

# Zweidimensional, aber nicht flach: Borophen – ein „Graphen aus Bor“ mit gewellter Struktur

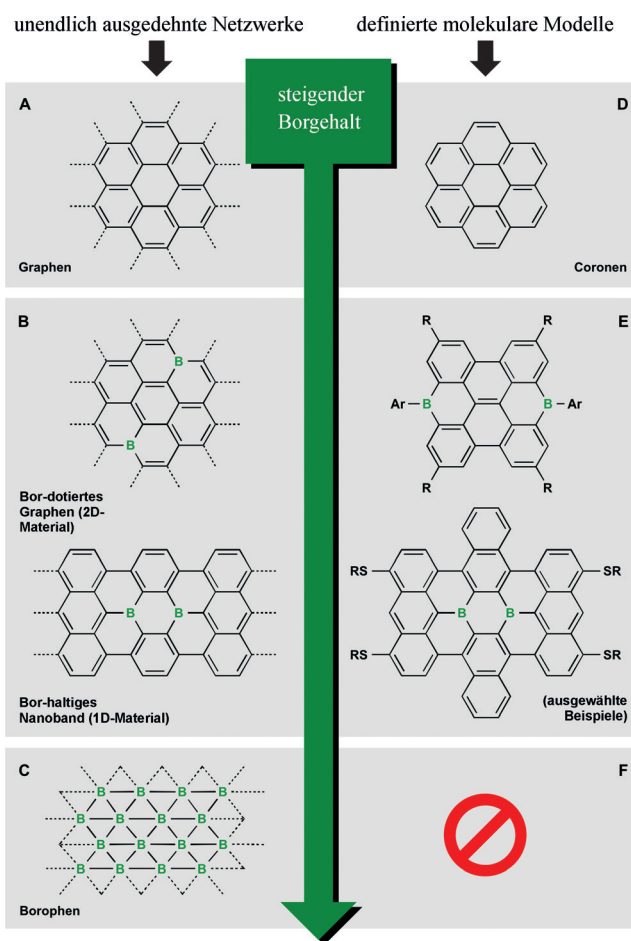
Rian D. Dewhurst, Ralph Claessen\* und Holger Braunschweig\*

Zweidimensionale Materialien · Elementares Bor · Graphen ·  
Materialwissenschaft · Rastertunnelmikroskopie

Die Grundlage der faszinierenden Chemie und Physik von Bor ist dessen fehlende Fähigkeit, durch kovalente Bindungen seiner drei Elektronen ein volles Oktett zu erhalten. Es wurde vielfach beschrieben, wie Bor in Molekülen sowohl klassische elektronenpräzise Zweizentrenbindungen (2c,2e) als auch nichtklassische Dreizentrenbindungen (3c,2e) bilden kann.<sup>[1]</sup> Dieses Phänomen spielt auch in der Festkörperchemie von Bor eine Rolle, wo dessen veränderliche Bindungseigenschaften zu Verwirrung über seine Struktur und sein Phasendiagramm führten.<sup>[2]</sup> Weil Bor zu Mehrzentrenbindungen neigt, weisen alle Modifikationen dreidimensionale Strukturen auf, die aus Netzwerken verknüpfter Ikosaeder bestehen.

Der enorme Erfolg der Graphene in der Materialwissenschaft (Abbildung 1A)<sup>[3]</sup> hat zu verstärkten Bemühungen geführt, neue zweidimensionale Materialien mit einzigartigen Eigenschaften zu entwickeln.<sup>[4]</sup> Weil Bor ein Elektron weniger als Kohlenstoff aufweist, wurde es schon bald als „Elektronenloch“ in zweidimensionalen  $\pi$ -Systemen eingesetzt,<sup>[5]</sup> wobei das Ziel die Anwendung in Solar- und Brennstoffzellen oder als Anodenmaterial in Lithiumionenbatterien war. Dies führte zu zahlreichen Veröffentlichungen über die Synthese und Untersuchung von Bor-dotierten Graphenen und Graphen-analogen Materialien (Abbildung 1B)<sup>[6]</sup> sowie von diskreten Molekülen als Pendants der zweidimensionalen Verbindungen (Abbildung 1E).<sup>[7]</sup>

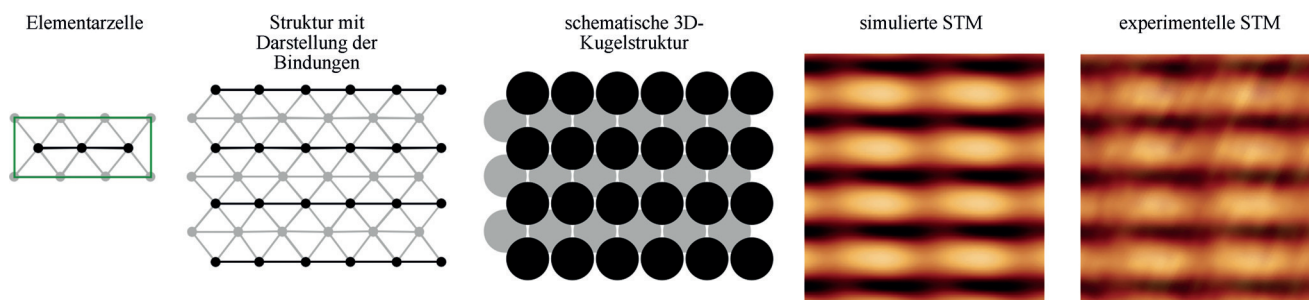
Man kann erwarten, dass der Extremfall dieses Ansatzes, also der Austausch aller Kohlenstoff- durch Boratome, in praktischer Hinsicht äußerst anspruchsvoll ist. Die Arbeitsgruppen von Li, Wang, Li, Zhai und Boldyrev berichteten jüngst über photoelektronenspektroskopische Untersuchun-



**Abbildung 1.** A–C) Ausgesuchte zweidimensionale Materialien mit steigendem Boranteil und D, E) Beispiele von molekularen Pendants der zweidimensionalen Materialien.

gen von Produkten der Laserverdampfung von Bor. Hierbei wurden die Entstehung von ca. 20–40 Boratomen umfassenden, planaren Netzwerken, die bei tiefen Temperaturen stabil waren,<sup>[8]</sup> sowie ein komplett aus Boratomen bestehendes Bor-Fulleren beschrieben.<sup>[9]</sup> Diese Entdeckungen gaben Aufschluss über die strukturellen Präferenzen ausgedehnter Borschichten und machten somit Hoffnung, dass sich flache graphenartige Netzwerke (Abbildung 1A)<sup>[3]</sup> und andere zweidimensionale Materialien mit einer Schichtdicke von einem Atom<sup>[4]</sup> rein aus Bor synthetisieren lassen würden.

[\*] Dr. R. D. Dewhurst, Prof. Dr. H. Braunschweig  
Institut für Anorganische Chemie  
Julius-Maximilians-Universität Würzburg  
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)  
E-Mail: h.braunschweig@uni-wuerzburg.de  
Homepage: <http://www.braunschweiggroup.de/>  
Prof. Dr. R. Claessen  
Physikalisches Institut und  
Röntgen Center for Complex Material Systems (RCCM)  
Julius-Maximilians-Universität Würzburg  
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)  
E-Mail: claessen@physik.uni-wuerzburg.de  
Homepage: <http://www.physik.uni-wuerzburg.de/EP4/team/claessen.php>



**Abbildung 2.** Die gewellte Struktur des Borophens auf der Ag(111)-Oberfläche; oben liegende Boratome sind schwarz, unten liegende grau dargestellt. Das simulierte und das experimentell erhaltene STM-Bild zeigen Einheiten von etwa gleicher Größe (Abdruck der STM-Bilder mit Genehmigung von Science Magazine/AAAS.)

Ende 2015 berichteten die Arbeitsgruppen von Oganov, Hersam und Guisinger von der Konstruktion eines solchen zweidimensionalen, einlagigen Bormaterials auf einer Ag-(111)-Oberfläche und taufte dieses Material „Borophen“ (Abbildungen 1 C und 2).<sup>[10,11]</sup> Im Unterschied zur Festkörpersynthese anderer Bormodifikationen wurden die Borschichten durch Elektronenstrahlverdampfung im Ultrahochvakuum gezüchtet und auf atomarer Skala durch Rastertunnelmikroskopie (STM) untersucht.

Angesichts der umfangreichen theoretischen Voraussagen zur Struktur zweidimensionaler Bornetzwerke<sup>[13]</sup> und des oben beschriebenen experimentellen Nachweises planarer molekularer Bornetzwerke<sup>[8]</sup> ist die Struktur des Borophens auf der Ag(111)-Oberfläche eine Überraschung. Keine der früheren Arbeiten sagte die hier gefundene, wellenartige Struktur des Borophens voraus, wobei die Wellen parallel zur Oberfläche des Substrats verlaufen. Jedes Boratom ist dabei an zwei Nachbaratome entlang seinem Wellenkamm/-tal und an vier Nachbaratome in den beiden benachbarten Wellentälern/-kämmen gebunden, was zu einer rhomboedrischen Wiederholeinheit führt. Das Resultat dieser Struktur ist, dass sich sowohl im experimentellen als auch im simulierten STM-Bild parallele Linien ergeben, die aus aneinandergereihten Intensitätsovalen bestehen, welche die Elementarzellen aus sechs Boratomen widerspiegeln. Es muss hier angemerkt werden, dass zwei anschließende Artikel die Struktur der Grundeinheit als  $B_6$ -Sechsecke beschrieben, die von einem weiteren Boratom überdacht werden (d.h. als  $\text{poly}(B_7)$ ), und sich so in Übereinstimmung mit Boustanis Vorhersage befanden.<sup>[12]</sup> Tatsächlich sprechen die starke anisotrope Wellung sowie die ovale Form der STM-Strukturen, die vermutlich auf eine substratinduzierte Bildung von Bor-Trimeren zurückzuführen ist, für eine deutliche Verzerrung der  $B_7$ -Struktur durch starke Wechselwirkungen mit der darunter liegenden Ag-Oberfläche.

Obwohl das Material nicht wie Graphen über ein ausge dehntes delokalisiertes System von  $\pi$ -Elektronen verfügt, ist es entlang den Wellen, aber nicht quer zu diesen, elektrisch leitfähig und kann daher als hoch anisotropes Metall beschrieben werden. Dadurch unterscheidet sich Borophen von den anderen bekannten Bormodifikationen, die in der Regel bei Normaldruck Halbleiter sind und bei hohen Drücken supraleitend werden.<sup>[14]</sup> Auch im Vergleich mit anderen zweidimensionalen Wabenmaterialien wie Silicen, Stannen und Bismuten nimmt Borophen eine Sonderstellung ein, da

diese Materialien isolierend wirken oder sogar zur Klasse topologischer Isolatoren gehören.<sup>[15]</sup> Seine mechanischen Eigenschaften sind mit einem Elastizitätsmodul von 398 GPa nm entlang den Wellen und 170 GPa nm quer zu diesen ähnlich anisotrop. Bemerkenswerterweise ist der erstgenannte Wert in etwa so groß wie der von Graphen.

Zwar kann Borophen bis jetzt noch nicht von seinem Silberträger entfernt oder in größerem Maßstab hergestellt werden, allerdings gibt diese erste Arbeit Anreiz zu weiteren Forschungen, sowohl im Hinblick auf praktische Anwendungen als auch zum besseren Verständnis der Eigenschaften von Borophen. Es bleibt abzuwarten, ob die gewellte Struktur tatsächlich eine Alternative zu den früher beobachteten, ebenen Strukturen<sup>[8]</sup> ist oder nur aus der Tatsache resultiert, dass das Borophen am Substrat befestigt ist. Das Züchten von Borophen auf isolierend wirkenden Substraten oder Van-der-Waals-Oberflächen wird bei der Untersuchung seiner Leiteigenschaften nützlich sein und möglicherweise ein ebenes Wachstum ermöglichen, wogegen die Erzeugung von freiem Borophen schwierig sein könnte. In der Literatur sind sowohl Moleküle mit planaren Netzwerken von Boratomen<sup>[16]</sup> als auch solche mit Schmetterlingsstruktur<sup>[17]</sup> (und somit ähnlich zur Struktur im Borophen) bekannt, die jedoch nur aus einigen wenigen Boratomen bestehen. Die Entdeckung des Borophens könnte daher zur Entwicklung von stabilen, diskreten Molekülen mit größeren zweidimensionalen Bornetzwerken anregen, die bisher unbekannt sind und Forscher vor eine anspruchsvolle präparative Aufgabe stellen (Abbildung 1 F). Neue Fortschritte bei der Konstruktion von Bor-Bor-Bindungen könnten zum Erreichen dieses Ziels beitragen.<sup>[18]</sup>

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 4866–4868  
*Angew. Chem.* **2016**, 128, 4948–4950

- [1] a) R. B. King, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1119–1152; b) V. I. Bregadze, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 209–223.
- [2] T. Ogitsu, E. Schwegler, G. Galli, *Chem. Rev.* **2013**, 113, 3425–3449.
- [3] a) A. K. Geim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 6966–6985; *Angew. Chem.* **2011**, 123, 7100–7122; b) K. S. Novoselov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 6986–7002; *Angew. Chem.* **2011**, 123, 7123–7141.
- [4] M. Xu, T. Liang, M. Shi, H. Chen, *Chem. Rev.* **2013**, 113, 3766–3798.

- [5] C. D. Entwistle, T. B. Marder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2927–2931; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3051–3056.
- [6] Zum Beispiel: Z.-S. Wu, W. Ren, L. Xu, F. Li, H.-M. Cheng, *ACS Nano* **2011**, *5*, 5463–5471.
- [7] Zum Beispiel: a) C. Dou, S. Saito, K. Matsuo, I. Hisaki, S. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12206–12210; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 12372–12376; b) V. M. Hertz, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 8800–8804; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 8924–8928.
- [8] A. P. Sergeeva, I. A. Popov, Z. A. Piazza, W.-L. Li, C. Romanescu, L.-S. Wang, A. I. Boldyrev, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1349, zit. Lit.
- [9] H.-J. Zhai, Y.-F. Zhao, W.-L. Li, Q. Chen, H. Bai, H.-S. Hu, Z. A. Piazza, W.-J. Tian, H.-G. Lu, Y.-B. Wu, Y.-W. Mu, G.-F. Wei, Z.-P. Liu, J. Li, S.-D. Li, L.-S. Wang, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 727–731.
- [10] A. J. Mannix, X.-F. Zhou, B. Kiraly, J. D. Wood, D. Alducin, B. D. Myers, X. Liu, B. L. Fisher, U. Santiago, J. R. Guest, M. J. Yacaman, A. Ponce, A. R. Oganov, M. C. Hersam, N. P. Guisinger, *Science* **2015**, *350*, 1513–1516.
- [11] a) H. Sachdev, *Science* **2015**, *350*, 1468–1469; b) M. Peplow, *Nature News*, DOI: 10.1038/nature.2015.19060.
- [12] Die Verwirrung um die Struktur des Borophens in diesen Publikationen rührt vermutlich von Figure 1 A der Originalarbeit her, in der die von Boustani vorgeschlagene B<sub>7</sub>-Einheit und nicht die beobachtete Struktur abgebildet ist.
- [13] a) I. Boustani, *Phys. Rev. B* **1997**, *55*, 16426–16438; b) Y. Liu, E. S. Penev, B. I. Yakobson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3156–3159; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3238–3241; c) Z. Zhang, Y. Yang, G. Gao, B. I. Yakobson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13022–13026; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 13214–13218; d) J. Yuan, L. W. Zhang, K. M. Liew, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 74399–74407.
- [14] M. I. Eremets, V. V. Struzhkin, H.-k. Mao, R. J. Hemley, *Science* **2001**, *293*, 272–274.
- [15] a) P. Vogt, P. De Padova, C. Quaresima, J. Avila, E. Frantzeskakis, M. C. Asensio, A. Resta, B. Ealet, G. Le Lay, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *108*, 155501; b) Y. Xu, B. Yan, H.-J. Zhang, J. Wang, G. Xu, P. Tang, W. Duan, S.-C. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *111*, 136804; c) M. Wada, S. Murakami, F. Freimuth, G. Bihlmayer, *Phys. Rev. B* **2011**, *83*, 121310.
- [16] S. Litters, E. Kaifer, M. Enders, J.-J. Himmel, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 1029–1034.
- [17] J. A. J. Pardoe, N. C. Norman, P. L. Timms, S. Parsons, I. Mackie, C. R. Pulham, D. W. H. Rankin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 571–573; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 591–593.
- [18] a) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3574–3583; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3658–3667; b) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, S. Mozo, *ChemCatChem* **2015**, *7*, 1630–1638.

Eingegangen am 10. Februar 2016

Online veröffentlicht am 17. März 2016