

石墨烯/碳纳米管复合薄膜的制备进展

莫尊理* 王博 赵国平 朱小波 郭瑞斌

(西北师范大学化学化工学院 甘肃省高分子材料重点实验室)

生态环境相关高分子材料省部共建教育部重点实验室 兰州 730070)

摘 要 石墨烯/碳纳米管复合材料具有石墨烯和碳纳米管的共同特性,它弥补了石墨烯不连续和碳纳米管网存在间隙这两方面缺点。本文探讨了石墨烯/碳纳米管复合薄膜的制备新进展,阐述了利用自组装合成、非原位合成以及非化学合成等方法制备厚度薄、强度高和比电容高等特点的石墨烯/碳纳米管复合薄膜的方法,对石墨烯/碳纳米管复合薄膜在传感器、锂电池和超级电容器等方面的应用前景进行了展望。

关键词 石墨烯,碳纳米管,复合薄膜

中图分类号:O613.7

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2014)08-0871-07

DOI:10.3724/SP.J.1095.2014.30444

碳纳米管和石墨烯是典型的一维和二维纳米材料,自从二者问世以来受到人们的广泛关注。碳纳米管在1991年由日本 NEC 公司基础研究实验室的 Iijima 教授首次合成,碳纳米管在同类物质中具有较高的导电性,常被用于透光导体,直至今日,我们得到的碳纳米管在透明度为 80% ~ 85% 时其电阻率可达 500 Ω/m ;2004 年被英国曼彻斯特大学物理学家安德烈·海姆和康斯坦丁·诺沃肖洛夫首次成功制备石墨烯,相对碳纳米管而言,石墨烯具有更大的单位传导面积,甚至可以在光学密度更低的条件下具有较高的导电性。石墨烯纳米片作为一种新型材料,被挖掘出很多应用方面的潜能,例如制备太阳能电池^[1-2]、储能设备^[3]、超级电容器^[4]、透明电极^[5]、生物传感器^[6]以及电化学传感器^[7-8]等。石墨烯具有良好的电化学、光学、热学和机械稳定性^[9]。石墨烯的制备方法很多,例如机械剥落法、外延生长法、氧化还原法、超声分散法和化学气相沉积法^[10]。单层石墨烯,一般具有良好的透光性,面电阻在 $\text{k}\Omega/\text{sq}$ 量级,在分离和转移过程中容易出现不连续的情况,从而降低其导电性和强度^[11]。碳纳米管与石墨烯有着密切的关系,一个单壁的碳纳米管也可以被看作一个圆筒形状的石墨烯片^[12]。碳纳米管与石墨烯的最大区别在于其结构不同,碳纳米管表面存在许多缺陷且晶化程度较差,其组建的薄膜上有许多间隙,透明性好但导电率较低^[13]。因此,石墨烯/碳纳米管复合薄膜使碳纳米管与石墨烯在结构与性质上互补,石墨烯/碳纳米管复合薄膜可以充分发挥二者各自的优势,即有碳纳米管薄膜的连续网络结构,又利用石墨烯的二维层片结构来填补网状结构的空隙,在不降低透光性的同时又能增强其导电性^[14]。本文介绍了近年来石墨烯/碳纳米管复合膜的制备方法,针对其方法进行阐述评价,并对石墨烯/碳纳米管复合薄膜的今后发展提供研究思路。

1 石墨烯/碳纳米管复合膜的制备

石墨烯/碳纳米管复合膜中石墨烯的制备一般用还原氧化石墨的方法,此方法制得石墨烯纳米片周期较长,但制得石墨烯纳米片片层薄、方法简单,可满足制备复合膜的原料条件,碳纳米管的制备一般利用气相沉积法,这一方法被广泛使用制备碳纳米管,适合于批量生产,并且可对碳纳米管的结构加以控制^[15]。目前报道的石墨烯/碳纳米管复合材料的制备方法很多,但要根据其应用选择最适合的制备方法。

1.1 石墨烯/碳纳米管复合膜的液相合成

用液相法合成石墨烯/碳纳米管复合膜,是常用的简单合成方法。实验中将氧化石墨烯与功能化多

壁碳纳米管混合于二甲基甲酰胺(DMF)中,在100℃下干燥处理得到黑色的膜状物,改变功能化多壁碳纳米管的混合含量可以调节复合膜表面电阻^[16]。用液相分散混合法(如图1所示),通过Hummers方法制备干燥的氧化石墨粉末,将其溶于去离子水中,经过超声处理,用氧化铝薄膜过滤,使石墨烯粉末在氧化铝膜上分散均匀并在空气中干燥数天后取下。为使碳纳米化管溶解性更好,用盐酸和硝酸处理使碳纳米管表面具有活化的含氧官能团,再将处理过的氧化石墨与碳纳米管在胂中进行混合,得到石墨烯与碳纳米管相互抗衡的离子形态,再进一步水热反应24 h得到复合薄膜,透射率为86%,表面电阻240 Ω/sq。图1表明石墨烯与碳纳米管的搭建连接方式,碳纳米管链接在石墨烯片间,起到运载传递电子作用,增强导电性。在扫描电子显微镜(SEM)中也可观察到,碳纳米管与石墨烯之间呈搭建关系,形成密集的复合膜薄。液相法合成石墨烯/碳纳米管可控制膜的厚度,从而降低透光率,具有较高的导电性^[17]。Pu等^[18]的报道中发现,在石墨烯/碳纳米管复合膜的制备中,石墨烯与碳纳米管的质量比为1:5时,得到石墨烯/碳纳米管复合膜的导电性最佳。Shi等^[19]和Su等^[20]研究团队的最新报道中,提到液相阴极电泳沉积法,将聚合的石墨烯和碳纳米管反复超声处理,使二者充分混合在有机溶剂,形成分散均匀的悬浮液,在其中插入金属片电极,使石墨烯和碳纳米管混合液在电流诱导下进行液相共沉淀,最终在金属片电极上得到的石墨烯/碳纳米管复合膜,具有较高电容性、电阻值低和导电性高等特点,被应用在超级电容器中。液相合成法中,可在还原氧化石墨的步骤掺杂金属粒子,增强复合膜的导电性及电容性质,使石墨烯碳纳米管复合膜更具功能化^[21-22]。

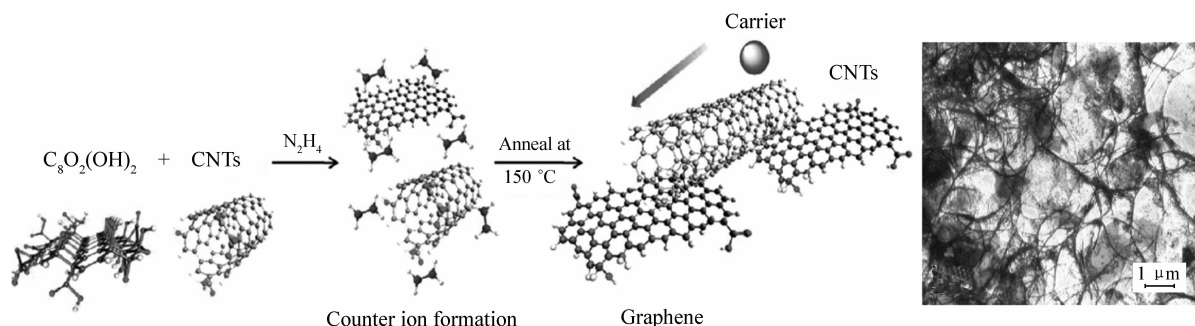


图1 石墨烯/碳纳米管复合膜的液相制备过程与其扫描电子显微镜照片^[17]

Fig. 1 The hydrothermal synthesize of graphene/carbon nanotube composite films and its SEM image^[17]

1.2 石墨烯/碳纳米管复合膜的自组装合成

自组装合成石墨烯/碳纳米管复合膜,主要利用静电力使碳纳米管吸附在聚乙烯亚胺修饰的石墨烯上。传统自组装方法中,在两种碳基材料上进行旋转涂层制备的石墨烯/碳纳米管复合膜中的石墨烯片会过于堆积,导致可控性较低。用聚乙烯亚胺作为稳定剂,使用胂还原氧化石墨得到石墨烯,引入可溶性带电聚合链聚乙烯亚胺在石墨烯基材料表面,可使石墨烯基材料均匀扩散,同时石墨烯片上具有吸附性的聚乙烯亚胺阳离子,还可提高石墨烯基材料的分散性、可溶性,并且可用于与其它带负电荷的纳米材料通过连续自组装来控制膜的厚度。如图2所示,稳定剂聚乙烯亚胺修饰过的石墨烯片上带有聚乙烯亚胺阳离子,酸性氧化处理过的碳纳米管表面上带有机含氧官能团的阴离子,用静电相互作用力,在经过预处理无电负性的金属基片上,在液相中使二维的石墨烯与一维碳纳米管均匀沉积,从而利用正负电荷静电力作用,形成连续功能化的自组装^[23-24]。研究人员将制备的石墨烯/碳纳米管复合薄膜应用于超级电容器中,在1 V/s的扫描速率下得到的平均单位电容为120 F/g。刘艳等^[25]利用聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA)修饰石墨烯,使其带有阳离子,并且与带有阴离子的功能化多壁碳纳米管通过相同方法自组装,得到石墨烯/碳纳米管复合膜,在过氧化氢传感器中得以应用。自组装法制备石墨烯/碳纳米管复合膜,稳定均匀且可控性强^[26-27]。

1.3 石墨烯/碳纳米管复合膜非原位合成

非原位法合成石墨烯/碳纳米管复合膜,首先利用气相沉积法(CVD)将石墨烯沉积在铜箔片上,形成较薄的石墨烯膜;再利用CVD将碳纳米管沉积在镍基底片上,形成面积大、纯度高的碳纳米管薄膜;

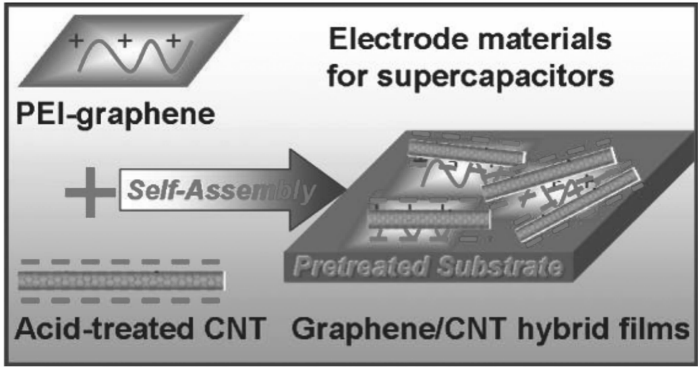


图 2 石墨烯/碳纳米管复合膜的自组装合成^[24]

Fig. 2 Self-assembly preparation of graphene/carbon nanotube composite films^[24]

通过物理方法将二者结合起来,将膜底的铜箔片蚀刻,并用有机溶剂增强膜的稳定性及强度,最终制得石墨烯/碳纳米管复合膜(图 3A)。具体步骤:用玻璃棒将沉积在镍片上的碳纳米管膜掀起一部分,将沉积有石墨烯膜的铜箔插入碳纳米管与镍片间,在双层膜上滴加乙醇以增强石墨烯膜和碳纳米管膜之间的结合力(图 3B);经过干燥后,用 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液刻蚀去除铜,用去离子水漂洗,最终获得透明的复合材料(图 3C)。为了观察复合薄膜的强度,用石英环从水中捞取薄膜,复合膜中存在的碳纳米管网状结构,使它可以支撑起直径超过 1 cm 的水滴,并且复合材料可以独立支撑在石英环上(图 3D)。此类方法简单,制备的碳纳米管/石墨烯膜与基板的大小相关,可制得任意大小的石墨烯/碳纳米管复合膜,强度、电学和光学性质好,制得的薄膜较为完整,表面破损率低^[28]。

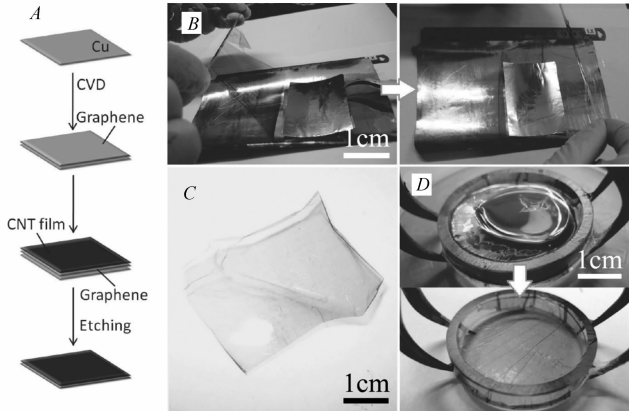


图 3 石墨烯/碳纳米管复合膜的合成原理图(A),石墨烯膜插入碳纳米管膜过程(B),在水面上的石墨烯/碳纳米管膜示意图(C),石墨烯/碳纳米管在石英环上的强度测试(D)^[28]

Fig. 3 Schematic for the assembly of the CNTs/G composite film(A), coating of CNT film on graphene(B), CNTs/GNs film floating on the water surface (C) and wetted and dried CNTs/GNs film suspended on a quartz O-ring(D)^[28]

1.4 石墨烯/碳纳米管复合膜的原位合成

原位复合一般是石墨烯在碳纳米管的管束空隙上原位生长,借此将二者连接起来^[29]。此方法^[11]制备石墨烯/碳纳米管复合薄膜的过程如下:将二茂铁与硫单质(摩尔比 10:1)均匀混合置于石英管前端,将石墨烯附着在镍箔片上,再利用气相沉积法使碳纳米管沉积在带有石墨烯片的镍箔片上,放在石英管中间;通入 Ar 气/ H_2 气混合气体(流量为 100/200 mL/min),加热至 110 $^{\circ}\text{C}$ 使二茂铁和硫混合粉末挥发,随混合气体一同通过镍箔片,反应 10 min 后停止加热,期间二茂铁(催化剂前驱)被氢气还原成铁催化剂颗粒,硫单质作为生长促进剂促使石墨烯在碳纳米管上原位生长,在冷却过程中石墨烯在镍箔表面析出,并与碳纳米管在微观形成搭建结构,得到石墨烯/碳纳米管复合薄膜。Dong 等^[30]的研究中,如

图 4 所示粒径为 70 或 100 nm 的硅纳米粒子置于乙醇溶液中,涂在铜箔表面上,利用化学 CVD 将一定比例的石墨烯、碳纳米管混合粉末沉积在含有硅纳米粒子的铜箔表面。将铜箔样品放入石英管中,在通有 H_2 气与 Ar 气混合气体(20% H_2 气)环境下缓慢加热至 $800 \sim 900\text{ }^\circ\text{C}$,使 H_2 气还原铜箔表面上的氧化铜,再将乙醇蒸汽随 H_2 气通入石英管,引发碳纳米管在硅纳米粒子周围原位生长,利用硅、铜纳米粒子作为连接中介,使石墨烯与碳纳米管复合,制得石墨烯/碳纳米管复合膜。在图 4 的 SEM 照片中可以看出,碳纳米管缠绕生长在硅纳米粒子上,与沉积在铜箔上的石墨烯层紧密结合,形成薄膜复合材料。石墨烯/碳纳米管复合膜原位合成法,利用原位生长方式,一步合成,方法简单便捷,但制得石墨烯/碳纳米管复合膜中石墨烯与碳纳米管结合作用力较弱^[31]。

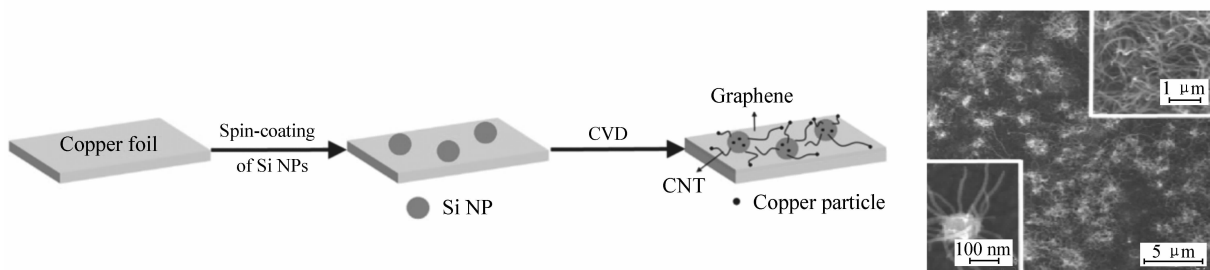


图 4 以硅纳米粒子为介质的一步原位生长石墨烯碳纳米管复合材料原理图^[30]

Fig. 4 Schematic of one-step situ growth of graphene-CNT hybrid materials on Si NPs pre-coated copper foil^[30]

1.5 石墨烯/碳纳米管复合膜的非化学合成

非化学方法合成石墨烯/碳纳米管复合膜,将氧化石墨烯胶体与碳纳米管悬浮液混合,在冰浴中超声降解 2 h,得到氧化石墨烯/多壁碳纳米管复合物,用膜滤器将混合物真空过滤成膜,并在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥 12 h。将干燥后氧化石墨烯/碳纳米管膜置于管式炉内,在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 、 N_2 气保护下加热 2 h,在此过程中将混合物中氧化石墨烯还原成石墨烯纳米片,最终制得石墨烯碳纳米管复合膜。氧化石墨烯胶体与碳纳米管悬浮液按不同比例混合,经过超声处理得到 2 种不同的现象。当氧化石墨烯胶体与碳纳米管悬浮液以质量比 2:1 混合时,得到一种稳定分散的暗棕色溶液,放置 6 个月以后仍然没有沉淀。当氧化石墨烯胶体与碳纳米管悬浮液按照质量比 1:1 混合,得到沉淀。这是由于氧化石墨烯含有羟基和羧基具

亲水性官能团,可以形成一个稳定的悬浮液,而碳纳米管是疏水的,不能在水中分散或沉积。少量的碳纳米管添加到氧化石墨烯溶液中(例如样品石墨烯与碳纳米管按质量比 2:1 混合),由于 π - π 键的作用,碳纳米管会团聚在氧化石墨烯表面,使复合材料不产生沉淀,氧化石墨烯使少量的碳纳米管稳定。大量碳纳米管添加到氧化石墨烯中(例如样品中石墨烯与碳纳米管

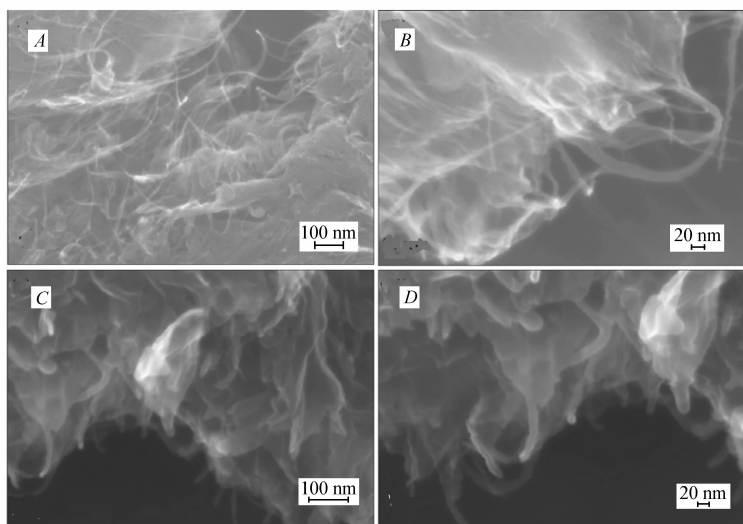


图 5 石墨烯/碳纳米管复合膜在不同放大倍率下石墨烯与碳纳米管按 1:1 混合(A, B)和石墨烯与碳纳米管按 2:1(C, D)的 SEM 照片^[32]

Fig. 5 Low and high magnification SEM images of GNS-CNT(1:1) (A, B) and GNS-CNT(2:1) (C, D)^[32]

按质量比 1:1 混合),氧化石墨烯就会被碳纳米管吸引,最终形成沉淀。图 5 中为不同比例混合得到石墨烯/碳纳米管复合膜的 SEM 照片,图 5A 和 5B 为石墨烯与碳纳米管按质量比 1:1 混合的 SEM 照片,图中复合膜薄且均匀;图 5C 和 5D 为石墨烯与碳纳米管按质量比 2:1 混合的 SEM 照片,图中复合膜厚且密集;此方法制备石墨烯/碳纳米管复合膜已在锂离子电池中得以应用^[32]。Hwang 等^[33]的最新研究中,利用剥离石墨烯和多层碳纳米管作为原料,将二者混合加入表面活性剂碳纳米材料使其分散,利用真空诱导抽滤方法使其成膜,再利用树脂与氯仿混液浸渍增强膜的强度,形成石墨烯/碳纳米管复合膜具有较高电学性能,现已成功应用在电极材料中。

2 石墨烯/碳纳米管复合薄膜的制备方法与应用特点

石墨烯/碳纳米管复合薄膜的制备方法众多,各自的优劣特点不同,所制得的石墨烯/碳纳米管复合薄膜在应用上性质也不同。表 1 中所示为不同方法制备的石墨烯/碳纳米管复合膜性质与应用的比较。液相合成方法制备的石墨烯/碳纳米管复合膜具有较好的导电性能和透光度,可制备出面电阻不同的复合膜,但此方法制备的复合膜难以控制膜的大小,一般用在对导电性和透光度要求较高的透明电极等材料中;自组装法制备的石墨烯/碳纳米管复合膜可控制膜的厚度,制备的石墨烯/碳纳米管复合膜具有较好的透光率,利用静电力作用将石墨烯与碳纳米管连接,形成膜较稳定,多用在传感器和超级电容器中;非原位复合法中,通过气相沉积制备石墨烯/碳纳米管复合薄膜,操作简单,所得薄膜电学和光学性质好,表面破坏程度低,膜的大小由基板大小决定,可调整基板制得任意形状的复合膜,这一方法制得膜强度较高,可承受直径为 1 cm 水滴的重量,此方法制备的薄膜主要用于强度要求较高的太阳能电池设备中。原位复合法中,在铜箔上使碳纳米管上生长出石墨烯实现复合,此方法碳纳米管覆盖的区域管束相互纠缠,阻碍碳原子在基底上的结晶,石墨烯的生长可能会完全覆盖基底上的碳纳米管,厚度也将难以控制,且原位生长法制得的复合膜稳定性较低,但原位生长法方法最为简单,一步合成,也已被研究者应用在超级电容器中;非化学法中,石墨烯与碳纳米管不同比例混合,利用二者在液相中 π - π 键能将其组合,此方法利用膜滤器制膜,无有害化学试剂的使用,对环境没有污染,所得石墨烯/碳纳米管复合膜拥有较好的比电容与电容性,用于超级电容器和锂离子电池材料。此外,石墨烯/碳纳米管复合膜的液相合成法与原位合成法过程中,容易做到参杂复合金属离子、改性表面含氧官能团等^[34-35],在功能化石墨烯/碳纳米管复合膜的制备中更具优势。

表 1 不同方法制备石墨烯/碳纳米管复合膜特点及应用的比较
Table 1 Comparison of characteristic and application of graphene/carbon nanotube composite films synthesized by different method

Method	Characteristic	Application	Ref.
Solution process	High transparency, electroconductibility	Transparent electrode	17
Self-Assembled	Large-area, high electroconductibility	Supercapacitor electrodes and sensor	24
<i>ex-situ</i> Synthesis	Highly flexibility, transparency, and electroconductibility	Solar cells	28
<i>in-situ</i> Synthesis	Simple method and high Controllability	Supercapacitors	30
Chemical-free synthesis	High specific capacity	Lithium-ion batteries and supercapacitors	32

石墨烯/碳纳米管复合膜由不同的合成方法得到面电阻低、透明度高、厚度薄和强度高等特性材料,结合它独特物理和化学方面的性质,被人们应用到锂电池、超级电容器和电化学传感器等方面。石墨烯/碳纳米管复合膜的合成,需突出在实际应用中对性质方面的要求,选择最佳的合成方法。

3 展 望

石墨烯/碳纳米管复合薄膜的制备中,液相合成法、自组装合成法、原位合成法、非原位合成法和非化学合成法均为较主流的合成方法,合成的复合薄膜各具不同特点。石墨烯/碳纳米管复合薄膜作为膜材料应着重对其透明度进行改进和优化。石墨烯/碳纳米管复合薄膜本身具有较强导电性,在电化学领域应用广泛,随着人们对它的深入研究,在保证石墨烯/碳纳米管复合薄膜具有较高透光率前提下,提高

其导电性,增强其综合光电性能,在电化学方面将更具应用价值。另外,对于石墨烯/碳纳米管复合膜的进一步复合、掺杂和表面改性等方面的研究也越来越多,使石墨烯/碳纳米管复合膜光电化学性质不断提升,石墨烯/碳纳米管复合膜将逐渐成为一种重要的复合原料,在光电化学方面得到广泛应用。

参 考 文 献

- [1] Jha N, Jafri R I, Rajalakshmi N, *et al.* Graphene-multi Walled Carbon Nanotube Hybrid Electrocatalyst Support Material for Direct Methanol Fuel Cell[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2011, **36**(12): 7284-7290.
- [2] Yang S, Shen C, Lu X, *et al.* Preparation and Electrochemistry of Graphene Nanosheets Multiwalled Carbon Nanotubes Hybrid Nanomaterials as Pd Electrocatalyst Support for Formic Acid Oxidation[J]. *Electrochim Acta*, 2012, **62**: 242-249.
- [3] Shen L, Zhang X, Li H, *et al.* Design and Tailoring of a Three-Dimensional TiO₂ Graphene Carbon Nanotube Nanocomposite for Fast Lithium Storage[J]. *J Phys Chem Lett*, 2011, **2**(24): 3096-3101.
- [4] Lin J, Zhang C, Yan Z, *et al.* 3-Dimensional Graphene Carbon Nanotube Carpet-Based Microsupercapacitors with High Electrochemical Performance[J]. *Nano Lett*, 2012, **13**(1): 72-78.
- [5] Tkalya E E, Ghislandi M, Koning C E. The Use of Surfactants for Dispersing Carbon Nanotubes and Graphene to Make Conductive Nanocomposites[J]. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 2012, **17**(4): 225-232.
- [6] Mani V, Devadas B, Chen S M. Direct Electrochemistry of Glucose Oxidase at Electrochemically Reduced Graphene Oxide-Multiwalled Carbon Nanotubes Hybrid Material Modified Electrode for Glucose Biosensor[J]. *Biosens Bioelectron*, 2012, **41**(15): 309-315.
- [7] Guo S, Wen D, Zhai Y, *et al.* Ionic Liquid Graphene Hybrid Nanosheets as an Enhanced Material for Electrochemical Determination of Trinitrotoluene[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2011, **26**(8): 3475-3481.
- [8] Pumera M, Ambrosi A, Bonanni A, *et al.* Graphene for Electrochemical Sensing and Biosensing[J]. *TrAC Trends Anal Chem*, 2010, **29**(9): 954-965.
- [9] Geim A K, Novoselov K S. The Rise of Graphene[J]. *Nat Mater*, 2007, **6**(3): 183-191.
- [10] REN Wencai, GAO Libo, MA Laipeng, *et al.* Preparation of Graphene by Chemical Vapor Deposition[J]. *New Carbon Mater*, 2011, **26**(1): 71-80 (in Chinese).
任文才, 高力波, 马来鹏, 等. 石墨烯的化学气相沉积法制备[J]. 新型炭材料, 2011, **26**(1): 71-80.
- [11] ZHU Hongwei, XU Zhiping, XIE Dan. The Structure Performance Characterization and Preparation of Graphene[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2011: 102-113 (in Chinese).
朱宏伟, 徐志平, 谢丹. 石墨烯-制备、结构方法与性能表征[M]. 北京: 清华大学出版社, 2011: 102-113.
- [12] Maldonado S, Morin S, Stevenson K J. Structure, Composition, and Chemical Reactivity of Carbon Nanotubes by Selective Nitrogen Doping[J]. *Carbon*, 2006, **44**(8): 1429-1437.
- [13] Zheng Z, Wang Z, Feng Q, *et al.* Preparation of Surface-silvered Graphene-CNTs/Polyimide Hybrid Films: Processing, Morphology and Properties[J]. *Mater Chem Phys*, 2012, **138**(1): 350-357.
- [14] Li W, Dichiaro A, Bai J. Carbon Nanotube-Graphene Nanoplatelet Hybrids as High-performance Multifunctional Reinforcements in Epoxy Composites[J]. *Compos Sci Technol*, 2013, **74**(24): 221-227.
- [15] NIE Haiyu. The Preparation of Carbon Nanotubes[J]. *Plast Ind*, 2004, **32**(10): 11-14 (in Chinese).
聂海瑜. 碳纳米管的制备[J]. 塑料工业, 2004, **32**(10): 11-14.
- [16] Cai D, Song M, Xu C. Highly Conductive Carbon-Nanotube/Graphite-Oxide Hybrid Films[J]. *Adv Mater*, 2008, **20**(9): 1706-1709.
- [17] Tung V C, Chen L M, Allen M J, *et al.* Low-Temperature Solution Processing of Graphene-Carbon Nanotube Hybrid Materials for High-performance Transparent Conductors[J]. *Nano Lett*, 2009, **9**(5): 1949-1955.
- [18] Pu J, Wan S, Lu Z, *et al.* Controlled Water Adhesion and Electrowetting of Conducting Hydrophobic Graphene/Carbon Nanotubes Composite Films on Engineering Materials[J]. *J Mater Chem A*, 2013, **1**(4): 1254-1260.
- [19] Shi K, Zhitomirsky I. Electrophoretic Nanotechnology of Graphene-Carbon Nanotube and Graphene-Polypyrrole Nanofiber Composites for Electrochemical Supercapacitors[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2013, **407**: 474-481.
- [20] Su Y, Zhitomirsky I. Electrophoretic Deposition of Graphene, Carbon Nanotubes and Composite Films Using Methyl Violet Dye as a Dispersing Agent[J]. *Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects*, 2013, **436**: 97-103.
- [21] Zhu G, Pan L, Lu T, *et al.* Electrophoretic Deposition of Reduced Graphene-Carbon Nanotubes Composite Films as Counter Electrodes of Dye-Sensitized Solar Cells[J]. *J Mater Chem*, 2011, **21**(38): 14869-14875.
- [22] Yang S Y, Chang K H, Lee Y F, *et al.* Constructing a Hierarchical Graphene-Carbon Nanotube Architecture for Enhancing Exposure of Graphene and Electrochemical Activity of Pt Nanoclusters[J]. *Electrochem Commun*, 2010, **12**(9): 1206-1209.
- [23] Kim Y K, Min D H. Durable Large-Area Thin Films of Graphene/Carbon Nanotube Double Layers as a Transparent Electrode[J]. *Langmuir*, 2009, **25**(19): 11302-11306.

- [24] Yu D, Dai L. Self-Assembled Graphene/Carbon Nanotube Hybrid Films for Supercapacitors[J]. *J Phy Chem Lett*, 2009, **1**(2):467-470
- [25] LIU Yan, NIU Weifen, XU Lan. Hydrogen Peroxide Sensor Based on Graphene/Multi-Walled Carbon Nanotubes via Layer-by-Layer Assembly Technique[J]. *Chinese J Anal Chem*, 2011, **39**(11):1676-1681 (in Chinese).
刘艳, 牛卫芬, 徐岚. 基于层层自组装技术制备石墨烯/多壁碳纳米管共修饰的过氧化氢传感器的研究[J]. *分析化学*, 2011, **39**(11):1676-1681.
- [26] Liu X, Hu Y S, Müller J O, *et al.* Composites of Molecular-Anchored Graphene and Nanotubes with Multitubular Structure: A New Type of Carbon Electrode[J]. *Chem Sus Chem*, 2010, **3**(2):261-265.
- [27] Kim J Y, Jang J W, Youn D H, *et al.* Graphene-Carbon Nanotube Composite as an Effective Conducting Scaffold to Enhance the Photoelectrochemical Water Oxidation Activity of a Hematite Film[J]. *RSC Adv*, 2012, **2**(25):9415-9422.
- [28] Li C, Li Z, Zhu H, *et al.* Graphene Nano-“Patches” on a Carbon Nanotube Network for Highly Transparent/Conductive Thin Film Applications[J]. *J Phys Chem C*, 2010, **114**(33):14008-14012.
- [29] Wu Y, Zhang T, Zhang F, *et al.* In Situ Synthesis of Graphene/Single-Walled Carbon Nanotube Hybrid Material by Arc-Discharge and Its Application in Supercapacitors[J]. *Nano Energy*, 2012, **1**(6):820-827.
- [30] Dong X, Li B, Wei A, *et al.* One-Step Growth of Graphene-Carbon Nanotube Hybrid Materials by Chemical Vapor Deposition[J]. *Carbon*, 2011, **49**(9):2944-2949.
- [31] Su Q, Liang Y, Feng X, *et al.* Towards Free-Standing Graphene/Carbon Nanotube Composite Films via Acetylene-Assisted Thermolysis of Organocobalt Functionalized Graphene Sheets[J]. *Chem Commun*, 2010, **46**(43):8279-8281.
- [32] Shuangqiang C, Waikong Y, Qi L, *et al.* Chemical-free Synthesis of Graphene-carbon Nanotube Hybrid Materials for Reversible Lithium Storage in Lithium-Ion batteries[J]. *Carbon*, 2012, **50**(12):4557-4565.
- [33] Hwang S H, Park H W, Park Y B, *et al.* Electromechanical Strain Sensing Using Polycarbonate-Impregnated Carbon Nanotube-Graphene Nanoplatelet Hybrid Composite Sheets[J]. *Compos Sci Technol*, 2013, **89**:1-9
- [34] Wassei J K, Cha K C, Tung V C, *et al.* The Effects of Thionyl Chloride on the Properties of Graphene and Graphene Carbon Nanotube Composites[J]. *J Mater Chem*, 2011, **21**(10):3391-3396.
- [35] Wang M, Zheng J. Direct Electrochemistry and Electrocatalysis of Hemoglobin Immobilized on the Functionalized Graphene-Carbon Nanotube Composite Film[J]. *J Electrochem Soc*, 2012, **159**(6):F150-F156.

Progress in Preparation of Graphene/Carbon Nanotube Composite Films

MO Zunli*, WANG Bo, ZHAO Guoping, ZHU Xiaobo, GUO Ruibin

(Key Laboratory of Eco-Environment-Related Polymer Materials, Ministry of Education of China, Key Laboratory of Polymer Materials of Gansu Province, College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China)

Abstract Graphene/carbon nanotube composite materials have the common characteristics of both graphene and carbon nanotubes. The composite materials overcome the discontinuous faults of graphene and network clearance of carbon nanotubes. In this paper, the recent progress in the preparation of graphene/carbon nanotubes composite film was described. *In situ*, self-assembly and chemical-free syntheses of graphene/carbon nanotubes composite film with thin thickness, high strength and high specific capacitance characteristics, respectively, were summarized. The application of graphene/carbon nanotubes composite film in sensor, lithium battery and supercapacitor were proposed.

Keywords graphene, carbon nanotube, composite films

Received 2013-09-03; Revised 2013-10-25; Accepted 2014-01-13

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 51262027), the Key Technology R&D Program of Gansu Province(No. 1104GKCA019), Natural Science Foundation of Gansu Province(No. 1010RJZA023)

Corresponding author: MO Zunli, professor; Tel/Fax: 0931-7971829; E-mail: mozl@nwnu.edu.cn; Research interests: inorganic chemistry