

Fortschritte bei Ammoniak-Boran: verbessertes Recycling und Einsatz als Vorstufe für BN-Einzelschichten**

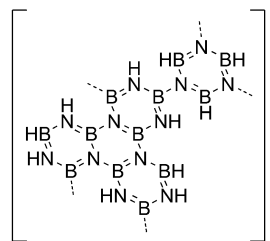
George R. Whittell und Ian Manners*

Ammoniak-Boran · Borane · Bornitrid · Wasserstoffspeicherung · Hydrierungen

Aminborane, beispielhaft vertreten durch Ammoniak-Boran (AB, $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$), repräsentieren einige der einfachsten und am besten bekannten anorganischen Molekülverbindungen. Diese Verbindungen haben im vergangenen Jahrzehnt ein außergewöhnliches Interesse erregt, beispielsweise in Hinsicht auf mögliche Anwendungen als transportable Wasserstoffspeichermaterialien (AB enthält ca. 20 Gew.-% Wasserstoff).^[1] Dies regte die Entwicklung neuer Methoden für die bequeme Freisetzung von Wasserstoff an, und eine Vielzahl hoch reaktiver Katalysatoren, die diese Aufgabe unter milden Bedingungen erfüllen können, ist mittlerweile bekannt. Diese Verfahren wurden auch für die Herstellung neuer polymerer Materialien angepasst. Zum Beispiel wurden Poly(aminoborane), $(\text{RNH}\cdot\text{BH}_2)_n$, durch katalytische Dehydrierung von primären Aminboranen wie $\text{MeNH}_2\cdot\text{BH}_3$ erhalten.^[2] Aminborane wurden zudem weithin als Reduktionsmittel, unter anderem zur Herstellung von Metallnanopartikeln, sowie in Wasserstofftransferreaktionen mit organischen Substraten eingesetzt.^[3] Außerdem erfährt die Aminboran-Koordinationschemie infolge des steigenden Interesses an der Wasserstoff-Freisetzung derzeit einen regen Aufschwung.^[4] Die Entdeckungen auf diesem neuen Gebiet versprechen ein verbessertes Verständnis der Aktivierung und Transformation dieser faszinierenden Moleküle an Übergangsmetallzentren, die zentrale Vorgänge sowohl bei ihrer Dehydrierung als auch bei ihrer Polymerisation sind.

Die Dehydrierung von AB^[1] kann unter dem Aspekt dreier unterschiedlicher exergonischer Schritte betrachtet werden, die jeweils mit dem Verlust eines Äquivalents Wasserstoff verbunden sind. Die Herausforderung der Entwicklung von AB zu einem praxistauglichen Wasserstoffspeichermaterial liegt daher nicht allein in der Freisetzung von Wasserstoff, sondern auch in der Regenerierung des verbrauchten Brennstoffs. Dies wird besonders dann zum Problem, wenn die Reaktion unter vollständiger Dehydrierung zu dem thermodynamisch sehr stabilen Bornitrid verläuft.

In der Praxis führen Verfahren zur Dehydrierung von AB nahe bei Raumtemperatur nicht zur Bildung von Bornitrid, sondern liefern einen verbrauchten Brennstoff, dessen exakte Beschaffenheit von der Methode der Wasserstoff-Freisetzung abhängt. Polyborazylen (BNH_x ($0 < x < 2$), Schema 1) kann als Modell für derartige Spezies fungieren, da es die in jedem



Schema 1. Vorgeschlagene Struktur von Polyborazylen.

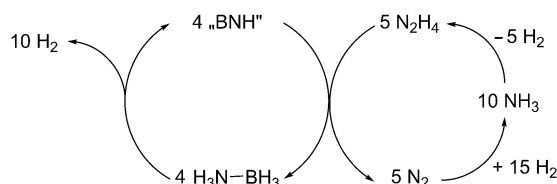
dehydrierten Material vorkommenden kondensierten Borazinringe sowie B-H- und N-H-Bindungen enthält. Die Entdeckung eines brauchbaren Weges, um Polyborazylen wieder in AB umzuwandeln, hätte deshalb bedeutende Konsequenzen für dessen Einsatzfähigkeit in der Wasserstoffspeicherung.

Gordon und Mitarbeiter haben in dieser Hinsicht kürzlich eine beeindruckende Verbesserung beschrieben: Ihnen gelang die Umwandlung von Polyborazylen in AB nach Behandlung mit Hydrazin in flüssigem Ammoniak.^[5] Wie sich zeigte, reagiert Polyborazylen bei Raumtemperatur mit Hydrazin, und diese Reaktion ergibt überwiegend Hydrazin-Boran. Der Austausch des Hydrazins in dieser Verbindung gegen Ammoniak konnte jedoch bei dieser Temperatur aufgrund der größeren thermodynamischen Stabilität des Hydrazinaddukts nicht erreicht werden. Daher wurde auf 60 °C erwärmt, um die B-N-Bindung zu spalten und AB durch die Vereinigung des freigesetzten Borans mit dem Ammoniak aus dem umgebenden Medium zu gewinnen. Alle flüchtigen Stoffe einschließlich des Hydrazins wurden danach entfernt, um die Rückreaktion zu unterbinden. Die Kombination dieser beiden Schritte in einem Eintopfverfahren ermöglichte die Umwandlung von Polyborazylen in Ammoniak-Boran bei 40 °C und mit einer Ausbeute von 92 %, wobei das aus dem

[*] Dr. G. R. Whittell, Prof. Dr. I. Manners
School of Chemistry, University of Bristol
Bristol BS8 1TS (Großbritannien)
E-Mail: ian.manners@bristol.ac.uk

[**] I.M. dankt dem EPSRC und dem ERC für ihre finanzielle Unterstützung.

ursprünglich gebildeten Addukt freigesetzte Hydrazin für die Durchführung weiterer Reduktionen zur Verfügung steht. Die optimale Reaktion kann für BNH formuliert werden (Schema 2), obwohl praktisch ein geringer Überschuss an Hydrazin eingesetzt wurde, um den unterschiedlichen Grad der Vernetzung in Polyborazylen zu berücksichtigen. Weitere Merkmale dieses Verfahrens tragen möglicherweise dazu bei, dass AB als ein Material zur Wasserstoffspeicherung geeignet ist. So ist das Reduktionsmittel relativ preisgünstig und hat eine geringe molare Masse, was die Transportkosten zur Regenerationsanlagen herabsetzt. Zudem kann der als Nebenprodukt des Regenerationsschritts erzeugte Stickstoff wieder in Ammoniak umgewandelt werden.



Schema 2. Gesamtreaktionsschema für die Umwandlung von Polyborazylen („BNH“) in AB und Wiederverwendung des freigesetzten Stickstoffs.

Während die vollständige Dehydrierung von AB zu Bornitrid in Hinsicht auf eine Wiederverwendung ungünstig ist, sind derartige Methoden von großem Interesse für die Materialwissenschaften. Beachtung erlangte insbesondere die Dehydrierung von AB als ein günstiger Weg zu dünnen 2D-Bor-Stickstoff-Filmen. Hexagonales Bornitrid (*h*-BN) ist eine Schichtverbindung, die strukturell mit Graphit vergleichbar ist, aber komplementäre elektronische Eigenschaften aufweist. Während Einfachschichten des Graphits (Graphen) keine Bandlücke haben, ist *h*-BN ein Halbleiter mit großer Bandlücke und vielversprechenden Anwendungen für UV-Laser und als Dielektrikum.^[6] *h*-BN-Einzelschichten, auch als „weißes Graphen“ bekannt, wurden kürzlich aus Festkörpern durch mikromechanische Spaltung und Ultraschalleinstrahlung abgetrennt. Infolge seiner flachen Struktur und der geringen Abweichung vom Graphengitter ist es als dielektrisches 2D-Substrat für graphenbasierte elektronische Bauelemente aussichtsreich.^[7] Allerdings stellt die Erzeugung großflächiger Filme mit festgelegter Dicke noch eine Herausforderung dar.

h-BN-Nanoschichten wurden zuerst durch chemische Gasphasenabscheidung (chemical vapor deposition, CVD) ausgehend von flüssigem Borazin [(HN-BH)₃] hergestellt.^[8] Lou, Ajayan und Mitarbeiter verbesserten diesen Prozess, indem sie einfach zu verarbeitendes AB als feste CVD-Vorstufe für Einzelschichten von *h*-BN einsetzten.^[9–11] Hergestellt wurden zusammenhängende und einheitliche *h*-BN-Filme, die über große Flächen aus Mehrfachsichten bestehen und anschließend auf verschiedene Substrate übertragen werden konnten.^[9] Während des Wachstums wurde das AB zunächst sublimiert und dadurch zur Zersetzung in eine Hochtemperaturzone überführt. Das Produkt wurde bei 1000 °C auf einer Kupferoberfläche abgeschieden. Es wird

angenommen, dass das Kupfer dabei die Dehydrierung des AB katalysiert und auf diese Weise eine oberflächengebundene Spezies erzeugt, die vor dem Wachstum der *h*-BN-Filme diffundieren kann.

h-BNC-Hybridfilme, die aus getrennten Graphen- und BN-Domänen bestehen, wurden mithilfe einer ähnlichen CVD-Methode hergestellt, die Methan und AB als Vorstufen nutzt.^[10] Die resultierenden Filme waren einheitlich und zusammenhängend und konnten zur weiteren Charakterisierung und Produktion von Bauelementen auf verschiedene Substrate übertragen werden. Durch die Einstellung der Kohlenstoffkonzentration war es leicht möglich, ihre elektrischen Eigenschaften von isolierend bis hochleitend zu steuern. Außerdem wurde ein Feldeffekttransistor mit *h*-BNC-Film angefertigt, der ähnliche Charakteristiken aufweist wie durch CVD erzeugtes Graphen. Als weitere Verbesserung wurden in einem zweistufigen CVD-Verfahren unter Verwendung von *n*-Hexan und AB großflächige Stapel aus wenigen Graphen- und *h*-BN-Schichten erzeugt (Abbildung 1).^[11]

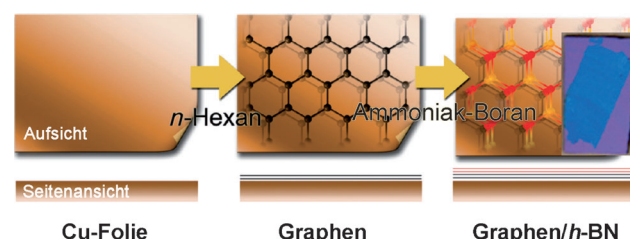


Abbildung 1. Herstellung eines Films aus gestapelten Graphen- und *h*-BN-Schichten. Einschub rechts: Photographie des resultierenden Materials. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [11]. Copyright 2011 American Chemical Society.

Es ist zu erwarten, dass die jüngsten Fortschritte bei der Regenerierung von AB und seiner Anwendung als Vorstufe für BN-Materialien zu einem weiter steigenden Interesse an der Chemie des AB führen werden.

Eingegangen am 6. Juni 2011

Online veröffentlicht am 1. September 2011

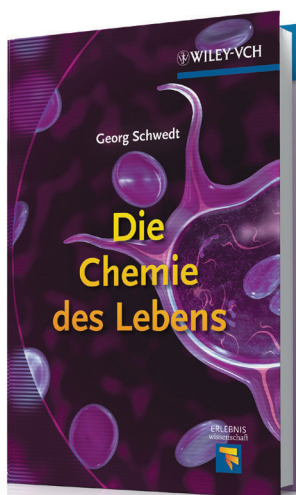
- [1] A. Staubitz, A. P. M. Robertson, I. Manners, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4079–4124.
- [2] A. Staubitz, M. E. Sloan, A. P. M. Robertson, A. Friedrich, S. Schneider, P. J. Gates, J. Schmedt auf der Günne, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13332–13345.
- [3] M. E. Sloan, A. Staubitz, K. Lee, I. Manners, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 672–675.
- [4] Neuere Arbeiten: a) C. J. Stevens, R. Dallanegra, A. B. Chaplin, A. S. Weller, S. A. Macgregor, B. Ward, D. McKay, G. Alcaraz, S. Sabo-Etienne, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3011–3020; b) A. Friedrich, M. Drees, S. Schneider, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 10339–10342; c) G. Alcaraz, S. Sabo-Etienne, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7326–7335; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7170–7179; d) V. Dragoslav, D. A. Addy, T. Kraemer, J. McGrady, S. Aldridge, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8494–8497; e) A. J. Chapman, M. F. Haddow, D. F. Wass, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8826–8829.

- [5] A. D. Sutton, A. K. Burrell, D. A. Dixon, E. B. Garner III, J. C. Gordon, T. Nakagawa, K. C. Ott, J. P. Robinson, M. Vasiliu, *Science* **2011**, 331, 1426–1429.
- [6] a) D. Golberg, Y. Bando, Y. Huang, T. Terao, M. Mitome, C. Tang, C. Zhi, *ACS Nano* **2010**, 4, 2979–2993; b) Y. Kubota, K. Watanabe, O. Tsuda, T. Taniguchi, *Science* **2007**, 317, 932–934.
- [7] C. R. Dean, A. F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K. L. Shepard, J. Hone, *Nat. Nanotechnol.* **2010**, 5, 722–726.
- [8] M. Corso, W. Auwärter, M. Muntwiler, A. Tamai, T. Greber, J. Osterwalder, *Science* **2004**, 303, 217–220.
- [9] L. Song, L. Ci, H. Lu, P. B. Sorokin, C. Jin, J. Ni, A. G. Kvashnin, D. G. Kvashnin, J. Lou, B. I. Yakobson, P. M. Ajayan, *Nano Lett.* **2010**, 10, 3209–3215.
- [10] L. Ci, L. Song, C. Jin, D. Jariwala, D. Wu, Y. Li, A. Srivastava, Z. F. Wang, K. Storr, L. Balicas, F. Liu, P. M. Ajayan, *Nat. Mater.* **2010**, 9, 430–435.
- [11] Z. Liu, L. Song, S. Zhao, J. Huang, L. Ma, J. Zhang, J. Lou, P. M. Ajayan, *Nano Lett.* **2011**, 11, 2032–2037.

Neugierig?



Sachbücher von WILEY-VCH



GEORG SCHWEDT

Die Chemie des Lebens

ISBN: 978-3-527-32973-1

September 2011 184 S. mit 33 Abb. Gebunden

€ 24,90

Wie immer vermittelt Georg Schwedt keine trockenen Fakten, sondern Wissen, das lebendig wird durch Geschichte und Geschichten. Schwedt reist in seinem Streifzug durch unseren menschlichen Körper und die Pflanzen- und Tierwelt. Er lehrt uns das Staunen über die Wunder der Natur, blickt zurück auf die Entwicklung der Erde, fächert ein faszinierendes Bild des Lebens von der Entstehung bis heute auf und gibt einen faszinierenden Ausblick auf die synthetische Chemie der Zukunft.

Der Leser erfährt anhand unterhaltsamer Geschichten, dass ohne die Chemie bei Mensch, Tier und Pflanze gar nichts geht. Ob Photosynthese, biochemische Fabrik Magen, Stoffwechsel, Genetik, Zellteilung oder Sexualhormone – alles wird hier anschaulich und vergnüglich erklärt.



Irrtum und Preisänderungen vorbehalten.
Stand der Daten: Juli 2011

Wiley-VCH • Tel. +49 (0) 62 01-606-400
Fax +49 (0) 62 01-606-184
E-Mail: service@wiley-vch.de

www.wiley-vch.de/sachbuch



WILEY-VCH