

二维石墨烯和准二维类石墨烯在全固态柔性超级电容器中的应用

彭旭, 李典奇, 彭晶, 彭乐乐, 吴长征*, 谢毅

中国科学技术大学, 合肥微尺度物质科学国家实验室, 合肥 230026

* 联系人, E-mail: czwu@ustc.edu.cn

2013-05-29 收稿, 2013-07-09 接受, 2013-08-20 网络版发表

国家重点基础研究发展计划(2009CB939901)、国家自然科学基金(21222101, 11074229, 11079004, 11132009, J1030412)、教育部新世纪优秀人才支持计划和中央高校基本科研业务费专项(WK2340000035, WK2310000024)资助

摘要 近年来, 二维石墨烯和准二维无机类石墨烯材料作为电极材料广泛应用于超级电容器, 随着便携式电子器件的快速发展, 超薄、柔性储能器件的研发必不可少. 其中, 具有柔性乃至平面构型的超薄超级电容器正在迅速兴起, 成为一种极具潜力及发展优势的能量存储器件, 而二维材料在该类器件的构建中至关重要. 本文概述了全固态柔性超级电容的构建原理, 特别是二维/准二维材料在构建柔性超级电容器中的材料选择与复合提高性能, 综述了平面超级电容器的发展, 展望了下一代平面超级电容器在柔性能源存储器件中可能的应用前景.

关键词

二维材料
石墨烯
类石墨烯
高柔性
平面超级电容器
能源存储

能源作为 21 世纪人类生存和发展最基本的动力支持, 是当今世界亟需解决十大难题之一, 如何在未来发展一个可持续的新能源是目前全世界科学家和工程师面对的共同问题. 随着更多的新能源诸如太阳能、风能、热能等的发现和利用, 人们需要一种能量储存设备存储并且转换这些转瞬即逝的宝贵能源. 在众多能量存储器件中, 电池和超级电容器是 2 种最常用也是最具有广泛使用价值的选择. 电池具有较大的能量密度, 可以满足大多数电子器件的应用需求, 但是其较少的循环充放次数和较低的充放电速率制约了其在需求高功率密度场合中的应用^[1-3]. 超级电容器, 又称电化学电容器, 与电池相比具有较高的循环寿命及高充放电速率, 同时拥有结构简单、性质稳定的特性, 使之在大功率能源转换、便携电子器件、微电流供电设备上有了很好的运用^[4]. 近年来, 为了适应高集成度电子器件小型化和轻薄化的需要,

科学家在超级电容器的轻薄化和柔性化上投入了大量的精力^[5-13]. 超级电容器的轻薄和柔性化不是简单的压缩超级电容器的体积, 而是从超级电容器的结构入手, 改进超级电容器电极材料与离子传输机制, 使之在超薄的厚度下具有与普通超级电容器一样稳定的电化学性能, 同时还能具备柔韧的物理性质. 其中, 电极材料的选择对于超级电容器的轻薄和柔性化最为关键. 迄今为止, 发现和研究了很许多纳米结构电极诸如石墨烯、过渡金属氧化物、导电高分子材料等^[14-19]. 为了实现超级电容器电极材料的高柔性, 具有二维纳米层状结构的电极材料成为了最佳选择. 二维材料在微观上, 原子间化学键等其他强键作用的作用力沿着二维的方向延伸, 分子间的作用力和其他弱键作用在其他三维方向上作用, 从而形成在二维方向无限扩展同时在第三个维度生长受限的材料; 宏观上, 二维材料、特别是二维类石墨烯材料,

引用格式: 彭旭, 李典奇, 彭晶, 等. 二维石墨烯和准二维类石墨烯在全固态柔性超级电容器中的应用. 科学通报, 2013, 58: 2886-2894

Peng X, Li D Q, Peng J, et al. Two-dimensional graphene/quasi-two-dimensional graphene analogues for flexible supercapacitor in all-solid-state (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2013, 58: 2886-2894, doi: 10.1360/972013-457

在水平面上具有无限拓展空间的同时垂直方向上仅具有纳米级别的厚度, 仅有一层或者几层原子层. 层层堆叠的二维材料与三维多孔材料一样具有宏观上的高性能和高表面积, 同时相比于三维材料具有极佳的柔韧性^[20-24]. 所以, 它可以满足超级电容器柔性化的需要.

实现超级电容器的平面化是超级电容器轻薄化的另一发展方向. 平面超级电容器在具有普通电化学电容器的高充放电速率、高循环性等特性的同时, 由于其二维空间构型的设计, 离子在电解质中沿着平面传输, 因此它可以压缩电极材料的空间, 在活性材料很少的情况下达到很高的性能, 电极材料厚度最薄仅 10 nm^[25]; 更为重要的是, 将二维材料作为电极材料的平面超级电容器拥有良好的机械性能, 可以任意地卷曲、折叠, 而且不会造成电极材料结构的坍塌和超级电容器明显的性能损失. 因此, 它将成为下一代超级电容器的一个重要发展方向.

根据超级电容器电极材料的电荷转移机制, 超级电容器可以分为 3 类: 双电层电容器、赝电容器和复合型电容器^[26]. 双电层电容器, 顾名思义因电容器中含有 2 个等效的双电层电容而得名. 双电层电容器在外加电场的作用下, 电极上聚集着电荷, 与此同时电解质中的正负离子迅速向两极运动, 电极材料与电解质的界面间形成紧密的电荷层, 从而形成等效电容. 双电层结构具有极大的表面积和极小的等效间距, 所以具有良好的电容性能, 并且在充放电的过程中不发生化学反应, 性质非常稳定. 与之相反, 赝电容器不仅在双电层上存储电荷, 而且还通过在电极材料表面上发生快速且可逆的化学反应来存储电荷, 这种法拉第准电容相比于传统的碳材料具有极高的比容量(300~1300 F/g). 传统的金属过渡氧化物如二氧化钨、氧化镍、二氧化锰等^[27-31]以及一些导电高分子如聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩等^[17-19]都是良好的赝电容材料. 复合型电容器在电极材料的选择上综合了双电层电容器和赝电容器的优点, 将双电层电容器材料(例如碳材料)作为超级电容器的一极, 将赝电容材料作为超级电容器的另一极, 或者将两种材料进行复合, 从而使复合型电容器兼具有双电层电容器以及赝电容器的优点, 同时兼备较高的功率密度和能量密度, 是新一代高性能的超级电容器的发展方向.

1 柔性超级电容器

1.1 非二维材料构建柔性超级电容器

为了满足日益增长的小型柔性电子器件的需求, 柔性超级电容器的设计与制备变得越来越重要^[32]. 高导电性和高比容量是衡量柔性超级电容器性能的 2 个关键因素. 石墨烯在二维方向上有较高的导电率, 然而较低的比容量限制了它在高性能超级电容器中的应用; 二氧化锰作为传统的赝电容材料, 因其价格低廉、来源广泛、不污染环境, 特别是其高能量密度和高比容量的特性使之广泛地应用于传统的电容器. 然而, 二氧化锰较差的导电性限制了其在超级电容器中的应用. 如何在拥有高导电性的同时兼具有较高的电化学性能(比容量)呢? He 等人^[33]将石墨烯和二氧化锰复合形成三维空间网状纳米结构材料. 他们使用泡沫镍作为三维模板, 使得复合材料具有多孔的三维结构(图 1(a)), 当该材料作为超级电容器电极材料使用时, 它具有高导电性(55 S/m)以及最大 130 F/g 的比容量. 不仅如此, 三维的多孔结构给予了电极材料极小的密度(0.4 mg/cm²), 0.8 mm 的厚度也给它带来了良好的柔韧性, 在超级电容器弯曲以后不会有明显的结构坍塌(图 1(b)和(c)).

1.2 二维材料构建柔性超级电容器

自 2004 年 Novoselov 等人^[34]发现石墨烯后便引来了众多科研工作者的研究兴趣. 与此同时, 类石墨烯和其他二维纳米材料开始被科学家广泛关注. 二维纳米材料在保持水平面上有微米尺度大小的同时, 在 *c* 轴方向上仅有纳米级别的厚度. 另外, 层与层之间以范德华力相互作用, 每层拥有很高的比表面积.

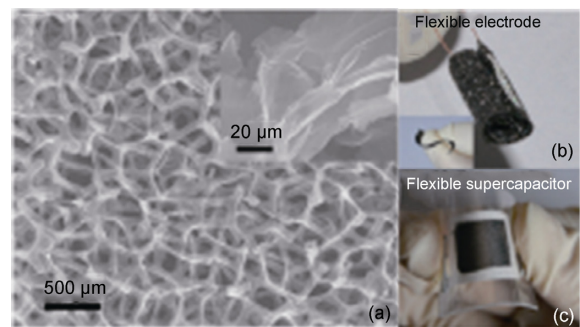


图1 (a) 三维网状石墨烯和二氧化锰复合物扫描电子显微镜(SEM)图像; (b) 柔性电极与(c) 柔性超级电容器的宏观可折叠性^[33]

二维材料宏观上的可压缩性和微观上可延展性及其展现出的独特的电学、热学、光学和机械性质使其在未来几年或十几年内都将成为物理、化学、生物领域研究的热点, 广泛应用于能源转换、柔性电子器件、生物催化、感应器等^[35]领域. 准二维无机类石墨烯材料虽然可以作为赝电容材料的理想选择, 但是多数为半导体或者绝缘体, 导电性较差, 限制了它在电学器件中的应用. 与之不同的是, 二维石墨烯片层具有极佳的导电性, 可以成为理想的电极材料. 基于此, 本课题组^[36]将二维层状 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 纳米薄片与石墨烯片层通过溶剂热反应逐层复合, 首次实现了具有超柔性的纳米复合材料作为电极的全固态超级电容器(图 2(a)和(b)), 在聚乙烯醇(PVA)/KOH 电解质中循环充放电 2000 次以后仍然具有 660.8 F/cm^3 的高比容量. 这种逐层复合的结构最大化地利用了两种材料的优势, $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 具有良好的赝电容行为, 石墨烯具有很高的导电性和比表面积. 该设计克服了单一二维材料性能有缺陷的掣肘, 是优化性能、实现超级电容器性能突破的理想方案.

2 全固态柔性平面超级电容器

为了使超级电容器实现柔性化, 研究人员不仅选择合适的电极材料, 而且还需要优化超级电容器的结构设计. 传统超级电容器在形成等效电容时, 电解质离子在垂直于电极材料方向竖直传递, 双电层的电极和电解质竖直堆叠的结构使得超级电容器的厚度很难降低. 如果强行将两个电极之间的距离缩小, 很容易发生短路的危险; 另一方面, 如果超级电容器发生折叠或者弯曲, 竖直传递的离子传导方式将被破坏, 那么在折叠或者弯曲的情况下使用超级

电容器, 它的性能和安全性将大大降低. 为了解决这个问题, 科学家设计出一种离子在电极材料中水平方向传递的新型超级电容器, 即平面超级电容器. 平面超级电容器改变了电极材料的堆积方式, 将电极材料置于同一个水平面上, 于是电极材料的堆叠方式从垂直于电解质传导方向改为水平于电解质传导方向, 减小了电解质离子的传输距离, 再加上固态电解质的使用, 可以不使用隔膜, 实现了超级电容器器件的完全二维化.

2.1 双电层原理全固态柔性平面超级电容器

Jiang 等人^[37]首次设计出成熟的平面超级电容器的原型, 使用三维纳米碳管作为电极将超级电容器的装置整合到了一个平面上(图 3). 对比传统双电层电容器的三明治结构, 该设计的最大好处是缩小了超级电容器的体积, 可以将超级电容器集成在一个很小的平面上, 最终能够集成到平面微型电子器件上. 然而, 由于碳纳米管固有的结构导致一些空气泡沫的存在影响了其性能, 电解质无法完全进入三维纳米碳管的内部. 所得的平面超级电容器对电极材料表面积利用是 60%左右, 尚有很大的改进空间. 这种梳型电极也成为平面超级电容器的结构原型被后续的工作广泛采用.

Chmiola 等人^[38]采用化学或者物理气相沉积的方法将碳化物衍生炭附着在硅基底上, 然后用光刻蚀法使之成为平面超级电容器的模板结构(图 4(a)~(d)). 研究发现碳化物衍生炭即使在很薄的厚度下 ($5 \mu\text{m}$)(图 4 (e)), 仍然具有与块材粉末电极相比更好的比容量和电化学性能(仅按照电极材料的质量计算), 而且可以很好地附着在硅基底上. 由于超薄的

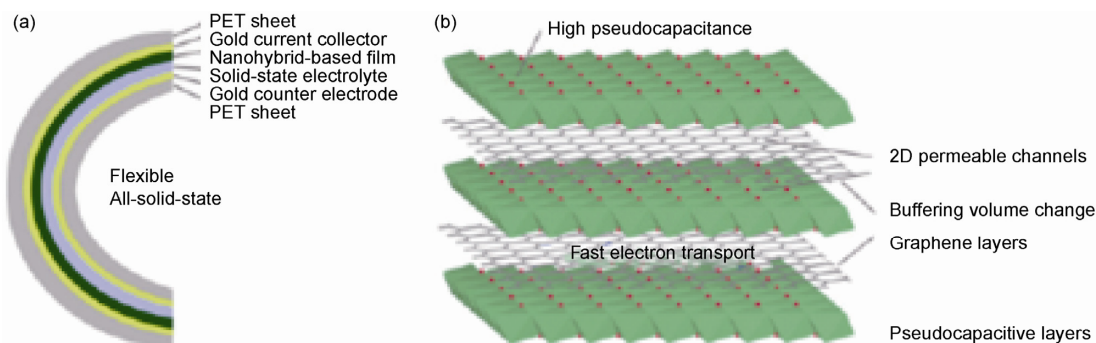


图 2 (a) 二维材料构建超柔性复合型超级电容器的原理图; (b) 二维层状 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 赝电容材料和二维石墨烯逐层复合结构(layer-by-layer structure, LBL)示意图^[36]

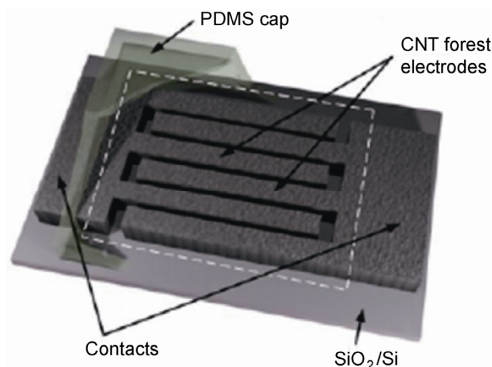


图3 三维碳管纳米电极构建平面超级电容器的结构图^[37]

结构, 碳化物衍生炭可以在仅有 $2\ \mu\text{m}$ 的厚度下分别达到 $180\ \text{F/g}$ (有机电解质) 和 $160\ \text{F/g}$ (1 mol/L 硫酸溶液) 的比容量 (按照电极材料的质量计算)。这种以降低电极材料厚度来提高电极材料活性物质利用率的普适方法为平面超级电容器的性能提高提供一个理想的方案, 也为二维材料作为电极材料在平面超级电容器中应用的可行性提供了依据。

通过上述两个实例可以看出, 为了使平面超级电容器具有最佳性能, 尽量提高电极材料表面积的使用率, 降低电极材料的厚度, 使离子传输方式更为畅通是提高平面超级电容器性能的必要条件。基于此, Ajayan 课题组^[25]首次报道了一种利用二维纳米材料作为电极的平面超级电容器的原型 (图 5(b))。他们通过逐层自组装的方法, 将多层还原氧化石墨烯在水平方向上一层一层地堆叠起来。这种不同于随机堆叠的组装方式使离子在石墨烯层与层之间的离子通道水平方向传输, 有效利用了每一层石墨烯之间的间隙, 实现了超级电容器从材料、构型、传输机

制上的完全二维化。值得注意的是, 这种创新并且针对平面超级电容器优化的设计为其带来了良好的性能。在电极材料仅有 $0.283\ \mu\text{g}$ 的平面超级电容器装置中, 实现了 $394\ \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 的比容量以及仅仅 $10\ \text{nm}$ 的电极厚度。这种颠覆传统的设计还可以应用于其他的二维/准二维材料, 为平面超级电容器的构建提供了新的思路。

在二维纳米材料结构的构筑过程中, 晶体内在的晶体学结构是纳米材料的生长的关键。具有层状晶体学结构特征的晶体由于具有高度的各向异性, 在生长过程中 c 轴方向的生长速度相比于水平面慢, 所以更倾向于生长成为薄片状的纳米结构^[39,40]。高性能平面构型超级电容器要得以实现, 二维可渗透离子通道、高电导性的结构框架以及高比表面积是对于电极材料必不可少的 3 个前提, 然而现有的无机材料却很少能够兼备 3 个优势条件。有趣的是, 二硫化钒的类石墨烯纳米片层结构不仅仅表现出了与块材相似的金属性行为, 而且其二维的类石墨烯结构具有极大的表面积, 这些性质启发我们将它作为电极材料使用在平面超级电容器上。

基于此, 本课题组^[41]提出的具有 S-V-S 二维层状结构的金属态二硫化钒提供了一个理想的材料平台, 为高性能超级电容器的构造铺设了道路。传统上, 剥离层状化合物需要使用大离子插层, 并使用较高能量的超声或者微波进行剥离, 这种剥离会残余大量的杂质离子和表面吸附物, 影响材料性能。氨分子可以在固体中短暂固化存在, 而成为游离态后, 即为气态, 因此利用气体分子来剥离层状化合物, 可以实现更好的剥离效果, 同时也不会残余杂质离子。厚

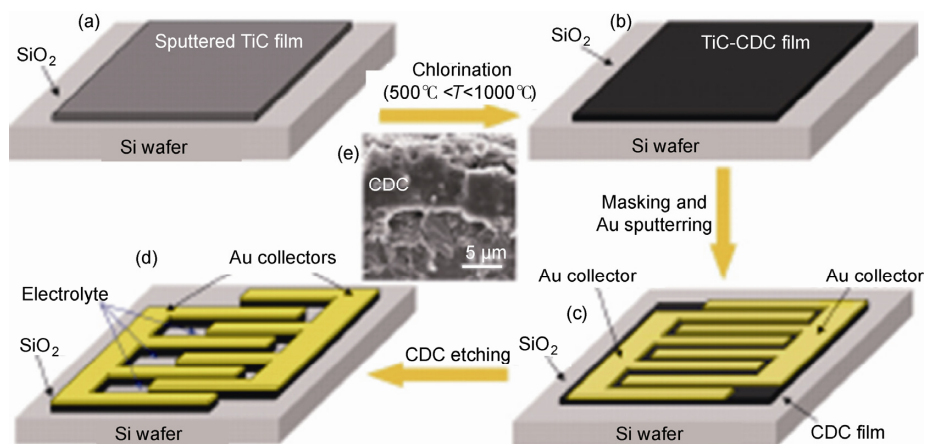


图4 (a)~(d) 碳化物衍生炭在硅基底上制作平面超级电容器的流程图; (e) 碳化物衍生炭的 SEM 图像^[38]

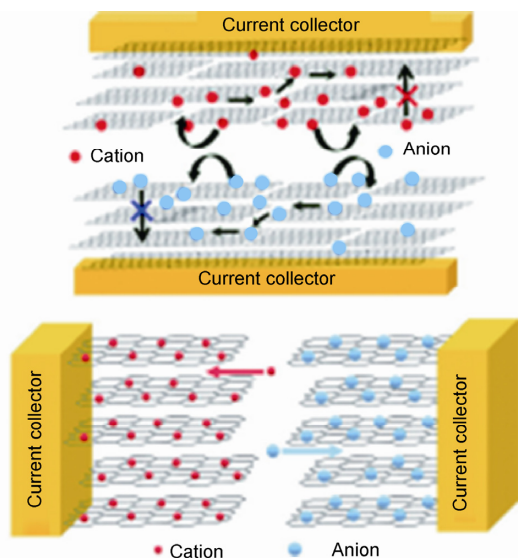


图5 (a) 三明治结构离子传输机制示意图; (b) 二维石墨烯作为电极材料构建全固态柔性平面超级电容器离子传输机制示意图^[25]

度约 110 nm 的 VS₂NH₃ 纳米片作为前驱体, 经过一定时间的超声反应之后, 其厚度迅速下降至 5 nm 以下, 成为仅有若干原子层的超薄类石墨烯二维纳米结构. X 射线衍射物相分析可以直接观察到整个转变过程, 而高分辨率透射电子显微镜、选区电子衍射、能量色散 X 射线光谱则从微观上证实了所得薄层结构中 S-V-S 原子层保持完好, 仍为二硫化钒物相.

电运输性质证实了其平面金属性, 由此展现出了除石墨烯之外的一种新的准二维金属态物质. 我们开发了一种全新的氨分子辅助剥离方法, 成功地解离了 VS₂ 的 *c* 方向周期结构, 实现了仅具有原子级厚度的类石墨烯准二维薄层结构(图 6). 基于这种超薄纳米结构, 我们进一步得到了高导电性、高取向性的二硫化钒薄膜电极材料, 并将其用于平面超级电容器的构造. 成功剥离后的 VS₂ 纳米薄片结构也给平面超级电容器提供了畅通无阻的离子通道. 在 150 nm 的平面超级电容器构型中, 以 PVA/BMIMBF₄ 为固体电解质, 实现了 4760 μF/cm² 的比容量以及超过 1000 次 90% 以上效率的充放电循环(图 7). 此类准二维类石墨烯材料作为电极的成功实例也为其他类石墨烯材料在超薄柔性电子器件中的运用提供了可行性的依据.

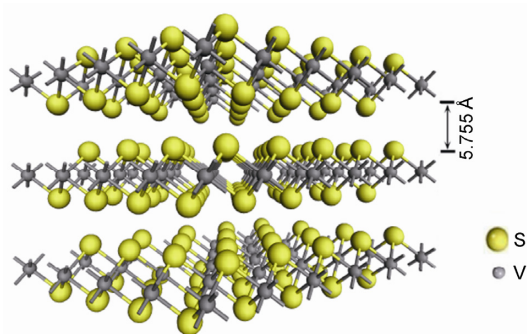


图6 准二维类石墨烯二硫化钒结构示意图^[41]

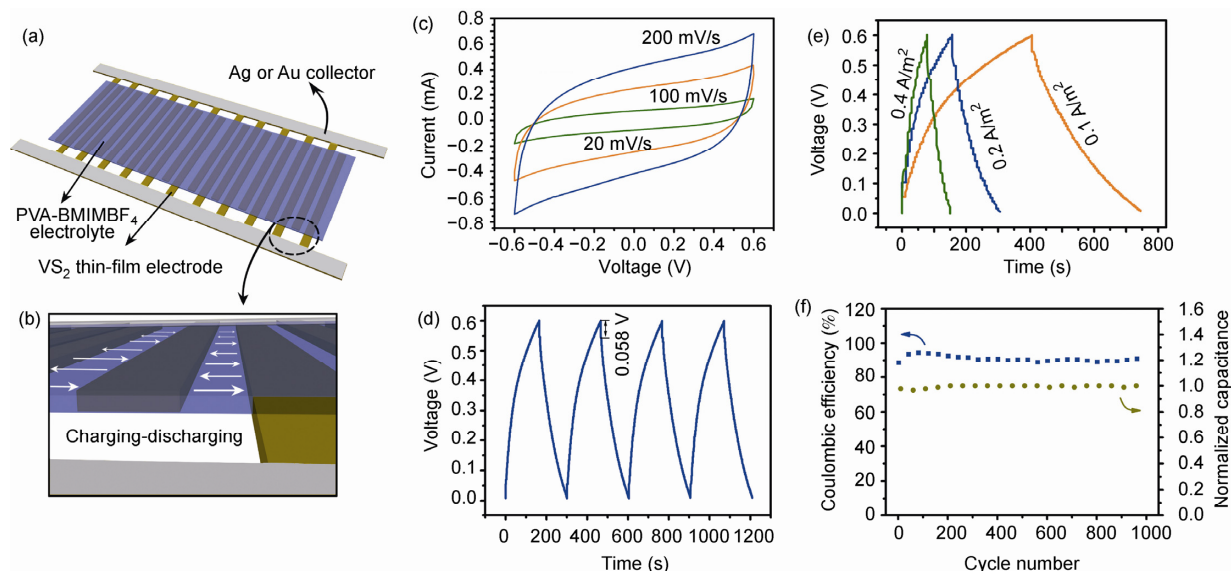


图7 二硫化钒准二维类石墨烯纳米结构为电极材料制作的全固态柔性平面超级电容器的构型图(a), (b)和其电化学性能(c)~(f)^[41]

2.2 赝电容/复合型原理全固态柔性平面超级电容器

Xiao 等人^[42]基于碳与二氧化锰核壳纳米纤维结构的电极材料,在柔性的聚对苯二甲酸乙二酯(PET)基底上组装了平面超级电容器的器件.与其他平面超级电容器的工作不同的是,他们短接了部分电极,改变了梳型结构的排列方式,将3个独立的超级电容器(SC)串联起来.这种串联连接的方式使得超级电容器的输出电压提高了3倍达到了2.4 V(图8(a)).另外,二氧化锰是传统的赝电容材料,它的加入使得平面超级电容器电极上有了氧化还原的赝电容反应,而不仅仅是形成双电层等效电容.然而,一维电极材料的设计对于平面超级电容器横向的离子传输极为不利,故电化学性能仍然不理想,最高比容量仅 2.5 F/cm^3 .

同样地,Liu 等人^[43]基于纳米纤维组装了平面超级电容器,研究使用钴酸锌纳米线和碳纤维复合材料作为电极组装平面超级电容器(图9(a)).与上述工作不同的是,相比于二氧化锰较低的电化学窗口,钴酸锌纳米线与碳纤维的复合使得该平面超级电容器可以稳定在1.5 V的电压下(图9(b)).然而,仅仅 650 mF/g 的比容量使之很难有较大的实用价值.

上述两个实例虽然通过复合赝电容电化学活性

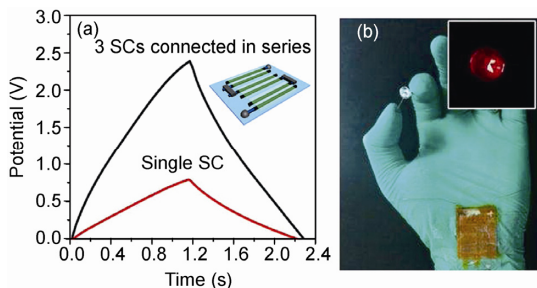


图8 (a) 串联结构全固态柔性平面超级电容器的恒流充放电曲线和结构示意图; (b) 所制得的超级电容器使发光二极管发光^[42]

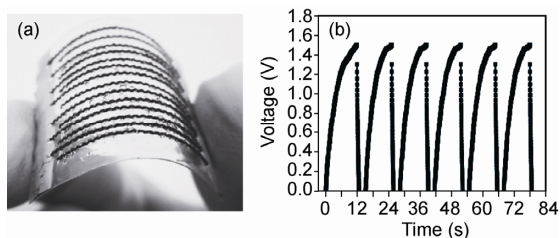


图9 钴酸锌纳米线和碳纤维复合材料作为电极构建全固态柔性平面超级电容器(a)及其电化学性能(b)^[43]

纳米材料来提高平面超级电容器的电化学性能,然而一维材料即使成功实现了超级电容器的平面化和柔性,但因其不利于平面超级电容器离子水平的传导方式,故在性能上没有明显的提高.

为了解决上述难题,本课题组^[44]首次将二维石墨烯和超薄层状二氧化锰纳米薄片的紧密复合制备超级电容器的电极,从而制备出高性能的平面超级电容器.值得注意的是,基于层状二氧化锰纳米薄片复合到石墨烯片上的结构不仅仅引入了更多的电化学活性物质,使超级电容器具有良好的赝电容性能和较高的比容量,而且二氧化锰的片层撑开了堆积在一起的石墨烯片层,使得平面离子通道更为畅通,更有利于电解质离子在平面超级电容器中水平传输(图10(a)).这种独特的结构设计使得复合型平面超级电容器的性能相对于纯石墨烯的平面超级电容器有了很大的提高,在0.2和10 A/g的电流密度下分别达到267和208 F/g的比容量.与此同时,PVA/ H_3PO_4 电解质的引入使得该平面超级电容器能在7000次充放电循环之后仍然保持了92%的性能(图10(b)).更为重要的是,二维材料和平面结构的完美融合使之与普通超级电容器相比拥有极佳的柔韧性,在1000次全角度折叠和弯曲之后还保持了90%的比容量(图10(c)),而且平面超级电容器的构型没有发生任何结构上的破坏.这种柔韧性是普通三明治型超级电容器所具有的,因此得到的平面超级电容器在未来柔性电子器件中具有非常重要的应用前景.

3 总结和展望

柔性储能器件的研究是未来能源器件发展的重要方向之一,研究新型的柔性乃至平面储能器件顺应了当今世界发展新型能源的迫切需要.本文综述了基于二维石墨烯/准二维类石墨烯纳米材料构建高效柔性能量存储与转换器件,系统并深入地研究了类石墨烯准二维纳米材料在平面超级电容器中的应用及其构效关系.尽管在电容器性能上,采用二维材料作为电极材料所制得的超级电容器器件相比于三维结构的超级电容器没有绝对优势,但在超级电容器需要高柔性、平面、轻薄的情况下,采用二维材料作为电极材料的柔性超级电容器或者平面超级电容器相比于其他非二维材料更有优势,表现为循环次数更高、柔性化程度更高,并且在折叠几千次后性能不发生明显的变化.这种设计带来了诸多优势,为未来发展大规模柔韧电子器件奠定了基础.

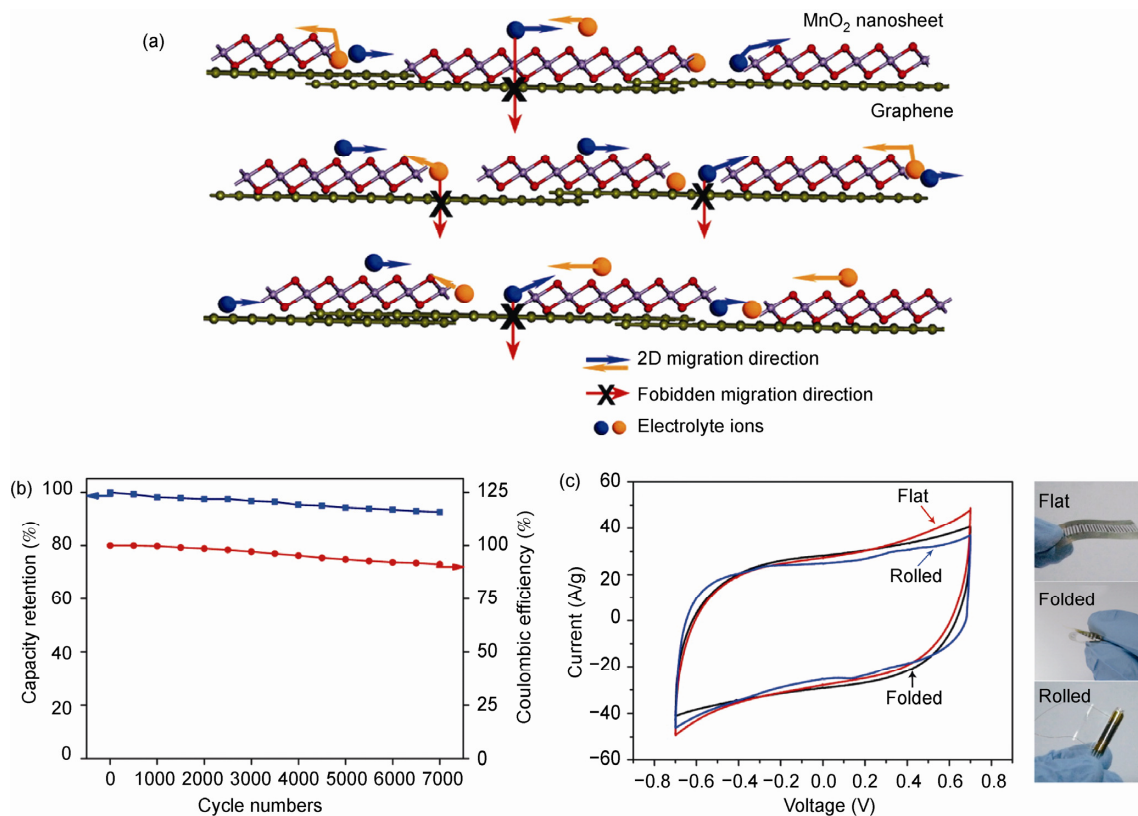


图 10 二维石墨烯和二维层状二氧化锰纳米薄片复合作为电极材料构建全固态柔性平面超级电容器的电解质离子在二维离子通道内传输机制(a)以及其电化学循环性能(b)和超柔性(c)^[44]

参考文献

- 1 Li W, Dahn J R, Wainwright D S. Rechargeable lithium batteries with aqueous electrolytes. *Science*, 1994, 264: 1115–1118
- 2 Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 2001, 414: 359–367
- 3 杨勇, 龚正良, 吴晓彪, 等. 锂离子电池若干正极材料体系的研究进展. *科学通报*, 2012, 57: 2570–2586
- 4 Miller J R, Simon P. Electrochemical capacitors for energy management. *Science*, 2008, 321: 651–652
- 5 Meng C Z, Liu C H, Chen L Z, et al. Highly flexible and all-solid-state paperlike polymer supercapacitors. *Nano Lett*, 2010, 10: 4025–4031
- 6 Bae J, Song M K, Park Y J, et al. Fiber supercapacitors made of nanowire-fiber hybrid structures for wearable/flexible energy storage. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 1683–1687
- 7 Choi B G, Hong J, Hong W H, et al. Facilitated ion transport in all-solid-state flexible supercapacitors. *ACS Nano*, 2011, 5: 7205–7213
- 8 Wu Q, Xu Y X, Yao Z Y, et al. Supercapacitors based on flexible graphene/polyaniline nanofiber composite films. *ACS Nano*, 2010, 4: 1963–1970
- 9 Wang K, Zou W J, Quan B G, et al. An all-solid-state flexible micro-supercapacitor on a chip. *Adv Energy Mater*, 2011, 1: 1068–1072
- 10 Dong X Y, Wang L, Wang D, et al. Layer-by-layer engineered Co-Al hydroxide nanosheets/graphene multilayer films as flexible electrode for supercapacitor. *Langmuir*, 2011, 28: 293–298
- 11 Liu Q, Nayfeh M H, Yau S T. Brushed-on flexible supercapacitor sheets using a nanocomposite of polyaniline and carbon nanotubes. *J Power Sources*, 2010, 195: 7480–7483
- 12 Chou S L, Wang J Z, Chew S Y, et al. Electrodeposition of MnO₂ nanowires on carbon nanotube paper as free-standing, flexible electrode for supercapacitors. *Electrochem Commun*, 2008, 10: 1724–1727
- 13 张永起, 夏新辉, 康婧, 等. 多孔氢氧化钴薄膜的制备及其超级电容器性能. *科学通报*, 2012, 57: 2644–2648

- 14 Eda G, Fanchini G, Chhowalla M. Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material. *Nat Nanotechnol*, 2008, 3: 270–274
- 15 Brezesinski T, Wang J, Tolbert S H, et al. Ordered mesoporous α - MoO_3 with iso-oriented nanocrystalline walls for thin-film pseudo-capacitors. *Nat Mater*, 2010, 9: 146–151
- 16 Mai L Q, Yang F, Zhao Y L, et al. Hierarchical $\text{MnMoO}_4/\text{CoMoO}_4$ heterostructured nanowires with enhanced supercapacitor performance. *Nat Commun*, 2011, 2: 381
- 17 Zhang K, Zhang L L, Zhao X S, et al. Graphene/polyaniline nanofiber composites as supercapacitor electrodes. *Chem Mater*, 2010, 22: 1392–1401
- 18 Zhao Y, Liu J, Hu Y, et al. Highly compression-tolerant supercapacitor based on polypyrrole-mediated graphene foam electrodes. *Adv Mater*, 2013, 25: 591–595
- 19 Laforge A, Simon P, Sarrazin C, et al. Polythiophene-based supercapacitors. *J Power Sources*, 1999, 80: 142–148
- 20 Butler S Z, Hollen S M, Cao L, et al. Progress, challenges, and opportunities in two-dimensional materials beyond graphene. *ACS Nano*, 2013, 7: 2898–2926
- 21 Kim J, Cote L J, Huang J X. Two dimensional soft material: New faces of graphene oxide. *Acc Chem Res*, 2012, 45: 1356–1364
- 22 Xu M S, Liang T, Shi M M, et al. Graphene-like two-dimensional materials. *Chem Rev*, 2013, 113: 3766–3798
- 23 Komaba S, Kumagai N, Chiba S. Synthesis of layered MnO_2 by calcination of KMnO_4 for rechargeable lithium battery cathode. *Electrochim Acta*, 2000, 46: 31–37
- 24 Chhowalla M, Shin H S, Eda G, et al. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nat Chem*, 2013: 263–275
- 25 Yoo J J, Balakrishnan K, Huang J, et al. Ultrathin planar graphene supercapacitors. *Nano Lett*, 2011, 11: 1423–1427
- 26 Yu G H, Hu L B, Vosgueritchian M, et al. Solution-processed graphene/ MnO_2 nanostructured textiles for high-performance electrochemical capacitors. *Nano Lett*, 2011, 11: 2905–2911
- 27 Conway B E. Transition from supercapacitor to battery behavior in electrochemical energy storage. *J Electrochem Soc*, 1991, 138: 1539–1548
- 28 Naoi K, Simon P. New materials and new configurations for advanced electrochemical capacitors. *Electrochem Soc Interface*, 2008, 17: 34–37
- 29 Simon P, Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors. *Nat Mater*, 2008, 7: 845–854
- 30 Lu X H, Wang G M, Zhai T, et al. Hydrogenated TiO_2 nanotube arrays for supercapacitors. *Nano Lett*, 2012, 12: 1690–1696
- 31 Lang X, Hirata A, Fujita T, et al. Nanoporous metal/oxide hybrid electrodes for electrochemical supercapacitors. *Nat Nanotechnol*, 2011, 6: 232–236
- 32 Wang X F, Liu B, Wang Q F, et al. Three-dimensional hierarchical GeSe_2 nanostructures for high performance flexible all-solid-state supercapacitors. *Adv Mater*, 2012, 25: 1479–1486
- 33 He Y M, Chen W J, Li X D, et al. Freestanding three-dimensional graphene/ MnO_2 composite networks as ultralight and flexible supercapacitor electrodes. *ACS Nano*, 2013, 7: 174–182
- 34 Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, 306: 666–669
- 35 Guo S J, Dong S J. Graphene nanosheet: Synthesis, molecular engineering, thin film, hybrids, and energy and analytical applications. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 2644–2672
- 36 Xie J F, Sun X, Zhang N, et al. Layer-by-layer β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ /graphene nanohybrids for ultraflexible all-solid-state thin film supercapacitors with high electrochemical performance. *Nano Energy*, 2013, 2: 65–74
- 37 Jiang Y Q, Zhou Q, Lin L. Planar MEMS supercapacitor using carbon nanotube forests. In: IEEE, ed. *Proceedings of 22th IEEE Micro Electro Mechanical Systems Conference*, 2009. Piscataway, NJ, USA: IEEE, 2009. 587–590
- 38 Chmiola J, Largeot C, Taberna P L, et al. Monolithic carbide-derived carbon films for micro-supercapacitors. *Science*, 2010, 328: 480–483
- 39 Marzan L M L. (Non-carbon) anisotropic nanomaterials. *J Mater Chem*, 2006, 16: 3891–3892
- 40 Yang H, Hyeokjin L H, Holloway P H. Anisotropic growth of luminescent Eu^{3+} or Er^{3+} doped Gd_2O_3 nanocrystals. *Nanotechnology*, 2005, 16: 2794–2798
- 41 Feng J, Sun X, Wu C Z, et al. Metallic few-layered VS_2 ultrathin nanosheets: High two-dimensional conductivity for in-plane supercapacitors. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 17832–17838
- 42 Xiao X, Li T, Yang P, et al. Fiber-based all-solid-state flexible supercapacitors for self-powered systems. *ACS Nano*, 2012, 6: 9200–9206
- 43 Liu B, Tan D S, Wang X F, et al. Flexible, planar-integrated, all-solid-state fiber supercapacitors with an enhanced distributed-capacitance effect. *Small*, 2013, 9: 1998–2004

- 44 Peng L L, Peng X, Liu B R, et al. Ultrathin two-dimensional MnO₂/graphene hybrid nanostructures for high-performance, flexible planar supercapacitors. *Nano Lett*, 2013, 13: 2151–2157
-

Two-dimensional graphene/quasi-two-dimensional graphene analogues for flexible supercapacitor in all-solid-state

PENG Xu, LI DianQi, PENG Jing, PENG LeLe, WU ChangZheng & XIE Yi

Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, University of Science & Technology of China, Hefei 230026, China

Two-dimensional (2D) graphene/quasi-two-dimensional inorganic materials have been widely explored for construction of energy-related applications. Catering for rapid development of portable electronic devices, energy storage devices with ultra-thin and high flexibility are urgently needed. Very recently, planar supercapacitor with novel configurations has been rapidly developed as important energy storage devices. In this regard, the assembled thin film of 2D graphene and quasi-2D graphene analogues acted as the vital role for the planar configurations as well as the enhanced performances in the construction of planar energy storage device. This review summarized the construction concept of flexible supercapacitors in all-solid-state based on 2D graphene and quasi-2D graphene analogues. We also surveyed how to select quasi-2D graphene analogues with high electrochemical properties, and even how to use the synergic advantages of hybrid structure for further performance enhancement of planar supercapacitors. Recent progresses and possible future applications on planar supercapacitors were also reviewed and outlooked.

two-dimensional materials, graphene, graphene analogues, high flexibility, planar supercapacitor, energy storage

doi: 10.1360/972013-457