



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110165935 A

(43)申请公布日 2019.08.23

(21)申请号 201910421641.7

H01L 41/277(2013.01)

(22)申请日 2019.05.21

H01L 41/45(2013.01)

B82Y 40/00(2011.01)

(71)申请人 武汉大学深圳研究院

地址 518057 广东省深圳市南山高新区粤兴二道6号武汉大学深圳产研楼A302室

(72)发明人 国世上 张玲玲

(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 艾小倩

(51)Int.Cl.

H02N 2/18(2006.01)

H01L 41/083(2006.01)

H01L 41/113(2006.01)

H01L 41/193(2006.01)

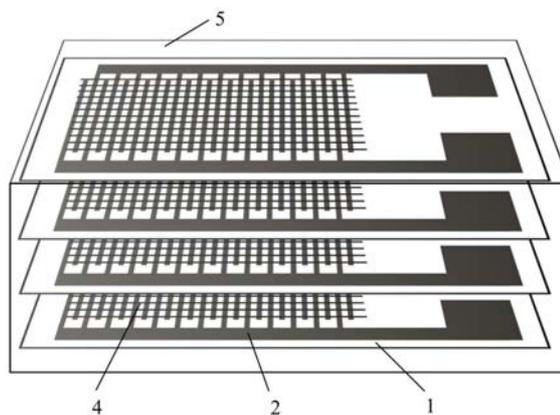
权利要求书2页 说明书4页 附图5页

(54)发明名称

多层可穿戴压电能量收集器及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种多层可穿戴压电能量收集器及其制备方法。该压电能量收集器主要包括多层镀有Au/Gr叉指电极的聚酰亚胺薄膜、多层P(VDF-TrFE)有序电纺丝薄膜,以及聚二甲基硅氧烷外壳。该器件的制备方法主要包括三点:利用lift-off工艺将Au/Gr叉指电极图案转移到聚酰亚胺的薄膜基底上;在镀有叉指电极的聚酰亚胺薄膜基底上直接电纺有序的P(VDF-TrFE)纳米纤维薄膜;将得到的若干个电纺了有序纤维膜的柔性基底取下,并用铜胶带将铜丝与叉指电极的引出电极连接好,然后将若干个单层器件叠加,并且层与层之间正负相连,最后用液态的聚二甲基硅氧烷PDMS封装。本发明制作简单,成本低廉,和单层器件相比,多层器件在相同频率和压力的作用下,单位面积上的输出性能更佳。



1. 一种多层可穿戴压电能量收集器,其特征在于:包括若干器件;所述器件包括聚酰亚胺薄膜(1)、Au/Gr叉指电极(2)、正负引出电极(3)、P(VDF-TrFE)有序电纺丝薄膜(4)、铜丝线和导电铜胶带;

所述Au/Gr叉指电极(2)镀在聚亚酰胺基底薄膜(1)上,其中Cr的厚度为50-100 Å,Au的厚度为300-500 Å;所述Au/Gr叉指电极(2)的对数为10-20对,叉指之间的间距为200-400 μm;所述Au/Gr叉指电极(2)的两端电极作为正负引出电极(3),其宽度为0.3-0.8cm;所述P(VDF-TrFE)有序电纺丝薄膜(4)纳米纤维的直径为50-500nm,纳米纤维呈平行排列且与水平方向的夹角为 $\leq 20^\circ$;所述铜丝线作为导线使用,并通过所述导电铜胶带固定在Au/Gr叉指电极(2)的正负引出电极(3)处;

所述若干器件中,每个器件以层的方式叠加,并且层与层之间通过正负引出电极(3)的铜丝线相连,以实现多层器件之间的串联以组装成多层器件;还包括用以封装若干器件的聚二甲基硅氧烷PDMS(5)。

2. 根据权利要求1所述的多层可穿戴压电能量收集器,其特征在于:所述聚酰亚胺薄膜(1)为已商业化的柔性电路用基底薄膜。

3. 一种制备如权利要求1或2所述的多层可穿戴压电能量收集器的方法,其特征在于:它包括以下步骤:

(1) 裁剪若干个聚酰亚胺薄膜;所述聚酰亚胺薄膜的长度范围为2cm~5cm,宽度范围为4cm~10cm;

(2) 利用lift-off工艺在步骤(1)所得的聚酰亚胺薄膜上蒸镀或者磁控溅射Au/Gr叉指电极,即采用软刻蚀法和热蒸镀或磁控溅射的技术将Au/Gr叉指电极图案转移到聚酰亚胺的薄膜基底上;

(3) 在步骤(2)所得的若干个柔性Au/Gr叉指电极基底上直接电纺P(VDF-TrFE)纳米纤维薄膜;

(4) 将步骤(3)得到的若干个电纺了纤维膜的聚酰亚胺基底取下,并用铜胶带将铜丝与叉指电极的引出电极连接好;

(5) 将步骤(4)得到的若干个单层器件以层的方式叠加,并且层与层之间正负引出线相连,从而实现多层器件之间的串联以组装成多层器件;最后用液态聚二甲基硅氧烷PDMS将所述多层器件封装起来;所述液态聚二甲基硅氧烷PDMS与其固化剂按质量比为5-20:1的比例混合。

4. 根据权利要求3所述的多层可穿戴压电能量收集器的制备方法,其特征在于:所述步骤(3)中,将若干个蒸镀了叉指电极的聚酰亚胺基底用铜胶带贴于金属转筒的外侧壁上,所述金属转筒的直径为20cm—30cm;配置质量分数为20%—25%的P(VDF-TrFE)溶液,注射器吸取P(VDF-TrFE)溶液后固定于注射泵,放置接收P(VDF-TrFE)有序电纺丝薄膜的金属转筒,注射器针头和金属转筒离注射器针头最近的母线的距离为10cm—15cm;注射器针头接电场正极,金属转筒接地,注射器针头和金属转筒间高压电场为12—13kV,P(VDF-TrFE)溶液以0.2mL/h—0.3mL/h的速度注射,金属转筒以1500r.p.m—2000r.p.m的速度旋转,即得到P(VDF-TrFE)有序电纺丝薄膜;所述P(VDF-TrFE)溶液中,溶剂为二氮二甲基甲酰胺和丙酮,二氮二甲基甲酰胺和丙酮的体积比为1:0—3:2。

5. 根据权利要求3所述的多层可穿戴压电能量收集器的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中,裁剪得到若干片聚酰亚胺薄膜的大小为 $5 \times 2.5\text{cm}^2$ 。

多层可穿戴压电能量收集器及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于可穿戴器件领域,具体是指一种多层可穿戴压电能量收集器及其制备方法。

背景技术

[0002] 近年来,随着移动互联网和智能终端的快速发展,柔性可穿戴电子设备呈现出巨大的市场前景。可穿戴设备逐渐向微型化、便携化以及柔性发展,但是这些可穿戴设备的供电元件—充电电池,需要频繁的充电甚至更换,传统电池在某种程度上限制了可穿戴设备的耐久性和柔性。如今新的柔性电池如有机太阳能电池、柔性锂离子电池、柔性摩擦电能量收集器以及柔性压电能量收集器等在可穿戴领域得到了广泛关注。其中,柔性可穿戴压电能量收集器主要可收集生物体的热能和机械能,并将其转化为电能来驱动可穿戴设备。

[0003] 目前高机电转换效率的压电能量收集器主要基于ZnO,PZT,KNN,BaTiO₃等材料,但是这些无机材料的加工成本太贵,并且受限于无机材料的脆性从而不能承受太大的形变,因此这种能量收集器在可穿戴领域里大大受限。而有机的压电材料以P(VDF-TrFE)代表,它们不仅具有良好的柔韧性、耐腐蚀性、生物兼容性,并且可塑性强。传统的P(VDF-TrFE)压电薄膜的制备过程不仅需要机械拉伸,在后期还需要在高电场下完成极化,制备过程相对复杂。利用静电纺丝技术制备的P(VDF-TrFE)纳米纤维不仅具有压电性,而且可编织在织物里,使其更适合用于柔性可穿戴能量收集器。但是目前基于P(VDF-TrFE)纳米纤维的柔性压电能量收集器的输出电能并不高,如何优化器件参数提升输出电能是亟待解决的问题。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的问题是提升柔性压电收集器的输出电能,提供了一种多层可穿戴压电能量收集器及其制备方法。

[0005] 为解决上述技术问题,本发明一方面提供的多层可穿戴压电能量收集器,其特征在于:包括若干器件;所述器件包括聚酰亚胺薄膜、Au/Gr叉指电极、正负引出电极、P(VDF-TrFE)有序电纺丝薄膜、铜丝线和导电铜胶带;

[0006] 所述Au/Gr叉指电极镀在聚亚酰胺基底薄膜上,其中Cr的厚度为50-100 Å,Au的厚度为300-500 Å;所述Au/Gr叉指电极的对数为10-20对,叉指之间的间距为200-400 μm;所述Au/Gr叉指电极的两端电极作为正负引出电极,其宽度为0.3-0.8cm;所述P(VDF-TrFE)有序电纺丝薄膜纳米纤维的直径为50-500nm,纳米纤维呈平行排列且与水平方向的夹角为≤20°;所述铜丝线作为导线使用,并通过所述导电铜胶带固定在Au/Gr叉指电极的正负引出电极处;

[0007] 所述若干器件中,每个器件以层的方式叠加,并且层与层之间通过正负引出电极(3)的铜丝线相连,以实现多层器件之间的串联以组装成多层器件;还包括用以封装若干器件的聚二甲基硅氧烷PDMS。

[0008] 作为优选方案,所述聚酰亚胺薄膜为已商业化的柔性电路用基底薄膜。

[0009] 本发明另一方面提供一种多层可穿戴压电能量收集器的制备方法,其特征在于:它包括以下步骤:

[0010] (1) 裁剪若干个聚酰亚胺薄膜;所述聚酰亚胺薄膜的长度范围为2cm~5cm,宽度范围为4cm~10cm;

[0011] (2) 利用lift-off工艺在步骤(1)所得的聚酰亚胺薄膜上蒸镀或者磁控溅射Au/Gr叉指电极,即采用软刻蚀法和热蒸镀或磁控溅射的技术将Au/Gr叉指电极图案转移到聚酰亚胺的薄膜基底上;

[0012] (3) 在步骤(2)所得的若干个柔性Au/Gr叉指电极基底上直接电纺P(VDF-TrFE)纳米纤维薄膜;

[0013] (4) 将步骤(3)得到的若干个电纺了纤维膜的聚酰亚胺基底取下,并用铜胶带将铜丝与叉指电极的引出电极连接好;

[0014] (5) 将步骤(4)得到的若干个单层器件以层的方式叠加,并且层与层之间正负引出线相连,从而实现多层器件之间的串联以组装成多层器件;最后用液态聚二甲基硅氧烷PDMS将所述多层器件封装起来;所述液态聚二甲基硅氧烷PDMS与其固化剂按质量比为5-20:1的比例混合。

[0015] 进一步地,所述步骤(3)中,将若干个蒸镀了叉指电极的聚酰亚胺基底用铜胶带贴于金属转筒的外侧壁上,所述金属转筒的直径为20cm—30cm;配置质量分数为20%—25%的P(VDF-TrFE)溶液,注射器吸取P(VDF-TrFE)溶液后固定于注射泵,放置接收P(VDF-TrFE)有序电纺丝薄膜的金属转筒,注射器针头和金属转筒离注射器针头最近的母线的距离为10cm—15cm;注射器针头接电场正极,金属转筒接地,注射器针头和金属转筒间高压电场为12—13kV,P(VDF-TrFE)溶液以0.2mL/h—0.3mL/h的速度注射,金属转筒以1500r.p.m—2000r.p.m的速度旋转,即得到P(VDF-TrFE)有序电纺丝薄膜;所述P(VDF-TrFE)溶液中,溶剂为二氮二甲基甲酰胺和丙酮,二氮二甲基甲酰胺和丙酮的体积比为1:0—3:2。

[0016] 更进一步地,所述步骤(1)中,裁剪得到若干片聚酰亚胺薄膜的大小为 $5 \times 2.5 \text{cm}^2$ 。

[0017] 综上所述,本发明具有如下优点和有益效果:

[0018] (1) 利用该方法制备的纳米纤维有序性好、尺寸均一,且制备过程简单,成本低廉,适用于工业化生产。

[0019] (2) 直接将纳米纤维电纺在叉指电极上,省去了转移电纺薄膜至电极上的步骤,从而得到的电纺薄膜更平整。

[0020] (3) 和单层器件相比,多层器件的电信号输出得到了成倍的提升,在相同频率和压力的作用下,使得能量收集器具有更好的压电转化效率。

附图说明

[0021] 图1是本发明镀有Au/Cr叉指电极的聚酰亚胺薄膜示意图;

[0022] 图2是本发明静电纺丝过程示意图;

[0023] 图3是本发明P(VDF-TrFE)有序电纺丝薄膜样品的微观结构形貌图;

[0024] 图4是本发明电纺之后的聚酰亚胺基底结构示意图;

[0025] 图5是本发明封装之后的单层可穿戴压电能量收集器的结构示意图;

[0026] 图6是本发明多层可穿戴能量收集器的结构示意图;

- [0027] 图7是本发明单层以及多层可穿戴压电能量收集器的电学性能测试对比图；
- [0028] 图8是本发明整流电路示意图；
- [0029] 图9是本发明多层可穿戴压电能量收集器驱动LED的实物图；
- [0030] 图10是本发明多层可穿戴压电能量收集器驱动LED点亮之后的实物图。
- [0031] 图中：聚酰亚胺薄膜1，Au/Cr叉指电极2，正负引出电极3，P (VDF-TrFE) 有序电纺丝薄膜4，聚二甲基硅氧烷PDMS 5。

具体实施方式

[0032] 以下结合实施例及附图对本发明做进一步详细的描述：

[0033] 附图所示的多层可穿戴压电能量收集器，包括若干器件；器件包括聚酰亚胺薄膜1、Au/Gr叉指电极2、正负引出电极3、P (VDF-TrFE) 有序电纺丝薄膜4、铜丝线和导电铜胶带；

[0034] Au/Gr叉指电极2镀在聚亚酰胺基底薄膜1上，其中Cr的厚度为50-100 Å，Au的厚度为300-500 Å；Au/Gr叉指电极2的对数为10-20对，叉指之间的间距为200-400μm；Au/Gr叉指电极2的两端电极作为正负引出电极3，其宽度为0.3-0.8cm；P (VDF-TrFE) 有序电纺丝薄膜4纳米纤维的直径为50-500nm，纳米纤维呈平行排列且与水平方向的夹角为 $\leq 20^\circ$ ；铜丝线作为导线使用，并通过导电铜胶带固定在Au/Gr叉指电极2的正负引出电极3处；

[0035] 若干器件中，每个器件以层的方式叠加，并且层与层之间通过正负引出电极3的铜丝线相连，以实现多层器件之间的串联以组装成多层器件；还包括用以封装若干器件的聚二甲基硅氧烷PDMS 5。聚酰亚胺薄膜1为已商业化的柔性电路用基底薄膜。

[0036] 本发明多层可穿戴压电能量收集器的制备方法具体步骤如下：

[0037] (1) 在柔性聚酰亚胺薄膜上制备Au/Cr叉指电极；该步骤进一步包括以下子步骤：

[0038] 1.1用剪刀裁剪合适大小的聚酰亚胺薄膜若干个；

[0039] 1.2采用利用lift-off工艺将电极图案转移到聚酰亚胺薄膜基底上。具体为：在洗净的基底上旋涂AZ50XT光刻胶，旋涂转速为500r.p.m.持续30s后1250r.p.m.持续10s，前烘温度和时间为75℃烘4min，105℃烘8min，把印有叉指电极的模板盖在基片上涂有光刻胶的一面，进行紫外曝光90s后，显影3min，将基片取出，并用去离子水冲洗干净，吹干即可得到光刻好的结构图案；

[0040] 1.3采用热蒸镀或者磁控溅射技术镀Au/Cr叉指电极。具体为：将光刻好的聚酰亚胺基底固定在托盘上，关闭腔室，抽真空，调整技术参数，先在光刻好的薄膜上镀一层Cr，厚度为50-100 Å，再镀一层Au，厚度为300-500 Å；

[0041] 1.4取下基片，放入丙酮溶液中浸泡10min，再反复用丙酮和乙醇交换清洗3次，即可得到镀有Au/Cr叉指电极的聚酰亚胺薄膜，如图1所示，其中1为柔性聚酰亚胺薄膜基底，2为Au/Cr叉指电极结构。

[0042] (2) 制备高度有序的柔性P (VDF-TrFE) 有序电纺丝薄膜；该步骤进一步包括以下子步骤：

[0043] 2.1配置质量分数为20%-25%的P (VDF-TrFE) 溶液。容器中加入0.2g-0.25g的P (VDF-TrFE) 白色粉末、600μL二氮二甲基甲酰胺、0-400μL丙酮，二氮二甲基甲酰胺和丙酮为溶剂，于50℃水浴中磁力搅拌2h，直至得到澄清透明的P (VDF-TrFE) 溶液。

[0044] 2.2采用静电纺丝技术,在叉指电极上直接电纺P(VDF-TrFE)有序纤维薄膜。将若干个蒸镀了叉指电极的聚酰亚胺基底用铜胶带贴于金属转筒的外侧壁上,金属转筒的直径为20cm—30cm。如图2所示,注射器针头和金属转筒离注射器针头最近母线的距离为10cm—15cm。注射器针头接电场正极,金属转筒接地,注射器针头和金属转筒间高压电场为12—13kV,电纺溶液注射速度为0.2mL/h—0.3mL/h,金属转筒转速为1500r.p.m—2000r.p.m。P(VDF-TrFE)溶液在高压电场的纺丝过程中,纺丝在高压电场中产生了自极化,从而不需要后期的极化过程。电纺丝薄膜的纳米纤维的直径在50—500纳米,纤维大致呈平行排列,与轴线的夹角在20°范围以内,微观形貌结构如图3所示。

[0045] (3) 制备单层可穿戴压电能量收集器。

[0046] 该步骤具体为:取下电纺后的聚酰亚胺薄膜基底,如图4所示,在叉指电极的正负引出电极处用铜胶带固定铜丝线,最后用聚二甲基硅氧烷PDMS封装,完成只有一层压电薄膜的单层压电能量收集器的制备,如图5所示。

[0047] (4) 制备多层可穿戴压电能量收集器。

[0048] 该步骤具体为:基于上述(3)中得到的若干个固定了铜丝线的器件之后,每个器件以层的方式叠加,并且层与层之间正负引出线相连,类似于多节电池的串联,最后用聚二甲基硅氧烷PDMS将器件封装起来,最终实现多层器件之间的串联组装,如图6所示。

[0049] (5) 可穿戴压电能量收集器的性能测试。

[0050] 利用一个周期性敲击装置敲打器件的表面,并用示波器测试其输出的压电信号。如图7所示,在相同的受力面积下,单层压电能量收集器的输出电压为4V左右,两层能量收集器的输出电压8V左右,三层能量收集器的输出电压10V左右,四层能量收集器的输出电压12V左右。由以上结果可知,多层压电能量收集器的电学输出性能更佳。将多层压电能量收集器接入到整流电路之后,示意图如图8所示,通过拍打器件即可驱动16个LED,如图9所示是LED的连接实物图,图10是点亮之后的实物图,呈绿色发光状态。

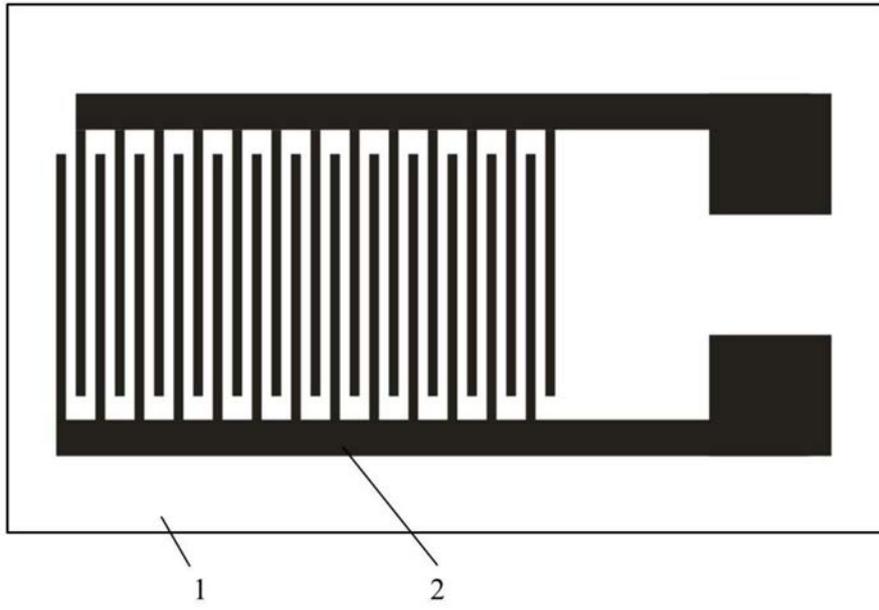


图1

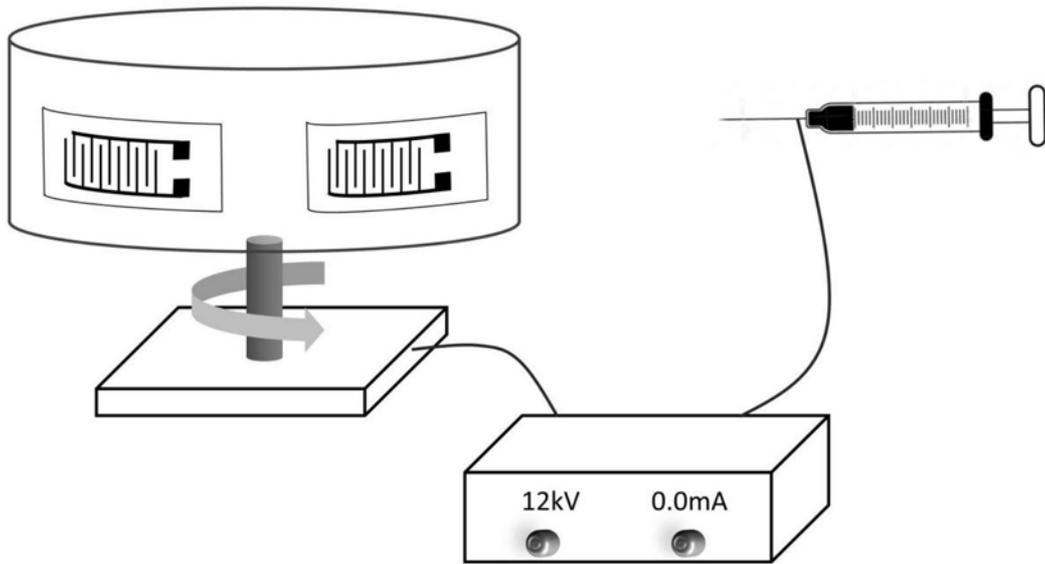


图2

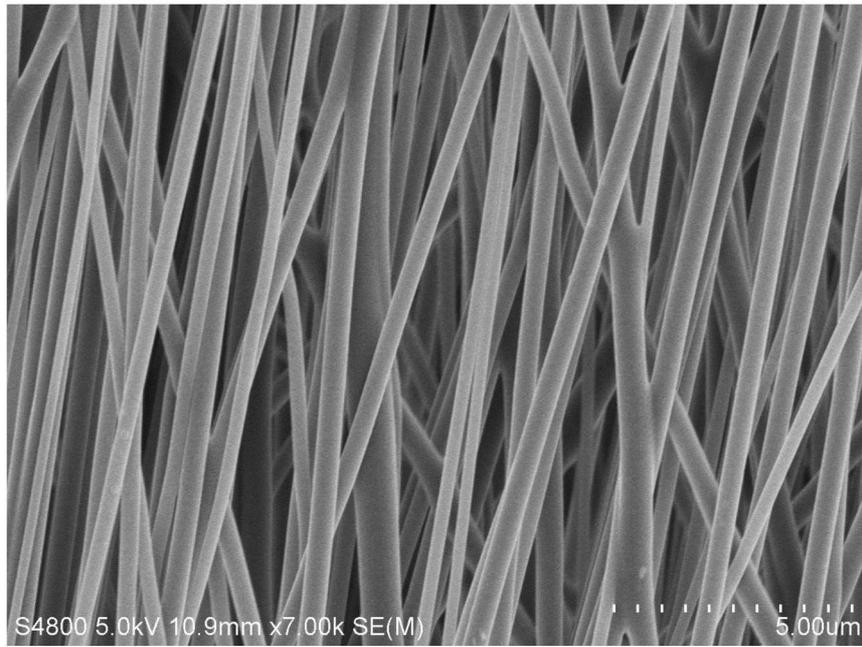


图3

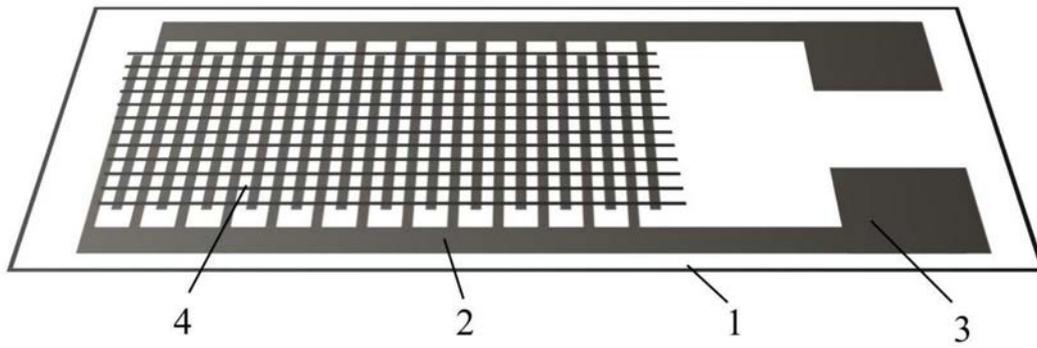


图4

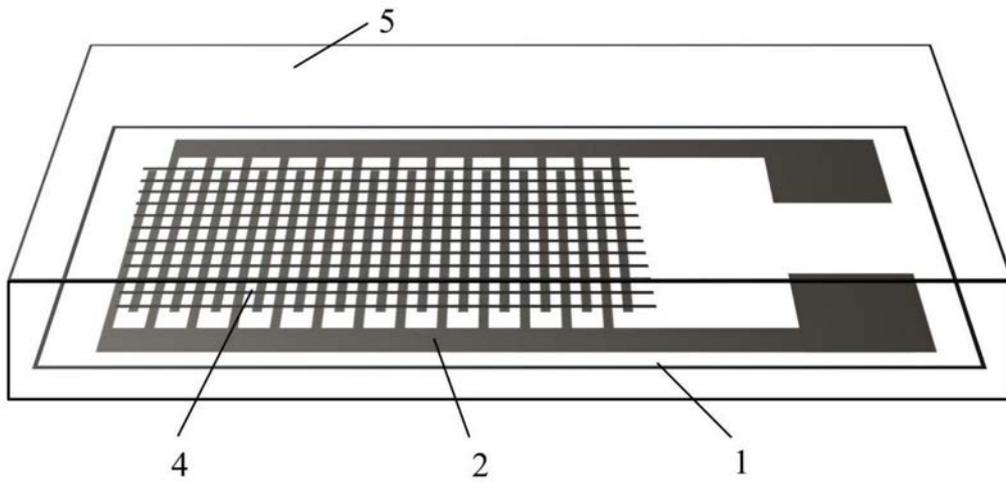


图5

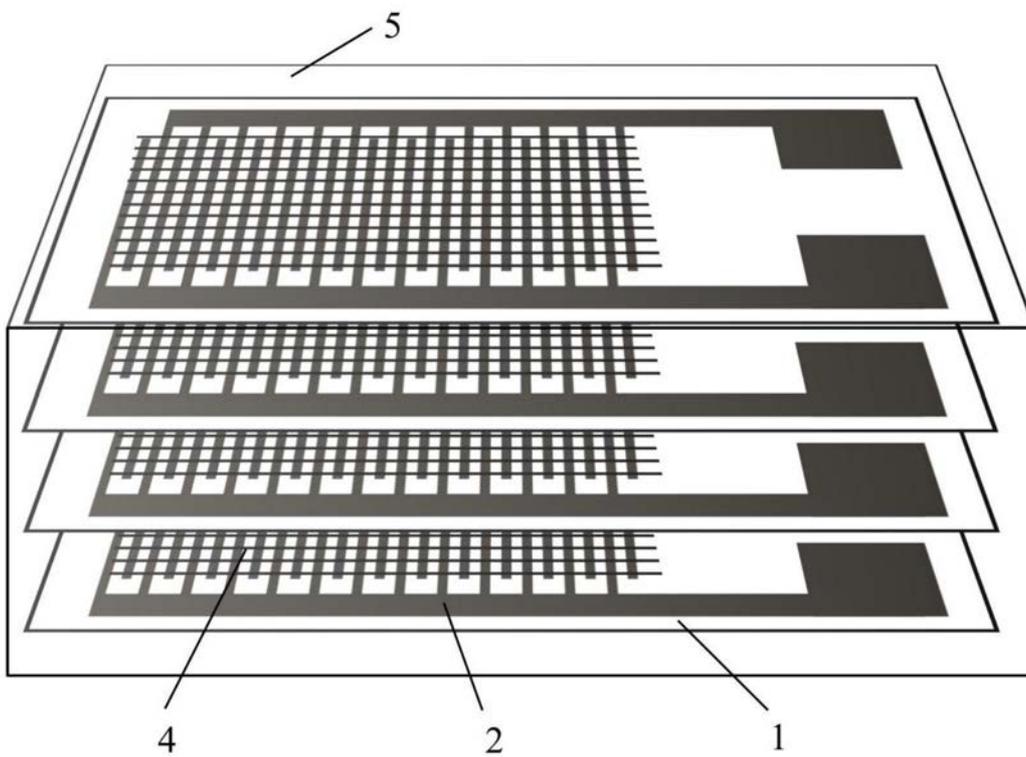


图6

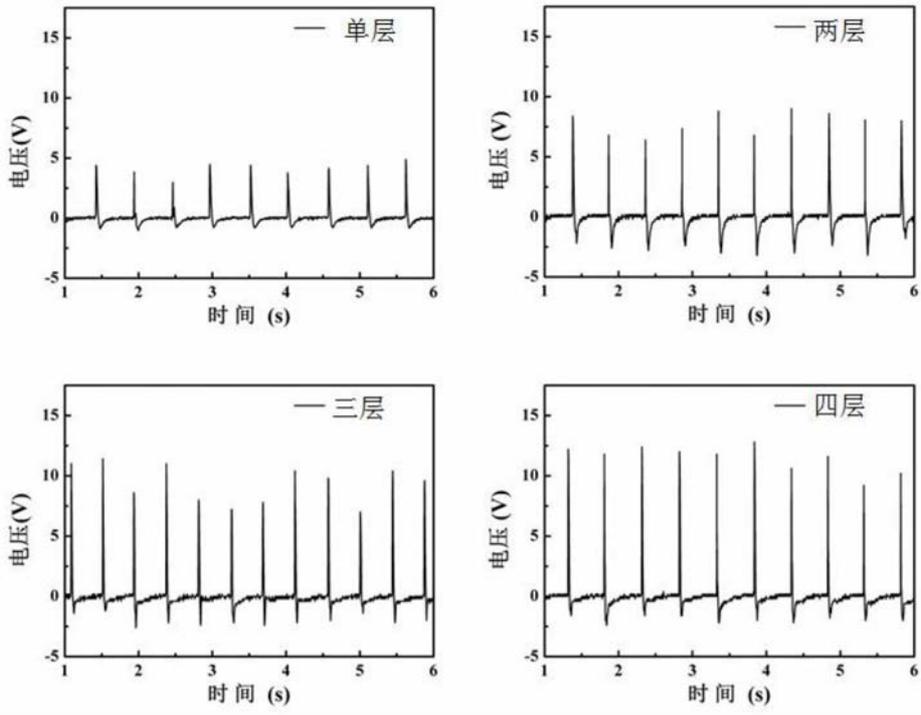


图7

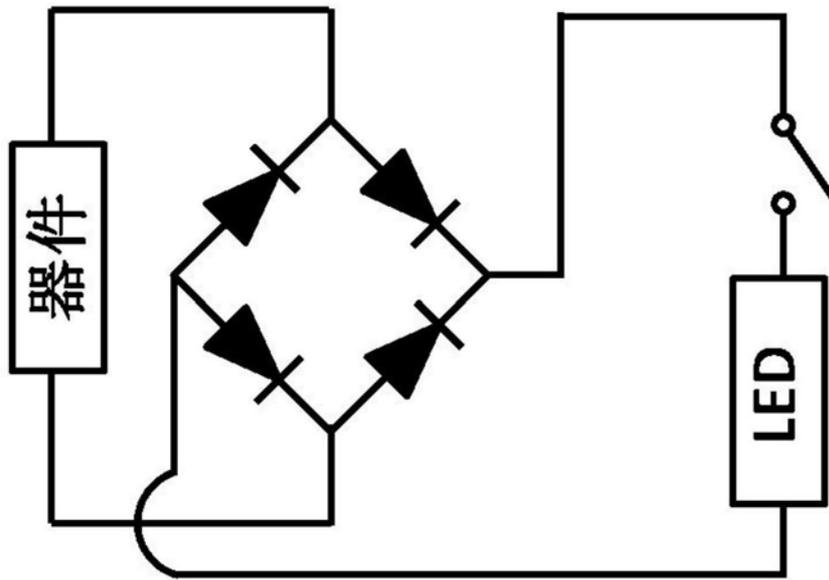


图8

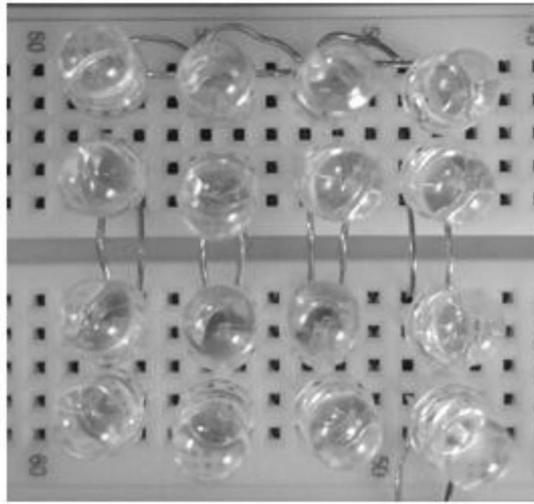


图9

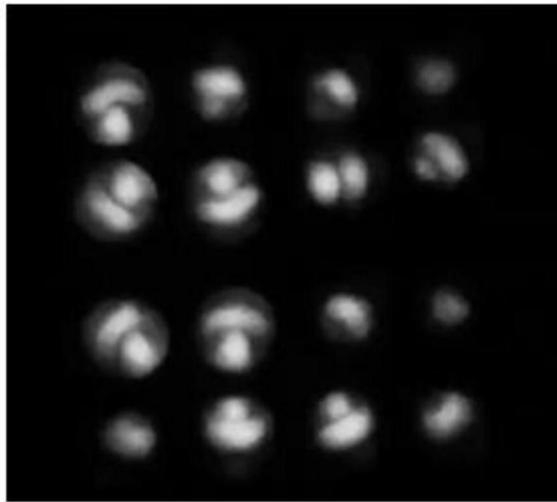


图10