基于二维层状黑磷的高性能柔性固态超级电容器

刘忠范

(北京大学化学与分子工程学院, 北京大学纳米化学研究中心, 北京 100871)

近年来, 二维纳米材料以其特殊层状结构与优良性能作为柔性储能器件电极材料, 人们已进行了广泛探索研究, 期望发现性能优异的柔性二维电极材料。

黑磷作为一种 p 型直接带隙层状单元素半导体上世纪60年代已被发现¹, 但对二维层状黑磷的广泛兴趣始于2014年其在场效应管中的成功应用², 近两年相关研究激增。研究发现, 二维黑磷维持直接带隙, 随层数减少, 可在 ~ 0.3 – 2.2 eV 范围调控, 显现出在(光)电子器件领域的巨大应用前景。此外, 相较于石墨层间距(0.36 nm), 黑磷层间距达0.53 nm, 研究显示, 黑磷作为锂、钠电池电极材料, 大的层间距有利于离子插入与脱出, 展现出优异的储能潜力^{3,4}。结合二维黑磷的柔性特性, 燕山大学的温福昇、柳忠元教授等研究人员进一步探索了这一新型二维材料作为柔性电极材料在超级电容器中的应用前景。

人们对二维黑磷在(光)电子器件应用方面寄予了极高的期望。但环境稳定性差, 与水汽接触, 可快速氧化生成磷酸¹, 成为实现商业化的主要障碍。最近, 人们通过液相剥离法实现了二维纳米层状黑磷的大量制备。研究显示, 大量溶剂分子或官能团附着在层状黑磷表面, 尽管不利于(光)电子器件方面的应用, 但可起到防氧化保护作用^{5,6}。针对液相剥离层状黑磷这一优势, 利用液相剥离制备的层状黑磷分散溶液及简易滴涂法, 温福昇、柳忠元教授等研究人员在Pt/PET柔性基底上实现了取向一致的黑磷薄膜制备, 组装了聚乙烯醇/磷酸为电解质的三明治结构固态超级电容器⁷。

实验显示, 这一基于二维层状黑磷的新型固态超级电容器展现出优异性能: $0.01 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ 低扫描速率下, 电容为 $13.75 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$, $10 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ 高扫描速率下, 仍保持 $1.43 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$ 高电容; 力学与充放电循环性能优异, 在器件平整与弯曲交替状态下,

循环10000次后, 电容维持初始的84.5%, 30000次后仍维持71.8%; 最大能量密度和功率密度分别达 $2.47 \text{ mWh} \cdot \text{cm}^{-3}$ 和 $8.83 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。相较于三明治结构的石墨烯固态超级电容器^{8,9}, 基于二维黑磷的固态超级电容器显示出更加优异的循环性能与更高的能量、功率密度。

温福昇、柳忠元教授等研究人员基于二维黑磷制备的柔性固态超级电容器器件, 其优异的储能性能与长寿命展现了二维黑磷在储能领域极大的应用潜力。这一成果于2016年2月24日发表在 *Advanced Materials* 上, 是首次展现二维黑磷在超级电容器方面具有深远应用价值的一项工作。编辑 Xin Su 在 *Materials Views* 以标题 “Black Phosphorus Unleashes Power of Supercapacitor” 介绍了这一工作, 并且评论道 “对工艺参数的优化, 包括电导率和黑磷薄膜密度, 预计器件的性能将再一次飞跃, 这将接近黑磷纳米片作为电极材料在未来可穿戴器件领域的实际应用”。

References

- (1) Bridgman, P. W. *Two New Modifications of Phosphorus, Collected Experimental Papers*; Harvard University Press: Boston, 1964; p 712.
- (2) Li, L.; Yu, Y.; Ye, G. J.; Ge, Q.; Ou, X.; Wu, H.; Feng, D.; Chen, X. H.; Zhang, Y. *Nat. Nanotech.* **2014**, *9*, 372. doi: 10.1038/NNANO.2014.35.
- (3) Song, J. X.; Yu, Z. X.; Gordin, M. L.; Hu, S.; Yi, R.; Tang, D. H.; Walter, T.; Regula, M.; Choi, D. W.; Li, X. L.; Manivannan, A.; Wang, D. H. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 6329. doi: 10.1021/nl502759z.
- (4) Sun, J.; Zheng, G. Y.; Lee, H. W.; Liu, N.; Wang, H. T.; Yao, H. B.; Yang, W. S.; Cui, Y. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 4573. doi: org/10.1021/nl501617j.
- (5) Hanlon, D.; Backes, C.; Doherty, E.; Cucinotta, C. S.; Berner, N. C.; Boland, C.; Lee, K.; Lynch, P.; Gholamvand, Z.; Harvey, A.; Zhang, S. F.; Wang, K. P.; Moynihan, G.; Pokle, A.; Ramasse, Q. M.; McEvoy, N.; Blau, W. J.; Wang, J.; Sanvito, S.; O'Regan, D. D.; Duesberg, G. S.; Nicolosi, V.; Coleman, J. N.

- Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8563. doi: 10.1038/ncomms9563.
- (6) Hao, C. X.; Wen, F. S.; Xiang, J. Y.; Yuan, S. J.; Yang, B. C.; Li, L.; Wang, W. H.; Zeng, Z. M.; Wang, L. M.; Liu, Z. Y. Tian, Y. *J. Adv. Funct. Mater.* **2016**, doi: 10.1002/adfm.201504187.
- (7) Hao, C. X.; Yang, B. C.; Wen, F. S.; Xiang, J. Y.; Li, L.; Wang, W. H.; Zeng, Z. M.; Xu, B.; Zhao, Z. S.; Liu, Z. Y.; Tian, Y. J. *Adv. Mater.* **2016**, doi: 10.1002/adma.201505730.
- (8) Wu, Z. S.; Parvez, K.; Feng, X. L.; Müllen, K. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2487. doi: 10.1038/ncomms3487.
- (9) El-Kady, M. F.; Kaner, R. B. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1475. doi: 10.1038/ncomms2446.