroden mit einer geringen spezifischen Oberfläche eingesetzt, um eine Dominanz der diffusionskontrollierten Reduktion des Sauerstoffs zu erhalten.

Gemäß dem aktuellen Stand-der-Technik sind zwei unterschiedliche Methoden zur Herstellung von Anoden- und Kathoden-Katalysatoren notwendig. Dabei werden jeweils die unedleren Partner aus Pt-Zn bzw. Pt-Al-Legierungen herausgelöst, wobei Rauigkeitsfaktoren von 2668 ± 179 (Pt-Zn) bzw. 135 ± 13 (Pt-Al) erhalten werden [5;8]. Nachteile dieser Methode sind die hohe Temperatur und die hohe Prozesszeit für die Legierungsbildung. Außerdem ermöglichen diese Herstellungsverfahren keine direkte Abscheidung der Elektrodenkatalysatoren auf dem Implantats-Gehäuse, wodurch die Kombination der Brennstoffzelle mit z.B. einem Herzschrittmacher sehr vereinfacht würde.

Um die Nachteile der etablierten Methoden zu umgehen, benutzen wir einen neuen elektrochemischen Abscheideprozeß zur Herstellung von porösen Platin-Elektroden. Dieser besteht aus zwei Schritten: der Simultan-Abscheidung einer Platin-Kupfer-Legierung und dem selektiven Herauslösen des Kupfers. Die zyklische Wiederholung dieser Schritte ermöglicht die Einstellung der Oberflächenrauigkeit des Katalysators [9]. Weiterhin zeigen wir, dass dieser vereinfachte Prozess benutzt werden kann, um reaktionsspezifische Anoden und Kathoden für den Einsatz in implantierbaren Glukose-Brennstoffzellen herzustellen.

2 Experimentelles

2.1 Herstellungsprozess

Der Herstellungsprozess der Elektroden basiert auf zyklischer Voltammetrie (50 mV s^{-1} , zwischen $-0,6$ und $1,4 \text{ V}$ vs. Standard-Kalomel-Elektrode (SCE)) in einer sauren Lösung aus H_2PtCl_6 ($0,02 \text{ mol l}^{-1}$, Chempur, Karlsruhe) und CuSO_4 ($0,02 \text{ mol l}^{-1}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Merck, Darmstadt). Als Substrat für die Anode wurde ein Siliziumchip mit einer aufgedampften Platinschicht (250 nm Dicke, 1 cm^2 Grundfläche) verwendet. Die Abscheidung der Kathode wurde auf einer permeablen Gold-bedampften Track-etched Membran (TEM, 800 nm Porendurchmesser, Nuclepore, Whatman, England) durchgeführt. Somit wurde die Diffusion der Glukose durch das permeable Substrat ermöglicht und außerdem ein platzsparender Aufbau der Kathode vor der Anode realisiert (Bild 2).

2.2 Elektrodencharakterisierung

Die Elektrodenoberfläche wurde mittels zyklischer Voltammetrie (CV) in H_2SO_4 ($0,5 \text{ mol l}^{-1}$, Merck, Darmstadt) bestimmt, indem die Desorptionsladung einer Wasserstoffmonolage auf der Platinoberfläche gemessen wurde [10]. Die spezifische Oberfläche per cm^2 (ausgedrückt als Rauigkeitsfaktor (RF)) wurde daraus berechnet nach der Formel

$$RF = \frac{Q_{HDes}}{Q_{ideal} \cdot A_g}$$

wobei Q_{HDes} die gemessene Desorptionsladung und A_g die geometrische Elektrodenfläche ist. Der Wert einer ideal

polierten, polykristallinen Platinoberfläche Q_{ideal} wurde als $210 \mu\text{C cm}^{-2}$ angenommen [11].

2.3 Brennstoffzellenaufbau und Testeinheit

Im Brennstoffzellen-Aufbau wurde die permeable Kathode direkt vor der Anode platziert (Bild 2). Um die Diffusionsbarriere, die bei der Einkapselung von Implantaten im Gewebe entsteht, zu simulieren, wurde eine $136 \mu\text{m}$ dicke, poröse Membran (Supor-450, Pall, USA) vor die Brennstoffzelle gesetzt. [8]. Dieselbe Membran wurde zur elektrischen Isolation zwischen Kathode und Anode platziert.

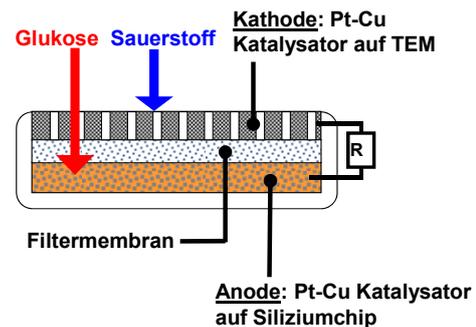


Bild 2 Schematischer Aufbau der Brennstoffzelle für in vitro Tests. Die Kathode wurde auf einer permeablen Membran hergestellt und die Anode auf einem Platin-bedampften Siliziumsubstrat abgeschieden. Die zu erwartende Gewebeeinkapselung wurde durch eine Filtermembran mit einem ähnlichen Diffusionswiderstand für Glukose simuliert [8].

Für die Lastkurvenexperimente wurden die Brennstoffzellen in einen Reaktor eingebaut, welcher bei $121 \text{ }^\circ\text{C}$ sterilisiert und an eine Biobrennstoffzellen-Testeinheit angeschlossen wurde, wie bereits an anderer Stelle beschrieben [12]. Das Reaktionsmedium war eine phosphatgepufferte Salzlösung (PBS) mit 7% Sauerstoffsättigung und physiologischer Glukosekonzentration (3 mmol l^{-1}). Die galvanostatische Last wurde stufenweise von 0 bis $20 \mu\text{A cm}^{-2}$ in Schritten von $2 \mu\text{A cm}^{-2}$ erhöht.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Herstellung der Elektroden

Wie in Bild 3 beschrieben, besteht der Herstellungsprozess aus zwei Schritten: (1) bei Potentialen negativer als ca. 0 V vs. SCE findet die Abscheidung der Pt-Cu-Legierung statt, und (2) bei Potentialen positiver als ca. $0,3 \text{ V}$ vs. SCE wird das Kupfer aus der Legierung herausgelöst. Diese Teilschritte werden zyklisch wiederholt und dabei entsteht eine Schicht aus porösem Platin. Die Dicke und spezifische Oberfläche wachsen mit jedem Abscheidezyklus ([9], Bild 3).

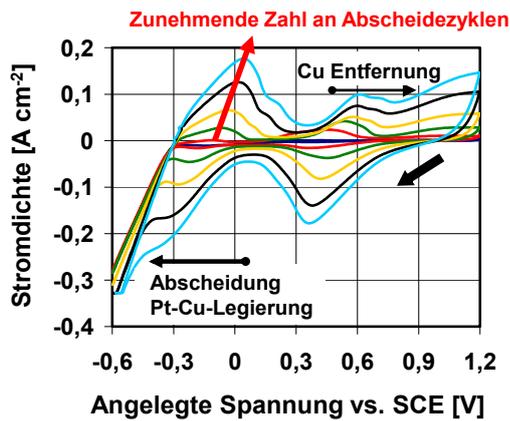


Bild 3 Ausbildung der zyklischen Voltammogramme während der Abscheidung von H_2PtCl_6 und CuSO_4 ($0,02 \text{ mol l}^{-1}$ jeweils) gezeigt für die Zyklen 1, 5, 20, 50, 100, 150.

Der RF der hergestellten Platin-Elektroden (Pt-Cu) erhöht sich von $\text{RF} = 20$ nach 1 Abscheidungszyklus bis hin zu $\text{RF} = 2031$ nach 500 Abscheidungszyklen. Die Analyse der abgeschiedenen Masse zeigt, dass die Elektroden mit 500 Zyklen, nur $11 \mu\text{g}$ Platin pro cm^2 aktiver Oberfläche benötigen. Verglichen mit Stand-der-Technik Raney-Platin-Elektroden, welche aus $50 \mu\text{m}$ dicken Platinfolien hergestellt werden (ca. $39 \mu\text{g}$ pro cm^2 aktiver Oberfläche), ist dies eine deutliche Reduzierung des Platinbedarfs.

Die Elektronenmikroskop-Aufnahmen der Pt-Cu Anoden (500 Abscheidezyklen) zeigen eine poröse Elektrode mit nanoskaliger Substruktur (Bild 4). Die Bilder der Pt-Cu Kathode (12 Abscheidezyklen) zeigen eine Beschichtung aus porösem Platin auf der Gold-bedampften Track-etched Membran (Bild 5). Die kreisförmigen Poren-Kanäle der Membran sind weiterhin zugänglich (siehe Pfeile), so dass die Glukosemoleküle durch die Kathode zur Anode diffundieren können.

Die Platinschicht der Kathode zeigt eine der Anode ähnliche Substruktur. Der Unterschied im RF zwischen Kathode und Anode lässt sich mit der dickeren Schicht an porösem Platin auf der Anode erklären [9].

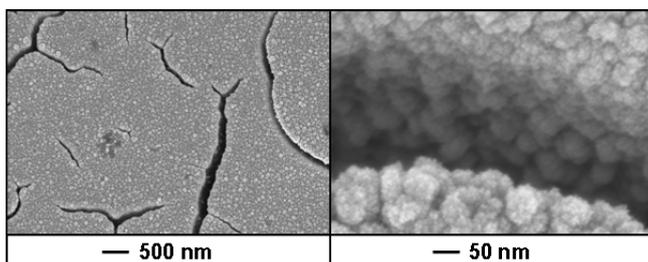


Bild 4 Elektronenmikroskop-Aufnahmen der Anodenoberfläche hergestellt mit 500 Abscheidezyklen.

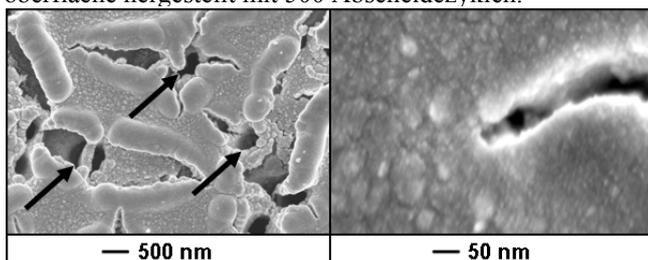


Bild 5 Elektronenmikroskop-Aufnahmen der Kathodenoberfläche hergestellt mit 12 Abscheidezyklen.

3.2 Leerlaufpotential der Elektroden

In Bild 6 sind die Leerlaufpotentiale (OCP) der Pt-Cu-Elektroden bei 7 % Sauerstoffsättigung in Abhängigkeit der Prozesszyklen dargestellt. Mit zunehmender Anzahl an Abscheidezyklen und somit zunehmender spezifischer Oberfläche zeigen die Elektroden ein zunehmend negatives OCP. Für Elektroden, die mit nur wenigen Abscheidezyklen hergestellt wurden stellt sich ein OCP, das typisch für Kathoden in IGBZs ist, ein. Dagegen führt die Anwendung von 50, 150, 500 Abscheidezyklen zu für IGBZs typischen Anoden-OCPs.

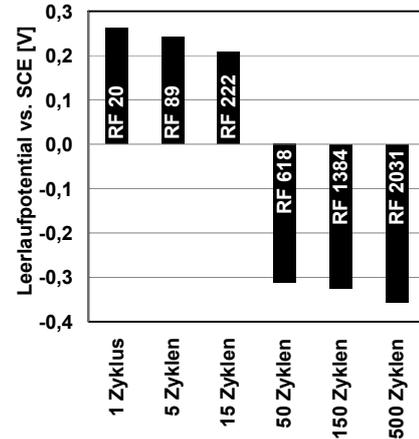


Bild 6 OCPs aufgenommen in PBS + Glukose (3 mmol l^{-1}) bei $37 \text{ }^\circ\text{C}$ und 7 % Sauerstoffsättigung. Die spezifische Oberfläche ist beschrieben durch den RF (Verhältnis zwischen aktiver und geometrischer Oberfläche).

Dieser Effekt kann durch die kinetische Kontrolle der anodischen Oxidation unter physiologischen Bedingungen erklärt werden [13]. Mit einer Erhöhung der Oberfläche der Elektrode geht eine Bevorzugung der anodischen Reaktion gegenüber der diffusionskontrollierten, kathodischen Sauerstoff-Reduktion einher. Daraus resultiert ein negatives Mischpotential. Die Differenz in den OCPs führt zu einer Spannung von bis zu $0,73 \text{ V}$ zwischen Elektroden hergestellt mit 1 und 500 Abscheidezyklen, was einer typischen Zellspannung von IGBZs entspricht.

3.3 Brennstoffzellen-Leistungsfähigkeit

Die Abhängigkeit der Elektrodenpotentiale von der angelegten Stromdichte (pro geometrischer Elektrodenfläche) ist in Bild 7 dargestellt. Verglichen mit Stand-der-Technik Anoden (Pt-Zn) bilden die neuen Pt-Cu Anoden (500 Zyklen) ein weniger negatives OCP aus, aber der Potentialanstieg bei steigender Stromdichte ist weniger ausgeprägt. Zusammen mit Pt-Cu Kathoden (12 Zyklen), deren Potentialabfall signifikant geringer als der von Stand-der-Technik Kathoden (Pt-Al) ist, ist ein höheres Potential unter Last zu beobachten. Die resultierende Zellspannung bei der maximalen Leistungsdichte ist mit ca. 440 mV um etwa 20 mV höher im Vergleich zu Stand-der-Technik Elektroden (Bild 8).

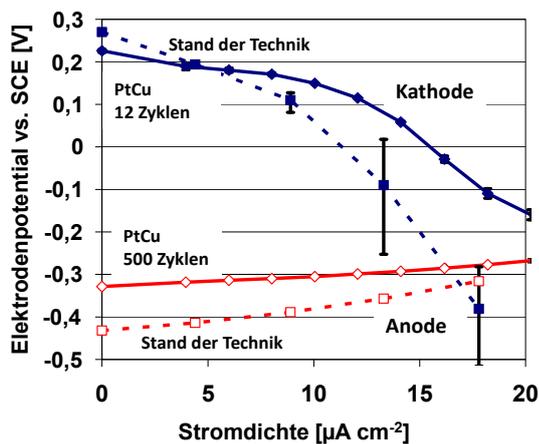


Bild 7 Stromdichte – Potential-Diagramm von Pt-Cu Elektroden verglichen mit Stand-der-Technik [14]. Die Experimente wurden in PBS + Glukose (3 mmol l^{-1}) bei 37°C und 7 % Sauerstoff-Sättigung durchgeführt.

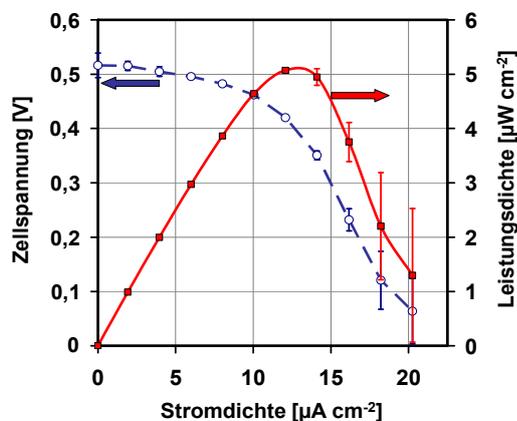


Bild 8 Zellspannung und Leistungsdichte der Brennstoffzellen aufgenommen in PBS + Glukose (3 mmol l^{-1}) bei 37°C und 7 % Sauerstoff-Sättigung.

4 Zusammenfassung

Wir zeigen einen einfachen und vielseitig einsetzbaren Prozess zur Abscheidung von porösen Platin-Elektroden, bei dem die Kontrolle der spezifischen Oberfläche nur durch die Einstellung der Anzahl der Abscheidezyklen erfolgt. Auf diese Weise können reaktionsspezifische Anoden und Kathoden für die implantierbare Glukose-Brennstoffzelle mit demselben Herstellungsprozess gefertigt werden. Verglichen mit Stand-der-Technik führen die kürzere Prozessdauer und die geringere Prozess-temperatur zu einer deutlich vereinfachten Herstellung der Elektroden. Außerdem verwendet dieser neue Prozess Platin effektiver und benötigt 70 % weniger Platin um die gleiche Elektrodenrauigkeit zu erreichen.

Mit diesem Verfahren hergestellte Brennstoffzellen zeigen Leistungsdichten von $5.1 \pm 0.1 \mu\text{W cm}^{-2}$, was eine Verbesserung um 14 % gegenüber Stand-der-Technik ist. Weiterhin kann dieser neue Abscheideprozess prinzipiell auf alle elektrisch leitfähigen Substrate angewendet werden. Dies bedeutet, dass die implantierbare Glukose-Brennstoffzelle in Zukunft als Energiegewinnungs-Beschichtung direkt auf das Titangehäuse von medizinischen Implantaten aufgebracht werden könnte. Darüber hinaus ist der Prozess auch für andere Anwendungen, wie Sensor- oder Stimulationselektroden geeignet [15;16].

5 Literatur

- [1] S. Kerzenmacher, J. Ducreé, R. Zengerle, and F. von Stetten, *J. Power Sources*, vol. 182, no. 1, pp. 1-17, 2008
- [2] J. R. Rao, G. Richter, F. von Sturm, and E. Weidlich, *Berichte der Bunsen-Gesellschaft - Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 77, no. 10/11, pp. 787-790, 1973
- [3] N. Mano, F. Mao, and A. Heller, *J. Amer. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 21, pp. 6588-6594, 2003
- [4] J. R. Rao, G. J. Richter, F. von Sturm, and E. Weidlich, *Bioelectrochem. Bioenerg.*, vol. 3, no. 1, pp. 139-150, 1976
- [5] S. Kerzenmacher, M. Schroeder, R. Brämer, R. Zengerle, and F. von Stetten, *J. Power Sources*, vol. 195, no. 19, pp. 6516-6523, 2010
- [6] S. Kerzenmacher, J. Ducreé, R. Zengerle, and F. von Stetten, *J. Power Sources*, vol. 182, no. 1, pp. 66-75, 2008
- [7] J. R. Rao, "Electrochemical methodologies in biomedical applications," in *Bioelectrochemistry I: Biological Redox Reactions*. G. Milazzo and M. Blank, Eds. New York: Plenum Press, 1983, pp. 283-335
- [8] S. Kerzenmacher, U. Kräling, M. Schroeder, R. Brämer, R. Zengerle, and F. von Stetten, *J. Power Sources*, vol. 195, no. 19, pp. 6524-6531, 2010
- [9] A. Kloke, S. Kerzenmacher, R. Zengerle, and F. von Stetten, *ECS*, 2009, p. 572
- [10] C. H. Hamann and W. Vielstich, *Elektrochemie*. Weinheim u.a.: Wiley-VCH, 1998
- [11] S. Trasatti and O. A. Petrii, *J. Electroanal. Chem.*, vol. 327, no. 1-2, pp. 353-376, June 1992
- [12] S. Kerzenmacher, K. Mutschler, U. Kräling, H. Baumer, J. Ducreé, R. Zengerle, and F. von Stetten, *J. Appl. Electrochem.*, vol. 39, no. 9, pp. 1477-1485, Sept. 2009
- [13] Y. Y. Song, D. Zhang, W. Gao, and X. H. Xia, *Chemistry-A European Journal*, vol. 11, no. 7, pp. 2177-2182, 2005
- [14] S. Kerzenmacher, U. Kräling, T. Metz, J. Ducreé, R. Zengerle, and F. von Stetten, *Journal of Power Sources*, vol. in press 2010
- [15] T. Boretius, T. Jurzinsky, C. Köhler, S. Kerzenmacher, H. Hillebrecht, and T. Stieglitz, *EMBC*, 2011, p. accepted
- [16] T. Stieglitz, *Microsystem Technologies-Micro and Nanosystems-Information Storage and Processing Systems*, vol. 16, no. 5, pp. 723-734, 2010