

Silicium-kompatible Mikro-Superkondensatoren

Xiaodong Zhuang und Xinliang Feng*

Elastische Kohlenstofffilme · Kohlenstoffmaterialien ·

Leistungs- und Energiedichte · Mikro-Superkondensatoren · Siliciumwafer

Die Entwicklung von On-chip-Energiebauteilen, im Besonderen Silicium-kompatible On-chip-Energiebauteile, wurde aufgrund der steigenden Nachfrage nach schnell entwickelbarer tragbarer Elektronik mit geringer Größe und minimaler Dicke in den letzten Jahren intensiviert. Planare Mikro-Superkondensatoren erregten diesbezüglich große Aufmerksamkeit, da sie über eine kontrollierbare Dicke bis in den Nanometerbereich verfügen und ein großes Potenzial für die Energiespeicherung mit hohen Leistungsdichten und Flächenkapazitäten im Vergleich zu traditionellen elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren und Pseudokondensatoren bergen.^[1] Allerdings werden die meisten Mikro-Superkondensatoren mittels Nassverarbeitungsmethoden, wie Schleuder- und Spritzbeschichtung von kolloidalen Lösungen oder Suspensionen zur Elektrodenfabrikation, gefertigt, die nicht uneingeschränkt kompatibel mit modernen Silicium-Halbleiterbauteilen sind.

Das erste Patent mit Fokus auf Kondensatoren wurde 1957 – und damit mehr als ein Jahrhundert nach der Entdeckung der Elektrodenaufladung durch Hermann und Helmholtz im Jahr 1853 – an H. I. Becker erteilt.^[2] Der erste kommerzielle Kondensator zur Datensicherung wurde 1971 durch NEC im Markt eingeführt. Seitdem wurden diverse Arten von Kondensatoren, wie Hybrid- und Mikro-Superkondensatoren, mit unterschiedlichen Größen und Anwendungen entwickelt. Unter der großen Zahl an Kondensatormaterialien (z. B. Übergangsmetallocide, -nitride, -carbide, -sulfide und leitfähige Polymere) zeigen sich poröse Kohlenstoffe, beispielsweise Aktivkohlen, aus Carbenen erzeugte Kohlenstoffe („carbide-derived carbons“, CDCs), Kohlenstoffnanoröhren und Graphen, aufgrund ihrer extrem großen spezifischen Oberflächen, guter elektrischer Leitfähigkeit und extrem geringer Doppelschichtdicken im Bereich von wenigen Angström ($0.3\text{--}0.8\text{ nm}$)^[1c] als vielversprechendste Materialien. Aufgrund des großen Potenzials dieser Materialien für moderne Elektronikauteile konnten in den letzten zehn Jahren bedeutende Fortschritte im Bereich der

Kohlenstoff-basierten Mikro-Superkondensatoren erzielt werden. Allerdings konzentrierte sich die Forschung mehr auf die Entwicklung neuer Kohlenstoffmaterialien mit verbesserten Eigenschaften als darauf, eine Abhilfe für die Inkompatibilität zwischen neu entwickelten Kohlenstoff-basierten Mikro-Superkondensatoren und modernen Elektronikbauteilen zu schaffen. So zeigt sich, dass Mikro-Superkondensatoren mit Elektroden auf Basis von CDC-Materialien die höchsten volumetrischen und flächenbezogenen Kapazitäten unter allen Kohlenstoffmaterialien aufweisen.^[3] Aufgrund von unterschiedlichen volumetrischen thermischen Expansionen von CDC-Filmen und Silicium-Wafern ist aber ein Brechen und Delaminieren der Filme schwer zu verhindern.^[4]

Bahnbrechende Arbeiten von Gogotsi, Simon, Brunet, Kaner, Ajayan, Müllen und Feng, die TiC,^[3] Nanodiamanten,^[5] Graphenoxid^[6] und Polyimid^[7] als Vorstufen zur Synthese von CDCs, Kohlenstoffen mit zwiebelartiger Struktur und Graphenfilmen nutzten, sind wichtige Inspirationsquellen für das Feld der Kohlenstoff-basierten On-chip-Mikro-Superkondensatoren. Obwohl die meisten dieser Kohlenstoff-basierten Elektroden exzellente volumetrische und flächenbezogene Kapazitäten sowie hohe Energiedichten liefern, sind bislang alle Versuche, vergleichbare Leistungen wie traditionelle Pseudokondensatoren auf Basis von Übergangsmetallociden (z. B. RuO_2 und MnO_2) zu erzielen, am intrinsischen Flaschenhals von Kohlenstoff-Materialien gescheitert.^[1a] Aus diesem Grund besteht erheblicher Bedarf nach der Entwicklung von Hochleistungskohlenstoffen, die neben hohen Kapazitäten und exzellenten Leistungs- und Energiedichten auch gute Adhäsion zum Silicium-Wafer aufweisen.

Durch eine teilweise Chlorierung eines TiC-Films ($T=450^\circ\text{C}$, $t_1=5\text{ min}$; Abbildung 1a) konnten Simon et al. zum ersten Mal einen Si-Wafer-gestützten CDC-Film ohne Rissbildung und Delaminierung erhalten.^[8] Mithilfe dieser Strategie erzielten sie eine gute Adhäsion des $1\text{ }\mu\text{m}$ dicken verbleibenden TiC-Films an das SiO_2 (Abbildung 1b) und eine sehr starke Okklusion zwischen CDC und TiC-Nadeln (Abbildung 1b und c). Zusätzlich kann die verbleibende metallisch leitfähige TiC-Schicht (10^3 S cm^{-1}) unterhalb des CDC-Films als Stromabnehmer in Energiespeicherbauteilen fungieren. Damit stellt diese Methode der Fabrikation von $\text{SiO}_2\text{-TiC-CDC-Schichten}$ eine äußerst nützliche Variante für die delaminierungs- und bruchfreie Herstellung von Kohlenstofffilmen auf zahlreichen Substraten dar. Besonders erwähnenswert ist auch, dass eine solche Trockenprozessie-

[*] Dr. X. Zhuang, Prof. X. Feng

Center for Advancing Electronics Dresden (caed) &
Department of Chemistry and Food Chemistry
Technische Universität Dresden
Mommsenstraße 4, 01062 Dresden (Deutschland)
E-Mail: xinliang.feng@tu-dresden.de

 Die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors ist unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201603040> zu finden.

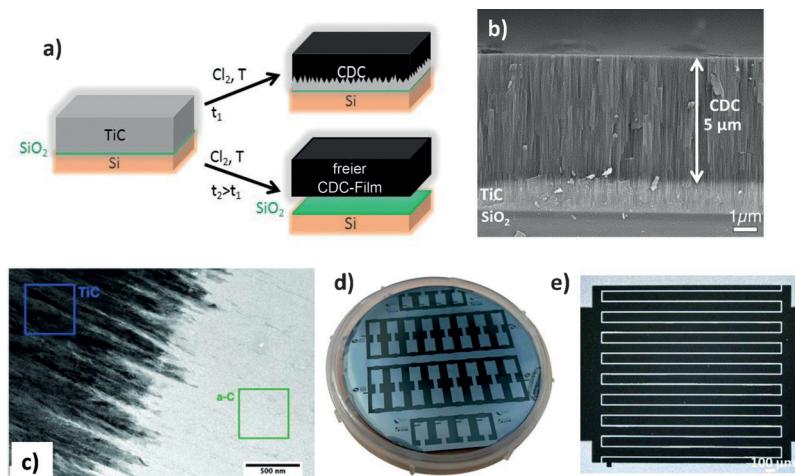


Abbildung 1. a) Schema des Chlorierungsprozesses. b) Querschnittsaufnahme einer Bruchkante der SiO₂-TiC-CDC-Schicht. c) TEM-Aufnahme der TiC-CDC-Grenzfläche. d) 7.62-cm-Wafer mit 40 strukturierten CDC-basierten Mikro-Superkondensatoren. e) Photographie eines typischen Mikro-Superkondensators mit 18 ineinandergreifenden CDC-Elektroden. Abdruck mit Genehmigung von AAAS.

rungsmethode vollständig kompatibel mit der modernen Silicium-Halbleiterbauteilfabrikation ist (Abbildung 1d und e).

Nach dem vollständigen Entfernen des Ti aus dem TiC-Film wurde die Porosität des erhaltenen CDCs durch Ar- und CO₂-Physisorptionsmessungen untersucht. Die große spezifische Oberfläche von $977 \pm 30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, die sehr enge und einheitliche Porengröße von durchschnittlich 0.59 nm (Abbildung 2a) und das Mikroporenvolumen von $0.47 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ machen einen solchen CDC-Film zu einem Spitzenmaterial für die Anwendung in Superkondensatoren.

Der Si-Wafer-gestützte CDC-TiC-Film wurde zunächst 2 h bei 600°C im Vakuum getempert und anschließend direkt als Elektrode in einer Drei-Elektroden-Zelle verwendet. Die volumetrischen und flächenbezogenen Kapazitäten in 1M H₂SO₄ als Elektrolyt liegen bei 410 F cm^{-3} bzw. 205 mF cm^{-2} bei 1 mVs^{-1} . Für die Verwendung des CDC-TiC-Films als Einzelelektrode in einem elektrischen Doppelschichtkondensator wurde dieser bei 600°C unter Wasserstoffatmosphäre getempert, um die Poren für einen organischen Elektrolyten (1-Ethyl-3-methylimidazolium-tetrafluoroborat) zugänglich zu machen. Der CDC-TiC-Film zeigte dabei eine volumetrische Kapazität von 170 F cm^{-3} bei 20 mVs^{-1} mit einem Potentialfenster von 2 V. Vergleichswerte für einen CDC(2.2 μm)-TiC-Film, resultierend aus einer partiellen Chlorierung bei 700°C, liegen bei einem Potentialfenster von 3 V und einer volumetrische Kapazität von 160 F cm^{-3} bei 20 mVs^{-1} . Weiterhin wurde ein neunfingriger Mikro-Superkondensator (2 mm Länge, 100 μm Breite und 15 μm Abstand, Abbildung 1e) basierend auf CDC(1.4 μm)-TiC(3.5 μm)-Filmen in 1M H₂SO₄ als Elektrolyt untersucht, resultierend in einer volumetrische Kapazität von 350 F cm^{-3} bei 10 mVs^{-1} (Abbildung 2b). Erstaunlicherweise blieb hierbei mehr als 50% der Kapazität auch bei 10 Vs^{-1} erhalten, was diesen Mikro-Superkondensator zum aktuellen Stand der Technik macht.

Die flächenbezogene Kapazität ist ein wichtiger Parameter für die mögliche Anwendung von Materialien in Silicium-basierten Elektronikauteilen. Flächennormierte

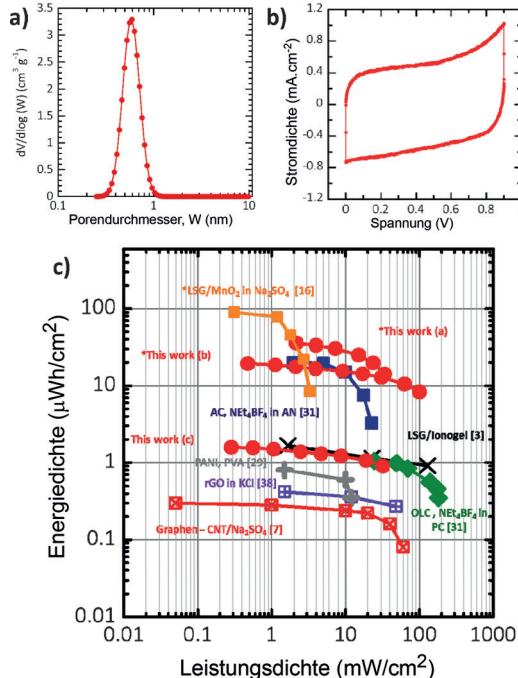


Abbildung 2. a) Porengrößenverteilung des porösen CDC-Films, berechnet mit einem inversen Monte-Carlo-Modells basierend auf CO₂-Physisorption. b) Zyklovoltammetrie an einem Mikro-Superkondensator in 1M H₂SO₄ als Elektrolyt aufgenommen bei 10 mVs^{-1} . Die volumetrische Kapazität erreichte 350 F cm^{-3} . c) Flächennormierter Ragone-Plot eines CDC-Films im Vergleich mit Mikro-Superkondensatoren basierend auf Kohlenstoff- und pseudokapazitiven Materialien. Die CDC-Schichtdicken für die Arbeiten (a), (b) und (c) in Abbildung 2c liegen bei 4.1, 2.2 und 1.4 μm. Wiedergabe mit Genehmigung von AAAS.

Ragone-Plots (Abbildung 2c) zeigen, dass die CDC-Filme die besten flächenbezogenen Leistungs- und Energiedichten unter den bislang publizierten Kohlenstoff-basierten Elektroden aufweisen. Dieses Ergebnis ist vergleichbar mit dicken pseudokapazitiven, laserstrukturierten Graphen-MnO₂-Kompositelektroden (800 mF cm^{-2}).

Um die Unterschiede zwischen diesen neu entwickelten Filmen und gerissenen CDC-Filmen sowie anderen Kohlenstoff-basierten Elektroden besser zu verstehen, wurden die mechanischen Eigenschaften des CDC-Films untersucht, wobei sich für einen 5 µm dicken CDC-Film (Abbildung 1b) eine Härte und ein Elastizitätsmodul von 1.6 bzw. 14.5 GPa ergab. Die Delaminierung des CDC-TiC-Films wurde typischerweise bei 130 mN beobachtet, woraus eine Haftfestigkeit von 18 Jm⁻² ermittelt wurde. Darüber hinaus wurde ein CDC-Film (3.5 µm Dicke) auf ein flexibles PET-Substrat transferiert und als flexibler Mikro-Superkondensator untersucht, wobei flächenbezogene Kapazitäten in 1M H₂SO₄ als Elektrolyt von 240 mFcm⁻² (300 Fcm⁻³) gemessen werden konnten.

Durch die partielle Chlorierung und die daraus resultierende Bildung von 0.5–1 µm TiC-Nadeln (Abbildung 1c) könnte ein Nachteil dieses Protokolls zur Präparation von Wafer-gestützten CDC-Filmen in der kontrollierten Fabrikation von Filmen mit einer Schichtdicke zwischen wenigen nm bis hin zu einigen hundert nm liegen. Dennoch sind die berichteten Resultate zu den bruch- und delaminierungsfreien Si-Wafer-gestützten CDC-Filmen sehr vielversprechend und als ein Meilenstein für die Silicium-kompatiblen On-chip-Mikro-Superkondensatoren einzuschätzen. Wir glauben, dass diese Arbeit einen neuen Ansatz für On-chip-Energiebauteile darstellt, da die vorgestellte CDC-Filmfabrikations-technik einfach erweiterbar ist auf die Entwicklung poröser Kohlenstofffilme auf unterschiedlichsten Substraten sowie auf Si-Wafer-gestützte Heteroatom-dotierte poröse Kohlenstoff- und Hybridmaterialfilme mit vielfältigen Anwendungsgebieten, unter anderem im Bereich der Energiespeicherung.

Danksagung

Diese Arbeit wurde finanziell unterstützt durch den ERC Grant 2DMATER und das EU Graphene Flagship.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 6136–6138
Angew. Chem. **2016**, *128*, 6244–6246

- [1] a) M. Beidaghi, Y. Gogotsi, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 867–884; b) P. Simon, Y. Gogotsi, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 845–854; c) B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Springer, New York, **1999**.
- [2] a) H. Helmholtz, *Ann. Phys.* **1853**, *165*, 211–233; b) H. I. Becker, US 2800616, USA, **1957**.
- [3] J. Chmiola, C. Largeot, P.-L. Taberna, P. Simon, Y. Gogotsi, *Science* **2010**, *328*, 480–483.
- [4] a) P. Huang, M. Heon, D. Pech, M. Brunet, P.-L. Taberna, Y. Gogotsi, S. Lofland, J. D. Hettinger, P. Simon, *J. Power Sources* **2013**, *225*, 240–244; b) P. Huang, D. Pech, R. Lin, J. K. McDonough, M. Brunet, P.-L. Taberna, Y. Gogotsi, P. Simon, *Electrochim. Commun.* **2013**, *36*, 53–56.
- [5] D. Pech, M. Brunet, H. Durou, P. Huang, V. Mochalin, Y. Gogotsi, P.-L. Taberna, P. Simon, *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 651–654.
- [6] a) W. Gao, N. Singh, L. Song, Z. Liu, A. L. M. Reddy, L. Ci, R. Vajtai, Q. Zhang, B. Wei, P. M. Ajayan, *Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6*, 496–500; b) M. F. El-Kady, V. Strong, S. Dubin, R. B. Kaner, *Science* **2012**, *335*, 1326–1330; c) M. F. El-Kady, R. B. Kaner, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1475; d) Z. S. Wu, K. Parvez, X. Feng, K. Müllen, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2487.
- [7] J. Lin, Z. Peng, Y. Liu, F. Ruiz-Zepeda, R. Ye, E. L. G. Samuel, M. J. Yacaman, B. I. Yakobson, J. M. Tour, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5714.
- [8] P. Huang, C. Lethien, S. Pinaud, K. Brousse, R. Laloo, V. Turq, M. Respaud, A. Demortière, B. Daffos, P. L. Taberna, B. Chaudret, Y. Gogotsi, P. Simon, *Science* **2016**, *351*, 691–695.

Eingegangen am 28. März 2016
 Online veröffentlicht am 21. April 2016