

## Neue Materialien und Konzepte für Biobrennstoffzellen

S. Kerzenmacher<sup>1,\*</sup>, J. Danzer<sup>1</sup>, J. Erben<sup>1</sup>, E. Kipf<sup>1</sup>, A. Kloke<sup>1,2</sup>, C. Köhler<sup>1</sup>, S. Sané<sup>1</sup>, R. Zengerle<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>Universität Freiburg, IMTEK - Institut für Mikrosystemtechnik, Lehrstuhl für Anwendungsentwicklung  
Georges-Koehler-Allee 103, 79110 Freiburg, Germany

<sup>2</sup>HSG-IMIT – Institut für Mikro- und Informationstechnik, 78052 Villingen-Schwenningen

<sup>3</sup>BIOSS Centre for Biological Signalling Studies, Universität Freiburg, Schaenzlestr. 18, 79104 Freiburg

\* Email: sven.kerzenmacher@imtek.de, Fon: +49-761-203-73218, Fax: +49-761-203-73299

### Zusammenfassung

Biobrennstoffzellen sind ein vielversprechender Ansatz zur autarken Energieversorgung verteilter Systeme, wie z.B. medizinische Implantate oder verteilte Sensoren. In unserem Beitrag stellen wir neue Materialien und Konzepte vor, um die Leistung und Langzeitstabilität dieser Systeme zu verbessern.

### Motivation

Die Anwendung von Biobrennstoffzellen sind vielfältig. Durch Nutzung von in der Umgebung vorhandener chemischer Energie ermöglichen z.B. *abiotische* Biobrennstoffzellen auf Basis von Platinelektroden eine Stromerzeugung aus Blutzucker zum Betrieb medizinischer Implantate. Mit *enzymatischen* und *mikrobiellen* Biobrennstoffzellen, in denen isolierte Enzyme bzw. das gesamte Enzymsystem lebender Mikroorganismen als Biokatalysatoren dienen, lassen sich z.B. verteilte Umweltsensoren oder energieautarke Roboter betreiben [1]. Zu den zentralen Herausforderungen dieser Brennstoffzellensysteme gehört die Entwicklung neuer Materialien und Konzepte, um Leistung und Langzeitstabilität zu verbessern.

### Hochporöse Platinelektroden mit einstellbarer Morphologie

Hochporöse Platinelektroden finden Anwendung im Bereich der elektrochemischen Sensorik und Mikrobrennstoffzellen, wie z.B. *abiotische* implantierbare Glukosebrennstoffzellen. Mit dem von uns entwickelten galvanischen Abscheideprozess auf Basis von zyklischer Voltammetrie lassen sich hochporöse Elektroden einfach herstellen [2], und durch Einstellung der Abscheideparameter lässt sich die Morphologie der Elektroden variieren [3]. Bei - 0,6 V vs. SCE als negative Potentialgrenze bilden sich z.B. für Reaktanden gut zugängliche blumenkohlartige Strukturen aus, während bei -0,4 V vs. SCE eine vorwiegend planare Oberfläche erhalten wird, deren ähnlich hohe aktive Oberfläche im Inneren der Elektrode liegt (Abb. 1). Bei abiotischen Sensoren kann eine solche schlecht zugängliche innere Oberfläche den Einfluss von Störstoffen mindern [4].

### Enzymatische Kathoden mit verlängerter Lebensdauer

*Enzymatische* Biokatalysatoren zeichnen sich zwar durch hohe Aktivität aus, sind aber durch Degradation des Enzyms in ihrer Lebensdauer auf wenige Wochen beschränkt [5]. In unserem neuen Ansatz wird die Lebensdauer der Elektrode von der Enzymstabilität entkoppelt, indem regelmäßig frisches Enzym an die Elektrode nachgeliefert wird. Wir können zeigen, dass sich durch regelmäßige Zugabe von ungereinigtem Kulturüberstand des Weißfäule-Pilzes *Trametes versicolor* die elektrokatalytische Aktivität des Enzyms Laccase an einer Biobrennstoffzellen-Kathode über Monate aufrechterhalten lässt [6].

### Systematische Entwicklung von Elektrodenmaterialien für die mikrobielle Brennstoffzelle

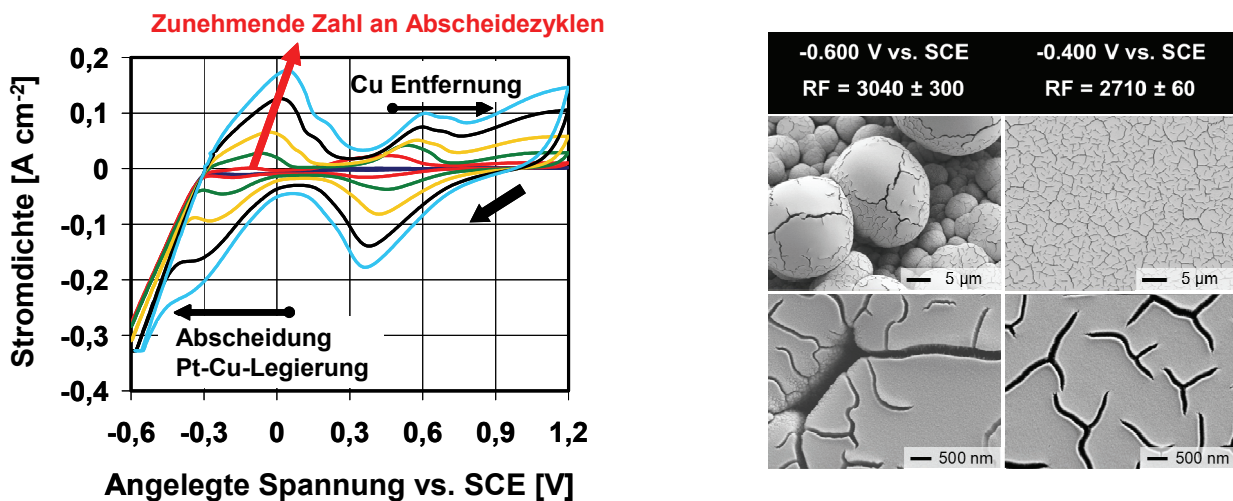
Im Bereich Anodenmaterialien für mikrobielle Brennstoffzellen können wir zeigen, dass sich die Modellorganismen *Shewanella oneidensis* und *Geobacter sulfurreducens* deutlich in ihrer Leistungsfähigkeit und den Anforderungen an das Elektrodenmaterial unterscheiden. Als besonders leistungsfähig konnte *Geobacter sulfurreducens* zusammen mit einem neuen Material auf Basis von Aktivkohle identifiziert werden [7].

### Schlussfolgerungen

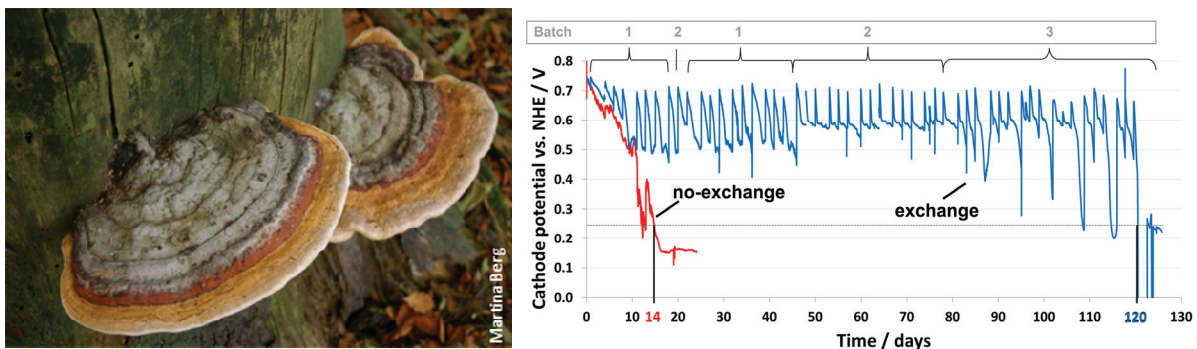
Wir zeigen eine Reihe von neuen Materialien und Konzepten, mit denen sich Leistungsfähigkeit und Lebensdauer von *abiotischen*, *enzymatischen* und *mikrobiellen* Biobrennstoffzellen verbessern lassen. Unsere Ergebnisse sind nicht nur relevant für Biobrennstoffzellen, sondern könnten zukünftig auch in den Bereichen Mikro-Brennstoffzellen und elektrochemische Sensorik Anwendung finden.

## Literatur

- [1] S. Kerzenmacher, J. Danzer, E. Kipf, A. Kloke, C. Köhler, S. Rubenwolf, S. Sané, R. Zengerle, J. Gescher: Bio-brennstoffzellen Zur Energieversorgung Von Mikrosystemen: Vom Energieautarken Implantat Hin Zum Dezentralen Umwelt-Monitoring. *Proceedings of MikroSystemTechnik Kongress 2011*, 2011.
- [2] A. Kloke, C. Köhler, R. Zengerle, S. Kerzenmacher: Galvanische Abscheidung Von Hochporösen Platin-Elektroden Mit Einstellbarer Spezifischer Oberfläche Für Die Implantierbare Glukose-Brennstoffzelle. *Proceedings of MikroSystemTechnik 2011*, 2011.
- [3] A. Kloke, C. Koehler, A. Drzyzga, R. Gerwig, K. Schumann, M. Ade, R. Zengerle, S. Kerzenmacher: Fabrication of Highly Porous Platinum by Cyclic Electrodeposition of PtCu Alloys: How Do Process Parameters Affect Morphology? *J. Electrochem. Soc.*, 160 (2013) D111-D118.
- [4] S. Park, T.D. Chung, H.C. Kim: Nonenzymatic Glucose Detection Using Mesoporous Platinum. *Anal. Chem.*, 75 (2003) 3046-3049.
- [5] 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.
- [6] S. Sané, C. Jolival, G. Mittler, P.J. Nielsen, S. Rubenwolf, R. Zengerle, S. Kerzenmacher: Overcoming the Bottlenecks of Enzymatic Biofuel Cells - the Fungus *Trametes Versicolor* Can Help to Extend Lifetime and Reduce Cost. (*submitted*), (2013).
- [7] E. Kipf, J. Koch, B. Geiger, S. Kerzenmacher: Systematic Comparison of Anode Materials for Microbial Fuel Cells. *Communications in Agricultural and Applied Biological Sciences*, 2012, p. 128.



**Abb. 1:** Links: Abscheidung hochporöser Platinelektroden durch zyklische Voltammetrie aus einer schwefelsauren Lösung ( $0.5 \text{ mol l}^{-1}$ ) Platin und Kupfer ( $0,02 \text{ mol l}^{-1}$ ), Abb. aus [1]. Rechts: Einfluss der unteren Potentialgrenze während der Zyklischen Voltammetrie auf die Morphologie und den Rauigkeitsfaktor (RF; Verhältnis von innerer Oberfläche zu geometrischer Grundfläche) der abgeschiedenen Elektroden.



**Abb. 2:** Links: Der Weißfäule-Pilz *Trametes versicolor* an einem Baumstamm. Rechts: Langzeitstabilität einer kontinuierlich betriebenen Laccase-Kathode (Stromdichte =  $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ). Durch regelmäßige Nachlieferung von enzymhaltigem Kulturüberstand kann die katalytische Aktivität der Elektrode aufrechterhalten werden. Der Potentialeinbruch nach 120 Tagen ist auf ein Austrocknen der Testzelle zurückzuführen.