

# In situ Überwachung der Performance von platinbasierten Mikrosensoren in 3D-gedruckten Mikroreaktoren bei harschen Prozessbedingungen

Moritz Doering<sup>1,2</sup>, Laura L. Trinkies<sup>3</sup>, Jochen Kieninger<sup>1,2</sup>, Stefan J. Rupitsch<sup>2</sup>, Gerald A. Urban<sup>1</sup>, Roland Dittmeyer<sup>3</sup> und Andreas Weltin<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Professur für Sensoren, IMTEK – Institut für Mikrosystemtechnik, Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg, Deutschland

<sup>2</sup>Professur für Elektrische Messtechnik und Eingebettete Systeme, IMTEK – Institut für Mikrosystemtechnik, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Freiburg, Deutschland

<sup>3</sup>Institut für Mikroverfahrenstechnik (IMVT), Karlsruher Institut für Technologie, Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, Eggenstein-Leopoldshafen, Deutschland

Kontakt: doering@imtek.de; weltin@imtek.de

## Einleitung

Wasserstoffperoxid ( $H_2O_2$ ) ist als Oxidationsmittel eine Schlüsselchemikalie mit vielfältigen Anwendungen in der Pharma-, Kosmetik- und Lebensmittelindustrie sowie der Mikrosystemtechnik. Die Herstellung von  $H_2O_2$  beruht aktuell zumeist auf dem energieintensiven und großskaligen Anthraquinonprozess [1,2]. Die dezentrale Direktsynthese aus Wasserstoff und Sauerstoff in Mikroreaktoren erlaubt die bedarfsgenaue Produktion von Wasserstoffperoxid vor Ort und leistet so einen wichtigen Beitrag zur nachhaltigeren Chemieindustrie. Zum einen werden dabei nur umweltfreundliche Ausgangsstoffe verwendet, zum anderen entfallen Transportwege. Für die Direktsynthese bieten sich Mikroreaktoren an, da sie über sehr gute Massen- und Wärmetransporteigenschaften verfügen [3]. Zur sicheren Einleitung der beiden Eduktgase in das Synthesemedium können Membranreaktoren verwendet werden, bei denen Wasserstoff und Sauerstoff getrennt voneinander zuführbar sind. Für eine sichere Prozessführung und eine Optimierung der Synthese ist die Messung der Edukt- und Produktkonzentration im Reaktionsmedium von großer Bedeutung. Die additive Fertigung von Mikroreaktoren mittels 3D-Druck aus Edelstahl verspricht eine höchst adaptive Fertigungstechnologie mit kurzen Produktionszeiten zu sein. In einem solchen Reaktor sind integrierte Mikrosensoren zur Konzentrationsbestimmung von Edukten und Produkt für eine Optimierung der Syntheseausbeute unerlässlich. Elektrochemische Sensoren eignen sich aufgrund guter Miniaturisierbarkeit, hoher zeitlicher wie räumlicher Auflösung, guter Empfindlichkeit und Selektivität sowie definiertem Nullpunkt hervorragend für die kontinuierliche Messung von Stoffkonzentrationen [4-8]. Herausforderung bei dieser Anwendung sind die harschen Prozessbedingungen bei hohem Druck, bis zu 70 bar, die Sensorintegration in den

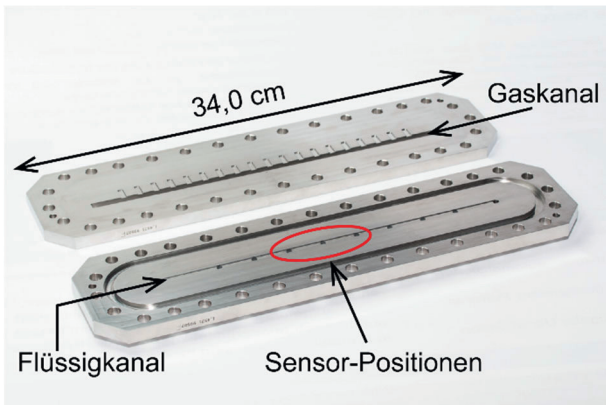
Edelstahlreaktor, sowie der saure, bromidhaltige Syntheseelektrolyt. Das lineare Verhalten der Sensoren für alle drei Analyten bei hohen Drücken sowie die Entwicklung eines selektiven Sensorprotokolls und Darstellung der Konzentrationsverteilungen in klassisch gefertigten Membranreaktoren konnten wir bereits erfolgreich demonstrieren [9]. In dieser Arbeit stellen wir die Integration von platinbasierten Mikroelektroden zur Messung der  $H_2O_2$ -Direktsynthese in 3D-gedruckten Mikroreaktoren vor. Über ein geeignetes elektrochemisches Sensorprotokoll können an einer einzigen Elektrode sowohl die beiden Edukte, als auch das Produkt selektiv gemessen werden. Die Verteilung mehrerer Sensorstecker im Mikroreaktor erlaubt sowohl eine über Länge und Breite des Reaktors orts aufgelöste, als auch die kontinuierliche, zeitaufgelöste Messung vor Ort. Darüber hinaus zeigen wir, wie mittels der elektrochemischen Sensorprotokolle zusätzlich auch der Elektrodenzustand und damit die Stabilität der Sensoren im Betrieb unter harschen Prozessbedingungen überwacht werden kann.

## Methoden und Materialien

### Mikroreaktor

Abb. 1 zeigt die bisher verwendete Version des Edelstahl Mikroreaktors in demontierter Form. Eine der Platten enthält den Flüssigkanal in dem das Prozessmedium durch den Reaktor fließt sowie die Einlassungen um die Sensoren entlang des Reaktionskanals zu platzieren. Eine plane PDMS-Membran (PERVATECH, Niederlande) wird auf die Platte mit dem Flüssigkanal gelegt. Die zweite Platte, welche den Gaskanal enthält, bildet die Oberseite des sandwichartigen Aufbaus. Die obere Platte enthält außerdem die Aufnahme für einen Gaseinlass und Auslass. Die Oberseite der Membran kann mit Gasmischungen beaufschlagt wer-

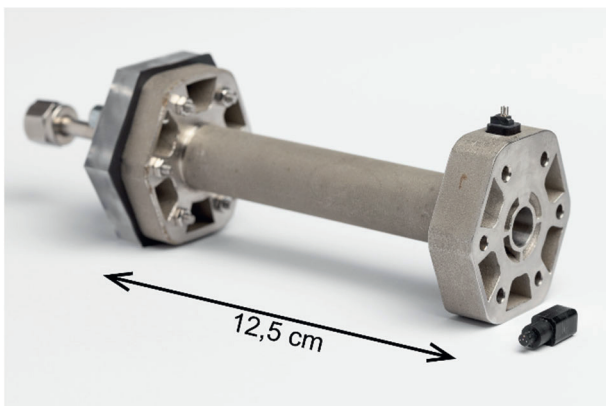
den deren Druck bis 70bar beträgt. Durch die gaspermeable Membran diffundieren Sauerstoff und Wasserstoff in den Flüssigkanal und reagieren dort an einem Feststoffkatalysator zu Wasserstoffperoxid.



**Abb.1:** Fotografie des klassisch/zerspanend gefertigten Mikroreaktors

### 3D-gedruckter Edelstahlreaktor

Der Reaktor wurde bezüglich seiner Fertigungstechnologie, Geometrie und Funktionsweise adaptiert, um einen agileren Herstellungsprozess, eine modulare Bauweise und bessere Syntheseergebnisse zu erreichen.



**Abb. 2:** Fotografie eines 3D-gedruckten Edelstahlreaktor-Teilstücks mit integriertem Sensor

Eine Fotografie eines solchen 3D-gedruckten Reaktorteilstücks zeigt Abb.2. Die Sensoren wurden in ihrer Funktionsweise beibehalten und lediglich in ihrer Geometrie auf den neuen Reaktor angepasst.

### Elektrochemische Instrumentierung

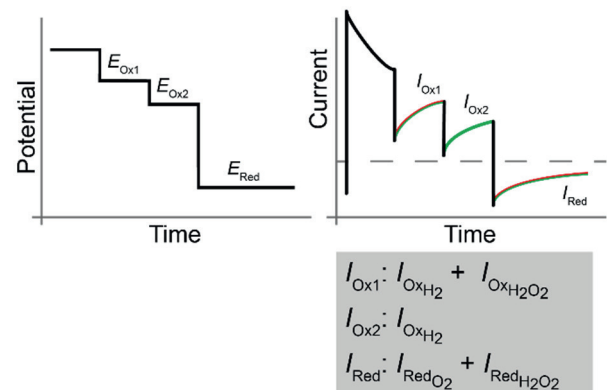
Jeder einzelne der integrierten Sensoren wird im 3-Elektroden Modus betrieben. Hierzu wird jeder einzelne Sensor mit einem Kanal eines mehrkanaligen Potentiostaten verbunden. Für die Messungen die im Folgenden gezeigt werden wurde ein Multi EmStat<sup>3</sup> von PalmSense verwendet.

### Chemikalien

Als Prozessmedium für die heterogene Katalyse von Wasserstoffperoxid wird 0,15 mM Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (verdünnt aus  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol/l in demineralisiertem Wasser) mit 4 mM Natriumbromid (NaBr) ( $\geq 99,99\%$ , Merck, Deutschland) verwendet. Die saure Lösung hat einen pH von 3,5. Das Bromid dient als Stabilisator des synthetisierten  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Für Messungen zur Konzentrationsbestimmung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  wurden Lösungen mit 0,5, 1, 1,5, und 2 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  aus einer 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  Stammlösung (Perhydrol p.a. EMSURE ISO, Merck, Deutschland) hergestellt.

### Messprotokoll zur simultanen Bestimmung der Konzentrationen von Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ), Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) und Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )

Zur zeitgleichen Bestimmung der Eduktkonzentration von gelöstem Wasserstoff und gelöstem Sauerstoff sowie der Produktkonzentration an synthetisiertem Wasserstoffperoxid wird ein chronoamperometrisches Messprotokoll verwendet. In diesem Protokoll werden in einem fünfstufigen Zyklus unterschiedliche Potentiale in Bezug auf die Referenzelektrode an die Arbeitselektrode angelegt. Der Stromfluss zwischen Arbeits- und Gegenelektrode ist bei den unterschiedlichen Potentialen eine Überlagerung von unterschiedlich gewichteten Redox-Strömen der drei Analyten. Darüber hinaus kann das chronoamperometrische Protokoll auch zur kontinuierlichen Beurteilung des Elektrodenzustandes verwendet werden [10].



**Abb. 3:** Messprotokoll zur simultanen Konzentrationsbestimmung von  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$

Abb. 3 zeigt eine Schemazeichnung des Messprotokolls. Die zweite Potentialstufe führt zur Oxidation von Wasserstoff und zur Oxidation von Wasserstoffperoxid an der oxidierten Platinelektrode. Während der dritten Potentialstufe wird ausschließlich Wasserstoff an der oxidierten Platinelektrode oxidiert. Zwischen den als  $E_{\text{Ox}2}$  und  $E_{\text{Red}}$  bezeichneten Potentialstufen befindet sich eine weitere, nicht in dieser Schemazeichnung aufgeführte Potentialstufe,

die der Reduktion der oxidierten Platinoberfläche dient. Diese Potentialstufe wird nicht zur Quantifikation von Analytkonzentrationen verwendet. Solange das letzte Potential anliegt wird Sauerstoff und Wasserstoffperoxid an der oxidfreien Platinoberfläche reduziert.

#### Platinbasierte Mikrosensoren

Die Sensoren bestehen aus drei Platinelektroden und einer Silber/Silberbromid-Elektrode die in einen Epoxidkörper eingegossen sind. Der Epoxidkörper besteht aus einem quaderförmigen Teil, der die Anschlüsse zur elektrischen Kontaktierung enthält, und zwei zylindrischen Teilen, die es ermöglichen die Elektrodenoberflächen planar mit dem Reaktionskanal zu positionieren. Der Epoxidkörper ist widerstandsfähig gegenüber dem sauren Prozessmedium und ermöglicht die druckdichte Integration der Sensoren in den Reaktor für Drücke bis 70 bar. Die Platinelektroden werden als Arbeits- bzw. Gegen- elektrode verwendet, während die Silber/Silberbromidelektrode als Referenzelektrode dient.



Abb. 4: Fotografie zweier platinbasierter Mikrosensoren in dreistufigem Epoxidgehäuse

## Ergebnisse

#### In situ Sensorkalibrierung am Beispiel $H_2O_2$

Kalibrationsmessungen wurden in Prozessmedium welches mit  $H_2O_2$  vorgesättigt wurde durchgeführt. Die verwendeten Sensoren zeigen über den kompletten Konzentrationsbereich einen linearen Anstieg des gemessenen Stromes ( $R^2 > 0,99$ ) bei einer Sensitivität von etwa  $50 \mu A cm^{-2} mM^{-1}$ . Die unterschiedlich großen Stromantworten im Falle von  $0 mM H_2O_2$  können durch unterschiedliche Dicken einer manuell dispensierten Hydrogelmembran, welche die Elektroden bedeckt, erklärt werden.

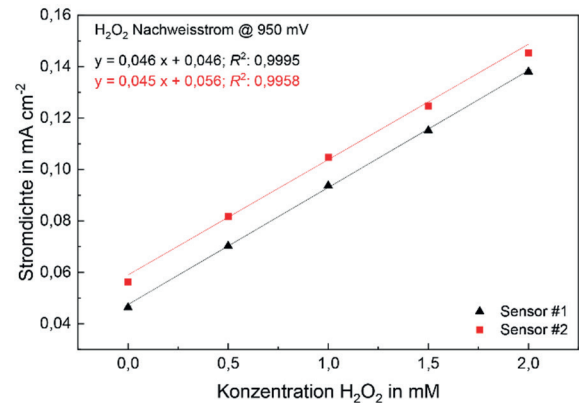


Abb. 5: In situ Kalibrierung mehrerer Sensoren am Beispiel  $H_2O_2$

#### Transiente Konzentrationsbestimmung im Reaktor am Beispiel $H_2O_2$

Bei Betrachtung der Kalibrationsmessung über die Messdauer zeigt sich, dass mit den elektrochemischen Sensoren nicht nur die Konzentration bestimmt werden kann, sondern zeitgleich auch die Fluidik im Reaktionskanal zeitaufgelöst überwacht werden kann (Abb. 6). Betrachtet man die Flanken der Stromdichte zu den Zeitpunkten an denen eine Veränderung der Analytkonzentration stattfindet, kann man deutlich erkennen, dass die Mischvorgänge im Reaktionskanal durch die Stromantwort abgebildet werden. Nachdem der Mischvorgang abgeschlossen ist, pegelt sich die Stromdichte auf einem stabilen Niveau ein.

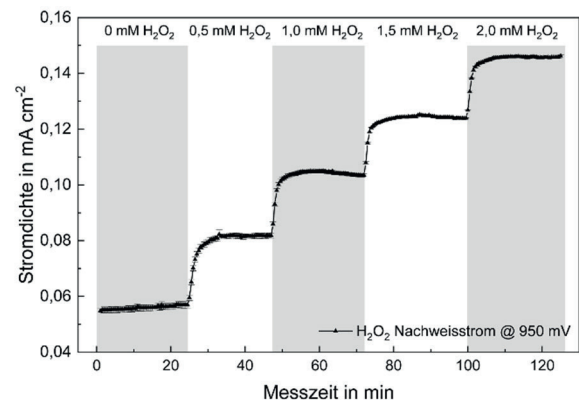
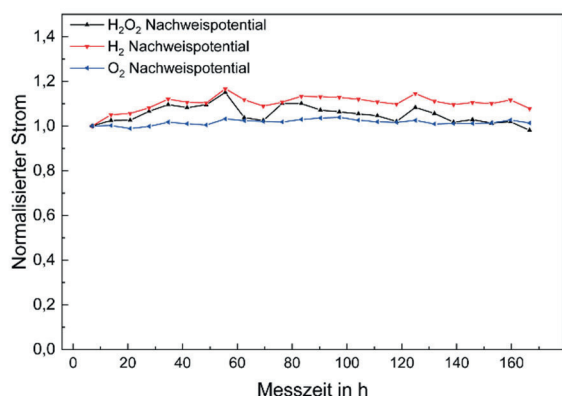


Abb. 6: Zeitaufgelöste *in situ* Messung der Konzentration an  $H_2O_2$  in vorgesättigtem Prozessmedium

#### Langzeitmessung im Prozessmedium unter Umgebungsbedingungen

In einer weiteren Messung wurden die Sensoren über den Zeitraum von einer Woche kontinuierlich im Prozessmedium mit dem Messprotokoll beaufschlagt. Abb. 7 zeigt die auf den Ausgangswert des ersten Messzyklus normalisierten Stromantworten für alle drei Analyten. Im untersuchten Zeitraum zeigt keine der Sensorempfindlichkeiten einen

Rückgang. Insbesondere die katalytische Aktivität gegenüber der Sauerstoffreduktion (blaue Kurve) lässt den Rückschluss zu, dass die Elektrode nicht nennenswert degradiert. Bei den beiden Oxidationsreaktionen (schwarze und rote Kurve) hat möglicherweise die Überlagerung mit der Bromidoxidation einen Einfluss.



**Abb. 7:** Langzeitverhalten der Sensoren im Prozessmedium unter Umgebungsbedingungen

## Diskussion

Wir adaptierten das bestehende System aus einem Edelstahl-Mikroreaktor im Zusammenspiel mit platinbasierten, elektrochemischen Sensoren zur Prozessüberwachung der heterogenen Synthese von Wasserstoffperoxid aus Wasserstoff und Sauerstoff. Der Herstellungsprozess des Mikroreaktors wurde zugunsten eines agileren Produktionsablaufes und einer modularen Bauweise von einem zerspanenden Verfahren zu 3D-Druck modifiziert. Die Adaptionen der Geometrie wurden gleichermaßen am Mikroreaktor wie an den Sensoren durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass die adaptierten Sensoren in den neuen Reaktor integrierbar sind und *in situ* Messungen auch mit dem komplexeren Design im Reaktionskanal möglich sind. Eine Kalibration der Sensoren im Reaktor wurde bei Umgebungsdruck im Prozessmedium, welches mit unterschiedlichen Konzentrationen an H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vorgesättigt wurde, durchgeführt. Die Sensoren zeigen über einen Konzentrationsbereich von 0 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bis 2 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eine hohe Linearität ( $R^2 > 0,99$ ) und eine Sensitivität von 50  $\mu\text{A cm}^{-2} \text{mM}^{-1}$ .

Die transiente Betrachtung des *in situ* Messsignals über der Messdauer zeigt, dass nicht nur die Konzentration der Analyten bestimmt werden kann, sondern darüber hinaus auch die Mischvorgänge im Reaktionskanal zeitaufgelöst abgebildet werden können.

Die kontinuierliche Messung im Prozessmedium unter Umgebungsbedingungen über einen Zeitraum von sieben Tagen zeigt, dass die Sensoren ohne

Rückgang der Sensitivität im sauren und bromidhaltigen Medium betrieben werden können. Das entwickelte chronoamperometrische Protokoll dient hierbei sowohl zur Detektion und Quantifizierung der Analyten, als auch zur Überwachung der Elektrodenzustände und damit der Sensorstabilität.

## Literatur

- [1] Campos-Martin, J. M.; Blanco-Brieva, G.; Fierro, J. L. G. Wasserstoffperoxid-Synthese: Perspektiven Jenseits des Anthrachinon-Verfahrens. *Angew. Chemie* **2006**, *118* (42), 7116-7139. <https://doi.org/10.1002/ange.200503779>.
- [2] Goor, G.; Glenneberg, J.; Jacobi, S.; Dadabhoy, J.; Candido, E. Hydrogen Peroxide. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH **2019**, 1-40. [https://doi.org/10.1002/14356007.a13\\_443.pub3](https://doi.org/10.1002/14356007.a13_443.pub3).
- [3] Kockmann, N. *Transport Phenomena in Micro Process Engineering*, 2008th ed.; Heat and Mass Transfer; Springer: Berlin, Germany, **2007**.
- [4] Hanrahan, G.; Patil, D. G.; Wang, J. Electrochemical Sensors for Environmental Monitoring: Design, Development and Applications. *J. Environ. Monit.* **2004**, *6* (8), 657. <https://doi.org/10.1039/b403975k>.
- [5] Bakker, E.; Telting-Diaz, M. Electrochemical Sensors. *Anal. Chem.* **2002**, *74* (12), 2781-2800. <https://doi.org/10.1021/ac0202278>.
- [6] Kieninger, J.; Weltin, A.; Flamm, H.; Urban, G. A. Microsensor Systems for Cell Metabolism – from 2D Culture to Organ-on-Chip. *Lab Chip* **2018**, *18* (9), 1274-1291. <https://doi.org/10.1039/c7lc00942a>.
- [7] Weltin, A.; Kieninger, J.; Urban, G. A. Microfabricated, Amperometric, Enzyme-Based Biosensors for in Vivo Applications. *Anal. Bioanal. Chem.* **2016**, *408* (17), 4503-4521. <https://doi.org/10.1007/s00216-016-9420-4>.
- [8] Privett, B. J.; Shin, J. H.; Schoenfish, M. H. Electrochemical Sensors. *Anal. Chem.* **2010**, *82* (12), 4723-4741. <https://doi.org/10.1021/ac101075n>.
- [9] Urban, S.; Deschner, B. J.; Trinkies, L. L.; Kieninger, J.; Kraut, M.; Dittmeyer, R.; Urban, G. A.; Weltin, A. In Situ Mapping of H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Microreactors: A Parallel, Selective Multianalyte Detection Method. *ACS Sensors* **2021**, *6* (4), 1583-1594. <https://doi.org/10.1021/acssensors.0c02509>.
- [10] Doering, M.; Kieninger, J.; Urban, G. A.; Weltin, A. Electrochemical Microelectrode Degradation Monitoring: In Situ Investigation of Platinum Corrosion at Neutral {pH}. *J. Neural Eng.* **2022**, *19* (1), 016005. <https://doi.org/10.1088/1741-2552/ac47da>.

## Danksagung

Wir bedanken uns für die Förderung dieser Arbeiten durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), Forschungsgruppe FOR 2383, „ProMiSe“ ([www.promise.kit.edu](http://www.promise.kit.edu)), unter dem Förderkennzeichen DI 696/13-2, UR 70/11-2.