

Phosphoniertes Hexaphenylbenzol – ein kristalliner Protonenleiter**

Lucía Jiménez-García, Anke Kaltbeitzel, Wojciech Pisula, Jochen S. Gutmann, Markus Klapper* und Klaus Müllen*

Wegen ihrer Bedeutung in biologischen und chemischen Prozessen wurde die Protonenleitfähigkeit in der Vergangenheit intensiv erforscht.^[1] In Brennstoffzellen wird elektrische Energie mit hoher Effizienz und geringer Umweltbelastung bereitgestellt. Die Leistungsfähigkeit von Brennstoffzellen könnte durch Protonenaustauschmembranen erhöht werden, die eine hohe und gleichbleibende Protonenleitfähigkeit gewährleisten. Nach Vorgaben des amerikanischen Energieministeriums sollte eine Membran für Anwendungen in Kraftfahrzeugen eine Leitfähigkeit von etwa $1 \times 10^{-1} \text{ Scm}^{-1}$ bei 120 °C und 50 % relativer Feuchtigkeit (RH) aufweisen.^[2] Aktuelle Polymerelektrolyte beruhen auf sulfonsäurehaltigen perfluorierten Polymeren wie Nafion. Diese zeigen eine hohe, jedoch temperaturabhängige Protonenleitfähigkeit, da der Transport von Protonen hier durch einen Mechanismus bestimmt ist, der auf der Diffusion protonentragernder Moleküle beruht.^[3] Aufgrund ihres amphoteren Charakters wurden auch Phosphonsäuren als alternative Trägermoleküle in intrinsisch leitfähigen Membranmaterialien vorgeschlagen.^[4] Es konnte gezeigt werden, dass eine hohe Konzentration dieser zur Aggregation neigenden Säuregruppen eine hohe intrinsische Protonenleitfähigkeit bewirkt.^[4b] Anorganische kristalline Verbindungen (saure Protonenleiter) wurden ebenfalls als Alternative zu Polymeren diskutiert.^[5] Trotz der hohen Leitfähigkeiten von 10^{-2} – 10^{-3} Scm^{-1} (Grotthuß-Mechanismus) weisen diese Verbindungen einige Nachteile auf, zum Beispiel eine geringe mechanische Stabilität, Wasserlöslichkeit und hohe Einsatztemperaturen.^[6]

Während die aktuelle Forschung insbesondere auf eine Erhöhung der Mobilität der protonenleitenden Gruppen ausgerichtet ist, was beispielsweise durch den Einsatz von Abstandhaltern oder die Beimischung niedermolekularer Zusätze erreicht werden kann,^[7] haben wir einen anderen Ansatz verfolgt, bei dem die Selbstorganisation von Molekülen zu einer Erhöhung der Protonenmobilität führen soll.

Kristalline Verbindungen aus kleinen organischen Molekülen werden als Alternative zu etablierten Polymerelektrolyten und anorganischen kristallinen Verbindungen für den Einsatz als Membranmaterial in Brennstoffzellen vorgestellt. Während anorganische kristalline Verbindungen ausführlich erforscht wurden, ist nur wenig über organische kristalline Verbindungen bekannt.^[8] Die Kristallstrukturen von Hexaphenylbenzol (HPB) und seinen Derivaten sind seit langem bekannt.^[9] In jüngerer Vergangenheit wurden darüber hinaus kristallographische Untersuchungen an Säurederivaten ausgeführt.^[10] Dabei wurde entdeckt, dass fast alle dieser Verbindungen eine Vielzahl von Wasserstoffbrücken in der Molekülebene aufweisen und weitere dieser Kontakte zwischen benachbarten Schichten auftreten, sodass kolumnare supramolekulare Strukturen entstehen.

Aufgrund der Eigenschaften von Phosphonsäuren und der supramolekularen Selbstorganisation von HPB-Derivaten wurden Phosphonsäuregruppen in die nichtplanare HPB-Struktur eingeführt. Hexakis(*p*-phosphonatophenyl)benzol (*p*-6PA-HPB) wurde nach einer dreistufigen Synthese erhalten (Schema 1).

Durch Pulver-Röntgendiffraktometrie bei unterschiedlichen Temperaturen und relativen Feuchtigkeiten konnte gezeigt werden, dass *p*-6PA-HPB kristallin ist und die Nahordnung im Kristall durch diese beiden Parameter nur geringfügig beeinflusst wird. Die beobachteten Veränderungen im Diffraktogramm können durch geringe lokale Packungsänderungen erklärt werden, die vermutlich durch das Verdampfen von Wasser auftreten (Abbildung 1).

Die zweidimensionale Weitwinkel-Röntgenstreuung (2D-WAXS) an extrudiertem *p*-6PA-HPB zeigt, dass eine kolumnare Struktur entsteht, in der die Moleküle mit einem Abstand von 0.6 nm aufeinander gestapelt sind. Die Säulen sind in den Fasern senkrecht zur Extrusionsrichtung ausge-

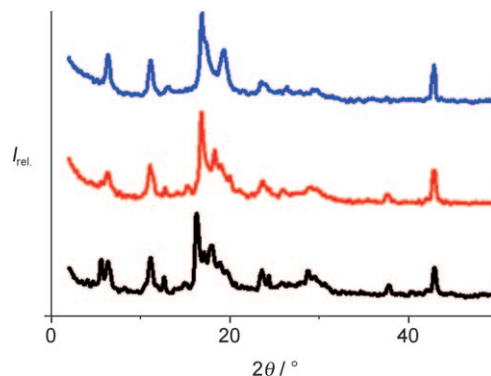


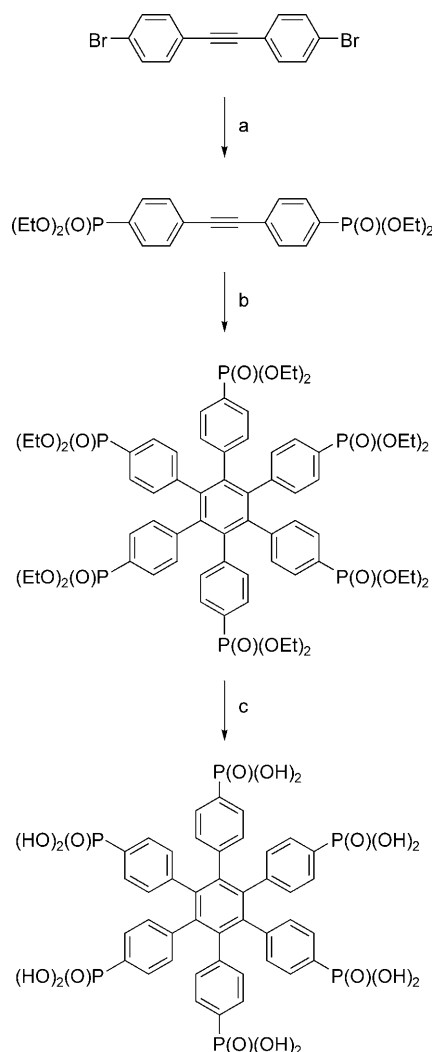
Abbildung 1. Pulverdiffraktogramm von *p*-6PA-HPB bei 33 % relativer Feuchtigkeit und RT (schwarz), 100 (rot) und 200 °C (blau).

[*] L. Jiménez-García, Dr. A. Kaltbeitzel, Dr. W. Pisula,^[*] Prof. Dr. J. S. Gutmann, Dr. M. Klapper, Prof. Dr. K. Müllen
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Ackermannweg 10, 55128 Mainz (Deutschland)
Fax: (+49) 6131-379-350
E-Mail: klapper@mpip-mainz.mpg.de
muellen@mpip-mainz.mpg.de

[*] Aktuelle Anschrift: Evonik Industries AG, Process Technology & Engineering, Process Technology-New Processes
Rodenbacher Chaussee 4, 63457 Hanau-Wolfgang (Deutschland)

[**] Wir danken M. G. Schwab für die Übersetzung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200902116> zu finden.



Schema 1. Synthese von *p*-6PA-HPB: a) HP(O)(OEt)_2 , $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, NEt_3 , Toluol, 60°C , 12 h; b) $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, Dioxan, Rückfluss, 12 h; c) 1. TMS-Br, CH_2Cl_2 , RT, 3 Tage, 2. MeOH, RT, 3 Tage. TMS = Trimethylsilyl.

richtet, und der Abstand zwischen einzelnen Säulen beträgt 1.4 nm (Abbildung 2). Dieses ungewöhnliche Verhalten wurde kürzlich zum ersten Mal für niedermolekulare diskontinuierliche Verbindungen beobachtet.^[11] Während der Extrusion

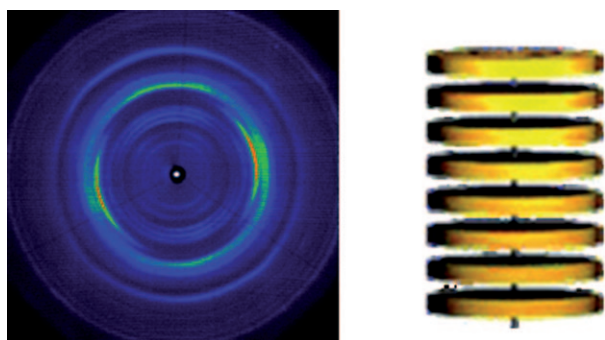


Abbildung 2. 2D-WAXS-Diffraktogramm und Darstellung einer Säule aus *p*-6PA-HPB-Molekülen (gelbe Scheiben).

ordnen sich die Moleküle wegen der Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Phosphonsäuregruppen zunächst in einem zweidimensionalen Netzwerk an, um in der Folge durch Bildung von Säulen eine dreidimensionale Struktur aufzubauen.

p-6PA-HPB zeigt das Verhalten eines hydratisierten Kristalls. Thermogravimetrische Analyse und Ionen-Massenspektrometrie lassen erkennen, dass erst weit oberhalb des Siedepunkts ein Anteil von 8 Gew.-% Wasser freigesetzt wird. Weiterhin zeigen Isothermen zur Wasseraufnahme und -abgabe eine schrittweise Hydratation bzw. Dehydratation sowie ein Hystereseverhalten, das typisch für Kristallhydrate ist (Abbildung 3).^[12] Interessanterweise liegt bei dem hier

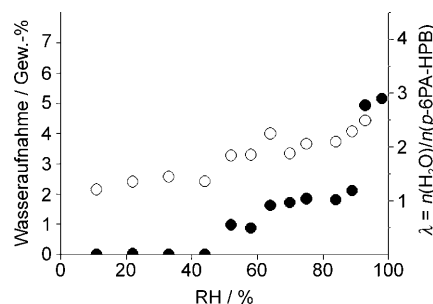


Abbildung 3. Isothermen der Wasseraufnahme (●) und Wasserabgabe (○) bei RT.

beschriebenen Kristall die Schrittweite im Bereich ganzzahliger Vielfacher an Wassermolekülen bezogen auf ein Molekül *p*-6PA-HPB. Die ausgeprägte Hysterese lässt darauf schließen, dass eine beträchtliche Menge an Wasser im kristallinen Material eingeschlossen wird.

Untersuchungen oberhalb von 100°C unter 1 bar Wasseratmosphäre zeigen hohe Werte für die Protonenleitfähigkeit, insbesondere im Vergleich zu anorganischen Verbindungen oder phosphonsäurehaltigen Polymeren.^[13] Obwohl die Protonenleitfähigkeit von *p*-6PA-HPB unterhalb derjenigen von sulfonierten Polysulfonen liegt, weist die Verbindung Vorteile auf, da ihre Protonenleitfähigkeit temperaturunabhängig ist. Im Unterschied zu Nafion 117^[15] und den zuvor beschriebenen Polymeren, weist das strukturell eher starre System eine Protonenleitfähigkeit von $3.2 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ auf, die bei Temperaturerhöhung nahezu konstant bleibt (Abbildung 4). Oberhalb von 160°C hat *p*-6PA-HPB eine höhere Protonenleitfähigkeit als Nafion 117. Während die Leitfähigkeit von Nafion 117 durch den Verlust von Wasser in den protonenleitenden Kanälen sinkt,^[3] ist vermutlich die schrittweise Wasserabgabe von *p*-6PA-HPB der Grund für die geringe Temperaturabhängigkeit bei diesem kristallinen Material. Die relative Feuchtigkeit, die für eine Wasseratmosphäre von 1 bar bestimmt ist, sinkt mit zunehmender Temperatur. Die Protonenleitfähigkeit wurde oberhalb von 100°C gemessen, was zu einer relativen Feuchtigkeit von unter 50 % führt. Wie aus der Desorptionsisotherme hervorgeht, nimmt *p*-6PA-HPB bei einer relativen Feuchtigkeit über 50 % etwa zwei Wassermoleküle in seine Kristallstruktur auf. Es ist davon auszugehen, dass diese immobilisierten Wassermoleküle als Protonendonator oder -akzeptor auftreten

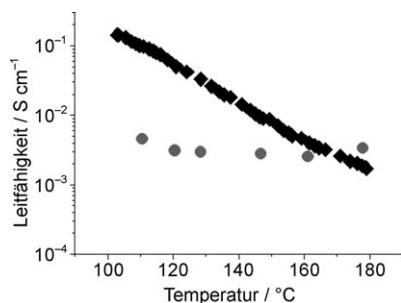


Abbildung 4. Protonenleitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur unter 1 bar Wasseratmosphäre von *p*-6 PA-HPB (●) und Nafion 117 (◆).

und nicht als bewegliche Trägermoleküle wirken.^[16] Eine nahezu völlige Temperaturunabhängigkeit wurde auch im Fall eines vollständig aromatischen Polymers mit Phosphonsäuregruppen beobachtet,^[17,4b] das jedoch leicht niedrigere Werte für die Protonenleitfähigkeit zeigte. Dieser Vergleich belegt, dass für Phosphonsäurederivate offensichtlich die Aggregation der Säuregruppen wichtiger ist als die lokale Flexibilität des Systems. Die Aggregation wird im Fall von *p*-6 PA-HPB durch die Vorzugsorientierung der HPB-Einheiten unterstützt.

Es wurden auch Messungen bei Raumtemperatur in Abhängigkeit der relativen Feuchtigkeit ausgeführt (Abbildung 5) und mit den Ergebnissen der Wasseraufnahme ver-

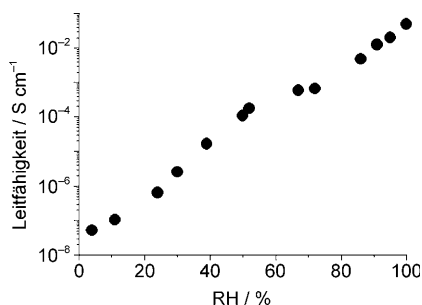


Abbildung 5. Protonenleitfähigkeit von *p*-6 PA-HPB in Abhängigkeit der relativen Feuchtigkeit bei RT.

glichen. Die Leitfähigkeit für eine vollständig getrocknete Probe steigt kontinuierlich an, obwohl die Adsorptionsisotherme zur Wasseraufnahme dies nicht erwarten lässt. Dieses Verhalten kann mit der makroskopischen Morphologie des Presslings begründet werden, in dessen Poren Wassermoleküle adsorbiert sind, die den Protonentransport ermöglichen. Bei etwa 50 % relativer Feuchtigkeit wird ein Leitfähigkeitssprung beobachtet, der mit der Sättigung bei der Wasseraufnahme zusammenfällt. Bei 95 % relativer Feuchtigkeit hat *p*-6 PA-HPB eine Leitfähigkeit von $2.5 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$. Vergleichbare Werte wurden für Mischungen anorganischer Säuren bestimmt.^[18]

Hier wurde ein kristallines organisches Material vorgestellt, in dem die Protonenleitfähigkeit nicht über einen wasserbasierten Diffusionsprozess bestimmt wird, wie in etablierten amorphen Polymerelektrolyten. *p*-6 PA-HPB

bildet Säulen mit einer protonenleitenden Peripherie und einem isolierenden Kern, die als „inverse protonenleitende Kabel“ betrachtet werden können. Die Protonenleitfähigkeit im kristallinen Material wird einerseits durch den amphoteren Charakter, die hohe Konzentration und die Aggregation der Phosphonsäuregruppen begründet, andererseits durch die Bildung von Transportwegen innerhalb der hochorganisierten Säulen. Darüber hinaus wird die Protonenleitfähigkeit durch das Vorliegen immobilisierter Wassermoleküle im Kristallhydrat begünstigt. Im Unterschied zu etablierten Polymeren und anorganischen kristallinen Materialien weist *p*-6 PA-HPB eine hohe und vor allem temperaturunabhängige Protonenleitfähigkeit auf, welche die Anforderungen an neuartige Membranmaterialien in Brennstoffzellen erfüllt.

Eingegangen am 20. April 2009,
veränderte Fassung am 9. September 2009
Online veröffentlicht am 26. November 2009

Stichwörter: Hexaphenylbenzol · Organische Kristalle · Phosphonsäuren · Protonenaustauschmembranen · Protonenleitfähigkeit

- [1] R. Pomes, *Biol. Phys.* **1999**, 487, 194–200.
- [2] M. A. Hickner, H. Ghassemi, Y. S. Kim, B. R. Einsla, J. E. McGrath, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4587–4612.
- [3] a) K. D. Kreuer, *J. Membr. Sci.* **2001**, 185, 29–39; b) K. D. Kreuer, S. J. Paddison, E. Spohr, M. Schuster, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4637–4678; c) K. D. Kreuer, A. Rabenau, W. Weppner, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 224–225; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 208–209.
- [4] a) M. Schuster, T. Rager, A. Noda, K. D. Kreuer, J. Maier, *Fuel Cells* **2005**, 5, 355–365; b) H. Steininger, M. Schuster, K. D. Kreuer, A. Kaltbeitzel, B. Bingöl, W. H. Meyer, S. Schauff, G. Brunklaus, J. Maier, H. W. Spiess, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 1764–1773; c) B. Lafitte, P. Jannasch in *Advances in Fuel Cells*, Band 1 (Hrsg.: T. Zhao, K. D. Kreuer, T. V. Nguyen), Elsevier, Oxford, **2007**, 119–185.
- [5] a) S. M. Haile, C. R. I. Chisholm, K. Sasaki, D. A. Boysen, T. Uda, *Faraday Discuss.* **2007**, 134, 17–39; b) D. Boysen, T. Uda, C. R. I. Chisholm, S. M. Haile, *Science* **2004**, 303, 68–70; c) S. M. Haile, D. A. Boysen, C. R. I. Chisholm, R. B. Merle, *Nature* **2001**, 410, 910–913.
- [6] a) R. B. Merle, C. R. I. Chisholm, D. A. Boysen, S. M. Haile, *Energy Fuels* **2003**, 17, 210–215.
- [7] a) M. Schuster, T. Rager, A. Noda, K. D. Kreuer, J. Maier, *Fuel Cells* **2005**, 5, 355–365; b) S. J. Paddison, K. D. Kreuer, J. Maier, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 4530–4542.
- [8] a) K. Hinokuma, M. Ata, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 341, 442–446; b) Y. M. Li, K. Hinokuma, *Solid State Ionics* **2002**, 150, 309–315; c) M. Yamada, I. Honma, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 402, 324–328; d) I. Honma, M. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, 80, 2110–2123; e) J.-D. Kim, I. Honma, *Solid State Ionics* **2005**, 176, 979–984.
- [9] a) J. C. J. Bart, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1968**, 24, 1277–1287; b) M. D. Watson, A. Fechtenkötter, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1267–1300.
- [10] a) K. Kobayashi, T. Shirasaka, A. Sato, E. Horn, N. Furukawa, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3692–3694; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3483–3485; b) K. Kobayashi, T. Shirasaka, A. Sato, E. Horn, N. Furukawa, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 89–93; c) K. Kobayashi, A. Sato, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem.*

- Soc.* **2003**, *125*, 3035–3045; d) K. E. Maly, E. Gagnon, T. Maris, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4306–4322.
- [11] X. Feng, W. Pisula, L. Zhi, M. Takase, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1727–1730; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1703–1706.
- [12] R. Büll, *Angew. Chem.* **1936**, *49*, 145–158.
- [13] a) S. Hara, S. Takano, M. Miyayama, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 5634–5639; b) A. Kaltbeitzel, S. Schauuff, H. Steininger, B. Bingöl, G. Brunklaus, W. H. Meyer, H. W. Spiess, *Solid State Ionics* **2007**, *178*, 469–474.
- [14] a) C. C. de Araujo, K. D. Kreuer, M. Schuster, G. Portale, H. Mendil-Jakani, G. Gebel, J. Maier, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 3305–3312; b) M. Schuster, C. C. de Araujo, V. Atsanov, H. T. Andersen, K. D. Kreuer, J. Maier, *Macromolecules* **2009**, *42*, 3129–3137.
- [15] Die Protonenleitfähigkeit von Nafion 117 wurde mit unseren Geräten bestimmt, um eine bessere Vergleichbarkeit mit den Werten für *p*-6PA-HPB zu garantieren. Die gefundenen Werte stimmen gut mit Literaturwerten überein.
- [16] Diese Vermutung wird durch Festkörper-NMR-Untersuchungen gestützt, die an anderer Stelle beschrieben werden. G. Brunklaus, B. Fassbender, W. H. Spiess, L. Jiménez-García, M. Klapper, K. Müllen, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [17] T. Rager, M. Schuster, H. Steininger, K. D. Kreuer, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3317–3321.
- [18] T. Uma, M. Nogami, *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 506–508.
-