

IMARE Institut für Marine Ressourcen GmbH



**Untersuchungen zur Anwendung einer  
Sedimentbatterie als alternative Energiequelle  
für maritime Einsatzgebiete**

Abschlussbericht über ein Forschungsprojekt, gefördert unter  
dem AZ26746-21/0 von der Deutschen Bundesstiftung  
Umwelt

Rita Dunker, Corinna Kanzog, Heiko Lilienthal

Bremerhaven, Juli 2011





## **Ergebnisse und Diskussion**

Im Rahmen des Projekts wurde ein Sedimentbatterie-Laborsystem aufgebaut. Dazu gehörte sowohl die Ausstattung der Gefäße mit Sediment und Elektroden als auch die Bereitstellung der Mess- und Regelelektronik. Desweiteren wurden Laborversuche mit den Sedimentbatterien durchgeführt, in denen der Einfluss mehrerer Parameter wie Leitfähigkeit des Sediments, Gehalt an organischem Material und Umgebungstemperatur untersucht wurden. Zusätzlich wurden verschiedene Elektrodenmaterialien und –formen auf ihre leistungsfördernde Wirkung untersucht. Der auf den Anoden siedelnde Biofilm wurde mittels Fluoreszenz-*in situ*-Hybridisierung, einer molekularökologischen Technik, auf Bakteriengruppen untersucht, die am Elektronentransfer an der Anode beteiligt sind. Die im Laborteil gewonnenen Erkenntnisse wurden bei der Konzipierung eines Feldsystems umgesetzt. Es wurde eine leicht ins Sediment zu integrierende Sedimentbatterie gebaut, die zunächst im Labor getestet wurde. Nach erfolgreichen Labortests wurden 2 baugleiche Systeme im Feld eingesetzt, eins im Brackwasser-Sediment und eins im Süßwassersediment. Nach einer Akklimatisationsphase begannen die Sedimentbatterien Strom zu produzieren. Die Arbeitsspannung, bei der die optimale Leistung erzielt wurde, lag bei 0,35-0,4 V. Die resultierende Leistung der Brackwasser-Batterie war maximal  $8,7 \text{ mW/m}^2$ , bei der Süßwasserbatterie  $3,7 \text{ mW/m}^2$ . Einige der Batterien hatten bei Versuchsende noch nicht die maximale Leistung erreicht, was verdeutlicht, dass es sich bei den Sedimentbatterien um sehr langsame Systeme handelt. Zum Teil erhebliche Schwankungen in der Leistung zeigen außerdem, dass die Systeme einer noch nicht näher zu definierenden Kontrolle durch Umweltfaktoren unterliegen. Das Feldsystem liegt am Ende des Projekts in einer Form vor, welche als Basis für Folgeuntersuchungen dienen kann. Diese sollten neben einer näheren Charakterisierung der möglichen leistungslimitierenden Umweltfaktoren die Optimierung der Feldsysteme beinhalten, um im Ergebnis den Betrieb eines Sensors zu ermöglichen. Kooperationspartner des Instituts für marine Ressourcen GmbH für das Projekt „Untersuchungen zur Anwendung einer Sedimentbatterie als alternative Energiequelle für maritime Einsatzgebiete“ war die Firma iSITEC GmbH. Die Kollegen von iSITEC waren weitgehend für die Entwicklung und Konstruktion des Feldsystems sowie für die Bereitstellung der Mess- und Regelelektronik zuständig.

## **Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation**

Die Ergebnisse wurden als folgende Manuskripte und bei folgenden Veranstaltungen präsentiert:

- Artikel „Deutsche Bundesstiftung Umwelt - Projekte für den Mittelstand“, Magazin der Handelskammer in Bremen 1/2011, Deutsche Industrie- und Handelskammer, S. 46
- Poster „Benthic microbial fuel cells for alternative energy supply“, Dunker, R., Kanzog, C., 2010. ESF-COST Research Conference “Marine Biotechnology: Future Challenges”. 20.-25.6.2010 Hotel Villa del Mare, Acquafredda di Maratea, Italien.
- Poster “Development of a benthic microbial fuel cell field system”, Dunker, R: Kanzog, C. Lilienthal, H., 2011. 3<sup>rd</sup> International Microbial Fuel Cell Conference. 6.-8.6.2011, Leeuwarden, Niederlande.
- Präsentation der Sedimentbatterie beim Wissenschafts-Festival im Rahmen von „Pier der Wissenschaft“ 7.5.2011
- Bachelorarbeit „Temperaturregulierung von Sedimentbatterien im Labor und Messung der Leistungsdichte bei verschiedenen Temperaturen“, Kai Richter, 2011. Hochschule für Technik und Wirtschaft, Berlin.

## **Fazit**

In den Labor- und Feldversuchen wurde nachgewiesen, dass es zu einer Stromproduktion kommt, wenn eine Anoden im anaeroben Sediment und eine Kathode im sauerstoffhaltigen Wasser elektrisch leitend miteinander verbunden werden und das Zellpotential abgesenkt wird. Diese Stromproduktion ist messbar. Die Laborversuche indizieren, dass der Betrieb einer Sedimentbatterie deutlich von der Beschaffenheit der Sedimente abhängt. Zudem ist der Einfluss der Temperatur in den Labor- sowie Feldversuchen klar zum Ausdruck gekommen. Basierend auf den Experimenten im Labor wurde ein Feldsystem entwickelt. Das Feldsystem wurde an 2 verschiedenen Orten für jeweils mehrere Wochen getestet und produzierte für *in situ* operierende Sedimentbatterien typische Energiemengen. Die entwickelten Feldsysteme können als Basis für weitere Untersuchungen genutzt werden. Die Herausforderung liegt dabei in der Erhöhung der produzierten Strommenge bei relativ niedrigen Arbeitsspannungen. Durch die Konzeption eines geeigneten Energiemanagementsystems soll eine Anwendung der Sedimentbatterie als Energieversorger für maritime Sensoren ermöglicht werden.

# Inhaltsverzeichnis

---

1.	Verzeichnis von Abbildungen und Tabellen .....	4
2.	Verzeichnis von Begriffen und Definitionen .....	6
3.	Zusammenfassung.....	8
4.	Einleitung.....	9
5.	Hauptteil.....	11
5.1.	Verlauf der Projektarbeiten .....	11
5.2.	Projektergebnisse .....	11
5.2.1.	Laborversuche .....	11
5.2.2.	Feldsystem .....	28
5.3.	Diskussion .....	36
5.4.	Bewertung der Ergebnisse.....	39
5.5.	Öffentlichkeitsarbeit und Präsentationen.....	40
6.	Fazit .....	41
7.	Literaturverzeichnis.....	43
8.	Danksagung .....	45

# 1. Verzeichnis von Abbildungen und Tabellen

---

## Abbildungen:

Abbildung 1: A: Schematische Darstellung eines der Acrylglas-Gefäße, die als Versuchsgefäß dienten. B: Sedimentbatterie-Laborsystem. ....	14
Abbildung 2: Schematische Darstellung der Schaltung der Datenerfassung für die Laborversuche. ....	13
Abbildung 3: Benutzeroberfläche des Messprogramms, mit dem die Strom- und Spannungsmessungen durchgeführt wurden. B: Option zur zeitabhängigen graphischen Darstellung der einzelnen Messkanäle. ....	13
Abbildung 4: Zeitlicher Verlauf von Zellpotential, Stromfluss und anodenflächenabhängige Leistung in A: Süßwasser-, B: Nordsee- und C: Tiefseesedimenten. ....	15
Abbildung 5: Zeitlicher Verlauf von Zellpotential, Stromfluss und Leistung in einzelnen Nordseesediment-Batterien mit Nordseesediment mit verschiedenen Elektrodenformen. 1-3: Filzanode und –kathode, 4-6: Plattenanode und Bürstenkathode, 7-9: Plattenanode und- kathode.....	19
Abbildung 6: FISH-Bilder von Filterstücken von der Anode. A: Atto Rho12 markierte Sonde EUB338, mit DAPI gegengefärbt. B: Atto Rho12 markierte Sonde SRB385mod, mit DAPI gegengefärbt. Violette Zellen wurden sowohl mit DAPI als auch der Sonde markiert. ....	21
Abbildung 7: Schematische Darstellung der Temperaturregelung und Datenaufzeichnung beim Temperaturversuch, P=Pumpe, R=Temperaturregler. ....	23
Abbildung 8: Spannung und Leistung in Abhängigkeit der Stromstärke bei Sedimentbatterien 1-4 bei 11°C. ....	24
Abbildung 9: Spannung und Leistung in Abhängigkeit der Stromstärke bei Sedimentbatterien 1-4 bei 6, 10, 13 und 17°C. Die unterschiedliche Skalierung der Achse mit der Leistung im Vergleich zu Abb. 8 ist zu beachten. ....	24
Abbildung 10: Leistung der Batterien bei 11°C und bei verschiedenen Temperaturen. ....	25
Abbildung 11: Leistung der Batterien bei Erwärmung auf 20°C und anschließende Abkühlung auf 7,5 °C. ....	27
Abbildung 12: Temperaturen im Wasser der Kühlgefäße und im temperierten Sediment. A: 6 °C, B: 10 °C, C: 13°C, D: 17°C. ....	28
Abbildung 13: Schematische Zeichnung der zylinderförmigen Anode mit Abmessungen. Der dunkelgraue Bereich stellt die vom Filz bedeckte Fläche dar. ....	29

Abbildung 14: A: Die Elektrodenkomponenten (rechts) und die fertige Elektrode (links). B: Herstellung der Kupfer-Titan-Draht-Verbindung. C: Integration des Drahtes in den Graphitfilz. ....	30
Abbildung 15: A: Filzplatte an Fußteil fixiert, B: Äußeres PP-Rohr, in dem sich die Filzplatte befindet, C: Fußteil aus POM.....	31
Abbildung 16: PP-Rohr mit Bürstenkathoden, Referenz und Temperaturfühler.....	31
Abbildung 17: Potentiostat (oben) und Datenlogger (unten) mit SD-Karte (Pfeil). ....	32
Abbildung 18 Kunststoffgehäuse für die Messelektronik. A: Am Fischereihafen. B: Für den Unterwasser-Einsatz an der Lune(L=275mm und D=135mm (ohne Steckverbinder)).....	33
Abbildung 19: Schematische Darstellung der Verkabelung der Elektroden beim Unterwassergehäuse.....	33
Abbildung 20: A-D: Zellspannung, Stromstärke und Leistung der Sedimentbatterie im Fischereihafen mit Anoden 1-4, E: Temperaturentwicklung während des Versuchs, F: Temperatur und Leistung der Anode 4.....	35
Abbildung 21: A-D: Zellspannung, Stromstärke und Leistung der Sedimentbatterie an der Lune mit Anoden 1-4, E: Temperaturentwicklung während des Versuchs, F: Temperatur und Leistung der Anode 1. ....	36

Tabellen:

Tabelle 1: Leitfähigkeit der Wassers und organischer Kohlenstoffanteil des Sediments in den verschiedenen Wasser/Sediment-Systemen.....	14
Tabelle 2: Elektrodenformen und Position der Elektroden.....	16
Tabelle 3: Oligonukleotide-Sequenzen, Referenzen, Formamid-Konzentrationen im Hybridisierungspuffer und Natriumchlorid-Konzentrationen im Waschpuffer für spezifische Hybridisierung mit Atto Rho12 markierten Sonden. ....	19
Tabelle 4: Zuordnung der Sedimentbatterien zu den jeweiligen Temperaturen.....	23
Tabelle 5: Maximale Leistung und Leistungssteigerung bei 11°C und der jeweiligen Temperatur.....	25
Tabelle 6: Umgebungsparameter der beiden gewählten Einsatzorte für 2 Feldsysteme.....	28

## 2. Verzeichnis von Begriffen und Definitionen

---

A	Ampere
Ag/AgCl	Silber/Silberchlorid (Elektrode)
AP	Apeler See
AWI	Alfred Wegener-Institut für Polar – und Meeresforschung
BMBZ	benthische mikrobielle Brennstoffzelle(n)
C	Celsius
D	Durchmesser
DAPI	4',6-Diamidin-2-phenylindol
DBU	Deutsche Bundesstiftung Umwelt
DNA	Desoxyribonukleinsäure
E	Ost (Längengrad)
FISH	Fluoreszenz- <i>in-situ</i> -Hybridisierung
F&E	Forschung und Entwicklung
I	Stromstärke
k	Kilo
L	Länge
l	Liter
M	Molar, mol liter <sup>-1</sup>
m	Milli
m <sup>2</sup>	Quadratmeter
MBZ	mikrobielle Brennstoffzelle(n)
MO	Mikroorganismen
N	Nord (Breitengrad)
NaCl	Natriumchlorid, Kochsalz
NS	Nordsee
OCP	Open circuit potential
P	Leistung
PC	Personal Computer
POM	Polyoxymethylen
PP	Polypropylen
RNA	ribosomale Desoxyribonukleinsäure
ROV	Remotely operated vehicle (ferngesteuertes Unterwasser-Tauchgerät)
S	Siemens

s	Sekunden
SD	San Disk
TS	Tiefsee
U	Spannung
V	Volt
W	Watt
$\mu$	Mikro
$\Omega$	Ohm (Widerstand)

### 3. Zusammenfassung

---

Im Rahmen des Projekts wurde ein Sedimentbatterie-Laborsystem aufgebaut. Dazu gehörte sowohl die Ausstattung der Gefäße mit Sediment und Elektroden als auch die Bereitstellung der Mess- und Regelelektronik. Desweiteren wurden Laborversuche mit den Sedimentbatterien durchgeführt, in denen der Einfluss mehrerer Parameter wie Leitfähigkeit des Sediments, Gehalt an organischem Material und Umgebungstemperatur untersucht wurden. Zusätzlich wurden verschiedene Elektrodenmaterialien und -formen auf ihre leistungsfördernde Wirkung untersucht. Der auf den Anoden siedelnde Biofilm wurde mittels Fluoreszenz-*in situ*-Hybridisierung, einer molekularökologischen Technik, auf Bakteriengruppen untersucht, die am Elektronentransfer an der Anode beteiligt sind.

Die im Laborteil gewonnenen Erkenntnisse wurden bei der Konzipierung eines Feldsystems umgesetzt. Es wurde eine leicht ins Sediment zu integrierende Sedimentbatterie gebaut, die zunächst im Labor getestet wurde. Nach erfolgreichen Labortests wurden 2 baugleiche Systeme im Feld eingesetzt, eins im Brackwasser-Sediment und eins im Süßwassersediment. Nach einer Akklimatisationsphase begannen die Sedimentbatterien Strom zu produzieren. Die Arbeitsspannung, bei der die optimale Leistung erzielt wurde, lag bei 0,35-0,4 V. Die resultierende Leistung der Brackwasser-Batterie war maximal 8,7 mW/m<sup>2</sup>, bei der Süßwasserbatterie 3,7 mW/m<sup>2</sup>. Einige der Batterien hatten bei Versuchsende noch nicht die maximale Leistung erreicht, was verdeutlicht, dass es sich bei den Sedimentbatterien um sehr langsame Systeme handelt. Zum Teil erhebliche Schwankungen in der Leistung zeigen außerdem, dass die Systeme einer noch nicht näher zu definierenden Kontrolle durch Umweltfaktoren unterliegen.

Das Feldsystem liegt am Ende des Projekts in einer Form vor, welche als Basis für Folgeuntersuchungen dienen kann. Diese sollten neben einer näheren Charakterisierung der möglichen leistungslimitierenden Umweltfaktoren die Optimierung der Feldsysteme beinhalten, um im Ergebnis den Betrieb eines Sensors zu ermöglichen.

Kooperationspartner des Instituts für marine Ressourcen GmbH für das Projekt „Untersuchungen zur Anwendung einer Sedimentbatterie als alternative Energiequelle für maritime Einsatzgebiete“ war die Firma iSiTEC GmbH. Die Kollegen von iSiTEC waren weitgehend für die Entwicklung und Konstruktion des Feldsystems sowie für die Bereitstellung der Mess- und Regelelektronik zuständig. Das Projekt wurde von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt unter dem Aktenzeichen 26746-21/0 gefördert.

## 4. Einleitung

---

Die Anforderungen an die Energieversorgung im Unterwasserbereich werden immer komplexer. Herausforderungen ergeben sich unter anderem dadurch, dass die Instrumentenentwicklung voranschreitet und dadurch Langzeitmessungen mit geringem Wartungsaufwand möglich wurden, und zum anderen dadurch, dass eine bessere Umweltverträglichkeit für die Unterwasser-Energieversorgung angestrebt wird. Die Entstehung von Unterwasserobservatorien für Langzeituntersuchungen erfordert die Erschließung neuer Energiequellen. Herkömmliche Energiesysteme wie Lithium-Ionen- und Lithium-Polymer-Batterien bergen zwar eine hohe Energiedichte und somit die Kapazität, Langzeitmessungen zu versorgen. Obwohl die Selbstentladung im Vergleich zu anderen Batteriesystemen gering ist, treten dennoch Spannungsverluste auf. Zudem zählen Lithium-Batterien aufgrund der möglichen Selbstentzündung zum Gefahrgut und somit ist der Transport problematisch. Daher wird intensiv nach einer Alternative zu diesen Energieträgern gesucht.

Die Forschung an mikrobiellen Brennstoffzellen (MBZ) als alternative Energiequelle hat in den vergangenen Jahren stark zugenommen. Im Gegensatz zur herkömmlichen Brennstoffzelle liefern bei der MBZ anstelle des Wasserstoffs die an der Elektrode siedelnden Mikroorganismen (MO) die Elektronen. Die Elektronen beziehen diese Bakterien aus dem Abbau von organischem Material. Diese sogenannten elektrogenen MO bilden einen Biofilm auf der Elektrodenoberfläche und gehören meist zu den Eisen (III)- oder Sulfatreduzierern (Bond and Lovley, 2003). Durch „Anzapfen“ der mikrobiellen Stoffwechselvorgänge kann also nutzbarer Strom gewonnen werden.

Neben den klassischen MBZ-Zweikammersystemen sind auch benthische mikrobielle Brennstoffzellen (BMBZ) ins Visier gerückt (z.B. Bond et al., 2002). Diese Systeme operieren an der Grenzschicht von Sediment und Wasser, wobei bisher sowohl marine als auch limnologische Systeme untersucht wurden. In einer BMBZ, auch als Sedimentbatterie bezeichnet, wird die natürliche Potentialdifferenz zwischen Wasser und Sediment ausgenutzt, um für einen Stromfluss zu sorgen. Die Anode befindet sich dabei im anoxischen Sediment und die Kathode im mit Sauerstoff angereicherten Wasser. Es bedarf keiner protonendurchlässigen Membran wie bei herkömmlichen Brennstoffzellen, denn der Protonenfluss ist über die oxisch-anoxische Grenzschicht an der Wasser-Sediment-Grenze gewährleistet. Wichtig ist dabei die natürliche Potentialdifferenz zwischen Wasser und Sediment von etwa 0,75 V, die den Stromfluss ermöglicht (Lowy et al., 2006). Die Versorgung der bakteriellen Gemeinschaft an der Elektrode mit nutzbarem organischem Material ist entscheidend für die Stoffwechselaktivität der Mikroorganismen (Lovley, 2008; Rezaei et al., 2007; Velazquez-Orta et al., 2009). Sedimentbatterien sind daher vor allem dort einzusetzen, wo der Nachschub von

organischem Material sichergestellt ist. Dies ist in Küstengewässern und Schelfmeeren durch das Absinken von marine snow, das aus organischem Detritus zusammengesetzt ist, gewährleistet.

Im Rahmen des Projektes sollten durch die beiden Projektpartner IMARE und iSITEC ein Energieversorgungssystemen für Unterwasseranwendungen basierend auf dem Prinzip der Sedimentbatterie erarbeitet werden. Ziel dabei war, ein System zu konzipieren und aufzubauen, welches zu einem besseren Verständnis der Funktionsweise einer Sedimentbatterie inklusive der leistungsrelevanten Faktoren beitragen sollte. In Laborexperimenten wurde unter Berücksichtigung verschiedener leistungsrelevanter Faktoren angestrebt, möglichst hohe Energiedichten und lange Einsatzzeiten zu erzielen. Im Ergebnis dieser Aktivitäten sollten Demonstratoren von Sedimentbatterien für den Feldeinsatz realisiert und anschließend für *in situ* Untersuchungen eingesetzt werden.

Während der Laborphase fanden Untersuchungen zur Leistungsfähigkeit von Sediment und Wasser aus verschiedenen Ökosystemen-Süßwasser, Nordsee, Tiefsee- statt, die sich in verschiedenen Umweltfaktoren wie Leitfähigkeit und organischem Kohlenstoffgehalt unterscheiden. In der nächsten Phase der Laboruntersuchungen wurden verschiedene Elektrodenmaterialien und –formen untersucht. Da sich die gängigen Graphitmaterialien in ihrer Oberflächenbeschaffenheit und Leitfähigkeit unterscheiden, war Ziel dieser Untersuchungen, eine Aussage darüber treffen zu können, welche Materialien am geeignetsten für einen Feldeinsatz sind. Desweiteren sollte der Effekt des Elektrodenabstands betrachtet werden, indem die Distanz zwischen Anode im Sediment und Kathode im Wasser variiert wird. Ebenfalls ist der Einfluss der Temperatur auf die Batterieleistung untersucht worden. Für die Ermittlung von Zellpotential und Stromfluss war eine automatische Datenerfassung aufzubauen und zu testen. Gleiches galt auch für eine automatische Mess- und Regelelektronik, die für ein konstantes Zellpotential sorgen sollte.

Die Konstruktion der mechanischen Komponenten eines Sedimentbatterie-Feldsystems basierte auf den Erkenntnissen der Laborversuche. Form und Größe der Elektroden für das Feldsystem wurden von dem Laborsystem vorgegeben, welches die höchste Energiemenge produzierte. Die automatische Mess- und Regelelektronik sowie eine kontinuierliche Datenerfassung wurden von dem Partner iSITEC für die jeweiligen Einsatzorte der Feldsysteme angepasst.

## 5. Hauptteil

---

### 5.1. Verlauf der Projektarbeiten

Die Laborexperimente wurden von Frau Dr. Kanzog (bis April 2010) und Frau Dr. Dunker vom IMARE durchgeführt. Der Umzug des IMARE in die F&E-Meile Bremerhaven im Mai 2010 verlangte einen kompletten Neuaufbau der Labor-Versuchsanlage, was eine Unterbrechung der bereits laufenden Laborversuche bewirkte. Studenten der Hochschule Bremerhaven unterstützten das Projekt durch ihre Mitarbeit im Labor und bei Feldeinsätzen. Im Rahmen des Projektes führte ein Student der Hochschule für Technik und Wirtschaft Berlin ein dreimonatiges Praktikum durch. Im Anschluss daran baute derselbe Student eine Versuchsanlage zur Temperierung von Laborzelle auf und testete die Anlage. Diese ersten Ergebnisse zum Einfluss der Temperatur auf die Batterieleistung wurden abschließend in einer Bachelorarbeit zusammengefasst. Parallel zu den Laborversuchen fanden regelmäßig Gespräche mit dem Partner iSiTEC statt, um erste Ideen zum zweiten Projektteil zu diskutieren. Da die iSiTEC GmbH zeitgleich ebenfalls in die F&E Meile Bremerhaven eingezogen ist, war durch die räumliche Nähe der beiden Projektpartner eine enge Zusammenarbeit möglich. Das Projekt wurde kostenneutral um 1 Monat bis zum 31.7.2011 verlängert.

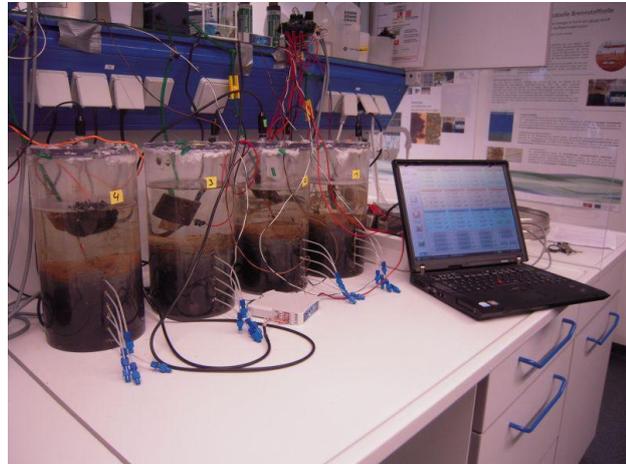
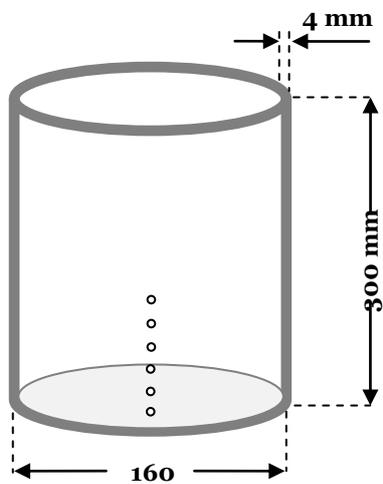
### 5.2. Projektergebnisse

#### 5.2.1. Laborversuche

##### **Aufbau Versuchsanlage**

Die Experimente im Labor wurden in maßgefertigten Acrylglas-Zylindern durchgeführt (Grünberg Kunststoffe GmbH, Abb. 1). Zu Beginn wurde der Boden der Versuchsgefäße (bis ca. 50 mm) mit Sediment bedeckt. Nach anschließender Integration der Anode wurde der Zylinder bis zu einer Höhe von ca. 120-150 mm mit Sediment aufgefüllt, so dass er insgesamt 2-3 l Sediment enthielt. Anschließend wurde das Sediment bis zu einer Zylinder-Höhe von ca. 250 mm mit Wasser überschichtet. Die Kathode wurde im Wasser platziert. Für die Messung der Anodenpotentiale diente eine Ag/AgCl-Referenzelektrode (Meinsberg). Um das überstehende Wasser mit der Kathode ausreichend mit Sauerstoff zu versorgen, wurde mit Aquarien-Luftpumpen permanent Luft zugeführt. Die Entnahme von Sedimentporenwasser im Anodenbereich zur Bestimmung von Sulfid, Sulfat, Eisen (II) und Chlorid geschah durch den Einsatz sogenannter Rhizon-Probennehmer (Rhizosphere, Niederlande, Seeberg-Elverfeldt et al., 2005). Die Rhizon-Probennehmer wurden im Abstand von 2 cm durch Bohrungen im Sedimentbereich des Versuchsansatzes eingeführt (Abb. 1). Das Porenwasser wurde mit Einmalspritzen, die an die Rhizon-Probennehmer angeschlossen wurden,

entnommen. Die verwendeten Anoden und Kathoden werden in den einzelnen Versuchsteilen beschrieben.



**Abbildung 1:** Schematische Darstellung eines der Acrylglas-Gefäße, die als Versuchsgefäß dienen (links). Sedimentbatterie-Laborsystem (rechts).

### **Aufbau Messelektronik**

Die Datenerfassung für die Laborversuche wurde in Zusammenarbeit mit dem Projektpartner iSiTEC aufgebaut. Vor dem Zeitraum des Förderprojektes wurden erste analoge Messdaten mit Hilfe von Messmodulen (Adam Analogmessmodule, Advantech) gewonnen. Dabei wurde auf Messmodule zurückgegriffen, welche bereits vor Projektbeginn erfolgreich eingesetzt wurden. Diese Module (ADAM 4017) sind 8-kanalige Analog-Digitalwandler, die über einen RS485-Bus die Daten an übergeordnete Systeme (z.B. PC-Systeme) senden können. Im Laboraufbau wurden dazu je 2 Module (zusammen 16 Kanäle) mit je einem extra dafür angefertigten 3-kanaligen elektronischen Regelverstärker, auch Potentiostaten genannt, an 3 zusammenhängende Sedimentbatterien eingesetzt. Das Gesamtsystem umfasste 9 Sedimentbatterien mit 6 Messmodulen und 3 Potentiostaten. Alle Module waren über einem RS485 Bus mit einem Schnittstellenkonverter (ADAM 4061) verbunden. Der Konverter sendete die Daten der Module über einen Standard-USB-Anschluss an den PC. Die Stromversorgung erfolgte über ein zentrales Gleichspannungsnetzteil (Abb. 2).

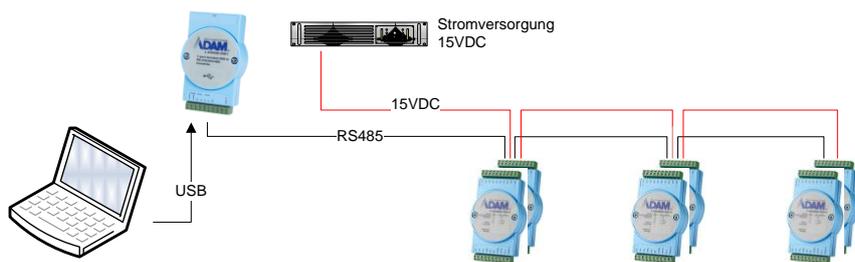


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Schaltung der Datenerfassung für die Laborversuche.

Für den PC wurde eine Software geschrieben, die zyklisch jede Sekunde die Messdaten von allen Modulen abfragte. Die so gesammelten Daten wurden gemittelt und im eingestellten Zeitraster gespeichert. In der Software konnte zusätzlich zu den aktuellen Daten für jede Zelle (Abb. 3A) der zeitliche Verlauf aller Parameter graphisch dargestellt werden (Abb. 3B).

Die Potentiostaten regulierten die einzelnen Zellpotentiale bezüglich eines Referenzpunktes auf einen gewünschten Wert. Hierzu wurde der erzeugte Strom zwischen Anode und Kathode durch den Potentiostaten so eingestellt, dass das gewünschte Zellpotential erreicht wurde. Parallel zu den Zell- und Anodenpotentialen der Versuchsbatterien (Kathodenpotentiale wurden rechnerisch ermittelt) wurden auch die Werte für die elektrische Stromstärke permanent erfasst. Zudem konnten über separate Kanäle die Daten einer pH-Elektrode mit integriertem Temperaturfühler aufgenommen werden.

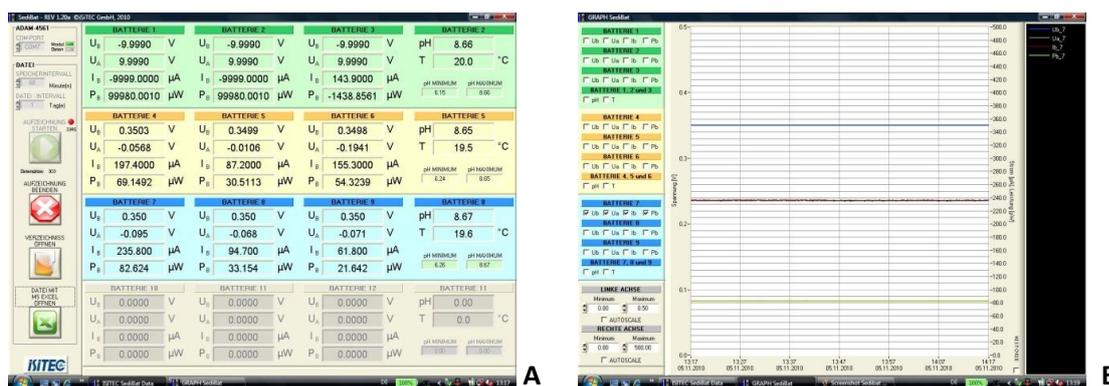


Abbildung 3: Benutzeroberfläche des Messprogramms, mit dem die Strom- und Spannungsmessungen durchgeführt wurden. B: Option zur zeitabhängigen graphischen Darstellung der einzelnen Messkanäle.

### Untersuchung der Leistungsfähigkeit von Batterien mit Sedimenten verschiedener Herkunft

Für diesen Teil der Laborexperimente wurden drei verschiedene Sedimente/Wasser-Systeme gewählt. Sediment und Wasser aus einem regionalen See in der Nähe von Bremerhaven (Apeler See) diente als Ansatz zur Untersuchung eines Süßwassersystems. Zudem wurden Sedimente und Wasser aus der Nordsee sowie aus der arktischen Tiefsee entnommen. Die Entnahme der Tiefseesedimente

erfolgte mit einem Multicorer (Barnett et al., 1984), der mit Hilfe von Stechrohren ca. 40 cm lange Sedimentkerne vom Meeresboden an die Oberfläche transportieren kann. Die Oberfläche des Sediments (0-10 cm) wurde für andere Forschungsvorhaben verwendet und nur Sediment von >10 cm Tiefe sind für die hier durchgeführten Experimente verwendet worden. Das Tiefsee-Sediment lagerte ca. 4 Wochen vor Beginn des Experiments bei 0°C.

Für jedes Sediment/Wasser-System existierten drei parallele Ansätze (AP 1-3; NS 1-3; TS 1-3). Die drei gewählten Systeme unterschieden sich unter anderem in den Parametern Leitfähigkeit und organischer Kohlenstoffanteil (Tab. 1).

**Tabelle 1: Leitfähigkeit der Wassers und organischer Kohlenstoffanteil des Sediments in den verschiedenen Wasser/Sediment-Systemen.**

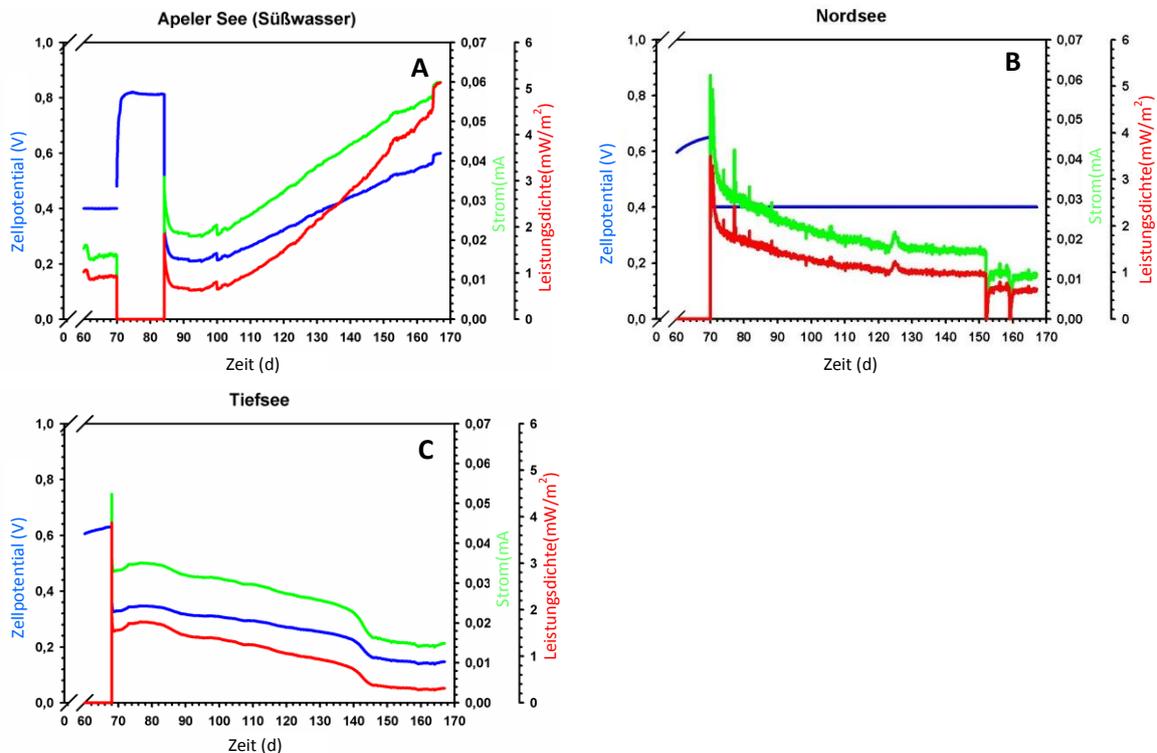
Herkunft Sediment	Leitfähigkeit (mS cm <sup>-1</sup> )	Organischer Kohlenstoffanteil (%)
Apeler See (AP)	0,55-0,8	0,3
Nordsee (NS)	49-56	0,05
Tiefsee (TS)	52-66	0,6

Für diesen Versuchsteil wurden Graphitplatten (Nippelgraphit 5953, SGL Carbon) als Elektroden verwendet. Die Elektrode im Sediment hatte eine Gesamtfläche von 0,007 m<sup>2</sup>, die Elektrode im darüberstehenden Wasser eine Fläche von 0,013 m<sup>2</sup>. Die elektrische Verbindung zwischen Graphitelektrode und isoliertem Kupferkabel wurde über eine elektrisch leitende Klebeverbindung (Loctite 3880, Henkel) mit anschließender Epoxidharz-Isolierung der Kontaktstelle (Araldite 2014, Huntsman) gewährleistet.

Nach Einstellung des open circuit potential (OCP, Leerlaufspannung) wurden die Zellen entweder mit einem festen Widerstand (AP: 10 kΩ, TS: 9 kΩ) oder mit einem Potentiostaten bei 0,4 V betrieben. In der Zelle mit dem Süßwassersediment wurde bei Versuchsabbruch nach 170 Tagen immer noch eine Zunahme der Leistung beobachtet (Abb. 4A). Bei der Zelle mit Nordseesediment ließ die Leistung kontinuierlich nach. Die Leistungsabnahme erfolgte zuerst schnell, verlangsamte sich dann anschließend (Abb. 4B). Ähnlich wie in der Nordseezelle nahmen der Stromfluss und die Leistung bei der Tiefseezelle kontinuierlich ab (Abb. 4C).

Der stetig ansteigende Stromfluss im Süßwassersediment erfolgte unerwartet. Generell wird davon ausgegangen, dass die elektrische Leistung von Ladungsträgern im Süßwassersediment durch die im Gegensatz zum Salzwasser geringere Leitfähigkeit ebenfalls geringer ist als bei den anderen Sediment-Wasser-Systemen. Dennoch wurde eine mit den anderen Sediment-Wasser-Systemen vergleichbare Leistung und eine anhaltende Leistungssteigerung verzeichnet. Die Menge an organischem Kohlenstoff im Sediment schien keinen Aufschluss über die Menge an erzeugtem Strom

zu geben (Abb. 4, Tab. 1). Es muss dabei beachtet werden, dass nicht der gesamte organische Kohlenstoff auch in bioverfügbarer Form vorliegt. Besonders in Tiefseesedimenten ist der Teil an organischem Material, der den Tiefseeboden erreicht, häufig abbauresistent (Jannasch, 1995).



**Abbildung 4: Zeitlicher Verlauf von Zellpotential, Stromfluss und anodenflächenabhängige Leistung in A: Süßwasser-, B: Nordsee- und C: Tiefseesedimenten.**

Die Messdaten zeigen keinen eindeutigen Trend, welches der drei verwendeten Sedimente am besten für den Einsatz in einer Sedimentbatterie geeignet ist. Die Leitfähigkeit und der organische Kohlenstoffanteil scheinen somit nicht allein ausschlaggebend für die Leistungsfähigkeit von Sedimentbatterien zu sein.

### Elektrodenmaterial und -form

Um die Stromentwicklung beim Einsatz verschiedener Elektrodenformen vergleichen zu können, wurde bei allen Versuchsansätzen das gleiche Sediment verwendet und dabei die Elektrodenform und das Material variiert (Tab. 2). Das Sediment wurde im „Wurster Arm“ (Außenweser), 053°42,3 N, 008°23,4 E bei 13,2 °C und einer Salinität von 27,3 entnommen. Die Versuchsgefäße wurden wie oben beschrieben befüllt. Eine pH-Elektrode mit integriertem Temperaturfühler und Messverstärker (Elektrode EGA 141-X-K020-F, Messverstärker MV 4010, Meinsberg) ermöglichte die kontinuierliche Erfassung von pH-Wert und Temperatur im überstehenden Wasser.

Die Graphitfilz-Elektroden wurden aus einem Graphit-Weichfilz-Stück (Sigratherm GFD, SGL Carbon) gefertigt, das in der Mitte gefaltet wurde. Somit hatte es die gleichen Maße wie die Anoden-

Graphitplatten. Auf den Anoden wurde jeweils 1-2 Polykarbonat-Filter befestigt, um die mikrobielle Gemeinschaft, die die Anoden besiedelt, untersuchen zu können. Die Bürsten-Kathoden wurden aus Graphit-Fasern (Sigrafil C30 T050 EPY, SGL Carbon) gefertigt, die von einer Titandraht-Helix zusammengehalten wurden.

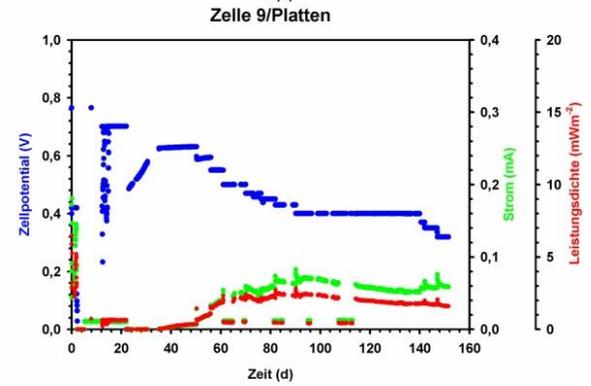
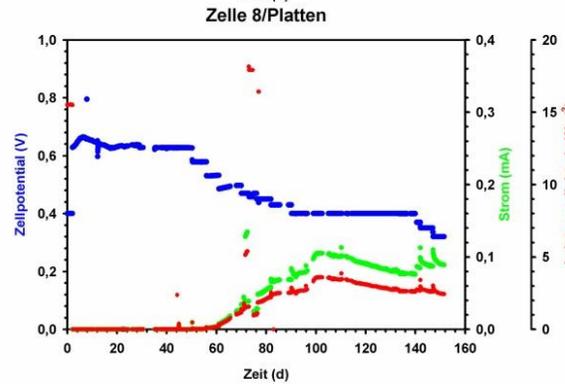
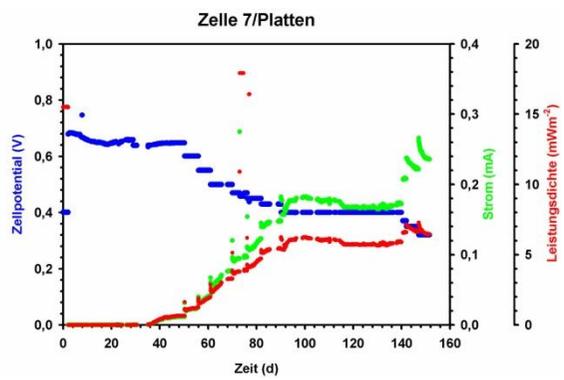
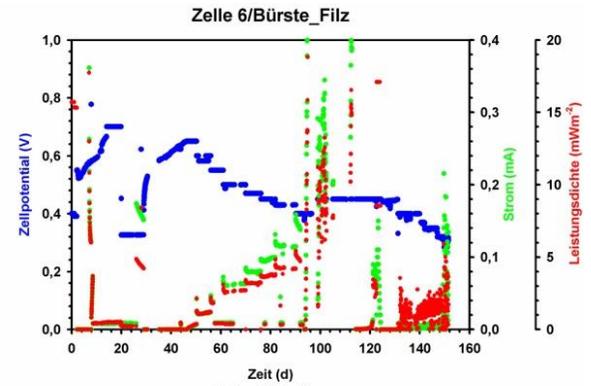
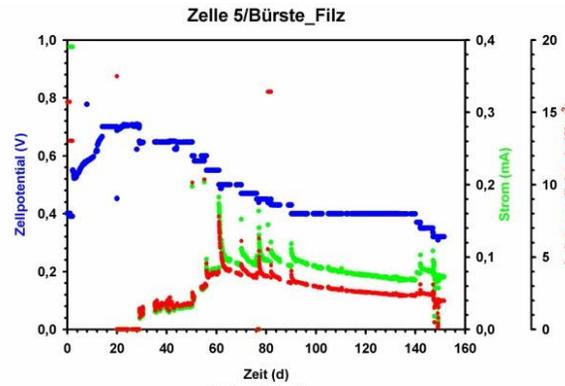
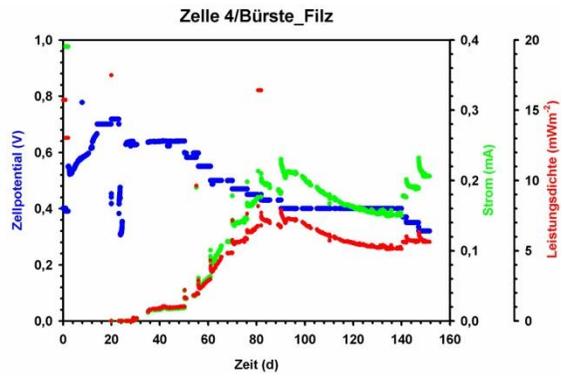
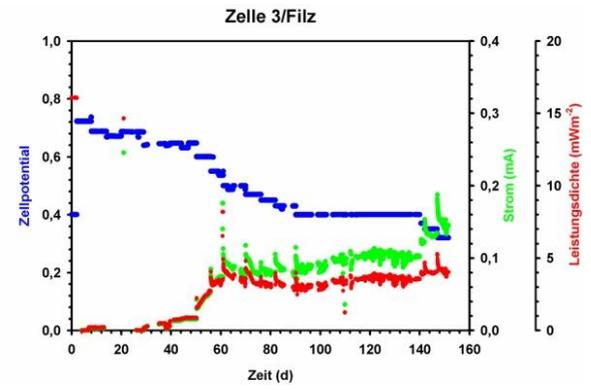
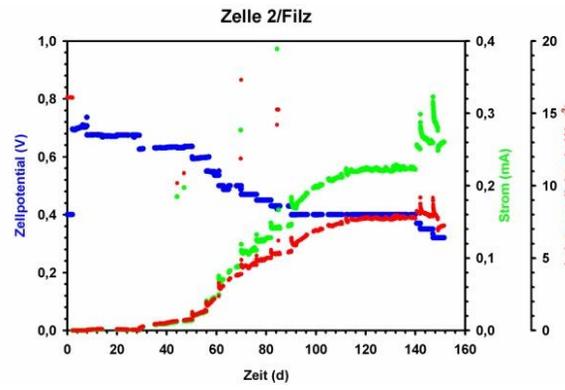
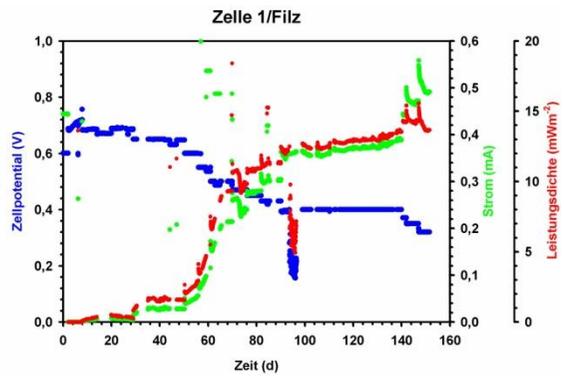
**Tabelle 2: Elektrodenformen und Position der Elektroden.**

Versuchsansatz	Anode (mm)	Kathode (mm)	Tiefe der Anode (mm)	Abstand der Elektroden (mm)
Zelle 1-3	Graphitfilz (50x50x10)	Graphitfilz (50x50x10)	50	110
Zelle 4-6	Graphitplatte mit 15 Bohrungen (50x50x10)	Kohlenstofffaser- Bürste (r=25, L=80)	45	95
Zelle 7-9	Graphitplatte mit 15 Bohrungen (50x50x10)	Graphitplatte (100x50x10)	35	75

Die Zellen wurden über einen Zeitraum von 150 Tage betrieben. Es wurde während dieser Zeit zweimal Porenwasser entnommen, einmal nach 72 Tagen und einmal am Ende des Experiments. Die Polykarbonat-Filter, die an den Anodenoberflächen befestigt waren, wurde für die spätere Analyse der mikrobiellen Gemeinschaft mittels Fluoreszenz-*in-situ*-Hybridisierung (FISH, Amann et al., 1990) mit 4 % Paraformaldehyd-Lösung fixiert und bei -20°C gelagert.

Die Zellenspannung der einzelnen Versuchsansätze wurden ausgehend vom OCV mit dem Potentiostaten in Schritten von 0,02-0,05 V solange abgesenkt, bis keine Leistungssteigerung mehr zu verzeichnen war. Diese Herangehensweise wurde gewählt, da von früheren Vorversuchen bekannt war, dass für die Einstellung eines konstanten Stromflusses nach Änderung der Zellspannung ein relativ langer Zeitraum (ca. 7-8 Stunden) notwendig ist. Bei einer Zellspannung von 0,4 V wurde über einen Zeitraum von 40 Tagen beobachtet, wie sich die Zellen bei dieser Zellspannung über einen längeren Zeitraum verhalten. Während dieses Zeitraums blieben die Leistungsdichte und der Stromfluss in Zellen 1-3 und 7 konstant, in den Zellen 4, 5, 8 und 9 nahmen beide Parameter langsam aber kontinuierlich ab (Abb. 5). Im Anschluss daran wurde die Zellspannung weiter schrittweise über 0,37 V und 0,35 V auf 0,32 V reduziert um zu testen, ob sich der Stromfluss weiter steigern lässt und über welchen Zeitraum die erreichten maximalen Stromwerte konstant bleiben. Dabei wurden für die unterschiedlichen Elektrodenkombinationen unterschiedliche Zellspannungen ermittelt, die zu

maximaler Leistung führten. Die Filzkissen-Elektroden ermöglichten die höchste Leistung der Sedimentbatterien.



**Abbildung 5: Zeitlicher Verlauf von Zellpotential, Stromfluss und Leistung in einzelnen Nordseesediment-Batterien mit Nordseesediment mit verschiedenen Elektrodenformen. 1-3: Filzanode und –kathode, 4-6: Plattenanode und Bürstenkathode, 7-9: Plattenanode und- kathode.**

### Fluoreszenz-*in-situ*-Hybridisierung

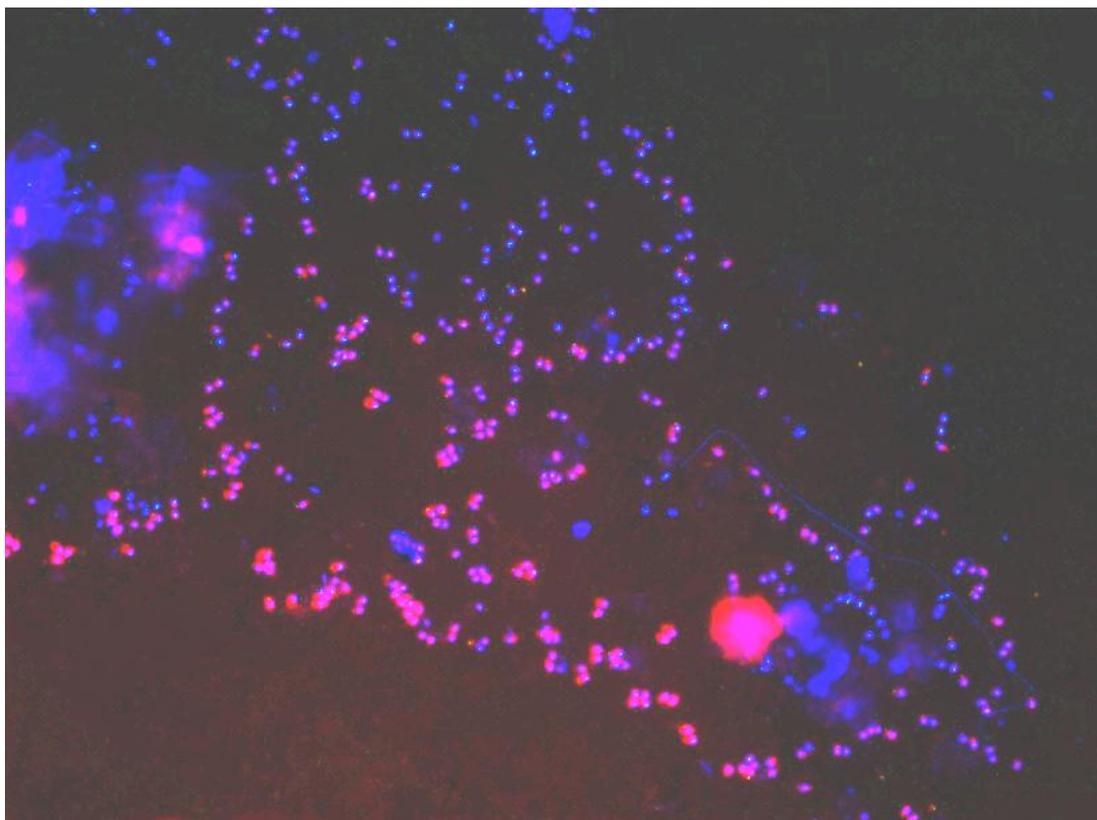
Viele Gruppen von Umweltbakterien sind nicht oder nur schwer kultivierbar. Mit der Fluoreszenz-*in-situ*-Hybridisierung (FISH) ist es möglich, phylogenetische Gruppen von MO in der Umwelt nachzuweisen. Dies geschieht mithilfe von mit Fluoreszenzfarbstoffen markierten Sonden, die aus 15-30 Nukleotid-Bausteinen bestehen. Die Nukleotid-Sequenz wird so gewählt, dass die Sonde für eine bestimmte Bakteriengruppe spezifisch ist. Dabei wird die Tatsache ausgenutzt, dass sich die ribosomale DNA von allen Organismen unterscheidet. Wird eine Bakterienprobe mit dieser spezifischen Sonde behandelt, geben nur die Zellen ein Signal, deren ribosomale DNA mit der Sonde hybridisiert, d.h. an deren ribosomale DNA sich die Sonde anlagert. Auf diese Weise ist es möglich, spezifische Sonden für bestimmte Bakteriengruppen herzustellen und diese in einer Umweltprobe ohne vorherige Kultivierung nachzuweisen.

Die Sonden wurden mithilfe der Datenbank probeBase gewählt (Loy et al., 2007). Die ausgewählten Sonden waren spezifisch für Eubakterien und für *Geobacter sulfurreducens* (Tab. 3). Sie wurden mit dem Fluoreszenz-Farbstoff Atto Rho12, einem roten Farbstoff, markiert geliefert (Anregung 576 nm, Emmision 603 nm, biomers.net). Die Filter wurden in Stücke geschnitten und auf einem Objektträger mit der die Sonde enthaltenden Hybridisierungslösung für 3 Stunden bei 46°C hybridisiert. Anschließend wurden die Filterstücke bei 48°C für 20 Minuten in Waschpuffer gewaschen (Fuchs et al., 2007; Manz et al., 1998). Die Filterstücke wurden für 3 Minuten mit 1 µg ml<sup>-1</sup> DAPI, das DNA und RNA blau anfärbt, gegengefärbt. Nach der vollständigen Trocknung wurden sie mit einer Mischung aus Citifluor (Citifluor Ltd, London, UK) und Vectashield (Vector Laboratories, Inc., Burlingame, USA) gegen das Ausbleichen der Fluoreszenzfarbstoffe eingebettet. Die Filterstücke wurden bei 1000facher Vergrößerung mit einem Epifluoreszenzmikroskop analysiert und fotografiert (Zeiss Axiophot).

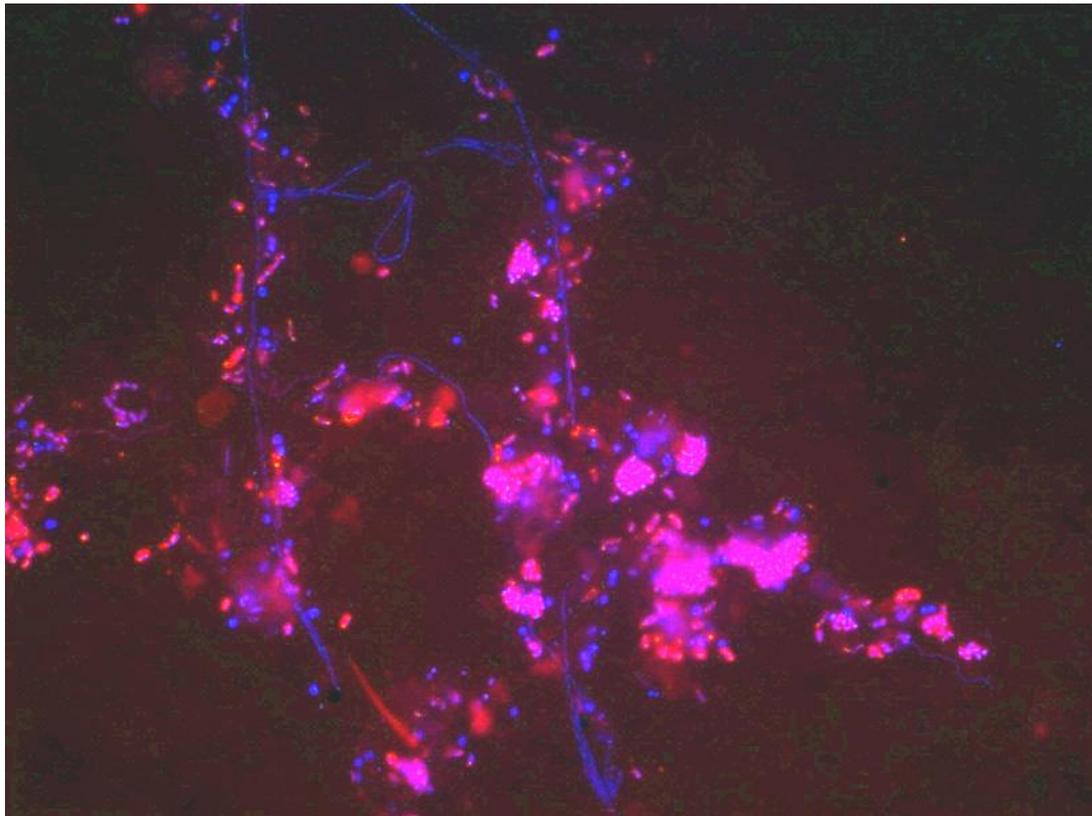
**Tabelle 3: Oligonukleotide-Sequenzen, Referenzen, Formamid-Konzentrationen im Hybridisierungspuffer und Natriumchlorid-Konzentrationen im Waschpuffer für spezifische Hybridisierung mit Atto Rho12 markierten Sonden.**

Sonde	Sondensequenz 5'→3'	Referenz	Formamid- Konzentration (%)	[NaCl] (mM)
EUB338	GCT GCC TCC CGT AGG AGT	(Amann et al., 1990)	30	0,112
SRB358mod	CGG CGT YGC TGC GTC AGG	(Ren et al., 2008)	30	0,112

Auf den FISH-Bildern ist zu sehen, dass die Zellen, die mit der Sonde EUB338 hybridisiert wurden, im Bild violett erscheinen (Abb. 6A). Diese Färbung kommt durch die Kombination des roten (EUB338) und blauen (DAPI) Farbstoffs zustande. Die mit SRB3585mod hybridisierten Filter hingegen zeigen sowohl blaue als auch violette Zellen sowie einige rote unspezifische Färbungen (Abb. 6B). Die violetten Zellen sind die Sulfatreduzierer-Zellen, während die blauen Zellen nicht von der Sonde angefärbt wurden. Die Zellen können auch morphologisch unterschieden werden. Die violetten Kokken sind in Agglomeraten zusammengelagert. Die blauen Zellen sind entweder Filamente, vereinzelte Kokken oder vibrionenförmige Zellen. Die Sonde ist also spezifisch genug, um zwischen Sulfatreduzieren und anderen phylogenetischen Gruppen zu unterscheiden. Die Bilder legen nahe, dass sich Sulfatreduzierer der Spezies *Geobacter sulfurreducens* an die Anode angelagert haben. Um dieses Ergebnis zu verifizieren, sollte eine weitere *Geobacter*-Sonde getestet werden, beispielsweise Geo1A und Geo1B (Demaneche et al., 2008). Aus den hier gezeigten Bildern lässt sich schliessen, dass *Geobacter* am beobachteten Elektronentransfer an der Anode (Abb. 5) beteiligt ist.



A



**B**

**Abbildung 6: FISH-Bilder von Filterstücken von der Anode. A: Atto Rho12 markierte Sonde EUB338, mit DAPI gegengefärbt. B: Atto Rho12 markierte Sonde SRB385mod, mit DAPI gegengefärbt. Violette Zellen wurden sowohl mit DAPI als auch der Sonde markiert.**

### **Untersuchung der Leistungsfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur**

Die Kinetik einer chemischen und somit auch biologischen Reaktion ist maßgeblich von der Temperatur beeinflusst. Daher liegt die Vermutung nah, dass auch die Stoffwechselprozesse der am Elektronentransfer beteiligten MO einer Temperaturkontrolle unterliegen. Die beteiligten MO gehören insbesondere der Gruppe der Sulfat- und Eisen(II)-reduzierenden Bakterien an. Die Temperaturabhängigkeit dieser Bakteriengruppen ist gut untersucht (Westrich and Berner, 1988). Dabei hat sich eine starke Temperaturabhängigkeit der Sulfatreduktion gezeigt, die zusätzlich noch davon abhängig ist, an welchen Temperaturbereich die sulfatreduzierenden MO adaptiert sind (Isaksen and Jørgensen, 1996). Da der Elektronentransfer ein essentieller Teil des Stoffwechsels aller Lebewesen ist, wurde angestrebt, die temperaturabhängige Leistung von Sedimentbatterien zu ermitteln.

#### *Versuchsaufbau und -durchführung*

Der Temperaturversuch sollte im Labor bei Umgebungstemperatur durchgeführt werden. Deshalb war es notwendig, einen geeigneten Versuchsaufbau zur Temperierung der Sedimentbatterien zu entwerfen (Abb. 7). Als Kühlboxen wurden Styroporboxen verwendet, in die Aquarien aus Acrylglas eingebaut wurden. Der Versuchsaufbau wurde für 4 Sedimentbatterien

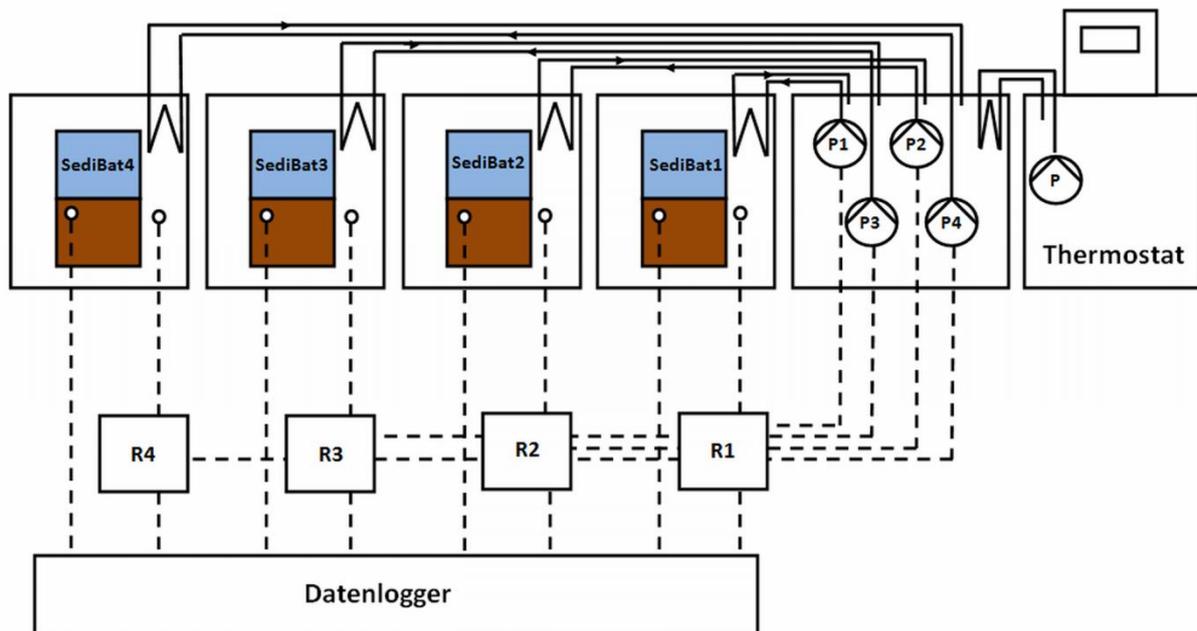
konzipiert. Eine Kühlbox enthielt jeweils eine Sedimentbatterie. Eine weitere Kühlbox diente als Reservoir für vorgekühltes Wasser (3 °C). Dieses Wasser wurde mit 4 Pumpen (Eheim Compact 600) von einem Thermostat (Haake C25, Thermo Scientific) zur Temperierung der einzelnen Kühlboxen transportiert. Der Wärmeaustausch wurde durch Kupfer-Wärmeaustauscher in den einzelnen Boxen gewährleistet, die durch isolierte Schläuche mit dem Reservoir verbunden waren. Im Wasser in den einzelnen Boxen befand sich je 1 Pt100-Temperatursensor, der den aktuellen Wert an einen Temperaturregler (ENDA 1411 Digital, Suran Industrietechnik) übermittelte. Die Pumpen im Reservoir wurden von den 4 Temperaturreglern ein- und ausgeschaltet, so dass die Pumpen ansprangen, wenn die Wassertemperatur über den Sollwert anstieg und abgeschaltet wurden, wenn die Temperatur unter den Sollwert fiel. Zusätzlich befand sich jeweils ein digitaler Temperatursensor (SMT 16030) im Sediment der Sedimentbatterien. Sowohl die von den Pt100-Sensoren gemessene Wassertemperatur als auch die Sedimenttemperatur wurden von einem Datenlogger (USB 622, National Instruments), der mit einer selbstgeschriebenen Anwendung (Programmierungsumgebung LabView, National Instruments) betrieben wurde, in stündlichen Intervallen aufgezeichnet. Die Temperaturregler wurden auf 4, 8, 12 und 16 °C eingestellt. Diese Werte entsprechen etwa dem maximalen bzw. minimalen Wert, der in 20 m Wassertiefe in der Deutschen Bucht im Jahresgang gemessen wird (Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie, 2009).

Für den Temperaturversuch wurde Nordsee-Sediment verwendet, das am 2.3.2011 aus 20 m Tiefe bei 3,3 °C und einem Salzgehalt von 32,3 g/l entnommen wurde (54°02,9 N, 8°05,6 E, Wiltshire et al., 2008). Es wurden dieselben Gefäße verwendet wie unter dem Aufbau der Versuchsanlage beschrieben. In 4 Zylinder wurden jeweils 2-3 l Sediment geschichtet, wobei versucht wurde, eine Durchmischung zu vermeiden. Als Anode kamen Graphitfilz-Kissen der Größe 50x50x10 mm zum Einsatz, als Kathode dienten Graphitfaser-Bürsten. Die Anoden wurden in 30-40 mm Sedimenttiefe verankert. Zur Ermittlung der temperaturabhängigen Leistung wurden die Leistungskurven der 4 Sedimentbatterien einmal bei 11°C und einmal bei 4, 8, 12 und 16 °C aufgenommen. Vor Versuchsbeginn wurden die Zylinder ohne externe Sauerstoffzufuhr für 3 Tage in einer Kühltruhe, die durch einen Temperaturregler auf 9 °C eingestellt war, akklimatisiert. Danach wurde die Temperatur auf 11 °C eingestellt und mit der Belüftung und der Datenaufzeichnung begonnen. Die Zellen hatten nach etwa 5 Tagen ein OCP von 0,71-0,75 V erreicht. Zur Aufnahme der Leistungskurven wurde die Zellspannung durch den Potentiostaten in Schritten von 0,1 V abgesenkt. Die Zeitdauer bis zur Erfassung des zugehörigen Stromwertes nach Änderung der Zellspannung betrug 9 Stunden. Im Anschluss daran wurden die Sedimentbatterien in den Kühlboxen platziert (Tab. 4) und die Zellspannung für 8 Tage im Leerlauf belassen. Daraufhin wurde eine weitere Leistungskurve aufgenommen. Für die Aufnahme dieser Leistungskurve wurde die Spannung in Schritten von 0,05 V abgesenkt.

Nach Beendigung der 2. Leistungskurve wurden die Zellpotentiale aller Sedimentbatterien auf 0,4 V eingestellt und die Temperatur in allen 4 Kühlboxen auf 20 °C erhöht. Nach 30 h wurde die Temperatur in allen Boxen auf 7,5 °C abgesenkt. Die Leistungen aller Batterien wurden aufgezeichnet.

**Tabelle 4: Zuordnung der Sedimentbatterien zu den jeweiligen Temperaturen.**

Sedimentbatterie	T Kühlbox (Soll)	T (Ist)
1	4 °C	6 °C
2	8 °C	10 °C
3	12 °C	13 °C
4	16 °C	17 °C



**Abbildung 7: Schematische Darstellung der Temperaturregelung und Datenaufzeichnung beim Temperaturversuch, P=Pumpe, R=Temperaturregler.**

### Ergebnisse

Die Leistungskurve bei 11°C ließ deutliche Leistungsunterschiede bei den 4 Batterien mit bis zu 60% Abweichung erkennen, obwohl alle Batterien zu Beginn eine ähnliche Leerlaufspannung hatten (Abb. 8). Die maximale Leistung betrug bei allen Batterien 0,3 V. Die leistungstärkste Batterie wurde bei 16°C inkubiert, die schwächste bei 4°C.

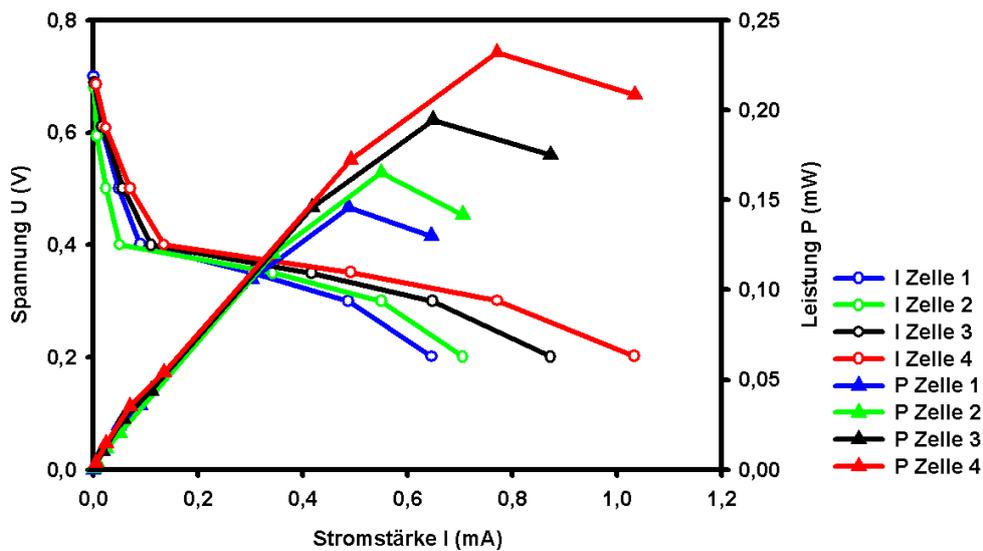


Abbildung 8: Spannung und Leistung in Abhängigkeit der Stromstärke bei Sedimentbatterien 1-4 bei 11 °C.

Durch den Wärmeverlust des Kühlsystems wich die Ist-Temperatur in den Boxen von der eingestellten Soll-Temperatur um 1-2°C ab. In den Abbildungen werden die Ist-Werte angezeigt. Die Leistungskurven der temperierten Batterien zeigten entsprechend der Unterschiede bei 11 °C auch große Abweichungen voneinander. Durch die unterschiedliche Temperierung waren die Unterschiede bei der 2. Leistungskurve sogar noch größer (Abb. 9). Abbildung 10 zeigt die Leistung der Sedimentbatterien bei 11°C und bei der Temperierung auf die jeweilige Temperatur im Vergleich.

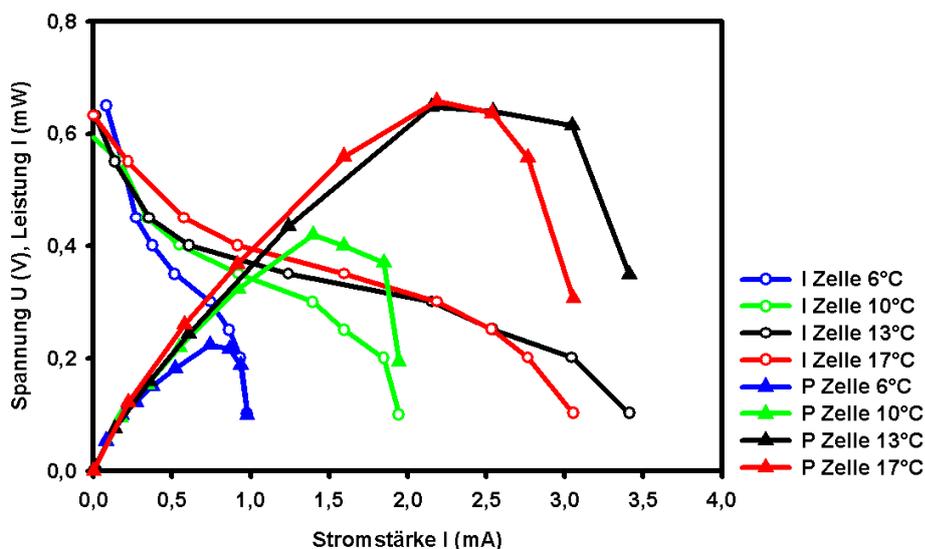
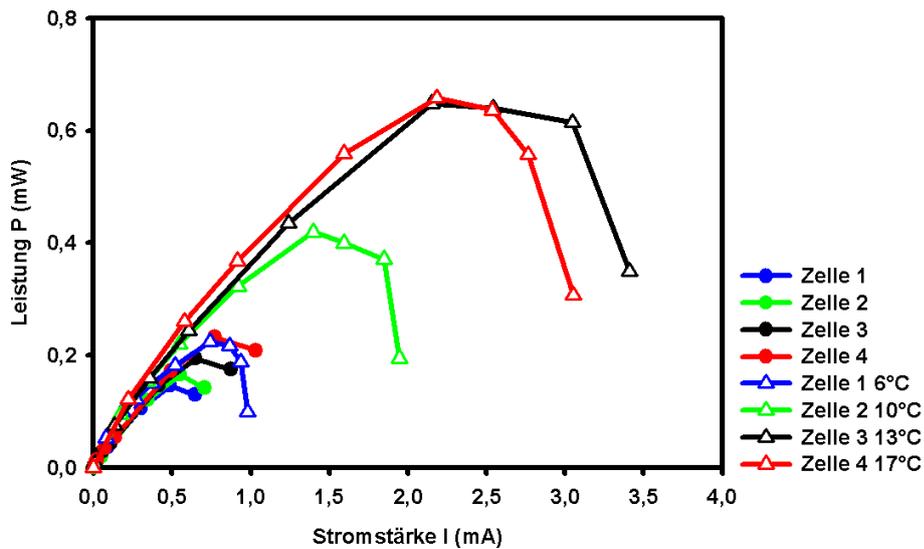


Abbildung 9: Spannung und Leistung in Abhängigkeit der Stromstärke bei Sedimentbatterien 1-4 bei 6, 10, 13 und 17°C. Die unterschiedliche Skalierung der Achse für die Leistung im Vergleich zu Abb. 8 ist zu beachten.



**Abbildung 10: Leistung der Batterien bei 11 °C und bei verschiedenen Temperaturen.**

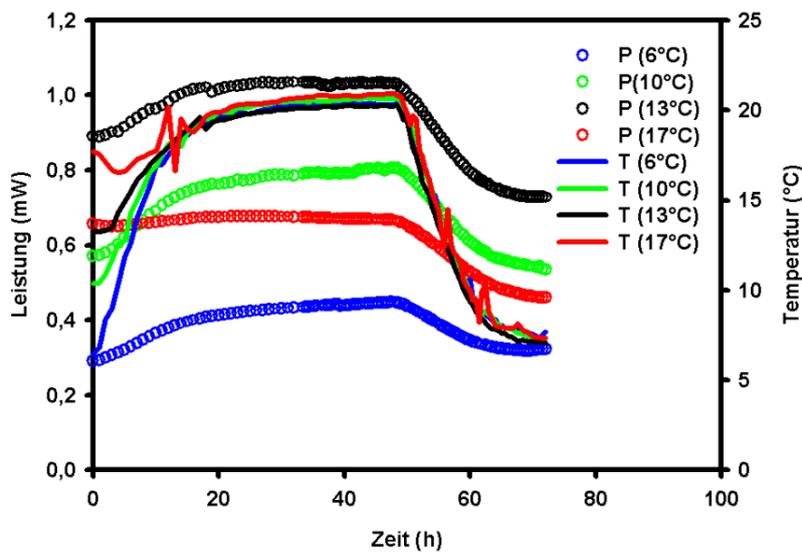
Durch die unterschiedliche Leistung der Sedimentbatterien bei 11 °C ist ein direkter Vergleich der Leistung bei den jeweiligen Temperaturen nicht möglich. Dennoch kann eine prozentuale Leistungssteigerung, womöglich hervorgerufen durch die Temperierung, im Vergleich zur produzierten Leistung bei 11 °C angegeben werden (Tab. 5). Demnach erfuhr die Sedimentbatterie bei 13 °C die größte Leistungssteigerung. Diese mehr als dreifache Leistungssteigerung von Batterie 3 bei der Temperierung von 11 °C auf 13 °C hat vermutlich noch andere Gründe als den Temperaturanstieg und den damit einhergehenden Anstieg der Stoffwechselrate elektrogener Bakterien. Ebenso ist es unwahrscheinlich, dass eine Temperierung von 11 °C auf 6 °C einen Leistungsanstieg bewirkt. Der hier durchgeführte Versuch lässt nur Vermutungen über den Temperatureinfluss zu, klare Aussagen können allein aufgrund der fehlenden parallelen Versuchsansätze nicht getroffen werden.

**Tabelle 5: Maximale Leistung und Leistungssteigerung bei 11 °C und der jeweiligen Temperatur.**

	SediBat 1 (6 °C)	SediBat 2 (10 °C)	SediBat 3 (13 °C)	SediBat 4 (17 °C)
Leistung 11 °C (mW)	146	165	195	232
Leistung temperiert (mW)	658	648	420	224
Steigerung (%)	153	255	332	284

Zum einen ist annehmbar, dass die Anodenbesiedlung, nachdem die Batterie bei 11 °C eine Temperaturänderung erfahren hat, noch nicht ausreichend war, um bei der Aufnahme der 1. Leistungskurve bei 11 °C bereits die maximale Leistung erbringen zu können. Die Besiedelung zum Zeitpunkt der Aufnahme der 2. Leistungskurve bei den verschiedenen Temperaturen war dann vermutlich bereits dichter, was zu einer höheren Leistung selbst bei niedrigeren Temperaturen geführt hat. Untersuchungen der Biofilmbildung an den Elektroden bei verschiedenen Temperaturen haben gezeigt, dass bei höheren Inkubationstemperaturen die Besiedelung schneller vonstattengeht (Patel et al., 2010). Zum anderen hat möglicherweise Korrosion an den Anschlussstellen der Anode ein Eindringen von Salzwasser bewirkt, was zum Abfluss von Elektronen und somit zu erhöhter Leistung geführt hat.

Abbildung 11 zeigt die Leistung der einzelnen Batterien, die von ihrer ursprünglichen Temperatur auf 20°C erwärmt und sodann auf 7,5 °C abgekühlt wurden. Der Temperaturanstieg bewirkte in allen Batterien, mit Ausnahme der Batterie bei 17 °C, einen Leistungsanstieg. Die Abkühlung auf 7,5 °C bewirkte hingegen bei allen Batterien, mit Ausnahme der Batterie bei 6°C, einen Leistungsabfall. Diese Beobachtung weist auf einen temperaturregulierten Stoffwechselprozess hin. Während der mehrwöchigen Inkubation bei den jeweiligen Temperaturen hat vermutlich bereits eine Adaptation der mikrobiellen Gemeinschaft stattgefunden. Die MO hatten bei 17 °C kaum höhere Stoffwechselraten als bei 20 °C, während die bei niedrigeren Temperaturen lebenden MOs bei einem größeren Temperatursprung ihre Raten gesteigert hatten. Bei 7,5 °C hatten die bei 6 °C adaptierten MO eine ähnliche Aktivität wie bei 6 °C, während die anderen, bei höheren Temperaturen lebenden MOs bereits niedrigere Stoffwechselraten aufwiesen. Ähnliche Ergebnisse wurden für mikrobielle Brennstoffzellen mit Abwasser erzeugt, wo Biofilme auf den Elektroden, die bei niedrigen Temperaturen angewachsen waren, bei niedrigen Temperaturen besser arbeiteten als solche, die bei höheren Temperaturen angewachsen waren (Patel et al., 2010).



**Abbildung 11: Leistung der Batterien bei Erwärmung auf 20°C und anschließende Abkühlung auf 7,5 °C.**

Der gewählte Versuchsansatz ist nur bedingt zur Analyse der temperaturabhängigen Leistung geeignet. Zum einen hat sich herausgestellt, dass die Leistungsprofile bei Batterien, die die gleiche Leerlaufspannung haben, sehr unterschiedlich sein können. Es wird daher empfohlen, Leistungskurven von mehreren Sedimentbatterien bei gleicher Temperatur aufzunehmen und dann diejenigen zum Vergleich bei unterschiedlichen Temperaturen auszuwählen, die annähernd gleiche Leistungskurven haben. Um eine statistisch relevante Aussage treffen zu können, müssten zudem mehrere Batterien bei der gleichen Temperatur inkubiert werden. Dies war zumindest im IMARE-Labor aus Platzgründen nicht möglich. Eine gute Alternative wäre die Temperierung in Klimaräumen. Dies würde vermutlich auch das zweite Problem lösen, welches die Temperaturermittlung des Systems darstellt.

Die Temperatur im umgebenden Wasser, über das die Temperierung gesteuert wurde, pendelte zum Teil stark um den eingestellten Wert (Abb. 12). Dennoch konnten im Sediment recht konstante Temperaturbedingungen erreicht werden, die den gewünschten Temperaturen mit einer Abweichung von 1-2 °C nahe kamen (Abb. 12).

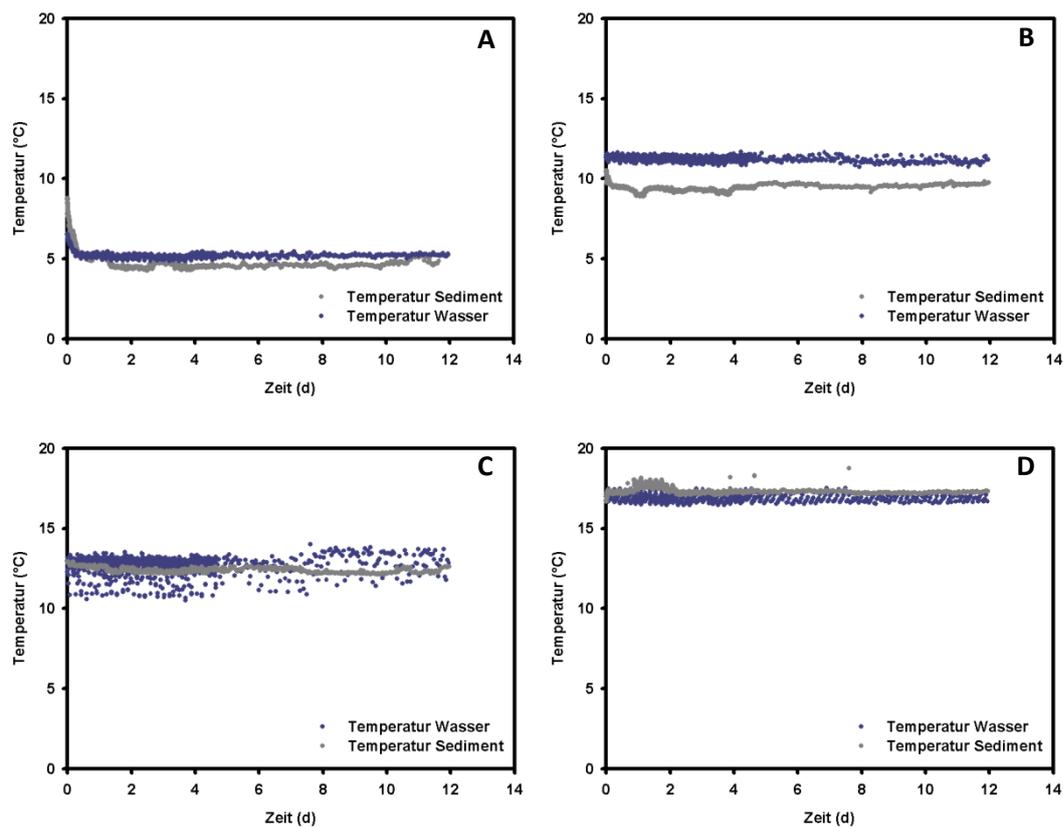


Abbildung 12: Temperaturen im Wasser der Kühlgefäße und im temperierten Sediment. A: 6 °C, B: 10 °C, C: 13 °C, D: 17 °C.

### 5.2.2. Feldsystem

Das Feldsystem baut auf den in den Laborversuchen gewonnenen Erkenntnissen auf. Es wurden 2 baugleiche Systeme hergestellt und an 2 verschiedenen Stellen im Feld eingesetzt (Tab.6). Das erste System wurde im Fischereihafen installiert. Der Einsatz in der Lune, einem kleinen Bremerhavener Fluss, erfolgte etwa 1 Monat später. Beide Einsatzorte waren leicht von einem Steg aus zugänglich, der auch als Plattform diente, um die Elektroden im Sediment zu platzieren. Die räumliche Nähe beider Orte zum IMARE ermöglichte eine regelmäßige Kontrolle der Feldsysteme.

**Tabelle 6: Umgebungsparameter der beiden gewählten Einsatzorte für 2 Feldsysteme .**

Einsatzort	Wassertiefe (m)	Salinität	Temperaturbereich (°C)	Sauerstoffkonzentration in Kathodennähe (µM)
Fischereihafen	2,6-2,7	10	5-16	212
Lune	0,8-1,1	0	13-22	107-169

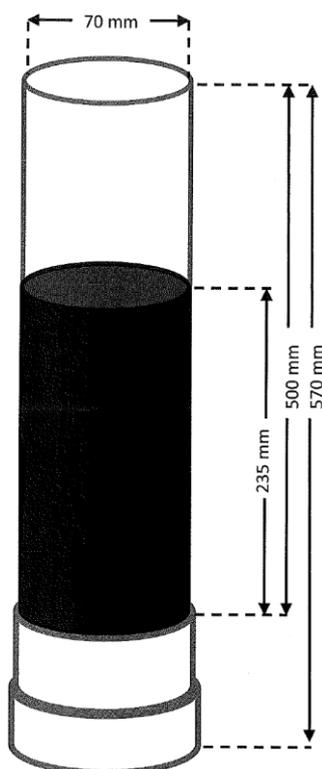
## Konstruktion der mechanischen Komponenten einer Sedimentbatterie

### Anoden

Als Anodenform wurde eine innen hohle, zylindrische Elektrodenform gewählt (Abb. 13). Dabei wird der oben und unten offene Zylinder von oben ins Sediment gedrückt.

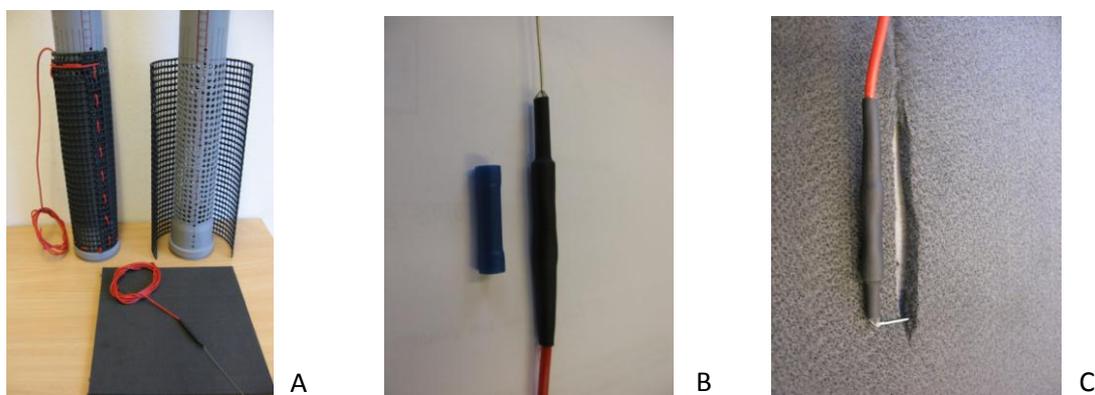
### Anode I

Der feste Teil der Anode besteht aus einem Polypropylenrohr (DIN EN 1451-1), welches normalerweise als ineinander steckbares Abwasser-Rohrleitungssystem zum Einsatz kommt. Die Zylindergröße wurde so gewählt, dass eine gute Handhabbarkeit gewährleistet ist (Transport, Integrierbarkeit per Hand bzw. mit einfachen Hilfsmitteln). Im unteren Teil des Rohres wurden auf einer Höhe von 250 mm Bohrungen mit einem Durchmesser von 6,5 mm und einem Abstand von 3 mm versehen. Insgesamt besitzt der Zylinder im Umfang 25 und in der Länge 28 Bohrungen (Abb. 14A). Der funktionelle Teil der Anoden ist mit Graphit-Filz als Leiter, mit dem auch die höchste Leistung in den Vorversuchen erzielt wurde, ausgestattet. Zur Konstruktion der Anoden wurde Filz mit den Maßen 240mm x 235mm verwendet (GFD-Weichfilz, Sigratherm). Der Filz wurde um das PP-Rohr gewickelt, so dass die untere Kante auf der Kante zu liegen kam, wo das Rohr im Durchmesser breiter wurde (Abb. 14A). Die elektrische Verbindung zwischen Anode und Elektronik wurde durch eine Kupfer-Titandraht-Verbindung hergestellt. 2 m Kupferdraht und 0,1 m Titandraht wurden durch einen Quetschverbinder verbunden. Beide Seiten der Drahtverbindung wurden mit Heißkleber oder mit Epoxydharzkleber verklebt.



**Abbildung 13: Schematische Zeichnung der zylinderförmigen Anode mit Abmessungen. Der dunkelgraue Bereich stellt die vom Filz bedeckte Fläche dar.**

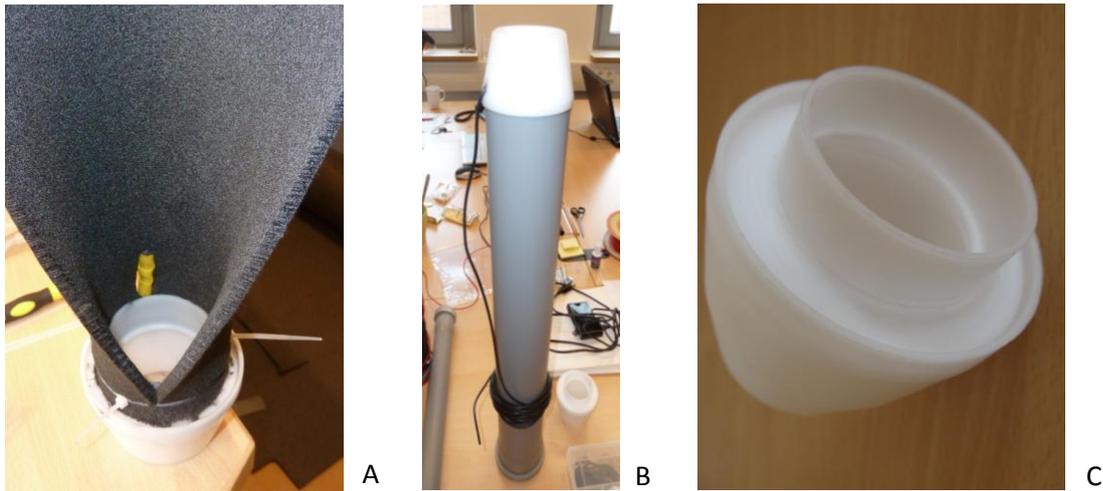
Anschließend wurde die Verbindung mit einem Schrumpfschlauch versehen (Abb. 14B) und verklebt, um Seewasserfestigkeit zu gewährleisten. Für die Verbindung zwischen Filz und Titandraht wurde der Filz auf halber Höhe aufgeschlitzt. Der Titandraht wurde im Winkel von 90° abgeknickt und in die Mitte des Filzes eingeschoben (Abb. 14C). Der isolierte Kupferdraht läuft entlang des Rohres in einer Nut. Der Filz und das Kupferkabel wurden mit einem flexiblen korrosionsbeständigen Kunststoffgitter am Rohr fixiert. Dazu wurden am unteren Ende der Verbreiterung des Rohres und oberhalb der letzten Lochreihe weitere Bohrungen angebracht. Das Kunststoffgitter wurde mithilfe einer Nylonschnur am Rohr befestigt (Abb. 14A). Das Kabel wurde oberhalb des Graphitfilzes mit dem Kunststoffgitter und den Bohrungen verknotet und mit einem Kabelbinder fixiert, damit es bei mechanischer Belastung nicht aus dem Filz herausgezogen werden kann. Der untere Teil des Rohrs weist einen Absatz auf (Abb. 13). Dieser wurde mit Heißkleber aufgefüllt und keilförmig zugeschnitten, um so den Gleitwiderstand im Sediment möglichst gering zu halten. Durch die Gitterstruktur der Fixierung und die zahlreichen Bohrungen im Rohr wird der Kontakt des Filzes mit dem Sediment gewährleistet, ohne daß die Gefahr besteht, daß sich der Filz während des Einbringens der Anode ins Sediment ablöst.



**Abbildung 14: A: Die Elektrodenkomponenten (rechts) und die fertige Elektrode (links). B: Herstellung der Kupfer-Titan-Draht-Verbindung. C: Integration des Drahtes in den Graphitfilz.**

#### *Anode II*

Ein weiteres Anoden-Design besteht nur aus einer Graphitfilzplatte und einem elektrischen Anschluss (Abb. 15A). Diese Anode wurde mithilfe von zwei ineinanderpassenden PP-Rohren, zwischen der sich die Filzplatte befand (Abb. 15B), und einem Fußteil aus Polyoxymethylen (POM) ins Sediment gedrückt (Abb. 15C). Das keilförmig angeschrägte, ringförmige Fußteil wurde nach einem eigenen Entwurf gedreht und diente als feste Basis. Die Rohre wurden nach der Platzierung der Filzes wieder entfernt. Das Fußteil verbleibt mit dem Graphitfilz im Sediment. Durch diese Anordnung ist ein maximaler Kontakt zwischen Sediment und Anodenoberfläche gewährleistet.



**Abbildung 15: A: Filzplatte an Fußteil fixiert, B: Äußeres PP-Rohr, in dem sich die Filzplatte befindet, C: Fußteil aus POM.**

### *Kathoden*

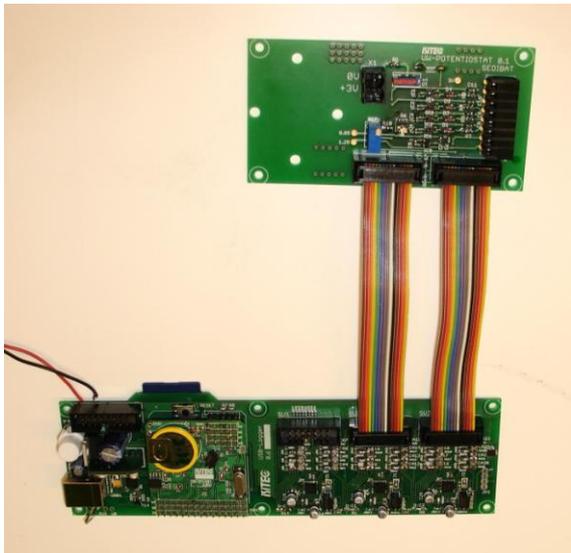
Als Kathoden sind Bürstenelektroden eingesetzt worden (Hasvold et al., 1997; Tender et al., 2008). Die Kathoden wurden aus Graphitfaser (Sigrafil C30, SGL Carbon) mit einer Titandraht-Spindel (Sigma Aldrich) als Kern hergestellt. Es wurden 3 Bürsten der Maße 100 mm x 300 mm x 320 mm verwendet. Die Bürsten wurden im Winkel von 45° am oberen Teil des PP-Rohrs befestigt. Durch die Befestigung am PP-Rohr wurde verhindert, dass die Bürsten in Richtung Boden bewegt und mit Sediment bedeckt werden. Ebenso wird dadurch die Anströmung mit sauerstoffhaltigem Wasser verbessert. Desweiteren wurden eine Referenzelektrode (Ag/AgCl, Meinsberg) und ein Temperaturfühler (LM335, National Semiconductor) am oberen Kathodenteil befestigt (Abb. 16).



**Abbildung 16: PP-Rohr mit Bürstenkathoden, Referenz und Temperaturfühler.**

## Entwicklung eines Messwert-Erfassungssystems

Für den Unterwassereinsatz wurde ein energiesparendes System mit einer Batterieversorgung verwendet. Das System bestand aus einer Regelelektronik (Potentiostat, ca. 15 mW, dauerhaft) und einem Multiprozessorsystem zum Messen der analogen Batteriespannungen und Batterieströme sowie das Ablegen der Daten in einem lesbaren Format auf einer SD-Karte (500 mW im eingeschalteten Zustand). Der Arbeitspunkt der Sedimentbatterie wurde durch einen Potentiostaten geregelt. Der Potentiostat ist ein Regelkreis, der den entnommenen Strom aus der Sedimentbatterie so regelt, dass sich die Sedimentbatteriespannung auf einen vorgegebenen Wert einstellt. Bei dieser Versuchsanordnung konnte der Strom in einem Bereich von 0-1000  $\mu\text{A}$  geregelt werden. Die Elektronik wurde 2-teilig geplant und so ausgeführt, dass die Leiterplatten optimal in ein gängiges Unterwassergehäuse montiert werden können (Abb. 17). Die beiden Komponenten waren über flexible Flachbandleitungen verbunden. Zur Montage werden die beiden Teile als Sandwich zusammengeklappt und auf einen Kunststoffträger montiert. Da sehr langsame Vorgänge betrachtet werden, wurde ein Messintervall von ca. 10 Minuten gewählt, bei dem für einen Zeitraum von 5 Sekunden gemessen und für die restliche Zeit die Elektronik in einen Sleep-Modus (0 mW) geschaltet wurde. Diese Intervalle waren über die auf der SD-Karte gespeicherte Anwendung durch den Nutzer variierbar. Bei einem Messintervall ergab sich ein durchschnittlicher Leistungsbedarf der Mess- und Regelelektronik von 20 mW. Das Datenerfassungs- und Steuerungsmodul konnte gleichzeitig vier Anoden und eine Kathode, eine Referenzelektrode und einen Temperatursensor ansteuern.



**Abbildung 17: Potentiostat (oben) und Datenlogger (unten) mit SD-Karte.**

Um nach dem Einbringen der ersten Elektroden am Standort Fischereihafen die Daten leicht auslesen zu können, wurde die Messelektronik in einem spritzwasserfesten Kunststoffgehäuse untergebracht, das an den Steg geschraubt wurde (Abb. 18A). Die Kabel der Elektroden wurden vom

Gewässergrund durch ein schmales PP-Rohr und durch Eingänge in dem Gehäuse zur Messelektronik geführt. Das Gehäuse war mit verschließbaren Metallbügeln gesichert. Zum Auslesen der Daten wurde die SD-Karte ausgetauscht. Dadurch war es möglich, zeitnah die Funktionsfähigkeit der Sedimentbatterie zu verfolgen. Für das Unterwassergehäuse, das in der Lune zum Einsatz kam, wurde ein Kunststoffgehäuse für eine Einsatztiefe bis 100m gewählt (Abb. 18B).



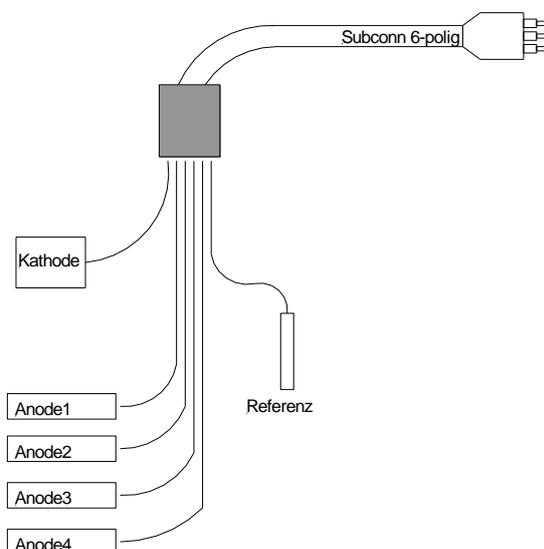
A



B

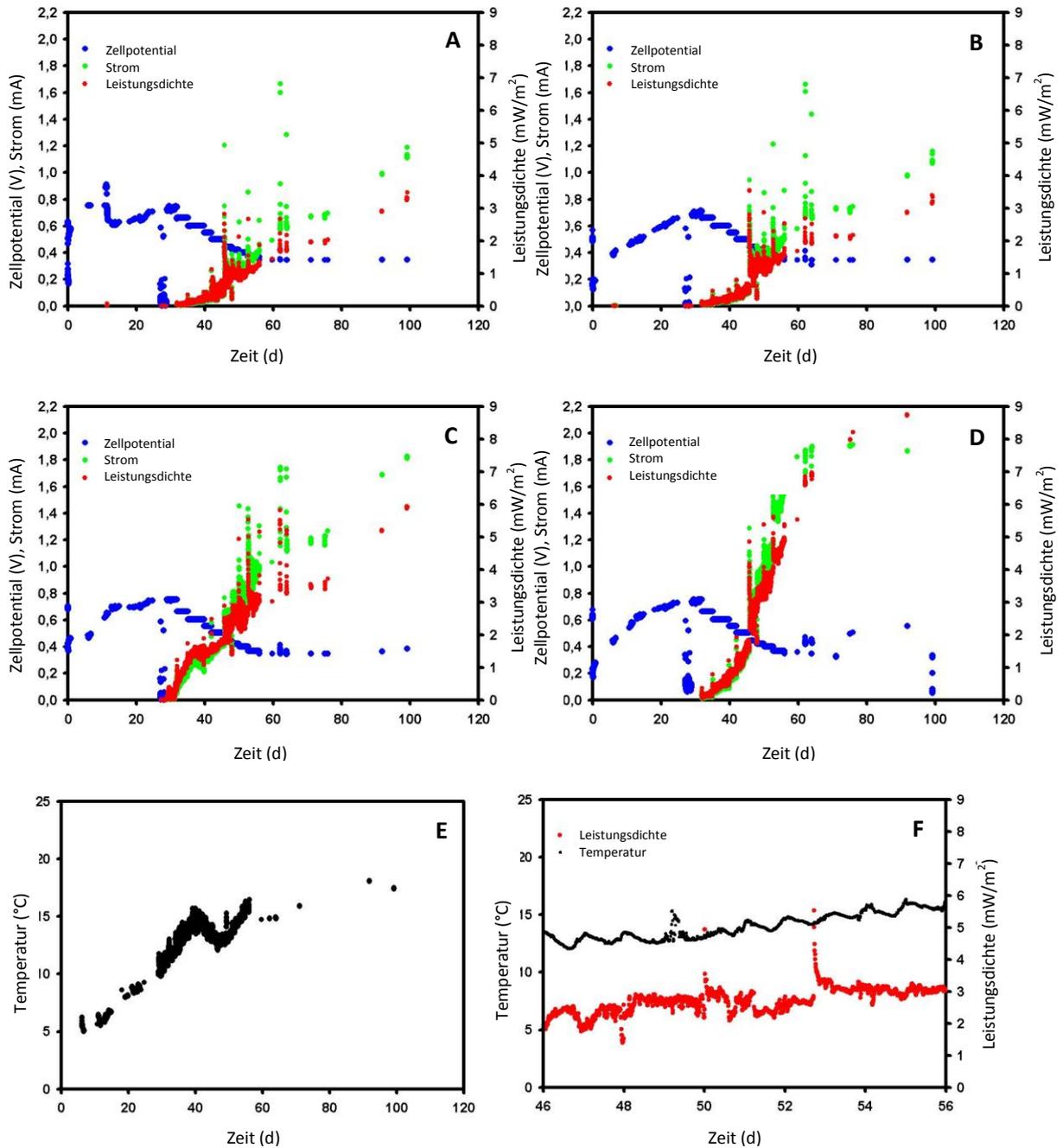
**Abbildung 18: Kunststoffgehäuse für die Messelektronik. A: Am Fischereihafen. B: Für den Unterwasser-Einsatz an der Lune (L=275mm und D=135mm (ohne Steckverbinder)).**

Der Anschluss der Elektroden wurde über einen druckwasserfesten Steckverbinder (Subconn) realisiert. Dazu wurde der Kabelschwanz über eine Vergussmuffe mit den Einzeladern der Elektroden verbunden (Abb. 19).

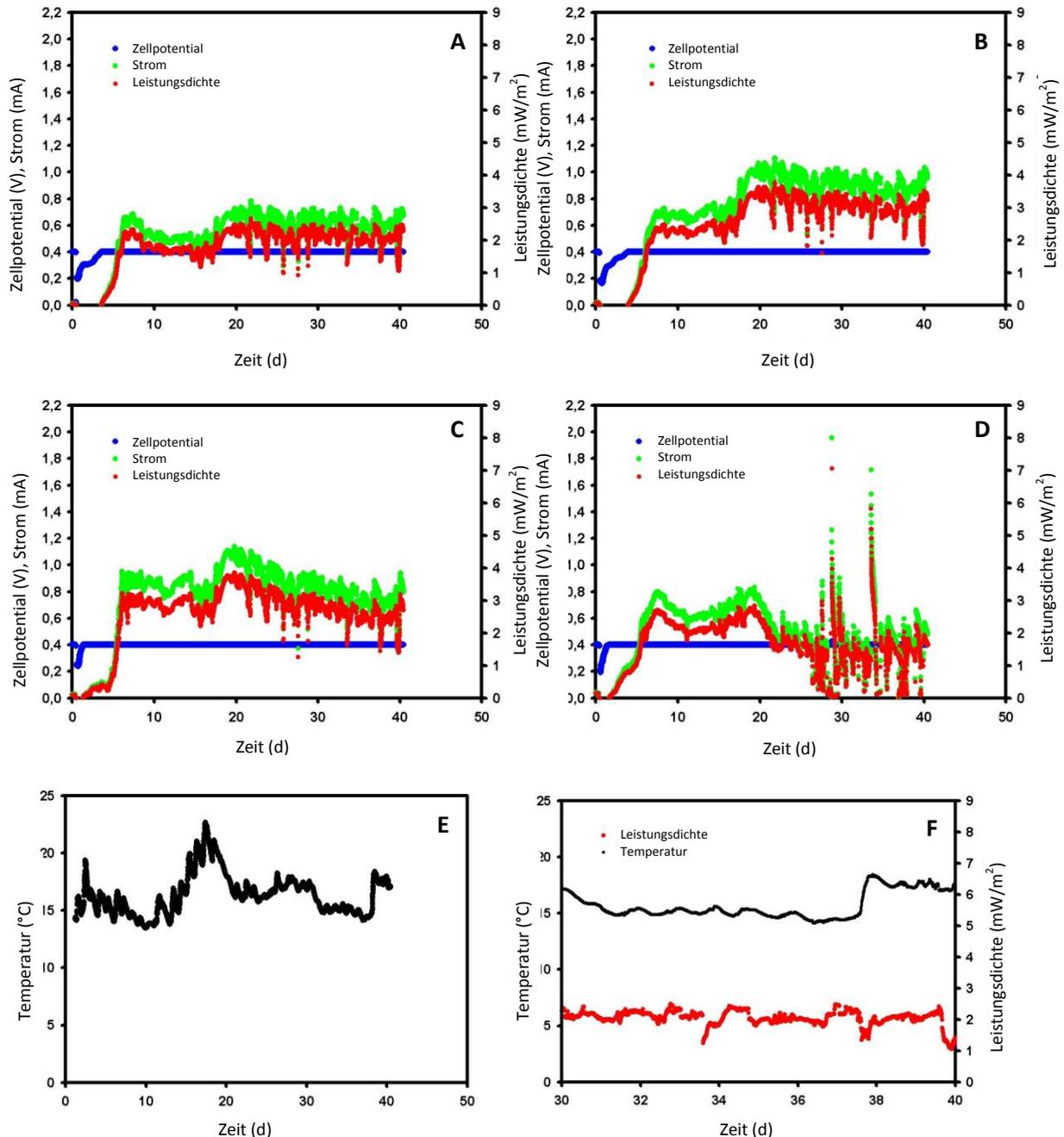


**Abbildung 19: Schematische Darstellung der Verkabelung der Elektroden beim Unterwassergehäuse.**

Die Einstellung der Leerlaufspannung dauerte am Fischereihafen etwa 30 Tage. Dies lag vermutlich an der niedrigen Temperatur, die nach 30 Tagen erst 10°C erreicht hatte (Abb. 20). Daraufhin wurde die Zellspannung mit dem Potentiostaten, der das Zellpotential aller Zellen steuerte, in Schritten von 0,05 V auf 0,34 V abgesenkt. Ab Tag 60 gab es Aussetzer bei der Datenerfassung. Daher ist der Datensatz bei allen Zellen ab Tag 60 unvollständig. Nach 100 Tagen, als die Datenerfassung beendet wurde, stieg die Leistung immer noch an. Die maximale gemessene Leistung betrug über 8,7 mW/m<sup>2</sup> Anodenfläche (Abb. 20). Das Zellpotential der Lune-Zellen wurde von Anfang an auf 0,4 V eingestellt (Abb. 21). Bereits nach 6-7 Tagen hatten die Zellen ein Leistungsniveau erreicht, welches bis Versuchsende konstant blieb. Die maximale Leistungsdichte der Zellen in der Lune betrug 3,8 mW/m<sup>2</sup>. Die Leistung der Lune-Batterien schwankte stark. Besonders ausgeprägt waren die Schwankungen bei den Batterien mit der Anodenform II (nur Filz, Abb. 21). Bei beiden Standorten war eine Temperaturabhängigkeit der Leistung zu erkennen (Abb. 20F, 21F).



**Abbildung 20: Zellspannung, Stromstärke und Leistung der Sedimentbatterie im Fischereihafen mit Anode 1 (A), 2 (B), 3 (C) (jeweils Anodenform I) und 4 (D; Anodenform II), E: Temperaturentwicklung während des Versuchs, F: Temperatur und Leistung der Anode 4.**



**Abbildung 21:** Zellspezialparameter, Stromstärke und Leistung der Sedimentbatterie in der Lune mit Anoden 1 (A), 2 (B), 3 (C) (jeweils Anodenform I) und 4 (D; Anodenform II), E: Temperaturentwicklung während des Versuchs, F: Temperatur und Leistung der Anode 1.

### 5.3. Diskussion

Ziel der Laborexperimente war es, durch die Untersuchung verschiedener leistungsrelevanter Faktoren die Leistungsdichte einer Sedimentbatterie zu steigern und die Zeitdauer bis zum Erliegen der Energieerzeugung möglichst zu verlängern. Desweiteren sollten die verwendeten Elektroden auf ihre Beständigkeit gegenüber den umgebenden Umweltfaktoren geprüft werden.

Die Leistungsdichte konnte mit der Verwendung von Filzanoden und –kathoden etwa um den Faktor 3 gegenüber den Filzplatten erhöht werden. Nach 150 Tagen kam die Stromproduktion in den geschlossenen Laborsystemen mit Nordseesediment und Graphitfilz als Elektrodenmaterial noch nicht zum Erliegen (Abb. 5, Zelle 1-3), in einigen Fällen war sie sogar ansteigend. In einem anderen Vorversuch mit Nordseesediment mit Graphitplatten als Elektroden nahm die Leistung dagegen ab (Abb. 4B). Dies liegt vermutlich eher in der Qualität des Sediments als an dem Elektrodenmaterial. Im Tiefseesediment mit Graphitplatten als Elektroden nahm die Leistung ebenso ab. Der Leistungsabfall im Tiefseesediment könnte auch daran liegen, dass das Tiefseesediment nicht vollständig anoxisch war. Im oxischen Sediment sind die Mikroorganismen inhibiert, die auf anoxische Bedingungen für ihre Stoffwechselwege angewiesen sind. Zu diesen Mikroorganismen zählen sulfat- und metallreduzierende Mikroorganismen wie *Desulfobulbus/Desulfocapsa* und *Geobacter sulfurreducens*, die im marinen Sediment an den Elektrodenoberflächen siedeln und vermutlich die Elektrode als Elektronenakzeptor nutzen können (Bond et al., 2002; Ryckelynck et al., 2005). Eine weitere Inhibierung der Tiefsee-Mikroorganismen könnte die Temperatur, bei der die Kerne inkubiert wurden, bewirkt haben. Die optimale Temperatur für die Sulfatreduktion von psychrotrophen oder psychrophilen Tiefsee-Mikroorganismen liegt meist unter 20°C (Isaksen and Jørgensen, 1996; Sagemann et al., 1998). Da während der Strommessungen das Tiefseesediment nicht gekühlt wurde, konnte ein Temperaturanstieg über 20°C nicht ausgeschlossen werden. Es wurde ein Folgeversuch mit frischem Tiefseesediment durchgeführt. Das Sediment wurde bei 5-7 °C gelagert und die Elektroden, in diesem Fall aus Graphitfilz, wurden in das Sediment eingebaut, ohne die Schichtung zu stören. Dennoch konnte keine Stromproduktion in den Kernen verzeichnet werden. Das Sediment hatte eine hellbraune Farbe, was die Abwesenheit von FeS und FeS<sub>2</sub> anzeigt. In den Tiefseekernen war die Sulfidkonzentration sehr gering (0,4-0,9 µM). Daraus lässt sich schließen, dass das Sediment bis in die Anodentiefe oxisch war und somit sulfatreduzierende MO inhibiert waren. Die Station des Tiefsee-Langzeitobservatoriums „Hausgarten“ in der Fram-Straße, an der die Sedimentproben für die Laborexperimente gesammelt wurden, zeichnet sich zudem durch große Sauerstoffeindringtiefen aus (Dr. Thomas Soltwedel, AWI, persönliche Mitteilung).

Der Einfluss des Salzgehalts konnte mit den im Rahmen des Projekts durchgeführten Versuchen nicht ermittelt werden. Im Süßwassersediment mit Graphitplatten als Elektroden stieg die Leistung im Gegensatz zum Seewassersediment stetig an (Abb. 4A). Auch der Gehalt an organischem Kohlenstoff (Tab. 1) gab keinen Hinweis auf die Leistungsfähigkeit der Batterie. Es muss dabei beachtet werden, dass nicht der gesamte organische Kohlenstoff auch in bioverfügbarer Form vorliegt. Besonders im Tiefseesediment ist der Teil an organischem Material, der den Tiefseeboden erreicht, häufig abbauresistent (Jannasch, 1995).

Zusätzlich wurde der Einfluss der Temperatur auf die Laborzellen untersucht. Die Temperierung der Sediment-Mesokosmen erwies sich als komplex. Die Temperaturfühler hatten alle einen Offset, d.h. sie wichen in Referenzmessungen von der tatsächlichen Temperatur um 0,6-47% ab. Die Referenzmessung wurde allerdings nur einmal durchgeführt, so dass keine statistische Aussage über die Messgenauigkeit der Sensoren gemacht werden konnte. Da das die Zellen umgebende Kühlwasser nicht zirkulierte, sind Abweichungen möglich, die mit der Entfernung der Sensoren zum Wärmeaustauscher zu begründen sind. Desweiteren wurde festgestellt, dass die Anoden bei Temperaturen um 10°C länger als 4 Wochen benötigen, um die Anode zu besiedeln und zu ihrer vollen Leistungsfähigkeit zu gelangen. Dieser Vorgang konnte in den Feldversuchen ebenfalls beobachtet werden (Abb. 20F, 21F).

Ein weiteres Ziel des Projekts war die Entwicklung und der Bau eines Feldsystems, das als Demonstrator für Folgeprojekte dienen soll. Das Feldsystem ist handlich und kann innerhalb kurzer Zeit von 1-2 Personen im Feld ausgebracht werden. Eine wichtige Voraussetzung ist weiches Sediment, in das die Anoden per Hand oder mit einfachen Hilfsmitteln eingebracht werden können. Der Test in kompakten, sandigen Sedimenten wurde im Rahmen dieses Projekts nicht durchgeführt. Im Hafensediment wurden Leistungen pro funktioneller Anodenfläche ermittelt, die vergleichbar mit im Feld gemessenen Leistungen anderer Feldversuche sind (Ryckelynck et al., 2005; Tender et al., 2002). Im Süßwassersediment wurden im Vergleich zum Brackwasser-System geringere bestimmt. Dies liegt vermutlich nicht an der geringeren Leitfähigkeit des Süßwassers, denn Süßwasserzellen haben während der Laborversuche eine ähnliche Leistungsfähigkeit wie Nordsee- und Tiefseezellen gezeigt. Vermutlich ist auch hier eher die Qualität des Sediments ausschlaggebend.

Die Datenerfassung von der Batterie im Hafen erwies sich als problematisch, da sie ab Tag 60 immer wieder die Datenaufnahme nach wenigen Datenaufzeichnungen stoppte. Nach zahlreichen Hard- und Softwareanalysen verhärtete sich der Verdacht, dass ein Timingproblem innerhalb der Buskommunikation zwischen den verschiedenen Mikrocontrollern auf der Loggerplatine zum wiederholten Ausfall der Datenerfassung im Feld geführt hat. Der Maincontroller spricht nach programmierter Zeit die untergeordneten Slavecontroller an und erwartet die Rohdaten der zugehörigen analogen Messkanäle zeitnah zurück. Die Kommunikation erfolgt in diesem Fall über eine I2C-Schnittstelle mit hoher Baudrate und einer Bitlänge von nur etwa 1  $\mu$ s. Ein falsch gesetztes Konfigurationsbit im Maincontroller führte dazu, dass die Antwort von den Slavecontrollern bei einer bestimmten Taktfrequenz der Controller innerhalb einer gewissen Zeit erwartet wurde. Temperaturschwankungen, Fertigungstoleranzen etc. beeinflussen die Taktgeber der Controller und verändern somit das Timing der Controller. Die Summe aller Toleranzen im Timing schien dazu zu führen, dass gelegentlich das Timing nicht eingehalten werden konnte und die Slavecontroller keine Bestätigung auf die Datenanfrage zum Maincontroller zurück sendeten. In diesem Fall wiederholten

die I2C-Routinen die Datenanfrage ohne abubrechen. Das wiederum führte dazu, dass der Maincontroller nicht aus der Programmschleife herauskam und der Messzyklus nicht beendet wurde. Der Logger schaltete somit nicht ab und konnte für den nächsten Zyklus auch nicht einschalten. Dadurch wurden die Messungen nicht fortgesetzt. Dies geschah häufig bereits nach dem 4. Messwert, so dass für die folgenden Tage nach der letzten Kontrolle der Batterien keine Messdaten vorlagen. Der Potentiostat hingegen lief durchgängig bis auf kurze Unterbrechungen, als die ganze Messelektronik zum Fehlercheck im Labor war. Die Datenerfassung für die Lune-Batterien hingegen lief problemlos.

#### 5.4. Bewertung der Ergebnisse

Die Ergebnisse aus dem Laborteil zeigen, dass die Temperatur eine wichtige Rolle bei der Kolonisierung der Sedimentbatterien mit Mikroben spielt und Einfluss auf deren Produktivität hat. Diese Erkenntnis wurde bislang von nur wenigen Forschergruppen aufgegriffen, obwohl der Einfluss der Betriebstemperatur eine erhebliche Rolle zu spielen scheint und in biotechnologischen Anwendungen von großer Bedeutung ist (Patel et al., 2010). Da diese Abhängigkeit im Rahmen der im Projekt durchgeführten Versuche erstmals explizit für Sedimentsysteme beschrieben wird, ist es naheliegend, diesem Thema weitere Untersuchungen zu widmen. Andere Faktoren, die die Leistungsfähigkeit der Zellen beeinflussen, müssen hingegen noch besser charakterisiert werden. Die Leitfähigkeit scheint eine geringere Rolle zu spielen als zu Beginn des Projekts angenommen (Holmes et al., 2004). Auch hinsichtlich der Bedeutung des Gehalts an organischem Kohlenstoff im Sediment konnte anhand der im Rahmen des Projekts durchgeführten Versuche bislang keine klare Aussage gemacht werden, obwohl es deutliche Hinweise gibt, dass der Qualität des organischen Materials eine bedeutende Rolle zukommt (Pant et al., 2010).

Die in dem Projekt erzielten Ergebnisse geben Aufschluss darüber, wie eine Sedimentbatterie konzipiert sein sollte, um z.B. maritime Messsensoren mit elektrischer Energie zu versorgen. Im Gegensatz zu den bisher verwendeten Feldsystemen (z.B. Reimers et al., 2006; Ryckelynck et al., 2005) wurde im Rahmen dieses Projektes darauf geachtet, dass eine einfache Platzierung des Systems im Sediment möglich ist. Dies ist ein klarer Vorteil, der besonders in küstennahen Regionen und in Seen zum Tragen kommt. Für abgelegene Regionen, die nur schwer erreichbar sind (z.B. Tiefsee) muss ein solches System an die umgebenden Bedingungen angepasst werden, um auf kostspielige und logistisch aufwendige Einsätze von ROVs oder Tauchern verzichten zu können.

Eine weitere Variante dieses einfach ins Sediment zu integrierenden Aufbaus sind parallel angeordnete Graphitplatten (Tender et al., 2008), wobei der existierende Aufbau den Vorteil birgt, dass sich die Bohrkernform beliebig tief ins Sediment stoßen lässt.

Zum jetzigen Zeitpunkt kann ein ökologischer Nutzen aus den Ergebnissen nur abgeschätzt werden. Um tatsächlich bestehende Energieträger zu ersetzen, muss die Weiterentwicklung der Batterie vorangetrieben werden, damit sie herkömmlichen Energiequellen gegenüber konkurrenzfähig wird. Die hier erzielten Ergebnisse weisen darauf hin, dass Sedimentbatterien eine sehr lange Lebensdauer haben können. Dies ist ein wichtiges Kriterium, um herkömmliche Batterien zu ersetzen. Ebenso ist die Umweltverträglichkeit von Sedimentbatterien wesentlich höher einzustufen als für beispielsweise Lithium-Ionen und Lithium-polymer-Batterien. Da Sedimentbatterien keine Gefahrstoffe beinhalten, die die Logistik und/oder Wartung aufwendig gestalten, sind Sedimentbatterien diesen Batteriesystemen auch in diesem Bereich überlegen.

Die Marktfähigkeit für Sedimentbatterien hängt stark davon ab, ob es gelingen wird, die Betriebsspannung auf ein Niveau anzuheben, mit dem konventionelle Sensoren arbeiten können. Bislang sind die meisten Sensoren so konzipiert, dass sie auf relativ hohe Eingangsspannungen angewiesen sind. In Anbetracht der problematischen Logistik von Batterien findet hier aber momentan ein Umdenken statt, so dass es denkbar ist, in naher Zukunft Sensoren mit Bauteilen mit niedrigerem Energiebedarf als bisher herzustellen. Erste Gespräche mit Sensorherstellern haben stattgefunden, in denen großes Interesse an der alternativen Energiequelle Sedimentbatterie bekundet wurde. Die weitere Entwicklung sollte also mit Sensorherstellern abgestimmt und auf deren Bedürfnisse ausgerichtet sein.

## 5.5. Öffentlichkeitsarbeit und Präsentationen

Die Ergebnisse des Projekts wurden auf internationalen Fachkonferenzen präsentiert. Die Sedimentbatterie wurde aber auch Fachfremden zugänglich gemacht, beispielsweise in Form von Zeitschriftenartikeln oder einer Demonstrationen auf einem Wissenschaftsfestival. Desweiteren wurde im Rahmen des Projekts eine Bachelorarbeit angefertigt.

- Artikel „Deutsche Bundesstiftung Umwelt - Projekte für den Mittelstand“, Magazin der Handelskammer in Bremen 1/2011, Deutsche Industrie- und Handelskammer, S. 46
- Poster „Benthic microbial fuel cells for alternative energy supply“, Dunker, R., Kanzog, C., 2010. ESF-COST Research Conference “Marine Biotechnology: Future Challenges”. 20.-25.6.2010 Hotel Villa del Mare, Acquafredda di Maratea, Italien.
- Poster “Development of a benthic microbial fuel cell field system“, Dunker, R: Kanzog, C. Lilienthal, H., 2011. 3<sup>rd</sup> International Microbial Fuel Cell Conference. 6.-8.6.2011, Leeuwarden, Niederlande.
- Präsentation der Sedimentbatterie beim Wissenschafts-Festival im Rahmen von „Pier der Wissenschaft“ 7.5.2011

- Bachelorarbeit „Temperaturregulierung von Sedimentbatterien im Labor und Messung der Leistungsdichte bei verschiedenen Temperaturen“, Kai Richter, 2011. Hochschule für Technik und Wirtschaft, Berlin.

## 6. Fazit

---

In den Labor- und Feldversuchen wurde nachgewiesen, dass es zu einer Produktion von elektrischem Strom kommt, wenn eine Anode im anaeroben Sediment und eine Kathode im sauerstoffhaltigen Wasser elektrisch leitend miteinander verbunden werden und das Zellpotential abgesenkt wird. Diese Stromproduktion ist messbar. Die Tatsache, dass diese Energieerzeugung allein auf mikrobiellen Stoffwechselprozessen basiert und diese durch zahlreiche verschiedene Umweltfaktoren beeinflusst werden, erklärt die deutlichen Schwankungen in der Energieproduktion und die lange Zeitdauer bis zum Erreichen eines konstanten Wertes.

Die durchgeführten Versuche geben Auskunft über für Sedimentbatterien geeignete und weniger geeignete Sedimente. Dennoch ist eine genauere Faktorenanalyse notwendig, um die leistungsrelevanten Kriterien für den Betrieb einer Sedimentbatterie bestimmen zu können. Die Vermutung, dass die Leistung der Batterie von der Leitfähigkeit des umgebenden Mediums beeinflusst wird, hat sich nicht bestätigt. Auch in einem Süßwasser-Sediment-System mit geringer Leitfähigkeit können ähnliche Leistungsdichten erzeugt werden, wie z.B. in einem Nordsee-Sediment-Wasser-System mit hoher Leitfähigkeit. Zukünftige Arbeiten sollten eine verstärkte Analyse des Sediments umfassen. Insbesondere sollte die Sauerstoffeindringtiefe im Sediment ermittelt werden, bevor eine Batterie im Feld eingesetzt wird. Somit kann die Position der Anode im Sediment exakter bestimmt werden. Eine Analyse der Qualität des organischen Materials, das als Substrat für sulfatreduzierende Bakterien dient, ist ebenfalls sinnvoll. Vermutlich spielt neben der Menge des verfügbaren organischen Materials auch deren Qualität eine wesentliche Rolle bei der Versorgung der elektrogenen MO. In Verbindung mit der Analyse von Porenwasser kann somit das umgebende Sediment noch präziser charakterisiert werden, was zu einem besseren Verständnis der für den Batteriebetrieb notwendigen Prozesse beitragen wird.

Der Einfluss der Temperatur ist in den Labor- sowie Feldversuchen klar zum Ausdruck gekommen. Um die Zusammenhänge zwischen Temperatur und Energieerzeugung eindeutiger klären zu können, sind weitere Untersuchungen notwendig. Hierzu bieten sich Experimente mit mehreren Sedimentbatterie-Replikaten in einem Klimaraum mit konstanter Temperierung an.

Basierend auf den Vorversuchen im Labor wurde ein Batteriesystem für den Feldeinsatz entwickelt. Dabei wurden zwei unterschiedliche Anodendesigns getestet. Leider konnte am Ende des

Projekts noch keine Aussage darüber getroffen werden, welches der beiden Designs besser für einen Langzeiteinsatz geeignet wäre. Es besteht allerdings die Annahme, dass ein direkter Kontakt des funktionellen Teils der Anode mit dem umgebenden Sediment von Vorteil für den Transport der erzeugten Ladungsträger und damit für die Energieproduktion ist. Das Feldsystem wurde an 2 verschiedenen Orten für jeweils mehrere Wochen getestet und produzierte für *in situ* operierende Sedimentbatterien typische Energiemengen. Auf der Basis des hier entwickelten Feldsystems können weitere Untersuchungen durchgeführt werden, wobei die Optimierung dieser Technologie als alternative Energiequelle im Vordergrund steht. In erster Linie beziehen sich dafür notwendige Maßnahmen auf die Erhöhung der produzierten Energiemenge. Herkömmliche Sensoren, die von einer Sedimentbatterie betrieben werden könnten, benötigen gewöhnlich 5-30 V Eingangsspannung. Wie die Versuche gezeigt haben, arbeitet eine Sedimentbatterie am optimalsten bei 0,35-0,4 V. Es ist demnach erforderlich, diese noch zu geringe Spannung z.B. mit Ladungspumpen oder Spannungskonvertern zu erhöhen. Kommerziell verfügbare Spannungskonverter benötigen allerdings auch häufig 1 V Eingangsspannung. An dieser Stelle wird deutlich, dass ein geeignetes Energiemanagement eine der wichtigsten Voraussetzungen ist, um eine Sedimentbatterie als alternative Energiequelle für Unterwasser-Messsysteme generell nutzen zu können. Eine weitere Herausforderung für anschließende Aktivitäten auf diesem Gebiet ist die Designentwicklung für eine Sedimentbatterie, welches wesentlich von dem gewünschten Einsatzort bestimmt wird. Für die Funktion der Batterie ist es in jedem Fall notwendig, die Anode so in dem vorliegenden Sediment zu platzieren, dass sich diese im anaeroben Milieu befindet und den umgebenden benthischen MO genügend Oberfläche zur Besiedlung bietet. Weiterhin muss beachtet werden, dass das gewählte Batteriedesign eine kontinuierliche Versorgung der elektrogenen MO mit potentiellen Brennstoffen gewährleistet.

Zusammenfassend ergibt sich aus den oben aufgeführten Punkten und den hier gewonnenen Erkenntnissen und Erfahrungen eine To-Do-Liste, die den Forschungs- und Entwicklungsbedarf für die Zukunft aufzeigt, um diese innovative und umweltschonende Technologie für die Energieversorgung von Messsystemen im Unterwasserbereich voranzutreiben.

## 7. Literaturverzeichnis

---

- Amann, R.L., Binder, B.J., Olson, R.J., Chisholm, S.W., Devereux, R., and Stahl, D.A., 1990, Combination of 16S rRNA-targeted oligonucleotide probes with flow cytometry for analyzing mixed microbial populations.: *Applied and Environmental Microbiology*, v. 56, p. 1919-1925.
- Barnett, P.R.O., Watson, J., and Connelly, D., 1984, A multiple corer for taking virtually undisturbed samples from shelf, bathyal and abyssal sediments *Oceanologica Acta*, v. 7, p. 399-408.
- Bond, D.R., Holmes, D.E., Tender, L.M., and Lovley, D.R., 2002, Electrode-reducing microorganisms that harvest energy from marine sediments: *Science*, v. 295, p. 483-485.
- Bond, D.R., and Lovley, D.R., 2003, Electricity production by *Geobacter sulfurreducens* attached to electrodes: *Applied and Environmental Microbiology*, v. 69, p. 1548-1555.
- Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie, 2009, MARNET Messnetzwerk, Messstation Deutsche Bucht.
- Demaneche, S., Sanguin, H., Pote, J., Navarro, E., Mavingui, P., Wildi, W., Vogel, T.M., and Simonet, P., 2008, Antibiotic-resistant soil bacteria in transgenic plant fields: *Proceedings of the national academy of science of the USA*, v. 105, p. 3957-3962.
- Fuchs, B., Pernthaler, J., and Amann, R., 2007, Single cell identification by fluorescence in situ hybridisation, *in* Reddy, C.A., Beveridge, T.J., Breznak, J.A., Marzluf, G., Schmidt, T.M., and Snyder, L.R., eds., *Methods for General and Molecular Microbiology*: Washington D.C., ASM Press, p. 886-896.
- Hasvold, O., Henriksen, H., Melvaer, E., Citi, G., Johansen, B.O., Kjonigsen, T., and Galetti, R., 1997, Sea-water battery for subsea control systems: *Journal of Power Sources*, v. 65, p. 253-261.
- Holmes, D.E., Bond, D.R., O'Neil, R.A., Reimers, C.E., Tender, L.M., and Lovley, D.R., 2004, Microbial communities associated with electrodes harvesting energy from a variety of aquatic sediments: *Microbial Ecology*, v. 48, p. 178-190.
- Isaksen, M.F., and Jørgensen, B.B., 1996, Adaptation of psychrophilic and psychrotrophic sulfate-reducing bacteria to permanently cold marine environments: *Applied and Environmental Microbiology*, v. 62, p. 408-414.
- Jannasch, H., 1995, The microbial turnover of carbon in the deep-sea environment, *in* Handa, N., and Ohsumi, T., eds., *Direct ocean disposal of carbon dioxide*: Tokyo, Terra Scientific Publishing Group, p. 1-11.
- Lovley, D.R., 2008, The microbe electric: conversion of organic matter to electricity: *Current opinion in Biotechnology*, v. 19, p. 564-571.
- Lowy, D.A., Tender, L.M., Zeikus, J.G., Park, D.H., and Lovley, D.R., 2006, Harvesting energy from the marine sediment-water interface II Kinetic activity of anode materials: *Biosensors and Bioelectronics*, v. 21, p. 2058-2063.
- Loy, A., Maixner, F., Wagner, M., and Horn, M., 2007, probeBase - an online resource for rRNA targeted oligonucleotide probes: new features 2007.: *Nucleic Acids Research* v. 35, p. D800-D804.
- Manz, W., Eisenbrecher, M., Neu, T., and Szewzyk, U., 1998, Abundance and spatial organisation of Gram-negative sulfate-reducing bacteria in activated sludge investigated by in situ probing with specific 16S rRNA targeted oligonucleotides: *FEMS Microbiology Ecology*, v. 25, p. 43-61.
- Pant, D., Van Bogaert, G., Diels, L., and Vanboekhoven, K., 2010, A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production: *Bioresource Technology*, v. 101, p. 1533-1543.
- Patel, S., Harnisch, F., Kapadnis, B., and Schröder, U., 2010, Electroactive mixed culture biofilms in microbial bioelectrical systems: The role of temperature for biofilm formation and performance: *Biosensors and Bioelectronics*, v. 26, p. 803-808.
- Reimers, C.E., Girguis, P., Stecher, H.A., Tender, L.M., Ryckelynck, N., and Whaling, P., 2006, Microbial fuel cell energy from an ocean cold seep: *Geobiology*, v. 4, p. 123-136.

- Ren, Z., Steinberg, L.M., and Regan, J.M., 2008, Electricity production and microbial biofilm characterisation in cellulose-fed microbial fuel cells: *Water Science & Technology*, v. 58, p. 617-622.
- Rezaei, F., Richard, T.L., Brennan, R.A., and Logan, B.E., 2007, Substrate-enhanced microbial fuel cell for improved remote power generation from sediment-based systems: *Environmental Science and Technology*, v. 41, p. 4053-4058.
- Ryckelynck, N., Stecher, H.A., and Reimers, C.E., 2005, Understanding the anodic mechanism of a seafloor fuel cell: Interactions between geochemistry and microbial activity: *Biogeochemistry*, v. 76, p. 113-139.
- Sagemann, J., Jørgensen, B.B., and Greeff, O., 1998, Temperature dependence and rates of sulfate reduction in cold sediments of Svalbard, Arctic Ocean: *Geomicrobiology Journal*, v. 15, p. 85-100.
- Seeberg-Elverfeldt, J., Schlüter, M., Feseker, T., and Kolling, M., 2005, Rhizon sampling of porewaters near the sediment-water interface of aquatic systems: *Limnology and Oceanography-Methods*, v. 3, p. 361-371.
- Shantaram, A., Beyenal, H., Veluchamy, R.R.A., and Lewandowski, Z., 2005, Wireless sensors powered by microbial fuel cells: *Environmental Science & Technology*, v. 38, p. 5037-5042.
- Tender, L.M., Gray, S.A., Groveman, E., Lowy, D.A., Kauffman, P., Melhado, J., Tyce, R.C., Flynn, D., Petrecca, R., and Dobarro, J., 2008, The first demonstration of a microbial fuel cell as a viable power supply: Powering a meteorological buoy: *Journal of Power Sources*, v. 179, p. 571-575.
- Tender, L.M., Reimers, C.E., Stecher, H.A., Holmes, D.E., Bond, D.R., Lowy, D.A., Pilobello, K., Fertig, S.J., and Lovley, D.R., 2002, Harnessing microbially generated power on the seafloor: *Nature Biotechnology*, v. 20, p. 821-825.
- Velazquez-Orta, S.B., Curtis, T.P., and Logan, B.E., 2009, Energy from algae using microbial fuel cells: *Biotechnology and Bioengineering*, v. 103, p. 1068-1076.
- Westrich, J.T., and Berner, R.A., 1988, The effect of temperature on rates of sulfate reduction in marine sediments: *Geomicrobiology Journal*, v. 6, p. 99-117.
- Wiltshire, K.H. et al., 2008, Resilience of North Sea phytoplankton spring bloom dynamics: An analysis of long-term data at Helgoland Roads: PANGAEA 2004 and <http://www.pangaea.de>.

## 8. Danksagung

---

Die Durchführung der Chlorid- und Sulfatbestimmung im Porenwasser wurde in der Abteilung Marine Geochemie des Alfred-Wegener-Instituts für Polar- und Meeresforschung von Ludmila Baumann durchgeführt. Das Sediment und Wasser der Stationen Elbe II und Elbe III wurde von der Besatzung der Uthörn (AWI) bereitgestellt. Die dazugehörigen CTD-Daten wurden von Prof. Dr. Karen Wiltshire zur Verfügung gestellt. Die FISH-Filter wurden am Max Planck-Institut für marine Mikrobiologie mit Hilfe von Silke Wetzel und Jörg Wulf analysiert. Bei der Marina Nordsee-Yachting möchte ich mich für die Erlaubnis zur Nutzung von Einrichtungen auf ihrem Gelände bedanken. Die IMARE-Abteilung Marine Physik und Sensorik stellte Werkzeug und Geräte zur Verfügung und beriet Herrn Richter bei der Durchführung des Temperaturaufbaus. Frau Monika Mazur und Herr Kai Richter unterstützten das Projekt als studentische Hilfskraft bzw. als Praktikant und Bachelorstudent.