

GRAPHENE – THE THINNEST MATERIAL FOR ELECTRODES

RENÉ HOFFMANN

TEL. +49 761 5159-488

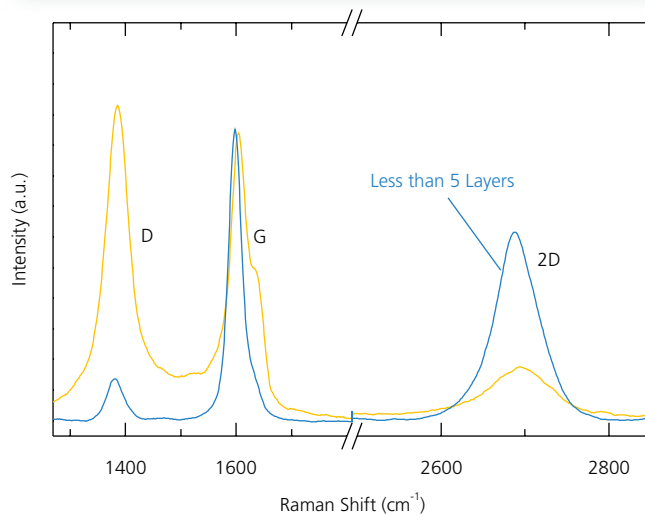
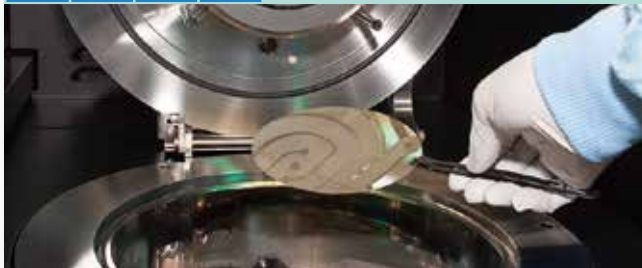
RENE.HOFFMANN@IAF.FRAUNHOFER.DE

SPOT ON – GRAPHENE

- THICKNESS: 3.35 Å
- DENSITY: 77 ng/cm²
- ELECTRICAL CONDUCTIVITY: 10⁻⁶ Ω·cm
- ABSORPTION OF RED LIGHT: 2.3 %

TECHNOLOGY READINESS LEVEL

4



1 Graphite exfoliation to graphene by electrochemical hydrogenation (blue) leads to a significant reduction of defects, expressed by a low ratio of the D to the G peak, compared to exfoliation via Graphene oxide (yellow). The symmetry and narrow width of the 2D peak indicates graphene flakes of less than 5 layers thickness.

Elektrochemische Expansion von Graphit zu Graphen mittels Hydrierung (blau) führt zu einer signifikanten Reduktion von Defekten im Vergleich zur konventionellen Expansion über Graphenoxid (gelb), was sich in einem niedrigen Verhältnis der Raman-Linien D zu G ausdrückt. Aus der Symmetrie und Schmalbandigkeit der 2D-Linie ergibt sich, dass die Graphenflöcken aus weniger als 5 Lagen bestehen.

Rarely has a new material impacted on science as graphene, the single atomic layer of carbon and the thinnest of all materials. After several years of extremely productive but mostly divergent research, it is now time to determine which of the many ideas from basic science have the potential to make the transition to applications. Fraunhofer IAF contributes convergent, applied graphene research with a focus on the combination of this new material with some of the existing III-V compound semiconductor devices.

After a single atomic layer of graphite was catapulted from being a mere theoretical construct with no practical significance to being conceived as a »wonder material« overnight, numerous potential applications for this material have surfaced. Soon, however, realization hit that even though it is possible to produce and handle graphene, it still remains a challenge to do this on an industrial level. To date, many routes to applications for graphene remain blocked because a competitive ratio of price and performance of graphenic materials has not yet been achieved. The development of manufacturing and processing technologies is therefore a key enabling factor for innovation based on graphene and a self-evident first step in the applied graphene research at Fraunhofer IAF.

Two fundamentally different approaches for the production of graphenic materials are adopted. The first is the synthesis of wafer scale graphene in a chemical vapor deposition process. This includes the development of industry-compatible technology for graphene deposition and transfer. The goal is the scalable combination of graphene with III-V compound semiconductor devices. One example is the use of graphene as a virtually massless electrode for piezoelectric resonators in mobile communication front ends. These resonators would theoretically perform best if no electrode at all was required. The closest one can get to »no electrode at all« is an electrode with mere atomic thickness: a graphene electrode. Here one of the unique properties of graphene becomes important: that even as a single atomic layer it is still remarkably electrically

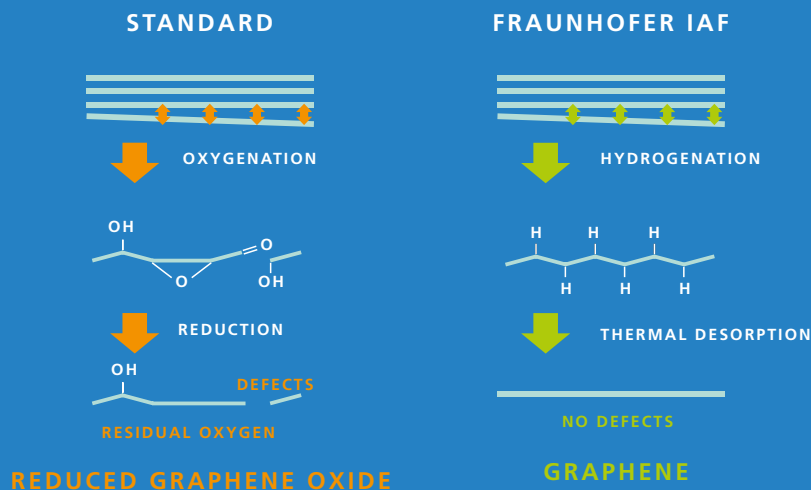
GRAPHEN – DAS DÜNNSTE ELEKTRODEN-MATERIAL

Nur selten hat in der Wissenschaft ein neues Material derart für Aufsehen gesorgt wie Graphen, eine Atomlage aus Kohlenstoff und das dünnste aller Materialien. Nach Jahren extrem produktiver, aber ebenso divergenter Forschung ist es an der Zeit zu prüfen, welche der vielen Ideen aus der Grundlagenforschung den Sprung in die Anwendung schaffen können. Das Fraunhofer IAF beteiligt sich an konvergenter, angewandter Graphen-Forschung mit einem Fokus auf der Kombination dieses neuen Materials mit bestehenden III/V-Verbindungshalbleiter-Systemen.

Nachdem eine einzelne Atomlage von Graphit vom theoretischen Konstrukt ohne jegliche praktische Bedeutung über Nacht zum »Wundermaterial« Graphen wurde, ist eine Vielzahl von potentiellen Anwendungen denkbar. So überraschend es ist, Graphen als atomar dünnes Material überhaupt herstellen und verarbeiten zu können, so schwer ist es, dies in einem industriellen Maßstab zu tun. Viele der möglichen Anwendungen von Graphen scheitern noch, da aufgrund der aufwendigen Technologien bisher kein konkurrenzfähiges Preis-Leistungs-Verhältnis erzielt wurde. Die Entwicklung von Herstellungs- und Verarbeitungstechnologien ist daher ein Schlüssel zu Innovationen mit Graphen und damit ein naheliegender erster Schritt in der anwendungsorientierten Graphenforschung am Fraunhofer IAF.

Es werden zwei fundamental unterschiedliche Ansätze zur Herstellung von Graphen verfolgt: Der erste ist die chemische Gasphasenabscheidung auf großen Substraten. Dies beinhaltet die Erforschung einer Industrie-kompatiblen Technologie zur Abscheidung und zum Transfer von Graphen. Ziel ist dabei die skalierbare Kombination von Graphen mit existierenden III/V-Halbleiter-Bauelementen. Ein Beispiel ist die Nutzung von Graphen als nahezu masselose Elektrode für piezoelektrische Resonatoren wie sie in Mobilfunkfiltern eingesetzt werden. Die Theorie sagt für diese Resonatoren beste Schwingungseigenschaften voraus, wenn die verwendete Elektrode unendlich dünn wird. Diesem »unendlich dünn« kommt eine atomar dünne Graphenelektrode näher als alle alternativen Materialien. Hier spielt eine einzigartige Eigenschaft von Graphen eine entscheidende Rolle: Es bleibt selbst als atomar dünne Elektrode immer noch bemerkenswert elektrisch leitfähig. Mit solch dünnen Elektroden können die Gütefaktoren der Resonatoren nahe an ihr theoretisches Ideal kommen. Die Verbesserung der Güte piezoelektrischer Resonatoren führt zu höheren Kopplungsfaktoren und zu einer verbesserten Energieeffizienz von Hochfrequenzfiltern. Die immer höheren Anforderungen moderner Mobilfunkstandards fordern derartige innovative Bauelemente, um in diesem stark wachsenden Markt bestehen zu können. Das Fraunhofer IAF erforscht den Ansatz der nahezu masselosen Elektroden als einer der Partner im »Graphene Flagship«, der größten Förderinitiative in der Geschichte der Europäischen Union.

Ein zweiter Ansatz zur Gewinnung von Graphen am Fraunhofer IAF zielt auf Anwendungen für Mikrometer-große Graphenflocken. Eine vielversprechende Anwendung solcher Flocken ist als Elektrodenmaterial in sogenannten Superkondensatoren, das sind Bauteile zur Speicherung



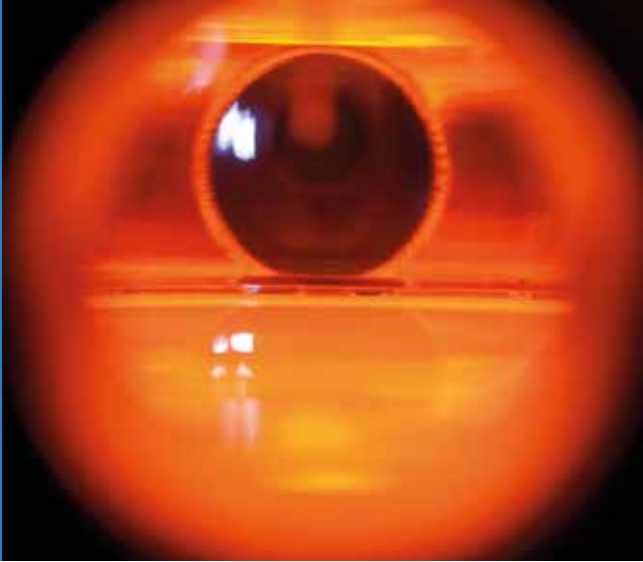
2

conductive. Quality factors of the resonators can therefore approach their theoretical ideal. Improved quality factors of piezoelectric micro-electro-mechanical systems lead to, as an example, higher frequency selectivity and energy efficiency of radio frequency (RF) filters. The high demands of modern mobile communication standards on RF front ends ask for such innovations for new devices to enter this rapidly growing market. Fraunhofer IAF is investigating the potential of the approach of virtually massless electrodes as one of the core partners in the »Graphene Flagship«, one of the largest-ever European research initiatives.

A second graphene production route which is pursued at Fraunhofer IAF targets applications that require micrometer-sized graphene flakes. One promising application for such flakes is the use as an electrode material in so-called supercapacitors, energy storage devices with high energy density which support much faster charge/discharge cycles than conventional batteries. Their »super« capacitance originates from an inherently high capacitance of the electrochemical double layer (where no dielectric is required to separate charges) and the use of carbon electrode materials with an extremely high specific surface area. The »atomically thin but conductive« logic for graphene also applies to this case: being only one atom layer thick, electrodes made from graphene flakes represent the highest possible surface to volume ratio of carbon electrode materials. In contrast to conventional carbon electrodes, higher conductivity of the electrode material leads to lower internal resistance (and hence increased power density) and a larger effectively used surface.

Finding a suitable production route for graphene electrodes remains a limiting factor. The dominating technology to date is exfoliation from graphite via chemisorption of oxygen, which results in so-called graphene oxide. Although very effective, the inevitable introduction of structural defects upon oxygenation limits the conductivity of the flakes and therefore ultimately the performance margin of graphene based devices like supercapacitors. Even though alternative production routes for graphene flakes exist, the supercapacitor target market puts strict constraints on the production costs. Fraunhofer IAF has developed an electrochemical expansion method for natural graphite flakes (Fig. 4), which avoids oxygenation and the formation of defects. Chemisorption of hydrogen serves as a driving force for the separation of the individual atomic layers of graphite, but in contrast to oxygenation it proved to be a reversible process. Therefore, highly expanded graphite with a low density of defects can be achieved (Fig. 2). The cost-effective generation qualifies this technology for the use of this material in a wide range of other applications that require defect-free and highly conductive graphene flakes. Other energy conversion systems like (bio-) fuel cells can also benefit from a material with such properties. In combination with silver nanowires, these graphene flakes may find application as a transparent conductive layer in organic solar cells.

Starting with the effort to achieve production routes for the best graphenic materials, Fraunhofer IAF intends to bridge the gap between basic graphene research and innovation and is dedicated to its role as a hub and a partner to turn ideas from basic research into innovations realized by industry.



3

2 Graphite exfoliation to graphene by electrochemical hydrogenation (green) leads to a significant reduction of defects compared to conventional exfoliation via graphene oxide (orange).

Elektrochemische Expansion von Graphit zu Graphen mittels Hydrogenierung (grün) führt zu einer signifikanten Reduktion von Defekten im Vergleich zur konventionellen Expansion über Graphenoxid (orange).

3 View into the graphene reactor chamber, where graphene is growing on an up to 1000 °C hot catalyst surface.

Blick in die Prozesskammer des Graphen-Reaktors, in der Graphen auf einer bis zu 1000 °C heißen Katalysatoroberfläche abgeschieden wird.

4 Natural graphite powder (Hoffmann & Co Elektrokohle AG), an abundant resource for the production of graphene flakes.

Naturgraphit (Hoffmann & Co Elektrokohle AG), eine reichhaltige Ressource für die Herstellung von Graphenflocken.



4

von Energie mit möglichst hoher Energiedichte, aber deutlich schnelleren Lade-/Entladezyklen als bei herkömmlichen Batterien. Die »Super«-Kapazität dieser Kondensatoren ist auf die inhärent hohe Kapazität der elektrochemischen Doppelschicht und auf die Verwendung von Kohlenstoffelektroden mit extrem großer Oberfläche zurückzuführen. Die »atomar-dünn-aber-leitfähig«-Logik für Graphen kommt auch in diesem Fall zum Tragen: Mit einer Dicke von nur einer Atomlage erreicht dieses Material das maximal mögliche Verhältnis von Oberfläche zu Volumen. Im Gegensatz zu konventionell verwendeter Aktivkohle versprechen Graphenelektroden eine höhere Leitfähigkeit und damit, neben einer höheren effektiv genutzten Elektrodenoberfläche, auch eine erhöhte Leistungsdichte der Kondensatoren. Noch ist die Suche nach einer geeigneten Produktionsmethode für Graphenflocken der limitierende Faktor. Das bisher am weitesten verbreitete Herstellungsverfahren ist das Aufblättern von Graphit durch Chemisorption von Sauerstoff, was in sogenanntes Graphenoxid resultiert. Auch wenn dieses Verfahren sehr effektiv ist, leidet die Leitfähigkeit der resultierenden Flocken durch die unvermeidliche und irreversible Einbringung von Defekten ins Kohlenstoffgitter, was letztlich den möglichen Leistungsvorteil mit graphenischen Elektroden in Superkondensatoren limitiert. Alternative Herstellungskonzepte existieren zwar, bisher hat sich aber keines wegen der sehr strikten Anforderungen an die Herstellungskosten durchsetzen können. Am Fraunhofer IAF wurde ein elektrochemisches Verfahren zur Gewinnung von Graphen aus Naturgraphitflocken (Abb. 4) entwickelt, welches Oxygenierung und die damit einhergehenden Defekte im Graphen vermeidet. Die Chemisorption von Sauerstoff wurde mit Chemisorption von Wasserstoff ersetzt, ein reversibler Prozess, der keine Defekte hinterlässt. So kann eine Expansion von Graphit zu Graphen mit sehr geringer Defektdichte erreicht werden (Abb. 2). Die kosteneffiziente Herstellung von defektarmen Graphenflocken qualifiziert diese Technologie für Anwendungen in denen elektrisch und thermisch hochleitfähige Graphenflocken erforderlich sind. Neben Superkondensatoren könnten auch Energiewandlungssysteme wie (Bio-) Brennstoffzellen von einem Material mit derartigen Eigenschaften profitieren. In einer Kombination mit Silbriernanodrähten könnten die Graphenflocken auch Anwendung als transparente Kontaktschicht in organischen Solarzellen finden.

Beginnend mit den Bestrebungen industriell nutzbare Herstellungsverfahren für graphenische Materialien zu finden, platziert sich das Fraunhofer IAF als Vermittler und Partner zwischen Grundlagenforschung an Graphen und Innovationen in der Industrie.