

Biobrennstoffzellen zur Energieversorgung von Mikrosystemen: vom energieautarken Implantat hin zum dezentralen Umwelt-Monitoring

S. Kerzenmacher^{1,*}, J. Danzer¹, E. Kipf¹, A. Kloke^{1,2}, C. Köhler¹, S. Rubenwolf¹, S. Sané¹, R. Zengerle^{1,2,3}, J. Gescher⁴

¹Lehrstuhl für Anwendungsentwicklung, Institut für Mikrosystemtechnik - IMTEK, Universität Freiburg, Georges-Koehler-Allee 106, 79110 Freiburg

²HSG-IMIT – Institut für Mikro- und Informationstechnik, 78052 Villingen-Schwenningen

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

⁴Institut für angewandte Biowissenschaften, Angewandte Biologie, Karlsruher Institut für Technologie, Fritz-Haber-Weg 2, 76131 Karlsruhe

* Email: sven.kerzenmacher@imtek.de, Fon: +49-761-203-7328, Fax: +49-761-203-7322

Kurzfassung

Biobrennstoffzellen sind ein vielversprechender „Energy Harvesting“-Ansatz, bei dem die chemische Energie eines in der Umgebung verfügbaren Substrats in direkt nutzbare Elektrizität umgewandelt wird. In unserem Beitrag werden die verschiedenen Biobrennstoffzellenkonzepte vorgestellt und die zukünftigen Herausforderungen und Chancen der Technologie an Hand von typischen Anwendungsbeispielen diskutiert.

Abstract

Biofuel cells are an attractive possibility to generate electricity for energy-autonomous distributed devices. This type of fuel cell can tap into a variety of chemical energies available in environments such as the human body, fauna, or aquatic systems. In our contribution the different biofuel cell concepts and their specific challenges are discussed, and present and future application scenarios are presented.

1 Einführung

Aktuell werden eine Reihe von so genannten „Energy-Harvesting“-Ansätzen entwickelt, um Energie aus der Umgebung in direkt nutzbare Elektrizität zu verwandeln. Darunter sind mechanische und thermoelektrische Generatoren, die aus Vibrationen bzw. Temperaturdifferenzen Elektrizität gewinnen. Aber auch Biobrennstoffzellen rücken zunehmend in den Fokus der Forschung, denn mit ihnen lässt sich chemische Energie aus verschiedenen Umgebungen wie z.B. dem menschlichen Körper (Blutzucker), Pflanzen (Pflanzensaft), oder aquatischen Systemen (Biomasse im Sediment) nutzbar machen. Zu den Hauptvorteilen der Biobrennstoffzelle zählt neben der von Bewegung bzw. Temperaturunterschieden unabhängigen kontinuierlichen Energiebereitstellung insbesondere ihr vergleichsweise einfacher Aufbau. Kernstück sind zwei räumlich getrennte Elektroden, an denen die stromliefernden elektrochemischen Reaktionen ablaufen: an der Anode wird ein organischer Brennstoff oxidiert, während an der Kathode Luftsauerstoff zu Wasser reduziert wird. Der elektrische Strom entsteht durch die Potentialdifferenz zwischen beiden Elektroden (Bild 1).

2 Biobrennstoffzellen-Konzepte

Die verschiedenen Biobrennstoffzellen-Konzepte lassen sich an Hand ihrer Katalysator-Typen unterscheiden. Unterschieden wird zwischen abiotischen Katalysatoren (z.B. Edelmetalle, Aktivkohle), isolierten Enzymen und lebenden Mikroorganismen. Im Folgenden werden die verschiedenen Ansätze mit ihren jeweiligen Eigenschaften kurz vorgestellt. Für detailliertere Informationen sei auf umfangreiche Übersichtsartikel verwiesen, die sowohl für abiotische [1] als auch enzymatische und mikrobielle [2,3] Biobrennstoffzellen verfügbar sind.

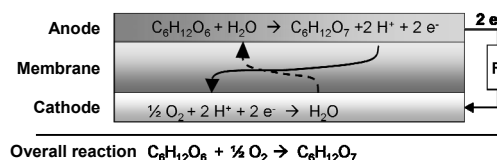


Bild 1 Elektrodenreaktionen einer abiotischen Biobrennstoffzelle. Glukose wird an der Anode mit Hilfe eines Platinkatalysators zu Glukonsäure oxidiert. Die dabei frei werdenden Protonen wandern zur Kathode, wo Sauerstoff zu Wasser reduziert wird. Durch einen äußeren Laststromkreis fließen Elektronen von der Anode zur Kathode und elektrische Energie wird erzeugt.

2.1 Abiotische Biobrennstoffzellen

Wie auch die konventionellen Wasserstoff-Brennstoffzellen verwendet dieser Typ abiotische Katalysatoren wie Platin oder andere Edelmetalle um die Elektrooxidation von Biobrennstoffen wie z.B. Glukose (Bild 1) zu ermöglichen. Abiotische Katalysatoren sind prinzipiell langzeitstabil und tolerant gegenüber Betriebsbedingungen wie z.B. extremem pH oder hohen Temperaturen während dem Betrieb oder der Sterilisation. Allerdings ist die Verwendung von Edelmetallen mit hohen Kosten verbunden. Außerdem können komplexere organische Stoffe wie z.B. Glukose nur bei relativ geringen Reaktionsraten und somit niedrigen Leistungsdichten umgesetzt werden.

2.2 Enzymatische Biobrennstoffzellen

Im Vergleich zu abiotischen Katalysatoren zeigen Enzyme eine deutlich höhere Aktivität für die Oxidation komplexer organischer Moleküle und versprechen deshalb eine höhere Leistung der Biobrennstoffzelle (Bild 2). Ein weiterer Vorteil ist ihre hohe Reaktanden-Selektivität, wodurch das Vorhandensein von Brennstoff an der Kathode oder von Sauerstoff an der Anode keine negativen Auswirkungen auf die Brennstoffzellen-Leistung hat. Dies ist besonders wichtig wenn der biologische Brennstoff nur in Verbindung mit Sauerstoff zur Verfügung steht oder mit Störstoffen verunreinigt ist. Allerdings sind Enzyme anfällig für Denaturierung und verlieren deshalb mit der Zeit ihre katalytische Aktivität. In der Praxis konnten bislang Betriebsdauern von maximal 40 Tagen [4] gezeigt werden, was für Langzeitanwendungen nicht ausreichend ist. Aktuelle Ansätze um die Lebensdauer zu verlängern sind die Stabilisierung der Enzyme durch Immobilisierung z.B. mit Polymeren, gentechnische Ansätze zur Optimierung der Enzymstruktur und kontinuierliche Nachlieferung frischen Enzyms an die Elektrode [5,6].

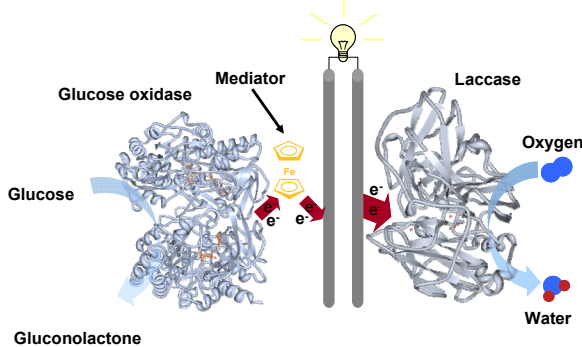


Bild 2 Elektrodenreaktionen einer enzymatischen Biobrennstoffzelle. In diesem Beispiel wird Glukose an der Anode mit Hilfe des Enzyms Glucoseoxidase zu Glukonsäure oxidiert. Der Mediator Ferrocen wird benötigt, um die dabei frei werdenden Elektronen vom aktiven Zentrum des Enzyms zur Elektrode zu transportieren. An der Kathode wird die Sauerstoffreduktion durch das Enzym Laccase katalysiert, das direkt Elektronen mit der Kathode austauschen kann und deshalb keinen Mediator benötigt.

2.3 Mikrobielle Brennstoffzellen

Die geringe Lebensdauer der Enzyme kann umgangen werden, wenn das vollständige enzymatische System eines lebenden Mikroorganismus als Katalysator an der Brennstoffzellen-Elektrode genutzt wird (Bild 3) [2]. Die Fähigkeit der Mikroorganismen zur Selbstregeneration macht diesen Ansatz besonders attraktiv für Langzeitanwendungen. Zudem eröffnen die unterschiedlichen Stoffwechselwege und die Möglichkeit ein Konsortium verschiedener Mikroorganismen zu verwenden die Nutzung komplexere Brennstoff-Gemische wie z.B. Abwasser. Allerdings benötigen Mikroorganismen einen Teil des Brennstoffs für ihren eigenen Stoffwechsel, wodurch sich die Effizienz solcher System vermindern kann.

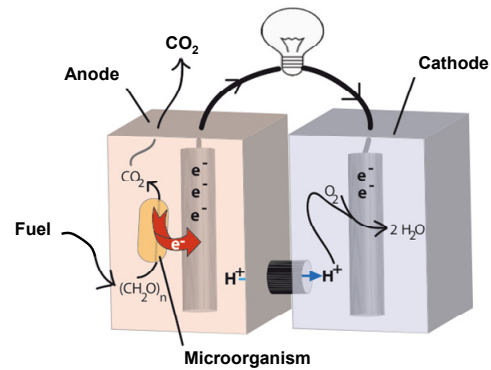


Bild 3 Funktionsprinzip einer mikrobiellen Brennstoffzelle. An der Anode oxidieren elektroaktive Mikroorganismen einen Biobrennstoff (z.B. Glukose) zu CO₂ und übertragen die dabei frei werdenden Elektronen auf die Anode. An der Kathode wird Sauerstoff zu Wasser reduziert, üblicherweise unter Einsatz eines abiotischen Katalysators wie z.B. Platin oder Aktivkohle.

3 Anwendungsbeispiele

Im Folgenden wird die Anwendungen von Biobrennstoffzellen als autonome Stromversorgung für medizinische Implantate, verteilte Sensorsysteme und autonome Roboter vorgestellt.

3.1 Energieautarke medizinische Implantate

3.1.1 Glukosebrennstoffzelle zur Versorgung eines Herzschrittmachers

Die vielversprechendste Anwendung für abiotische Biobrennstoffzellen ist die implantierbare Glukosebrennstoffzelle [1]. Basierend auf potentiell langzeitstabilen Katalysatoren wie z.B. Platin oder Aktivkohle, soll diese Brennstoffzelle innerhalb des menschlichen Körpers elektrische Energie aus Blutzucker und Sauerstoff erzeugen. Auf diese Weise könnte auf den bislang notwendigen chirurgischen Eingriff zum Austausch erschöpfter Batterien verzichtet werden. Da diese Brennstoffzellen typischerweise Leistungsdichten im Bereich von 2-4 μW cm⁻² [1] aufweisen, beschränkt sich die Anwendbarkeit momentan auf Implantate mit niedriger Leistungsaufnahme wie z.B. Herz-

schrittmacher [7]. Die Machbarkeit dieses Konzepts konnte bereits in den 1970er Jahren im Rahmen von ersten erfolgreichen *in-vivo* Versuchen über einen Zeitraum von bis zu 5 Monaten gezeigt werden [8]. Trotzdem besteht in den Bereichen Biokompatibilität, Funktionalität in der Körperumgebung und Langzeitstabilität weiterer Forschungs- und Verbesserungsbedarf [1,9]. Bild 4 zeigt die angestrebte Integration einer abiotischen Glukosebrennstoffzelle direkt auf der Gehäuseoberfläche des zu versorgenden Implantats. Mit diesem Ansatz wären keine zusätzlichen elektrischen Verbindungen innerhalb des Körpers oder chirurgischen Eingriffe zur Implantation der Brennstoffzelle notwendig.

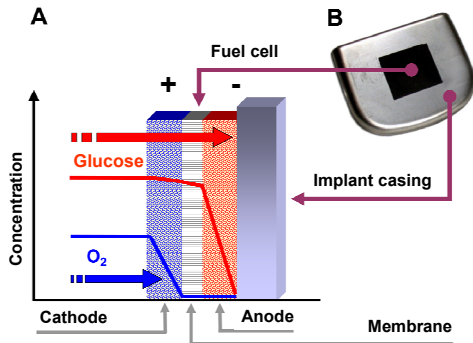


Bild 4: Schematische Darstellung einer implantierbaren abiotischen Glukosebrennstoffzelle (A), die direkt als Beschichtung auf der Oberfläche des zu versorgenden Implantats platziert werden kann (B). An der Kathode wird selektiv Sauerstoff umgesetzt und dadurch aus der Gewebeflüssigkeit entfernt. Dadurch kann an der Anode im Inneren der Brennstoffzelle Glukose ohne den störenden Einfluss von Sauerstoff oxidiert werden. Obwohl die Reaktanten Glukose und Sauerstoff in der Gewebeflüssigkeit gemeinsam vorliegen kann so die Mischpotentialbildung und der damit einhergehende Leistungsverlust der Brennstoffzelle vermindert werden.

3.1.2 Enzymatische Glukosebrennstoffzelle für Kurzzeit-implantierbare Sensoren

Eine weitere Anwendung für implantierbare Glukosebrennstoffzellen ist die Stromversorgung Kurzzeit-implantierbarer Glukosesensoren [10]. Für dieses Konzept kommen insbesondere enzymatische Katalysatoren in Betracht, da sie eine höhere Leistungsdichte ermöglichen. Mano et al. stellten z.B. eine Glukosebrennstoffzelle vor, die aus zwei $7\mu\text{m}$ dünnen und mit Enzymen beschichteten Graphitfasern als Anode und Kathode besteht. Unter physiologischen Bedingungen ließen sich mit dieser Brennstoffzelle im Laborversuch Leistungsdichten bis zu $\sim 250\mu\text{W cm}^{-2}$ erreichen [11,12], die erwartete Lebensdauer der Brennstoffzelle beträgt 2 Wochen [13]. Inzwischen wurden auch erste *in-vivo* Versuche mit enzymatischen Biobrennstoffzellen durchgeführt. Im Tiermodell erreichte die Brennstoffzelle von Cinquin et al. bislang jedoch nur Leistungsdichten von ca. $1\mu\text{W cm}^{-2}$ [4]. Biobrennstoffzellen können auch direkt als Sensor eingesetzt werden. So konnten Kakehi et al. zeigen, dass die

Leerlaufspannung einer enzymatischen Glukosebrennstoffzelle zur Messung der Glukosekonzentration verwendet und mit einem drahtlosen RF-Übertragungsmodul kombiniert werden kann [14]. In Zukunft könnte so ein energieautarkes implantiertes System zum kontinuierlichen Monitoring des Blutzuckerspiegels realisiert werden.

3.3 Energieautarke Umweltsensoren

3.3.1 Waldbrandsensoren

Außerhalb des medizintechnischen Bereichs wurde auch in Erwägung gezogen Glukose aus Pflanzensaft zu verwenden, um z.B. in Waldgebieten verteilte Brandsensoren zu betreiben. Dazu sollte eine Biobrennstoffzelle im Stamm lebender Bäume platziert werden. Als Elektrodenkatalysatoren wurden sowohl abiotische als auch enzymatische Konzepte in Betracht gezogen [15]. Bislang wurden jedoch nur vorläufige Ergebnisse berichtet. Es zeigte sich, dass insbesondere die Vergiftung der abiotischen als auch enzymatischen Katalysatoren durch Bestandteile des Pflanzensafts die praktische Umsetzung des Konzepts erschwert.

3.3.2 Mikrobielle Sediment-Brennstoffzelle zur Versorgung von Wetterbojen

Deutlich näher an der praktischen Anwendung sind energieautarke Sensorknoten, versorgt durch mikrobielle Brennstoffzellen im Meeres-Sediment [16-18]. Es konnte bereits gezeigt werden, dass sich mit solch einer Sediment-Biobrennstoffzelle bereits genügend elektrische Energie erzeugen lässt um eine Wetterboje zu betreiben [18]. Die Brennstoffzelle mit einem Gewicht von 16 kg und einem Volumen von 30 L bestand aus einer im Sediment versenkten Graphit-Platte als Anode. In der darüber liegenden Wasserschicht wurden Graphit-Bürsten als Kathode platziert. Die Brennstoffzelle lieferte 36 mW kontinuierliche elektrische Leistung (16 mW m^{-2} geometrischer Anodenoberfläche). Damit wurden eine Reihe von Sensoren (Temperatur, Luftdruck, relative Feuchte) versorgt, und deren Daten in 5-Minuten Intervallen drahtlos an eine Küstenstation übertragen. Die Materialkosten des Systems sind vergleichbar mit den Kosten des bislang notwendigen jährlichen Batteriewechsels.

3.4 Energieautarke Roboter

Eine faszinierende Anwendung mikrobieller Brennstoffzellen sind autonome Roboter, die ihre Energie selbsttätig aus der Umgebung beziehen. Kelly et al. [19] präsentierten ihren ersten „Slugbot“ als eine Art jagenden Roboter, der automatisch Schnecken sammelt und diese zu einem zentralen Fermenter bringt. Dort werden die Schnecken in einer mikrobiellen Brennstoffzelle verdaut, und die dabei erzeugte elektrische Energie wird zum Aufladen der Roboter-Akkus verwendet. Während die mikrobielle Brennstoffzelle in der ersten Robotergeneration auf Grund ihres Gewichts noch stationär war, wurde der spätere „Eco-BotII“ durch mehrere mit Zucker, Fruchtsaft oder Insekten

betriebene Brennstoffzellen an Bord betrieben [20]. Vorgeschlagen wurde auch der Einsatz mikrobieller Brennstoffzellen als Stromversorgung für autonome Unterwasser-Roboter [21].

4 Zusammenfassung & Ausblick

Biobrennstoffzellen sind ein vielversprechendes und vielfältiges Konzept zur Realisierung energieautarker verteilter Systeme. Sie sind besonders in Anwendungen von Vorteil, bei denen Solarenergie nicht verfügbar oder nur schwer realisierbar ist, wie z.B. innerhalb des menschlichen Körpers, unter Wasser, oder etwa in Abwasserkanälen. Die einzige Voraussetzung für ihren Betrieb ist die Verfügbarkeit von nutzbarer chemischer Energie. Zentrale Herausforderungen für die erfolgreiche Anwendung und Kommerzialisierung von Biobrennstoffzellen sind die Verbesserung von Leistungsabgabe und Langzeitstabilität, insbesondere für implantierbare Systeme.

Eine zukünftige Anwendung enzymatischer und mikrobieller Biobrennstoffzellen könnte die Entwicklung kostengünstiger, ungiftiger und vollständig biologisch abbaubarer Biobatterien sein. In Verbindung mit den aktuellen Fortschritten im Bereich biologisch abbaubarer Elektronik-Komponenten [22] könnten so in Zukunft auch Sensoren für den Einmalgebrauch entwickelt werden, die erstmals einen umweltfreundlichen „mount & forget“ Ansatz für verteilte Sensornetzwerke erlauben würden.

5 Literatur

- [1] S. Kerzenmacher, J. Ducreé, R. Zengerle, F. von Stetten: Energy Harvesting by Implantable Abiotically Catalyzed Glucose Fuel Cells. *J. Power Sources*, 182 (2008) 1-17
- [2] R.A. Bullen, T.C. Arnot, J.B. Lakeman, F.C. Walsh: Biofuel Cells and Their Development. *Biosens. Bioelectron.*, 21 (2006) 2015-2045
- [3] F. Davis, S.P.J. Higson: Biofuel Cells--Recent Advances and Applications. *Biosens. Bioelectron.*, 22 (2007) 1224-1235.
- [4] P. Cinquin, C. Gondran, F. Giroud, S. Mazabrard, A. Pellissier, F. Boucher, J.P. Alcaraz, K. Gorgy, F. Lenouvel, S. P. Porcu, S. Cosnier: A Glucose BioFuel Cell Implanted in Rats. *PLoS ONE*, 5 (2010) 10476
- [5] S. Rubenwolf, J. Kestel, S. Kerzenmacher, R. Zengerle, F. von Stetten: Enhancing the Lifetime of Laccase-Based Biofuel Cell Cathodes by Sequential Renewal of Enzyme. 60th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Beijing, China, 2009, p. s01-P-011
- [6] S. Rubenwolf, S. Kerzenmacher, R. Zengerle, F. von Stetten: Strategies to Extend the Lifetime of Bioelectrochemical Enzyme Electrodes for Biosensing and Biofuel Cell Applications. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 89 (2011) 1315-1322
- [7] S. Kerzenmacher, S. Zehnle, T. Volk, D. Jansen, F. von Stetten, R. Zengerle: An Efficient DC-DC Converter Enables Operation of a Cardiac Pacemaker by an Integrated Glucose Fuel Cell. *Proceedings of PowerMEMS 2008*, Sendai, Japan, 2008, pp. 189-192
- [8] E. Weidlich, G. Richter, F. von Sturm, J.R. Rao: Animal Experiments With Biogalvanic and Biofuel Cells. *Biomater. Med. Devices Artif. Organs*, 4 (1976) 277-306
- [9] S. Kerzenmacher, J. Ducreé, R. Zengerle, F. von Stetten: An Abiotically Catalyzed Glucose Fuel Cell for Powering Medical Implants: Reconstructed Manufacturing Protocol and Analysis of Performance. *J. Power Sources*, 182 (2008) 66-75
- [10] A. Heller: Integrated Medical Feedback Systems for Drug Delivery. *AIChE J.*, 51 (2005) 1054-1066
- [11] N. Mano, F. Mao, A. Heller: A Miniature Biofuel Cell Operating in a Physiological Buffer. *J. Amer. Chem. Soc.*, 124 (2002) 12962-12963
- [12] N. Mano, F. Mao, A. Heller: Characteristics of a Miniature Compartment-Less Glucose-O₂ Biofuel Cell and Its Operation in a Living Plant. *J. Amer. Chem. Soc.*, 125 (2003) 6588-6594
- [13] A. Heller: Potentially Implantable Miniature Batteries. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 385 (2006) 469-473
- [14] N. Kakehi, T. Yamazaki, W. Tsugawa, K. Sode: A Novel Wireless Glucose Sensor Employing Direct Electron Transfer Principle Based Enzyme Fuel Cell. *Biosens. Bioelectron.*, 22 (2007) 2250-2255
- [15] C. Apblett, D. Ingersoll, G. Roberts, S. Minter, P. Atanassov: Small Scale Bio Fuel Cells for Long Duration Unattended Ground Sensor Applications. *Proceedings of PowerMEMS 2006*, Berkeley/USA, 2006, pp. 271-274
- [16] M.E. Nielsen, C.E. Reimers, H.K. White, S. Sharma, P.R. Girguis: Sustainable Energy From Deep Ocean Cold Seeps. *Energy Environ. Sci.* Y1 - 2010///, 1 (2008) 584-593
- [17] C. Donovan, A. Dewan, D. Heo, H. Beyenal: Batteryless, Wireless Sensor Powered by a Sediment Microbial Fuel Cell. *ES&T*, 42 (2008) 8591-8596
- [18] L.M. Tender, S.A. Gray, E. Groveman, D.A. Lowy, P. Kauffman, J. Melhado, R.C. Tyce, D. Flynn, R. Petrecca, J. Dobarro: The First Demonstration of a Microbial Fuel Cell As a Viable Power Supply: Powering a Meteorological Buoy. *J. Power Sources*, 179 (2008) 571-575
- [19] I. Kelly: The Design of a Robotic Predator: The SlugBot. *Robotica*, 21 (2003) 399-406
- [20] C. Melhuish, I. Ieropoulos, J. Greenman, I. Horsfield: Energetically Autonomous Robots: Food for Thought. *Autonomous Robots*, 21 (2006) 187-198
- [21] I. Ieropoulos, C. Melhuish, J. Greenman: Artificial Gills for Robots: MFC Behaviour in Water. *Bioinspiration & Biomimetics*, 2 (2007) S83-S93
- [22] C.J. Bettinger, Z. Bao: Organic Thin-Film Transistors Fabricated on Resorbable Biomaterial Substrates. *Adv. Mater.*, 22 (2010) 651-655