

# Adhäsionsverhalten von wässrigen Nafion-Lösungen an dispersen Phasengrenzen

Anne Schulz

Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 434

ISBN 978-3-95806-354-9





Forschungszentrum Jülich GmbH  
Institut für Energie- und Klimaforschung  
Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-3)

# **Adhäsionsverhalten von wässrigen Nafion-Lösungen an dispersen Phasengrenzen**

Anne Schulz

Schriften des Forschungszentrums Jülich  
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 434

---

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-354-9

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.  
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der  
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten  
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber  
und Vertrieb:           Forschungszentrum Jülich GmbH  
                              Zentralbibliothek, Verlag  
                              52425 Jülich  
                              Tel.: +49 2461 61-5368  
                              Fax: +49 2461 61-6103  
                              zb-publikation@fz-juelich.de  
                              www.fz-juelich.de/zb

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck:                    Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright:              Forschungszentrum Jülich 2018

Schriften des Forschungszentrums Jülich  
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 434

D 82 (Diss., RWTH Aachen University, 2018)

ISSN 1866-1793  
ISBN 978-3-95806-354-9

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER)  
unter [www.fz-juelich.de/zb/openaccess](http://www.fz-juelich.de/zb/openaccess).



This is an Open Access publication distributed under the terms of the [Creative Commons Attribution License 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

# Adhäsionsverhalten von wässrigen Nafion-Lösungen an dispersen Phasengrenzen

von Anne Schulz

## Kurzfassung:

Eine Schlüsselkomponente von Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen und -Elektrolyseuren ist die Membran-Elektroden-Einheit (MEA). Ein Bestandteil der MEA ist die poröse Katalysatorschicht, deren kontrollierte Herstellung bis heute eine Herausforderung ist. Im Rahmen dieser Arbeit wird dem Adhäsionsverhalten wässriger/alkoholischer Nafion-Lösungen an verschiedenen dispersen Phasengrenzen nachgegangen. Dieses Verhalten ist ein wichtiger Schlüssel zum Verständnis eines kontrollierten Beschichtungsprozesses in der MEA-Herstellungsprozesskette.

Neben den Substraten PTFE, ETFE, Polystyrol und Paraffin werden zwei Konzentrationsreihen (Wasser/2-Methyl-2-Butanol und Wasser/Nafion/2-Methyl-2-Butanol) untersucht, bei denen ausschließlich der Alkoholanteil variiert wird. Zur Analyse des Adhäsionsverhaltens werden die Oberflächenenergien der Substrate sowie die Oberflächenspannungen der Lösungen bestimmt und das Phasengrenzverhalten zwischen Substrat und Lösung charakterisiert. Verwendete Methoden sind unter anderem die Wilhelmy-Methode, die Blasendrucktensiometrie und die Tropfenkonturanalyse (hängender und liegender Tropfen). Mithilfe dieser Methoden werden sowohl das statische als auch das dynamische Verhalten der Oberflächenspannungen und der Kontaktwinkel untersucht. Die Bestimmung der Oberflächenenergien erfolgte nach Owens-Wendt.

Anhand der Messergebnisse wird gezeigt, dass bei einer Lösungsmittelzusammensetzung von Wasser/2-Methyl-2-Butanol<sub>10,2wt%</sub> und Wasser/Nafion<sub>5,5wt%</sub>/2-Methyl-2-Butanol<sub>10,2wt%</sub> keine Unterscheidung der Lösungen mithilfe der Oberflächenspannungsmessungen möglich ist. Selbst die Kontaktwinkel zwischen beiden Lösungen auf denselben Substraten unterschieden sich im Rahmen der Messunsicherheiten nicht. Bei der Bestimmung des Rückzugswinkels wird deutlich, dass beide Lösungen auf Paraffin kein permanentes Adhäsionsverhalten zeigen. Aufgrund der niedrigen Oberflächenenergie von Paraffin ist dieses Ergebnis zu erwarten. Auf dem Substrat Polystyrol haften beide Lösungen, was durch die hohe Oberflächenenergie von Polystyrol zu erklären ist. Auf den Substraten PTFE und ETFE, die eine noch niedrigere Oberflächenenergie als Paraffin aufweisen haftet Wasser/2-Methyl-2-Butanol<sub>10,2wt%</sub> erwartungsgemäß nicht; dahingehend ist ein permanentes Adhäsionsverhalten der Wasser/Nafion<sub>5,5wt%</sub>/2-Methyl-2-Butanol<sub>10,2wt%</sub>-Lösung auf PTFE und ETFE zu beobachten. Aufgrund dieses deutlichen Unterschiedes im Adhäsionsverhalten auf PTFE und ETFE, trotz der gleichen Oberflächenspannungen der Lösungen (im Rahmen der Unsicherheiten) und dem nicht Haften auf Paraffin, handelt es sich um eine stoffspezifische Haftung, die nicht allein auf die Oberflächenspannung und Oberflächenenergie zurückzuführen ist.



# Adhesion Behavior of Water-Based Nafion Solution at Dispersive Phase Boundaries

by Anne Schulz

Abstract:

A key component of polymer electrolyte membrane fuel cells and electrolyzers is the membrane electrode assembly (MEA). One component of the MEA is the porous catalyst layer. To this date it remains a challenge to produce the catalyst coating in a controlled manufacturing process chain. In this study, the adhesion behavior of water/alcohol based Nafion solutions at different dispersive phase boundaries will be investigated. This behavior is an important key to understanding and controlling the coating process in the MEA manufacturing process chain.

In addition to studying the substrates PTFE, ETFE, polystyrene and paraffin, two concentration series (water/2-methyl-2-butanol and water/Nafion/2-methyl-2-butanol) are investigated in which only the alcohol component is varied. To analyze the adhesion behavior, the free surface energy of the substrates and the surface tension of the solutions are determined and the phase boundary behavior between substrate and solution is characterized. The methods used include the Wilhelmy-method, the bubble pressure tensiometer and the drop shape analysis (pendent drop and sessile drop). These methods examine the static and dynamic behavior of surface tension and contact angle. The free surface energies are determined according to Owens-Wendt.

The results show that the solutions of water/2-methyl-2-butanol<sub>10.2wt%</sub> and water/Nafion<sub>5.5wt%</sub>/2-methyl-2-butanol<sub>10.2wt%</sub> cannot be distinguished by surface tension measurements. Furthermore, the contact angle between the two solutions on the same substrates is the same within the measurement uncertainty. When determining the receding angle it becomes clear that both solutions on paraffin show no permanent adhesion behavior. Due to the low surface energy of paraffin, this result is expected. Both solutions adhere to the substrate polystyrene, which can be explained by the high surface energy of polystyrene. On the substrates PTFE and ETFE, which have even lower surface energy than paraffin, water/2-methyl-2-butanol<sub>10.2wt%</sub> does not adhere; however, a permanent adhesion behavior of water/Nafion<sub>5.5wt%</sub>/2-methyl-2-butanol<sub>10.2wt%</sub> solution can be observed on PTFE and ETFE.

This significant difference in adhesion behavior on PTFE and ETFE of two solutions with approximately the same surface tension is outstanding seeing as they both do not adhere to paraffin; adhesion on PTFE and ETFE must therefore involve substance-specific effects and cannot be explained by only considering surface tension and surface energy.



## Danksagung

Herzlich danke ich meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Werner Lehnert für die sehr gute Betreuung im Rahmen meiner Doktorarbeit und für die zahlreichen sowie spannenden Diskussionen. Frau Prof. Dr. Christina Roth danke ich für die freundliche Übernahme der Zweitgutachterin.

Ich danke Frau Dr. Wiebke Lücke und Herrn Dr. Marcelo Carmo für die herzliche Aufnahme in ihre Abteilung „Elektrochemie Elektrolyse“ und für die weiterführenden und hilfreichen Diskussionen. Besonders danke ich Herrn Dr. Markus Stähler für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, für das interessante Thema und die Betreuung meiner Arbeit. Frau Dr. Nicole Lühmann danke ich für die Durchführung und die kompetente Hilfe bei der Analyse der IR- und <sup>19</sup>F-NMR-Messungen. Herrn Dr. Henrich Frielinghaus danke ich für die Unterstützung bei der Durchführung der Neutronenmessungen in Garching am Messinstrument MARIA (Jülich Centre for Neutron Science, Heinz Maier-Leibnitz Zentrum) und für die Hilfe bei der Auswertung und Analyse der Messergebnisse. Ich danke dem Bayrischen Staatsministerium für Wirtschaft und Medien, Energie und Technologie für die gemeinsamen Projekte im Rahmen des Helmholtz-Instituts Erlangen-Nürnberg für Erneuerbare Energien; (IEK-11) des Forschungszentrum Jülich.

Herzlich bedanke ich mich bei der gesamten Abteilung „Elektrochemie Elektrolyse“. Ganz besonders danke ich meinen Kollegen Frau Irene Friedrich, Herrn Thomas Pütz, Herrn Philipp Roy, Frau Andrea Stähler und Herrn Fabian Scheepers für die sehr schöne Zusammenarbeit, für die fachliche Kompetenz und die anregenden Diskussionen, die sehr viel Freude bei der Arbeit bereitet haben.

Ein großes Dankeschön geht an meine Kollegen und Freunde für die schöne Zeit während meines Studiums und meiner Promotion.

Meinen besonderen Dank spreche ich meiner Familie aus, die mich auf meinem Weg liebevoll begleitet und immer unterstützt hat.



## Abkürzungsverzeichnis

### Akronyme

ATR-IR	Abgeschwächte Totalreflexion Infrarot (-Spektroskopie)
BP100	Blasendrucktensiometer / <i>Bubble Pressure Tensiometer</i>
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSA 30	Tropfenkontur Analysator / <i>Drop Shape Analyzer</i>
ETFE	Ethylen-Tetrafluorethylen
IR	Infrarot
K100	Krafttensiometer
MCT	Quecksilber-Cadmium-Tellurid (-Detektor)
MEA	Membran-Elektroden-Einheit
NMR	Kernresonanzspektroskopie
PDMS	Polydimethylsilan
PEM	Protonen-Austausch-Membran oder Polymer-Elektrolyt-Membran
PEMEL	Protonen-Austausch-Membran-Elektrolyse
PFSA	Perfluorsulfonsäure / <i>perfluorsulfonic acid</i>
PP	Polypropylen
PTFE	Polytetrafluorethylen (Teflon)
SV10	zylindrisches Glasgefäß mit einem Volumen von
SV20	zylindrisches Glasgefäß mit einem Volumen von
TBA	<i>tert</i> -Butylalkohol / 2-Methyl-2-propanol
TPA	<i>tert</i> -Pentylalkohol / 2-Methyl-2-butanol

## Formelzeichen

$\theta$	Kontaktwinkel	°
$\gamma$	Oberflächenspannung/-energie	$\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$
$\gamma^D$	Disperser Oberflächenspannungs/-energie Anteil	$\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$
$\gamma_{lv}$	Oberflächenspannung	$\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$
$\gamma^P$	Polare Oberflächenspannung/-energie Anteil	$\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$
$\gamma_{sl}$	Grenzflächenenergie	$\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$
$\gamma_{sv}$	Oberflächenenergie	$\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$
$\gamma^{nD}$	Nicht disperser Oberflächenspannungs/-energie Anteil	$\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$
	Zählschritte pro Sekunde / <i>kilo counts per second</i>	kcps





# Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis .....	i
Inhaltsverzeichnis.....	v
Abbildungsverzeichnis .....	vii
Tabellenverzeichnis .....	xi
1 Einleitung.....	1
2 Grundlagen und Stand der Technik.....	5
2.1 Herstellungsverfahren für die Membran-Elektroden-Einheit.....	5
2.2 Theorie und Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung von Flüssigkeiten und Oberflächenenergien von Festkörpern .....	7
2.2.1 Oberflächenspannung, Oberflächenenergie und Grenzflächenenergie.....	7
2.2.2 Young'sche Gleichung .....	10
2.2.3 Bestimmung der Oberflächenenergie.....	11
2.2.4 Benetzungs- und Entnetzungseffekte.....	15
2.2.5 Disperse Grenzflächen .....	20
2.2.6 Adhäsion .....	22
2.3 Wässrige und alkoholische Nafion-Lösung.....	27
3 Messmethoden .....	31
3.1 Oberflächenanalyse .....	31
3.1.1 Bestimmung der Oberflächenspannung.....	32
3.1.2 Bestimmung des Kontaktwinkels.....	37
3.1.3 Bestimmung der Grenzflächenenergie.....	39
3.1.4 Bestimmung der Oberflächenrauheit .....	40
3.2 Spektroskopische Methoden.....	40
3.3 Eigenschaften der Lösungen .....	41
3.4 Verstreich-Test .....	42
4 Experimentelles .....	43
4.1 Auswahl der Lösungen und Substrate .....	43
4.2 Verwendete Chemikalien und Substrate .....	44
4.3 Experimentelle Durchführung .....	45
4.4 Strukturelle Einordnung der Experimente.....	49
5 Experimentelle Ergebnisse.....	51
5.1 Substrat-Charakterisierung.....	51
5.1.1 Oberflächenrauheit .....	51
5.1.2 Oberflächenenergie.....	54

5.1.3	Zusammenfassung des Kapitels 5.1.....	65
5.2	Charakterisierung der Nafion-Lösung.....	67
5.2.1	Dichte und Viskosität.....	67
5.2.2	Partikelgröße.....	68
5.2.3	Leitfähigkeit.....	69
5.2.4	<sup>19</sup> F-NMR Spektroskopie.....	70
5.2.5	IR-Spektroskopie.....	71
5.2.6	Zusammenfassung des Kapitels 5.2.....	74
5.3	Bestimmung der Oberflächenspannung.....	75
5.3.1	Dynamische Messmethode.....	75
5.3.2	Statische Messmethode.....	76
5.3.3	Polare und disperse Anteile.....	78
5.3.4	Zusammenfassung des Kapitels 5.3.....	81
5.4	Charakterisierung der Phasengrenze.....	83
5.4.1	Kontaktwinkel auf verschiedenen Substraten.....	83
5.4.2	Benetzungs- und Entnetzungsversuche.....	86
5.4.3	Zusammenfassung des Kapitels 5.4.....	95
5.5	Erstellung eines Phasendiagramms.....	97
6	Diskussion.....	101
7	Zusammenfassung.....	107
8	Literaturverzeichnis.....	111
9	Anhang.....	117
9.1	Berechnung und Analyse der Unsicherheiten der Oberflächenspannung und Oberflächenenergie.....	117
9.2	Verwendete Auswertemethoden der Autoren zur Bestimmung der Oberflächenenergien unterschiedlicher Substrate.....	121
9.3	Modifikation der Messmethoden.....	122
9.4	Neutronenstreuung.....	126

# Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: a) Schematische Darstellung eines Tropfens auf einem Substrat beschrieben mithilfe der Young-Gleichung, b) Versuch den Tropfen auf dem Substrat zu verstreichen, c<sub>1</sub>) nach einer Zeit t<sub>1</sub> zieht sich die Lösung wieder zusammen, c<sub>2</sub>) der zum Film verstrichene Tropfen hält auch nach einer Zeit t<sub>2</sub> die Filmform bei. .... 2

Abbildung 2.1: Schematische Darstellung einer PEM-Brennstoffzelle und eines –Elektrolyseurs. Dargestellt sind die Komponenten Bipolarplatte, Gasdiffusionsschicht (GDL), poröse Katalysatorschicht, Polymerelektrolytmembran (PEM), die Membran-Elektroden-Einheit (MEA) und der Stromkreis. .... 5

Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Herstellungsprozesskette einer Membranelektrodeneinheit. Nach der Dispersionsherstellung erfolgt die Beschichtung auf einer Transferfolie beispielsweise mittels Rakel-Verfahren. Anschließend wird die Dispersion getrocknet und die poröse Katalysatorschicht auf eine Membran überpresst. Abschließend wird die Transferfolie abgelöst; es erfolgt der Einbau der Membran-Elektroden-Einheit in die Brennstoffzelle beziehungsweise in den Elektrolyseur. .... 6

Abbildung 2.3: A: Die Moleküle in einer flüssigen Phase richten sich hinsichtlich der Oberfläche aus, es resultiert die Oberflächenspannung. B: in einer festen Phase befinden sich die Atome auf festen Plätzen und an der Phasengrenze stellt sich eine Oberflächenenergie aufgrund von fehlenden Wechselpartnern ein. .... 8

Abbildung 2.4: Bei einer flüssig-/flüssig-Phasengrenze (A) und flüssig-/fest-Phasengrenze (B) befinden sich Wechselwirkungspartner an der Grenzfläche. Dadurch stellt sich zwischen den Phasen eine für die Substanzen (flüssig) und Substrate (fest) spezifische Grenzflächenenergie ein. .... 8

Abbildung 2.5: Benetzungsvarianten, A: vollkommene Benetzung (Spreitung), B: partielle Benetzung, C: keine Benetzung. .... 10

Abbildung 2.6: Thermodynamisches Kräftegleichgewicht am liegende Tropfen zwischen der Oberflächenspannung einer Flüssigkeit  $\gamma_{lv}$ , der Oberflächenenergie eines Feststoffes  $\gamma_{sv}$  und der Grenzflächenenergie  $\gamma_{sl}$  zwischen beiden Medien, verknüpft durch den Kontaktwinkel  $\theta$ . .... 10

Abbildung 2.7: Bestimmung der Oberflächenenergie über eine lineare Regression über den gemessenen Kontaktwinkel und die polaren und dispersen Anteile der Lösungsmittel. .... 14

Abbildung 2.8: Benetzungskennlinie (*wetting envelope*) am Beispiel von PTFE mit schematischer Darstellung der Tropfenformen. Die Berechnung erfolgte anhand von Literaturwerten [53, 54]. .... 16

Abbildung 2.9: Schematische Darstellung des Fortschreitwinkels (links) und des Rückzugswinkels (rechts) auf einem Substrat. .... 17

Abbildung 2.10: Dargestellt sind unterschiedliche, schematische Fallbeispiele für das Verhalten von Rückzugswinkeln. Abgebildet sind die Kontaktwinkel, Durchmesser und das Volumen als Funktion der Zeit. 1: Der Rückzugswinkel ist nahezu konstant. 2: Der Rückzugswinkel nimmt mit der Zeit ab. 3: Der Rückzugswinkel zeigt einen ruckartigen Verlauf. 3: Es ist kein Rückzugswinkel vorhanden, stattdessen ist der Durchmesser durchgehend konstant. Anhand des Volumens ist der Dosiervorgang (Volumendosierung/ -reduzierung) ersichtlich. .... 19

Abbildung 2.11: Literaturübersicht der Oberflächenenergien ( $\gamma_{sv}$ , polarer + disperser Anteil) der Substrate PTFE (links oben) [39, 54, 72, 75-77], ETFE (rechts oben) [78-81], PDMS (links unten) [72, 82-84] und Paraffin (rechts unten) [38, 39, 85-87]. .... 21

Abbildung 2.12: Adhäsion zwischen Lösung und Substrat. Links ist die mechanische Adhäsion, rechts die spezifische Adhäsion schematisch dargestellt.....	22
Abbildung 2.13: Verhalten eines Tropfens auf einem rauen Substrat nach Wenzel.....	24
Abbildung 2.14: Verhalten eines Tropfens auf einem rauen Substrat nach Cassie-Baxter. ....	24
Abbildung 2.15: Geometrisch dargestellt ist der Zusammenhang und die Berechnung des realen Kontaktwinkels ( $\theta$ ) mithilfe der Fortschritt ( $\Phi_F$ )- und Rückzugswinkel ( $\Phi_R$ ) mithilfe des Ansatzes nach Shuttleworth und Bailey [91] und formuliert durch Johnson und Dettre [59, 62]. .....	25
Abbildung 2.16: Nafion-Struktur mit polaren (rot) und dispersen (blau) Anteilen in Anlehnung an [94] (links). Röhrenstruktur und Bündelgruppierung von Nafion in Anlehnung an [8] (rechts).	27
Abbildung 3.1: Übersicht der verwendeten Messinstrumente und Messmethoden zur Bestimmung der Oberflächenspannung, Grenzflächenenergie und des Kontaktwinkels.....	32
Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Wilhelmy-Platten- (links), Stab- (mittig) und Du Noüy-Ring-Methode (rechts). Die Bestimmung der Oberflächenspannung ( $\gamma_{lv}$ ) erfolgt über die gemessene Kraft (F) (der Auftrieb ( $F_b$ ) ist Null) und die benetzte Länge (L) des Messkörpers (Platte und Stab) oder den Ring-Umfang ( $2 \cdot \pi \cdot R$ ) unter Berücksichtigung der Lamellen-Fläche (bei letzterem werden die Korrekturfaktoren $f_1$ und $f_2$ einberechnet). ....	33
Abbildung 3.3: Schematische Zeichnung des hängenden Tropfens (A) und Aufsicht der Tropfenoberfläche beschrieben über die Hauptkrümmungsradien $r_1$ und $r_2$ (B). Zudem ist der schematische Messablauf des hängenden Tropfens mittels Bildanalyse dargestellt.....	34
Abbildung 3.4: Blasendrucktensiometrie zur dynamischen Bestimmung der Oberflächenspannung. Schematisch dargestellt ist die Blasenbildung an der Kapillarspitze bis zum Abriss der erzeugten Gasblase. Währenddessen wird der Druck (P) in Abhängigkeit der Zeit gemessen. Der Blasendurchmesser entspricht beim maximal gemessenen Druck ( $P_{max}$ ) dem Kanüledurchmesser (r).....	36
Abbildung 3.5: Bestimmung der Oberflächenspannung mithilfe der Blasendrucktensiometrie. An der Kapillare (mit dem Kapillarradius r) wird eine Blase mit unterschiedlicher Geschwindigkeit (Oberflächenalter) erzeugt. Dadurch wird die Diffusions- und Adsorptionsgeschwindigkeit bei der Bestimmung der Oberflächenspannung messbar. Dargestellt ist ein schematischer Kurvenverlauf; aufgetragen ist die Oberflächenspannung gegen das Oberflächenalter. ....	36
Abbildung 3.6: Konstruktion am BP100 um einen konstanten Füllstand zu gewährleisten. Es wird kontinuierlich Schaum/Lösung abgesaugt und das gleiche Volumen an Lösung zudosiert.	37
Abbildung 3.7: Schematische Darstellung des Messaufbaus am liegenden Tropfen. Links ist der Tropfen im thermodynamischen Gleichgewicht dargestellt. Während der Messung mittels Bildanalyse befindet sich die Dosiernadel oberhalb des Tropfens. Rechts ist der Messaufbau zur Bestimmung des Fortschritt- und Rückzugswinkels gezeigt. Hierbei befindet sich die Dosiernadel während der Bildanalyse innerhalb des Tropfens, da das Volumen des Tropfens während der Messung verändert wird. ....	38
Abbildung 3.8: Schematische Darstellung des Messablaufs zur Bestimmung des Fortschritt- und Rückzugswinkels mithilfe der Wilhelmy-Methode. ....	39
Abbildung 3.9: Schematische Darstellung der Grenzflächenenergiebestimmung zwischen zwei Flüssigphasen. Die Dichte der oberen Lösung (Leichten Phase) ist geringer als die Dichte der unteren Lösung (schwere Phase). Für die Anwendung dieser Messmethode dürfen sich die beiden Phasen nicht untereinander mischen. ....	40
Abbildung 4.1: Gliederung der systematischen Durchführung der Experimente zur Beantwortung nach dem Verhalten von Nafion in Lösung an dispersen Phasengrenzen. ....	49
Abbildung 5.1: Substrat-Charakterisierung.....	51

Abbildung 5.2: PTFE-Aufnahme mithilfe eines Rasterelektronenmikroskops mit unterschiedlichen Vergrößerungen. ....	53
Abbildung 5.3: Tropfenformen der hängenden Tropfen mit den entsprechenden liegenden Tropfen auf PDMS von Wasser, Diiodmethan, Ethylenglycol, Formamid, Glycerin und DMSO (von links nach rechts und von oben nach unten.) .....	55
Abbildung 5.4: Regressionsgerade von Paraffin mithilfe der gewichteten Fehleranalyse. ....	57
Abbildung 5.5: Regressionsgerade von Polystyrol mithilfe der gewichteten Fehleranalyse. ....	58
Abbildung 5.6: Regressionsgerade von PTFE mithilfe der gewichteten Fehleranalyse.....	59
Abbildung 5.7: Regressionsgerade von ETFE mithilfe der gewichteten Fehleranalyse.....	60
Abbildung 5.8: Vergleich der gemessenen Kontaktwinkel mit den berechneten Kontaktwinkeln nach Wenzel auf den Substraten PTFE und ETFE. ....	61
Abbildung 5.9: Fortschreit ( $\Theta_F$ ) und Rückzugswinkel ( $\Theta_R$ ) der Lösungen Wasser und Diiodmethan an den Substraten PTFE und ETFE. Die Messung erfolgte am Krafttensiometer (K100, Krüss GmbH) mithilfe der Plattenmethode.....	62
Abbildung 5.10: Bildaufnahmen und Werte der Fortschreit- und Rückzugswinkel der Lösungen Wasser und Diiodmethan am liegenden Tropfen auf dem Substrat PTFE.....	63
Abbildung 5.11: Benetzungskennlinie der Substrate PTFE, ETFE, Paraffin und Polystyrol bei einem Kontaktwinkel von null.....	64
Abbildung 5.12: Lösungs-Charakterisierung.....	67
Abbildung 5.13: Dichteverlauf der Wasser/TPA-Konzentrationsreihe (schwarz) und der Wasser/TPA/Nafion-Konzentrationsreihe (rot) bei einer konstanten Temperatur von 23 °C. ...	67
Abbildung 5.14: PCCS-Messung der Wasser/Nafion-Lösung, Messung durchgeführt von Sympatec GmbH. Dargestellt ist die Verteilungssumme und Verteilungsdichte der gemittelten Partikelgrößenverteilung.....	68
Abbildung 5.15: Dargestellt ist die Leitfähigkeit als Funktion der TPA-Konzentration. Gemessen wurde die Konzentrationsreihen Wasser/TPA und Wasser/Nafion/TPA. Die Nafion-Konzentration beträgt 5.5 wt%. ....	69
Abbildung 5.16: Darstellung des $^{19}\text{F}$ -NMR Spektrums von Wasser/Nafion/TPA-Lösungsmittelreihe mit dazugehöriger Nafion-Molekülstruktur. ....	70
Abbildung 5.17: FTIR-Spektrum von Wasser/Nafion nach Abzug des Wasserspektrums (oben) sowie die Spektren von Wasser/Nafion/TPA <sub>10 wt%</sub> nach Subtraktion der Wasser und Nafion Signale (Mitte) und Wasser/TPA <sub>10 wt%</sub> nach Subtraktion des Wasser-Spektrums (unten).....	71
Abbildung 5.18: Darstellung der IR-Spektroskopie Daten der Wasser/Nafion/TPA-Messreihe. Links ist das Spektrum im Wellenlängenbereich 1400 $\text{cm}^{-1}$ – 900 $\text{cm}^{-1}$ dargestellt und rechts ist der Wellenbereich 1100 $\text{cm}^{-1}$ bis 900 $\text{cm}^{-1}$ abgebildet. ....	73
Abbildung 5.19: Bestimmung der Oberflächenspannung.....	75
Abbildung 5.20: Oberflächenspannung der Wasser/TPA- und Wasser/Nafion/TPA-Konzentrationsreihe gemessen mithilfe der Blasendrucktensiometrie. Das Oberflächenalter ist logarithmisch gegen die Oberflächenspannung aufgetragen.....	76
Abbildung 5.21: Oberflächenspannung der Wasser/TPA- und Wasser/Nafion/TPA-Konzentrationsreihe gemessen mithilfe der Wilhelmy-Platten-Methode innerhalb einer Minute. ....	77
Abbildung 5.22: Oberflächenspannung der Wasser und Wasser/Nafion/TPA <sub>10,2wt%</sub> -Lösung gemessen mithilfe der Wilhelmy –Platten-Methode in einem Zeitraum von 20 Minuten.....	78
Abbildung 5.23: Kontaktwinkel der Wasser/TPA <sub><math>\omega=10\text{wt}\%</math></sub> -Lösung und Wasser/Nafion/TPA <sub><math>\omega=10\text{wt}\%</math></sub> -Lösung auf Paraffin.....	79

Abbildung 5.24: Grenzflächenenergie zwischen Wasser/TPA beziehungsweise Wasser/TPA/Nafion zu den Referenzflüssigkeiten Hexan, Cyclohexan und Heptan.....	79
Abbildung 5.25: Darstellung der Oberflächenspannung der Wasser/TPA <sub>10,2wt%</sub> - und Wasser/Nafion/TPA <sub>10,2wt%</sub> -Lösung mit Unterteilung in polare und disperse Anteile. ....	80
Abbildung 5.26: Charakterisierung der Phasengrenze.....	83
Abbildung 5.27: Kontaktwinkel der Wasser/TPA <sub>ω=10wt%</sub> -Lösung und Wasser/Nafion/TPA <sub>ω=10wt%</sub> -Lösung auf den Substraten PTFE, ETFE und Polystyrol. ....	83
Abbildung 5.28: Grenzflächenenergie zwischen den Lösungen Wasser/TPA <sub>10 wt%</sub> und Wasser/Nafion/TPA <sub>10 wt%</sub> und den Substraten Paraffin, Polystyrol, PTFE und ETFE.....	85
Abbildung 5.29: Dargestellt ist die Adhäsionsarbeit als Funktion des Kontaktwinkels der Lösungen Wasser/TPA <sub>10 wt%</sub> und Wasser/Nafion/TPA <sub>10 wt%</sub> auf den Substraten Polystyrol, ETFE, Paraffin und PTFE.....	86
Abbildung 5.30: Fortschritt- Rückzugswinkel der Lösungen Wasser/TPA und Wasser/TPA/Nafion mit einem TPA-Gehalt von $\omega = 10$ wt% auf den Substraten PTFE (links) und ETFE (rechts). Die Messung fand am Krafttensiometer mittels Wilhelmy-Methode statt. Die Rückzugswinkel der Wasser/TPA/Nafion-Lösung sind nicht als solche zu interpretieren, da die Masse an Nafion, das an den Folien verbleibt, nicht zu ermitteln ist. Infolgedessen wird der Rückzugswinkel als Wert verfälscht.....	87
Abbildung 5.31: Fortschritt- und Rückzugswinkel der Wasser/TPA- und Wasser/Nafion/TPA-Konzentrationsreihe auf den Substraten PTFE (links) und ETFE (rechts). Die Rückzugswinkel der Wasser/TPA/Nafion-Lösung sind als verfälscht zu betrachten, da die Massen, die an den Folien haften, nicht zu ermitteln sind. ....	88
Abbildung 5.32: Fortschritt- und Rückzugswinkel der Wasser/TPA <sub>ω=10,2wt%</sub> (links) und Wasser/Nafion/TPA <sub>ω=10,2wt%</sub> (rechts) Messungen anhand des liegenden Tropfens. Der maximal erreichte Tropfendurchmesser während der Messung ist mit der grünen Linie markiert. ....	91
Abbildung 5.33 Fortschritt- Rückzugswinkel der Lösungen Wasser/TPA <sub>10,2 wt%</sub> auf den Substraten PTFE (links) und ETFE (rechts). Dargestellt sind der Kontaktwinkel (oben), der Tropfendurchmesser (mittig) und das Tropfenvolumen (unten). ....	92
Abbildung 5.34: Fortschritt- Rückzugswinkel der Lösungen Wasser/Nafion/TPA <sub>10,2 wt%</sub> auf den Substraten PTFE (links) und ETFE (rechts). Dargestellt sind der Kontaktwinkel (oben), der Tropfendurchmesser (mittig) und das Tropfenvolumen (unten). ....	93
Abbildung 5.35 Fortschritt- Rückzugswinkel der Wasser/Nafion-Lösung auf PTFE (Links). Fortschritt- Rückzugswinkel der Lösungen Wasser/TPA/Nafion auf Paraffin (rechts). ....	94
Abbildung 5.36: Bildaufnahmen reiner Verstreichversuche der Wasser/Nafion/TPA-Konzentrationsreihe auf PTFE (A-F) und Paraffin (G-J). Die Bilder auf der linken Seite sind die Tropfen vor dem Verstreichen, rechts nach dem Verstreichen. Die Konzentrationen setzen sich aus den Komponenten Wasser/Nafion/TPA wie folgt zusammen: A(95 wt% / 5 wt% / 0 wt%), C(85 wt% / 5 wt% / 10 wt%), E(72,5 wt% / 15 wt% / 12,5 wt%), G(85 wt% / 5 wt% / 10 wt%) und I(72,5 wt% / 15 wt% / 12,5 wt%)......	98
Abbildung 5.37: Oberflächenspannung der Wasser/TPA/Nafion Lösungen ( $\omega_{TPA} = 0 - 12.5$ wt.%, $\omega_{Nafion} = 0-15$ wt.%) und Haftungseigenschaften der Lösungen auf PTFE (rot = keine Haftung, grün = Haftung).....	99
Abbildung 5.38: Oberflächenspannung der Wasser/TPA/Nafion Lösungen ( $\omega_{TPA} = 0-12.5$ wt.%, $\omega_{Nafion} = 0-15$ wt.%) und Haftungseigenschaften der Lösungen auf Paraffin (rot = keine Haftung, grün = Haftung).....	100

Abbildung 6.1: Dargestellt sind die Benetzungskennlinien der Substrate PTFE, ETFE, Paraffin und Polystyrol sowie die Datenpunkte der Lösungen Wasser/TPA <sub>10wt%</sub> und Wasser/Nafion/TPA <sub>10wt%</sub> . .....	104
Abbildung 6.2: Schematische Darstellung des möglichen Haftungsmechanismus auf PTFE. In Grafik a ist der verstrichene Tropfen dargestellt, b zeigt die Wechselwirkung zwischen den Sulfonsäuregruppen von Nafion und in c ist die mögliche Haftung auf PTFE dargestellt. ....	105
Abbildung 6.3: Schematische Darstellung der Adsorption des Polymers auf dem Substrat durch Verdunstung und dem damit einhergehenden Stofftransport an die Kontaktlinie [61] (A) sowie der gleichverteilten Adsorption des Polymers an der Substrat Grenzfläche (B). ....	105
Abbildung 9.1: Dargestellt ist die Oberflächenspannung als Funktion des Oberflächenalters. Gezeigt ist der Einfluss des Absaugens und des Zudosierens der Flüssigkeit auf die Oberflächenspannung am Beispiel Wasser/1-Propanol/Nafion. ....	122
Abbildung 9.2: Links, Messung des Tropfenvolumens und des Kontaktwinkels ohne Kammer (schwarz) und mit Kammer (rot) als Funktion der Zeit. Zu beobachten ist der Verdunstungseffekt des liegenden Tropfens am DSA30. Rechts, fotografische Abbildung der Kammer zur Vermeidung von Verdunstungseffekten. Durch die runde Form ist es möglich, die Tropfen in den Messbereich (Sichtfeld) zu drehen beziehungsweise für eine weitere Messung wieder aus dem Messbereich zu drehen. Dadurch ist eine optimale Anzahl von Messungen auf kleinstem Raum möglich. ....	124
Abbildung 9.3: Oberflächenspannungsmessungen von Wasser in verschiedenen Gefäßen mit dem Platin-Stab. ....	125
Abbildung 9.4: Schematischer Aufbau der MARIA-Messung (links) [129], Schematische Messzelle (rechts). ....	126
Abbildung 9.5: Neutronenreflektometrie der D <sub>2</sub> O/Nafion/TBA –Messreihe auf einem PTFE beschichteten Siliziums-Wafer am Messgerät MARIA. ....	128

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 4.1: Im Rahmen der Arbeit verwendete Lösungen. ....	44
Tabelle 4.2: Im Rahmen der Arbeit verwendete Substrate. ....	44
Tabelle 5.1: Substratanalyse von PDMS, Paraffin, Polystyrol, PTFE und ETFE mithilfe der Laserscan-Methode. Neben den Bildaufnahmen der Substrate sind die 3-D Scans (5 mm x 5 mm) und die r-Werte angegeben. ....	52
Tabelle 5.2: Messdaten der Oberflächenspannung ( $\gamma_{lv}$ ) und des Kontaktwinkels $u(\theta_i)$ mit der jeweiligen Unsicherheit ( $u(\gamma_{lv}), u(\theta_i)$ ), sowie die berechneten polaren ( $\gamma_{lvP}$ ) und dispersen ( $\gamma_{lvD}$ ) Anteile mit den entsprechenden Unsicherheit ( $u(\gamma_{lvP}), u(\gamma_{lvD})$ ) der Prüflüssigkeiten. Die Kontaktwinkel wurden auf dem Referenzsubstrat PDMS bestimmt. ....	56
Tabelle 5.3: Kontaktwinkel der Prüflüssigkeiten auf Paraffin. ....	57
Tabelle 5.4: Die berechnete Oberflächenenergie mit polaren und dispersen Anteilen von Paraffin. ....	57
Tabelle 5.5: Kontaktwinkel der Prüflüssigkeiten auf Polystyrol. ....	58
Tabelle 5.6: Die berechnete Oberflächenenergie mit polaren und dispersen Anteilen von Polystyrol. ....	58
Tabelle 5.7: Kontaktwinkel der Prüflüssigkeiten auf PTFE. ....	59
Tabelle 5.8: Die berechnete Oberflächenenergie mit polaren und dispersen Anteilen von PTFE. ....	59
Tabelle 5.9: Kontaktwinkel der Prüflüssigkeiten auf ETFE. ....	60

Tabelle 5.10: Die berechnete Oberflächenenergie mit polaren und dispersen Anteilen von ETFE. ....	60
Tabelle 5.11: Oberflächenenergie von PTFE und ETFE nach Young und Wenzel ausgewertet. ...	61
Tabelle 5.12: Oberflächenenergie von PTFE und ETFE ausgewertet mithilfe der Shuttleworth-Bailey Methode im Vergleich zur Auswertung nach Young. Alle Angaben sind in $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ . ....	63
Tabelle 5.13: Oberflächenenergie der Substrate PDMS, PTFE, ETFE, Paraffin und Polystyrol gemessen mithilfe des Kontaktwinkels am liegenden Tropfen und ausgewertet nach Owens-Wendt.....	64
Tabelle 5.14: Oberflächenspannung der Referenzflüssigkeiten Hexan, Cyclohexan und Heptan. Bestimmt durch die Wilhelmy-Platten-Methode. ....	79
Tabelle 5.15: Oberflächenspannung sowie die polaren und dispersen Anteile der 10,2 wt% Wasser/TPA und Wasser/TPA/Nafion-Lösung. ....	81
Tabelle 5.16: Kontaktwinkel der 10,2 wt% TPA-Lösung mit und ohne Nafion auf den Substraten Paraffin, Polystyrol, PTFE und ETFE. ....	84
Tabelle 9.1: Dargestellt sind die Auswertemethoden und teilweise die verwendeten Flüssigkeiten der Autoren zur Bestimmung der Oberflächenenergien der Substrate PTFE, ETFE, PDMS und Paraffin aus Abbildung 2.11. Beim Verweis Testflüssigkeiten wurden entweder keine Lösungen angegeben oder auf weiter Publikationen verwiesen. In den meisten Fällen wurden die Werte der Oberflächenspannungen nicht vom Autor selbst bestimmt, sondern die Werte aus Referenzquellen verwendet. ....	121
Tabelle 9.2: Aufgeführt sind die unterschiedlichen Gefäßgrößen, die für die Wilhelmy-Platten-Methode verwendet wurden.....	125
Tabelle 9.3: Parameter der Ausgleichsrechnung der Neutronenmessung auf dem beschichteten Silizium-Wafer. ....	129





# 1 Einleitung

Die Entwicklung von Polymer-Elektrolyt-Membran- (PEM, engl. *polymer electrolyte membrane*) Brennstoffzellen und -Elektrolyseuren ist wichtig für eine nachhaltige Zukunft, hinsichtlich der Energieversorgung und -speicherung [1, 2]. Durch Verwendung von regenerativen Energiequellen und umweltfreundlichen Speichermöglichkeiten ist das Erreichen der Ziele der Energiewende 2050 möglich [3, 4]. Eine Voraussetzung und Herausforderung sind die Kostenreduzierung und eine Effizienzsteigerung [1]. Zur Erreichung der Ziele sind Entwicklungsarbeiten an grundlegenden Fragestellungen im Bereich der Materialforschung und Prozessentwicklung für die Komponentenherstellung unabdingbar [3].

Eine Hauptkomponente von Brennstoffzellen und Elektrolyseuren ist die Membran-Elektroden-Einheit (MEA, engl. *membrane electrode assembly*). Die Bestandteile sind eine protonendurchlässige Membran und zwei poröse Katalysatorschichten, die Elektroden [5-7]. Als Membran wird überwiegend das Polymer Nafion, eine perfluorierte Alkylsulfonsäure (PFSA, engl. *perfluorosulfonic acid*), genutzt. Zudem liegt das Ionomer Nafion in der porösen Katalysatorschicht vor [8, 9].

Es ist erstrebenswert, einen kontrollierten Herstellungsprozess der MEA zu entwickeln, um reproduzierbare und hohe Leistungen zu gewährleisten [10, 11]. Dazu ist es erforderlich, die einzelnen Prozessschritte zu verstehen, zu kontrollieren und zu beeinflussen, um die Struktur der porösen Katalysatorschicht in der MEA gezielt herzustellen [12, 13]. Die Herstellung von MEAs lässt sich durch unterschiedliche Prozessketten realisieren [5]. Ein möglicher Herstellungsprozess ist die Beschichtung auf einer Transferfolie [14, 15]. Nach der Dispersionsherstellung erfolgt die Beschichtung beispielsweise durch das Rakelverfahren auf einer Transferfolie. Anschließend wird die Dispersionsschicht getrocknet. Die entstandene poröse Katalysatorschicht wird auf die Membran überpresst und die Transferfolie abgelöst [15].

Während der Prozesskette sind verschiedene Voraussetzungen grundlegend. Unter anderem sind eine homogene Katalysatordispersion, eine gleiche Dickenverteilung der Dispersion beziehungsweise der porösen Katalysatorschicht auf der Transferfolie [16], das Adhäsionsverhalten der Dispersion auf der Transferfolie und ein kontrollierter Trocknungsvorgang erstrebenswert. Voraussetzung für eine gute Beschichtung ist die gute Haftung der Dispersion auf dem Substrat, sodass eine definierte und homogene Schicht auf der Transferfolie umsetzbar ist. Gleichzeitig muss die getrocknete, poröse Katalysatorschicht so gering haften, dass der Transferprozess auf die Membran ohne Beschädigung der Schicht erfolgt. Die Katalysatordispersion ist ein komplexes Gemisch, die durch reaktions-, strukturelle- oder

auch adhäsive Effekte beeinflusst wird und letztlich in ihrer Analyse schwierig beschreibbar ist. Darüber hinaus ist das strukturelle und adhäsive Verhalten des Ionomers Nafion selbst ohne Katalysator und Kohle nicht gänzlich verstanden und untersucht.

Aus diesem Grund werden im Rahmen dieser Arbeit reine Nafion-Lösungen betrachtet. Hierbei wird der Fragestellung nachgegangen, wie wässrige Nafion-Lösungen mit dispersen Phasengrenzen wechselwirken und in wie weit dies mit der klassischen Herangehensweise und dem Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung, Oberflächenenergie und Grenzflächenenergie zu beantworten ist. Hierfür ist in Abbildung 1.1 ein schematischer Tropfen auf einem Substrat dargestellt.

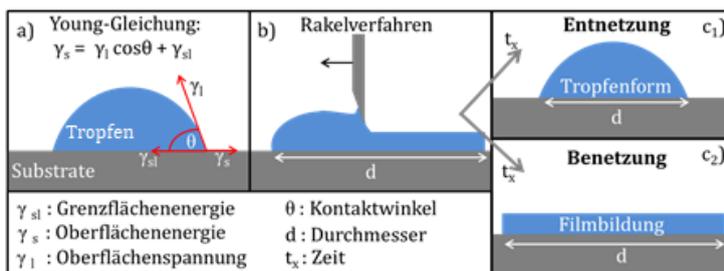


Abbildung 1.1: a) Schematische Darstellung eines Tropfens auf einem Substrat beschrieben mithilfe der Young-Gleichung, b) Versuch den Tropfen auf dem Substrat zu verstreichen, c1) nach einer Zeit  $t_x$  zieht sich die Lösung wieder zusammen, c2) der zum Film verstrichene Tropfen hält auch nach einer Zeit  $t_x$  die Film-Form bei.

Beim Versuch, diesen Tropfen zu verstreichen, tritt entweder Variante  $c_1$ , bei der es zu keiner Filmbildung kommt beziehungsweise sich der Film wieder zum Tropfen formt, oder Variante  $c_2$ , bei der die Filmbildung bestehen bleibt, auf. In Bezug auf diese schematische Vorstellung wird diskutiert, inwieweit die Nafion-Lösung auf der dispersen (hydrophoben) Oberfläche haftet. Der Zusammenhang zwischen einer guten Beschichtung und der Oberflächenspannung von Nafion-Dispersionen wurde bisher lediglich von Curtin et al. [17], Bonifacio et al. [18] und Szajdzinska-Pietek [19, 20] erwähnt. Allerdings wird in allen drei Arbeiten weder auf das Grenzflächenverhalten zwischen Lösung und Substrat, noch auf eine detailliertere Oberflächenspannungsanalyse der Nafion-Lösungen eingegangen. Zu dieser Fragestellung ist bisher nur sehr wenig publiziert.

Diese Arbeit ist folgendermaßen gegliedert:

- In Kapitel 2 werden die Grundlagen der Oberflächenspannung, Oberflächenenergie und Grenzflächenenergie dargelegt. Darüber hinaus sind die bisher in der Literatur bekannten Wechselwirkungs- und strukturellen Eigenschaften von Nafion-Lösungen beschrieben.

- Daran anknüpfend werden in Kapitel 3 die Messmethoden für die Durchführung der Experimente beschrieben, während im darauffolgenden Kapitel 4 die experimentelle Durchführung selbst sowie die verwendeten Materialien beschrieben werden.
- Zur Beantwortung der Fragestellung nach dem Nafion-Adhäsionsverhalten an der dispersen Phasengrenze über die Betrachtung der Oberflächenspannung und der Oberflächenenergie werden in Kapitel 5 die experimentellen Ergebnisse vorgestellt und kurz diskutiert.
- Aufbauend auf Kapitel 5 werden in Kapitel 6 die gesamten Ergebnisse mithilfe der Literatur diskutiert.
- Geschlossen wird die vorliegende Arbeit in Kapitel 7 mit einer Zusammenfassung.
- Eine Methodenmodifikation sowie die Fehlerbetrachtung der Ergebnisse sind im Anhang beschrieben.



## 2 Grundlagen und Stand der Technik

In Kapitel 2 wird die für diese Arbeit relevante Literatur vorgestellt. Es wird herausgearbeitet, welche Verfahren zur Analyse des Adhäsionsverhaltens existieren und zur Beantwortung der Fragestellung geeignet sind.

In Kapitel 2.1 werden unterschiedliche Herstellungsverfahren der Membran-Elektroden-Einheit vorgestellt und der Fokus dieser Arbeit präzisiert. Der Fokus in Kapitel 2.2 liegt auf der Theorie der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten und der Oberflächenenergie von Festkörpern sowie der Zusammenhang beziehungsweise die Wechselwirkungen zwischen beiden Größen. Die unterschiedlichen Methoden zur Bestimmung der Oberflächenenergie werden aufgezeigt. Des Weiteren werden Benetzungs- und Entnetzungeffekte vorgestellt. Daran anknüpfend werden rein disperse Oberflächen erklärt. Die Bedeutung der adhäsiven Eigenschaften von Flüssigkeiten auf Substraten wird erörtert. In Kapitel 2.3 wird auf das Ionomer Nafion eingegangen. Die in der Literatur beschriebenen Eigenschaften werden herausgearbeitet. Besonders das Verhalten von Nafion in wässrigen und alkoholischen Lösungen sowie die Nafion- (Mizellen-) Struktur wird dargestellt.

### 2.1 Herstellungsverfahren für die Membran-Elektroden-Einheit

Die Membran-Elektroden-Einheit befindet sich in Brennstoffzellen und Elektrolyseuren zwischen den Gasdiffusionsschichten. Sie besteht aus zwei porösen Katalysatorschichten (Anode und Kathode), die eine Membran einschließen. Die poröse, gasdurchlässige, elektronen- und protonenleitende Katalysatorschicht besteht aus katalytisch aktivem und elektronenleitendem Material sowie einem Polymer. Gängige Katalysatormaterialien sind Platin und Iridiumoxid; als protonenleitendes Material wird überwiegend Nafion, eine perfluorierte Alkylsulfonsäure, verwendet. Nafion wird als elektronenisoliertes aber protonenleitendes Material auch für die Membran selbst verwendet [7, 21, 22].

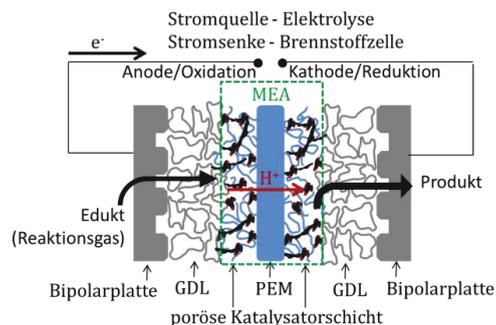


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung einer PEM-Brennstoffzelle und eines -Elektrolyseurs. Dargestellt sind die Komponenten Bipolarplatte, Gasdiffusionsschicht (GDL), poröse Katalysatorschicht, Polymerelektrolytmembran (PEM), die Membran-Elektroden-Einheit (MEA) und der Stromkreis.

Eine Herausforderung bei der Herstellung der porösen Katalysatorschicht ist eine homogene Verteilung der Einzelkomponenten sowie die Erzeugung von aktiven Zentren [22, 23]. Letzteres ist bedeutsam, da eine hohe Leistung der MEA davon abhängt, wie gut die elektronische Kontaktierung zum Stromkreis, der Netzausbau der protonischen Leitfähigkeit und die Verknüpfung der Gaskanäle für die Reaktionsgase zum Katalysator ausgebaut sind [23]. Der Ausbau dieser aktiven Zentren hängt von unterschiedlichen Prozessschritten in der MEA-Herstellung ab. Die einzelnen Schritte beziehen sich auf die Dispersionsherstellung beim Decal-Verfahren. Dazu zählt die Beschichtung der Dispersion auf eine Transferfolie, der Trocknungsprozess und der Transferprozess der porösen Katalysatorschicht auf die Membran zur Fertigstellung der Membran-Elektroden-Einheit. Diese sind in Abbildung 2.2 schematisch dargestellt [15].

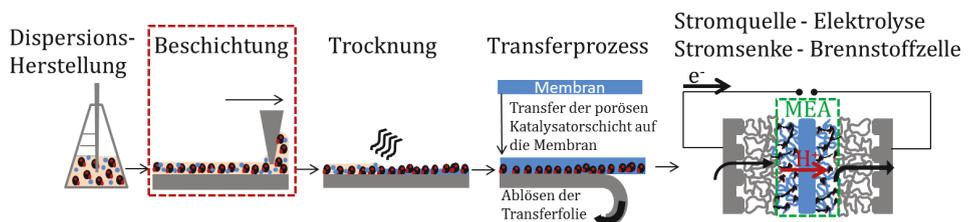


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Herstellungskette einer Membranelektroden-Einheit. Nach der Dispersionsherstellung erfolgt die Beschichtung auf einer Transferfolie beispielsweise mittels Rakel-Verfahren. Anschließend wird die Dispersion getrocknet und die poröse Katalysatorschicht auf eine Membran überpresst. Abschließend wird die Transferfolie abgelöst; es erfolgt der Einbau der Membran-Elektroden-Einheit in die Brennstoffzelle beziehungsweise in den Elektrolyseur.

Es ist nicht gänzlich geklärt, welcher dieser Prozessschritte der strukturreisende Schritt ist, wobei nicht ausgeschlossen wird, dass es eine Kombination der unterschiedlichen Schritte ist [24].

Eine Herausforderung für eine gute Prozesskette ist ein kontrollierbarer und weitestgehend verstandener Beschichtungsprozess. Die Komponentenauswahl beeinflusst die Adhäsion auf der Transferfolie. Darüber hinaus ist der gebildete Lösungsmittelfilm auf der Transferfolie der Ausgangspunkt der Trocknung. Ein gutes Verständnis des Beschichtungsschritts ist wichtig für eine gezielte Auswahl der Komponenten und hilft Entzettelungseffekte während der Trocknung besser zu verstehen.

Für die Beschichtung einer Transferfolie mit einer Dispersion gibt es unterschiedliche Möglichkeiten [24, 25], unter anderem: Rakelverfahren, Schlitzdüsen-Verfahren, Tintenstrahlendruck.

Im Rahmen dieser Arbeit wird das Verstreichen der wässrigen Nafion-Lösung gewählt, das dem Rakelverfahren ähnelt. Dies ist bei der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Versuchsreihe am besten umsetzbar. Allerdings können Erkenntnisse über das Benetzungs-, Adhäsions- und Entnetzungsverhalten der Lösungen auch auf andere Beschichtungsverfahren übertragen werden.

Für das Verständnis des Benetzungs-, Adhäsions- und Entnetzungsverhalten auf der Transferfolie ist es notwendig, die Eigenschaften der Transferfolie (Rauheit und Oberflächenenergie) und die Eigenschaften der Lösung (Oberflächenspannung, molekulare Wechselwirkungen) zu untersuchen.

## 2.2 Theorie und Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung von Flüssigkeiten und Oberflächenenergien von Festkörpern

Im Folgenden werden die Kenngrößen zum Thema Oberflächenspannung und Oberflächenenergie erklärt. Im Rahmen dieser Arbeit wird folgende Begriffsdefinition gewählt, die in Einklang mit der DIN 55660-1 steht [26]:

- *Oberflächenspannung* für Flüssigkeiten
- *Oberflächenenergie* für Festkörper
- *Grenzflächenenergie* zwischen flüssig/flüssig und flüssig/fest

### 2.2.1 Oberflächenspannung, Oberflächenenergie und Grenzflächenenergie

„Die Oberflächenspannung entspricht zahlenmäßig der Energie, die wir aufbringen müssen, um in einem isothermen und isobaren Prozeß eine Oberfläche der Einheitsgröße neu zu erzeugen.“ [27, S. 414]

Die Oberflächenspannung ( $\gamma$ ) ist ein Maß der Arbeit ( $W$ ), die eine Flüssigkeit aufbringt, um eine Grenzfläche ( $A$ ) zur Luft auszubilden  $\gamma = \left(\frac{\partial W}{\partial A}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,p}$ . Hierbei drückt die Oberflächenspannung die Änderung der freien Enthalpie ( $G$ ) bei Änderung der Oberflächengröße aus. Es entsteht eine Kraft ( $F$ ) ins Innere, gegen die Arbeit verrichtet werden muss, um die Oberfläche zu vergrößern. Diese Kraft entsteht durch die fehlende Isotropie an der Oberfläche, wie in Abbildung 2.3 A schematisch dargestellt. Moleküle, die sich im Radius der molekularen Wirkungssphäre zur Oberfläche befinden, sind in ihren intermolekularen Wechselwirkungen nicht mehr unabhängig von ihrer Richtung. Es entsteht eine gerichtete Kraft entgegen der Grenzfläche, die *Oberflächenspannung*. Die Oberflächenspannung hat die Dimension Arbeit pro Fläche ( $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ ) und entspricht dadurch einer Kraft pro Länge in der Einheit  $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ ; oft in  $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$  angegeben. [27, S. 413ff.]

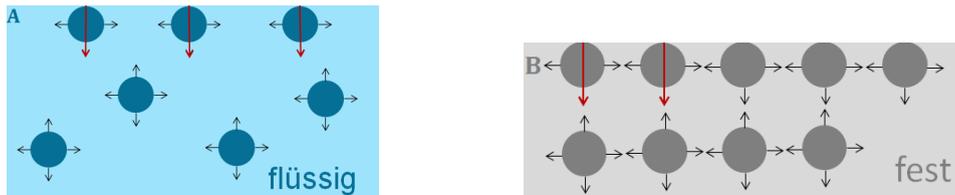


Abbildung 2.3: A: Die Moleküle in einer flüssigen Phase richten sich hinsichtlich der Oberfläche aus, es resultiert die Oberflächenspannung. B: In einer festen Phase befinden sich die Atome auf festen Plätzen und an der Phasengrenze stellt sich eine Oberflächenenergie aufgrund von fehlenden Wechselpartnern ein.

Moleküle streben starke Wechselwirkungspartner in ihrer Umgebung an. Innerhalb einer Phase ist dieser Zustand besser gegeben, als die Wechselwirkung mit beispielsweise einer Gasphase. Um den energetisch günstigsten Zustand zu erreichen, wird die Oberfläche minimiert; aus diesem Grund ist der Idealzustand eines Wassertropfens eine Kugel [27, S. 415]. Diese Geometrie entspricht der kleinstmöglichen Oberfläche und damit der kleinstmöglich aufzubringenden Energie. Bei Festkörpern sind nur Gitterschwingungen vorhanden, da sich die Atome auf festen Gitterplätzen befinden. Es resultiert eine gerichtete Kraft entgegen der Oberfläche, da durch fehlende Wechselwirkungspartner die molekularen Wechselwirkungen zur Oberfläche gestört werden, gezeigt in Abbildung 2.3 B. Es resultiert eine gerichtete Kraft entgegen der Oberfläche, die *Oberflächenenergie*. Die Oberflächenenergie eines Festkörpers entspricht ebenfalls der Energie die aufgebracht werden muss, um die Oberfläche dieses Festkörpers um einen Quadratmeter zu vergrößern. [28, S.90 ff.]

Zwei Flüssigkeiten, die sich nicht miteinander mischen, bilden eine Phasengrenze aus. An dieser Phasengrenze wechselwirken die Moleküle miteinander, wie in Abbildung 2.4 A gezeigt. Es resultiert die *Grenzflächenenergie*. Die Grenzflächenenergie tritt auch bei Kontakt zwischen fester und flüssiger Phase auf, dargestellt in Abbildung 2.4 B [27, S. 419].

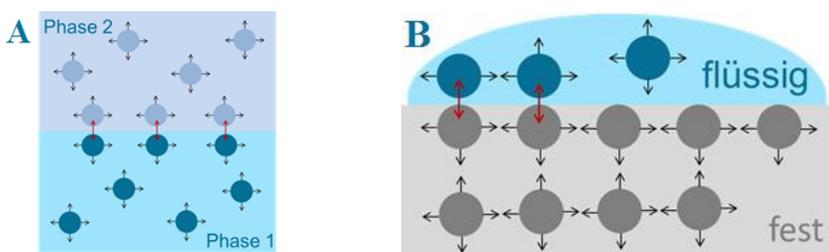


Abbildung 2.4: Bei einer flüssig-/flüssig-Phasengrenze (A) und flüssig-/fest-Phasengrenze (B) befinden sich Wechselwirkungspartner an der Grenzfläche. Dadurch stellt sich zwischen den Phasen eine für die Substanzen (flüssig) und Substrate (fest) spezifische Grenzflächenenergie ein.

Die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit und die Oberflächenenergie eines Festkörpers entsprechen einer Grenzflächenenergie. Sowohl Flüssigkeiten als auch Festkörper bilden eine Phasengrenze zur Gasphase aus. Allerdings ist die Teilchendichte von Luft so gering, dass der

Wechselwirkung zwischen der Gas- und der Fest-/Flüssigphase keine große Bedeutung zugeschrieben wird [29, S. 682f].

Zur Unterscheidung der entsprechenden Zustände (fest/flüssig) werden im Rahmen dieser Arbeit die zu Beginn des Kapitels 2.2 eingeführten Begriffsdefinitionen der Oberflächenspannung und Oberflächenenergie verwendet, auch wenn selbstverständlich im physikalischen Sinne eine „Spannung“ nicht einer „Energie“ entspricht. Bei Betrachtung von Oberflächen ist der Sprachgebrauch von Oberflächenspannungen und -energien auch im Fachjargon geläufig.

Beim Beschichtungsprozess ist es wichtig, dass die Dispersion die Transferfolie definiert benetzt (definierte Höhe, definierte Fläche). Ohne eine gute, definierte Benetzung würde die Dispersion nicht auf der Transferfolie haften und dadurch vor und während der Trocknung inhomogene Schichten bilden. Bei der Beschichtung wird eine flüssig-/fest-Phasengrenze gebildet, wie in Abbildung 2.4 B dargestellt. Die Benetzung wird über den Kontaktwinkel  $\theta$  definiert [30, 31]. Ist eine Oberfläche durch ein Fluid vollkommen benetzt, ist der Kontaktwinkel zwischen Substrat und Fluid  $0^\circ$ . Dieser Zustand wird auch als Spreitung bezeichnet, wie in Abbildung 2.5 A schematisch dargestellt. Ein Kontaktwinkel zwischen  $0^\circ$  und  $90^\circ$  wird als partielle Benetzung definiert (Abbildung 2.5 B). Bei einem Kontaktwinkel  $>90^\circ$  ist keine Benetzung vorhanden [32]. Eine ideale Nicht-Benetzung entspräche einer Kugel mit nur einem Berührungspunkt zwischen Substrat und Fluid (Abbildung 2.5 C). Letzteres ist in der Natur nicht möglich, wobei der Lotusblüteneffekt näherungsweise der idealen Nicht-Benetzung entspricht [33].

Für den Beschichtungsprozess wird ein Zustand der partiellen Benetzung in Richtung niedriger Kontaktwinkel angestrebt; nur in diesem Fall ist die Erzeugung einer homogenen Schicht auf einer definierten Fläche umsetzbar. Sowohl bei einer Spreitung (eines niedrig viskosen Fluids) als auch bei keiner Benetzung ist das Erreichen einer homogenen Schicht nicht möglich.

- Spreitung: Das Fluid wird durch die spreitende Eigenschaft einen größeren Bereich benetzen als die definierte Fläche. Infolgedessen ist das Einhalten einer bestimmten Beladung oder Dicke der Schicht auf einer definierten Fläche nicht umsetzbar.
- Keine Benetzung: Durch Zusammenziehen einer Lösung auf einem Substrat ist eine homogene Beschichtung nicht möglich.

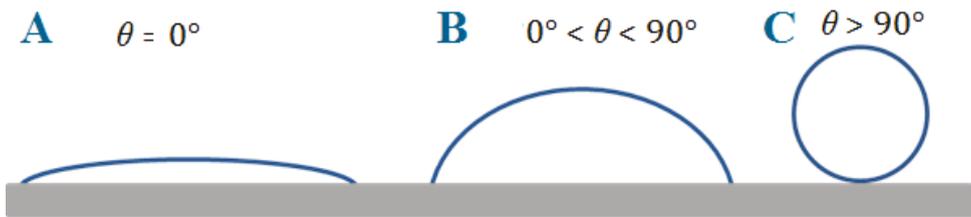


Abbildung 2.5: Benetzungsvarianten, A: vollkommene Benetzung (Spreitung), B: partielle Benetzung, C: keine Benetzung.

Inwieweit ein Fluid spreitet, partiell oder nicht benetzt, hängt von der Oberflächenspannung  $\gamma_{lv}$  der Lösung, der Oberflächenenergie  $\gamma_{sv}$  des Festkörpers und der Grenzflächenspannung  $\gamma_{sl}$  zwischen den beiden Medien ab.

### 2.2.2 Young'sche Gleichung

Einen Zusammenhang zwischen den Größen Oberflächenspannung, Oberflächenenergie, Grenzflächenenergie und Kontaktwinkel beobachtete Young im Jahr 1805 [34]. Aus seiner Beschreibung folgte später die Young'sche Gleichung [35]. Die Größen  $\gamma_{lv}$ ,  $\gamma_{sv}$  und  $\gamma_{sl}$  liegen im thermodynamischen Kräftegleichgewicht und sind über den Kontaktwinkel  $\theta$  miteinander verknüpft. Das thermodynamische Kräftegleichgewicht der vier Größen ist in Abbildung 2.6 schematisch dargestellt.

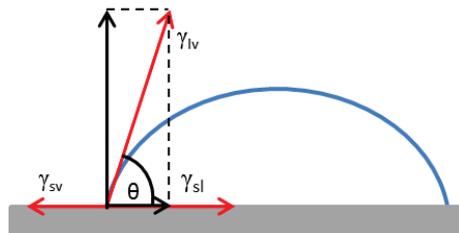


Abbildung 2.6: Thermodynamisches Kräftegleichgewicht am liegenden Tropfen zwischen der Oberflächenspannung einer Flüssigkeit  $\gamma_{lv}$ , der Oberflächenenergie eines Feststoffes  $\gamma_{sv}$  und der Grenzflächenenergie  $\gamma_{sl}$  zwischen beiden Medien verknüpft durch den Kontaktwinkel  $\theta$ .

Der mathematische Zusammenhang wird in der Young'schen Gleichung 2.1 formuliert:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad 2.1$$

Mit Gleichung 2.1 sind die Fälle aus Abbildung 2.5 mathematisch beschreibbar. Auch eine negative Grenzflächenenergie ist möglich. Dieser Effekt tritt ausschließlich an Fest-/Flüssigphasengrenzen auf und gehen mit einer Spreitung auf dem Substrat einher [36].

### 2.2.3 Bestimmung der Oberflächenenergie

In der Methode nach Zisman wird eine Reihe von Testflüssigkeiten mit unterschiedlichen Oberflächenspannungen auf einem Substrat verstrichen [37]. Wird das Substrat durch die Testflüssigkeit gerade vollkommen benetzt, entspricht die Oberflächenspannung der Lösung der Oberflächenenergie des Festkörpers. Allerdings reicht die Oberflächenspannung als Größe allein nicht aus, um die Oberflächenenergie eines Mediums vollständig zu beschreiben. Es ist möglich, dass zwei Lösungen dieselbe Oberflächenspannung besitzen, jedoch ein und dasselbe Medium nicht gleichermaßen benetzen. In der Betrachtung der reinen Oberflächenspannung fehlt die Differenzierung der unterschiedlichen physikalischen Wechselwirkungen zwischen zwei Phasen. Aus diesem Grund wird die Oberflächenspannung durch verschiedene Ansätze ergänzt. In den Methoden von Fowkes [38], Owens-Wendt [39], Wu [40, 41] und Oss-Good [42-44] wird auf unterschiedliche Weise auf die intramolekularen Zustände eingegangen. In allen Methoden wird die Oberflächenspannung als Summe der unterschiedlichen Wechselwirkungen beschrieben (Gleichung 2.2). Die Wechselwirkungen  $\gamma^{ww}$  basieren auf verschiedenen Annahmen und Fokussen, die in der Young'schen Gleichung nicht berücksichtigt werden.

$$\gamma = \sum \gamma^{ww} \quad 2.2$$

Die mathematischen und physikalischen Ansätze sind im Folgenden beschrieben:

- Fowkes [38] 
$$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - 2 \left( \sqrt{\gamma_{sv}^D \cdot \gamma_{lv}^D} + \sqrt{\gamma_{sv}^{nD} \cdot \gamma_{lv}^{nD}} \right) \quad 2.3$$

In diesem Ansatz wird die Oberflächenspannung aufgeteilt in einen dispersen  $\gamma^D$  und einen nicht-dispersen  $\gamma^{nD}$  Anteil, wobei der nicht-disperse Anteil nicht genauer definiert wird. Die dispersen Anteile zwischen den Phasen und die nicht-dispersen Anteile zwischen den Phasen wechselwirken miteinander. Die Wechselwirkungen sind über den geometrischen Mittelwert beschrieben (Gleichung 2.3).

- Owens-Wendt [39] 
$$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - 2 \left( \sqrt{\gamma_{sv}^D \cdot \gamma_{lv}^D} + \sqrt{\gamma_{sv}^P \cdot \gamma_{lv}^P} \right) \quad 2.4$$

Der Ansatz nach Owens und Wendt bezieht sich auf die Unterteilung der Oberflächenspannung in polare  $\gamma^P$  und disperse Anteile. Mathematisch wird der Zusammenhang über den geometrischen Mittelwert bestimmt (Gleichung 2.4). Anwendung findet diese Methode überwiegend bei der Beschreibung von Beschichtungseffekten, sowohl für die Beschreibung von Haftung als auch Beschichtung von hydrophoben oder hydrophilen Substraten. Die

Benennung der Methode nach Owens-Wendt wird in der Literatur oftmals mit den Namen der Forscher Rabel [45] und Kaelble [46] ergänzt, die die Bestimmung der dispersen Anteile diskutieren und anwenden. Dadurch wird der Ansatz auch als OWRK-Methode bezeichnet [26]. Da der Grundgedanke und die mathematische Gleichung von Owens und Wendt formuliert wurden, wird im Rahmen dieser Arbeit die Bezeichnung Owens-Wendt Methode verwendet.

• Wu [40, 41] 
$$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - 4 \left( \frac{\gamma_{sv}^D \cdot \gamma_{lv}^D}{\gamma_{sv}^D + \gamma_{lv}^D} + \frac{\gamma_{sv}^P \cdot \gamma_{lv}^P}{\gamma_{sv}^P + \gamma_{lv}^P} \right) \quad 2.5$$

Im Ansatz nach Wu findet ebenfalls eine Aufteilung in polare und disperse Wechselwirkungen statt. Mathematisch wird der Zusammenhang der Wechselwirkungen über das harmonische Mittel bestimmt (Gleichung 2.5).

• Oss -Good [42-44] 
$$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - 2 \left( \sqrt{\gamma_{sv}^D \cdot \gamma_{lv}^D} + \sqrt{\gamma_{sv}^+ \cdot \gamma_{lv}^-} + \sqrt{\gamma_{sv}^- \cdot \gamma_{lv}^+} \right) \quad 2.6$$

In dieser Methode wird zwischen dispersen sowie Säure- und Base-Anteilen unterschieden, diese Unterteilung ist in Anlehnung an die Säure-Base-Theorie nach Lewis. Die Grundvoraussetzung ist ein Elektronenakzeptor  $\gamma^+$  und ein Elektronendonator  $\gamma^-$ . Das mathematische Gerüst ist der geometrische Mittelwert aus den Einzelkomponenten (Gleichung 2.6).

Disperse Wechselwirkungen sind Van-der-Waals-Kräfte. Eine Form sind die London-Kräfte, die induzierte Dipol-Dipol-Wechselwirkungen implizieren. Sie beschreiben sehr schwache und nicht kovalente Wechselwirkungen zwischen Molekülen. Eine weitere Form sind die Debye-Wechselwirkungen. Sie beschreiben Dipol-induzierte Dipol-Wechselwirkungen. Zu den polaren Wechselwirkungen gehören die Wasserstoffbrückenbindungen und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Letzteres wird auch als Keesom-Kräfte bezeichnet. Im Folgenden sind die Bindungsenergien der zuvor beschriebenen Wechselwirkungen aufgelistet:

- Wasserstoffbrückenbindung  $\sim 20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Keesom-Wechselwirkung  $2\text{-}20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Debye-Wechselwirkung  $< 2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- London-Kräfte  $\sim 2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Zum Vergleich: Kovalente Bindungen weisen eine Bindungsenergie von  $200\text{-}700 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  auf [29, 47].

Die Aufteilung der Oberflächenspannung/-energie in polare und disperse Wechselwirkungen ist wichtig für die Erklärung von Benetzungseffekten. Die Oberflächenenergie und -spannung

können dieselben Werte haben und dennoch ein unterschiedliches Benetzungsverhalten aufweisen. Dieser Fall tritt insbesondere auf, wenn die polaren und dispersen Größen (der unterschiedlichen Komponenten) sehr stark voneinander abweichen. Anhand der Ansätze nach Owens-Wendt sollen die Benetzungsverhalten einer Flüssigkeit auf einem Festkörper mithilfe von polaren und dispersen Anteilen beschreibbar sein. Der Ansatz nach Owens-Wendt ist eine Weiterentwicklung der Fowkes-Theorie. Letzteres definiert den dispersen Teil nicht. Die Theorie nach Wu gleicht dem Ansatz nach Owens-Wendt, wendet allerdings eine andere mathematische Formulierung an und findet im Vergleich zur Owens-Wendt-Methode aber einen deutlich geringeren Einsatz. Die Methode nach Oss-Good eignet sich besonders bei der Anwendung von Säure- und Base-Anteilen im Substrat, die im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht verwendet werden. [31, 48]

In dieser Arbeit erfolgen die Auswertungen auf den Grundlagen der Young-Gleichung mit der Erweiterung der Owens-Wendt-Methode. Diese Kombination wird in der Literatur ebenfalls vorwiegend verwendet.

Zur Bestimmung der Oberflächenenergie wird aus der Young-Gleichung, der additiven Zusammensetzung der Wechselwirkungen und dem Owens-Wendt-Ansatz Gleichung 2.7 formuliert:

$$\frac{\gamma_{lv} \cdot (\cos \theta + 1)}{2 \sqrt{\gamma_{lv}^D}} = \sqrt{\gamma_{sv}^P} \cdot \frac{\sqrt{\gamma_{lv}^P}}{\sqrt{\gamma_{lv}^D}} + \sqrt{\gamma_{sv}^D} \quad 2.7$$

$$y = m \cdot x + b$$

Mithilfe dieser linearen Funktion werden  $x = \frac{\sqrt{\gamma_{lv}^P}}{\sqrt{\gamma_{lv}^D}}$  und  $y = \frac{\gamma_{lv} \cdot (\cos \theta + 1)}{2 \sqrt{\gamma_{lv}^D}}$  durch Verwendung von

mindestens zwei Flüssigkeiten ermittelt. Der Kontaktwinkel der Flüssigkeiten, deren polare und disperse Anteile bekannt sein müssen, wird auf dem Substrat bestimmt. Durch eine lineare Regression werden der polare und disperse Anteil des Festkörpers berechnet. Je mehr Flüssigkeiten verwendet werden, desto präziser erfolgt die Bestimmung der Oberflächenenergie. Abbildung 2.7 zeigt exemplarisch die Bestimmung der Oberflächenenergie mithilfe einer linearen Regression.

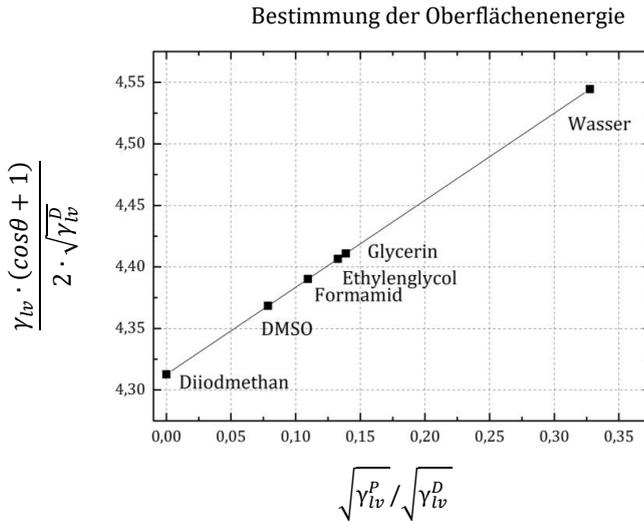


Abbildung 2.7: Bestimmung der Oberflächenenergie über eine lineare Regression über den gemessenen Kontaktwinkel und die polaren und dispersen Anteile der Lösungsmittel.

Das Quadrat der Geradensteigung  $m = \sqrt{\gamma_{sv}^P}$  in Abbildung 2.7 entspricht dem polaren Anteil des Substrates. Das Quadrat des  $y$ -Achsenabschnittes  $y_0 = \sqrt{\gamma_{sv}^D}$  entspricht dem dispersen Anteil des Festkörpers. Idealerweise sollten sich die bekannten Lösungsmittel untereinander stark in ihren polaren und dispersen Anteilen unterscheiden. Dadurch sind die Messpunkte auf der Geraden weiter auseinander und präzisere Ergebnisse der polaren und dispersen Anteile des Festkörpers sind zu erwarten. Darüber hinaus steigt die Präzision der Ergebnisse mit der Anzahl an verwendeten Lösungsmitteln.

Die Bestimmung der Oberflächenspannung der Flüssigkeiten erfolgt über eine Direktmessung. Die Berechnung der polaren und dispersen Anteile erfolgt über den Kontaktwinkel auf einem bekannten, vollständig dispersen Substrat. In der Owens-Wendt-Gleichung (2.4) wird der polare Anteil Null, da  $\gamma_{sv}^P = 0$ . Es folgt  $\gamma_{sv}^D = \gamma_{sv}$ . Die Owens-Wendt-Gleichung wird zur folgenden Form:

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - 2 \left( \sqrt{\gamma_{sv}^D \cdot \gamma_{lv}^D} \right) \quad 2.8$$

**Bestimmung des dispersen Anteils der Flüssigkeit:**

Zur Bestimmung des dispersen Anteils wird Gleichung 2.8 in die Young-Gleichung (2.1) eingesetzt und  $\gamma_{lv}^D$  ergibt:

$$\gamma_{lv}^D = \frac{\gamma_{lv}^2 (\cos \theta_1 + 1)^2}{4 \cdot \gamma_{sv}^D} \quad 2.9$$

**Bestimmung des polaren Anteils der Flüssigkeit:**

Für die Betrachtung der Unsicherheiten des polaren Anteils wird der polare Anteil über die statistisch unabhängigen Messgrößen  $\theta$  und  $\gamma_{lv}$  dargestellt. Es ergibt sich durch Einsetzen von Gleichung 2.9 in Gleichung 2.2 der Ausdruck:

$$\gamma_{lv}^P = \gamma_{lv} \cdot \left( 1 - \frac{\gamma_{lv} \cdot (\cos \theta_1 + 1)^2}{4 \cdot \gamma_{sv}^D} \right) \tag{2.10}$$

Eine weitere Möglichkeit, die polaren und dispersen Anteile einer Flüssigkeit zu bestimmen, ist die Ermittlung der Grenzflächenspannung zwischen einer bekannten, rein dispersen und der zu analysierenden Flüssigkeit. Infolgedessen werden die polaren und dispersen Anteile sowie die Unsicherheiten berechnet, wie im Anhang aufgeführt.

**Berechnung der Oberflächenenergie des Substrates:**

Die Oberflächenenergie wird wie beschrieben nach Owens-Wendt ausgewertet. Die Berechnung erfolgt durch voneinander unabhängige Messgrößen, infolgedessen können die Unsicherheiten der Variablen  $x$  und  $y$  ebenfalls unabhängig voneinander bestimmt werden [49]. Die  $x$ -Werte lassen sich nach Gleichung 2.11 berechnen:

$$x = \sqrt{\frac{4 \cdot \gamma_{sv}^D}{\gamma_{lv} \cdot (\cos \theta_2 + 1)^2} - 1} \tag{2.11}$$

Für die Werte der  $y$ -Achse ergibt sich folgende Gleichung:

$$y = \frac{(\cos \theta_2 + 1) \cdot \sqrt{\gamma_{sv}^D}}{\cos \theta_1 + 1} \tag{2.12}$$

Die Berechnung der Unsicherheiten der Variablen  $x$  und  $y$  sowie die Unsicherheiten der polaren und dispersen Anteile der Lösungen und Substrate sind im Anhang aufgeführt.

**2.2.4 Benetzungs- und Entnetzungseffekte**

Mit Hilfe der Benetzungskennlinie (engl. *wetting envelope*), die eine Folge des Owens-Wendt-Ansatzes darstellt, ist es möglich, rechnerisch zu bestimmen, ob ein Lösungsmittel einen Festkörper benetzt [50, 51]. Voraussetzung dafür ist, dass die polaren und dispersen Anteile aller Komponenten bekannt sind. Die Benetzung ist das Konkurrenzverhalten zwischen Adhäsions- und Kohäsionskräften [44, 52].

- Die Adhäsion beschreibt die Wechselwirkung zwischen Molekülen oder Atomen an der Grenze unterschiedlicher Phasen (fester-/flüssig- und flüssig-/flüssig-Phase).
- Die Kohäsion beschreibt die Wechselwirkung innerhalb einer Phase.

Wird  $\theta$  aus Gleichung 2.1 gleich Null gesetzt und in Gleichung 2.4 für die Grenzflächenspannung eingesetzt, folgt Gleichung 2.13:

$$\sqrt{\gamma_{lv}^D} = \frac{\sqrt{\gamma_{sv}^D}}{2} \pm \sqrt{\gamma_{sv}^P \cdot \gamma_{lv}^P - \gamma_{lv}^P + \frac{\gamma_{sv}^D}{4}} \quad 2.13$$

In Abbildung 2.8 ist die *wetting envelope* von PTFE graphisch und mithilfe von Literaturwerten dargestellt [53]. Für die Oberflächenenergie von PTFE wird ein in der Literatur typisch angegebener Wert von  $18 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  angenommen [54].

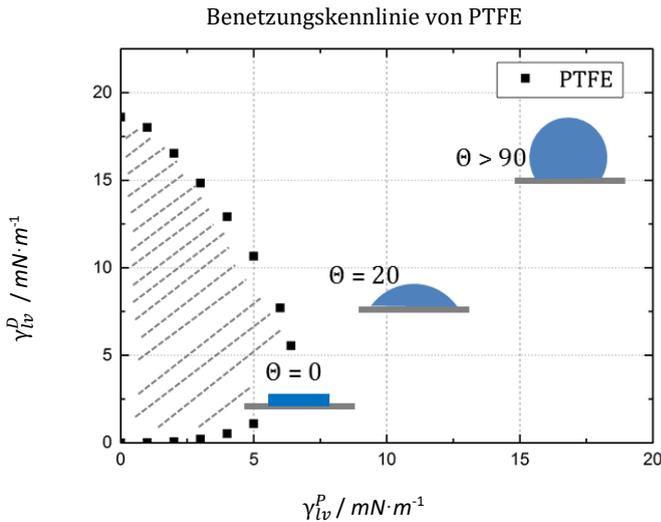


Abbildung 2.8: Benetzungskennlinie (*wetting envelope*) am Beispiel von PTFE mit schematischer Darstellung der Tropfenformen. Die Berechnung erfolgte anhand von Literaturwerten [53, 54].

Lösungsmittel, die auf der Benetzungskennlinie liegen, benetzen das Substrat vollständig. Alle Lösungsmittel, die sich innerhalb der staffierten Fläche befinden, spreiten auf dem Substrat. Die Lösungsmittel oberhalb der Benetzungskennlinie zeigen einen Kontaktwinkel  $\theta > 0$ . Ist  $\theta$  nicht Null, sondern ein definierter Wert, zum Beispiel  $20^\circ$ , so weisen alle Lösungsmittel, die auf der Benetzungskennlinie ( $\theta = 20$ ) liegen, genau diesen Kontaktwinkel auf. Die Werte unterhalb der Benetzungskennlinie haben in diesem Fall nicht unbedingt eine spreitende Bedeutung. Sie werden lediglich einen Kontaktwinkel  $\theta < 20$  aufweisen. Sind die Oberflächenenergien und -spannungen der gewählten Medien bekannt sowie entsprechende polare und disperse Anteile, ist es möglich, die Benetzung theoretisch vorherzusagen.

Neben der theoretischen Betrachtung der Benetzung über die *wetting envelope* sind Benetzungs- und Entnetzungseffekte über den Fortschritt- und Rückzugswinkel beobachtbar [55-57]. Hierbei wird nicht der zuvor erwähnte (statische) Kontaktwinkel betrachtet, sondern der

dynamische Kontaktwinkel. Das Volumen eines liegenden Tropfens, wie in Abbildung 2.9 gezeigt, wird kontinuierlich verändert. Durch Vergrößerung des Tropfenvolumens benetzen die Kontaktpunkte des Tropfens eine neue Oberfläche. Durch die kontinuierliche Volumenvergrößerung stellt sich jedoch kein thermodynamisches Gleichgewicht ein. Der Kontaktwinkel (Fortschreitwinkel) wird währenddessen durchgängig gemessen. Selbiges Verfahren wird bei der Reduzierung des Tropfenvolumens angewandt. Hierbei wird allerdings die bereits benetzte Oberfläche (Kontaktfläche) entnetzt. Der dabei gemessene Kontaktwinkel wird als Rückzugswinkel bezeichnet. Die Differenz zwischen Fortschreit- und Rückzugswinkel ist als Hysterese bekannt [58, 59]. Die Interpretation der Hysterese wird in der Literatur diskutiert [55, 60, 61]. In einigen Studien wird die Hysterese auf die Rauheit [62-64] und Inhomogenität [59, 65] der Substratoberfläche zurückgeführt. Andere Studien zeigen, dass die Hysterese von der molekularen Mobilität [66], der Oberflächenzusammensetzung, der Flüssigkeitspenetration und der Oberflächenquellung abhängt [67, 68]. Neben all diesen Erklärungen wird gezeigt, dass die Hysterese von der Molekülgröße der Flüssigkeit und der Kontaktzeit zwischen Flüssig- und Festphase abhängt [69, 70]. Infolgedessen wird die Hysterese auf Sorption und Retention der Flüssigkeit zurückgeführt [55].

Im Falle einer stärkeren Adhäsion zwischen Substrat und Lösung, als Kohäsion innerhalb der Lösung, findet keine Entnetzung der Kontaktfläche statt. Lediglich das Volumen wird reduziert. Der Tropfendurchmesser bleibt hierbei konstant. Infolgedessen enthält die Veränderung beziehungsweise das Gleichbleiben des Tropfendurchmessers die Information über Benetzungs- und Entnetzungseigenschaften. Dadurch ist der Entnetzungseffekt unabhängig vom Kontaktwinkel des Tropfens beobachtbar.

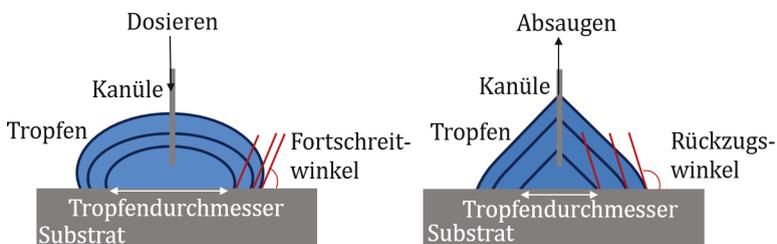


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung des Fortschreitwinkels (links) und des Rückzugswinkels (rechts) auf einem Substrat.

Das Verhalten des Fortschrittswinkels hängt von den Wechselwirkungen zwischen Substrat und Lösung ab [71]. Während der Volumenvergrößerung

- bleibt der Fortschrittswinkel konstant.
- wird der Fortschrittswinkel größer (sehr schlechte Benetzung der Lösung und raue Oberfläche).
- ist ein ruckartiger Verlauf des Fortschrittswinkels zu beobachten (schlechte Benetzung der Lösung und raue Oberfläche, aber durch die Gewichtskraft wird der Tropfen immer wieder „ruckartig“ flacher).

In der Arbeit von Lam et al. werden vier unterschiedliche Fälle des Rückzugswinkels beschrieben [55], die in Abbildung 2.10 schematisch dargestellt sind:

- Der Rückzugswinkel nimmt mit der Zeit ab.
- Der Rückzugswinkel ist nahezu konstant.
- Der Rückzugswinkel zeigt einen ruckartigen Verlauf (engl.: *stick/slip recession*)
- Kein Rückzugswinkel, da die benetzte Fläche auf dem Substrat unverändert ist.

In Abbildung 2.10 sind schematische Kurvenverläufe der Fortschritt- und Rückzugwinkel graphisch dargestellt. Zur besseren Veranschaulichung wurde der Fortschrittswinkel konstant dargestellt und lediglich der Rückzugswinkel mit seinen unterschiedlichen Verhaltensmöglichkeiten verändert. Im Folgenden werden die verschiedenen Möglichkeiten erläutert.

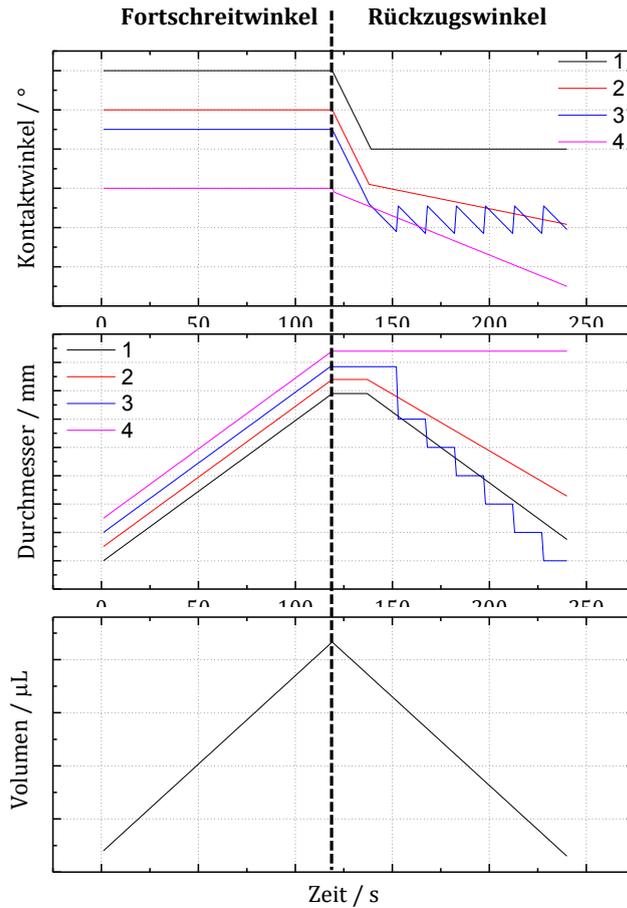


Abbildung 2.10: Dargestellt sind unterschiedliche, schematische Fallbeispiele für das Verhalten von Rückzugswinkeln. Abgebildet sind die Kontaktwinkel, der Durchmesser und das Volumen als Funktion der Zeit. 1: Der Rückzugswinkel ist nahezu konstant. 2: Der Rückzugswinkel nimmt mit der Zeit ab. 3: Der Rückzugswinkel zeigt einen ruckartigen Verlauf. 4: Es ist kein Rückzugswinkel vorhanden; stattdessen ist der Durchmesser durchgehend konstant. Anhand des Volumens ist der Dosiervorgang (Volumendosierung/-reduzierung) ersichtlich.

**1: Der Rückzugswinkel ist nahezu konstant.** Während der Tropfenschrumpfung wird der Tropfendurchmesser reduziert und der Rückzugswinkel bleibt konstant. Dieser Effekt wird auf eine schon abgeschlossene oder noch nicht eingetretene Sorption zurückgeführt.

**2: Der Rückzugswinkel nimmt mit der Zeit ab.** Beim Reduzieren des Tropfenvolumens nimmt der Durchmesser des Tropfens ab. Gleichzeitig sinkt der Kontaktwinkel mit der Zeit mäßig, sodass die Ermittlung eines gemittelten Rückzugswinkels nicht möglich ist. Dieses Vorkommen wird in den meisten flüssig/fest-Systemen beschrieben.

**3: Der Rückzugswinkel zeigt einen ruckartigen Verlauf.** In diesem Fall nimmt der Rückzugswinkel kurzzeitig ab, während der Tropfendurchmesser kurzzeitig konstant bleibt. Es folgt ein Reduktionssprung des Tropfendurchmessers; gleichzeitig nimmt der Kontaktwinkel sprunghaft zu. Dieser Verlauf wiederholt sich während der Volumenreduzierung. Dieser sprunghafte Verlauf wird als „*pinning*“-Effekt an der drei-Phasen-Linie bezeichnet und ist beim Fortschreitwinkel in manchen Fällen ebenfalls beobachtbar. Der Effekt ist nicht geklärt, allerdings wird eine starke Wechselwirkung zwischen Lösung und Substrat vermutet (zum Beispiel chemische Bindung), die durch andere Kräfte (Volumendosierung und -reduzierung) schlagartig gebrochen werden [55].

**4: Kein Rückzugswinkel (durch konstant benetzte Fläche).** Die Peripherie des Tropfenvolumens bleibt trotz Volumenreduzierung konstant. Dieser Zustand hat zur Folge, dass der Tropfendurchmesser unverändert bleibt, während der Kontaktwinkel durchgehend reduziert wird. Die Messung eines spezifischen Rückzugswinkels ist nicht möglich. Der Effekt wird auf eine unüberwindbare Energiebarriere zurückgeführt, bei der sich die Flüssigkeit so stark auf dem Substrat verankert, dass die Massenflüssigkeit der Strömung widersteht. Dieser Effekt wird unter anderem auf Sorption und Retention der Flüssigkeit zurückgeführt.

Gegenstand dieser Arbeit ist die Anwendung der vorgestellten Methoden, um schlüssige Informationen über das Adhäsionsverhalten von wässrig-alkoholischen Nafion-Lösungen an dispersen Grenzflächen zu erhalten.

### 2.2.5 Disperse Grenzflächen

Rein disperse Oberflächen sind Substrate mit einem vernachlässigbar kleinen polaren Anteil. Sie bilden eine disperse Oberfläche und haben eine geringe Oberflächenenergie. Typische disperse Oberflächen sind Polytetrafluorethylen (PTFE), Ethylenfluorethylen (ETFE), Polydimethylsilan (PDMS) und Paraffin. In Abbildung 2.11 sind Literaturwerte der Oberflächenenergien ( $\gamma_{sv}$ ) gezeigt.

Der Mittelwert der angegebenen Literaturwerte von PTFE ist  $\gamma_{sv} = 18 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1} \pm 3 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ . Allerdings sind an dieser Stelle sowohl Oberflächenenergien von  $14 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  als auch von  $21,8 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  angegeben. Die Schwankungen sind auch nicht auf den zeitlichen Verlauf der veröffentlichten Arbeiten zurückzuführen. Dementsprechend ist die Schwankung nicht auf einer Weiterentwicklung beziehungsweise Verbesserung der Messmethoden zurückzuführen. Der Mittelwert von ETFE liegt nach den Literaturangaben bei  $\gamma_{sv} = 22 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1} \pm 3 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ . Auch an dieser Stelle streuen die Werte in der Literatur stark. Darüber hinaus werden bei ETFE teilweise auch geringe polare Anteile angegeben. Die Schwankung von Paraffin ist mit  $\pm 4 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  von den recherchierten Literaturwerten bei einer Oberflächenenergie von  $\gamma_{sv} = 27 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  am größten.

PDMS bringt optimale Bedingungen mit und wird mit einer Oberflächenenergie von  $\gamma_{sv} = 21,6 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  als Standardreferenzmaterial angegeben [72]. Ein weiteres disperses Material ist Polystyrol. Hierbei werden in der Literatur Werte von  $30 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  bis über  $40 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  angegeben [39, 73, 74].

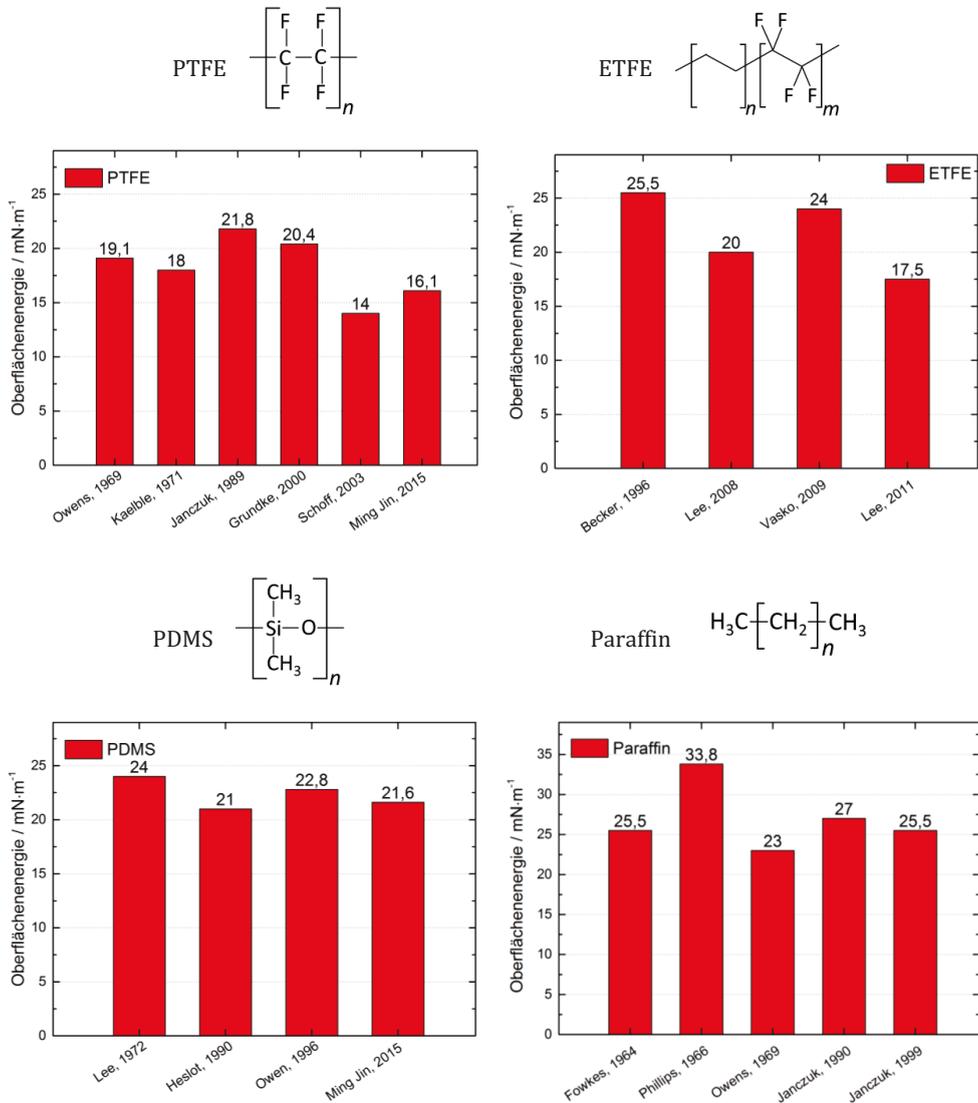


Abbildung 2.11: Literaturübersicht der Oberflächenenergien ( $\gamma_{sv}$ , polarer + disperser Anteil) der Substrate PTFE (links oben) [39, 54, 72, 75-77], ETFE (rechts oben) [78-81], PDMS (links unten) [72, 82-84] und Paraffin (rechts unten) [38, 39, 85-87].

Es wird deutlich, dass starke Streuungen der Oberflächenenergie-Werte zu beobachten sind. Dies rührt daher, dass unterschiedliche Auswertungsmethoden (unter anderem Owens-Wendt,

Fowkes und Oss-Good), unterschiedliche Flüssigkeiten und unterschiedliche Materialien verwendet werden; Details sind im Anhang (Tabelle 9.1) aufgeführt. Darüber hinaus werden oftmals Literaturwerte für die Werte der Oberflächenspannung der Prüfflüssigkeiten gewählt (die Oberflächenspannungen sind zum größten Teil von den Autoren nicht selbst bestimmt, die Werte werden stattdessen aus der Referenzliteratur genommen). Anhand dieser starken Streuung an Literaturwerten wird ersichtlich, warum es essentiell ist, die Oberflächenspannung der verwendeten Prüfflüssigkeiten selbst zu bestimmen [53].

PDMS ist ein gängiges Material zur Bestimmung der polaren und dispersen Anteile von Flüssigkeiten und wird als Referenzmaterial zur Bestimmung der polaren und dispersen Anteile von Flüssigkeiten gewählt [72]. Die Schwankung in der Literatur ist gering und im Vergleich zu den anderen Materialien ist eine glatte Oberfläche am ehesten gegeben.

Im Rahmen dieser Arbeit wird ein besonderer Fokus auf das Benetzungs- und Haftungsverhalten von wässrigen Nafion-Lösungen auf PTFE und ETFE gelegt. Insbesondere deswegen, weil diese beiden Materialien beim Beschichtungsprozess auf Transferfolien (Decal-Prozess) verwendet werden.

### 2.2.6 Adhäsion

Eine Haftung zwischen Substrat und Lösung liegt vor, wenn die Adhäsionskraft größer ist als die Kohäsionskraft. Bei einem Adhäsions-Effekt handelt es sich entweder um eine mechanische Verhakung zwischen Substrat und Lösung (Abbildung 2.12, links) oder eine spezifische Adhäsion (chemische oder physikalische Adhäsion) (Abbildung 2.12, rechts) [29]. Eine Kombination aus beiden Effekten ist ebenso möglich, wobei die mechanische Verhakung ausschließlich auf rauen Oberflächen auftritt. Darüber hinaus tritt die mechanische Verhakung vor allem bei Fluiden mit Fließgrenzen oder trockenen Schichten auf. Je rauer eine Oberfläche ist, desto stärker ist die Verhakung. In der Klebetechnologie wird diese Art von Haftung oftmals verwendet.

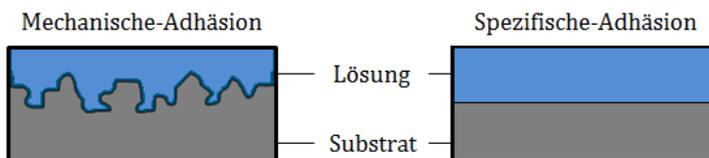


Abbildung 2.12: Adhäsion zwischen Lösung und Substrat. Links ist die mechanische Adhäsion, rechts die spezifische Adhäsion schematisch dargestellt.

Zur Bestimmung der Oberflächenspannung sind Fluide ohne Fließgrenze eine Grundvoraussetzung. Aus diesem Grund ist die Basis dieser Arbeit ausschließlich die Verwendung von Lösungen ohne Fließgrenzen.

Soll eine Haftung nur aus polaren und dispersen Wechselwirkungen erreicht werden, ist ein geringerer Rauheitswert unabdingbar; das bedeutet, eine vorwiegend glatte Oberfläche ist Voraussetzung. Vollkommen glatte Oberflächen können allerdings nicht gewährleistet werden. Aus diesem Grund muss die Rauheit der Substrate zuvor analysiert werden.

### **Einfluss der Rauheit auf den Kontaktwinkel**

Zur Bestimmung der Rauheit einer Oberfläche gibt es unterschiedliche Größen, die die Oberfläche beschreiben. Eine Auswahl an Größen sind [88, 89]:

- arithmetischer Mittenrauwert ( $R_a$ )  $R_a = \frac{1}{L} \int_0^{Lr} |z(x)| dx$  2.14

L: Einzelmessstrecke

$z(x)$ : Abweichung von der Mittellinie

- maximale Rauheitstiefe ( $R_{max}$ ) Die vertikale Differenz zwischen dem höchsten und dem tiefsten Punkt der Gesamtstrecke.

- gemittelte Rautiefe ( $R_z$ )  $R_z = \frac{1}{5} (R_{z_1} + R_{z_2} + R_{z_3} + R_{z_4} + R_{z_5})$  2.15

$R_z$ : Mittelwert des Abstandes zwischen tiefsten und höchsten Punk ( $z$ ) auf fünf gleichgroßen Teilstrecken.

- Rauheitskoeffizient ( $r$ )  $r = \frac{\text{reale Oberfläche}}{\text{planare Oberfläche}}$  2.16

In der Mechanik wird am häufigsten der  $R_a$ -Wert verwendet. Er dient zur Herstellung von technischen Oberflächen und wird in technischen Zeichnungen angegeben. Für die Auswahl des geeigneten Rauheitswertes ist die Fragestellung entscheidend. Ist eine maximale Dicke des Profils gefragt, eignet sich die Bestimmung des  $R_{max}$ -Werts. Zielt die Fragestellung auf den Mittelwert der maximalen Rauheit auf einer bestimmten Länge ab, ist die Bestimmung des  $R_z$ -Werts entscheidend. [88]

Basis dieser Arbeit ist allerdings das Rauheitsprofil über eine Fläche. Hierbei sind nicht einzelne Spitzen entscheidend, sondern das gesamte Rauheitsbild. In der Korrektur des Kontaktwinkels auf rauen Oberflächen wird beispielsweise der  $r$ -Wert verwendet. Dieser beschreibt das Verhältnis zwischen der realen (gemessenen) und einer planaren Oberfläche. Bei einer idealen, glatten Oberfläche ist der  $r$ -Wert eins. Der  $r$ -Wert eignet sich nur, wenn die Oberfläche verhältnismäßig homogen rau ist. [89]

Einsatz in der Kontaktwinkelbestimmung findet der  $r$ -Wert sowohl in der Methode nach Wenzel [89], als auch in dem Modell nach Cassie-Baxter [57], die im Folgenden beschrieben werden:

• Wenzel  $\cos\theta^* = r \cdot \cos\theta$  2.17

Im Ansatz nach Wenzel wird der Kontaktwinkel mit dem Rauheitskoeffizienten verrechnet (Gleichung 2.17). Infolgedessen wird ein korrigierter Kontaktwinkel ( $\theta^*$ ), welcher die Rauheit mit einbezieht, berechnet. Grundgedanke hierbei ist die Benetzung des Tropfens ohne Lufträume zwischen Substrat und Lösung.

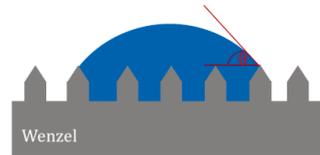


Abbildung 2.13: Verhalten eines Tropfens auf einem rauhen Substrat nach Wenzel.

• Cassie-Baxter  $\cos\theta^* = r \cdot f_{i,s} \cdot \cos\theta - f_{i,g}$  2.18

Im Ansatz nach Cassie-Baxter wird der Kontaktwinkel ebenfalls mit dem Rauheitskoeffizienten verrechnet, um die Abhängigkeit zwischen Kontaktwinkel und Rauheitskoeffizienten auszudrücken. Zusätzlich wird von einem Luftraum zwischen Flüssigkeit und Substrat durch die Rauheit ausgegangen. Dadurch wird die Fläche zwischen Flüssigkeit und Substrat ( $f_{i,s}$ ) sowie die Fläche zwischen Flüssigkeit und eingeschlossener Luft ( $f_{i,g}$ ) mit einberechnet (Gleichung 2.18).

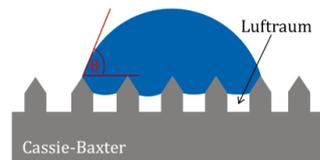


Abbildung 2.14: Verhalten eines Tropfens auf einem rauhen Substrat nach Cassie-Baxter.

Der Unterschied zwischen den Ansätzen nach Wenzel und Cassie-Baxter ist die Benetzung des Tropfens in den Rautiefen. Während im Ansatz nach Wenzel die Rautiefen benetzt werden, bildet sich nach Cassie-Baxter ein Luftraum. Ersteres Verhalten ist bei Lösungen mit geringem Kontaktwinkel zu erwarten. Mit dem Luftraum zwischen den Rautiefen ist bei höherem Kontaktwinkel zu rechnen. Der Kontaktwinkel an rauhen Oberflächen ist größer, als er auf einer glatten Oberfläche wäre, wenn die Flüssigkeit eine Oberfläche schlecht benetzt. Der Kontaktwinkel ist kleiner, als er auf einer glatten Oberfläche wäre, wenn die Flüssigkeit das Substrat gut benetzt. [90]

Ein weiteres Modell zur Bestimmung des Kontaktwinkels bei rauen Oberflächen liefern Shuttleworth und Bailey [91]. Sie beschreiben in ihrem Ansatz geometrisch den Zusammenhang zwischen dem gemessenen und dem tatsächlichen Kontaktwinkel. Mathematisch und geometrisch wurde dieser Ansatz von Johnson und Dettre formuliert [59, 62]. Aufgrund der Rauheit eines Materials entspricht die horizontale beim Kontakt zwischen Tropfen und Substrat nicht dem tatsächlichen Kontaktwinkel. Der tatsächliche Kontaktwinkel ist als Tangente des Kontaktpunktes zu interpretieren (Abbildung 2.15). Dieser Kontaktwinkel ist mithilfe des Fortschritt- und Rückzugswinkel zu bestimmen. Der Mittelwert aus Fortschritt- und Rückzugswinkel entspricht nach dieser Methode dem eigentlichen Kontaktwinkel.

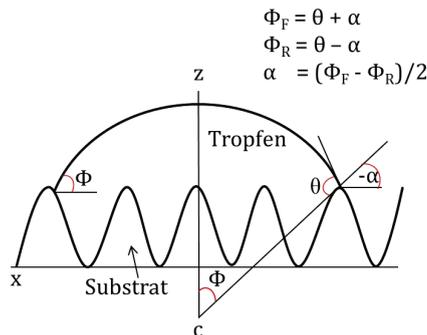


Abbildung 2.15: Geometrisch dargestellt ist der Zusammenhang und die Berechnung des realen Kontaktwinkels ( $\theta$ ) mithilfe der Fortschritt ( $\Phi_F$ )- und Rückzugswinkel ( $\Phi_R$ ) mithilfe des Ansatzes nach Shuttleworth und Bailey [91] und formuliert durch Johnson und Dettre [59, 62].

Mithilfe dieser Methode ist die Bestimmung des  $r$ -Wertes nicht notwendig. Stattdessen sind die Werte des Fortschritt- und Rückzugswinkel zu messen.

Eine homogene Rauigkeit ist die Basis aller drei Ansätze zur Berechnung des neuen Kontaktwinkels.

Im Rahmen dieser Arbeit wird zur Berechnung des korrigierten Kontaktwinkels auf alle drei Methoden eingegangen. In Kapitel 5.1 wird diskutiert, welche Methode welche Ergebnisse erzielt. Darauf aufbauend wird die Oberflächenenergie der vorgestellten Substrate berechnet und gegenübergestellt.

### Adhäsionsarbeit

Mithilfe des Kontaktwinkels wird nicht nur die Oberflächenenergie bestimmt, sondern auch die Adhäsionsarbeit ( $W_{1s}$ ). Nach der Young-Dupre Gleichung ist es möglich, qualitativ die Festigkeit zwischen der flüssig/fest-Phasengrenze zu berechnen [34, 92]. Die Festigkeit wird durch die Adhäsionsarbeit und durch die Gleichungen 2.19 und 2.20 ausgedrückt:

$$W_{ls} = \gamma_{lv} \cdot (1 + \cos\theta) \quad 2.19$$

$$W_{ls} = \gamma_{lv} + \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad 2.20$$

Die Gleichungen können ineinander überführt werden. Da die Adhäsionsarbeit messtechnisch zum einen über die Grenzflächenenergie und zum anderen über den Kontaktwinkel berechnet werden kann, sind an dieser Stelle beide Ausdrücke aufgeführt. Neben dem Wert der Adhäsionsarbeit ist es möglich, das Phänomen der Haftung mithilfe des Rückzugswinkels zu beobachten.

### 2.3 Wässrige und alkoholische Nafion-Lösung

Die Dispersion zur Herstellung der porösen Katalysatorschicht für die Membran-Elektroden-Einheit besteht aus Nafion, organischen Lösungsmitteln und Katalysator. Für ein fundiertes Verständnis des Verhaltens des Ionomers Nafion an dispersen Grenzflächen ist die Basis, Nafion in Lösung zu untersuchen. Das Ionomer ist eine Perfluorsulfonsäure (PFSA, eng.: *perfluorsulfonic acid*). Das Grundgerüst von Nafion ist eine Polytetrafluorkette mit sulfonierten Seitenketten. Die Seitenketten mit den Sulfonsäure-Gruppen befinden sich in regelmäßigen Abständen von ungefähr 14 Kohlenstoffatomen [8]. Die Sulfonsäure-Gruppen dienen im Elektrolyseur und in der Brennstoffzelle als Protonenleiter, wodurch die Protonen durch die poröse Katalysatorschicht und die Membran transportiert werden können. Die Arbeit von Mauritz und Moore [8] sowie die Arbeit von Kusoglu und Weber [9] zeigen einen Großteil der bisherigen Forschung und Erkenntnisse über Nafion in der Membran als auch in Lösung auf.

Das Ionomer weist Tensid-ähnliche Eigenschaften auf (Abbildung 2.16). Infolgedessen bildet Nafion in wässriger Umgebung in der Membran als auch in Lösung Mizellen aus [93]. In polaren Lösungen zeigen die polaren Sulfonsäure-Gruppen nach außen und die dispersen Ketten nach innen. In der Membran liegt Nafion in Form von langen Stäbchen vor, die sich in Bündeln gruppieren (Abbildung 2.16) [8]. Auch in Lösung wird Nafion mit stäbchenähnlichen Mizellen beschrieben.

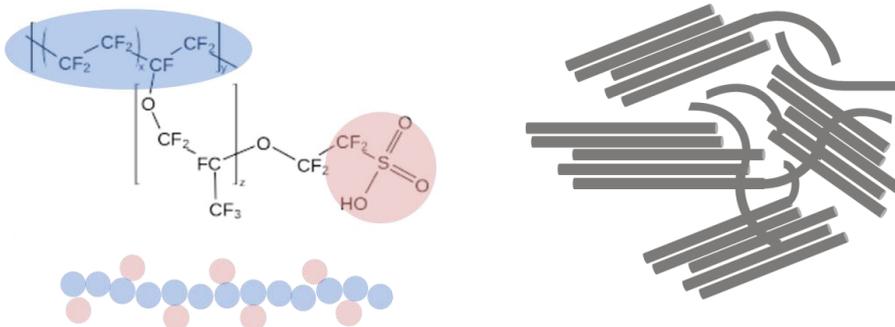


Abbildung 2.16: Nafion-Struktur mit polaren (rot) und dispersen (blau) Anteilen in Anlehnung an [94] (links). Röhrenstruktur und Bündelgruppierung von Nafion in Anlehnung an [8] (rechts).

Die Stärke der Agglomeration von PFSA in verschiedenen Lösungen wird in der Literatur diskutiert. In 5 wt-%igen Nafion-Lösungen tritt die starke Gruppierung der einzelnen Nafion-Stäbchen noch nicht auf. Su-Jen Lee et al. zeigt, dass in wässrigen und alkoholischen Lösungen Nafion keine streng geordnete Anordnung aufweist [95].

In der Literatur wird vor allem die Mizellengröße diskutiert. Analytisch wird die Partikelgröße über Kleinwinkelneutronenstreuung (SANS, engl.: *small angle neutron scattering*),

Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS, engl.: *small angle x-ray scattering*) und Dynamische Lichtstreuung (DLS, engl.: *dynamic light scattering*) ausgewertet. In der Arbeit von Aldebert et al. wird ein hydrodynamischer Durchmesser (Nafion einschließlich der gebundenen hydrathülle) von ungefähr 100 nm (Stäbchenlänge) angegeben [96]. Diese Länge variiert jedoch je nach Messmethode, Auswertung und Lösungsmittel zwischen 100 nm – 200 nm. Der zylindrische Durchmesser variiert ebenfalls zwischen 2,0 - 5 nm [96-98]. In Arbeiten von Szajdzinska-Pietek et al. sind strukturelle Analysen von Nafion-Lösungen mithilfe der Elektronenspinresonanz (ESR, engl.: *electron spin resonance*) beschrieben [19, 20]. In ihren Arbeiten wird angenommen, dass am äußeren Ende der Stäbchen eine Unordnung entsteht. Diese Unordnung führe zu schleifenähnlichen Gebilden und freien Stellen des Backbones. Dieses „fransenstäbchenähnliche“ Modell würde bedeuten, dass sich nicht ausschließlich polare Anteile am äußeren Ende der Mizelle befänden. Dadurch soll eine mögliche Erklärung für die Wechselwirkung mit höheren (Alkohol-)Konzentrationen gegeben werden. Mithilfe der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM, engl.: *transmission electron microscopy*) wurden Bilder von gefrorenen Nafion-Lösungen aufgenommen, die größere Aggregate im Submicro-Bereich zeigen [95, 99]. DLS-Messungen zeigen ein ähnliches Verhalten in protischen Lösungen mit einem hydrodynamischen Durchmesser von 0,1 - 10  $\mu\text{m}$  [95, 97]. In aprotischen Lösungen werden hingegen mit der statischen Lichtstreuung Durchmesser von <100 nm beobachtet [100]; Die Stäbchenform von PFSA bleibt jedoch bestehen. In der Arbeit von Welch et al. wird eine Veränderung der Stäbchenform in Abhängigkeit des Lösungsmittels beschrieben [101]. Demzufolge werden Partikel in Wasser/2-Propanol-Lösungen auf >200nm geschätzt und die Stäbchenform wird aufgelöst. Divergent zu dieser Arbeit steht eine Arbeit von Ngo et al., hier wird das Aggregat als <100nm beschrieben [99]. In der Arbeit von Yamaguchi et al. wird das Verhalten von Nafion in Lösung zusätzlich mit  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektroskopie untersucht [97]. In ihrer Studie wird gezeigt, dass die hydrodynamischen Radien und Interpartikelabstände von Nafion in Wasser/1-Propanol- und Wasser/Ethanol-Lösungen von der Lösungsmittelzusammensetzung abhängen. Bei Zunahme der Alkoholkonzentration entsteht eine Signalverschmälerung. Diese Beobachtung impliziert eine Entwicklung hin zu geordneten Bereichen. Dies entspricht einer geringeren Mobilität innerhalb des Moleküls. In der Veröffentlichung von Ghelichi et al. werden molekulardynamische Simulationen von Nafion in Lösung vorgestellt [102]. Hierbei wird die Aggregation von Ionomerketten in verdünnter Lösung untersucht. Die unterschiedlichen Wechselwirkungsmöglichkeiten vom Ionomer-Backbone und der Seitenketten werden dabei berücksichtigt. Es stellt sich heraus, dass ein Zusammenspiel der Wechselwirkungen für die Bildung von Ionomeraggregationen und Bündeln verantwortlich sind. Eine zylinderähnliche, sechseckige Packungsordnung des Backbones wird beschrieben, an denen die Seitenketten nach außen gerichtet sind. Die Stabilität und Größe der Bündel hängt vom Lösungsmittel und der

Pfropfendichte des Backbones ab. Während eine höhere Anzahl an Sulfongruppen bei gleicher Backbone-Kettenlänge zu einer Verkleinerung der Bündel führt, werden die Bündel bei Zunahme der Wertigkeit des Lösungsmittels größer. Auffällig ist, dass eine Erschöpfung an Gegenionen in der Lösung auftritt, da die Gegenionen scheinbar an der Bündeloberfläche kondensieren. Die Literatur zeigt, dass es keine eindeutigen Angaben für die genaue Größe des Polymers gibt, selbst bei gleichen Lösungsmitteln werden unterschiedliche Größenangaben publiziert. Darüber hinaus werden oftmals entweder die Primärpartikel untersucht oder die Agglomerate. Eine Beziehung zwischen den Primärpartikeln und den Agglomeraten werden seltener beschrieben [101]. Je nach Lösungsmittel und Konzentration variieren Agglomeration und Größenangaben. Eine Kennzahl für das Partikelgrößen-Verhalten des PFSA-Ionomers ist bis heute nicht bekannt. Infolge dieser Vielfalt an Partikelgrößenangaben wird im Rahmen dieser Arbeit von der Grundvorstellung ausgegangen, dass Nafion als stäbchenförmiges Polymer mit unbestimmter Größe als zylinderförmige Bündel vorliegt.

Neben der Partikelgröße werden auch die Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Nafion in wässrigen Systemen in der Literatur diskutiert. Vorwiegend werden die Lösungsmittel 1-Propanol [97, 103], 2-Propanol [101], Glycerin [101, 104], Ethanol [97, 105] und Methanol [95] untersucht. Als geeignete Analysemethoden kristallisierten sich die IR- und  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektroskopie heraus. Als Vergleich und für die Zuordnung der Signale eignet sich vor allem die umfangreiche Nafion-Membran Literatur, aber auch die weniger zahlreiche Literatur über Nafion in verschiedenen Lösungsmitteln [101, 103, 104, 106-112]. Mit steigender Alkoholkonzentration zeigt sich in  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektren eine Verschmälerung der Signale der Seitenkette. Die Verschmälerung der Signale ist durch eine geringere Mobilität der Seitenketten zu erklären. Das Rückgrat bleibt indessen unberührt. Eine Verschiebung der Signale ist nicht zu beobachten. In der IR-Spektroskopie sind die Signale des Rückgrats ebenfalls unverändert. Mit steigendem Alkoholanteil ist jedoch eine Rotverschiebung der Sulfonsäure-Gruppen beobachtbar. Diese Ergebnisse implizieren eine Wechselwirkung zwischen der PFSA-Seitenkette und Alkohol. In der Arbeit von Yamaguchi et al. wird dieser Effekt beschrieben [97]. Die Alkoholmoleküle werden in die Hydrathülle der negativ geladenen Sulfonat-Endgruppe eingebunden, während das hydrophobe Polymer-Rückgrat von diesen Auswirkungen kaum betroffen ist.

In wenigen Arbeiten wird auf den Zusammenhang zwischen der Oberflächenspannung von Nafion-Lösungen und einem guten Beschichtungsprozess hingewiesen [17-20]. In einer Arbeit von Szajdzinska-Pietek et al. wird lediglich die Oberflächenspannung der reinen Lösungsmittel bestimmt, nicht aber die Oberflächenspannung der Nafion-Lösung [19]. In einer weiteren Arbeit von Szajdzinska-Pietek et al. wird die Oberflächenspannung einer Wasser/Nafion-Lösung mit

einem Nafion-Massenanteil von 7-9 wt% mit  $62,1 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  angegeben [20]. Die Messung erfolgte mithilfe der Wilhelmy-Platten-Methode. In einer Arbeit von Curtin et al. wird in einer 10 wt% Nafion/Wasser-Lösung eine Oberflächenspannung von  $50 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  gemessen [17]. In selbiger Arbeit wird bei einer Zusammensetzung von 20 % Nafion, 34 % Wasser und 46 % 1-Propanol eine Oberflächenspannung von  $25 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  angegeben. Es wird postuliert, dass die Oberflächenspannung mithilfe von Alkoholen sinkt und dass dies für kontrollierte Beschichtungen wichtig ist [17]. In der Arbeit von Bonifacio et al. werden ebenfalls nur die Oberflächenspannungen der reinen Lösungsmittel angegeben und beschrieben, wie wichtig die Oberflächenspannung für eine kontrollierte Beschichtung ist [18]. Die polaren und dispersen Anteile der Nafion-Lösungen sind zudem unbeachtet. Der genaue Zusammenhang zwischen der Oberflächenspannung der Nafion-Lösung und der Beschichtung eines Substrates ist nicht formuliert. Lediglich Kontaktwinkelmessungen von Wasser auf Nafion-Filmen wurden untersucht, nicht aber für die Betrachtung von Nafion-Lösungen selbst [113, 114]. Darüber hinaus sind Studien über das Verhalten von dünnen Nafion-Filmen auf unterschiedlichen polaren und hydrophoben Oberflächen beschrieben, die entweder eine Grenzfläche zur Gasphase oder zu Wasser ausbilden. Diese Studien zeigen einen Zusammenhang der Nafion-Bündelorientierung auf den Substraten zur Grenzfläche Wasser beziehungsweise Luft [115, 116]. In der Arbeit von Bass et al. wird mithilfe von streifend-einfallenden Kleinwinkelröntgenstreu-Experimenten (engl.: *grazing-incidence small-angle x-ray scattering*) die Bündelausrichtung von Nafion an der Phasengrenze untersucht [115]. In Bezug auf die in der vorliegende Arbeit untersuchten wässrigen Nafion-Lösungen ist dieser Zustand hingegen nicht bedeutend, da kein starres und durchgehendes Nafion-Netz vorliegen wird.

Im Rahmen dieser Arbeit wird der Zusammenhang zwischen der Oberflächenspannung der Nafion-Lösung in Bezug zur Oberflächenenergie verschiedener Substrate, sowie die Benetzungs- und Entnetzungseffekte gemessen, beschrieben und analysiert. Die bisherige Wissenslücke in der Literatur wird mithilfe dieser Arbeit verringert.

### 3 Messmethoden

In diesem Kapitel werden die Messmethoden beschrieben, die zur Bestimmung der Oberflächenspannung, der Kontaktwinkel und der Grenzflächenenergie genutzt wurden. Darüber hinaus wird die Messmethode zur Bestimmung der Oberflächenrauheit vorgestellt.

IR- und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie wird zur Analyse der intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Lösungsmittelkomponenten genutzt.

Die Methoden zur Bestimmung der Dichte, des Brechungsindizes, der Viskosität und der Leitfähigkeit runden das Kapitel ab.

#### 3.1 Oberflächenanalyse

Zur Bestimmung der Oberflächenspannung, der Grenzflächenspannung und des Kontaktwinkels sind verschiedene Messtechniken anwendbar, die im Folgenden aufgezeigt sind:

##### Oberflächenspannung

- Hängender Tropfen → statische Messmethode
- Wilhelmy-Platten-(oder Stab-) Methode → statische Messmethode
- Du Noüy-Ring-Methode → statische Messmethode
- Blasendrucktensiometrie → dynamische Messmethode

##### Grenzflächenenergie

- Du Noüy-Ring-Methode → statische Messmethode

##### Kontaktwinkel

- Liegender Tropfen → statische und dynamische Messmethode
- Wilhelmy-Platten-Methode → dynamische Messmethode

In Abbildung 3.1 sind die unterschiedlichen und im Rahmen dieser Arbeit genutzten Messinstrumente zur Bestimmung der Oberflächenspannung, der Grenzflächenenergie und des Kontaktwinkels dargestellt.

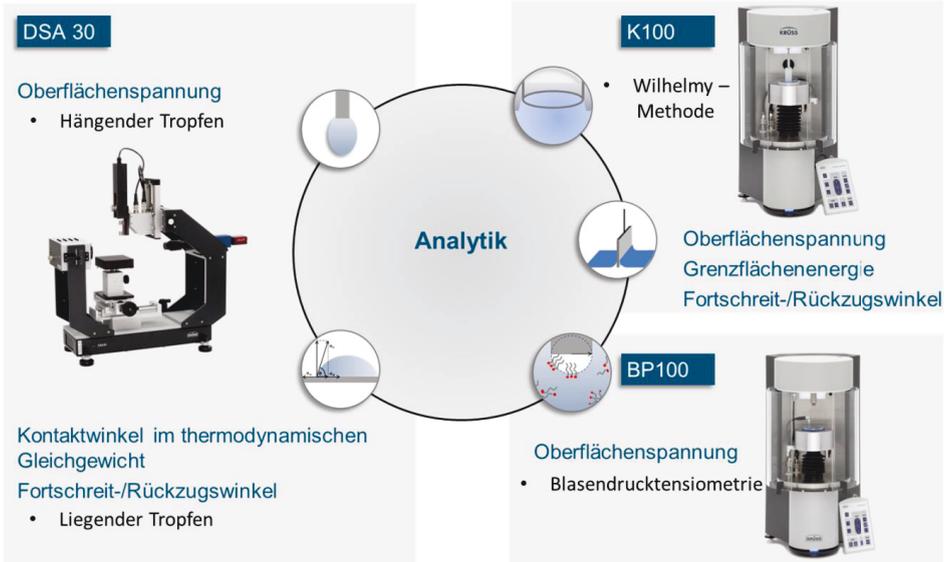


Abbildung 3.1: Übersicht der verwendeten Messinstrumente und Messmethoden zur Bestimmung der Oberflächenspannung, Grenzflächenenergie und des Kontaktwinkels.

Anhand dieser Abbildung ist ersichtlich, dass mit demselben Messinstrument unterschiedliche Messmethoden durchgeführt werden können. Beispielsweise wird am DSA30 (engl.: *drop shape analyzer*, KRÜSS GmbH) sowohl der hängende, als auch der liegende Tropfen vermessen.

### 3.1.1 Bestimmung der Oberflächenspannung

Zur Bestimmung der Oberflächenspannung wurden verschiedene Methoden verwendet: zum einen zwei statische Messmethoden und zum anderen eine dynamische Messmethode.

- Wilhelmy-Methode (statische Messmethode)
- Hängender Tropfen (statische Messmethode)
- Blasendrucktensiometrie (dynamische Messmethode)

#### Wilhelmy-Platten-Methode

Die Wilhelmy-Platten-Methode ist eine tensiometrische Messmethode [117]. Hierbei wird für eine ideale Benetzung eine angeraute Platin-Platte mit einer definierten Länge und Breite senkrecht in die zu untersuchende Lösung getaucht. Der Umfang der Platte wird als benetzte Länge ( $L$ ) bezeichnet. Der Kontaktwinkel zwischen Lösung und der Platin-Platte mit optimalen Benetzungseigenschaften beträgt  $\theta = 0$ . Infolgedessen wird in der Gleichung aus Abbildung 3.2 (links)  $\cos \theta = 1$ . Nach Eintauchen der Platte in die zu bestimmende Lösung wird die Platte auf die Höhe der Lösungsoberfläche gebracht. Dadurch ist der Auftrieb ( $F_b$ ) der Lösung für die Messung der Kraft ( $F$ ) irrelevant und nur die benetzte Flüssigkeit von Bedeutung. Über die

Kraftmessung wird die Oberflächenspannung, wie in Abbildung 3.2 links dargestellt, bestimmt [118].

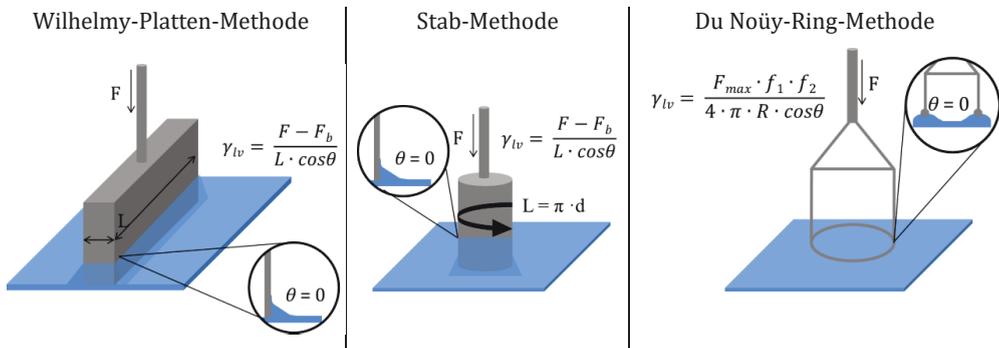


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Wilhelmy-Platten-(links), Stab- (mittig) und Du Noüy-Ring-Methode (rechts). Die Bestimmung der Oberflächenspannung ( $\gamma_{lv}$ ) erfolgt über die gemessene Kraft ( $F$ ) (der Auftrieb ( $F_b$ ) ist Null) und die benetzte Länge ( $L$ ) des Messkörpers (Platte und Stab) oder den Ring-Umfang ( $2 \cdot \pi \cdot R$ ) unter Berücksichtigung der Lamellen-Fläche (bei letzterem werden die Korrekturfaktoren  $f_1$  und  $f_2$  einberechnet).

Diverse Messkörper wie Ring, Platte oder Stab ermöglichen es, die Oberflächenspannung einer Lösung zu bestimmen. Der Vorteil eines Stabs ist die geringere Fläche im Vergleich zur Platte, wodurch geringere Probenvolumina messbar sind. Das Messprinzip gleicht der Wilhelmy-Plattenmethode. Die benetzte Länge entspricht dem Umfang des zylindrischen Stabs, wie in Abbildung 3.2 mittig dargestellt. Das Messprinzip der Du-Noüy-Ring-Methode ähnelt der Wilhelmy-Plattenmethode, wobei eine Lamelle aus der Lösung gezogen wird. Somit befindet sich der Ring während der Messung oberhalb der Lösungsmitteloberfläche. Die Lamellenfläche (Ringfläche < Lamellenfläche) verändert die durch die Flüssigkeit ausgeübte Gewichtskraft und muss daher mit berücksichtigt werden. Aus diesem Grund wird bei der Ring-Methode die Lamellenfläche innerhalb des Kreises mithilfe von Korrekturfaktoren  $f_1$  und  $f_2$  berechnet, die die zusätzliche Gewichtskraft korrigiert. Die Messungen wurden mit dem Kraftensiometer K100 (KRÜSS GmbH) durchgeführt.

### Hängender Tropfen

Der hängende Tropfen ist eine weitere Methode zur Bestimmung der Oberflächenspannung [118, 119]. Hierbei wird diese anhand von der Tropfenkontur und der Dichtedifferenz aus Gasphase und Lösung berechnet. Ein hängender Tropfen, der sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, wird mithilfe der Young-Laplace-Gleichung beschrieben (Gleichung 3.1). Hierbei enthält der Laplace-Druck  $\Delta p = p_0 - \Delta\rho \cdot g \cdot z$  die Information zum Differenzdruck zwischen der Flüssigphase und der Gasphase. Über die Hauptkrümmungsradien  $r_1$  und  $r_2$  des Tropfens wird die Oberflächenspannung bestimmt. Es ergibt sich folgende Gleichung:

$$\gamma_{lv} = \frac{\Delta p}{\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)} \quad 3.1$$

Statt der idealen Kugelform hat der Tropfen durch die Gewichtskraft eine Birnenform, wie in Abbildung 3.3 links schematisch dargestellt.

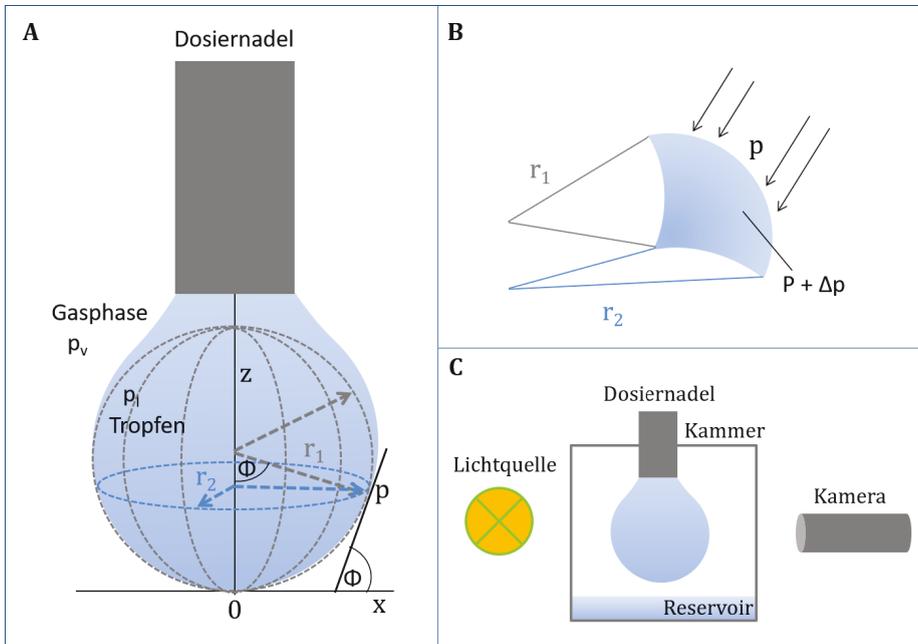


Abbildung 3.3: Schematische Zeichnung des hängenden Tropfens (A) und Aufsicht der Tropfenoberfläche beschrieben über die Hauptkrümmungsradien  $r_1$  und  $r_2$  (B). Zudem ist der schematische Messablauf des hängenden Tropfens mittels Bildanalyse dargestellt.

Die Birnenform entsteht durch den hydrostatischen Druck, der sich im Inneren des Tropfens aufbaut. Der hydrostatische Druck  $\Delta\rho \cdot g \cdot z$  beeinflusst die Krümmung des Tropfens, wodurch die Tropfenform höhenabhängig ( $z$ ) und radiusabhängig ( $r$ ) ist. Im Tropfenscheitelpunkt  $r_0$  ist  $r_1 = r_2$ . In Abbildung 3.3 rechts ist die Aufsicht eines Tropfens dargestellt. Hierbei ist die Tropfenform über die Hauptkrümmungsradien und den unterschiedlichen Druck zwischen dem inneren und äußeren des Tropfens schematisch gezeigt.

Zur Bestimmung der Oberflächenspannung wird ein Formfaktor  $B$  an die Tropfenkontur durch eine Anpassungsfunktion angeglichen. Gleichung 3.2 wird formuliert:

$$B = \frac{\Delta\rho g r_0^2}{\gamma_{lv}} \quad 3.2$$

$B$  beschreibt die Krümmung der Tropfenkontur und die Gravitation in Abhängigkeit der Oberflächenspannung. Der Formfaktor wird anhand der bildlich aufgenommenen Tropfenkontur

und unter Angabe der Dichte der Lösung mithilfe der Krüss-Software numerisch bestimmt. Für einen optimalen Fit ist nach DIN 55660-3:2011-12 ein Wert von  $B = 0,6 \pm 0,06$  zu bestimmen. Anhand der visuell ermittelten Daten wird die Oberflächenspannung berechnet. Durchgeführt wurde die Messung am Tropfenkonturanalysator (DSA30, engl.: *drop shape analyzer*, KRÜSS GmbH).

### **Blasendrucktensiometrie**

Die dynamische Methode zur Bestimmung der Oberflächenspannung wurde mittels Blasendrucktensiometrie durchgeführt. Die Messung fand an einem Blasendrucktensiometer (BP100, engl.: *bubble pressure Tensiometer*, KRÜSS GmbH) statt. Durch die Kapillare wird ein definierter Gasstrom (Luft oder Argon) geleitet. An der Kapillarspitze, die in die zu untersuchende Lösung getaucht ist, wird durch den Luftstrom eine Blase in der Lösung erzeugt. Gleichzeitig wird am anderen Ende der Kapillare der Druck gemessen. Schematisch ist der Messablauf in Abbildung 3.4 gezeigt. In dieser Darstellung ist der Druck als Funktion der Zeit aufgetragen. Innerhalb einer Blasenfrequenz wird eine Blase erzeugt; abgeschlossen wird die Blasenfrequenz durch den Abriss der Blase an der Kapillarspitze. Der Anfangsdruck entspricht dem hydrostatischen Druck ( $P_0$ ). Entspricht der Gasblasenradius dem Radius der Kapillarspitze, ist der Maximaldruck ( $P_{\max}$ ) erreicht. Bei weiterer Zunahme des Gasblasenvolumens nimmt der Druck wieder ab. Die Oberflächenspannung wird mithilfe des Maximaldrucks und des hydrostatischen Drucks  $P_0$ , wie in Abbildung 3.4 gezeigt, berechnet. Durch das Erzeugen einer neuen Oberfläche in einer definierten Zeit ist es möglich, die Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Zeit (dem Oberflächenalter) zu bestimmen.

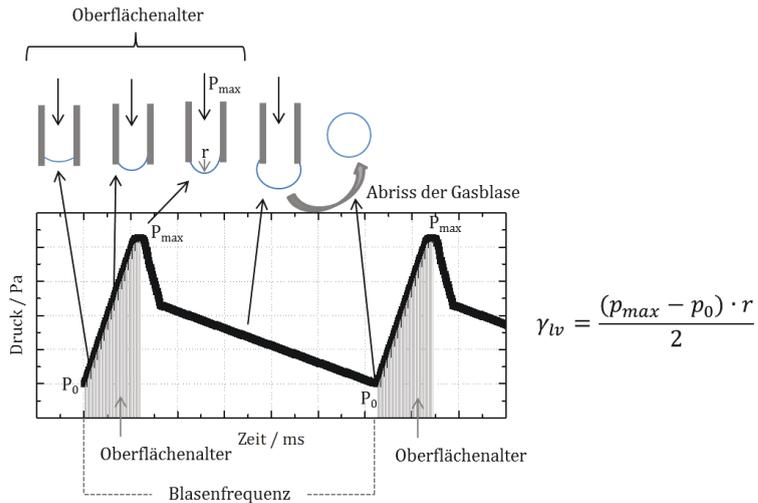


Abbildung 3.4: Blasendrucktensiometrie zur dynamischen Bestimmung der Oberflächenspannung. Schematisch dargestellt ist die Blasenbildung an der Kapillarspitze bis zum Abriss der erzeugten Gasblase. Währenddessen wird der Druck (P) in Abhängigkeit der Zeit gemessen. Der Blasendurchmesser entspricht beim maximal gemessenen Druck ( $P_{max}$ ) dem Kanüledurchmesser ( $r$ ).

Die Abhängigkeit der Oberflächenspannung vom Oberflächenalter ist in Abbildung 3.5 schematisch dargestellt.

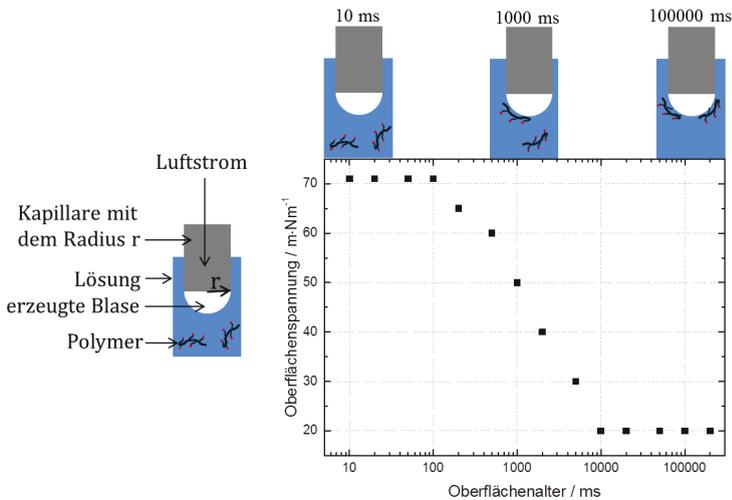


Abbildung 3.5: Bestimmung der Oberflächenspannung mithilfe der Blasendrucktensiometrie. An der Kapillare (mit dem Kapillarradius  $r$ ) wird eine Blase mit unterschiedlicher Geschwindigkeit (Oberflächenalter) erzeugt. Dadurch wird die Diffusions- und Adsorptionsgeschwindigkeit bei der Bestimmung der Oberflächenspannung messbar. Dargestellt ist ein schematischer Kurvenverlauf; aufgetragen ist die Oberflächenspannung gegen das Oberflächenalter.

Durch die Variation des Oberflächenalters (Zeit der Blasenbildung bis  $P_{\max}$ ) wird die Mobilität von Tensiden/Polymeren an die Oberfläche sichtbar [118]. Die Diffusions- und Adsorptionsgeschwindigkeit beeinflusst die Zeit, die das Polymer benötigt, um an der Oberfläche zu adsorbieren. Je langsamer die Blase gebildet wird, desto mehr Polymere gelangen an die Oberfläche und senken die Oberflächenspannung, wie der schematische Messverlauf darstellt.

Bei der Verwendung der Nafion-Lösungen ist bei der Blasenenerzeugung eine starke Schaumbildung zu beobachten. Dieser Schaum führt zu Veränderungen des Füllstandes und damit zu einem ungenauen Messergebnis. Damit sich der hydrostatische Druck an der gebildeten Kapillare nicht ändert, muss ein unveränderter Füllstand garantiert werden. Aus diesem Grund wurde der Schaum abgesaugt und die Lösung kontinuierlich zugeführt, sodass keine Höhenveränderung der Lösung möglich war. Der selbstkonstruierte Aufbau zur Gewährleistung eines konstanten Füllstandes ist in Abbildung 3.6 schematisch dargestellt.

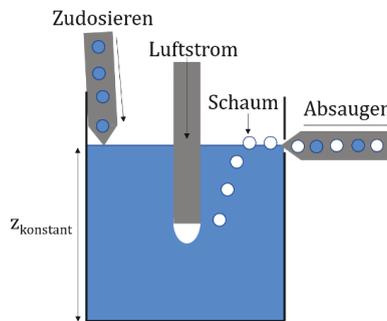


Abbildung 3.6: Konstruktion am BP100 um einen konstanten Füllstand zu gewährleisten. Es wird kontinuierlich Schaum/Lösung abgesaugt und das gleiche Volumen an Lösung zudosiert.

Durch Messstarts bei verschiedenen Blasenaltern wurde überprüft, ob keine Veränderung des Messergebnisses durch das Zudosieren und Absaugen während der Messung auftrat (Anhang, Abbildung 9.1, rote Messkurven). Durch Wiederholungsmessungen wurde bestätigt, dass keine Veränderung messbar war. Dieser Messaufbau wurde als Grundlage für die Messungen, die in Kapitel 5.3.1, Abbildung 5.20 gezeigt sind, verwendet.

### 3.1.2 Bestimmung des Kontaktwinkels

Zur Bestimmung der Kontaktwinkel wurden verschiedene Methoden verwendet. Zum einen wurde der Kontaktwinkel im thermodynamischen Gleichgewicht (liegender Tropfen), zum anderen wurde der Fortschritt- und Rückzugswinkel mithilfe von zwei verschiedenen Methoden (liegender Tropfen und Wilhelmy-Methode) bestimmt.

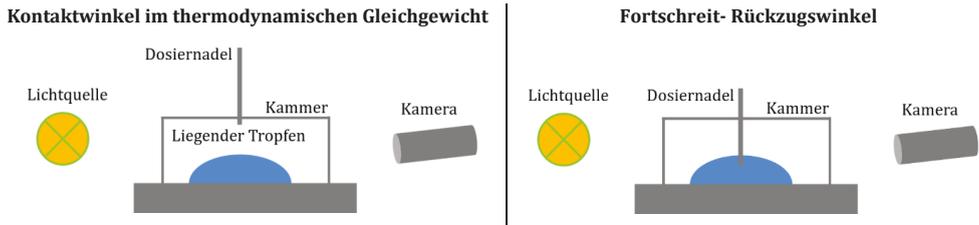


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung des Messaufbaus am liegenden Tropfen. Links ist der Tropfen im thermodynamischen Gleichgewicht dargestellt. Während der Messung mittels Bildanalyse befindet sich die Dosiernadel oberhalb des Tropfens. Rechts ist der Messaufbau zur Bestimmung des Fortschreit- und Rückzugswinkels gezeigt. Hierbei befindet sich die Dosiernadel während der Bildanalyse innerhalb des Tropfens, da das Volumen des Tropfens während der Messung verändert wird.

Mit dem Tropfenkonturanalysator (DSA30, Krüss GmbH) wurden Kontaktwinkelmessungen am liegenden Tropfen durchgeführt. Bei der Kontaktwinkelmessung des Tropfens im thermodynamischen Gleichgewicht wird ein Tropfen mit einem definierten Volumen an der Dosiernadel erzeugt und behutsam auf dem Substrat abgelegt. Anschließend wird die Dosiernadel aus dem Tropfen gezogen. Mithilfe einer Kamera wird der Tropfen aufgenommen und mittels Bildanalyse ausgewertet. Eine schematische Darstellung des Messaufbaus ist in Abbildung 3.7 links gezeigt. Die Kontur des Tropfens wird mithilfe einer Fit-Methode (Auswertesoftware, Krüss Advance) nachgebildet und der Kontaktwinkel bestimmt (Vergleich Abbildung 2.6). Darüber hinaus ist die Bestimmung des Tropfendurchmessers und des Tropfenvolumens über die Tropfenkontur möglich.

Bei der Bestimmung des Fortschreit- und Rückzugswinkels wird ebenfalls ein Tropfen mit einem definierten Volumen an der Dosiernadel erzeugt und auf dem Substrat abgelegt. Während der Messung bleibt die Dosiernadel im Tropfen, sodass das Volumen des Tropfens kontinuierlich vergrößert oder verkleinert werden kann. Eine schematische Darstellung des Messaufbaus ist in Abbildung 3.7 dargestellt. Die Auswertung der Fortschreit- und Rückzugswinkel erfolgt gleichermaßen mithilfe der Bildanalyse. Hierbei wird jedoch eine reine Tangenten-Fit-Methode (Auswertesoftware, Krüss Advance) verwendet, da durch die Dosiernadel im Tropfen nicht die gesamte Tropfenkontur wiedergegeben werden kann. Aus diesem Grund sind die Kontaktwinkel und der Tropfendurchmesser auswertbar, nicht aber das Tropfenvolumen. Letzteres wird über die Dosiergeschwindigkeit berechnet. Der Fortschreitwinkel wird während der kontinuierlichen Volumenvergrößerung bestimmt; die Ermittlung des Rückzugswinkels erfolgt bei der Volumenreduktion, wie in Abbildung 2.9 schematisch dargestellt. Eine detaillierte Erklärung der Interpretation des Fortschreit- und Rückzugswinkels ist in Kapitel 2.2.4 aufgeführt.

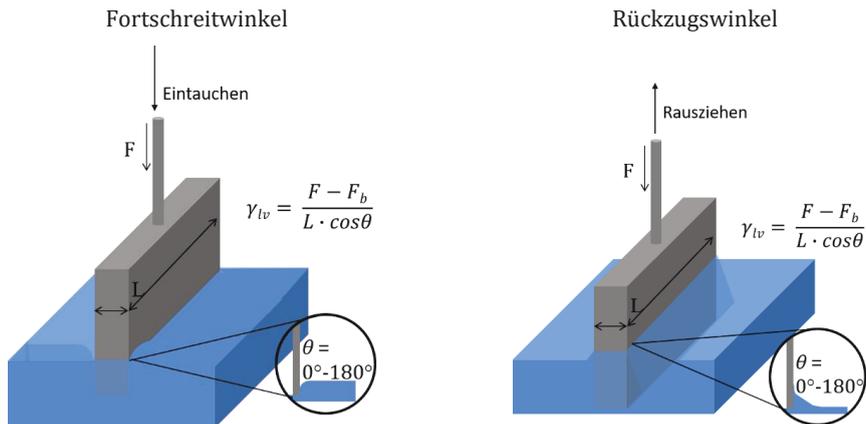


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung des Messablaufs zur Bestimmung des Fortschreit- und Rückzugswinkels mithilfe der Wilhelmy-Methode.

Der Fortschreit- und Rückzugswinkel wurde auch mithilfe des Krafttensiometers (K100, Krüss GmbH) gemessen. Hierbei wird die Wilhelmy-Methode, wie bei der Bestimmung der Oberflächenspannung, angewendet. Allerdings ist der Kontaktwinkel zwischen der Lösung und dem zu messenden Substrat nicht Null, sondern eine zu messende Größe. Mithilfe der bekannten Oberflächenspannung der verwendeten Flüssigkeit und über die gemessene Kraft wird der Fortschreit- und Rückzugswinkel berechnet. Der Auftrieb ( $F_b$ ) des Substrates wird mithilfe der Krüss-Software von der gemessenen Kraft subtrahiert. Hierfür wird die Größe (Höhe, Breite und Länge) des zu untersuchenden Substrates angegeben. Die Masse des Substrates wird mithilfe des Krafttensiometers bestimmt. Die Bestimmung des Fortschreitwinkels erfolgt beim Eintauchen des Substrates in die Lösung; beim Herausziehen aus der Lösung wird der Rückzugswinkel bestimmt.

### 3.1.3 Bestimmung der Grenzflächenenergie

Die Grenzflächenenergie wurde mit der Du Noüy-Ringmethode am Krafttensiometer (K100, Krüss GmbH) bestimmt [118, 120]. Ein schematischer Messaufbau ist in Abbildung 3.9 gezeigt. Bei der Grenzflächenenergiebestimmung handelt es sich um zwei Flüssigphasen; im Vergleich dazu handelt es sich bei der Oberflächenspannungsbestimmung mithilfe der Du Noüy-Ringmethode um eine Flüssig- und eine Gasphase. Eine Lamelle am Ring wird an der Phasengrenze zwischen zwei Flüssigphasen hochgezogen, sodass jedoch die Lamelle nicht reißt. Durch die gemessene Kraft, die bekannten Dichten und die bekannten Oberflächenspannungen der Lösungen wird die Grenzflächenenergie mithilfe der Gerätesoftware berechnet.

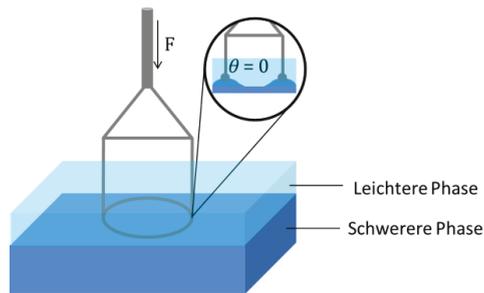


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung der Grenzflächenenergiebestimmung zwischen zwei Flüssigphasen. Die Dichte der oberen Lösung (Leichten Phase) ist geringer als die Dichte der unteren Lösung (schwere Phase). Für die Anwendung dieser Messmethode dürfen sich die beiden Phasen nicht untereinander mischen.

### 3.1.4 Bestimmung der Oberflächenrauheit

Zur Analyse des Oberflächenprofils werden mithilfe eines Laserscanners Lichtpunkte auf der Oberfläche fokussiert und die reflektierte Lichtintensität analysiert. Das Messprinzip basiert auf der chromatischen Aberration. Durch eine Vielzahl an Datenpunkten ist es möglich, das Oberflächenprofil bildlich wiederzugeben. Die Bestimmung des Rauheitskoeffizienten ( $r$ ) erfolgte mithilfe eines berührungslosen 3D-Profilometers (Laserscanner) CT 300 (CYBER Technologies). Zur Ermittlung des Rauheitskoeffizienten werden die gemessenen Datenpunkte mit einer planaren Oberfläche verrechnet. Die Auswertung der Oberflächentopographie erfolgte mithilfe der Gerätesoftware der Firma Cyber Technologie.

Für eine Bildaufnahme der Oberflächentopographie wurde zusätzlich das Rasterelektronenmikroskop Gemini Ultra Plus (Zeiss) verwendet.

## 3.2 Spektroskopische Methoden

### Kernspinresonanzspektroskopie

Die Wechselwirkungen des Nafions mit Alkohol wurden mit der Kernresonanzspektroskopie (NMR, engl.: *nuclear magnetic resonance*) untersucht. Durch das magnetische Moment des  $^{19}\text{F}$ -Atoms ist es möglich, über das Anlegen eines magnetischen Feldes die Wechselwirkungen zwischen den magnetischen Momenten der Atomkerne zu analysieren [121]. Die Spektren wurden mit dem VARIAN INOVA SPECTROMETER aufgenommen. Die Auswertung erfolgte entsprechend der Literatur [101, 103, 104, 112].

### Abgeschwächte Totalinfrarotspektroskopie

Mit der abgeschwächten Totalreflexion Infrarotspektroskopie (ATR-IR-Spektroskopie) ist es möglich, die Probe durch die evaneszenten Wellen anzuregen und die wellenabhängige Absorption zu messen [122]. Die Messungen wurden am BRUKER Tensor 27 durchgeführt. Die Auswertung erfolgte entsprechend der Literatur [106-111].

### 3.3 Eigenschaften der Lösungen

#### Partikelgrößenbestimmung

Zur Partikelgrößenbestimmung der Nafion-Mizellen wurde die dynamische Lichtstreuung verwendet. Die Messung erfolgte mittels Photonenkreuzkorrelationsspektroskopie (PCCS). Der Vorteil gegenüber der klassischen Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) ist die Eliminierung der Mehrfachstreuung. Dies wird durch zwei Laserstrahlen erreicht. Die Beugungsmuster der Laserstrahlen werden von zwei verschiedenen Detektoren, die in einem Winkel von  $90^\circ$  zueinander stehen, aufgezeichnet. Die Beugungsmuster der einfach gestreuten Partikel sind gleich. Mehrfachgestreute Partikel zeigen ein unterschiedliches Beugungsmuster, sodass diese Signale herausgefiltert werden. Dadurch sind auch Messungen höherer Polymerkonzentrationen möglich [123]. Die Messungen wurden am NANOPHOX-Kreuzkorrelationsspektrometer (Sympatec GmbH) in Übereinstimmung der Angaben der ISO 9276 von der Firma Sympatec durchgeführt.

#### Dichte

Die Dichte einer Lösung ist ein wichtiger Parameter zur Bestimmung der Oberflächenspannung bei der Methode des hängenden Tropfens. Die Dichte wurde nach der Biegeschwinger-Methode am Dichtemessgerät DS7800 (Krüss GmbH) ermittelt. Die Masse einer Lösung in einem definierten Volumen beeinflusst die Schwingungsfrequenz einer Kapillare. Die Eigenfrequenz, mit der die Lösung in der Kapillare schwingt, wird gemessen und in die Dichte umgerechnet [124] (S. 50 f.).

#### Viskosität

Die Viskosität der Lösungen ist eine entscheidende Größe, um die Eigenschaften der Nafion-Lösungen zu beschreiben. Zudem können keine Oberflächenspannungsmessungen der Lösungen durchgeführt werden, wenn die Lösung eine Fließgrenze aufweist. Die Messung erfolgte am HAAKE™ MARS TM Rheometer (Thermo Fisher Scientific).

#### Leitfähigkeit

Zur Bestimmung der Leitfähigkeit wird der elektrische Widerstand einer Lösung gemessen. Durch Anlegen einer Wechselspannung wandern die Ionen zu den Elektroden. Über den gemessenen Strom und das Ohmsche Gesetz wird die Leitfähigkeit der Lösung bestimmt. Die Leitfähigkeit wurde mithilfe des Conductivity Meter LF 538 (WTW) gemessen.

#### Brechungsindex

Die Brechungsindizes werden für die Auswertung der IR-Spektroskopie benötigt und als Zusatzinformation für die Lösungseigenschaften betrachtet. Die Messungen wurden am J357 Automatic Refractometer (Rudolph Research) durchgeführt.

### 3.4 Verstreich-Test

Für eine Untersuchung des Entnetzungsverhalten auf dem Substrat (nach Abbildung 1.1) kann neben dem Rückzugswinkel die Entnetzung eines Lösungsmittelfilms auf einem Substrat optisch bestimmt werden. Beim Verstreich-Versuch wird ein Tropfen auf das Substrat abgelegt und es wird versucht, den Tropfen zu einem Film zu verstreichen. Es können drei Fälle eintreten:

- Der Tropfen wird von Position A nach Position B verschoben, ohne dass sich die Tropfenstruktur verändert.
- Der Tropfen lässt sich zu einem Film verstreichen und zieht sich anschließend wieder zusammen.
- Der Tropfen lässt sich zu einem Film verstreichen und die Fläche des Filmes bleibt anschließend unverändert.

Bei den ersten beiden Punkten haftet die Lösung nicht auf dem Substrat. Beim dritten Punkt haftet die Lösung auf dem Substrat. Das Ergebnis wird optisch mithilfe einer Kamera festgehalten.

## 4 Experimentelles

In diesem Kapitel wird beschrieben, nach welchen Kriterien die Auswahl der Substrate und Lösungen erfolgte. Anschließend werden diese vorgestellt und die Durchführung der Experimente erläutert. Geschlossen wird dieses Kapitel mit der Strukturierung der durchgeführten Experimente für den Ergebnisteil in Kapitel 5.

### 4.1 Auswahl der Lösungen und Substrate

Die organischen Lösungsmittel, die für die Herstellung der porösen Katalysatorschicht benötigt werden, müssen unterschiedliche Bedingungen erfüllen. Es ist von Bedeutung, dass das Lösungsmittel einen dispersen Anteil besitzt, damit zum einen auch die dispersen Anteile vom Nafion am Lösungsmittel binden können und zum anderen die Beschichtung einer dispersen Transferfolie zum Beispiel PTFE vorliegt. Infolgedessen ist keine Beschichtung mit einer stark polaren Lösung möglich. Daneben sollten während des Dispergiervorgangs keine chemischen Reaktionen zwischen Lösungsmittel, Katalysator, Wasser und Nafion stattfinden. Das Lösungsmittel sollte beim Trocknungsvorgang ebenfalls keine Reaktionen eingehen. Wünschenswert ist eine Siedetemperatur ähnlich der von Wasser ( $T_{\text{sdp.}} = 100\text{ °C}$ ), damit das Lösungsmittel nicht am Anfang der Trocknung verdunstet und eine rein wässrige Lösung vorliegt. Es werden viele Anforderungen gestellt, die nicht ohne Kompromisse erfüllt werden können. Als Lösungsmittel wurde 2-Methyl-2-Butanol (TPA, *tert*-Pentylalkohol) ausgewählt. Die Siedetemperatur liegt bei  $102\text{ °C}$  und ist daher vergleichbar mit der Siedetemperatur des Wassers. Darüber hinaus ist TPA ein tertiärer Alkohol. Die funktionelle Gruppe ist am zentralen Kohlenstoff gebunden. Der tertiäre Kohlenstoff trägt kein Wasserstoffatom. Die Substituenten sind drei Methyl- und eine Hydroxygruppe. Durch die sterische Hinderung der funktionellen Gruppen werden typische Reaktionen gehemmt oder laufen nur in geringem Maße ab. TPA wurde verwendet, weil es zum einen eine Weiterentwicklung für zukünftige wässrige-alkoholische Dispersionen sein kann und zum anderen, da die bisherige Forschung von Nafion-Lösungen vor allem die Eigenschaften von Nafion in wässrigen/alkoholischen Lösungen umfasst. Dadurch ist es möglich, Vergleiche zwischen TPA und anderen Alkoholen in Nafion-Lösungen zu ziehen.

Als disperse Substrate wurden PTFE und ETFE verwendet. Beide Materialien finden ihre Anwendung in der MEA-Herstellung als Transferfolien. Als Referenzproben wurden zudem die dispersen Materialien PDMS, Paraffin und Polystyrol herangezogen.

## 4.2 Verwendete Chemikalien und Substrate

In Kapitel 4.2 werden die verwendeten Flüssigkeiten und Substrate vorgestellt. Zusätzlich werden die Herstellungsverfahren für die Substrate PDMS und Paraffin beschrieben. In Tabelle 4.1 sind die Angaben der Flüssigkeiten und in Tabelle 4.2 die Daten der Substrate aufgezigt.

Tabelle 4.1: Im Rahmen der Arbeit verwendete Lösungen.

Name	Firma	Reinheit / %
Nafion (D1021)	Dupont <sup>™</sup>	
2-Methyl-2-Butanol	Alfa Aesar GmbH & Co KG	> 98
Diodmethan	Sigma-Aldrich®	> 99
Ethylenglycol	Sigma-Aldrich®	99.8
Glycerin	Bernd Kraft GmbH	> 98
DMSO	Merck KGaA	99.9
Formamid	VWR chemicals	Deionized ultra-pure grade
n-Hexan	Merck KGaA	98.0
n-Heptan	VWR chemicals	> 99
cyclo-Hexan	Merck KGaA	99.8

Tabelle 4.2: Im Rahmen der Arbeit verwendete Substrate.

Substrat	Firma	Zusatz
PTFE-Folie	RCT Reichelt Chemietechnik GmbH	200 µm dick, Glasfaserverstärkt
ETFE-Folie	Dr. D Müller GmbH	100 µm dick
Paraffin	Sigma Aldrich®	Siehe Herstellung Paraffin
Polystyrol	Röcheling SE & Co. KG	Kunststoffplatte
PDMS	Dow Corning	Produkt Sylgard® 184, Siehe PDMS-Herstellung

### Herstellung des Referenzmaterials PDMS

Die Komponenten des Produkts Sylgard® (Siliconelastomer + Härtemittel) zur Herstellung des Polydimethylsiloxans werden in einem Verhältnis von 10:1 vermischt und fünf bis zehn Minuten homogen gerührt. Anschließend wird das Gemisch in eine Petrischale gefüllt und gewartet, bis keine Gasbläschen mehr sichtbar sind. Das Gemisch wird für 35 Minuten bei 100 °C in einem Ofen ausgehärtet. Das Silikon wird aus der Petrischale gelöst und mit Spülmittel bei 80 °C gewaschen. Abschließend wird die Oberfläche mit Wasser gesäubert.

**Herstellung des Referenzmaterials Paraffin**

Paraffin wird auf seine Schmelztemperatur von 55 °C erhitzt und anschließend in eine Form gegossen. Der Boden der Form ist mit einer ETFE-Folie ausgelegt, deren Rauigkeit vernachlässigbar ist (beschrieben in Kapitel 5.1.1). Nach Erstarren des Paraffins wird dieses aus der Form herausgelöst. Die Messungen erfolgen auf der glatten Seite (zur ETFE-Folie ausgerichtete Seite).

**Reinigung der Oberfläche**

Die Substrate PTFE, ETFE, Polystyrol und PDMS wurden jeweils vor den Messungen mit warmem Wasser und Spülmittel gereinigt. Abschließend wurden die Oberflächen mit Wasser gesäubert und mit Druckluft getrocknet. Eine Reinigung der Paraffin-Oberfläche wurde nur mit kaltem Wasser durchgeführt. Ansonsten würde die weiche Oberfläche durch Reibung beschädigt, wodurch die Oberfläche zerkratzt würde.

**4.3 Experimentelle Durchführung**

Verwendete Lösungen wurden vor Gebrauch mindestens eine Stunde im Labor aufbewahrt, um eine gleiche Temperatur der verschiedenen Lösungen und Gemische zu gewährleisten. Die Temperatur betrug  $23^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ . Darüber hinaus wurden Gemische mindestens eine Stunde vor Gebrauch hergestellt und über diese Zeit gerührt, um ein homogenes Gemisch zu gewährleisten.

**Blasendrucktensiometer**

Die Messungen wurden an einem Blasendrucktensiometer (BP100, engl.: *bubble pressure Tensiometer*, KRÜSS GmbH) durchgeführt. Zur Analyse der Oberflächenspannung mithilfe des Blasendrucktensiometers erfolgte die Bestimmung des Kanüldurchmessers über Druckmessungen an der Referenzflüssigkeit Wasser. Der Kanüldurchmesser betrug 0,222 mm. Aufgrund des großen, benötigten Lösungsmittelvolumens und der langen Messdauer (~1 Stunde) wurden die Lösungen jeweils einmal vermessen. Zur Überprüfung der Wiederholpräzision wurden die Messungen einiger Lösungen bei unterschiedlichen Oberflächenaltern gemessen, um diese Messpunkte mit der durchgehenden Messung zu vergleichen. Darüber hinaus wurde bei einzelnen Stichproben die Oberflächenspannung bei einem gezielten, konstanten Oberflächenalter gemessen, um die Messunsicherheit der Oberflächenspannung über einen längeren Zeitraum beim selben Oberflächenalter zu erhalten. Der Messbereich des verwendeten Blasendrucktensiometers liegt zwischen  $10 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  und  $100 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  bei einer Auflösung von  $0,01 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  und einem Oberflächenalter zwischen 5 ms und 200.000 ms.

### **Krafttensiometer**

Die Messungen wurden mit dem Krafttensiometer K100 (KRÜSS GmbH) durchgeführt. Mit einem speziellen Kraftsensor werden die Kräfte bei der Benetzung eines Messkörpers oder einer festen Probe gemessen. Der Messbereich liegt zwischen  $1 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$  bis  $2000 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$  bei einer Auflösung von  $0,001 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ . Die Maximallast liegt bei  $210 \text{ g}$  mit einer Auflösung von  $10 \text{ } \mu\text{g}$ . Die Auswertung erfolgt mithilfe der Krüss-Software. Bei der Du Noüy-Ringmethode werden die Korrekturfaktoren  $f_1$  und  $f_2$  unter Angaben der Lösungsmitteldichten mithilfe der Krüss-Software verrechnet.

Für die Probenpräparation wurde die zu untersuchende Lösung in ein Messgefäß überführt und der Messstab, -ring, -platte ausgeheizt. Letzteres diente zur Vermeidung von Verunreinigungen auf der Oberfläche des Messmediums. Die Lösung wurde direkt im Anschluss gemessen. Sowohl bei der Oberflächenspannungsmessung als auch bei der Grenzflächenenergiebestimmung wurden mindestens drei Wiederholungsmessungen mit jeweils mindestens zehn Messpunkten durchgeführt. Zur Bestimmung der Grenzflächenenergie dienten Hexan, Cyclohexan und Heptan als Referenzlösungen.

Bei der Bestimmung der Oberflächenspannung wurden unterschiedliche Probengefäße (zylindrische und konusförmige) verwendet. In den zylinderförmigen Gefäßen konnten Messungen mit dem Stab, der Platte und dem Ring durchgeführt werden; in dem konusförmigen Gefäß waren nur Messungen mit dem Stab möglich. Das selbstgefertigte, konusförmige Gefäß hatte den Vorteil des sehr kleinen zu verwendenden Lösungsmittelvolumens. Statt  $30 - 80 \text{ mL}$  Probenvolumen waren nur  $1 - 2 \text{ mL}$  Lösung notwendig. Die Herstellung dieses Gefäßes war auf Grund der Vielzahl an Messungen aus Kostengründen notwendig. Testmessungen mit Wasser im konusförmigen Gefäß im Vergleich zu Wassermessungen in den Standard, zylinderförmigen Gefäßen sind im Anhang aufgeführt.

Bei der Bestimmung der Fortschritt- und Rückzugswinkel mithilfe des Krafttensiometers wurden durch eine Entladeelektrode eventuelle statische Aufladungen der zuvor gereinigten Folien vermieden. Es erfolgten mindestens drei Wiederholungsmessungen mit jeweils mindestens 30 Messpunkten.

### **Tropfenkonturanalysator**

- Hängender Tropfen

Durchgeführt wurde die Messung am Tropfenkonturanalysator (DSA30, engl. *drop shape analyzer*, KRÜSS GmbH). Der zu verwendende Kanüldurchmesser wurde nach DIN-55660-3:2011-12 anhand der Oberflächenspannung und der Dichte der Lösungen bestimmt und entspricht Werten von  $d = 1 - 2,8 \text{ mm}$ . Der Messbereich der

Oberflächenspannung liegt zwischen  $0,01 - 1000 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  mit einer Auflösung von  $0,01 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ . Die Kameraauflösung liegt bei  $780 \times 580 \text{ px}$  bei einem 6,5-fachen Zoom.

Die Tropfen wurden innerhalb einer Küvette oder einer abgeschlossenen Kammer gebildet. Dadurch wurde eine signifikante Verdunstung unterbunden (Detaillierte Angaben zur Kammer befinden sich im Anhang). Darüber hinaus lag in der Küvette und der Kammer ein Lösungsmittelreservoir vor. Zur Bestimmung der Oberflächenspannung der Lösungen wurden mindestens zehn Tropfen gebildet und jeweils mindestens zehn Messpunkte aufgenommen. Diese Vorgehensweise ist an die DIN-55660-3:2011-12 angelehnt.

- Liegender Tropfen

Mithilfe einer Entladeelektrode wurde einer elektrostatischen Aufladung der Substrate vorgebeugt. Bei der Vermessung des statischen Kontaktwinkels wurden mindestens zehn Tropfen (Tropfenvolumen:  $2 \mu\text{L}$ ) mit jeweils zehn Messpunkten vermessen. Bei der Bestimmung des Fortschritt- und Rückzugswinkels wurden mindestens drei Messzyklen durchgeführt, bei denen die Kontaktwinkel und Tropfendurchmesser kontinuierlich aufgezeichnet wurden. Die Dosierung und Reduzierung des Tropfenvolumens erfolgte mit einer Rate von  $10 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  (DIN 55660-6:2014-10) bis zu einem Volumen von  $22 \mu\text{L} \pm 1 \mu\text{L}$  (Vorvolumen:  $2 \mu\text{L}$ ). In beiden Messmethoden wurden Kanülen mit einem Durchmesser von  $\varnothing = 1.273 \pm 0.001 \text{ mm}$  verwendet. Die Messungen wurden in einer abgeschlossenen Kammer durchgeführt, um Verdunstungseffekte zu vermeiden (Detaillierte Angaben zur Kammer befinden sich im Anhang). Der Messbereich des Kontaktwinkels liegt beim Tropfenkonturanalysator (DSA30, Krüss GmbH) zwischen  $20 - 180^\circ$  mit einer Auflösung von  $0,1^\circ$ . Die Kameraauflösung liegt bei  $780 \times 580 \text{ px}$  bei einem 6,5-fachen Zoom.

### **Bestimmung der polaren und dispersen Anteile auf PDMS**

Zur Bestimmung der polaren und dispersen Anteile von unbekanntem Flüssigkeiten wird häufig das Substrat PDMS verwendet. In Kapitel 5.1.1 wird gezeigt, dass die Oberflächenstruktur optimal glatt ist und in der Literatur wird beschrieben, dass die Oberfläche rein disperse Eigenschaften aufweist [72]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Kontaktwinkel der Referenzsubstanzen aus diesem Grund auch auf PDMS bestimmt, um anschließend die polaren und dispersen Anteile dieser Flüssigkeiten zu berechnen. Zur Bestimmung der polaren und dispersen Anteile der TPA-haltigen Lösungen ist PDMS jedoch ungeeignet. Vorversuche zeigten, dass TPA Quellungen des Materials verursacht und dadurch die Messung von stabilen Kontaktwinkeln nicht möglich ist. Aus diesem Grund wurde das Material Paraffin gewählt, was kein Eindringen des TPAs in das Substrat aufzeigte.

### **Rauheitsanalyse**

Die Bestimmung des Rauheitskoeffizienten ( $r$ ) erfolgte mithilfe eines berührungslosen 3D Profilometer (Laserscanner) CT 300 (CYBER Technologies). Bei der dreidimensionalen Datenanalyse wurde ein roter Halbleiter-Laser mit einer Auflösung von  $0,1 \mu\text{m}$  verwendet. Zur Vermessung der Rauheit ( $r$ ) der Substrate wurde eine Fläche von  $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$  gescannt, bei dem im Abstand von  $2 \mu\text{m}$  die Datenaufnahme erfolgte. Mithilfe einer Entladeelektrode wurde eine elektrostatische Aufladung der Substrate verhindert.

### **Kernspinresonanzspektroskopie**

Die Spektren wurden mit dem VARIAN INOVA SPECTROMETER bei  $376.5 \text{ MHz}$  aufgenommen. Die Temperatur betrug  $23^\circ\text{C}$  und die Probe wurde mit einer  $5 \text{ mm}$  PFG AutoXDB Sonde gemessen.  $\text{D}_2\text{O}$  gefüllte Kapillaren wurden verwendet, um Verdünnungseffekte auszuschließen. Die Signale wurden extern auf  $\text{CFCL}_3$  bei  $0,00 \text{ ppm}$  bezogen. Das inverse Erholungsprogramm wurde genutzt, um die  $T_1$ -Relaxationszeit zu bestimmen. Die Relaxationsverzögerung betrug fünf Sekunden, um eine vollständige Relaxation zwischen zwei Scans zu gewährleisten.

### **Abgeschwächte Totalinfrarotspektroskopie**

Die meisten FTIR-Untersuchungen von Nafion in der Literatur konzentrieren sich auf die Mikrostruktur des Polymers innerhalb einer Membran in trockenem oder geschwollenem Zustand. Nur wenige Beispiele für die FTIR-Spektroskopie von Nafion-Lösungen sind auf der starken Absorption von Wasser verfügbar. Aus diesem Grund wird ein experimenteller Aufbau gewählt, der häufig für die Untersuchung von wässrigen Proteinlösungen verwendet wird. Die Signalintensitäten der gelösten Stoffe sind im Vergleich zum Wasser schwach, daher ist eine sorgfältige Subtraktion des Matrixspektrums erforderlich. Die Messungen wurden am BRUKER Tensor 27 mit einem MCT-Detektor (Quecksilber-Cadmium-Tellurid) und der BRUKER BioATRII Messzelle durchgeführt.

### **Dichte**

Die Dichtemessungen wurden bei einer Temperatur von  $23^\circ\text{C} \pm 0,02^\circ\text{C}$  mit einer Genauigkeit von  $0,0001 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  durchgeführt.  $1 \text{ mL}$  der zu untersuchenden Lösung wurde in das Messgerät dosiert; nach zehn Minuten erfolgte die Datenaufnahme.

### **Viskosität, Leitfähigkeit, Brechungsindex**

Die Messungen zur Bestimmung der Viskosität, der Leitfähigkeit und des Brechungsindex wurden jeweils bei einer Temperatur von  $23^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die Durchführung der Messungen erfolgte an den Geräten HAAKE™ MARS TM Rheometer (Thermo Fisher Scientific), Conductivity Meter LF 538 (WTW) mit Graphitelektroden und einer Frequenz von  $50/60 \text{ Hz}$  und J357 Automatic Refractometer (Rudolph Research).

#### 4.4 Strukturelle Einordnung der Experimente

In Kapitel 5 wird der Fragestellung nachgegangen, wie die wässrige Nafion-Lösung auf dem Substrat haftet, und, ob dies über die Oberflächenspannung der Lösung und die Oberflächenenergie des Substrates beschrieben und schlüssig erklärt werden kann. Zur besseren Übersicht des Kapitels 5 ist in Abbildung 4.1 eine grafische Gliederung der einzelnen Kapitel dargestellt.

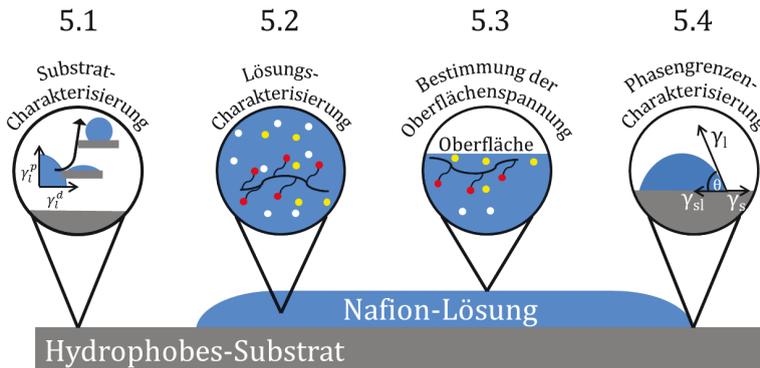


Abbildung 4.1: Gliederung der systematischen Durchführung der Experimente zur Beantwortung nach dem Verhalten von Nafion in Lösung an dispersen Phasengrenzen.

In Kapitel 5.1 werden vorab die Oberflächenspannungen der Prüfflüssigkeiten bestimmt und die polaren und dispersen Anteile der Flüssigkeiten berechnet. Anschließend erfolgt die Substrat-Charakterisierung. Mithilfe der Messdaten der Prüfflüssigkeiten und Kontaktwinkelmessungen werden die Oberflächenenergien der Substrate berechnet. Zudem werden die Substrate mittels Rauheitsmessungen auf ihr Oberflächenprofil überprüft. Im darauffolgenden Kapitel 5.2 werden die Eigenschaften der Wasser/TPA/Nafion-Lösungen im Vergleich zu den reinen Wasser/TPA-Lösungen untersucht. Zu den Eigenschaften zählen die Dichte, die Leitfähigkeit und die Viskosität. Die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen Nafion und den Lösungsmitteln werden mittels IR- und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie analysiert.

In Kontrast zur Oberflächenenergiebestimmung werden die Oberflächenspannungen der Lösungen gemessen und in Kapitel 5.3 vorgestellt. Die polaren und dispersen Anteile werden durch Kontaktwinkelmessungen berechnet. Mithilfe der erlangten Informationen der Substrate und der Lösungen wird das Verhalten an der Phasengrenze in Kapitel 5.4 charakterisiert. Es erfolgt eine Analyse der Benetzungs- und Entnetzungseffekte sowie eine Analyse der Adhäsionseigenschaften.

In den Kapiteln 5.1 - 5.4 werden die Wasser/TPA/Nafion-Lösungen beschrieben, bei denen ausschließlich der TPA-Anteil variiert wird; in Kapitel 5.5 wird dahingegen auch der Nafion-Massenanteil variiert. Hierbei sollen die bis dato erhaltenen Ergebnisse erweitert werden und das Adhäsionsverhalten der Lösung nicht nur bei verändertem Alkoholgehalt betrachtet werden, sondern auch bei unterschiedlichem Nafion-Massenanteilen. Hierfür werden die Oberflächenspannungen der gesamten Lösungsmittelkonzentrationsreihe vorgestellt und die Benetzungseigenschaften aufgezeigt. Zwischen den einzelnen Abschnitten werden die Einzelergebnisse kurz zusammengefasst und diskutiert. Abschließend werden die Kernaussagen gegenübergestellt und ebenfalls diskutiert.

## 5 Experimentelle Ergebnisse

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse zur Analyse der Haftung von wässrigen TPA/Nafion-Lösungen auf hydrophoben Grenzflächen vorgestellt. Zur Beantwortung der Kernfrage sind die Einzeluntersuchungen systematisch nach Abbildung 4.1 in den folgenden Unterkapiteln 5.1 bis 5.4 beschrieben. Die Ergebnisse werden in jedem Unterkapitel gegenübergestellt und diskutiert.

### 5.1 Substrat-Charakterisierung

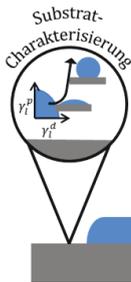


Abbildung 5.1: Substrat-Charakterisierung.

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Substratanalyse vorgestellt (Abbildung 5.1); zum einen die Rauigkeitswerte und zum anderen die Oberflächenenergien. Folgende Substrate wurden untersucht:

- PDMS
- Paraffin
- Polystyrol
- PTFE
- ETFE

Die Bestimmung der Oberflächenenergien erfolgt mithilfe der in Kapitel 2.2 beschriebenen Methoden des liegenden Tropfens (statische und dynamische Kontaktwinkelmessung) und der Wilhelmy-Methode (dynamische Kontaktwinkelmessung). Die Auswertung erfolgt nach den Ansätzen von Young, Owens-Wendt, Wenzel und Shuttleworth-Bailey. Die Resultate werden gegenübergestellt und in Anlehnung an die Literatur diskutiert.

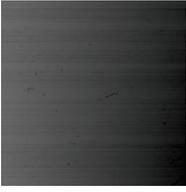
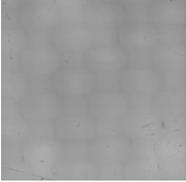
#### 5.1.1 Oberflächenrauheit

In Tabelle 5.1 sind Bildaufnahmen, 3D-Scans mittels Laserscans und die ermittelten Rauheitskoeffizienten der Substrate dargestellt.

PDMS ist ein transparentes, gegossenes Polymer. Der gemessene  $r$ -Wert ( $r = 1,004$ ) spiegelt die glatte, ideale Oberfläche wieder. Beim Paraffin ist der Rauigkeitskoeffizient stark von der Herstellungsmethode abhängig. Das weiße Paraffin wird ähnlich wie PDMS gegossen. Bei der Herstellung wird Paraffin jedoch bei 50°C geschmolzen. In diesem Zustand ist das Wachs transparent. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur kommt es zu einer Auskristallisation und starken Spannungen an der Oberfläche. Es entsteht eine klare Musterung an der Oberfläche, die zu einem großen Rauigkeitskoeffizienten von 1,270 führt. Paraffin wird auf eine glatte Folie gegossen und anschließend vorsichtig von der Folie getrennt; die zur Folie gerichtete Oberfläche wird vermessen.

## Experimentelle Ergebnisse

Tabelle 5.1: Substratanalyse von PDMS, Paraffin, Polystyrol, PTFE und ETFE mithilfe der Laserscan-Methode. Neben den Bildaufnahmen der Substrate sind die 3-D Scans (5 mm x 5 mm) und die  $r$ -Werte angegeben.

Substrat	Strukturformel	Bildaufnahme	3-D Scan	$r$ -Wert
PDMS	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{---Si---O---} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$			1,004
Paraffin	$\text{H}_3\text{C} \left[ \text{CH}_2 \right]_n \text{CH}_3$			1,027
Polystyrol	$\left[ \begin{array}{c} \text{---} \\   \\ \text{---CH---} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$			1,003
(Glasfaser- verstärktes) PTFE 120 $\mu\text{m}$	$\left[ \begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\   \quad   \\ \text{---C---C---} \\   \quad   \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array} \right]_n$			1,110
(Glasfaser- verstärktes) PTFE 200 $\mu\text{m}$	$\left[ \begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\   \quad   \\ \text{---C---C---} \\   \quad   \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array} \right]_n$			1,034
ETFE	$\left[ \begin{array}{c} \text{---} \\   \\ \text{---C---} \\   \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array} \right]_n \left[ \begin{array}{c} \text{---} \\   \\ \text{---C---} \\   \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array} \right]_m$			1,023

Der  $r$ -Wert von Paraffin beträgt nach dieser Herstellungsmethode  $r = 1,027$  und ist für weitere Anwendungen geeignet. Der Unterschied zwischen beiden Paraffinoberflächen ist auch visuell beobachtbar. Während die raue Oberfläche sehr matt wirkt, bildet die glatte Oberfläche eine spiegelnde, glänzende Oberfläche aus. Die ETFE-Folie ist transparent und spiegelt mit dem  $r$ -

Wert  $r = 1,023$  das glatte Erscheinungsbild der Folie wider. Die Oberfläche von Polystyrol erscheint mit einem  $r$ -Wert von 1,003 nahezu ideal glatt.

Die glasfaserverstärkte PTFE-Folie ist ein orange-bräunliches Material mit einer leichten Musterung. Die Oberflächenrauheit der glasfaserverstärkten PTFE-Folie hängt von der Dicke der PTFE-Schicht auf der Glasfaserverstärkung ab. Die 200  $\mu\text{m}$  dicke Folie weist einen  $r$ -Wert von  $r = 1,034$  auf. Die 70  $\mu\text{m}$  und 120  $\mu\text{m}$  dicken Folien haben einen deutlich höheren  $r$ -Wert.

Das Substrat PTFE hat von den gemessenen Substraten die höchsten Rauheitswerte. Zudem unterscheiden sich die  $r$ -Werte bei unterschiedlichen Dicken der Folie. Die Auflösung mittels Laserscan-Methode ist begrenzt. Struktureffekte im nm-Bereich sind nicht detektierbar. Aus diesem Grund wurde die Oberfläche der PTFE-Folie nicht nur mithilfe der Laserscan-Methode, sondern auch mit einem Rasterelektronenmikroskop aufgenommen. In Abbildung 5.2 sind drei verschiedene Vergrößerungen der Oberfläche dargestellt.

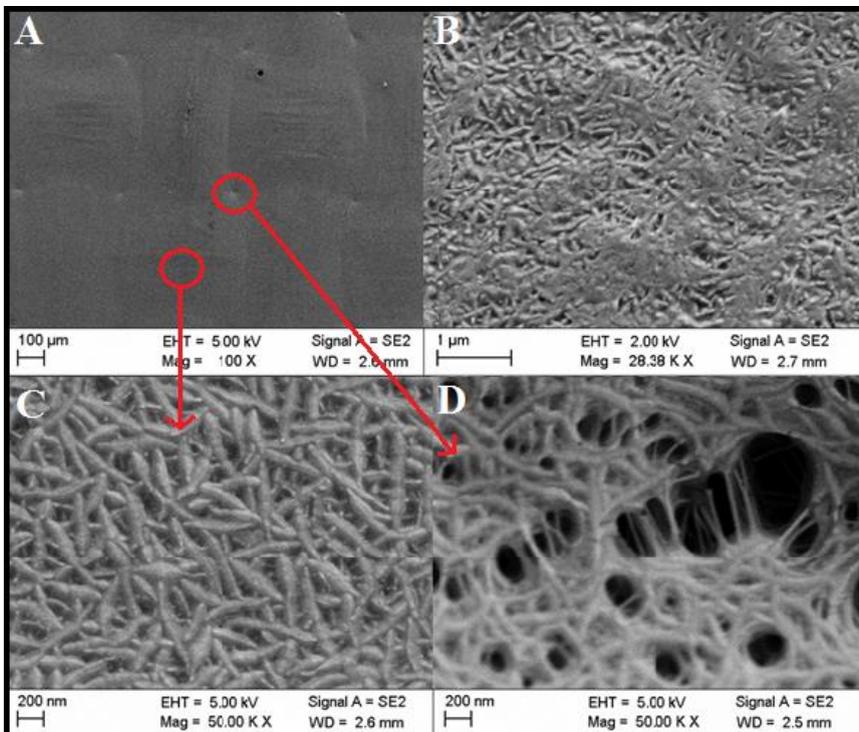


Abbildung 5.2: PTFE-Aufnahme mithilfe eines Rasterelektronenmikroskops mit unterschiedlichen Vergrößerungen.

Die Vergrößerung der Aufnahme liegt im 100  $\mu\text{m}$ - (Abbildung 5.2 A), im 1  $\mu\text{m}$ - (Abbildung 5.2 B) und 200 nm- (Abbildung 5.2 C und D) Bereich. Die Aufnahme im 200 nm-Bereich wurde an zwei verschiedenen Positionen aufgenommen.

Bei der Übersichtsaufnahme (Abbildung 5.2 A) ist das Muster der PTFE-Folie zu erkennen. Das Muster war mithilfe der Laserscan-Methode ebenfalls messbar. Die Oberflächenstruktur entsteht durch die Glasfaserverstärkung. Die Musterung ist gleichmäßig und ähnelt einem Flechtmuster. An den Verknüpfungsstellen sind kleine Vertiefungen deutlich zu erkennen, entsprechend der Laserscan-Aufnahme. Bei der Vergrößerung in Abbildung 5.2 B ist eine inhomogene PTFE-Beschichtung sichtbar. Es sind Flächen zu erkennen, an denen die Bedeckung sehr dicht ist. An anderen Stellen ähnelt die Beschichtung einer „wurmähnlichen“ Struktur. Diese Struktur ist noch besser in Abbildung 5.2 C visualisiert. Bei gleicher Vergrößerung, aber anderer Position, ist in Abbildung 5.2 D die zuvor beschriebene Vertiefung dargestellt. An dieser Stelle ähnelt die Struktur einem Netz, an dem größere Löcher erscheinen. Die Aufnahmen zeigen deutlich, dass die PTFE-Folie eine starke Strukturbildung aufweist, diese aber erst im Nanometerbereich deutlich zu erkennen ist. Mit der Laserscan-Methode ist es nicht möglich, jede Struktur der Oberfläche zu erfassen. Vor allem die Struktur im Nanometerbereich liegt außerhalb der Auflösung des Laserscan-Messgeräts (Auflösung:  $0,1\ \mu\text{m}$ ). Für den weiteren Verlauf der Arbeit wird die PTFE-Folie mit  $200\ \mu\text{m}$  Dicke verwendet. Diese zeigte den geringsten Rauheitskoeffizienten und erscheint somit am geeignetsten zur Bestimmung der Oberflächenenergie.

Für die Analyse der Oberflächenenergie werden die Rauheitswerte aus der Laserscan-Methode verwendet. Allerdings werden in der Diskussion auch die Erkenntnisse aus den REM-Aufnahmen aufgegriffen.

### 5.1.2 Oberflächenenergie

Zur Bestimmung der Oberflächenenergie sind vorab die Oberflächenspannungen der Prüfflüssigkeiten zu ermitteln. Die Berechnung der polaren und dispersen Anteile der Flüssigkeiten erfolgt mithilfe von Kontaktwinkelmessungen und den Gleichungen aus Kapitel 2.2.3. Als rein disperses Standardmaterial wurde PDMS eingesetzt. Die Oberflächenenergie von PDMS wurde nach Jin et al. (Krüss GmbH) mit einem Wert von  $\gamma_{sv} = 21,6\ \text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$  angenommen [72]; dieser Wert wurde ohne Unsicherheit betrachtet. Die verwendeten Prüfflüssigkeiten sind Wasser, Diiodmethan, Ethylenglycol, Formamid, Glycerin und Dimethylsulfoxid (DMSO). In Abbildung 5.3 sind die Bildaufnahmen der Tropfenformen des hängenden und liegenden Tropfens (auf PDMS) der gemessenen Lösungen dargestellt. Darüber hinaus sind der B-Faktor und die Volumina der hängenden Tropfen angegeben. Das Volumen ist abhängig von den entsprechenden Oberflächenspannungen der Lösungen. Der B-Faktor der Tropfen liegt bei allen verwendeten Lösungen innerhalb der vorgegebenen Norm DIN55660-3:2011-12.



Abbildung 5.3: Tropfenformen der hängenden Tropfen mit den entsprechenden liegenden Tropfen auf PDMS von Wasser, Diiodmethan, Ethylenglycol, Formamid, Glycerin und DMSO (von links nach rechts und von oben nach unten.)

Darüber hinaus sind die unterschiedlichen Tropfenformen der liegenden Tropfen erkennbar, wobei die Form von den Oberflächenspannungen der Lösungen abhängt. Die Werte der Oberflächenspannung und der Kontaktwinkel sowie die berechneten polaren und dispersen Anteile der Prüfflüssigkeiten sind Tabelle 5.2 zu entnehmen. Die Auswertung erfolgt nach dem Owens-Wendt-Ansatz.

Tabelle 5.2: Messdaten der Oberflächenspannung ( $\gamma_{lv}$ ) und des Kontaktwinkels  $u(\theta_i)$  mit der jeweiligen Unsicherheit ( $u(\gamma_{lv}), u(\theta_i)$ ) sowie die berechneten polaren ( $\gamma_{lv}^P$ ) und dispersen ( $\gamma_{lv}^D$ ) Anteile mit den entsprechenden Unsicherheit ( $u(\gamma_{lv}^P), u(\gamma_{lv}^D)$ ) der Prüfflüssigkeiten. Die Kontaktwinkel wurden auf dem Referenzsubstrat PDMS bestimmt.

Prüfflüssigkeit	$\gamma_{lv}$ mN·m <sup>-1</sup>	$u(\gamma_{lv})$ mN·m <sup>-1</sup>	$\gamma_{lv}^P$ mN·m <sup>-1</sup>	$u(\gamma_{lv}^P)$ mN·m <sup>-1</sup>	$\gamma_{lv}^D$ mN·m <sup>-1</sup>	$u(\gamma_{lv}^D)$ mN·m <sup>-1</sup>	$\theta_i$ deg	$u(\theta_i)$ deg
Wasser	71,6	0,4	50,4	1,9	21,2	1,9	113,7	1,7
Diiod- methan	49,6	0,2	1,1	0,6	48,5	0,7	72,2	0,5
Ethylen- glycol	46,9	0,2	21,9	0,4	25,0	0,4	90,5	0,4
Formamid	58,5	0,1	27,9	0,6	30,7	0,6	96,9	0,5
Glycerin	65,7	0,2	34,2	1,2	31,5	1,2	101,9	0,9
DMSO	42,3	0,1	10,9	1,1	31,4	1,1	76,7	1,3

Die Oberflächenspannungen der Prüfflüssigkeiten stimmen im Rahmen der Messunsicherheiten mit Literaturwerten überein ( in [53] Tabelle 3).

Die Oberflächenenergie wurde ausschließlich von Substraten bestimmt, deren Rauigkeitskoeffizienten unterhalb von  $r = 1,05$  lagen. Die Ergebnisse der einzelnen Substrate sind in den folgenden Tabellen beschrieben. Die Kontaktwinkel wurden mithilfe der liegenden Tropfen-Methode bestimmt. Zur Berechnung der Oberflächenenergie wurde die Regressionsgerade mithilfe der gewichteten Fehlerbetrachtung (Anhang) berechnet. In Tabelle 5.3, Tabelle 5.5, Tabelle 5.7 und Tabelle 5.9 sind die gemessenen Kontaktwinkel der Prüfflüssigkeiten auf den entsprechenden Substraten gelistet. Darüber hinaus sind die linearen Regressionen der verschiedenen Substrate in Abbildung 5.4, Abbildung 5.5, Abbildung 5.6 und Abbildung 5.7 dargestellt.

Tabelle 5.3: Kontaktwinkel der Prüfflüssigkeiten auf Paraffin.

Paraffin	$\theta / \text{deg}$	$u(\theta) / \text{deg}$
Wasser	107,16	0,42
Diiodmethan	60,19	1,64
Ethylenglycol	85,42	0,87
Formamid	89,86	0,74
DMSO	72,72	0,96

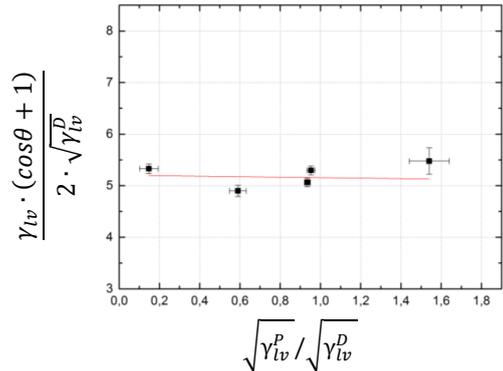


Abbildung 5.4: Regressionsgerade von Paraffin mithilfe der gewichteten Fehleranalyse.

Tabelle 5.4: Die berechnete Oberflächenenergie mit polaren und dispersen Anteilen von Paraffin.

$\gamma_{sv} / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$u(\gamma_{sv}) / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$\gamma_{sv}^P / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$u(\gamma_{sv}^P) / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$\gamma_{sv}^D / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$u(\gamma_{sv}^D) / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$
27,1	1,1	0,0	0,0	27,1	1,1

Die Oberflächenenergie von Paraffin liegt bei  $27,1 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1} \pm 1,1$  mit einer Unsicherheit von  $\pm 1,1 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ . Das Ergebnis der Oberflächenenergie entspricht somit den Werten aus der Literatur [85]. Paraffin weist erwartungsgemäß keinen polaren Anteil auf. Das Substrat besteht ausschließlich aus Kohlenwasserstoff-Gruppen. Diese bilden nur Van-der-Waals-Kräfte und keine polaren Wechselwirkungen aus. Paraffin kann neben PDMS ebenfalls gut als Referenz-Substrat dienen, um polare und disperse Anteile von unbekanntem Flüssigkeiten zu bestimmen. Im Vergleich zu PDMS wird die Oberflächenenergie von Paraffin zuvor bestimmt. Dadurch muss die Unsicherheit von Paraffin miteinberechnet werden und die Unsicherheit der Ergebnisse nimmt zu. PDMS dient als Ausgangsmaterial, weswegen auf eine Betrachtung der Unsicherheit verzichtet wurde. Es bedeutet nicht, dass die Oberflächenenergie dadurch exakt ist. Allerdings ist es unausweichlich, dass ein Substrat als Ausgangsreferenz dient.

Tabelle 5.5: Kontaktwinkel der Prüfflüssigkeiten auf Polystyrol.

<b>Polystyrol</b>	$\theta$ / deg	$u(\theta)$ / deg
Wasser	89,03	1,37
Ethylenglycol	64,87	0,44
Formamid	67,39	0,75
Glycerin	80,33	1,27
DMSO	39,93	1,61

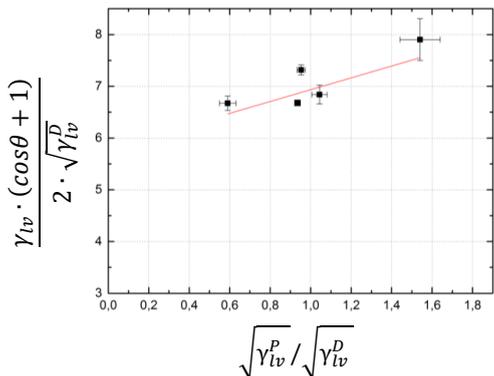


Abbildung 5.5: Regressionsgerade von Polystyrol mithilfe der gewichteten Fehleranalyse.

Tabelle 5.6: Die berechnete Oberflächenenergie mit polaren und dispersen Anteilen von Polystyrol.

$\gamma_{sv} / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$u(\gamma_{sv}) / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$\gamma_{sv}^p / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$u(\gamma_{sv}^p) / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$\gamma_{sv}^d / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$u(\gamma_{sv}^d) / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$
34,9	3,9	1,3	0,8	33,6	3,8

Die berechnete Oberflächenenergie von Polystyrol liegt bei  $34,9 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1} \pm 3,9 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ . Diiodmethan kann auf Polystyrol nicht verwendet werden. Das Lösungsmittel reagiert mit dem Substrat. Dadurch ist es nicht möglich, den Kontaktwinkel von Diiodmethan auf Polystyrol zu messen. Dies hat eine ungenauere Bestimmung der Oberflächenenergie zufolge. Diiodmethan hat eine relativ hohe Oberflächenspannung mit  $49,6 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ , obwohl die Lösung kaum polare Anteile zeigt. Dadurch werden oftmals Kontaktwinkel  $>20^\circ$  auf Substraten gemessen. Andere rein disperse Lösungsmittel, wie beispielsweise Heptan, würden durch ihre geringe Oberflächenspannung vollständig benetzen, wodurch keine Kontaktwinkelmessungen durchführbar sind. Der Vorteil vom dispersen Diiodmethan ist, dass der Messpunkt auf der Regressionsgerade nahe dem Ursprung des Koordinatensystems liegt. Fehlt dieser Messwert, fehlt ein Anker der Regressionsgeraden und die Oberflächenenergie wird nur ungenau bestimmt. Aus diesem Grund wird Polystyrol im Rahmen dieser Arbeit nicht verwendet, um polare und disperse Anteile unbekannter Lösungen zu bestimmen. Allerdings wird Polystyrol herangezogen, um Benetzungseigenschaften zu beobachten. Die Beobachtung ist unabhängig vom exakten Oberflächenenergiewert. Die gemessene Oberflächenenergie stimmt auf der einen Seite mit den Literaturangaben überein [74]. Auf der anderen Seite sind die Schwankungen der Literaturwerte nicht unerheblich [39].

Tabelle 5.7: Kontaktwinkel der Prüflüssigkeiten auf PTFE.

PTFE	$\theta$ / deg	$u(\theta)$ / deg
Wasser	108,85	1,1
Diiodmethan	85,52	0,98
Ethylenglycol	96,95	1,08
Formamid	100,24	0,71
Glycerin	106,14	1,25
DMSO	82,59	1,1

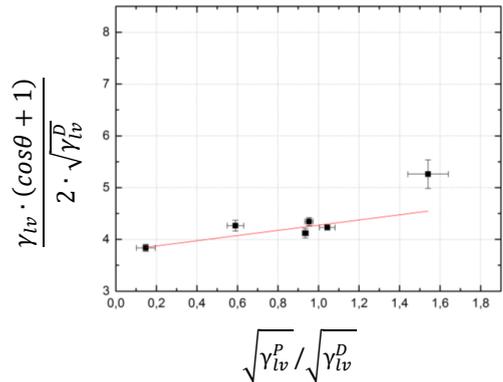


Abbildung 5.6: Regressionsgerade von PTFE mithilfe der gewichteten Fehleranalyse.

Tabelle 5.8: Die berechnete Oberflächenenergie mit polaren und dispersen Anteilen von PTFE.

$\gamma_{sv} / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$u(\gamma_{sv}) / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$\gamma_{sv}^P / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$u(\gamma_{sv}^P) / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$\gamma_{sv}^D / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$u(\gamma_{sv}^D) / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$
14,5	0,7	0,3	0,1	14,2	0,7

Die Oberflächenspannung von PTFE erscheint mit  $14,5 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1} \pm 0,7$  niedrig. Allerdings zeigen die Literaturwerte aus Kapitel 2, dass die Werte der Oberflächenenergie von PTFE sehr stark schwanken. Darüber hinaus sind die gemessenen Kontaktwinkel von Wasser (KW=108°) und Diiodmethan (KW=85°) in der Veröffentlichung von Owens et al. mit Kontaktwinkeln von 108° bei Wasser und 88° bei Diiodmethan ebenfalls beschrieben [39]. Zudem beschreibt Schoff in seiner Arbeit für das Material PTFE nach Auswertung über den Owens-Wendt-Ansatz eine Oberflächenenergie von  $14 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$  [77].

Ein Aspekt ist die generelle Bestimmung der Oberflächenenergie. Es ist nicht ausreichend, Literaturwerte für die Prüflüssigkeiten zu nehmen, denn diese Werte können leicht von der verwendeten Prüflüssigkeit abweichen. Dies wiederum führt zu Abweichungen in der Oberflächenenergieberechnung. In der Industrie wird die Oberflächenenergie von PTFE oftmals mit Testtinten bestimmt. Hierbei wird die Testtinte auf dem Substrat ausschließlich verstrichen. Folglich wird lediglich ein Bereich der Oberflächenenergie bestimmt [72]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden vorab die Oberflächenspannungen der Prüflüssigkeiten selbst bestimmt. Die berechneten Unsicherheiten der Oberflächenenergien sind gering und die Kontaktwinkel wurden durch häufige Messwiederholungen bestätigt. Aus diesem Grund wird die berechnete Oberflächenenergie für PTFE als richtig erachtet und im weiteren Verlauf dieser Arbeit verwendet.

Tabelle 5.9: Kontaktwinkel der Prüflüssigkeiten auf ETFE.

ETFE	$\theta / \text{deg}$	$u(\theta) / \text{deg}$
Wasser	98,38	1,57
Diiodmethan	74,35	0,64
Ethylenglycol	80,09	1,23
Formamid	81,42	1,03
Glycerin	91,35	2,83
DMSO	65,18	1,07

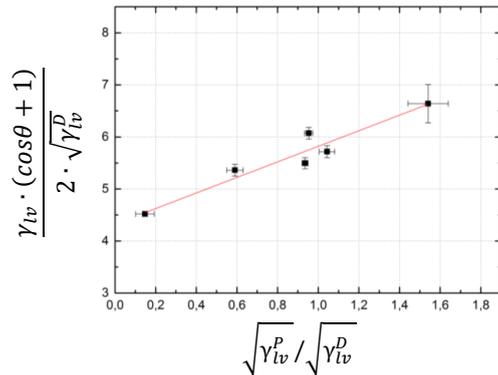


Abbildung 5.7: Regressionsgerade von ETFE mithilfe der gewichteten Fehleranalyse.

Tabelle 5.10: Die berechnete Oberflächenenergie mit polaren und dispersen Anteilen von ETFE.

$\gamma_{sv} / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$u(\gamma_{sv}) / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$\gamma_{sv}^P / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$u(\gamma_{sv}^P) / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$\gamma_{sv}^D / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$u(\gamma_{sv}^D) / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$
20,9	0,9	2,2	0,4	18,7	0,8

Die Oberflächenenergie von ETFE entspricht mit  $20,9 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1} \pm 0,9$  den Werten aus der Literatur aus Kapitel 2 [79, 80]. Das Substrat zeigt einen geringen polaren Anteil von  $2,2 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ . Weder Kohlenwasserstoffe noch Fluor-Atome weisen polare Anteile auf. Allerdings zeigen auch die Literaturwerte einen geringen polaren Anteil. Es ist möglich, dass durch Verunreinigung bei der Herstellung oder Lagerung der polare Anteil erklärt wird. Durch Säuberungsversuche der Oberfläche wurde keine Veränderung der polaren und dispersen Anteile erreicht.

Eine weitere Auswertemethode zur Bestimmung der Oberflächenenergie ist der Ansatz nach Wenzel. In diesem Ansatz wird berücksichtigt, dass Oberflächen nicht ideal sind, sondern ein Rauheitsprofil mit sich bringen. Der Kontaktwinkel im thermodynamischen Gleichgewicht wird für die Berechnung verwendet. Allerdings fließt in die Wenzel-Gleichung der Rauigkeitskoeffizient als zusätzliche Größe ein, wie in Gleichung 2.17 beschrieben. Die neu berechneten Kontaktwinkel, die die Rauheit mitberücksichtigen, sind in Abbildung 5.8 dargestellt. Der Unterschied zwischen den gemessenen und neu berechneten Kontaktwinkeln ist minimal. Dies ist bei Betrachtung der geringen Rauheitswerte von  $r_{\text{PTFE}} = 1,034$  und  $r_{\text{ETFE}} = 1,023$  nachvollziehbar.

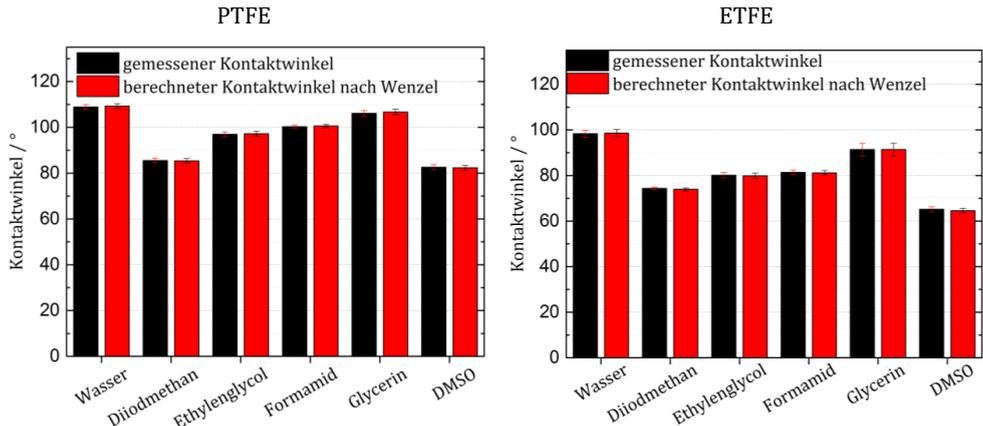


Abbildung 5.8: Vergleich der gemessenen Kontaktwinkel mit den berechneten Kontaktwinkeln nach Wenzel auf den Substraten PTFE und ETFE.

In Tabelle 5.11 sind die Ergebnisse der berechneten Oberflächenenergien von PTFE und ETFE aufgeführt. Infolge der geringen Unterschiede der berechneten Kontaktwinkel nach Wenzel, zeigen auch die berechneten Oberflächenenergien keinen großen Unterschied im Vergleich zu den gemessenen Kontaktwinkeln und zu den berechneten Oberflächenenergien, die ohne Wenzel ausgewertet wurden.

Tabelle 5.11: Oberflächenenergie von PTFE und ETFE nach Young und Wenzel ausgewertet.

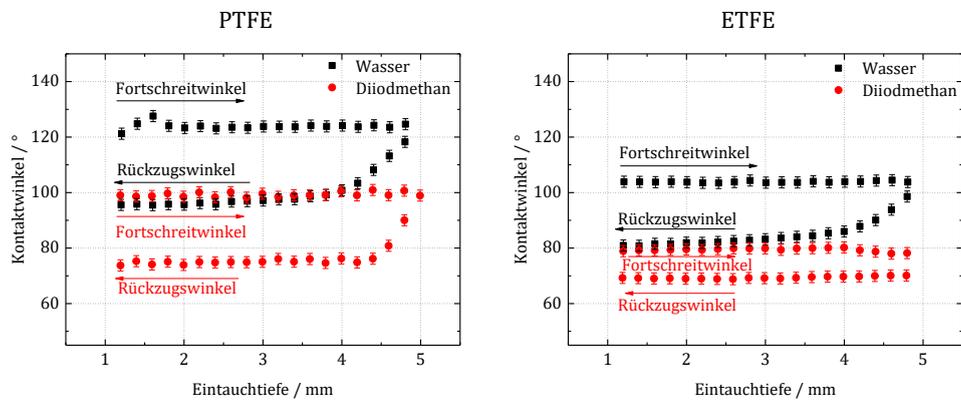
Substrat	Liegender Tropfen (Young)			Liegender Tropfen (Wenzel)		
	$\gamma_{sv}$	$\gamma_p$	$\gamma_d$	$\gamma_{sv}$	$\gamma_p$	$\gamma_d$
<b>PTFE</b>	14,5 ( $\pm 0,7$ )	0,3 ( $\pm 0,1$ )	14,2 ( $\pm 0,7$ )	14,6 ( $\pm 0,6$ )	0,2 ( $\pm 0,1$ )	14,4 ( $\pm 0,6$ )
<b>ETFE</b>	20,9 ( $\pm 0,9$ )	2,2 ( $\pm 0,4$ )	18,7 ( $\pm 0,8$ )	20,9 ( $\pm 0,8$ )	2,0 ( $\pm 0,3$ )	18,9 ( $\pm 0,7$ )

Die PTFE-Oberflächenenergie ist nach der Wenzel-Korrektur geringfügig höher und liegt bei  $14,6 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ . Die Oberflächenenergie der ETFE-Folie bleibt mit  $20,9 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  gleich, lediglich die polaren und dispersen Anteile verschieben sich geringfügig. Insgesamt nehmen die Unsicherheiten geringfügig ab. Allerdings wird ersichtlich, dass die Veränderungen kleiner sind als die Unsicherheiten selbst. Dadurch nimmt die Korrektur nach Wenzel in diesem Rahmen kaum einen Einfluss.

Für die Methode nach Cassie-Baxter muss, wie in Gleichung 2.18 erläutert, die benetzte Fläche bekannt sein. Beide Folien zeigen sehr geringe  $r$ -Werte. Daher ist davon auszugehen, dass die benetzte Fläche deutlich größer ist als der Luftraum zwischen Substrat und Lösung (Abbildung 2.14). Lediglich der Rauheitskoeffizient der Substrate ist bekannt, nicht aber die benetzte Fläche. An dieser Stelle ist demzufolge nur eine Abschätzung der benetzten Fläche möglich. Da die Ergebnisse mithilfe der Wenzel-Gleichung nur sehr geringe und kaum bedeutende Änderungen der Oberflächenenergie mit sich führten, ist von einem gleichem Resultat bei der Anwendung

der Cassie-Baxter-Methode auszugehen. Aus diesem Grund wird auf eine Auswertung nach Cassie-Baxter verzichtet. Eine Abschätzung der benetzten Fläche würde voraussichtlich eine größere Unsicherheit mit sich führen, als nach der Auswertung mit dem gemessenen Kontaktwinkel im thermodynamischen Gleichgewicht.

Neben der Methode des im thermodynamischen Gleichgewicht liegenden Tropfens wurde der Kontaktwinkel zur Berechnung der Oberflächenenergie mithilfe des Fortschritt- und Rückzugswinkels bestimmt. Der Fortschritt- und Rückzugswinkel wurde zum einen am liegenden Tropfen und zum anderen mit der *Wilhelmy*-Platten-Methode gemessen. Am Beispiel von PTFE und ETFE sind die Messungen des Fortschritt- und Rückzugswinkels mithilfe der Wilhelmy-Platten-Methode mit den Flüssigkeiten Wasser und Diiodmethan in Abbildung 5.9 dargestellt.



Wasser:  $\Theta_F = 124,9^\circ \pm 1,5^\circ$ ,  $\Theta_R = 99,7^\circ \pm 2,4^\circ$       Wasser:  $\Theta_F = 104,8^\circ \pm 1,2^\circ$ ,  $\Theta_R = 82,6^\circ \pm 1,2^\circ$   
 Diiodmethan:  $\Theta_F = 100,6^\circ \pm 1,2^\circ$ ,  $\Theta_R = 75,3^\circ \pm 1,0^\circ$       Diiodmethan:  $\Theta_F = 78,7^\circ \pm 0,8^\circ$ ,  $\Theta_R = 68,8^\circ \pm 0,9^\circ$

Abbildung 5.9: Fortschritt ( $\Theta_F$ ) und Rückzugswinkel ( $\Theta_R$ ) der Lösungen Wasser und Diiodmethan an den Substraten PTFE und ETFE. Die Messung erfolgte am Kraftensiometer (K100, Krüss GmbH) mithilfe der Plattenmethode.

Die Hysteresen zwischen Fortschritt- und Rückzugswinkel sind deutlich zu erkennen. Nach der Beschreibung von Lam et al. befindet sich sowohl auf PTFE als auch auf ETFE ein stationärer Zustand der Kontaktwinkel [55]. Die Fortschritt- beziehungsweise die Rückzugswinkel sind konstant, lediglich die benetzte Fläche variiert mit der Eintauchtiefe.

Selbiges Verhalten der Fortschritt- und Rückzugswinkel ist mit der liegenden Tropfen-Methode messbar. Veranschaulicht ist dies mit Bildaufnahmen von Wasser und Diiodmethan auf PTFE, die in Abbildung 5.10 dargestellt sind. Wie in diesem Kapitel bereits gezeigt, liegen die Werte der Kontaktwinkel der Lösungen Wasser und Diiodmethan auf ein und demselben Substrat am weitesten auseinander und sind somit mit die wichtigsten Messpunkte zur Bestimmung der Oberflächenenergie.

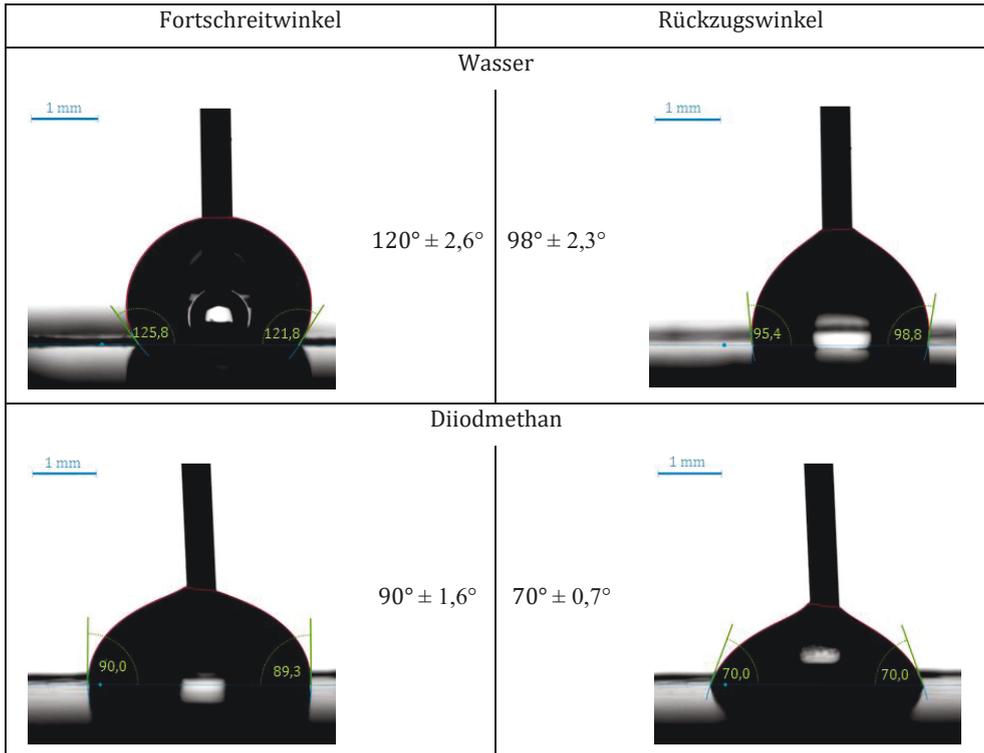


Abbildung 5.10: Bildaufnahmen und Werte der Fortschreit- und Rückzugswinkel der Lösungen Wasser und Diiodmethan am liegenden Tropfen auf dem Substrat PTFE.

Die Auswertung der Oberflächenenergie erfolgt mithilfe der Shuttleworth-Bailey Methode. Die Ergebnisse sind am Beispiel der PTFE- und ETFE-Folie in Tabelle 5.12 gezeigt.

Tabelle 5.12: Oberflächenenergie von PTFE und ETFE ausgewertet mithilfe der Shuttleworth-Bailey Methode im Vergleich zur Auswertung nach Young. Alle Angaben sind in  $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ .

Methode Winkelart	Liegender Tropfen Statischer Winkel			Liegender Tropfen Fortschreit-/ Rückzugswinkel			Wilhelmy-Methode Fortschreit-/ Rückzugswinkel		
	$\gamma_{sv}$	$\gamma_p$	$\gamma_d$	$\gamma_{sv}$	$\gamma_p$	$\gamma_d$	$\gamma_{sv}$	$\gamma_p$	$\gamma_d$
<b>Substrat</b>									
<b>PTFE</b>	14,5	0,3	14,2	17,1	0,6	16,5	13,4	0,7	12,7
	$\pm 0,7$	$\pm 0,1$	$\pm 0,7$	$\pm 1,2$	$\pm 0,6$	$\pm 1,1$	$\pm 1,0$	$\pm 0,5$	$\pm 0,8$
<b>ETFE</b>	20,9	2,2	18,7	22,0	3,8	18,2	22,0	3,8	18,2
	$\pm 0,9$	$\pm 0,4$	$\pm 0,8$	$\pm 1,4$	$\pm 1,1$	$\pm 0,8$	$\pm 0,9$	$\pm 0,3$	$\pm 0,9$

Es ist ersichtlich, dass die Werte der Oberflächenenergie unter den verschiedenen Methoden nicht vollkommen übereinstimmen. Allerdings variieren die Werte zwischen den verschiedenen Methoden weniger als zwischen den verschiedenen Proben. Die qualitativen Unterschiede zwischen den Proben werden reproduzierbar wiedergegeben. Die Wilhelmy-Methode hat den Vorteil, dass eine Länge von 2,5 cm mit innerhalb einer Messung vermessen wird, statt nur der

Bereich eines Tropfens (Tropfendurchmesser  $\sim 2$  mm). Der Nachteil dieser Methode ist, dass das Substrat möglichst starr in die Flüssigkeit eintauchen sollte. Zudem muss die Dicke des Substrats über die gesamte Fläche homogen sein. Diese beiden Randbedingungen können nicht bei jedem Substrat erfüllt werden. In der Näherung von Shuttleworth und Bailey wird von ideal gleichverteilten Rauigkeiten ausgegangen; dies kann bei den hier verwendeten Substraten nicht als gegeben angenommen werden. Die Ergebnisse nach Shuttleworth und Bailey wurden aus diesen Gründen nicht für die weitere Auswertung verwendet. Sie sind allerdings wichtig, um die Unsicherheit der Werte der Oberflächenenergien zu erhalten, wenn verschiedene Auswertemethoden verwendet werden. An dieser Stelle wird ebenfalls deutlich, wie die Unterschiede der angegebenen Oberflächenenergien aus der Literatur, wie in Abbildung 2.11 und in Tabelle 9.1 gezeigt, zustande kommen.

In Tabelle 5.13 sind die Oberflächenenergien der Substrate aufgeführt und zusammengefasst, die im weiteren Verlauf dieser Arbeit verwendet werden.

Tabelle 5.13: Oberflächenenergie der Substrate PDMS, PTFE, ETFE, Paraffin und Polystyrol gemessen mithilfe des Kontaktwinkels am liegenden Tropfens und ausgewertet nach Owens-Wendt.

	$\gamma_{sv}$	$\gamma_p$	$\gamma_d$
<b>PDMS</b>	21,6	0	21,6
<b>PTFE</b>	14,5 ( $\pm 0,7$ )	0,3 ( $\pm 0,1$ )	14,2 ( $\pm 0,7$ )
<b>ETFE</b>	20,9 ( $\pm 0,9$ )	2,2 ( $\pm 0,4$ )	18,7 ( $\pm 0,8$ )
<b>Paraffin</b>	27,1 ( $\pm 1,1$ )	0.0 ( $\pm 0,0$ )	27,1 ( $\pm 1,1$ )
<b>Polystyrol</b>	34,9 ( $\pm 3,9$ )	1,3 ( $\pm 0,4$ )	33,6 ( $\pm 3,8$ )

Mit diesen aufgeführten Ergebnissen ist die Bestimmung der Benetzungskennlinien der Substrate möglich. In Abbildung 5.11 sind die Benetzungskennlinien für die einzelnen Substrate PTFE, ETFE, Paraffin und Polystyrol dargestellt. Die Wertepaare wurden mithilfe von Gleichung 2.13 berechnet, die Darstellung gilt für  $\theta = 0$ .

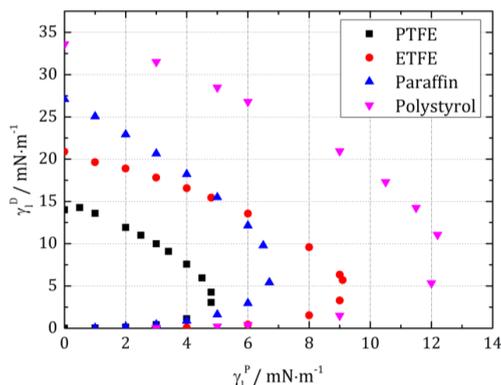


Abbildung 5.11: Benetzungskennlinie der Substrate PTFE, ETFE, Paraffin und Polystyrol bei einem Kontaktwinkel von null.

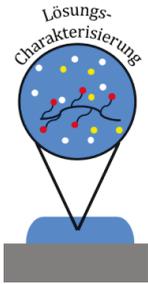
Die Flächen der *wetting envelope* der verschiedenen Substrate werden folgendermaßen größer: PTFE < Paraffin < ETFE < Polystyrol. Die Oberflächenenergie von PTFE ist am geringsten und zeigt zudem kaum polare Anteile. Aus diesem Grund entspricht die Benetzungskennlinie von PTFE den Erwartungen, dass auf PTFE die Anzahl an spreitenden Lösungsmitteln im Vergleich zu den anderen verwendeten Substraten am geringsten ist. Im Vergleich zur PTFE Benetzungskennlinie aus Kapitel 2.2.4, Abbildung 2.8, die anhand von Literaturwerten berechnet wurde, ist die Fläche unterhalb der Benetzungskennlinie, berechnet aus den experimentell ermittelten Werten, etwas geringer. Dies rührt vor allem von der niedrigen Oberflächenenergie her. Die Kurven der ETFE- und Paraffin-Benetzungskennlinien schneiden sich. Dies hat den Hintergrund, dass ETFE im Vergleich zu Paraffin geringe polare Anteile aufweist, die Oberflächenenergie als solche jedoch auf ETFE kleiner ist als auf Paraffin. Die Fläche unterhalb der Benetzungskennlinie von Polystyrol ist mit Abstand am größten. Dieses deutliche Ergebnis ist aufgrund dessen zu erwarten, dass die Oberflächenenergie von Polystyrol mit  $34,9 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1} \pm 3,9 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  von den gemessenen Substraten am größten ist.

### 5.1.3 Zusammenfassung des Kapitels 5.1

Die Rauigkeitsanalysen haben gezeigt, dass die Substrate PDMS, Polystyrol, Paraffin, PTFE ( $200 \mu\text{m}$ ) und ETFE zur Bestimmung der Oberflächenenergie geeignet sind. Die Rauigkeitskoeffizienten lagen unter 1.05. Dieser Wert wurde als Obergrenzwert zur Bestimmung der Oberflächenenergie ausgewählt, bei dem erwartet wird, dass die Rauigkeit keinen relevanten Einfluss auf den Kontaktwinkel nimmt. Die Kontaktwinkelmessung erfolgte zum einen mithilfe der statischen Methode des liegenden Tropfens, zum anderen auch mit der dynamischen Methode des Fortschritt- und Rückzugwinkels. Die dynamische Methode wurde auf zwei unterschiedliche Weisen durchgeführt; sowohl mit dem liegenden Tropfen als auch mit der Wilhelmy-Platten-Methode. In der Summe der vorgestellten Methoden schwanken die Werte der Oberflächenenergie. Die Schwankung liegt in einem Bereich, die auch im Rahmen der Abweichung zu den Literaturwerten liegen. Allerdings ist bei der Anwendung der Cassie-Baxter-, Wenzel- und Shuttleworth-Bailey-Methode eine homogene, ideale raue Oberfläche Voraussetzung. Diese Voraussetzung kann nicht vollkommen gewährleistet werden. Aus diesem Grund wurden nur Substrate mit einem geringen  $r$ -Wert ausgewählt. Hierbei wird davon ausgegangen, dass die Rauigkeit keinen starken Einfluss auf den Kontaktwinkel nimmt, wie auch bei der Auswertung nach Wenzel gezeigt. Für die weitere Auswertung werden die Ergebnisse aus der statischen Messmethode des liegenden Tropfens verwendet. Mithilfe der Benetzungskennlinien der einzelnen Substrate werden im weiteren Verlauf dieser Arbeit Benetzungs-, Haftungs- und Entnetzungs Zustände verschiedener Lösungen auf den Substraten diskutiert.



## 5.2 Charakterisierung der Nafion-Lösung



In diesem Kapitel wird das Verhalten von Nafion in wässrigen und Wasser/Alkohol-Gemischen untersucht (Abbildung 5.12). Hierbei wird ausschließlich die Alkoholkonzentration von 2-Methyl-2-Butanol variiert. Untersucht werden die Dichte, die Viskosität, der hydrodynamische Durchmesser von Nafion in der Lösung sowie die elektrische Leitfähigkeit. Darüber hinaus werden die Ergebnisse aus der IR- und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie vorgestellt. Diese beiden Methoden geben einen Aufschluss über die Wechselwirkungen der Moleküle in der Lösung.

Abbildung 5.12:  
Lösungs-  
Charakterisierung

### 5.2.1 Dichte und Viskosität

Die gemessene Dichte von Wasser beträgt  $0,998(1) \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  bei einer Temperatur von  $T = 23^\circ\text{C}$ . Nach Zugabe von TPA nimmt die Dichte geringfügig ab. Der Abfall ist durch die geringe Dichte von reinem TPA mit  $0,89 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  zu erklären. Die Wasser/Nafion (5 wt%)-Lösung hat eine Dichte von  $1,030(5) \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  und ist damit geringfügig höher als reines Wasser. Das Polymer selbst hat eine Dichte von  $2,01 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Nach Zugabe von Alkohol in der Konzentrationsreihe nimmt die Dichte leicht ab. Die Verläufe der Dichteveränderung sind in Abbildung 5.13 dargestellt.

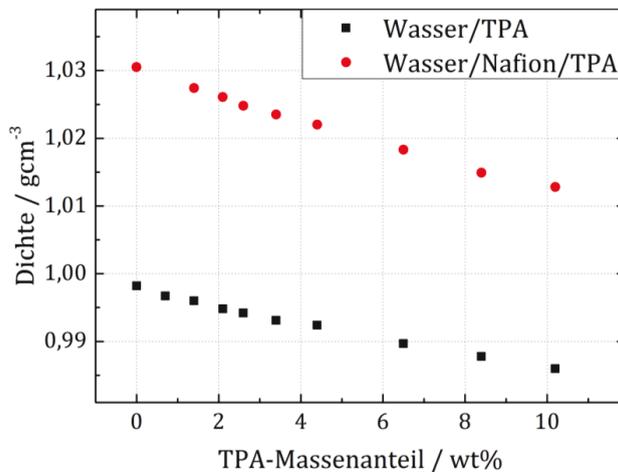


Abbildung 5.13: Dichteverlauf der Wasser/TPA-Konzentrationsreihe (schwarz) und der Wasser/TPA/Nafion-Konzentrationsreihe (rot) bei einer konstanten Temperatur von  $23^\circ\text{C}$ .

Die Dichteveränderungen sind nicht stark; sie sind allerdings nach der Tropfenkonturanalyse (hängender Tropfen) essentiell zur Bestimmung der Oberflächenspannung. In der TPA-Konzentrationsreihe mit und ohne Nafion ist gewährleistet, dass es sich um ein Fluid ohne

Fließgrenze handelt. Die Viskosität der Wasser/TPA/Nafion-Lösung ( $\omega_{\text{TPA}} = 10,2 \text{ wt}\%$ ) beträgt  $14 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  ( $T = 23^\circ$ ) und liegt damit über der Viskosität von Wasser mit  $1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  ( $T = 23^\circ\text{C}$ ) (Im Vergleich: die Viskosität von Kaffeesahne liegt bei  $10 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  und von Honig bei  $104 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ). Zudem weist die Wasser/TPA/Nafion-Lösung bei den verwendeten Konzentrationen keine Fließgrenze auf. Infolgedessen kann die Oberflächenspannung der gesamten Konzentrationsreihe gemessen werden. Dies ist bei Lösungen mit Fließgrenzen nicht möglich.

## 5.2.2 Partikelgröße

Mithilfe der PCCS-Methode wurde der hydrodynamische Durchmesser von Nafion in der Wasser/Nafion ( $1 \text{ wt}\%$ )-Lösung vermessen. In Abbildung 5.14 ist die gemessene Verteilungssumme und die gemessene Verteilungsdichte dargestellt. Die Datenpunkte der Verteilungsdichte spiegeln eine geringe Verteilung der Partikelgrößen wieder. Hierbei war eine maximale Abweichung zwischen den Partikelgrößenverteilungen von  $20 \%$  zu beobachten. Die Standardabweichung betrug  $11,5 \%$ .

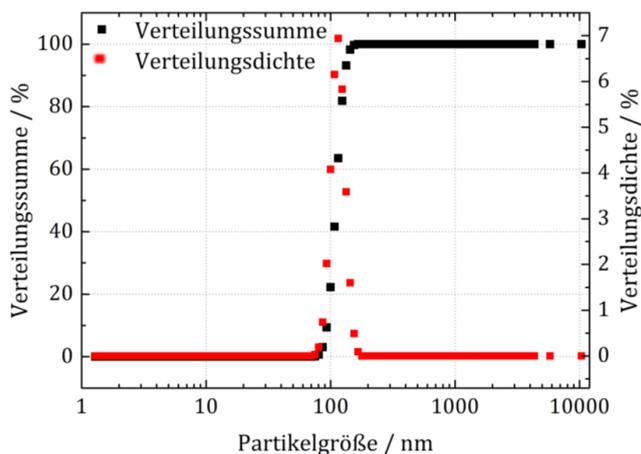


Abbildung 5.14: PCCS-Messung der Wasser/Nafion-Lösung, Messung durchgeführt von Sympatec GmbH. Dargestellt ist die Verteilungssumme und Verteilungsdichte der gemittelten Partikelgrößenverteilung.

Der gemessene hydrodynamische Durchmesser von Nafion in der Wasser/Nafion-Lösung beträgt  $110 \text{ nm}$ . Es ist hervorzuheben, dass die Konzentration von Nafion bei  $\omega_{\text{Nafion}} = 1 \text{ wt}\%$  liegt und damit ein Fünftel geringer ist als die Nafion-Konzentration in den hier verwendeten Lösungen. Bei höheren Konzentrationen war es nicht möglich, ein geeignetes Signal/Rausch-Verhältnis zu erreichen. Darüber hinaus lag die Zählrate mit  $31\text{-}39 \text{ kcps}$  sehr niedrig. Erstrebenswert ist ein Wert von über  $100 \text{ kcps}$  und liegt im Idealfall über  $1000 \text{ kcps}$ . Der geringe Brechungsindexkontrast von Partikeln zur Dispergierflüssigkeit hat eine geringe Streuintensität zufolge. Die geringe Zählrate bedeutet demnach, dass der Laser am Nafion kaum gestreut wird.

Die Reproduzierbarkeit der Messungen war allerdings gewährleistet, das durch zeitabhängige Stabilitätsanalysen geprüft wurde.

Bei der Auswertung von Spektren aus der dynamischen Lichtstreuung wird von idealen Kugelpartikeln ausgegangen. Wie im Literaturteil beschrieben, liegt Nafion allerdings meist in Stäbchenform vor. Demnach kann an dieser Stelle die Partikelgröße von 100 nm nur auf den hydrodynamischen Durchmesser zurückgeführt werden, nicht aber auf die Nafion Struktur. Es kann gezeigt werden, dass die 110 nm mit den Literaturangaben übereinstimmt [95-97], in denen allerdings auch nicht auf die Problematik der Messmethoden in Bezug auf die Vermessung von Nafion-Lösungen eingegangen wird. Eine mögliche Alternative stellt die Transmissionselektronenmikroskopie [95, 99], wie in Kapitel 2.3 beschrieben, dar. Hierbei kann die Lösung nicht im flüssigen Zustand vermessen werden, wodurch ein zusätzlicher Präparationsschritt eingefügt werden muss, der nicht die Nafion Struktur verändern darf.

### 5.2.1 Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit der Wasser/TPA-Konzentrationsreihe ist sehr gering und liegt im  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ -Bereich. Diese Größenordnung entspricht dem Wasserwert von  $1\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Bei Erhöhung der Alkoholkonzentration ist im Rahmen der Messunsicherheit keine Änderung der Leitfähigkeit zu beobachten. Die Messergebnisse sind in Abbildung 5.15 graphisch dargestellt.

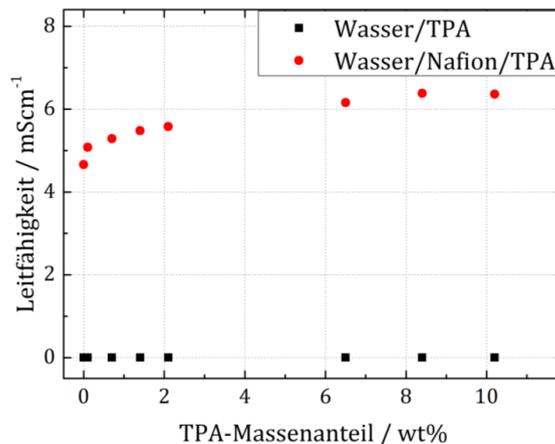


Abbildung 5.15: Dargestellt ist die Leitfähigkeit als Funktion der TPA-Konzentration. Gemessen wurde die Konzentrationsreihen Wasser/TPA und Wasser/Nafion/TPA. Die Nafion-Konzentration beträgt 5,5 wt%.

Die Leitfähigkeit der reinen Wasser/Nafion-Lösung ist  $4,66\ \text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  und damit eine Größenordnung höher als die Wasser/TPA-Lösungen. Nach Zugabe von Alkohol in die Wasser/Nafion-Lösung steigt die Leitfähigkeit an. Bei einer geringen Alkoholzugabe von  $\omega_{\text{TPA}} = 0,1\ \text{wt}\%$  TPA steigt die Leitfähigkeit auf  $5,08\ \text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  an. Das ist eine Erhöhung von 9 %. Bei weiterer Zugabe von Alkohol nähern sich die Werte der Leitfähigkeit einer Sättigung. Bei

einem Massenanteil von  $\omega_{\text{TPA}} = 10,2 \text{ wt\%}$  beträgt sie  $6,36 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Umgerechnet bedeutet es eine Zunahme der Leitfähigkeit von 36 % auf die reine Wasser/Nafion-Lösung. Da der Alkohol selbst allerdings nicht zu dieser Erhöhung beiträgt, muss durch Wechselwirkungen zwischen Nafion und TPA oder eine Umstrukturierung des Polymers der Anstieg der Leitfähigkeit entstehen. Der messbare Anstieg der Leitfähigkeit nach Zugabe von Alkohol ist durch eine Wechselwirkung zwischen dem Polymer und Alkohol zu erklären. Da Interaktionen zwischen Polymer und Alkohol mithilfe von  $^{19}\text{F}$ -NMR- und IR-Spektroskopie messbar sind, werden diese Methoden genutzt, um die Wechselwirkung zwischen Nafion und TPA zu bestätigen.

### 5.2.2 $^{19}\text{F}$ -NMR Spektroskopie

In der NMR-Spektroskopie werden die Signale nicht nur durch die molekulare Struktur des Ionomers, sondern auch durch die Umgebung, die Intermolekularen-Wechselwirkungen und die damit einhergehende Mobilität der gelösten Stoffe, beeinflusst. In Abbildung 5.16 sind die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren der Nafion-Lösungen mit unterschiedlichem TPA-Gehalt dargestellt. Die Signalzuordnung erfolgt nach der Literatur [101, 103, 104, 112].

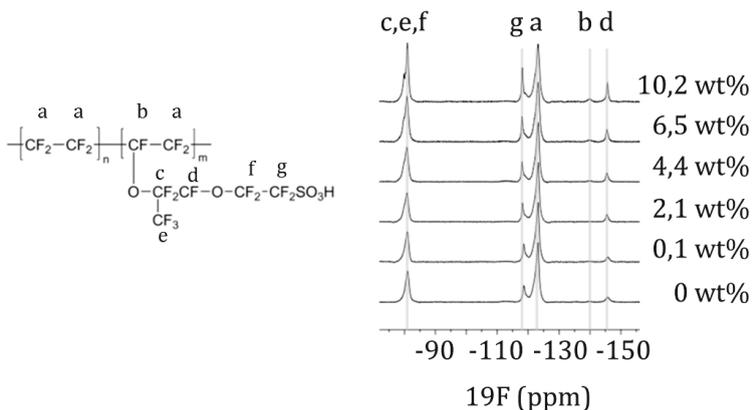


Abbildung 5.16: Darstellung des  $^{19}\text{F}$ -NMR Spekttrums von Wasser/Nafion/TPA-Lösungsmittelreihe mit dazugehöriger Nafion-Molekülstruktur.

Das Rückgrat des Nafions wird durch die Signale a bei  $-132,2 \text{ ppm}$  und b bei  $-139,9 \text{ ppm}$  in Abbildung 5.16 beschrieben. Das Signal b stellt hierbei die CF-Gruppe, die an der Ethergruppe der Seitenkette bindet, dar. Die Signale c, e, und f der Seitenkette werden dem breiten Signal bei  $-80 \text{ ppm}$  zugeordnet. Die Einordnung der CF-Gruppe vor der zweiten Ethergruppe der Seitenkette erfolgt bei  $-145,7 \text{ ppm}$ . Das Signal bei  $-118 \text{ ppm}$  ist der an die Sulfonsäure-Gruppe bindenden CF-Gruppe zugeteilt. Durch Zunahme des Alkoholanteils werden die Signale d und g der Seitenkette schmäler und die Signalintensität nimmt zu. Das breite Signal bei  $-80 \text{ ppm}$  spaltet sich mit steigender TPA Konzentration in mehrere scharfe Signale auf. Signal b ist bei einer reinen Wasser/Nafion-Lösung zu breit, um aufgelöst zu werden. Erst mit Zunahme des

Alkoholanteils wird das Signal sichtbar. Signal a des Backbones bleibt derweil unberührt. Demnach sind keine starken Einflüsse zwischen TPA und dem Backbone des Nafions beobachtbar. Die Signalveränderung von c, e und f, sowie b und g nach der Alkoholkonzentrationserhöhung lässt auf eine Veränderung der Polymer-Mobilität des Seitensegments schließen. Die lokale Mobilitätsänderung des Polymersegments ist durch die Verengung der Signale zu beobachten. Eine Signalverschmälerung ist mit einer geringeren Bewegung verbunden. Ähnliche Ergebnisse wurden in Wasser/1-Propanol [97] und Wasser/2-Propanol [101] nachgewiesen. Durch Wechselwirkungen zwischen TPA und der Seitenkette wird diese in ihrer Mobilität eingeschränkt, da TPA im Gegensatz zu Wasser auch mit den CF-Gruppen der Seitenkette wechselwirken kann. Zudem werden die Wasser-Moleküle an der Sulfonsäure-Gruppe nach und nach durch Alkohol-Moleküle ersetzt, wie die Studie von Nafion in Wasser/1-Propanol ebenfalls zeigt [97].

### 5.2.3 IR-Spektroskopie

IR-Spektren von wässrigen Nafion- und TPA-Lösungen wurden aufgenommen, um die intermolekularen Wechselwirkungen der Stoffe auf molekularer Ebene zu beschreiben. Die Schwingungsbewegungen von Molekülen sind sehr empfindlich für Wasserstoffbrückenbindungen und Solvatationseffekte. Abbildung 5.17 zeigt einen Teil des FTIR-Spektrums von Nafion in Wasser mit Subtraktion des Wasserspektrums sowie die Alkohol-Spektren nach Subtraktion der Wasser/Nafion- beziehungsweise Wasser-Signale.

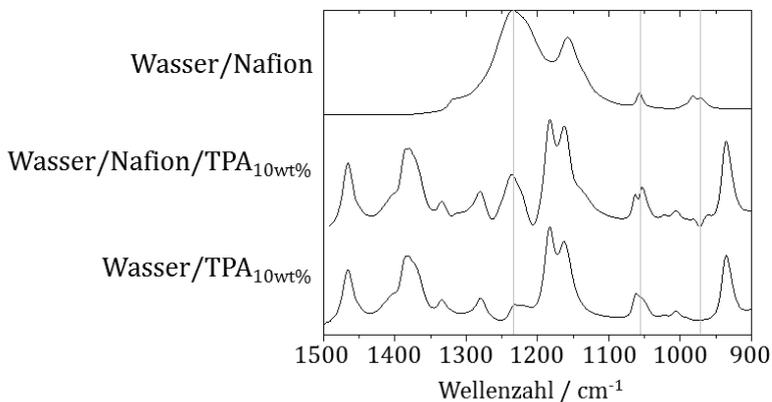


Abbildung 5.17: FTIR-Spektrum von Wasser/Nafion nach Abzug des Wasserspektrums (oben) sowie die Spektren von Wasser/Nafion/TPA<sub>10 wt%</sub> nach Subtraktion der Wasser und Nafion Signale (Mitte) und Wasser/TPA<sub>10 wt%</sub> nach Subtraktion des Wasser-Spektrums (unten).

Die Positionen der Nafion-Signalbanden sind vergleichbar mit einer Nafion-Membran [106, 107, 109]. Die Zuordnung der Signale bei 1235  $\text{cm}^{-1}$  und 1157  $\text{cm}^{-1}$  zu den asymmetrischen und

symmetrischen  $\text{CF}_2$  Streck-Vibrationschwingungen ist in der Literatur belegt. Dahingehend ist die Zuordnung der restlichen Signalbanden bei  $1057\text{ cm}^{-1}$ ,  $983\text{ cm}^{-1}$  und  $\sim 970\text{ cm}^{-1}$  nicht gänzlich geklärt und wird in der Literatur diskutiert. Allgemein ist das Signal bei  $\sim 1060\text{ cm}^{-1}$  dem Sulfonat zugeordnet [106, 107]. Das Doppelsignal um  $980\text{ cm}^{-1}$  ist entweder mit den C-O-C-Bindungen der Polyseitenkette assoziiert [107, 108] oder mit einer Kombination von C-O-C- und CF-Schwingungsmoden [109]. Die Arbeiten von Webber et al. [110] und Kendrick et al. [111] zeigen Kombinationen von DFT-Rechnungen und experimentellen FTIR-Spektren. Hierbei werden die Signale bei  $969\text{ cm}^{-1}$  und  $1060\text{ cm}^{-1}$  durch eine Kombination der  $\text{SO}_3$ -Gruppe und des benachbarten C-O-C-Streckmodus verursacht [110, 111]. Dabei dominiert der C-O-C-Streckmodus bei  $\sim 1060\text{ cm}^{-1}$  und der Sulfonat-Vibrationsmodus bei  $969\text{ cm}^{-1}$ . Weiterhin zeigen sie eine mechanische Kopplung der Modi. Dadurch werden Änderungen der Schwingungsmoden der Sulfonatgruppe an die Vibrationen der benachbarten C-O-C Einheiten weitergegeben. Diese Kopplung erklärt die mögliche Fehlzuordnung des Signals bei  $969\text{ cm}^{-1}$ .

Der Fingerabdruck des FTIR-Spektrums von TPA ist im unteren Teil von Abbildung 5.17 gezeigt. Die Intensitäten der Absorptionsbanden korrelieren mit der TPA-Konzentration. Allerdings ist keine Signalverschiebung zu beobachten. Aus diesem Grund können starke Effekte zwischen TPA und Wasser ausgeschlossen werden.

Das Differenzspektrum von Wasser/TPA/Nafion ( $\omega_{\text{TPA}} = 10.2\text{ wt}\%$ ) nach Subtraktion des Wasser/Nafion-Spektrums ist im mittleren Teil von Abbildung 5.17 graphisch dargestellt. Die Nafion-Signale werden durch das Differenzspektrum nicht vollkommen vermindert. Während die Ruheintensitäten des Ionomers bei  $1236\text{ cm}^{-1}$  und  $1054\text{ cm}^{-1}$  liegen, ist bei  $973\text{ cm}^{-1}$  ein Minimum beobachtbar. Dieses Minimum weist auf eine Änderung der Nafion-Signale in Gegenwart von TPA hin. Aus diesem Grund wurden Differenzspektren durch Subtraktion der FTIR-Spektren der Wasser/TPA- und der entsprechenden Wasser/Nafion/TPA-Lösungen gebildet (Abbildung 5.18).

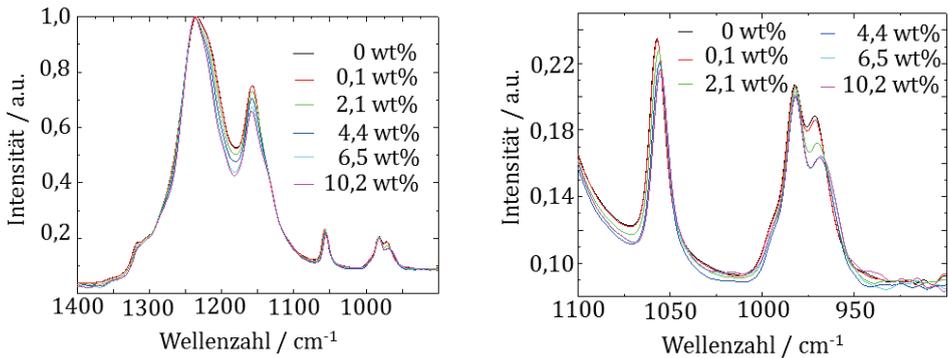


Abbildung 5.18: Darstellung der IR-Spektroskopie Daten der Wasser/Nafion/TPA-Messreihe. Links ist das Spektrum im Wellenlängenbereich  $1400\text{ cm}^{-1}$  bis  $900\text{ cm}^{-1}$  dargestellt und rechts ist der Wellenbereich  $1100\text{ cm}^{-1}$  bis  $900\text{ cm}^{-1}$  abgebildet.

Mit steigendem TPA-Gehalt verschwindet die Schulter bei  $1217\text{ cm}^{-1}$ , wie in Abbildung 5.18 links gezeigt. Weiterhin ändern sich die relativen Intensitäten der Signale bei  $1158\text{ cm}^{-1}$  und  $1236\text{ cm}^{-1}$ . In Abbildung 5.18 rechts ist die minimale Verschiebung des der Streckschwingung zugeordneten Signals von  $971\text{ cm}^{-1}$  auf  $968\text{ cm}^{-1}$ , bei gleichzeitiger und deutlicher Abnahme der Intensitäten, zu beobachten. Die Intensitätsveränderung ist signifikant. Die Signalverschiebung ist zwar kontinuierlich, jedoch innerhalb der Messunsicherheit. Ähnliches Verhalten wird für das Signal  $1057\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Diese Veränderung wird hauptsächlich durch den Schwingungsmodus der C-O-C-Einheit neben der Sulfonatgruppe verursacht. Die weitere C-O-C-Einheit sowie das Polymer-Backbone werden von diesen Veränderungen nicht betroffen. Trotz TPA-Konzentrationsänderung bleibt die Absorptionsbande bei  $982\text{ cm}^{-1}$  unverändert. Laflamme et al. haben in DFT-Berechnungen in Trifluormethansulfonsäure eine Rotverschiebung des symmetrischen  $\text{SO}_3$ -Streckmodus mit zunehmender Menge an Wassermolekülen in der umgebenden Schale gezeigt [125]. Ähnliches wurde bei Quellversuchen von Nafion-Li-Membranen mit Ethanol und Isopropanol beobachtet [126]. Insbesondere wurde eine noch stärkere Rotverschiebung als mit reinem Wasser beobachtet. Zusätzlich zeigten sie eine Verschiebung der asymmetrischen  $\text{SO}_3$ -Vibration bei  $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$  mit zunehmendem Alkoholgehalt, ähnlich wie in Abbildung 5.18. Anhand dieser Daten ist festzuhalten, dass in Übereinstimmung mit der Literatur die Wechselwirkung zwischen TPA und Nafion messtechnisch zu beobachten ist.

Mithilfe der  $^{19}\text{F}$ -NMR- und der IR-Spektroskopie wurden Wechselwirkungen zwischen der Seitenkette des Polymers und Alkohol bestätigt. Je mehr Alkohol in der Lösung war, desto größer sind die Signaländerungen. Es ist anzunehmen, dass die Wechselwirkungen über Wasserstoffbrückenbindungen an der Sulfonsäure-Gruppe und über Van-der-Waals-Wechselwirkungen der CF-Gruppen an der Seitenkette ausgeübt werden. Das Rückgrat zeigt sich

dahingehend unberührt, nur leichte Signal-Verbreiterungen sind beobachtbar. Diese Beobachtungen würden einer starken Umstrukturierung des Rückgrats widersprechen, da hierbei eine stärkere Veränderung beobachtbar wäre, wie zum Beispiel in Arbeiten von Welch et al. [101]. Es ist aber auch nicht vollkommen auszuschließen, dass sich die Struktur verändert. Möglicherweise verändert sich die Mobilität der Seitenkette durch die Wechselwirkungen mit TPA dahingehend, dass die Leitfähigkeit der Lösung ansteigt. Gleichzeitig könnten durch die größere Mobilität auch Einheiten des Rückgrats „fransenartig“ frei werden, so wie in Arbeiten von Szajdzinska-Pietek et al. beschrieben [19, 20].

### 5.2.4 Zusammenfassung des Kapitels 5.2

In Kapitel 5.2 „Charakterisierung der Nafion-Lösungen“ wurden verschiedene Resultate der Messergebnisse vorgestellt. Die Dichte der Alkoholkonzentrationsreihen mit und ohne Nafion unterscheidet sich nur geringfügig und liegt nahe der Dichte von Wasser. Zusätzlich wurde geprüft, dass die verwendeten Lösungen keine Fließgrenze aufweisen.

Die PCCS-Methode lieferte einen Wert von 110 nm, allerdings war die Streurate sehr gering. Der gemessene Wert stimmt auf der einen Seite mit den Literaturwerten überein [96], auf der anderen Seite handelt es sich aller Voraussicht nach um stäbchenähnliche Partikel. Der Algorithmus beschreibt ideale Kugelpartikel, dementsprechend beschreibt der hydrodynamische Durchmesser die Größe des Polymers. Daher ist es nicht möglich, von der Partikelgröße auf die Struktur zu schließen.

Anhand von Leitfähigkeitsmessungen wird gezeigt, dass die Leitfähigkeit der Nafion-Lösung nach Zugabe von TPA deutlich ansteigt. Vergleichsmessungen der Wasser/TPA-Messreihe zeigen im Rahmen der Messunsicherheiten keinen Unterschied; die Leitfähigkeit ist nahezu identisch mit der Leitfähigkeit von Wasser. Aus diesem Grund kann die Zunahme der Leitfähigkeit nur durch Wechselwirkungen zwischen TPA und Nafion oder damit einhergehenden strukturellen Veränderungen von Nafion in Verbindung stehen.

Die Wechselwirkungen zwischen TPA und Nafion wurden anhand von spektroskopischen IR- und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten bestätigt. Es ist davon auszugehen, dass die Wechselwirkungen an der Nafion-Seitenkette stattfinden.

### 5.3 Bestimmung der Oberflächenspannung

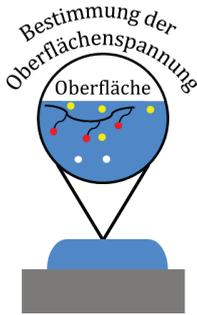


Abbildung 5.19:  
Bestimmung der  
Oberflächenspannung.

Die Oberflächenspannung der Lösungen der Konzentrationsreihe mit und ohne Nafion wurde anhand unterschiedlicher Methoden analysiert (Abbildung 5.19). Im Folgenden werden die Ergebnisse aus der Blasendrucktensiometrie vorgestellt und mit den Ergebnissen aus der Wilhelmy-Platten-Methode verglichen. Darüber hinaus wird ein Vergleich zu den Resultaten aus der Tropfenkonturanalyse gezogen. Abschließend werden die polaren und dispersen Anteile der TPA-Konzentrationsreihen vorgestellt.

#### 5.3.1 Dynamische Messmethode

Mithilfe der Blasendrucktensiometrie wurde das Verhalten von Nafion an der Oberfläche bei unterschiedlichem Oberflächenalter untersucht. Als Vergleich wurde zu jeder Wasser/TPA/Nafion-Lösung die Wasser/TPA-Lösung bei gleichem TPA-Massenanteil untersucht. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.20 gezeigt. Reines Wasser hat eine Oberflächenspannung von  $72 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  und ist unabhängig vom Oberflächenalter. Der gemessene Wert stimmt mit den Literaturangaben überein. Im Vergleich dazu steht die Wasser/Nafion-Messung. Bei kleinem Blasenalter ähnelt die Oberflächenspannung der reinen Wasser-Messung. Der gemessene Wert beträgt  $71 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ . Ab einem Oberflächenalter von  $10000 \text{ ms}$  nimmt die Oberflächenspannung geringfügig ab und sinkt bis auf  $68 - 66 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ . Der Einfluss von Nafion ist in der Lösung signifikant und wiederholpräzise. Darüber hinaus ist ersichtlich, dass die Oberflächenspannung bei hohem Blasenalter keinen konstanten Wert erreicht. Aufgrund des sehr großen Polymers gelangt es erst nach einer längeren Zeit an die Oberfläche. Dies ist entweder auf eine sehr langsame Diffusion von Nafion in der Lösung zurückzuführen oder auf eine schlechte Adsorption an der Oberfläche. Die schlechte Adsorption ist entweder durch die außenstehenden polaren Sulfonsäuregruppen der Mizellen zu erklären, oder dadurch, dass die Mizellen sich nur sehr langsam öffnen. Eine Kombination aus langsamer Diffusion und schlechter Adsorption ist ebenso möglich. Unumstritten ist eine Nafion-Aktivität an der Oberfläche.

Durch Zugabe von Alkohol zum reinen Wasser sinkt die Oberflächenspannung. Je höher die TPA-Konzentration desto geringer ist die Oberflächenspannung. Entsprechend dem reinen Wasser verändert sich bei der Wasser/TPA-Lösung die Oberflächenspannung bei verschiedenen Oberflächenalter nicht.

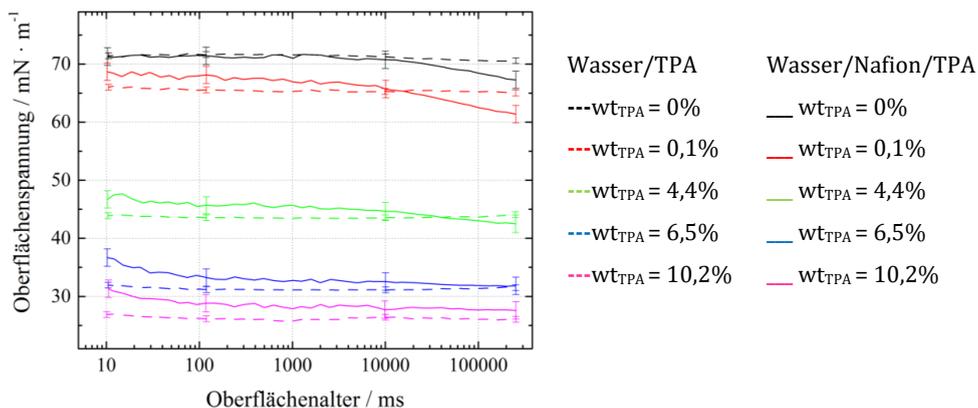


Abbildung 5.20: Oberflächenspannung der Wasser/TPA- und Wasser/Nafion/TPA-Konzentrationsreihe gemessen mithilfe der Blasendrucktensiometrie. Das Oberflächenalter ist logarithmisch gegen die Oberflächenspannung aufgetragen.

In der Wasser/TPA/Nafion-Konzentrationsreihe nimmt die Oberflächenspannung bei Zugabe von TPA ebenfalls ab. Bei einem kleinen Oberflächenalter liegt die Oberflächenspannung geringfügig über der Oberflächenspannung der Wasser/TPA-Konzentrationsreihe (bei gleichem TPA-Massenanteil). Das wird an der Wechselwirkung zwischen TPA und Nafion liegen (vergleiche Kapitel 5.2.2 und 5.2.3). Dadurch sind weniger „freie“ TPA-Moleküle in der Lösung, die an der Oberfläche adsorbiert werden. Mit steigendem Oberflächenalter sinkt die Oberflächenspannung. Hierbei ist auffällig, dass der Einfluss von Nafion an der Oberfläche mit steigendem TPA-Gehalt scheinbar abnimmt. Bei der 10,2 wt% TPA-Konzentration ist kein signifikanter Einfluss von Nafion zu erkennen. Es scheint als wäre nur TPA an der Oberfläche. Die Oberflächenspannung von Wasser/TPA/Nafion ( $\omega_{\text{TPA}} = 10,2 \text{ wt}\%$ ) beträgt bei einem Oberflächenalter von 200000 ms  $27,6 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$  ( $\pm 1,5 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ). Im Vergleich: die Wasser/TPA-Lösung ( $\omega_{\text{TPA}} = 10,2 \text{ wt}\%$ ) weist eine Oberflächenspannung von  $26,1 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$  ( $\pm 1,0 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ) auf. Mit der Wilhelmy-Platten-Methode kann verglichen werden, ob es sich bei dem hohen Oberflächenalter um denselben Wert der Oberflächenspannung handelt wie bei statischen Messmethoden.

### 5.3.2 Statische Messmethode

In Abbildung 5.21 ist das Ergebnis der Wilhelmy-Platten-Methode graphisch dargestellt. Aufgetragen ist die Oberflächenspannung in Abhängigkeit der TPA-Massenanteile beider Konzentrationsreihen. Die Oberflächenspannung wurde innerhalb einer Minute bestimmt. Mit zunehmendem Alkoholanteil nehmen die Oberflächenspannungen in beiden Messreihen ab. Die Abnahme verläuft ähnlich einer exponentiellen Funktion. Dies ist zu erwarten, da die Oberfläche begrenzt ist und eine Sättigung von Molekülen an der Oberfläche eintritt. Diese Sättigung ist vergleichbar mit der Bedeckung eines Sorbents durch ein Sorbat. Bei einem geringen TPA-

Massenanteil unter 5 wt% TPA ist ein kleiner, aber signifikanter Unterschied in den Oberflächenspannungswerten zwischen den Lösungen mit und ohne Nafion zu erkennen.

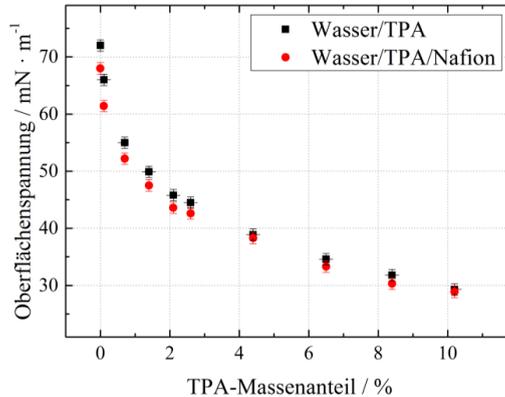


Abbildung 5.21: Oberflächenspannung der Wasser/TPA- und Wasser/Nafion/TPA-Konzentrationsreihe gemessen mithilfe der Wilhelmy-Platten-Methode innerhalb einer Minute.

Die Oberflächenspannungswerte der Wasser/TPA-Lösungen sind stets höher als die entsprechenden Wasser/TPA/Nafion-Konzentrationspaare. Dies entspricht den Ergebnissen aus der Blasendrucktensiometrie. Bei weiter zunehmendem Alkoholanteil nimmt der Unterschied der Oberflächenspannung zwischen beiden Konzentrationsreihen ab und ist bei Werten über  $\omega_{\text{TPA}} = 4 \text{ wt\%}$  vernachlässigbar. Bei  $\omega_{\text{TPA}} = 10,2 \text{ wt\%}$  liegt die Oberflächenspannung von Wasser/TPA bei  $29,6 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  ( $\pm 1,0 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ) und von Wasser/TPA/Nafion bei  $28,3 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  ( $\pm 1,0 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ). Darüber hinaus stimmen die Werte der Oberflächenspannung nach der Wilhelmy-Methode mit den Werten aus der Blasendrucktensiometrie (bei einem Blasenalter von 200 s) im Rahmen der Unsicherheiten und bei Betrachtung von unterschiedlichen Methoden überein.

Bei Betrachtung der Messergebnisse mithilfe der Wilhelmy-Platten-Methode über einen Zeitraum von 20 Minuten wird deutlich, dass die Veränderung der Oberflächenspannung der Wasser/TPA/Nafion-Lösung mit einem TPA-Massenanteil von 10,2 wt% sehr gering ist und kein signifikanter Unterschied über die Messzeiten zu beobachten ist. Die Messergebnisse der Wilhelmy-Platten-Methode über einen langen Messzeitraum sind in Abbildung 5.22 dargestellt. Die Langzeitmessungen erfolgten in dem zylinderförmigen Gefäß mit einer Füllmenge von ungefähr 50 mL, da bei Messungen mit dem konusförmigen Gefäß (1-2 mL Füllmenge) über einen so langen Zeitraum starke Verdunstungseffekte auftraten.

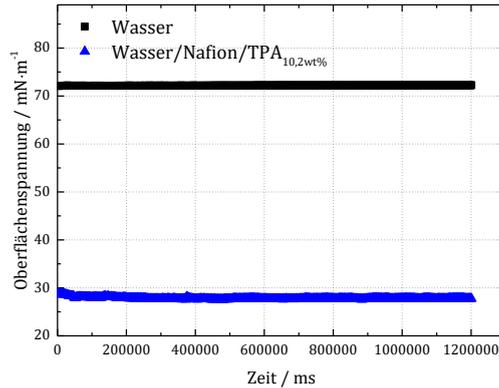


Abbildung 5.22: Oberflächenspannung der Wasser und Wasser/Nafion/TPA<sub>10,2wt%</sub>-Lösung gemessen mithilfe der Wilhelmy-Platten-Methode in einem Zeitraum von 20 Minuten.

Die Oberflächenspannung von Wasser/TPA<sub>10,2 wt%</sub>/Nafion beträgt nach 20 Minuten 27,8 mN·m<sup>-1</sup> ( $\pm 1,0$  mN·m<sup>-1</sup>). Es ist aber zu erkennen, dass Nafion keinen deutlich messbaren Einfluss auf die gesamte Oberflächenspannung der Lösung hat ( $\omega_{\text{TPA}} = 10,2$  wt%).

Dieses Ergebnis bedeutet jedoch nicht, dass die polaren und dispersen Anteile, die sich, wie in Gleichung 2.2 beschrieben, als Summe zur Oberflächenspannung zusammensetzten, zwischen der Lösungen Wasser/TPA<sub>10,2 wt%</sub> und Wasser/TPA<sub>10,2 wt%</sub>/Nafion ebenfalls gleich sind. Aus diesem Grund ist neben der Betrachtung der Oberflächenspannung die Analyse der polaren und dispersen Anteile unabdingbar.

### 5.3.3 Polare und disperse Anteile

In Kapitel 4.3 wurde gezeigt, weswegen PDMS als Referenzmaterial zur Bestimmung der polaren und dispersen Anteile von TPA-Lösungen ungeeignet ist. Aus diesem Grund wurde der Kontaktwinkel auf Paraffin untersucht. Als Vergleich zur Kontaktwinkelmessung wurde die Du Noüy-Ringmethode herangezogen. Die Grenzflächenenergie zwischen einer bekannten, dispersen Flüssigkeit und der unbekanntem Lösung wird bestimmt. Anhand der Messwerte wird der polare und disperse Anteil der zu untersuchenden Lösung berechnet. Die Unsicherheiten werden nach den im Anhang beschriebenen Gleichungen bestimmt.

In Abbildung 5.23 sind die Bildaufnahmen der Kontaktwinkelmessungen auf Paraffin dargestellt.

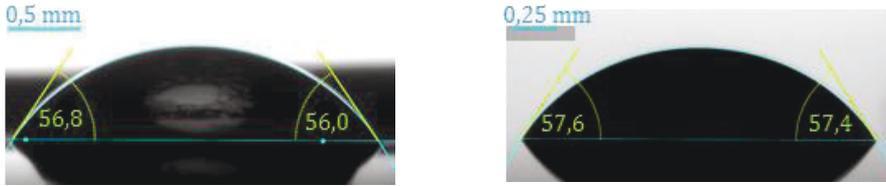


Abbildung 5.23: Kontaktwinkel der Wasser/TPA<sub>ω=10wt%</sub>-Lösung und Wasser/Nafion/TPA<sub>ω=10wt%</sub>-Lösung auf Paraffin.

Der Kontaktwinkel der Wasser/TPA<sub>ω=10wt%</sub>-Lösung auf Paraffin beträgt 56° (±1°). Der Kontaktwinkel von Wasser/Nafion/TPA<sub>ω=10wt%</sub> ist mit 58° (±0,9°) unerheblich größer. Damit unterscheiden sich die Kontaktwinkel im Rahmen der Unsicherheit kaum. Bei der Du Noüy-Ringmethode wurden Hexan, Cyclohexan und Heptan als Referenzflüssigkeiten verwendet. Die zuvor mittels Wilhelmy-Platten-Methode bestimmten Oberflächenspannungen dieser Flüssigkeiten sind in Tabelle 5.14 aufgezeigt. Eine Voraussetzung ist, dass es sich bei den verwendeten Prüfflüssigkeiten um vollständig disperse Lösungen handelt.

Tabelle 5.14: Oberflächenspannung der Referenzflüssigkeiten Hexan, Cyclohexan und Heptan. Bestimmt durch die Wilhelmy-Platten-Methode.

Referenzflüssigkeit	$\gamma$ [mN/m]	$\gamma^d$ [mN/m]	$\gamma^p$ [mN/m]
Hexan	18,4 (±0,5)	18,4 (±0,5)	0
Cyclohexan	24,8 (±0,5)	24,8 (±0,5)	0
Heptan	20,0 (±0,5)	20,0 (±0,5)	0

Mithilfe der Du Noüy-Ringmethode wird die Grenzflächenspannung zwischen den Referenzflüssigkeiten und der Wasser/TPA- beziehungsweise Wasser/TPA/Nafion-Lösung bestimmt. Die gemessenen Werte sind in Abbildung 5.24 aufgetragen.

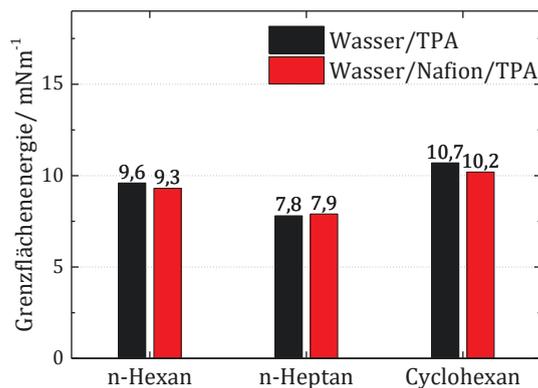


Abbildung 5.24: Grenzflächenenergie zwischen Wasser/TPA beziehungsweise Wasser/TPA/Nafion zu den Referenzflüssigkeiten Hexan, Cyclohexan und Heptan.

Die Unterschiede der Grenzflächenenergie zwischen der Wasser/TPA- und Wasser/TPA/Nafion-Lösung bei gleicher Referenzflüssigkeit sind geringfügig. Beide Lösungen zeigen dieselben Grenzflächenspannungen im Rahmen der Unsicherheiten bei Nutzung der gleichen Referenzflüssigkeit auf. Aus den gemessenen Grenzflächenenergien und den gemessenen Kontaktwinkeln auf Paraffin werden die polaren und dispersen Anteile der Lösungsgemische berechnet. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.25 gezeigt. Neben der Oberflächenspannung sind die polaren und dispersen Anteile der beiden Lösungen im Rahmen der Unsicherheit gleich. Der disperse Anteil der Lösungen mit  $\omega_{\text{TPA}} = 10 \text{ wt\%}$  beträgt  $20,1 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  (Wasser/TPA) und  $18,9 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  (Wasser/TPA/Nafion). Die polaren Anteile liegen bei  $9,5 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  (Wasser/TPA) und  $9,4 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  (Wasser/TPA/Nafion).

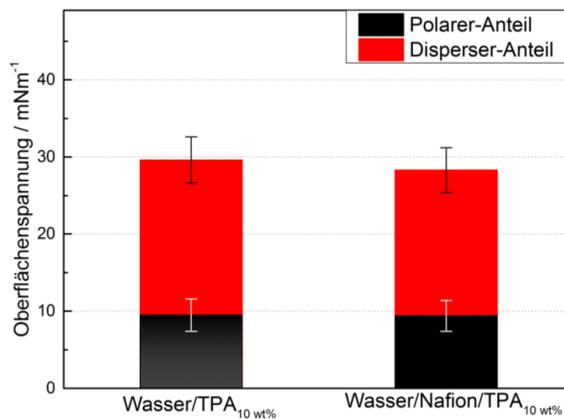


Abbildung 5.25: Darstellung der Oberflächenspannung der Wasser/TPA $_{10,2\text{wt\%}}$ - und Wasser/Nafion/TPA $_{10,2\text{wt\%}}$ -Lösung mit Unterteilung in polare und disperse Anteile.

Die Oberflächenspannung von Nafion-Lösungen wurde bisher kaum untersucht, sodass ein Vergleich der gemessenen Werte mit der Literatur nur im geringen Maße möglich ist. In der Arbeit von Szajdzinska-Pietek et al. ist die Oberflächenspannung einer Wasser/Nafion-Lösung mit einem Nafion-Massenanteil von 7 - 9 wt% mit  $62 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  angegeben [20] und wurde mittels Wilhelmy-Platten-Methode bestimmt. Allerdings sind weder eine Messdauer noch die Messdaten angegeben.

Die Ergebnisse der Blasendrucktensiometrie im Rahmen dieser vorliegenden Arbeit zeigen in einem Zeitraum von 200 s einen Abfall der Oberflächenspannung auf  $66 - 68 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  mit einem Nafion-Massenanteil von 5,5 wt%. Die Oberflächenspannung nimmt mit zunehmendem Alkoholgehalt in beiden Messreihen ab und entspricht damit den Erwartungen [17]. Die Unterschiede zwischen beiden Lösungsmittelreihen sind bei keinem oder nur geringen TPA-Gehalt signifikant und verschwinden nahezu vollständig bei einem Alkoholanteil von 10,2 wt%. Anhand der Daten aus den Oberflächenspannungsmessungen und der Aufteilung in polare und

disperse Anteile ist eine Unterscheidung der beiden Lösungen mit TPA = 10,2 wt% nicht möglich. Dieses Ergebnis lässt die Schlussfolgerung zu, dass Nafion mit zunehmendem Alkoholgehalt keine starken Oberflächenaktivitäten aufweist, die die Oberflächenspannung messtechnisch beeinflusst. In Tabelle 5.15 sind die relevanten Größen der 10,2 %tigen TPA-Lösungen zusammengefasst.

Tabelle 5.15: Oberflächenspannung sowie die polaren und dispersen Anteile der 10,2 wt% Wasser/TPA und Wasser/TPA/Nafion-Lösung.

	$\gamma$ [mN·m <sup>-1</sup> ]	$\gamma^d$ [mN·m <sup>-1</sup> ]	$\gamma^p$ [mN·m <sup>-1</sup> ]
<b>Wasser/TPA</b>	29,6 (±1,0)	20,1 (±3,0)	9,5 (±2,1)
<b>Wasser/TPA/Nafion</b>	28,3 (±1,0)	18,9 (±2,9)	9,4 (±2,0)

In der Arbeit von Curtin et al. ist bei einer Zusammensetzung von Nafion<sub>20 wt%</sub>, Wasser<sub>34 wt%</sub> und 1-Propanol<sub>46 wt%</sub> eine Oberflächenspannung von 25 mN·m<sup>-1</sup> angegeben. Auch wenn die Zusammensetzung nicht mit der im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen Lösung übereinstimmt, so ist der Wert der Oberflächenspannung zumindest im selben Bereich.

### 5.3.4 Zusammenfassung des Kapitels 5.3

In Kapitel 5.3 wurden die Ergebnisse der Oberflächencharakterisierung der Wasser/TPA- und Wasser/TPA/Nafion-Konzentrationsreihe vorgestellt. Die Charakterisierung erfolgte mit unterschiedlichen Methoden. Mithilfe der Blasendrucktensiometrie und Wilhelmy-Methode wurde die Oberflächenspannung nach dynamischer und statischer Messmethode bestimmt. Die Analyse der polaren und dispersen Anteile erfolgte mithilfe der Du Noüy-Ringmethode und der Kontaktwinkelmessung. Berechnet wurden die polaren und dispersen Anteile nach der Young-Gleichung und der Owens-Wendt-Methode. Anhand der Ergebnisse wird ersichtlich, dass die Lösungen Wasser/TPA<sub>10,2wt%</sub> und Wasser/Nafion/TPA<sub>10,2wt%</sub> im Rahmen der Messunsicherheiten in ihren Oberflächenspannungseigenschaften nicht zu unterscheiden sind.



## 5.4 Charakterisierung der Phasengrenze

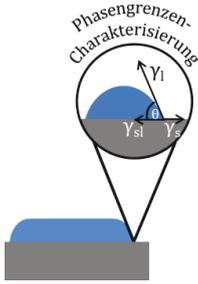


Abbildung 5.26:  
Charakterisierung der  
Phasengrenze.

In Kapitel 5.4 sind die Ergebnisse der Phasengrenzen-Charakterisierung beschrieben (Abbildung 5.26). Zuerst werden die Kontaktwinkel der 10,2 wt% TPA-Lösung mit und ohne Nafion auf den verschiedenen Substraten gezeigt. Der Fokus liegt auf der 10,2 wt% TPA-Lösung, da bei den Oberflächenspannungsmessungen keine deutlichen Unterschiede zwischen den Lösungen mit und ohne Nafion messbar waren; durch Vorversuche und Verstreich-Tests nach Abbildung 1.1 zeigten allerdings besonders diese Lösungen ein interessantes Adhäsionsverhalten. Des Weiteren wird auf die Fortschritt- und Rückzugswinkel der Lösungen eingegangen, die das Verhalten der Lösungen bei einem dynamischen System beschreiben. Mit dieser Methode werden Benetzungs- und Entnetzungseffekte sichtbar.

### 5.4.1 Kontaktwinkel auf verschiedenen Substraten

Der Kontaktwinkel ist nach Young ein Maß der Benetzungseigenschaften der Lösung auf einem Substrat. Die Oberflächenspannung sowie die polaren und dispersen Anteile der 10,2 wt% TPA-Lösungen mit und ohne Nafion sind im Rahmen der Messunsicherheit gleich. Young verbindet diese Größen mit dem Kontaktwinkel auf einem Substrat. Nach diesem Ansatz wären auch die Kontaktwinkel beider Lösungen auf demselben Substrat gleich. Die Bildaufnahmen der Kontaktwinkelmessungen auf den Substraten PTFE, ETFE und Polystyrol sind in Abbildung 5.27 dargestellt.

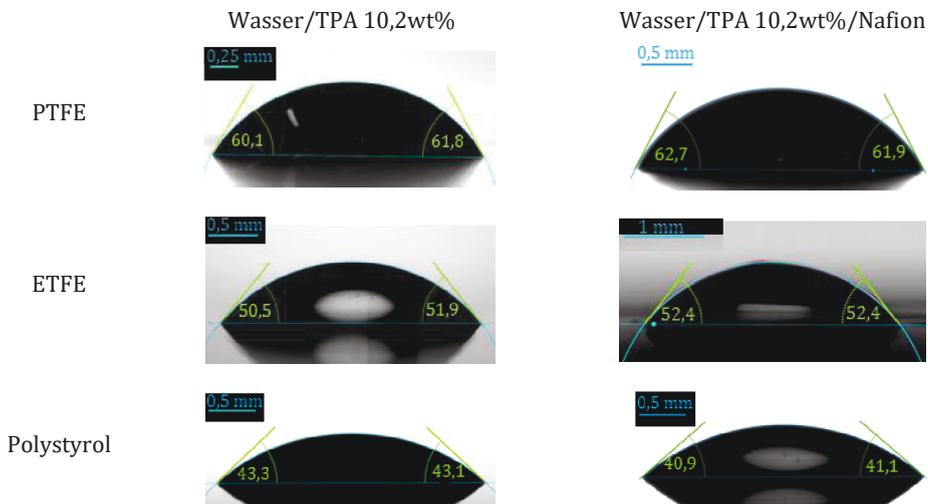


Abbildung 5.27: Kontaktwinkel der Wasser/TPA<sub>ω=10wt%</sub>-Lösung und Wasser/Nafion/TPA<sub>ω=10wt%</sub>-Lösung auf den Substraten PTFE, ETFE und Polystyrol.

Die Bildaufnahmen der Messungen auf Paraffin wurden bereits in Abbildung 5.23 gezeigt. Anhand der Bildaufnahmen sind die unterschiedlichen Tropfenformen erkennbar. In Tabelle 5.16 sind die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung auf den verschiedenen Substraten gezeigt.

Tabelle 5.16: Kontaktwinkel der 10,2 wt% TPA-Lösung mit und ohne Nafion auf den Substraten Paraffin, Polystyrol, PTFE und ETFE.

Substrate	Kontaktwinkel Wasser/TPA 10,2 wt%	Kontaktwinkel Wasser/TPA 10,2 wt%/Nafion
PDMS	Messung nicht möglich, da TPA in PDMS diffundiert	
Paraffin	56 ( $\pm 1,0$ )	58 ( $\pm 0,9$ )
Polystyrol	43 ( $\pm 0,8$ )	41 ( $\pm 2,0$ )
PTFE (200um)	61 ( $\pm 1,7$ )	62 ( $\pm 1,9$ )
ETFE	51 ( $\pm 0,9$ )	52 ( $\pm 1,2$ )

Anhand dieser Messdaten wird deutlich, dass die Kontaktwinkel entsprechend den Erwartungen auf demselben Substrat im Rahmen der Messunsicherheiten gleich sind oder nur geringfügige Unterschiede aufweisen. Die Kontaktwinkel beider Lösungen auf PTFE bilden mit  $61^\circ$  und  $62^\circ$  die größten Werte. Dadurch, dass PTFE von allen verwendeten Substraten die niedrigste Oberflächenenergie aufweist, ist dieses Resultat erwartungsgemäß. In dieses Schema gliedern sich auch die Kontaktwinkel auf Paraffin mit  $56^\circ$  und  $58^\circ$  und die Kontaktwinkel auf Polystyrol mit  $43^\circ$  und  $41^\circ$  ein. Obwohl die Oberflächenenergie von ETFE zwischen den Oberflächenenergiewerten von PTFE und Paraffin liegt, sind die gemessenen Kontaktwinkel auf ETFE mit  $51^\circ$  und  $52^\circ$  kleiner als auf Paraffin. Das Resultat ist dadurch zu erklären, dass im Gegensatz zu Paraffin und PTFE das Substrat ETFE geringe polare Anteile aufweist. Daher sind neben den Van-der-Waals-Wechselwirkungen auch polare Interaktionen möglich. Folglich ist ein kleinerer Kontaktwinkel nicht widersprüchlich.

Mithilfe der Kontaktwinkel werden im Folgenden die Grenzflächenenergien zwischen den Lösungen und den entsprechenden Substraten nach Gleichung 2.1 (Young'sche Gleichung) berechnet. Die Grenzflächenenergie ist ein Maß dafür, wie gut eine Flüssigkeit einen Festkörper benetzt. Spreitet eine Flüssigkeit sogar auf einem Substrat, so ist die Grenzflächenenergie negativ. Das Resultat ist in Abbildung 5.28 dargestellt. Es wird deutlich, dass sich die Grenzflächenenergien zwischen den Lösungen kaum unterscheiden (Differenz  $< 2 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ). Die Unterschiede zwischen den verschiedenen Substraten sind hingegen deutlich. Besonders auffällig ist, dass die Grenzflächenenergien zwischen den Lösungen Wasser/TPA<sub>10wt%</sub> und Wasser/Nafion/TPA<sub>10wt%</sub> auf den Substraten PTFE und ETFE sehr gering sind. Die Werte liegen zwischen  $0,2 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  und  $3,5 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ . Eine negative Oberflächenenergie impliziert eine Spreitung der Lösung auf dem Substrat. Danach wäre das Verhalten der Lösungen mit so

niedrigen Grenzflächenenergien denkbar nah an einem spreitenden Verhalten. Bei Benetzungs- und Entnetzungsversuchen kann davon ausgegangen werden, dass sich die Lösungen auf demselben Substrat ähnlich verhalten. Auf den unterschiedlichen Substraten sind Unterschiede im Benetzungsverhalten allerdings denkbar. Diese Schlussfolgerung findet durch die klassischen und in der Literatur beschriebenen Annahmen der Benetzungstheorien anhand von Kontaktwinkelmessungen und Bestimmung der Grenzflächenenergien Unterstützung.

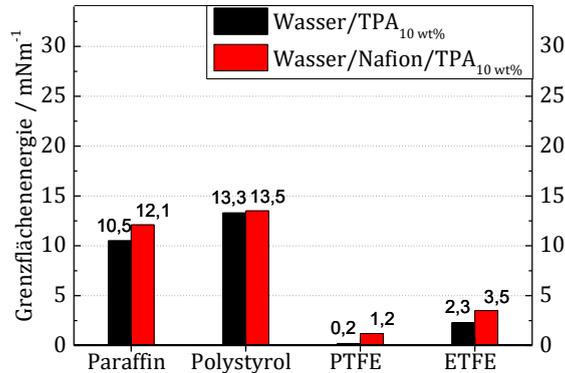


Abbildung 5.28: Dargestellt ist die Grenzflächenenergie zwischen den Lösungen Wasser/TPA<sub>10</sub> wt% und Wasser/Nafion/TPA<sub>10</sub> wt% und den Substraten Paraffin, Polystyrol, PTFE und ETFE.

Neben der Grenzflächenenergie ist es möglich, die Adhäsionsarbeit zu berechnen. Die Adhäsionsarbeit beschreibt, wie viel Energie beim Benetzen des Substrats frei wird, beziehungsweise, wie viel Energie aufgebracht wird, um ein Substrat zu entnetzen. Es gibt zwei verschiedene Rechenwege, um die Adhäsionsarbeit zu berechnen: Entweder über den Kontaktwinkel nach Gleichung 2.19 oder über die Grenzflächenenergie nach Gleichung 2.20. Da an dieser Stelle die Grenzflächenenergie mithilfe der Kontaktwinkelmessungen bestimmt wurde, ergeben beide Gleichungen dasselbe Ergebnis. In Abbildung 5.29 sind die Ergebnisse der Adhäsionsarbeit auf den verschiedenen Substraten aufgetragen.

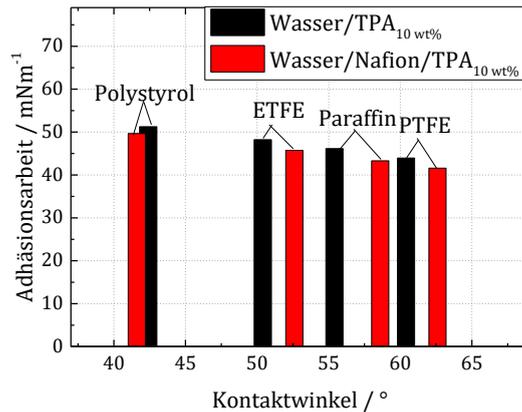


Abbildung 5.29: Dargestellt ist die Adhäsionsarbeit als Funktion des Kontaktwinkels der Lösungen Wasser/TPA<sub>10 wt%</sub> und Wasser/Nafion/TPA<sub>10 wt%</sub> auf den Substraten Polystyrol, ETFE, Paraffin und PTFE.

Nach dem Ergebnis in Abbildung 5.29 wird beim Beschichten auf dem Material Polystyrol am meisten Energie, ungefähr  $50 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ , frei. Auf PTFE ist die freiwerdende Energie mit  $\sim 40 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  am geringsten. Für die Entnetzung bedeutet dies, dass die Lösung auf Polystyrol am besten haftet, da am meisten Energie für eine Entnetzung des Substrates aufgebracht werden müsste. Allerdings unterscheiden sich alle Werte nur in geringem Maße, sodass keine starken Effekte zu erwarten sind. Die Unterschiede zwischen den Lösungen sind erwartungsgemäß (anknüpfend an den bisherigen Ergebnissen) zwischen Wasser/TPA<sub>10 wt%</sub> und Wasser/Nafion/TPA<sub>10 wt%</sub> auf denselben Substraten gering. Infolgedessen sind keine großen Unterschiede im Benetzungsverhalten zu erwarten. Zur Überprüfung dieser These werden die Benetzungs- und Entnetzungsversuche betrachtet.

#### 5.4.2 Benetzungs- und Entnetzungsversuche

Die Untersuchung der Benetzungs- und Entnetzungsversuche erfolgte mittels Fortschritt- und Rückzugswinkel. Dazu wurden zum einen die Wilhelmy-Methode und zum anderen die Tropfenkonturanalyse (liegender Tropfen) verwendet.

Mithilfe der Wilhelmy-Methode wurden die Fortschritt- und Rückzugswinkel der Lösungen Wasser/TPA und Wasser/TPA/Nafion auf den Folien PTFE und ETFE untersucht. Die Materialien PDMS und Paraffin eignen sich aufgrund ihrer Form (Dicke, Elastizität) nicht für diese Methode. Die Messungen sind exemplarisch von Wasser/TPA und Wasser/TPA/Nafion mit einem TPA-Gehalt von  $\omega = 10 \text{ wt}\%$  in Abbildung 5.30 gezeigt.

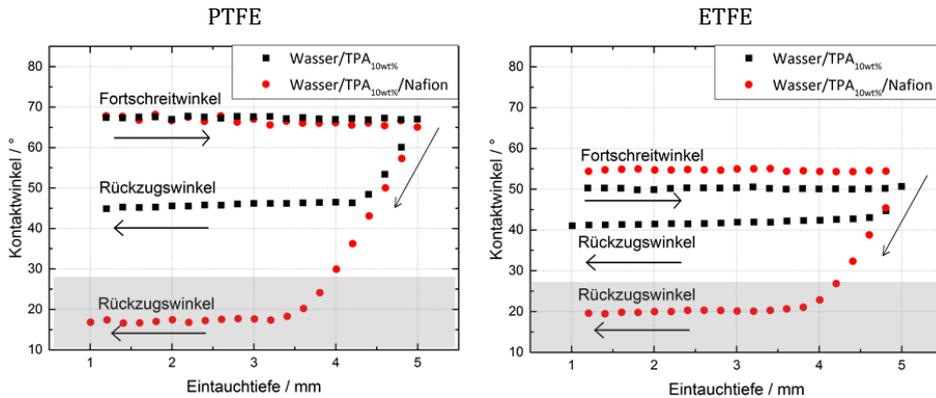


Abbildung 5.30: Fortschreit- Rückzugswinkel der Lösungen Wasser/TPA und Wasser/TPA/Nafion mit einem TPA-Gehalt von  $\omega = 10 \text{ wt}\%$  auf den Substraten PTFE (links) und ETFE (rechts). Die Messung fand am Kraftensiemeter mittels Wilhelmy-Methode statt. Die Rückzugswinkel der Wasser/TPA/Nafion-Lösung sind nicht als solche zu interpretieren, da die Masse an Nafion, das an den Folien verbleibt, nicht zu ermitteln ist. Infolgedessen wird der Rückzugswinkel als Wert verfälscht.

Aufgetragen sind die Fortschreit- und Rückzugswinkel in Abhängigkeit von der Eintauchtiefe der Folie. Über die Kraft und die Oberflächenspannung der Lösung werden die Kontaktwinkel berechnet. Der Fortschreitwinkel zeigt die Benetzbarkeit der Lösung auf dem Substrat an. Auf der PTFE-Folie zeigt sich, dass die Lösungen Wasser/TPA<sub>10wt%</sub> und Wasser/Nafion/TPA<sub>10wt%</sub> dieselben Fortschreitwinkel mit sich führen. Die Kontaktwinkel betragen  $68^\circ$ . Anhand der Ergebnisse aus den Oberflächenspannungsmessungen (Kapitel 5.3) erschließt sich dieses Ergebnis. Bei gleicher Oberflächenspannung ist ein gleiches Bestreben, eine Oberfläche zu benetzen, zu erwarten. Die Größe der Kontaktwinkel entspricht einer partiellen Benetzung (Abbildung 2.5).

Alle bisher präsentierten Ergebnisse implizieren, dass kein markanter Unterschied zwischen den beiden Lösungen messbar ist. Allerdings wird deutlich sichtbar, dass nach dem Herausziehen der Folie aus der Lösung die Rückzugswinkel beider Lösungen deutliche Unterschiede zeigen. Während der Rückzugswinkel der Wasser/TPA<sub>10wt%</sub>-Lösung  $45^\circ$  beträgt, liegt der Rückzugswinkel von Wasser/Nafion/TPA<sub>10wt%</sub> unterhalb von  $20^\circ$ . Dadurch unterscheiden sich nicht nur die Rückzugswinkel, sondern auch die damit einhergehende Hysterese. Der Mittelwert des Fortschreit- und Rückzugswinkels wird nach der Shuttleworth-Bailey-Methode verwendet, um den thermodynamischen Kontaktwinkel zu berechnen. Folglich wären bei einer erneuten Berechnung der polaren und dispersen Anteile der beiden Lösungen die Anteile zwischen den Lösungen nicht mehr identisch. Allerdings muss beachtet werden, dass die Wasser/Nafion/TPA<sub>10wt%</sub>-Lösung auf dem Substrat haften, dies war visuell beobachtbar. Daher ist eine Ermittlung des Rückzugswinkels nicht möglich, da der Wert des Rückzugswinkels durch die zusätzliche, unbekannt haftende Masse verfälscht wird.

Auf der ETFE-Folie ist ein ähnliches Verhalten beobachtbar. Der Fortschrittswinkel der Wasser/TPA<sub>10wt%</sub>-Lösung beträgt 50°, der Winkel von der Wasser/Nafion/TPA<sub>10wt%</sub>-Lösung liegt bei 54°, und ist damit im Vergleich leicht höher. Dieser Unterschied liegt am Rande der Messunsicherheit und ist daher nicht von großer Bedeutung. Im Vergleich zur PTFE-Folie sind die Fortschrittswinkel auf der ETFE-Folie etwas kleiner. Das Resultat ergibt sich durch die höhere Oberflächenenergie der ETFE-Folie und entspricht damit den zuvor gezeigten Resultaten. Der Unterschied im Rückzugswinkel ist im Vergleich zum Fortschrittswinkel signifikant. Während der Winkel von Wasser/TPA<sub>10wt%</sub> geringfügig über 40° liegt, beträgt der Rückzugswinkel von Wasser/Nafion/TPA<sub>10wt%</sub> 20°. Auch an dieser Stelle ist eine Haftung der Nafion-haltigen Lösung auf dem Substrat beobachtbar. Die Hysterese der Lösung ist im Vergleich zur Lösung auf PTFE-Folie ebenfalls geringer, was gleichermaßen an der höheren Oberflächenenergie und dem polaren Anteil von ETFE liegt.

In Abbildung 5.31 sind die Fortschritt- und Rückzugswinkel der Wasser/TPA- und Wasser/Nafion/TPA- Konzentrationsreihe auf den Substraten PTFE (links) und ETFE (rechts) aufgetragen.

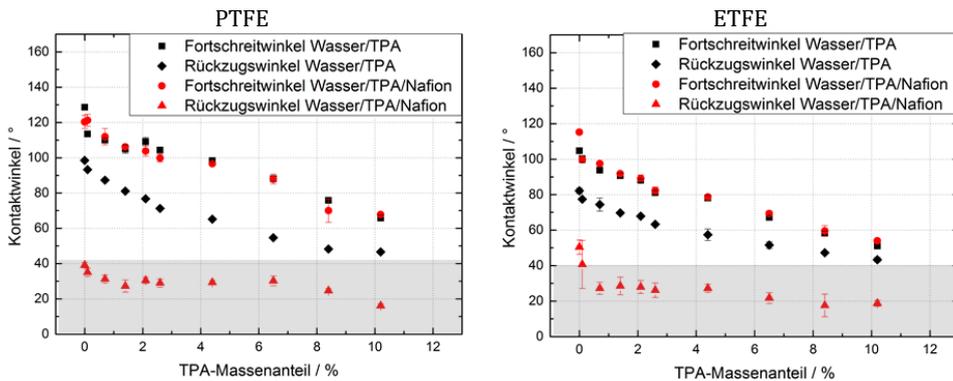


Abbildung 5.31: Fortschritt- und Rückzugswinkel der Wasser/TPA- und Wasser/Nafion/TPA- Konzentrationsreihe auf den Substraten PTFE (links) und ETFE (rechts). Die Rückzugswinkel der Wasser/TPA/Nafion-Lösung sind als verfälscht zu betrachten, da die Massen, die an den Folien haften, nicht zu ermitteln sind.

Je mehr Alkohol sich in der Lösung befindet, desto kleiner ist der Fortschrittswinkel. Beginnend mit einem Kontaktwinkel von über 120° auf PTFE und über 100° auf ETFE schließt der Kontaktwinkel bei der höchsten Konzentration bei ungefähr 70° auf PTFE und 50° auf ETFE. Dies entspricht der Abnahme der Oberflächenspannung der beiden Lösungsmittelreihen bei Zugabe von TPA. Entsprechend vorangegangenen Ergebnissen ist in Abbildung 5.31 sichtbar, dass bei geringem TPA-Anteil sich die Fortschrittswinkel zwischen beiden Lösungsmittelreihen geringfügig unterscheiden. Der Unterschied wird durch Zugabe von TPA minimiert und verschwindet gänzlich. Dem Fortschrittswinkel entsprechend ist beim Rückzugswinkel mit

zunehmendem Alkoholanteil eine Abnahme des Kontaktwinkels zu beobachten. Der Verlauf des Rückzugswinkels der Wasser/TPA-Messreihe unterscheidet sich allerdings gänzlich vom Verlauf der Wasser/Nafion/TPA-Reihe, wie bereits in Abbildung 5.30 gezeigt. Der Rückzugswinkel der Wasser/TPA-Messreihe nimmt stetig, von 100° (PTFE) und 80° (ETFE) auf 45°(PTFE) und 40°(ETFE), ab. Im Fall der Wasser/Nafion/TPA-Reihe ist der Rückzugswinkel deutlich kleiner. Beginnend bei 40° (PTFE) und 50° (ETFE) erreichen die Rückzugswinkel bei einem Massenanteil von  $\omega_{\text{TPA}} = 10,2 \text{ wt}\%$  ungefähr 20°. Hierbei ist ein haftender Lösungsmittelfilm auf dem Substrat zu beobachten. Die Lösungen zeigen teilweise eine sehr geringe bis gar keine Entnetzung des Substrates. Infolgedessen ist der Messwert verfälscht. Bei der Wilhelmy-Methode wird die Kraft gemessen, die die Lösung auf das Substrat ausübt. Bei einer dauerhaften Haftung eines Lösungsmittelfilms auf dem Substrat ist beim Herausziehen der Folie aus der Lösung die Kraftmessung verfälscht. Allerdings stellt sich an dieser Stelle heraus, dass das Haftungsverhalten beider Lösungen sehr unterschiedlich ist. Anhand eines Verstreich-Tests ist ersichtlich, dass die Wasser/Nafion-Lösung weder auf PTFE noch auf ETFE haftet.

Anschaulich wird gezeigt, dass die Oberflächenspannungen, sowie die polaren und dispersen Anteile der Lösungen bei gleichem Alkoholanteil nahezu identisch sind; die Lösungen auf demselben Substrat allerdings ein divergentes Entnetzungsverhalten zeigen.

Gemäß zahlreicher Studien ist bekannt, dass ein Stofftransport von Polymeren in Lösungen zu den Grenzflächen stattfindet [61]. Infolgedessen kommt es bei Verdunstung des Lösungsmittels zum sogenannten „Kaffeerand-Effekt“, der zu einer Haftung auf dem Substrat führt, da eine veränderte Lösungsmittelkonzentration an der Kontaktlinie herrscht. Eine Verdunstung des Lösungsmittels auf dem Substrat wird bei Messungen mit dem Krafttensiometer nicht ausgeschlossen. Es handelt sich um kein abgeschlossenes System, das eine gesättigte Atmosphäre aufweist. Um die Haftungseigenschaften der Wasser/Nafion/TPA<sub>10,2 wt%</sub>-Lösung auf PTFE und ETFE zu bestätigen, werden die Fortschritt- und Rückzugswinkel mithilfe der Tropfenkonturanalyse am liegenden Tropfen untersucht.

Beim liegenden Tropfen wird der Kontaktwinkel in einem geschlossenen und gesättigten System mittels Bildanalyse bestimmt. Infolgedessen sind Verdunstungseffekte, wie im Anhang gezeigt, weitestgehend unterbunden. Darüber hinaus ist die Messung unabhängig von haftender Masse, das die Problematik beim Rückzugswinkel in der Wilhelmy-Methode darstellte. Demnach entsprechen die gemessenen Kontaktwinkel den realen Kontaktwinkeln. Außerdem wird neben dem Kontaktwinkel der Durchmesser des Tropfens bestimmt. Dadurch wird eine zusätzliche Größe zur Beschreibung des Haftungsverhaltens zwischen Lösung und Substrat ermittelt. Die Messung erfolgt auf den Substraten PTFE und ETFE. Zusätzlich wird der Fortschritt- und Rückzugswinkel auf dem Vergleichsmaterial Paraffin gemessen. Die Tropfenkonturanalyse ist im

Vergleich zur Wilhelmy-Methode, bezogen auf die Festigkeit und Dicke des Substrats, unabhängig von den Materialeigenschaften, solange die Oberfläche annähernd glatt ist. Letzteres wurde bereits in Kapitel 5.1.1 gezeigt.

Im Folgenden ist eine Bildersequenz (Abbildung 5.32) des Rückzugswinkels der beiden Lösungen mit  $\omega_{\text{TPA}} = 10,2 \text{ wt\%}$  auf PTFE gezeigt. Anhand dieser Bildsequenzen wird die optische Messung verdeutlicht. Während der Dosierung des Volumens wird sowohl der Kontaktwinkel als auch der Tropfendurchmesser bestimmt. In der Grafik ist der Ausgangsdurchmesser bei maximalem Tropfenvolumen grün markiert. Anhand der Bildsequenz der Wasser/TPA-Lösung (links) ist deutlich zu erkennen, dass das Volumen reduziert und der Durchmesser kleiner wird, aber optisch keine große Veränderung des Kontaktwinkels sichtbar ist. Die Bildsequenzen rechts bilden die laufende Messung der Wasser/Nafion/TPA-Lösung ab. Im Vergleich zu den zuvor beschriebenen Bildern ist keine Veränderung des Tropfendurchmessers von 120 s bis 240 s Messdauer zu beobachten, wie die grüne Markierung verdeutlicht. Das Volumen wird reduziert und auch der Kontaktwinkel erscheint visuell von 170 s bis 240 s kontinuierlich kleiner. In den folgenden Grafiken sind die Messergebnisse dargestellt, in denen die zuvor beschriebenen visuellen Beobachtungen mittels Kontaktwinkeldaten, Durchmesserangaben und entsprechenden Volumina abgebildet sind. Hierbei werden nicht nur die Ergebnisse auf PTFE, sondern auch auf ETFE und Paraffin vorgestellt. Infolgedessen werden als Vergleich zusätzlich die Messergebnisse der Wasser/Nafion-Lösung auf PTFE betrachtet.

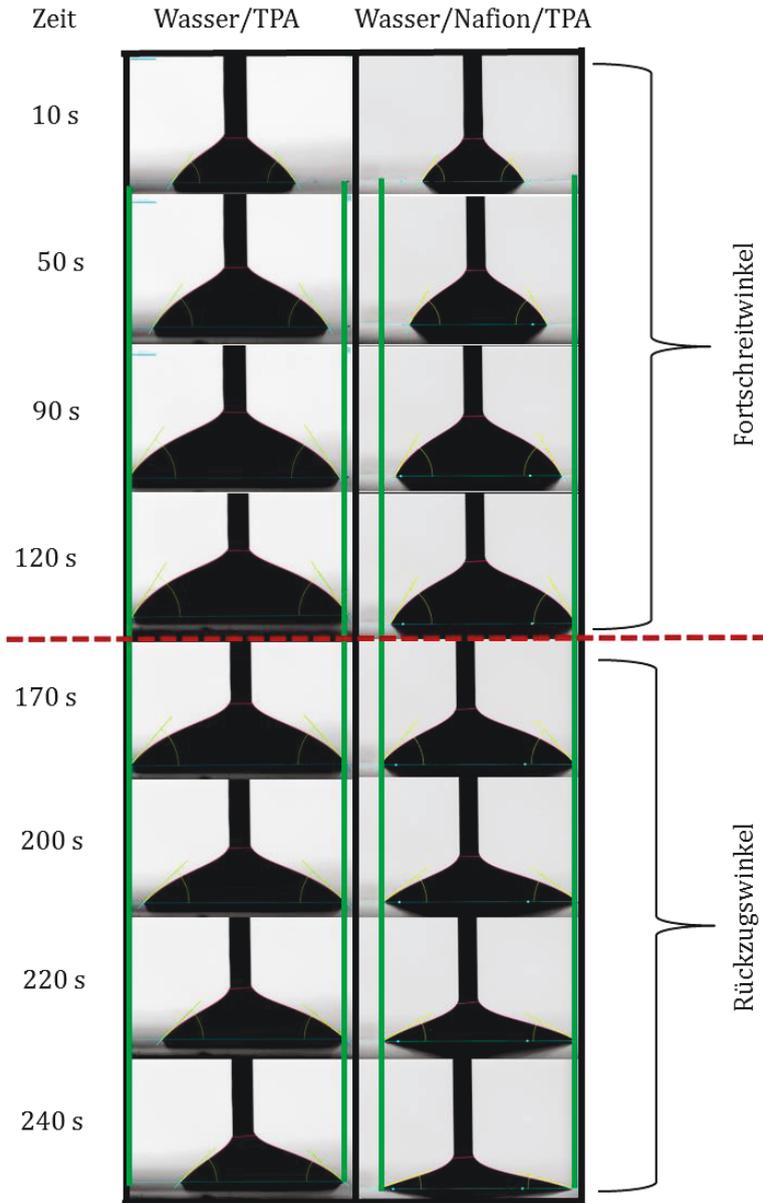


Abbildung 5.32: Fortschritt- und Rückzugswinkel der Wasser/TPA<sub>10,2wt%</sub> (links) und Wasser/Nafion/TPA<sub>10,2wt%</sub> (rechts) Messungen anhand des liegenden Tropfens. Der maximal erreichte Tropfendurchmesser während der Messung ist mit der grünen Linie markiert.

In Abbildung 5.33 ist die Kontaktwinkelhysterese, der Durchmesser und das Volumen der Wasser/TPA<sub>10,2wt%</sub>-Lösung auf PTFE (links) und ETFE (rechts) gezeigt. Das Volumen ist anhand der Dosierrate von  $10 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$  berechnet. Das Startvolumen beträgt  $2 \mu\text{L}$ . Der Fortschrittswinkel der Lösung Wasser/TPA beträgt auf PTFE  $60^\circ$  und auf ETFE  $45^\circ$ . Beim Rückzugswinkel nimmt der Kontaktwinkel in beiden Fällen ab und erreicht einen konstanten Wert. Die Durchmesser

der Tropfen nehmen beim Fortschrittswinkel auf beiden Substraten zu. Mit Reduzierung des Tropfenvolumens nimmt gleichzeitig der Tropfendurchmesser ab. Die Messkurven der Tropfendurchmesser gleichen einem polynomiellen, quadratähnlichen Verlauf. Folglich wird weder auf PTFE noch auf ETFE eine vollkommene Adhäsion zwischen der Wasser/TPA-Lösung und den Substraten gemessen. Das Substrat wird bei der Volumenreduzierung entnetzt. Dieses Resultat stimmt mit den Ergebnissen aus der Wilhelmy-Methode überein. Der Verlauf der Kontaktwinkeldaten auf PTFE entspricht nach der Beschreibung von Lam et al. einem konstanten Rückzugswinkel [55]. Auf ETFE entspricht der Rückzugswinkel einem ruckartigen Verlauf.

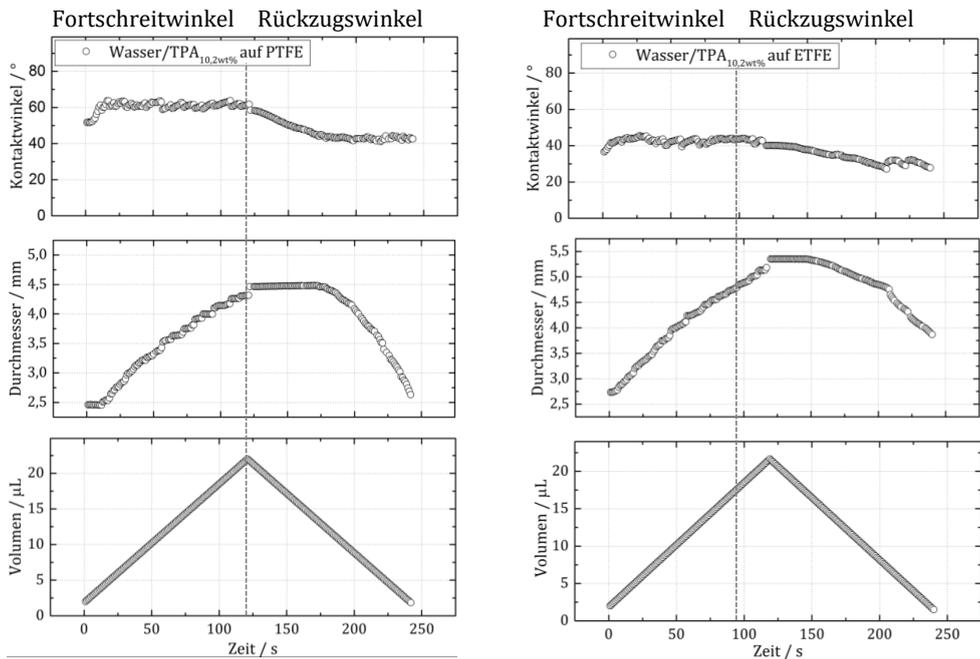


Abbildung 5.33 Fortschritt- Rückzugswinkel der Lösungen Wasser/TPA<sub>10,2wt%</sub> auf den Substraten PTFE (links) und ETFE (rechts). Dargestellt sind der Kontaktwinkel (oben), der Tropfendurchmesser (mittig) und das Tropfenvolumen (unten).

In Abbildung 5.34 sind die Messergebnisse der Wasser/Nafion/TPA-Lösungen auf PTFE (links) und ETFE (rechts) dargestellt. Die Fortschrittswinkel sind während der Lösungsdosierung nahezu konstant, während der Tropfendurchmesser auf beiden Oberflächen zunimmt. Während der Volumenreduzierung nehmen die Kontaktwinkel im Vergleich zu den zuvor gezeigten Messergebnissen der Wasser/TPA-Lösungen kontinuierlich ab. Die Ermittlung eines gleichbleibenden Rückzugswinkels der Wasser/Nafion/TPA-Lösungen auf PTFE und ETFE ist nicht möglich. Dahingegen bleibt der Tropfendurchmesser konstant. Während der Tropfenreduzierung werden die Kontaktwinkel  $< 20^\circ$  und befinden sich dadurch unterhalb des

Messbereichs. Aus diesem Grund steigt nach einer Zeit von 200 Sekunden scheinbar der Tropfendurchmesser auf ETFE an, das durch die inkorrekte Anpassung der Tropfenkontur erklärt wird. Die zuvor mithilfe der Wilhelmy-Methode beobachtete Haftung auf den fluorhaltigen Materialien PTFE und ETFE ist sichtbar. Die Messung des konstanten Durchmessers bei stetiger Abnahme des Rückzugwinkels ist bei Lam et al. ebenfalls beschrieben. Hierbei wird der Effekt auf Adsorption zurückgeführt.

Beim Fortschrittswinkel ist ab einem größeren Tropfenvolumen ( $\sim 10 \mu\text{L}$ ) eine leichte Abnahme des Fortschrittswinkels zu beobachten. Dies wird an der Gewichtskraft des großen Tropfens und der haftenden Eigenschaft der Wasser/Nafion/TPA<sub>10,2wt%</sub>-Lösung auf PTFE und ETFE liegen.

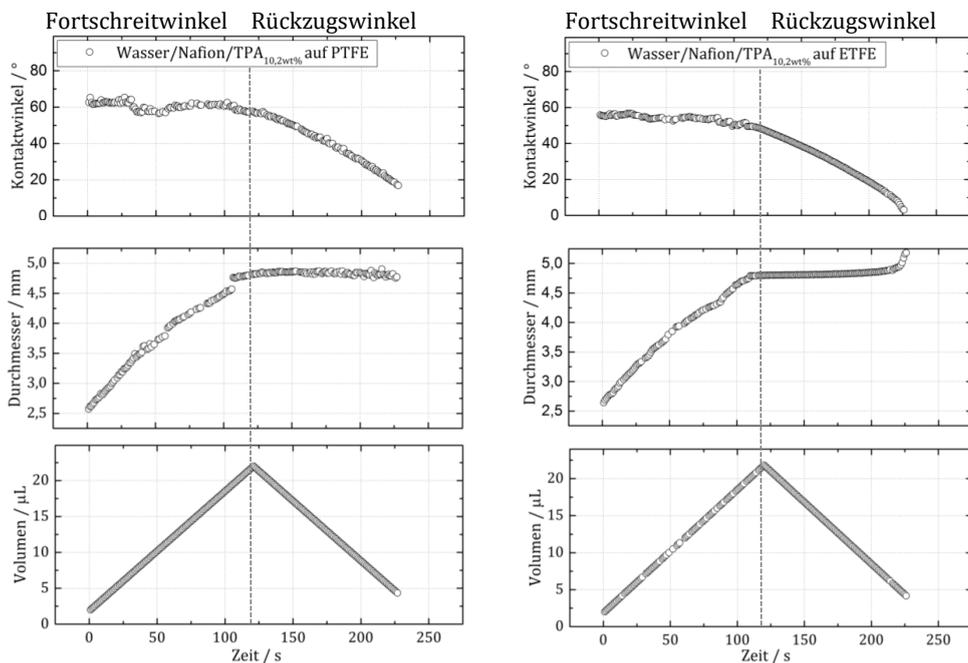


Abbildung 5.34: Fortschritt- Rückzugswinkel der Lösungen Wasser/Nafion/TPA<sub>10,2 wt%</sub> auf den Substraten PTFE (links) und ETFE (rechts). Dargestellt sind der Kontaktwinkel (oben), der Tropfendurchmesser (mittig) und das Tropfenvolumen (unten).

In Abbildung 5.35 ist als Vergleichsmessung der Tropfendurchmesser der Wasser/Nafion-Lösung während der Messung gezeigt. Bei der Volumenreduzierung ist der Durchmesser zunächst konstant, wie bereits bei der Wasser/Nafion/TPA<sub>10,2wt%</sub>-Lösung beschrieben. Nach der Anfangsphase nimmt der Tropfendurchmesser stetig ab, wie bei der Wasser/TPA<sub>10wt%</sub>-Lösung. Anhand dieser Messdaten ist ersichtlich, dass die reine Wasser/Nafion-Lösung nicht auf den verwendeten Substraten durchgehend haftet. Dies ist auch beim Verstreichen der Lösung beispielsweise auf PTFE beobachtbar. Nach dem Verstreichen der Lösung auf dem Substrat zieht sie sich wieder zusammen. Der gleiche Versuch zeigt mit der Wasser/Nafion/TPA<sub>10,2wt%</sub>-Lösung

einen dauerhaften Film auf PTFE und ETFE. Dementsprechend ist die Adsorption von Nafion auf PTFE in der reinen Wasser/Nafion-Lösung nicht ausreichend stark, um zur Haftung zu führen. Wird der Lösung TPA<sub>10,2wt%</sub> hinzugefügt, werden hingegen haftende Eigenschaften auf PTFE beobachtet.

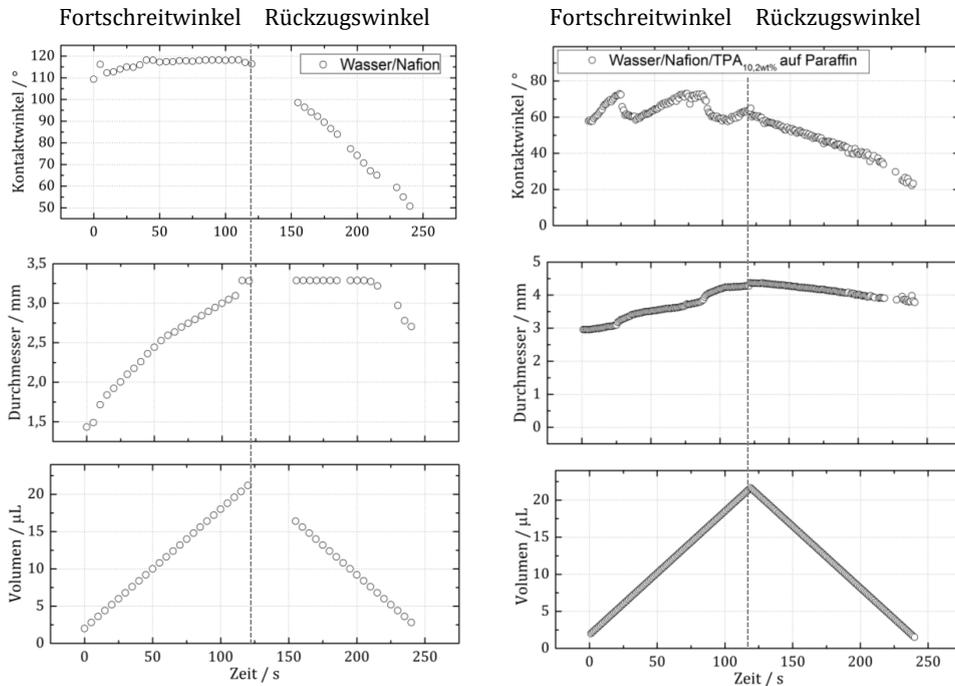


Abbildung 5.35 Fortschritt- Rückzugswinkel der Wasser/Nafion-Lösung auf PTFE (links). Fortschritt- Rückzugswinkel der Lösungen Wasser/TPA/Nafion auf Paraffin (rechts).

Die bisher gezeigten Ergebnisse sind auf die fluorhaltigen Materialeien PTFE und ETFE bezogen. Um festzustellen, ob das Adhäsionsverhalten der Wasser/Nafion/TPA<sub>10,2wt%</sub>-Lösung auch auf anderen Materialien eintritt, wurde das Adhäsionsverhalten auf Paraffin untersucht. In Abbildung 5.35 rechts sind die Messergebnisse des Fortschritt- und Rückzugswinkels der Wasser/Nafion/TPA<sub>10,2wt%</sub>-Lösung auf Paraffin dargestellt.

Zunächst steigt der Kontaktwinkel während der Volumendosierung an und nimmt spontan ab. Dieser Vorgang wiederholt sich während des gesamten Dosiervorgangs. Dieser Verlauf ist in der Arbeit von Lam et al. als „ruckartiger“ Verlauf beschrieben [55]. Der Durchmesser nimmt nicht, wie zuvor mehrmals gezeigt, stetig zu; die Zunahme des Durchmessers erfolgt stattdessen in den Intervallen, die im Einklang mit dem Verlauf des Fortschrittswinkels stehen. Während der Volumenreduzierung nimmt sowohl der Kontaktwinkel als auch der Durchmesser ab.

Eine dauerhafte Haftung auf dem fluorlosen Material ist nicht gegeben. Dies zeigen auch Verstreich-Versuche auf Paraffin. Hierbei zieht sich nach Verstreichen der Lösung der Film wieder zusammen. Auf dem Material Polystyrol wird eine Haftung der Wasser/Nafion/TPA-Lösung beobachtet. Auch hierbei handelt es sich um ein fluorloses Material. Allerdings haftet auf Polystyrol bereits die Wasser/TPA-Lösung. Dies liegt an der hohen Oberflächenenergie des Materials mit einer Größe von  $34,9 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1} \pm 3,9 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ . Dementsprechend ist dieses Haftungsverhalten nicht vergleichbar mit dem Haftungsverhalten auf PTFE, ETFE und Paraffin.

Anhand der bisher beschriebenen Ergebnisse ist es nur möglich, Beobachtungen des Verhaltens an der Phasengrenze zu zeigen. Mithilfe der Ergebnisse kann das Verhalten von Nafion an der Phasengrenze diskutiert und interpretiert werden. Allerdings ist es nicht möglich, das genaue molekulare Verhalten von Nafion und TPA an der Phasengrenze aufzuzeigen. Eine Möglichkeit können zukünftige Neutronenreflektometrie-Messungen sein. Im Anhang sind erste Neutronenreflektometrie-Versuche aufgezeigt, mit denen das Nafion-Verhalten an der Phasengrenze untersucht wurde. Anhand dieser ersten Versuche war es nicht möglich, das genaue Haftungsverhalten zu quantifizieren. Doch basierend auf diesen Messdaten sind zukünftige, gezielte Messungen umsetzbar.

### 5.4.3 Zusammenfassung des Kapitels 5.4

In Kapitel 5.4 wurde das Verhalten der Wasser/TPA- und Wasser/TPA/Nafion-Konzentrationsreihen an den Phasengrenzen PTFE, ETFE und Paraffin vorgestellt. Es zeigte sich, dass die Kontaktwinkel zwischen den Lösungen mit gleicher TPA-Konzentration ( $\omega_{\text{TPA}} = 10.2 \text{ wt}\%$ ) auf demselben Substrat vergleichbar sind. Die Eigenschaften, ein Material zu benetzen (Fortschreitwinkel), sind in beiden Lösungen auf demselben Substrat nahezu identisch. Dies wird durch die Messmethoden nach der Wilhelmy-Methode und der Tropfenkonturanalyse gezeigt. Die Fortschreitwinkel unterscheiden sich kaum. Eine Spreitung auf dem Material ist nicht sichtbar. Stattdessen sind die Fortschreitwinkel mit über  $50^\circ$  recht hoch. Starke und aussagekräftige Unterschiede sind beim Rückzugswinkel beobachtbar. Die Wilhelmy-Methode ist im Rahmen dieser Arbeit ungeeignet, da der Rückzugswinkel verfälscht wird, weil ein Lösungsmittelfilm auf dem Substrat haften bleibt und die Filmdicke nicht zu ermitteln ist. Dennoch führt diese Methode zu der Erkenntnis, dass sich die beiden Lösungen trotz ähnlicher Oberflächenspannung, ähnlicher polarer und disperser Anteile und auch ähnlichen Kontaktwinkeln auf demselben Substrat vollkommen anders bei Ihren Haftungseigenschaften verhalten. Bestärkt wird dieses Ergebnis mit den Tropfenkonturmessungen am liegenden Tropfen. Hierbei wurde neben den Fortschreit- und Rückzugswinkeln der Durchmesser des Tropfens bestimmt. Entsprechend der Wilhelmy-Methode verhalten sich der Fortschreitwinkel, sowie die Zunahme des Tropfendurchmessers bei

Erhöhung des Tropfenvolumens ähnlich. Auffällig ist, dass bei der Reduzierung des Tropfenvolumens der Rückzugswinkel stetig abnimmt, ohne in eine Sättigung zu gelangen. Darüber hinaus verändert sich der Tropfendurchmesser bei der Wasser/TPA/Nafion-Lösung nicht im Vergleich zur Wasser/TPA-Lösung. Die Polymerlösung zeigt in Bezug auf die Polymerarme-Lösung bei einem TPA-Massenanteil von 10,2 wt% ein divergentes Haftungsverhalten. Die reine Wasser/Nafion-Lösung zeigt, wie die Wasser/Alkohol-Lösung, keine haftenden Eigenschaften.

Die Haftungseigenschaften der Wasser/TPA<sub>10,2wt%</sub>/Nafion-Lösung sind nur bei den fluorhalten Substraten PTFE und ETFE zu beobachten. Auf Paraffin ist bei der Wasser/TPA/Nafion-Lösung ein anderes Bild zu beobachten. Es ist keine durchgehende Haftung messbar und der Versuch, einen Tropfen zu verstreichen, führt dazu, dass sich der Film auf der Substratoberfläche zusammenzieht. Mit den in dieser Arbeit verwendeten Lösungen ist eine Beschichtung eines dispersen Substrates nur mit der Wasser/TPA/Nafion-Lösung auf PTFE oder ETFE möglich. Auf Paraffin ist dieser Umstand nicht gegeben.

## 5.5 Erstellung eines Phasendiagramms

In diesem Kapitel wird die Veränderung der Oberflächenspannung der Lösungsgemische Wasser/Nafion/TPA gezeigt. Dabei werden die Ergebnisse der Haftungseigenschaften der Wasser/TPA<sub>10,2wt%</sub>- und Wasser/Nafion<sub>5wt%</sub>/TPA<sub>10,2wt%</sub>-Lösungen auf den verschiedenen Materialien aus Kapitel 5.4 erweitert, indem das Adhäsionsverhalten der Wasser(85 wt%)/Nafion(5 wt%)/TPA(10 wt%)-Lösung auf PTFE und Paraffin beschrieben wurde. Neben dem TPA-Gehalt wird in diesem Abschnitt der Nafion-Anteil ebenfalls variiert. Zusätzlich werden Ergebnisse aus Haftungsversuchen mit den verschiedenen Lösungen vorgestellt. Die Haftung wurde durch ein optisches Verstreich-Verfahren untersucht. Das Verstreichen erfolgte auf dem dispersen Substrat PTFE und zum Vergleich auch auf Paraffin.

In Abbildung 5.36 sind einige Bildaufnahmen der Verstreich-Versuche dargestellt. Die Auswertung erfolgte nach einem optischen Verfahren. Die reine Wasser(95 wt%)/Nafion(5 wt%)-Lösung lässt sich weder auf PTFE noch auf Paraffin verstreichen. Dieses Ergebnis stimmt mit allen bisherigen Ergebnissen überein. Sowohl die Wasser(85 wt%)/Nafion(5 wt%)/TPA(10 wt%)-Lösung als auch die Wasser(72,5 wt%)/Nafion(15 wt%)/TPA(12,5 wt%)-Lösung lassen sich auf PTFE verstreichen. Auf Paraffin hingegen lässt sich, wie bereits in Kapitel 5.4.2 gezeigt, die Wasser(85 wt%)/Nafion(5 wt%)/TPA(10 wt%)-Lösung nicht verstreichen, die Wasser(72,5 wt%)/Nafion(15 wt%)/TPA(12,5 wt%)-Lösung allerdings schon. Je mehr Nafion in der Lösung vorhanden ist, desto viskoser ist die Lösung. Aus diesem Grund ist es denkbar, dass eine scheinbar durchgehende Adhäsion auch aufgrund der höheren Viskosität zustande kommt. Das bedeutet lediglich, dass aufgrund der hohen Viskosität ein Zurückziehen des Lösungsfilms optisch erst nach einem längeren Zeitraum zu beobachten ist.

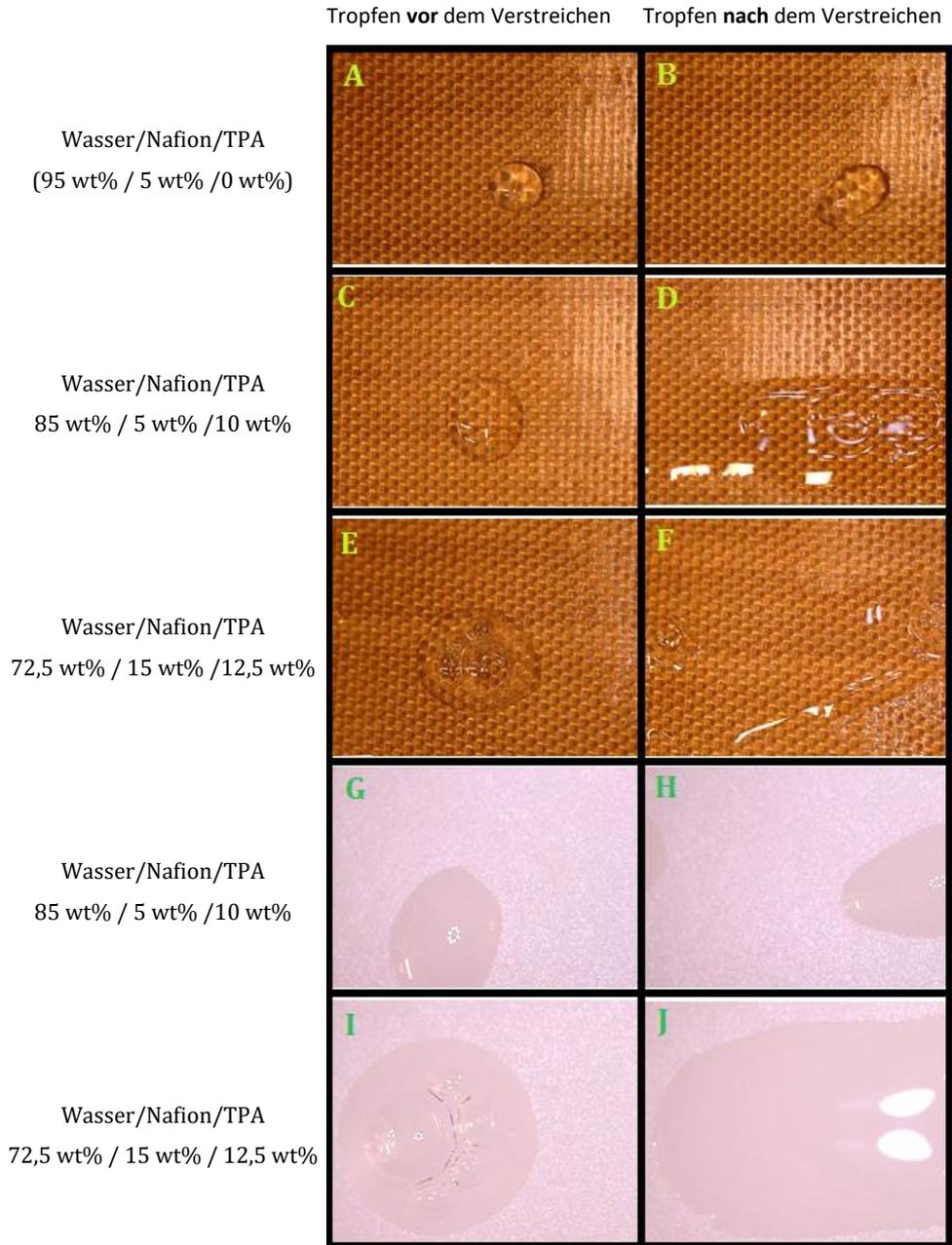


Abbildung 5.36: Bildaufnahmen reiner Verstreichversuche der Wasser/Nafion/TPA-Konzentrationsreihe auf PTFE (A-F) und Paraffin (G-J). Die Bilder auf der linken Seite sind die Tropfen vor dem Verstreichen, rechts nach dem Verstreichen. Die Konzentrationen setzen sich aus den Komponenten Wasser/Nafion/TPA wie folgt zusammen: A(95 wt% / 5 wt% / 0 wt%), C(85 wt% / 5 wt% / 10 wt%), E(72,5 wt% / 15 wt% / 12,5 wt%), G(85 wt% / 5 wt% / 10 wt%) und I(72,5 wt% / 15 wt% / 12,5 wt%).

In den folgenden zwei Abbildungen sind die Oberflächenspannungen der Wasser/TPA/Nafion- ( $\omega_{\text{TPA}} = 0 - 12.5 \text{ wt.}\%$ ,  $\omega_{\text{Nafion}} = 0 - 15 \text{ wt.}\%$ ) Lösungen in einem 3D-Koordinatensystem aufgetragen. Auf der x/y-Grundfläche sind die Ergebnisse aus den Verstreich-Versuchen dargestellt. Zieht sich die Lösung auf dem Substrat nach dem Verstreichen zusammen, ist dies mit der Farbe Rot gekennzeichnet. Die grüne Farbe kennzeichnet einen haftenden Lösungsmittelfilm auf dem entsprechenden Substrat. Da das Verstreichen ein schneller Prozess ist (ähnlich einer Beschichtung), wurde die Oberflächenspannung innerhalb der ersten Minuten angegeben.

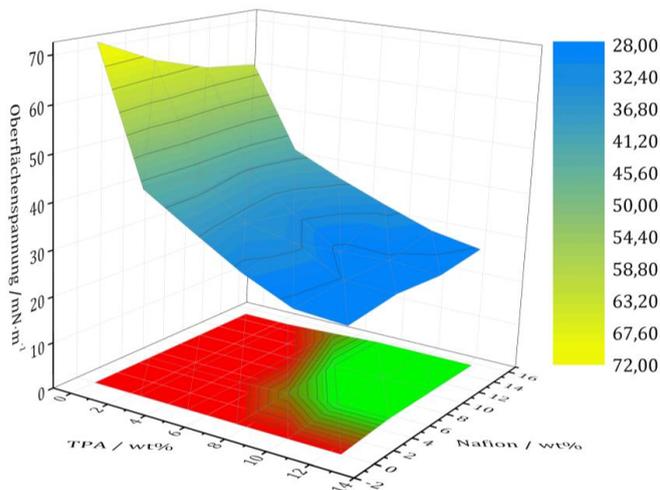


Abbildung 5.37: Oberflächenspannung der Wasser/TPA/Nafion Lösungen ( $\omega_{\text{TPA}} = 0 - 12.5 \text{ wt.}\%$ ,  $\omega_{\text{Nafion}} = 0 - 15 \text{ wt.}\%$ ) und Haftungseigenschaften der Lösungen auf PTFE (rot = keine Haftung, grün = Haftung).

Die Ergebnisse der Oberflächenspannungsmessung bestätigen den Trend aus den zuvor vorgestellten Messdaten, dass sich die Oberflächenspannungen der verschiedenen Lösungen bei geringem TPA-Anteil und variierendem Nafion-Anteil unterscheiden. Bei sehr geringem TPA-Gehalt ( $>2,5 \text{ wt.}\%$ ) sind Unterschiede in den Werten der Oberflächenspannungen der Lösungen mit unterschiedlichem Nafion-Anteilen messbar. Die reinen Wasser/Nafion-Lösungen zeigen mit Zunahme des Nafion-Anteils eine Verringerung der Oberflächenspannung von  $72 \text{ mN/m}$  (Wasser) auf  $60 \text{ mN/m}$  Wasser/Nafion ( $\omega_{\text{Nafion}} = 15 \text{ wt.}\%$ ). Mit zunehmendem Alkoholanteil nimmt dieser Einfluss allerdings stark ab. Ab einem Massenanteil von  $\omega_{\text{TPA}} = 4 \text{ wt.}\%$  und variierender Nafion-Konzentration sind im Rahmen der Messunsicherheit kaum messbare Unterschiede in den Werten der Oberflächenspannung zu beobachten. Es kann anhand von Oberflächenspannungsmessungen nicht zwischen den Lösungen mit und ohne Nafion unterschieden werden, auch nicht durch Erhöhung des Nafion-Anteils. Die Haftungseigenschaften auf PTFE sind bei Variation des Alkohol- und Nafion-Anteils nicht stimmig mit den Oberflächenspannungsmessungen. Trotz gleicher Oberflächenspannung sind

die Haftungsergebnisse teils divergent. Die Lösungen ohne Nafion lassen sich nicht als haftenden Film auf PTFE verstreichen. Nach Zugabe von Nafion können auf PTFE positive Haftungseigenschaften beim Verstreichen des Tropfens beschrieben werden. Es zeigt sich, dass bei einem geringen Anteil Nafion ( $\omega_{\text{Nafion}} = 5 \text{ wt\%}$ ) ein Alkoholanteil von mindestens 10 wt% für einen haftenden Film auf PTFE nötig ist. Je größer der Nafion-Anteil in der Lösung, desto weniger TPA wird für einen haftenden Film benötigt. Bei 15 wt% Nafion reichen 7.5 wt% TPA für eine positive Haftung aus.

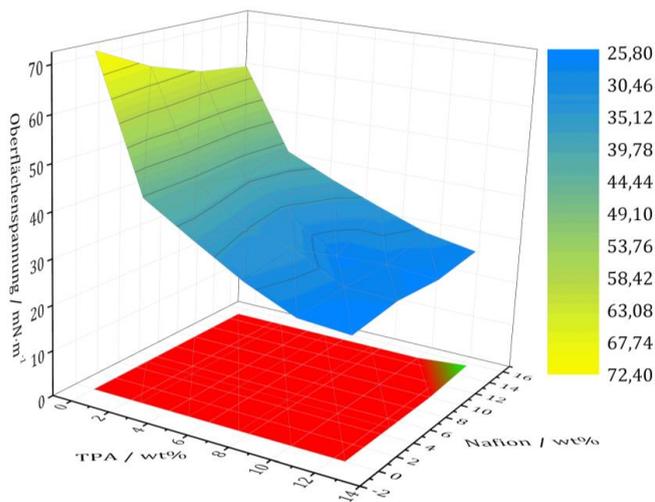


Abbildung 5.38: Oberflächenspannung der Wasser/TPA/Nafion Lösungen ( $\omega_{\text{TPA}} = 0\text{-}12,5 \text{ wt\%}$ ,  $\omega_{\text{Nafion}} = 0\text{-}15 \text{ wt\%}$ ) und Haftungseigenschaften der Lösungen auf Paraffin (rot = keine Haftung, grün = Haftung).

Auf dem Substrat Paraffin zeigt sich ein deutlich anderes Bild im Vergleich zu dem Haftungsverhalten auf PTFE, wie in Abbildung 5.38 gezeigt. Hier wird außer bei 15 wt% Nafion und 12,5 wt% TPA keine Haftung des verstreichenden Tropfens auf Paraffin beobachtet.

Die Haftungseigenschaften spiegeln den Trend der Fortschritt- und Rückzugswinkelmessungen aus Kapitel 5.4 wieder. Anhand der Haftungsversuche ist ein eindeutiger Unterschied zwischen dem Substrat mit und ohne Fluoratome zu erkennen. Beide Materialien zeigen rein disperse Oberflächen auf. Zudem ist die Oberflächenenergie von PTFE niedriger als die Oberflächenenergie von Paraffin; demnach hängt das Haftungsverhalten der Wasser/TPA/Nafion-Lösung nicht ausschließlich an der Oberflächenspannung der Lösung und der Oberflächenenergie des Substrates.

## 6 Diskussion

Die Fragestellung dieser Arbeit ist, ob es sich bei der Haftung von wässrigen TPA/Nafion-Lösungen auf dispersen Oberflächen um einen reinen Oberflächenspannungs-Oberflächenenergie-Effekt handelt. Die Ergebnisse aus Kapitel 5 unterstützen die Beantwortung dieser Frage und lassen Hypothesen zu, um über die Haftungseigenschaften zu diskutieren. Dazu ist es nötig, viele einzelne Aspekte zu untersuchen, zu diskutieren und zu analysieren. Anschließend erfolgt eine Zusammenstellung und Verknüpfung der einzelnen Aspekte, um zu einer Gesamtvorstellung zu gelangen. Darunter fallen die Diskussion der Substratbeschaffenheit, das Verhalten der wässrigen Alkohollösung im Vergleich zur wässrigen Alkohol/Nafion-Lösung sowie die Charakterisierung der Oberfläche. Als Verbindung zwischen den einzelnen Messungen dient die Charakterisierung der Phasengrenze zwischen Substrat und Flüssigkeit. Abschließend wird eine Gesamtthese verfasst.

Die Ergebnisse der Oberflächenenergieanalyse von Substraten zeigten, dass es sich bei den Substraten Paraffin und PTFE um rein disperse Oberflächen handelt. Die Substrate Polystyrol und ETFE zeigten überwiegend ( $\gamma_{iv}^p < 2,2 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ) rein disperse Eigenschaften. Die Oberflächenenergien wurden mittels des Kontaktwinkels berechnet, da die Rauheitswerte der Substrate zu gering waren, um einen signifikanten Einfluss auf die Oberflächenenergien zu haben. Dies wurde unter anderem durch Berechnung nach Wenzel qualitativ bestätigt. Darüber hinaus liegen die ermittelten Werte für PTFE ( $14,5 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ), ETFE ( $20,9 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ), Paraffin ( $27,1 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ) und Polystyrol ( $34,9 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ) im Bereich von den Literaturwerten (Abbildung 2.11). Infolgedessen ist für die weitere Betrachtung eine fast vollständig disperse Oberfläche gegeben.

Die wässrigen TPA/Nafion(5,5 wt%)-Lösungen zeigten im Vergleich zur Wasser/TPA-Reihe keine auffälligen Veränderungen in den physikalischen Größen wie der Dichte. Bei allen verwendeten Lösungen war ein Fluid ohne Fließgrenze gegeben. In den spektroskopischen Messungen zeigte Nafion Wechselwirkungen zwischen der Seitenkette und dem Alkohol, wohingegen das Rückgrat nahezu unberührt erschien (Kapitel 5.2). Es wird angenommen, dass es sich bei den Wechselwirkungen um Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der Hydroxylgruppe des Alkohols und der Sulfonsäuregruppe des Nafions handelt. Darüber hinaus sind Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen der Seitenkette des Nafions und den CH-Bindungen des Alkohols möglich. Je mehr Alkohol in der Lösung ist, desto größer ist der Einfluss der Wechselwirkungen, was anhand der spektroskopischen Daten ersichtlich ist. Wechselwirkungen zwischen Alkohol und Nafion werden bereits in der Literatur beschrieben [97]. In Studien werden unter anderem auch Strukturveränderungen vorgestellt, wobei der

Alkoholanteil deutlich größer ist, beispielsweise 75 % 2-Propanol in Wasser [101]. Dadurch, dass in der Literatur die Struktur von Nafion oftmals in Salzlösungen beschrieben wird, zum Beispiel mit Natrium als Gegenion [95, 101], ist es fraglich, ob die Strukturen mit den Strukturen in rein wässrigen Nafion-Lösungen vollkommen vergleichbar sind.

Bei Zugabe von Alkohol steigt die Leitfähigkeit um ein Vielfaches mehr an als bei der reinen Wasser/TPA-Reihe (Kapitel 5.2.1). Dies kann auf die Wechselwirkungen zwischen Nafion und Alkohol zurückzuführen sein. Infolgedessen wird eine größere Mobilität der Ladungsträger gewährleistet, die im Zusammenhang mit der Mobilität der Sulfonsäuregruppen stehen. Es wird von keiner deutlichen Partikelgrößenveränderung ausgegangen. Zum einen ist die Alkoholkonzentration sehr gering, zum anderen wurden bei den spektroskopischen Messungen keine größeren Veränderungen des Rückgrats festgestellt. Sowohl starke Größenveränderungen der stäbchenähnlichen Struktur als auch eine Umstrukturierung der Stäbchen zu beispielsweise „Knäulen“ hätten durch Mobilitätsänderungen in den IR- und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren beim Vergleich mit der Literatur deutlicher in Erscheinung treten müssen [101]. Unumstritten ist die Möglichkeit, dass kleine Veränderungen wie beispielsweise eine „fransenähnliche“ Struktur in geringem Maße auftreten, die jedoch kaum zu Signalveränderungen führen. Eine endgültige Aussage kann nicht getroffen werden, da es nicht möglich ist, mit den vorhandenen Messgeräten die exakte Partikelgröße zu bestimmen. Auch wenn in der Literatur Nafion-Strukturgrößen mithilfe von DLS-Messungen [95] ermittelt werden und die Größenordnung mit den in dieser Arbeit gemessenen 110 nm großen Strukturen übereinstimmen, muss dieser Wert kritisch betrachtet werden, da der Algorithmus zur Auswertung der Daten von kugelförmigen Mizellen ausgeht. Aus den Studien wird ersichtlich, dass es sich bei Nafion um stäbchenähnliche Gebilde oder auch um „Knäule“ handeln kann, es wird aber keine Kugelmizellen postuliert, von denen bei einer DLS Messung ausgegangen wird. (Kapitel 2.3)

Bei der Analyse der Oberflächenspannung der Flüssigkeiten wird gezeigt, dass der kleine Unterschied zwischen den Oberflächenspannungswerten der Lösungen mit und ohne Nafion bei steigendem TPA-Gehalt abnimmt. Demnach können die beiden Lösungen Wasser/TPA und Wasser/Nafion/TPA mit einem Alkoholanteil von 10,2 wt% nicht durch ihre Oberflächenspannungswerte unterschieden werden. Dabei ist es gleichgültig, mit welcher Methode die Oberflächenspannung bestimmt wird. Die Ergebnisse sind sowohl bei der Blasendrucktensiometrie, als auch nach der Wilhelmy-Methode ähnlich und liegen leicht unter  $30 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ . Während das Polymer in der reinen Wasser/Nafion-Lösung einen signifikanten Einfluss auf die Oberflächenspannung ausübt, wird dies bei Wasser/Nafion/TPA<sub>10,2wt%</sub> nicht beobachtet. Auch bei Oberflächenspannungsmessungen über eine Messdauer von 20 Minuten ist keine Veränderung sichtbar (Kapitel 5.3.2). Zudem dauert eine Beschichtung beziehungsweise

ein Verstreichen nur einige Sekunden, sodass die Oberflächenspannung nach 20 Minuten keinen Einfluss auf schnelle Prozesse hat. Die gleichbleibende Oberflächenspannung impliziert entweder, dass die Oberflächenaktivität durch TPA gehemmt wird, beispielsweise durch Wechselwirkungen des Polymers mit TPA, oder, dass der Einfluss von Nafion an der Oberfläche durch das oberflächenaktive TPA stark reduziert ist. Des Weiteren ist es denkbar, dass TPA eine stärkere Oberflächenaktivität aufweist als Nafion. Darüber hinaus ist es möglich, dass der Einfluss von Nafion an der Oberfläche ab einer höheren TPA-Konzentration mithilfe von Oberflächenspannungsanalysen messtechnisch nicht erfasst wird.

Analysen der polaren und dispersen Anteile zeigten ebenfalls keinen messbaren Unterschied zwischen den beiden Lösungen. Die Anteile wurden mit verschiedenen Referenzflüssigkeiten und Referenzsubstraten bestimmt (Kapitel 5.3.3). Die polaren und dispersen Anteile werden über die Messwerte der Oberflächenspannung, Oberflächenenergie, Grenzflächenenergie und Kontaktwinkel berechnet. Diese Vorgehensweise führt zu einer Fortpflanzung der gemessenen und berechneten Unsicherheiten, wodurch die Unsicherheit der polaren und dispersen Anteile wächst. Es zeigt sich, dass der Vergleich zwischen einem zwei und drei Komponentensystem mit den Oberflächenspannungsanalysen keinen signifikanten Unterschied bei einem Massenanteil von 10,2 wt% TPA mit sich führt. Es ist nicht möglich zu beweisen, in welcher Lösung das Polymer Nafion hinzugegeben wird und in welcher nicht. Dies zeigt, dass Nafion auch bei der Auswertung der polaren und dispersen Oberflächenanteile keine messbare Oberflächenaktivität nach Zugabe von TPA aufweist oder TPA dominantere Oberflächeneigenschaften aufweist als Nafion. Durch die spektroskopischen Messungen wurden Wechselwirkungen zwischen TPA und Nafion bestätigt.

Im Vergleich zu einer reinen Wasser/Alkohol-Lösung zeigt Nafion in Kombination mit dem Alkohol einen starken Einfluss auf die Benetzungs- und Entnetzungseigenschaften der Lösung. Während die Lösungen sich beim Benetzungsversuch gleich verhalten, ist ein divergentes Bild beim Entnetzungsversuch zu beobachten. Die Fortschreitwinkel, der Durchmesser und die damit einhergehenden Kontaktlinien sind nahezu identisch. An dieser Stelle kann ebenfalls nicht zwischen beiden Lösungen unterschieden werden. Die Rückzugswinkel unterscheiden sich drastisch, wobei dies vom Substrat abhängt. Während Wasser/TPA weder auf PTFE, ETFE und Paraffin haftet, ist eine Haftung der Wasser/TPA<sub>10,2wt%</sub>/Nafion-Lösung auf PTFE und ETFE messbar. Die Kontaktlinien verändern sich nicht. Auf dem Substrat Paraffin ist die Haftung wiederum nicht zu beobachten. Dies ist bei Betrachtung der Oberflächenenergien überraschend. Paraffin zeigt eine höhere Oberflächenenergie als beispielsweise PTFE. Bei Betrachtung der Benetzungskennlinien (Abbildung 6.1) wäre davon auszugehen, dass alle Lösungsmittelfilme, die auf PTFE dauerhaft haften, gleiches auf Paraffin zeigen. Infolgedessen wird es sich um keinen

reinen Oberflächenspannungs-/Oberflächenenergieeffekt handeln. Das Substrat Polystyrol kann hingegen nicht für eine Erklärung herangezogen werden. Auf diesem Substrat ist nach dem Verstreichen sowohl bei der Lösung Wasser/TPA als auch bei Wasser/Nafion/TPA ein haftender Film zu beobachten. Bei der Betrachtung der Polystyrol-Benetzungskennlinie sowie den polaren und dispersen Anteile beider Lösungen handelt es sich bei dem haftenden Film um einen klassischen Benetzungseffekt (Abbildung 6.1).

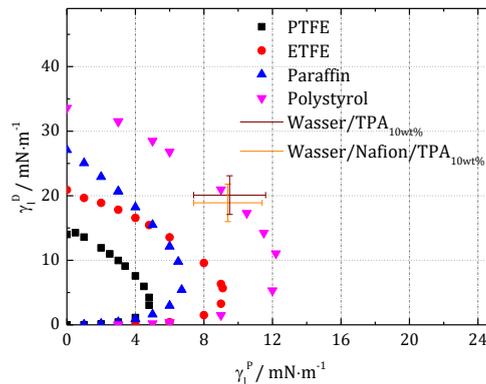


Abbildung 6.1: Dargestellt sind die Benetzungskennlinien der Substrate PTFE, ETFE, Paraffin und Polystyrol sowie die Datenpunkte der Lösungen Wasser/TPA<sub>10wt%</sub> und Wasser/Nafion/TPA<sub>10wt%</sub>.

Bei Betrachtung der Haftung auf den Substraten PTFE und ETFE ist der Einfluss von TPA auf Nafion größer, als er anhand von Oberflächenspannungsdaten zu messen ist. Eindeutig entsteht die Haftung auf hydrophoben Oberflächen bei den verwendeten Lösungen auf den fluorhaltigen Substraten. Kein Effekt ist auf Paraffin (reine Kohlenwasserstoff-Oberfläche) zu erkennen, außer bei der hoch viskosen Wasser(72,5 wt%)/Nafion(15 wt%)/TPA(12,5 wt%)-Lösung.

Dieses Ergebnis lässt unterschiedliche Schlussfolgerungen zu. Durch die Wechselwirkung zwischen Nafion und TPA entsteht an der Oberfläche ein Effekt, der für die Haftung verantwortlich, nicht aber über Oberflächenspannungsmessungen greifbar ist. Zum anderen zeigen die Ergebnisse, dass dieser Haftungseffekt von der Oberflächenbeschaffenheit abhängt.

Bei Zusammenführung der Messergebnisse und Beobachtungen folgt:

- An der Oberfläche einer Lösung befindet sich vorwiegend TPA.
- Die Wechselwirkung zwischen TPA und Nafion hat einen Einfluss auf die Haftung auf einem Substrat.
- Die Haftung auf dem Substrat wird durch polarisierte Oberflächen beeinflusst.

Zusammenführend werden zwei mögliche Haftungserklärungen formuliert. Durch die Wechselwirkung zwischen TPA und Nafion wird Alkohol an der Grenzfläche konzentriert und ist

weniger mobil. Infolgedessen ist das Desorptionsverhalten von TPA an der Oberfläche geschwächt. Durch die negativer polarisierte Oberfläche (PTFE und ETFE [79]) wird das TPA an das Substrat gebunden, das etwas positiver wirkt (beispielsweise durch die Wechselwirkung zwischen TPA und der Sulfonsäuregruppe). Eine Mindestkonzentration TPA muss in der Lösung vorhanden sein, damit diese Effekte stark genug für die Haftung sind. In Abbildung 6.2 ist der mögliche Haftungsmechanismus schematisch aufgezeigt.

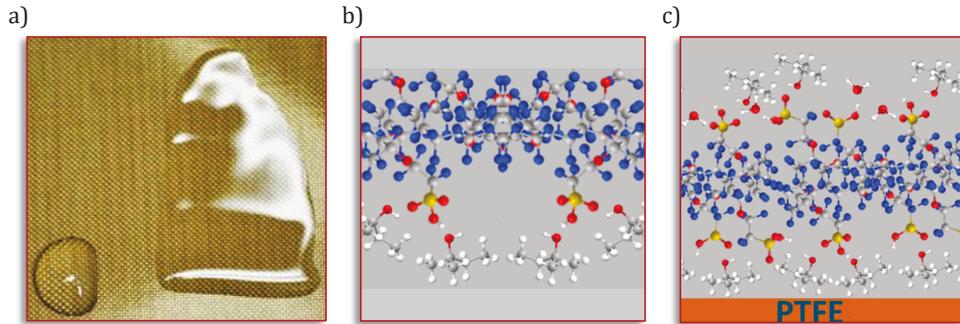


Abbildung 6.2: Schematische Darstellung des möglichen Haftungsmechanismus auf PTFE. In Grafik a ist der verstrichene Tropfen dargestellt, b zeigt die Wechselwirkung zwischen den Sulfonsäuregruppen von Nafion und in c ist die mögliche Haftung auf PTFE dargestellt.

Auf Paraffin ist nach dieser Erklärung keine Haftung möglich, da die CH-Polarisation im Vergleich zur CF-Polarisation zu schwach ist, um Wechselwirkungen auszubauen, die für eine Adhäsion stark genug wären. Dieser Ansatz steht in Anlehnung an die Arbeit von Lee et al., in der der Zusammenhang zwischen fluorhaltigen Substraten, Polarisierung der Substrate und die Wechselwirkungen zu dispersen, protischen und aprotischen polaren Lösungen geknüpft wird [79]. Es handelt sich bei dieser Arbeit nicht um Wechselwirkungen zu Polymerlösungen, doch der Ansatz ist für die im Rahmen dieser Arbeit auftretenden Effekte eine mögliche Erklärung.

Ein weiterer Ansatz ist die Adsorption des Polymers auf dem Substrat [55]. In der Arbeit von Eral et al. ist der Transport von Partikeln an die Kontaktlinie über Verdunstungseffekte beschrieben und den damit einhergehenden Kaffeerandeffekt [61]. Der Kaffeerandeffekt wurde auch im Rahmen dieser Arbeit beobachtet, wenn der Tropfen an Luft verdunstete, schematisch dargestellt in Abbildung 6.3 A.

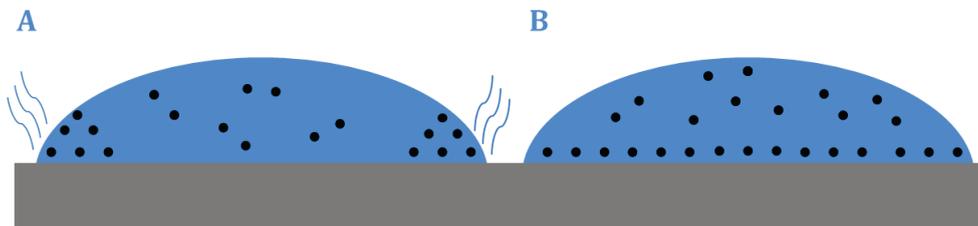


Abbildung 6.3: Schematische Darstellung der Adsorption des Polymers auf dem Substrat durch Verdunstung und dem Kaffeerandeffekt.

damit einhergehenden Stofftransport an die Kontaktlinie [61] (A) sowie der gleichverteilten Adsorption des Polymers an der Substrat Grenzfläche (B).

Bei den Kontaktwinkeln sowie den Fortschritt- und Rückzugswinkelmessungen wurde jedoch in der in Kapitel 3.1.1 vorgestellten Kammer gemessen, die die Verdunstung weitestgehend verhindern sollte. Außerdem ist das Verstreichen eines Tropfens ein schneller Prozess, sodass die Verdunstung voraussichtlich in einem kurzen Zeitraum nicht die treibende Kraft ist, die zu einer Adhäsion führt. Selbst eine Adsorption, die auf dem Substrat gleichverteilt wäre, wie in Abbildung 6.3 B schematisch gezeigt, müsste sich schnell einstellen, um damit die Adhäsion beim Verstreichen zu erklären. Selbst wenn es sich um einen Adsorptionseffekt handelt, so ist die Adhäsion dennoch von den Wechselwirkungen zwischen TPA und Nafion abhängig, ansonsten würde auch bei der Wasser/Nafion-Lösung eine durchgehende Adhäsion eintreten. Infolgedessen ist es denkbar, dass durch die Wechselwirkungen mit TPA entweder Teile des Rückgrats von Nafion frei werden und diese aufgrund von Adsorption mit dem Untergrund wechselwirken können, beispielsweise über Fluor-Fluor-Wechselwirkungen. Es ist hervorzuheben, dass die Lösungen nicht auf Paraffin dauerhaft haften, stattdessen ziehen sich die Lösungsmittelfilme wieder zusammen. Eine Kombination aus der Vorstellung des Haftungsmechanismus aus Abbildung 6.2, wobei eine Adsorption auf dem Substrat die treibende Kraft sein kann, wäre ebenso denkbar. Wenn es sich um eine Adsorption auf PTFE und ETFE nach der Verteilung des Lösungsmittelfilms handelt, ist nur eine substratspezifische Adsorption möglich.

Abschließend ist festzuhalten, dass der exakte Haftungsmechanismus auf Grundlage der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Messmethoden nicht geklärt werden konnte. Es ist möglich, durch Verknüpfung der Ergebnisse nachvollziehbare Thesen aufzustellen, die durch andere Messmethoden in zukünftigen Arbeiten bestätigt, ergänzt oder verbessert werden könnten. Dazu würden sich vorzugsweise Neutronenstrommessungen anbieten, mit der die Moleküle an der Phasengrenze untersucht werden können, wie erste Ansätze im Anhang zeigen. Anhand der These ist es möglich, eine bessere Vorstellung des Verhaltens von wässrigen Nafion-Lösungen an dispersen Oberflächen zu erlangen. Eindeutig wird gezeigt, dass es sich bei der Analyse der Haftung zwischen wässrigen Nafion-Lösungen mit einem geringen Alkoholanteil und hydrophoben Oberflächen nicht um einen reinen Oberflächenspannungs- und Oberflächenenergie-Effekt handelt. Ebenso ist ein reiner Adsorptionseffekt auszuschließen. Eine Analyse der Nafion-Strukturen in TPA-Lösungen wird für eine genaue Beschreibung des Nafion-Verhaltens an hydrophoben Grenzflächen unabdingbar sein.

## 7 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Fragestellung nachgegangen, wie sich das Ionomer Nafion in wässrigen 2-Methyl-2-butanol (TPA)-Lösungen an hydrophoben (dispersen) Oberflächen verhält. Der Schwerpunkt lag dabei auf dem Adhäsionsverhalten der Nafion-Lösungen auf den Substraten PTFE, ETFE und Paraffin. Das Adhäsionsverhalten ist insbesondere für Beschichtungen zur Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten (MEA) von großem Interesse. Ein allgemeines Ziel ist die Reduzierung der MEA-Herstellungskosten und eine Effizienzsteigerung selbiger. Zur Erreichung dieses Ziels ist ein kontrollierter Herstellungsprozess wünschenswert. Dazu müssen grundlegenden Fragestellungen einzelner Prozessschritte und dem Verhalten einzelner Komponenten nachgegangen werden.

Für die Analyse des Adhäsionsverhaltens wurden die Methoden nach Young und Owens-Wendt verwendet. Diese Methoden beschreiben das Adhäsionsverhalten sowie Benetzungs- und Entnetzungs Zustände. Dazu formulierten Young und Owens-Wendt einen Zusammenhang zwischen der Oberflächenspannung, der Oberflächenenergie und dem Kontaktwinkel. Mithilfe dieses thermodynamischen Kräftegleichgewichtes wurde das Adhäsionsverhalten der Nafion-Lösungen an hydrophoben Grenzflächen analysiert. Für die Experimente wurden Wasser/TPA/Nafion-Lösungen hergestellt. Hierbei wurde ausschließlich der Alkoholanteil variiert. In einer zweiten Lösungsmittelreihe wurde das Gemisch Wasser/TPA verwendet. Die TPA-Konzentration wurde analog zur Wasser/TPA/Nafion-Lösungsmittelreihe gehalten. Neben den Lösungen wurden die Substrate PTFE, ETFE, Polystyrol und Paraffin untersucht. Die Oberflächenrauheit der Substrate wurde bestimmt, um zu gewährleisten, dass das Adhäsionsverhalten nicht durch mechanische Verhakungen zustande kommt. Darüber hinaus ist eine geringe Rauheit zur Bestimmung der Oberflächenenergie essentiell. Die Bestimmung der Oberflächenenergie bestätigte, dass die ausgewählten Substrate eine (fast) ausschließlich disperse Oberfläche aufweisen. Die Charakterisierung der Lösungen zeigte, dass die Oberflächenspannung mit zunehmendem TPA-Anteil erwartungsgemäß abnimmt. Zwischen beiden Lösungsmittelreihen zeigte sich, dass sich bei geringem TPA-Anteil die Oberflächenspannungen zwischen beiden Lösungen leicht unterscheiden. Hierbei ist die Oberflächenspannung der Lösungen mit Nafion leicht geringer, als bei den Lösungen ohne Nafion. Dieser geringe Unterschied verschwindet bei Zunahme des TPA-Anteils. Bei einem Massenanteil von 10,2 wt% ist kaum ein Unterschied zwischen beiden Lösungen messbar. Hierbei war es irrelevant, mit welcher Messmethode die Messungen durchgeführt wurden. Um zu zeigen, dass die Oberflächenspannung wirklich gleiches Verhalten zeigt, wurden die polaren und dispersen Anteile der Lösungen mit einem TPA-Gehalt von 10,2 wt% bestimmt. Hierbei bestätigten sich die Ergebnisse. Die polaren Anteile mit  $\sim 10 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  und die dispersen Anteile mit  $\sim 19 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  lagen in Bezug auf die Unsicherheiten im selben Bereich. Benetzungs- und

Entnetzungsversuche zeigten im Vergleich zu den vorherigen Ergebnissen ein divergentes Verhalten. Die Benetzungsversuche zeigten für beide Lösungen ( $\omega_{\text{TPA}} = 10,2 \text{ wt}\%$ ) auf allen verwendeten Substraten eine partielle Benetzung und vor allem kein Spreiten der Lösungen. Eine Entnetzung beider Lösungen war auf Paraffin messbar. Ein eindeutiger und entscheidender Unterschied der Lösungen war auf den Substraten PTFE und ETFE zu beobachten. Während die reine Wasser/TPA-Lösung ( $\omega_{\text{TPA}} = 10,2 \text{ wt}\%$ ) ebenfalls Entnetzungseffekte zeigte, wurde ein dauerhaftes Adhäsionsverhalten der Wasser/Nafion/TPA-Lösung ( $\omega_{\text{TPA}} = 10,2 \text{ wt}\%$ ) gemessen. Versuche, bei denen die Nafion-Konzentration zusätzlich variiert wurde, unterstützen diese Messergebnisse. Spektroskopische Messungen bestätigten Wechselwirkungen zwischen Nafion und Alkohol an der Seitenkette. Diese Wechselwirkungen werden auch in der Literatur beschrieben. Zusammenführend bedeuten diese Ergebnisse für das Adhäsionsverhalten, wobei die letzten beiden Punkte als Hypothesen formuliert sind, da eine eindeutige Klärung im Rahmen der Arbeit nicht möglich war, folgendes:

- Das Adhäsionsverhalten der Nafion-Lösungen an dispersen Oberflächen hängt nicht ausschließlich von der Oberflächenspannung ab. Die klassische Vorstellung der Benetzungs- und Adhäsionsverhalten nach Young und Owens-Wendt reicht zur Beschreibung der beobachteten Effekte nicht aus. Nach dieser Methode würde die Aussage über die Oberflächenspannung, die Oberflächenenergie und den Kontaktwinkel ausreichen, um das Adhäsionsverhalten zu erklären.
- Das Adhäsionsverhalten ist abhängig von der elementaren Zusammensetzung des hydrophoben Substrats. An Substraten mit ausschließlich Kohlenwasserstoff-Ketten entnetzt die Nafion-Lösung. Auf Substraten mit Fluoratomen ist nach Benetzung ein vollkommenes Adhäsionsverhalten vorhanden.
- Eine Möglichkeit für das Adhäsionsverhalten ist die Wechselwirkung zwischen TPA und Nafion. Hierbei schirmt der Alkohol die polare Sulfonsäuregruppe des Nafions ab. Durch Verschiebung der Elektronegativitäten an TPA entsteht eine Haftung zwischen Substrat und Lösung. TPA würde in diesem Fall als Bindeglied zwischen Nafion und Substrat fungieren.
- Eine weitere Möglichkeit ist die substratspezifische Adsorption des Polymers auf dem Substrat. Durch Wechselwirkungen zwischen TPA und Nafion wäre es denkbar, dass Teile des Backbones frei liegen, die über Fluor-Fluor-Wechselwirkungen auf dem Substrat PTFE und ETFE zu einem adhäsiven Film führen.





## 8 Literaturverzeichnis

1. Wang, Y., et al., *A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research*. Applied Energy, 2011. **88**(4): p. 981-1007.
2. Emonts, B., et al., *Re-energizing energy supply: Electrolytically-produced hydrogen as a flexible energy storage medium and fuel for road transport*. Journal of power sources, 2017. **342**: p. 320 - 326.
3. Smolinka, T., M. Günther, and J. Garche, *NOW-Studie: "Stand und Entwicklungspotenzial der Wasserelektrolyse zur Herstellung von Wasserstoff aus regenerativen Energien"*. 2011.
4. *Erneuerbaren-Energien-Gesetz §1 2017*.
5. Metha, V. and J.S. Cooper, *Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing*. Journal of Power Sources 2003. **114**: p. 32-53.
6. Peighambardoust, S.J., S. Rowshanzamir, and M. Amjadi, *Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications*. International Journal of Hydrogen Energy, 2010. **35**(17): p. 9349-9384.
7. Carmo, M., et al., *Review: A comprehensive review on PEM water electrolysis*. International Journal of Hydrogen Energy, 2013. **38**(12): p. 4901-4934.
8. Mauritz, K.A. and R.B. Moore, *State of Understanding of Nafion*. Chemical Reviews, 2004. **104**(10): p. 4535-4585.
9. Kusoglu, A. and A.Z. Weber, *New Insights into Perfluorinated Sulfonic-Acid Ionomers*. Chemical Reviews 2017. **117**: p. 987-1104.
10. Suzuki, T., et al., *Investigation of porous structure formation of catalyst layers for proton exchange membrane fuel cells and their effect on cell performance*. International Journal of Hydrogen Energy, 2016. **41**(44): p. 20326-20335.
11. Frey, T. and M. Linardi, *Effects of membrane electrode assembly preparation on the polymer electrolyte membrane fuel cell performance*. Electrochimica Acta, 2004. **50**(1): p. 99-105.
12. Takahashi, S., et al., *Analysis of the Microstructure Formation Process and Its Influence on the Performance of Polymer Electrolyte Fuel-Cell Catalyst Layers*. ChemElectroChem, 2015. **2**(10): p. 1560-1567.
13. Inoue, G. and M. Kawase, *Understanding formation mechanism of heterogeneous porous structure of catalyst layer in polymer electrolyte fuel cell*. International Journal of Hydrogen Energy, 2016. **41**(46): p. 21352-21365.
14. Makharia, R., M.F. Mathias, and D.R. Baker, *Measurement of catalyst layer electrolyte resistance in PEFCs using electrochemical impedance spectroscopy*. Journal of the Electrochemical Society, 2005. **152**(5): p. A970-A977.
15. Liang, X., et al., *A modified decal method for preparing the membrane electrode assembly of proton exchange membrane fuel cells*. Fuel, 2015. **139**: p. 393-400.
16. Stähler, M. and I. Friedrich, *Statistical investigations of basis weight and thickness distribution of continuously produced fuel cell electrodes*. Journal of Power Sources 2013. **242**: p. 425-437.
17. Curtin, D.E., et al., *Advanced materials for improved PEMFC performance and life*. Journal of Power Sources, 2004. **131**(1): p. 41-48.
18. Bonifácio, R.N., et al., *Catalyst layer optimization by surface tension control during ink formulation of membrane electrode assemblies in proton exchange membrane fuel cell*. Journal of Power Sources, 2011. **196**(10): p. 4680-4685.
19. Szajdzinska-Pietek, E., S. Schlick, and A. Plonka, *Self-assembling of perfluorinated polymeric surfactants in nonaqueous solvents. Electron spin resonance spectra of nitroxide spin probes in Nafion solutions and swollen membranes*. Langmuir, 1994. **10**(7): p. 2188-2196.
20. Szajdzinska-Pietek, E., S. Schlick, and A. Plonka, *Self-assembling of perfluorinated polymeric surfactants in water. Electron spin resonance spectra of nitroxide spin probes in Nafion solutions and swollen membranes*. Langmuir, 1994. **10**(4): p. 1101-1109.

21. Dicks, A. and J. Larminie, *Fuel cell systems explained*. 2nd ed. ed. 2003, New York, NY: Wiley. XXII, 406 S.
22. Litster, S. and G. McLean, *Review: PEM fuel cell electrodes*. Journal of Power Sources, 2004. **130**(1): p. 61-76.
23. O Hayre, R. and F.B. Prinz, *The Air/Platinum/Nafion Triple-Phase Boundary: Characteristics, Scaling, and Implications for Fuel Cells*. Journal-Electrochemical Society 2004. **151**(5): p. A756-6.
24. Hatzell, K.B., et al., *Understanding inks for porous-electrode formation*. Journal of Materials Chemistry A, 2017. **5**: p. 20527-20533.
25. Strong, A., et al., *Depositing Catalyst Layers in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells: A Review*. Journal of fuel Cell Science and Technology, 2015. **12**(6): p. 064001\_1-064001\_11.
26. DIN55660-1, *Beschichtungsstoffe – Benetzbarkeit – Teil 1: Begriffe und allgemeine Grundlagen*. 2011.
27. Wedler, G., *Lehrbuch der physikalischen Chemie*. 5., vollst. überarb. u. akt. Aufl. ed. 2004, Weinheim: Wiley-VCH. 411 ff.
28. Schröder, J., T.G. Mezger, and G. Meichsner, *Lackeigenschaften messen und steuern : Rheologie - Grenzflächen - Kolloide*. 2., überarbeitete Auflage ed. Farbe und Lack. Bibliothek. 2016, Hannover: Vincentz Network. 90-120.
29. Atkins, P.W. and J. De Paula, *Physikalische Chemie*. 4., vollst. überarb. Aufl. ed. 2006, Weinheim: Wiley-VCH. XXXII, 1188 S.
30. Yuan, Y. and T.R. Lee, *Contact Angle and Wetting Properties*. Springer Series in Surface Sciences ed. G. Bracco and B. Holst. Vol. 51. 2013, Berlin, Heidelberg: Springer. 3-34.
31. Rouxhet, P.G., *Contact Angle and Surface Energy of Solids: Relevance and Limitations*. Adhesion and adhesives : fundamental and applied aspects, Advances in contact angle, wettability and adhesion ed. K.L. Mittal. Vol. 1. 2013, Salem, Mass.: Scrivener/Wiley. 349-375.
32. De Gennes, P.G., *Wetting: statics and dynamics*. Reviews of Modern Physics, 1985. **57**(3): p. 827-863.
33. Marmur, A., *The Lotus Effect: Superhydrophobicity and Metastability*. Langmuir, 2004. **20**(9): p. 3517-3519.
34. Young, T., *An Essay on the Cohesion of Fluids*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1805. **95**: p. 65-87.
35. Bangham, D.H. and R.I. Razouk, *Adsorption and the wettability of solid surfaces*. Transactions of the Faraday Society, 1937. **33**: p. 1459-1463.
36. Kneser, H.O. and C. Gerthsen, *Physik : Ein Lehrbuch zum Gebrauch neben Vorlesungen*. 11., bearb. Aufl. ed. 1971, Berlin, Heidelberg, New York: Springer. xvi, 559 S.
37. Zisman, W.A., *Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution*. Advances in Chemistry, 1964. **43** p. 1-51.
38. Fowkes, F.M., *Attractive Forces at Interfaces*. Industrial and Engineering Chemistry, 1964. **56**(12): p. 40-52.
39. Owens, D.K. and R.C. Wendt, *Estimation of the surface free energy of polymers*. Journal of Applied Polymer Science, 1969. **13**(8): p. 1741-1747.
40. Wu, S., *Calculation of Interfacial Tensions in Polymer Systems*. Journal of Polymer Science, 1971. **34**: p. 19-30.
41. Wu, S., *Polar and Nonpolar Interaction in Adhesion*. Journal of Adhesion, 1973. **5**: p. 39-55.
42. Good, R.J. and C.J. van Oss, *The Modern Theory of Contact Angles and the Hydrogen bond Components of Surface Energies*, in *Modern approaches to wettability*, G.I.L.M.E. Schrader, Editor. 1992. p. 1-27.
43. van Oss, C.J., M.K. Chaudhury, and R.J. Good, *Interfacial Lifschitz-van der Waals and Polar Interactions in Macroscopic Systems*. Journal of Chemical Reviews, 1988. **88**: p. 927-941.
44. Good, R.J., *Wetting and Adhesion: a Critical Review*. Contact Angle, Wettability and Adhesion, ed. K.L. Mittal. Vol. 6. 1992. 1269-1302.

45. Rabel, W., *Einige Aspekte der Benetzungstheorie und ihre Anwendung auf die Untersuchung und Veränderung der Oberflächeneigenschaften von Polymeren*. Farbe und Lacke, 1971. **77**(10): p. 997-1006.
46. Kaelble, D.H., *Dispersion-Polar Surface Tension Properties of Organic Solids*. Journal of Adhesion, 1970. **2**(2): p. 66-81.
47. Wiberg, E., et al., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie [E-Book]*. 102. Aufl., 102nd compl. rev. ed. ed. 1 online resource.
48. Żenkiewicz, M., *Methods for the calculation of surface free energy of solids*. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 2007. **24**: p. 137-145.
49. Rudawska, A. and E. Jacniacka, *Analysis for determining surface free energy uncertainty by the Owen–Wendt method*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2009. **29**(4): p. 451-457.
50. Janssen, D., *Static solvent contact angle measurements, surface free energy and wettability determination of various self-assembled monolayers on silicon dioxide*. Thin Solid Films, 2006. **515**(4): p. 1433-1438.
51. Cosgrove, T., *Colloid science : principles, methods and applications*. 2nd ed. ed. 2010, Chichester: Wiley. XVIII, 375 S.
52. Marshall, S.J., et al., *A review of adhesion science*. Dental Materials, 2010. **26**(2): p. e11-e16.
53. Burdzik, A., et al., *Impact of reference values used for surface free energy determination: An uncertainty analysis*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2018. **82**: p. 1-7.
54. Kaelble, D.H. and E.H. Cirlin, *Dispersion and Polar Contributions to Surface Tension of Poly (methylene Oxide) and Na-Treated Polytetrafluoroethylene*. Journal of Polymer Science Part A-2, 1971. **9**: p. 363-368.
55. Lam, C.N.C., et al., *Study of the advancing and receding contact angles: liquid sorption as a cause of contact angle hysteresis*. Advances in Colloid and Interface Science, 2002. **96**(1): p. 169-191.
56. Tadmor, R., *Line Energy and the Relation between Advancing, Receding, and Young Contact Angles*. Langmuir 2004. **20**(PART 18): p. 7659-7664.
57. Cassie, A.B.D. and S. Baxter, *Wettability of porous surfaces*. Transactions of the Faraday Society, 1944. **40**: p. 546-551.
58. Gao, L.C. and T.J. McCarthy, *Contact angle hysteresis explained*. Langmuir, 2006. **22**: p. 6234-6237.
59. Dettre, R.H. and R.E. Johnson, *Contact Angle Hysteresis. IV. Contact Angle Measurements on Heterogeneous Surfaces*. The Journal of Physical Chemistry, 1964. **69**(5): p. 1507-1515.
60. Pavlov, I., I.L. Raskovaya, and A.V. Tolkachev, *Structure of the surface microrelief of a droplet evaporating from a rough substrate as a possible cause of contact angle hysteresis*. Journal of Experimental & Theoretical Physics, 2017. **124**(4): p. 570-579.
61. Eral, H.B., D.J.C.M. Mannelje, and J.M. Oh, *Contact angle hysteresis: a review of fundamentals and applications*. Colloid and Polymer Science, 2013. **291**(2): p. 247-260.
62. Johnson, R.E. and R.H. Dettre, *Contact Angle Hysteresis: I. Study of an Idealized Rough Surface*. Advances in Chemistry, 1964. **43**: p. 112-135.
63. Eick, J.D., R.J. Good, and A.W. Neumann, *Thermodynamics of contact angles. II. Rough solid surfaces*. Journal of Colloid And Interface Science, 1975. **53**(2): p. 235-248.
64. Long, J., et al., *Thermodynamic modeling of contact angles on rough, heterogeneous surfaces*. Advances in Colloid and Interface Science, 2005. **118**(1): p. 173-190.
65. Decker, E.L. and S. Garoff, *Contact Line Structure and Dynamics on Surfaces with Contact Angle Hysteresis*. Langmuir, 1997. **13**(23): p. 6321-6332.
66. Youngblood, J.P. and T.J. McCarthy, *Ultrahydrophobic Polymer Surfaces Prepared by Simultaneous Ablation of Polypropylene and Sputtering of Poly(tetrafluoroethylene) Using Radio Frequency Plasma*. Macromolecules, 1999. **32**(20): p. 6800-6806.

67. Sedev, R.V., J.G. Petrov, and A.W. Neumann, *Regular Article: Effect of Swelling of a Polymer Surface on Advancing and Receding Contact Angles*. Journal of Colloid And Interface Science, 1996. **180**(1): p. 36-42.
68. Sedev, R.V., et al., *Dynamic contact angles at low velocities*. Journal of Colloid and Interface Science, 1993. **159**: p. 392-399.
69. Lam, C.N.C., et al., *Regular Article: Dynamic Cycling Contact Angle Measurements: Study of Advancing and Receding Contact Angles*. Journal of Colloid And Interface Science, 2001. **243**(1): p. 208-218.
70. Lam, C.N.C., et al., *The effect of liquid properties to contact angle hysteresis*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2001. **189**(1): p. 265-278.
71. Kwok, D.Y. and A.W. Neumann, *Contact angle measurement and contact angle interpretation*. Advances in Colloid and Interface Science, 1999. **81**(3): p. 167-249.
72. Jin, M., et al., *Why Test Inks Cannot Tell the Whole Truth about Surface Free Energy of Solids*. Advances in Contact Angle, Wettability & Adhesion ed. K.L. Mittal. Vol. 2. 2015. 419-438.
73. Lee, L.-H., *Relationships between surface wettability and glass temperatures of high polymers*. Journal of Applied Polymer Science, 1968. **12**(4): p. 719-730.
74. Dann, J.R., *Forces involved in the adhesive process. I. Critical surface tensions of polymeric solids as determined with polar liquids*. Journal of Colloid And Interface Science, 1970. **32**(2): p. 302-320.
75. Jańczuk, B., T. Białopiotrowicz, and W. Wójcik, *The components of surface tension of liquids and their usefulness in determinations of surface free energy of solids*. Journal of Colloid and Interface Science, 1989. **127**(1): p. 59-66.
76. Grundke, K. and A. Augsburg, *On the determination of the surface energetics of porous polymer materials*. Journal of Adhesion Science & Technology, 2000. **14**(5): p. 765-775.
77. Schoff, C.K. and A. Park, *Painting Problems*. Materials Engineering, New York, 2003. **21**: p. 203-242.
78. Becker, K., *Exopolysaccharide production and attachment strength of bacteria and diatoms on substrates with different surface tensions*. Microbial Ecology, 1996. **32**(1): p. 23-33.
79. Lee, S., J.-S. Park, and T.R. Lee, *The Wettability of Fluoropolymer Surfaces: Influence of Surface Dipoles*. Langmuir, 2008. **24**(9): p. 4817-4826.
80. Vaško, K., et al., *Multilayer coatings for flexible high-barrier materials*. Central European Journal of Physics, 2009. **7**(2): p. 371-378.
81. Lee, T.R., J.-S. Park, and T.R. Lee, *Analysis of the Wettability of Partially Fluorinated Polymers Reveals the Surprisingly Strong Acid-Base Character of Poly(vinylidene Fluoride)*. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2011. **32**(1): p. 41-48.
82. Lee, L.-H., *Enhancement of Surface Wettability of Abhesive Silicone Rubber by Oxidation*. Journal of Adhesion, 1972. **4**(1): p. 39-49.
83. Owen, M.J., *Surface and Interfacial Properties*. Physical properties of polymers handbook, ed. J.E. Mark. 1996, Woodbury, NY: AIP Pr. 669.
84. Heslot, F., et al., *Experiments on Wetting on the Scale of Nanometers: Influence of the Surface Energy*. Physical Review Letters, 1990. **65**(5): p. 599-602.
85. Jańczuk, B. and T. Białopiotrowicz, *The total surface free energy and the contact angle in the case of low energetic solids*. Journal of Colloid And Interface Science, 1990. **140**(2): p. 362-372.
86. Phillips, M.C. and A.C. Riddiford, *The specific free surface energy of paraffinic solids*. Journal of Colloid And Interface Science, 1966. **22**(2): p. 149-157.
87. Jańczuk, B., *Regular Article: Some Remarks on the Components of the Liquid Surface Free Energy*. Journal of Colloid And Interface Science, 1999. **211**(1): p. 96-103.
88. Gadelmawla, E.S., et al., *Roughness parameters*. Journal of Materials Processing Technology, 2002. **123**: p. 133-145.
89. Wenzel, R.N., *Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water*. Industrial and Engineering Chemistry, 1936. **28**(8): p. 988-994.

90. Whyman, G., E. Bormashenko, and T. Stein, *The rigorous derivation of Young, Cassie–Baxter and Wenzel equations and the analysis of the contact angle hysteresis phenomenon*. Chemical Physics Letters, 2008. **450**(4): p. 355-359.
91. Shuttleworth, R. and G.L.J. Bailey, *The spreading of a liquid over a rough solid*. Discussions of the Faraday Society, 1948. **3**: p. 16-22.
92. Dupre, M.A. and M.P. Dupre, *Theorie Mechanique de la Chaleur*. Gauthier-Villars: Paris, 1869: p. 369.
93. Gast, A.P. and A.W. Adamson, *Physical chemistry of surfaces*. 6th ed. ed. 1997, New York, NY: Wiley. XXI, 784 S.
94. Samulski, E.T., *Polymer electrolyte membranes: Diffusion realigned*. Nature Materials, 2011. **10**(7): p. 486-487.
95. Lee, S.-J., et al., *Solution properties of nafion in methanol/water mixture solvent*. Polymer, 2004. **45**(8): p. 2853-2862.
96. Aldebert, P., et al., *Rod like micellar structures in perfluorinated ionomer solutions*. Journal of Physical France, 1988. **49**: p. 2101-2109.
97. Yamaguchi, M., et al., *Dispersion of Rod-like Particles of Nafion in Salt-Free Water/1-Propanol and Water/Ethanol Solutions*. Journal of Physical Chemistry B, 2014. **118**(51): p. 14922-14928.
98. Gebel, G., *Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution*. Polymer, 2000. **41**(15): p. 5829-5838.
99. Ngo, T.T., T.L. Yu, and H.-L. Lin, *Influence of the composition of isopropyl alcohol/water mixture solvents in catalyst ink solutions on proton exchange membrane fuel cell performance*. Journal of Power Sources, 2013. **225**: p. 293-303.
100. Liu, W.-H., et al., *Static light scattering and transmission microscopy study of dilute Nafion solutions*. e-Polymers, 2007. **109**: p. 1-8.
101. Welch, C., et al., *Nafion in Dilute Solvent Systems: Dispersion or Solution? Acs Macro Letters*, 2012. **1**(12): p. 1403-1407.
102. Ghelichi, M., K. Malek, and M.H. Eikerling, *Ionomer Self-Assembly in Dilute Solution Studied by Coarse-Grained Molecular Dynamics*. Macromolecules, 2016. **49**(4): p. 1479-1489.
103. Takasaki, M., et al., *Structural analysis of a perfluorosulfonate ionomer in solution by F-19 and C-13 NMR*. Macromolecules, 2005. **38**(14): p. 6031-6037.
104. Liu, S.-F. and K. Schmidt-Rohr, *High-resolution solid-state 13C NMR of fluoropolymers*. Macromolecules, 2001. **34**(24): p. 8416-8418.
105. Schlick, S., et al., *F-19 NMR-Spectroscopy of Acid Nafion Membranes and Solutions*. Macromolecules, 1991. **24**(12): p. 3517-3521.
106. Ostrowska, J. and A. Narebska, *Infrared study of hydration and association of functional groups in a perfluorinated Nafion membrane, Part 1*. Colloid & Polymer Science, 1983. **261**(2): p. 93-98.
107. Laporta, M., M. Pegoraro, and L. Zanderighi, *Perfluorosulfonated membrane (Nafion): FT-IR study of the state of water with increasing humidity*. Physical Chemistry Chemical Physics 1999. **1**(19): p. 4619-4628.
108. Cable, K.M., K.A. Mauritz, and R.B. Moore, *Effects of hydrophilic and hydrophobic counterions on the Coulombic interactions in perfluorosulfonate ionomers*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1995. **33**(7): p. 1065-1072.
109. Liang, Z., et al., *FT-IR study of the microstructure of Nafion® membrane*. Journal of Membrane Science, 2004. **233**(1): p. 39-44.
110. Webber, M., et al., *Mechanically coupled internal coordinates of ionomer vibrational modes*. Macromolecules, 2010. **43**(13): p. 5500-5502.
111. Kendrick, I., et al., *Theoretical and experimental infrared spectra of hydrated and dehydrated nafion*. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 2013. **51**(18): p. 1329-2662.

112. Chen, Q. and K. Schmidt-Rohr, *F-19 and C-13 NMR signal assignment and analysis in a perfluorinated ionomer (Nafion) by two-dimensional solid-state NMR*. *Macromolecules*, 2004. **37**(16): p. 5995-6003.
113. Paul, D.K., et al., *Characteristics of Self-Assembled Ultrathin Nafion Films*. *Macromolecules*, 2013. **46**: p. 3461-3475.
114. Goswami, S., S. Klaus, and J. Benziger, *Wetting and Absorption of Water Drops on Nafion Films*. *Langmuir*, 2008. **24**: p. 8627-8633.
115. Bass, M., et al., *Surface-Induced Micelle Orientation in Nafion Films*. *Macromolecules*, 2011. **44**(8): p. 2893-2899.
116. Modestino, M.A., et al., *Controlling Nafion Structure and Properties via Wetting Interactions*. *Macromolecules*, 2012. **45**(11): p. 4681-4688.
117. Wilhelmly, L., *Ueber die Abhängigkeit der Capillaritäts-Constanten des Alkohols von Substanz und Gestalt des benetzten festen Körpers*. *Annalen der Physik*, 1863. **195**(6): p. 177-217.
118. Drelich, J., C. Fang, and C.L. White, *Measurement of interfacial tension in fluid-fluid systems*. 2nd ed. ed. *Encyclopedia of surface and colloid science* ed. P. Somasundaran. Vol. 4. 2006, New York, NY: CRC Press. 2966-2980.
119. Berry, J.D., et al., *Measurement of surface and interfacial tension using pendant drop tensiometry*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015. **454**: p. 226-237.
120. du Noüy, P.L., *An Interfacial Tensiometer for universal use*. *The Journal of General Physiology*, 1925. **7**(5): p. 625-631.
121. Friebolin, H., *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie : eine Einführung*. 4., vollst. überarb. u. aktual. Aufl. ed. 2006, Weinheim: Wiley-VCH. XXII, 399 S.
122. Günzler, H. and H.-U. Gremlich, *IR-Spektroskopie : eine Einführung*. 4., vollst. überarb. u. aktual. Aufl. ed. 2003, Weinheim: Wiley-VCH. XIII, 352 S.
123. Lämmle, W., *Nanometre particle sizing and stability measurement using a table-top PCCS system*. *LabPlus international*, 2005: p. 19-24.
124. Figura, L.O., *Lebensmittelphysik : physikalische Kenngrößen - Messung und Anwendung*. 2004: Ed.: 1. Aufl. Berlin : Springer. 2004.
125. Laflamme, P., et al., *Simulated Infrared Spectra of Triflic Acid During Proton Dissociation*. *Journal of Computational Chemistry*, 2012. **33**: p. 1190-1196.
126. Kujawski, W., Q.T. Nguyen, and J. Neel, *Infrared investigations of sulfonated ionomer membranes. I. Water-alcohol compositions and counterions effects*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1992. **44**(6): p. 951-958.
127. Burdzik, A., *Fehlereinflussanalyse für die Bestimmung der freien Oberflächenenergie von Festkörpern mithilfe eines mobilen Oberflächenanalysators*. 2015, Masterarbeit, FH Aachen.
128. Fasano, G. and R. Vio, *Fitting a Straight Line with Errors an both Coordinates*. *Newsletter of the Working Group for Modern Astronomical Methodology*, 1988. **7**: p. 191-196.
129. Mattauch, S., A. Koutsoubas, and S. Pütter, *MARIA: Magnetic reflectometer with high incident angle*. *Journal of large-scale research facilities*, 2015. **1**(A8): p. 1-4.

## 9 Anhang

### 9.1 Berechnung und Analyse der Unsicherheiten der Oberflächenspannung und Oberflächenenergie

Zur Berechnung der Oberflächenenergie, der polaren und dispersen Anteile sowie der Grenzflächenenergie ist die Betrachtung der Messunsicherheiten unabdingbar. Bei den Messdaten (Oberflächenspannung, Kontaktwinkel und Grenzflächenenergie) erfolgt die Angabe der Unsicherheiten ( $u$ ) über die Wiederholpräzision. Eine systematische Abweichung wird vernachlässigt. Die Unsicherheiten werden mittels Standardabweichung angegeben. Bei Fortpflanzung der Messunsicherheiten werden ausschließlich voneinander unabhängige Größen gewählt. Zur Bestimmung von Regressionsgeraden wird die gewichtete Unsicherheitsbetrachtung gewählt.[49, 127, 128]

#### Berechnung der Unsicherheiten der polaren und dispersen Anteile von Flüssigkeiten

Die Bestimmung der Oberflächenspannung der Flüssigkeiten erfolgt über eine Direktmessung. Die Berechnung der polaren und dispersen Anteile erfolgt über den Kontaktwinkel auf einem bekannten, dispersen Substrat. In der Owens-Wendt-Gleichung (2.4) wird der polare Anteil Null, da  $\gamma_{sv}^p = 0$ . Es folgt  $\gamma_{sv}^D = \gamma_{sv}$ . Die Owens-Wendt-Gleichung wird zur folgenden Form:

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - 2 \left( \sqrt{\gamma_{sv}^D \cdot \gamma_{lv}^D} \right) \quad 9.1$$

#### **Bestimmung des dispersen Anteils:**

Zur Bestimmung des dispersen Anteils wird Gleichung 9.1 in die Young-Gleichung (2.1) eingesetzt und  $\gamma_{lv}^D$  ergibt:

$$\gamma_{lv}^D = \frac{\gamma_{lv}^2 (\cos \theta_1 + 1)^2}{4 \cdot \gamma_{sv}^D} \quad 9.2$$

Die Bestimmung der Unsicherheiten erfolgte nach dem Fortpflanzungsgesetz von Verteilungen (Gaus'sche Fehlerfortpflanzung). Für  $u(\gamma_{lv}^D)$  ergibt sich:

$$u(\gamma_{lv}^D) = \sqrt{\left( \frac{\partial \gamma_{lv}^D}{\partial \gamma_{lv}} \cdot u(\gamma_{lv}) \right)^2 + \left( \frac{\partial \gamma_{lv}^D}{\partial \theta_1} \cdot u(\theta_1) \right)^2 + \left( \frac{\partial \gamma_{lv}^D}{\partial \gamma_{sv}^D} \cdot u(\gamma_{sv}^D) \right)^2} \quad 9.3$$

Für die Unsicherheit  $u(\gamma_{lv}^D)$  gilt nach Formulierung der partiellen Ableitungen:

$$u(\gamma_{lv}^D) = \sqrt{\left(\frac{\gamma_{lv} \cdot (\cos \theta_1 + 1)^2}{2 \cdot \gamma_{sv}^D} \cdot u(\gamma_{lv})\right)^2 + \left(\frac{\gamma_{lv}^2 \cdot \sin \theta_1 \cdot (\cos \theta_1 + 1)}{2 \cdot \gamma_{sv}^D} \cdot u(\theta_1)\right)^2 + \left(\frac{\gamma_{lv}^2 \cdot (\cos \theta_1 + 1)^2}{4 \cdot \gamma_{sv}^{D^2}} \cdot u(\gamma_{sv}^D)\right)^2} \quad 9.4$$

### Bestimmung des polaren Anteils:

Für die Betrachtung der Unsicherheiten des polaren Anteils wird der polare Anteil über die statistisch unabhängigen Messgrößen  $\theta$  und  $\gamma_{lv}$  dargestellt. Es ergibt sich durch Einsetzen von Gleichung 9.2 in Gleichung 2.2 der Ausdruck:

$$\gamma_{lv}^P = \gamma_{lv} \cdot \left(1 - \frac{\gamma_{lv} \cdot (\cos \theta_1 + 1)^2}{4 \cdot \gamma_{sv}^D}\right) \quad 9.5$$

Für  $u(\gamma_{lv}^P)$  gilt die Gleichung:

$$u(\gamma_{lv}^P) = \sqrt{\left(\frac{\partial \gamma_{lv}^P}{\partial \gamma_{lv}} \cdot u(\gamma_{lv})\right)^2 + \left(\frac{\partial \gamma_{lv}^P}{\partial \theta_1} \cdot u(\theta_1)\right)^2 + \left(\frac{\partial \gamma_{lv}^P}{\partial \gamma_{sv}^D} \cdot u(\gamma_{sv}^D)\right)^2} \quad 9.6$$

Für die Unsicherheit  $u(\gamma_{lv}^P)$  gilt nach Formulierung der partiellen Ableitungen:

$$u(\gamma_{lv}^P) = \sqrt{\left(\left(1 - \frac{\gamma_{lv} \cdot (\cos \theta_1 + 1)^2}{2 \cdot \gamma_{sv}^D}\right) \cdot u(\gamma_{lv})\right)^2 + \left(\frac{\gamma_{lv}^2 \cdot \sin \theta_1 \cdot (\cos \theta_1 + 1)}{2 \cdot \gamma_{sv}^D} \cdot u(\theta_1)\right)^2 + \left(\frac{\gamma_{lv}^2 \cdot (\cos \theta_1 + 1)^2}{4 \cdot \gamma_{sv}^D} \cdot u(\gamma_{sv}^D)\right)^2} \quad 9.7$$

Eine weitere Möglichkeit die polaren und dispersen Anteile einer Flüssigkeit zu bestimmen, ist die Ermittlung der Grenzflächenspannung zwischen einer bekannten, rein dispersen und der zu analysierenden Flüssigkeit. Infolgedessen werden die polaren und dispersen Anteile berechnet und die Unsicherheiten, wie folgt bestimmt.

### Berechnung der Oberflächenenergie

Die Oberflächenenergie wird wie in Kapitel 2.2 beschrieben und nach Owens-Wendt ausgewertet. Die Berechnung erfolgt durch voneinander unabhängige Messgrößen. Zuerst werden die Unsicherheiten der variablen  $x$  und  $y$  bestimmt [49]. Die  $x$ -Werte lassen sich nach Gleichung 9.8 berechnen:

$$x = \sqrt{\frac{4 \cdot \gamma_{sv}^D}{\gamma_{lv} \cdot (\cos \theta_2 + 1)^2} - 1} \quad 9.8$$

Für  $u(x)$  folgt der Ausdruck:

$$u(x) = \sqrt{\left(\frac{\partial x}{\partial \gamma_{lv}} \cdot u(\gamma_{lv})\right)^2 + \left(\frac{\partial x}{\partial \theta_2} \cdot u(\theta_2)\right)^2 + \left(\frac{\partial x}{\partial \gamma_{sv}^D} \cdot u(\gamma_{sv}^D)\right)^2} \quad 9.9$$

Für die Unsicherheit  $u(x)$  gilt nach Formulierung der partiellen Ableitungen:

$$u(x) = \sqrt{\left(\frac{2 \cdot \gamma_{sv}^D}{\gamma_{lv}^2 \cdot (\cos \theta_2 + 1)^2 \cdot \sqrt{\frac{4 \cdot \gamma_{sv}^D}{\gamma_{lv} \cdot (\cos \theta_2 + 1)^2} - 1}} \cdot u(\gamma_{lv})\right)^2 + \left(\frac{4 \cdot \gamma_{sv}^D \cdot \sin \theta_2}{\gamma_{lv} \cdot (\cos \theta_2 + 1)^3 \cdot \sqrt{\frac{4 \cdot \gamma_{sv}^D}{\gamma_{lv} \cdot (\cos \theta_2 + 1)^2} - 1}} \cdot u(\theta_2)\right)^2 + \left(\frac{2}{\gamma_{lv} \cdot (\cos \theta_2 + 1)^2 \cdot \sqrt{\frac{4 \cdot \gamma_{sv}^D}{\gamma_{lv} \cdot (\cos \theta_2 + 1)^2} - 1}} \cdot u(\gamma_{sv}^D)\right)^2} \quad 9.10$$

Für die Werte der y-Achse ergibt sich folgende Gleichung:

$$y = \frac{(\cos \theta_2 + 1) \cdot \sqrt{\gamma_{sv}^D}}{\cos \theta_1 + 1} \quad 9.11$$

Infolgedessen ergibt sich für die Unsicherheit  $u(y)$  Gleichung 9.12:

$$u(y) = \sqrt{\left(\frac{\partial y}{\partial \theta_1} \cdot u(\theta_1)\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial \theta_2} \cdot u(\theta_2)\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial \gamma_{sv}^D} \cdot u(\gamma_{sv}^D)\right)^2} \quad 9.12$$

Für die Unsicherheit  $u(y)$  gilt nach Formulierung der partiellen Ableitungen Gleichung 9.13:

$$u(y) = \sqrt{\left(\frac{\sqrt{\gamma_{sv}^D} \cdot (\cos \theta_2 + 1) \cdot \sin \theta_1}{(\cos \theta_1 + 1)^2} \cdot u(\theta_1)\right)^2 + \left(-\frac{\sqrt{\gamma_{sv}^D} \cdot \sin \theta_2}{\cos \theta_1 + 1} \cdot u(\theta_2)\right)^2 + \left(\frac{\cos \theta_2 + 1}{2 \cdot (\cos \theta_1 + 1) \cdot \sqrt{\gamma_{sv}^D}} \cdot u(\gamma_{sv}^D)\right)^2} \quad 9.13$$

Die Bestimmung der Regressionsgerade durch die Punkte  $x$  und  $y$  mit den berechneten Unsicherheiten  $u(x)$  und  $u(y)$  erfolgte mit OriginPro9.1. Die Fit-Funktion *Lineare Anpassung mit x-Fehler* wurde verwendet. Die lineare Anpassung bindet sowohl die Unsicherheiten in  $x$ -, als auch in  $y$ -Richtung ein. Die Fehlerquadrate werden in beide Richtungen minimiert. Die Berechnungsmethode ist auf *Fasano* und *Vio* zurückzuführen [128].

Der Wert der Steigung  $\hat{m}$  schätzt den polaren Anteil der Oberflächenenergie  $\hat{\gamma}_{sv}^P$  mit der Unsicherheit  $u(\hat{\gamma}_{sv}^P)$ . Der Wert des  $y$ -Achsenabschnitts  $\hat{y}_0$  schätzt den dispersen Anteil der Oberflächenenergie  $\hat{\gamma}_{sv}^D$  mit der Unsicherheit  $u(\hat{\gamma}_{sv}^D)$ .

## 9.2 Verwendete Auswertemethoden der Autoren zur Bestimmung der Oberflächenenergien unterschiedlicher Substrate

Tabelle 9.1: Dargestellt sind die Auswertemethoden und teilweise die verwendeten Flüssigkeiten der Autoren zur Bestimmung der Oberflächenenergien der Substrate PTFE, ETFE, PDMS und Paraffin aus Abbildung 2.11. Beim Verweis Testflüssigkeiten wurden entweder keine Lösungen angegeben oder auf weitere Publikationen verwiesen. In den meisten Fällen wurden die Werte der Oberflächenspannungen nicht vom Autor selbst bestimmt, sondern die Werte aus Referenzquellen verwendet.

Autor	Auswertemethode	Flüssigkeit
<b>PTFE</b>		
Owens	Owens-Wendt	Wasser, Diiodmethan
Kaelble	Owens-Wendt	Wasser, Glycerin, Formamid, Diiodmethan, a-Br-Naphtalin, Polyglycol, Hexadecan, Ethanol, Heptan
Janczuk	Fowkes	Testflüssigkeiten
Grundke	Washburn-Gleichung	Testflüssigkeiten
Schoff	Owens-Wendt	Testflüssigkeiten
Ming Jin	Owens-Wendt	Testflüssigkeiten
<b>ETFE</b>		
Becker	Neumann	Wasser, Glycerin,
Lee	Good-Girifalco-Fowkes	Testflüssigkeiten
Vasko	Owens-Wendt	Testflüssigkeiten
Lee	Lifshitz-van der Waals	Wasser, Glycerin, Diiodmethan
<b>PDMS</b>		
Lee	Kritische Oberflächenenergie	Keine Angaben
Heslot		
Owen	Owens-Wendt	Wasser, Diiodmethan
Ming Jin	Owens-Wendt	Testflüssigkeiten
<b>Paraffin</b>		
Fowkes	Fowkes	Testflüssigkeiten
Phillips	Fowkes	Wasser, n-Alkan
Owens	Owens-Wendt	Wasser, Diiodmethan
Janczuk	Good-Girifalco-Fowkes	Testflüssigkeiten
Janczuk	Oss-Good	Testflüssigkeiten

### 9.3 Modifikation der Messmethoden

#### Blasendrucktensiometrie

Während der Blaserzeugung an der Kapillarspitze bildete sich in Nafion-Lösungen Schaum. Dieser Schaum ist sehr stabil und behindert die Messung, da sich der Schaum wie eine Säule nach oben schiebt und das Messgerät verunreinigt. Aus diesem Grund wurde in Absprache mit dem Gerätehersteller (Krüss GmbH) bisher der Schaum abgesaugt. In Abbildung 9.1 ist die Oberflächenspannung als Funktion des Oberflächenalters dargestellt. Der schwarze Kurvenverlauf (Start bei 10 ms) zeigt das Verhalten der Oberflächenspannung einer Nafion-Lösung bei unterschiedlichem Oberflächenalter. Der Kurvenverlauf ermöglicht einen großen Interpretationsspielraum über das Verhalten von Nafion an der Oberfläche. Mögliche Veränderungen der Diffusionsgeschwindigkeiten ab einem Oberflächenalter von 200 ms und 10000 ms sind beobachtbar, die mit strukturellen Veränderungen in Verbindung stehen können. Jedoch zeigen Messungen, die bei einem höheren Oberflächenalter starten einen anderen Kurvenverlauf (schwarze Kurve mit einem Messstart bei 500 ms). Das Absaugen des Schaums führt zur Änderung des Messergebnisses und ist zudem reproduzierbar, wenn bei unterschiedlichen Oberflächenaltern die Messung gestartet wird. Infolgedessen ist die Interpretation des Kurvenverlaufs nicht möglich. Die Veränderung entstand durch die Variation des Lösungsfüllstandes und die damit einhergehende Veränderung des hydrostatischen Drucks.

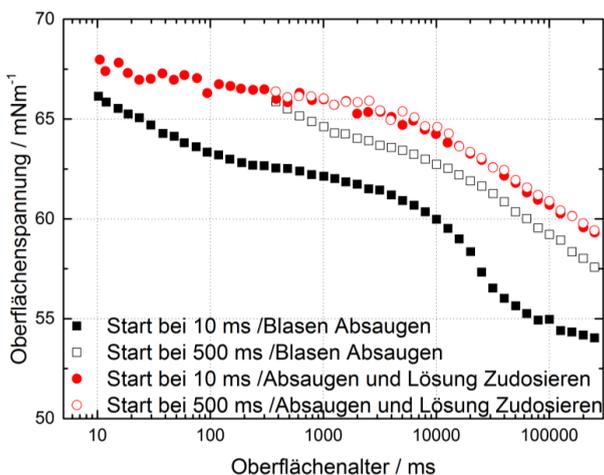


Abbildung 9.1: Dargestellt ist die Oberflächenspannung als Funktion des Oberflächenalters. Gezeigt ist der Einfluss des Absaugens und des Zudosierens der Flüssigkeit auf die Oberflächenspannung am Beispiel Wasser/1-Propanol/Nafion.

Die Berechnung des Messfehlers ( $\epsilon$ ) bei der Bestimmung der Oberflächenspannung durch einen veränderten, hydrostatischen Druck durch Variation des Flüssigkeit-Füllstands wird wie folgt berechnet:

$$e(\gamma_{lv}) = -\frac{\Delta p \cdot g \cdot r}{2} e(z) \quad 9.14$$

Für eine Wassermessung führt eine Veränderung der Füllhöhe von 3 mm zu einem Messfehler der Oberflächenspannung von  $3 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ . Je mehr Schaum abgesaugt wurde, desto mehr sank der Füllstand. Dies hat einen inkonstanten hydrostatischen Druck zufolge. Das bedeutet, der Fehler von  $z$  nimmt im Verlauf der Messzeit zu. Die Fehler der Oberflächenspannung nehmen bei größerem Oberflächenalter zu. Es handelt sich nicht um einen linearen Verlauf, der mit einem Korrekturfaktor berechnet werden könnte. Der Fehler des Kurvenverlaufs der Oberflächenspannung bei verschiedenen Blasenaltern wird größer. Die Dynamik des Polymers an der Oberfläche wird nicht richtig beschrieben.

Durch Messstarts bei verschiedenen Blasenaltern wurde überprüft, ob keine Veränderung des Messergebnisses durch das Zudosieren und Absaugen während der Messung auftrat (Abbildung 9.1, rote Messkurven). Durch Wiederholungsmessungen wurde bestätigt, dass keine Veränderung messbar war. Dieser Messaufbau wurde als Grundlage für die Messungen, die in Kapitel 5.3.1, Abbildung 5.20 gezeigt sind, verwendet.

### Liegender und hängender Tropfen

In der Kontaktwinkelbestimmung am liegenden Tropfen und der Oberflächenspannungsbestimmung am hängenden Tropfen schränken Verdunstungseffekte die Messzeit erheblich ein. Durch die Verdunstung werden die Oberflächenspannung und der Kontaktwinkel verändert und folglich verfälscht. Besonders in Mehrkomponenten-Systemen ist die Verdunstung eine Herausforderung. Hierbei ist die Verdunstung oftmals nicht gleichmäßig, stattdessen wird die Konzentration der Gemische beeinträchtigt. Um diesen Effekt zu verhindern, wurde in einer geschlossenen Atmosphäre gemessen. Dazu wurde innerhalb der Arbeitsgruppe eine Kammer konstruiert, die es ermöglicht in einer gesättigten Atmosphäre zu messen. In Abbildung 9.2 sind die Messergebnisse eines Lösungsmittelgemischs (Wasser/Alkohol) (links) dargestellt, gemessen mit und ohne Kammer (rechts).

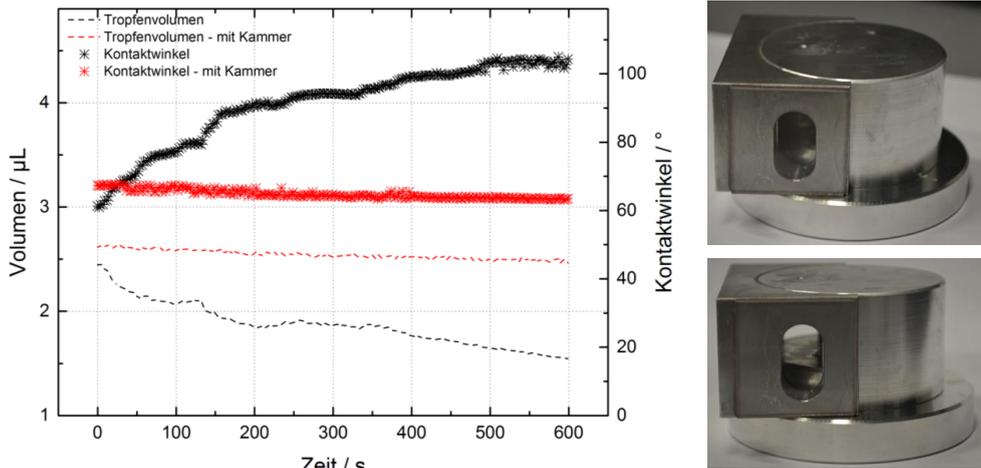


Abbildung 9.2: Links, Messung des Tropfenvolumens und des Kontaktwinkels ohne Kammer (schwarz) und mit Kammer (rot) als Funktion der Zeit. Zu beobachten ist der Verdunstungseffekt des liegenden Tropfens am DSA30. Rechts, fotografische Abbildung der Kammer zur Vermeidung von Verdunstungseffekten. Durch die runde Form ist es möglich, die Tropfen in den Messbereich (Sichtfeld) zu drehen beziehungsweise für eine weitere Messung wieder aus dem Messbereich zu drehen. Dadurch ist eine optimale Anzahl von Messungen auf kleinstem Raum möglich. Der Anstieg des Kontaktwinkels und die Reduzierung des Volumens sind bei der Messung ohne Kammer sehr deutlich zu erkennen. Innerhalb von zehn Minuten steigt der Kontaktwinkel von 61 $^\circ$  auf 104 $^\circ$  an und entspricht einer Zunahme von 70 %. Das Volumen sinkt von 2,4  $\mu\text{L}$  auf 1,5  $\mu\text{L}$  und entspricht einer Abnahme von 38 %. Die Messergebnisse in der angefertigten Kammer zeigen sowohl beim Verhalten des Kontaktwinkels als auch beim Verhalten des Volumens weitaus bessere Resultate. Der Kontaktwinkel nimmt in einer Dauer von zehn Minuten von 67 $^\circ$  auf 63 $^\circ$  und somit um 6% ab; das Volumen sinkt um 4 % von 2,6  $\mu\text{L}$  auf 2,5  $\mu\text{L}$ . Da reine Kontaktwinkelmessungen in der Regel allerdings nicht länger als zwei Minuten andauern und der Kontaktwinkel innerhalb dieser Zeitspanne lediglich eine Veränderung von 1,5% und das Volumen eine Veränderung von 2% zeigt, ist die Veränderung vernachlässigbar. Die Oberflächenspannungsbestimmungen am hängenden Tropfen mittels Kammer zeigten gleiche Ergebnisse. Aus diesem Grund erfolgten die Experimente am Tropfenkonturanalysator (DSA30) mit den Lösungsmittelgemischen in der gefertigten Kammer.

### Wilhelmy-Platten-Methode

Bei der Bestimmung der Oberflächenspannung nach der Wilhelmy-Platten-Methode ist es möglich, statt einer Platte auch einen Stab zu verwenden. Zudem können auch die Gefäßgrößen variiert werden. Somit ist es möglich, die Messungen auch an sehr geringen Volumina durchzuführen. Hierfür wurde ein konusförmiges Gefäß selbst konstruiert, um ein möglichst kleines Volumen von 1-2 mL zu erzielen. Im Vergleich, die zylindrischen Standartgefäße fassen

ein Volumen von 40-100 mL. Die Form eines konusförmigen Gefäßes wurde gewählt, damit Randeﬀekte vermieden werden; Randeﬀekte treten auf, wenn der Abstand zwischen Messmedium (Platte/Stab/Ring) und Gefäßrand zu gering ist. Bei einem zu geringen Abstand zum Gefäßrand wird die Messung durch das Hochziehen der Flüssigkeit am Gefäßrand mitbeeinflusst und der Messwert verfälscht.

Tabelle 9.2: Aufgeführt sind die unterschiedlichen Gefäßgrößen, die für die Wilhelmy-Platten-Methode verwendet wurden.

Gefäß	SV20	SV10	Becherglas	Konus
Durchmesser / cm	7	5	2,5	Oben: 2,5 Unten: 0,4
Volumen / mL	100	40	5	1-2

Um Randeﬀekte der Gefäße auszuschließen, wurden Vergleichsmessungen, sowohl mit der Platin-Platte als auch mit dem Platin-Stab in verschiedenen Gefäßen durchgeführt. Messungen mithilfe der Platin-Platte waren nur in den SV20 (100 mL) und SV10 (40 mL) Gefäßen möglich. In allen kleineren Gefäßen traten starke Randeﬀekte auf, die die Messung deutlich beeinflussten. In der folgenden Abbildung sind die Messergebnisse des Platin-Stabs in verschiedenen Gefäßen gezeigt.

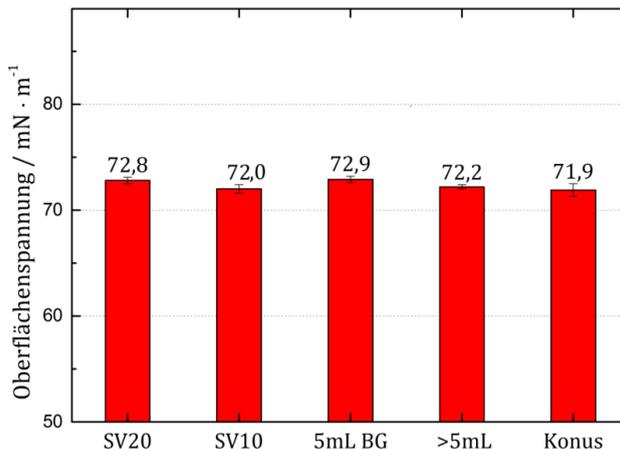


Abbildung 9.3: Oberflächenspannungsmessungen von Wasser in verschiedenen Gefäßen mit dem Platin-Stab.

Es zeigt sich, dass die Streuung der Oberflächenspannung von Wasser im Rahmen der Messunsicherheiten zwischen den verschiedenen Gefäßen liegt. Über alle Messungen aus Abbildung 9.3 verteilt, wird eine Oberflächenspannung von Wasser von  $72,4 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$  mit einer Unsicherheit von  $\pm 0,9 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$  gemessen. Anhand dieses Ergebnisses wurde für weitere Messungen unter anderem das selbst konstruierte konusförmige Gefäß verwendet. Dieses Gefäß ermöglichte es, selbst bei geringen Volumina, die Wilhelmy-Methode zu benutzen. Dadurch

wurde das Ziel erreicht, ein Gefäß zu konstruieren, bei dem nur kleine Volumina von Nafion-Lösung nötig sind, um die Kosten der verwendeten Lösungen durch kleine Volumina zu minimieren.

#### 9.4 Neutronenstreuung

Zur Analyse der Nafion-Lösung an hydrophoben Phasengrenzen wurden Neutronen-Messungen am magnetischen Reflektometer mit hohem Einfallswinkel (MARIA, engl. *Magnetic reflectometer with high incidence angle*) in Garching durchgeführt [129]. Dazu wurde ein Silizium-Wafer mit einer dünnen PTFE-Schicht beschichtet. Der Silizium-Wafer wurde für 1-3 Tage in eine Lösung von 1H,1H,2H,2H-Perfluoroteradecyltrichlorosilan in trockenem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit einer Konzentration von  $1,58 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  gelegt. Das  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde vorab über  $\text{CaH}_2$  getrocknet und abdestilliert. Nach Herausnahme des Wafers wurde die Oberfläche mit trockenem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen (ebenfalls in der Glovebox) und anschließend an Luft mit Aceton und deionisiertem Wasser gespült. Zusätzliche Reinigungsschritte erfolgten mit einem Wasser/ $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%)/ $\text{NH}_3$  (konzentriert) 5:1:1-Gemisch bei  $75^\circ\text{C}$  für eine Stunde und mit einem Wasser/ $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%)/ $\text{HCl}$  (konzentriert) 6:1:1-Gemisch bei  $25^\circ\text{C}$  für zwei Stunden. Die anschließende Spülung erfolgte mit deionisiertem Wasser.

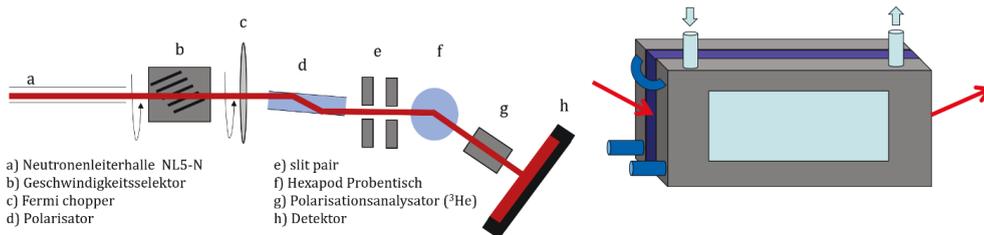


Abbildung 9.4: Schematischer Aufbau der MARIA-Messung (links) [129], Schematische Messzelle (rechts).

Der PTFE beschichtete Siliziumwafer wurde in eine Messzelle eingebaut, wie schematisch in Abbildung 9.4 (rechts) dargestellt. Die Zelle wurde mit Aceton und anschließend mit dem Lösungsmittelgemisch gespült. Die Messung erfolgte gemäß Abbildung 9.4 (links). Durch die Reflexion von polarisierten Neutronen ist es möglich, die Dichte und die Richtung des Magnetisierungsvektors der einzelnen Schichten zu bestimmen. Der Strahl wird durch eine Polarisationsführung polarisiert und durch eine Weitwinkel- $^3\text{He}$ -Zelle analysiert.

Mithilfe dieser Methode wird angestrebt, die Moleküle an der Phasengrenze (flüssig/fest) zu untersuchen; spezifischer sollen Aussagen über die Moleküle an der Phasengrenze getroffen werden. Eine molekulare Auflösung der Phasengrenze ist wünschenswert. Die Datenauswertung erfolgte mithilfe der *Parratt*-Software.

Für die Neutronenmessungen wurde das Lösungsmittel 2-Methyl-2-Propanol (TBA) statt TPA verwendet, da ein deuterierter Alkohol benötigt wurde. Aus handelstechnischen und preislichen Gründen bot sich TBA besser an, weswegen mit diesem Alkohol gearbeitet wurde. Kleinere Voruntersuchungen zeigten, dass die Eigenschaften (Oberflächenspannungs- und Haftungsverhalten) der Nafion-Lösung mit TBA den Eigenschaften der TPA/Nafion-Lösungen entsprachen.

Mithilfe der Neutronenstreuung wurde die Phasengrenze zwischen der  $D_2O$ /Nafion/TBA-Lösung und einer PTFE-Grenzfläche untersucht. Kleinere Voruntersuchungen zeigten, dass die Eigenschaften der Nafion-Lösung mit TBA den Eigenschaften der Wasser/TPA/Nafion-Lösungen entsprachen. Zum einen ähneln sich die Oberflächenspannungen, zum anderen waren selbige Benetzungs- und Entnetzungseigenschaften zu beobachten. Aus diesem Grund wird davon ausgegangen, dass das Verhalten an der Phasengrenze sowie die Wechselwirkungen zwischen dem Alkohol und Nafion nahezu identisch sind.

Idealerweise wird auf beiden verwendeten Siliziumplatten eine Monoschicht der PTFE-Moleküle erwartet, um eine detaillierte Auswertung der Phasengrenze zu erzielen. Die Ergebnisse zeigten jedoch, dass die Bedeckung zum einen dicker und zum anderen in Bezug auf die Dicke unregelmäßig war. Darüber hinaus zeigten die Messdaten auf den Siliziumplatten unterschiedliche Ergebnisse. Somit sind beide Platten unterschiedlich unregelmäßig beschichtet. Dies ist auch bei Betrachtung der Anpassungsparameter ersichtlich (Tabelle 9.3). Der beschichtete Siliziumwafer wird mit fünf verschiedenen Schichten beschrieben. Dieses Resultat erschwert die Auswertung der Messdaten in Bezug auf die Phasengrenzencharakterisierung. Die Versuchsreihe  $D_2O$ /TBA zeigt mit zunehmendem Alkoholanteil eine Zunahme der TBA-Absorption auf dem beschichteten Wafer. Gleiches ist bei der Messreihe  $D_2O$ /TBA/Nafion zu beobachten, wobei bei einem Alkoholmassenanteil von 10,2 % ein Korrelationspeak auftrat.

In Abbildung 9.5 ist das Ergebnis nach dem Anpassungsprozess der  $D_2O$ /TBA/Nafion-Reihe des am besten beschichteten Si-Wafers dargestellt.

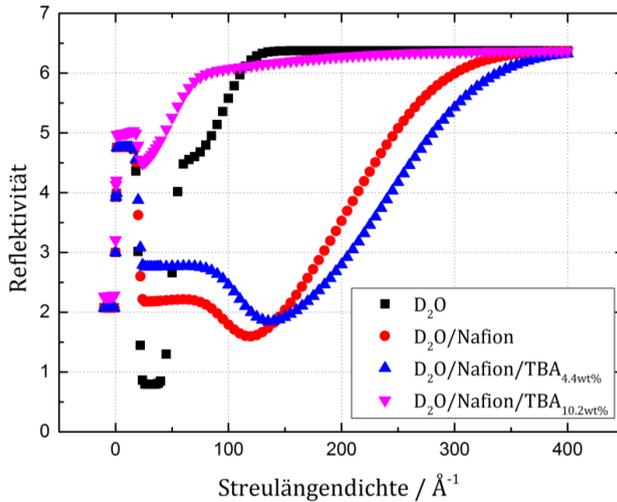


Abbildung 9.5: Neutronenreflektometrie der D<sub>2</sub>O/Nafion/TBA -Messreihe auf einem PTFE beschichteten Silizium-Wafer am Messgerät MARIA.

Die Auswertung der Reflektivitätssignale mithilfe der *Parratt*-Software zeigt im Streulängendichtenbereich von  $-10 \text{ \AA}^{-1}$  bis  $20 \text{ \AA}^{-1}$  verschiedene Lagen des beschichteten Siliziumwafer. Der Bereich zwischen  $20 \text{ \AA}^{-1}$  und  $50 \text{ \AA}^{-1}$  spiegelt die Verunreinigung auf dem Wafer wider. Mit Zunahme des Alkoholgehaltes nimmt die Reflektivität deutlich zu, der Alkohol reinigt die Oberfläche. Dies ist eine wichtige Information für zukünftige Messungen mithilfe der Neutronenreflektometrie. Denn anstatt mit Aceton wäre es erstrebenswert die Oberfläche zuvor mit TBA zu spülen; hierbei ist eine deutliche Signalverbesserung zu erkennen. Anscheinend befand sich auf der beschichteten Siliziumplatte eine Verunreinigung, die durch die Spülvorgänge und Messungen mit der Versuchsreihe minimiert wurden. Allerdings sind die Alkoholanteile in der Messreihe maximal 10,2 wt%. Eine Reinigung mit der reinen TBA-Lösung wird schnellere und positive Reinigungseffekte aufweisen. Erst die Streulängendichte größer  $80 \text{ \AA}^{-1}$  kann dem Nafion zugeordnet werden, was darauf schließen ließe, dass Nafion nicht unmittelbar an der Oberfläche wäre. Dieses Resultat muss kritisch betrachtet werden, da die Oberfläche weder homogen beschichtet wurde, noch vollkommen sauber war. Durch die Verunreinigung an der Oberfläche können vollkommen andere Oberflächenverhältnisse herrschen, die selbstverständlich das Adhäsionsverhalten verändern. Die Methode als solche ist für zukünftige Betrachtungen der Phasengrenze zwischen Nafion-Lösung und Substrat ein wichtiges und interessantes Werkzeug, was weiter ausgebaut werden sollte.

In Tabelle 9.3 sind die Parameter der Ausgleichsrechnung für die Auswertung der Neutronenmessungen dargestellt.

Tabelle 9.3: Parameter der Ausgleichsrechnung der Neutronenmessung auf dem beschichteten Silizium-Wafer.

Probe	Schicht	Name	SLD / $10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	Dicke / $\text{\AA}$	Sigma / $\text{\AA}$
D <sub>2</sub> O	0	Si	2,07	$\infty$	-
	1	SiO <sub>2</sub>	3,92	1,0	0,10
	2	PTFE	4,76	19,3	2,50
	3	PTFE2(bulk1)	0,79	29,7	6,40
	4	PTFE3(bulk2)	4,50	46,8	23,59
	5	D <sub>2</sub> O	6,37	$\infty$	-
D <sub>2</sub> O/Nafion	0	Si	2,07	$\infty$	-
	1	SiO <sub>2</sub>	3,92	1,0	0,10
	2	PTFE	4,76	19,3	2,50
	3	PTFE2(bulk1)	2,16	78,1	25,33
	4	PTFE3(bulk2)	0,90	104,9	92,28
	5	D <sub>2</sub> O	6,37	$\infty$	-
D <sub>2</sub> O/Nafion/TBA <sub>4,4wt%</sub>	0	Si	2,07	$\infty$	-
	1	SiO <sub>2</sub>	3,92	1,0	0,10
	2	PTFE	4,76	19,3	2,50
	3	PTFE2(bulk1)	2,75	89,2	25,27
	4	PTFE3(bulk2)	1,46	131,5	95,80
	5	D <sub>2</sub> O	6,37	$\infty$	-
D <sub>2</sub> O/Nafion/TBA <sub>10,2wt%</sub>	0	Si	2,07	$\infty$	-
	1	SiO <sub>2</sub>	3,92	1,0	0,10
	2	PTFE	4,76	19,3	2,50
	3	PTFE2(bulk1)	4,11	28,0	23,07
	4	PTFE3(bulk2)	5,61	20,1	162,63
	5	D <sub>2</sub> O	6,37	$\infty$	-



Band / Volume 421

**Mechanismen des Hochtemperaturrisswachstums  
in einem ferritischen Stahl an Luft und in Wasserdampf**

T. Fischer (2018), VIII, 216 pp

ISBN: 978-3-95806-326-6

Band / Volume 422

**Selbsteilende plasmagespritzte  $Mn_{1,0}Co_{1,9}Fe_{0,1}O_4$ -Schutzschichten  
in Festoxidbrennstoffzellen**

N. Grünwald (2018), x, 140 pp

ISBN: 978-3-95806-327-3

Band / Volume 423

**Sonochemical Synthesis of Silicon Hydride Polymers  
and Silicon Nanoparticles from Liquid Silanes**

A. P. Cádiz Bedini (2018), viii, 132, XVIII pp

ISBN: 978-3-95806-329-7

Band / Volume 424

**Synthesis and Stability Assessment of Uranium Microparticles:  
Providing Reference Materials for Nuclear Verification Purposes**

R. Middendorp (2018), X, 145 pp

ISBN: 978-3-95806-330-3

Band / Volume 425

**Herstellung und Charakterisierung von Lithiumlanthanzirkonat-  
Funktionsschichten für Lithium-Festkörperbatterien**

T. Reppert (2018), vii, 187 pp

ISBN: 978-3-95806-331-0

Band / Volume 426

**Proton Conduction and Gas Permeation through Polymer Electrolyte  
Membranes during Water Electrolysis**

M. Schalenbach (2018), VI, 212 pp

ISBN: 978-3-95806-333-4

Band / Volume 427

**Improved characterization of root zone soil moisture by assimilating  
groundwater level and surface soil moisture data in an integrated  
terrestrial system model**

H. Zhang (2018), x, 125 pp

ISBN: 978-3-95806-335-8

Band / Volume 428

**Manipulation of magnetism in iron oxide nanoparticle / BaTiO<sub>3</sub> composites and low-dimensional iron oxide nanoparticle arrays**

L. Wang (2018), VI, 151 pp

ISBN: 978-3-95806-338-9

Band wurde nicht veröffentlicht. Erscheint als Schlüsseltechnologieband 180

Band / Volume 429

**Characterization of spatial-temporal varying riverbed hydraulic conductivity and its role on the estimation of river-aquifer exchange fluxes with data assimilation**

Q. Tang (2018), xv, 117 pp

ISBN: 978-3-95806-339-6

Band / Volume 430

**Der Einfluss von Wasserdampf auf den Sauerstofftransport in keramischen Hochtemperaturmembranen**

F. Thaler (2018), ii, 93, XXXI pp

ISBN: 978-3-95806-340-2

Band / Volume 431

**Analysis & modeling of metastable photovoltaic technologies: towards dynamic photovoltaic performance models**

M. Görig (2018), 246 pp

ISBN: 978-3-95806-342-6

Band / Volume 432

**Laser Treatment of Silicon Thin-Films for Photovoltaic Applications**

C. Maurer (2018), vii, 165 pp

ISBN: 978-3-95806-347-1

Band / Volume 433

**Mentalitäten und Verhaltensmuster im Kontext der Energiewende in NRW**

K. Schürmann & D. Schumann (Hrsg.) (2018), 236 pp

ISBN: 978-3-95806-349-5

Band / Volume 434

**Adhäsionsverhalten von wässrigen Nafion-Lösungen an dispersen Phasengrenzen**

A. Schulz (2018), xii, 129 pp

ISBN: 978-3-95806-354-9



Energie & Umwelt / Energy & Environment  
Band / Volume 434  
ISBN 978-3-95806-354-9

Mitglied der Helmholtz-Gemeinschaft

