

Bio-Power mit Hefe und Methylenblau

Entwicklung einer biochemischen Redox-Flow Batterie

Redox-Flow Batterien haben ein großes Potential, da die Elektrolyte verlustfrei in großen Mengen gespeichert werden können. Die derzeitig gängigen Batterien basieren zumeist auf Chemikalien, die nur begrenzt zur Verfügung stehen. In dieser Arbeit wird untersucht, ob es möglich ist, die freiwerdende Energie eines biochemischen Prozesses so zu speichern, dass sie anschließend in einer Redox-Flow Batterie zu elektrischer Energie gewandelt werden kann.

DIE JUNGFORSCHER*INNEN



Julia Trapp (2007) Ernst-Reisinger-Gymnasium

Alexander Christian Trapp (2004) Julius-Lohmann-Gymnasium

Eingang der Arbeit: 26.2.2024 Arbeit angenommen: 7.3.2024





Bio-Power mit Hefe und Methylenblaulenblau

Entwicklung einer biochemischen Redox-Flow Batterie

1. Einleitung

1.1 Problemstellung

Um den Klimawandel hinauszuzögern, werden weltweit die erneuerbaren Energien ausgebaut. Zunehmend ersetzen Wind und Sonne die bisherigen Energieträger Kohle, Öl und Gas, und Haushalte und Verkehr werden auf Strom als Energieträger umgestellt. Die größte Schwierigkeit dieser Umstellung ist die wechselnde Verfügbarkeit der regenerativen Energien. Eine einfache Lösung wäre es, den Strom zu speichern, wenn er anfällt. Leider ist diese Lösung komplizierter als es zunächst scheint. Pumpspeicherwerke benötigen ein Gefälle, viel Wasser, haben eine limitierte Kapazität und zerstören ganze Täler. Geothermie ist nicht überall verfügbar und kann zu schweren Folgen wie Hebungen oder Absenkungen des Bodens führen, wenn Wasser in bestimmte Gesteinsschichten eindringt. Batteriespeicher sind teuer, benutzen häufig seltene Metalle, sind giftig oder brennbar und lassen sich nicht beliebig skalieren. Viele Batterien entladen sich mit der Zeit selbstständig, ohne dass Strom verbraucht wurde.

Allen Alternativen gemeinsam ist also, dass sie nicht, wie die fossilen Brennstoffe, immer und überall Strom und Wärme liefern könne. Ferner ist zu beachten, dass bei jeder Energieumwandlung Energie verloren geht und so der Wirkungsgrad abnimmt. Der offensichtlichste und vermutlich auch bequemste Energiespeicher für Strom ist eine Batterie (Primärspeicher) oder ein Akkumulator (Akku, Sekundärspeicher). Der einfachste Akku besteht aus Blei/Schwefelsäure. Er ist billig herzustellen, hat aber leider nur wenige Ladezyklen und eine geringe Energiedichte. Besser geeignet sind Nickel/Metallhydridspeicher und Lithiumionenspeicher. Diese sind derzeitig die am häufigsten verwendeten Sekundärspeicher [1], da sie eine hohe Energiedichte und viele Ladezyklen haben. Sie sind jedoch vergleichsweise teuer und haben eine hohe Brandlast. Zudem ist das verwendete Lithium eine knappe Ressource.

1.2 Die Redox-Flow Batterie

Eine kostengünstigere, gut skalierbare und auch in sehr großem Maßstab praktikable Alternative mit vielen Ladezyklen stellen Redox-Flow Batterien dar. Sie sind seit langem Gegenstand intensiver Forschung [2], da es viele unterschiedliche Varianten gibt. Die am häufigsten eingesetzte Redox-Flow Batterie ist die Vanadium Redox-Flow Batterie, welche im professionellen Bereich eingesetzt wird und ein enormes wirtschaftliches Potential für Anwendungen als Stromspeicher hat. Solche





Systeme werden seit kurzem auch kommerziell angeboten [2].

Bei einer Redox-Flow Batterie befinden sich die beiden Elektrolyte, der reduzierte Elektrolyt (Reduktionsmittel) und der oxidierte Elektrolyt (Oxidationsmittel), in großen Vorratstanks. Daraus leitet sich auch der Name Redox ab, also "Red" für reduziert (gibt Elektronen e ab) und "Ox" für oxidiert (nimmt Elektronen e auf). In zwei Halbzellen, die mit einer Membran zwischen beiden Kammern getrennt sind, erfolgt dann der Ladungsaustausch an den Elektroden sowie der Ionenaustausch zwischen den Kammern. Da die Energie chemisch gespeichert ist, bestimmt allein die Größe des Vorratstanks die Energiemenge der Batterie, nicht die Größe der Zelle. Der Fluss der Elektrolyte durch die jeweiligen Zellen, die Anzahl der in Reihe geschalteten Zellen, sowie die Art der Elektroden bestimmen die Leistung. Die Leistung kann bei großen Systemen bis zu einigen Megawatt (MW) betragen. Die Energiedichte der Elektrolytlösung ist geringer als bei herkömmlichen Akkus, jedoch findet auch bei langen Standzeiten praktisch keine Entladung statt [3]. Außerdem sind solche Lösungen nicht brennbar und damit sehr sicher in ihrer Handhabung [4].

Die bislang verwendeten Redox-Flow Batterien basieren zumeist auf anorganischen Vanadium-Salzen oder anderen Salzen [5], von denen viele giftig sind. Wir haben uns gefragt, ob es nicht möglich ist, eine nicht toxische Form einer solchen Redox-Flow Batterie herzustellen.

1.3 Lösungsansatz

Aus einem BlueBottle Schulversuch kannten wir das RedOx Potential von Methylenblau. Hefegärung liefert Energie aus Zucker. Die Kombination dieser beiden Prozesse sollte also Energie liefern, die sich dann als chemische Energie speichern lässt und dann mit einer Redox-Flow Zelle in Strom umwandeln lässt. Der große Vorteil einer solchen Batterie wäre, dass sie einerseits nicht giftig ist und sich zudem der Ladezustand direkt an der Farbe der Vorratslösung erkennen ließe. Im entladenen Zustand wäre die Lösung blau, im geladenen Zustand farblos. Die chemische Speicherung der Energie erfolgt durch Reduktion eines Elektrolyten.

In der Praxis wird das System zunächst geladen, indem Energie zugeführt und gespeichert wird. Dazu wird Methylenblau mit Energie aus dem Hefegärungsprozess reduziert, und die Energie damit chemisch gespeichert. Die negative Elektrode der Donatorhalbzelle mit dem reduzierten Anolyt wird als Anode und die positive Elektrode der Akzeptorhalbzelle mit dem oxidierten Katholyt als Kathode bezeichnet. Elektronen fließen dann vom reduzierten Elektrolyten (Anode) zum oxidierten Elektrolyten (Kathode). Wenn man den biochemischen Prozess der Hefevergärung direkt in der elektrochemischen Zelle ablaufen lässt, könnte man dies als eine biochemische Brennstoffzelle oder Biobrennstoffzelle [6] auffassen. Hier wird meistens eine redoxaktive Verbindung als Elektronenübertäger eingesetzt. Das Ziel dieser Arbeit aber ist zu zeigen, dass sich der biochemische Prozess vom Redox-Prozess in der Zelle entkoppeln lässt.

2. Theorie

2.1 Direkte Reduktion von Methylenblau

Die direkte Reduktion von Methylenblau erfolgt beim Blue Bottle Versuch mittels Glucose und Natronlauge als starker Base. Methylenblau wird reduziert und oxidiert anschließend durch Luftsauerstoff wieder. Man beobachtet einen Farbwechsel von blau (oxidiert) zu farblos (reduziert), der sich mehrfach wiederholen lässt (Abb. 1). Methylenblau nimmt dabei zwei Elektronen auf und wird zur farblosen Leuko-Form reduziert. Der Vorgang ist in Abb. 1 dar-





$$2 \left[\text{Fe}^{+\text{III}}(\text{CN})_6 \right]^{3-} + 2 e^- \rightleftharpoons 2 \left[\text{Fe}^{+\text{II}}(\text{CN})_6 \right]^{4-}$$

Formel (1)

gestellt. Man erkennt sofort, dass die Verbindung farblos wird, da die Doppelbindungen durch die Reduktion im mittleren Ring unterbrochen werden.

PTB

Zur Reduktion wird Glucose verwendet. Glucose wird dabei zu Gluconat oxidiert. Bei der Oxidation werden zwei Elektronen von der Glucose auf Methylenblau übertragen (<u>Abb. 2</u>).

Interessant ist, dass dieser Versuch nur mit Glucose (Traubenzucker) funktioniert, nicht aber mit normalem Haushaltszucker, der Saccharose.

2.2 Reduktion von Methylenblau mit Saccharose in Gegenwart von Hefe

Versuche mit Saccharose und Methylenblau zeigen, dass Methylenblau hier nicht reduziert wird. Gibt man aber Hefe (*saccharomyces cerevisiae*) dazu, dann wird Methylenblau reduziert.

Ursache der fehlenden Reduktionsfähigkeit der Saccharose liegt in der α,β1,2-glycosidischen Bindung zwischen der α -D-Glucose und β -D-Fructose [7]. Da diese nicht gespalten werden kann, kann sich die darin gebundene Glucose nicht öffnen und somit nicht oxidiert werden. Hefe spaltet die glycosidische Bindung und die Reduktion kann stattfinden.

Ein Vorteil dieses Methylenblau/Hefe Systems ist, dass die Energie durch Reduktion von Methylenblau zu Leukomethylenblau, katalysiert durch Hefe, gespeichert wird und bei Bedarf in der elektrochemischen Zelle in elektrische Energie umwandelt werden kann. Somit entsteht nicht nur eine Redox-Flow Batterie, sondern ein Bioreaktor, der elektrische Energie produziert und als chemische Energie speichert.

Zum besseren Verständnis, was hier passiert, haben wir die Vergärung von Saccharose mit Hefe betrachtet (Abb. 4). Dieser komplexe Prozess ist sehr gut untersucht [8]. Saccharose wird in einem ersten Schritt in Glucose und Fructose gespalten. Interessant ist, dass Hefe laut Literatur zunächst die Glucose abbaut, erst dann erfolgt der Abbau der Fructose. Zunächst wird hierbei Energie für die Phosphorylierung dieser Zucker verbraucht, bevor durch den Abbau (Spaltung von Fructose in Dihydroxyaceton) und damit verbunden die Reduktion von NAD+ Energie gewonnen wird. Somit entstehen vier Moleküle eines reduzierten Cofaktors, dem NADH. Die oxidierte Form des NADH, das NAD+ kann, wie hier gezeigt, reduziert werden. Betrachtet man die Vergärung durch Hefe, so erkennt man, dass die Hefe sogar dem Blue-Bottle Versuch überlegen ist, denn es wird doppelt so viel Energie aus einem Molekül Glucose oder Fructose gewonnen.

Der Einsatz von Methylenblau als Elektronenakzeptor und Wasserstoffakzeptor (siehe <u>Abb. 5</u>) im Vergärungszyklus der Hefe hat mehrere Vorteile:

- Der Elektronentransfer vom Coenzym NADH auf Methylenblau ist irreversibel.
- Reduziertes Methylenblau kann von der Hefe im Vergärungszyklus nicht genutzt werden.
- Methylenblau kann als Speichermedium von Energie genutzt werden.
- Methylenblau und Leukomethylen-



blau sind aufgrund des Farbwechsels gleichzeitig Indikatoren für den Zustand des Elektronenakzeptors.

- Das System wird flexibler für andere Zuckerarten (ggf. muss man hier eine andere Hefe verwenden). Es können Abfallprodukte aus Wirtschaftskreisläufen eingesetzt werden.
- Am Ende des Prozesses lassen sich eventuell auch noch die bei der (veränderten) Gärung entstehenden Produkte verwenden.

2.3 Die Redox-Flow Zelle

In Vorversuchen mit einem U-Rohr wurden verschiedene Kathodenelektrolyte und Elektrodenmaterialien (Silber, Kupfer) ausprobiert. Schließlich wurden Eisensalze als Kathodenelektrolyte und Grafit als Elektrodenmaterial ausgewählt.

Nachdem wir festgestellt haben, dass sich die Hefe auf den Elektroden festsetzt und mit dem Elektrodenmaterial reagiert, wurde nach einer Lösung gesucht, um dieses Problem zu beseitigen. Dabei kam die Idee auf, die Hefe in Alginat zu immobilisieren. Dadurch wird der biochemische Prozess von der Elektrodenreaktion in der Zelle getrennt.

Eisensalze können zweiwertig (Fe²⁺) oder dreiwertig (Fe³⁺) vorliegen. Fe³⁺ -Ionen können Elektronen aufnehmen und sind damit eine ideale Verbindung für die Anode. Zudem können Fe²⁺-Salze relativ leicht mit Luftsauerstoff O₂ wieder oxidiert werden. Wir haben einen Fe³⁺-Komplex ausgewählt, da sich dieser an den Elektroden nicht festsetzt: Das rote Blutlaugensalz (K₃[Fe^{+III}(CN)₆]) wird dabei zu gelbem Blutlaugensalz (K₄[Fe^{+III}(CN)₆]) reduziert.

Die folgende Reaktion findet an der Kathode statt: <u>Formel (1)</u>

3. Materialien und Methoden

3.1 Chemikalien

Die Chemikalien und Bauteile wurden von folgenden Firmen bezogen:

- Alginat, D-Saccharose, D-Fructose, Methylenblau, NaOH, Ascorbinsäure und Schlifffett von Sigma-Aldrich Merck,
- D-Glucose von dm,
- Hefe (*saccharomyces cerevisiae*) von Instaferm (Lallemand),
- Calciumchlorid von adds4foods,
- rotes Blutlaugensalz von laborladen.de,
- Grafitfilz und Grafitplatten für die Elektroden von SOFIALXC,
- Nafion-117[™] (DuPont) Ionenaustauschmembran von Frontis Energy Shop
- Plexiglasplatten von Evonik,
- Aluminiumplatten, Sechskant-



schrauben von Bauhaus,

- LabJack U6 Messkarte und Software von LabJack (Meilhaus),
- Pumpen, Gehäuseboxen, Netzteile von Conrad,
- Glasflaschen, Schläuche, 3-Wege-Ventil von neoLab (Amazon),
- Messrohr von Glaswarenfabrik Karl Hecht (Assistent).

Des Weiteren wurde MS Word, Powerpoint und Excel zur Datenauswertung und -aufbereitung verwendet.

3.2 GC-MS Messungen

GC-MS Messungen wurden an der LMU München mittels eines Thermo Trace Gaschromatographen (GC) – PolarisQ Massenspektrometer (MS), mit einer 20m HP5-MS Kapillare, ID 250 µm aufgenommen.

3.3 Hefe und Hefeimmobilisierung

Für die Hefeperlen wurde 1 g Alginat in 40 g Wasser gelöst. Diese Lösung wurde als Vorratslösung hergestellt. Für jeden Versuch wurden 12,5 g Calciumchlorid (CaCl₂) in 250 ml Leitungswasser gelöst und in einem großen Becherglas gerührt. 5 g Hefe wurden in 10 ml Wasser aufgelöst und mit 41,0 g (ergibt Hefeperlen mit etwa 51,0 ml Volumen) bzw. 20,5 g (ergibt Hefeperlen mit etwa 30,5 ml Volumen) Alginat-Lösung vermischt. Diese Mischung wurde in einer Spritze aufgezogen. Dann wurde die Hefelösung langsam mit der Spritze in die Calciumchlorid-Lösung getropft. Es entstanden sofort stabile Perlen. Diese wurden abfiltriert und gründlich mit Wasser gewaschen. Die Hefeperlen wurden unmittelbar vor jeder Messung frisch hergestellt.

Das Volumen der Hefeperlen wurde mit Hilfe eines Messzylinders bestimmt: Die Hefeperlen wurden dazu in den Messzylinder gegeben, dieser dann auf eine Waage gestellt und mit Wasser auf 50 ml aufgefüllt. Das Gewicht des hinzugefügten Wassers betrug



 $19,36 \pm 0,3$ g, das Volumen der Hefeperlen entspricht $30,64 \pm 0,3$ ml.

3.4 Herstellung der Methylenblau Zuckermischung

Es wurde eine Methylenblau-Lösung mit einer Konzentration c = 0,1 mol/l = 100 mmol/l als Vorrat hergestellt: Die molare Masse *M*(Methylenblau) beträgt 319,8 g/mol. Um ein Liter der Lösung herzustellen werden also benötigt:

 $m = M \cdot c \cdot V = 31,98 g$

Als Zucker-Quellen wurden D-Saccharose, D-Glucose und D-Fructose verwendet. Die unterschiedlichen Konzentrationen wurden jeweils vor der Messung abgewogen und zur Methylenblaulösung gegeben.

Die Methylenblau-Lösung hatte zusammen mit den Hefeperlen jeweils ein Volumen von 100 ml. Bei Verwendung von 41 ml Alginat-Lösung und 10 ml Hefelösung wurden 49 ml Methylenblau-Lösung zugegeben und die Methylenblau-Konzentration auf V = 100 ml berechnet. Beispiel: 10 ml Vorratslösung Methylenblau + 39 ml Wasser + Hefeperlen aus 41 g Alginat und 10 ml Hefelösung = 49 ml + 51 ml = 100 ml Messlösung mit einer Konzentration von 10 mmol/l Methylenblau.

Berechnung der Zuckerkonzentration: Saccharose hat eine molare Masse von 342,3 g/mol. 100 mmol/l auf 100 ml ergeben m = 3,42 g. Fructose und Glucose haben eine molare Masse von 180,2 g/mol. 100 mmol/l auf 100 ml ergeben m = 1,8 g. Alle anderen Konzentrationen wurden analog berechnet.



3.5 Aufbau der Messzelle

Die Messzelle sollte möglichst einfach, robust, kompakt und skalierbar gestaltet werden. Als einfach bearbeitbares Material bot sich Plexiglas an. In der Literatur sind einige einfach gebaute Messzellen beschrieben [9]. Eine mit einem separierten biochemischen Prozess betriebene Redox-Zelle gibt es so allerdings noch nicht. Daher wurde eine eigene, auf die speziellen Bedürfnisse zugeschnittene Zelle entworfen und diese hergestellt

Die einzelnen Bestandteile wurden mit Schlifffett eingestrichen, zusammengesetzt und mit den beiden Aluminiumplatten und vier Schrauben fixiert. Im



Elektrode, Plexiglas mit Ausschnitt als Messzelle, Plexiglas mit Ausschnitt zur Fixierung der Nafion-117 Membran. (b) Nafion-117 Membran, (c) Schlifffett zur Abdichtung, (d) Grafitfilz zur Vergrößerung der Elektrodenoberfläche, (e) Fenster für die Membran, (f-j) Stapeln der Messzelle und pressen mit Hilfe von Schrauben und der Aluplatten, (k) Prüfung auf Kurzschluss.

Elektrodenraum befindet sich zur Vergrößerung der Elektrodenoberfläche zusätzlich ein Grafitfilz (gefaltet, Fläche 36 cm², Gewicht 1,94 g) (siehe <u>Abb. 8d</u>). Die Nafion-117 Ionenaustauschmembranfläche ist quadratisch mit einer Seitenlänge von 3,17 cm und entspricht damit einer Fläche von 10 cm².

Das Volumen einer Messzelle beträgt:

1 cm x 4,5 cm x 8 cm + (Fenster des Membranhalters) 0,5 cm x 3,17 cm x 3,17 cm - (Volumen des Grafitfilzes) 0,93 cm³ = 36 cm³ + 5 cm³ - 0,93 cm³ = 40,07 cm³.

3.6 Messung

Die Messung der Elektrodenpotentiale *E* erfolgte mit einer LabJack U6 USB Messkarte mit 18-bit Auflösung. Zunächst wurden die Messungen mit einem single-ended Kanal durchgeführt. Aufgrund des hohen Rauschens (Standardabweichung $\sigma = 11$ mV) wurde die differentielle Messung unter Nutzung zweier Kanäle der Messkarte genutzt. Dabei konnte das Rauschen minimiert werden ($\sigma = 0,050$ bis 0,257 mV). Die Messungen erfolgten mit einer Rate von 1 Hz. Alle Parameter wurden in der Software eingestellt und die Daten als CSV Datei abgespeichert (Zeit *t* in min, Elektrodenpotential *E* in mV). Bei allen Messungen wurde auf der Kathodenseite als Elektronenakzeptor eine 100 mmol/l rote Blutlaugensalz-Lösung K₃[Fe^{+III}(CN)₆] (Standardpotential $E^{\circ} = +360$ mV) verwendet.

3.7 Auswertung der Messergebnisse

Die Auswertung der Messergebnisse, Berechnung der Standardabweichung σ und die Erstellung der Abbildungen erfolgte mit MS Excel. Um die Werte zu vergleichen, wurden die Spannungen der Zelle nach 90 und 180 min herangezogen. Die Steigung der Spannung $\Delta E/\Delta t$ (im folgenden als Geschwindigkeit bezeichnet) wurde durch lineare Regression der Anfangswerte und der Endwerte aus Langzeitmessungen über 24 h ermittelt.

3.8 Betrieb als Durchflusszelle

Die Messzelle, wie unter 3.5 beschrieben, wurde an einem Stativ befestigt. Zwei Pumpen für die Anoden- und Kathodenflüssigkeit wurden in ein Gehäuse eingebaut. Die 18-bit USB Messkarte (LabJack U6,) befindet sich ebenfalls in einem Gehäuse. Die Daten wurden mit einem Laptop aufgezeichnet. Zum Ansaugen, Spülen und Wechseln der Anoden und Kathodenflüssigkeiten befindet sich ein Drei-Wegeventil mit Spritze zwischen Pumpe und Messzellenzulauf.

3.9 Elektrodenmaterial

Bereits bei den Vorversuchen mit verschiedenen Elektrodenmaterialien hatten wir herausgefunden, dass Grafit am besten geeignet zu sein scheint. Da-







PTP

Abb. 9: Elektrodenpotential *E* in Abhängigkeit der Zeit zur Ermittlung des Elektrodenpotential *E* nach 90 und 180 min, der Steigung der Spannung $\Delta E/\Delta t$, der Standardabweichung σ und des maximalen Elektrodenpotentials.

her wurde bei der Messzelle, wie unter 3.5 beschrieben, eine Grafitplatte und ein Grafitfilz mit hoher Oberfläche als Elektrodenmaterial eingesetzt.

3.10 Messprotokoll

Es wurden systematische Messungen durchgeführt, um den Einfluss des Zuckers, der Konzentration des Zuckers und des Methylenblaus sowie der Hefe-Konzentration in den Alginat-Perlen auf das elektrochemische Potential der Redox-Flow Zelle in Abhängigkeit der Zeit zu untersuchen

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Messungen mit immobilisierter Hefe

Durch die Immobilisierung der Hefe konnte die Reduktion von Methylenblau durch Hefe von der Kathodenreaktion entkoppelt und eine Verunreinigung der Grafitelektrode verhindert werden. Zusätzlich ist es dadurch möglich, das Methylenblau auf Vorrat zu reduzieren und erst bei Bedarf in elektrische Energie umzuwandeln. Die Hefeperlen sind zunächst beige (<u>Abb. 11a</u>), nehmen aber mit der Zeit Methylenblau auf und färben sich entsprechend blau.

O,

Abb. 10: Messaufbau für den Betrieb als

Ventil zum Ansaugen, (g) Messcomputer,

(h) Pumpe mit Steuerung.

Durchflusszelle: (a) Messzelle, (b) LabJack-

Messbox, (c) Stativ, (d) Kathodenflüssigkeit, (e)

Anodenflüssigkeit mit Hefeperlen, (f) Spritze mit

Bei niedrigen Methylenblau-Konzentrationen (<10 mmol/l) wurde die Methylenblau-Lösung nach ca. drei Stunden komplett entfärbt, es lag nur noch die reduzierte Leuko-Form vor (<u>Abb. 11b+c</u>). Die Hefeperlen entfärbten sich ebenfalls. Das bei der Gärung der Hefe entstehende CO_2 , welches eine höhere Dichte als die Umgebungsluft hat, wirkte hierbei als Schutzgas, um die Rückoxidation der Leuko-Form zu Methylenblau zu verhindern. Wurden die



Abb. 12: a) Gemessene Spannung in Abhängigkeit der D-Saccharose Konzentration bei gleichbleibender Methylenblau-Konzentration (50 mmol/l). b) Geschwindigkeit $\Delta E/\Delta t$. Aufgrund der single-ended Messung sind bei 100 und 400 mmol/l die Abweichungen größer ($\sigma = 11 \text{ mV}$), bei den anderen Konzentrationen konnten die Messfehler durch die differentielle Spannungsmessung minimiert werden.



Abb. 11: (a) Hefeperlen in einer Methylenblau-Lösung mit niedriger Konzentration (b-c) Methylenblau-Lösung entfärbt (Reduktion in die Leuko-Form) sich mit der Zeit (d-e) an der Luft oxidiert die Leuko-Form wieder zu Methylenblau.

Hefeperlen nach Beendigung des Versuchs an Luft stehen gelassen, so färbten sich die Perlen an der Oberfläche durch Oxidation mit dem Luftsauerstoff wieder blau (<u>Abb. 11d+e</u>). Im Verlauf einer Messung steigt die gemessene Spannung kontinuierlich an, da die Hefe die Saccharose spaltet und durch Freisetzung von NADH das Methylenblau reduziert wird. Dieser Prozess wird durch die Kinetik der enzymatischen Spaltung sowie die Diffusion von NADH aus der Hefezelle bestimmt. Daher können die ermittelten Steigungen des Elektrodenpotentials mit der Kinetik des enzymatischen Prozesses korreliert werden.

0

Im Gegensatz zu den Erwartungen ist mit steigender D-Saccharose-Konzentration eine Verminderung der Span-



4.2 Einfluss der Saccharose-Konzentration





Q

Q

a)

Abb15: a) Spannung in Abhängigkeit der Methylenblau-Konzentration bei einer 200 mmol/I D-Fructose Lösung b) Geschwindigkeit ΔΕ/Δt für unterschiedliche Methylenblau-Konzentrationen.



Abb. 16: Vergleich von D-Glucose, D-Fructose und D-Saccharose. a) Erzielte Spannung E nach 90, 180 min und Langzeitmessung über 24 h b) der Geschwindigkeit $\Delta E/\Delta t$.

nung zu beobachten (Abb. 12a). Dies legt nahe, dass bei höheren Konzentrationen die Diffusion von NADH aus der Hefezelle aufgrund des osmotischen Drucks vermindert wird. Eine Auswertung der Steigung der Messkurven bestätigt dies. Die ermittelte Anfangsgeschwindigkeit $\Delta E/\Delta t$ ist für geringere Saccharose-Konzentrationen (100 mmol/l) mehr als doppelt so groß wie bei 400 oder 700 mmol/l (Abb. 12b).

4.3 Einfluss der Methylenblau-Konzentration

Auch mit steigender Methylenblau-Konzentration sinkt die Spannung *E.* Dieser Effekt ist aber nicht so stark ausgeprägt, wie bei D-Saccharose (Abb. 13a). Die Vermutung liegt nahe, dass auch hier die verlangsamte Diffusion des Methylenblaus an die Hefezellen bzw. der Austausch der Redoxäquivalente (NADH und Methylenblau) an der Zellmembran der Hefezelle eine wichtige Rolle spielt. Um dies zu untersuchen, wurde das Volumen der Alginat-immobilisierten Hefe bei gleicher Hefe-Menge von 51 ml auf 30,64 \pm 0,3 ml reduziert (Abb. 13b).

Es zeigt sich, dass der Elektronentransfer bei verringertem Alginat Volumen deutlich höhere Spannungen liefert. Ein Maximalwert von $E = 485,2 \pm 0,2$ mV konnte für eine vollständig reduzierte 1 mmol/l Methylenblau-Lösung erzielt werden (Abb. 13b). Eine genauere Analyse der Geschwindigkeit $\Delta E/\Delta t$ zeigt aber, dass die Transferrate mit steigender Methylenblau-Konzentration ansteigt, was sich mit einem kinetischen Effekt mit steigender Konzentration erklären lässt (Abb. 13c).

$$E = E^{\circ} + \frac{R}{z} \frac{T}{F} \ln\left(\frac{c_{ox}}{c_{red}}\right) = E^{\circ} + \frac{59 \text{ mV}}{z} \lg\left(\frac{c_{ox}}{c_{red}}\right)$$

Formel (2)
$$E_{Kathode} = E_{MB}^{\circ} + \frac{59 \text{ mV}}{2} \lg\left(\frac{c_{ox}}{c_{red}}\right) = E_{MB}^{\circ} + \frac{59 \text{ mV}}{2} \lg\left(\frac{c_{0} - c_{red}}{c_{ed}}\right)$$

Formel (3)

4.4 D-Glucose und Variation der Methylenblau-Konzentration

Untersuchungen mit einer 200 mmol/l D-Glucose-Lösung und Variation der Methylenblau-Konzentration führten zu geringfügig höheren Spannungen E(Abb. 14a), allerdings war der Anstieg der Spannung $\Delta E/\Delta t$ geringer als bei D-Saccharose. Dies war bei niedrigeren Methylenblau-Konzentrationen noch deutlicher ausgeprägt (Abb. 14b).

4.5 D-Fructose und Variation der Methylenblau-Konzentration

Dieselbe Untersuchung wurde mit D-Fructose durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind etwas anders als bei D-Glucose. So findet man bei niedrigeren Methylenblau-Konzentrationen hohe Spannungswerte nach 180 min $(E(5 \text{ mmol/l Methylenblau}) = 474,3 \pm$ 0,2 mmol/l), was auf die nahezu vollständige Reduktion und Entfärbung des Methylenblaus zurückzuführen ist (Abb. 15a). Oxidationszyklen der Alginatperlen durch Stehen an der Luft und erneute Reduktion veränderten die erzielte Spannung nicht, was die Stabilität des Methylenblaus unter diesen pH-neutralen Bedingungen zeigt. Der Anstieg der Spannung $\Delta E/\Delta t$ war wieder ähnlich wie bei der D-Saccharose, also besserer Elektronentransfer bei höheren Methylenblau-Konzentrationen (<u>Abb. 15b</u>).

Ein Grund könnte in der enzymatischen Kette der Gärung von Hefe liegen (<u>Abb. 4</u>). D-Saccharose wird in D-Glucose und D-Fructose gespalten. Die D-Fructose scheint hierbei sehr viel schneller in den Folgeschritten umgewandelt zu werden.

4.6 Vergleich der verschiedenen Zuckerarten

Bei Zugabe von Hefe reduzieren alle Zucker Methylenblau und können damit in der Redox-Flow-Zelle in elektrische Energie umgewandelt werden. D-Fructose zeigt hierbei die höchste Aktivität bei der verwendeten Hefe (*saccharomyces cerevisiae*). D-Glucose und D-Saccharose sind nur geringfügig schlechter.

Aus den Messergebnissen mit 10 mmol/l Methylenblau und 200 mmol/l D-Glucose (Glu), D-Fructose (Fru) und D-Saccharose (Sac) sowie 100 mmol/l D-Saccharose und 50 mmol/l Methylenblau zum Vergleich (Abb. 16) ergibt sich, dass D-Fructose der Zucker mit der effizientesten Reduktion des Methylenblaus ist und die höchsten Spannungen liefert. Das spiegelt sich auch in der Geschwindigkeit $\Delta E/\Delta t$ wider. Allerdings zeigen die Messungen und der Vergleich auch, dass D-Saccharose mit 100 mmol/l (äquivalent zu 200 mmol/l D-Fructose oder D-Glucose) und hoher Methylenblau-Konzentration ein optimales System bildet.



4.7 Quantitative Analyse der Ergebnisse

Die Konzentration des reduzierten Methylenblaus kann über die Nernst-Gleichung ermittelt werden: <u>Formel (2)</u>

PTP

Elektrodenpotential *E*, Standardelektrodenpotential *E*°, allgemeine Gaskonstante $R = 8,3145 \frac{L}{K \text{ mol}}$ Faradaysche Konstante $F = 9,6485 \cdot 10^4 \frac{C}{\text{mol}},$ $T = 298 \text{ K} (25^{\circ}\text{C}),$ Zahl der übertragenen Elektronen z, Konzentration z als Näherung der Aktivität *a*

Für die Anodenseite (reduziertes Methylenblau) gilt: <u>Formel (3)</u>

Für die Kathodenseite (Oxidationsmittel $K_3[Fe(CN)_6]$) gilt unter Berücksichtigung, dass zwei Moleküle zur Aufnahme von zwei Elektronen notwendig sind: Formel (4)

Für das Zell-Potential gilt dann: Formel (5)

In der Literatur findet man unterschiedliche Werte für das Standardpotential E° des Methylenblaus (zwischen

$$E_{Anode} = E_{Fe^{+II}/Fe^{+III}}^{0} + \frac{59 \text{ mV}}{2} \lg \left(\frac{c_0 - c_{red}}{c_{red}}\right)^2$$

$$\approx 360 \text{ mV} + \frac{59 \text{ mV}}{2} \lg (0,1 \text{ mol})^2 = 301 \text{ mV}$$

Formel (4)

$$E_{Zelle} = E_{Fe^{+II}/Fe^{+III}}^{0} + \frac{59 \text{ mV}}{2} \lg \left(\frac{c_0 - c_{red}}{c_{red}}\right)^2 - E_{MB}^{0} + \frac{59 \text{ mV}}{2} \lg \left(\frac{c_0 - c_{red}}{c_{red}}\right)$$

Formel (5)

600 mV und -108 mV) und für das reduzierte Leukomethylenblau [10]. Dies wird in der Literatur auf den Einfluss des pH-Wertes zurückgeführt [11]. Wir haben zunächst das Standardpotential E° aus vollständig reduzierten (farblosen) Leuko-Methylenblau-Lösungen mit $E^{\circ} = 109,12 \pm 0,10$ mV bestimmt. Gemäß Literatur liegt der pH-Wert dieser Lösung zwischen 4 und 5. Eine Messung mittels pH-Papier war aufgrund der Färbung durch das Methylenblau erschwert. Damit gelang nach Auflösung der Zellengleichung nach c_{red} die Ermittlung der Konzentrationen des reduzierten Methylenblaus nach 180 min bzw. der maximal bestimmte Wert (24 h Messungen) (siehe Tab. 1). Die Werte zeigen, dass hohe Reduktions-

Ether Ether Ethanol Acetaldehy Ethanol 44.0 45.0 46.0 m/z 1.0 2.0 3.0 4.0 2.0 1.0 3.0 t/ min t/ min Vergärung Vergärung mit Methylenblau ohne Methylenblau Abb. 17: GC-MS der Endprodukte des Gärprozesses mit Methylenblau (links), ohne Methylenblau (rechts) 0 umsätze in Abhängigkeit des Zuckers erzielt werden können und somit eine hohe Ladekapazität erreicht werden kann. Die volumetrische Kapazität beträgt 9373 C/l oder 2603 mAh/l (<u>Tab. 1</u>, Eintrag A*) bei 50 mmol/l Methylenblau. Eine maximale Kapazität von bis zu 6700 mAh/l ist damit für eine gesättigte 125 mmol/l Methylenblau-Lösung erreichbar.

Mit der Nernst-Gleichung und der quantitativen Bestimmung des Reduktionsgrades kann die Frage beantwortet werden, wieviel NADH durch das Methylenblau genutzt werden kann. Dazu haben wir eine 5 mmol/l Saccharose/ 20 mmol/l Methylenblau-Lösung in Gegenwart von 1 g Hefe, immobilisiert mit Alginat, angesetzt. Wir konnten eine Spannung E von 455 mV messen, was 19,4 mmol/l reduziertem Methylenblau (97,1%) entspricht. Damit können wir zeigen, dass nahezu der theoretische Wert von vier Äquivalenten NADH aus einem Äquivalent Saccharose (Abb. 4) genutzt wird.

4.8 Bestimmung des Endpunktes der Hefegärung

Verläuft die Reaktion nach dem oben beschriebenen Mechanismus, so kann der Gärungszyklus nicht wie sonst bei Ethanol enden, denn die für den letzten Schritt notwendige Energie wird durch den Redoxprozess entzogen. Um diese Hypothese zu überprüfen, wurde eine Probe mit und ohne Methylenblau nach 24 h mit Diethylether ausgeschüttelt und mittels GC-MS untersucht.

Das Ergebnis (<u>Abb. 17</u>) zeigt, dass der Gärprozess ohne Methylenblau wie erwartet bei Ethanol endet, gibt man Methylenblau hinzu, so entsteht Acetaldehyd als Endprodukt des Gärprozesses.

5. Zusammenfassung

Es wurde eine neuartige Redox-Flow Batterie gebaut und diese in umfangreichen Messungen charakterisiert. Diese Batterie kombiniert den von der Natur optimierten Prozess der Hefegärung mit einem chemischen Energiespeicher und wandelt so biochemisch erzeugte Energie in elektrische Energie um. Die Hefe spaltet auch nichtreduzierende Zucker wie Saccharose und reduziert dabei Methylenblau, indem das bei der Gärung freiwerdende NADH abgefangen wird. Methylenblau fungiert als effizienter Elektronenüberträger. Die Hefe wurde mit Alginat immobilisiert, um Elektrodenreaktion und Reduktion des Methylenblaus zu trennen. Mit einer Fe³⁺/Fe²⁺ Gegenelektrode wurde ein

Q

Tab. 1: Messergebnisse für die Reduktion von Methylenblau durch Hefe mit der Nernst-Gleichung. Messung A mit 5 g Hefe in 51 ml Alginat immobilisiert, Messung B 5 g Hefe in 30,64 \pm 0.3 ml Alginat immobilisiert. Messung mit 100 mmol/l K₃[Fe(CN)₆] auf der Kathodenseite. MB: Methylenblau. Anteil in Prozent des reduzierten Methylenblau nach 180 min (%₁₈₀) und Konvergenz nach mehreren Stunden (%_{max}).

Mes- sung	Zucker	c _{zucker} in mmol/l	c° _{мв} in mmol/l	E _{Anode,} in mV nach 180 min	<i>c_{red}</i> in mmol/l nach 180 min	% ₁₈₀	<i>E</i> _{Anode,} in mV nach 24 h	<i>c _{red}</i> in mmol/l nach 24 h	% _{max}
В	D-Fructose	200	5	-173,3	5,0	99,3	-347,4	5,0	100,0
В	D-Fructose	200	10	-133,2	8,7	86,8	-214,1	10,0	100,0
В	D-Fructose	200	25	-115,9	15,8	63,0	-127,1	20,1	80,3
В	D-Fructose	200	50	-112,8	28,6	57,1	-135,4	44,3	88,6
А	D-Glucose	200	10	-105,6	4,3	43,3	-128,6	8,2	82,0
А	D-Glucose	200	25	-110,0	12,9	51,7	-127,1	20,1	80,3
А	D-Glucose	200	50	-108,1	24,0	48,1	-146,3	47,4	94,8
A*	D-Saccha- rose	100	50	-115,5	31,1	62,2	-154,3	48,6	97,1
В	D-Saccha- rose	200	0,1	-184,2	0,1	99,7	-299,4	0,1	100,0
В	D-Saccha- rose	200	1	-167,7	1,0	99,0	-197,4	1,0	99,9
В	D-Saccha- rose	200	5	-135,8	4,4	88,9	-250,4	5,0	100,0
A	D-Saccha- rose	200	10	-98,5	3,0	30,4	-98,9	3,1	31,2
В	D-Saccha- rose	200	10	-108,2	4,8	48,3	-112,5	5,7	56,6
A	D-Saccha- rose	200	25	-89,7	4,5	18,0	-90,2	4,7	18,7
В	D-Saccha- rose	200	25	-86,4	3,6	14,5	-87,3	3,9	15,5
A	D-Saccha- rose	200	50	-90,8	9,7	19,4	-91,4	10,0	20,0



elektrochemisches Element aufgebaut und die Potentiale gemessen.

PTP

Durch systematische Messungen wurde der Einfluss des Zuckers (Saccharose, Fructose und Glucose), des Methylenblaus und deren Konzentrationen untersucht. Hierbei konnte gezeigt werden, dass Fructose schneller als Glucose und Saccharose von Hefe verstoffwechselt wird.

Die durch diese Optimierung maximal erreichte Spannung lag bei 648 mV für die Reduktion mit D-Fructose in einer Einfachzelle. Dies ist ein beachtlicher Wert für eine Batterie, die ihre Energie durch einen biochemischen Prozess gewinnt. Das Standardpotential E° des reduzierten Methylenblaus wurde mit $E^{\circ} = -109,12 \pm 0,10$ mV präzise bestimmt. Zudem wurden hohe Ladekapazitäten (bis zu 100%) durch Bestimmung der Konzentration des reduzierten Methylenblaus durch Analyse mit der Nernst-Gleichung ermittelt.

Zukünftig könnte eine solche Batterie unter Verwendung von anderen Zuckern, die als Abfallstoffe der Lebensmittelindustrie anfallen, betrieben werden. Dafür müsste gegebenenfalls eine andere Hefe oder Bakterien verwendet werden.

Danksagung

Wir danken Alexander Siegle von der Ludwigs-Maximilians-Universität München für die GC-MS Messungen, unserem Lehrer Thorwald Feuerabendt für seine kontinuierliche und ermutigende Begleitung in unserer Schule, dem Landheim Ammersee, und für die Unterstützung unseres Projekts.

Literaturverzeichnis

- [1] Statista GmbH, Hamburg, "Masse der verwerteten Batterien in Deutschland nach Batterietyp im Jahr 2021", <u>https://de.statista.com/</u> <u>statistik/daten/studie/169326/umfrage/mas-</u> <u>se-verwerteter-batterien-in-deutschland/</u>, besucht am 7.6.2022
- [2] W. Kangro, H. Pieper: "Zur Frage der Speicherung von elektrischer Energie in Flüssigkeiten", Electrochimica Acta. Band 7, Nr. 4, 1962, S. 435 bis 448, doi:10.1016/0013-4686(62)80032-2
- [3] Energie Experten: "Redox-Flow-Batterie: Flüssige Stromspeicher für Solaranlagen", Artikel vom 26.10.2022, <u>https://www.energie-experten.org/erneuerbare-energien/photovoltaik/</u> <u>stromspeicher/redox-flow-batterie</u>, besucht am 2.11.2022
- [4] Katja Maria Engel: "Redox-Flow-Technologie: Eine gigantische Batterie im Untergrund - Spektrum der Wissenschaft", Spektrum der Wissenschaft vom 24.09.2018, besucht am 3.11.2022

- [5] Stefanie Bergel: "Interview mit Jan Girschick" vom 6.11.2020, Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UM-SICHT, <u>https://www.umsicht.fraunhofer.de/ de/presse-medien/interviews/redox-flow.</u> <u>html</u>, besucht am 2.11.2022
- [6] J. Winsberg, T. Hagemann, T. Janoschka, M. D. Hager, U. S. Schubert: "Redox-Flow Batteries: From Metals to Organic Redox-Active Materials", Angew. Chem. Int. Ed. 2017, 56, 686-711.
- [7] Gunawardena, S. Fernando, F. To: "Performance of a Yeast-mediated Biological Fuel Cell", Int. J. Mol. Sci. 2008, 9, 1893-1907.
- [8] Wikipedia: "Saccharose", <u>https://de.wikipedia.</u> org/wiki/Saccharose, besucht am 7.06.2022
- [9] D. Voet, J.G. Voet, C.W. Pratt: "Lehrbuch der Biochemie", 3. Auflage, 2019, Verlag Chemie, Weinheim.
- [10] J. Nowotny, D. Quarthal, M. Oetken: "Energiespeicherung mit Redox-Flow-Batterien", Chemie in unserer Zeit, 1/2021, 55, 33-47.
- [11] E. Poteet, A. Winters, L. -J. Yan, K. Shufelt, K. N. Green, J. W. Simpkins, Y. Wen, S. -H. Yang: "Neuroprotective Actions of Methylene Blue and Its Derivatives", PLOS ONE 2012, 7, e48279, doi:10.1371/journal.pone.0048279
- [12] L.F. Hewitt: Oxidation-Reduction Potentials in Bacteriology and Biochemistry" E.&S. Livingstone LTD, 1950.



Als Schüler*in wissenschaftlich publizieren

Wie aus deiner Wettbewerbsarbeit eine zitierfähige Veröffentlichung wird

Was ist eine wissenschaftliche Veröffentlichung?

Wissenschaftliche Publikationen, sogenannte Papers, sind ein zentrales Element wissenschaftlichen Arbeitens. In Papers werden nicht nur Zeitpunkt und Stand einer Erkenntnis öffentlich dokumentiert, sondern auch mit der Wissenschafts-Community geteilt. So lässt man Kolleg*innen derselben Fachrichtung an Ergebnissen teilhaben oder zeigt progressive Forschungsansätze auf.

Was kostet die Veröffentlichung?

Was ist besonders an einer wissenschaftlichen Veröffentlichung?

Die Besonderheit eines echten, wissenschaftlichen Papers ist, dass es *peer reviewed* ist. Der Begriff setzt sich zusammen aus den englischen Wörtern *peer* für "Kolleg*in" und *reviewed* für "überprüft" (*review* = die Überprüfung). Die Arbeit wird also von einem / einer meist anonymen Fachkolleg*in, der oder dem *referee*, auf Schlüssigkeit überprüft. Die Arbeit ist somit gecheckt und kann als Basis für weitere Forschungsvorhaben genutzt werden.



Hast du Fragen? In den FAQs auf der Seite "Für Autor*innen" findest du Antworten.

www.junge-wissenschaft. ptb.de/fuer-autorinnen

Wieso wissenschaftlich publizieren?

Diese Papers dienen nicht nur dem fachlichen Austausch, sondern auch als Nachweis der erbrachten Leistungen im jeweiligen Spezialgebiet. Wie ein Lebenslauf informiert die Veröffentlichungsliste über den beruflichen Werdegang und wissenschaftlichen Erfolg.





Wie geht das und wie viel Arbeit muss ich investieren?

Die Junge Wissenschaft (JuWi) ist die einzige Plattform, auf der bereits Schüler*innen ein erstes Paper, *peer reviewed*, veröffentlichen können. Das von der JuWi-Chefredaktion eingeleitete und begleitete Peer-Review-Verfahren macht aus deinem Wettbewerbsbeitrag eine zitierfähige Veröffentlichung. Ein JuWi-Paper ist der Startschuss für deine persönliche Veröffentlichungsliste. Und als erfolgreiche Teilnehmer*in eines Forschungswettbewerbs hast du den Löwenanteil der Arbeit bereits erledigt.

Sende deine Arbeit und die Erstveröffentlichungserklärung an:

Chefredaktion Junge Wissenschaft

Dr.-Ing. Sabine Walter Paul-Ducros-Straße 7 30952 Ronnenberg

Tel: 05109 / 561508 Mail: sabine.walter@verlagjungewissenschaft.de



Wie geht es nach dem Einreichen weiter?

Die Chefredakteurin sucht einen geeigneten Fachgutachter*in, der bzw. die, die inhaltliche Richtigkeit der eingereichten Arbeit überprüft und eine Empfehlung ausspricht, ob sie veröffentlicht werden kann (Peer-Review-Verfahren). Das Gutachten wird dir zugeschickt und du erhältst die Möglichkeit, Hinweise des oder der Fachgutachter*in oder eigene Änderungen einzuarbeiten. Die Erfahrung zeigt, dass Arbeiten, die z.B. im Rahmen eines Wettbewerbs wie Jugend forscht die Endrunde erreicht haben, die besten Chancen haben, dieses Peer-Review-Verfahren zu bestehen. Bis hierhin hast du keinerlei Arbeit investiert.

Schließlich kommt die Arbeit in die Redaktion, wird für das Layout vorbereitet und und nach der Freigabe als Open-Access-Beitrag, also für jedermann zugänglich, veröffentlicht.

Was bringt es mir?

JuWi-Autor*innen erwerben in der engen Zusammenarbeit mit der Redaktion Kenntnis über den Aufbau einer wissenschaftlichen Arbeit, über wissenschaftlichen Schreibstil, worauf zu achten ist und welche Schritte wann notwendig sind. Autor*innen eines Ju-Wi-Papers haben so sehr früh einen bedeutenden Teil wissenschaftlichen Publizierens erlernt, noch bevor sie an die Hochschule gehen.



Junge Wissenschaft

c/o Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) www.junge-wissenschaft.ptb.de



Redaktion Dr.-Ing. Sabine Walter,

Chefredaktion Junge Wissenschaft Paul-Ducros-Str. 7 30952 Ronnenberg E-Mail: sabine.walter@verlagjungewissenschaft.de Tel.: 05109 / 561 508



Sabine Siems, Verlag E-Mail: sabine.siems@ptb.de Tel.: 0531 / 592 8202

Design & Satz



Sebastian Baumeister Art Director / stilsicher.design E-Mail: baumeister@stilsicher.design Tel.: 05142 / 98 77 89

Verlag



Dr. Dr. Jens Simon, Pressesprecher der PTB Bundesallee 100 38116 Braunschweig E-Mail: jens.simon@ptb.de Tel.: 0531 / 592 3006 (Sekretariat der PTB-Pressestelle)







Jungforscher*innen publizierer online | *peer reviewed* | original



Fahrkarten

PIB

Gratis



†+ŧ

• •• •• •• • • • • •

<u>JU</u> wi





www.junge-wissenschaft.ptb.de www.instagram.com/ptb.bund