

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2022 年 3 月 3 日 (03.03.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/041995 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01L 41/083 (2006.01) *H01L 41/33* (2013.01)
H01L 41/277 (2013.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2021/102412
- (22) 国际申请日: 2021 年 6 月 25 日 (25.06.2021)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202010869980.4 2020年8月26日 (26.08.2020) CN
- (71) 申请人: 南通纺织丝绸产业技术研究院(NANTONG TEXTILE & SILK IND TECH RES INST) [CN/CN]; 中国江苏省南通市南通高新区新世纪大道266号, Jiangsu 226300 (CN)。 苏州大学(SOOCHOW

UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省苏州市工业园区仁爱路199号, Jiangsu 215000 (CN)。

- (72) 发明人: 刘宇清(LIU, Yuqing); 中国江苏省苏州市工业园区仁爱路199号, Jiangsu 215000 (CN)。 王玉婷(WANG, Yuting); 中国江苏省苏州市工业园区仁爱路199号, Jiangsu 215000 (CN)。 胡静(HU, Jing); 中国江苏省苏州市工业园区仁爱路199号, Jiangsu 215000 (CN)。 杨欣(YANG, Xin); 中国江苏省苏州市工业园区仁爱路199号, Jiangsu 215000 (CN)。 李冉冉(LI, Ranran); 中国江苏省苏州市工业园区仁爱路199号, Jiangsu 215000 (CN)。 方剑(FANG, Jian); 中国江苏省苏州市工业园区仁爱路199号, Jiangsu 215000 (CN)。 潘志娟(PAN, Zhijuan); 中国江苏省苏州市工业园区仁爱路199号, Jiangsu 215000 (CN)。

(54) Title: PIEZOELECTRIC FIBER HAVING SWISS ROLL STRUCTURE, AND PREPARATION METHOD FOR SAME AND USE OF SAME

(54) 发明名称: 一种具有瑞士卷结构的压电纤维及其制备方法和应用

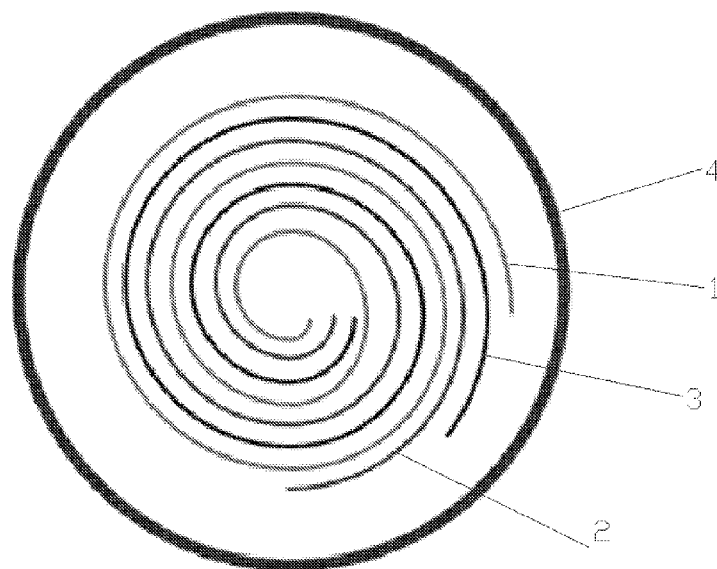


图 1

(57) Abstract: Disclosed are a piezoelectric fiber having a Swiss roll structure, and a preparation method for same and the use of same. The piezoelectric fiber comprises a piezoelectric function layer and an insulating layer coated around the piezoelectric function layer. The piezoelectric function layer comprises piezoelectric composite layers of a spiral winding structure; more than five piezoelectric composite layers which are attached to one another are sequentially arranged from the center of the spiral winding structure to the outer side; and each piezoelectric composite layer comprises a first piezoelectric layer, a conductive layer and a second piezoelectric layer which are sequentially overlapped. The method comprises: coating the piezoelectric function layer with the insulating layer; and carrying out vacuum heating consolidation to prepare a preform rod, and then carrying out thermal stretching to complete preparation.



WO 2022/041995 A1

(74) 代理人: 苏州创元专利商标事务有限公司 (SUZHOU CREATOR PATENT & TRADEMARK AGENCY, LTD.); 中国江苏省苏州市干将西路93号国涛商务大厦, Jiangsu 215002 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则4.17的声明:

— 发明人资格 (细则4.17(iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

Further disclosed is the use of the piezoelectric fiber in the fields of sensors, drivers, etc. The piezoelectric fiber of the present invention has a Swiss roll structure, and has a good mechanical performance, good durability and a better piezoelectric effect; in addition, the unique structure thereof enables the piezoelectric fiber to collect mechanical energy from different directions.

(57) 摘要: 本发明公开了一种具有瑞士卷结构的压电纤维及其制备方法和应用, 压电纤维包括压电功能层和包覆在所述压电功能层上的绝缘层, 压电功能层包括呈螺旋盘绕结构的压电复合层, 且自螺旋盘绕结构的中心向外侧依次排列有层数大于5层并相互贴合的压电复合层, 压电复合层包括依次叠加设置的第一压电层、导电层和第二压电层; 在压电功能层外包覆绝缘层, 真空加热固结, 制成预制棒, 热拉伸, 制成; 以及上述压电纤维在传感器、驱动器等领域中的应用; 本发明压电纤维, 其具有瑞士卷结构, 不仅机械性能好, 耐久性好, 压电效果更好, 而且独特的结构使其能够从不同方向收集机械能。

一种具有瑞士卷结构的压电纤维及其制备方法和应用

技术领域

本发明属于功能纤维领域，具体涉及一种具有瑞士卷结构的压电纤维及其制备方法和应用。

背景技术

压电纤维因具有较高的压电应变常数和厚度机电耦合系数、低的机械品质因数和声阻抗等优异性能，在传感器、驱动器、超声传感器装置以及汽车、航空等领域有着很大的潜在应用。

目前，压电纤维制造的直接方法主要包括：在 ZnO 纳米棒或 ZnO 纳米线 (NWs)，BaTiO₃ (BTO) 纳米结构或 Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ (PZT) 纳米线上直接生长或湿挤压压电陶瓷材料-金属丝/超细纤维。例如，通过在铜线上沉积 ZnO 纳米棒来制备压电纤维；通过将 PNN-PZT 粉末和有机溶剂与 50μm Pt 纤芯的混合物一起挤出，制备出 Pb(Nb,Ni)O₃-Pb(Zr,Ti)O₃ (PNN-PZT) 压电陶瓷纤维；

又如中国专利 CN101358388B，其公开了一种 PZT 压电纤维的制备方法，具体步骤如下：

(1)PZT 溶胶制备：将质量比例为 110：56：44 的醋酸铅、硝酸锆、钛酸四丁酯分别在有机溶剂中进行超声溶解，并加入适量的稳定剂，将三者的前驱体溶液混合，在 80℃ 低温加热和超声振荡条件下，在其中加入体积比为 1：0.5～1：3 的水和醋酸调节溶液水解度，调整溶胶的浓度为 0.3mol/l，并在磁力搅拌下使混合物混合均匀，获得所述的溶胶；

(2)溶胶-粉末混合体系的制备：将溶胶和 PZT 粉末按质量比为 1：1～1：9 混合，在 80℃ 低温加热和均匀搅拌下，再利用研钵研磨数分钟，或用轧膜机进行轧制，使得混合物充分混合均匀，并具有合适的可塑性；

(3)PZT 压电纤维的制备：将上述(2)所得可塑性混合物置于合适的预热模具中，在一定压力和 60℃ 低温加热下，在挤出机上进行纤维素坯的制备，将纤维素坯放置在平板玻璃上室温干燥，排除纤维表面的吸附水；

(4)PZT 压电纤维的热处理：将室温干燥后的纤维，在低温干燥箱中进行干燥，然后进行热处理，得到 PZT 压电纤维。

然而，上述已有的技术仍然存在着：制备工艺复杂；制造的压电纤维具有较差的机械可靠性，频繁而剧烈的机械运动可能会损坏纤维结构，例如连续弯曲会导致压电层破裂，甚至从纤维芯上剥落，且压电效果不显著，这使其不适用于真正的可穿戴应用。

因此，制备出压电效果好，机械性能好，耐久性好，且适用于可穿戴应用的压电纤维具有极佳的现实意义。

发明内容

本发明所要解决的技术问题是克服现有技术中的不足，提供一种新型的压电纤维，其具有瑞士卷结构，不仅机械性能好，耐久性好，压电效果更好，尤其是所具有的独特结构使其能够从不同方向收集机械能。

本发明同时还提供了一种上述压电纤维的制备方法。

本发明同时还提供了一种上述压电纤维在传感器、驱动器中的应用，以及在汽车、航空等领域也有着很大的潜在应用；其中，传感器包括但不限于超声波传感器等。

为解决以上技术问题，本发明采取的一种技术方案如下：

一种压电纤维，所述压电纤维包括压电功能层和包覆在所述压电功能层上的绝缘层；其中，所述压电功能层包括呈螺旋盘绕结构的压电复合层，且自所述螺旋盘绕结构的中心向外侧依次排列有层数大于 5 层并相互贴合的压电复合层，所述压电复合层包括依次叠加设置的第一压电层、导电层和第二压电层。

进一步地，本发明中，呈螺旋盘绕结构的压电复合层为类似于“瑞士卷”结构形式，也即本发明的一种压电纤维，所述压电纤维包括压电功能层和包覆在所述压电功能层上的绝缘层，所述压电功能层可以由呈“瑞士卷”结构形式的压电复合层组成，特别地，可以将压电复合层卷绕成“瑞士卷”结构，并以此获得压电功能层；其中的压电复合层包括依次叠加设置的第一压电层、导电层和第二压电层。在本发明的一个实施方式中，压电复合层由依次叠加设置的第一压电层、导电层和第二压电层构成。

根据本发明的一些优选且具体的方面，所述第一压电层的厚度、所述导电层的厚度和所述第二压电层的厚度分别独立地为 100-300 μm 。

根据本发明的一些优选且具体的方面，所述第一压电层的厚度、所述导电层的厚度和所述第二压电层的厚度相同。

- 5 根据本发明的一些优选方面，所述第一压电层、所述第二压电层分别独立地由选自聚偏氟乙烯 (PVDF)、聚偏氟乙烯三氟乙烯 (P(VDF-TrFE))、钙钛矿陶瓷 (BTO 或 PZT) 纳米粒子浸渍的聚偏氟乙烯和碳纳米管 (CNT) 浸渍的聚偏氟乙烯中的一种或多种的组合制成。

- 10 根据本发明的一些优选方面，所述压电复合层为将所述第一压电层、所述导电层和所述第二压电层依次叠加在一起，然后在加热状态下使所述第一压电层和所述第二压电层分别发生软化而制成。根据本发明的一个具体方面，所述加热状态的温度为 85-105 $^{\circ}\text{C}$ 。本发明中，在压电复合层的制备过程中，加热的目的是为了使得所述第一压电层和所述第二压电层能够软化进而较好的附着在导电层表面，以实现三者之间的紧密结合，避免
- 15 在后期卷绕过程中发生分离现象，确保更优的压电效果以及机械性能等。

根据本发明的一些优选且具体的方面，所述导电层的材料为选自碳载聚乙烯 (CPE)、碳浸渍低密度聚乙烯 (C-LDPE) 和石墨烯中的一种或多种的组合。

- 20 根据本发明的一些优选且具体的方面，所述绝缘层的材料为选自聚碳酸酯 (PC)、聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 和聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 中的一种或多种的组合。

根据本发明的一些优选方面，所述压电纤维通过如下方法制成：在所述压电功能层外包覆所述绝缘层，真空加热固结，制成预制棒，然后将所述预制棒经过热拉伸，制成。

- 25 根据本发明的一些具体方面，所述绝缘层的厚度为 500-700 μm 。根据本发明的一个具体方面，所述绝缘层的厚度约为 600 μm 。

本发明提供的又一技术方案：一种上述所述的压电纤维的制备方法，所述制备方法包括如下步骤：

(1) 将所述第一压电层、所述导电层和所述第二压电层依次叠加在一起,然后在加热状态下使所述第一压电层和所述第二压电层分别发生软化,制成所述压电复合层;

(2) 将所述压电复合层按照瑞士卷结构形式、沿垂直于其自身轴心的方向卷绕制成所述压电功能层,在所述压电功能层外包覆所述绝缘层,真空加热固结,制成预制棒;

(3) 将所述预制棒经过热拉伸,制成所述压电纤维。

根据本发明的一些优选方面,步骤(1)中,所述加热状态的温度为85-105℃。

根据本发明的一些优选方面,步骤(2)中,在制成所述压电功能层的过程中,所述压电复合层卷绕的层数大于5层。

根据本发明的一些优选方面,步骤(2)中,所述真空加热固结的温度为110-120℃。根据本发明,真空加热固结有利于除去残留的气体并形成高质量的界面,确保更优的压电效果以及机械性能等。

根据本发明的一些具体方面,所述预制棒的直径为10-100mm,也可以为10-50mm,也可以为20-40mm。

根据本发明的一些优选方面,步骤(3)中,所述热拉伸通过三温区加热拉伸炉进行,三温区的加热温度依次为:135-145℃、210-230℃、110-130℃。

本发明提供的又一技术方案:一种上述所述的压电纤维在传感器、驱动器中的应用,其中的传感器包括但不限于超声波传感器等。

由于以上技术方案的采用,本发明与现有技术相比具有如下优点:

本发明创新地将压电纤维制成具有瑞士卷结构的形式,不仅大大增加了有效表面积并减小了层厚度,以使得电压和电流大大提高,这样的纤维可以产生更多的电能;而且其柔韧性和均匀性也比现有层状或核壳结构的压电纤维好,从而为新颖的设备功能特性提供了机会(例如可穿戴设备),同时此种独特的结构使其能够从不同方向收集机械能,获得更好的压电效果,从而可实现更复杂的功能,并实现了真正的多功能纤维。

附图说明

图 1 为本发明实施例 1 的压电纤维的横截面结构示意图；

其中，1、第一压电层；2、导电层；3、第二压电层；4、绝缘层。

具体实施方式

以下结合具体实施例对上述方案做进一步说明；应理解，这些实施例是用于说明本发明的基本原理、主要特征和优点，而本发明不受以下实施例的范围限制；实施例中采用的实施条件可以根据具体要求做进一步调整，未注明的实施条件通常为常规实验中的条件。

下述中，如无特殊说明，所有的原料基本来自于商购或者通过本领域的常规方法制备而得。下述实施例中，聚偏氟乙烯(PVDF)购自东岳神舟，型号 DS206；碳粉购自东凯，型号 1000-98；低密度聚乙烯(LDPE)购自燕山石化，型号 1I50A；聚二甲基硅氧烷(PDMS)购自忠奥，型号 ZA-201；钙钛矿陶瓷(BTO)纳米粒子购自南京宏德纳米，型号 HDLZ01。

碳浸渍低密度聚乙烯(C-LDPE)是通过超声、搅拌等工艺，将碳分散在低密度聚乙烯中，借助于模具制备成膜；聚偏氟乙烯可以通过挤塑的方法加工成膜；将钙钛矿陶瓷(BTO)纳米粒子利用超声波进行分散，制成悬浮液，用磁力搅拌器将 PVDF 在丙酮(购自印川，型号 yc-10)中溶胀 10 分钟。然后，用磁激振器将两种悬浮液混合在一起，在 100℃加热 1h，借助于静电纺制成钙钛矿陶瓷(BTO)纳米粒子浸渍的 PVDF 膜。

实施例 1

本例提供一种压电纤维，其横截面示意图如图 1 所示，所述压电纤维包括压电功能层和包覆在所述压电功能层上的绝缘层 4，所述压电功能层采用压电复合层按照瑞士卷结构形式，即以压电复合层的一端为卷绕轴，并沿垂直于卷绕轴的方向卷绕而形成螺旋盘状结构，所述压电复合层包括依次叠加设置的第一压电层 1、导电层 2 和第二压电层 3；

其中，所述第一压电层 1、所述第二压电层 3 分别由聚偏氟乙烯(PVDF)制成，所述导电层 2 由碳浸渍低密度聚乙烯(C-LDPE)制成，第一压电层 1、导电层 2 和第二压电层 3 的厚度均为 300μm；绝缘层 4 由聚二甲基硅氧烷(PDMS)制成，厚度为 6000μm。

本例压电纤维的制备方法为，将第一压电层 1、导电层 2、第二压电

层 3 依次叠放在一起，加热到 100℃，使第一压电层 1、第二压电层 3 稍稍软化后附着在导电层 2 上，制成压电复合层，然后将压电复合层以其自身一端为卷绕轴并沿垂直于其卷绕轴的方向卷绕为 30 层的瑞士卷结构，剪去多余材料，制成压电功能层，用由聚二甲基硅氧烷（PDMS）制成的绝缘层 4 进行封层，然后在 115℃ 的真空炉中固结 20 分钟，制成预制棒；

将制备的预制棒放入三温区加热拉伸炉，进行热拉伸，然后卷绕成卷（例如在某个轴上缠绕上很多圈，便于存放、使用等），得到具有瑞士卷结构的压电纤维。其中送料速度为 2mm/min，三温区的加热温度依次为：140℃、220℃、120℃，卷绕速度为 1800mm/min，压电纤维直径约为 1mm。

将得到的压电纤维按照如下方法进行检测，具体测试方法如下：

（1）将制备好的压电纤维在 80℃ 的硅油浴中，在 5kV 电压下极化 24 小时；

（2）将压电纤维固定在长 10cm、宽 5cm、厚 1mm 的聚酰亚胺（PI）基材上，制成压电发生器。将 PI 基板的一端固定，而另一端通过微定位工作台水平位移，从而弯曲压电发生器，产生电压和电流；

（3）当发电机的运动端偏移至 10mm 时，压电发生器产生弯曲，相应的开路电压增加到 3V，短路电流为 18nA；

（4）将压电发生器连续进行 3 天的弯曲释放测试（GB/T 1449-2005，下述相同）评估其机械稳定性，测得输出电压和电流的幅度在 25920 个弯曲释放周期中显示出很高的稳定性。

实施例 2

本例提供一种压电纤维，所述压电纤维包括压电功能层和包覆在所述压电功能层上的绝缘层，所述压电功能层采用压电复合层按照瑞士卷结构形式，即以压电复合层的一端为卷绕轴，并沿垂直于卷绕轴的方向卷绕而形成螺旋盘状结构，所述压电复合层包括依次叠加设置的第一压电层、导电层和第二压电层；

其中，所述第一压电层、所述第二压电层分别由聚偏氟乙烯（PVDF）制成，所述导电层由碳浸渍低密度聚乙烯（C-LDPE）制成，第一压电层、导电层和第二压电层的厚度均为 150μm；绝缘层由聚二甲基硅氧烷

(PDMS) 制成, 厚度为 6000 μ m。

本例压电纤维的制备方法为, 将第一压电层、导电层、第二压电层依次叠放在一起, 加热到 100 $^{\circ}$ C, 使第一压电层、第二压电层稍稍软化后附着在导电层上, 制成压电复合层, 然后将压电复合层以其自身一端为卷绕轴并沿垂直于其卷绕轴的方向卷绕为 60 层的瑞士卷结构, 剪去多余材料, 制成压电功能层, 用由聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 制成的绝缘层进行封层, 然后在 115 $^{\circ}$ C 的真空炉中固结 20 分钟, 制成预制棒;

将制备的预制棒放入三温区加热拉伸炉, 进行热拉伸, 然后卷绕成卷, 得到具有瑞士卷结构的压电纤维。其中送料速度为 2 mm/min, 三温区的加热温度依次为: 140 $^{\circ}$ C、220 $^{\circ}$ C、120 $^{\circ}$ C, 卷绕速度为 1800mm/min, 压电纤维直径约为 1mm。

将得到的压电纤维按照如下方法进行检测, 具体测试方法如下:

(1) 将制备好的压电纤维在 80 $^{\circ}$ C 的硅油浴中, 在 5kV 电压下极化 24 小时;

(2) 将压电纤维固定在长 10cm、宽 5cm、厚 1mm 的聚酰亚胺 (PI) 基材上, 制成压电发生器。将 PI 基板的一端固定, 而另一端通过微定位工作台水平位移, 从而弯曲压电发生器, 产生电压和电流;

(3) 当发电机的运动端偏移至 10mm 时, 压电发生器产生弯曲, 相应的开路电压增加到 6V, 短路电流为 36nA;

(4) 将压电发生器连续进行 3 天的弯曲释放测试评估其机械稳定性, 测得输出电压和电流的幅度在 25920 个弯曲释放周期中显示出很高的稳定性。

实施例 3

本例提供一种压电纤维, 所述压电纤维包括压电功能层和包覆在所述压电功能层上的绝缘层, 所述压电功能层采用压电复合层按照瑞士卷结构形式, 即以压电复合层的一端为卷绕轴, 并沿垂直于卷绕轴的方向卷绕而形成螺旋盘状结构, 所述压电复合层包括依次叠加设置的第一压电层、导电层和第二压电层;

其中, 所述第一压电层、所述第二压电层分别由聚偏氟乙烯 (PVDF)

制成，所述导电层由碳浸渍低密度聚乙烯（C-LDPE）制成，第一压电层、导电层和第二压电层的厚度均为 100 μm ；绝缘层由聚二甲基硅氧烷（PDMS）制成，厚度为 6000 μm 。

本例压电纤维的制备方法为，将第一压电层、导电层、第二压电层依次叠放在一起，加热到 100 $^{\circ}\text{C}$ ，使第一压电层、第二压电层稍稍软化后附着在导电层上，制成压电复合层，然后将压电复合层以其自身一端为卷绕轴并沿垂直于其卷绕轴的方向卷绕为 90 层的瑞士卷结构，剪去多余材料，制成压电功能层，用由聚二甲基硅氧烷（PDMS）制成的绝缘层进行封层，然后在 115 $^{\circ}\text{C}$ 的真空炉中固结 20 分钟，制成预制棒；

将制备的预制棒放入三温区加热拉伸炉，进行热拉伸，然后卷绕成卷，得到具有瑞士卷结构的压电纤维。其中送料速度为 2mm/min，三温区的加热温度依次为：140 $^{\circ}\text{C}$ 、220 $^{\circ}\text{C}$ 、120 $^{\circ}\text{C}$ ，卷绕速度为 1800mm/min，压电纤维直径约为 1mm。

将得到的压电纤维按照如下方法进行检测，具体测试方法如下：

（1）将制备好的压电纤维在 80 $^{\circ}\text{C}$ 的硅油浴中，在 5kV 电压下极化 24 小时；

（2）将压电纤维固定在长 10cm、宽 5cm、厚 1mm 的聚酰亚胺（PI）基材上，制成压电发生器。将 PI 基板的一端固定，而另一端通过微定位工作台水平位移，从而弯曲压电发生器，产生电压和电流；

（3）当发电机的运动端偏移至 10mm 时，压电发生器产生弯曲，相应的开路电压增加到 8V，短路电流 48nA；

（4）将压电发生器连续进行 3 天的弯曲释放测试评估其机械稳定性，测得输出电压和电流的幅度在 25920 个弯曲释放周期中显示出很高的稳定性。

实施例 4

本例提供一种压电纤维，所述压电纤维包括压电功能层和包覆在所述压电功能层上的绝缘层，所述压电功能层采用压电复合层按照瑞士卷结构形式，即以压电复合层的一端为卷绕轴，并沿垂直于卷绕轴的方向卷绕而形成螺旋盘状结构，所述压电复合层包括依次叠加设置的第一压电层、导

电层和第二压电层；

其中，所述第一压电层、所述第二压电层分别由钙钛矿陶瓷（BTO）纳米粒子浸渍的 PVDF 制成，所述导电层由碳浸渍低密度聚乙烯（C-LDPE）制成，第一压电层、导电层和第二压电层的厚度均为 100 μ m；

5 绝缘层由聚二甲基硅氧烷（PDMS）制成，厚度为 6000 μ m。

本例压电纤维的制备方法为，将第一压电层、导电层、第二压电层依次叠放在一起，加热到 100 $^{\circ}$ C，使第一压电层、第二压电层稍稍软化后附着在导电层上，制成压电复合层，然后将压电复合层以其自身一端为卷绕轴并沿垂直于其卷绕轴的方向卷绕为 90 层的瑞士卷结构，剪去多余材料，
10 制成压电功能层，用由聚二甲基硅氧烷（PDMS）制成的绝缘层进行封层，然后在 115 $^{\circ}$ C 的真空炉中固结 20 分钟，制成预制棒；

将制备的预制棒放入三温区加热拉伸炉，进行热拉伸，然后卷绕成卷，得到具有瑞士卷结构的压电纤维。其中送料速度为 2mm/min，三温区的加热温度依次为：140 $^{\circ}$ C、220 $^{\circ}$ C、120 $^{\circ}$ C，卷绕速度为 1800mm/min，压
15 电纤维直径约为 1mm。

将得到的压电纤维按照如下方法进行检测，具体测试方法如下：

（1）将制备好的压电纤维在 80 $^{\circ}$ C 的硅油浴中，在 5kV 电压下极化 24 小时；

（2）将压电纤维固定在长 10cm、宽 5cm、厚 1mm 的聚酰亚胺（PI）
20 基材上，制成压电发生器。将 PI 基板的一端固定，而另一端通过微定位工作台水平位移，从而弯曲压电发生器，产生电压和电流；

（3）当发电机的运动端偏移至 10mm 时，压电发生器产生弯曲，相应的开路电压增加到 9V，短路电流为 53nA；

（4）将压电发生器连续进行 3 天的弯曲释放测试评估其机械稳定性，
25 测得输出电压和电流的幅度在 25920 个弯曲释放周期中显示出很高的稳定性。

由上述实施例可知，本发明具有瑞士卷结构的压电纤维，大大增加了有效表面积并减小了层厚度，使得电压和电流大大提高，且随着卷绕层数的增加，压电效果明显增加。当压电层采用钙钛矿陶瓷（BTO 或 PZT）

纳米粒子或 CNT 浸渍的 PVDF 聚合物时，压电效果也有增加；同时本发明独特的结构使其能够从不同方向收集机械能，相对于现有只能从一个或有限的几个方向收集机械能，本发明能够获得更好的压电效果，从而可实现更复杂的功能，并实现了真正的多功能纤维，例如可用于可穿戴设备等。

- 5 上述实施例只为说明本发明的技术构思及特点，其目的在于让熟悉此项技术的人士能够了解本发明的内容并据以实施，并不能以此限制本发明的保护范围，凡根据本发明精神实质所作的等效变化或修饰，都应涵盖在本发明的保护范围之内。

权利要求书

1.一种压电纤维，其特征在于，所述压电纤维包括压电功能层和包覆在所述压电功能层上的绝缘层；其中，所述压电功能层包括呈螺旋盘绕结构的压电复合层，且自所述螺旋盘绕结构的中心向外侧依次排列有层数大于5层并相互贴合的压电复合层，所述压电复合层包括依次叠加设置的第一压电层、导电层和第二压电层；

所述第一压电层、所述第二压电层分别独立地由选自聚偏氟乙烯、聚偏氟乙烯三氟乙烯、钙钛矿陶瓷纳米粒子浸渍的聚偏氟乙烯和碳纳米管浸渍的聚偏氟乙烯中的一种或多种的组合制成；所述导电层的材料为选自碳载聚乙烯、碳浸渍低密度聚乙烯和石墨烯中的一种或多种的组合；所述绝缘层的材料为选自聚碳酸酯、聚二甲基硅氧烷和聚对苯二甲酸乙二醇酯中的一种或多种的组合；

所述第一压电层的厚度、所述导电层的厚度和所述第二压电层的厚度分别独立地为100-300 μm ，所述绝缘层的厚度为500-700 μm 。

2.一种压电纤维，其特征在于，所述压电纤维包括压电功能层和包覆在所述压电功能层上的绝缘层；其中，所述压电功能层包括呈螺旋盘绕结构的压电复合层，且自所述螺旋盘绕结构的中心向外侧依次排列有层数大于5层并相互贴合的压电复合层，所述压电复合层包括依次叠加设置的第一压电层、导电层和第二压电层。

3.根据权利要求1或2所述的压电纤维，其特征在于，所述压电复合层卷绕的层数为30-90层。

4.根据权利要求2所述的压电纤维，其特征在于，所述第一压电层的厚度、所述导电层的厚度和所述第二压电层的厚度分别独立地为100-300 μm 。

5.根据权利要求1或2或4所述的压电纤维，其特征在于，所述第一压电层的厚度、所述导电层的厚度和所述第二压电层的厚度相同。

6.根据权利要求2所述的压电纤维，其特征在于，所述第一压电层、所述第二压电层分别独立地由选自聚偏氟乙烯、聚偏氟乙烯三氟乙烯、钙

钛矿陶瓷纳米粒子浸渍的聚偏氟乙烯和碳纳米管浸渍的聚偏氟乙烯中的一种或多种的组合制成。

7.根据权利要求 6 所述的压电纤维，其特征在于，所述压电复合层为将所述第一压电层、所述导电层和所述第二压电层依次叠加在一起，然后在加热状态下使所述第一压电层和所述第二压电层分别发生软化并附着在所述导电层上而制成。

8.根据权利要求 7 所述的压电纤维，其特征在于，所述加热状态的加热温度为 85-105℃。

9.根据权利要求 2 所述的压电纤维，其特征在于，所述导电层的材料为选自碳载聚乙烯、碳浸渍低密度聚乙烯和石墨烯中的一种或多种的组合。

10.根据权利要求 2 所述的压电纤维，其特征在于，所述绝缘层的材料为选自聚碳酸酯、聚二甲基硅氧烷和聚对苯二甲酸乙二醇酯中的一种或多种的组合。

11.根据权利要求 2 所述的压电纤维，其特征在于，所述绝缘层的厚度为 500-700μm。

12.一种权利要求 1-11 中任一项所述的压电纤维的制备方法，其特征在于，所述制备方法包括如下步骤：

(1) 将所述第一压电层、所述导电层和所述第二压电层依次叠加在一起，然后在加热状态下使所述第一压电层和所述第二压电层分别发生软化并附着在所述导电层上，制成所述压电复合层；

(2) 以所述压电复合层的一端为卷绕轴并沿垂直于所述卷绕轴的方向卷绕制成所述压电功能层，所述压电复合层卷绕的层数大于 5 层，在所述压电功能层外包覆所述绝缘层，真空加热固结，制成预制棒；

(3) 将所述预制棒经过热拉伸，制成所述压电纤维。

13.根据权利要求 12 所述的压电纤维的制备方法，其特征在于，步骤(1)中，所述加热状态的加热温度为 85-105℃。

14.根据权利要求 12 所述的压电纤维的制备方法，其特征在于，步骤（2）中，控制所述真空加热固结的温度为 110-120℃，且所述预制棒的直径为 10-100mm。

15.根据权利要求 12 所述的压电纤维的制备方法，其特征在于，步骤
5 （3）中，所述热拉伸通过三温区加热拉伸炉进行，三温区的加热温度依次为：135-145℃、210-230℃、110-130℃。

16.一种权利要求 1-11 中任一项所述的压电纤维在传感器、驱动器中的应用。

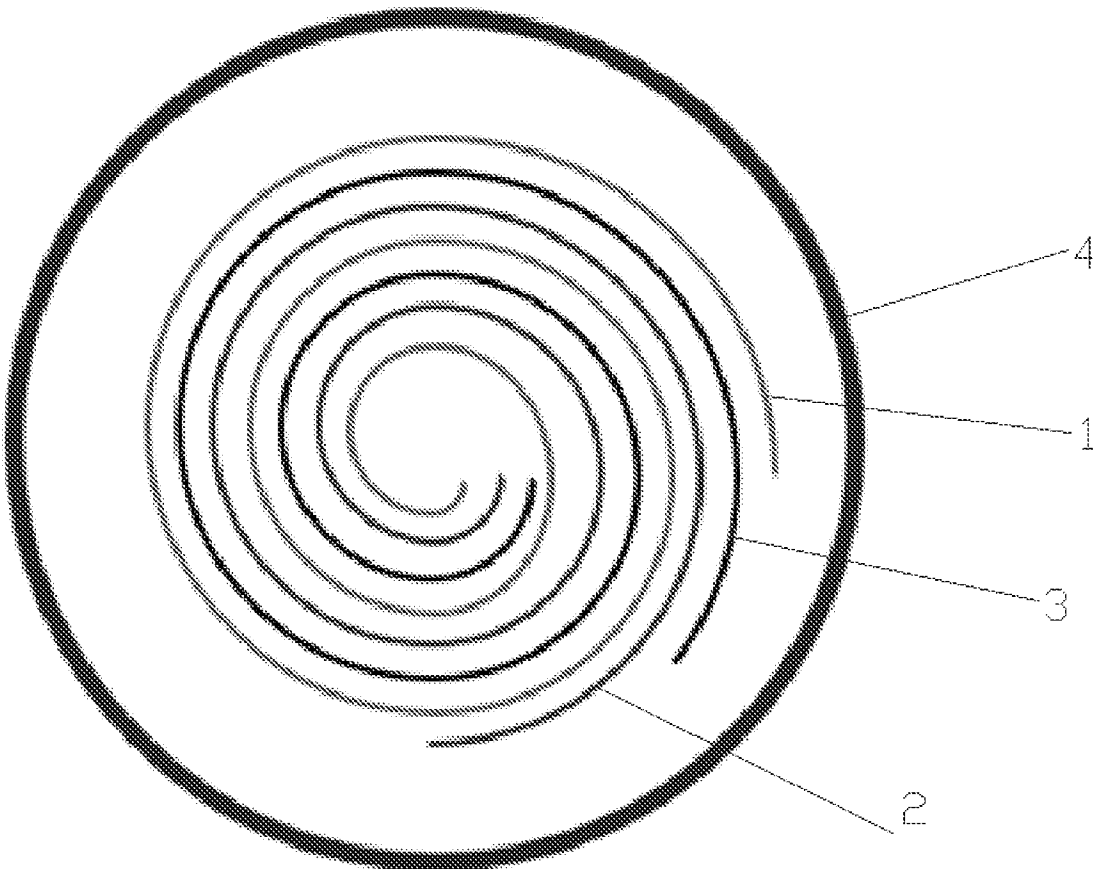


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/102412

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 41/083(2006.01)i; H01L 41/277(2013.01)i; H01L 41/33(2013.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

SIPOABS; DWPI; CNABS; CNTXT; CNKI: 压电, 压敏, 纤维, 线, 电缆, 螺旋, 盘绕, 卷曲, 卷筒, 卷线, 卷绕, PZT, piezoelectric, wire, thread, cable, string, rope, yarn, fiber, fibre, lead, wind, roll, wound, coil, helix, helical, spiral, wrap

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 6278222 B1 (MINOLTA CO., LTD.) 21 August 2001 (2001-08-21) description, column 3 line 53 to column 4 line 64, figures 1-3	1-6, 9-11, 16
Y	US 2017331027 A1 (INDUSTRY-UNIV COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIV) 16 November 2017 (2017-11-16) description, paragraphs [0044]-[0109], figures 1 and 2	1-6, 9-11, 16
A	CN 107000403 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 01 August 2017 (2017-08-01) entire document	1-16
A	CN 106683766 A (YANG, Song) 17 May 2017 (2017-05-17) entire document	1-16
PX	CN 112038480 A (NANTONG TEXTILE & SILK INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE et al.) 04 December 2020 (2020-12-04) claims 1-10, description paragraphs [0029]-[0040], figure 1	1-16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 September 2021

Date of mailing of the international search report

28 September 2021

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2021/102412

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	6278222	B1	21 August 2001	JP	2000174352	A	23 June 2000
US	2017331027	A1	16 November 2017	KR	101781680	B1	25 September 2017
				KR	20160066298	A	10 June 2016
				US	10756251	B2	25 August 2020
				WO	2016089048	A1	09 June 2016
CN	107000403	A	01 August 2017	KR	20170085086	A	21 July 2017
				JP	WO2016140110	A1	02 November 2017
				TW	201707970	A	01 March 2017
				WO	2016140110	A1	09 September 2016
				JP	6408124	B2	17 October 2018
CN	106683766	A	17 May 2017	CN	106683766	B	03 August 2018
				WO	2018133885	A1	26 July 2018
CN	112038480	A	04 December 2020	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/102412

A. 主题的分类

H01L 41/083(2006.01)i; H01L 41/277(2013.01)i; H01L 41/33(2013.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

H01L

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

SIPOABS;DWPI;CNABS;CNTXT;CNKI: 压电, 压敏, 纤维, 线, 电缆, 螺旋, 盘绕, 卷曲, 卷筒, 卷线, 卷绕, PZT, piezoelectric, wire, thread, cable, string, rope, yarn, fiber, fibre, lead, wind, roll, wound, coil, helix, helical, spiral, wrap

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	US 6278222 B1 (MINOLTA CO LTD) 2001年 8月 21日 (2001 - 08 - 21) 说明书第3栏第53行至第4栏第64行, 图1-3	1-6, 9-11, 16
Y	US 2017331027 A1 (INDUSTRY-UNIV COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIV) 2017年 11月 16日 (2017 - 11 - 16) 说明书第[0044]-[0109]段, 图1和2	1-6, 9-11, 16
A	CN 107000403 A (三井化学株式会社) 2017年 8月 1日 (2017 - 08 - 01) 全文	1-16
A	CN 106683766 A (杨松) 2017年 5月 17日 (2017 - 05 - 17) 全文	1-16
PX	CN 112038480 A (南通纺织丝绸产业技术研究院 等) 2020年 12月 4日 (2020 - 12 - 04) 权利要求1-10, 说明书第[0029]-[0040]段, 图1	1-16

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2021年 9月 10日

国际检索报告邮寄日期

2021年 9月 28日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)

中国 北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

张月

电话号码 62411671

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/102412

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
US	6278222	B1	2001年 8月 21日	JP	2000174352	A	2000年 6月 23日
US	2017331027	A1	2017年 11月 16日	KR	101781680	B1	2017年 9月 25日
				KR	20160066298	A	2016年 6月 10日
				US	10756251	B2	2020年 8月 25日
				WO	2016089048	A1	2016年 6月 9日
CN	107000403	A	2017年 8月 1日	KR	20170085086	A	2017年 7月 21日
				JP	W02016140110	A1	2017年 11月 2日
				TW	201707970	A	2017年 3月 1日
				WO	2016140110	A1	2016年 9月 9日
				JP	6408124	B2	2018年 10月 17日
CN	106683766	A	2017年 5月 17日	CN	106683766	B	2018年 8月 3日
				WO	2018133885	A1	2018年 7月 26日
CN	112038480	A	2020年 12月 4日	无			