

Protonenleitung in Metall-organischen Gerüsten und verwandten modularen porösen Festkörpern

Minyoung Yoon, Kyungwon Suh, Srinivasan Natarajan* und Kimoon Kim*

Brennstoffzellen · Koordinationspolymere ·
Metall-organische Gerüste · Poröse Materialien ·
Protonenleitung

Protonenleitende Materialien sind ein wichtiger Bestandteil von Brennstoffzellen, und die Entwicklung neuer Materialien dieser Art ist eine der zentralen Forschungsrichtungen in der Brennstoffzellentechnologie. In diesem Kurzaufsatzz fassen wir jüngste Fortschritte bei modular aufgebauten porösen Festkörpern für Anwendungen als protonenleitende Materialien zusammen; die wichtigsten Materialklassen sind Koordinationspolymere (CPs) und Metall-organische Gerüstverbindungen (MOFs). Struktur und Eigenschaften dieser porösen Materialien lassen sich gezielt entwerfen und einstellen, was ein wichtiger Punkt für die weitere Entwicklung des Gebiets ist. Die Synthese sowie neue Arten protonenleitender Materialien und deren einzigartige Eigenschaften werden diskutiert.

1. Einführung

Der weltweit steigende Energiebedarf sorgt für eine zunehmende Verknappung der natürlichen Ressourcen wie Öl und Gas. Daher gibt es erhebliche Anstrengungen bei der Suche nach alternativen Energiequellen, von denen zuvorderst die Sonnenenergie zu nennen wäre. Die Chemie kann bei dieser Suche einen wichtigen Beitrag leisten. Die Umwandlung von chemischer Energie in andere nutzbare Energieformen ist seit den Arbeiten Volatas bekannt.^[1] Das „Sammeln“ von Sonnenenergie mittels chemischer Antennen wurde in den letzten Jahren intensiv erforscht.^[2] Eine ebenfalls attraktive Möglichkeit zur Energieumwandlung sind Brennstoffzellen, die z.B. mit Wasserstoff oder Methanol betrieben werden. Die beträchtlichen Anstrengungen in diesem Gebiet resultierten in der Entwicklung vieler Arten von

Brennstoffzellentechnologien,^[3] von denen insbesondere die Wasserstoffbrennstoffzelle wichtig ist. In der Anode einer Wasserstoffbrennstoffzelle werden Elektronen vom Wasserstoff abstrahiert und Protonen erzeugt. Die Elektronen fließen über einen externen Stromkreis zur Kathode der Brennstoffzelle, wobei ein direkter Strom erzeugt wird. Die Protonen wandern durch eine permeable Membran zur Kathode, sodass letztlich chemische in elektrische Energie umgewandelt wird. Das Produkt der chemischen Reaktion ist Wasser und Wärme, was diese Technologie umweltschonend macht. Im Zentrum der Brennstoffzellentechnologie steht der Protonentransport, und es wurden folglich große Anstrengungen unternommen, um Materialien mit effizienter Protonenleitung zu finden.

Protonentransferprozesse, einschließlich der Photosynthese in Pflanzen, sind von Chemikern, Physikern und Biologen ausführlich studiert worden. Die am besten erforschten protonenleitenden Materialien sind Polymere wie Nafion, das in Gegenwart von Wasser und bei Temperaturen unter 80 °C ein effizienter Leiter ist.^[4] Obwohl die Verwendung von Nafion oder Nafion-ähnlichen Polymermembranen attraktiv ist, verhindern die hohen Kosten der Membranen einen großtechnischen Einsatz in vielen Technologien. Die Entwicklung billigerer und effizienterer Polymermaterialien war daher Gegenstand intensiver Forschungen.^[4b]

Im Laufe der Jahre wurde neben Polymermaterialien eine Vielzahl anderer Kandidaten als Protonenleiter untersucht, darunter sulfonierte Polyetherketone, Oxosäuren, Oxide, Hydroxide, Apatite und organisch-anorganische Hybridverbindungen.^[5] In jüngerer Zeit wurden solche Leitfähigkeitsuntersuchungen auf poröse Festkörper wie mesoporöse Sili-

[*] Dr. M. Yoon, K. Suh, Prof. Dr. S. Natarajan, Prof. Dr. K. Kim
Division of Advanced Materials Science, Center for Smart Supramolecules, and Department of Chemistry
Pohang University of Science and Technology (Republik Korea)
E-Mail: kkim@postech.ac.kr
Homepage: <http://css.postech.ac.kr>
Prof. Dr. S. Natarajan
Ständige Adresse: Framework Solids Laboratory, Solid State and Structural Chemistry Unit, Indian Institute of Science Bangalore-560012 (Indien)
E-Mail: snatarajan@sscu.iisc.ernet.in
Homepage: <http://sscu.iisc.ernet.in/frameworkslab/>

cate, Koordinationspolymere (CPs), Metall-organische Gerüstverbindungen (MOFs)^[6,7] und organische Festkörper^[8] ausgedehnt und erbrachten vielversprechende Ergebnisse.

Eine neuartige Technologie ist der Einsatz portabler Miniatur-Brennstoffzellen in elektrischen Geräten wie Notebooks und Handys. Obwohl Nafion und andere Polymere in Niedertemperatur-Brennstoffzellen breit eingesetzt wurden, besteht ein Bedarf an der Entwicklung neuer leitfähiger Materialien mit höherer Protonenleitfähigkeit (über 0.1 S cm^{-1}) und einem größeren Temperaturfenster (25–300 °C). Modulare poröse Materialien wie MOFs und organische poröse Festkörper sind aussichtsreiche Kandidaten, um diese Anforderungen zu erfüllen. Wir geben einen kurzen Überblick über die Geschichte protonenleitender Festkörper, mit einem Schwerpunkt auf modularen porösen Materialien, insbesondere MOFs und organischen porösen Festkörpern.

2. Geschichtliche Entwicklung der Protonenleitung in Festkörpern

Protonenleitfähigkeit kann als ein spezieller Fall des Ionentransports angesehen werden. Das transportierende Ion ist klein und besitzt nicht einmal eine Elektronenschale. Die Existenz protonischer Spezies in wässriger Lösung wurde in den bahnbrechenden Arbeiten von Grothuß nachgewiesen.^[9] Die früheste dokumentierte Studie zum Protonentransport kann auf die Untersuchung der elektrischen Leitung in Eis zurückverfolgt werden.^[10] Spätere Studien zur Protonenleitung in Eis durch Bjerrum,^[11] Eigen und Mitarbeiter^[12] können als die ersten systematischen Untersuchungen der Protonenleitung in Festkörpern angesehen werden.^[13] Nachfol-

gend zu diesen Arbeiten wurde die wasservermittelte Protonenleitung intensiv erforscht.^[14]

Das erste protonenleitende Material, das technische Verwendung fand, ist das perfluorierte sulfonierte Polymer Nafion, das in den 60er Jahren bei DuPont entdeckt wurde.^[15] Protonenleitende Membranen auf der Basis von Nafion kamen in der frühen Raumfahrt zum Einsatz, z. B. bei den Gemini- und Apollo-Missionen. Neben Nafion wurde eine Reihe ähnlicher Polymere entwickelt,^[16] die in einem Temperaturbereich von 20–80 °C mit hoher Leitfähigkeit ($10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$)^[17] betrieben werden können, aber oberhalb 80 °C aufgrund der Verflüchtigung von Wassermolekülen rasch ihre Protonenleitfähigkeit verlieren.

Forschungen während der 70er und 80er Jahre führten zur Entdeckung einer Reihe von protonenleitenden Materialien, einschließlich säurefreien Salzen, Salzen von Säuren, organischen Säuren, Hydraten, wasserstoffverbrückten Molekülverbindungen und organischen Polymeren.^[5a,18] Besonders wichtig sind die keramischen Oxide.^[19] Umfangreiche Arbeiten von Takahashi und Iwahara^[20a] sowie Kreuer^[20b] führten zur Entdeckung von protonenleitenden Oxiden mit Perowskit-Struktur und zur Aufklärung ihres Protonenleitungsmechanismus. Die Defektchemie der Seltenerdoxide wurde in den frühen 90er Jahren für Studien der Protonenleitung genutzt.^[21] Allgemein können keramische Oxide bei sehr hohen Temperaturen betrieben werden (600–1000 °C) und zeigen einen Leitfähigkeitsbereich von 10^{-2} – $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$.

Hohe Protonenleitfähigkeiten wurden auch bei vielen Oxosäuren und Oxosäuresalzen wie Phosphorsäure und CsHSO_4 beobachtet.^[5b] Oxosäuren dissoziieren in wässriger Lösung und erzeugen dabei hydratisierte Protonen zur Protonenleitung. Säuren dieser Art können aufgrund ihrer



Minyoung Yoon studierte Chemie am POSTECH (B.S. 2005) und promovierte dort 2011 bei Professor Kimoon Kim. Zurzeit absolviert er ein Postdoktorat, ebenfalls am POSTECH. Seine Forschungen gelten der Anwendung von neuen porösen Materialien in der Katalyse, der Gastrennung und der Ionenleitung.



Srinivasan Natarajan promovierte 1990 am Indian Institute of Technology, Madras. Nach Postdoktoraten an der Royal Institution, London, und der University of California, Santa Barbara, schloss er sich 1997 dem Jawaharlal Nehru Center for Advanced Scientific Research an. 2004 wechselte er auf eine Professur an das Indian Institute of Science, Bangalore. Seine Forschungen gelten der Festkörper- und Materialchemie, insbesondere funktionellen anorganischen Festkörpern mit offenen Strukturen.



Kyungwon Suh studierte Chemie an der Kyungbook National University (B.S. 2006) und promoviert derzeit bei Professor Kimoon Kim am POSTECH. Seine Forschungen gelten der Energieumwandlung und Energiespeicherung mit porösen Materialien und karbonisierten porösen Materialien.



Kimoon Kim studierte Chemie an der Seoul National University (B.S., 1976), am KAIST (M.S., 1978) und an der Stanford University (Ph.D., 1986). Nach einem Postdoktorat an der Northwestern University schloss er sich der Pohang University of Science and Technology an, wo er nun Distinguished University Professor ist. Vor kurzem wurde er zum Direktor des Center for Self-assembly and Complexity (CSC) des Institute for Basic Science (IBS) berufen. Seine Forschungen gelten der Entwicklung neuer funktioneller Materialien und Systeme auf der Basis der supramolekularen Chemie.

Selbstdissoziation^[24] auch in Abwesenheit von Wasser eine beträchtliche Protonenleitfähigkeit aufweisen (z.B. H_3PO_4 ,^[22] H_3OCIO_4).^[23] Feste Oxosäuresalze wie MHXO_4 ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$) vereinen die chemischen Eigenschaften von Säuren und Salzen und sind deshalb potentielle Kandidaten für protonenleitende Materialien.^[25] Feste Säuren gehen bei Temperaturen über 120°C eine Strukturänderung zu einer hoch leitfähigen Phase ein. Feste Säuren werden im Allgemeinen bei intermediären Temperaturen betrieben ($120\text{--}300^\circ\text{C}$) und weisen dabei hohe Protonenleitfähigkeiten auf ($10^{-2}\text{--}10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$).

Die früheste Studie der Protonenleitfähigkeit in wasserstoffverbrückten Systemen befasste sich mit den Säure-Base-Salzen von Mineralsäuren und organischen Basen. Die Schwefelsäuresalze von Triethylendiamin und Hexamethylentetramin wurden auf ihre Protonenleitfähigkeit untersucht.^[26] Auch Gemische von Oxosäuren und verschiedenen Polymeren wurden in den frühen 90er Jahren erforscht.^[27] Die meisten der wasserstoffverbrückten Säure-Base-Systeme zeigen moderate Protonenleitfähigkeiten unterhalb 80°C ($10^{-4}\text{--}10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$).

Phosphorsäure-imprägnierte Polybenzimidazol(PBI)-Membranen haben aufgrund ihrer intermediären Betriebs temperatur ($80\text{--}200^\circ\text{C}$) und Protonenleitfähigkeiten im Bereich der Werte von Nafion (ca. 10^{-2} Scm^{-1}) beträchtliche Aufmerksamkeit erfahren. Mehrere PBI-Derivate sowie andere starke Säureadditive wie organische Sulfonate sind auf ihre Protonenleitfähigkeit untersucht worden.^[28] Bei der Suche nach Materialien mit hoher Protonenleitfähigkeit wurden außerdem verschiedene heterocyclische organische Moleküle wie Imidazol und Pyrazol als Polymeradditive erforscht. Die Interkalation solcher organischer Spezies in die lamellare Struktur des Wirtmaterials lieferte neue Materialien mit interessantem Protonenleitfähigkeitsverhalten.^[29] Heteropolysäuren (HPAs) mit Keggin-Anionen als Kompositmembranen

nen auf Silicat-^[30] und PBI-Trägern^[31] wurden ebenfalls untersucht. Solche Kompositfestkörper zeigen vergleichbare Protonenleitfähigkeiten (0.1 Scm^{-1}) wie Nafion. Ebenfalls wie bei Nafion bricht die Leitfähigkeit jedoch oberhalb 80°C ein.

Die rapide Entwicklung auf dem Gebiet der MOFs^[6] seit den späten 90er Jahren eröffnete neue Perspektiven für protonenleitende Materialien. Zwei Arten von protonenleitenden MOFs wurden erforscht: wasservermittelte und wasserfreie. Wasservermittelte MOFs werden bei niedrigen Temperaturen betrieben ($20\text{--}80^\circ\text{C}$) und haben typische Protonenleitfähigkeiten zwischen 10^{-2} und 10^{-8} Scm^{-1} , wasserfreie MOFs arbeiten bei intermediären Temperaturen ($100\text{--}250^\circ\text{C}$) mit Protonenleitfähigkeiten zwischen 10^{-2} und 10^{-6} Scm^{-1} . In Abbildung 1 sind die Protonenleitfähigkeiten verschiedener protonenleitender Materialien mit ihren Betriebstemperaturen zusammengestellt.^[32]

Die kristalline Natur der MOFs ermöglicht es, ihre Struktur auf atomarer Ebene präzise festzulegen. Die Strukturinformationen der MOFs bieten außerdem nützliche Einblicke in die Protonenleitungspfade und den Mechanismus der Protonenleitung, was für den gezielten Entwurf neuer protonenleitender Materialien hilfreich sein könnte. Darüber hinaus bietet die mögliche Feinabstimmung der Strukturen und Eigenschaften von MOFs die Möglichkeit zur gezielten Steuerung der Protonenleitungseigenschaften. Nachfolgend diskutieren wir die Entwicklungen bei MOF-basierten protonenleitenden Materialien.

3. Messungen der Protonenleitung in MOFs

Die Protonenleitfähigkeiten von MOFs und ähnlichen modularen porösen Materialien wurden bis vor kurzem zu meist durch AC-Impedanzspektroskopie^[33] im Zwei-Sonden-

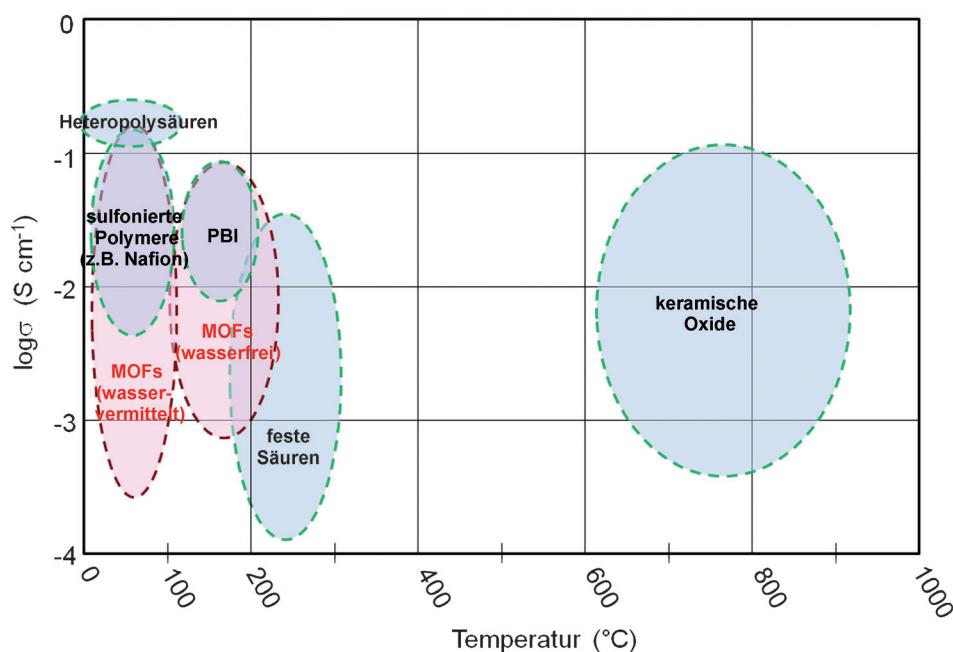


Abbildung 1. Leitfähigkeit und Betriebstemperaturen verschiedener protonenleitender Festkörper.^[32]

oder Vier-Sonden-Modus an gepressten Pellets von Pulverproben gemessen. Protonenleitfähigkeitsmessungen an Pellets liefern die makroskopische Protonenleitfähigkeit eines Materials, sind aber oftmals nicht in der Lage, die intrinsische Leitfähigkeit, die zum Teil von Korngrenzen herrührt, zu erfassen. Eine weitere Einschränkung bei Pellet-Messungen ist, dass keine Information über die Anisotropie der Leitfähigkeit geliefert wird, zumal MOF-basierte Protonenleiter oftmals hoch anisotrope Strukturen haben. Deshalb hat man in jüngerer Zeit damit begonnen, Einkristall-Protonenleitfähigkeitsmessungen durchzuführen, um damit intrinsische Protonenleitfähigkeiten, einschließlich direktionaler oder anisotroper Leitfähigkeiten, erfassen zu können. Die aus Einkristallmessungen erhaltene Protonenleitfähigkeit ist typischerweise ein bis zwei Größenordnungen höher als bei Messungen an Pulverproben. Bei verschiedenen Einkristallen wurde eine anisotrope Protonenleitung mit Leitfähigkeitsverhältnissen $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ von bis zu 10^4 beobachtet.^[34] In Kombination mit Einkristall-Röntgenstrukturanalysen bieten Protonenleitfähigkeitsmessungen an Einkristallen wichtige Rückschlüsse über den Mechanismus der Protonenleitung und über die Protonenleitungspfade in MOF-basierten Protonenleitern.

4. Protonenleitung in MOFs

Die Protonenleitungseigenschaften von Koordinationspolymeren (CPs) wurden erstmals von Kanda und Mitarbeitern in den späten 70er Jahren an dem zweidimensionalen MOF $[N,N'$ -Bis(2-hydroxyethyl)dithiooxamido]kupfer(II), $[(HOC_2H_4)_2(\text{dtoa})\text{Cu}]$, aufgezeigt.^[35] Allerdings haben diese Studien bis vor kurzem wenig Beachtung erhalten. Mit dem rapiden Fortschritt in der MOF-Forschung seit den 90er Jahren wurde die Anwendung dieser Materialien in der Gasspeicherung,^[36] Stofftrennung,^[37] Katalyse^[38] und als magnetische Materialien^[39] umfassend erforscht. Mit dem neuerrlichen Interesse an Brennstoffzellen und ähnlichen Anwendungen ist in den letzten Jahren nun auch das Potenzial von MOFs als protonenleitende Materialien deutlich hervorgetreten (siehe Tabelle 1). MOFs können eine präzise entworfene Gerüststruktur mit Poren und Kanälen aufweisen, die mit zahlreichen leitfähigen Medien wie Wassermolekülen als Protonenleitungspfade befüllt werden können.

Protonenleitende MOFs können in zwei Kategorien unterteilt werden: wasservermittelte protonenleitende MOFs, die wasservermittelte Wasserstoffbrückennetzwerke als Protonenleitungspfade enthalten, und wasserfreie (oder nicht-wasservermittelte) protonenleitende MOFs, die wasserfreie Protonenleitungspfade enthalten. In den folgenden Abschnitten beschreiben wir die beiden Arten protonenleitender MOFs und ihr Protonenleitungsverhalten.

4.1. Wasservermittelte protonenleitende MOFs

Allgemein beruht die Leitfähigkeit von Niedertemperatur-Protonenleitern auf der Gegenwart von Wassermolekülen. Die Wasserstoffbrückenwechselwirkungen der Wassermoleküle spielen dabei eine wichtige Rolle beim Transport

der Protonen. In wasservermittelten protonenleitenden MOFs oder CPs wird die Struktur der Wasserstoffbrückennetzwerke, die als Protonenleitungspfade dienen, gewöhnlich durch die Struktur und Dimensionalität des Gerüsts bestimmt. Zur Beschreibung von wasservermittelten protonenleitenden MOFs kategorisieren wir diese nach ihrer Gerüststruktur in 1D-CPs, 2D-MOFs und 3D-MOFs.^[7]

4.1.1. Protonenleitende 1D-Koordinationspolymere

Es gibt nur einige wenige Beispiele von 1D-CPs, die für die Protonenleitung untersucht wurden.^[40,41] Eine besonders wichtige Verbindung ist Eisenoxalat-dihydrat (Humboldtin), $\text{Fe}(\text{ox}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**).^[40] Das Oxalat verbrückt zwei Fe^{II} -Ionen durch äquatoriale Koordination an die Fe^{II} -Zentren unter Bildung von 1D-Ketten (Figure 2a). Zwei axiale Positionen

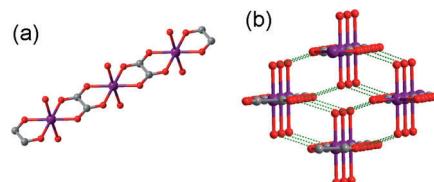


Abbildung 2. a) 1D-Kette von **1** und b) perspektivische Ansicht von **1**; Wasserstoffbrücken sind als grüne gestrichelte Linien gezeichnet. Fe violettt, O rot, C grau.

des Fe^{II} -Zentrums sind durch Wassermoleküle koordiniert, die so angeordnet sind, dass sie starke Wasserstoffbrücken mit den Oxalat-Sauerstoffatomen des Gerüsts bilden ($\text{O}\cdots\text{O}$ 2.71 Å) und damit einen Leitungspfad für die Protonenleitung bereitstellen (Abbildung 2b). Messungen der Protonenleitfähigkeit ergaben einen Wert von $1.3 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ mit einer Aktivierungsenergie von 0.37 eV bei Raumtemperatur und 98 % relativer Feuchtigkeit (RH).^[40] Ähnliche Studien wurden auch an anderen 1D-CPs wie $\text{M}(\text{dhbq}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**; M = Mg, Mn, Co, Ni und Zn; $\text{H}_2\text{dhbq} = 2,5\text{-Dihydroxy-1,4-benzoquinon}$) durchgeführt.^[41] Deren Protonenleitfähigkeit ist jedoch deutlich niedriger ($< 4 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$) als die von **1**. Die wasserfreie Form von **2** zeigte keine Protonenleitfähigkeit, was vermuten lässt, dass die Protonenleitung auf die Gegenwart der koordinierten Wassermoleküle zurückzuführen ist.

Ein Polyoxometallat(POM)-basiertes 1D-CP, $[\text{Mo}_5\text{P}_2\text{O}_{23}]$ $[(\text{Cu}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O}))_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**3**), wurde auf seine Protonenleitungseigenschaften untersucht. In der Struktur von **3** sind jeweils zwei $[\text{Mo}_5\text{P}_2\text{O}_{23}]^{6-}$ -Cluster über eine Cu(phen)-Einheit zu einer 1D-Kette entlang der kristallographischen *a*-Achse verknüpft.^[42] Die 1D-Ketten sind durch $\pi\cdots\pi$ -Stapelung der Phenanthrolinringe miteinander verzahnt; fünf nicht-kordinierende Wassermoleküle werden zwischen den Stapeln eingeschlossen und bilden eine wasserstoffverbrückte 1D-Kette von Wassermolekülen. Verbindung **3** zeigte eine Protonenleitfähigkeit von $2 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ mit einer Aktivierungsenergie von 0.23 eV bei 28 °C und 98 % RH. Die Protonenleitfähigkeit korreliert direkt mit der relativen Feuchtigkeit und nimmt mit sinkender RH ab. Bei 42 °C wurde keine Leitfähigkeit mehr beobachtet, vermutlich weil bei höheren

Tabelle 1: Protonenleitende MOFs und ähnliche modular aufgebaute poröse Festkörper.

Verbindung	Leitfähigkeit [S cm ⁻¹]	Aktivierungs- energie [eV]	Messbedingungen	Lit.
Wasservermittelte protonenleitende MOFs				
Fe(ox)·2H ₂ O (1) ^[a]	1.3×10 ⁻³	0.37	25 °C, 100% RH	[40]
[Mn(dhbq)·H ₂ O] (2) ^[b]	4×10 ⁻⁵	0.26	RT, 98% RH	[41]
[Mo ₅ P ₂ O ₁₃][Cu(phen)(H ₂ O)] ₃ ·5H ₂ O (3) ^[c]	2.2×10 ⁻⁵	0.23	28 °C, 98% RH	[42]
In-5TIA (4-In)	5.35×10 ⁻⁵	0.14	28 °C, 98% RH	[43]
Cd-5TIA (4-Cd) ^[d]	3.61×10 ⁻³	0.16	28 °C, 98% RH	[43]
[(HOC ₂ H ₄) ₂ (dtoao)Cu] (5) ^[e]	5×10 ⁻⁶	0.16	25 °C, 100% RH	[45]
(NH ₄) ₂ (adp)[Zn ₂ (ox) ₃]·3H ₂ O (6) ^[f]	8×10 ⁻³	0.63	25 °C, 98% RH	[48]
{NH(prol) ₃ } [MCr(ox) ₃] (7) ^[g]	≈1×10 ⁻⁴	n/a	25 °C, 75% RH	[49]
[NMe ₃ (CH ₂ CO ₂ H)][FeCr(ox) ₃] (8)	0.8×10 ⁻⁴	n/a	RT, 65% RH	[50]
(NH ₄) ₄ [MnCr ₂ (ox) ₆]·4H ₂ O	1.1×10 ⁻³	0.23	RT, 96% RH	[51]
PCMOF-3 (9) ^[h]	3.5×10 ⁻⁵	0.17	RT, 98% RH	[53]
Fe(OH)(bdc-COOH) (10 -COOH)	2.0×10 ⁻⁵	0.21	25 °C, 95% RH	[55]
HKUST-1-H ₂ O (11 -H ₂ O) ^[i]	1.5×10 ⁻⁵	n/a	RT, Methanoldampf	[58]
Co[Cr(CN) ₆] _{2/3} ·4.8H ₂ O (12 -Co)	1.2×10 ⁻³	0.22	20 °C, 100% RH	[59]
[Zn(I-L _{Cl})(Cl)]·H ₂ O (13) ^[j]	4.45×10 ⁻⁵	0.35	30 °C, 98% RH	[60]
Wasserfreie protonenleitende MOFs				
Im@Al(μ ₂ -OH)(1,4-ndc) (im@ 14) ^[k]	2.2×10 ⁻⁵	0.6	120 °C, wasserfrei	
Im@Al(μ ₂ -OH)(1,4-bdc) (im@ 15) ^[k]	1.0×10 ⁻⁷	0.9	120 °C, wasserfrei	[61]
His@Al(μ ₂ -OH)(1,4-bdc) (his@ 15) ^[m]	1.7×10 ⁻³	0.25	150 °C, wasserfrei	[63]
Tz@β-PCMOF-2 (Tz@ 16) ^[l]	2.5×10 ⁻⁴	0.34–0.60	150 °C, wasserfrei (H ₂)	[64]
[Co ₂ Na(bptc) ₂][Emim] ₃ (17) ^[n]	6.6×10 ⁻⁷ ^[o] $\sigma_{\parallel 100} = 2.6 \times 10^{-5}$, $\sigma_{c\text{-Achse}} = 4.8 \times 10^{-7}$	n/a	170 °C RT (Einkristall)	[67]
[Zn(H ₂ PO ₄) ₂ (TzH) ₂] (18)	1.2×10 ⁻⁴ $\sigma_{\parallel} = 1.4 \times 10^{-4}$, $\sigma_{\perp} = 2.9 \times 10^{-6}$	0.6	150 °C, wasserfrei 130 °C (Einkristall)	[68]
Protonenleitende organische poröse Festkörper				
Chinuclidin-Thioharnstoff (19)	10 ⁻⁵ –10 ⁻¹¹ $\sigma_{\parallel} = 2.2 \times 10^{-4}$, $\sigma_{\perp} = 2.4 \times 10^{-6}$	n/a	Umgebungsbedingungen RT (Einkristall)	[69]
CB[6]·H ₂ SO ₄ (20) ^[p]	1.3×10 ⁻³ $\sigma_{\parallel} = 4.3 \times 10^{-2}$, $\sigma_{\perp} = 5.0 \times 10^{-6}$	0.31	25 °C, 98% RH RT (Einkristall)	[34]
CB[6]·HCl (21) ^[p]	1.1×10 ⁻³ $\sigma_{\parallel} = 2.4 \times 10^{-2}$, $\sigma_{\perp} = 7.1 \times 10^{-5}$	0.39	25 °C, 98% RH RT (Einkristall)	[34]

[a] ox = Oxalat. [b] dhbq = 2,5-Dihydroxy-1,4-benzochinon. [c] phen = Phenanthrolin. [d] TIA = 5-Triazolosiphthalsäure. [e] dtoa = Dithiooxamido. [f] adp = Adipat. [g] prol = 3-Hydroxypropyl. [h] PCMOF-3 = Zn₃(L)H₂O·2H₂O, L = 1,3,5-Tribenzoltriphosphonat. [i] HKUST-1 = Cu₃(btc)₂, btc = Benzoltricarboxylat. [j] I-L_{Cl} = 3-Methyl-2-(pyridin-4-ylmethylamino)butansäure. [k] Im = Imidazol; 1,4-ndc = 1,4-Naphthalindicarboxylat; 1,4-bdc = 1,4-Benzoldicarboxylat. [l] Tz = Triazol. [m] His = Histamin. [n] bptc = 2,2',4,4'-Biphenyltetracarboxylat; Emim = 1-Ethyl-3-methylimidazolium. [o] σ entlang der c-Achse eines Einkristalls. [p] CB[6] = Cucurbit[6]uril.

Temperaturen die Anordnung der Wassermoleküle verloren geht.

Eine neue Art von 1D-Protonenleiter, über die erst kürzlich berichtet wurde, sind einwandige funktionalisierte Metall-organische Nanoröhren (MONTs) (Abbildung 3a).^[43] Die 1D-MONTs In-5TIA (**4-In**) und Cd-5TIA (**4-Cd**), die aus Triazol-funktionalisierter Isophthalsäure (STIA) aufgebaut sind, bilden röhrenartige Strukturen mit freien Triazolgruppen an der Außenseite der Röhren, die mit Ammoniumionen und Wassermolekülen ein komplexes Wasserstoffbrückennetzwerk ausbilden. **4-In** und **4-Cd** zeigten eine Protonenleitfähigkeit von 5.35×10^{-5} S cm⁻¹ bzw. 3.61×10^{-3} S cm⁻¹ bei 28 °C und 98% RH. Die niedrige Aktivierungsenergie (0.14 eV bzw. 0.16 eV) der Protonenleitung in **4-In** und **4-Cd** lässt vermuten, dass die Protonen über einen Hopping-Mechanismus entlang dem Wasserstoffbrückennetzwerk der Nanoröhren transportiert werden (Abbildung 3b).

chanismus entlang dem Wasserstoffbrückennetzwerk der Nanoröhren transportiert werden (Abbildung 3b).

4.1.2. Protonenleitende 2D-MOFs

Wir bereits erwähnt, wurde die erste Untersuchung der Protonenleitung in CPs oder MOFs durch Kanda et al. an einer Serie von Kupferdithiooxamiden mit 2D-Netzwerkstruktur durchgeführt.^[35,44] Eine dieser Verbindungen, [*N,N'*-Bis(2-hydroxyethyl)dithiooxamido]kupfer(II), [(HOC₂H₄)₂(dtoao)Cu] (**5**), ist ein Halbleiter und zeigt sowohl Elektronen- als auch Ionenleitung. Bei Raumtemperatur und 100% RH wurde eine Protonenleitfähigkeit von 5×10^{-6} S cm⁻¹ beobachtet. Bei diesem Feuchtigkeitsgrad enthält **5** ungefähr 10 Wassermoleküle zwischen den 2D-Schichten, ähnlich wie

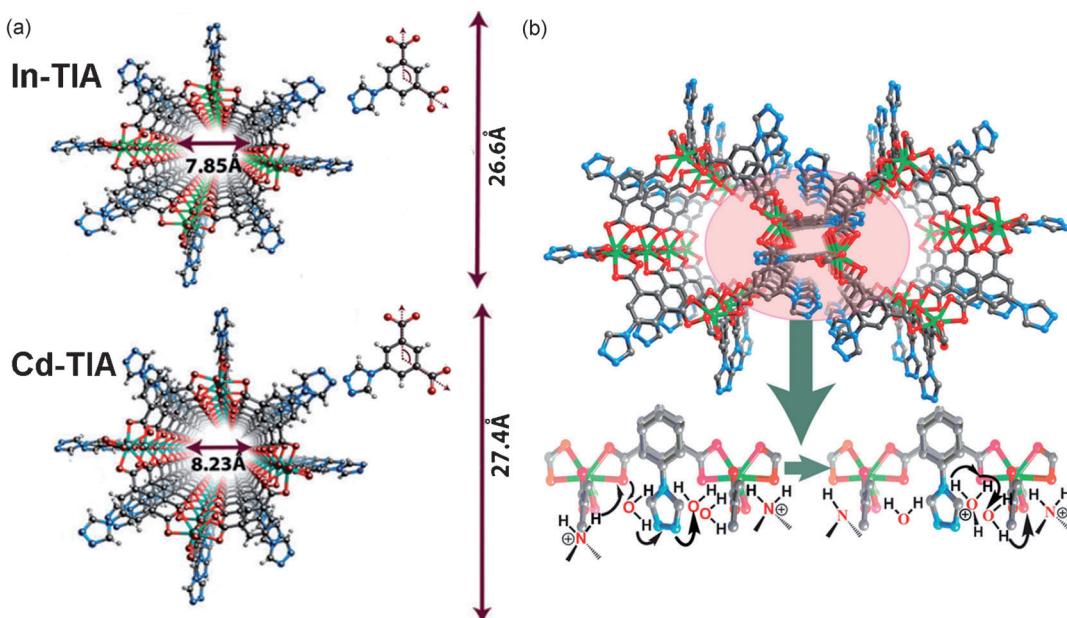


Abbildung 3. a) Struktur der MONTs 4-In (oben) und 4-Cd (unten) (Einschübe: 5-Triazolisophthalsäure) und b) schematische Darstellung des Hopping-Mechanismus von Protonen entlang 1D-Nanokanälen in 4-In und 4-Cd.^[43] O rot, N blau, Metall grün.

Nafion.^[45] Bei 45 % RH sinkt die Protonenleitfähigkeit jedoch um ungefähr 3 Größenordnungen.^[46a] Viele Varianten dieser Verbindungen wurden durch Substitution der Hydroxyethylgruppe hergestellt und auf ihre Protonenleitfähigkeit untersucht.^[46] Unabhängig vom Substituenten zeigten die Derivate ähnliche Protonenleitfähigkeiten im Bereich 10^{-5} – 10^{-6} Scm^{-1} . Obgleich die Protonenleitfähigkeit der 2D-MOFs niedriger ist als bei anderen Materialien wie Nafion, war dies die erste systematische Studie der Protonenleitung in MOFs oder CPs.

Oxalatkomplexe von zweiwertigen 3d-Metallionen bilden im Allgemeinen 2D-Schichtstrukturen. Der Raum zwischen den Lagen kann leicht manipuliert werden, um interessante magnetische Eigenschaften zu erzeugen.^[47] Zinkoxalat mit Ammoniumgegenionen und Adipinsäure (adp), $(\text{NH}_4)_2\text{-}(adp)[\text{Zn}_2(\text{ox})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**6**), weist eine klassische 2D-Wabenstruktur auf, die von den Zn^{2+} - und Oxalat-Einheiten gebildet wird (Abbildung 4a).^[48] Die Struktur enthält H_2O , NH_4^+ und Adipinsäure-Einheiten im Raum zwischen den Schichten (Abbildung 4a,b) und weist starke Wasserstoffbrückenwechselwirkungen zwischen allen Arten von Gastmolekülen und den Oxalat-Einheiten auf (Abbildung 4c). Messungen der Protonenleitfähigkeit von **6** ergaben einen Wert von $8 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ bei 25°C und 98 % RH. Bei 70 % RH sank der Wert auf $6 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$. Die starke Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der relativen Feuchtigkeit lässt den Schluss zu, dass die Wassermoleküle zwischen den Schichten wichtig für die Protonenleitung sind.

Verwandte Oxalat-basierte MOFs wie $[\text{NH}(\text{prol})_3]\text{-}[\text{MCr}(\text{ox})_3]$ (**7**; M = Mn^{II}, Fe^{II}, Co^{II}), die andere Gastmoleküle wie Tris(3-hydroxypropyl)ammonium ($[\text{NH}(\text{prol})_3]^+$) enthalten, wurden ebenfalls auf ihre Protonenleitfähigkeit untersucht.^[49] Sie wiesen niedrigere Leitfähigkeiten auf ($1 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$) und zeigten eine ähnliche Feuchtigkeitsabhän-

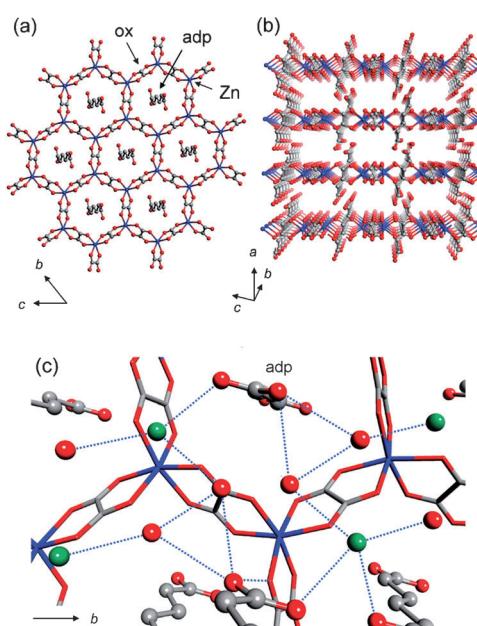


Abbildung 4. a) Schichtartige Wabenstruktur von **6**. b) Perspektivische Ansicht entlang der *b*-Achse. c) Wasserstoffbrückennetzwerk (blaue gepunktete Linien) von COOH , H_2O und NH_4^+ im Raum zwischen den Schichten;^[48] Zn blau, O rot, C grau, N grün.

gigkeit. Interessanterweise waren alle diese dimetallischen Oxalatkomplexe bei niedriger Temperatur ($T_c = 5\text{--}10 \text{ K}$) ferromagnetisch und stellen somit die ersten Beispiele für die Koexistenz von Magnetismus und Protonenleitung in Festkörpern dar. Darüber hinaus ermöglichte der Austausch der Ammoniumionen in **7** gegen $\{\text{NR}_3(\text{CH}_2\text{COOH})\}^+$ (R = Me, Et oder *n*Bu) eine Kontrolle der Hydrophilie der Porenrälder

und damit eine Kontrolle der Protonenleitfähigkeit der Materialien.^[50] Die Protonenleitfähigkeit der MOFs stieg mit ansteigender Hydrophilie der Kationen. Das Gerüst mit dem hydrophilsten Kation, $[N(CH_3)_3(CH_2COOH)][FeCr(ox)_3]$ (**8**), adsorbierte die größte Zahl an Wassermolekülen und zeigte die höchste Protonenleitfähigkeit von $0.8 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, selbst bei geringer RH von 65 % und Umgebungstemperatur. Dies ist die höchste Leitfähigkeit eines protonenleitenden MOF unter Bedingungen niedriger Feuchtigkeit (unterhalb 70 % RH) und das erste Beispiel für die Kontrolle der Wasseraufnahme durch Modifizierung der Hydrophilie von Gastmolekülen und einer damit verbundenen Kontrolle der Protonenleitfähigkeit. In einer ähnlichen Studie wurde für das neue dimetallische Oxalat-MOF $(NH_4)_4[MnCr_2(ox)_6] \cdot 4H_2O$ mit chiraler Quarz-artiger Struktur eine hohe Protonenleitfähigkeit gefunden ($1.1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$).^[51]

Zweidimensionale MOFs mit Phosphonatliganden bieten einzigartige Möglichkeiten, weil Phosphonate drei Sauerstoffatome enthalten, die als Protonenakzeptoren wirken können.^[52] Die schichtartige Verbindung $Zn_3(L)H_2O \cdot 2H_2O$ (**9**) [$L = (1,3,5\text{-Benzoltriphosphonat})^{6-}$] (PCMOF-3) wurde als möglicher Protonenleiter untersucht.^[53] Die am Zn-Zentrum koordinierten Wassermoleküle weisen in den Raum zwischen den Schichten, der außerdem noch freie Wassermoleküle aus dem Gitter enthält und darum sehr hydrophil ist. Die zahlreichen Wasserstoffbrücken zwischen den Wassermolekülen (freien und koordinierten) und den Phosphonat-Sauerstoffen erzeugen einen Leitungsweg für Protonen. Die Messungen ergaben eine Protonenleitfähigkeit von $3.5 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ und eine Aktivierungsenergie von 0.17 eV bei Raumtemperatur und 98 % RH. Wie erwartet zeigt **9** eine feuchtigkeitsabhängige Protonenleitung ($4 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ bei 44 % RH).

4.1.3. Protonenleitende 3D-MOFs

MOFs mit dreidimensionalem Gitter wurden ebenfalls als Protonenleiter untersucht. H. Kitagawa und Mitarbeiter berichteten über die gezielte Kontrolle von Protonenleitfähigkeiten durch Einbau verschiedener funktioneller Gruppen in die MOF-Liganden. Eine beträchtliche Variation der Protonenleitfähigkeitseigenschaften (Tabelle 2) wurde für die iso-

funktionellen Gruppen. Die pK_s -Werte der *meta*-substituierten Benzoesäuren ($R = NH_2, H, OH$ und $COOH$) betragen 4.74, 4.19, 4.08 bzw. 3.62^[56] und korrelieren direkt mit der Größenordnung der gemessenen Protonenleitfähigkeit und Aktivierungsenergie der Materialien (Tabelle 2). Hiermit wurde erstmals gezeigt, dass die Protonenleitfähigkeit von MOFs durch Einführung verschiedener funktioneller Gruppen in die Poren kontrolliert werden kann.

In einer neueren Studie untersuchten Hupp und Mitarbeiter die Protonenleitfähigkeit von HKUST-1 (**11**).^[57] einem 3D-MOF mit Cu-Schaufelradkomplexen und 1,3,5-Benzoltricarboxylat als Verbindungsstücke.^[58] Jeder Cu-Komplex besitzt eine offene Koordinationsstelle, die anfänglich durch Lösungsmittelmoleküle (H_2O und Ethanol) besetzt ist, die im Anschluss an die Synthese des MOF gegen verschiedene andere Lösungsmittelmoleküle wie Methanol, Ethanol, CH_3CN und H_2O ausgetauscht werden können. Die Einführung von Wassermolekülen in die offene Koordinationsstelle von **11** (**11-H₂O**) führte zu einer großen Verstärkung (ca. 75-fach) der Protonenleitfähigkeit ($1.5 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$) im Vergleich zum ursprünglichen **11-CH₃CN** mit Acetonitrilmolekülen als Liganden. Die Messungen wurden unter Methanoldampf durchgeführt, der die Poren besetzt. Die erhöhte Leitfähigkeit wurde der stärkeren Protonendonierung des koordinierten Wassers an das Methanol zugeschrieben; der pK_s -Wert der Wassermoleküle wird dabei durch die Koordination an das Metallzentrum gesenkt. Setzte man **11-H₂O** hingegen *n*-Hexan-Dampf aus, sank die Leitfähigkeit um mehr als fünf Größenordnungen im Vergleich zur Messung unter Methanoldampf. Obwohl die Studie auf verschiedene Varianten von HKUST-1 beschränkt blieb, liefert dieser neue Ansatz wichtige Rückschlüsse darüber, wie sich Protonenleitfähigkeiten in porösen Festkörpern einstellen lassen.

Andere wichtige Protonenleitfähigkeitsstudien wurden an Preußischblau-Analoga mit 3D-Gerüststruktur ausgeführt (Abbildung 5a). Messungen der Protonenleitfähigkeit der beiden Preußischblau-Analoga $M[Cr(CN)_6]_{2/3} \cdot xH_2O$ ($M = Co, V; x = 4.8$ für Co und 4.2 für V) (**12-Co** und **12-V**) ergaben Werte von 1.2×10^{-3} bzw. $1.6 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ bei 20 °C und 100 % RH.^[59] Für **12-Co** wurde eine beträchtliche Feuchtig-

Tabelle 2: Aktivierungsenergien und Protonenleitfähigkeiten von **10** und Derivaten von **10** bei 298 und 353 K bei 95 % RH.

Compound	$\sigma [\text{S cm}^{-1}]$		$E_a [\text{eV}]$	pK_s
	298 K	353 K		
10	2.3×10^{-8}	3.6×10^{-7}	0.47	4.19
10-NH₂	2.3×10^{-9}	4.1×10^{-8}	0.45	4.74
10-OH	4.2×10^{-7}	1.9×10^{-6}	0.27	4.08
10-COOH	2.0×10^{-6}	0.7×10^{-5}	0.21	3.62

strukturellen 3D-MOFs $M(OH)(bdc-R)$ (MIL-53)^[54] [bdc = 1,4-Benzoldicarboxylat; M = Al für R = H (**10**), NH₂ (**10-NH₂**), OH (**10-OH**) und M = Fe für (COOH)₂ (**10-COOH**)] beobachtet.^[55] Ein Hauptfaktor bei der Kontrolle der Protonenleitfähigkeit in diesen Systemen ist die Säurestärke der

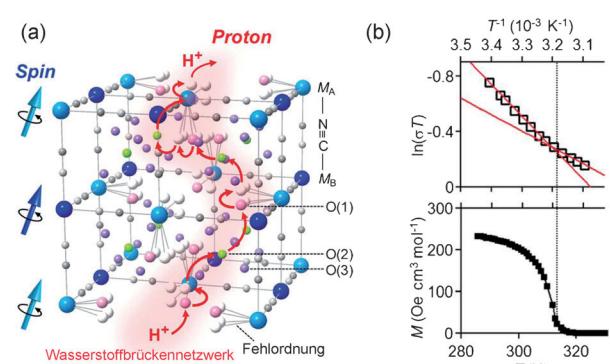


Abbildung 5: a) Vorgeschlagener Leitungspfad für die Protonenleitung entlang Wasserstoffbrücken zwischen O(1), O(2) und O(3) (roter Pfeil) in den Preußischblau-Analoga **12-Co** und **12-V**. b) Auftragung von $\ln(\sigma T)$ gegen T^{-1} bei 100 % RH (oben) sowie Auftragung von M gegen T (unten) für **12-V**.^[59]

keitsabhängigkeit der Protonenleitfähigkeit festgestellt ($3.2 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ bei 8 % RH). Interessanterweise geht **12-V** einen magnetischen Übergang bei 310 K ein, der sich auf die Ionenleitfähigkeit auszuwirken scheint (Abbildung 5b); bei dieser Temperatur ändert sich die Steigung der Auftragung von $\ln(\sigma T)$ gegen T . Es könnte sein, dass der magnetische Übergang eine Störung des Wasserstoffbrückennetzwerks der im kubischen Gitter der Preußischblau-Analoga vorhandenen Wassermoleküle verursacht. Die wechselseitige Beeinflussung der Ionenleitfähigkeit und magnetischen Ordnung könnte nützlich sein für die gezielte Entwicklung von Protonenleitfähigkeitsschaltern, die durch Temperatur und/oder externe Magnetfelder kontrollierbar sind.

Kürzlich wurden homochirale MOFs mit helikalen Wasserketten innerhalb der Poren auf ihre Protonenleitung untersucht. Die enantiomeren MOFs $[\text{Zn}(l\text{-L}_{cl})(\text{Cl})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (***l*-13**) und $[\text{Zn}(d\text{-L}_{cl})(\text{Cl})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (***d*-13**) ($\text{L} = 3\text{-Methyl-2-(pyridin-4-ylmethylamino)butansäure}$) mit *unh*-Zeolith-Topologie enthalten innerhalb ihrer 1D-Kanäle helikal angeordnete Wassermoleküle (Abbildung 6).^[60] Erwartungsgemäß zeigten ***l*-13**

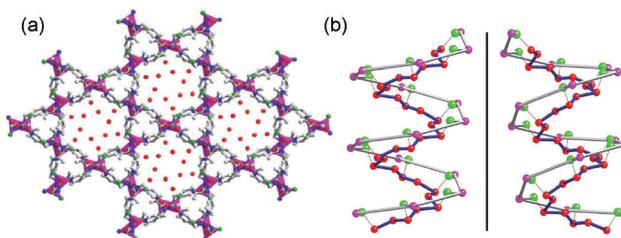


Abbildung 6. a) Polyederdarstellung des helikalen MOF **13** entlang der *c*-Achse. b) Spiegelbildliche Darstellung der helikalen Wasserketten in ***l*-13** und ***d*-13**.^[60] Rote Kugeln = Sauerstoffatome des Wassers.

und ***d*-13** praktisch die gleichen Protonenleitfähigkeiten (4.45×10^{-5} bzw. $4.42 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$) bei 30°C und 98 % RH. Die Protonenleitfähigkeit war feuchteabhängig mit einem Wert von $1.22 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ bei 60 % RH. Die Aktivierungsenergie betrug für beide Verbindungen 0.35 eV.

4.2. Wasserfreie protonenleitende MOFs

Entscheidende Nachteile der wasservermittelten protonenleitenden MOFs sind ihre niedrige Betriebstemperatur und feuchtigkeitsabhängige Protonenleitfähigkeit. Infolgedessen wurden auch nicht-wasservermittelte (wasserfreie) protonenleitende MOFs erforscht, die in einem höheren Temperaturbereich (100–250°C) betrieben werden können.

Es wurde gefunden, dass organische Moleküle wie Pyrazol und Imidazol im interlamellaren Bereich ein interessantes protonenleitendes Verhalten zeigen können.^[29] Demnach führt der Austausch von Wasser in 2D- oder 3D-MOFs gegen solche organischen Moleküle zu einer interessanten Klasse von Materialien, die sogar in der Abwesenheit von Wasser Protonenleitung zeigen. Ein weiterer Vorteil solcher Materialien ist, dass sie keinerlei Feuchteabhängigkeit zeigen dürften.

Zwei heterocyclische Moleküle, Imidazol und 1*H*-1,2,4-Triazol, wurden als Gastmoleküle in MOF-Strukturen eingebaut. Beide sind nichtflüchtig und haben einen hohen Siedepunkt ($T_b = 256^\circ\text{C}$ bzw. $T_b = 260^\circ\text{C}$). Imidazol liegt in zwei tautomeren Formen vor, wobei die Wanderung des Protons zwischen den beiden Stickstoffatomen einen Protonenleitungsweg bereitstellt. Darauf hinaus kann das Imidazol/Imidazolium-Paar (Base-Säure-Paar) für einen möglichen intermolekularen Protonentransfer an Wasserstoffbrückenwechselwirkungen teilnehmen. Anzumerken ist, dass festes Imidazol keine nennenswerte Protonenleitfähigkeit bei Raumtemperatur zeigt ($10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$), die Leitfähigkeit nahe dem Schmelzpunkt ($T_m = 89^\circ\text{C}$) aber beträchtlich ansteigt. Auch Triazol zeigt eine niedrige Protonenleitfähigkeit bei Raumtemperatur und eine gute Leitfähigkeit ($1.2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) am Schmelzpunkt (120°C).

S. Kitagawa und Mitarbeiter stellten zwei Imidazol-beladene MOFs her und untersuchten ihr Protonenleitfähigkeitsverhalten.^[61] Die MOFs $\text{Al}(\mu_2\text{-OH})(1,4\text{-ndc})$ (**14**; 1,4-ndc = 1,4-Naphthalindicarboxylat)^[62] und $\text{Al}(\mu_2\text{-OH})(1,4\text{-bdc})$ (**15**; 1,4-bdc = 1,4-Benzoldicarboxylat),^[54] die beide 1D-Kanäle mit einem Durchmesser von ca. 8 Å aufweisen, wurden mit Imidazol (Im) beladen (Abbildung 7a,b). Die Bela-

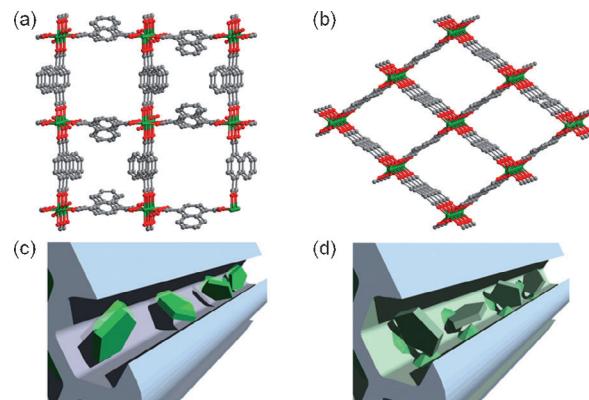


Abbildung 7. Aluminium-basierte poröse Gerüste für protonenleitende Materialien. a) Struktur von **14** entlang der *c*-Achse; b) Struktur von **15** entlang der *a*-Achse; c) Imidazolmoleküle in einem Nanokanal von **14** ohne starke Wirt-Gast-Wechselwirkung; d) Imidazolmoleküle in einem Nanokanal von **15** mit starken Wirt-Gast-Wechselwirkungen.^[61]

dung mit Imidazol wurde auf ungefähr 0.6 Imidazolmoleküle pro Al in **14** und 1.3 Imidazolmoleküle pro Al in **15** eingestellt. Messungen der Protonenleitfähigkeit bei Raumtemperatur ergaben einen Bereich von $10^{-8}\text{--}10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$ für Im@**14** und Im@**15**. Bei 120°C stiegen die Werte auf $2.2 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ für Im@**14** und $1.0 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ für Im@**15**. Die Aktivierungsenergien betrugen 0.6 eV für Im@**14** und 0.9 eV für Im@**15**. Die große Differenz in den Leitfähigkeiten und Aktivierungsenergien kann auf unterschiedliche Beweglichkeiten der Gäste in den Kanälen zurückgeführt werden. Die hydrophoberen Kanäle von **14** gehen schwächere Wechselwirkungen mit den polaren Imidazolmolekülen ein, die sich darum freier in den Kanälen bewegen können, wohingegen die stärkere Wechselwirkung mit den hydrophileren Kanälen

von **15** die Bewegung oder Rotation der Gastmoleküle innerhalb der Gerüststruktur einschränkt (Abbildung 7c,d). Diese Studie demonstrierte, dass MOFs durch Feinabstimmung ihrer Komponenten eine geeignete Porengröße und Porengröße für einen bestimmten Protonenträger bereitstellen können.

In weiterführenden Studien synthetisierten S. Kitagawa und Mitarbeiter das Histamin(His)-beladene MOF **14** (His@**14**) mit einer Stöchiometrie von 1.0 Histaminmolekülen pro Al³⁺-Ion.^[63] Die Protonenleitfähigkeit von His@**14** stieg von 3.0×10^{-5} Scm⁻¹ bei Raumtemperatur auf 1.7×10^{-3} Scm⁻¹ bei 150°C linear mit der Temperatur an. Die beobachtete Protonenleitfähigkeit von His@**14** war bei 75°C höher als die von reinem Histamin (9.4×10^{-6} Scm⁻¹). Wurde die Menge an Histamin in den Kanälen halbiert, sank die Protonenleitfähigkeit auf 2.1×10^{-4} Scm⁻¹ bei 150°C, was darauf hindeutet, dass die Konzentration des Protonenträgers entscheidend für die Protonenleitfähigkeit ist. Die Aktivierungsenergie für das Protonen-Hopping in His@**14** wurde zu 0.25 eV ermittelt. Ähnlich wie die vorherigen Arbeiten demonstrierte auch diese Studie, dass in MOFs eingeführte protonenleitende Materialien ein einzigartiges Protonenleitungsverhalten aufweisen, das sich stark vom Bulkmaterial unterscheidet.

Shimizu und Mitarbeiter berichteten über das protonenleitende MOF β-PCMOF-2 (**16**) mit 1*H*-1,2,4-Tiazol (Tz) in den Kanälen.^[64] Der in **16** enthaltene Sulfonatligand 2,4,6-Trihydroxy-1,3,5-benzoltrisulfonat bildet hexagonale Schichten in der kristallographischen *ab*-Ebene und ist, unter Bildung von Kanälen, in Richtung der *c*-Achse über Na⁺-Ionen vernetzt. Die Kanäle sind ausschließlich mit Sauerstoffatomen der Sulfonatgruppen ausgekleidet, wodurch ein potenzieller Wasserstoffbrückenprotonentransportweg entsteht. Die unbehandelte Gerüststruktur zeigte eine temperaturabhängige Protonenleitfähigkeit von 5×10^{-6} Scm⁻¹ bei 30°C und 1×10^{-8} Scm⁻¹ bei 70°C. Der abrupte Abfall der Leitfähigkeit oberhalb 70°C könnte auf den Verlust von Wassermolekülen zurückzuführen sein.^[15a] Die 1D-Kanäle von **16** wurden mit Tiazolmolekülen in unterschiedlichen Konzentrationen beladen, um das Produkt β-PCMOF-2(Tz)_x (Tz@**16**; $x = 0.3, 0.45, 0.6$) zu erhalten. Unabhängig von der Menge an eingeführtem Tiazol lag die Protonenleitfähigkeit von Tz@**16** bei 150°C im Bereich $2-5 \times 10^{-4}$ Scm⁻¹ unter wasserfreien H₂-Bedingungen; die Protonenleitfähigkeit wurde durch Messung des kinetischen Isotopeneffekts und Festkörper-NMR-Spektroskopie bestätigt. Die Protonenleitfähigkeit von Tz@**16** war höher als die Leitfähigkeit von reinem **16** oder reinem Tiazol. Die Aktivierungsenergie hängt von der Menge an Tiazol in **16** ab. Mit Tz@**16** ($x = 0.45$) als Membran wurde eine H₂/Luft-Zelle konstruiert, die eine Leerlaufspannung von 1.18 V zeigte und bei 100°C für 72 h stabil war. Diese Studie demonstrierte erstmals, dass protonenleitende MOFs als Brennstoffzellenmembranen genutzt werden können.

Ionische Flüssigkeiten (ILs) wurden aufgrund ihrer Nichtflüchtigkeit, hohen Protonenleitfähigkeit und exzellenten chemischen und thermischen Stabilität als Protonentransfermedium für Brennstoffzellen vorgeschlagen.^[65] IL-basierte protonenleitende Membranen sind daher ausführlich

untersucht worden.^[66] Darüber hinaus wurde kürzlich durch Einführung von ILs in die Poren von MOFs eine neue Art von protonenleitendem Material entwickelt. Das IL-haltige MOF [Co₂Na(bptc)₂][Emim]₃ (**17**; bptc = 2,2',4,4'-Biphenyltetracarboxylat, Emim = 1-Ethyl-3-methylimidazolium) wurde durch ionothermische Synthese hergestellt.^[67] Es weist ein 3D-Gerüst mit offenen Kanälen auf, die von Imidazoliumkationen (Emim)⁺ besetzt sind. Protonenleitfähigkeitsmessungen an Einkristallen von **17** entlang der *c*-Achse (Abbildung 8a) und in [110]-Richtung (Abbildung 8b) bei Raum-

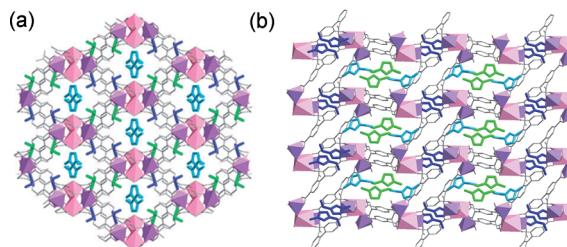


Abbildung 8. Darstellung der Kanäle in **17** entlang a) der *c*-Achse und b) der [110]-Richtung.^[67]

temperatur ergaben Protonenleitfähigkeiten von 4.78×10^{-7} Scm⁻¹ bzw. 2.63×10^{-5} Scm⁻¹. Mit steigender Temperatur nahm die Leitfähigkeit entlang der *c*-Achse zunächst ab, was dem Verlust von Wassermolekülen zugeschrieben wurde. Oberhalb 70°C stieg jedoch die Protonenleitfähigkeit mit weiter steigender Temperatur wieder an und erreichte ein Maximum von 6.33×10^{-7} Scm⁻¹ bei 170°C. Obwohl die Protonenleitfähigkeit von **17** nicht an die Werte anderer MOFs heranreicht, ist es interessant, dass dieses erste Imidazolium-haltige MOF eine wasserfreie Protonenleitung bewerkstelligen kann.

In ähnlichen Studien berichteten kürzlich S. Kitagawa und Mitarbeiter über einen neuen Ansatz für protonenleitende MOFs. Sie synthetisierten das erste intrinsische protonenleitende MOF, [Zn(H₂PO₄)₂(TzH)₂] (**18**), das Triazol und Phosphate als Brückeneinheiten enthält.^[68] Das Koordinationsnetzwerk besteht aus oktaedrischen Zn-Ionen, einfach koordiniertem Orthophosphat und verbrückendem TzH. Das resultierende 2D-Gerüst ordnet sich über Wasserstoffbrücken zwischen den Triazolen und Orthophosphaten zu einer 3D-Packung. Das Wasserstoffbrückennetzwerk stellt einen Protonenleitungspfad bereit. Messungen an Pellets von **18** ergaben eine Protonenleitfähigkeit von 1.2×10^{-4} Scm⁻¹ bei 150°C mit einer Aktivierungsenergie von 0.6 eV ohne zusätzliche protonenleitende Medien. Einkristall-Protonenleitfähigkeitsmessungen offenbarten eine stark anisotrope Protonenleitung ($\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} \approx 100$). Das MOF **18** ist das erste wasserfreie protonenleitende MOF, das Protonen ohne die Hilfe von Gastmolekülen leitet.

Trotz bemerkenswerter Fortschritte befindet sich die Entwicklung von wasserfreien protonenleitenden MOFs noch in den Anfängen. Dennoch demonstrieren die hier beschriebenen Beispiele, dass mit wasserfreien protonenleitenden MOFs hohe Leitfähigkeiten im Temperaturbereich 100–250°C erreicht werden können.

4.3. Organische molekulare poröse Festkörper

Organische molekulare poröse Festkörper mit supramolekularen Architekturen mit Poren und Kanälen, die aus den starken intermolekularen Wechselwirkungen einschließlich Wasserstoffbrücken zwischen den organischen Bausteinen resultieren, wurden als Protonenleiter untersucht. In die Kanäle eingeführte Gastmoleküle wie Wasser stellen den Protonenleitungspfad bereit.

Ein frühes Beispiel war die Wirt-Gast-Einschlusverbindung Chinuclidin-Thioharnstoff (**19**).^[69] Sie weist eine hexagonale Kanalstruktur auf, die aus wasserstoffverbrückten Wirtmolekülen aufgebaut wird. Entlang der Kanäle sind die Chinuclidin-Gastmoleküle über Wasserstoffbrücken linear aufgereiht und erzeugen so einen Protonentransportpfad. Protonenleitfähigkeitsmessungen an Pellets verschiedener Chinuclidin-Thioharnstoff-Derivate ergaben Leitfähigkeiten im Bereich 10^{-5} – $10^{-11} \text{ Scm}^{-1}$ unter atmosphärischen Bedingungen.^[69b] Messungen an Einkristallen zeigten eine beträchtliche Anisotropie der Protonenleitfähigkeit: $2.19 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ entlang der Chinuclidinketten und $2.42 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ senkrecht zu den Ketten ($\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} \approx 100$) bei Raumtemperatur.^[69a] Oberhalb 40°C nimmt die Leitfähigkeit rapide ab. Anwendungen dieser Materialien scheinen aufgrund der niedrigen Protonenleitfähigkeit und geringen Stabilität unter Feuchtigkeitsbedingungen limitiert.

Kürzlich berichteten Kim und Mitarbeiter über die Protonenleitfähigkeit von molekularen porösen Cucurbituril-Materialien.^[34] Cucurbit[n]urile (CB[n], $n = 5$ –8, 10) sind eine Familie von Wirtmolekülen mit interessanten Festkörperstrukturen.^[70] Nach Umkristallisation von CB[6] aus verdünnten Mineralsäuren wie H_2SO_4 oder HCl wurden die Verbindungen **20** bzw. **21** mit wabenförmigen Strukturen erhalten, in deren Kanälen sich Wasser- und Säuremoleküle befinden und ein ausgedehntes Wasserstoffbrückennetzwerk bilden (Abbildung 9).^[34, 71] Messungen der Protonenleitfähigkeit an Pellets von **20** und **21** ergaben Werte von $1.3 \times$

10^{-3} Scm^{-1} bzw. $1.1 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ bei 25°C und 98 % RH. Die Leitfähigkeit war stark abhängig von der relativen Feuchtigkeit sowie auch von der Art und Menge an Säure in den Kanälen. Bedeutsam ist, dass Leitfähigkeitsmessungen an Einkristallen von **20** und **21** eine starke Anisotropie des Materials aufzeigten. Entlang des Kanals wurden Werte von $4.3 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ bzw. $2.4 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ gemessen, was drei bis vier Größenordnungen über den Werten quer zur Kanalrichtung liegt ($5.0 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ bzw. 7.1×10^{-5}). Dieses Material zeigte die höchste anisotrope Protonenleitfähigkeit ($\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} = 8600$) unter den heute bekannten protonenleitenden Materialien.^[68, 69b]

Trotz einiger Nachteile, z.B. der Notwendigkeit von niedriger Temperatur und hoher Feuchtigkeit, ist die Beobachtung einer hohen Protonenleitfähigkeit in diesen organischen molekularen Festkörpern eine gute Grundlage für die Erforschung anderer selbstorganisierter supramolekulärer Systeme.

4.4. Andere poröse Materialien

Die am besten etablierten porösen Materialien sind Aluminosilikat-Zeolithe, die mit ihrer hohen thermischen Stabilität und Säurestärke beträchtliche Vorteile bieten. Die Protonenleitfähigkeit von Zeolithen könnte mit der Gegenwart protonenleitender Gegenionen wie H_3O^+ oder NH_4^+ in den Poren der Zeolithe erklärt werden.^[72] Anzumerken ist, dass frühere Studien an Metallphosphonaten aufgezeigt haben, dass Säuregruppen wie Sulfonate die Protonenleitfähigkeit von Zeolithen erhöhen.^[73] In ähnlicher Weise wurde gefunden, dass die Funktionalisierung der Zeolith-Oberfläche mit Säuregruppen eine hohe Protonenleitfähigkeit (10^{-4} Scm^{-1}) bewirken kann.^[74] Davis und Mitarbeiter berichteten kürzlich über den Einbau von Phenylsulfonsäuregruppen in hydrophilen Zeolith beta, was zu einer Erhöhung der Protonenleitfähigkeit auf $5 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ führte.^[75] Eine Erklärung hierfür könnte die nun höhere Hydrophilie der Poren sein, da die Bildung eines Wasserstoffbrückennetzwerks wichtig für ein schnelles Protonen-Hopping ist.

Auch die Oberfläche von mesoporösem Siliciumdioxid^[76] wurde mit Phosphonat- und Sulfonatgruppen funktionalisiert. Phosphonat-funktionalisiertes mesoporöses Siliciumdioxid zeigte eine Protonenleitfähigkeit von ca. 10^{-2} Scm^{-1} bei 100 – 120°C und 100 % RH, was höher ist als die Leitfähigkeit von reinem mesoporösem Siliciumdioxid (ca. 10^{-4} Scm^{-1}).^[77] Ein anderes mesoporöses Siliciumdioxid, Si-MCM-41, mit Sulfonatgruppen an der Oberfläche der Poren zeigte eine Protonenleitfähigkeit von 0.2 Scm^{-1} bei Raumtemperatur und 100 % RH, was beträchtlich höher ist als der Wert von 10^{-6} Scm^{-1} für reines Si-MCM-41.^[78]

Nanomaterialien nehmen einen wichtigen Platz in der modernen Wissenschaft ein, und speziell im Bereich der Protonenleitung gibt es erste Studien an Anordnungen von Nanoröhren. Simulationsstudien verweisen auf einen leichten Protonentransport in mit Wassermolekülen gefüllten Kohlenstoffnanoröhren,^[79] eine experimentelle Demonstration der Protonenleitung in Kohlenstoffnanoröhren steht allerdings noch aus. Für einen anderen Typ von Nanoröhren, Ti-

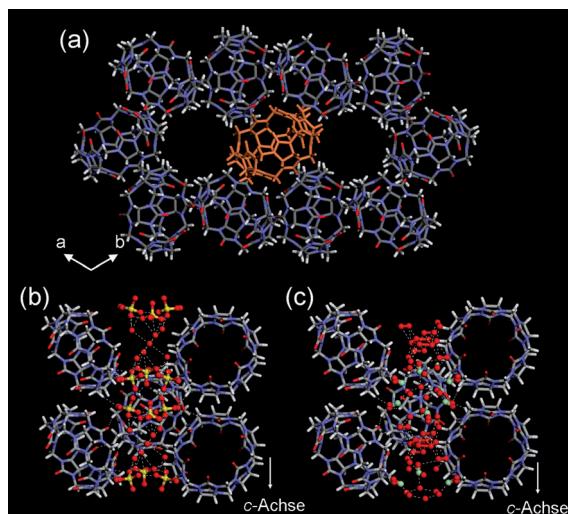


Abbildung 9. a) Röntgenkristallstruktur von PCB[6] entlang der *c*-Achse. b) Wasser- H_2SO_4 -Anordnung in den Kanälen von **20**. c) Wasser- HCl -Anordnung in den Kanälen von **21**.^[34]

tanatnanoröhren ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$), wurde eine erhebliche Protonenleitfähigkeit von $5 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ bei 160°C und 100 % RH gemessen.^[80] Die niedrige Aktivierungsenergie (0.09 eV) deutet auf einen Hopping-Mechanismus über ein Wasserstoffbrückennetzwerk im Inneren der Nanoröhrenkanäle hin.

5. Leitfähigkeit anderer Ionen in MOFs

Eine interessante Anwendung ionenleitender Materialien sind Lithiumionenleiter. Ein Manko von Lithiumionenbatterien ist die fehlende Verfügbarkeit guter Festkörperelektrolyte; derzeitige Systeme verwenden üblicherweise Lösungen von Li^+ in organischen Carbonaten als Elektrolyt. Die Verwendung von flüssigen oder gelartigen Elektrolyten in Lithiumionenbatterien führt zu beträchtlichen Einschränkungen bezüglich der Batterieform, den Verarbeitungsprozessen und der Betriebstemperatur der Batterie. Daher erscheint die Untersuchung der Lithiumionenleitung in porösen Materialien als ein lohnendes Forschungsgebiet.

Long und Mitarbeiter untersuchten die Li^+ -Ionenleitung in einem MOF mit offenen Koordinationsstellen, $\text{Mg}_2(\text{dobdc})$ ^[81] (**22**; dobdc = 1,4-Dioxido-2,5-benzoldicarboxylat).^[82] Die Struktur von **22** enthält hexagonale Kanäle, entlang denen offene Koordinationsstellen angeordnet sind. Durch Einbau von Alkoxidionen in **22** werden die offenen Koordinationsstellen der Mg-Ionen besetzt, wodurch sich die Li^+ -Ionen relativ frei durch die Kanäle bewegen können. Dieser neue Elektrolyt, $\text{Mg}_2(\text{dobdc}) \cdot 0.35 \text{ LiO}i\text{Pr} \cdot 0.25 \text{ LiBF}_4 \cdot \text{EC} \cdot \text{DEC}$ (**22-Li**; EC = Ethylencarbonat und DEC = Diethylcarbonat) zeigte eine Leitfähigkeit von $3.1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ bei 300 K unter wasserfreien Bedingungen. Die Aktivierungsenergie für die Li^+ -Leitung war 0.15 eV. Darüber hinaus kann **22-Li** auch zu polykristallinen dünnen Filmen verarbeitet werden, für die eine Leitfähigkeit von $5.5 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ gemessen wurde. Diese clevere Verwendung von Mg in Kombination mit Li bietet enorme Möglichkeiten für die Anwendung von modifizierten porösen Materialien als Elektrolyte in Li-Batterien. Obwohl dies das bisher einzige Beispiel für eine Li-Ionenleitung in MOFs ist, dürfte die Erforschung anderer poröser Materialien als Ionenleiter z.B. für Li und Na äußerst lohnend sein.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Wir haben hier einen Überblick über die protonenleitenden Eigenschaften verschiedener MOFs und verwandter modularer poröser Festkörper gegeben. Die Studien zeigen klar, dass die Protonenleitfähigkeit in wasservermittelten protonenleitenden MOFs auf wasserbasierten Wasserstoffbrückennetzwerken beruht, die einen Protonenleitungspfad bereitstellen. Wasserfreie protonenleitende MOFs, die Moleküle wie Imidazol oder Triazol in den Kanälen enthalten, zeigen auch bei höheren Temperaturen (bis ungefähr 150°C) gute bis exzellente Protonenleitfähigkeiten unter wasserfreien Bedingungen. Zwar gibt es bislang nur wenige Beispiele wasserfreier protonenleitender Koordinationspolymere, diese zeigen aber attraktive Perspektiven für die Verwendung in

Wasserstoffbrennstoffzellen auf. Ähnlich wie die wasservermittelten protonenleitenden MOFs zeigen auch organische poröse Festkörper hohe Protonenleitfähigkeiten bei niedrigen Temperaturen und hohen Feuchtigkeiten.

Trotz der jüngsten Fortschritte bei protonenleitenden MOFs und ähnlichen porösen Festkörpern bleibt noch viel Raum für Verbesserungen. Die Strukturen von MOFs lassen sich sehr flexibel und gezielt einstellen, was Perspektiven für neue Arten protonenleitender Materialien bietet. Ein Beispiel wäre der Einbau von stimuliresponsiven Gruppen in ein MOF-Gerüst, dessen Kanäle mit einem protonenleitenden Medium gefüllt sind; bei einem solchen Material könnte die Protonenleitfähigkeit durch externe Stimuli gesteuert werden, was einem Protonenleitfähigkeitsschalter entspräche. Darüber hinaus wäre über die sorgfältige Auswahl der funktionellen Gruppen und/oder Gastmoleküle eine Feinabstimmung der Protonenleitfähigkeit möglich. Die kristalline Natur der MOFs bietet exzellente Möglichkeiten für Untersuchungen der Protonenleitungsmechanismen durch strukturelle Charakterisierung der an der Protonenleitung beteiligten Schlüsselintermediate mittels In-situ-Kristallographie oder zeitaufgelöster Röntgenbeugungstechniken. Auch dünne MOF-Filme könnten neue Anwendungsmöglichkeiten aufzeigen, obwohl ihre Herstellung derzeit schwierig ist. Protonenleitende modulare poröse Festkörper werden sich in den nächsten Jahren zweifelsohne als eine wichtige Klasse von Materialien für elektrochemische Funktionseinheiten und Protonensensoren mit hoher und präzise einstellbarer Protonenleitfähigkeit etablieren.

Wir danken der National Research Foundation of Korea (Acceleration Research, BK 21, WCU (Project No. R31-2008-000-10059-0) (K.K.) und dem Department of Science and Technology of India für ein Rammanna Fellowship (an S.N.).

Eingegangen am 9. August 2012,
veränderte Fassung am 22. Oktober 2012
Online veröffentlicht am 23. Januar 2013

- [1] A. Volta, *Phil. Trans.* **1782**, 72, 237–283.
- [2] G. D. Scholes, G. R. Fleming, A. Olaya-Castro, R. van Grondele, *Nat. Chem.* **2011**, 3, 763–774.
- [3] G. W. Crabtree, M. S. Dresselhaus, *MRS Bull.* **2008**, 33, 421–428.
- [4] a) S. J. Paddison, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2003**, 33, 289–319;
b) S. J. Peighambardoust, S. Rowshanazamir, M. Amjadi, *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, 35, 9349–9384.
- [5] a) „Proton Conductors: Solids, Membranes, and Gels – Materials and Devices“: P. Colombari in *Chemistry of Solid State Materials*, Vol. 2, Cambridge University Press, Cambridge, **1992**;
b) K. D. Kreuer, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 610–641; c) K. D. Kreuer, S. J. Paddison, E. Spohr, M. Schuster, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4637–4678.
- [6] Sonderhefte zum Thema MOFs: a) *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1201–1508; b) *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3683–3874; c) *Chem. Rev.* **2012**, 112, 673–1268.
- [7] Wir verwenden hier die Begriffe 1D-CPs, 2D-MOFs und 3D-MOFs im Einklang mit jüngsten Terminologieempfehlungen für Koordinationsverbindungen: S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O’Keeffe, M. P. Suh, J. Reedijk, *CrysEngComm* **2012**, 14, 3001–3004.

- [8] a) S. J. Dalgarno, P. K. Thallapally, L. J. Barbour, J. L. Atwood, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 236–245; b) J. R. Holst, A. Trewin, A. I. Cooper, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 915–920; c) J. T. A. Jones, D. Holden, T. Mitra, T. Hasell, D. J. Adams, K. E. Jelfs, A. Trewin, D. J. Willock, G. M. Day, J. Bacsa, A. Steiner, A. I. Cooper, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 775–779; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 749–753.
- [9] a) C. J. T. van Grotthuss, *Ann. Chim.* **1806**, *58*, 54–73; b) S. Cukierman, *Biochim. Biophys. Acta Bioenerg.* **2006**, *1757*, 876–885; c) N. Agmon, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *244*, 456–462.
- [10] W. E. Ayrton, J. Perry, *Proc. Phys. Soc. London* **1877**, *2*, 171–182.
- [11] W. Bjerrum, *Science* **1952**, *115*, 385–390.
- [12] M. Eigen, L. De Maeyer, H.-Ch. Sparz, *Ber. Bunsen-Ges.* **1964**, *68*, 19–29.
- [13] F. M. Ernsberger, *J. Am. Ceram. Soc.* **1983**, *66*, 747–750.
- [14] a) Siehe Lit. [9c]; b) N. Agmon, *J. Chim. Phys.* **1996**, *93*, 1714–1736; c) M. E. Tuckerman, D. Marx, M. Parrinello, *Nature* **2002**, *417*, 925–929; d) T. C. Berkelbach, H.-S. Lee, M. E. Tuckerman, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103*, 238302; e) Z. Ma, M. E. Tuckerman, *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *511*, 177–182.
- [15] a) K. A. Mauritz, R. B. Moore, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4535–4585; b) S. S. Ivanchev, *Russ. J. Appl. Chem.* **2008**, *81*, 569–584; c) T. D. Gierke, G. E. Munn, F. C. Wilson, *J. Poly. Sci. B* **1981**, *19*, 1687–1704.
- [16] a) Y. Wang, K. S. Chen, J. Mishler, S. C. Cho, X. C. Adroher, *Appl. Energy* **2011**, *88*, 981–1007; b) M. Rikukawa, K. Sanui, *Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25*, 1463–1502.
- [17] In der Literatur gibt es keine eindeutige Definition für einen „guten“ Leiter. Entsprechend der Definition eines superionischen Leiters nach Colombar und Mitarbeitern (Lit. [5a]) kann eine Protonenleitfähigkeit von über 0.1 mS cm^{-1} als hoch angesehen werden.
- [18] L. Glasser, *Chem. Rev.* **1975**, *75*, 21–65.
- [19] a) D. A. Shores, R. A. Rapp, *J. Electrochem. Soc.* **1972**, *119*, 300–305; b) K. D. Kreuer, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2003**, *33*, 333–359.
- [20] a) T. Takahashi, H. Iwahara, *Rev. Chim. Miner.* **1980**, *17*, 243–305; b) K. D. Kreuer, *Solid State Ionics* **1999**, *125*, 285–302.
- [21] T. Norby, O. Dryli, P. Kofstad, *J. Am. Ceram. Soc.* **1992**, *75*, 1176–1181.
- [22] T. Dippel, K. D. Kreuer, J. C. Lassègues, D. Rodriguez, *Solid State Ionics* **1993**, *61*, 41–46.
- [23] A. Potier, D. Rousselet, *J. Chim. Phys.* **1973**, *70*, 873–879.
- [24] R. A. Munson, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 3374–3380.
- [25] a) A. J. Baranov, L. A. Shuvalov, N. M. Shchagina, *JETP Lett.* **1982**, *36*, 459–462; b) G. Alberti, E. Torracca, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1968**, *30*, 1093–1099; c) A. Goñi-Urtiaga, D. Presvytes, K. Scott, *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 3358–3372.
- [26] T. Takahashi, S. Tanase, O. Yamamoto, S. Yamauchi, *J. Solid State Chem.* **1976**, *17*, 353–361.
- [27] S. Chandra, S. A. Hashmi, G. Prasad, *Solid State Ionics* **1990**, *40/41*, 651–654.
- [28] J. A. Asensio, E. M. Sánchez, P. Gómez-Romero, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 3210–3239.
- [29] a) G. Alberti, U. Constantino, M. Casciola, R. Vivani, A. Peraio, *Solid State Ionics* **1991**, *46*, 61–68; b) K. D. Kreuer, A. Fuchs, M. Ise, M. Spaeth, J. Maier, *Electrochim. Acta* **1998**, *43*, 1281–1288; c) W. Münch, K. D. Kreuer, W. Silvestri, J. Maier, G. Seifert, *Solid State Ionics* **2001**, *145*, 437–443.
- [30] N. Azuma, R. Ohtsuka, Y. Morioka, H. Kosugi, J. Kobayashi, *J. Mater. Chem.* **1991**, *1*, 989–996.
- [31] D. E. Katsoulis, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 359–388.
- [32] T. Norty, *Solid State Ionics* **1999**, *125*, 1–11.
- [33] X.-Z. Yuan, C. Song, H. Wang, J. Zhang, *Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells*, Springer, London, **2010**, S. 201–212.
- [34] M. Yoon, K. Suh, H. Kim, Y. Kim, N. Selvapalam, K. Kim, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8016–8019; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7870–7873.
- [35] S. Kanda, K. Yamashita, K. Ohkawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, *52*, 3296–3301.
- [36] Übersichtsartikel: a) L. J. Murray, M. Dincă, J. R. Long, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1294–1314; b) K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, T.-H. Bae, J. R. Long, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 724–781; c) M. P. Suh, H. J. Park, T. K. Prasad, D. W. Lim, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 782–835.
- [37] Übersichtsartikel: a) J.-R. Li, R. J. Kuppler, H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1477–1504; b) J. R. Li, J. Sculley, H.-C. Zhou, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 869–932.
- [38] Übersichtsartikel: a) L. Ma, C. Abney, W. Lin, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1248–1256; b) J. Y. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1450–1459; c) K. Kim, M. Banerjee, M. Yoon, S. Das, *Top. Curr. Chem.* **2010**, *293*, 115–153; d) M. Yoon, R. Srirambalaji, K. Kim, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1196–1231.
- [39] a) G. J. Halder, C. J. Kepert, B. Moubaraki, K. S. Murray, J. D. Cashion, *Science* **2002**, *298*, 1762–1765; b) M. Kurmoo, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1353–1379.
- [40] T. Yamada, M. Sadakiyo, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3144–3145.
- [41] a) S. Morikawa, T. Yamada, H. Kitagawa, *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 654–655; b) T. Yamada, S. Morikawa, H. Kitagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2010**, *83*, 42–48.
- [42] C. Dey, T. Kundu, R. Banerjee, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 266–268.
- [43] T. Panda, T. Kundu, R. Banerjee, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5464–5466.
- [44] a) S. Kanda, F. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 477–483; b) T. Yamada, R. Yonamine, T. Yamada, H. Kitagawa, O. Yamamuro, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 8405–8409.
- [45] H. Kitagawa, Y. Nagao, M. Fujishima, R. Ikeda, S. Kanda, *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, *6*, 346–348.
- [46] a) Y. Nagao, R. Ikeda, S. Kanda, Y. Kubozono, H. Kitagawa, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2003**, *379*, 89–94; b) Y. Nagao, M. Fujishima, R. Ikeda, S. Kanda, H. Kitagawa, *Synth. Met.* **2003**, *133*–134, 431–432; c) Y. Nagao, R. Ikeda, K. Iijima, T. Kubo, K. Nakasui, H. Kitagawa, *Synth. Met.* **2003**, *135*–136, 283–284; d) Y. Nagao, T. Kubo, K. Nakasui, R. Ikeda, T. Kojima, H. Kitagawa, *Synth. Met.* **2005**, *154*, 89–92.
- [47] H. Tamaki, Z. J. Zhong, N. Matsumoto, S. Kida, M. Koikawa, N. Achiba, Y. Hashimoto, H. Okawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6974–6979.
- [48] M. Sadakiyo, T. Yamada, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9906–9907.
- [49] H. Okawa, A. Shigematsu, M. Sadakiyo, T. Miyagawa, K. Yoneda, M. Obha, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13516–13522.
- [50] M. Sadakiyo, H. Okawa, A. Shigematsu, M. Ohba, T. Yamada, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5472–5475.
- [51] E. Pardo, C. Train, G. Gontard, K. Boubekeur, O. Fabelo, H. Liu, B. Dkhil, F. Lloret, K. Nakagawa, H. Tokoro, S.-i. Ohkoshi, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15328–15331.
- [52] R. Yu, L. C. De Jonghe, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 11003–11007.
- [53] J. M. Taylor, R. K. Mah, I. L. Moudrakovski, C. I. Ratcliffe, R. Vaidhyanathan, G. K. H. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14055–14057.
- [54] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Nogués, G. Marsolier, D. Louë, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13519–13526.
- [55] A. Shigematsu, T. Yamada, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2034–2036.
- [56] L. P. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 96–103.

- [57] S. S. Y. Chui, S. M. F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science* **1999**, *283*, 1148–1150.
- [58] N. C. Jeong, B. Samanta, C. Y. Lee, O. K. Farha, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 51–54.
- [59] S.-I. Ohkoshi, K. Nakagawa, K. Tomono, K. Imoto, Y. Tsunobuchi, H. Tokoro, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6620–6621.
- [60] S. C. Sahoo, T. Kundu, R. Banerjee, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17950–17968.
- [61] S. Bureekaew, S. Horike, M. Higuchi, M. Mizuno, T. Kawamura, D. Tanaka, N. Yanai, S. Kitagawa, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 831–836.
- [62] A. Comotti, S. Bracco, P. Sozzani, S. Horike, R. Matsuda, J. Chen, M. Takata, Y. Kubota, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13664–13672.
- [63] D. Umeyama, S. Horike, M. Inukai, Y. Hijikata, S. Kitagawa, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11910–11913; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11706–11709.
- [64] J. A. Hurd, R. Vaidhyanathan, V. Thangadurai, C. I. Ratcliffe, I. L. Moudrakovski, G. K. H. Shimizu, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 705–710.
- [65] *Ionic Liquids: The Front and Future of Material Development* (Hrsg.: H. Ohno), CMC, Tokyo, **2003**.
- [66] a) S. Subianto, M. K. Mistry, N. R. Choudhury, N. K. Dutta, R. Knott, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1*, 1173–1182; b) S. Yu, F. Yan, X. Zhang, J. You, P. Wu, J. Lu, Q. Xu, X. Xia, G. Ma, *Macromolecules* **2008**, *41*, 3389–3392; c) F. Yan, S. Yu, X. Zhang, L. Qiu, F. Chu, J. You, J. Lu, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1480–1484.
- [67] W. X. Chen, H.-R. Xu, G.-L. Zhuang, L.-S. Long, R.-B. Huang, L. S. Zheng, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11933–11935.
- [68] D. Umeyama, S. Horike, M. Inukai, T. Itakura, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12780–12785.
- [69] a) J. Merchan, V. Lavayen, P. Jara, V. Sanchez, N. Yutronic, *J. Chil. Chem. Soc.* **2008**, *53*, 1498–1502; b) N. Yutronic, J. Merchan, P. Jara, V. Manriquez, O. Witke, G. Gonzalez, *Supramol. Chem.* **2004**, *16*, 411–414.
- [70] Übersichtsartikel: J. W. Lee, S. Samal, N. Selvapalam, H.-J. Kim, K. Kim, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 621–630.
- [71] S. Lim, H. Kim, N. Selvapalam, K.-J. Kim, S. J. Cho, G. Seo, K. Kim, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3400–3403; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3352–3355.
- [72] a) K. D. Kreuer, W. Weppener, A. Rabenau, *Mater. Res. Bull.* **1982**, *17*, 501–508; b) „Proton Conductors: Solids, Membranes, and Gels – Materials and Devices“: P. Colombari in *Chemistry of Solid State Materials*, Vol. 2, Cambridge University Press, Cambridge, **1992**, S. 210–223.
- [73] a) G. Alberti, M. Casciola, R. Palombari, A. Peraio, *Solid State Ionics* **1992**, *58*, 339–344; b) E. W. Stein, A. Clearfield, M. A. Subramanian, *Solid State Ionics* **1996**, *83*, 113–124; c) „Metal Organophosphonate Proton Conductors“: G. K. H. Shimizu, J. M. Taylor, K. W. Dawson in *Metal Phosphonate Chemistry: From Synthesis to Applications* (Hrsg.: A. Clearfield, K. Demadis), Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2011**, S. 493–524.
- [74] J. C. McKeen, Y. S. Yan, M. E. Davis, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5122–5124.
- [75] J. C. McKeen, Y. S. Yan, M. E. Davis, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3791–3793.
- [76] a) F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Früba, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3290–3328; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3216–3251; b) B. Naik, N. N. Ghosh, *Recent Pat. Nanotechnol.* **2009**, *3*, 213–224.
- [77] S. Suzuki, Y. Nozaki, T. Okumura, M. Miyayama, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2006**, *114*, 303–307.
- [78] R. Marschall, J. Rathousky, M. Wark, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 6401–6407.
- [79] D. J. Mann, M. D. Halls, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 195503.
- [80] M. Yamada, M. Wei, I. Honma, H. Zhou, *Electrochim. Commun.* **2006**, *8*, 1549–1552.
- [81] S. R. Caskey, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10870–10871.
- [82] B. M. Wiers, M.-L. Foo, N. P. Balsara, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14522–14525.