

[JUNGE] wissenschaft

Jungforscher*Innen publizieren
online | **peer reviewed** | original

Verlag:
Physikalisch-
Technische
Bundesanstalt



BERLINER BLAU
R 16 G 31 B 112
101F70

Chemie

Auf der Suche nach dem optimalen Farbstoffakkumulator

Berliner Blau in verschiedenen Oxidationsstufen als
Elektrodenmaterialien für Akkumulatoren

Diese Arbeit befasst sich mit der Weiterentwicklung von Berliner-Blau-Akkumulatoren. Durch Variation von Trägermaterialien und Elektrolyten konnte die Kapazität gesteigert werden. Die kontrollierte Abscheidung definierter Schichtdicken gewährleistet die Reversibilität der elektrochemischen Prozesse und ermöglicht den Einsatz von Berliner Braun als Elektrodenmaterial

DIE JUNGFORSCHERIN



© Stiftung Jugend forscht e.V.

Annika Obert

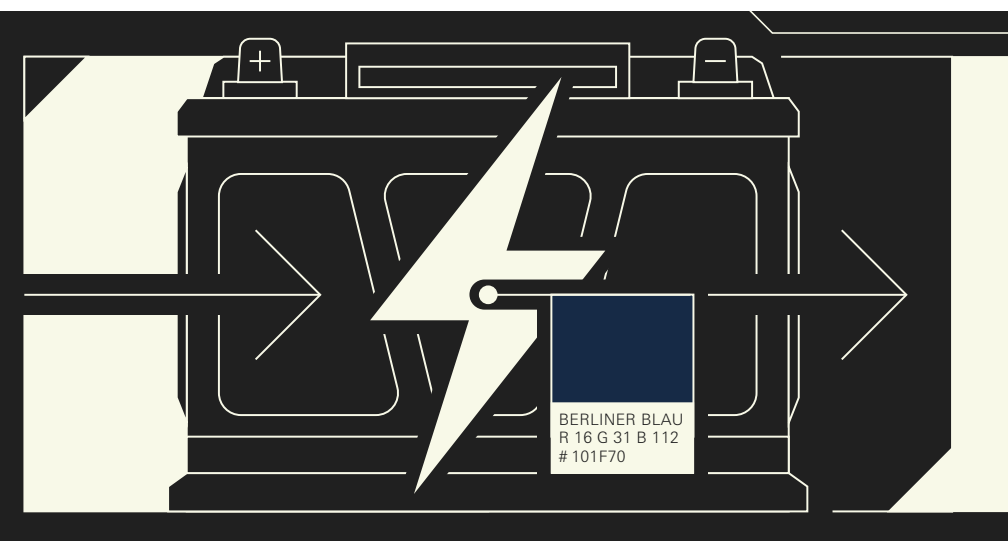
Xenoplex Schülerforschungszentrum
Gengenbach

Eingang der Arbeit:

13.8.2025

Arbeit angenommen:

23.10.2025



Auf der Suche nach dem optimalen Farbstoffakkumulator

Berliner Blau in verschiedenen Oxidationsstufen als Elektrodenmaterialien für Akkumulatoren

1. Einleitung

1.1 Motivation

Die Energiewende ist eine der größten Herausforderungen unserer Zeit. Ziel ist die langfristige Unabhängigkeit von fossilen Energieträgern, die durch erneuerbare Energiequellen ersetzt werden sollen. Diese sind jedoch nicht ständig uneingeschränkt verfügbar, sodass zu bestimmten Zeiten, wenn kein Wind weht und keine Sonne scheint, kein Strom in das Stromnetz eingespeist werden kann. Um diese sogenannten „Dunkelflauten“ zu überbrücken und auch während kurzer „Bedarfsspitzen“ eine konstante Energieversorgung gewährleisten zu können, müssen Energieversorger zu solchen Zeitpunkten auf Reserven zurückgreifen können. Dafür benötigt es jedoch effiziente Energiespeichertechnologien in Form von Akkumulatoren. Derzeit sind Lithium-Ionen-Akkumulatoren eine der verbreitetsten Technologien in diesem Bereich. Lithium sowie die Rohstoffe für die Elektroden stehen jedoch immer wieder im Mittelpunkt von kritischen Diskussionen. Vor diesem Hintergrund sollen in dieser Arbeit nachhaltige Akkumulatoren, die das anorganische Farbpigment Berli-

ner Blau als Elektrodenmaterial nutzen, untersucht, optimiert und weiterentwickelt werden.

1.2 Forschungsstand

Berliner-Blau-Akkumulatoren sind Gegenstand zahlreicher Forschungen [1]. Grundsätzlich basieren Entladeprozesse in diesen Akkumulatoren auf der Reduktion von Berliner Blau zu Berliner Weiß und der damit verbundenen Interkalation von Metallionen in die Gitterstruktur des Komplexes. Berliner Blau wird besonders als Elektrodenmaterial in Natrium-Ionen-Akkumulatoren untersucht [1], ein Kalium-Ionen-Akkumulator mit Berliner Blau und Zink in wässrigen Elektrolyten wurde 2018 veröffentlicht [2]. Allgemein sind Akkumulatoren, in denen Kaliumionen in eine auf der Elektrode abgeschiedenen Berliner-Blau-Schicht interkaliert werden, weniger erforscht als Natrium-Ionen-Akkumulatoren mit Berliner Blau. Dabei ist es eine Herausforderung, Berliner-Blau-Schichten zu synthetisieren, die redoxreversibel zu Berliner Braun oxidiert werden können, da häufig nur bis zur Zwischenstufe Berliner Grün oxidiert werden kann [12].

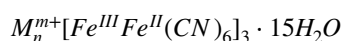
1.3 Zielsetzung

Ziel dieses Projektes ist es, an bisherigen Erkenntnissen zu Berliner-Blau-Zink-Kalium-Ionen-Akkumulatoren, insbesondere dem in [2] beschriebenen Prototyp anzuknüpfen. Es soll durch eine gezielte Variation verschiedener Parameter eine Steigerung der Kapazität erfolgen. Zudem soll untersucht werden, ob sich auch die Reduktion von Berliner Braun über Berliner Blau zu Berliner Weiß als Redoxreaktion in einem Berliner-Blau-Zink-Akkumulator nutzen lässt. Außerdem sollen neue Erkenntnisse zu Berliner Blau als Elektrodenmaterial im Allgemeinen gewonnen werden.

2. Chemische Grundlagen

2.1 Berliner Blau

Berliner Blau ist ein anorganischer Eisenkomplex der allgemeinen Formel [3]:



Wird für M ein Alkalimetall eingesetzt, wird von sogenanntem „Löslichen Berliner Blau“ gesprochen. Diese Bezeichnung ist jedoch irreführend, da Berliner Blau nicht klassisch wasserlöslich ist [4], sondern in Wasser als Kolloid vorliegt. Die Zentralionen des Komplexes (Fe(II)- und Fe(III)-Ionen) sind jeweils oktaedrisch an sechs Cyanidionen koordiniert, wobei die Kohlenstoffatome der Cyanid-Liganden zum Fe^{2+} -Ion und die Stickstoffatome zum Fe^{3+} -Ion orientiert sind (siehe Abb. 1).

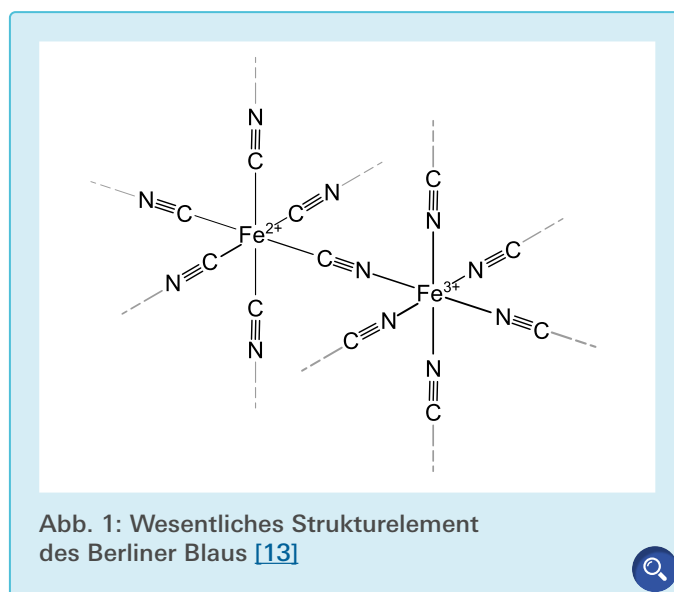
Etwa ein Viertel der $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Plätze ist leer. Diese sogenannten Fehlstellen sind zufällig verteilt und schaffen oktaedrische Hohlräume im Gitter. Die leeren Stickstoff-Koordinationsstellen der Fe(III)-Zentren werden dort von Wassermolekülen besetzt [11].

2.2 Oxidationsstufen von Berliner Blau

Allgemein basieren alle Reaktionen von Berliner Blau in den Akkumulatoren auf den verschiedenen Oxidationsstufen von Berliner Blau, die in Abb. 2 dargestellt sind. Bei Berliner Grün handelt es sich nicht um eine eigene Oxidationsstufe, sondern um die Überlagerung von gelblichem Berliner Braun und Berliner Blau, die grün erscheint [5].

2.3 Berliner-Blau-Zink-Akkumulator

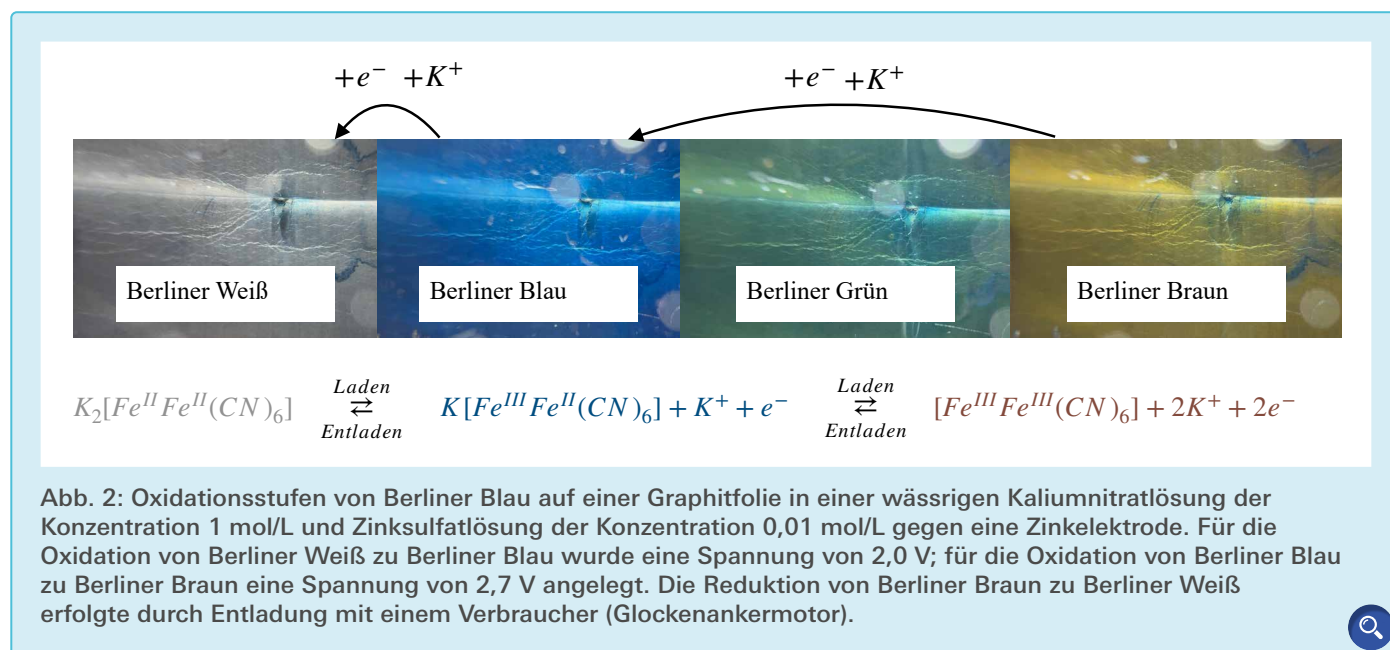
Im Berliner-Blau-Zink-Akkumulator, der in der Literatur bereits bekannt ist, wird beim Entladen an der Kathode Berliner Blau zu Berliner Weiß reduziert [2]; zum Ladungsausgleich werden Kaliumionen interkaliert. An der Anode, einem Zinkblech, wird Zink oxidiert und Zink-Ionen gehen in Lösung (siehe Abb. 3).

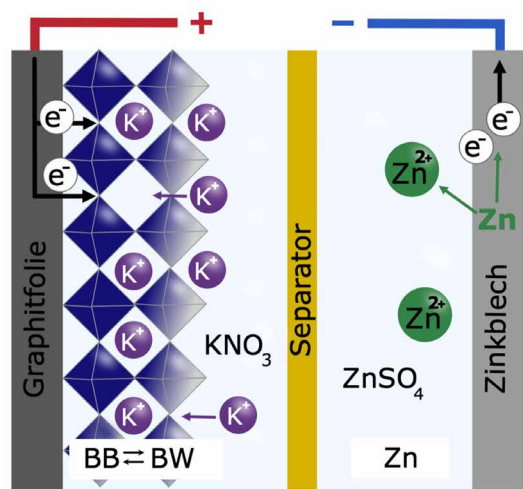


2.4 Berliner-Braun-Zink-Akkumulator

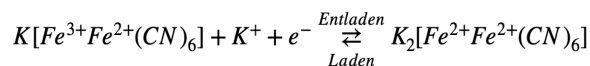
In der Literatur wird beschrieben, dass nicht immer eine redoxreversible Reaktion zu Berliner Braun, sondern teilweise nur zu Berliner Grün möglich ist [12]. Deshalb wurde in dieser Arbeit untersucht, ob auch die Nutzung der vollständig oxidierten Form des Berliner Blaus, das Berliner Braun, in Akkumulatoren möglich ist.

Dafür wird, wie im Berliner-Blau-Zink-Akkumulator, an einer Elektrode eine Berliner-Blau-Elektrode und an der anderen Elektrode ein Zinkblech verwendet. Der Unterschied der Akkumulatoren besteht also nicht im Aufbau, sondern darin, dass die Berliner-Blau-Schicht während des Ladeprozesses (Ladespannung 2,7 V) zu Berliner Braun oxidiert wird und während des Entladens alle Oxidationsstufen bis zur reduzierten Form Berliner Weiß durchläuft (siehe Abb. 2)





Reaktionen an der Kathode (Berliner-Blau-Elektrode)



Entladen: Berliner Blau zu Berliner Weiß

Laden: Berliner Weiß zu Berliner Blau

Reaktionen an der Anode (Zinkelektrode):

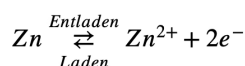
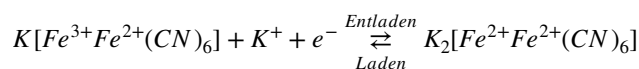


Abb. 3: Schematische Darstellung der Prozesse im Berliner-Blau-Zink-Akkumulator (Entladen mit Interkalation von Kaliumionen in die Berliner-Blau-Struktur). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der nicht an der Reaktion beteiligten Anionen verzichtet.

Die Redoxreaktion lautet wie folgt:



3. Material und Methoden

3.1 Aufbau des Akkumulators

In der Grundform besteht der Akkumulator aus zwei Halbzellen. In der Zinkhalbzelle ist der Elektrolyt eine wässrige Zinksulfatlösung (Zinksulfat Heptahydrat, Roth, $\geq 99\%$) ($c = 0,01 \text{ mol/L}$), in der Berliner-Blau-Halbzelle, eine wässrige Kaliumnitratlösung (Kaliumnitrat, Carl Roth, $\geq 99\%$) ($c = 1 \text{ mol/L}$).

Beide Halbzellen werden durch eine kationenpermeable Separatormembran getrennt. Hierfür wurden folgende Materialien untersucht: Eine Cellulosemembran (Phywe, Kationenpermeable Membran 31504-02), eine Polyethersulfonmembran (Fraunhofer IAP, Postdam) und eine Nylonmembran (Fraunhofer IAP, Postdam).

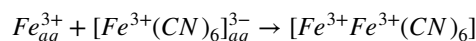
Im CAD-Programm Autodesk Fusion wurden Messzellen und experimentelle Prototypen für den Akkumulator entworfen und mit 3D-Druck gefertigt.

3.2 Herstellung von Berliner-Blau-Elektroden

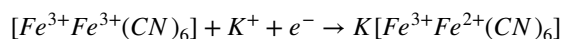
3.2.1 Indirekte elektrolytische Abscheidung von Berliner Blau aus Berliner-Braun-Lösung

Die Elektroden in dieser Arbeit werden über einen indirekten

Syntheseweg beschichtet. Das bedeutet, dass zunächst eine andere Oxidationsstufe (hier Berliner Braun) hergestellt wird und diese anschließend zu Berliner Blau reagiert [5]. Hierfür wird durch das Zusammengeben zweier Ausgangslösungen (Kaliumhexacyanoferrat(III) und Eisen(III)-Sulfat) Berliner Braun gebildet.



Anschließend wird durch die Elektrolyse an der Kathode (Minus-Pol) Berliner Blau abgeschieden [2].



Zunächst wurden die beiden Ausgangslösungen hergestellt. Hierfür wurden eine wässrige Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung (Kaliumhexacyanoferrat(III), Carl Roth, $\geq 99\%$) der Konzentration $0,1 \text{ mol/L}$ und eine wässrige Eisen(III)-sulfat-Lösung (Eisen(III)-sulfat Hydrat, Carl Roth, $\geq 80\%$) derselben Konzentration hergestellt.

Anschließend wurden die beiden Lösungen im Verhältnis 1:1 zusammengegeben, sodass Berliner Braun gebildet wurde. Nun wurden die Elektroden in die Lösungen getaucht. An der Anode befand sich eine Graphitfolie (Keratherm S900 Thermal Interface Nr. 002756276) und an der Kathode das Trägermaterial, auf das Berliner Blau abgeschieden wurde (Keratherm S900 Thermal Interface Nr. 002756276 oder FTO-/ITO-beschichtetes Glas (henanyongweixianshangmaoyouxiangongsi)). Es wurde nun bei einer angelegten Spannung von $0,3 \text{ V}$ für ein bis vier Minuten elektrolysiert.

3.2.2 Optimierung der elektrolytischen Abscheidung von Berliner Blau

Um homogene und kristalline Berliner-Blau-Schichten auf den Elektroden abzuscheiden, wurden einige Veränderungen an der Versuchsdurchführung vorgenommen. Um den Abstand der Elektroden auf 5 cm konstant zu halten, wurde ein Gefäß entworfen und mittels 3D-Druck gefertigt (Abb. 4). Die Elektroden wurden zudem nach der Elektrolyse zunächst mit destilliertem Wasser abgespült und im Wärmeschrank bei 40° C für ca. 1 h getrocknet.

3.2.3 Berechnung der Schichtdicke

Die Schichtdicke von Berliner Blau bei der verwendeten elektrolytischen Abscheidung wird über die Elektrolysezeit variiert. Die Masse des abgeschiedenen Berliner Blaus hängt jedoch von der geflossenen Ladung ab, die je nach Widerstand des Elektrodenmaterials und Dicke der Berliner-Blau-Schicht auf der Elektrode variiert. Da Berliner Blau kaum leitfähig ist [6], steigt der Widerstand der Elektrode mit zunehmender Schichtdicke. Um Schichten möglichst kontrollierter Schichtdicke auf den Elektroden aufzutragen, wurde eine Formel hergeleitet, mit der die Masse m_{BB} bzw. die Schichtdicke d des abgeschiedenen Berliner Blaus auf der Elektrode berechnet werden kann (Glg. 1 und 2). Dabei gilt: Elementarladung e , Teilchenanzahl N_A in einem Mol, Fläche A der beschichteten Graphitfolie, Dichte von Berliner Blau mit $\rho_{BB} = 1,8 \frac{g}{cm^3}$ [3] und molare Masse von Berliner Blau $M_{BB} = 859,23 \frac{g}{mol}$ [3]. Da M_{BB} immer für drei Einheiten in der Gitterstruktur angegeben wird, muss in der Glg (1) der Faktor $\frac{1}{3}$ eingefügt werden.

$$m_{BB} \approx \frac{\int_0^t I(t) dt}{e} \cdot \frac{1}{3} \cdot \frac{M}{N_A} \quad (1)$$

Für die Schichtdicke ergibt sich dann:

$$d \approx \frac{m_{BB}}{A \cdot \rho_{BB}} \approx \frac{\int_0^t I(t) dt}{e} \cdot \frac{1}{3} \cdot \frac{M}{N_A} \cdot \frac{1}{A \cdot \rho_{BB}} \quad (2)$$

3.2.4 Spontane Abscheidung von Berliner Blau

Wird eine Graphitfolie als Trägermaterial verwendet, kann zudem die spontane Abscheidung von Berliner Blau als Beschichtungsverfahren genutzt werden. Dabei wird die Graphitfolie in eine Berliner-Braun-Lösung gehalten, sodass ohne das Anlegen einer Spannung Berliner Blau abgeschieden wird.

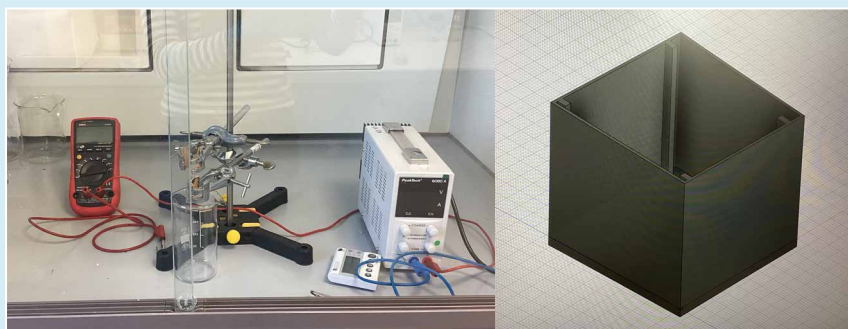


Abb. 4: Elektrolyse Aufbau nach der Literatur (links) und Gefäß zur Konstanthaltung des Elektrodenabstands (rechts)

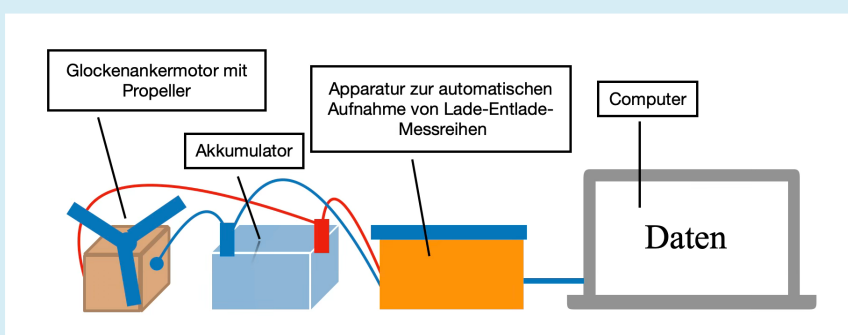
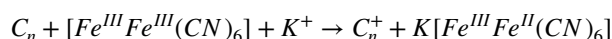


Abb. 5: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus der Lade-Entlade-Messreihen mit automatisierter Messapparatur



4. Durchführung der Versuche

4.1 Automatisierung der Messdatenerfassung

Zur Vereinfachung der Versuche wurde ein System gebaut (siehe Abb. 5), das die Lade-Entlade-Messungen mit einem Mikrocontroller automatisiert durchführt. Hierfür wurden ein Arduino Uno und mehrere Relais verwendet (Schaltplan in Abb. 6). Die Relais schalten die beiden Stromkreise (Ladestromkreis und Entladestromkreis) auf und zu. Die Ladezeit kann im Programm variiert werden.

Beim Entladen des Akkumulators wird die Zeit gemessen, die der immer gleiche Verbraucher, ein Glockenankermotor mit Propeller (Glockenanker Wundermotor, Lemo-Solar, Anlaufspannung 0,08 V, Nr. LE2201) läuft. Messungen ergaben, dass der Motor einen konstanten Strom von 2,3 mA aufnimmt. Daher ist davon auszugehen, dass die aufgenommenen Messwerte vergleichbar sind. Im Folgenden wird die Entladezeit als teilweise repräsentativ für die Kapazität betrachtet, da eine Messung der Kapazität mit den gegebenen technischen Bedingungen nicht möglich war.

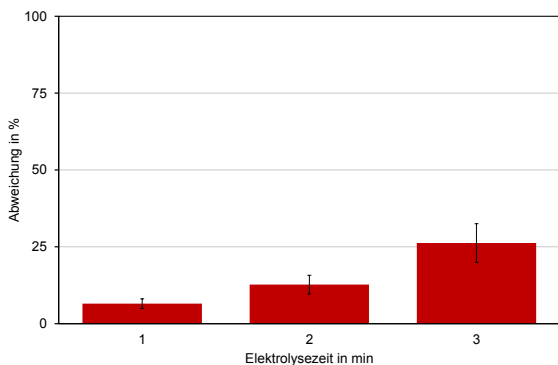


Abb. 8: Mittlere prozentuale Abweichung der mit der Glg. (1) berechneten Masse von der tatsächlich abgeschiedenen Masse an Berliner Blau

Da sich die Elektrolyse der Berliner-Braun-Lösung als das optimale Verfahren für die Beschichtung der Trägermaterialien erwiesen hat, wurden alle weiteren Beschichtungen mit diesem Verfahren durchgeführt.

5.1.2 Dauer der Beschichtung

Durch die Dauer der Beschichtung wird die Schichtdicke des Berliner Blaus auf der Elektrode eingestellt. Eine Beschichtungszeit von unter 30 s führt beim Einsatz einer Graphitfolie als Trägermaterial zu einer Schichtdicke von kleiner als 1,5 μm , eine Beschichtungszeit von 1 bis 4 min führt zu einer Schichtdicke von 1,5 μm bis 4 μm . Bei hohen Beschichtungszeiten von über 5 bis 10 min wird die Schichtdicke größer als 5 μm . Abb. 9 zeigt, dass die Beschichtungszeit bei 1 bis 4 min bei gleicher Ladezeit keine Auswirkungen auf die Entladezeit

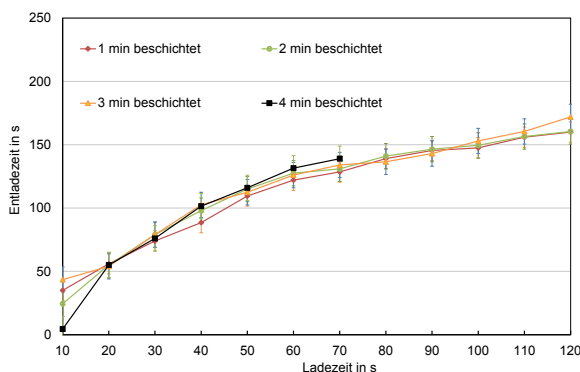


Abb. 9: Mittlere Entladezeiten eines Berliner-Blau-Zink-Akkumulators unter Last bei unterschiedlichen Beschichtungszeiten (Trägermaterial: Graphitfolie, Beschichtungsverfahren: Elektrolyse, Separator: Cellulosemembran, Konzentration der Kaliumnitratlösung: 1 mol/L, Konzentration der Zinksulfatlösung: 0,01 mol/L)

hat. Bei höheren Beschichtungszeiten (ab 10 min) ist der Widerstand der Schicht sehr hoch und die Schicht reagiert nicht mehr vollständig redoxreversibel.

5.1.3 Separatormaterialien

Nachdem zunächst davon ausgegangen wurde, dass die beiden Halbzellen des Berliner-Blau-Zink-Akkumulators eine Trennmembran benötigen, wurden verschiedene Separatormaterialien untersucht. Wird eine Separatormembran verwendet, eignet sich eine Polyethersulfonmembran (PES-Membran) am besten, da sie den geringsten Widerstand aufweist. Es konnte ebenfalls gezeigt werden, dass der Akkumulator auch ohne Trennmembran funktioniert, ohne dass ein Einfluss auf die Zellspannung oder Nebenreaktionen an den Elektroden festgestellt wurden. Wird kein Separator verwendet, steigert dies die Entladezeit bei konstanter Ladezeit deutlich (siehe Abb. 10).

5.1.4 Trägermaterial

Die untersuchten Trägermaterialien (Graphitfolie, Indiumzinnoxidglas (ITO), Fluorzinnoxidglas (FTO), Graphitstab und aus leitfähigem Filament gefertigte 3D-Druck-Elektrode) wurden alle bei gleicher Beschichtungszeit beschichtet. Dies führt jedoch zu unterschiedlichen Schichtdicken, da bei Materialien mit höherem Widerstand bei gleicher Elektrolysezeit weniger Berliner Blau abgeschieden wird. Aussagekräftiger wäre hier ein Vergleich von Trägermaterialien mit der gleichen Schichtdicke. Dies bedürfte jedoch den Bau eines aufwendigen technischen Systems, der in diesem Projekt aus Zeitgründen nicht umgesetzt werden konnte.

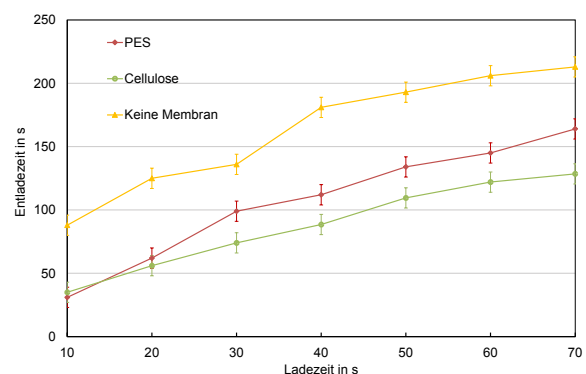


Abb. 10: Mittlere Entladezeiten eines Berliner-Blau-Zink-Akkumulators unter Last mit verschiedenen Ionenaustauschmembranen (Trägermaterial: Graphitfolie, Beschichtungszeit: 2 min, Beschichtungsverfahren: Elektrolyse, Konzentration der Kaliumnitratlösung: 1 mol/L, Konzentration der Zinksulfatlösung: 0,01 mol/L)

Abb. 11 zeigt, dass sich eine Graphitfolie unter den genannten Bedingungen am besten als Trägermaterial eignet, da hier die höchsten Entladezeiten erreicht wurden. Die in der Literatur [2] verwendeten, leitfähig beschichteten Gläser weisen einen deutlich höheren Widerstand auf und mindern deshalb die Kapazität des Akkumulators. Allerdings sind sie im Gegensatz zu Graphit transparent, was die Bestimmung des Ladestands anhand der Färbung der Elektrode vereinfacht. Zudem treten keine Nebenreaktion wie die spontane Abscheidung von Berliner Blau an der Oberfläche auf. Die selbstgefertigte 3-D-Druck-Elektrode aus leitfähigem Filament eignet sich nicht als Trägermaterial, da hier der Widerstand zu hoch ist.

5.1.5 Konzentration der Elektrolyte

Es wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt. Abb. 12 zeigt die Ergebnisse für Akkumulatoren mit konstanter Konzentration der Zinksulfatlösung (0,01 mol/L) und Variation der Konzentration der Kaliumnitratlösung (0,1 und 1 mol/L). Im Grundaufbau des Akkumulators wird eine Kaliumnitratlösung der Konzentration 1 mol/L verwendet. Die Versuche bestätigten, dass dies die optimale Konzentration für den Elektrolyt ist, da die Leitfähigkeit der Lösung hoch ist (Abb. 12). Bei Elektrolytkonzentrationen unter 0,1 mol/L wurde kein sichtbarer Entladeprozess mehr beobachtet, was vermutlich auf die sehr geringe Leitfähigkeit der Lösung durch die geringe Konzentration an Ladungsträgern zurückzuführen ist.

Bei den Versuchen in Abb. 13 wurde die Konzentration der Kaliumnitratlösung konstant gehalten (1 mol/L) und die Konzentration der Zinksulfatlösung variiert. Die im Grundaufbau verwendete wässrige Zinksulfatlösung der Konzentration 0,01 mol/L ist offensichtlich nicht optimal. Eine höhere

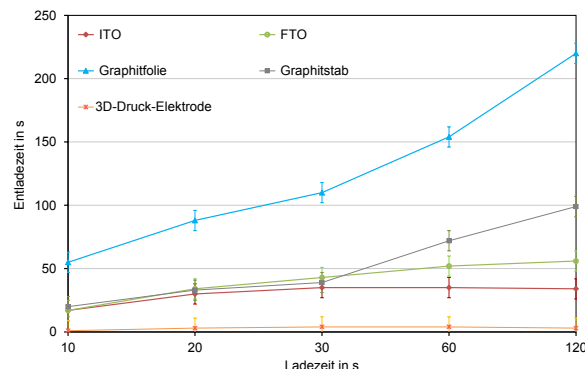


Abb. 11: Mittlere Entladezeiten eines Berliner-Blau-Zink-Akkumulators unter Last bei unterschiedlichen Trägermaterialien (Beschichtungszeit: 2 min, Beschichtungsverfahren: Elektrolyse, Separator: Cellulosemembran, Konzentration der Kaliumnitratlösung: 1 mol/L, Konzentration der Zinksulfatlösung: 0,01 mol/L)

Konzentration von 0,1 mol/L oder 1 mol/L führt zu höheren Entladezeiten bei konstanten Ladezeiten. Dies ist auf eine steigende Leitfähigkeit der Lösung zurückzuführen.

5.2 Untersuchung des optimierten Berliner-Blau-Zink-Akkumulators

Auf Grund der Ergebnisse in 5.1 wurde ein Berliner-Blau-Zink-Akkumulator mit optimalen Parametern gebaut. Dieser optimierte Akkumulator besteht aus einer Zinkelektrode und einer Graphitfolie, auf die mit der Elektrolyse von Berliner Braun 2 Minuten Berliner Blau abgeschieden wurde. Als Elektrolyte wurden eine 1 molare Kaliumnitratlösung und

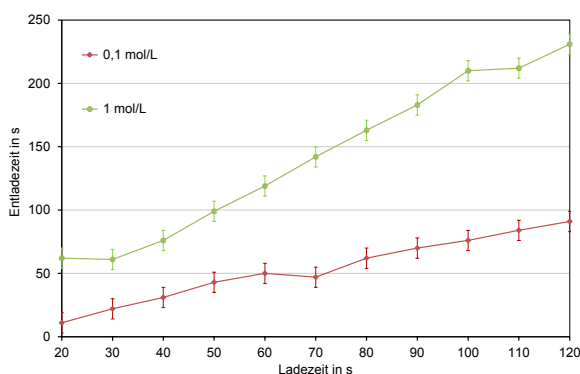


Abb. 12: Mittlere Entladezeiten eines Berliner-Blau-Zink-Akkumulators unter Last bei verschiedenen Kaliumnitratkonzentrationen (Trägermaterial: Graphitfolie, Beschichtungszeit: 2 min, Beschichtungsverfahren: Elektrolyse, Separator: Cellulosemembran, Konzentration der Zinksulfatlösung: 0,01 mol/L)

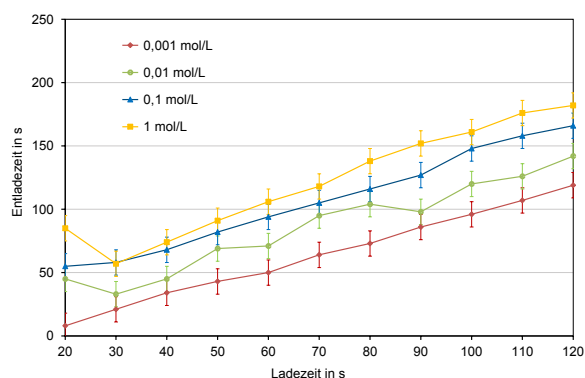


Abb. 13: Mittlere Entladezeiten eines Berliner-Blau-Zink-Akkumulators unter Last bei verschiedenen Zinksulfatkonzentrationen (Trägermaterial: Graphitfolie, Beschichtungszeit: 2 min, Beschichtungsverfahren: Elektrolyse, Separator: Cellulosemembran, Konzentration der Kaliumnitratlösung: 1 mol/L)

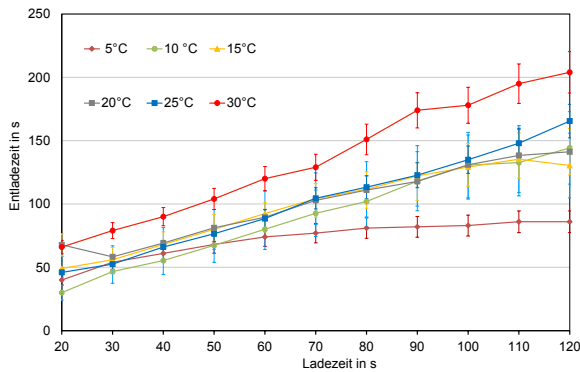


Abb. 14: Temperaturabhängigkeit der Entladezeit des optimierten Berliner-Blau-Zink-Akkumulators (Trägermaterial: Graphitfolie, Beschichtungszeit: 2 min, Beschichtungsverfahren: Elektrolyse, Separator: Cellulosemembran, Konzentration der Kaliumnitratlösung: 1 mol/L, Konzentration der Zinksulfatlösung: 0,01 mol/L)

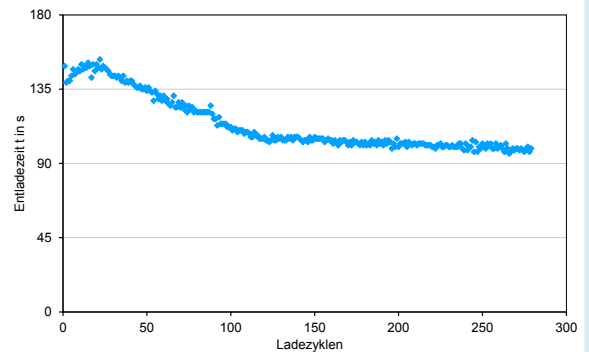


Abb. 15: Ladezyklenstabilität des optimierten Berliner-Blau-Zink-Akkumulators bei 20 °C (Trägermaterial: Graphitfolie, Beschichtungszeit: 2 min, Beschichtungsverfahren: Elektrolyse, Separator: Cellulosemembran, Konzentration der Kaliumnitratlösung: 1 mol/L, Konzentration der Zinksulfatlösung: 0,01 mol/L)

eine 0,01 molare Zinksulfatlösung gewählt, der Separator war eine Polyethersulfonmembran (PES-Membran).

Dieser Akkumulator wurde auf Temperaturabhängigkeit und Ladezyklenstabilität untersucht. Dafür wurde der Versuchsaufbau mit automatischer Messapparatur im Temperaturschrank aufgebaut und die Temperatur im Elektrolyten mit einem Thermometer gemessen. Um die Ladezyklenstabilität zu bestimmen, wurden mit der automatisierten Messapparatur anschließend 300 Ladezyklen aufgenommen. Pro Ladezyklus wurde 60 s geladen.

Abb. 14 zeigt, dass eine niedrigere Temperatur zu einer Min-

derung der Entladezeit führt, eine höhere Temperatur zu einer höheren Entladezeit. Im Bereich von 15 °C und 25 °C waren die Unterschiede zur Raumtemperatur (20 °C) nur geringfügig.

Die Messungen zur Ladezyklenstabilität (Abb. 15) ergaben, dass die Entladezeit des Berliner Blau-Zink-Akkumulators über 300 Ladezyklen um 30 Prozent sinkt. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass die Entladezeit bereits in den ersten 100 Ladezyklen stark absinkt, anschließend aber über 200 Ladezyklen nahezu konstant bleibt und nur um etwa 5 Prozent sinkt. Der starke Abfall der Kapazität zu Beginn ist vermutlich durch den Ausfall von schwer löslichem Zinkoxid zu erklären, der in der Zelle beobachtet wurde.

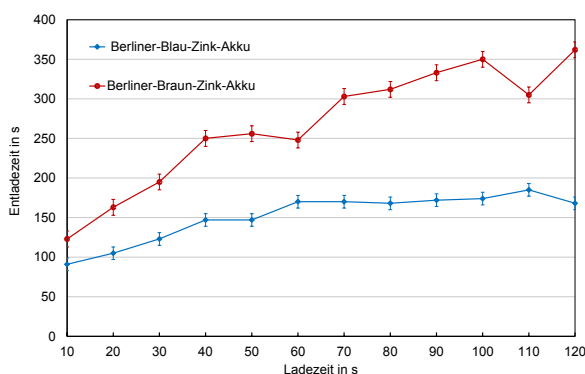


Abb. 16: Vergleich der Entladezeiten eines Berliner-Blau-Zink- und eines Berliner-Braun-Zink-Akkumulators (Trägermaterial: Graphitfolie, Beschichtungszeit: 2 min, Beschichtungsverfahren: Elektrolyse, Separator: Cellulosemembran, Konzentration der Kaliumnitratlösung: 1 mol/L, Konzentration der Zinksulfatlösung: 0,01 mol/L)

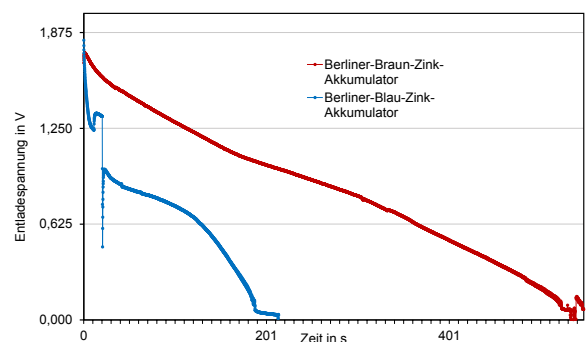


Abb. 17: Vergleich der Entlade-Spannungskurven des Berliner-Blau-Zink- und Berliner-Braun-Zink-Akkumulators (Trägermaterial: Graphitfolie, Beschichtungszeit: 2 min, Beschichtungsverfahren: Elektrolyse, Separator: Cellulosemembran, Konzentration der Kaliumnitratlösung: 1 mol/L, Konzentration der Zinksulfatlösung: 0,01 mol/L)

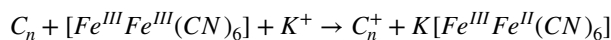
5.3 Berliner-Braun-Zink-Akkumulator

Abb. 16 zeigt, dass bei gleicher Ladezeit die Entladezeit des Berliner-Braun-Zink-Akkumulators deutlich höher ist als die des Berliner-Blau-Zink-Akkumulators. Der Vergleich der Spannungen während des Entladens zeigt, dass der Berliner-Braun-Zink-Akkumulator hier ebenfalls besser abschneidet (Abb. 17), und auch die Leerlaufspannung ist höher (Abb. 18).

6. Ergebnisdiskussion

6.1 Trägermaterial

Als optimales Trägermaterial stellte sich eine Graphitfolie heraus. Die in der Literatur [2] verwendeten leitfähigen ITO- bzw. FTO-Gläser wiesen einen sehr hohen Widerstand im Vergleich zur Graphitfolie auf. Der hohe Widerstand der Gläser wirkte sich negativ auf die Kapazität des Akkumulators und die Masse des abgeschiedenen Berliner Blaus bei konstanter Beschichtungszeit aus. Zudem sind die Graphitfolien im Vergleich zu den Gläsern deutlich günstiger. An der Graphitfolie kommt es jedoch im Gegensatz zu anderen Materialien zu einer spontanen Abscheidung von Berliner Blau an der Oberfläche.



Zudem entstehen schon bei minimaler Verformung der Graphitfolie kleine Mikrorisse in der Folie. Videoaufnahmen der Elektrode zeigen, dass das Berliner Blau, das an diesen Rissen sitzt, nicht mehr an der Reaktion teilnimmt. Diese Risse stellen somit ein großes Problem dar, weil sie dazu führen, dass ein immer geringerer Anteil der Elektrode reversibel reagiert (Abb. 19). Deshalb müssen die Elektroden mit Sorgfalt behandelt werden. Allerdings ist während des Zusammenbaus des Akkumulators (Transport, Zuschneiden der Elektroden) ein leichtes Biegen nicht vermeidbar. Deshalb sind hier andere, auf Kohlenstoff basierende, Trägermaterialien vermutlich besser geeignet, um den Akkumulator bezüglich Langlebigkeit und Kapazität zu optimieren.

Metallelektroden als Trägermaterial wurden im Akkumulator nicht untersucht, obwohl diese einen geringeren Widerstand als Graphit aufweisen. Im Rahmen der Beschichtungsversuche wurden ein Silberblech und ein Eisenblech mit Berliner Blau beschichtet. Hierbei führte jedoch, besonders bei Eisen, die sehr starke spontane Abscheidung dazu, dass die Schichtdicke des Berliner Blau schon nach wenigen Sekunden zu hoch wurde, als das eine Verwendung im Akkumulator sinnvoll gewesen wäre.

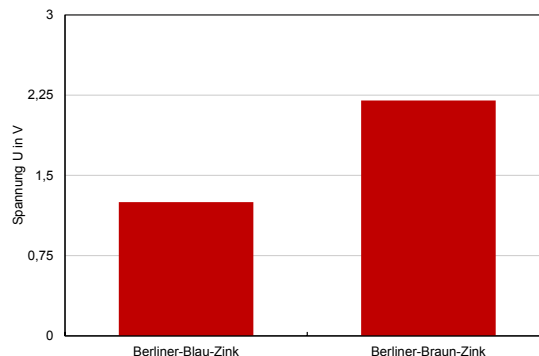


Abb. 18: Vergleich der Leerlaufspannung des Berliner-Blau-Zink-Akkus und des Berliner-Braun-Zink-Akkus

6.2 Beschichtung der Elektroden

Allgemein gibt es viele Methoden zur Synthese von Berliner Blau, die teils sehr fehlstellenarmes und kristallines Berliner Blau ergeben [9]. Da das Berliner Blau in diesem Projekt in einer Schicht auf einer Elektrode abgeschieden werden sollte, und die Verwendung von Methoden, wie den Single-Source-Verfahren, bei denen es zu einer Entstehung von Blausäure (HCN) kommt [5], ausgeschlossen war, waren die Möglichkeiten zur Wahl des Syntheseverfahrens stark eingeschränkt.

Mit der Elektrolyse konnte jedoch eine Methode verwendet werden, die mit wässrigen Lösungen, bei Raumtemperatur und ohne die zusätzliche Zugabe starker Säuren durchgeführt werden kann. Ein weiterer Vorteil des Verfahrens ist, dass keine zusätzlichen Bindemittel oder Zusätze zum Auftragen einer Schicht benötigt werden. Die Ergebnisse deuten zudem darauf hin, dass die abgeschiedenen Schichten homogen und kristallin sind und wenige Fehlstellen aufweisen. Für die Funktion des Akkumulators ist die vollständige Redox-Reversibilität der Berliner-Blau-Schicht entscheidend.

Eine weitere Methode war die spontane Abscheidung von Berliner Blau an Graphitelektroden. Die spontane Abscheidung wirkt sich negativ auf die Kapazität aus, da die abgeschiedenen Schichten deutlich ungleichmäßiger und weniger homogen sind sowie vermutlich mehr Fehlstellen enthalten. Amorphe Bereiche sind ebenfalls nicht auszu schließen.

Außerdem führt die spontane Abscheidung, die auch bei der Elektrolyse auftritt, zu Ungenauigkeiten bei der Berechnung der Schichtdicke, da nur die geflossene Ladung berücksichtigt wird. Um die spontane Abscheidung zu minimieren, wurden die Elektroden nur während der eigentlichen Elektrolyse in die Berliner-Braun-Lösung getaucht und nach der Elektrolyse umgehend aus der Lösung genommen. Die Elektroden wurden zudem immer vor und nach der Elektrolyse gewogen, um

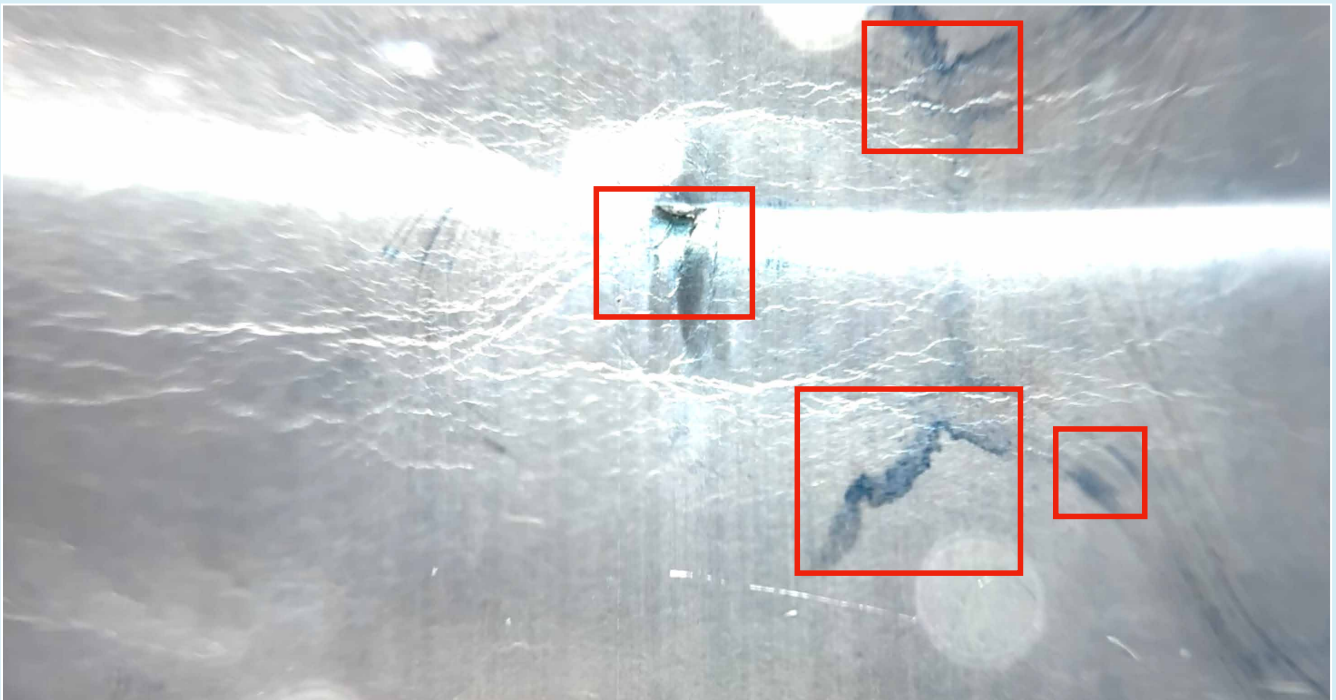


Abb. 19: An Rissen in der Graphitfolie reagiert das Berliner Blau nicht reversibel



große Abweichungen durch diese Art der Abscheidung von der berechneten Schichtdicke ausschließen zu können. Allgemein empfiehlt es sich, die Elektroden (Kathode sowie Anode) nur möglichst kurz in der Lösung zu belassen.

6.3 Fehlerbetrachtung

Messfehler konnten durch die Entwicklung eines automatisierten Systems zur Versuchsdurchführung verringert werden. Bevor dieses System entwickelt wurde, wurden die Lade-Entlade-Messreihen manuell durchgeführt, was zu größeren Messunsicherheiten führte. Dies betrifft die Messreihen zur Bestimmung des optimalen Trägermaterials, der optimalen Beschichtungsmethode und der optimalen Beschichtungszeit. Diese Unsicherheiten wurden insbesondere durch das manuelle Umstecken der Kabel und die damit verbundenen Rückreaktionen, wenn keine Spannung anliegt, und das manuelle Starten der Stoppuhr verursacht. Die Auswirkungen der Messfehler wurden durch mehrmaliges Wiederholen aller Versuche und Bilden von Mittelwerten minimiert. Bei dem verwendeten Netzgerät kommt es zu einer standardmäßigen Abweichung nach Herstellerangabe von 1 mV, im automatisierten System ist diese Abweichung auf Grund der Herunterregelung mit Widerständen höher.

Bei der elektrolytischen Herstellung der Elektroden führte die zusätzlich zur elektrolytischen Abscheidung ablaufende spontane Abscheidung von Berliner Blau zu einem geringen Anteil an spontan abgeschiedenem Berliner Blau und Unsicherheiten bei der Berechnung der Schichtdicke. Die Schicht-

dicke auf den Elektroden durch Regelung der Ladungsmenge präzise einzustellen, war in diesem Projekt technisch nicht möglich. Durch die Berechnung der abgeschiedenen Schichtdicke an Berliner Blau konnten diese jedoch genauer kontrolliert und benötigte Elektrolysezeiten für die gewünschte Schichtdicke besser eingeschätzt werden. Die daraus resultierenden Unterschiede sind für die Messungen jedoch nur von untergeordneter Bedeutung, da nicht die maximale Kapazität der Elektroden, sondern die Entladezeit bei konstanter Ladezeit gemessen wird. Dadurch fallen Schwankungen in der Schichtdicke weniger ins Gewicht.

Die Entladezeit wurde in allen Messreihen mit einem angeschlossenen Verbraucher (Glockenankermotor mit Propeller) bestimmt. Es wurde immer derselbe Verbraucher verwendet, der stets mit einer Stromstärke von 2,3 mA lief. Dies wurde durch Messungen kontrolliert. Aus diesem Grund ist davon auszugehen, dass die Entladezeit als repräsentativ für die gespeicherte Ladung betrachtet werden kann.

7. Zusammenfassung

In dieser Arbeit konnte die Kapazität des bislang in der Literatur bekannten [2] Berliner-Blau-Zink-Akkumulators durch die Variation verschiedener Parameter deutlich gesteigert werden. Der Akkumulator, der die höchste Kapazität aufweist, besteht aus einer Graphitfolie als Trägermaterial, auf der mittels Elektrolyse einer Berliner-Braun-Lösung eine Schicht Berliner Blau mit einer Dicke von 3 μm bis 5 μm abgeschieden wurde. Die Elektrolyte weisen eine Konzentration

von 1 mol/L auf und werden durch eine Polyethersulfonmembran getrennt, wobei diese für einen funktionsfähigen Akkumulator nicht zwingend benötigt wird.

Durch das Auftragen dünner, kristalliner Schichten konnte eine Reversibilität der Oxidation von Berliner Weiß über Berliner Blau zu Berliner Braun auf der Elektrode gewährleistet werden, was den Einsatz von Berliner Braun in diesem Akkumulatorsystem möglich macht. Beim Einsatz von Berliner Braun in einem Akkumulator mit Zinkelektrode (Berliner-Braun-Zink-Akkumulator) konnte die Spannung und Kapazität im Vergleich zum Berliner-Blau-Zink-Akkumulator deutlich gesteigert werden.

Allgemein sind Akkumulatoren, die Berliner Blau und seine Redoxderivate als Elektrodenmaterial nutzen, eine im Vergleich zu herkömmlichen Lithium-Ionen-Akkumulatoren nachhaltigere, vielversprechende, sichere und skalierbare Technologie, die perspektivisch zur Energiewende beitragen kann.

Danksagungen

Ich bedanke mich bei allen, die mich in meinem Jugendforscht-Projekt unterstützt haben

Besonders möchte ich mich bei Claas Rittweger bedanken, der das Projekt über die gesamte Projektdauer betreute. Claas Rittweger erklärte mir chemische Hintergründe und beantwortete immer alle Fragen, die ich hatte. Die vielen Diskussionen über das Projekt waren für mich besonders hilfreich, genau wie die Unterstützung und Rückmeldung bei der Erstellung von schriftlichen Arbeiten, Postern, der Präsentation und der Planung und Durchführung von Versuchen.

Bei Sandra Rüdlin möchte ich mich für die Betreuung der Versuche bedanken, in dem sie mich durch Hinweise und Rückmeldungen zu Versuchsplanung und Durchführung unterstützte. Besonders bei Fragen zur Durchführung, Aussagekraft und Optimierung von Versuchen konnte ich mich jederzeit an Sandra Rüdlin wenden. Des Weiteren unterstützte sie mich durch die Korrektur der schriftlichen Arbeit und viele Hinweise zum Vortrag. Dr. Stephan Elge danke ich für das Korrekturlesen und die vielen Rückmeldungen zu der schriftlichen Arbeit für Jugend forscht und die Vorträge.

Für die Hinweise bei der Programmierung und Rückmeldung zur schriftlichen Arbeit und Vortrag bedanke ich mich bei Ersin Kurun. Nils Schmedes danke ich für die Unterstützung beim 3D-Drucken, besonders für die Durchführung der STL-Drucke.

Das Projekt wurde in den Räumlichkeiten des Schülerforschungszentrums Xenoplex in Gengenbach durchgeführt. Alle Materialien, Geräte und das Labor wurden vom Schülerforschungszentrum Xenoplex und dem Marta-Schanzenbach-Gymnasium Gengenbach zur Verfügung gestellt.

Literatur

- [1] Baoqi Wang et al., „Prussian blue analogs for rechargeable batteries.“ in „iscience“, Ausgabe 3, 2018, S.110–133
- [2] Corinna Wagner, Prof. Dr. Marco Oetken: „Berliner Blau- ein elektrochromes Material mit vielen Facetten“ in Chemie Konkret, Ausgabe 3, 2016, Seite 111–119
- [3] Wikipedia: „Berliner Blau“ https://de.wikipedia.org/wiki/Berliner_Blau, letzter Aufruf: 26.07.2025, 17:45
- [4] Sreekantha Babu Jonnalagadda und R.K. Adhikamsetty „Kinetics and mechanism of prussian blue formation“ in „Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia“, Ausgabe 1, 2009, S.47-54
- [5] Alexander Kraft: „Berliner Blau im 21. Jahrhundert- Entwicklungstrends und moderne Anwendungen“ in „Chemie in unserer Zeit“, Heft 2, 2022, S. 110
- [6] Daniel Pajeroski et al., „Electronic conductivity in Berlin green and Prussian blue“, in „Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics“, Nr. 15 2011, S.153202
- [7] Dr. Holger Fleischer, „Fokus Chemie Baden-Württemberg Kursstufe“ 1. Auflage, Berlin, Cornelsen, 2020, S.265
- [8] Benoosh Bornamehr et al., „Prussian Blue and its analogues as functional template materials: control of derived structure compositions and morphologies“, in „Journal of materials chemistry“, Ausgabe 20 2023, S.10473-10492
- [9] Kingo Itaya, Isamu Uchida, Vernon D. Neff: „Electrochemistry of Polynuclear Transition Metal Cyanides: Prussian Blue and Its Analogues“ in Accounts of Chemical Research, Vol. 19, No. 6, 1986, S. 162–168.
- [10] Michael Pohlitz: „Herstellung und Charakterisierung von dünnen Schichten auf Basis von Berliner Blau und Berliner Blau analoger Verbindungen“, Masterthesis . Westsächsische Hochschule Zwickau, 2022.
- [11] Arkadiy Simonov et al. „Hidden diversity of vacancy networks in Prussian Blue analogues“ in „Nature“ Ausgabe 578.7794, 2020, S. 256–260
- [12] Franziska Simone Hegne, Ramón Galán-Mascarós José und Nuria Lopez.: „A database of the structural and electronic properties of Prussian blue, Prussian white, and Berlin green compounds through density functional theory.“ In „Inorganic chemistry“ 2016, S.12851–12862.
- [13] Wikipedia: „Berliner Blau“ https://de.wikipedia.org/wiki/Berliner_Blau#/media/Datei:Prussian_Blue.svg letzter Aufruf: 11.04.2026, 11:00 Uhr

Als Schüler*in wissenschaftlich publizieren

Wie auch 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?

Für die Autor*innen fallen keinerlei Veröffentlichungsgebühren (*page charges*) an. Alle Kosten z. B. für Redaktion, Lektorat, Layout, Website und App tragen Verlag und Sponsoren. Verlag ist die Physikalisch-Technische Bundesanstalt PTB, die das Projekt seit Gründung begleitet.

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.

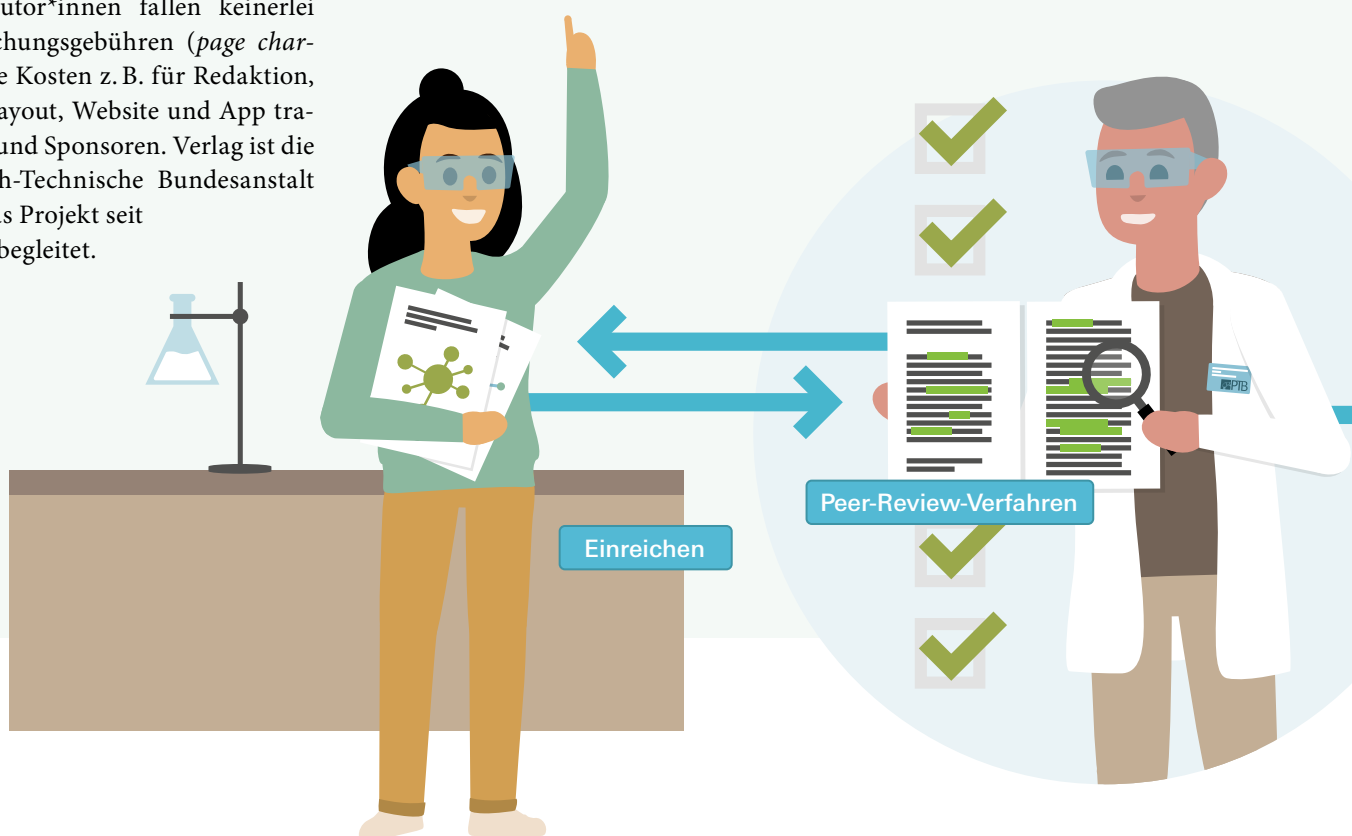


Hast du Fragen? In den FAQs auf der Seite „Für Autor*innen“ findest du Antworten.

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 zitiertfähige 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@verlag-jungewissenschaft.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 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 JuWi-Papers haben so sehr früh einen bedeutenden Teil wissenschaftlichen Publizierens erlernt, noch bevor sie an die Hochschule gehen.

Impressum

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@verlag-jungewissenschaft.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 / 302 99 04



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)



