



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107799325 B

(45)授权公告日 2019.05.24

(21)申请号 201710910644.8

H01G 11/30(2013.01)

(22)申请日 2017.09.29

H01G 11/48(2013.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107799325 A

(56)对比文件

CN 104599862 A,2015.05.06,

CN 104813425 A,2015.07.29,

(43)申请公布日 2018.03.13

CN 106783220 A,2017.05.31,

(73)专利权人 武汉大学

CN 103408933 A,2013.11.27,

地址 430072 湖北省武汉市武昌区珞珈山  
武汉大学

审查员 陈慧君

(72)发明人 吴伟 刘力

(74)专利代理机构 武汉科皓知识产权代理事务  
所(特殊普通合伙) 42222

代理人 王琪

(51)Int.Cl.

H01G 11/84(2013.01)

H01G 11/86(2013.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

一种基于Ag/PPy复合纳米材料印制超级电  
容器的制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种基于Ag/PPy复合纳米材料印制超级电容器的制备方法,在Ag/PPy复合纳米材料制备过程中引入醋酸盐,使获得的Ag/PPy复合纳米材料具有豆荚状核壳结构,有利于材料电容性能的提升,选择不同的柔性基材,运用丝网印刷的方式将银浆、合成的Ag/PPy复合纳米材料以及PVA-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>固态电解质印刷成柔性固态超级电容器。本发明的制造的超级电容器的能量密度可达4.33 μWh cm<sup>-2</sup>,弯折1000次以后仍然保持77.6%的单位比电容,循环10000次以后仍然保持82.6%的单位比电容,价格低廉,实现对传统价格高昂的储能器件的取代和补充,并且具有反应步骤简单,反应时间短,操作简便等优点,可用于工业化批量制备和生产,并可将其应用于柔性储能领域,合成方法清洁、环保,适宜推广应用。

1. 一种基于Ag/PPy复合纳米材料印制超级电容器的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

1) 醋酸盐调控下Ag/PPy复合纳米材料的合成,具体方法为:按质量比为5:20:2依次加入硝酸银、聚乙烯吡咯烷酮和醋酸盐到一定量水中,搅拌得到混合溶液,随后,将该混合溶液室温搅拌30-40min,通过蠕动泵加入质量比为1:2的吡咯单体和三氯化铁,继续反应2-3h;

2) Ag/PPy复合纳米材料的清洗及Ag/PPy颗粒的制备,具体方法为:通过乙醇将步骤1)所获得Ag/PPy复合纳米材料通过在离心10分钟清洗3次以上,然后将其分散到无水乙醇中,并使其质量分数到达60%,通过烘箱在60℃的条件下干燥6-8h;

3) 制备的Ag/PPy油墨,具体方法为:按照质量比为8:1:1将Ag/PPy颗粒、导电炭黑和环氧树脂加到一定量的水中配置适合丝网印刷的粘度为0.2Pa·s的Ag/PPy油墨;

4) 超级电容器的制备,具体方法为:通过300-400目的丝网板将银浆、步骤3)制备的Ag/PPy油墨以及PVA-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>固态电解质依次叠加印刷在承印物上,形成超级电容器图案,然后干燥即得。

2. 如权利要求1所述的一种基于Ag/PPy复合纳米材料印制超级电容器的制备方法,其特征在于:所述步骤4)中通过烘箱进行干燥,若承印物为聚酯,其干燥温度不应高于120℃,若承印物为纸张,其干燥温度不应高于100℃,若承印物为棉布,其干燥温度不应高于80℃。

3. 如权利要求1所述的一种基于Ag/PPy复合纳米材料印制超级电容器的制备方法,其特征在于:所述超级电容器图案为梳状实心图案。

## 一种基于Ag/PPy复合纳米材料印制超级电容器的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种基于Ag/PPy复合纳米材料印制超级电容器的制备方法。

### 背景技术

[0002] 超级电容器(Supercapacitor)是一种新型储能装置,它具有充电时间短、使用寿命长、温度特性好、节约能源和绿色环保等特点,因此超级电容器的用途广泛。由于石油资源日趋短缺,并且燃烧石油的内燃机尾气排放对环境的污染越来越严重(尤其是在大、中城市),空气中固体微粒增多,对人体造成很大的影响,人们都在研究替代内燃机的新型能源装置。已经进行混合动力、燃料电池、化学电池产品及应用的研究与开发,取得了一定的成效。但是由于它们固有的使用寿命短、温度特性差、化学电池污染环境、系统复杂、造价高昂等致命弱点,一直没有很好的解决办法。超级电容器(Supercapacitor)以其优异的特性扬长避短,可以部分或全部替代传统的化学电池用于车辆的牵引电源和启动能源,并且具有比传统的化学电池更加广泛的用途。正因为如此,世界各国(特别是西方发达国家)都不遗余力地对超级电容器进行研究与开发,然而如何大规模低成本地制备出电容性能好且具有稳定循环性能的超级电容器却成为限制Supercapacitor发展的主要原因。

[0003] 当前,超级电容器的制备方法主要有化学沉积法和喷溅涂覆法,但利用这种方法想要快速获得大批量的超级电容器还是一个相当大的挑战。研究发现,活性材料的导电性对超级电容器电容性能有着直接的联系,聚吡咯作为一种廉价高理论比电容的活性材料被广泛研究,然而其应用于超级电容器被本身不高的导电性所限制,因此将银与聚吡咯进行复合是一种获得高电容性能活性材料的可行方案。而结构可控的Ag/PPy(银/聚吡咯)复合纳米材料的制备是该领域的研究热点,不同的形貌、结构将对Ag/PPy复合纳米材料的导电性能、比表面积等均会造成影响,从而影响其电容性能。纳米科技的发展为Ag/PPy复合纳米材料的制备提供了便利的技术条件,目前研究者采用丝网印刷的方式制备出了电容性能好、循环稳定性强和机械性能优异的柔性超级电容器,并应用于柔性储能领域。印刷电子(Printed Electronics)技术被作为一种可实现大面积和柔性器件制造的重要技术已引起研究人员广泛的关注,这种方法是基于印刷原理的制造技术,主要是将一些分散性好的或水溶性的无机或有机材料进行印刷图案化处理而最终实现高度有序结构的制造。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的是为了提供一种基于Ag/PPy复合纳米材料印制超级电容器的制备方法,以便制备价格低廉的柔性超级电容器,实现对传统价格高昂的储能器件的取代和补充,并且具有反应步骤简单,反应时间短,操作简便等优点,可用于工业化批量制备和生产,并可将其应用于柔性储能领域。

[0005] 为了达到上述目的,本发明提供的技术方案是:一种基于Ag/PPy复合纳米材料印制超级电容器的制备方法,包括如下步骤:

[0006] 1) 醋酸盐调控下Ag/PPy复合纳米材料的合成,具体方法为:按质量比为5:20:2依

次加入硝酸银、聚乙烯吡咯烷酮和醋酸盐到一定量水中,搅拌得到混合溶液,随后,将该混合溶液室温搅拌30-40min,通过蠕动泵加入质量比为1:2的吡咯单体和三氯化铁,继续反应2-3h;

[0007] 2) Ag/PPy复合纳米材料的清洗及Ag/PPy颗粒的制备,具体方法为:通过乙醇将步骤1)所获得Ag/PPy复合纳米材料通过在离心10分钟清洗3次以上,然后将其分散到无水乙醇中,并使其质量分数到达60%,通过烘箱在60℃的条件下干燥6-8h;

[0008] 3) 制备的Ag/PPy油墨,具体方法为:按照质量比为8:1:1将Ag/PPy颗粒、导电炭黑和环氧树脂加到一定量的水中配置适合丝网印刷的粘度为0.2Pa·s的Ag/PPy油墨;

[0009] 4) 超级电容器的制备,具体方法为:通过300-400目的丝网板将银浆、步骤3)制备的Ag/PPy油墨以及PVA-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>固态电解质依次叠加印刷在承印物上,形成超级电容器图案,然后干燥即得。

[0010] 优选的,所述步骤4)中通过烘箱进行干燥,若承印物为聚酯,其干燥温度不应高于120℃,若承印物为纸张,其干燥温度不应高于100℃,若承印物为棉布,其干燥温度不应高于80℃。

[0011] 优选的,所述超级电容器图案为梳状实心图案。

[0012] 与现有技术相比,本发明的优点和有益效果:

[0013] 1、本发明方法引入了醋酸盐到Ag/PPy复合纳米材料的制备中,使获得的Ag/PPy复合纳米材料具有较高的导电性能以及电容性能,有利于超级电容器电学性能的提升,大大提高了超级电容器的电容性能。

[0014] 2、本发明方法无需产物纯化、快速、直观,是一种操作简单、快速、高产率的新型合成方法。通过控制丝网印刷的承印物,可在不同的承印物(PET,普通A4纸张和普通棉布)上制备柔性超级电容器。

[0015] 3、制备的超级电容器的能量密度可达4.33μWh cm<sup>-2</sup>,弯折1000次以后仍然保持77.6%的单位比电容,循环10000次以后仍然保持82.6%的单位比电容。

## 具体实施方式

[0016] 实施例1:

[0017] 具体制备过程如下:1) 0.05g硝酸银,0.2g聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和0.02g醋酸盐,按次序加入到20mL水中并搅拌。随后,将该混合溶液室温搅拌30min,通过蠕动泵以600μL/min速度分别加入0.25mL的吡咯单体和10mL的0.3mol/L的三氯化铁水溶液,继续反应2h。2) 将所合成的Ag/PPy复合纳米材料进行清洗及Ag/PPy颗粒的制备,具体方法为:通过乙醇将所获得的产品通过在10000转离心10分钟清洗3次以上,然后将其分散到无水乙醇中,并使其质量分数到达60%,通过烘箱在60℃的条件下干燥6h。3) 制备Ag/PPy油墨,具体方法为:按照质量比为8:1:1加入0.8g Ag/PPy复合纳米颗粒、0.1g导电炭黑和0.1g环氧树脂加到5mL的水中配置适合丝网印刷的粘度为0.2Pa·s的Ag/PPy油墨。4) 印制超级电容器的制备,具体方法为:通过400目的丝网板将银浆、上述步骤制备的Ag/PPy油墨以及PVA-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>固态电解质依次叠加印刷成各种超级电容器图案,如梳状实心图案。5) 通过烘箱将丝网印刷获得的超级电容器干燥,若承印物为聚酯(PET),其干燥温度不应高于120℃,若承印物为普通A4纸张,其干燥温度不应高于100℃,若承印物为普通棉布,其干燥温度不应高于80℃。制备的

超级电容器的能量密度可达 $4.33\mu\text{Wh cm}^{-2}$ ,弯折1000次以后仍然保持77.6%的单位比电容,循环10000次以后仍然保持82.6%的单位比电容。

[0018] 实施例2:

[0019] 具体制备过程如下:1) 0.5g硝酸银,2.0g聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和0.2g醋酸盐,按次序加入到200mL水中并搅拌。随后,将该混合溶液室温搅拌30min,通过蠕动泵以600 $\mu\text{L}/\text{min}$ 速度分别加入2.5mL的吡咯单体和100mL的0.3mol/L的三氯化铁水溶液,继续反应2h。2) 将所合成的Ag/PPy复合纳米材料进行清洗及Ag/PPy颗粒的制备,具体方法为:通过乙醇将所获得的产品通过在10000转离心10分钟清洗3次以上,然后将其分散到无水乙醇中,并使其质量分数到达60%,通过烘箱在60 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下干燥6h。3) 按照质量比为8:1:1加入8g Ag/PPy复合纳米颗粒、1g导电炭黑和1g环氧树脂加到50mL的水中配置适合丝网印刷的粘度为0.2Pa $\cdot$ s的Ag/PPy油墨。4) 印制超级电容器的制备,具体方法为:通过400目的丝网板将银浆、上述步骤制备的Ag/PPy油墨以及PVA-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>固态电解质依次叠加印刷成各种超级电容器图案,如梳状实心图案。5) 通过烘箱将丝网印刷获得的超级电容器干燥,若承印物为聚酯(PET),其干燥温度不应高于120 $^{\circ}\text{C}$ ,若承印物为普通A4纸张,其干燥温度不应高于100 $^{\circ}\text{C}$ ,若承印物为普通棉布,其干燥温度不应高于80 $^{\circ}\text{C}$ 。制备的超级电容器的能量密度可达 $4.33\mu\text{Wh cm}^{-2}$ ,弯折1000次以后仍然保持77.6%的单位比电容,循环10000次以后仍然保持82.6%的单位比电容。

[0020] 实施例3:

[0021] 具体制备过程如下:1) 0.08g硝酸银,0.32g聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和0.032g醋酸盐,按次序加入到30mL水中并搅拌。随后,将该混合溶液室温搅拌30min,通过蠕动泵以600 $\mu\text{L}/\text{min}$ 速度分别加入0.4mL的吡咯单体和16mL的0.3mol/L的三氯化铁水溶液,继续反应2h。2) 将所合成的Ag/PPy复合纳米材料进行清洗及Ag/PPy颗粒的制备,具体方法为:通过乙醇将所获得的产品通过在10000转离心10分钟清洗3次以上,然后将其分散到无水乙醇中,并使其质量分数到达60%,通过烘箱在60 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下干燥6h。3) 按照质量比为8:1:1加入1.6g Ag/PPy复合纳米颗粒、0.2g导电炭黑和0.2g环氧树脂加到10mL的水中配置适合丝网印刷的粘度为0.2Pa $\cdot$ s的Ag/PPy油墨。4) 印制超级电容器的制备,具体方法为:通过400目的丝网板将银浆、上述步骤制备的Ag/PPy油墨以及PVA-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>固态电解质依次叠加印刷成各种超级电容器图案,如梳状实心图案。5) 通过烘箱将丝网印刷获得的超级电容器干燥,若承印物为聚酯(PET),其干燥温度不应高于120 $^{\circ}\text{C}$ ,若承印物为普通A4纸张,其干燥温度不应高于100 $^{\circ}\text{C}$ ,若承印物为普通棉布,其干燥温度不应高于80 $^{\circ}\text{C}$ 。制备的超级电容器的能量密度可达 $4.33\mu\text{Wh cm}^{-2}$ ,弯折1000次以后仍然保持77.6%的单位比电容,循环10000次以后仍然保持82.6%的单位比电容。

[0022] 本文中所描述的具体实施例仅仅是对本发明精神作举例说明。本发明所属技术领域的技术人员可以对所描述的具体实施例做各种各样的修改或补充或采用类似的方式替代,但并不会偏离本发明的精神或者超越所附权利要求书所定义的范围。