



 SIO GRAFEN

Rapport från konferensen

Graphene 2019, Rom

Johan Ek Weis

2018-08-13

Med stöd från

VINNOVA
Sveriges innovationsmyndighet

 **Energimyndigheten**

FORMAS 

Strategiska
innovations-
program

Sammanfattning

Konferensen inkluderade ett industriellt forum med omkring 40 presentationer och det var nästan lika många aktörer som ställde ut. Trots detta var det fortfarande stort fokus på forskning om grafen. Majoriteten av tillämpningarna handlade fortfarande om tillverkningen av grafen och relativt lite kring produkter för slutanvändare.

Det utvecklas nya produktionsmetoder av grafenflagor och det investeras mer och mer i uppskalning av befintlig teknologi. Men den uppskattade produktionskapaciteten är fortfarande omkring 10 gånger större än efterfrågan. Utvecklingen av filmer av grafen (tillverkade med kemisk ångdeponering, CVD) har kommit långt, där den största utmaningen inte längre är kring själva tillverkningen. Utmaningen ligger nu snarare i att överföra grafenet från tillverkningssubstrat till den yta där det ska användas. Ett alternativ som utvecklas snabbt är att tillverka grafenet direkt där det ska användas. Den största utmaningen ligger i kontroll av alla gränssytor.

Det som inom forskningen fick mest uppmärksamhet var så kallat ”twistronics”, där tvålayers-grafen med en liten rotation mellan lagren får spännande egenskaper, såsom supraledning.

Innehåll:

Tillverkning av CVD grafen	5
Flagor av grafen och grafenoxid	7
Elektronik	8
”Twistronics”	9
Karakterisering och standardisering	9
Översikter	10
Övriga tillämpningar	12

Introduktion

Konferensen Graphene 2019 ingår i en av de största konferensserierna i Europa med fokus på grafen. Den andra är Graphene Week-serien som anordnas av Graphene Flagship. Båda konferenserna utgår från akademikers/forskares synvinkel, men Graphene 2019 är generellt mer fokuserad mot tillämpningar, produkter och företag. Under konferensen var två parallella spår med knappt 40 presentationer i två heldagar helt dedikerade åt ett industriellt forum. Dessutom hade 40 organisationer utställningar. Detta var lite färre än förra året och precis som tidigare år hölls en stor andel av presentationerna av personer från universitet eller forskningsinstitut.

Konferensen hade omkring 700 deltagare och det var närmare 250 muntliga presentationer och över 250 posterpresentationer. Det var upp till sex parallella spår under konferensen. Dessutom anordnades ett seminarium för samarbeten mellan europeiska och kinesiska organisationer. Kommentarer och lärdomar här nedanför är därför inte heltäckande, utan representerar de delar som besöktes. Fem av talarna kom från Sverige: Aleksandr Talyzin från Uppsala universitet, Zhenyuan Xia, Saroj Dash och Vincenzo Palermo från Chalmers samt Kari Hjelt från Chalmers Industriteknik, och postrar presenterades av Klaus Leifer och Tianbo Duan från Uppsala universitet, Artem Iakunkov från Umeå Universitet samt Maja Feierabend från Chalmers.

En nackdel med konferensen är den korta tiden som är avsatt för posterpresentationer. Det gör att det kan vara svårt att hinna diskutera med posterpresentatörerna. I övrigt fungerade det mesta bra.

Schema, deltagarlista och övrig information finns på konferensens hemsida:

<http://www.grapheneconf.com/2019/index.php>

Konferensen hölls i Angelicum i Rom. Byggnaden ägs av Vatikanstaten och en Jesus-staty tittade ut över deltagarna i varje rum. Det mest religiösa inslaget kan dock ha varit en stark tro på framtiden med grafen och andra 2D material.

Tillverkning av CVD grafen

Det industriella forumet innehöll flera bra presentationer och diskussioner kring tillverkning av och fabrikation med grafenfilmer framställda genom kemisk ångdeponering, CVD. Många talare (till exempel **Lee (Sungkyunkwan University)**, **Centeno (Graphenea)**, **Neumaier (AMO)** och **Huyghebaert (IMEC)**) tycker att de har ganska bra kontroll på själva tillverkningen av grafenet. Även om det inte är färdigutvecklat så kan de få hög och jämn kvalitet. De flesta använder kopparfolie, koppar med kristallriktning (111), och utvecklar tillverkning på safir.

Graphenea säljer grafenoxid och CVD grafen. **Centeno (Graphenea)** presenterade CVD delen av företaget och tryckte på vikten av nära samarbeten med industrin. Både hon och **Neumaier (AMO)** diskuterade att specifika komponenter och tillämpningar behöver specifika tillverknings- och fabrikations-processer av och med grafen. De tror att det även kommer fortsätta vara så. Ett tydligt exempel är de olika kraven på BEOL (Back End Of Line) och FEOL (Front End Of Line) processer där det till exempel skiljer flera hundra grader i tillåten temperatur.

Centeno berättade att de utvecklar grafentillverkningen på tre olika substrat (kopparfolie, tunn film av koppar och på safir) och utvecklar även överföringen av grafen från dessa substrat med tre olika tekniker. Huvudanledningen till att använda safir är att det inte är nödvändigt att överföra grafenet till ett nytt substrat utan komponenter kan tillverkas direkt där grafenet framställs.

Flera av talarna (bland andra **Centeno, Huyghebaert (IMEC) och Neumaier**) återkom till att det är överföringen från tillverkningssubstrat till slutsubstrat som nu är den stora utmaningen. **Huyghebaert (IMEC)** berättade att det är viktigt att ha en så torr process som möjligt och att använda ett stelt överföringssubstrat (till exempel glas) för att minimera spänningen och därmed rynkor i grafenet.

Huyghebaert återkom ofta till vikten av att kontrollera gränsyterna mellan grafenet och övriga substrat. De använder en vakuumprocess för att förbättra kontrollen. Även **Park (Samsung)** berättade att han tycker att kontrollen av gränsyterna (tillsammans med framställningen av materialet) är den viktigaste aspekten för fortsatt utveckling. Eftersom grafen består av enbart yta är det uppenbart att kontrollen av gränsyterna blir avgörande.

Både **Huyghebaert** och **Centeno** diskuterade även kapsling av grafenet (främst i BN) som ett viktigt steg för att skydda materialet från föroreningar.

Huyghebaert berättade att det nu har gjorts väldigt mycket labbarbete i liten skala kring både tillverkning och överföring av grafen. Han tycker nu att det är dags för demonstrationer i större fabrikationsskalor. **Centeno** nämnde att de nu har vad de kallar Graphenea Foundry, där de kan mönstra grafenet efter kundens önskemål på upp till 6-tumswafers.

Park (Samsung) såg överföringen som den största utmaningen redan för 4–5 år sedan. De var då förmodligen de som hade kommit längst i utvecklingen, men upptäckte att deras överföringsprocess var alldeles för dålig för att kunna användas industriellt. De hade föroreningar som var flera storleksordningar för höga. I stället för att fortsätta utveckla sin överföringsmetod beslutade de att satsa på att tillverka grafenet direkt på plats. Han påstår inte att det är omöjligt att lösa överföringsprocessen, men att det är väldigt svårt att få tillräckligt bra kontroll. Han berättade att de får betydligt bättre resultat med sin direkta tillverkning.

Även **Coletti (IIT)** diskuterade fördelarna med att tillverka grafenet direkt på safir. Hon nämnde bland annat att det inte blir någon kontamination från metaller, att substratet är helt platt, att det går att använda högre tillverkningstemperaturer än med koppar och att det går att bygga komponenter direkt på safir eftersom det är en isolator till skillnad från den vanligt använda metallen koppar. Hon visade att de får bra resultat på 2 tumswafers och även utvecklar 4- och 6-tumswafers.

Lukosius (IHP – Leibniz Institut für innovative Mikroelektronik) diskuterade också utmaningarna med att integrera grafen i CMOS-fabrikation. De kan tillverka komponenter i sin pilotlinje för 200 mm wafers, men reproducerbarheten är fortfarande låg. Han tryckte också på vikten av kontroll av gränsytor till grafenet, främst för att minska risken för delaminering.

LG tillverkar CVD-grafen i stor skala. **Kim (LG)** visade deras system i pilotskala där de massproducerar 150 mm rullar i en ”roll-to-roll”-process. De verifierar även reproducerbarheten i ett system för linje-produktion med 400 mm rullar. De hade en monter där de visade upp ark med grafen på koppar från de här systemen. Kim berättade att de kan producera 60 m/h. En utmaning de har är att hitta tillämpningar för sitt grafen. I början trodde de på att ersätta ITO i skärmar, men den teknologin har utvecklats mycket och blivit billigare senaste tiden, vilket gör det svårare för grafen. Kim tror dock att grafen har en viktig roll att

fylla i sträckbar elektronik som väntas komma om några år. Även **Hong (Seoul National University)** trodde tidigare på att ersätta ITO, men tror nu att det är väldigt svårt att konkurrera med ITO de närmaste 4–5 åren. Därefter tror även han att det finns en chans inom sträckbar elektronik.

Ferrari (University of Cambridge) reflekterade att diskussionerna kring grafenfilmerna har gått från att prata om potentialen och ideala fall till att bli mer fokuserade på att nämna och diskutera specifika utmaningar. Detta är mer likt hur konferenser inom annan mer mogen kisel-baserad teknologi fungerar, där man försöker lösa utmaningarna tillsammans. Detta är ett tydligt exempel på hur området går från en hype till att lösa verkliga utmaningar.

Flagor av grafen och grafenoxid

Abalonyx är ett norskt företag som tillverkar grafenoxid (GO) och reducerad grafenoxid (rGO). De har även utvecklat många olika GO-derivat för specifika tillämpningar. **Wendelbo (Abalonyx)** berättade att de är det enda företaget som kan leverera grafenoxid i kg-skala i Europa. Han berättade att de har utvecklat en helt säker process för tillverkningen. Han diskuterade att grafen länge har setts som en möjlig lösning för att förbättra rostskydd. Han trodde dock själv först inte på detta, men har nu deltagit i ett projekt med det svenska företaget Provexa, Chalmers och Chalmers Industriteknik där de tagit fram ett förbättrat rostskydd med grafen. De utvecklar också till exempel hörlurar tillsammans med ORA i Kanada och kompositser för båtar. De har uppvisat en 14 gånger högre brottseghet med rGO i kompositser än utan.

Ren (IMR) pratade om den elektrokemiska metod de använder för att producera grafenoxid. Han berättade att deras process ger 95 % enlayersgrafen. De tillverkar även membran av grafen. Traditionellt tillverkas dessa genom vakuumfiltrering, men den processen tar väldigt lång tid. De har därför utvecklat en kontinuerlig ytbeläggningsmetod baserad på centrifugering som är avsevärt snabbare.

Avanzare tillverkar grafen och masterbatches med grafen och olika polymerer. **Gomez (Avanzare)** berättade att grafen inte längre bara är i nischprodukter, utan börjar komma in på marknaden i större volymer. Han visade ett exempel där de tillverkat 14 ton av en specifik produkt, vilket skulle räcka till över 3 500 ton kompositmaterial. Detta motsvarar till exempel 12 miljoner tennisrack. De använder främst grafenet i olika produkter för att öka den

elektriska och termiska ledningsförmågan, den termiska stabiliteten och mekaniska egenskaper vid väldigt låg halt av grafen. Ofta är multifunktionaliteten viktig.

Det diskuterades att det är en utmaning för köpare att hitta rätt grafen. Det finns så många olika typer av grafen att det är svårt att veta vilken som är rätt för en specifik tillämpning. Det är också svårt att jämföra material från olika leverantörer. **Barkan (the Graphene Council)** berättade att de sett att många företag som försökte med grafen för några år sedan och misslyckades, nu kommer tillbaka och försöker igen och ofta i samarbeten med mer erfarna partners som bland annat kan hjälpa till med val av grafen.

Under en paneldebatt tryckte **Wendelbo (Abalonyx)**, **Ghaffarzadeh (IDTechEx)**, **Hersam (Northwestern University)** och **Barkan (the Graphene Council)** på vikten av reproducerbarhet. Det är mycket viktigare i de flesta tillämpningar att alltid få samma kvalitet istället för att alltid sträva efter en utveckling, vilket Wendelbo berättade kan vara svårt för forskare.

Elektronik

Goossens (ICFO) berättade om de sensorer de utvecklade för flera år sedan baserade på en kombination av grafen och kvantprickar. Deras sensorer fungerar över ett väldigt brett spektrum (cirka 200–2500 nm). De undersöker olika möjliga tillämpningar som till exempel sensorer för mörkerseende, för att identifiera mat (till exempel för laktosintolerans) och för att kontrollera vår hälsa (till exempel som pulsmätare och för kontroll av UV-ljus).

Montanaro (CNIT) berättade om deras samarbete med bland annat Ericsson, där de demonstrerat en optoelektronisk mixer. Han diskuterade att grafen passar väldigt bra till tillämpningar inom högfrekvent optoelektronik tack vare det breda absorptionspektrumet och den höga mobiliteten samt att grafenet kan integreras i standardiserad kisel-fotonik. Deras fotodetektor uppvisade en bandbredd på över 50 GHz, vilket visar på potentialen för framtida komponenter med grafen.

Park (Samsung) berättade att de undersöker tillämpningar där grafens fantastiska egenskaper kan utnyttjas. En som kanske inte är den bästa tillämpningarna, men som skulle kunna vara en av de enklare att utnyttja, är grafens barriäregenskaper. Ett sådant användningsområde är som en barriär mellan metaller och kisel för att förbättra kontakten mellan materialen. Han visade att de har lyckats få väldigt låga kontaktresistiviteter med grafen och BN.

Pasternak (ENT) berättade om projektet Car2TERA som är ett samarbete mellan bland andra Veoneer, Ericsson, Chalmers och KTH. De undersöker THz-teknologi med bred bandbredd för sensorsystem och snabba datasystem för tillämpningar i bilar (inklusive för autonoma system). De ska utveckla nya radar-koncept, och utvärdera hur grafen kan utnyttjas. Delar av projektet bygger på tidigare forskning från Chalmers.

”Twistronics”

Flera av presentationerna handlade om olika aspekter av ”twistronics”. Detta är ett forskningsområde som fått mycket uppmärksamhet den senaste tiden och går i korthet ut på att när ett grafenlager ligger ovanpå ett annat och är roterat med specifika vinklar (så kallat ”tvistat tvålayersgrafen”) så får strukturen intressanta egenskaper. Det kan till exempel bli supraledande. Detta diskuterades även kort i senaste Research Intelligence rapporten från SIO Grafen.

MacDonald (University of Texas at Austin) var väldigt tidigt ute med att visa teoretiskt att det borde hända något intressant med de elektroniska egenskaperna vid vissa vinklar hos dessa tvistade tvålayersgrafen. **Herrero (MIT)** lade sedan mycket energi på att visa detta även experimentellt och har nu väldigt mycket kunskap i området. Han berättade att utöver att lära sig mer om grafen och vad det kan användas till så har den här upptäckten också lett till att forskarna kan lära sig mycket mer om fenomenet supraledning. Ett exempel är att man enkelt kan dopa grafen genom att lägga på en spänning, medan man behöver tillverka helt nya kristaller för att undersöka olika dopningsnivåer på andra supraledande material.

Forskningen kring ”twistronics” är fortfarande ganska ung och det finns mycket att undersöka innan det leder till nya tillämpningar. Flera andra forskare presenterade sina synvinklar och mätningar på området. Till exempel diskuterade **Koppens (ICFO)** hur ”tvisten” påverkar de optiska egenskaperna i tvålayersgrafen.

Karakterisering och standardisering

Tidigare år har karakterisering och standardisering och vikten av detta diskuterats flitigt på konferensen. I år var det väldigt få som diskuterade detta (utav de presentationer som SIO Grafen närvarade vid). En del nämnde att det är viktigt att detta utvecklas, men det var betydligt mindre i år. Ytterligare en utmaning ligger i hur grafenet ska processas för att utnyttjas bäst. Samma grafen som till exempel tillsätts en plast genom olika metoder resulterar i olika resultat.

Barkan (the Graphene Council) säger att det är ett stort problem att det finns så många olika sorters grafen och att databladerna knappt går att jämföras eftersom det oftast är olika uppgifter som anges och dessa har mätts med olika metoder. **Palermo (Chalmers), Hersam (Northwestern University), Ghaffarzadeh (IDTechEx)** och **Barkan (the Graphene Council)** tyckte alla att leverantörerna borde ange mer än bara en siffra på storleken på grafenflagorna. De tillverkningsmetoder som används idag ger material med storlekar inom ett visst spann som inte syns i en enskild siffra utan istället borde ett intervall anges (till exempel $5 \pm 2 \mu\text{m}$, $3\text{--}7 \mu\text{m}$, användning av D10, D50 och D90 för medianvärde eller 10 respektive 90% nivåer etc.). De var dock inte säkra på hur som vore bäst att ange värdena.

Palermo (Chalmers) berättade om en studie där de jämfört över 10 olika sorters grafen från flera olika producenter. De använde karakteriseringsmetoder som är billigare och lämpar sig bättre för industrin än de dyra specialinstrument som ofta används inom universitet och på institut. De använde laser scattering (för storleksuppskattning), XPS (för kemisk sammansättning) och BET (för ytaarea). De flesta materialen de undersökte var mer liknande grafit än vad leverantörerna uppgav. De som angav BET värden var dock väldigt lika de värden som Palermo mätte.

Rigosi (NIST, National Institute of Standards and Technology) berättade att grafen används som standard för kvantresistans. Grafenet tillåter betydligt enklare mätutrustning än tidigare standarder baserade på GaAs. De använder supraledande NbTiN kontakter för att minimera kontaktresistansen.

Översikter

Park (Samsung) berättade att han ofta får frågan varför det tar så lång tid att få fram produkter med grafen. Det tar lång tid och mycket utveckling att gå från liten till stor skala, i fallet med grafen att gå från enskilda komponenter eller chip till tillverkning av wafers på 300 mm. Han gjorde en enkel jämförelse om att det tog lång tid från det att mänskligheten kunde bygga fantastiska hus med en eller några stycken våningar till att bygga de enorma skyskrapor som finns idag. Många nya utmaningar som var svåra att förutse kommer fram.

Ghaffarzadeh (IDTechEx) diskuterade att en stor utmaning är att det finns väldigt många olika typer av grafen och att alla är unika. Detta gör det väldigt svårt för företag och användare att veta både vad de borde använda och vad de faktiskt undersöker. Han jämförde

detta både med kolnanorör och kimrök. Situationen är liknande för alla dessa kolmaterial där det finns många olika typer av varje med varierande egenskaper, tillämpningar och priser.

IDTechEx har gjort en guide till alla grafenproducenter. **Ghaffarzadeh** berättade att om man tror på de siffror som alla grafenproducenter uppger så kommer det tillverkas 7000 ton grafen under år 2020. **Barkan (the Graphene Council)** uppskattar att det nu produceras omkring 6 000 ton grafen per år, men att marknaden bara efterfrågar 10 % av det. Det mesta grafenet tillverkas i Kina, men resten av världen närmar sig och kommer förmodligen gå förbi om ett par år tror **Ghaffarzadeh**. Genomsnittspriset ligger på omkring 120 dollar per kg, men varierar kraftigt. Flera av producenterna siktar på att kunna sälja grafen för omkring 15 \$/kg. Han tror nu att grafenmarknaden verkligen kommer ta fart omkring 2021 eller 2022. Förra året sade han 2020 eller 2021, så det ligger fortfarande 2–3 år fram i tiden.

Lu (CGIA – China Innovation Alliance of the Graphene Industry) berättade om grafensatsningen i Kina. De har många olika program som satsar på grafen. Dessa är upplagda på många olika sätt och på olika nivåer, från nationella satsningar till enskilda städer (nu över 100 olika städer) som letar efter grafenprojekt. NSFC (National Natural Science Foundation of China) satsar mer än 1,6 miljarder kronor på grafen. Han berättade att tillverkning av grafen från grafit, grafentillämpningar inom energi och ytbeläggningar samt CVD tillverkning av grafen är de mest undersökta spåren i Kina. Nästan 9 000 företag har registrerat att de arbetar med grafen i Kina. Även om ”bara” 3 000 utav dessa har kunnat bekräftas att de arbetar med grafen, så är det en väldigt hög siffra. Det finns åtta företag i Kina som kan producera mer än 100 ton grafenpulver per år. Den sammanlagda produktionskapaciteten i Kina är omkring 5 000 ton per år, vilket nästan har fördubblats varje år de senaste åren. Den sammanlagda produktionskapaciteten av CVD grafen är omkring 5 500 000 m²/år. De har dock inte hittat användningsområden för allt grafenet utan bara drygt 10 % av kapaciteten utnyttjas. Han uppskattade att grafenmarknaden i Kina år 2018 var omkring 14 miljarder kronor, där energisektorn var klart störst.

Malaysia har också ett nationellt program för utvecklingen av grafen. **Ahmad (Nanomalaysia)** berättade att de fokuserar på ultrakondensatorer och anoder i Li-jon batterier, ledande bläck, additiv till plast och gummi samt i olika nanofluidier som borrhätskor, kylningsmedel och smörjningsmedel.

Övriga tillämpningar

Lee (Standard Graphene) berättade att de har tillverkat vattenfilter med sina produkter. De används redan i Nepal och Lee berättade att filtren fungerar bättre än motsvarande med aktivt kol.

Precis som tidigare år berättade **Bondavalli (THALES)** om den sprayteknologi de har utvecklat för grafen och andra 2D-material. De kan belägga grafen på många olika ytor och arbetar bland annat på att utveckla superkondensatorer med grafen.

Liu och Gao (BGI - Beijing Graphene Institute) berättade om det ”super-grafen-glas” som de har utvecklat. Detta kan till exempel användas som hydrofobiskt (självrengörande) glas, smart transparent element (för att till exempel bli av med imma) eller som transparent elektronik i fönster eller monitorer. De har nu ett produktionssystem för 5 000 m²/år.

Vijayaraghavan (The University of Manchester) berättade att de har haft flera projekt för att förbättra olika sorters gummi med grafen. Han berättade att det inte är helt enkelt men att det finns väldigt många tillämpningsområden. Deras samarbetspartners tillverkar nu latex-handskar i en produktionslinje och de har även redan sålt flera 10 000-tals skor där gummisulan har bättre grepp och nöts ner långsammare tack vare grafen.

Motta och Böhm (Talga) presenterade Talga Resources och deras produkter. De säljer grafenpulver i olika kvalitet från fålagersgrafnen och upp till mer grafitliknande pulver. **Motta** diskuterade deras utveckling av batterier där de fokuserar på anoden. Hon berättade också om en studie de har gjort kring möjligheterna att utveckla grafitillverkningen i Sverige. De äger gruvrättigheter i Sverige och undersökte resurserna i gruvan (väldigt hög kvalitet på grafit), möjlig miljöpåverkan, produktionen av grafen och den ekonomiska potentialen.

Böhm fokuserade mer på ytbeläggningar och kompositer. Han berättade att de har flera samarbeten där de utvecklat förbättrade produkter inom rostskydd, Li-jon batterier, skydd mot blixtnedslag, avisning och förbättrad värmeledningsförmåga genom att tillsätta grafen.

Många utav de grafenprodukter som har utvecklats är olika sportartiklar. En viktig anledning till detta är att användarna är beredda att betala det högre pris som nya produkter har för att få en fördel i sin idrott. Ett annat område där kostnad inte är ett hinder är inom rymdindustrin. Under förra årets konferens presenterades till exempel ett ”loop heat pipe”-system baserat på grafen för kylning i rymden. **Ferrari (University of Cambridge)** berättade att nu har även hur 3D-skrivning med grafen-filament uppför sig utan påverkan av gravitation undersökts.

Tanken är att i framtida rymdfärjor ha med en 3D-skrivare där reservdelar kan tillverkas på plats. Experimenten gjordes precis innan konferensen, så inga slutsatser har kunnat göras än, men det ser lovande ut.