

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Abkürzungen	V
Symbolverzeichnis	VII
1 Einleitung	1
1.1 Motivation und Problemstellung	1
1.2 Zielsetzung	5
1.3 Forschungsleitende Fragestellungen	6
1.4 Struktur der Arbeit	6
2 Grundlagen	7
2.1 PEMFC	7
2.1.1 Einordnung des Problems der Lebensdauer der PEMFC	7
2.1.2 Funktionsweise und Aufbau der PEMFC	10
2.1.3 Herstellverfahren der CCM	12
2.1.4 Charakterisierung der PEM	14
2.1.5 Pinholes und Degradationsmechanismen der PEM	17
2.2 Selbstheilungsmechanismen in Polymeren	22
2.2.1 Einleitung und Definition	22
2.2.2 Funktionsweise und Kategorisierung	23
2.3 Biotechnologische Grundlagen	27
2.3.1 Enzyme	27
2.3.2 Immobilisierung von Enzymen	33
2.3.3 Füllstoffherstellung per enzymatischer Polymerisation	38
2.3.4 Theorie der analytischen Methoden	45
3 Stand der Forschung	51
3.1 Anforderungen an den Lösungsansatz	51

3.2 Strategien zur Schadensbegrenzung der PEM	52
3.3 Ansätze zu Selbstheilungsmechanismen in Polymeren	54
3.4 Ansätze zu Selbstheilungsmechanismen in PEM	56
3.5 Übersicht Lösungsoptionen und Forschungsdefizit	58
4 Enzymatischer Selbstheilungsmechanismus für PEM	61
4.1 Konzeptausgestaltung	63
4.2 Gegenüberstellung des Konzeptes zu alternativen Konzepten	71
4.3 Experimentelle Zielstellungen	73
5 Experimentelle Ergebnisse der Phase I und Diskussion	75
5.1 Untersuchung der Enzymaktivität und -stabilität bei Betriebsbedingungen der PEMFC	76
5.1.1 Etablierung Methodik und Analytik	76
5.1.2 Einflüsse der PEMFC auf die Enzymaktivität und -Stabilität	81
5.1.3 Fazit	86
5.2 Untersuchung zweier Methoden zur Enzymimmobilisierung an Nafion™	88
5.2.1 Übertragbarkeit der Immobilisierungsmethode von PP an Nafion™	88
5.2.2 Immobilisierung über fluorophile Wechselwirkungen	88
5.2.3 Immobilisierung über selektive Peptidlinker	94
5.2.4 Fazit	98
5.3 Untersuchungen zur Füllstoffsynthese durch Enzyme	100
5.3.1 Charakterisierung von Lösungsmittelinteraktionen der Nafion™ Membran	101
5.3.2 Synthese eines fluorierten Carbonatmonomers	103
5.3.3 Polymerisation eines fluorierten Carbonats mit N435	104
5.3.4 Polymerisation eines fluorierten Carbonats mittels immobilisierter CRL an Nafion™ Membranen	114

5.3.5 Fazit	119
5.4 Methodenentwicklung zur Analyse des Selbstheilungseffektes	121
5.4.1 Methode zur Herstellung und Analyse künstlicher Pinholes	121
5.4.2 Aufbau zur Bestimmung der Dichtigkeit von Nafion™ Membranen	122
5.4.3 Fazit	125
6 Kritische Würdigung und Ausblick	126
6.1 Kritische Würdigung	126
6.2 Ausblick	130
7 Zusammenfassung	134
Liste der eigenen Veröffentlichungen	I
Literaturverzeichnis	III
Abbildungsverzeichnis	XXXIX
Tabellenverzeichnis	XLV
Anhang	XLVI
A. Materialien	XLVII
A.1 Verwendete Chemikalien, Gase und Enzyme	XLVII
A.2 Verwendete Geräte	XLVIII
A.3 Verwendete Verbrauchsmaterialien	L
A.4 Pufferlösungen	L
A.5 Enzymlösungen	LI
A.6 <i>para</i> -Nitrophenol-Acetat-Lösung	LI
A.7 F-Rhodamin-Linker Lösung	LII
A.8 Kurzkettige Fluor-Tag Lösungen	LII
B. Experimentelle Methoden	LIII
B.1 Herstellung verschiedener verwendeter Membrandurchmesser	LIII
B.2 Immobilisierung von Lipasen an Polypropylen	LIII
B.3 Optimierung und Charakterisierung der Enzymimmobilisierung an PP	LIV

B.4 Einfluss der Herstellungs- und Betriebsbedingungen auf Immobilisate	LV
B.5 Funktionalisierung der Nafion™ Membran mittels F-Rhodamin-Linker	LVI
B.6 Bestimmung der Affinität der F-Rhodamin-Linker zur Nafion™ Membran	LVI
B.7 Funktionalisierung der Nafion™ Membran mittels kurzkettiger Fluor-Tags	LVI
B.8 Enzymanbindung per Carbodiimid	LVII
B.9 Optimierung und Charakterisierung der Enzymimmobilisate an Nafion™ mittels kurzkettiger Fluor-Tags	LVIII
B.10 Immobilisierung der CRL an Nafion™ Membranen für Polymerisationsversuche	LVIII
B.11 Lösungsmittel-Interaktion mit Nafion™ Membran	LIX
B.12 Substratsynthese: 5,5,6,6-Tetrafluoro-1,3-dioxepan-2-on	LIX
B.13 Enzymatische Polymerisation von 5,5,6,6-Tetrafluoro-1,3-dioxepan-2-on mit N435	LX
B.14 Chemische Polymerisation von 5,5,6,6-Tetrafluoro-1,3-dioxepan-2-on	LX
B.15 Enzymatische Polymerisation von 5,5,6,6-Tetrafluoro-1,3-dioxepan-2-on mit immobilisierter CRL auf Nafion™	LXI
B.16 Herstellung künstlicher Pinholes	LXI
B.17 Aufbau zur Bestimmung der Dichtigkeit von Nafion™ Membranen	LXII
C. Messungen & Analytische Methoden	LXV
C.1 Quantifizierung der Enzymaktivität per <i>p</i> -NPA Assay	LXV
C.2 Fluoreszenzmikroskopie	LXV
C.3 NMR-Spektroskopie	LXV
C.4 Größenausschlusschromatographie (SEC)	LXVI
C.5 Differenzkalorimetrie (DSC) und Thermogravimetrische Analyse (TGA)	LXVI
C.6 Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS)	LXVII
D. Weitere Ergebnisse	LXVIII
E. Auszeichnungen des Projektes BioHealing	LXX