



Bundesinstitut
für Bau-, Stadt- und
Raumforschung

im Bundesamt für Bauwesen
und Raumordnung



BBSR-
Online-Publikation
31/2023

Untersuchung und Entwicklung einer innovativen Anode für mikrobielle Brennstoffzellen aus mineralischen Verbundwerkstoffen

von

Shifan Zhang
Prof. Dr. Eddie Koenders

e-Minerale



Untersuchung und Entwicklung einer innovativen Anode für mikrobielle Brennstoffzellen aus mineralischen Verbundwerkstoffen

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wohnen, Stadtentwicklung
und Bauwesen

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

ZUKUNFT BAU
FORSCHUNGSFÖRDERUNG

Dieses Projekt wurde gefördert vom Bundesinstitut für Bau-, Stadt- und Raumforschung (BBSR) im Auftrag des Bundesministeriums für Wohnen, Stadtentwicklung und Bauwesen (BMWSB) aus Mitteln des Innovationsprogramms Zukunft Bau.

Aktenzeichen: 10.08.18.7-18.25

Projektlaufzeit: 03.2019 bis 03.2021

IMPRESSUM

Herausgeber

Bundesinstitut für Bau-, Stadt- und Raumforschung (BBSR)
im Bundesamt für Bauwesen und Raumordnung (BBR)
Deichmanns Aue 31–37
53179 Bonn

Fachbetreuer

Bundesinstitut für Bau-, Stadt- und Raumforschung
Referat WB 3 „Forschung und Innovation im Bauwesen“
Daniel Wöffen
daniel.woeffen@bbr.bund.de

Autoren

Technische Universität Darmstadt
Institut für Werkstoffe im Bauwesen
Shifan Zhang
shifan@outlook.de

Prof. Dr. Eddie Koenders
koenders@wib.tu-darmstadt.de

Redaktion

Technische Universität Darmstadt

Stand

März 2021

Gestaltung

Technische Universität Wuppertal

Bildnachweis

Titelbild: Shifan Zhang
Alle weiteren Abbildungen und Fotos, sofern nicht anders angegeben: Shifan Zhang

Vervielfältigung

Alle Rechte vorbehalten

Der Herausgeber übernimmt keine Gewähr für die Richtigkeit, die Genauigkeit und Vollständigkeit der Angaben sowie für die Beachtung privater Rechte Dritter. Die geäußerten Ansichten und Meinungen müssen nicht mit denen des Herausgebers übereinstimmen.

Zitierweise

Zhang, Shifan; Koenders, Eddie, 2023: Untersuchung und Entwicklung einer innovativen Anode für mikrobielle Brennstoffzellen aus mineralischen Verbundwerkstoffen. BBSR-Online-Publikation 31/2023, Bonn.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|----|
| Kurzfassung | 5 |
| Abstract | 6 |
| 1. Einleitung | 7 |
| 1.1 Ausgangssituation | 7 |
| 1.2 Motivation und Forschungsziel | 8 |
| 2. Stand der Technik..... | 9 |
| 2.1 Bioelektrochemische Systeme..... | 9 |
| 2.2 Mikrobielle Brennstoffzellen..... | 13 |
| 2.3 In MBZ verwendete Elektrodenmaterialien | 16 |
| 3. Untersuchung und Entwicklung der Elektrode..... | 19 |
| 3.1 Ausgangsstoffe | 19 |
| 3.2 Fertigung | 21 |
| 3.3 Elektrische DC-Leitfähigkeit..... | 24 |
| 3.4 Druckfestigkeit..... | 27 |
| 3.5 Morphologie und Mikrostrukturanalyse | 28 |
| 4. Elektrochemische Analysierung | 32 |
| 4.1 Herstellung des <i>Geobacter</i> -Nährmedium mit Fumarat..... | 32 |
| 4.2 Herstellung des <i>Geobacter</i> -Mediumohne Dinatriumfumarat | 33 |
| 4.3 Versuchsanordnung..... | 33 |
| 4.4 Kultivierung von <i>Geobacter sulfurreducens</i> und Durchführung der Tests | 35 |
| 4.5 Verwendete Chemikalien und Geräte | 36 |
| 4.6 Elektrodenmaterialien | 37 |
| 4.7 Auswertung der Tests | 37 |
| 4.8 Zusammenfassung..... | 42 |
| 5. Überführung in eine praktische Anwendung..... | 43 |
| 5.1 Bodenbasierte Mikrobielle Brennstoffzelle | 43 |
| 5.2 Serien- und Paralleleffekte | 47 |
| 5.3 Lösungen..... | 50 |
| 5.4 Energiegewinnung | 51 |
| 5.5 Weitere Anwendungsmöglichkeiten | 52 |
| 6. Zusammenfassung und Ausblick..... | 53 |
| 7. Literatur | 54 |
| 8. Anhang | 58 |

Kurzfassung

Mikrobielle Brennstoffzellen (MBZ) sind bioelektrochemische Systeme, die elektrochemisch aktive Mikroorganismen (EAMs) verwenden, um Strom aus organischen Stoffen als Brennstoffquelle zu erzeugen. EAMs werden häufig in verschiedenen Umgebungen wie Boden und Abwasser gefunden. Trotz ihrer Untersuchung seit über einem Jahrhundert, haben die geringe Leistung und die hohen Produktionskosten von MFCs ihre weit verbreitete Verwendung beschränkt. Der Einsatz von kostengünstigen mineralischen Baustoffen als Elektroden in MBZ hat jedoch das Potenzial, die Produktionskosten erheblich zu reduzieren und die Umsetzbarkeit von großskaligen MBZ-Anwendungen zu erhöhen.

In dieser Studie wurden Geopolymer (GP) Bindemittel als potenzielle Anodenmaterialien für MBZ untersucht. GP-Bindemittel besitzen eine überlegene Säurebeständigkeit und eine bessere Mikrobenkompatibilität im Vergleich zu konventionellen Zementbindemitteln und können auch verwendet werden, um leitfähige Additive einzubringen, um die Elektronen- und Iontransfer-Eigenschaften zu verbessern. GP-Graphit (GPG) und PC-Graphit (PCG) Komposite mit Graphitgehalten von 1-10 Vol.-% wurden hergestellt und charakterisiert. Der Perkolationsgrenze für die elektrische Leitfähigkeit bei den GPG- und PCG-Kompositen lag bei ungefähr 7 und 8 Vol.-%, beziehungsweise. GPG- und PCG-Komposite mit einem Graphitgehalt von 8-10 Vol.-% wurden als Anoden-Elektroden für die elektrochemischen Analysen am DECHEMA Forschungsinstitut ausgewählt und Graphit-Elektroden wurden als Referenzmaterial verwendet. *Geobacter sulfurreducens*, ein elektroaktives Organismus, wurde in den MBZ-Experimenten verwendet. Im Vergleich zu herkömmlichen Graphit-Anoden führten die Biofilme auf GPG-Komposit-Anoden zu vergleichbarer Stromproduktion, während die PCG-Komposite eine schlechte Leistung aufwiesen. Der höchste Mittelwert der gemessenen Stromdichten für GPG-Komposit-Anoden in MBZ betrug $380,4 \mu\text{A cm}^{-2}$. Im Allgemeinen ergaben sich die besten Ergebnisse bei Elektroden mit einem relativ niedrigen Ohm'schen Widerstand, insbesondere GPG Anode und Graphit.

Die Verwendung von nachhaltigen Geopolymer-Bindemitteln als günstige Elektrode Materialien in MBZ zeigte vielversprechende Ergebnisse, mit dem Potenzial, die Produktionskosten von MBZ erheblich zu reduzieren und die Umsetzbarkeit von großskaligen MBZ-Anwendungen zu erhöhen. Mikrobielle Brennstoffzellen, die aus mineralischen Materialien hergestellt werden, können genutzt werden, um Strom aus grünen Pflanzen und Boden sowie zur Behandlung von Abwasser, zur Produktion von Wasserstoff und Methan und in einer Vielzahl von Anwendungen zu erzeugen. Diese Art von Bio-Batterie aus mineralischen Materialien ist eine kosteneffiziente und langlebige Lösung mit großem praktischem Potenzial. Zusätzlich zu mikrobiellen Brennstoffzellen sollten in Zukunft auch Überlegungen angestellt werden, traditionelle Elektrodenmaterialien durch mineralische Materialien in wiederaufladbaren Batterien zu ersetzen, um Gebäude als alternative Option für die Stromspeicherung und -erzeugung zu nutzen.

Abstract

Microbial fuel cells (MFCs) are bioelectrochemical systems, that utilize electrochemically active microorganisms (EAMs) to generate electricity from organic matter as a fuel source. EAMs are commonly found in various environments such as soil and wastewater. Despite being studied for over a century, the low power output and high production costs of MFCs have limited their widespread use. However, the use of low-cost mineral building materials as electrodes in MFCs has the potential to greatly reduce production costs and increase the feasibility of large-scale MFC applications.

In this study, geopolymer (GP) binders were investigated as potential anode materials for MFCs. GP binders possess superior acid resistance and better microbial compatibility when compared to conventional cement binders, and can also be used to incorporate conductive additives to improve electron and ion transfer properties. GP-graphite (GPG) and PC-graphite (PCG) composites with graphite contents of 1-10 vol.% were prepared and characterized. The percolation threshold for electrical conductivity in the GPG and PCG composites was around 7 and 8 vol.% respectively. GPG and PCG composites with a graphite content of 8-10 vol.% were selected as anode electrodes for electrochemical analysis at DECHEMA Research Institute, and graphite electrodes were used as a reference material. *Geobacter sulfurreducens*, an electroactive organism, was used in the MFC experiments. In comparison to conventional graphite anodes, the biofilms on GPG composite anodes resulted in comparable current production, while the PCG composites exhibited poor performance. The highest mean value of current densities measured for GPG composite anodes in MFCs was $380.4 \mu\text{A cm}^{-2}$. In general, the most favourable results were obtained with electrodes possessing a relatively low ohmic resistance, specifically GPG composites and graphite.

The initial utilization of sustainable geopolymers as low-cost electrode binder materials in MFCs demonstrated promising results, with the potential to significantly decrease the production costs of MFCs and enhance the feasibility of large-scale MFC applications. Microbial fuel cells constructed from mineral materials can be utilized to generate electricity from green plants and soil, as well as to treat wastewater, produce hydrogen and methane, and have a wide range of applications. This type of bio-battery constructed from mineral materials is a low-cost and durable solution with significant practical potential. In addition to microbial fuel cells, future considerations should include replacing traditional electrode materials with mineral materials in rechargeable batteries, allowing buildings to serve as an alternative option for electricity storage and generation.

1. Einleitung

1.1 Ausgangssituation

Der weltweite Energieverbrauch, der die Weltwirtschaft antreibt, basiert immer noch hauptsächlich auf fossilen Brennstoffen. Zusammen mit der Globalisierung der Weltwirtschaft und der schnellen Entwicklung der kommerziellen Expansion hat der Fortschritt der menschlichen Gesellschaft immer mehr Komplikationen an die Oberfläche gebracht, darunter Wasserverschmutzung, Umweltschäden, Energieknappheit, Energieverteilung und ökologische Degradation. In den kommenden Jahrzehnten werden die Energiekosten allmählich die wirtschaftliche Entwicklung und den Lebensstil der Menschen steuern und in der Tat den Fortschritt der menschlichen Zivilisation beeinflussen, da Energie die Grundlage für das menschliche Überleben ist. Die fortgesetzte Nutzung fossiler Brennstoffe wird zur Emission großer Mengen an schädlichen Gasen wie CO₂, NO_x und Fluorkohlenwasserstoffen führen. Um weitere Lösungen für die Probleme der Energieknappheit und Umweltverschmutzung zu entwickeln, wird ständig nach neuen alternativen Energiequellen gesucht. Laut dem Energiebericht 2020 des Joint Research Centre (JRC) [1] der Europäischen Kommission wird der Primärenergiebedarf im Jahr 2020 mit ca. 14,8 Gtoe seinen Höhepunkt erreichen und von da an bis 2050 auf ca. 13,1 Gtoe sinken (siehe Abbildung 1). Die Umsetzung der Klimapolitik durch die Länder und die zunehmende Rolle neuer Technologien werden die zukünftige Entwicklung des Brennstoffmixes bestimmen. Von diesen werden erneuerbare Energiequellen wie Wasserkraft, Bioenergie, Solarenergie, Windkraft und Geothermie die am schnellsten wachsende Energiequelle sein und ihren Anteil am Primärenergiebedarf bis 2050 auf 59 % erhöhen.

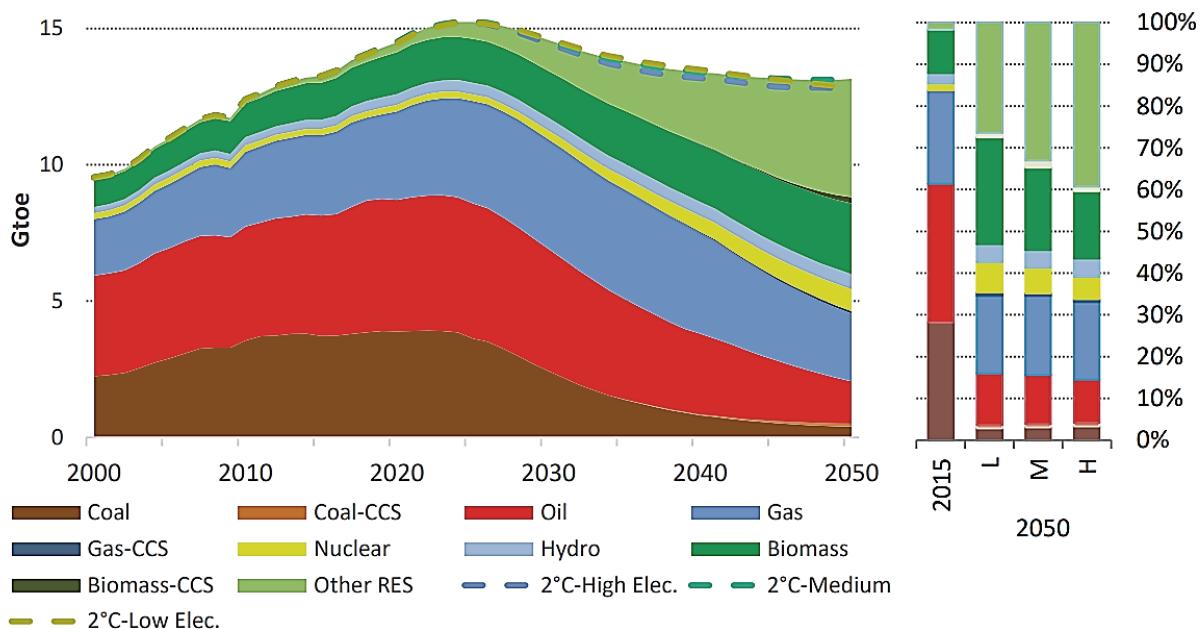


Abbildung 1: Weltprimärenergiebedarf nach Brennstoff 2000-2050, 2°C-Medium-Szenario (Quelle: Poles-JRC-Modell) [1]

Die meisten dieser erneuerbaren Energiequellen sind eng mit natürlichen Faktoren wie Standort, Lichtintensität und Klima verbunden. Die verschiedenen Technologien für erneuerbare Energien gedeihen bei steigendem Bedarf. Infolgedessen spielen sie eine immer wichtigere Rolle im heutigen Energiesystem. Neben der Verbesserung der bestehenden Technologien für erneuerbare Energien ist die Entwicklung neuer grüner Energiequellen ebenso wichtig.

In den letzten Jahren hat das bioelektrochemische System (BES) als aufstrebende Technologie zur effektiven Rückgewinnung von Energie (Strom, Methan, Wasserstoff usw.) und Ressourcen immer mehr Aufmerksamkeit auf sich gezogen und ist zu einem neuen Forschungs-Hotspot in den Bereichen Umweltwissenschaft und -technik, Mikrobiologie und Elektrochemie geworden und zeigt großes Entwicklungspotenzial. Die mikrobielle Brennstoffzelle (MBZ) ist eine der frühesten und bekanntesten Aspekte der BES, die die chemische Energie des Brennstoffs durch mikrobielle Katalyse direkt in elektrische Energie umwandeln kann. Als eine aufstrebende Energietechnologie hat sie ebenfalls ein großes Entwicklungspotenzial.

1.2 Motivation und Forschungsziel

Mikrobielle Brennstoffzellen sind um drei Größenordnungen weniger leistungsfähig als andere Brennstoffzellen, und dies ist der Hauptnachteil, der ihre Entwicklung begrenzt. Ein wirksames Mittel zur Umgehung dieses Nachteils ist die großflächige Stapelung von MBZ [2]. Allerdings wird dies wiederum mit einem schwer zu erreichenden Kostenaufwand verbunden. Das Thema Kosten ist der Hauptfaktor, der die großtechnische Anwendung von MBZ behindert. Selbst mit dem Aufkommen der membranlosen Einkammer-MBZ machen die Kosten für die Elektrode immer noch einen großen Teil der Gesamtkosten aus. Die Entwicklung von preiswerten Elektroden mit vergleichbarer Stromerzeugungseffizienz wird neue Möglichkeiten und Richtungen für die Entwicklung von MBZ eröffnen.

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens soll eine mineralische Anode für MBZ entwickelt werden. Bei MBZ handelt es sich um eine innovative Technologie zur nachhaltigen Energieerzeugung, die auf elektroaktiven Mikroorganismen basiert. Aufgrund ihres flexiblen Einsatzmöglichkeiten ist ihr ein großes Marktpotential zuzuschreiben. Beispielsweise sind die Anwendung für Vertical Greenings, lokale Ladestationen sowie Smart-Buildings mit mehreren interaktiven Funktionalitäten denkbar. Die Forschung auf dem Gebiet der MBZ konzentriert sich auf eine Fülle von Einzelaspekten. Beispiele sind die Mechanismen des Extrazellulären Elektronentransfers (EET), die Identifizierung elektroaktiver Bakterien, die Erweiterung des Produktspektrums oder die Optimierung von Reaktordesigns [3]. Die Leistung des bioelektrochemischen Systems beruht auf einer mikrobiellen Elektrode, bei der Elektronen zwischen einem abiotischen Elektrodenmaterial und dem Metabolismus von Mikroorganismen ausgetauscht werden. Im Vergleich zu konventionellen Elektroden für MBZ haben dreidimensionale, mineralische Verbundwerkstoffe nicht nur eine größere spezifische Oberfläche, sondern ermöglichen auch eine kostengünstige industrielle Herstellung.

Bevor mineralische Anoden zum Einsatz kommen, müssen allerdings noch zahlreiche Herausforderungen gelöst werden, wie z.B. die Sicherstellung einer ausreichenden Elektronentransferrate bei niedrigem Überpotential. So lässt sich über eine Maximierung der Bakteriedichte und eine gleichzeitige Minimierung des elektrischen Widerstands die Energieabgabe optimieren. Erreicht werden soll dieses Ziel mittels des Einsatzes spezieller mineralischer Bindemittel in Kombination mit hoch leitfähigen Zusatzstoffen. Der Fokus wurde dabei auf zwei verschiedene Aspekte gelegt:

- Die Entwicklung und Analyse der Gleichstrom (DC) elektrisch leitfähigen mehrphasigen porösen Baustoffe.
- MBZ mit *Geobacter sulfurreducens* wurden verwendet, um die Machbarkeit und Einflussfaktoren der Anode aus Baustoffen zu testen und zu verifizieren.

Das Erreichen dieser Ziele wird die Entwicklung von BES erheblich erleichtern und neue Wege für die technische Anwendung von MBZ aufzeigen.

2. Stand der Technik

2.1 Bioelektrochemische Systeme

BES sind eine aufstrebende Technologie zur Rückgewinnung von Biomasse-Energie, die komplexe Prozesse in der Materialwissenschaft, Mikrobiologie, Elektrochemie, Verfahrenstechnik usw. umfasst. BES hat zwei Hauptanwendungen, eine für die Stromerzeugung (z. B. MBZ) und die andere für die Ressourcenrückgewinnung (z. B. mikrobielle Elektrosynthese, MEC). Die Halbzellenreaktion an der Anode beinhaltet hauptsächlich die Erzeugung von Elektronen und H^+ durch die Einwirkung von stromproduzierenden Mikroorganismen (Exoelektrogene) zur Oxidation organischer Substanzen oder durch die Einwirkung von Wasserstoff und Sulfid, die selbst oxidiert werden, und die erzeugten Elektronen werden über die Anode und externe Kreisläufe zur Oberfläche der Kathodenelektrode geleitet. Auf der Kathodenseite erfährt der Elektronenakzeptor (Sauerstoff, H^+ oder andere reduzierende organische Stoffe) eine Reduktionsreaktion durch die synergistische Wirkung der von der Anode geleiteten Elektronen und H^+ . Eine Übersicht über die anodischen und kathodischen Reaktionen in einer BES ist in Abbildung 2 dargestellt.

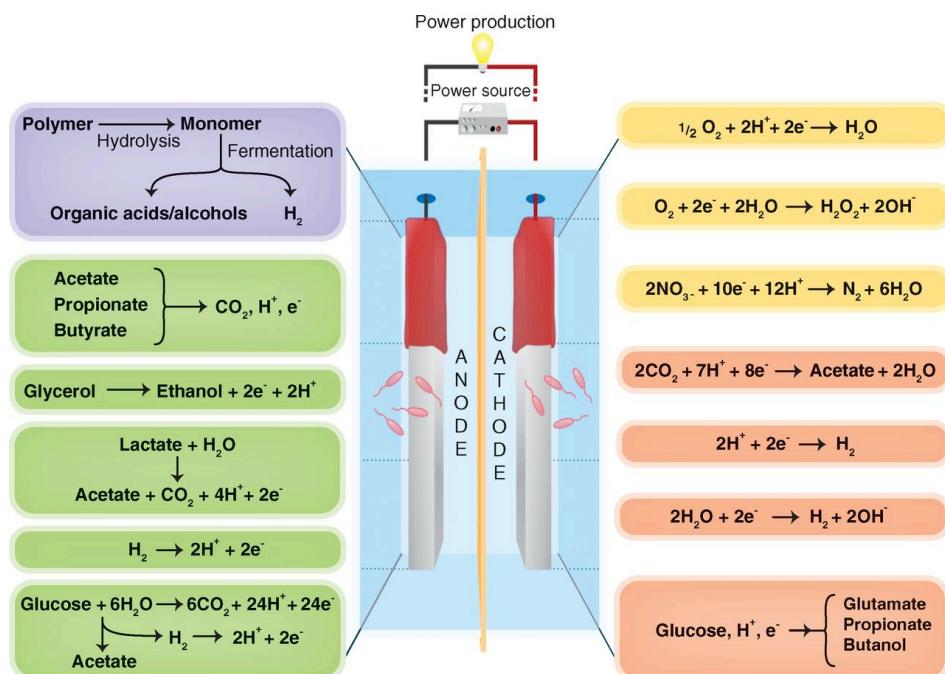


Abbildung 2: Übersicht über anodische und kathodische Reaktionen in einer BES [4]

Da im MBZ-System die Reduktionsreaktion von Sauerstoff an der Kathode höher ist als die Oxidationsreaktion an der Anode, ist der Elektronenfluss im externen Stromkreis oder der Stromfluss von der Kathode zur Anode eine spontane Reaktion ohne äußere Kraft. Im MEC-System ist das für die Reduktion von Wasserstoff erforderliche Potential negativ, so dass der Elektronenfluss im äußeren Stromkreis bzw. der Stromfluss von der Kathode zur Anode eine spontane Reaktion ohne äußere Kraft ist. Dies kann mit Hilfe einer angelegten Spannung erreicht werden, aber die Einführung einer angelegten Spannung erfordert eine bestimmte Menge an Energie [4].

2.1.1 Elektrochemisch aktive Mikroorganismen

Das Grundlegendste, was MBZ von anderen Brennstoffzellen unterscheidet, ist die Verwendung von Mikroorganismen als Katalysatoren, um den Anodenteil der Reaktion zu vervollständigen. Diese Mikroorganismen mit spezifischen Funktionen werden als elektrochemisch aktive Mikroorganismen (EAM) bezeichnet. Die Artenvielfalt der EAM ist hoch. Die bisher entdeckten Mikroorganismen mit extrazellulären Elektronentransportfähigkeiten (EET) sind Bakterien, Archaeen und Hefen. Bei den derzeit isolierten und bestätigten elektroaktiven Bakterien handelt es sich hauptsächlich um chemotaktische, heterotrophe,

gramnegative Bakterien [5]. Im Allgemeinen haben eisenreduzierende Bakterien die Fähigkeit des extrazellulären Elektronentransfers, wie *Desulfobulbus propionicus* [6], [7], *Shewanella putrefaciens* [8], *Geobacter metallireducens* [9] usw. *Geobacter* kann direkt Nanodrähte erzeugen [10]. Unter ihnen ist *G. sulfurreducens* der am besten untersuchte Stamm in Bezug auf den extrazellulären Elektronentransfer. In mikrobiellen elektrochemischen Systemen mit Essigsäure-Substrat verändert sich die Struktur der Gemeinschaft tendenziell in Richtung einer *Geobacter*-dominierten Population [11], was einer höheren Dichte des Ausgangstroms entspricht [12].

Reine mikrobielle Kulturen sind nützlich, um den Mechanismus des Elektronentransfers auf mikrobieller Ebene zu klären und die Komplexität von gemischten Gemeinschaften weiter zu reduzieren. Die meisten Mikroorganismen in der Natur sind jedoch Mischkulturen, ein symbiotisches System, das aus mehreren Mikroorganismen besteht. Eine Studie [13] zeigt, dass die Stromerzeugungskapazität und die Fähigkeit, sich an die komplexe Umgebung anzupassen, bei MBZ-Systemen, die aus reinen Mikrobenkulturen aufgebaut sind, geringer ist als bei Systemen, die aus gemischten Konsortien bestehen. Zukünftige Forschungstrends bei MBZ sollten sich auf die Kultursteuerung von Multistämmen zur Optimierung konzentrieren, nachdem der Mechanismus der Stromerzeugung durch reine Kulturen von Mikroorganismen ausreichend geklärt ist.

2.1.2 Extrazelluläre Elektronenübertragungsmechanismen

Das einheitlichere Verständnis über den Mechanismus des mikrobiellen extrazellulären Elektronentransfers ist, dass es zwei Mechanismen des mikrobiellen extrazellulären Elektronentransfers gibt: direkter Elektronentransfer (DET) und vermittelter Elektronentransfer (MET) oder indirekter Elektronentransfer (IET). Diese beiden Arten des Elektronentransfers schließen sich nicht gegenseitig aus, so dass ein Mikroorganismus beide Arten des Elektronentransfers haben kann (Abbildung 3) [14].

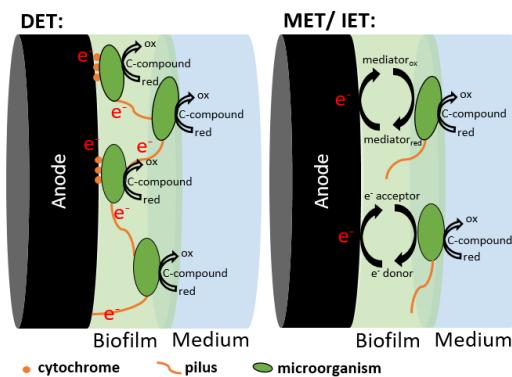


Abbildung 3: Verschiedene Mechanismen des extrazellulären Elektronentransfers: direkter Elektronentransfer (DET), vermittelter Elektronentransfer (MET) und indirekter Elektronentransfer (IET), modifiziert nach Sydow [14]

Direkter Elektronentransfer

In MBZ-Spezies können bestimmte EAM Elektronen direkt auf die Anode übertragen. Mikroorganismen wie *Geobacter* [15], [16], *Rhodoferax ferrireducens* [17] und *S. Putrefaciens* [8] sind zum direkten Elektronentransfer fähig. Diese Art des Elektronentransfers erfordert, dass die EAM eng mit der Oberfläche der Elektrode verbunden sind. Daher können die Mikroorganismen, die weit von der Oberfläche der Elektrode entfernt sind, bei der Bildung eines Biofilms diesen Elektronentransfer-Mechanismus nicht nutzen, um den EET zur Elektrode zu erreichen, und die Effizienz des Elektronentransfers wird gehemmt. Als Forscher *S. putrefaciens* als Modellstamm für EET verwendeten, fanden sie heraus, dass die Menge an EET mit der Biomasse der Elektrodenoberfläche und der Elektrodenfläche zusammenhängt, wobei eine höhere Biomasse der Elektrodenoberfläche und eine größere Elektrodenfläche mehr Strom sammeln [18]. Im Jahr 2003 entdeckten Bond Lovley et al. [15] zum ersten Mal, dass der Biofilm von *G. sulfurreducens* Elektronen auf Elektroden übertragen kann, ohne dass lösliche elektronische Zwischenprodukte vorhanden sind. Dies eröffnete ein neues Forschungsgebiet. Die hypothetischen "Nanodrähte" wurden auch durch Rasterkanalmikroskopie entdeckt, wo Biofilme, die "Nanodrähte" besitzen, deutlich beobachtet wurden, und es wurde angenommen, dass die Nanodrähte einen direkten Elektronentransfer zwischen den elektrochemisch aktiven Mikroorganismen und den Elektroden vermitteln [10], [19].

Indirekte Elektronenübertragung

Bei indirektem Kontakt zwischen dem Mikroorganismus und der Elektrode gibt es zwei Hauptwege, um Elektronen auf die Elektrode zu übertragen. Zum einen über das Medium, das von den Mikroorganismen selbst ausgeschieden wird [20]. Eine andere Möglichkeit, den Elektronentransfer zu erleichtern, ist durch chemisch synthetisierte Zusätze [21]. Der indirekte Elektronentransfer der Mikroorganismen ist vorteilhaft in Bezug auf eine hohe räumliche und zeitliche Ausbeute. Die EAM haben Zugang zu Mediumskomponenten ohne Diffusionsbeschränkung. Obwohl Studien gezeigt haben, dass viele mikrobielle Gemeinschaften die Fähigkeit haben, spontan Elektronentransfer-Zwischenprodukte abzusondern [22], haben kinetische Analysen gezeigt, dass diese Art der Abgabe immer noch die Rate des Elektronentransfers begrenzt und daher der direkte Elektronentransfer in Forschung und Anwendung bevorzugt wird [23].

2.1.3 Biofilm-Bildung

Bei mikrobiellen Brennstoffzellenarten sind die stromproduzierenden Mikroorganismen nicht homogen. Um in komplexen und sich verändernden Umgebungen zu überleben und sich zu vermehren, neigen sie dazu, in Gruppen zu leben, d. h. in Biofilmen, was die häufigste Wachstumsform von Mikroorganismen ist [24]. Die Anheftung von Mikroorganismen an eine Materialoberfläche und die Bildung eines Biofilms ist ein komplexer und dynamischer Prozess, der mit mehreren physiologischen Mechanismen gestaltet und von mehreren Faktoren beeinflusst wird. Die Bildung eines Biofilms kann im Allgemeinen in fünf Phasen unterteilt werden, nämlich: anfängliche Adhäsion von Zellen, Sekretion von extrazellulärer polymerer Substanz (EPS) zur Verstärkung der Adhäsion, Bildung von Mikrogemeinschaften, Reifung und Differenzierung der Biofilmstruktur und Dissipation von Zellen (Abbildung 4) [25], [26].

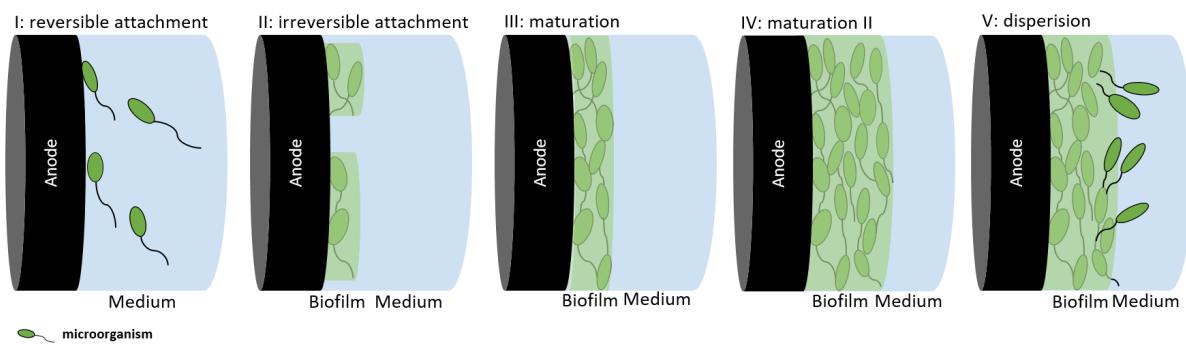


Abbildung 4: Schema der 5 Phasen der Biofilmentwicklung modifiziert nach Monroe [27]

Biofilme sind das Ergebnis von Wechselwirkungen zwischen Zellen und Materialoberflächen. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Materialoberfläche können das Adhäsionsverhalten von Zellen auf der Materialoberfläche und den nachfolgenden Membranbildungsprozess beeinflussen. Zu diesen Eigenschaften gehören insbesondere elektrostatische Wechselwirkungen und van-der-Waals-Kräfte zwischen Materialoberfläche und Zellen, Oberflächenenergie und Hydrophilie des Materials, morphologische Eigenschaften der Materialoberfläche wie Rauheit und morphologische Muster sowie funktionelle chemische Gruppenmodifikationen an der Materialoberfläche. [28]

Die ersten Wechselwirkungen, die auftreten, wenn sich eine Zelle einer Materialoberfläche nähert und Adhäsion entwickelt, sind elektrostatische Kräfte und van der Waals-Kräfte. Die Bestimmung des Zetapotenzials zeigt, dass die meisten bakteriellen Zelloberflächen negativ geladen sind [29], so dass Bakterien unter Einwirkung elektrostatischer Anziehung schnell und fest an positiv geladenen Materialien haften können. Die Benetzbarkeit der Materialoberfläche ist ein weiterer wichtiger Faktor, der das Adhäsionsverhalten von Bakterienzellen beeinflusst. Die Wechselwirkung zwischen der hydrophoben Gruppe auf der Oberfläche des Materials und der hydrophoben Gruppe auf der Zelloberfläche kann die Adhäsion verstärken [30]. Zahlreiche Studien haben gezeigt, dass Oberflächenrauhigkeit und morphologische Muster von Materialien wichtige Auswirkungen auf die bakterielle Adhäsion und Biofilmbildung haben [31], [32]. Es wird angenommen, dass die Oberflächenrauhigkeit im Nanometer- und Mikrometerbereich die Zelladhäsion verbessert, indem sie die Kontaktfläche zwischen der Zelle und der Oberfläche des Materials vergrößert [33] und die hydrodynamische Scherkraft auf die Zelle im Strömungsfeld verringert [34]. Andererseits verändert die Rauheit die Oberflächenenergie und die Hydrophilie des Materials und beeinflusst damit die Zelladhäsion.

[35]. Darüber hinaus kann die anfängliche Adhäsion von Mikroorganismen und die Bildung von Biofilmen durch die Veränderung der chemischen Eigenschaften der Materialoberfläche gesteuert werden. Zu den wichtigsten Methoden der chemischen Oberflächenmodifikation (Modifikation) gehören die kovalente Modifikation, die nicht-kovalente Modifikation, die kontrollierte Freisetzung von kleinen Molekülen und der Abbau von Polymeroberflächen [36]. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Anodenoberfläche sind eng mit dem Zustand der mikrobiellen Membranbildung verbunden. Guo [28] fasste die Auswirkungen der Materialoberflächen (Chemie und Topographie) auf die Elektrodeneigenschaften und die mikrobielle Elektrokatalyse in bioelektrochemischen Systemen zusammen (Abbildung 5).

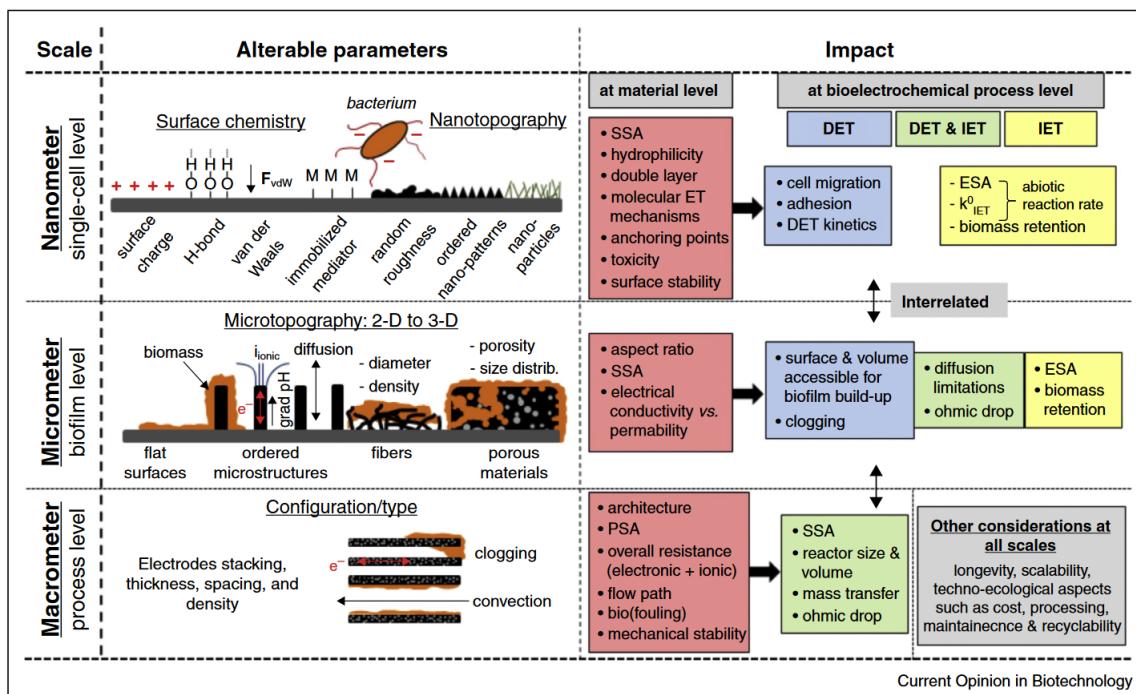


Abbildung 5: Ein Überblick über den Einfluss von Materialoberflächen (Chemie und Topographie) auf die Elektrodeneigenschaften und die mikrobielle Elektrokatalyse in bioelektrochemischen Systemen. [28]

Die Untersuchung von Biofilmen erfolgt üblicherweise in zwei Dimensionen. Wenn die Elektrode ein poröses Material ist, hat die Größe der Öffnung der dreidimensionalen Elektrode ebenfalls einen direkten Einfluss auf die Bildung des Biofilms und die elektrische Produktionsleistung der MBZ, wenn die Oberflächenpezifität des Materials unverändert bleibt. Allerdings hatten die berichteten porösen Anoden entweder zu große ($> 500 \mu\text{m}$) [37], [38] oder zu kleine Poren ($< 10 \mu\text{m}$) [39] aufgrund der nicht kontrollierbaren Herstellungsmethoden. Bian [39] untersuchte die Auswirkung der Porengröße auf die Stromerzeugungsleistung von mikrobiellen Brennstoffzellen durch 3D-Druck der Anoden (Abbildung 6). Ren [40] untersuchte auch die Dicke des Biofilms, wobei der Biofilm von *Geobacter* nur $20\text{-}40\mu\text{m}$ dick war, während die dreidimensionale Graphenanode (mit einem Abstand von $100\mu\text{m}$) nur $20\text{-}40 \mu\text{m}$ dick war. - $200 \mu\text{m}$), und Biofilme können bis zu $150\text{-}200 \mu\text{m}$ dick sein.

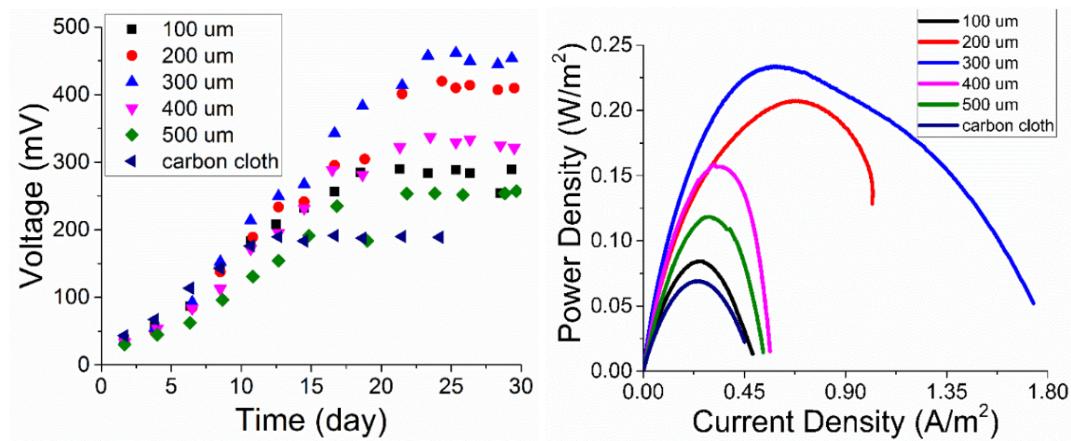


Abbildung 6: Spannungserzeugung (links) und die Leistungsdichtekurven (rechts) von MBZ mit 3D-PCP-Anoden mit Porengrößen von 100um-500um und mit einer Kohlenstoffgewebeanode [39]

2.2 Mikrobielle Brennstoffzellen

Die Entwicklung der MBZ lässt sich bis ins Jahr 1910 zurückverfolgen. Der britische Botaniker Potter [41] verwendete Platin als Elektrode, gab es in das Kulturmedium von *E. coli* oder gewöhnlicher Hefe und erzeugte eine Leerlaufspannung von 0,33-0,5 V und einen Strom von 0,2 mA, womit die Forschung zur mikrobiellen Brennstoffzelle begann. Im Jahr 1931 erweiterte Cohen [42] diese Beobachtungen, indem er zeigte, dass *Bacillus subtilis* und *Proteus vulgaris* ebenfalls als elektrochemische Halbzellen agierten und elektrische Ströme erzeugten. 1962 konstruierten Rohrback et al. [43] die erste MBZ zur Stromerzeugung durch Glukosefermentation mit *Clostridium butyricum* als Inokulum. Anschließend verwendeten Professor Cohen [44] und andere an der Universität Cambridge mikrobielle Zellen, um einen Batteriestapel mit einer Ausgangsspannung von mehr als 35 V zu bauen. Nach den 1980er Jahren hat die weit verbreitete Verwendung von elektronischen Transfer-Zwischenprodukten die Ausgangsleistung der MBZ stark verbessert, so dass die Verwendung als Stromversorgungssystem mit geringer Leistung möglich wurde. Im Jahr 1984 verbesserten Delaney et al. [45] mikrobielle Brennstoffzellen und validierten mikrobielle Brennstoffzellensysteme unter Verwendung einer Vielzahl MBZ und Zwischenprodukten, von denen experimentell gezeigt wurde, dass sie sowohl die Elektronentransferrate als auch die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen. Im 21. Jahrhundert haben die Arbeiten von Bond et al. [46] über die Fähigkeit von Mikroorganismen, Elektronen direkt auf Festelektrodenrezeptoren zu übertragen, MBZ schnell zu einem neuen Hotspot in der Umweltschutzforschung gemacht. Im Jahr 2001 nutzten Min et al. [47] MBZ, um Energie direkt aus mikroskopisch kleinen Wasserpflanzen, wie z. B. Algen, zu gewinnen, die als pflanzliche mikrobielle Brennstoffzellen (PMBCs) bekannt sind. Im Jahr 2004 konstruierten Liu et al. [48] erfolgreich eine intermediär-freie Protonenaustauschmembran-MBZ mit einer maximalen Ausgangsleistung von 494 mW/m², was sofort die Aufmerksamkeit von mehr Menschen auf die MBZ lenkte. Im Jahr 2005 berichteten Lovley et al. [10] über die Entdeckung, dass das *Bacillus subtilis* "Nanodrähte" produziert, die Elektronen übertragen. In der Folge wurden spezifischere Typen von Brennstoffzellen entwickelt. Im Jahr 2008 berichteten Leonard et al. [49] über den Einsatz von MBZ zur Stromversorgung von Wetterbojen, das erste in der Literatur beschriebene Beispiel einer MBZ-Anwendung. Die Begeisterung für die MBZ-Technologie wurde durch einen Bakterienstamm namens *Geobacter sulfurreducens KN400* noch weiter vorangetrieben, der in der Lage ist, hohe elektrische Ströme im System zu erzeugen [50]. Da der Boden von Natur aus viele verschiedene Mikroorganismen enthält, darunter elektrogene Bakterien, die für MBZ benötigt werden, und Bakterien, die reich an komplexen Zuckern und anderen Nährstoffen sind, entwickelten Liao et al. [51] die bodenbasierte mikrobielle Brennstoffzelle.

MBZ ist eine spezielle Art der Brennstoffzelle. Zusätzlich zu den Eigenschaften des hohen Wirkungsgrades und der Umweltfreundlichkeit kann die MBZ alle Arten von organischen Materialien, die von Mikroorganismen abgebaut werden können, als Brennstoff verwenden. Diese organischen Materialien kommen häufig in der Natur vor, z.B. Erde, Meeresschlamm und sogar Abwasser enthalten eine Menge organischer Materialien und stromproduzierender Mikroorganismen. Obwohl das Produkt noch verbessert wird und noch nicht in die kommerzielle Produktion gegangen ist, hat es eine große Zukunft. Mit der zunehmenden Reife der Technologie, der Kostenreduzierung und der Verbesserung des Mechanismus wird die MBZ mehr und mehr Aufmerksamkeit auf sich ziehen. Basierend auf der Forschung und Entwicklung der Bioelektrochemie und Biosensoren, sowie der Tiefe der modifizierten Elektrode und der Nanowissenschaftsforschung, wird die Forschung der MBZ schneller entwickelt werden. Beispiele für mikrobielle elektrochemische Technologien

(MET) sind Abwasserbehandlung gekoppelt mit Stromerzeugung, Bioremediation, Ressourcenrückgewinnung, Biosensorik und die Produktion von wertvollen Chemikalien aus CO₂ [4]. Die aktuelle Forschung zu MBZ konzentriert sich jedoch hauptsächlich auf drei Aspekte: Energiegewinnung, Brennstofferzeugung, Abwasserbehandlung und Bioremediation, wie in Abbildung 7 dargestellt.

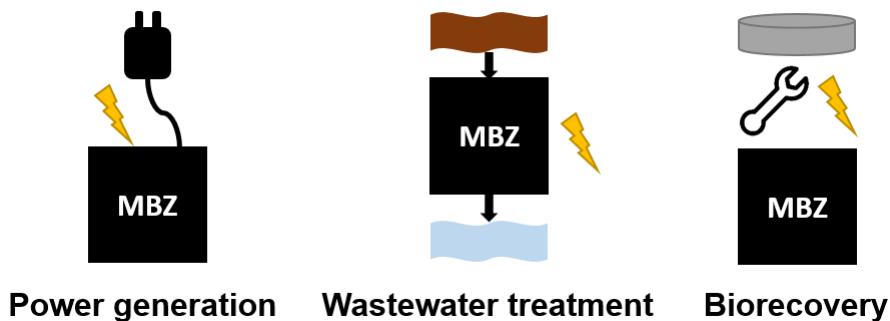


Abbildung 7: Anwendung von MBZ

Konventionelle MBZ bestehen in der Regel aus zwei Kammern, einer anaeroben Anodenkammer und einer sauerstoffzehrenden Kathodenkammer, deren Prinzip und das physikalische Schema einer mikrobiellen Zweiflaschen-Brennstoffzelle in Abbildung 8 dargestellt sind. In der Anodenkammer werden durch die Nährstoffe in der Anodenflüssigkeit direkt Elektronen, Protonen und Metaboliten durch die Einwirkung von Mikroorganismen erzeugt, und die Elektronen werden durch Carrier auf die Elektrodenoberfläche übertragen. Elektronen gelangen über einen externen Kreislauf an die Kathode, und Protonen wandern durch die Lösung über die Protonenaustauschmembran (PEM) zur Kathode. An der Kathodenoberfläche verbinden sich Stoffe im oxidierten Zustand (z. B. O₂) mit den von der Anode übertragenen Protonen und Elektronen zu Wasser [52]. Das Grundprinzip der MBZ ist, dass die Kathode und die Anode die Energiezentren der MBZ sind und die elektrische Energie, die von der MBZ abgegeben wird, aus den Redoxreaktionen stammt, die an der Kathode und der Anode stattfinden. Die Reaktionsgleichung von Anode und Kathode ist in Gleichung (2-1) und Gleichung (2-2) dargestellt.

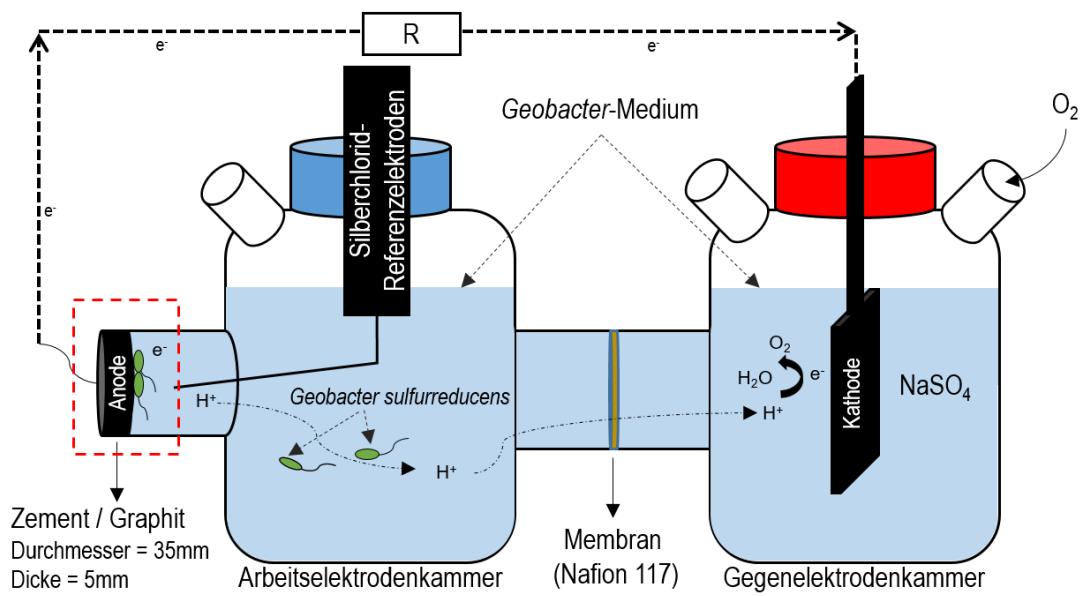
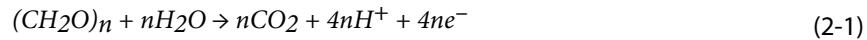


Abbildung 8: Schematische Darstellung der mikrobiellen Brennstoffzelle

Anodische Halbreaktion:



Kathodische Halbreaktion:



2.2.1 MBZ-Einrichtung und Konfiguration

Es gibt verschiedene Konfigurationen von MBZ, und ein gutes Konfigurationsdesign kann den Innenwiderstand des Reaktors reduzieren und eine hohe Ausgangsleistung erzielen. Derzeit gibt es hauptsächlich zwei Typen: Zweikammertyp und Einkammertyp. Der Hauptunterschied zwischen ihnen ist die Kontaktfläche zwischen Kathode und Anode und ob sie durch eine Ionenaustauschmembran getrennt sind. In der frühen MBZ-Forschung lag das Hauptaugenmerk auf der Zweikammer-MBZ (auch bekannt als H-Zelle, siehe Abbildung 8). Die Zweikammer-MBZ hat eine gute Luftdichtigkeit und die Anode wird nicht leicht von der Kathode beeinflusst. Sie wird häufig für die Abtrennung von stromproduzierenden Mikroorganismen und die Untersuchung der stromproduzierenden Leistung von reinen Bakterien verwendet [46]. Aufgrund der kleinen Fläche der Membran in der Mitte ist der Innenwiderstand jedoch groß, so dass die Leistung der Stromerzeugung begrenzt ist. Um den Innenwiderstand des Reaktors zu verringern, verwendete Rabaey [22] eine quadratische Kathoden- und Anodenkammer, wodurch die Fläche der mittleren Ionenaustauschmembran effektiv vergrößert wurde. Um die Kontaktfläche zwischen den beiden Polen weiter zu vergrößern, entwarf Rabaey [53] außerdem eine tonnenförmige Zweikammer-MBZ mit einem zentralen Zylinder für die Anode und einem äußeren Zylinder für die Kathode. Liu und Logan [48] schlugen zuerst eine Einkammer-Luft-MBZ mit nur einer Kammer und Kohlepapierkathoden und -anoden auf beiden Seiten des MBZ-Reaktors vor. Die Einkammer-MBZ hat offenbar nur die Anodenkammer und kein Trennmaterial für die Ionenaustauschmembran. Die Trennung der Kathoden- und Anodenkammern wird durch Elektrolyte innerhalb der Elektrodenkammer erreicht. Luftsauerstoff gelangt durch Diffusion in die MBZ und wird dort zu Wasser als Elektronenakzeptor reduziert. Die Hauptkonfigurationen sind in der Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Konfigurationen von MBZ

| | | | |
|-------------------|--|--|--|
| Zweikammer | | | |
| Einkammer | | | |

Für großflächige Anwendungen von MBZs ist die ideale Konfiguration die Einkammer-Luft-Kathoden-MBZ. Einkammer-Luftkathoden-MBZ bieten die folgenden Vorteile:

- keine Notwendigkeit für eine aktive Belüftung, verglichen mit Zweikammer-MBZ, was den Energieverbrauch, die Bau- und Betriebskosten stark reduziert
- Der Kathodenreaktant ist Sauerstoff.
- Keine Ionenaustauschmembranen, was die Kosten deutlich reduziert
- Das Kathodenprodukt ist Wasser, sauber und nicht verunreinigt
- einfache Struktur, daher gute Anwendungsmöglichkeiten in der Zukunft.

2.2 Herausforderungen

Mikrobielle Brennstoffzellen befinden sich seit fast 100 Jahren in der Entwicklung. Allerdings steckt diese Technologie noch im Forschungsstadium fest. Die Hauptfaktoren, die die Entwicklung von mikrobiellen Brennstoffzellen einschränken, lassen sich in zwei Aspekte unterteilen: zum einen der technische Engpass für eine einzelne MBZ und zum anderen die verschiedenen Probleme, die bei der Anwendung von großtechnischen MBZ-Systemen zu bewältigen sind.

Bei einer einzelnen MBZ ist ein einfacher struktureller Aufbau und die Fähigkeit, die Einschränkungen der effektiven Wirkungsfläche zu überwinden, ein Schlüsselfaktor. Einerseits können großflächige Elektroden verwendet werden, um die effektive Kontaktfläche zu vergrößern. Andererseits können effektive Lösungen für die Aufstandsfläche gefunden werden. Neben der effektiven Fläche sind auch die Kosten für eine einzelne Zelle ein heikles Thema. Bestehende Elektroden, wie Kupfer oder Edelstahl, sind nicht ohne weiteres zu einem so niedrigen Preis erhältlich. Bisherige MBZ hatten sehr teure Separatoren, aber der Einsatz von membranfreien MBZ ist eine radikale Lösung für dieses Problem. Die Probleme mit membranfreien MBZ müssen jedoch durch ein subtiles strukturelles Design überwunden werden. Die Verringerung des Energieverlustes einer einzelnen MBZ kann auch ihre Effizienz in Bezug auf die Stromerzeugung verbessern. Auch dies ist eine wichtige Richtung für die zukünftige Entwicklung.

Da eine einzelne MBZ sehr wenig Strom erzeugt, ist die einzige mögliche Anwendung ein MBZ-System mit mehreren angeschlossenen MBZ. Dabei stellt sich jedoch die Frage, wie die Verbindungen hergestellt werden und wie hoch der Energieverlust im Gesamtsystem ist. Ebenso schwankt die Leistungsabgabe des Gesamtsystems mit dem Zustand der MBZ aufgrund der Instabilität der verwendeten Mikroorganismen. Dies erfordert ein intelligentes Mittel zur Koordination, um die verschiedenen Probleme zu überwinden, die bei der Anwendung des MBZ-Systems auftreten können.

2.3 In MBZ verwendete Elektrodenmaterialien

Die Anode einer mikrobiellen Brennstoffzelle ist ihre wichtigste Komponente. Die mikrobielle Anhaftung, die Biofilmbildung, die Protonen- und Elektronenproduktion und -übertragung finden alle im Anodenbereich statt und wirken sich direkt auf die Leistung der mikrobiellen Brennstoffzelle aus. Die notwendigen Bedingungen für das Anodenmaterial sind hohe Leitfähigkeit, nicht korrosiv, hohe Oberfläche, hohe Porosität, ausgezeichnete Biokompatibilität, niedrige Kosten, einfache Herstellung und Skalierbarkeit [28]. Es ist wichtig zu beachten, dass es viele Faktoren gibt, die die mikrobielle Stromerzeugung beeinflussen, angefangen von der Mikrobenart, der Elektrodenleistung und dem Elektrolyten, den Testmethoden und der Temperatur, die die endgültige Leistung der MBZ beeinflussen können.

Da es keine einheitlichen Standards gibt, sind die in der Literatur genannten Leistungen von mikrobiellen Brennstoffzellen schwer zu vergleichen. Daher werden diese Daten, obwohl sie für die Entwicklung von Anoden für MBZ nur von begrenztem Nutzen sind, scharf referenziert: Die Stromerzeugungsleistung von dreidimensionalen Elektrodenmaterialien ist im Allgemeinen besser als die von zweidimensionalen Elektrodenmaterialien, und der ohmsche Widerstand und die große spezifische Oberfläche von Anodenmaterialien sind der Schlüssel zur Verbesserung der Leistung von MBZ. In diesem Abschnitt wird eine umfassende Analyse der Leistung der einzelnen Anodenmaterialien zum jetzigen Zeitpunkt und der Methoden zur Steigerung der Gesamtausgangsleistung der Brennstoffzelle durch Modifikation der Anodenmaterialien gegeben.

2.3.1 Grundlegende Elektrodenmaterialien

Die aktuelle Forschung zu MBZ ist am umfangreichsten, wenn es um Materialien auf Kohlenstoffbasis geht, einschließlich Graphitstäben, Kohlebürsten, Kohletuch, Kohlepapier, Kohlefilzen und netzförmigen Glaselektroden für RVC [54]. Logan [55] konstruierte MBZ mit Kohlebürste und Kohlepapier als Anoden unter den gleichen Bedingungen, und die Leistungsausbeute des ersten war viermal höher als die des letzten mit 2400 mW/m^2 gegenüber 600 mW/m^2 , welches derzeit das bessere Anodenmaterial ist. Dieser große Unterschied liegt in der Umstellung von 2D- auf 3D-Elektroden. Metallische Materialien haben eine bessere elektrische Leitfähigkeit im Vergleich zu kohlenstoffbasierten Materialien. Dennoch werden sie in MBZ-Systemen viel seltener eingesetzt. Das liegt daran, dass die meisten metallischen Materialien nicht die Anforderungen an die Korrosionsbeständigkeit von Anodenmaterialien erfüllen. Daher werden die meisten

metallischen Anoden aus Edelstahl und Titan hergestellt. Ein weiterer Nachteil metallischer Anoden ist, dass die Oberfläche in der Regel glatt ist, was die Anlagerung von stromproduzierenden Mikroorganismen und die Bildung von Biofilmen nicht begünstigt. Folglich haben MBZ mit Metallanoden in der Regel eine geringere Stromproduktion als MBZ mit Kohlenstoffanoden [56].

Neben der breiten Palette an kohlenstoff- und metallbasierten Materialien erforschen die Wissenschaftler auch neue Anodenmaterialien wie Kohlenstoff-Nanomaterialien, Keramiken, leitfähige Polymere und Verbundwerkstoffe. Massazza [57] stellte mit Hilfe von Rurabuyn-Suboxen und der Ice-Templating-Technik keramische Elektroden mit 88% Porosität her, die mit *Geobacter sulfurreducens* als elektrisch produktivem Mikroorganismus hergestellt wurden. Die Stromdichte der MBZ, die mit *Geobacter sulfurreducens* als stromproduzierendem Mikroorganismus hergestellt wurden, erreichte $128,7 \text{ A/m}^2$, was eine der bisher leistungsstärksten Elektroden ist. Die Vergleichbarkeit zwischen den verschiedenen Elektroden ist aufgrund der unterschiedlichen Testmethoden der jeweiligen MBZ in der Literatur, der Verwendung der ladungsproduzierenden Mikroorganismen und anderer Faktoren nicht sehr stark. Wenn man jedoch die in der Literatur berichteten Zelleistungen zusammenfasst, kann man dennoch intuitiv erkennen, welche Art von Elektrodenmaterial die bessere Stromproduktion und Anwendungsperspektive hat. Wie in der Abbildung 9 gezeigt, ist die dreidimensionale poröse Elektrode die beste strukturelle Morphologie für die Elektrode. Auf dieser Basis kann die beste MBZ-Anode hergestellt werden, indem man die Porenstruktur weiter optimiert und die Leitfähigkeit des Materials verbessert.

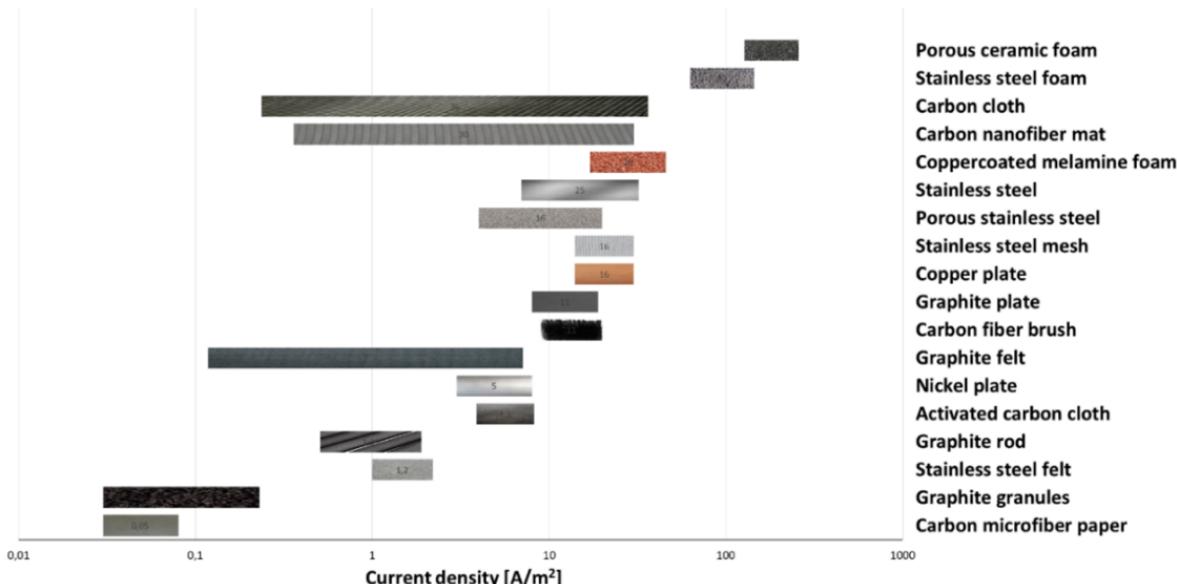


Abbildung 9: Vergleich der aktuellen Stand der Technik – Elektroden

2.3.2 Verbesserungen der Anodenleistung

Nach dem Kennenlernen der Mechanismen, die die Anodenleistung beeinflussen, soll die künstliche Modifikation und Optimierung des Anodenmaterials zu einem weiteren Durchbruch bei der Verbesserung der elektrischen Leistung der MBZ-Produktion führen. Der Grundgedanke hinter diesen Methoden ist, die Biofilmbildung zu fördern und/oder die Elektronentransportdynamik zu verbessern [58]. Durch die Einbeziehung von Metall-Modifikationen, Kohlenstoff-Nanomaterial-Modifikationen, leitfähigen Polymer-Modifikationen und Kohlenstoff-Nanomaterial/Polymer-Komplex-Modifikationen zur Reduzierung des Aktivierungsüberpotentials der Anode wird der Aktivierungsverlust der Anode drastisch reduziert. Es gibt zwei Hauptmethoden zur Verbesserung der Eigenschaften von Anodenmaterialien. Die eine ist die Modifikation mit chemischen Mitteln. Die andere ist die Modifikation mit anderen Materialien.

In Bezug auf die Gründe für die Verbesserung der Fähigkeit der MBZ, Strom zu produzieren, zielen alle Modifikationsmethoden darauf ab, die effektive Oberfläche der Anode zu vergrößern und die Anhaftung von Mikroorganismen zu erhöhen. Das macht die Brennstoffzelle so grundlegend. Die chemische Modifikation erhöht hauptsächlich die Anhaftung von Mikroorganismen, indem Mikroorganismen verwendet werden, die eine negative Ladung aufweisen. Sie vergrößert auch indirekt die Oberfläche des Anodenmaterials. Im

Vergleich zur chemischen Modifikation ist die Gesamtverbesserung der Stromerzeugungsleistung der mikrobiellen Brennstoffzelle durch die Modifikation anderer nano-leitender Materialien größer. Dies ist auf die Anbringung der Nanomaterialien zurückzuführen, die die effektive Oberfläche der Anode deutlich vergrößert. Alle diese Nano-Kohlenstoff-basierten Materialien haben eine gute Biokompatibilität, so dass der Modifikationseffekt auf die MBZ-Anode deutlicher ist.

3. Untersuchung und Entwicklung der Elektrode

Alle in den folgenden Kapiteln beschriebenen Versuche wurden im vollklimatisierten Mörtellabor des Fachgebiets Werkstoffe des Bauwesens an der TU Darmstadt durchgeführt. Die Umgebungsbedingungen wurden bei 20°C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit gehalten. Die Aushärtung und Lagerung der einzelnen Proben erfolgte generell überdacht unter den gleichen klimatischen Bedingungen.

In Kapitel 3 werden die einzelnen Komponenten der eigenständigen Baustoffsysteme OPC-Graphitkleber und GP-Graphitkleber beschrieben und auf ihre physikalischen Eigenschaften hin untersucht. Neben der Untersuchung der Einzelkomponenten werden die Baustoffsysteme als Verbundwerkstoffe, bestehend aus ihren Einzelkomponenten, beschrieben und die experimentelle Ermittlung ihrer elektrischen und mechanischen Materialkennwerte dargestellt.

3.1 Ausgangsstoffe

3.1.1 Zement

Für die Durchführung der experimentellen Versuchsreihen wurde zunächst ein handelsüblicher Portlandzement CEM I 42,5 N (HeidelbergCement AG, Deutschland), nach DIN EN 197-1, verwendet. Dabei handelt es sich um einen reinen Portlandzement CEM I der Festigkeitsklasse 42,5, was einer Normfestigkeit (Bestimmung nach DIN EN 196-1:2016-11) von mindestens 42,5 N/mm² nach 28 Tagen entspricht. Dieser besteht aus Portlandzementklinker und Sulfatträger, der als Erstarrungsregler benötigt wird. Die Zusammensetzung ist in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung von CEM I 42,5 N

| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | K ₂ O | Na ₂ O | SO ₃ | Other | LOI |
|--------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|-------------------|-----------------|-------|------|
| CEM I 42.5 N | 46.0 | 39.6 | 10.0 | 0.2 | 2.0 | 1.0 | 1.2 | 2.44 | 0.48 | 1.39 |

3.1.2 Geopolymer

Geopolymer, ein neues umweltfreundliches anorganisches amorphes Polymermaterial, über das 1978 von Professor Joseph Davidovits [59] in Frankreich berichtet wurde, ist ein Alumosilikat-Polymer mit einer dreidimensionalen Netzstruktur, die durch die Kondensation von Alumosilikat-Mineralien oder festen Abfällen in Mischung mit einem Alkali-Initiator gebildet wird. Geopolymere sind anorganische Bindemittel, die aufgrund ihres typischen Aluminosilikat-Netzwerks eine hohe Säurebeständigkeit aufweisen [60]. Es wurde ein industrielles Metakaolin Metaver® R (NEWCHEM, Schweiz) verwendet. Die Oxidmassenanteil-Zusammensetzung dieses Metakaolins ist in Tabelle 3 aufgeführt. Als alkalischer Aktivator wurde ein industrielles Glaswasser (Geosil 14515) mit einem molaren SiO₂/K₂O-Verhältnis von 1,5, einem Feststoffgehalt von 45%, einer Dichte von 1,51g/cm³ und einem pH-Wert von 13,5 verwendet [61].

Tabelle 3: Chemische Zusammensetzung von Metakaolin

| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | K ₂ O | Na ₂ O | Ti ₂ O | Other |
|------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|-------------------|-------------------|-------|
| Metakaolin | 67 | 27 | 2.4 | 0.8 | 0.2 | 0.2 | 0.1 | 1.4 | 0.9 |

3.1.3 Graphit

Graphit ist ein idealer leitfähiger Füllstoff aufgrund seiner hohen Leitfähigkeit und seines relativ niedrigen Preises. Der verwendete Graphit ist MECHANO-LUBE® 1(H.C. Carbon GmbH, Deutschland). Es handelt sich um einen hochreinen, speziell gemahlenen Naturgraphit. Durch seine spezielle Partikelform ist dieser Graphit besonders als Gleitmittel geeignet. Dies führt auch direkt zum Gelsystem des Mischgraphits und der Abnahme der Gesamtfestigkeit. Die Abbildung 10 unten zeigt elektronenmikroskopische Rastermikroskopie-Aufnahmen dieses Graphits in verschiedenen Maßstäben. Der natürliche Graphit besteht hauptsächlich aus feinflockigem Graphit. Obwohl dies die mechanischen Eigenschaften des gesamten Geliermaterials verringert, ist der Graphit

kostengünstig und die kleinere Teilchengröße erleichtert die Bildung eines hochwertigen leitfähigen Netzwerks. Daher ist es das hochwertige Füllmaterial für die Herstellung von leitfähigen Gelermitteln.

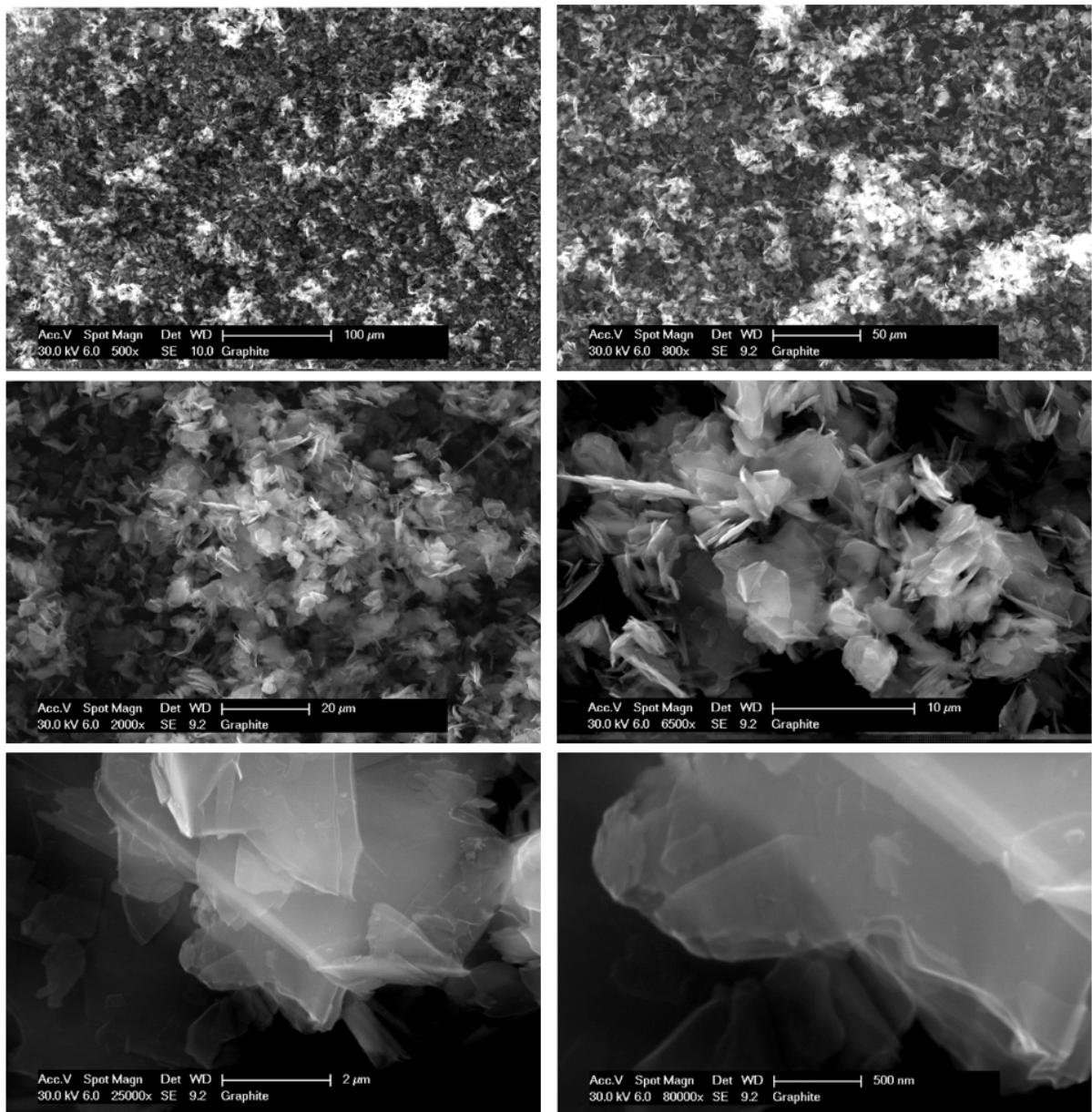


Abbildung 10: SEM-Bild von Graphit

Der Graphit wurde mit einer manuellen hydraulischen Presse von Specac zu Rohplatten mit einem Durchmesser von 13 mm gepresst und der spezifische Widerstand des Graphits wurde mit einem Keithley 2700 Datenerfassungsgerät gemessen. Jede Probe wurde 3 Mal wiederholt und der Mittelwert des gemessenen Graphitwiderstandes gebildet. Die Testergebnisse waren wie folgt (siehe Tabelle 4):

Tabelle 4: Die elektrischen Eigenschaften von Graphit

| Graphite Nr. | d [m] | A [m ²] | L [m] | R [Ω] | Electrical conductivity [S/m] | Averaged [S/m] |
|--------------|-------|-------------------------|--------|-------|-------------------------------|----------------|
| 1 | 0,013 | 1,33 x 10 ⁻⁴ | 0,0085 | 0,34 | 188,349 | |
| 2 | 0,013 | 1,33 x 10 ⁻⁴ | 0,012 | 0,57 | 158,610 | |
| 3 | 0,013 | 1,33 x 10 ⁻⁴ | 0,007 | 0,26 | 202,837 | 183,265 |

3.1.4 Dispergiermittels

Graphit ist hydrophob und negativ geladen. Wenn Graphit mit Wasser gemischt wird, berühren sich die feste Oberfläche und die Flüssigkeit, die ursprüngliche Fest-Gas-Grenzfläche verschwindet und bildet eine neue Fest-Flüssig-Grenzfläche. Normalerweise werden polare Feststoffe leicht von polaren Flüssigkeiten benetzt, unpolare Feststoffe werden nicht leicht von polaren Flüssigkeiten benetzt. Da Graphit ein unpolarer Feststoff ist, lässt er sich nur schwer in polarem Wasser dispergieren und aggregiert normalerweise oder schwimmt auf der Oberfläche von Flüssigkeiten. Selbst durch Röhren ist es nicht einfach, den Graphit gleichmäßig im System zu dispergieren. Die Zugabe eines Dispergiermittels ist eine einfache und effektive Möglichkeit, den Graphit gleichmäßig zu verteilen. PCE (Sika®ViscoCrete®-20 Gold) ist ein in der Zementindustrie häufig verwendetes Wasserreduktionsmittel, dessen Hauptbestandteil Polycarbonsäure ebenfalls ein effizientes anionisches Dispergiermittel ist.

3.2 Fertigung

3.2.1 Schalung

Es gibt drei Haupttypen von Formen, die bei der Herstellung von zementhaltigen Materialien verwendet werden. Eine wird zur Messung des Gleichstromwiderstands verwendet, die zweite zur Herstellung von Zementanoden und zur Mikrostrukturanalyse und die dritte zur Bewertung der Festigkeit von ausgehärtete mineralischer Binder.

Zur Messung des Gleichstromwiderstandes:

Um die Messung des gehärteten Gleichstromwiderstandes zu erleichtern, wurden vier Maschenelektroden aus rostfreiem Stahl (Edelstahl 1.4301, Draht-Ø-0,70 mm, Maschenweite 2,5 mm, $A_{eff}= 352,456 \text{ mm}^2=3,5 \text{ cm}^2$) im Voraus in die Form gelegt. Der Grundkörper der Form war ein Kunststoffbehälter mit einem Volumen von 125 ml (Marke: Burkle, von ESSKA.de). Zum Einbringen des Elektrodenmaterials wurde das PE-Isoliermaterial mit einem Innendurchmesser von 35 mm und einer Wandstärke von 9 mm mit einem heißen Draht in vier Segmente von 19 mm, 10 mm, 10 mm, 10 mm und 19 mm geschnitten. Zwischen jedem Segment wurde ein quadratisches Edelstahlgewebe mit einer Seitenlänge von 30 mm als Elektrodenmaterial eingelegt (Abbildung 11).

Zur Vorbereitung von Zementanoden und für die Mikrostrukturanalyse:

Die Form (erworben von Glas-Shop.com) für die Elektrodenpräparation und die Mikrostrukturanalyse verwendet einen transparenten PP-Behälter mit einem Innendurchmesser von 34 mm und einer Gesamthöhe von 55 mm.

Zur Beurteilung der Festigkeit von ausgehärtete mineralischer Binder:

Zur Bestimmung der Biege- und Druckfestigkeit von Vollmortel, werden nach DIN EN 1015-11 durchgeführt. Dazu werden die folgenden Formen verwendet: Styropor-Dreifachformen 40x40x160 mm.

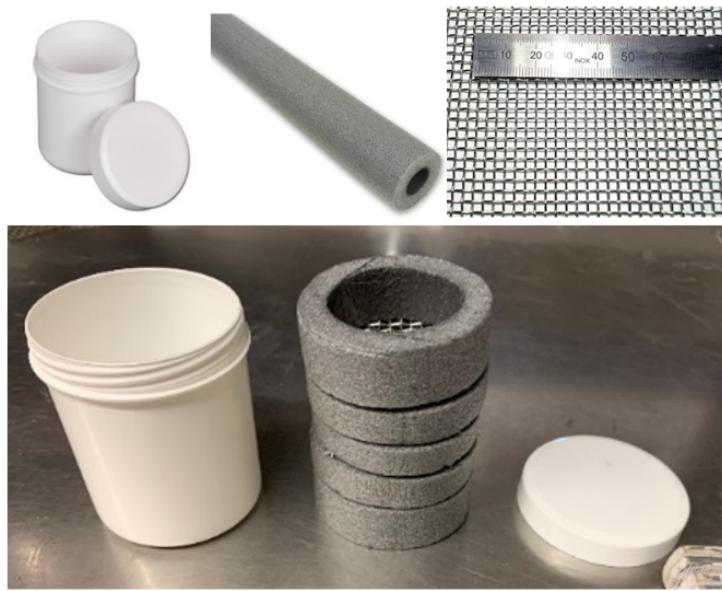


Abbildung 11: Schalung für elektrische Messungen

3.2.2 Mischungsentwurf

Eine Grundvoraussetzung für das Ausgangsmaterial einer Anode ist deren elektrische Leitfähigkeit. Mineralische Materialien wie Zementstein (OPC) oder Geopolymere (GP) sind in der Regel nicht elektrisch leitfähig und erscheinen daher per se ungeeignet für die Herstellung von Anoden. Sie sind jedoch zu relativ geringen Kosten erhältlich. Graphite hingegen sind elektrisch leitfähig, aber wesentlich teurer als Zementstein. Um die Vorteile beider Materialien zu kombinieren, wurden Zement- und Graphitpulver in unterschiedlichen Anteilen gemischt.

OPC-Graphit-System (OPCG)

Das OPC-Graphit-System beschreibt Zementleim (im erhärteten Zustand) bestehend aus den Einzelkomponenten Zement, Wasser und Naturgraphit. Das Wasser-Zement-Verhältnis der zur Untersuchung der Perkolationsschwelle des reinen Zement-Graphit-Systems verwendeten Probe betrug 0,6. Für jedes Wasser-Zement-Verhältnis werden die Systeme mit fünf verschiedenen volumetrischen Graphitgehalten untersucht, 0 Vol% als Referenzmischung, 1 Vol% OPCG, 3 Vol% OPCG, 4 Vol% OPCG und 9 Vol% OPCG. Um brauchbare MBZ-Anoden herzustellen, wurde die Fließfähigkeit der Slurry durch Zugabe von Flugasche mit einem Massenanteil von 30 % des Zements bzw. einem höheren Wasser-Zement-Verhältnis (0,75) verbessert. Die verwendeten Graphit-Volumenanteile betrugen 0 Vol.-%, 8 Vol.-%, 9 Vol.-% bzw. 10 Vol.-%. Der Volumenanteil der einzelnen Komponenten in jeder Mischung ist unten dargestellt (Abbildung 12).

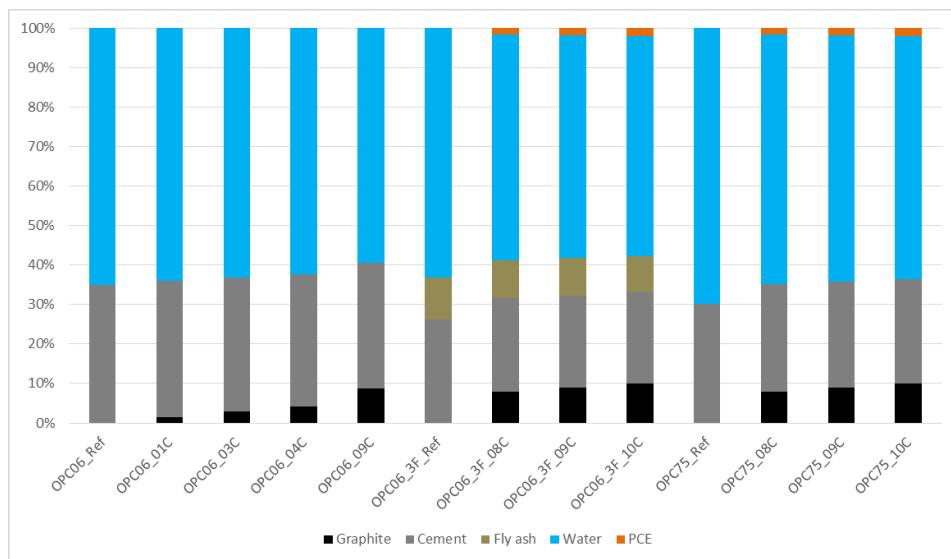


Abbildung 12: Mischungsdesigns für die Zementsteinproben mit variablem Graphitgehalt

GP-Graphit-System

In einer zweiten Versuchsreihe wurden Geopolymere untersucht. Hierbei handelt es sich um eine mineralische Substanz auf Basis von amorpher Kieselsäure (z.B. Metakaolin) und alkalischen Erregern. Es wurden Proben mit Graphitgehalten von 0%, 8%, 9% und 10% hergestellt. Um die Porosität der Probe bei Verwendung als MBZ-Anode weiter zu erhöhen, wurde bei GPG mit einem Volumenanteil von 10 Vol.-% zusätzlich Wasser mit einer Masse des 1-, 1,2-, 1,7- bzw. 2-fachen Graphitgehaltes zugegeben. Die Mischungsdesigns sind in Abbildung 13 dargestellt.

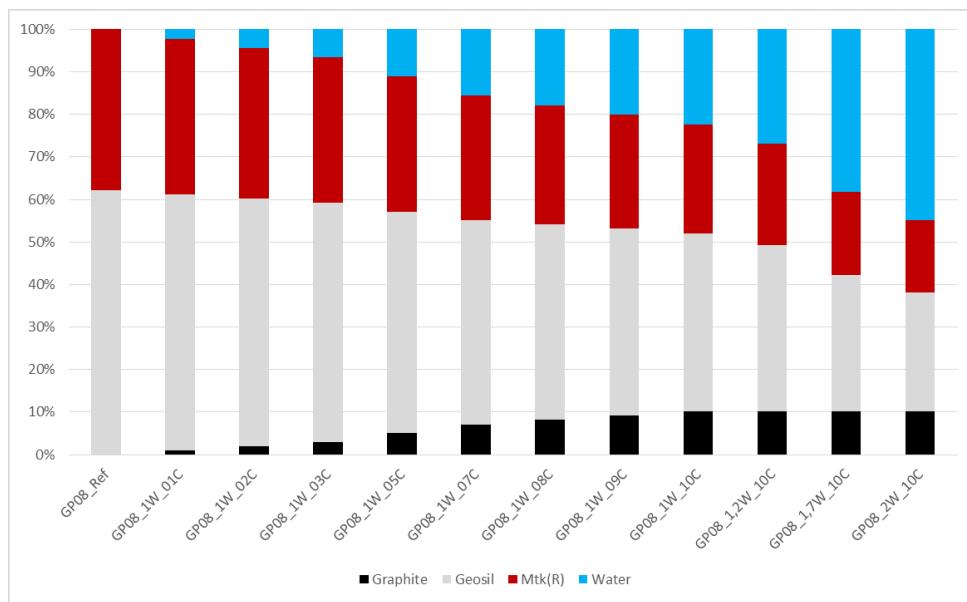


Abbildung 13: Mischungsdesigns für Geopolymere

3.2.3 Mischungsverfahren

Das Mischen ist ein sehr wichtiger Teil des Mörtelprozesses, insbesondere bei Mörtel mit Graphitpulverzusatz können unterschiedliche Mischverfahren die Verteilung des gemischten Materials stark beeinflussen. Nach vielen Versuchen wurde schließlich ein geeignetes Mischverfahren ermittelt. Vor Beginn des Mischvorgangs sollte die Innenwand des Mischbehälters benetzt werden. Nach dem Abwiegen der genauen Qualität des Rohmaterials werden zunächst PCE und Wasser gemischt, was 3 Mal wiederholt wird, um Rückstände zu vermeiden, die durch das an den Behälterwänden hängende PCE entstehen. Dann wird zunächst das Gemisch

aus PCE mit Wasser (im Falle von GPC ein Gemisch aus Wasser, Wasserglas und PEC) und Graphit in den Mischbehälter gegeben. Nach 90 s wird die Rührgeschwindigkeit für 30 s auf 285 U/min erhöht. Dann wird das Rühren für 30 s gestoppt. Während dieser Zeit wird das Zementpulver (Metakaolin für GPC) zugegeben. Dann wird bei 80 U/min für 180 s gemischt. Das Mischen wird für 30 s gestoppt. Die Innenwände und der Boden des Mischbehälters werden abgeschabt, damit sich alle Zutaten gut vermischen können und die Qualität des Behälters sichergestellt ist. Das Mischen wurde dann mit der gleichen Mischgeschwindigkeit für 180 s fortgesetzt, gefolgt von einer Erhöhung der Mischgeschwindigkeit auf 285 U/min für 60 s.

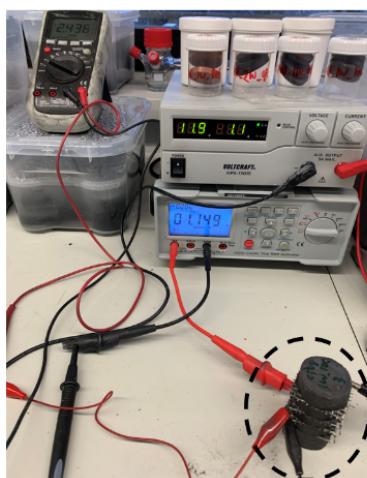
3.2.4 Elektrodeherstellung

Für die OPC- und GP-Proben wurden die Formen nach 28 bzw. 14 Tagen nach dem Rühren entfernt. Anschließend wurden zylindrische Probenblöcke mit einem Durchmesser von 34 mm und einer Höhe von 55 mm gewonnen. Die Probenblöcke wurden in Scheiben mit einer Höhe von 8 mm geschnitten. Jede Scheibe wurde in ein 3D-Druck-Schleifwerkzeug gelegt und mit Schleifpapier der Körnung 80, 180 bzw. 280 geschliffen, um sie flach und glatt zu machen. Dann wurde Schleifpapier der Körnung 500 verwendet, 5 Mal in der gleichen Richtung hin und her geschliffen und um 45° gedreht. Nach dem Schleifen wurde die andere Seite auf die gleiche Weise behandelt. Die Oberfläche wurde mit destilliertem Wasser gereinigt, getrocknet und in einem versiegelten Behälter zur späteren Verwendung aufbewahrt.

3.3 Elektrische DC-Leitfähigkeit

Die physikalischen Eigenschaften von Beton als komplexes, mehrphasiges Material stehen oft in engem Zusammenhang mit den Materialeigenschaften der Bestandteile, dem Mischungsverhältnis und dem Gefüge. Der elektrische Widerstand von Beton ist ein elektrischer Parameter, der die Fähigkeit des Betons widerspiegelt, dem Durchgang von elektrischem Strom pro Längeneinheit zu widerstehen. Ohne leitfähigen Füllstoff im Beton gibt es eine große Anzahl von verbundenen oder nicht verbundenen Poren, in diesen Poren im nassen Zustand enthält eine große Anzahl von Porenlösung, diese Porenlösung ist hauptsächlich gesättigt Ca(OH)_2 und eine Vielzahl von anderen Ionen der Elektrolytlösung. Unter der Wirkung von Spannung, gerät die Elektrolytlösung von Ionen in der elektrolytischen Migration, so dass Beton elektrische Eigenschaften hat. Wenn eine bestimmte Menge an leitfähigem Füllstoff hinzugefügt wird, bildet sich ein leitfähiges Netzwerk innerhalb des Betons, wodurch der Beton ebenfalls elektrische Eigenschaften haben kann.

In dieser Arbeit wird die Quadrupol-Methode verwendet, um die Leitfähigkeit der Mischung zu messen. Der Versuchsaufbau ist in der Abbildung 14 dargestellt. Als Stromversorgung diente ein Voltcraft HPS-13015, das 0 V-24 V Gleichspannung liefert. Der Strom wurde mit einem Voltcraft VC650bt gemessen. Die Spannung wurde mit einem Voltcraft vc830 gemessen.



$$R = \frac{V}{I} = \frac{\rho L}{A} \quad \rho = \frac{AV}{IL} = \frac{1}{\sigma}$$

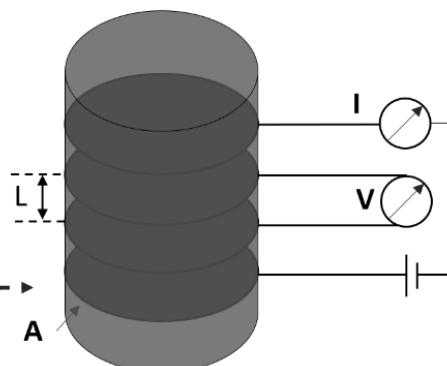


Abbildung 14: Einrichten für die DC-Messung

3.3.1 DC-Messung von OPC-Graphit-Systemen

Der elektrische Widerstand der Klebstoffgemische wurde bereits während der Hydratation aufgezeichnet. Die Ergebnisse dieser Messaufzeichnungen sind in Abbildung 15 dargestellt. Die Hydratation der Zementpartikel geht mit einer Abnahme der Porosität einher. Da aber nur die mit Wasser oder Porenlösung gesättigten Porenräume elektrisch leitfähig sind, steigt der elektrische Widerstand mit der Zeit an. Bei Probekörpern mit Graphit zeigt sich ein ähnlicher Verlauf, allerdings steigt der Widerstand erwartungsgemäß weniger stark an. Diese ersten Ergebnisse zeigen eine starke Korrelation zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und der Mikrostruktur.

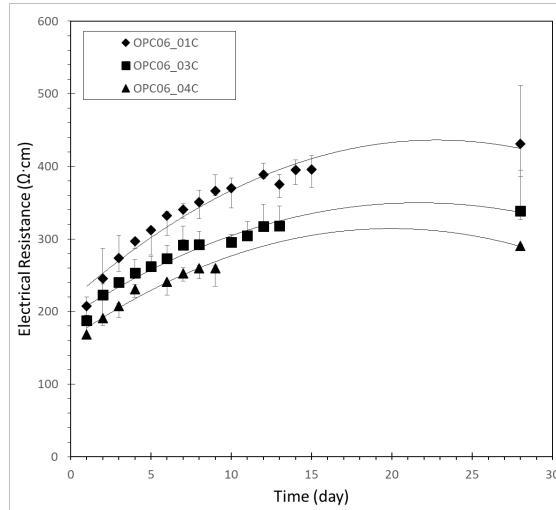


Abbildung 15: Messergebnisse der elektrischen Leitfähigkeit während der Hydratationsphase

Nachdem die Hydratationsreaktion des Zements abgeschlossen war, wurden die ohmschen Eigenschaften des Graphitzements getestet, indem die Höhe der an beiden Enden angelegten Spannung variiert wurde. Wie in der Abbildung 16 dargestellt, steigen bei einer Erhöhung der angelegten Spannung von 1 V auf 23 V die Spannung und der Strom an beiden Enden der Graphitzementprobe allmählich in einer annähernd linearen Beziehung an. Daraus lässt sich schließen, dass der Widerstand des Graphitzements den ohmschen Eigenschaften unter stationären Bedingungen entspricht.

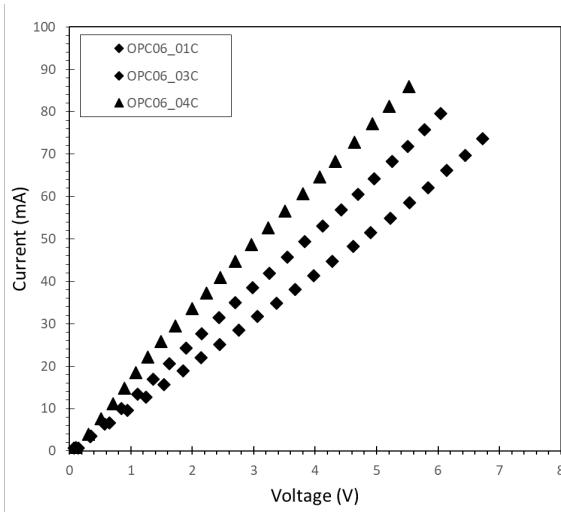


Abbildung 16: Variation von Spannung und Strom an beiden Enden des Graphitzements für verschiedene angelegte Spannungen

Im Alter von 28 Tagen wurde der Einfluss der Porensättigung auf die elektrische Leitfähigkeit näher untersucht. Dazu wurde die elektrische Leitfähigkeit zum einen an gesättigten, frisch aus dem Wasserbad entnommenen Proben und zum anderen an getrockneten Proben gemessen. Die Trocknung erfolgte in einem Ofen bei 105 °C bis zum Erreichen der Gewichtskonstanz. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 17 zu sehen. Die Funktionskurven zeigen, dass bei einem Graphitgehalt von 8 % die Feuchtigkeit keinen relevanten Einfluss mehr auf die elektrische Leitfähigkeit hat.

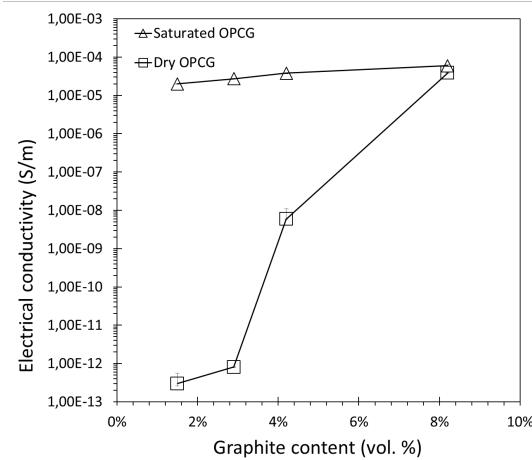


Abbildung 17: Messergebnisse der elektrischen Leitfähigkeit an ausgehärtetem OPCG im gesättigten oder trockenen Zustand

3.3.2 DC-Messung von GP-Graphit-Systemen

Im Alter von 14 Tagen wurde die elektrische Leitfähigkeit mit der 4-Elektroden-Methode im gesättigten und ofentrockneten Zustand gemessen. Die Messergebnisse sind in Abbildung 18 dargestellt. Die elektrische Leitfähigkeit der benetzten GPG-Proben ändert sich mit zunehmendem Graphitgehalt nur wenig und liegt stabil im Bereich von 1-2 S/m. Dies zeigt, dass der Elektronentransfer der benetzten GPG-Probe hauptsächlich von der Ionenleitfähigkeit abhängig ist. Die Leitfähigkeit der getrockneten GPG-Probe stieg nach 7 Vol.-% Graphitgehalt allmählich an und war deutlich höher als die der benetzten Probe. Erstens kann der leitfähige Pfad in der nassen Probe als eine Reihe von ionenleitenden und elektronenleitenden Pfaden angenähert werden, und beim Trocknen werden die Graphitpartikel, die das leitfähige Netzwerk bilden, von der ionenleitenden Bindung befreit, wodurch der Widerstand während des Elektronentransfers stark reduziert wird. Zweitens wird durch den Trocknungsprozess das von den Graphitpartikeln gebildete leitfähige Netzwerk dichter, was die elektrische Gesamtleitfähigkeit erhöht.

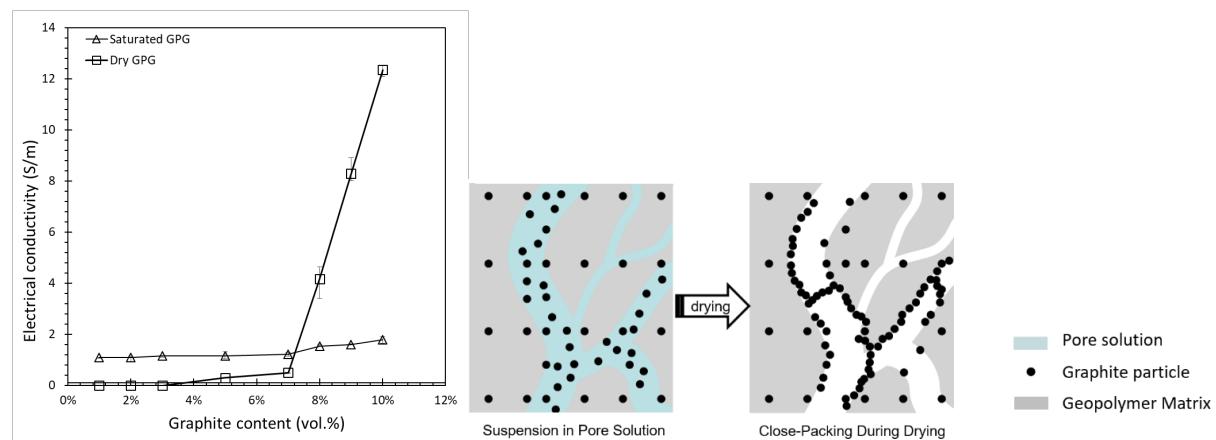


Abbildung 18: Elektrischer Widerstand von Geopolymeren

Mit steigendem Graphitgehalt ändert sich auch die Mikrostruktur der GPG-Proben. Um den Einfluss der Mikrostruktur auf die Leitfähigkeit der Proben zu berücksichtigen, wurden Proben mit gleichem Graphitgehalt und unterschiedlichen Porositäten hergestellt und die Leitfähigkeit im nassen und trockenen Zustand gemessen. Die Testergebnisse sind in der folgenden Abbildung 19 dargestellt. Im trockenen Zustand steigt die

Leitfähigkeit der Proben mit der Erhöhung der Porosität. Dies deutet darauf hin, dass bei leitfähigen Mischungen mit poröser Struktur die Leitfähigkeit neben dem Volumenanteil des Graphits auch eng mit der Porosität der Matrix zusammenhängt.

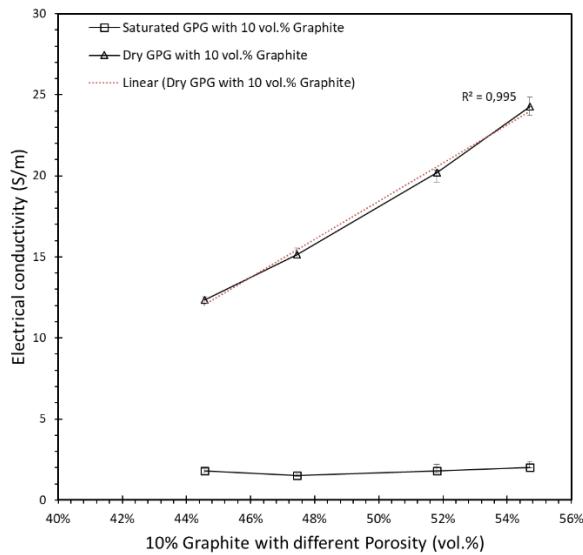


Abbildung 19: Änderungen der GPG-Leitfähigkeit mit der Porosität

Da die Leiterbahn im trockenen Zustand primär ein Netzwerk aus miteinander verbundenen Graphitpartikeln ist, wird das Konzept des effektiven Volumenanteils ($V_{\text{eff}} = V_{\text{Graphite}} / V_{\text{Feststoffe}}$) eingeführt. Dieser effektive Volumenanteil drückt den Volumenanteil von Graphit in einer festen Matrix ohne Luft aus. Das Ergebnis ist in der Abbildung 20 unten dargestellt. Nach der Einführung des effektiven Volumenanteils ändert sich die Perkolationsschwelle der leitfähigen Mischung.

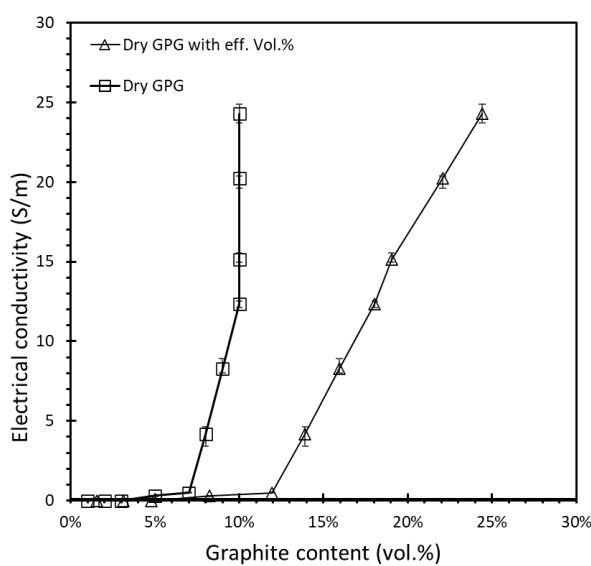


Abbildung 20: Variation der GPG-Leitfähigkeit mit dem effektiven Volumenanteil

3.4 Druckfestigkeit

Um die praktische Anwendbarkeit der Anodenmaterialien beurteilen zu können, wurden die Festigkeiten im Alter von 28 Tagen durch Druckversuche nach DIN EN 196-1 ermittelt (Abbildung 21). Dazu wurden Proben mit Graphitgehalten von bis zu 10 % des Gesamtvolumens hergestellt. Die Druckfestigkeit korreliert negativ mit dem Graphitgehalt. Sie beträgt jedoch bei einem maximalen Graphitgehalt von 10 % immer noch ca. 16 N/mm².

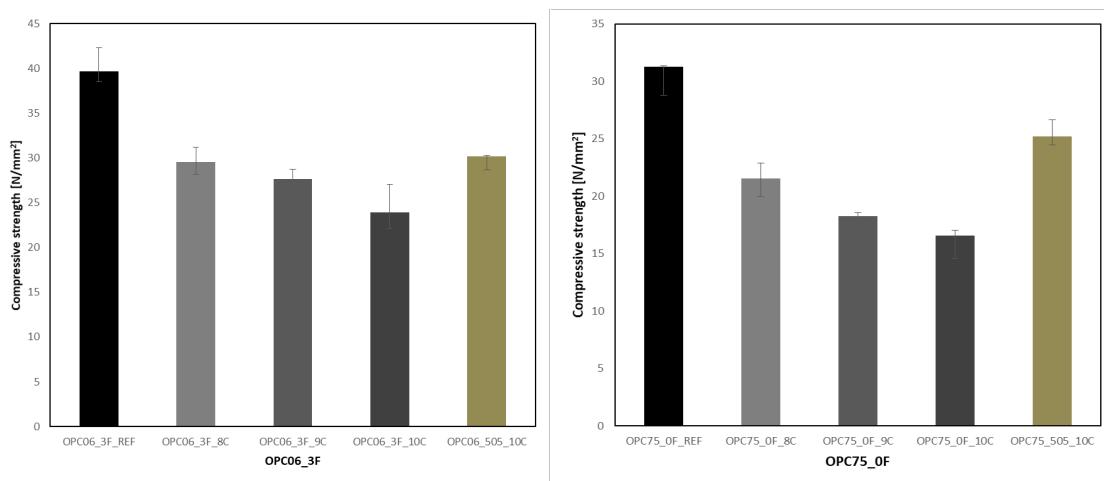


Abbildung 21: Druckfestigkeiten von Zementsteinproben im ausgehärteten Zustand (links: OPC06_3F; rechts: OPC75_0F)

Die Geopolymere zeigen eine signifikante Abnahme der Druckfestigkeit sowohl mit zunehmendem Wassergehalt als auch mit zunehmendem Graphitgehalt (siehe Abbildung 22). Bei hohen Graphitgehalten von 10 % können vergleichbare Festigkeiten wie bei den Zementsteinproben erreicht werden.

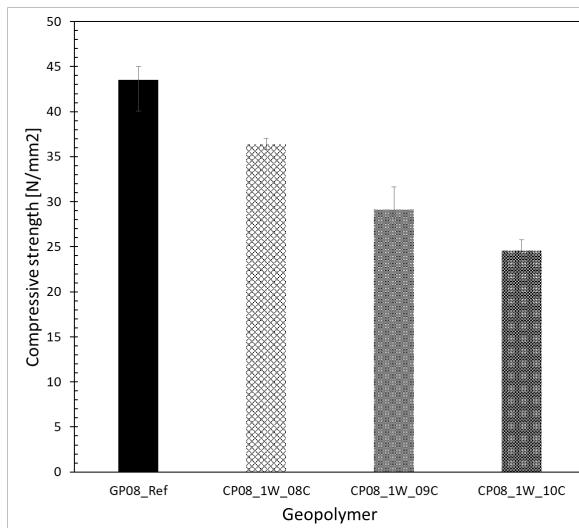


Abbildung 22: Druckfestigkeit der Geopolymerproben

3.5 Morphologie und Mikrostrukturanalyse

Um die Auswirkung der Porengrößenverteilung auf die Leitfähigkeit der Mischung weiter zu untersuchen, wurde die Porenstruktur der Proben mit der Quecksilberdruckmethode getestet, und die Testergebnisse sind unten dargestellt (Abbildung 23). Mit der Erhöhung des Graphitanteils und der Wasserzugabe nahm die Gesamtporosität der Mischung allmählich zu. Die Porengrößenverteilung in den Proben war hauptsächlich im Bereich von 3-10 nm konzentriert. Mit der Erhöhung des Wassergehalts nahm die Porengröße zu, aber die meisten Porengrößen waren immer noch im Bereich von 10 nm konzentriert. Wie in der Studie von Polley erwähnt, ist ein Abstand von 10 nm immer noch ein effektiver Abstand für Elektronentunnelung[63]¹. Daher haben die Poren in der Geopolymer-Graphit-Mischung keinen negativen Einfluss auf die Gesamtleitfähigkeit der Mischung. Im Gegenteil, die Poren darin wirken gut als Trennmaterial, was eine Erhöhung des effektiven Graphitanteils im Verbundwerkstoff ermöglicht [64]. Einer der Gründe, warum OPCG-Proben eine schlechte elektrische Leitfähigkeit aufweisen, ist ihre Porenstruktur, die sich von der Porenstruktur von GPG

¹ M.H.Polley and B.B.S.T. Boonstra, Rubber Chem. Technol., 30:170(1957)

unterscheidet. Die meisten Porengrößen liegen im Bereich von 100 nm und ein Elektronensprung in diesem Abstand ist nahezu unmöglich.

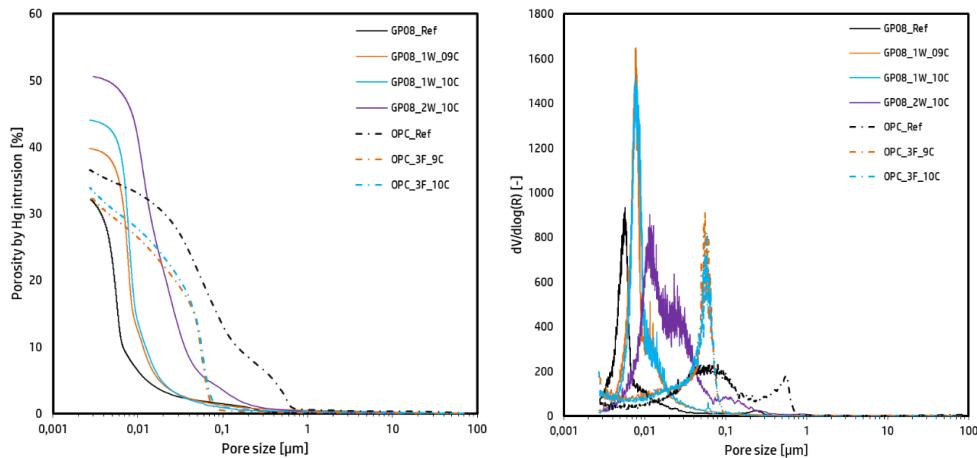


Abbildung 23: Porengrößenverteilung der GP-Proben

Die REM-Schliffbilder der Proben sind in Abbildung 24 zu sehen. Mit zunehmendem Graphitgehalt bilden die Graphitpartikel in der Probe allmählich ein durchgängiges leitfähiges Netzwerk. In Abb. 7 d) ist deutlich zu sehen, dass der GPG-Verbundwerkstoff die Perkolationsschwelle von 7 Vol.-% Graphitgehalt gerade dann erreicht, wenn die Graphitpartikel ein zusammenhängendes leitfähiges Netzwerk bilden. Wenn der Gesamtgraphitgehalt bei 10 Vol.-% stabilisiert wird, ermöglicht die Erhöhung der Porosität der Mischung ebenfalls eine engere Bindung der Graphitpartikel, wodurch der Gesamtvolumenanteil des vernetzten Anteils erhöht und die elektrische Leitfähigkeit des GPG-Verbunds verbessert wird.

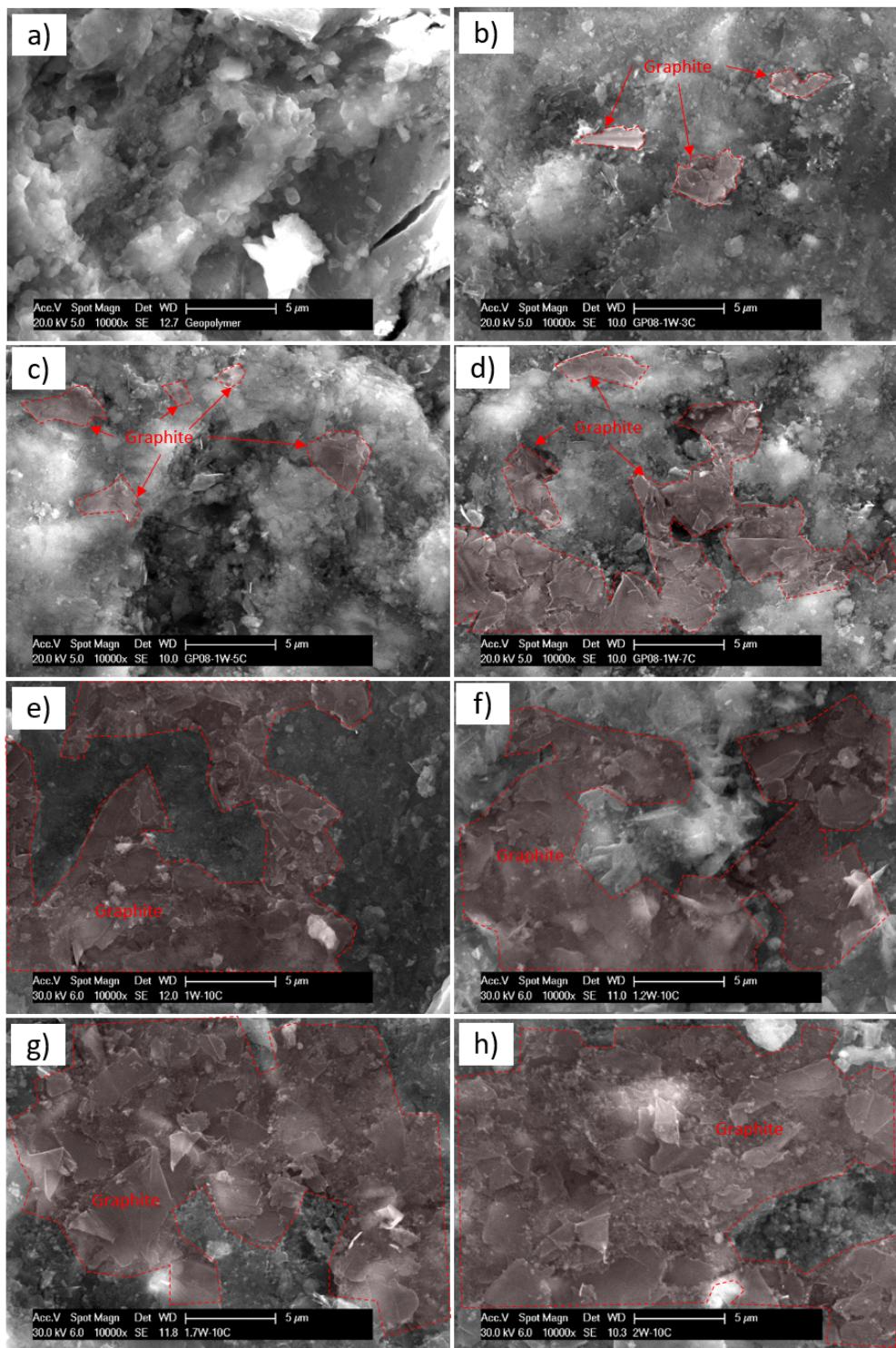


Abbildung 24: REM-Aufnahmen von Proben: a) GP08_Ref; b) GP08_1W_3C; c) GP08_1W_5C; d) GP08_1W_7C; e) GP08_1W_10C; f) GP08_1.2W_10C; g) GP08_1.7W_10C; h) GP08_2W_10C

Die Elementverteilung in GP08_1W_10C wurde im EDX-Element-Mapping in Abbildung 25 dargestellt, dass die Überlagerung aller ausgewählten Elemente (oberes-mittleres Bild) sowie die Elemente C (Kohlenstoff), O (Sauerstoff), Al (Aluminium), Si (Silizium) und K (Kalium) separat zeigt. Wie in Abb. 7b zu sehen ist, wirken die Metakaolinpartikel in der frühen Phase der Vermischung gut als Segregationsvolumen. Dies deutet darauf hin, dass die Graphitpartikel aufgrund des Metakaolins in der frühen Phase des Mischens dichter verteilt sind. Bei einem Graphit-Volumenanteil von 10 Vol.-% bildete sich ein dichtes leitfähiges Netzwerk zwischen den Partikeln.

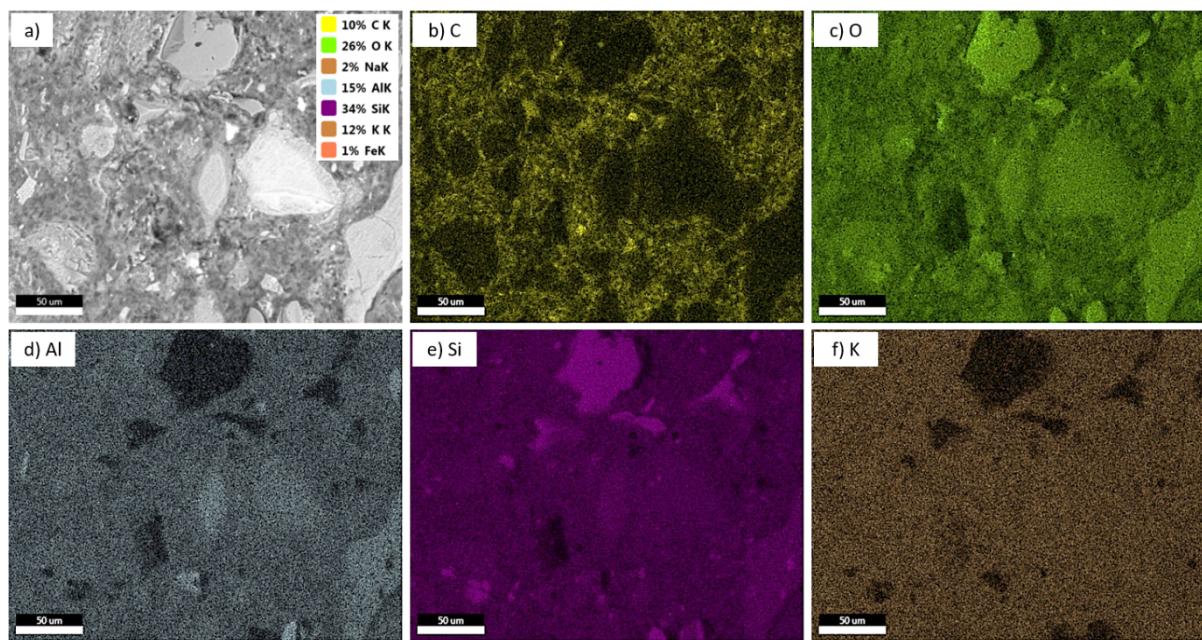


Abbildung 25: REM-EDS-Mapping der Zusammensetzung von GP08_1W_10C

4. Elektrochemische Analysierung

Die Arbeitsgruppe Elektrochemie des DECHEMA-Forschungsinstituts (DFI) wurde beauftragt, Elektrodenmaterialien, die von der TU Darmstadt zur Verfügung gestellt wurden, als Anodenmaterialien für mikrobielle Brennstoffzellen zu testen. Zusätzlich wurde Graphit als Referenzmaterial untersucht. Die Arbeiten am DFI wurden in einem Abschlussbericht zusammengefasst und in diesen Bereich integriert.

Geobacter sulfurreducens wurde als elektroaktiver Modellorganismus für die Untersuchungen ausgewählt. Es handelt sich um einen obligat anaerobes Gram-negatives Proteobakterium, das unter anderem Acetat als Kohlenstoff- und Energiequelle und feste Elektroden als terminalen Elektronenakzeptor nutzen kann[15], [46].

In Reinkultur überträgt *Geobacter sulfurreducens* Elektronen via direktem Elektronentransfer und ist als guter Biofilmbildner beschrieben[65]. *Geobacter sulfurreducens* wurde auch am DECHEMA-Forschungsinstitut bereits erfolgreich als mikrobiologischer Katalysator zur Stromproduktion in Mikrobiellen Brennstoffzellen eingesetzt[66]. Die von Stöckl et al[66] beschriebenen Arbeiten bilden dabei die methodische Grundlage für die beauftragten Untersuchungen.

Für die Tests wurden Brennstoffzellen im Labormaßstab verwendet, die untersuchte geometrische Anodenfläche betrug jeweils $4,9 \text{ cm}^2$. Die Anoden wurden während der Versuchsdauer mit einem Haltepotential von 400 mV gegen Silberchlorid polarisiert und der jeweilige anodische Strom gegen die Zeit aufgetragen, die Versuchsdauer betrug maximal 7 Tage. Die Tests der Materialien erfolgten in 3-Fach bzw. 5-Fach-Bestimmung. Vor den jeweiligen Messungen wurden, zur Ermittlung der ohmschen Widerstände der Elektrodenmaterialien, elektrochemische Impedanzmessungen durchgeführt. Nach Beendigung der jeweiligen Tests wurden die Elektrodenmaterialien für weitere Untersuchungen eingefroren.

4.1 Herstellung des *Geobacter*-Nährmedium mit Fumarat

Zur Herstellung des *Geobacter*-Nährmediums (siehe Tabelle 5) werden zunächst Ammoniumchlorid, Dinatriumhydrogenphosphat, Kaliumchlorid und Natriumacetat in einer 2 L Laborgewindeflasche in 980 mL Reinstwasser gelöst und anschließend unter röhren bis zum Sieden erhitzt.

Die Laborgewindeflasche wird im Eisbad auf Raumtemperatur abgekühlt, während die Lösung mit 80% $\text{N}_2 + 20\%$ CO_2 begast wird. Nach unterschreiten von 50 °C wird der Lösung Natriumhydrogencarbonat sowie die Spurenelementlösung, die Vitaminlösung und die Selenit-Wolframat-Lösung zugegeben.

Der Inhalt der Laborgewindeflasche wird nach dem Abkühlen in Septenflaschen (250 mL) abgefüllt. In jede Septenflasche werden 47,5 ml pipettiert und anschließend mit Butylsepten gasdicht verschlossen. Die Septenflaschen werden jeweils 5-mal in einer Vakuumlinie auf ca. 200 mbar entlüftet und mit 80% $\text{N}_2 + 20\%$ CO_2 begast um anoxische Bedingungen herzustellen. Nach Spülsschritten wird ein Überdruck von 800 mbar mit dem Gasgemisch beaufschlagt. Anschließend werden die Septenflaschen im Autoklaven sterilisiert. Zuletzt werden den Lösungen mit einer Spritze und Kanüle über einen Sterilfilter jeweils 2,5 mL einer anoxischen Dinatriumfumaratlösung (16% w/v) zugegeben. Die verwendete Dinatriumfumaratlösung wird vor Verwendung ebenfalls in der Vakuumlinie 5-mal auf ca. 200 mbar entlüftet und mit 80% $\text{N}_2 + 20\%$ CO_2 begast.

Die mit Medium abgefüllten und sterilisierten Septenflaschen werden für die Anzucht und Lagerung des Modellorganismus *Geobacter sulfurreducens* verwendet.

Tabelle 5: Zusammensetzung von 1L Geobacter-Nährmedium zur Anzucht der Vorkulturen.

| Chemikalien | Einwaagen/ Volumina |
|--------------------------------------|---------------------|
| NH4Cl | 1,50 g |
| Na2HPO4 | 0,60 g |
| KCL | 0,10 g |
| Natriumacetat | 0,82 g |
| NaHCO3 | 2,50 g |
| Spurenelementlösung (Medium 141) | 10,00 ml |
| Vitamin Lösung (Medium 141) | 10,00 ml |
| Selenit-Wolframatlösung (Medium 385) | 1,00 ml |
| Dinatriumfumarat | 8,00 g |

Die Zusammensetzung der Spurenelementlösung (Medium 141), der Vitamin Lösung (Medium 141) und der Selenit-Wolframatlösung (Medium 385) können aus der angehängten Anleitung zur Medien-Herstellung der DSMZ(826. *GEOBACTER MEDIUM*) entnommen werden.

4.2 Herstellung des Geobacter-Mediums ohne Dinatriumfumarat

Zur Herstellung des *Geobacter*-Mediums ohne Fumarat (siehe Tabelle 6) werden alle Chemikalien und Lösungen in 980mL Reinstwasser in einer 1L Laborgewindeflasche gelöst und anschließend im Autoklaven sterilisiert.

Tabelle 6: Zusammensetzung von 1L Brennstoffzellen-Mediums.

| Chemikalien | Einwaagen/ Volumina |
|--------------------------------------|---------------------|
| NH4Cl | 1,50 g |
| Na2HPO4 | 0,60 g |
| KCL | 0,10 g |
| Natriumacetat | 0,82 g |
| NaHCO3 | 2,50 g |
| Spurenelementlösung (Medium 141) | 10,00 ml |
| Vitamin Lösung (Medium 141) | 10,00 ml |
| Selenit-Wolframatlösung (Medium 385) | 1,00 ml |

Die Zusammensetzungen der Spurenelementlösung (Medium 141), der Vitamin Lösung (Medium 141) und der Selenit-Wolframatlösung (Medium 385) können aus der angehängten Anleitung zur Medien-Herstellung der DSMZ (826. *GEOBACTER MEDIUM*) entnommen werden.

4.3 Versuchsanordnung

Für die Untersuchung der Elektrodenmaterialien als Anoden, unter Verwendung von *Geobacter sulfurreducens* als elektroaktiven Biofilmbildner, wurde ein modifizierter H-Zellen-Aufbau als Brennstoffzelle verwendet (Abbildung 26).

Der H-förmige Reaktor besteht aus zwei modifizierten Laborgewindeflaschen (100 mL Schott), die jeweils über einen Flansch miteinander verbunden werden. Zwischen den Flanschen, die mit Hilfe eines Spannringes fixiert werden, befindet sich auf einem Dichtring aufliegend eine kreisförmige rottonen austauschermembran (Abbildung 26).

An der Arbeitselektrodenkammer (WE-Kammer) ist ein zweiter Flansch angebracht, über dem von außen, die zu untersuchende Arbeitselektrode (WE) mit Hilfe eines Klemmsystems angebracht wird. Zur Abdichtung befindet sich zwischen der Arbeitselektrode und dem Flansch eine 1 mm dicke, kreisförmige Silikondichtung. Der Innendurchmesser des Flansches beträgt 2,5 cm und die geometrisch zugängliche Fläche damit 4,9 cm² (Abbildung 26).

In der Gegenelektrodenkammer (CE-Kammer) befindet sich jeweils eine Graphitelektrode (eingetauchte geometrische Fläche ca. 20 cm²), die über den Flaschenhals, durch einen Schraubdeckel mit Septum eingeführt wird (Abbildung 26).

Zur Potentialkontrolle der WE wurden jeweils Silberchlorid-Referenzelektroden (Ag/AgCl/KCl_{sat}) in Haber-Luggin-Kapillaren, die mit KCl_{sat} gefüllt sind, verwendet. Die Haber-Luggin-Kapillaren werden mit Fixierringen in den Schraubdeckeln in die WE-Kammer eingeführt, die festen Abstand zu den Arbeitselektroden ermöglichen und mit Verschlussfolie gasdicht verschlossen. Jede WE-Kammer wird über eine Kanüle, die über einen Seitenhals mit Schraubdeckel und Septum eingeführt wird, mit einer Gasmischung von 80% N₂ + 20% CO₂ über einen Sterilfilter (Porengröße = 0,22 µm) begast.

Die zusammengebauten Brennstoffzellen werden auf Mehrstellen-Magnetrührplatten in einen Inkubator gestellt. Im Inkubator wird eine Temperatur von 30°C konstant gehalten. Die Elektroden werden über Messleitungen mit Bananensteckern, an denen sich Krokodilklemmen befinden, elektrisch mit den Potentiostaten kontaktiert (siehe Abbildung 27).

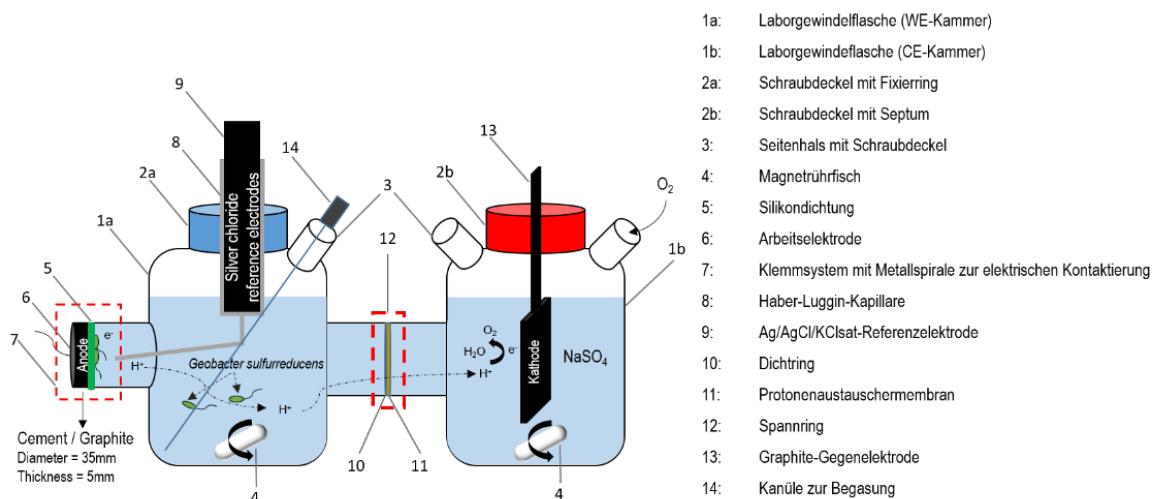


Abbildung 26: Skizze des Aufbaus einer Brennstoffzelle (H-förmiger Reaktor)



Foto: DECHEMA Forschungsinstitut

Abbildung 27: Betrieb von 4 Brennstoffzellen auf Magnetrührplatten in einem Inkubator.

4.4 Kultivierung von *Geobacter sulfurreducens* und Durchführung der Tests

Um gleichbleibende Bedingungen für alle durchgeführten Tests zu gewährleisten, wurden die *Geobacter sulfurreducens* Kulturen nach einem festen Ablauf kultiviert und in den Testeingesetzt.

Alle 8 Tage wurde eine 7-Tage Kultur angesetzt, welche nach einer Anwachphasen von 3 Tagen, für die weitere zur Anzucht der Vorkulturen benutzt wurde. Im letzten Schritt wurden die Vorkulturen nach 2 Tagen aufgearbeitet und in den Tests mit Brennstoffzellen eingesetzt. Die Tests wurden immer im gleichen Rhythmus gestartet und nach max. 7 Tagen beendet.

1. Tag:

Anzucht einer 7-Tage-Kultur des *Geobacter sulfurreducens*:

In einer Sterilwerkbank wird aus der Septenflasche (der vor einer Woche hergestellten 1-Wochen-Kultur) über eine Spritze mit Kanüle 1 mL Medium entnommen und in eine neue Septenflasche mit *Geobacter*-Nährmedium überimpft. Die neu hergestellte 7-Tage-Kultur wird bei 30°C gelagert.

4. Tag:

Anzucht der Vorkulturen zum Einsatz in den Brennstoffzellen:

Hierzu wird in einer Sterilwerkbank aus der Septenflasche (der an Tag 1 hergestellten 7-Tage-Kultur) über eine Spritze mit Kanüle jeweils 1 mL Kulturmedium entnommen und in die 4 Septenflaschen mit *Geobacter*-Nährmedium überimpft. Die Septenflaschen werden bei 30°C gelagert.

5. Tag:

Montage und Sterilisation der Brennstoffzellen:

4 Brennstoffzellen werden mit den bereitgestellten zu untersuchenden Elektrodenmaterialien (WE), wie in Abbildung 27 dargestellt, zusammengebaut. Die Brennstoffzellen werden mit Reinstwasser gefüllt und mit Aluminiumfolie verschlossen. Es befinden sich keine Haber-Luggin-Kapillaren mit Referenzelektroden in den WE-Kammern. Anschließend werden die Brennstoffzellen in einem Autoklaven für 20 Minuten bei 120°C sterilisiert und im Anschluss unter einer Sterilwerbank zwischengelagert.



Foto: Markus Stöckl/DECHEMA Forschungsinstitut

Abbildung 28: Zusammengebaute Brennstoffzelle, bereit zum Autoklavieren

6. Tag:

Vorbereiten der Brennstoffzellen und Starten der Tests:

Die vier Brennstoffzellen werden in einer Sterilwerkbank entleert und die WE-Kammer mit 120 mL und die CE-Kammer mit jeweils 105 mL *Geobacter*-Medium ohne Fumarat gefüllt. Die Haber-Luggin-Kapillaren werden, nachdem sie in 70% Ethanol sterilisiert wurden, in die Schraubdeckel mit Fixierringen der WE-Kammern eingeführt und mit Verschlussfolie gasdicht verschlossen. Danach werden in die mit KCl_{sat} gefüllten Haber-

Luggin-Kapillaren, die Referenzelektroden eingeführt. Zuletzt werden auf die Kanülen zur Begasung der WE-Kammer Sterilfilter aufgesetzt.

Anschließend werden elektrochemische Impedanzmessungen (EIS) zur Ermittlung der ohmschen Widerstände der Elektrodenmaterialien durchgeführt. Die Impedanzmessungen werden im Ruhepotential, potentiostatisch, mit einer Anregungsamplitude von 10 mV, im Frequenzbereich von 100 kHz bis 100 mHz durchgeführt.

Die Brennstoffzellen werden in den Inkubator (30°C), auf die eingeschalteten Magnetrührplatten gestellt. Die Gasversorgungsschlüsse werden auf die Kanülen mit Sterilfilter gesteckt und die Gasversorgung eingeschaltet. Zuletzt werden die Elektroden elektrisch kontaktiert.

Vor Zugabe von *Geobacter sulfurreducens* werden die WE-Kammern für 90 Minuten mit ca. 40-60 mL/min 80% N₂ + 20% CO₂ begast um anoxische Bedingungen in der WE-Kammer herzustellen. 30 Minuten vor Zugabe werden die WE mit einem Haltepotential von 400mV bezogen auf das Referenzpotential (Ag/AgCl/KCl_{sat}) polarisiert. Dabei wird die Aufzeichnung der Polarisationsströme gegen die Zeit gestartet.

Ernten und Zugabe von *Geobacter sulfurreducens*:

Von den am 4. Tag mit *Geobacter sulfurreducens* beimpften 4 Septenflaschen werden jeweils 1 mL Probe entnommen und photometrisch bei einer Wellenläng von 600 nm die optische Dichte (OD₆₀₀) gemessen. Aus den gemessenen OD₆₀₀ wird ein Mittelwert (OD_{MW}) bestimmt und mit Gleichung 4-1, das zu entnehmende Volumens (Vol_{MW}) bestimmt um final eine OD (OD_{Ziel}) von 0,1 in jeweils 120 mL pro WE-Kammer (Zielvolumen) zu erhalten.

$$Vol_{MW} = \frac{Zielvolumen \cdot OD_{Ziel}}{OD_{MW}} \quad 4-1$$

In der Glovebox werden die Septenflaschen geöffnet und deren Inhalt zu einer Mischprobe vereint. Von der erhaltenen Mischung wird jeweils das ermittelte Vol_{MW} zuzüglich eines Aufschlags von 12% auf 4 Zentrifugenrörchen pipettiert. Die Zentrifugenrörchen werden verschlossen und außerhalb der Glovebox für 20 min bei 4000 U/min. und 30°C zentrifugiert.

Anschließend wird in einer Glovebox der Überstand der Zentrifugenrörchen verworfen und die erhaltenen Kulturen in jeweils 5 mL anoxischem *Geobacter*-Medium ohne Fumarat, das kurz zuvor mit 4 Spritzen aus den jeweiligen WE-Kammern der Brennstoffzellen entnommen wurde, resuspendiert und in die Spritzen aufgezogen.

Zuletzt werden die resuspendierten Kulturen in die jeweiligen WE-Kammern der Brennstoffzellen eingespritzt.

4.5 Verwendete Chemikalien und Geräte

Verwendete Geräte:

Die Brennstoffzellen wurden mit 4 Potentiostaten von IPS Elektronik GmbH & Co KG (PGU-MOD) betrieben. Die elektrochemischen Impedanzmessungen erfolgten mit einem Potentiostaten von Gamry (Reference 600+). Als Referenzelektroden wurden Ag/AgCl/KCl_{sat}-Referenzelektroden von Sensortechnik Meinsberg verwendet. Als Membranen wurden Nafion 117 von Sigma Aldrich eingesetzt. Die verwendeten Graphitelektroden wurden von Eisenhuth GmbH & Co. KG (PPG86) bezogen.

Verwendete Chemikalien:

NH₄Clp.A. (Merck); Na₂HPO₄, wasserfreizur Analyse (Merck); KCl, ≥99,5 %, p.a., ACS, ISO (Carl Roth GmbH & Co KG); Natriumacetat >= 99%, p.a., ACS, wasserfrei (Carl Roth GmbH & Co KG); NaHCO₃, p.A. (Merck); Dinatriumfumarat, anhydrous 98% (Sigma Aldrich Chemie GmbH); Gasmischung Aligal 12 80% N₂+ 20% CO₂ (Air Liquide).

4.6 Elektrodenmaterialien

Die zur Verfügung gestellten Elektroden unterscheiden sich in der jeweiligen Zusammensetzung und sind in Tabelle 7 aufgelistet.

Tabelle 7: Bezeichnung und Zusammensetzung der Elektroden

| OPC Gruppe | Wasser/ Zement %w/w | Flugasche/ Zement %w/w | Graphit vol.% |
|--------------------------|--------------------------------|-------------------------------|----------------------|
| OPC Ref | 60 | - | 0 |
| OPC06 3F 8C | 60 | 30 | 8 |
| OPC06 3F 9C | 60 | 30 | 9 |
| OPC06 3F 10C | 60 | 30 | 10 |
| OPC75 0F 8C | 75 | 0 | 8 |
| OPC75 0F 9C | 75 | 0 | 9 |
| OPC75 0F 10C | 75 | 0 | 10 |
| | | | |
| Geopolymer Gruppe | Geosil/ Metakaolin %w/w | Wasser/ Graphit %w/w | Graphit vol.% |
| GP Ref | 80 | 0 | 0 |
| GP08 1W 8C | 80 | 100 | 8 |
| GP08 1W 9C | 80 | 100 | 9 |
| GP08 1W 10C | 80 | 100 | 10 |
| GP08 1,2W 10C | 80 | 120 | 10 |
| GP08 1,7W 10C | 80 | 170 | 10 |
| GP08 2W 10C | 80 | 200 | 10 |

4.7 Auswertung der Tests

4.7.1 Messreihen

Die Tests wurden in mehreren Messreihen durchgeführt, dabei wurden pro Messreihe jeweils 4 Brennstoffzellen mit den jeweils zu testenden Elektroden eingesetzt. Die untersuchten Elektroden waren unterschiedlich porös und z.T. brüchig, wodurch manche Elektroden während des Sterilisierungsprozesses gebrochen sind. Die gebrochenen Elektroden wurden vor Beginn der Tests, in einer Sterilwerkbank, gegen neue Elektroden, die zuvor mit einer 70% Ethanol-Lösung sterilisiert wurden, ausgetauscht.

Aufgrund der Porosität mancher Elektroden, diffundierte während der Tests zum Teil Medium durch die Elektroden, was zu unterschiedlichen Abnahmehöhen der Füllstände in den Anodenkammern und der Bildung von Salzabscheidungen an der Außenseite der Proben kam.

Elektroden mit gleicher Zusammensetzung waren z.T. unterschiedlich porös, besonders auffällig waren die Elektroden GP08_2W_10C. In Messreihe 13 musste die Elektrode einer Brennstoffzelle vor dem Start mehrfach getauscht werden, da zu viel Medium durch die Elektrode diffundierte.

Die Porosität der untersuchten Elektroden wurde nicht mit analytischen Methoden bestimmt, die Beurteilung der Porosität erfolgte nur durch augenscheinliche Beobachtung der Elektroden.

Die Füllstände wurden jeden Morgen (außer an den Wochenendtagen) überprüft und durch Zugabe von anoxischem *Geobacter*-Medium wieder ausgeglichen.

Während der Durchführung von Messreihe 10 und 13 ist die Inkubationshaube für einige Stunden ausgefallen, was zu einem Abfall der Temperatur und Verringerung der biologischen Aktivität führte und somit die Stromproduktion verringerte. Die durchgeführten Messreihen sind in der Reihenfolge ihrer Durchführung in Tabelle 8 aufgelistet.

Tabelle 8: Durchgeführte Messreihen mit Bemerkungen zu den Messreihen, Angabe der getesteten Elektroden, Angabe ob eine Stromproduktion einsetzte, Angabe der zugegebenen Menge an *Geobacter*-Medium ohne Fumarat in die AE-Kammer während der Tests und Bemerkungen zu den Elektroden.

| Messreihe | Bemerkung zu den Messreihen | Getestete Elektrode | Stromproduktion | Zugabe Medium (mL) | Bemerkung zu den Elektroden |
|-----------|---|---------------------|-----------------|--------------------|--|
| 1 | Ausfall der Messdatenerfassung für GP_Ref_3 | GP08_1W_10C_1 | Ja | 50 | - |
| | | GP_Ref_3 | Nein | - | - |
| | | OPC06_3F_10C_3 | Nein | - | - |
| | | OPC_Ref_1 | Nein | - | - |
| 2 | - | GP_Ref_2 | Nein | 50 | - |
| | | GP08_1W_10C_2 | Ja | 70 | - |
| | | OPC06_3F_10C_2 | Ja | 10 | - |
| | | OPC_Ref_3 | Nein | 10 | - |
| 3 | - | GP_Ref_1 | Nein | 10 | - |
| | | OPC06_3F_10C_1 | Nein | 17 | - |
| | | OPC06_3F_8C_1 | Nein | 10 | - |
| | | GP08_1W_8C_1 | ja | 25 | - |
| 4 | - | OPC06_3F_9C_1 | Nein | - | - |
| | | GP08_1W_8C_2 | Ja | 47 | - |
| | | OPC06_3F_8C_3 | Nein | - | Die Elektrode ist während des Sterilisierens gebrochen |
| | | Graphit_1 | Ja | 10 | - |
| 5 | - | GP08_2W_10C_1 | Ja | 90 | - |
| | | OPC_Ref_2 | Nein | - | - |
| | | OPC06_3F_8C_4 | Nein | - | - |
| | | Graphit_2 | Ja | - | - |
| 6 | - | OPC06_3F_9C_2 | Nein | - | - |
| | | GP08_2W_10C_3 | Ja | 80 | Die Elektrode ist während des Sterilisierens gebrochen. Während des Wochenendes ist der Füllstand in der AE-Kammer stark zurück gegangen, am Montag wurden 60ml Medium zugegeben. Die GE-Kammer war undicht hier fehlten 50mL Medium, die am Montag wieder zugegeben wurden. |
| | | Graphit_3 | Ja | - | - |
| | | OPC06_3F_9C_4 | Nein | - | Die Elektrode ist während des Sterilisierens gebrochen |
| 7 | - | GP08_1W_10C_3 | Ja | 60 | - |
| | | GP08_1W_8C_3 | Ja | 65 | - |
| | | GP08_1W_9C_1 | Ja | 55 | - |
| | | GP08_1W_9C_2 | Ja | 70 | - |
| 8 | - | GP08_2W_10C_4 | Ja | 95 | Die Elektrode ist während des Sterilisierens gebrochen |
| | | GP08_1W_9C_3 | Ja | 30 | - |
| | | GP08_1,2W_10C_1 | Ja | 30 | Die Elektrode ist während des Sterilisierens gebrochen |
| | | GP08_1,2W_10C_3 | Ja | 35 | - |
| 9 | - | GP08_1,7W_10C_1 | Ja | 40 | Die Elektrode ist während des Sterilisierens gebrochen |
| | | GP08_1,2W_10C_2 | Ja | 50 | - |
| | | GP08_1,7W_10C_2 | Ja | 50 | - |
| | | GP08_1,7W_10C_3 | Ja | 55 | - |
| 10 | Ausfall der Inkubationshaube im Zeitraum zwischen 47h-115h Betrieb, die | OPC75_0F_8C_1 | Nein | - | - |
| | | OPC75_0F_8C_2 | Nein | - | - |
| | | OPC75_0F_9C_1 | Nein | - | - |
| | | OPC_75_0F_9C_2 | Nein | - | - |

| | | | | | |
|----|---|-----------------|------|----|--|
| | Temperatur sinkt von 30°C auf ca. 20°C | | | | |
| 11 | - | OPC75_OF_10C_1 | Nein | - | - |
| | | OPC75_OF_8C_3 | Nein | - | - |
| | | OPC75_OF_9C_3 | Nein | - | - |
| | | OPC75_OF_10C_2 | Ja | - | - |
| 12 | - | OPC75_OF_10C_3 | Nein | - | - |
| | | GP08_1,7W_10C_4 | Ja | 80 | Während des Wochenendes ist der Füllstand in der AE-Kammer stark zurück gegangen, am Montag wurden 50 ml Medium zugegeben. |
| | | GP08_1,7W_10C_5 | Ja | 85 | Während des Wochenendes ist der Füllstand in der AE-Kammer stark zurück gegangen, am Montag wurden 55 ml Medium zugegeben. |
| | | GP08_2W_10C_4 | Ja | 50 | Austausch der stark porösen Elektrode nach dem sterilisieren |
| 13 | Ausfall der Inkubationshaube im Zeitraum zwischen 47h-60h Betrieb, die Temperatur sinkt von 30°C auf ca. 25°C | GP08_2W_10C_5 | Ja | 55 | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |

4.7.2 Bewertung der Elektroden

Zur Beurteilung der Elektroden, wurden die jeweils gemessenen ohmschen Widerstände, die zugegebenen Mengen an *Geobacter*-Medium ohne Fumarat während der Tests und die Stromproduktionen betrachtet. Um die Stromproduktion zu bewerten, wurde die Flächenladungsdichte σ_{160} aus den aufgezeichneten Stromdichte-Zeit-Kurven der Elektroden bestimmt (Tabelle 9). Die Flächenladungsdichte σ_{160} ist der Quotient aus der geflossenen Ladung Q_{160} , vom Zeitpunkt des Starts der Polarisation bis zum Zeitpunkt 160 Stunden und der geometrischen, elektrochemisch aktiven Elektrodenfläche A von jeweils $4,9 \text{ cm}^2$:

$$\sigma_{160} = \frac{\sigma_{160}}{A} \quad 4-2$$

Die Elektroden mit der Bezeichnung OPC (original portland cement) produzieren entweder keinen, oder nur sehr geringe Ströme (siehe Tabelle 9). Auffällig ist, dass alle OPC-Elektroden einen relativ hohen ohmschen Widerstand aufweisen (ca. 2-50 kΩ). Zu den getesteten OPC-Elektroden die Strom produzierten, musste vergleichsweise wenig *Geobacter*-Medium ohne Fumarat in die Arbeitselektrodenkammer zugegeben werden, das deutet auf eine nicht-poröse Konsistenz und hohe Dichtigkeit der OPC-Elektroden hin. Tests von OPC-Elektroden die nach 24 Stunden keinen Strom produzierten wurden vorzeitig beendet.

Die Elektroden mit der Bezeichnung GP (Geopolymer) produzieren, bis auf die Referenz-Elektroden ohne Graphitanteil (GP_Ref), alle Strom. Die gemessenen ohmschen Widerstände der GP-Elektroden fallen vergleichsweise gering aus, die Widerstände der Stromproduzierenden GP-Elektroden liegen zwischen 0,08 kΩ und 1 kΩ.

Zu allen getesteten GP-Elektroden musste während des Betriebs *Geobacter*-Medium ohne Fumarat den Arbeitselektrodenkammern zugegeben werden, um die Füllstände aufrecht zu halten, das zeigt, dass diese Elektroden wesentlich poröser sind als die OPC-Elektroden. Hohe Wasser/Graphit-Verhältnisse wirken sich negativ auf die mechanische Stabilität der Elektroden aus, alle GP-Elektroden mit einem Verhältnis zwischen 1,2 bis 2 sind sehr brüchig.

GP-Elektroden einem Wasser/Graphit-Verhältnis von 1,7 oder 2 und mit einem hohen Graphitanteil von 10 vol. % (GP08_1,7W_10C und GP08_2W_10C) zeigten die kleinsten ohmschen Widerstände von ca. 0,08 bis 0,2 kΩ und die höchsten maximalen Anstiege der Stromdichten i_{\max} sowie die höchsten Flächenladungsdichten σ_{160} der getesteten Elektroden, mit bis zu $206,8 \text{ A}\cdot\text{s}/\text{cm}^2$ (siehe Tabelle 9). Die ermittelten Flächenladungsdichten σ_{160} von GP-Elektroden mit gleicher Zusammensetzung (z.B. GP08_1,7W_10C und GP08_2W_10C) weichen stark voneinander ab, auch die Mengen an *Geobacter*-Medium ohne Fumarat, die während der Tests zugegeben werden mussten, sind unterschiedlich. Dieses Verhalten

zeigt, dass die Konsistenz der Elektroden bzw. deren Oberflächen nicht einheitlich sind und ein reproduzierbares Aufwachsen der *Geobacter*-Kulturen auf den Elektroden erschwert wird.

Die untersuchten Graphit-Elektroden (Referenzmaterial) zeigen relativ geringe ohmsche Widerstände im Bereich zwischen 0,1 kΩ und 0,2 kΩ und der Mittelwert der Flächenladungsdicke beträgt 144,5 A·s/cm² (Tabelle 9). Insgesamt sind die erhaltenen Flächenladungsdichten die am besten reproduzierbaren von allen untersuchten Elektroden, die Standardabweichung beträgt ca. 14%. Die geringen Schwankungen sind mit der einheitlichen Konsistenz der Elektrodenoberfläche erklärbar, die Elektroden werden in industrieller Fertigung hergestellt. Bei allen untersuchten Graphitelektroden erreicht die Stromproduktion ein Maximum nach ca. 72 Stunden Betrieb, danach sinkt der Stromfluss (siehe Stromdichte-Zeit-Kurven im Anhang, Abb. 89-91). Der Grund für dieses Verhalten ist, dass während der Tests kein *Geobacter*-Medium zugegeben wurde und mit der Zeit die Acetatkonzentration im Medium sinkt. Den Kulturen steht somit weniger Substrat zur Energieumwandlung zur Verfügung. Darüber hinaus wird in der Literatur eine Absenkung des pH-Wertes an der Elektrodenoberfläche aufgrund der Anreicherung von Protonen im Biofilm beschrieben, was ebenfalls zu einer Verringerung der biologischen Aktivität führt.

Die Oberflächen der getesteten Elektroden wurden für diesen Bericht nicht näher analysiert. Die in Abbildung 29 exemplarisch gezeigten 4 Elektroden, zeigen jeweils die Innenflächen nach den jeweils durchgeführten Tests: GP08_Ref_2 aus Messreihe 2, die keinen Strom produzierte (A), die mit *Geobacter sulfurreducens* bewachsene GP08_1W_10C_2 aus Messreihe 2 (B), OPC_Ref_2 aus Messreihe 2, die keinen Strom produzierte (C) sowie die mit *Geobacter sulfurreducens* bewachsene Elektrode OPC_3F_10C_2 aus Messreihe 2, die wenigen Strom produzierte (D). Alle Elektroden zeigen Beläge an den Oberflächen. Eine Charakterisierung der aufgewachsenen Biofilme sowie eine chemische Analyse der Beläge, die sich an Elektroden bildeten, die keinen Strom produzierten, könnten Aufschluss darüber geben, welche Bedingungen für das optimale Anwachsen von *Geobacter sulfurreducens* von Vorteil sind.

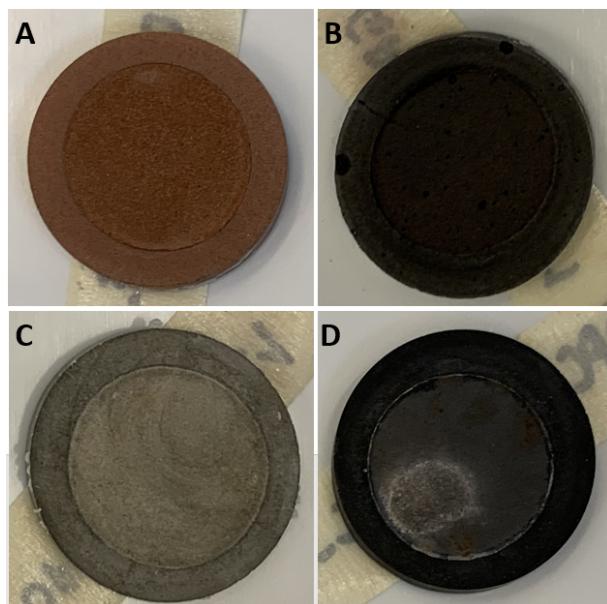


Foto: DECHEMA Forschungsinstitut

Abbildung 29: (A) Innenfläche von GP_Ref_2 aus Messreihe 2, (B) Innenfläche von GP08_1W_10C_2 aus Messreihe 2, (C) Innenfläche von OPC_Ref_2 aus Messreihe 2 und (D) Innenfläche von OPC06_3F_10C_2 aus Messreihe 2

Tabelle 9: Untersuchte Elektroden mit Angabe der Messreihe, Angabe ob Stromproduktion erfolgte, die Zugabe an *Geobacter*-Medium ohne Fumarat während der Tests, den gemessenen ohmschen Widerstand R, den maximalanstieg der aufgezeichneten Stromdichte i_{max} , die ermittelte Flächenladungsdichte σ_{160} während 160 Stunden Betrieb, der jeweilige Mittelwert der Flächenladungsdichte MW σ_{160} und die Standardabweichung s der Flächenladungsdichten.

| Electrodenmaterial | Messreihe | Stromproduktion | V _{zugabe} ml | R kΩ | i_{max} μA/cm ² | σ_{160} A·s/cm ² | MW σ_{160} A·s/cm ² | S A·s/cm ² |
|------------------------------------|-----------|-----------------|---------------------------|---------|---------------------------------|---------------------------------------|--|--------------------------|
| OPC_Ref | 1 | Nein | - | 20 | - | - | - | |
| OPC_Ref | 5 | Nein | - | 50 | - | - | | |
| OPC_Ref | 2 | Nein | 10 | 20 | - | - | | |
| OPC06_3F_8C | 3 | Nein | - | 2 | - | - | - | |
| OPC06_3F_8C1 | 4 | Nein | - | 10 | - | - | | |
| OPC06_3F_8C | 5 | Nein | - | 3..4 | - | - | | |
| OPC06_3F_9C | 4 | Nein | - | 2 | - | - | - | |
| OPC06_3F_9C1 | 6 | Nein | - | 2 | - | - | | |
| OPC06_3F_9C | 7 | Nein | - | 2 | - | - | | |
| OPC06_3F_10C | 3 | Ja | 17 | 1.6 | 1 | 0.6 | 1.1 | 1.1 |
| OPC06_3F_10C | 2 | Ja | 10 | 5 | 5 | 2.3 | | |
| OPC06_3F_10C | 1 | Ja | - | 5 | 1 | 0.3 | | |
| OPC75_0F_8C | 10 | Nein | - | 2 | - | - | - | |
| OPC75_0F_8C | 11 | Nein | - | 3 | - | - | | |
| OPC75_0F_8C | 12 | Nein | - | 2.5 | - | - | | |
| OPC75_0F_9C | 11 | Nein | - | 4 | - | - | - | |
| OPC75_0F_9C | 11 | Nein | - | 3 | - | - | | |
| OPC75_0F_9C | 12 | Nein | - | 2 | - | - | | |
| OPC75_0F_10C | 11 | Nein | - | 5 | - | - | - | |
| OPC75_0F_10C | 12 | Ja | - | 2.5 | 3 | 0.9 | | |
| OPC75_0F_10C | 12 | Nein | - | 2 | - | - | | |
| GP_Ref | 3 | Nein | - | 2 | - | - | - | |
| GP_Ref | 2 | Nein | 50 | 2 | - | - | | |
| GP_Ref | 1 | Nein | 10 | 4 | - | - | | |
| GP08_1W_8C | 3 | Ja | 25 | 1 | 33 | 14.2 | 67.4 | 49,5 |
| GP08_1W_8C | 4 | Ja | 47 | 1 | 166 | 75.9 | | |
| GP08_1W_8C | 8 | Ja | 65 | 0.4 | 245 | 112.1 | | |
| GP08_1W_9C | 8 | Ja | 55 | 0.8 | 61 | 26.1 | 58.9 | 29 |
| GP08_1W_9C | 8 | Ja | 70 | 0.9 | 143 | 69.2 | | |
| GP08_1W_9C | 9 | Ja | 30 | 0.8 | 163 | 81.3 | | |
| GP08_1W_10C | 1 | Ja | 50 | 1 | 145 | 75.7 | 72.0 | 1106 |
| GP08_1W_10C | 2 | Ja | 70 | 1 | 204 | 81.4 | | |
| GP08_1W_10C | 7 | Ja | 60 | 1 | 122 | 59 | | |
| GP08_1.2W_10C¹ | 9 | Ja | 30 | 0.4 | 122 | 55.5 | 78.2 | 24,3 |
| GP08_1.2W_10C | 9 | Ja | 35 | 0.2 | 153 | 103.9 | | |
| GP08_1.2W_10C² | 10 | Ja | 50 | 0.5 | 224 | 75.3 | | |
| GP08_1.7W_10C¹ | 9 | Ja | 40 | 0.16 | 510 | 191.1 | 155.9 | 45,2 |
| GP08_1.7W_10C² | 10 | Ja | 50 | 0.1 | 353 | 141.1 | | |
| GP08_1.7W_10C² | 10 | Ja | 55 | 0.2 | 176 | 83.2 | | |
| GP08_1.7W_10C^{2,3} | 13 | Ja | 80 | 0.12 | 467 | 18.3 | 140.7 | 58,5 |
| GP08_1.7W_10C^{2,3} | 13 | Ja | 85 | 0.12 | 396 | 177 | | |
| GP08_2W_10C | 5 | Ja | 90 | 0.2 | 129 | 66 | | |
| GP08_2W_10C^{1,4} | 6 | Ja | 80 | 0.07 | 571 | 5 | 144.5 | 19,9 |
| GP08_2W_10C¹ | 8 | Ja | 95 | 0.08 | 469 | 206 | | |
| GP08_2W_10C^{1,2} | 13 | Ja | 50 | 0.08 | 230 | 8 | | |
| GP08_2W_10C² | 1 | Ja | 55 | 0.08 | 382 | 168.2 | 144.5 | 19,9 |
| Graphite | 4 | Ja | - | 0.1 | 449 | 166.2 | | |
| Graphite | 6 | Ja | - | 0.2 | 408 | 140.4 | | |
| Graphite | 7 | Ja | - | 0.12 | 347 | 127 | | |

Anmerkungen: ¹ Elektrode ist beim sterilisieren gebrochen und wurde anschließend ausgetauscht. ² Ausfall der Inkubationshaube für mehrere Stunden. ³ Starke Abnahme der Füllstände in den Anodenkammern. ⁴Brennstoffzelle undicht.

4.8 Zusammenfassung

Die getesteten OPC-Elektroden produzierten entweder keinen, oder nur sehr geringe Ströme, charakteristisch waren ihre relativ hohen ohmschen Widerstände (2-50 kΩ).

Die untersuchten GP-Elektroden zeigen, dass sie abhängig von ihrer Zusammensetzung unterschiedlich viel Strom produzieren und die Tests unterschiedlich reproduzierbar sind. Geringe ohmsche Widerstände und eine ausgeprägte Porosität, insbesondere der Elektroden GP08_1,7W_10C und GP08_2W_10C wirken sich positiv auf die Stromproduktion der *Geobacter*-Kulturen aus, was auf günstige Bedingungen für das Wachstum der *Geobacter*-Kulturen hindeutet. Für die Elektrode GP08_1,7W_10C betrug der Mittelwert der Flächenladungsdichte σ_{160} 155,9 A·s/cm² mit einer Standardabweichung von ca. 29% und für die Elektrode GP08_2W_10C 140,7 A·s/cm² mit einer Standardabweichung von ca. 42%. Das hohe Wasser/Graphit-Verhältnis dieser Elektroden wirkt sich gleichzeitig negativ auf die mechanische Stabilität der Elektroden aus, alle GP-Elektroden mit einem Verhältnis zwischen 1,2 bis 2 sind sehr brüchig.

GP-Elektroden gleicher Zusammensetzung weisen teilweise starke Unterschiede in der magnetischen Permeabilität auf. Ebenfalls variiert die erhaltene Oberflächenladungsdichte insgesamt stark. Der Grund dafür kann darin liegen, dass die übermäßige Porosität der GP-Elektroden zu einem unterschiedlich starken Austritt des Mediums während des Tests führt, was unterschiedliche Wachstumsbedingungen für die *Geobacter*-Kulturen zur Folge hat und der Test daher schwer reproduzierbar ist. Die GP-Elektroden mit unterschiedlichen Verhältnissen wiesen jedoch signifikante Unterschiede auf, was auch auf den positiven Einfluss des Graphitanteils und der Porosität in den Elektroden auf die Oberflächenladungsdichte hinweist. Im praktischen Einsatz glättet sich die Betriebsumgebung der mikrobiellen Brennstoffzelle und dieser Unterschied aufgrund der Porosität verschwindet.

Am besten reproduzierbar waren die Tests mit dem Referenzmaterial Graphit. Der Mittelwert der erzielten Flächenladungsdichte σ_{160} war mit 144,5 A·s/cm² der zweit höchste der getesteten Elektroden, die Standardabweichung betrug ca. 14%.

Eine weitere Untersuchung der aufgewachsenen Biofilme und eine chemische Analyse der Oberflächenbeläge von Elektroden, die keinen Strom produzierten, könnte Aufschluss darüber geben, welche Bedingungen für das Wachstum von *Geobacter sulfurreducens* von Vorteil sind.

5. Überführung in eine praktische Anwendung

Obwohl die MBZ viele Vorteile und einen breiten Anwendungsbereich hat, ist ihre geringe Ausgangsleistung zu einem wichtigen Engpass bei der Realisierung ihrer Anwendungen geworden. Die geringe Leistung der MBZ wird durch die kleine Kathoden-Anoden-Potentialdifferenz und die geringe Effizienz des Elektronentransfers verursacht [65]. Um die oben genannten Probleme anzugehen, wurde eine große Anzahl von Studien durchgeführt, um die elektrische Energieleistung durch die Optimierung der Elektrodenmaterialien und ihrer Oberflächenkatalysatoren, die Veränderung der Kathoden- und Anodenreaktionssubstrate, die Optimierung der Batteriestruktur, das Screening effizienter stromproduzierender Mikroorganismen usw. zu verbessern. Es gibt jedoch weiterhin Probleme wie hohe Kosten und geringe Praktikabilität [66]. Die Verwendung von mineralischen Anoden reduziert effektiv die Produktionskosten von MBZ und bietet eine Voraussetzung für die praktische Anwendung von MBZ. Die mikrobielle Luftkathoden-Brennstoffzelle ist zweifellos eine der idealen Konfigurationen für die großtechnische Anwendung von MBZ, sowohl aus Sicht der Konfiguration als auch aus Sicht der Herstellungskosten. Die Stromerzeugungsleistung von mikrobiellen Brennstoffzellen ist eng mit der Elektrodenfläche verbunden. Eine Vergrößerung der Elektrodenfläche kann die Anheftungsmenge der Mikroorganismen und die Kontaktfläche mit der Luft erhöhen und damit die Ausgangsleistung der MBZ steigern. Allerdings steigt die Ausgangsleistung nicht im gleichen Verhältnis mit dem Volumen des einzelnen Reaktors oder der Fläche der Elektrode [67].

Das Verbinden mehrerer MBZ-Reaktorelektroden in Reihe oder parallel zu einem MBZ-Stapel ist ein effektiver Weg, um die Leistung der MBZ-Produktion zu erhöhen, und die Verbindungsmethode und Anzahl sind flexibler. Theoretisch kann die Serien-MBZ die Ausgangsspannung verdoppeln; die parallele MBZ kann den Strom verdoppeln; und mehrere MBZ für die Serien- (Parallel-) Verbindung, aber auch zwei parallele (Serien-) Verbindung, dieser gemischte Stapel kann die Spannung und den Strom zur gleichen Zeit erhöhen. Allerdings können mikrobielle Brennstoffzellen aufgrund ihres großen Innenwiderstands nicht als ideale Stromquelle behandelt werden.

5.1 Bodenbasierte Mikrobielle Brennstoffzelle

Bodenbasierte mikrobielle Brennstoffzellen nutzen den Stoffwechsel von elektrochemisch aktiven Mikroorganismen (EAM) im Boden zur Energiegewinnung. Die meisten der derzeit entdeckten elektrochemischen Mikroorganismen sind anaerob. Sie siedeln sich in tieferen Bodenbereichen an und bilden nach und nach einen Biofilm auf der Oberfläche der Anode. Die Anode sammelt die durch den Stoffwechsel der elektrochemisch aktiven Mikroorganismen freigesetzten freien Elektronen, die über einen Außenleiter in die Kathode gelangen. Die Wasserstoffionen, die durch den Stoffwechsel der Mikroorganismen entstehen, wandern durch den Boden zur Kathode. An der Kathode verbinden sich die freien Elektronen, Wasserstoffionen und Sauerstoffmoleküle zu Wasser. Dies ist das Reaktionsprinzip der Pflanzenplatte. (Abbildung 30). Die Leistung der einzelnen mikrobiellen Brennstoffzellen im Boden hängt nicht nur vom Gehalt und der Aktivität der elektrochemischen Mikroorganismen ab, sondern auch von der Größe der Elektroden, der elektrischen Leitfähigkeit und der effektiven Kontaktfläche. Ersteres wird durch die Bodenart, die Temperatur und den Feuchtigkeitsgehalt bestimmt. Bei letzterem kommt es mehr auf den Aufbau der Brennstoffzelle und die Wahl der Elektrode an.

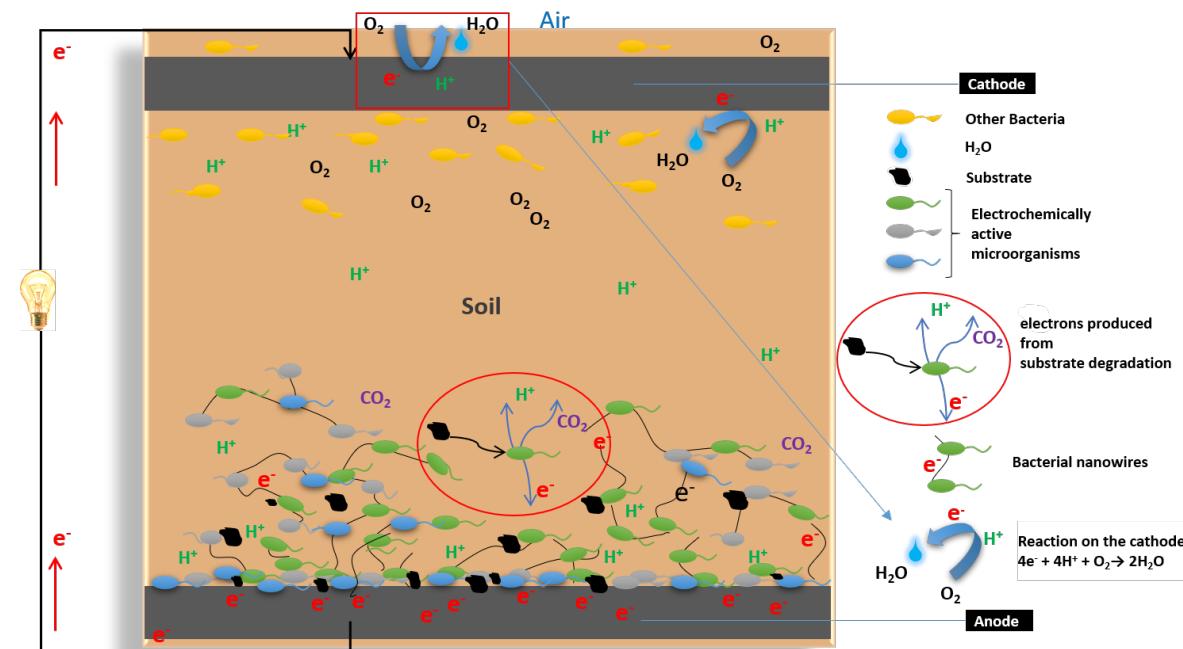


Abbildung 30: Schema der mikrobiellen Brennstoffzelle auf Bodenbasis

Bodenbasierte mikrobielle Brennstoffzellen haben im Vergleich zu den mikrobiellen Zweikammer-Brennstoffzellen, die mit reinen *Geobacter*-Stämmen gezüchtet wurden, komplexere Faktoren, die ihre Leistung bei der Stromerzeugung beeinflussen. Die Art des Bodens, die grundlegendste mikrobielle und Brennstoffquelle für MBZ, hat einen signifikanten Einfluss auf die Leistung der Stromproduktion [68]. Erstens hat eine Mischung von Bakterien im Boden ein höheres Stromerzeugungspotenzial als ein einzelner Stamm [69]. Aufgrund der komplexen Verteilung der mikrobiellen Kolonien im Boden wirken sich jedoch unterschiedliche Bodentypen direkt auf die Leistung von mikrobiellen Brennstoffzellen aus. Zusätzlich zu den mikrobiellen Unterschieden beeinflussen auch der Feuchtigkeitsgehalt des Bodens, die Umgebungstemperatur, die Brennstoffzellenkonfiguration und die Elektrodeneigenschaften die Leistung einer mikrobiellen Brennstoffzelle im gleichen Boden.

Boden

-Kolonieverteilung von Mikroorganismen im Boden

Boden ist eine gute Umgebung für Mikroorganismen, da er die für das Wachstum und die Entwicklung verschiedener Mikroorganismen erforderlichen Nährstoffe, Feuchtigkeit, Luft, pH-Wert, osmotischen Druck und Temperatur aufweist. Der Boden enthält eine große Anzahl von Mikroorganismen, insbesondere Bakterien. Dunajs [70] Studie fand heraus, dass die Struktur der dominanten stromproduzierenden Bakterien in MBZ verschiedener Böden unterschiedlich war, und die Anoden-Bakteriengemeinschaft von Hochleistungs-MBZ war weniger vielfältig als die von Low-Power-MBZ, und die Anoden-Bakteriengemeinschaft von High-Power-MBZ bestand hauptsächlich aus *Deltaproteobacteria*, *Geobacter* und *Clostridia* dominierten die Low-Power-MBZ-Anodengemeinschaft. Der Unterschied in der Stromproduktionsleistung verschiedener Böden ist ein direktes Ergebnis der unterschiedlichen Stromproduktionsleistung verschiedener Bakterienarten. Um die Unterschiede in der Leistungsabgabe verschiedener Böden zu verifizieren und auch um bessere Mikroorganismen und Brennstoffquellen auszuwählen, wurden vier Böden getestet. Die Leerlaufspannung (OCV) wird gemessen, um die Böden zu bestimmen, und die Ergebnisse sind in der Abbildung 31 (Links) unten dargestellt. Die vier Böden sind Wald-, Garten-, Blüh- und Chemiedüngerböden. Für diese vier Böden wurde das gleiche Elektrodenmaterial und der gleiche Elektrodenabstand verwendet. Die Ergebnisse der OCV sind jedoch signifikant unterschiedlich.

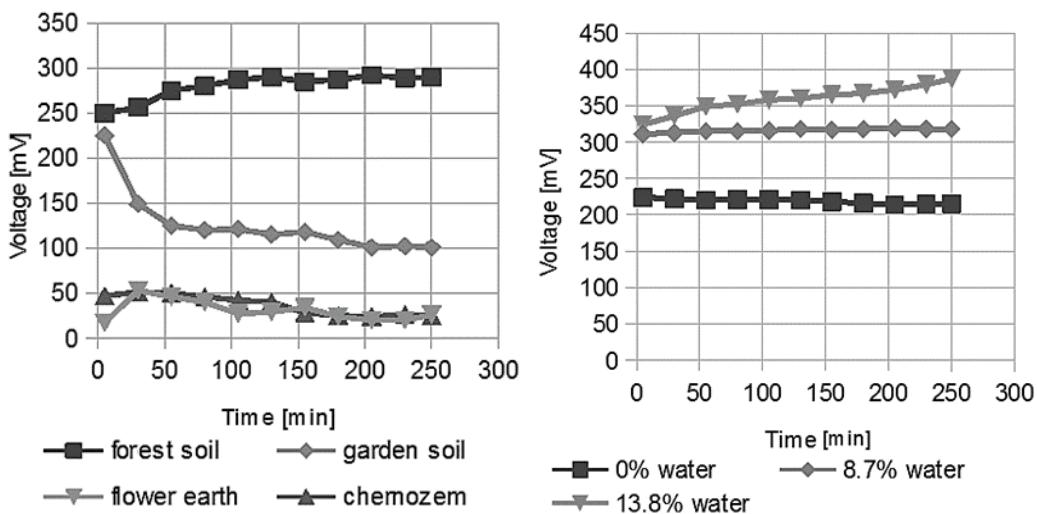


Abbildung 31: Spannungsvariation bei Änderung der Bodenarten (links), Spannungsvariation bei Änderung des Wassergehalts (rechts)

-Typ und Gehalt der Substrate im Boden

Neben Unterschieden in den mikrobiellen Kolonien im Boden können auch Unterschiede in den im Boden enthaltenen Kohlenstoffquellen zu Veränderungen in der Leistung von mikrobiellen Brennstoffzellen im Boden führen. Xia et al.[71] analysierten vier Substanzen in Acetat, Glucose, Zitronensäure und Stärke als Kohlenstoffquellen mit maximalen Leistungsdichten von 589,1 mW/m², 445,6 mW/m², 555,0 mW/m² bzw. 390,6 mW/m², was darauf hindeutet, dass die erhöhte Komplexität der Struktur der Kohlenstoffquelle im Boden die Abbaugeschwindigkeit durch Mikroorganismen reduziert, was zu einer Abnahme der Leistungsdichte führt. Für die in Betrieb befindlichen mikrobiellen Brennstoffzellen im Boden kann auch der Substratgehalt ein Schlüsselfaktor sein, der ihre Energieproduktion begrenzt. Eine reichlich vorhandene Kohlenstoffquelle ist entscheidend für den stabilen Betrieb der MBZ.

-Elektronentransfermedien im Boden

Die Elektrolytlösung im Boden verleiht dem Boden eine gewisse elektrische Leitfähigkeit. Bei der Verwendung als MBZ behindert diese begrenzte Leitfähigkeit jedoch den Transfer von freien Elektronen in der Nähe der Anode stark. Dies verleiht der unmodifizierten mikrobiellen Bodenbrennstoffzelle einen großen Innenwiderstand. Da die effektive Distanz für den mikrobiell dominierten direkten Elektronentransfer innerhalb von 100um liegt, müssen freie Elektronen, die weiter entfernt sind, durch Elektronen-Shuttles aus den Bodenspezies zur Anode übertragen werden [72], [73]. Li [74] mischte leitfähige Kohlenstofffasern mit Erdölkohlenwasserstoff-kontaminiertem Boden, um die elektrische Leistung der Boden-MBZ zu verbessern. Da die Kohlenstofffasern die Anode effektiv beim Sammeln von Elektronen unterstützen, wurden die maximale Stromdichte, die maximale Leistungsdichte und die kumulative Ladungsabgabe der mit Kohlenstofffasern gemischten Boden-MBZ um das 10-, 22- bzw. 16-fache erhöht. Daher ist der Rückgriff auf anthropogene Eingriffe zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit des Bodens in der Nähe der Anode ein effektiver Weg, um den Innenwiderstand der Boden-MBZ zu reduzieren.

-Transfer von Protonen im Boden

Neben der Elektronentransferrate beeinflusst auch die Geschwindigkeit der Protonenwanderung zur Kathode die elektrische Leistung von mikrobiellen Brennstoffzellen. Li et al. [75] nutzten die Mikroelektroden-Testtechnik, um zu bestätigen, dass die Zugabe von Siliziumdioxid zum Boden den internen Stofftransfer der MBZ verbessern und den Abbau von Erdölkohlenwasserstoffen fördern kann. Die Migration von Protonen wird durch den Relaistransfer von Wassermolekülen erreicht. Daher kann eine Erhöhung des Wassergehalts des Bodens ebenfalls den Transfer von Protonen zur Kathode fördern und die Aktivität der Mikroorganismen erhöhen. Wie in der Abbildung 31 (Rechts) zu sehen ist, steigt die Leerlaufspannung deutlich an, wenn der Wassergehalt von 0 % auf 13,8 % erhöht wird. Das Vorhandensein von Wasser reduziert die Effizienz der Protonenproduktion stark, wenn der Wassergehalt 33 % übersteigt. Wenn der Wassergehalt moderat ist, sind die Mikroorganismen metabolisch aktiv und setzen mehr freie Elektronen frei. Wenn der Wassergehalt zu hoch ist, zerstört der gelöste Sauerstoff im Wasser die anaerobe Umgebung der Anode und reduziert die Spannung.

-Temperatur

Die Aktivität der Mikroorganismen wird auch durch die Temperatur beeinflusst. Die richtige Temperatur kann die Anreicherung und Vermehrung von Mikroorganismen beschleunigen und die Stromerzeugungsleistung von MBZ verbessern. Im Gegensatz dazu kann eine zu niedrige Temperatur die Aktivität der Mikroorganismen reduzieren und zum Ausfall der MBZ führen.

MBZ-Aufbau

-Abstand zwischen den Elektroden

Theoretisch gilt: Je kleiner der Abstand zwischen Kathode und Anode ist, desto geringer ist der Stoffübergangswiderstand. Bei einer mikrobiellen Zweikammer-Brennstoffzelle sorgt der Einsatz einer Protonenaustauschermembran für einen effizienten Protonentransfer und vermeidet gleichzeitig einen direkten Elektronentransfer, da die Kathode mit Sauerstoff reagiert. Bei Einkammer-Mikroorganismen muss ein gewisser Abstand zwischen Kathode und Anode vorhanden sein, wodurch ein direkter Elektronentransfer vom Mikroorganismus zur Kathode verhindert wird. Die Abbildung 32 unten zeigt die Leerlaufspannung bei verschiedenen Elektrodenabständen. Ein Elektrodenabstand von 2 cm erzeugt die größte Potentialdifferenz zwischen Kathode und Anode von 319 mV.

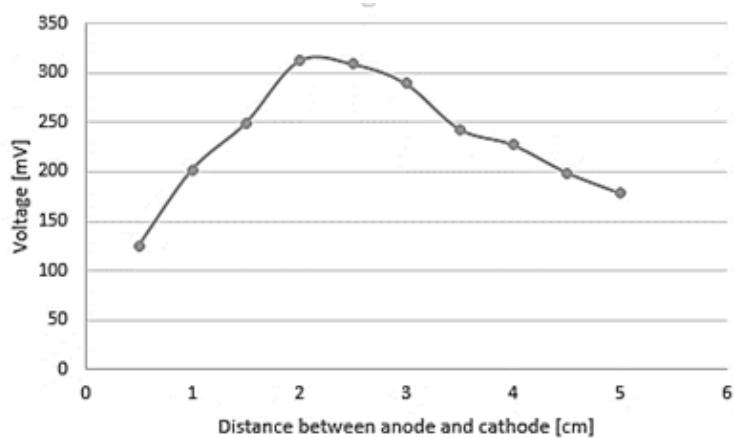


Abbildung 32: Spannungsänderung durch Änderung des Elektrodenabstandes

-Elektrodenfläche

Anode und Kathode einer mikrobiellen Brennstoffzelle haben unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten. Aufgrund der vergrößerten Kontaktfläche der Sauerstoffmoleküle in der Luft werden Wasserstoffionen und freie Elektronen leichter an der Kathode umgesetzt. Die Anode reagiert langsamer als die Kathode, so dass die anodische Reaktion der geschwindigkeitslimitierende Schritt der gesamten mikrobiellen Brennstoffzelle ist. Seok Won Hong [76] fand heraus, dass es bei einem Verhältnis von Anodenfläche zu Kathodenfläche von 5 zu 1 möglich ist, die Spannung nicht abfallen zu lassen und einen stabilen Strom zu erhalten. Wenn die Anodenfläche verdoppelt wird, steigt die Ausgangsleistung der mikrobiellen Bodenbrennstoffzelle fast um das Dreifache (siehe Abbildung 33)

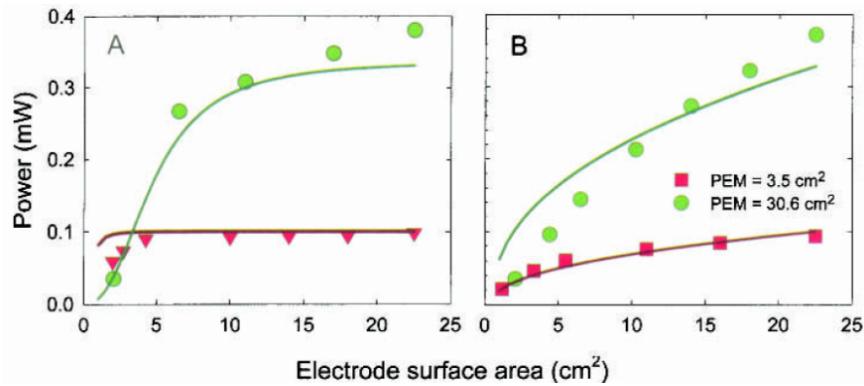


Abbildung 33: Stromerzeugung als Funktion der (A) Anoden- ($A_{\text{cat}} = 22,5 \text{ cm}^2$) und (B) Kathodenfläche ($A_{\text{an}} = 22,5 \text{ cm}^2$) für $A_m = 3,5 \text{ cm}^2$ ($R_{\text{ext}} = 1000 \text{ Ohm}$) oder $A_m = 30,6 \text{ cm}^2$ ($R_{\text{ext}} = 178 \text{ Ohm}$) [77]

5.2 Serien- und Paralleleffekte

Einzelne MBZ

Eine einzelne mikrobielle Brennstoffzelle hat eine begrenzte Ausgangsleistung und ist nicht direkt als zuverlässige Energiequelle nutzbar. Die einzige Möglichkeit, die Ausgangsspannung und den Ausgangstrom zu erhöhen, ist, sie zu stapeln. Eine einzelne mikrobielle Brennstoffzelle kann man sich als ein Element mit einem bestimmten Innenwiderstand und einer bestimmten Größe der Ausgangsspannung vorstellen. Und diese MBZ ist tatsächlich ein komplexer dynamischer Prozess, wenn sie funktioniert. Eine direkte Serien-Parallel-Schaltung ist kein gutes Mittel zur Nutzung der elektrischen Energie, und der beste Weg ist die Speicherung der elektrischen Energie für eine bessere Nachführung der maximalen Ausgangsleistung (MPPT) einerseits und für eine geplante Nutzung ihrer Produktion andererseits.

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{emf}} - \eta_{\text{act}} - \eta_{\text{ohmic}} - \eta_{\text{conc}} = E_{\text{emf}} - IR_{\text{int}}$$

- IR_{int} : die Summe aller internen Verluste des MBZ

Die theoretische Ausgangsleistung der MBZ beträgt daher (Abbildung 34)

$$P_{t,\text{emf}} = \frac{E_{\text{emf}}^2}{(R_{\text{int}} + R_{\text{ext}})}$$

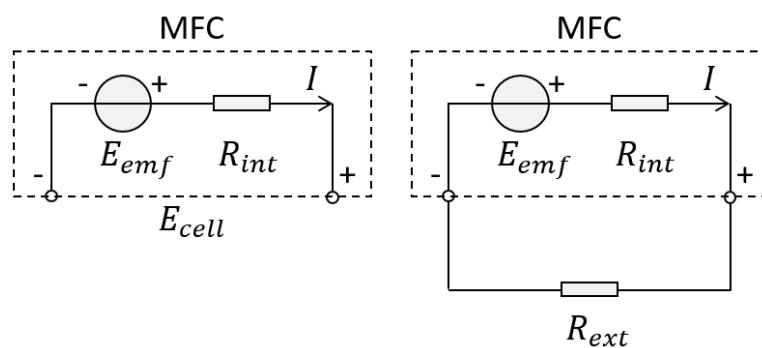


Abbildung 34: Ersatzschaltung von MBZ

Wenn der Strom konstant ist, ist die Leistung proportional zum Widerstand, so dass die tatsächliche Ausgangsleistung des MBZ beträgt [77]

$$P_{max, emf} = \frac{E_{emf}^2 R_{ext}}{(R_{int} + R_{ext})^2}$$

Wir sehen, dass die Leistung der MBZ proportional zum Quadrat der theoretischen Maximalspannung ist. Die theoretische Maximalspannung wird jedoch aufgrund des Innenwiderstands nicht erreicht. Wenn man die tatsächliche Spannung der MBZ, E_{cell} , anstelle von E_{emf} verwendet, erhält man die tatsächliche maximale Ausgangsleistung der MBZ wie folgt

$$P_{max} = \frac{E_{cell}^2 R_{ext}}{(R_{int} + R_{ext})^2}$$

Definiert man das Verhältnis von Außenwiderstand zu Innenwiderstand als α

$$\frac{R_{ext}}{R_{int}} = \alpha$$

So gilt $R_{ext} = \alpha R_{int}$

$$P_{max} = \frac{OCV^2 R_{ext}}{(R_{int} + R_{ext})^2} = \frac{\alpha R_{int} OCV^2}{(R_{int} + \alpha R_{int})^2} = \frac{\alpha OCV^2}{(\alpha + 1)^2 R_{int}}$$

Am Beispiel der mikrobiellen Brennstoffzelle mit OCV 0,5V variiert die maximale Ausgangsleistung mit dem Innenwiderstand der MBZ und dem Außenwiderstand, wie in der Abbildung 35 unten dargestellt.

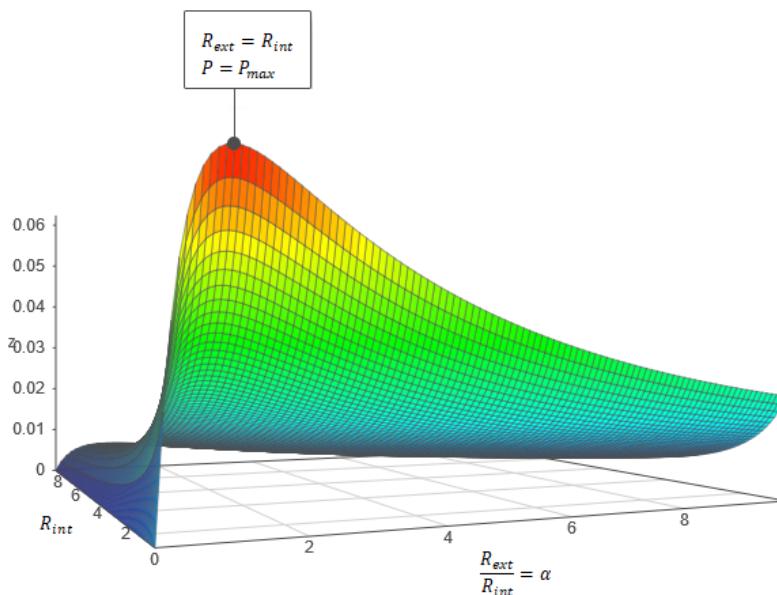


Abbildung 35: P_{max} gegen R_{int} und R_{ext}

Mehrere MBZ in Serien- und Parallelstrukturen

Die frühesten MBZ-Scaling-up-Studien erschienen in den 1940er Jahren und waren auch in den 1960er und 1970er Jahren von Interesse [65]. Im letzten Jahrzehnt, mit der rasanten Entwicklung der bioelektrochemischen Technologie, haben MBZ-Serien- und Parallelstudien erneute Aufmerksamkeit erhalten und große Fortschritte sowohl in der Theorie als auch in der Anwendung gemacht. Die meisten der aktuellen praktischen Umweltanwendungen von MBZ verwenden Multielektroden oder mehrere MBZ in Serien- und Parallelstrukturen [49], [78]. Allerdings gibt es noch einige Probleme, die für die weitere Leistungsoptimierung und Popularisierung des MBZ-Serien-Parallel-Systems gelöst werden müssen.

Reihenschaltung von Spannungsquellen

Eine reale Spannungsquelle unterscheidet sich von einer idealen Spannungsquelle dadurch, dass sie immer einen Innenwiderstand hat und ihre Klemmenspannung nicht konstant ist, was durch ein Modell charakterisiert werden kann, bei dem die Spannungsquelle in Reihe mit einem Widerstand geschaltet ist (dargestellt in Abbildung 36).

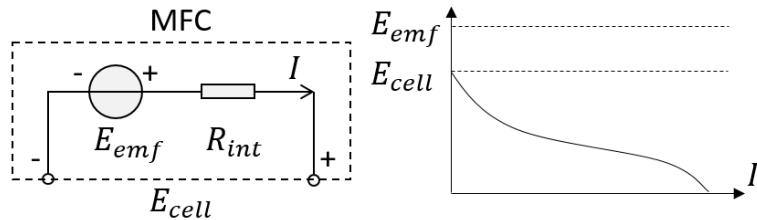


Abbildung 36: Ersatzschaltung von MBZ

Wenn die Spannungsquelle MBZ1 und MBZ2 in Reihe geschaltet sind, ist die negative Elektrode von MBZ1 und die positive Elektrode von MBZ2 äquipotential, die beiden Stromquellen im externen Lastwiderstand viel größer als der Innenwiderstand der Prämisse, die Gesamtausgangsspannung für die beiden Spannungsquellen MBZ1 und MBZ2 und die Summe, unabhängig davon, ob die Größe von MBZ1 und MBZ2 gleich ist. In diesem Fall ist der Innenwiderstand des Netzteils gleich der Summe der Innenwiderstände von MBZ1 und MBZ2 (Abbildung 37).

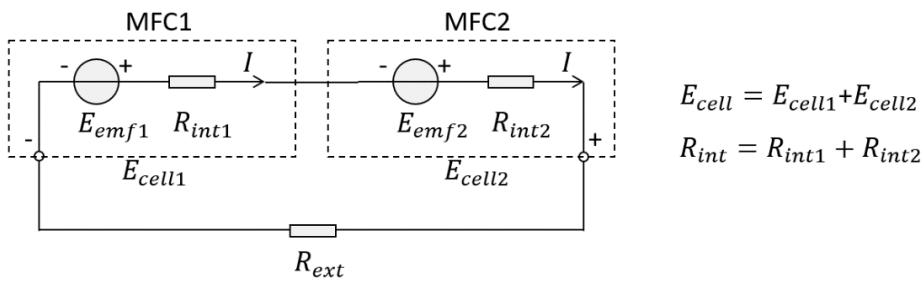


Abbildung 37: Ersatzschaltung von MBZ

Parallelschaltung von Spannungsquellen

Wenn MBZ1 und MBZ2 gleich sind, sind die positiven Pole von MBZ1 und MBZ2 äquipotential, d.h. sie sind gleichwertig mit einer Spannungsquelle. Der MBZ1 kann dann mit dem MBZ2 parallel geschaltet werden, wodurch sich die Stromstärke im System erhöht. Diese ideale Situation ist jedoch für mikrobielle Brennstoffzellen nicht geeignet. Wenn MBZ1 und MBZ2 ungleich sind, ist die Parallelschaltung von zwei verschiedenen Spannungsquellen eine Art Kurzschluss und führt zu einem Schleifenstromphänomen. Wenn also zwei ungleiche Spannungsquellen parallel geschaltet werden, muss eine Diode auf der positiven Seite der Stromversorgung hinzugefügt werden. Auf diese Weise kann bei der Stromversorgung der Strom nur von der negativen zur positiven Seite der Stromversorgung fließen. In diesem Fall schaltet jedoch das kleinere Netzteil getarnt durch die Diode die Leitung ab und hat keine Auswirkung auf den gesamten Stromkreis, sondern nur auf den gesamten Stromkreis, um die Rolle einer Notstromversorgung zu spielen (Abbildung 38).

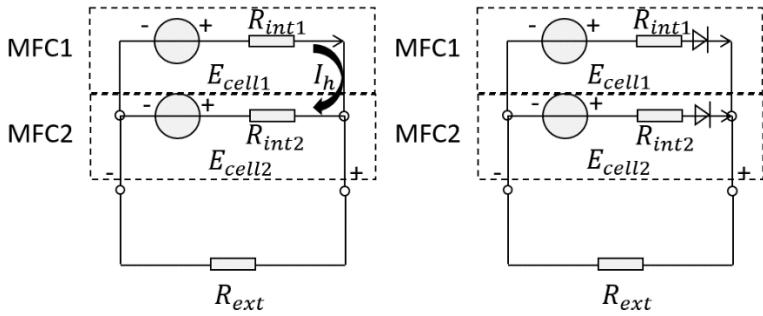
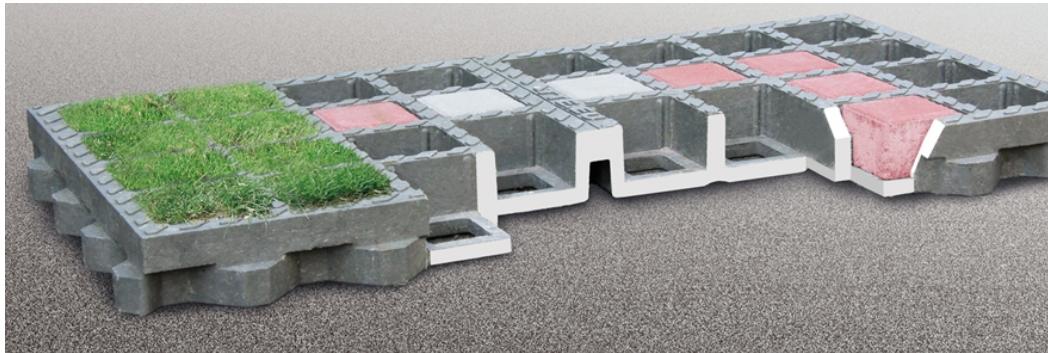


Abbildung 38: Ersatzschaltung von MBZ

5.3 Lösungen

Als Masterplatte für die mikrobielle Bodenbrennstoffzelle wurde die TTR-MultiDrain-Plus 2000 von Hübner-Lee verwendet (Abbildung 39). Ihr Aufbau ist in der Abbildung unten dargestellt. Das Modul besteht zu 100 % aus recyceltem Kunststoff, misst 800 x 400 x 60 mm und hat 32 Behälter mit einer Größe von jeweils 80 x 80 mm. Pro Quadratmeter können 3,125 des Moduls platziert werden.

Abbildung 39: TTE-MultiDrain-Plus 2000 von Hübner-Lee (Quelle: www.huebner-lee.de)

In jedem Gitter wird eine mikrobielle Brennstoffzelle mit den folgenden Konfigurationen (Abbildung 40) von unten nach oben aufgebaut: mineralische Anode, Elektronenkollektor (Edelstahlgewebe), Boden, Graphit, Elektronenkollektor (Edelstahlgewebe), Boden und Pflanze. Die Leerlaufspannung der MBZ, die sich aus den nächsten ergibt, liegt im Bereich von 0,25-0,4 V.

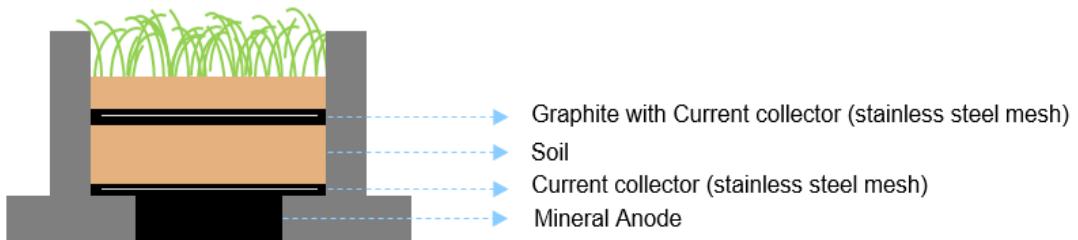


Abbildung 40: Aufbau der MBZ

Jede der 8 aufeinanderfolgenden MBZ wird zu einer Gruppe in Reihe geschaltet, um eine höhere Ausgangsspannung zu erreichen. Insgesamt werden 4 Gruppen von MBZ parallel geschaltet, nachdem die Dioden in Reihe geschaltet sind, und das resultierende System bringt die LEDs erfolgreich zum Leuchten (Abbildung 41).

Wie in Kapitel 5 dargestellt, kann die Absenkung des pH-Wertes an der Elektrodenoberfläche durch die Anreicherung von Protonen im Biofilm auch zu einer Abnahme der biologischen Aktivität führen. Dies wirkt sich im Langzeitbetrieb zwangsläufig negativ auf die Ausgangsleistung des MBZ aus. Um den stabilen Betrieb des Gesamtsystems zu gewährleisten, ist daher ein Eingriff mit Hilfe von manuellen Mitteln zur Stabilisierung der Ausgangsspannung erforderlich.

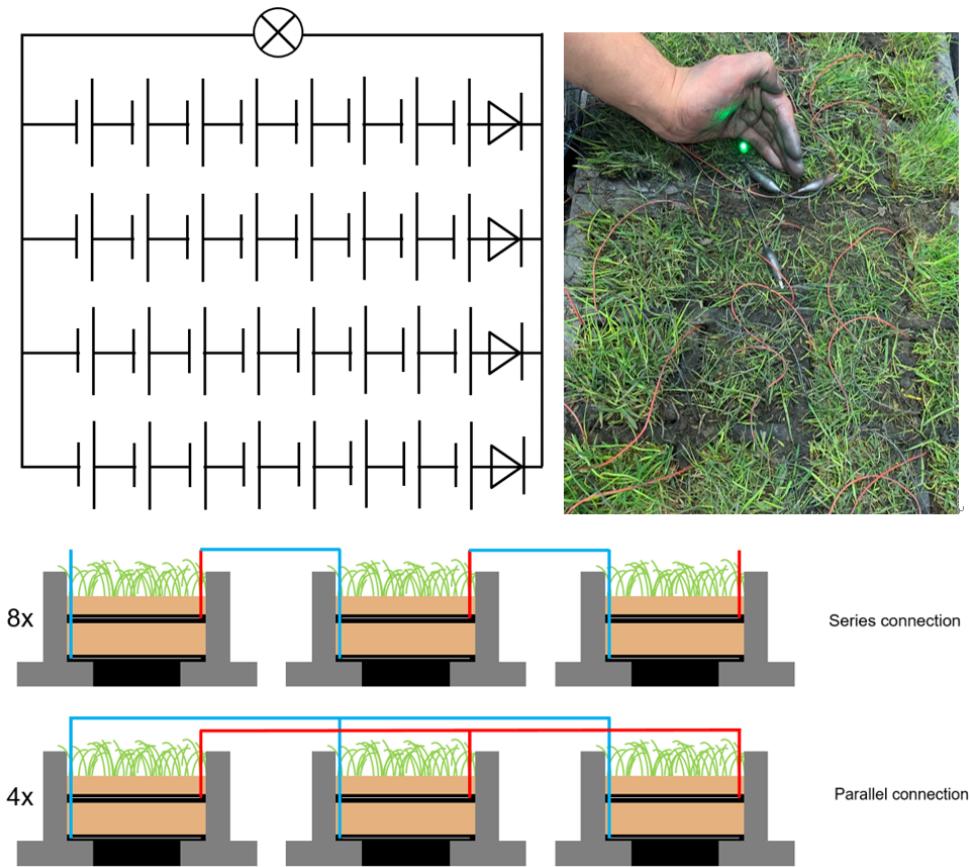


Abbildung 41: Funktionstüchtiges MBZ System

5.4 Energiegewinnung

Die Ausgangsleistung einer mikrobiellen Brennstoffzelle variiert mit der äußeren Umgebung, und um immer mit maximaler Ausgangsleistung zu arbeiten, wird die Hilfe des Schaltungsdesigns benötigt. Darüber hinaus ist die Speicherung der von der MBZ erzeugten elektrischen Energie der Schlüssel zur Vermeidung von Verschwendungen. Mit Hilfe von Dr. Shuo Liu von der Nanjing University of Aeronautics and Astronautics haben wir die folgenden machbaren Lösungen in Bezug auf Energieernte, Energiespeicherung und Energienutzung von mikrobiellen Brennstoffzellen identifiziert.

Eines der kritischsten Anliegen beim Design der Leistungsstufe ist die Charakteristik der ultraniedrigen Leistung, die von jeder MBZ erzeugt wird. Jede Zelle liefert laut den experimentellen Ergebnissen eine Leistung von 10^{-6} W bis 10^{-3} W. Die Umwandlungsverluste für jede Komponente sollten sehr sorgfältig ausgewertet werden. Außerdem ist es sinnvoll, die Maxim Power Point Tracking (MPPT)-Technik zu verwenden, um die Ausgangsleistung zu maximieren und den Wirkungsgrad zu verbessern.

Das Hauptschema der Leistungsumwandlung besteht aus drei Teilen: der Batterieladung und -entladung, die den von den Zellen erzeugten Strom speichert; der Spannungsregelung, die eine konstante Gleichspannung für die Beleuchtung und die Onboard-Chips bereitstellt; und der manuellen Schaltsteuerung, die eine zeitgesteuerte Ansteuerung für die LED bereitstellt. Die endgültige Auswahl des ICs ist die Lösung BQ25570 von Texas Instrument. Der Chip ist für die Anwendungen des Energy Harvesting bis zu einer Leistung von 10-6 W und 100mV bis 5V Eingang geeignet. Der MPPT ist auch nach den Anforderungen des Anwenders konfigurierbar. Das Stromversorgungssystem ist mit einer zweistufigen Struktur aufgebaut: das Energy Harvesting und der LED-Treiber (Abbildung 42).

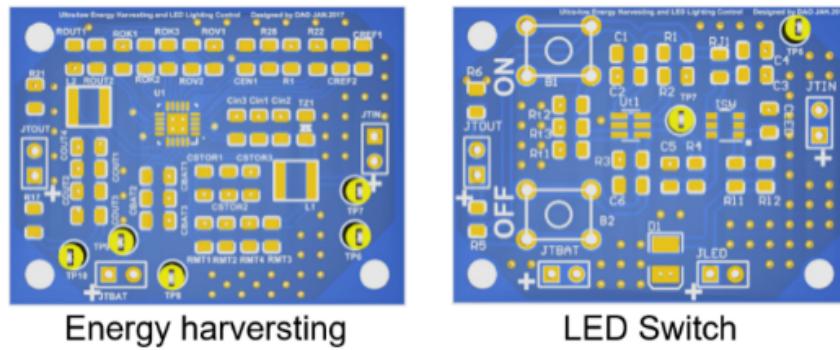


Abbildung 42: Energy harversting der MBZ

5.5 Weitere Anwendungsmöglichkeiten

Aufgrund seiner Vielseitigkeit hat es als Produkt ein sehr hohes Marktpotenzial (Abbildung 43). Das robuste horizontale oder vertikale Grün, das auch in relativ kleinen Mengen kontinuierlich Strom sammelt und abgibt, hat ein breites Anwendungsspektrum. Im öffentlichen Raum können z. B. vertikale Stadtmöbelemente mit mehreren interaktiven Funktionen realisiert werden. Neben positiven klimatischen und akustischen Effekten können beleuchtete Ruhezonen auch als interaktive Werbeflächen dienen. Hier können auch W-LAN Access Points oder Bluetooth Beacons installiert werden, ohne dass eine elektrische Infrastruktur erforderlich ist. Solche Installationen können der Grundstein für moderne Smart Cities werden.

Im Verkehrsbereich können zum Beispiel grüne Gleisbetten komplett mit modularen Biobrennstoffzellen nachgerüstet werden. Die lineare LED-Beleuchtung ist in das Gleisbett integriert und kündigt die Durchfahrt von Zügen an, ohne dass Strom von anderer Infrastruktur benötigt wird. Nach einer aktuellen Studie des Instituts für Agrar- und Stadtökologische Projekte an der Humboldt-Universität zu Berlin könnten allein in Deutschland mindestens 450 km Graswege mit einem entsprechenden System ausgestattet werden. Auch im kommerziellen Bereich gibt es eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten. Mit den Modulen könnten zum Beispiel große Parkplätze energieeffizient beleuchtet werden. In Deutschland gibt es beispielsweise weit über 15.000 Filialen von Lebensmitteldiscountern, die jeweils über einen eigenen Parkplatz mit etwa 50 Stellplätzen verfügen. Dies ergibt eine Gesamtfläche von ca. 18 Millionen Quadratmetern, die mit dem vorgeschlagenen System abgedeckt werden könnte.

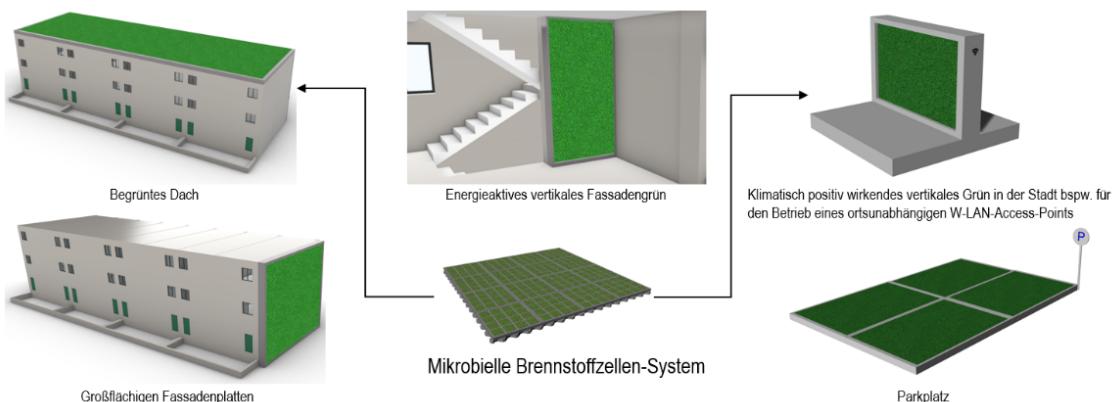


Abbildung 43: Anwendungsmöglichkeiten (Quelle: Institut für Werkstoffe im Bauwesen)

6. Zusammenfassung und Ausblick

Nach Jahrzehnten kontinuierlicher Entwicklung sind MBZ nicht nur ein neues Werkzeug für Mikrobiologie-, Umwelt- und Geochemie-Forscher zur Untersuchung biogeochemischer Kreisläufe geworden, sondern auch ein neues Umwelt- und Energiegerät für verschiedene praktische Umweltanwendungen. Der Hauptnachteil von MBZs gegenüber chemischen Brennstoffzellen ist die geringe Stromproduktion. Mineralische Anoden reduzieren die Kosten von mikrobiellen Brennstoffzellen erheblich und bilden die Grundlage für deren Einsatz als neuartige Energiequelle.

In dieser Studie wurde die Möglichkeit von mineralischen Materialien als Anodenmaterial für mikrobielle Brennstoffzellen untersucht. Das Mineralmaterial selbst ist ein isolierendes Material, und nur im nassen Zustand bewegen sich die in der Porenraumflüssigkeit gelösten Ionen unter der Einwirkung eines elektrischen Feldes relativ und weisen eine gewisse elektrische Leitfähigkeit auf, die aber nicht den Anforderungen als Anodenmaterial entspricht. Der Zweck, die Leitfähigkeit der Mischung zu erhöhen, wurde durch die Zugabe von Graphit, einem leitfähigen Füllstoff, erreicht. Zwei mineralische zementhaltige Materialien, Portlandzement und Geopolymer, wurden zur Herstellung von leitfähigen Mischungen verwendet. Die Perkolationsschwellen wurden für die beiden Mineralzementmischungen bei 8 Vol.-% bzw. 7 Vol.-% Graphitgehalt erreicht. Mit steigendem Graphitanteil wird die elektrische Gesamtleitfähigkeit des Systems nicht mehr durch den Feuchtigkeitsgehalt der Mischung beeinflusst, d.h. die elektrische Gesamtleitfähigkeit der Mischung ändert sich von ionischer zu elektronischer Leitfähigkeit und die Graphitpartikel bilden ein zusammenhängendes leitfähiges Netzwerk im System. Die elektrische Gesamtleitfähigkeit der aus Geopolymeren hergestellten Mischungen (12 S/m) ist viel höher als die der aus Portlandzement hergestellten Mischungen (10^4 S/m). Dies ist hauptsächlich auf die unterschiedliche Porenstruktur der Systeme zurückzuführen. Die mikrostrukturelle Analyse zeigt, dass die Porengröße des Geopolymers hauptsächlich aus kleinen Poren um 10 nm besteht, die den Elektronentransfer zwischen den Graphitpartikeln durch den Tunneleffekt der Elektronen ermöglichen, was zu einem dichten leitfähigen Netzwerk führt.

Eine mikrobielle Zweikammer-Brennstoffzelle mit mineralischem Material als Anode wurde unter Verwendung von *Geobacter* hergestellt und die Leistung dieses Anodenmaterials wurde untersucht. Die meisten Elektroden, die mit Portlandzement als zementartigem Material hergestellt wurden, produzierten keinen Strom. Dies geschah hauptsächlich aufgrund ihrer inhärent hohen Widerstandsverluste. Die mit Geopolymer als Matrix hergestellten Elektrodenmaterialien funktionierten alle einwandfrei und produzierten Strom. Aufgrund seiner speziellen Porenstruktur dichtet es schlecht ab, was zu Nährstoffverlusten führt. Diese müssen konstant nachgefüllt werden, um den ordnungsgemäßen Betrieb der mikrobiellen Brennstoffzelle zu gewährleisten. Dies führt auch dazu, dass ihre Stromerzeugung weniger stabil ist als die von konventionellen Graphitelektroden, mit Fehlern von 29% bis 42%. Ihr maximaler Betriebsstrom von $155,9 \text{ A}\cdot\text{s}/\text{cm}^2$ ist höher als der von $144,5 \text{ A}\cdot\text{s}/\text{cm}^2$ für Graphitelektroden und zeigt damit die Anwendbarkeit von Mineralwerkstoffen als Elektrodenmaterial mit großem Entwicklungspotenzial.

Die geringe Leistung von mikrobiellen Brennstoffzellen ist das Hauptproblem, das ihre Anwendung einschränkt. Das Problem der geringen Leistung kann durch die Serien-Parallelschaltung mehrerer MBZs effektiv gelöst werden. In dieser Studie werden die Faktoren, die die Ausgangsleistung einer einzelnen mikrobiellen Boden-Brennstoffzelle beeinflussen, und die Auswirkung einer Serien-Parallelschaltung auf die Ausgangsleistung untersucht. Ein stromerzeugendes Modul wurde unter Verwendung von Mineralanoden durch Serien-Parallelschaltung hergestellt und betrieb die LEDs erfolgreich. Das MPPT-Schaltkreismodul wurde zur Steuerung der gesamten Stromerzeugungsleistung verwendet, wodurch die Instabilität im Betrieb der mikrobiellen Brennstoffzelle effektiv umgangen und ihre Ausgangsleistung auf dem maximal möglichen Wert gehalten wurde. Ein solches Stromerzeugungsmodul gibt die Richtung für spätere großtechnische Anwendungen vor.

In dieser Studie wurde erfolgreich eine mineralische Anode für mikrobielle Brennstoffzellen entwickelt. Aufgrund ihrer hervorragenden elektrischen Leitfähigkeit ist ihr Design ebenso vielversprechend für eine mögliche Anwendung als Kathode von mikrobiellen Brennstoffzellen. Die Entwicklung einer solchen Kathode kann Bestandteil weiterer Forschung sein.

7. Literatur

- [1] K. Keramidas et al., Global energy and climate outlook 2019: electrification for the low-carbon transition : the role of electrification in low-carbon pathways, with a global and regional focus on EU and China. 2020.
- [2] P. Tanikkul and N. Pisutpaisal, "Performance of A Membrane-Less Air-Cathode Single Chamber Microbial Fuel Cell in Electricity Generation from Distillery Wastewater," Energy Procedia, vol. 79, pp. 646–650, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.egypro.2015.11.548.
- [3] M. Stöckl, Attachment under current – biofilm formation by electroactive bacteria. Aachen: Shaker Verlag, 2018.
- [4] B. E. Logan and K. Rabaey, "Conversion of Wastes into Bioelectricity and Chemicals by Using Microbial Electrochemical Technologies," Science, vol. 337, no. 6095, pp. 686–690, Aug. 2012, doi: 10.1126/science.1217412.
- [5] M. T. Dyer, "Isolation and Cytological Study of a Free-living Spirochete," J. Bacteriol., vol. 54, no. 4, pp. 483–493, 1947, doi: 10.1128/JB.54.4.483-493.1947.
- [6] D. R. Bond and D. R. Lovley, "Evidence for Involvement of an Electron Shuttle in Electricity Generation by Geothrix fermentans," Appl. Environ. Microbiol., vol. 71, no. 4, pp. 2186–2189, Apr. 2005, doi: 10.1128/AEM.71.4.2186-2189.2005.
- [7] D. E. Holmes, D. R. Bond, R. A. O'Neil, C. E. Reimers, L. R. Tender, and D. R. Lovley, "Microbial Communities Associated with Electrodes Harvesting Electricity from a Variety of Aquatic Sediments," Microb. Ecol., vol. 48, no. 2, pp. 178–190, Oct. 2004, doi: 10.1007/s00248-003-0004-4.
- [8] B. H. Kim et al., "Electrochemical activity of an Fe(III)-reducing bacterium, *Shewanella putrefaciens* IR-1, in the presence of alternative electron acceptors," p. 4.
- [9] D. R. Lovley and D. J. F. Walker, "Geobacter Protein Nanowires," Front. Microbiol., vol. 10, p. 2078, Sep. 2019, doi: 10.3389/fmicb.2019.02078.
- [10] G. Reguera, K. D. McCarthy, T. Mehta, J. S. Nicoll, M. T. Tuominen, and D. R. Lovley, "Extracellular electron transfer via microbial nanowires," Nature, vol. 435, no. 7045, pp. 1098–1101, Jun. 2005, doi: 10.1038/nature03661.
- [11] H. Zhang, X. Chen, D. Braithwaite, and Z. He, "Phylogenetic and Metagenomic Analyses of Substrate-Dependent Bacterial Temporal Dynamics in Microbial Fuel Cells," PLoS ONE, vol. 9, no. 9, p. e107460, Sep. 2014, doi: 10.1371/journal.pone.0107460.
- [12] C. Leang, N. S. Malvankar, A. E. Franks, K. P. Nevin, and D. R. Lovley, "Engineering *Geobacter sulfurreducens* to produce a highly cohesive conductive matrix with enhanced capacity for current production," Energy Environ. Sci., vol. 6, no. 6, p. 1901, 2013, doi: 10.1039/c3ee40441b.
- [13] Y. Cao et al., "Electricigens in the anode of microbial fuel cells: pure cultures versus mixed communities," Microb. Cell Factories, vol. 18, no. 1, p. 39, Dec. 2019, doi: 10.1186/s12934-019-1087-z.
- [14] D. R. Lovley, "Electromicrobiology," Annu. Rev. Microbiol., vol. 66, no. 1, pp. 391–409, Oct. 2012, doi: 10.1146/annurev-micro-092611-150104.
- [15] D. R. Bond and D. R. Lovley, "Electricity Production by *Geobacter sulfurreducens* Attached to Electrodes," Appl. Environ. Microbiol., vol. 69, no. 3, pp. 1548–1555, Mar. 2003, doi: 10.1128/AEM.69.3.1548-1555.2003.
- [16] K. P. Nevin et al., "Power output and columbic efficiencies from biofilms of *Geobacter sulfurreducens* comparable to mixed community microbial fuel cells: High current production with a pure culture," Environ. Microbiol., vol. 10, no. 10, pp. 2505–2514, Oct. 2008, doi: 10.1111/j.1462-2920.2008.01675.x.
- [17] S. K. Chaudhuri and D. R. Lovley, "Electricity generation by direct oxidation of glucose in mediatorless microbial fuel cells," Nat. Biotechnol., vol. 21, no. 10, pp. 1229–1232, Oct. 2003, doi: 10.1038/nbt867.
- [18] H. J. Kim, H. S. Park, M. S. Hyun, I. S. Chang, M. Kim, and B. H. Kim, "A mediator-less microbial fuel cell using a metal reducing bacterium, *Shewanella putrefaciens*," Enzyme Microb. Technol., vol. 30, no. 2, pp. 145–152, Feb. 2002, doi: 10.1016/S0141-0229(01)00478-1.
- [19] Y. A. Gorby et al., "Electrically conductive bacterial nanowires produced by *Shewanella oneidensis* strain MR-1 and other microorganisms," Proc. Natl. Acad. Sci., vol. 103, no. 30, pp. 11358–11363, Jul. 2006, doi: 10.1073/pnas.0604517103.
- [20] L. E. P. Dietrich, A. Price-Whelan, A. Petersen, M. Whiteley, and D. K. Newman, "The phenazine pyocyanin is a terminal signalling factor in the quorum sensing network of *Pseudomonas aeruginosa*," Mol. Microbiol., vol. 61, no. 5, pp. 1308–1321, Sep. 2006, doi: 10.1111/j.1365-2958.2006.05306.x.
- [21] M. L. Fultz and R. A. Durst, "Mediator compounds for the electrochemical study of biological redox systems: a compilation," Anal. Chim. Acta, vol. 140, no. 1, pp. 1–18, Aug. 1982, doi: 10.1016/S0003-2670(01)95447-9.

- [22] K. Rabaey, N. Boon, S. D. Siciliano, M. Verhaege, and W. Verstraete, "Biofuel Cells Select for Microbial Consortia That Self-Mediate Electron Transfer," *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 70, no. 9, pp. 5373–5382, Sep. 2004, doi: 10.1128/AEM.70.9.5373-5382.2004.
- [23] C. I. Torres, A. K. Marcus, H.-S. Lee, P. Parameswaran, R. Krajmalnik-Brown, and B. E. Rittmann, "A kinetic perspective on extracellular electron transfer by anode-respiring bacteria," *FEMS Microbiol. Rev.*, vol. 34, no. 1, pp. 3–17, Jan. 2010, doi: 10.1111/j.1574-6976.2009.00191.x.
- [24] R. M. Donlan, "Biofilms: Microbial Life on Surfaces," *Emerg. Infect. Dis.*, vol. 8, no. 9, pp. 881–890, Sep. 2002, doi: 10.3201/eid0809.020063.
- [25] M. E. Davey and G. A. O'toole, "Microbial Biofilms: from Ecology to Molecular Genetics," *Microbiol. Mol. Biol. Rev.*, vol. 64, no. 4, pp. 847–867, Dec. 2000, doi: 10.1128/MMBR.64.4.847-867.2000.
- [26] P. Stoodley, K. Sauer, D. G. Davies, and J. W. Costerton, "Biofilms as Complex Differentiated Communities," *Annu. Rev. Microbiol.*, vol. 56, no. 1, pp. 187–209, Oct. 2002, doi: 10.1146/annurev.micro.56.012302.160705.
- [27] D. Monroe, "Looking for Chinks in the Armor of Bacterial Biofilms," *PLoS Biol.*, vol. 5, no. 11, p. e307, Nov. 2007, doi: 10.1371/journal.pbio.0050307.
- [28] K. Guo, A. Prévost, S. A. Patil, and K. Rabaey, "Engineering electrodes for microbial electrocatalysis," *Curr. Opin. Biotechnol.*, vol. 33, pp. 149–156, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.copbio.2015.02.014.
- [29] K. A. Soni, A. K. Balasubramanian, A. Beskok, and S. D. Pillai, "Zeta Potential of Selected Bacteria in Drinking Water When Dead, Starved, or Exposed to Minimal and Rich Culture Media," *Curr. Microbiol.*, vol. 56, no. 1, pp. 93–97, Jan. 2008, doi: 10.1007/s00284-007-9046-z.
- [30] C. Desrousseaux, V. Sautou, S. Descamps, and O. Traoré, "Modification of the surfaces of medical devices to prevent microbial adhesion and biofilm formation," *J. Hosp. Infect.*, vol. 85, no. 2, pp. 87–93, Oct. 2013, doi: 10.1016/j.jhin.2013.06.015.
- [31] T. R. Scheuereman, A. K. Camper, and M. A. Hamilton, "Effects of Substratum Topography on Bacterial Adhesion," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 208, no. 1, pp. 23–33, Dec. 1998, doi: 10.1006/jcis.1998.5717.
- [32] K. Bazaka, R. J. Crawford, and E. P. Ivanova, "Do bacteria differentiate between degrees of nanoscale surface roughness?," *Biotechnol. J.*, vol. 6, no. 9, pp. 1103–1114, Sep. 2011, doi: 10.1002/biot.201100027.
- [33] K. Anselme, P. Davidson, A. M. Popa, M. Gazzon, M. Liley, and L. Ploux, "The interaction of cells and bacteria with surfaces structured at the nanometre scale," *Acta Biomater.*, vol. 6, no. 10, pp. 3824–3846, Oct. 2010, doi: 10.1016/j.actbio.2010.04.001.
- [34] W. Teughels, N. Van Assche, I. Sliepen, and M. Quirynen, "Effect of material characteristics and/or surface topography on biofilm development," *Clin. Oral Implants Res.*, vol. 17, no. S2, pp. 68–81, Oct. 2006, doi: 10.1111/j.1600-0501.2006.01353.x.
- [35] V. K. Truong et al., "Effect of ultrafine-grained titanium surfaces on adhesion of bacteria," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 83, no. 5, pp. 925–937, Jul. 2009, doi: 10.1007/s00253-009-1944-5.
- [36] L. D. Renner and D. B. Weibel, "Physicochemical regulation of biofilm formation," *MRS Bull.*, vol. 36, no. 5, pp. 347–355, May 2011, doi: 10.1557/mrs.2011.65.
- [37] X. Xie et al., "Three-Dimensional Carbon Nanotube–Textile Anode for High-Performance Microbial Fuel Cells," *Nano Lett.*, vol. 11, no. 1, pp. 291–296, Jan. 2011, doi: 10.1021/nl103905t.
- [38] Z. He, J. Liu, Y. Qiao, C. M. Li, and T. T. Y. Tan, "Architecture Engineering of Hierarchically Porous Chitosan/Vacuum-Stripped Graphene Scaffold as Bioanode for High Performance Microbial Fuel Cell," *Nano Lett.*, vol. 12, no. 9, pp. 4738–4741, Sep. 2012, doi: 10.1021/nl302175j.
- [39] B. Bian et al., "3D printed porous carbon anode for enhanced power generation in microbial fuel cell," *Nano Energy*, vol. 44, pp. 174–180, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.nanoen.2017.11.070.
- [40] H. Ren, H. Tian, C. L. Gardner, T.-L. Ren, and J. Chae, "A miniaturized microbial fuel cell with three-dimensional graphene macroporous scaffold anode demonstrating a record power density of over 10 000 W m⁻³," *Nanoscale*, vol. 8, no. 6, pp. 3539–3547, 2016, doi: 10.1039/C5NR07267K.
- [41] "Electrical effects accompanying the decomposition of organic compounds," *Proc. R. Soc. Lond. Ser. B Contain. Pap. Biol. Character*, vol. 84, no. 571, pp. 260–276, Sep. 1911, doi: 10.1098/rspb.1911.0073.
- [42] S. Singh and D. S. Songera, "A REVIEW ON MICROBIAL FUEL CELL USING ORGANIC WASTE AS," vol. 2, p. 12, 2012.
- [43] S. G. A. Flimban, T. Kim, I. M. I. Ismail, and S.-E. Oh, "Overview of Microbial Fuel Cell (MFC) Recent Advancement from Fundamentals to Applications: MFC Designs, Major Elements, and Scalability," *ENGINEERING*, preprint, Nov. 2018. doi: 10.20944/preprints201810.0763.v1.
- [44] N. M. Sammes, Ed., *Fuel cell technology: reaching towards commercialization*. London: Springer, 2006.
- [45] G. M. Delaney, H. P. Bennetto, J. R. Mason, S. D. Roller, J. L. Stirling, and C. F. Thurston, "Electron-transfer coupling in microbial fuel cells. 2. performance of fuel cells containing selected microorganism-mediator-substrate combinations," *J. Chem. Technol. Biotechnol. Biotechnol.*, vol. 34, no. 1, pp. 13–27, Apr. 2008, doi: 10.1002/jctb.280340104.

- [46] D. R. Bond, D. E. Holmes, L. M. Tender, and D. R. Lovley, "Electrode-Reducing Microorganisms That Harvest Energy from Marine Sediments," *Sci. New Ser.*, vol. 295, no. 5554, pp. 483–485, 2002.
- [47] B. Min, S. Cheng, and B. E. Logan, "Electricity generation using membrane and salt bridge microbial fuel cells," *Water Res.*, vol. 39, no. 9, pp. 1675–1686, May 2005, doi: 10.1016/j.watres.2005.02.002.
- [48] H. Liu and B. E. Logan, "Electricity Generation Using an Air-Cathode Single Chamber Microbial Fuel Cell in the Presence and Absence of a Proton Exchange Membrane," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 38, no. 14, pp. 4040–4046, Jul. 2004, doi: 10.1021/es0499344.
- [49] L. M. Tender et al., "The first demonstration of a microbial fuel cell as a viable power supply: Powering a meteorological buoy," *J. Power Sources*, vol. 179, no. 2, pp. 571–575, May 2008, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.12.123.
- [50] A. E. Franks and K. P. Nevin, "Microbial Fuel Cells, A Current Review," *Energies*, vol. 3, no. 5, pp. 899–919, Apr. 2010, doi: 10.3390/en3050899.
- [51] Q. Liao, J. Chang, C. Herrmann, and A. Xia, Eds., *Bioreactors for Microbial Biomass and Energy Conversion*. Singapore: Springer Singapore, 2018.
- [52] G. Buitrón and C. Cervantes-Astorga, "Performance Evaluation of a Low-Cost Microbial Fuel Cell Using Municipal Wastewater," *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 224, no. 3, p. 1470, Mar. 2013, doi: 10.1007/s11270-013-1470-z.
- [53] K. Rabaey, P. Clauwaert, P. Aelterman, and W. Verstraete, "Tubular Microbial Fuel Cells for Efficient Electricity Generation," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, no. 20, pp. 8077–8082, Oct. 2005, doi: 10.1021/es050986i.
- [54] B. E. Logan et al., "Microbial Fuel Cells: Methodology and Technology †," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 40, no. 17, pp. 5181–5192, Sep. 2006, doi: 10.1021/es0605016.
- [55] B. Logan, S. Cheng, V. Watson, and G. Estadt, "Graphite Fiber Brush Anodes for Increased Power Production in Air-Cathode Microbial Fuel Cells," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 41, no. 9, pp. 3341–3346, May 2007, doi: 10.1021/es062644y.
- [56] C. Dumas, R. Basseguy, and A. Bergel, "Electrochemical activity of Geobacter sulfurreducens biofilms on stainless steel anodes," *Electrochimica Acta*, vol. 53, no. 16, pp. 5235–5241, Jun. 2008, doi: 10.1016/j.electacta.2008.02.056.
- [57] D. Massazza, R. Parra, J. P. Busalmen, and H. E. Romeo, "New ceramic electrodes allow reaching the target current density in bioelectrochemical systems," *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 9, pp. 2707–2712, 2015, doi: 10.1039/C5EE01498K.
- [58] M. Lu, Y. Qian, L. Huang, X. Xie, and W. Huang, "Improving the Performance of Microbial Fuel Cells through Anode Manipulation," *ChemPlusChem*, vol. 80, no. 8, pp. 1216–1225, Aug. 2015, doi: 10.1002/cplu.201500200.
- [59] J. Davidovits, "RESULTING FROM THE APPLICATION OF THIS PROCESS," p. 3.
- [60] N. Ukrainczyk, M. Muthu, O. Vogt, and E. Koenders, "Geopolymer, Calcium Aluminate, and Portland Cement-Based Mortars: Comparing Degradation Using Acetic Acid," *Materials*, vol. 12, no. 19, p. 3115, Sep. 2019, doi: 10.3390/ma12193115.
- [61] Vogt, Ukrainczyk, Ballschmiede, and Koenders, "Reactivity and Microstructure of Metakaolin Based Geopolymers: Effect of Fly Ash and Liquid/Solid Contents," *Materials*, vol. 12, no. 21, p. 3485, Oct. 2019, doi: 10.3390/ma12213485.
- [62] P. Becher, "Anionic Surfactants: Physical Chemistry of Surfactant Action (Surfactant Science Series, Volume 11). E. H. Lucassen-Reynders, editor. Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1981. xi+412 pp. \$55.00.," *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 3, no. 2, pp. 211–212, Jan. 1982, doi: 10.1080/01932698208943635.
- [63] M. H. Polley; B. B. S. T. Boonstra, "Carbon Blacks for Highly Conductive Rubber" *Rubber Chemistry and Technology* (1957) 30 (1): 170–179, doi: 10.5254/1.3542660.
- [64] S.-H. Park et al., "Modeling the electrical resistivity of polymer composites with segregated structures," *Nat. Commun.*, vol. 10, no. 1, p. 2537, Dec. 2019, doi: 10.1038/s41467-019-10514-4.
- [65] C. Santoro, C. Arbizzani, B. Erable, and I. Ieropoulos, "Microbial fuel cells: From fundamentals to applications. A review," *J. Power Sources*, vol. 356, pp. 225–244, Jul. 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.03.109.
- [66] B. E. Logan, M. J. Wallack, K.-Y. Kim, W. He, Y. Feng, and P. E. Saikaly, "Assessment of Microbial Fuel Cell Configurations and Power Densities," *Environ. Sci. Technol. Lett.*, vol. 2, no. 8, pp. 206–214, Aug. 2015, doi: 10.1021/acs.estlett.5b00180.
- [67] T. Ewing, P. T. Ha, J. T. Babauta, N. T. Tang, D. Heo, and H. Beyenal, "Scale-up of sediment microbial fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 272, pp. 311–319, Dec. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.08.070.
- [68] D. B. Ringelberg, K. L. Foley, and C. M. Reynolds, "Electrogenic capacity and community composition of anodic biofilms in soil-based bioelectrochemical systems," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 90, no. 5, pp. 1805–1815, Jun. 2011, doi: 10.1007/s00253-011-3264-9.

- [69] J. R. Kim, B. Min, and B. E. Logan, "Evaluation of procedures to acclimate a microbial fuel cell for electricity production," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 68, no. 1, pp. 23–30, Jul. 2005, doi: 10.1007/s00253-004-1845-6.
- [70] S. J. Dunaj, J. J. Vallino, M. E. Hines, M. Gay, C. Kobyljanec, and J. N. Rooney-Varga, "Relationships between Soil Organic Matter, Nutrients, Bacterial Community Structure, And the Performance of Microbial Fuel Cells," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 46, no. 3, pp. 1914–1922, Feb. 2012, doi: 10.1021/es2032532.
- [71] C. Xia, M. Xu, J. Liu, J. Guo, and Y. Yang, "Sediment microbial fuel cell prefers to degrade organic chemicals with higher polarity," *Bioresour. Technol.*, vol. 190, pp. 420–423, Aug. 2015, doi: 10.1016/j.biortech.2015.04.072.
- [72] A. E. Franks, K. P. Nevin, R. H. Glaven, and D. R. Lovley, "Microtoming coupled to microarray analysis to evaluate the spatial metabolic status of *Geobacter sulfurreducens* biofilms," *ISME J.*, vol. 4, no. 4, pp. 509–519, Apr. 2010, doi: 10.1038/ismej.2009.137.
- [73] A. E. Franks, N. Malvankar, and K. P. Nevin, "Bacterial biofilms: the powerhouse of a microbial fuel cell," *Biofuels*, vol. 1, no. 4, pp. 589–604, Jul. 2010, doi: 10.4155/bfs.10.25.
- [74] X. Li, X. Wang, Q. Zhao, L. Wan, Y. Li, and Q. Zhou, "Carbon fiber enhanced bioelectricity generation in soil microbial fuel cells," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 85, pp. 135–141, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.bios.2016.05.001.
- [75] X. Li, X. Wang, Z. J. Ren, Y. Zhang, N. Li, and Q. Zhou, "Sand amendment enhances bioelectrochemical remediation of petroleum hydrocarbon contaminated soil," *Chemosphere*, vol. 141, pp. 62–70, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.chemosphere.2015.06.025.
- [76] S. W. Hong, I. S. Chang, Y. S. Choi, and T. H. Chung, "Experimental evaluation of influential factors for electricity harvesting from sediment using microbial fuel cell," *Bioresour. Technol.*, vol. 100, no. 12, pp. 3029–3035, Jun. 2009, doi: 10.1016/j.biortech.2009.01.030.
- [77] B. E. Logan, *Microbial fuel cells*. Hoboken, NJ: Wiley-Interscience, 2008.
- [78] C. Zhou et al., "Structure design and performance comparison of large-scale marine sediment microbial fuel cells in lab and real sea as power source to drive monitoring instruments for long-term work," *Ionics*, vol. 24, no. 3, pp. 797–805, Mar. 2018, doi: 10.1007/s11581-017-2251-2.

8. Anhang

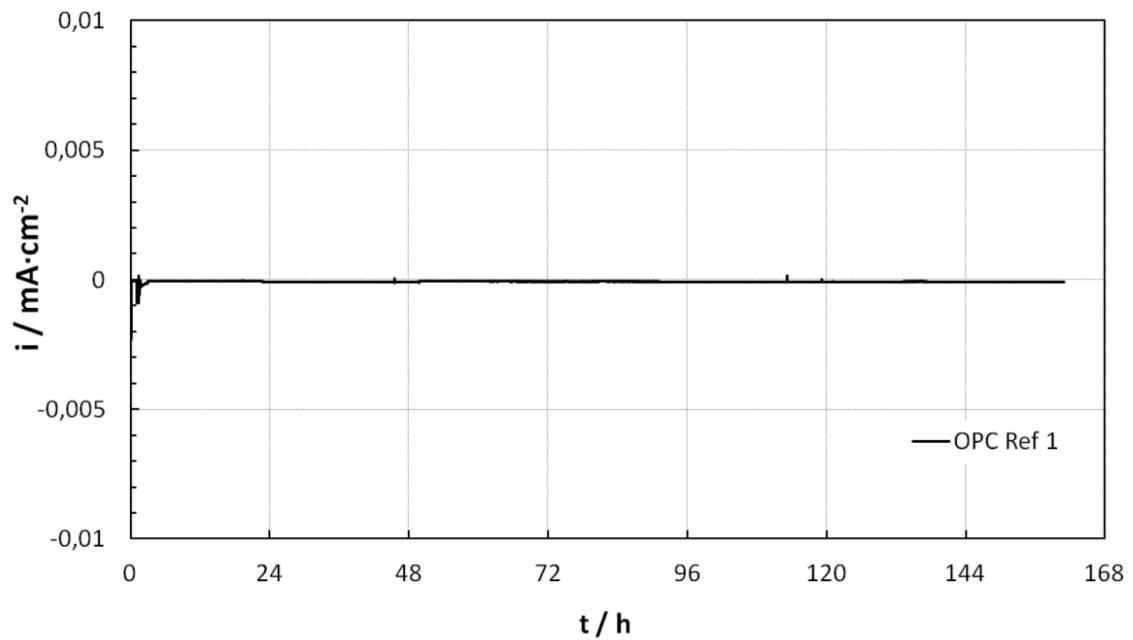


Abbildung 44: Stromdichte-Zeit-Kurve der Elektrode OPC Ref 1, aus Messreihe 1

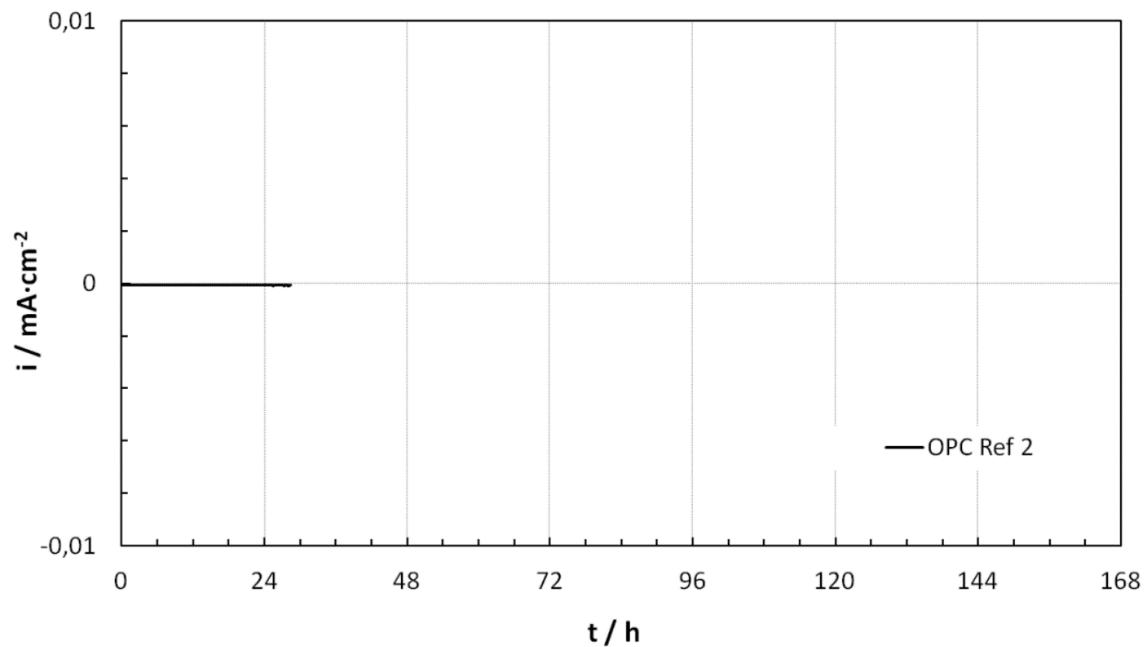


Abbildung 45: Stromdichte-Zeit-Kurve der Elektrode OPC Ref 2, aus Messreihe 5

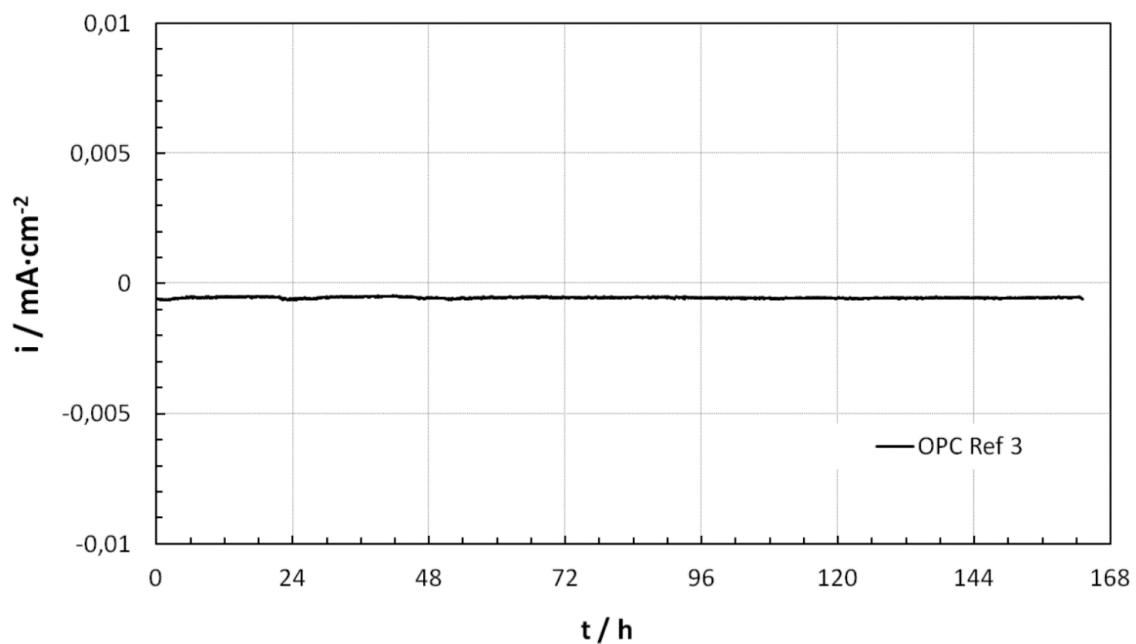


Abbildung 46: Stromdichte-Zeit-Kurve der Elektrode OPC Ref 3, aus Messreihe 2

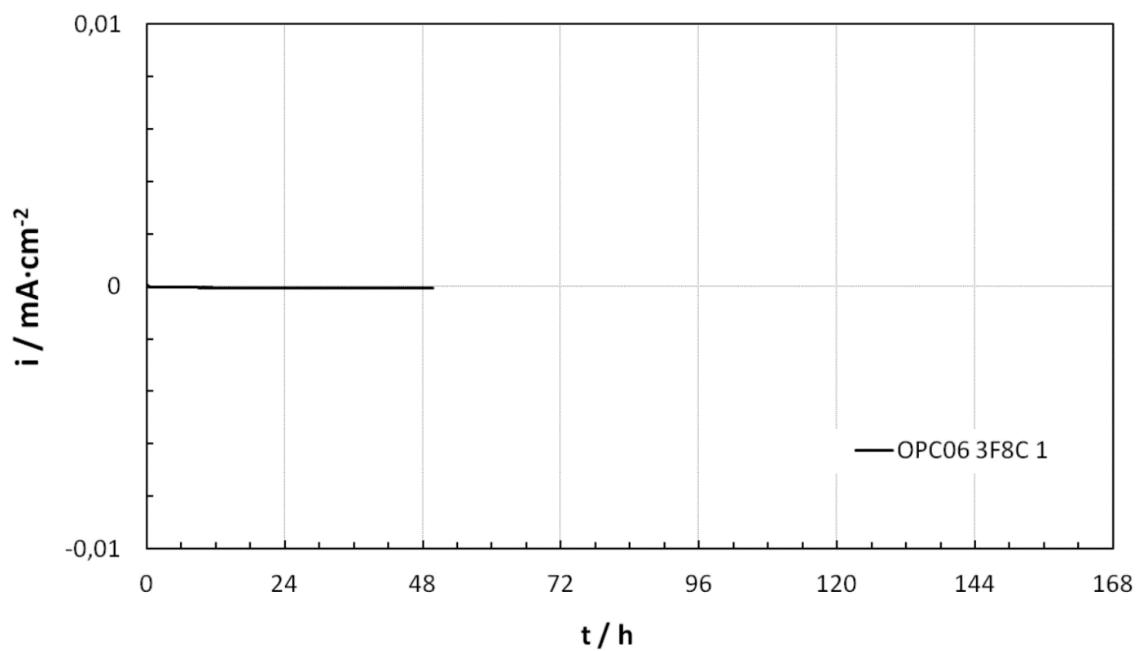


Abbildung 47: Stromdichte-Zeit-Kurve der Elektrode OPC06 3F 8C 1, aus Messreihe 3

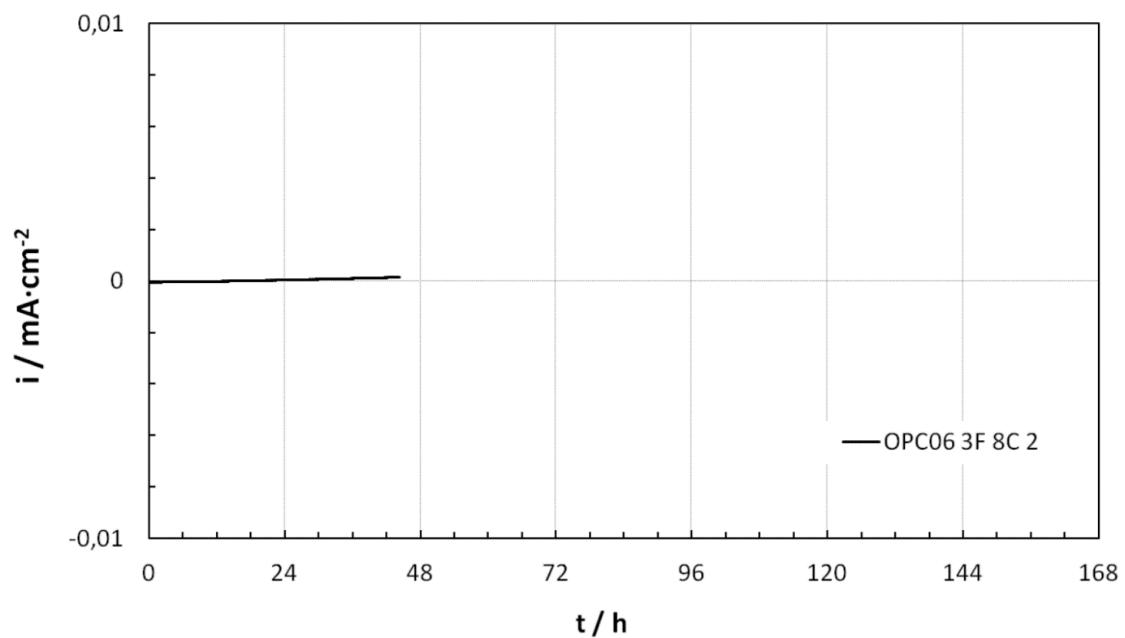


Abbildung 48: Stromdichte-Zeit-Kurve der Elektrode OPC06 3F 8C 2, aus Messreihe 4

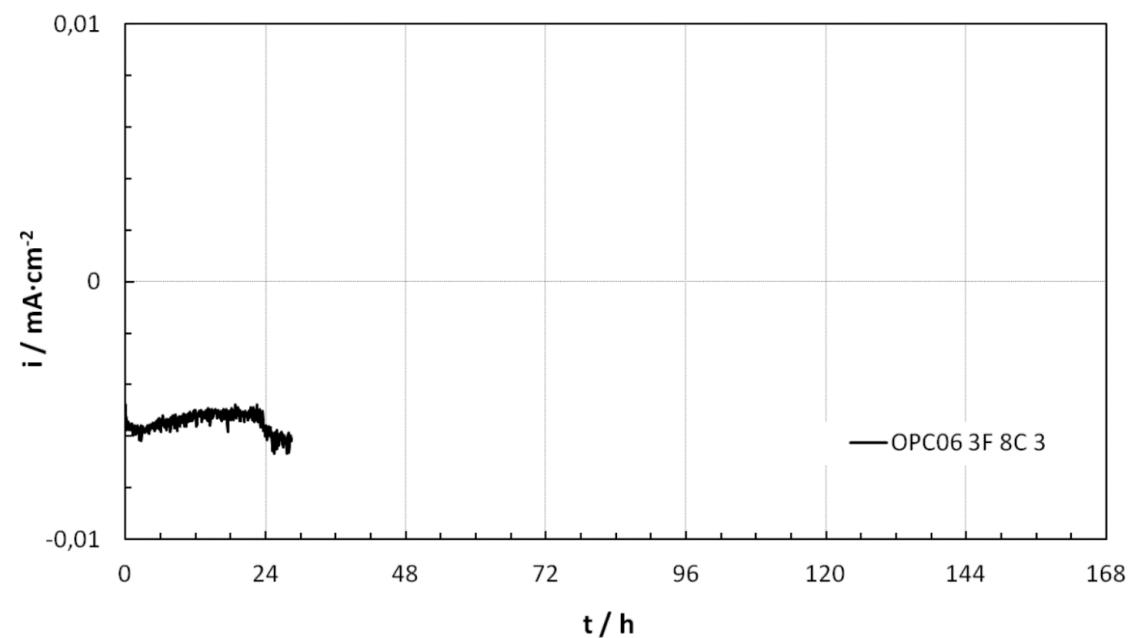


Abbildung 49: Stromdichte-Zeit-Kurve der Elektrode OPC06 3F 8C 3, aus Messreihe 5

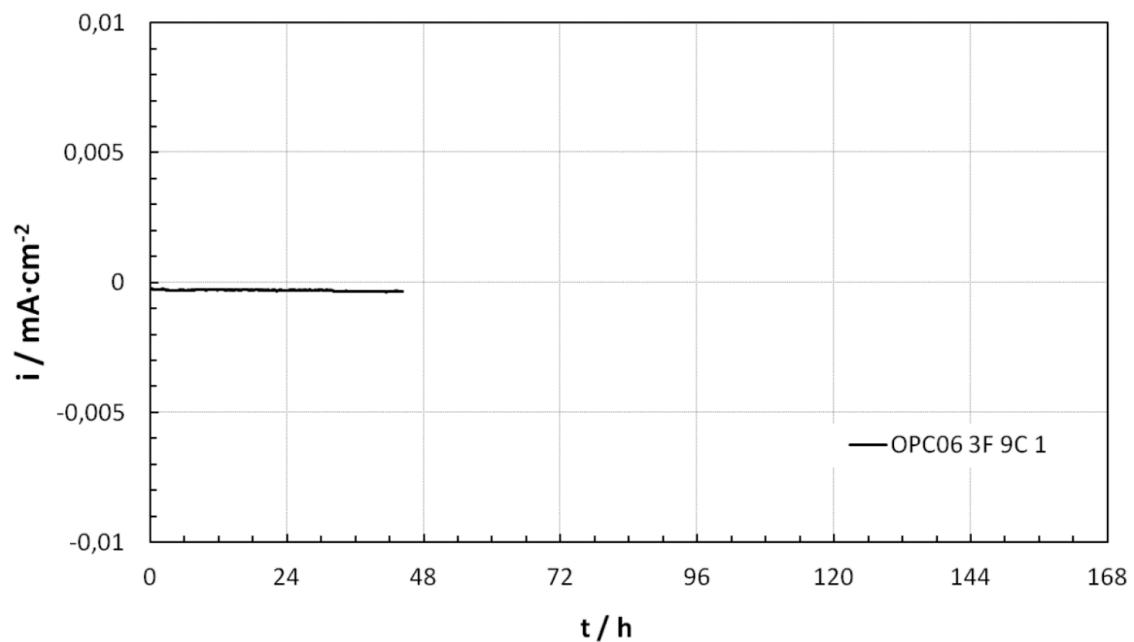


Abbildung 50: Stromdichte-Zeit-Kurve der Elektrode OPC06 3F 9C 1, aus Messreihe 4

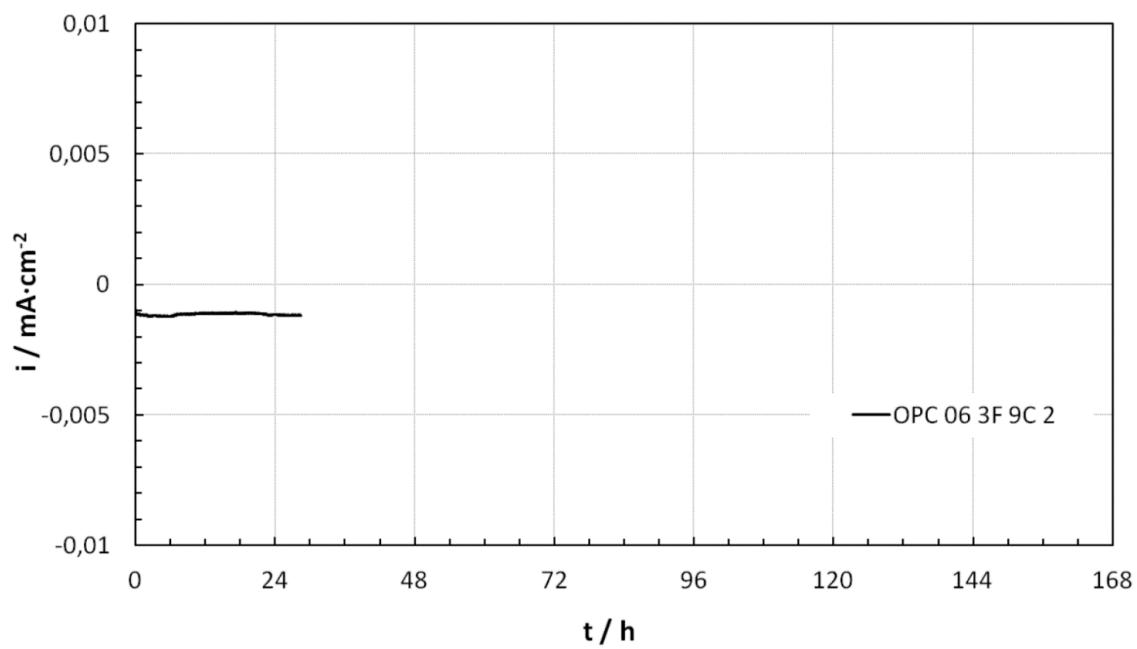


Abbildung 51: Stromdichte-Zeit-Kurve der Elektrode OPC06 3F 9C 2, aus Messreihe 6

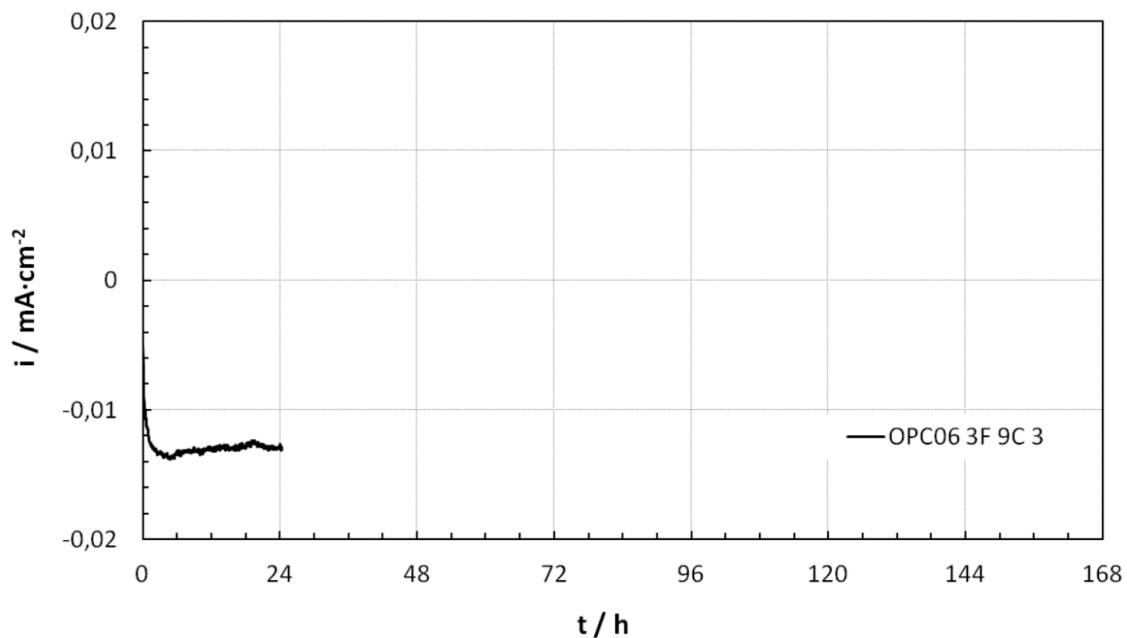


Abbildung 52: Stromdichte-Zeit-Kurve der Elektrode OPC06 3F 9C 3, aus Messreihe 7

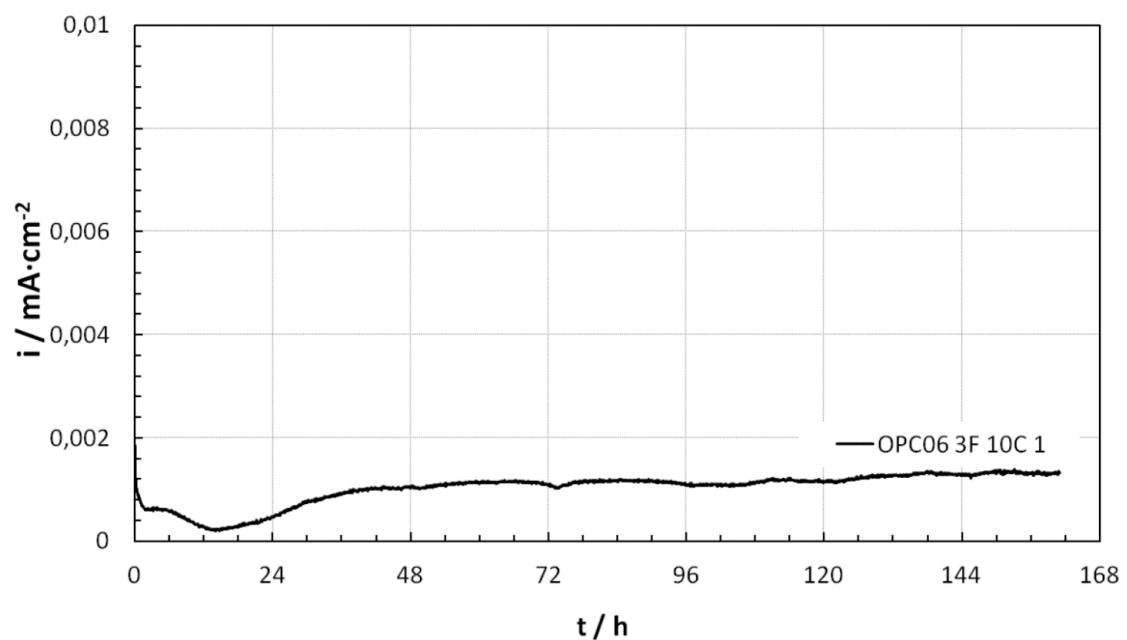


Abbildung 53: Stromdichte-Zeit-Kurve der Elektrode OPC06 3F 10C 1, aus Messreihe 3

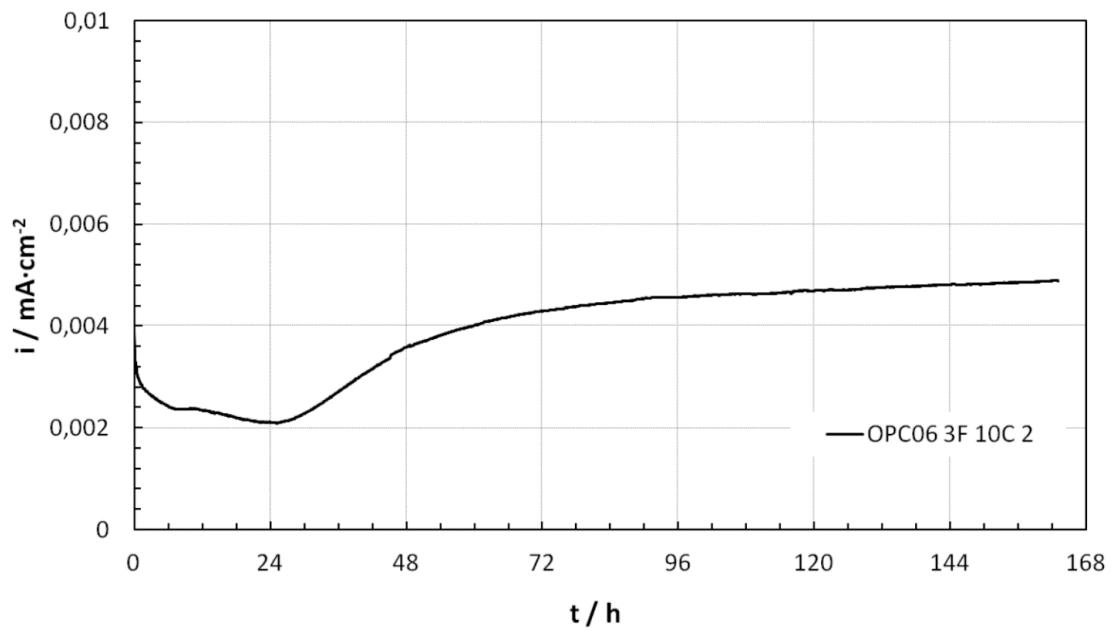


Abbildung 54: Stromdichte-Zeit-Kurve der Elektrode OPC06 3F 10C 2, aus Messreihe 2

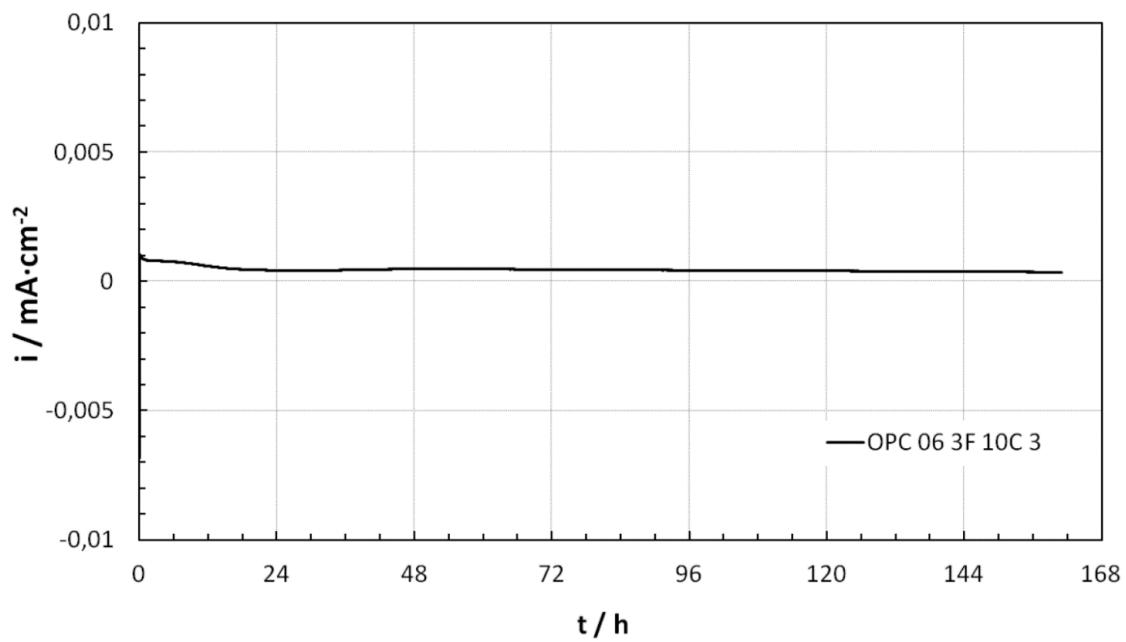


Abbildung 55: Stromdichte-Zeit-Kurve der Elektrode OPC06 3F 10C 3, aus Messreihe 1

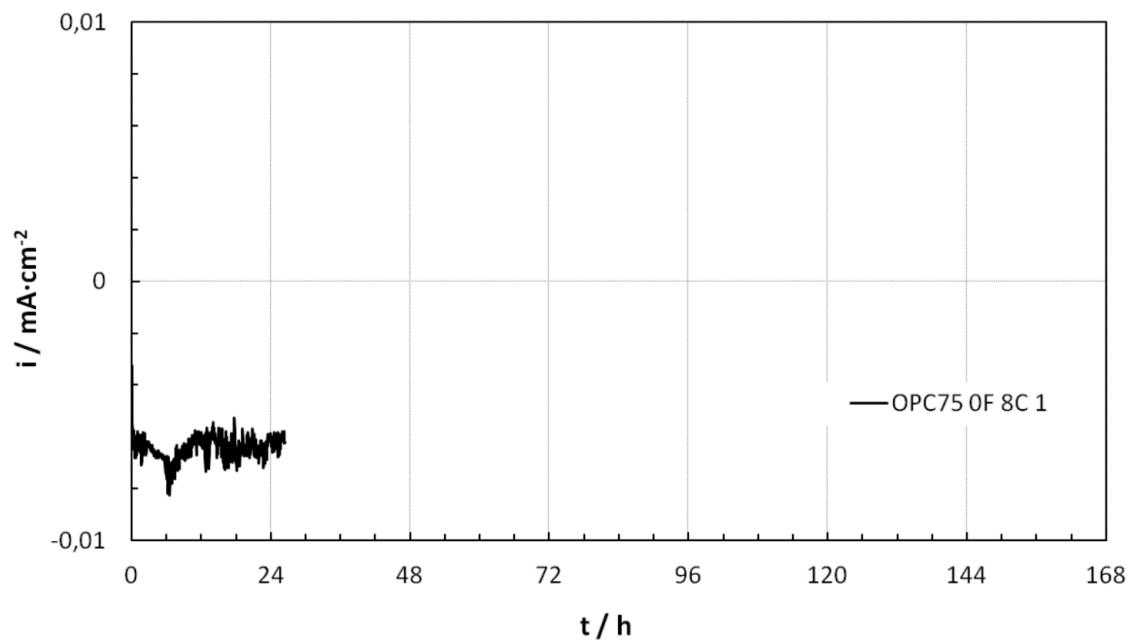


Abbildung 56: Stromdichte-Zeit-Kurve der Elektrode OPC75 OF 8C 1, aus Messreihe10

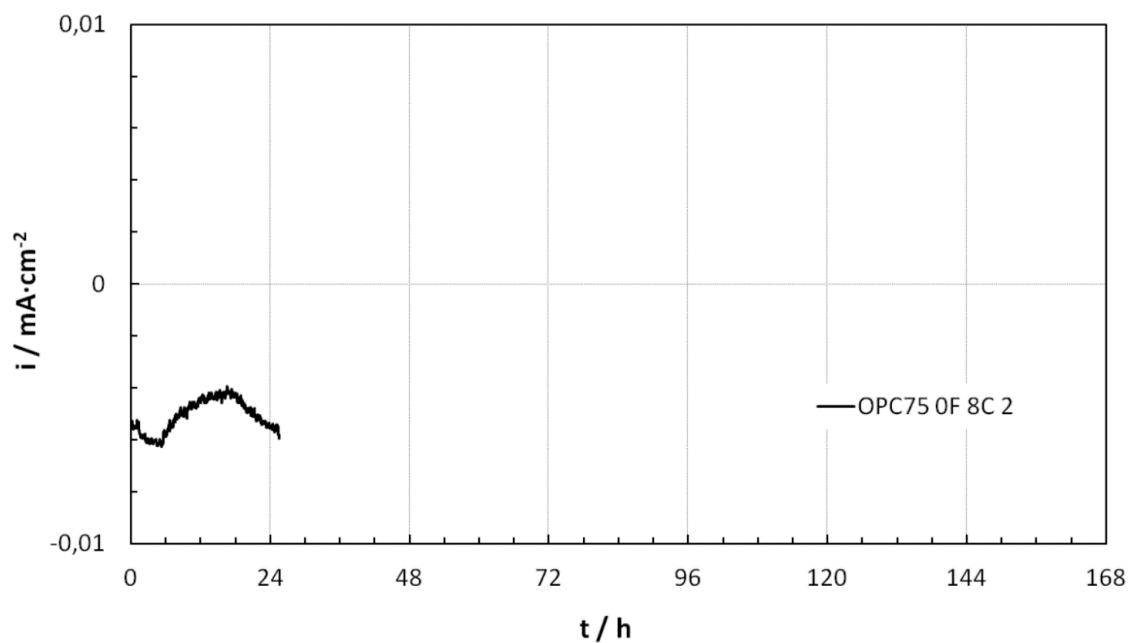


Abbildung 57: Stromdichte-Zeit-Kurve der Elektrode OPC75 OF 8C 2, aus Messreihe 11

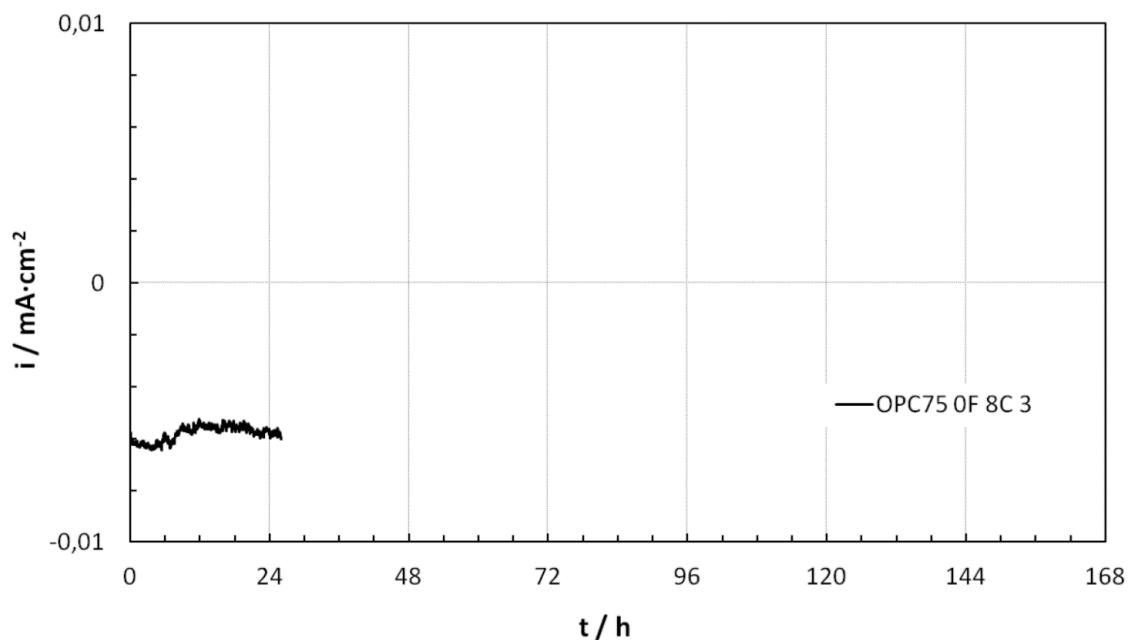


Abbildung 58: Stromdichte-Zeit-Kurve der Elektrode OPC75 OF 8C 3, aus Messreihe 12

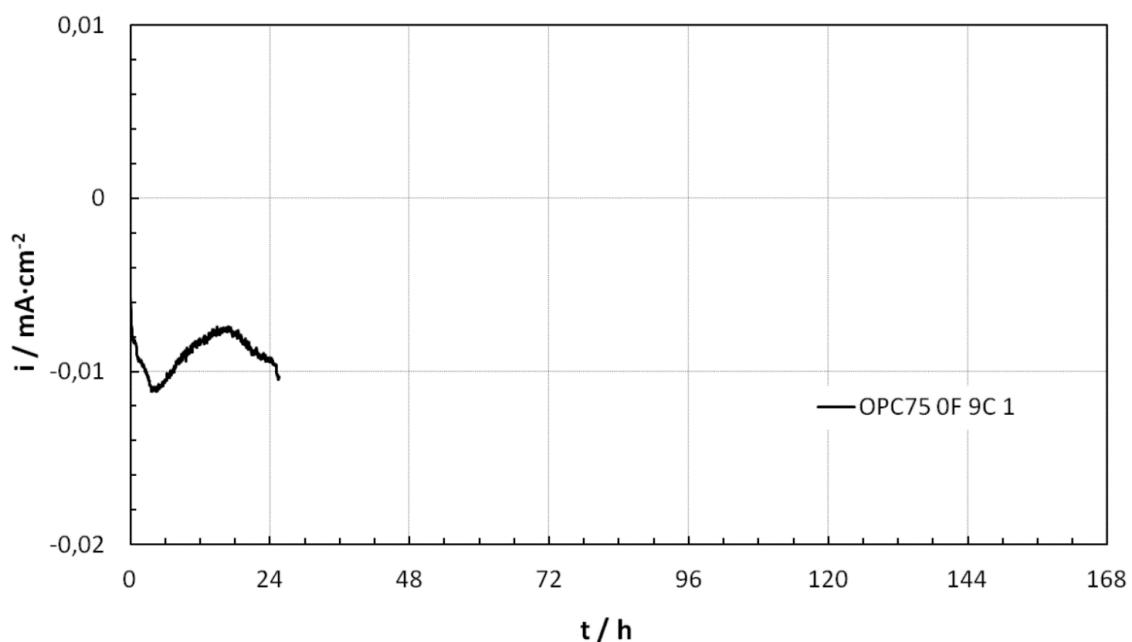


Abbildung 59: Stromdichte-Zeit-Kurve der Elektrode OPC75 OF 9C 1, aus Messreihe 11

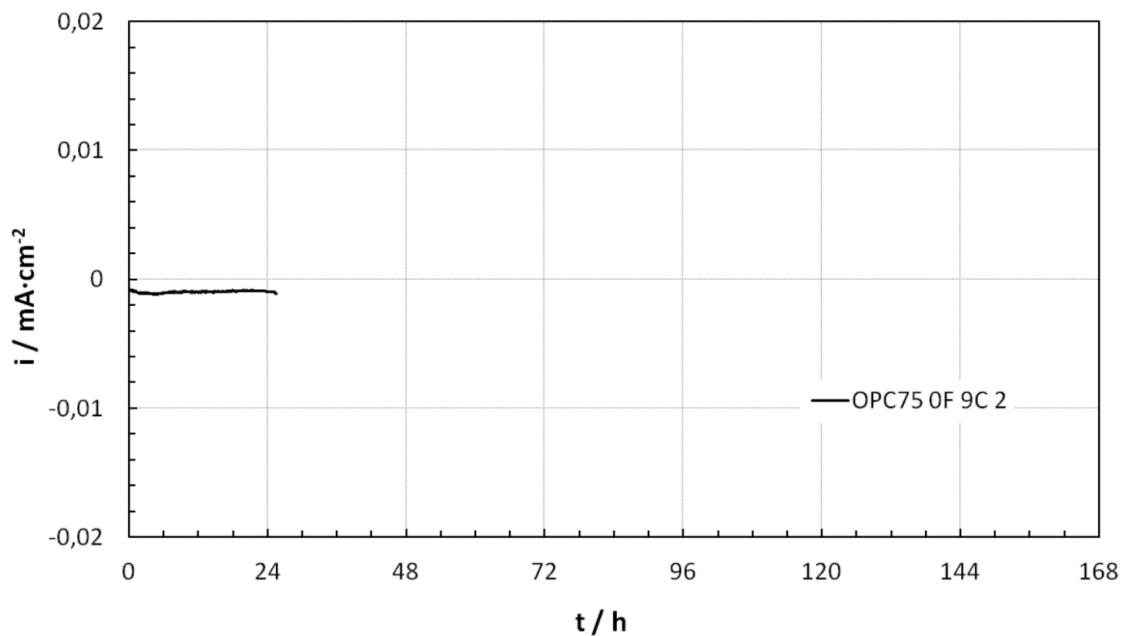


Abbildung 60: Stromdichte-Zeit-Kurve der Elektrode OPC75 OF 9C 2, aus Messreihe 11

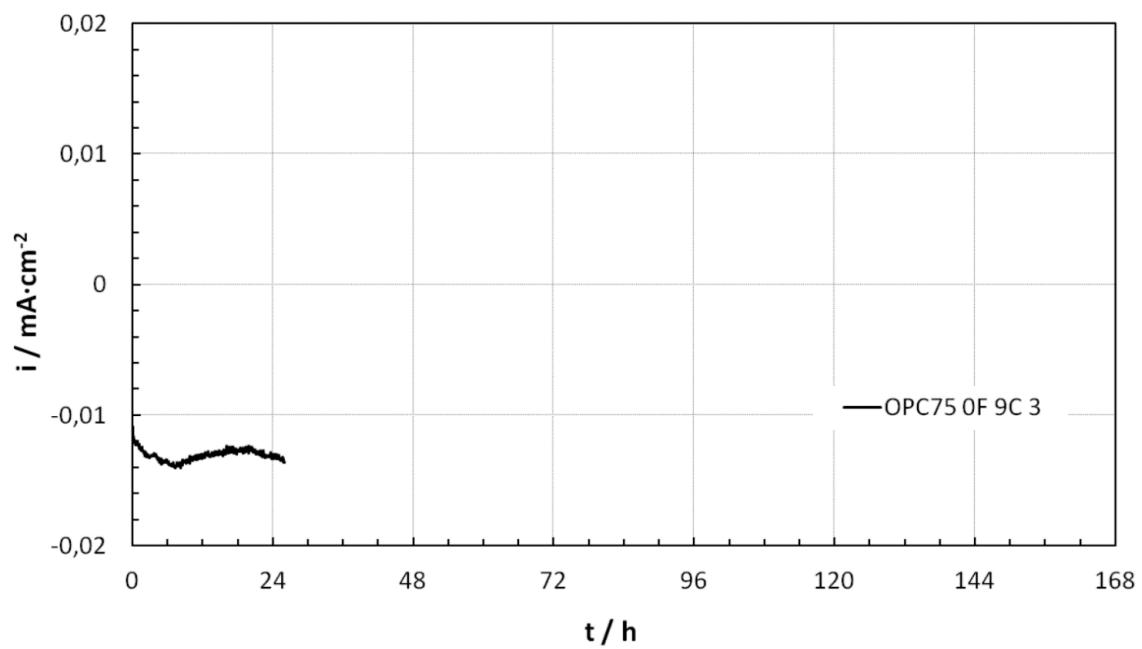


Abbildung 61: Stromdichte-Zeit-Kurve der Elektrode OPC75 OF 9C 3, aus Messreihe 12

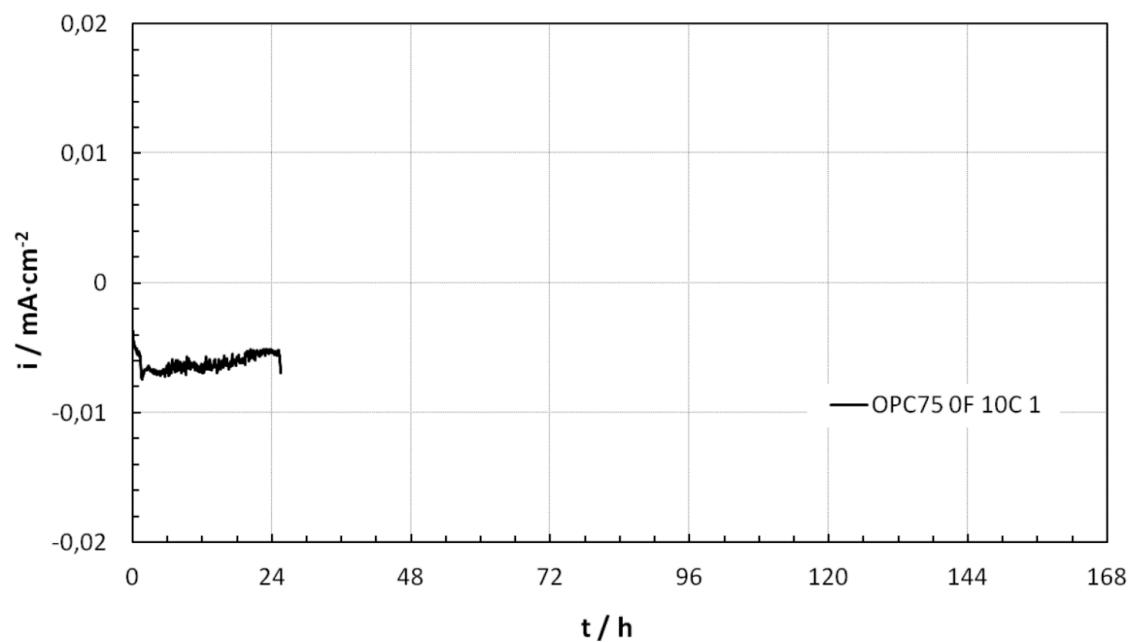


Abbildung 62: Stromdichte-Zeit-Kurve der Elektrode OPC75 OF 10C 1, aus Messreihe 11

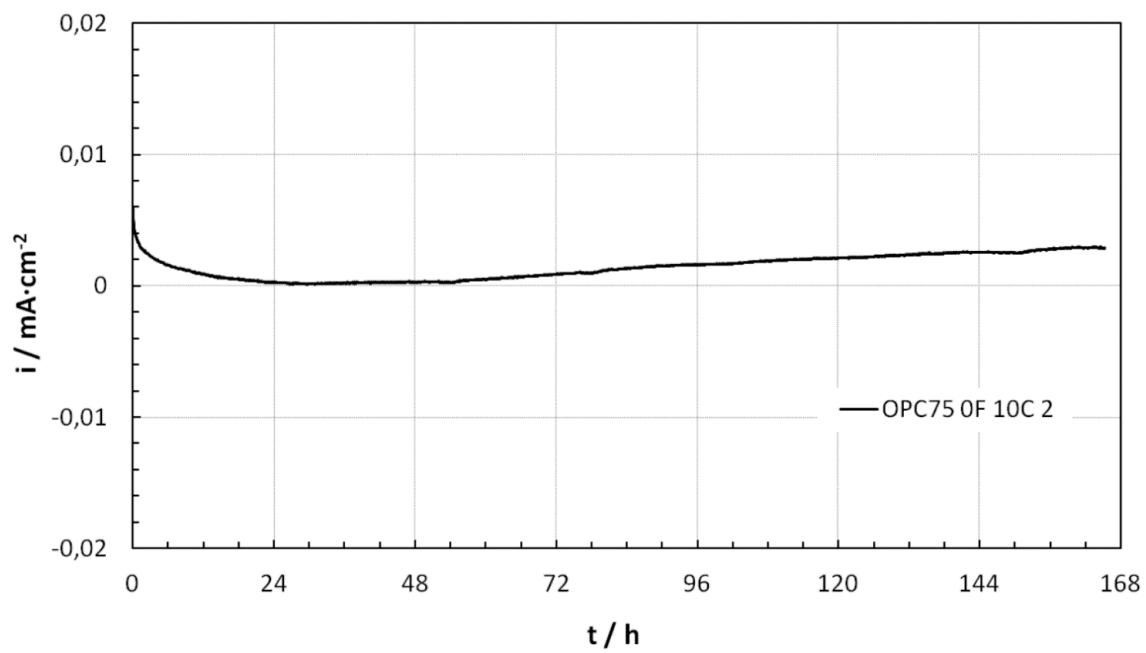


Abbildung 63: Stromdichte-Zeit-Kurve der Elektrode OPC75 OF 10C 2, aus Messreihe 12

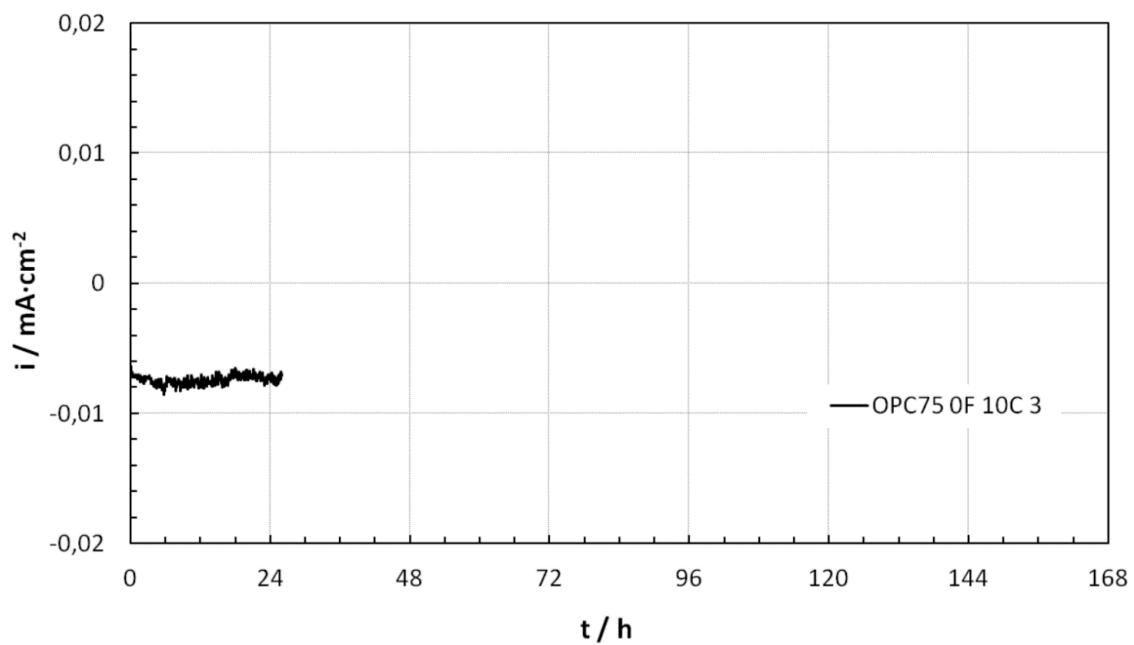


Abbildung 64: Stromdichte-Zeit-Kurve der Elektrode OPC75 OF 10C 3, aus Messreihe 12

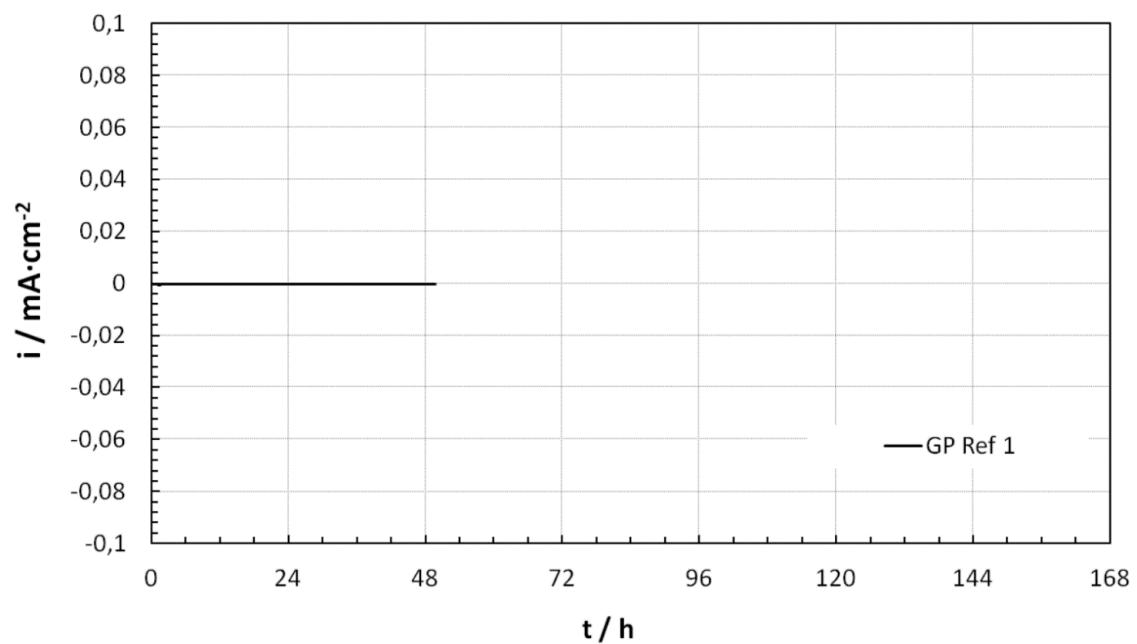


Abbildung 65: Stromdichte-Zeit-Kurve der Elektrode GP Ref 1, aus Messreihe 3

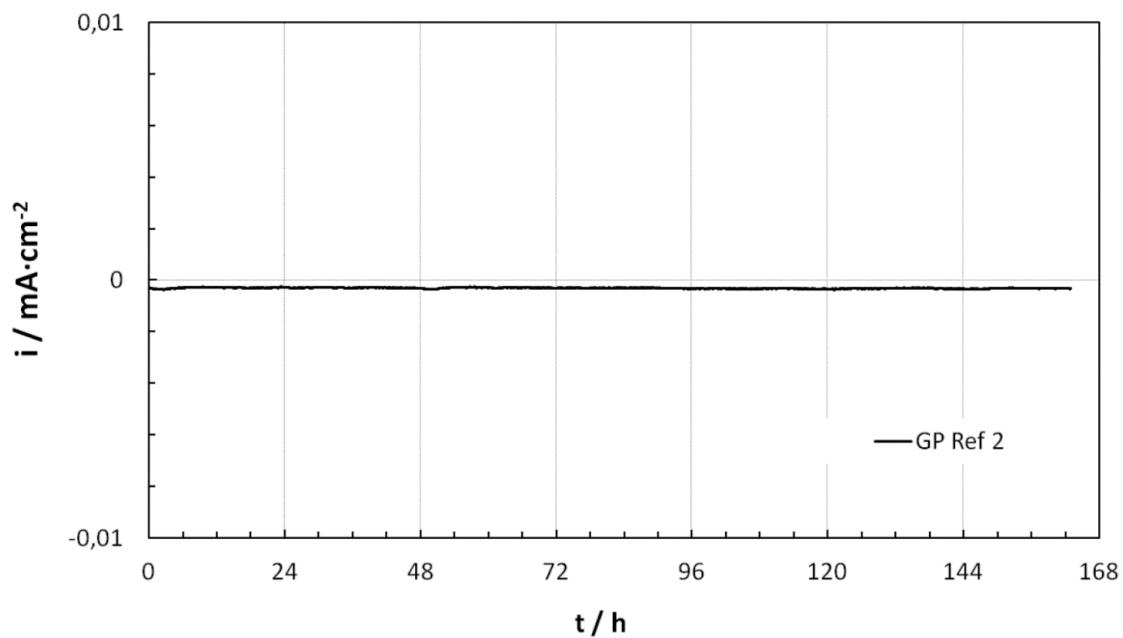


Abbildung 66: Stromdichte-Zeit-Kurve der Elektrode GP Ref 2, aus Messreihe 2

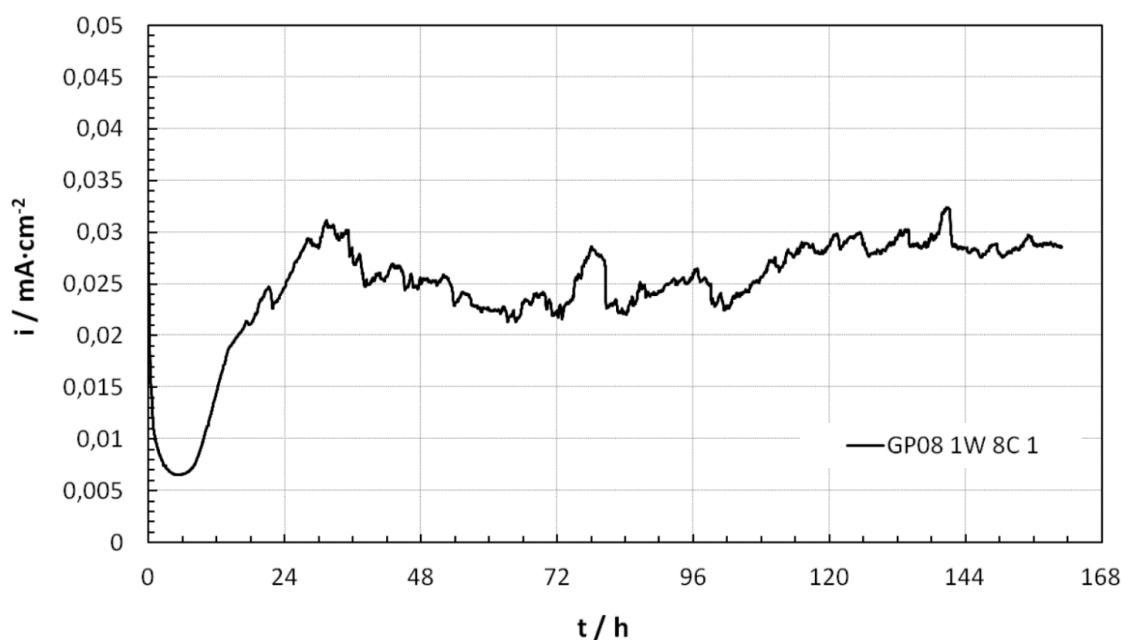


Abbildung 67: Stromdichte-Zeit-Kurve der Elektrode GP08 1W 8C 1, aus Messreihe 3

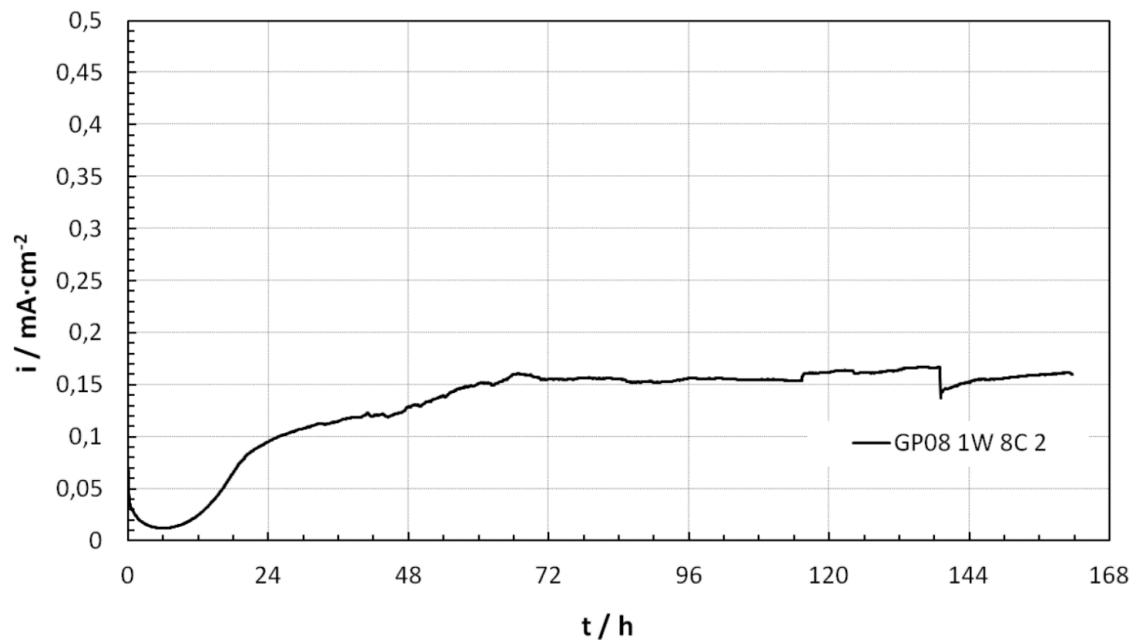


Abbildung 68: Stromdichte-Zeit-Kurve der Elektrode GP08 1W 8C 2, aus Messreihe 4

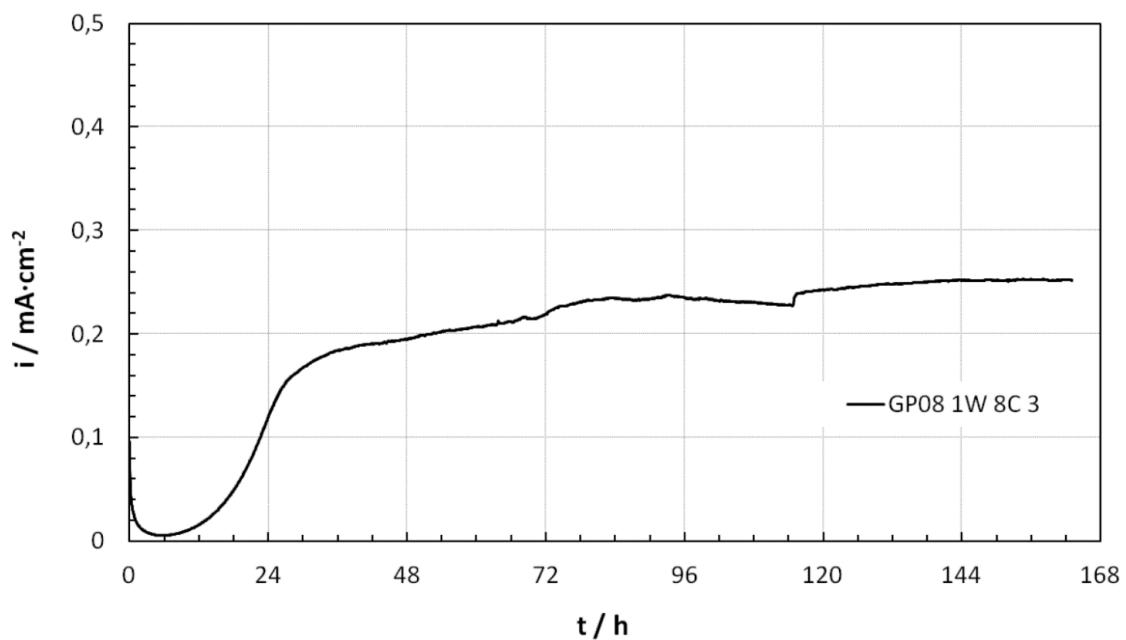


Abbildung 69: Stromdichte-Zeit-Kurve der Elektrode GP08 1W 8C 3, aus Messreihe 8

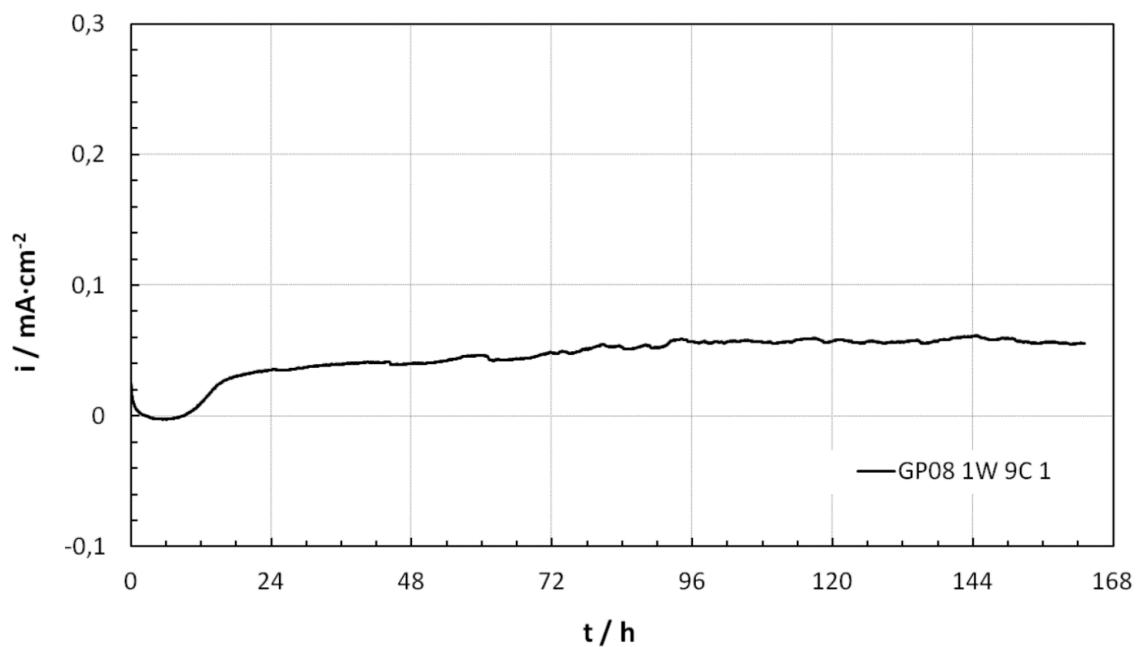


Abbildung 70: Stromdichte-Zeit-Kurve der Elektrode GP08 1W 9C 1, aus Messreihe 8

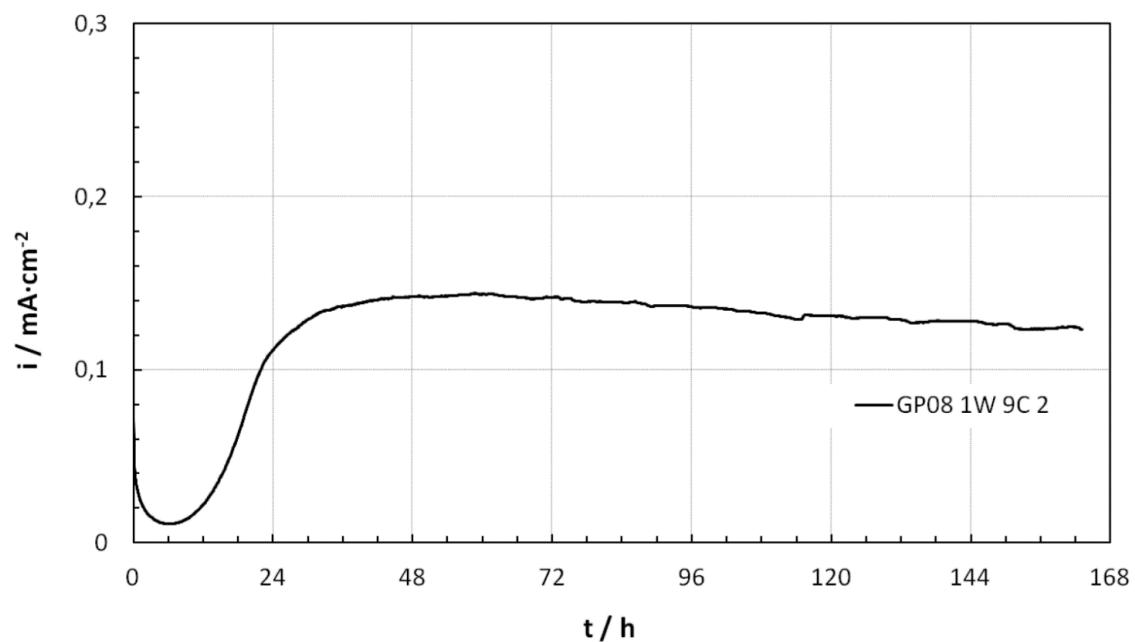


Abbildung 71: Stromdichte-Zeit-Kurve der Elektrode GP08 1W 9C 2, aus Messreihe 8

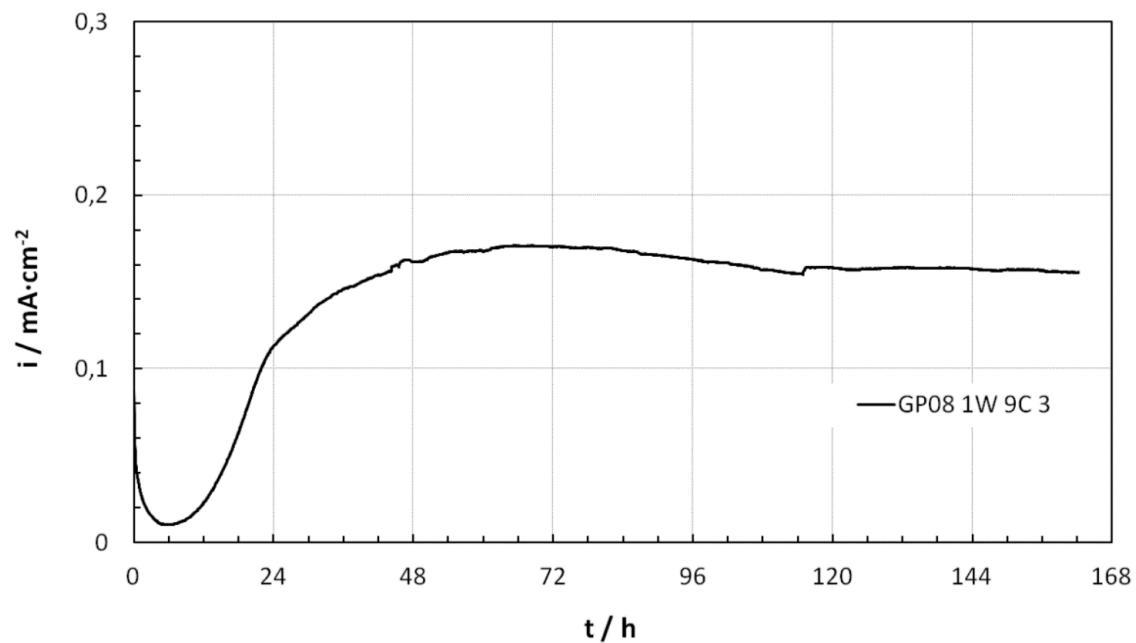


Abbildung 72: Stromdichte-Zeit-Kurve der Elektrode GP08 1W 9C 3, aus Messreihe 9

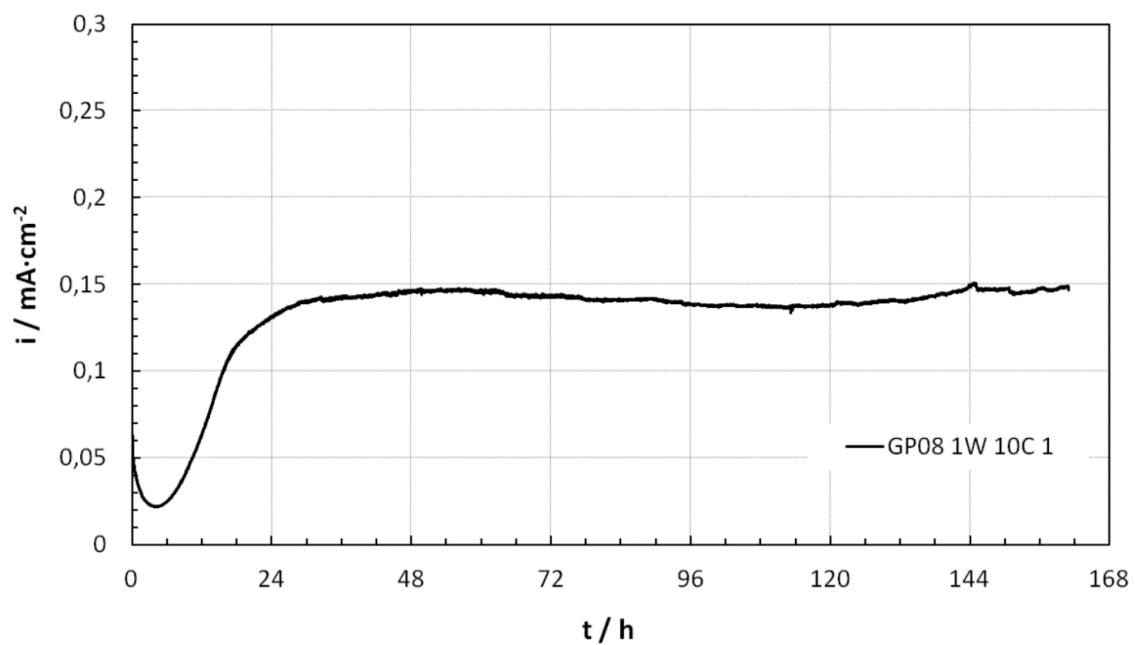


Abbildung 73: Stromdichte-Zeit-Kurve der Elektrode GP08 1W 10C 1, aus Messreihe 1

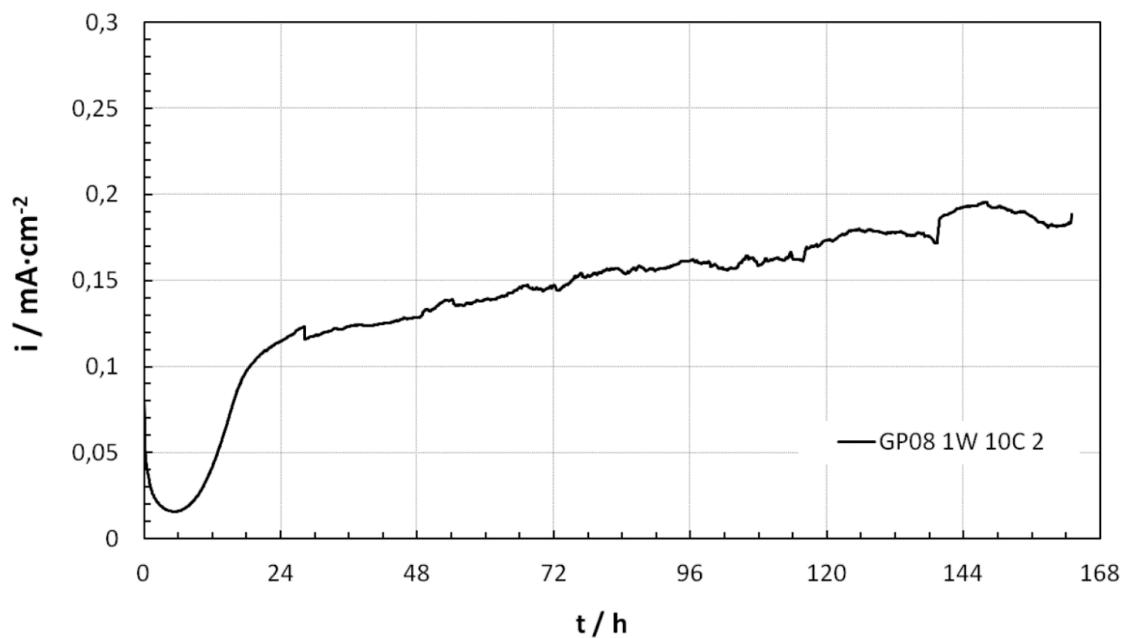


Abbildung 74: Stromdichte-Zeit-Kurve der Elektrode GP08 1W 10C 2, aus Messreihe 2

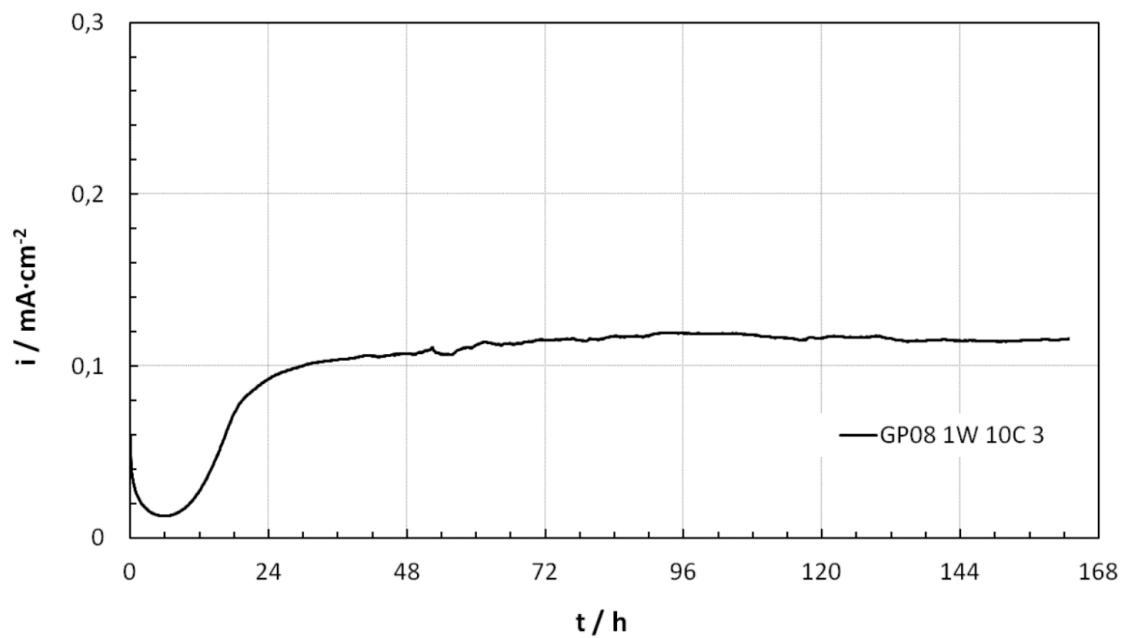


Abbildung 75: Stromdichte-Zeit-Kurve der Elektrode GP08 1W 10C 3, aus Messreihe 7

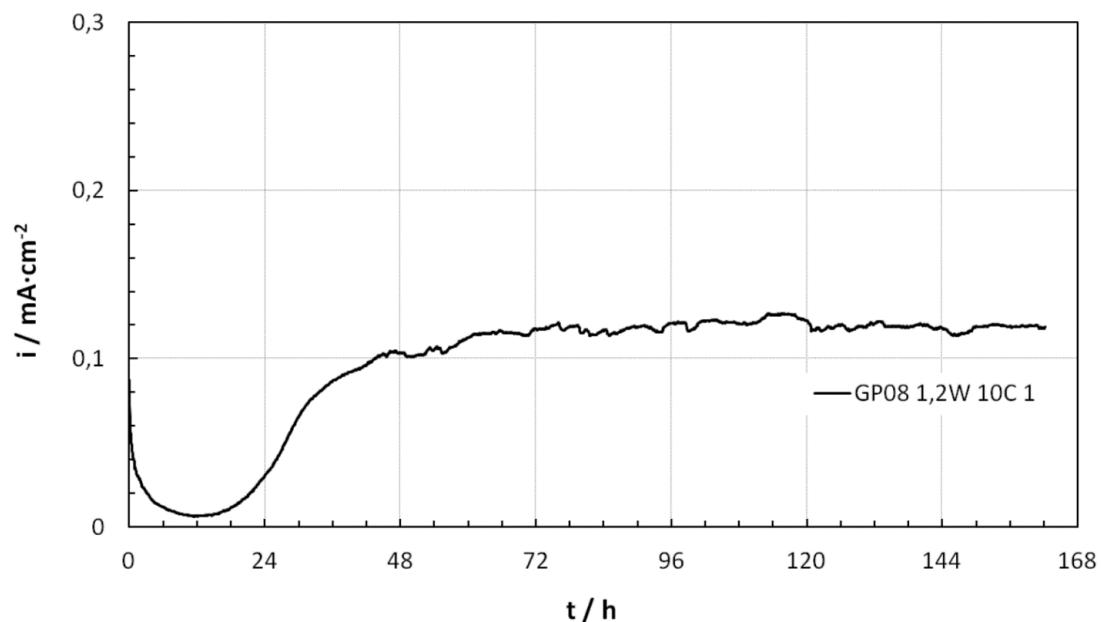


Abbildung 76: Stromdichte-Zeit-Kurve der Elektrode GP08 1,2W 10C 1, aus Messreihe 9

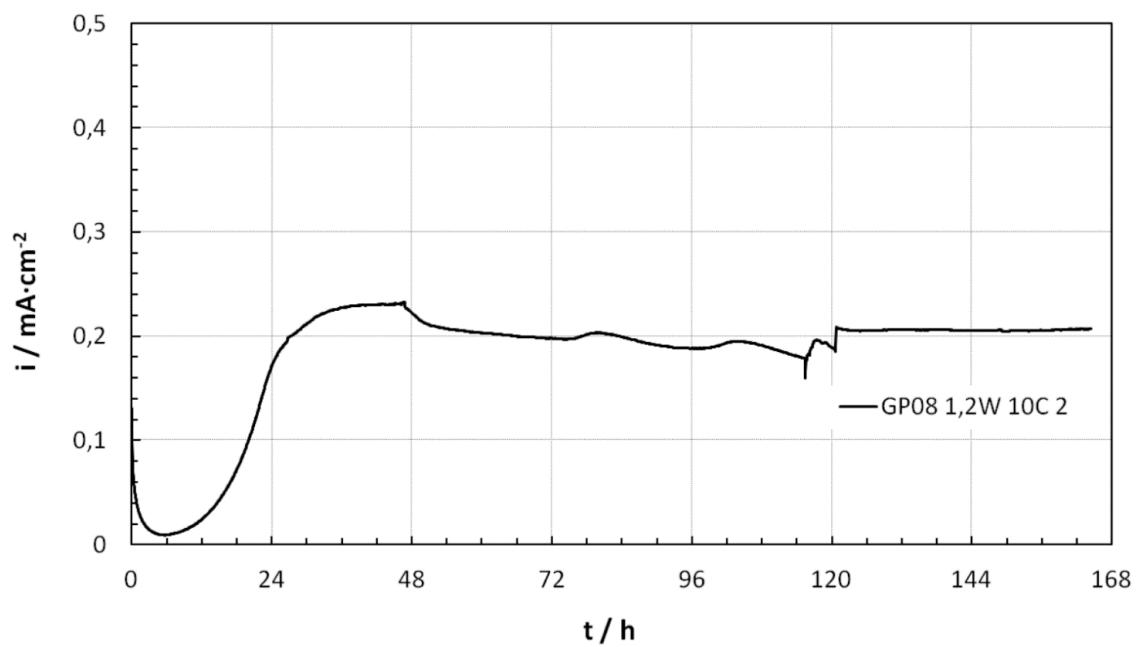


Abbildung 77: Stromdichte-Zeit-Kurve der Elektrode GP08 1,2W 10C 2, aus Messreihe 9

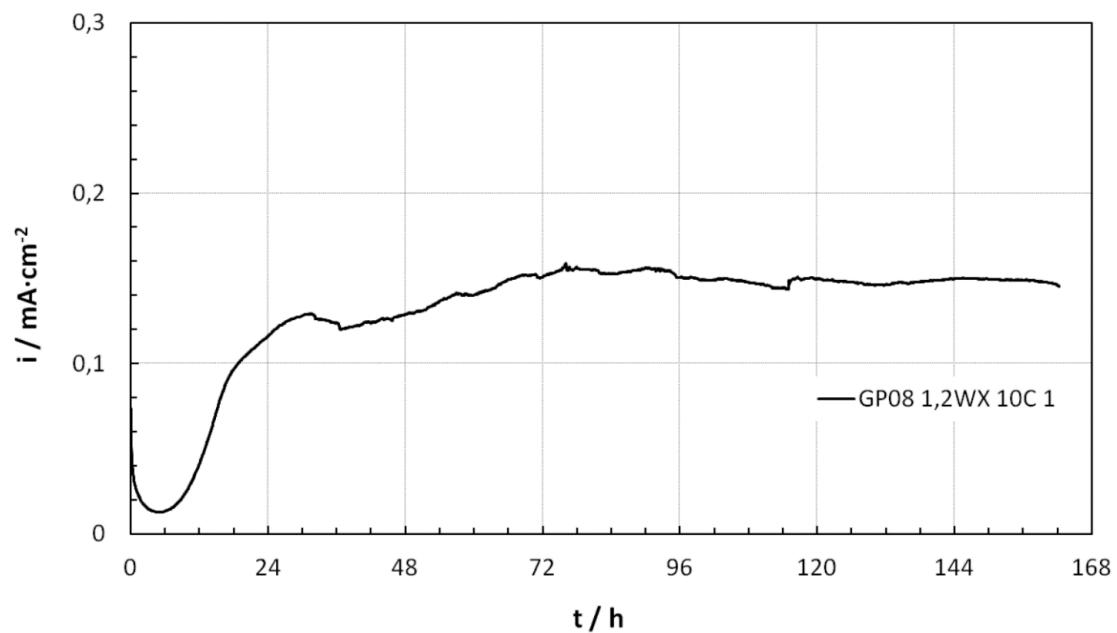


Abbildung 78: Stromdichte-Zeit-Kurve der Elektrode GP08 1,2WX 10C 1, aus Messreihe 10

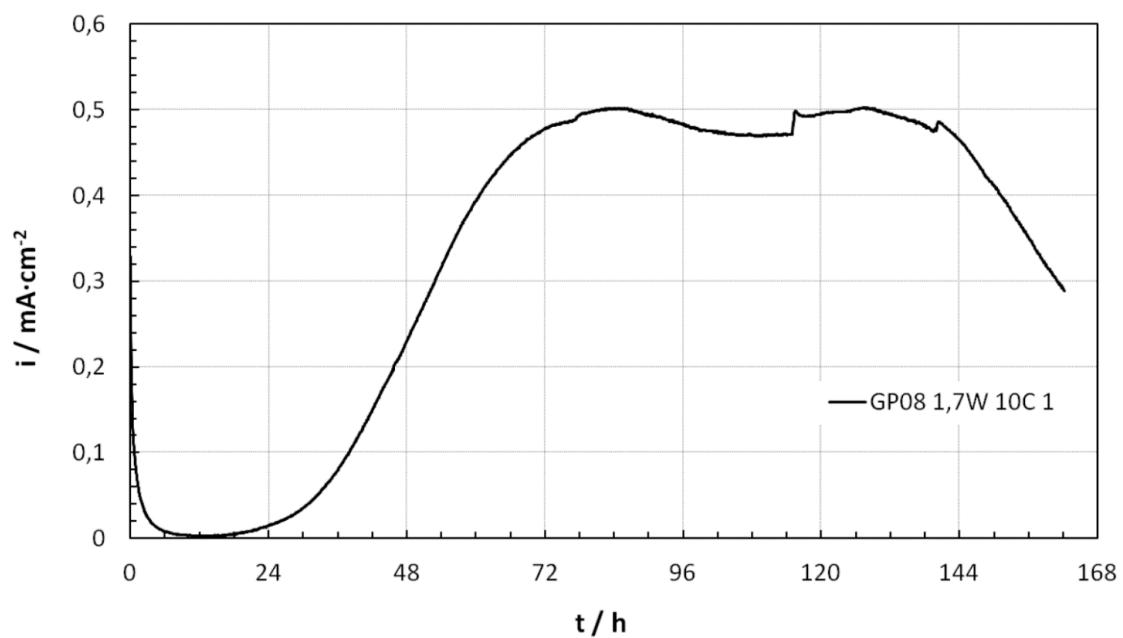


Abbildung 79: Stromdichte-Zeit-Kurve der Elektrode GP08 1,7W 10C 1, aus Messreihe 9

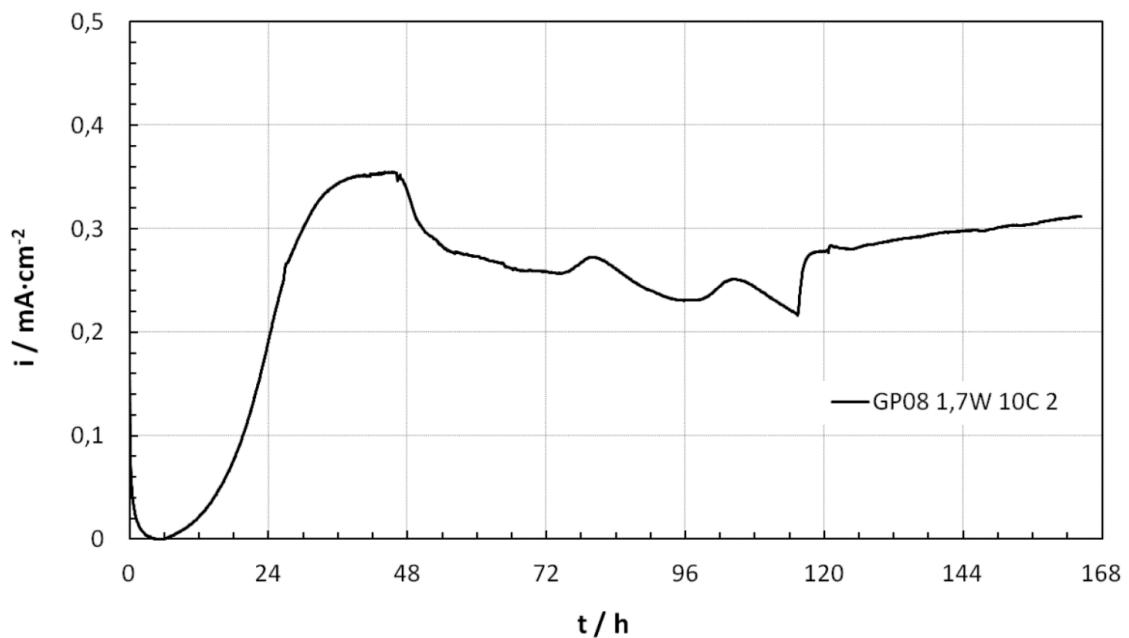


Abbildung 80: Stromdichte-Zeit-Kurve der Elektrode GP08 1,7W 10C 2, aus Messreihe 10

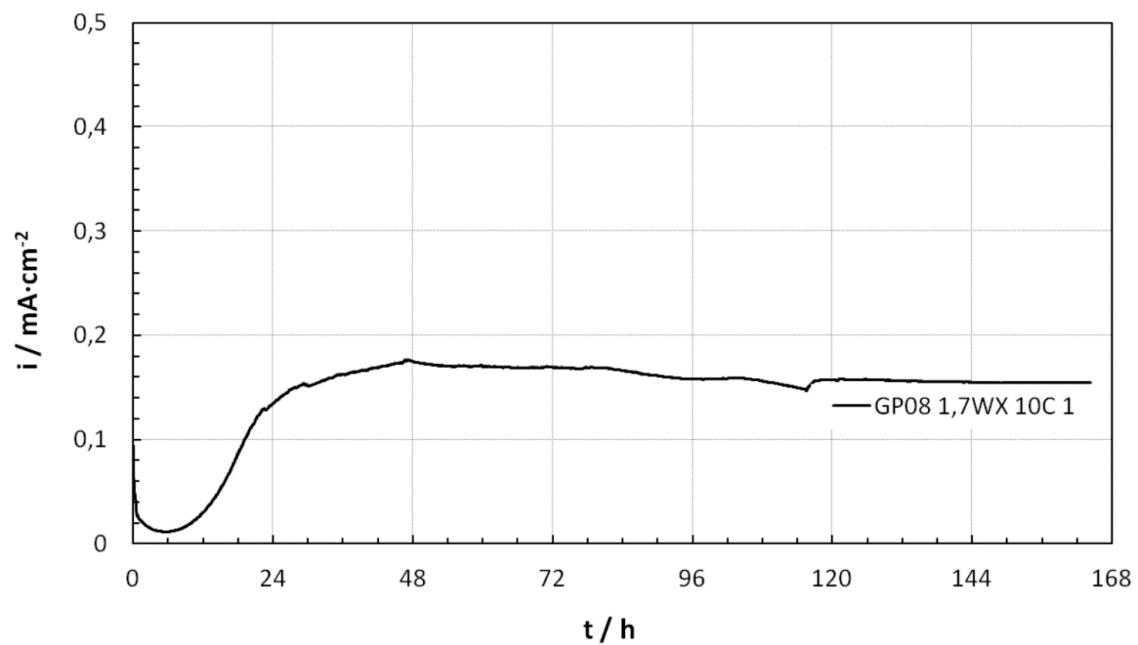


Abbildung 81: Stromdichte-Zeit-Kurve der Elektrode GP08 1,7WX 10C 1, aus Messreihe 10

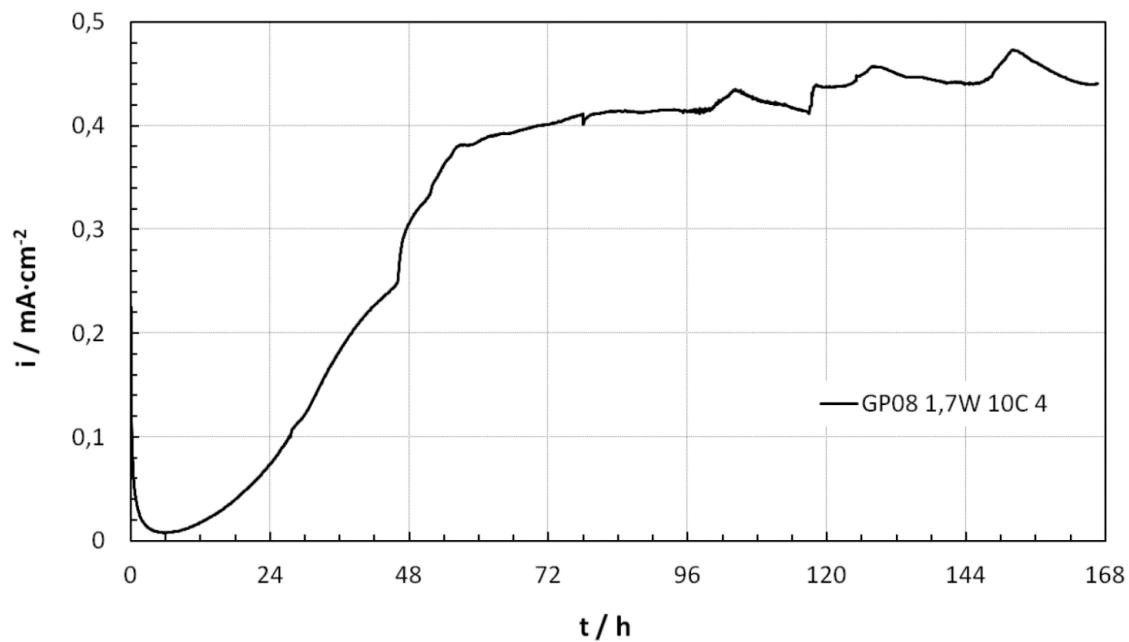


Abbildung 82: Stromdichte-Zeit-Kurve der Elektrode GP08 1,7W 10C 4, aus Messreihe 13

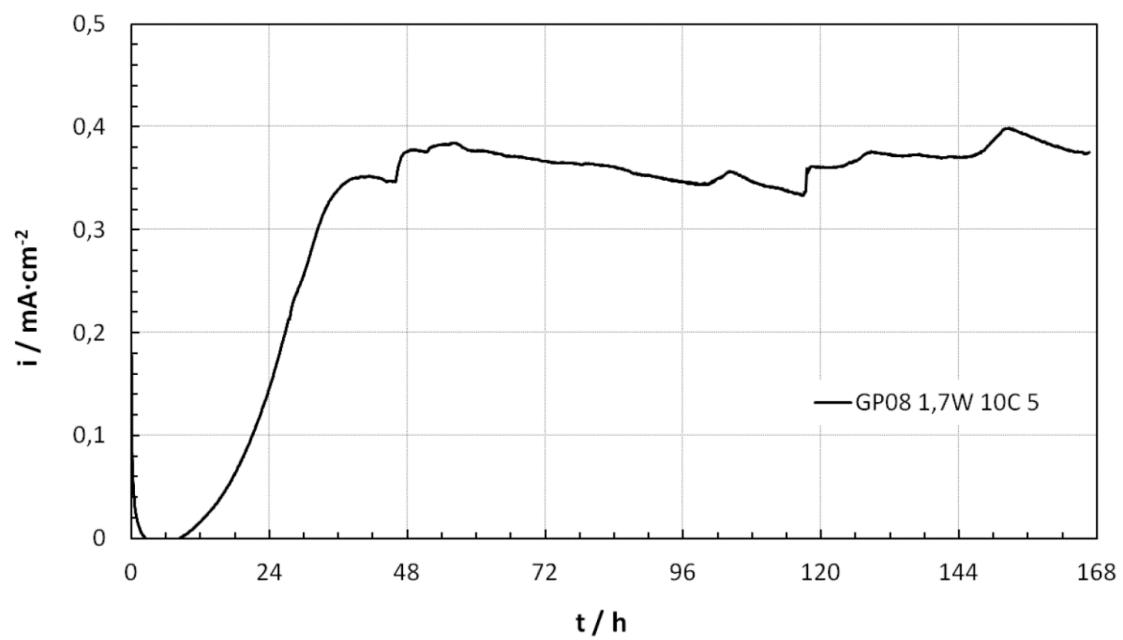


Abbildung 83: Stromdichte-Zeit-Kurve der Elektrode GP08 1,7W 10C 5, aus Messreihe 13

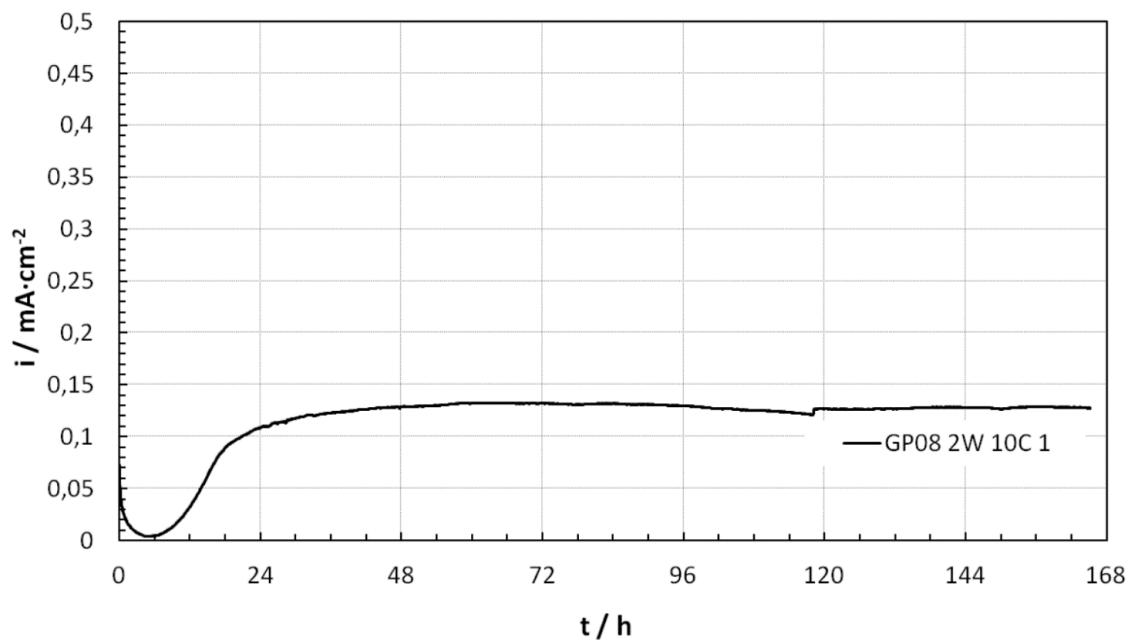


Abbildung 84: Stromdichte-Zeit-Kurve der Elektrode GP08 2W 10C 1, aus Messreihe 5

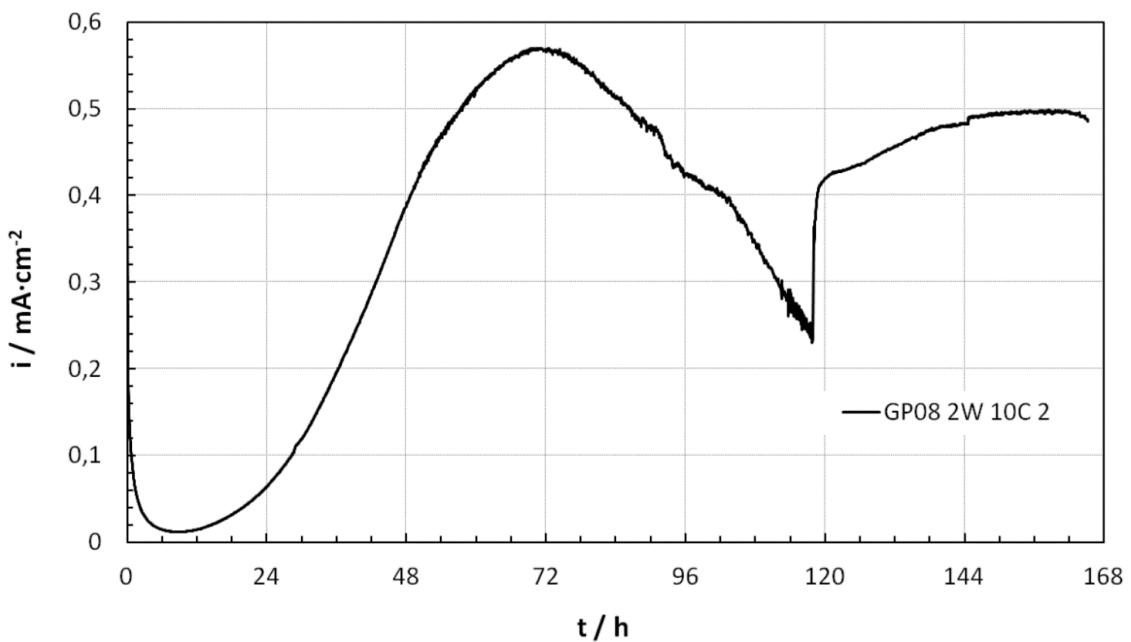


Abbildung 85: Stromdichte-Zeit-Kurve der Elektrode GP08 2W 10C 2, aus Messreihe 6

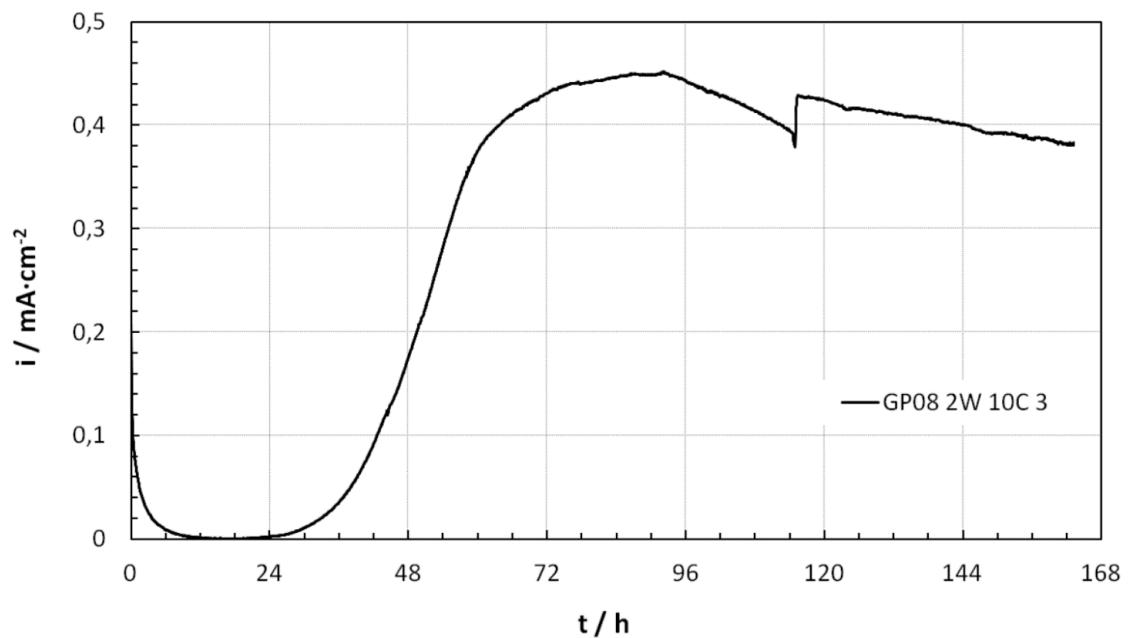


Abbildung 86: Stromdichte-Zeit-Kurve der Elektrode GP08 2W 10C 3, aus Messreihe 8

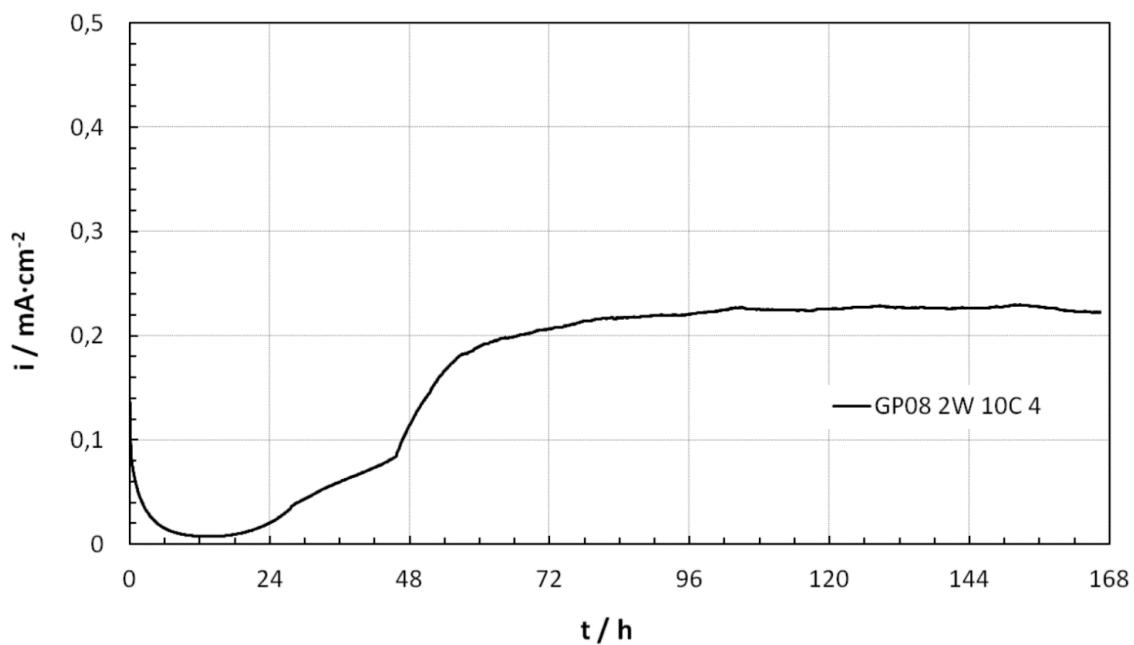


Abbildung 87: Stromdichte-Zeit-Kurve der Elektrode GP08 2W 10C 4, aus Messreihe 13

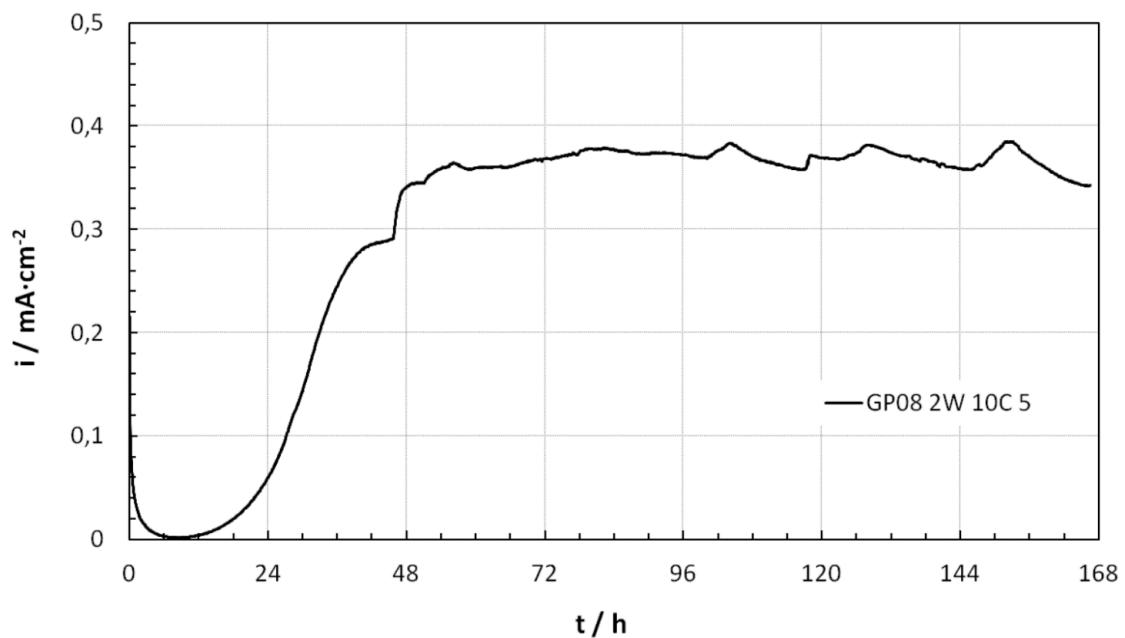


Abbildung 88: Stromdichte-Zeit-Kurve der Elektrode GP08 2W 10C 5, aus Messreihe 13

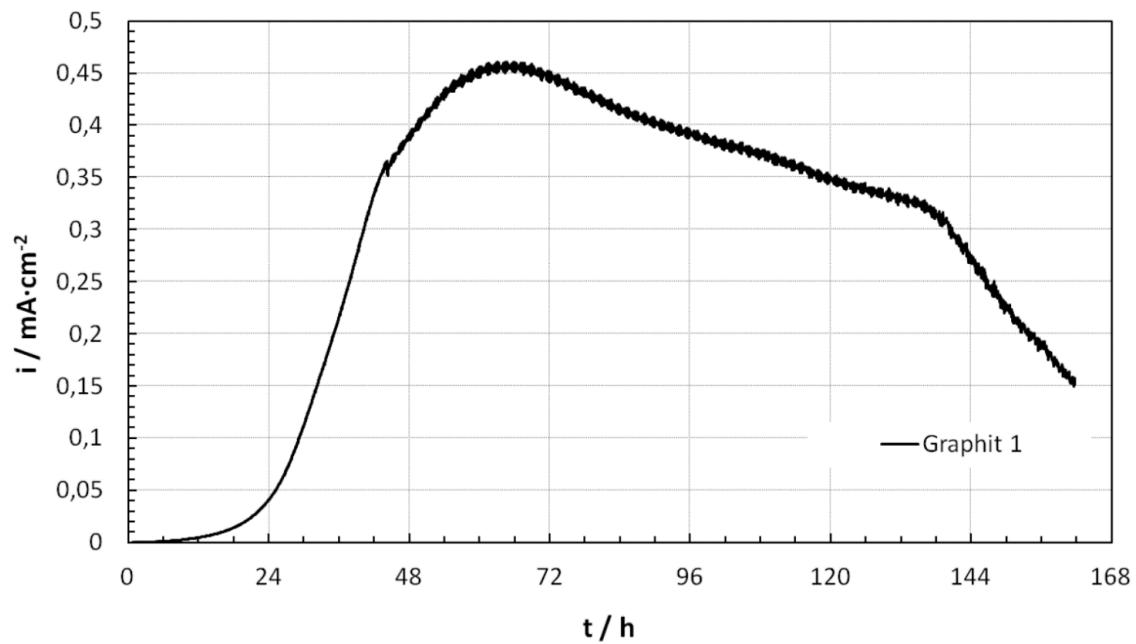


Abbildung 89: Stromdichte-Zeit-Kurve der Elektrode Graphit 1, aus Messreihe 4

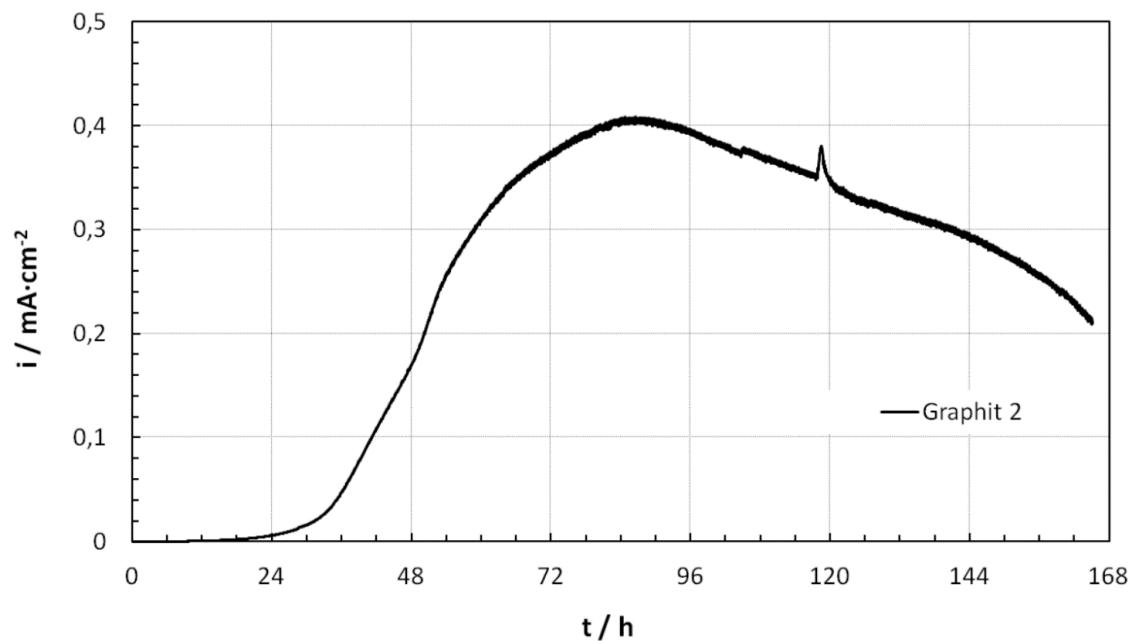


Abbildung 90: Stromdichte-Zeit-Kurve der Elektrode Graphit 2, aus Messreihe 6

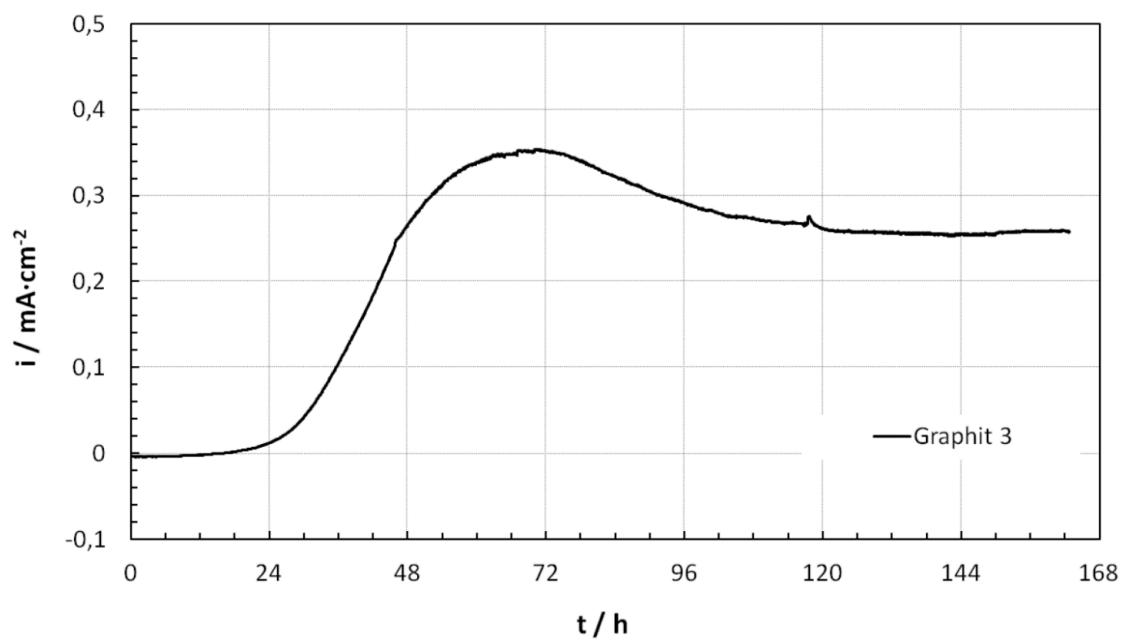


Abbildung 91: Stromdichte-Zeit-Kurve der Elektrode Graphit 3, aus Messreihe 7

Microorganisms**826. GEOBACTER MEDIUM**

| | | |
|--|--------|----|
| NH ₄ Cl | 1.50 | g |
| Na ₂ HPO ₄ | 0.60 | g |
| KCl | 0.10 | g |
| Na-acetate | 0.82 | g |
| Trace element solution (see medium 141) | 10.00 | ml |
| Vitamin solution (see medium 141) | 10.00 | ml |
| Selenite-tungstate solution (see medium 385) | 1.00 | ml |
| Na ₂ -fumarate | 8.00 | g |
| NaHCO ₃ | 2.50 | g |
| Distilled water | 980.00 | ml |

Dissolve ingredients (except fumarate and NaHCO₃), bring to a boil, cool down to room temperature while gasing the medium with 80% N₂ + 20% CO₂, and add the bicarbonate. Equilibrate the medium with the gas to reach a pH of 6.8. Dispense the medium in anoxic vials under N₂ + CO₂ gas atmosphere. After autoclaving add fumarate from an anoxic filter sterilized stock solution (e.g. 16% w/v Na₂-fumarate; add 0.5 ml/10 ml medium). Check medium pH which should be around 6.8.

Microorganisms**141. METHANOGENIUM MEDIUM (H₂/CO₂)**

| | | |
|--|---------|----|
| KCl | 0.34 | g |
| MgCl ₂ x 6 H ₂ O | 4.00 | g |
| MgSO ₄ x 7 H ₂ O | 3.45 | g |
| NH ₄ Cl | 0.25 | g |
| CaCl ₂ x 2 H ₂ O | 0.14 | g |
| K ₂ HPO ₄ | 0.14 | g |
| NaCl | 18.00 | g |
| Trace elements (see below) | 10.00 | ml |
| Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ x 6 H ₂ O | 2.00 | mg |
| Na-acetate | 1.00 | g |
| Yeast extract (Oxoid) | 2.00 | g |
| Trypticase peptone (BD BBL) | 2.00 | g |
| Resazurin | 1.00 | mg |
| NaHCO ₃ | 5.00 | g |
| Vitamin solution (see below) | 10.00 | ml |
| L-Cysteine-HCl x H ₂ O | 0.50 | g |
| Na ₂ S x 9 H ₂ O | 0.50 | g |
| Distilled water | 1000.00 | ml |

Dissolve ingredients (except bicarbonate, vitamins, cysteine and sulfide), bring medium to the boil, then cool to room temperature under 80% H₂ and 20% CO₂ gas mixture. Add and dissolve bicarbonate and adjust pH to 7.0, then autoclave under 80% H₂ and 20% CO₂ gas mixture. After sterilization add cysteine and sulfide from sterile anoxic stock solutions autoclaved under 100% N₂ gas. Vitamins are prepared under N₂ gas atmosphere and sterilized by filtration. For incubation use 80% H₂ and 20% CO₂ gas mixture at two atmospheres of pressure. Adjust pH of final medium to 6.8 – 7.0. If the medium is being used without gas mixture overpressure then adjust pH with a small amount of sterile anoxic 1 N HCl, if necessary.

Trace element solution:

| | | |
|--|------|---|
| Nitrilotriacetic acid | 1.50 | g |
| MgSO ₄ x 7 H ₂ O | 3.00 | g |
| MnSO ₄ x H ₂ O | 0.50 | g |
| NaCl | 1.00 | g |
| FeSO ₄ x 7 H ₂ O | 0.10 | g |
| CoSO ₄ x 7 H ₂ O | 0.18 | g |
| CaCl ₂ x 2 H ₂ O | 0.10 | g |
| ZnSO ₄ x 7 H ₂ O | 0.18 | g |
| CuSO ₄ x 5 H ₂ O | 0.01 | g |
| KAl(SO ₄) ₂ x 12 H ₂ O | 0.02 | g |

Continued on next page

Microorganisms

| | | |
|---|---------|----|
| H ₃ BO ₃ | 0.01 | g |
| Na ₂ MoO ₄ x 2 H ₂ O | 0.01 | g |
| NiCl ₂ x 6 H ₂ O | 0.03 | g |
| Na ₂ SeO ₃ x 5 H ₂ O | 0.30 | mg |
| Distilled water | 1000.00 | ml |

First dissolve nitrilotriacetic acid and adjust pH to 6.5 with KOH, then add minerals. Final pH 7.0 (with KOH).

Vitamin solution:

| | | |
|-----------------------------------|---------|----|
| Biotin | 2.00 | mg |
| Folic acid | 2.00 | mg |
| Pyridoxine-HCl | 10.00 | mg |
| Thiamine-HCl x 2 H ₂ O | 5.00 | mg |
| Riboflavin | 5.00 | mg |
| Nicotinic acid | 5.00 | mg |
| D-Ca-pantothenate | 5.00 | mg |
| Vitamin B ₁₂ | 0.10 | mg |
| p-Aminobenzoic acid | 5.00 | mg |
| Lipoic acid | 5.00 | mg |
| Distilled water | 1000.00 | ml |

For DSM 1498, DSM 15558, and DSM 22353 adjust pH to 6.5.

For DSM 2373 increase the amount of trypticase to 6.00 g/l.

For DSM 4254 add a filter-sterilized, anoxic solution of L-histidine to a final concentration of 0.08 g/l.

For DSM 7268, DSM 7466, and DSM 15558 use only one atmosphere overpressure of 80% H₂ and 20% CO₂.

For DSM 15219, DSM 16458, DSM 18860, and DSM 21220 adjust pH to 7.5.

For DSM 15558 and DSM 16458 supplement medium after autoclaving with 0.50 g/l coenzyme M (mercaptoethanesulfonic acid) added from a filter-sterilized anoxic stock solution prepared under N₂. Use only one atmosphere overpressure of 80% H₂ and 20% CO₂.

385. DESULFOBACTERIUM CATECHOLICUM MEDIUM

Solution A:

| | | |
|--|--------|----|
| Na ₂ SO ₄ | 3.00 | g |
| KH ₂ PO ₄ | 0.20 | g |
| NH ₄ Cl | 0.30 | g |
| NaCl | 7.00 | g |
| MgCl ₂ × 6 H ₂ O | 1.30 | g |
| KCl | 0.50 | g |
| CaCl ₂ × 2 H ₂ O | 0.15 | g |
| Resazurin | 1.00 | mg |
| Distilled water | 870.00 | ml |

Solution B:

| | | |
|---|------|----|
| Trace element solution SL-10 (see medium 320) | 1.00 | ml |
|---|------|----|

Solution C:

| | | |
|--------------------|--------|----|
| NaHCO ₃ | 2.50 | g |
| Distilled water | 100.00 | ml |

Solution D:

| | | |
|---|------|----|
| Selenite-tungstate solution (see below) | 1.00 | ml |
|---|------|----|

Solution E:

| | | |
|-----------------|-------|----|
| Na-benzoate | 0.40 | g |
| Distilled water | 10.00 | ml |

Solution F:

| | | |
|-----------------|-------|----|
| Pyrocatechol | 0.06 | g |
| 1 N HCl | 0.06 | ml |
| Distilled water | 10.00 | ml |

Solution G:

| | | |
|-----------------------------------|-------|----|
| Vitamin solution (see medium 141) | 10.00 | ml |
|-----------------------------------|-------|----|

Solution H:

| | | |
|--|-------|----|
| Na ₂ S × 9 H ₂ O | 0.40 | g |
| Distilled water | 10.00 | ml |

Solution A is gassed with 80% N₂ and 20% CO₂ gas mixture to reach a pH below 6 (at least 30 min), then autoclaved anoxically under the same gas mixture. Solutions B, D and H are autoclaved separately under 100% N₂ gas. Solution C is autoclaved under 80% N₂ and 20% CO₂ gas atmosphere. Solutions E, F and G are prepared under N₂ gas and sterilized by filtration. The pyrocatechol stock solution has to be prepared always freshly prior to use. Solution B to H are added to the sterile, cooled solution A in the sequence as indicated. The complete medium is distributed anoxically under 80% N₂ and 20% CO₂ gas atmosphere into appropriate vessels.

Continued next page

© 2014 DSMZ GmbH - All rights reserved

Microorganisms

Final pH of the medium should be 6.9 - 7.1. Addition of 10 - 20 mg sodium dithionite per liter (e.g. from 5% (w/v) solution, freshly prepared under N₂ and filter-sterilized) may stimulate growth of some strains at the beginning. For transfers use 10 - 20% inoculum.

Selenite-tungstate solution:

| | | |
|---|--------|----|
| NaOH | 0.5 | g |
| Na ₂ SeO ₃ x 5 H ₂ O | 3.0 | mg |
| Na ₂ WO ₄ x 2 H ₂ O | 4.0 | mg |
| Distilled water | 1000.0 | ml |