

基于碳纳米管的超级电容器研究进展

章仁毅 张小燕 樊华军 何品刚* 方禹之

(华东师范大学化学系,上海市绿色化学与化工过程绿色化重点实验室 上海 200062)

摘要 综述了基于碳纳米管及其复合材料作超级电容器的电极材料的研究现状,通过对碳纳米管的改性或与其它材料复合,能有效地提高电容器的电容特性。总结了近几年来在开发超级电容器电极材料领域中对碳纳米管的活化和提高碳纳米管的分散性技术、碳纳米管与过渡金属氧化物复合材料、碳纳米管与导电聚合物复合材料以及碳纳米管与石墨烯复合材料研究的进展。

关键词 碳纳米管,超级电容器,复合材料

中图分类号:O646

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2011)05-0489-11

DOI:10.3724/SP.J.1095.2011.00481

超级电容器(Supercapacitors)又称电化学电容器(Electrochemical Capacitors)或者双电层电容器(Electric Double Layer Capacitors),它是一种介于传统电容器和电池之间的新型储能元件,与传统电容器相比具有更高比电容量和能量密度,与电池相比则具有更高的功率密度^[1];由于超级电容器具有充放电速度快、对环境无污染和循环寿命长等优点,有希望成为本世纪新型的绿色能源。电极材料是超级电容器的重要组成部分,是影响超级电容器电容性能和生产成本的关键因素,因此研究开发高性能、低成本的电极材料是超级电容器研究工作的重要内容。目前研究的超级电容器的电极材料主要有炭材料^[2-5]、金属氧化物及其水合物电极材料^[6-7]和导电聚合物电极材料^[8-17]。

碳纳米管(CNT)具有独特的中空结构、良好的导电性、高比表面积、化学稳定性、适合电解质离子迁移的孔隙以及交互缠绕可形成纳米尺度的网络结构等优点,因此其作为电极材料可以显著提高超级电容器的功率特性,被认为是理想的超级电容器电极材料,成为近年来的研究热点^[3,18-19],并有不少有关基于CNT的超级电容器研究的综述报道^[20-22]。本文重点对近几年来在开发CNT作超级电容器的电极材料研究领域中对CNT的活化和提高CNT的分散性、CNT与过渡金属氧化物复合材料、CNT与导电聚合物复合材料以及CNT与石墨烯复合材料研究的新进展进行综述。

1 碳纳米管作超级电容器的电极材料

1.1 碳纳米管直接用作超级电容器的电极材料

CNT具有很大的表面积、良好的电导率和高强度的机械性能^[23]。自从1997年Niu等^[24]首次提出CNT可用到超级电容器中,CNT便开始成为超级电容器电极材料领域的研究热点。

近年来,An等^[25]制备的单壁碳纳米管(SWCNT)电极比电容已达到180 F/g,功率密度达到20 kW/kg。Du等^[26]利用电沉积技术在镍箔电极上沉积一层多壁碳纳米管(MWCNT)薄膜,由于镍箔和MWCNT薄膜间的接触电阻很小,功率密度可以达到20 kW/kg。如果将MWCNT先经过硝酸回流处理,再制得MWCNT/镍箔电极,功率密度可提高至30 kW/kg^[27]。Zhao等^[28]将羧基化的MWCNT喷射沉积在不锈钢层上制备MWCNT薄层,这种方法简单且易于控制厚度。制备的MWCNT薄层稳定性高,100次循环后依然外观如新没有破损脱落,其制得薄膜材料的比电容可达155 F/g。Yu等^[29]将SWCNT薄膜压到聚二甲基硅氧烷基底上制备出2维正弦曲线状SWCNT薄膜电极,其比电容可达到52 ~

54 F/g,电极材料在经受 1 000 次的充放电后依然保持了良好的电容性能。

于洪涛等^[30]用热化学气相沉积法在阳极氧化钛片上直接生长了定向直立碳纳米管(ACNT)有序阵列,用交流阻抗和循环伏安证明其具有良好的电容特性。叶晓燕等^[31]在石英玻璃基底上以酞菁裂解法低压气相沉积制备大面积管径均匀、长度一致的 ACNT 阵列,测定其比电容为 16 ~ 32 F/g。Futaba 等^[32]采用化学气相沉积法制备定向直立单壁碳纳米管(Aligned SWCNT)有序阵列,然后利用浸润 ACNT 阵列的液体蒸发时产生的范德华力“收紧”ACNT 阵列,制备出高密度的“SWCNT 固体”,此电极的比电容可达 80 F/g,功率密度高达 69.4 kW/kg。Chen 等^[33]利用氧化铝模板化学气相沉积法制备的 ACNT 阵列,然后在 ACNT 阵列底部溅射上一层金箔作为集流体,用酸洗去氧化铝制成超级电容电极材料。采用金箔作为集流体可减小接触电阻,测得电极比电容为 365 F/g,且电极经过高达 5000 次的充放电后其比电容依然保持不变。

1.2 碳纳米管的活化处理

当对 CNT 进行活化处理后,CNT 的比表面积将得到提高,这不但可以有效增大其电容性能又能改善循环寿命^[18]。

Hiraoka 等^[34]通过控制空气氧化条件,使制备的 SWCNT 固体比表面积扩大至 2 240 m²/g,其比电容从活化前的 73 F/g 提高至 114 F/g。Kim 等^[35-36]探讨了 KOH 对 CNT 的活化作用。将 CNT 与 KOH 以质量比 1:1 ~ 1:5 混合,在 800 ℃和 Ar 气气氛下热处理 1 h 后用蒸馏水漂洗除去 KOH,放置在空气中干燥。实验发现,CNT 比表面积值与 KOH 的加入量呈线性关系,从处理前的 20 m²/g 增加至 247 m²/g,比电容从活化前的 2.2 F/g 提高至 28.3 F/g。Jang 等^[37]还发现利用浓 HNO₃处理 CNT 时也有类似的比表面积值增大的现象。

1.3 提高碳纳米管的分散性

CNT 能比其它形式的碳材料储存更多的电荷,除得益于纳米结构能带来巨大的比表面积,也因为高分散的 CNT 间能形成较多微、中孔^[18],这些孔的存在能提高电极的电容特性^[32]。Frackowiak 等^[2]和 Kimizuka 等^[38]制备的高密度“SWCNT 固体”即通过范德华力“紧缩”ACNT 阵列形成大量的中孔结构,这些中孔有助于电解液的离子扩散到几乎每一根 SWCNT 表面从而提高电极的双电层电容特性。

Pan 等^[39]尝试在不同孔径的氧化铝模板中生长 CNT 后再次通过乙烯化学气相沉积法在已生长的 ACNT 中再次生长出 CNT,形成“管中管 CNT 结构”。Pan 等使用孔径 50 和 300 nm 的 2 种氧化铝模板生长进行试验,分别对制备的孔径 50 nm 模板中单次生长后的 CNT(AM50)、孔径 50 nm 模板中两次生长后的 CNT(ATM50)、孔径 300 nm 模板中单次生长后的 CNT(AM300)、孔径 300 nm 模板中两次生长后 CNT(ATM300)和商品化 MWCNT(CM20)做比较。通过试验可以得出结论:使用 ATM50 方法制备的产物比其它方式制备的产物有更小的平均孔径,因此能获得更高的比电容,如表 1 所示。

表 1 碳纳米材料的比表面积、平均孔径和比电容^[39]

Table 1 Specific surface area, average pore size, and capacitance of the carbon nanomaterials ^[39]			
Carbon nanomaterial	Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)	Average pore size/nm	Capacitance/(F·g ⁻¹)
CM20	136	8.8	17
AM50	649	3.9	91
AM300	264	7.4	23
ATM50	500	5.2	203
ATM300	390	9.1	53

Liu 等^[40]通过浮动催化化学气相沉积法制备了多层纸状 CNT 材料。如图 1A ~ 1C 所示,这种多层纸状 CNT 呈书页状整齐排列。因此,作者将这种材料称之为“buckybook”。buckybook 的每一页由 CNT 互相纠结连接组成(如图 1D ~ 1F 所示),且 buckybook 的层数和每层的厚度可通过改变气相沉积反应条件进行控制。测得其 SWCNT buckybook 的比电容约 100 F/g,电阻约 4.3 Ω/m²。

Hu 等^[41]将十二烷基苯磺酸钠和 CNT 溶解在蒸馏水中制成特殊墨水,涂在纸张上制成“纸电池”,由于纸张的多孔结构具有很大的比表面积,又能产生巨大的毛细管力,这样有助于纸张吸附 CNT 并能与 CNT 牢固地结合。这种纸的电阻仅约 1 Ω/m²,比电容和功率密度则分别高达 200 F/g 和 200 kW/kg。

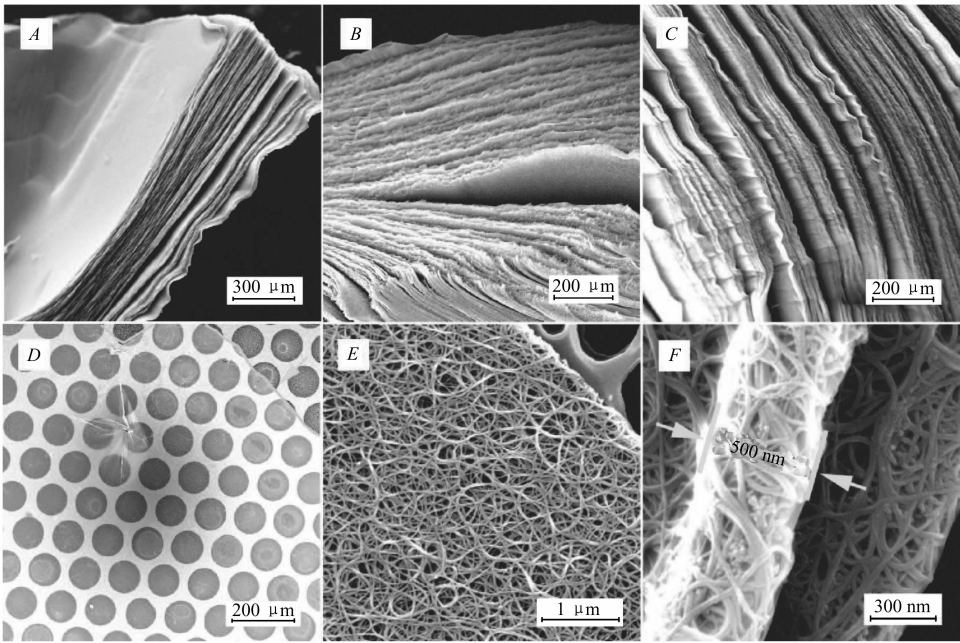


图 1 Buckybook 多层纸状 SWCNT 材料的扫描电子显微镜图^[40]

Fig. 1 SEM images of a SWCNTs buckybook^[40]

A. the top; B. side; C. cross-section; D. low-magnification; E. SEM image of a peeled SWCNT monosheet that was placed on a copper grid; F. high-magnification SEM image of the same monosheet with a monolayer of ~500 nm in thickness, exhibiting abundant entangled SWCNT bundles with clean surfaces

这为制备低成本、轻薄和高效的新型能源存储带来希望。以此为基础,Hu 等^[42] 又进一步将这种墨水应用在织物上制备出可拉伸、多孔和高导电的能量存储器。

Lee 等^[43] 利用层层自组装的方法制备得到 CNT 薄膜。这种方法首先配制出分别带有正负电荷分子的 2 种 CNT 的水溶液,再交替地将薄的衬底(如硅片)浸入这 2 种溶液中。由于 2 种 CNT 电性相反,CNT 就会相互吸引并结合在一起,而不需任何粘合剂。同种电荷的 CNT 在溶液中相斥,形成薄的、均匀的层状而不聚集,得到的薄膜从衬底上剥离下来并在 H₂ 气氛下除掉电荷分子。用这种方法制备的无粘结剂 CNT 薄膜多孔有利于构建离子迁移的快速通道,最大可能地保持了 CNT 大比表面积的特性,是提高 CNT 比电容的有效途径,且随着层数不断增加,比电容也随之增加。

此外,Shin 等^[44] 尝试利用 DNA 包裹 SWCNT 来提高 CNT 的分散性,制备的 DNA/SWCNT 材料比电容为 100 F/g,高于未修饰的 SWCNT 的比电容。Cooper 等^[45] 利用 DNA 包裹 MWCNT 制备的薄膜电容约为 66.9 F/g。

2 碳纳米管与过渡金属氧化物复合作超级电容器的电极材料

过渡金属氧化物及其水合物电极材料如 RuO₂、MnO_x、NiO_x 和 CoO_x 等本身有很高的赝电容现象,其在电极/溶液界面反应所产生的法拉第准电容远大于碳材料的双电层电容,因此有望用作超级电容器的电极材料^[7]。但这些氧化物的低电导率又会降低电极材料的功率密度。当过渡金属氧化物与 CNT 复合后,过渡氧化物电极上可发生快速可逆的电极反应,同时具有大比表面积的 CNT 网状结构和 CNT 良好的导电性使电子传递更能进入到电极内部,使能量存储于三维空间中,最终提高了电极的比电容和能量密度^[22,46]。因此,为提高电极的电容性质,CNT 与过渡金属氧化物复合作超级电容器电极材料近年来受到重视。

2.1 碳纳米管与氧化钨复合

在 CNT 与过渡金属氧化物复合的电极材料中钨的氧化物以及水合物的研究报道较多,而且性能也

比较好。Ye 等^[47]利用磁溅射的方法在 ACNT 阵列上溅射钌制备了 RuO_2/ACNT 复合材料并研究其超级电容性质。Fang 等^[46]则在氮掺杂的直立有序碳纳米管阵列 (ACN_xNT) 上射频溅射 RuO_2 得到 $\text{RuO}_2/\text{ACN}_x\text{NT}$, 测得比电容为 $1\,380\text{ F/g}$ 。Yu 等^[48]在研究纳米 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{CNT}$ 复合材料对苯甲醇的催化氧化时发现此复合材料具有高达 $1\,500\text{ F/g}$ 的比电容。王晓峰等^[49]在 $210\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结制备超细氧化钌/CNT 复合材料, 当 CNT 质量分数为 20% 时复合电极的比容量可以达到 860 F/g , 大电流放电条件下材料比容量也几乎没有衰减, $25 \times 10^{-3}\text{ A/cm}^2$ 放电时材料比容量仍然达到 742 F/g , 体现出优良的高功率放电特性。除了烧结之外, Yan 等^[50]则尝试利用微波加热的方法在 CNT 表面制备更均匀的 RuO_2 纳米颗粒以提高电容性能。

虽然 CNT 与钌的氧化物的电极材料有很好的超级电容特性, 但是钌的氧化物作为贵金属氧化物, 成本较高, 并且有毒性, 对环境有污染, 不利于工业化大规模生产。因此, 人们希望寻找到其它廉价金属材料来代替钌。

2.2 碳纳米管与氧化锰复合

锰的氧化物是另一种研究较多又很有潜力的超级电容器电极的候选材料。氧化锰资源广泛, 价格低廉, 具有多种氧化价态, 而且对环境无污染, 在电池电极材料和氧化催化材料上可以得到很好的应用。邓梅根等^[51]将 CNT 用 KOH 活化并沉积 MnO_2 制成 MnO_2/CNT 复合材料以提高 CNT 超级电容器的性能使比电容达到 150 F/g 。Jin 等^[52]研究发现, CNT 和 KMnO_4 室温下可以发生 $4\text{MnO}_4 + 3\text{C} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 4\text{MnO}_2 + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{HCO}_3^-$ 反应, 藉此制备 MnO_2/CNT 复合材料。正是由于 KMnO_4 反应时对碳纳米管管壁发生了刻蚀现象, 因此 MnO_2 不但可以沉积在碳纳米管表面, 而且可以深入到碳纳米管管壁间, 增大负载量从而达到提高比电容的目的, 而其负载量可以通过控制反应时间来确定。当 MnO_2 质量分数为 65% 时 MnO_2/CNT 的比电容为 144 F/g 。

另外, Yan 等^[53]在微波下还原 KMnO_4 制备的 MnO_2/CNT 复合材料, 其比电容可达 944 F/g 。当 MnO_2 质量分数为 75% 时复合材料表现出最大功率密度, 为 45.4 kW/kg 。An 等^[54]利用 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 溶液热分解制备的 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{CNT}$ 复合材料比电容可达到 293 F/g 。Cao 等^[55]在钼片上利用化学气相沉积法制备 ACNT 阵列后在 MnSO_4 溶液中电沉积上花朵状 MnO_2 纳米粒子制备的超级电容器比电容达到 199 F/g , 相比单纯的 ACNT^[56] 和单纯簇状 MnO_2 纳米粒子^[57], 在 CNT 上沉积纳米尺寸的 MnO_2 簇也能有效提高电极的电容性能。

本课题组^[31]以 ACNT 为基底, 以 $\text{pH} = 6.0$ 的 $0.1\text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ 为底液, 采用电化学沉积法在 0.2 mol/L 浓度的 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 溶液中制备了 ACNT 阵列与 MnO_2 的复合材料, 其比电容从 16 F/g 增加至 330 F/g , 提升近 20 倍; 同时扫描 200 个循环后, ACNT 阵列与 MnO_2 复合材料的循环伏安曲线变化很小, 说明其具有相当好的循环寿命和电容稳定性能。

Reddy 等^[58]和 Shaijumon 等^[59]利用氧化铝模板依次沉积 Au、 MnO_2 管, 再利用化学气相沉积法在 MnO_2 管中生长出 CNT, 制备出了多段 $\text{Au-MnO}_2/\text{CNT}$ 同轴阵列 (如图 2 所示)。依次沉积制备的 $\text{Au-MnO}_2/\text{CNT}$ 材料与没有沉积 Au 的 MnO_2/CNT 材料相比, 其比电容从 44 F/g 提升至 68 F/g , 功率密度从 11 kW/kg 提高至 33 kW/kg 。Au- MnO_2/CNT 材料经过 1 000 次充放电过程后依然保持了良好的性质。

2.3 碳纳米管与氧化镍复合

氧化镍价格低廉且电化学性能优良, 理论电容特性堪比 RuO_2 ^[7,60], 因此制备氧化镍/CNT 复合材料作为超级电容器的电极材料也倍受关注。Gao 等^[61]向 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 MWCNT 混合溶液中滴加 NaOH, 然后产物再在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 2 h 制备了 NiO/MWCNT 复合材料, 控制 NaOH 的滴加量可得到 NiO/MWCNT 不同质量比的 NiO/MWCNT 复合电极。表 2 为 NiO/MWCNT 不同质量比制得的复合材料的电容特性。根据电化学和 SEM 表征可证明, 当 NiO 比例过高时电极电阻过大而 NiO 比例过低又不能完全覆盖 CNT 表面, 只有当二者比例为 50:50 时复合材料的电容性质才能达到最优。此外, Gao 等^[62]制备了 $\text{NiO}/$ 苯磺酸修饰的 CNT 复合材料, 发现苯磺酸修饰后的 CNT 在水中分散性能更好, 且更有利于 NiO 化学沉积

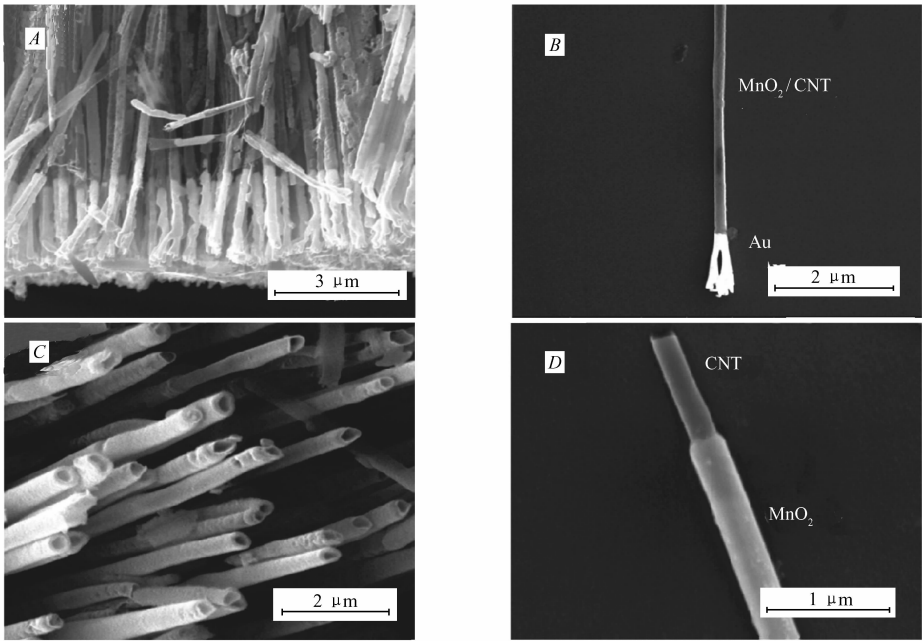


图 2 多段 Au-MnO₂/CNT 同轴阵列的扫描电子显微镜图像^[58]

Fig.2 SEM images of Au-MnO₂/CNT hybrid coaxial nanotubes(A,B) , MnO₂ shell(C) and CNT core(D)^[58]

到 CNT 表面,此复合电极的比电容可达到 384 F/g。

表 2 不同质量比的 NiO/CNT 复合材料的比电容^[56]

Table 3 Capacitances of the NiO/CNT composites^[56]

<i>m</i> (NiO) : <i>m</i> (CNT)	Capacitances ^a / (F · g ⁻¹)	<i>m</i> (NiO) : <i>m</i> (CNT)	Capacitances ^a / (F · g ⁻¹)
100:0	304.7	60:40	472.59
80:20	326.2	50:50	523.37
70:30	434.05	40:60	382.84

a. NiO/CNT composites, current density as 5 × 10⁻³ A/cm².

Nam 等^[63]利用恒电流脉冲沉积法将 Ni(OH)₂ 沉积到 CNT 表面并经过煅烧制备了 NiO_x/CNT 复合材料。当 NiO_x 质量分数为 8.9% 时 NiO_x/CNT 电极的比电容最大,达到 1 701 F/g。NiO_x 质量分数进一步增大后比电容反而出现下降,对这一现象 Nam 等认为是由于低质量分数的 NiO_x 已能完全覆盖 CNT 并借助 CNT 相互纠结形成网状复合材料结构,此时最有利于离子迁移。Chidembo 等^[64]用四氨基镍酞菁(NiTAPc)与 CNT 管混合制备了 NiTAPc/CNT 复合材料。Chidembo 等认为 NiTAPc 价廉易得,其中 N 元素和 Ni 元素具有很强的电化学活性。因此 NiTAPc 制备的材料具有赝电容的性质。NiTAPc 难溶于水, NiTAPc 有 π-π 共轭结构,能与 CNT 表面石墨层结构牢固结合使得构建的 NiTAPc/MWCNT 复合材料能在水溶液中稳定工作。其复合电极比电容可达到 (981 ± 57) F/g, 功率密度约 (701 ± 1) W/kg, 经过 1 500 次充放电过程后依然保持了良好的性质。

2.4 碳纳米管与其它金属氧化物复合

Ahn 等^[65]制备的 Co(OH)₂/CNT 复合阵列电极其电容为 12.74 F/cm³, 是 CNT 电极电容值 6.3 F/cm³ 的 2 倍。Wang 等^[66]以电化学阴极沉积法制得 Co(OH)₂/CNT 复合电极,测得复合电极比电容为 322 F/g。Fan 等^[67]采用化学方法制备了 Ni-Co 氧化物/CNT 复合电极,测得其复合电极最大比电容约为 569 F/g。

Zhao 等^[68]制备了 α-Fe₂O₃/MWCNT 复合材料。以多壁碳纳米管薄膜作为阴极、α-Fe₂O₃/MWNT 薄膜作为阳极制备超级电容器,其功率密度可达 1 000 W/kg。Chen 等^[69]用 In₂O₃ 纳米线/CNT 复合材料制备成超级电容器电极,此复合电极的比电容为 64 F/g。In₂O₃ 纳米线具有禁带宽度大,纵横比高、扩散程长度短等特点,其与 CNT 结合形成的异质膜电极具有柔韧性和透光性的特性,而多数材料制造出来的

器件不具备柔性和透光性,这种柔韧性和透光性的特性将为显示屏或其它柔性电子产品供电提供可能。

3 碳纳米管与导电聚合物复合作超级电容器的电极材料

导电聚合物是一种新型超级电容器的电极材料,其工作电压高,具有能量存储的能力^[70]。导电聚合物的贮能机理是:通过电极上聚合物中发生快速可逆的 n 型、p 型元素掺杂和去掺杂氧化还原反应,使聚合物达到很高的贮存电荷密度,因此可以产生很高的法拉第准电容。充电时,电荷在整个聚合物材料内贮存,比电容大。导电聚合物具有塑性,易于制成薄层电极,内阻小,成本低。因此,导电聚合物与 CNT 复合制成超级电容器的电极材料是最近的研究热点。目前,具有代表性的与 CNT 复合的导电聚合物有聚苯胺(PANI)^[71-72]、聚吡咯(PPY)^[73]、聚丙烯腈(PAN)^[74]、聚 3,4-乙撑二氧噻吩(PEDOT)^[75]和聚硫堇等^[76]。

3.1 碳纳米管与聚苯胺复合

Liu 等^[77]将 MWCNT 制成的 buckybook 放入 0.2 mol/L 苯胺的 1 mol/L HCl 溶液中,然后逐滴加入等体积 0.2 mol/L 过硫酸铵溶液,在 0~5℃下保持 12 h 完成反应,取出清洗烘干制备了 PANI/CNT 复合薄膜材料。整个材料柔软、轻薄和紧凑。测得 PANI/CNT 复合电极比电容为 424 F/g。将此 PANI/CNT 复合薄膜表面再覆盖 PVA/H₂SO₄凝胶电解质,然后将两片薄膜经压力粘合可制备柔软、固态和纸状超级电容器。同时,Qin 等^[78]制备的 PANI/CNT 复合材料,其比电容为 560 F/g。Gupta 等^[79]制备的 PANI/SWCNT 复合材料比电容为 485 F/g。

Cao 等^[72]利用循环伏安法在含有 0.05 mol/L 苯胺的 1 mol/L H₂SO₄溶液中对 ACNT 阵列电极电聚合,制备得 PANI/ACNT 复合电极,发现此复合材料在电聚合 100 个循环时电极的比电容可以达到 1030 F/g。通过 SEM 表征证明 PANI 均匀地包裹在 ACNT 表面,同时 ACNT 阵列间依然保留有较大的空隙,这些空隙为离子迁移提供了充分的空间。Xie 等^[80]也利用循环伏安法制备了 PANI/SWCNT 电极材料,其比电容为 848.7 F/g。

3.2 碳纳米管与聚吡咯复合

Oh 等^[81]将不同质量比的 SWCNT 和聚吡咯粉末放入甲醇中超声分散均匀后通过真空抽滤法得到纳米 PPY/SWCNT 复合薄膜,其比电容可达 131 F/g。Wang 等^[82]通过电聚合制得的 PPY/SWCNT 复合电极,其比电容为 144 F/g。Peng 等^[75]利用电沉积法同时制备了 PANI/CNT、PPY/CNT 和 PEDOT/CNT 复合物,相比纯导电聚合物来说 3 种复合物的力学和导电性能均有所提高。除了 PANI/CNT 外,PPY/CNT 和 PEDOT/CNT 的电容性质均较纯聚合物大大提高,其中比电容最大的为 PPY/CNT,可达到约 200 F/g,为酸化的 CNT 电容器的 4 倍。但是经过连续扫描后,PANI/CNT 显示更好的稳定性。

3.3 碳纳米管与聚丙烯腈复合

Guo 等^[74]应用高压静电纺丝技术以 CNT 和聚丙烯腈的 DMF 溶液制备 PAN/CNT 纳米纤维,由这种电纺丝制备的 PAN/CNT 复合纤维织成布具有很好的电容特性,其比电容为 310 F/g。Jagannathan 等^[83]将 CNT 和 PAN 粉末分别放入 DMF 中超声分散均匀后,制成 PAN/CNT 复合薄膜材料,将复合薄膜浸入不同浓度的 KOH 溶液处理并经 700~900℃高温活化 30 min,这种活化后的 PAN/CNT 复合薄膜具有很高比表面积和理想的孔体积。1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐/乙腈离子液体电解液中测得最大比电容为 184 F/g,功率密度为 3.55 kW/kg。

3.4 碳纳米管与导电聚合物和过渡金属氧化物的三元复合

相比单独使用 CNT 作为超级电容电极材料,过渡金属氧化物/CNT 复合电极拥有更高的比电容,但其机械强度却较低。导电聚合物/CNT 能经受多次弯曲,工作电压高,但其经过多次充放电后比电容常常出现较大下降,在有机电解质中浸泡后也容易发生膨胀,稳定性较差^[84]。为了制备柔软、轻便、耐用和高比电容的超级电容器,因此研究和制备 CNT 与过渡金属氧化物和导电聚合物的三元复合电极材料受到人们的关注。

Yuan 等^[85]先将 MWCNT 溶解在聚苯乙烯磺酸钠(PSS)溶液得到 PSS/MWCNT 复合物,再将 PSS/MCNT 与 RuCl₃·xH₂O 一同均匀分散到蒸馏水中用水热法制备 RuO₂·xH₂O/PSS/MWCNT 三元复合材

料。通过调节 PSS 和 MWCNT 的量改变 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ /PSS/MWCNT 材料中 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的质量分数,发现当 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 质量分数为 10% 时,其三元复合材料的比电容最高,比电容值为 1474 F/g。Yuan 等通过表征认为带负电荷的 PSS 包裹在 MWCNT 管壁后不但使 MWCNT 在水中的分散性更好,而且更容易吸附 Ru^{3+} 到管壁沉积 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。

Hou 等^[86]在室温下向 CNT 悬浮液中加入 KMnO_4 和 MnSO_4 ,溶液中发生下列反应: $2\text{MnO}_4^- + 3\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 5\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$,生成的 MnO_2 包裹在 CNT 管壁,再向含有 MnO_2 /MWCNT 的溶液中加入 PEO-DT-PSS 制备 MnO_2 /PEO-DT-PSS/MWCNT 三元复合材料,其比电容可达到 427 F/g,当充放电 1000 次后电容仅下降 1%。

4 碳纳米管与石墨烯复合作超级电容器的电极材料

除了 CNT 以外,用石墨烯(GN)来制备超级电容器电极的研究近来也备受关注^[4-5,87-88]。早先美国德州大学研究超级电容器的专家 Rod Ruoff 曾声称,利用石墨烯制造出的超级电容,其电能承载量可以是现在同体积超级电容的两倍,通过增大 GN 表面的碳面积即可扩大这种超级电容的电能承载量。

Dai 等^[89]尝试将 CNT 与 GN 混合制备的薄膜作为电容材料。首先将 0.25 g/L 氧化 GN 溶液和聚乙烯亚胺(PEI)溶液按体积比 1:1 混合,60 °C 下搅拌 12 h,待冷却至室温后加入 25 μL 水合肼,再剧烈搅拌数分钟后置于 95 °C 油浴中 12 h。离心,水洗以除去多余 PEI 和水合肼后得到 PEI 修饰的 GN(PEI-GN)。将基底(硅片或 ITO 玻璃)先浸入 0.25 g/L PEI-GN 溶液中保持 30 min 后取出,用蒸馏水冲洗 3 次, N_2 下吹干;再浸入 0.5 g/L 羧基化的 MWCNT 溶液中保持 30 min 后取出,蒸馏水冲洗 3 次, N_2 气吹干。得到的自组装薄膜真空 150 °C 加热 12 h 使 PEI-GN 与 MWCNT 间形成牢固的酰胺键,最终得到 PEI-GN/MWCNT 复合薄膜。重复上述过程可得到多层的 PEI-GN/MWCNT 薄膜。Dai 等测得[PEI-GN/MWCNT],薄膜的比电容为 120 F/g。

5 展 望

超级电容器由于具有广泛的应用领域和巨大的市场前景而倍受国内外研究者的关注,已成为世界各国新能源领域的研究热点之一。电极材料是超级电容器的重要组成部分,是影响超级电容器性能和生产成本的关键因素。CNT 作为超级电容器电极材料,原料低廉,有利于实现工业化大生产,且克服了普通活性炭材料的比表面积利用率低和功率特性差等特点,具有很好的应用前景。但受到制作工艺水平限制,目前 CNT 的比表面积利用率依然较低,使得其比电容小,成为基于 CNT 电容器发展的瓶颈。化学活化可以显著提高其可利用比表面积,增大其比电容,将 CNT 与准电容材料金属氧化物或导电聚合物复合,可以发挥各自的优势,弥补不足,并产生协同效应,从而得到低成本、高性能的复合电极材料,将是今后发展的一个方向。在如何保持 CNT 高功率特性的同时,提高其比电容也需要做更深入的研究。受成本和性能的制约,CNT 在超级电容器中的应用目前还处于实验室阶段,随着基于 CNT 的复合电极材料低成本、批量化制备技术的发展和其性能的提高,基于 CNT 复合材料的超级电容器有望在不久的将来走向产业化。

参 考 文 献

- [1] Simon P, Gogotsi Y. Materials for Electrochemical Capacitors[J]. *Nat Mater*, 2008, **7**: 845-854.
- [2] Frackowiak E. Carbon Materials for Supercapacitor Application[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2007, **9**: 1774-1785.
- [3] Zhang L L, Zhao X S. Carbon-based Materials as Supercapacitor Electrodes[J]. *Chem Soc Rev*, 2009, **38**: 2520-2531.
- [4] Zhang L L, Zhou R, Zhao X S. Graphene-based Materials as Supercapacitor Electrodes[J]. *J Mater Chem*, 2010, **20**: 5983-5992.
- [5] Wang Y, Shi Z, Huang Y, et al. Supercapacitor Devices Based on Graphene Materials[J]. *J Phys Chem C*, 2009, **113**: 13103-13107.
- [6] WAN Chuanyun, WANG Lijun, SHEN Shaodian, et al. Effect of Synthesis Routes on the Performances of MnO_2 for

- Electrochemical Capacitors[J]. *Acta Chim Sin*, 2009, **67**(14):1559-1565 (in Chinese).
- 万传云, 王利军, 沈绍典, 等. 合成路径对超级电容器用二氧化锰性质的影响[J]. *化学学报*, 2009, **67**(14):1559-1565.
- [7] LI Xiaohui, LI Yunyu, GAN Weiping, *et al.* Recent Advances of Oxide Electrode Materials of Supercapacitor[J]. *J Guangdong Non-ferrous Met*, 2006, **16**(1):62-66 (in Chinese).
- 黎小辉, 黎运宇, 甘卫平, 等. 超级电容器氧化物电极材料的研究进展[J]. *广东有色金属学报*, 2006, **16**(1):62-66.
- [8] Marchioni F, Yang J, Walker W, *et al.* A Low Band Gap Conjugated Polymer for Supercapacitor Devices[J]. *J Phys Chem B*, 2006, **110**:22202-22206.
- [9] Sivaraman P, Kushwaha R K, Shashidhara K, *et al.* All Solid Supercapacitor Based on Polyaniline and Crosslinked Sulfonated Poly[ether ether ketone][J]. *Electrochim Acta*, 2010, **55**:2451-2456.
- [10] Ghenaatian H R, Mousavi M F, Kazemi S H, *et al.* Electrochemical Investigations of Self-doped Polyaniline Nanofibers as a New Electroactive Material for High Performance Redox Supercapacitor[J]. *Synth Met*, 2009, **159**:1717-1722.
- [11] Amarnath C A, Chang J H, Kim D, *et al.* Electrochemical Supercapacitor Application of Electroless Surface Polymerization of Polyaniline Nanostructures[J]. *Mater Chem Phys*, 2009, **113**:14-17.
- [12] Roberts M E, Wheeler D, McKenzie B B, *et al.* High Specific Capacitance Conducting Polymer Supercapacitor Electrodes Based on Poly(tris(thiophenylphenyl)amine)[J]. *J Mater Chem*, 2009, **19**:6977-6979.
- [13] Fan L, Maier J. High-performance Polypyrrole Electrode Materials for Redox Supercapacitors[J]. *Electrochem Commun*, 2006, **8**:937-940.
- [14] Liu J, Zhou M, Fan L, *et al.* Porous Polyaniline Exhibits Highly Enhanced Electrochemical Capacitance Performance[J]. *Electrochim Acta*, 2010, **55**:5819-5822.
- [15] Sharma R K, Rastogi A C, Desu S B. Pulse Polymerized Polypyrrole Electrodes for High Energy Density Electrochemical Supercapacitor[J]. *Electrochem Commun*, 2008, **10**:268-272.
- [16] Ganesan R, Shanmugam S, Gedanken A. Pulsed Sonoelectrochemical Synthesis of Polyaniline Nanoparticles and Their Capacitance Properties[J]. *Synth Met*, 2008, **158**:848-853.
- [17] Snook G A, Peng C, Fray D J, *et al.* Achieving High Electrode Specific Capacitance with Materials of Low Mass Specific Capacitance: Potentiostatically Grown Thick Micro-nanoporous PEDOT Films[J]. *Electrochem Commun*, 2007, **9**:83-88.
- [18] ZHENG Liping, WANG Xianyou, LI Na, *et al.* Modification of Carbon Nanotubes and Its Application in Supercapacitor[J]. *Chemistry*, 2009, **8**:720-727 (in Chinese).
- 郑丽萍, 王先友, 李娜, 等. 碳纳米管的修饰及其在超级电容器中的应用[J]. *化学通报*, 2009, **8**:720-727.
- [19] Zhang H, Cao G, Yang Y. Carbon Nanotube Arrays and Their Composites for Electrochemical Capacitors and Lithium-ion Batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2009, **2**:932-943.
- [20] WU Feng, XU Bin. Progress on the Application of Carbon Nanotubes in Supercapacitors[J]. *New Carbon Mater*, 2006, **21**(2):176-184 (in Chinese).
- 吴锋, 徐斌. 碳纳米管在超级电容器中的应用研究进展[J]. *新型炭材料*, 2006, **21**(2):176-184.
- [21] CHEN Liechun, ZHANG Hayan, HE Chunhua, *et al.* Progress in Research on Carbon Nanotubes Electrode Materials in Supercapacitors[J]. *Mater Res Appl*, 2008, **2**(3):169-172 (in Chinese).
- 陈列春, 张海燕, 贺春华, 等. 碳纳米管超级电容器的研究进展[J]. *材料研究与应用*, 2008, **2**(3):169-172.
- [22] Pan H, Li J, Feng Y P. Carbon Nanotubes for Supercapacitor[J]. *Nanoscale Res Lett*, 2010, **5**:654-668.
- [23] Baughman R H, Zakhidov A A, Heer W A de, *et al.* Carbon Nanotubes-the Route Toward Applications[J]. *Science*, 2002, **297**:787-792.
- [24] Niu C, Sichel E K, Hoch R, *et al.* High Power Electrochemical Capacitors Based on Carbon Nanotube Electrodes[J]. *Appl Phys Lett*, 1997, **70**(11):1480-1482.
- [25] An K H, Kim W S, Park Y S. Supercapacitors Using Single-Walled Carbon Nanotube Electrodes[J]. *Adv Mater*, 2006, **13**(7):497-500.
- [26] Du C, Pan N. High Power Density Supercapacitor Electrodes of Carbon Nanotube Films by Electrophoretic Deposition[J]. *Nanotechnology*, 2006, **17**:5314-5318.
- [27] Du C, Yeh J, Pan N. High Power Density Supercapacitors Using Locally Aligned Carbon Nanotube Electrodes[J]. *Nanotechnology*, 2005, **16**:350-353.

- [28] Zhao X, Chu B T T, Ballesteros B, *et al.* Spray Deposition of Steam Treated and Functionalized Single-walled and Multi-walled Carbon Nanotube Films for Supercapacitors[J]. *Nanotechnology*, 2009, **20**:065605.
- [29] Yu C, Masarapu C, Rong J, *et al.* Stretchable Supercapacitors Based on Buckled Single-Walled Carbon Nanotube Macrofilms[J]. *Adv Mater*, 2009, **21**:4793-4797.
- [30] YU Hongtao, CHEN Shuo, ZHAO Huimin. Carbon Nanotube Bundle Array on Titanium and Its Electrochemical Properties[J]. *J Funct Mater Dev*, 2008, **14**(1):55-58 (in Chinese).
于洪涛, 陈硕, 赵慧敏. 钛基底上碳纳米管束阵列的制备与电化学性质[J]. 功能材料与器件学报, 2008, **14**(1):55-58.
- [31] YE Xiaoyan, WANG Yanzhi, SONG Haiyan, *et al.* A Study on Supercapacitor Based on Aligned Carbon Nanotubes[J]. *Electrochemistry*, 2008, **14**(1):24-29 (in Chinese).
叶晓燕, 王艳芝, 宋海燕, 等. 直立碳纳米管超级电容器的研究[J]. 电化学, 2008, **14**(1):24-29.
- [32] Futaba D N, Hata K, Yamada T, *et al.* Shape-engineerable and Highly Densely Packed Single-walled Carbon Nanotubes and Their Application as Super-capacitor Electrodes[J]. *Nat Mater*, 2006, **5**(12):987-994.
- [33] Chen Q, Xue K, Shen W, *et al.* Fabrication and Electrochemical Properties of Carbon Nanotube Array Electrode for Supercapacitors[J]. *Electrochim Acta*, 2004, **49**:4157-4161.
- [34] Hiraoka T, Izadi-Najafabadi A, Yamada T, *et al.* Compact and Light Supercapacitor Electrodes from a Surface-only Solid by Opened Carbon Nanotubes with 2200 m²/g Surface Area[J]. *Adv Funct Mater*, 2010, **20**:422-428.
- [35] Kim Y J, Kim Y A, Chino T, *et al.* Chemically Modified Multiwalled Carbon Nanotubes as an Additive for Supercapacitors[J]. *Small*, 2006, **2**(3):339-345.
- [36] Endo M, Kim Y J, Chino T, *et al.* High-performance Electric Double-layer Capacitors Using Mass-produced Multi-walled Carbon Nanotubes[J]. *Appl Phys A*, 2006, **82**:559-565.
- [37] Jang I Y, Muramatsu H, Park K C, *et al.* Capacitance Response of Double-walled Carbon Nanotubes Depending on Surface Modification[J]. *Electrochem Commun*, 2009, **11**:719-723.
- [38] Kimizuka O, Tanaike O, Yamashita J, *et al.* Electrochemical Doping of Pure Single-walled Carbon Nanotubes Used as Supercapacitor Electrodes[J]. *Carbon*, 2008, **46**:1999-2001.
- [39] Pan H, Poh C K, Feng Y P, *et al.* Supercapacitor Electrodes from Tubes-in-Tube Carbon Nanostructures[J]. *Chem Mater*, 2007, **19**:6120-6125.
- [40] Liu Q, Ren W, Wang D, *et al.* In Situ Assembly of Multi-Sheeted Buckybooks from Single-Walled Carbon Nanotubes[J]. *ACS Nano*, 2009, **3**(3):707-710.
- [41] Hu L, Choi J W, Yang Y, *et al.* Highly Conductive Paper for Energy-storage Devices[J]. *PNAS*, 2009, **106**(51):21490-21494.
- [42] Hu L, Pasta M, Mantia F L, *et al.* Stretchable, Porous, and Conductive Energy Textiles[J]. *Nano Lett*, 2010, **10**:708-714.
- [43] Lee S W, Kim B, Chen S, *et al.* Layer-by-Layer Assembly of All Carbon Nanotube Ultrathin Films for Electrochemical Applications[J]. *J Am Chem Soc*, 2009, **131**(2):671-679.
- [44] Shin S R, Lee C K, So I, *et al.* DNA-Wrapped Single-Walled Carbon Nanotube Hybrid Fibers for Supercapacitors and Artificial Muscles[J]. *Adv Mater*, 2008, **20**:466-470.
- [45] Cooper L, Amano H, Hiraide M, *et al.* Freestanding, Bendable Thin Film for Supercapacitors Using DNA-dispersed Double Walled Carbon Nanotubes[J]. *Appl Phys Lett*, 2009, **95**:233104-233104.
- [46] Fang W, Chyan O, Sun C, *et al.* Arrayed CN_xNT-RuO₂ Nanocomposites Directly Grown on Ti-buffered Si Substrate for Supercapacitor Applications[J]. *Electrochem Commun*, 2007, **9**:239-244.
- [47] Ye J, Cui H F, Liu X. Preparation and Characterization of Well-aligned Carbon Nanotubes-Ruthenium Oxide Nanocomposites for Supercapacitors[J]. *Small*, 2005, **1**(5):560-565.
- [48] Yu H, Fu X, Zhou C. Capacitance Dependent Catalytic Activity of RuO₂·xH₂O/CNT Nanocatalysts for Aerobic Oxidation of Benzyl Alcohol[J]. *Chem Commun*, 2009, **17**:2408-2410.
- [49] WANG Xiaofeng, GAO Qi, LIANG Ji. Nano Ruthenium Oxide/Carbon Nanotubes Composite Electrode Material for Electrochemical Capacitor[J]. *Rare Met Mater Eng*, 2006, **35**(2):295-298 (in Chinese).
王晓峰, 高琦, 梁吉. 纳米氧化钌的制备及其碳纳米管复合电极的超电容特性[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, **35**(2):295-298.

- [50] Yan J, Fan Z, Wei T, *et al.* Carbon Nanotube/MnO₂ Composites Synthesized by Microwave-assisted Method for Supercapacitors with High Power and Energy Densities[J]. *J Power Sources*, 2009, **194**:1202-1207.
- [51] DENG Meigen, YANG Bangzhao, HU Yongda. [J]. *J Funct Mater*, 2005, **36**(3):408-410 (in Chinese).
邓梅根, 杨邦朝, 胡永达. 活化和 MnO₂ 沉积提高碳纳米管超级电容器的性能[J]. 功能材料, 2005, **36**(3):408-410.
- [52] Jin X, Zhou W, Zhang S. Nanoscale Micro-electrochemical Cells on Carbon Nanotubes[J]. *Small*, 2007, **3**(9):1513-1517.
- [53] Yan S, Wang H, Qu P, *et al.* RuO₂/Carbon Nanotubes Composites Synthesized by Microwave-Assisted Method for Electrochemical Supercapacitor[J]. *Synth Met*, 2009, **159**:158-161.
- [54] An G, Yu P, Xiao M. Low-temperature Synthesis of Mn₃O₄ Nanoparticles Loaded on Multi-walled Carbon Nanotubes and Their Application in Electrochemical Capacitors[J]. *Nanotechnology*, 2008, **19**:275709-275709.
- [55] Zhang H, Cao G, Wang Z, *et al.* Growth of Manganese Oxide Nanoflowers on Vertically-Aligned Carbon Nanotube Arrays for High-Rate Electrochemical Capacitive Energy Storage[J]. *Nano Lett*, 2008, **8**(9):2664-2668.
- [56] Zhang H, Cao G, Wang Z, *et al.* Electrochemical Capacitive Properties of Carbon Nanotube Arrays Directly Grown on Glassy Carbon and Tantalum Foils[J]. *Carbon*, 2008, **46**:818-832.
- [57] Yu P, Zhang X, Wang D, *et al.* Shape-Controlled Synthesis of 3D Hierarchical MnO₂ Nanostructures for Electrochemical Supercapacitors[J]. *Cryst Growth Des*, 2009, **9**(1):528-533.
- [58] Reddy A L M, Shaijumon M M, Gowda S R, *et al.* Multisegmented Au-MnO₂/Carbon Nanotube Hybrid Coaxial Arrays for High-Power Supercapacitor Applications[J]. *J Phys Chem C*, 2010, **114**(1):658-663.
- [59] Shaijumon M M, Ou F S, Ci L, *et al.* Synthesis of Hybrid Nanowire Arrays and Their Application as High Power Supercapacitor Electrodes[J]. *Chem Commun*, 2008:2373-2375.
- [60] Kim J, Zhu K, Yan Y, *et al.* Microstructure and Pseudocapacitive Properties of Electrodes Constructed of Oriented NiO-TiO₂ Nanotube Arrays[J]. *Nano Lett*, 2010, **10**:4099-4104.
- [61] Gao B, Yuan C, Su L, *et al.* Nickel Oxide Coated on Ultrasonically Pretreated Carbon Nanotubes for Supercapacitor[J]. *J Solid State Electrochem*, 2009, **13**:1251-1257.
- [62] Gao B, Yuan C, Su L, *et al.* High Dispersion and Electrochemical Capacitive Performance of NiO on Benzenesulfonic Functionalized Carbon Nanotubes[J]. *Electrochim Acta*, 2009, **54**:3561-3567.
- [63] Nam K, Kim K, Lee E, *et al.* Pseudocapacitive Properties of Electrochemically Prepared Nickel Oxides on 3-Dimensional Carbon Nanotube Film Substrates[J]. *J Power Sources*, 2008, **182**:642-652.
- [64] Chidembo A T, Ozoemena K I, Agboola B O, *et al.* Nickel (II) Tetra-aminophthalocyanine Modified MWCNTs as Potential Nanocomposite Materials for the Development of Supercapacitors[J]. *Energy Environ Sci*, 2010, **3**:228-236.
- [65] Ahn H, Kim W B, Seong T. Co(OH)₂-combined Carbon-nanotube Array Electrodes for High-performance Micro-electrochemical Capacitors[J]. *Electrochem Commun*, 2008, **10**:1284-1287.
- [66] Wang X, Ruan D, You Z. Pseudo-capacitive Behavior of Cobalt Hydroxide/Carbon Nanotubes Composite Prepared by Cathodic Deposition[J]. *Chinese J Chem Phys*, 2006, **19**(6):499-505.
- [67] Fan Z, Chen J, Cui K, *et al.* Preparation and Capacitive Properties of Cobalt Nickel Oxides/Carbon Nanotube Composites[J]. *Electrochim Acta*, 2007, **52**:2959-2965.
- [68] Zhao X, Johnston C, Grant P S. A Novel Hybrid Supercapacitor with a Carbon Nanotube Cathode and An Iron Oxide/Carbon Nanotube Composite Anode[J]. *J Mater Chem*, 2009, **19**:8755-8760.
- [69] Chen P, Shen G, Sukcharoenchoke S, *et al.* Flexible and Transparent Supercapacitor Based on In₂O₃ Nanowire/Carbon Nanotube Heterogeneous Films[J]. *Appl Phys Lett*, 2009, **94**:043113.
- [70] AN Hongfang, WANG Xianyou, LI Na, *et al.* Carbon and Conducting Polymer Composites for Supercapacitors[J]. *Prog Chem*, 2009, **21**(9):1832-1838 (in Chinese).
安红芳, 王先友, 李娜, 等. 超级电容器用炭/导电聚合物复合材料[J]. 化学进展, 2009, **21**(9):1832-1838.
- [71] Meng C, Liu C, Fan S. Flexible Carbon Nanotube/Polyaniline Paper-like Films and Their Enhanced Electrochemical Properties[J]. *Electrochem Commun*, 2009, **11**:186-189.
- [72] Zhang H, Cao G, Wang W, *et al.* Influence of Microstructure on The Capacitive Performance of Polyaniline/Carbon Nanotube Array Composite Electrodes[J]. *Electrochim Acta*, 2009, **54**:1153-1159.
- [73] Lin X, Xu Y. Facile Synthesis and Electrochemical Capacitance of Composites of Polypyrrole/Multi-walled Carbon Nanotubes[J]. *Electrochim Acta*, 2008, **53**:4990-4997.

- [74] Guo Q, Zhou X, Li X, *et al.* Supercapacitors Based on Hybrid Carbon Nanofibers Containing Multiwalled Carbon Nanotubes [J]. *J Mater Chem*, 2009, **19**:2810-2816.
- [75] Peng C, Jin J, Chen G Z. A Comparative Study on Electrochemical Co-deposition and Capacitance of Composite Films of Conducting Polymers and Carbon Nanotubes [J]. *Electrochim Acta*, 2007, **53**:525-537.
- [76] Xu Y, Zhang X, Wang Y, *et al.* Enhancement of Electrochemical Capacitance of Carbon Nanotubes by Polythionine Modification [J]. *Chinese J Chem*, 2010, **28**:417-421.
- [77] Meng C, Liu C, Chen L, *et al.* Highly Flexible and All-Solid-State Paperlike Polymer Supercapacitors [J]. *Nano Lett*, 2010, **10**:4025-4031.
- [78] Zhou Y, Qin Z, Li L, *et al.* Polyaniline/Multi-walled Carbon Nanotube Composites with Core Shell Structures as Supercapacitor Electrode Materials [J]. *Electrochim Acta*, 2010, **55**:3904-3908.
- [79] Gupta V, Miura N. Polyaniline/Single-wall Carbon Nanotube (PANI/SWCNT) Composites for High Performance Supercapacitors [J]. *Electrochim Acta*, 2006, **52**:1721-1726.
- [80] Xie X, Gao L, Sun J, *et al.* The Effect of Electro-degradation Processing on Microstructure of Polyaniline/Single-wall Carbon Nanotube Composite Films [J]. *Carbon*, 2008, **46**:1145-1151.
- [81] Oh J, Kozlov M E, Kim B G, *et al.* Preparation and Electrochemical Characterization of Porous SWNT PPy Nanocomposite Sheets for Supercapacitor Applications [J]. *Synth Met*, 2008, **158**:638-641.
- [82] Wang J, Xu Y, Chen X, *et al.* Capacitance Properties of Single Wall Carbon Nanotube/Polypyrrole Composite Films [J]. *Compos Sci Technol*, 2007, **67**:2981-2985.
- [83] Jagannathan S, Liu T, Kumar S. Pore Size Control and Electrochemical Capacitor Behavior of Chemically Activated Polyacrylonitrile Carbon Nanotube Composite Films [J]. *Compos Sci Technol*, 2010, **70**:593-598.
- [84] Sivakkumar S R, Ko J M, Kim D Y, *et al.* Performance Evaluation of CNT/Polypyrrole/MnO₂ Composite Electrodes for Electrochemical Capacitors [J]. *Electrochim Acta*, 2007, **52**:7377-7385.
- [85] Yuan C, Chen L, Gao B, *et al.* Synthesis and Utilization of RuO₂ · xH₂O Nanodots Well Dispersed on Poly(sodium 4-styrene sulfonate) Functionalized Multi-walled Carbon Nanotubes for Supercapacitors [J]. *J Mater Chem*, 2009, **19**:246-252.
- [86] Hou Y, Cheng Y, Hobson T, *et al.* Design and Synthesis of Hierarchical MnO₂ Nanospheres/Carbon Nanotubes/Conducting Polymer Ternary Composite for High Performance Electrochemical Electrodes [J]. *Nano Lett*, 2010, **10**:2727-2733.
- [87] Miller J R, Outlaw R A, Holloway B C. Graphene Double-Layer Capacitor with ac Line-Filtering Performance [J]. *Science*, 2010, **329**:1637-1639.
- [88] Wu Q, Xu Y, Yao Z, *et al.* Supercapacitors Based on Flexible Graphene/Polyaniline Nanofiber Composite Films [J]. *ACS Nano*, 2010, **4**(4):1963-1970.
- [89] Yu D, Dai L. Self-Assembled Graphene/Carbon Nanotube Hybrid Films for Supercapacitors [J]. *J Phys Chem Lett*, 2010, (1):467-470.

Progress in Supercapacitors Based on Carbon Nanotubes

ZHANG Renyi, ZHANG Xiaoyan, FAN Huajun, HE Pingang*, FANG Yuzhi
(Department of Chemistry, Shanghai Key Laboratory of Green Chemistry and
Chemical Processes, East China Normal University, Shanghai 200062)

Abstract This paper summarized the progress of supercapacitors electrode materials based on carbon nanotubes and their composites. The capacitor's characteristics will be effectively improved when carbon nanotubes are modified or the carbon nanotubes composite with other materials. The article focuses on the recent development of the supercapacitor electrode materials using carbon nanotubes with the techniques of modification, activation, and dispersion, as well as nanotubes-transition metal oxide composites, carbon nanotubes-conductive polymer composites, and carbon nanotubes-graphene composites.

Keywords carbon nanotubes, supercapacitors, composites