



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201601369 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：104117614

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 06 月 01 日

(51)Int. Cl.: *H01M2/16 (2006.01)*

(30)優先權：2014/06/16 美國 61/998,017

2015/05/26 美國 14/721,002

(71)申請人：納米及先進材料研發院有限公司(香港地區) NANO AND ADVANCED MATERIALS INSTITUTE LIMITED (HK)

香港

(72)發明人：劉晨敏 LIU, CHENMIN (CN)；蔡力鋒 CAI, LIFENG (CN)；黃嘉勤 WONG, KA KAN (CN)；蔡丞恩 CHOI, SHING YAN (CN)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：3 共 15 頁

(54)名稱

撓性多孔膜

FLEXIBLE POROUS FILM

(57)摘要

本發明提供了一種用於製備撓性多孔膜的方法。膜的一個應用是用於製備撓性鋰離子電池。該方法包括：藉由靜電紡絲在撓性基板上沉積至少一個靜電紡絲層。靜電紡絲中使用的溶液包括分散在溶劑中的聚二氟亞乙烯(PVDF)和聚(二氟亞乙烯-六氟丙烯)(PVdF-HFP)共聚物，以使該溶液具有在 300cP 至 1500cP 之間的聚合物黏度。靜電紡絲製程參數的較佳設置包括在 20kV 至 50kV 之間的電壓、在 3ml/h 至 12ml/h 之間的饋送率及在 100mm 至 150mm 之間的旋轉高度。較佳地，PVDF 和 PVdF-HFP 具有在 1:1 和 5:1 之間的重量比。溶劑可包括重量比在 1:2 和 8:2 之間的二甲基甲醯胺(DMF)和丙酮。共聚物的重量較佳為共聚物和溶劑總重量的 5%至 25%。

This invention provides a method for fabricating a flexible porous film. One application of the film is for fabricating a flexible lithium-ion battery. The method comprises depositing at least one electrospun layer on a flexible substrate sheet by electrospinning. The solution used in electrospinning comprises polyvinylidene fluoride (PVDF) and poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) (PVdF-HFP) copolymer dispersed in a solvent such that the solution has a polymer viscosity between 300cP to 1500cP. A preferred setting of electrospinning process parameters includes a voltage between 20kV and 50kV, a feed rate between 3ml/h and 12ml/h, and a spinning height between 100mm and 150mm. Preferably, PVDF and PVdF-HFP has a weight ratio between 1:1 and 5:1. The solvent may comprise dimethylformamide (DMF) and acetone in a weight ratio between 1:2 and 8:2. The weight of the copolymer is preferable to be 5% to 25% of a total weight of the copolymer and the solvent.

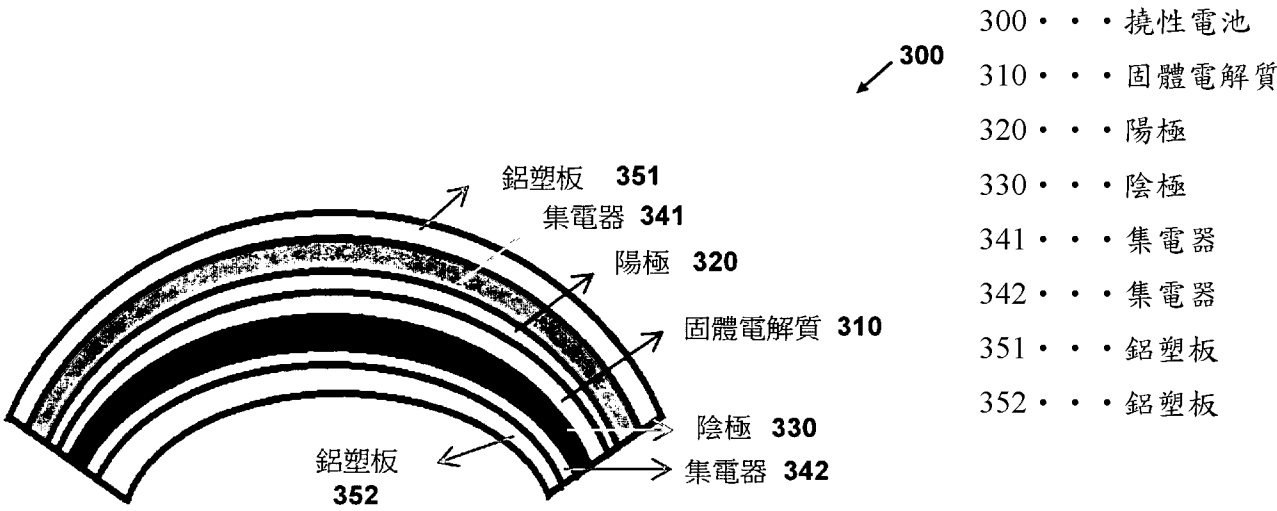


圖3

發明摘要

※ 申請案號：104117614

※ 申請日：104.6.1

※IPC 分類：H01M7/6 (2013.01)

【發明名稱】(中文/英文)

撓性多孔膜

Flexible Porous Film

【中文】

本發明提供了一種用於製備撓性多孔膜的方法。膜的一個應用是用於製備撓性鋰離子電池。該方法包括：藉由靜電紡絲在撓性基板上沉積至少一個靜電紡絲層。靜電紡絲中使用的溶液包括分散在溶劑中的聚二氟亞乙烯 (PVDF) 和聚(二氟亞乙烯-六氟丙烯) (PVdF-HFP) 共聚物，以使該溶液具有在 300cP 至 1500cP 之間的聚合物黏度。靜電紡絲製程參數的較佳設置包括在 20kV 至 50kV 之間的電壓、在 3ml/h 至 12ml/h 之間的饋送率及在 100mm 至 150mm 之間的旋轉高度。較佳地，PVDF 和 PVdF-HFP 具有在 1:1 和 5:1 之間的重量比。溶劑可包括重量比在 1:2 和 8:2 之間的二甲基甲醯胺 (DMF) 和丙酮。共聚物的重量較佳為共聚物和溶劑總重量的 5% 至 25%。

【英文】

This invention provides a method for fabricating a flexible porous film. One application of the film is for fabricating a flexible lithium-ion battery. The method comprises depositing at least one electrospun layer on a flexible substrate sheet by electrospinning. The solution used in electrospinning comprises polyvinylidene fluoride (PVDF) and poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) (PVdF-HFP)

copolymer dispersed in a solvent such that the solution has a polymer viscosity between 300cP to 1500cP. A preferred setting of electrospinning process parameters includes a voltage between 20kV and 50kV, a feed rate between 3ml/h and 12ml/h, and a spinning height between 100mm and 150mm. Preferably, PVDF and PVdF-HFP has a weight ratio between 1:1 and 5:1. The solvent may comprise dimethylformamide (DMF) and acetone in a weight ratio between 1:2 and 8:2. The weight of the copolymer is preferable to be 5% to 25% of a total weight of the copolymer and the solvent.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 3 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

300 撓性電池

310 固體電解質

320 陽極

330 陰極

341 集電器

342 集電器

351 鋁塑板

352 鋁塑板

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

撓性多孔膜

Flexible Porous Film

相關申請的交叉參考

【0001】 本申請要求 2014 年 6 月 16 日提交的 U.S 臨時申請 No.61/998,017 和 2015 年 5 月 26 日提交的美國非臨時申請 No. 14/721,002 的優先權，兩個申請的內容藉由援引整體併入本文。

【發明領域】

【0002】 本發明涉及一種使用靜電紡絲技術製備的撓性多孔膜。撓性多孔膜的一個應用是用於製備撓性鋰離子電池。

【背景】

【0003】 如本文中使用的，“撓性”物體（諸如撓性電池、撓性薄膜或撓性膜）是具有可調整形狀的固態非剛性物體。如此，該撓性物體是可彎曲且可壓擠的。

【0004】 薄膜撓性鋰離子（Li-離子）電池有利地用於需要小電源的各種應用。根據使用者的需要，可以以不同的形狀和尺寸製造撓性電池。藉由調整電池的形狀來適配裝置中的可用空間，電池在佔用裝置中無用空間和只增加微不足道的重量的同時，還能提供需用功率。在製備撓性電池期間，最有挑戰性的部分是準備用在電池中的電解質。由於電解質通常是液體形式，所以需要使用用電解質浸透的多孔膜，以在膜中保留電解質。該膜通常被稱為電池的分離器。當彎曲或重塑電池時，電解質有從膜中洩

漏引起電池的電壓變化的風險，因此會影響電池的可靠性。希望具有即使當彎曲或重塑該膜時也能高度可靠地將電介質保留在其中的多孔膜。

【0005】 在 2010 年，*ACS Nano*，第 4 卷第 10 期，5843-5848 頁，L. Hu、H. Wu、F. La Mantia、Y. Yang 和 Y. Cui 的 “Thin, flexible secondary Li-ion paper batteries” 的公開中（藉由援引將其整體併入本文），使用紙作為撓性鋰離子電池的分離器。雖然獲得了撓韌性，但不能調整紙的多孔性，以致電池的充電率/傳導率不可調。此外，在通常存在於電解質中的溶劑存在的情況下，紙是不穩定的。在長時間沉浸在溶劑中之後，紙分離器會變軟並破碎，使得其中的液體電解質漏出並引起短路。

【0006】 在 2012 年 6 月 28 日，*Scientific reports*，第 2 卷第 481 期，N. Singh 等人的 “Paintable battery” 的公開中（藉由援引將其整體併入本文），使用聚合物塗料作為電池的分離器。雖然當電池彎曲時，似乎不具有洩漏問題，但是聚合物塗料的孔隙率和傳導性會降低，導致低的充電率，以致與常規鋰離子電池相比，所需的充電時間增多。

【0007】 本領域需要有撓性的、具有高孔隙率的且即使當重塑該膜時在不洩露的情況下也能保留其中液體的多孔膜。這種膜的一個有利應用是製備撓性鋰離子電池。通常，如果重塑這種膜，這種膜可用於需要在不洩露的情況下保持其中液體的其它應用。

【發明概述】

【0008】 本發明提供一種用於製備撓性多孔膜的方法。該方法包括用靜電紡絲製程在撓性基板的第一表面上沉積第一靜電紡絲層。具體地，靜電紡絲製程包括在多個製程參數下，將纖維從基本同質的溶液靜電紡絲到

基板上。該溶液包括分散在溶劑中的聚二氟亞乙烯 (polyvinylidene fluoride ; PVDF) 和 聚 (二 氟 亞 乙 烯 - 六 氟 丙 烯) (poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) ; PVdF-HFP) 共聚物，使得該溶液具有在 300cP 至 1500cP 之間的聚合物黏度。多個製程參數包括：在 20kV 至 50kV 之間的電壓、在 3ml/h 至 12ml/h 之間的饋送率以及在 100mm 至 150mm 之間的旋轉高度。

【0009】 較佳地，共聚物中使用的 PVDF 和 PVdF-HFP 具有在 1:1 和 5:1 之間的重量比。

【0010】 還較佳地，該溶劑包括二甲基甲醯胺 (DMF) 和丙酮。另外，溶液中使用的 DMF 和丙酮可具有在 1:2 和 8:2 之間的重量比。

【0011】 一個較佳設置是共聚物的重量是共聚物和溶劑總重量的 5% 至 25%。

【0012】 多個製程參數可進一步包括在 20% 至 50% 之間的環境濕度。

【0013】 較佳地，基板由聚丙烯 (PP) 或聚乙烯 (PE) 組成，或者為三層 PP/PE/PP 電解分離膜。

【0014】 撓性電池藉由包括固體電解質來實現，該固體電解質包括用公開的方法形成的撓性多孔膜。該膜進一步用液體電解質浸透。

【0015】 本發明的其它方面如由下文中的實施例所示例那樣公開。

【圖式簡單說明】

【0016】 圖 1 描述了根據本發明的一個實施例實現的撓性多孔膜的結構，其中該膜包括被每個均由靜電紡絲製程形成的兩個多孔層夾住的基板。

【0017】 圖 2 描述了實現本發明所公開的靜電紡絲製程的典型機構。

【0018】 圖 3 描述了可用公開的膜實現的撓性電池的實例。

【詳細說明】

【0019】 如說明書和附屬權利要求中使用的，在第一值和第二值“之間”的參數意指，該參數具有在第一值至第二值範圍中的包含第一值和第二值的值。這意味著該參數可以具有等於第一值或第二值的值。

【0020】 在本發明的開發期間，發明人首先著重研究了製造撓性鋰離子電池的具體應用，並使用特定的靜電紡絲技術在商用分離器的每一側上製備成直線的納米纖維膜以製造夾層結構或獨立的納米纖維墊。發明人發現，納米纖維層具有非常好的電解質吸收率，其能接受本身重量 10 倍的液體電解質，同時在電池操作期間，商用分離器能充當非常好的機械支撐以避免任何損壞和變形。該膜還具有高孔隙率。膜的高孔隙率和電極結構的適當選擇使用聚合物凝膠能緩解固體電解質的緩慢的品質運輸問題。此外，多孔網狀物的高吸收能力消除了對電解質的剛性容器的需要。開發的固體電解質和電極材料的適當選擇一起有利地用於提高撓性鋰離子電池的安全性、撓韌性、離子傳導率和能量密度。

【0021】 本發明的一方面是製備撓性多孔膜的方法。在闡述的本文公開的撓性多孔膜的細節中，我們著重研究用所公開的膜製備撓性鋰離子電池的應用。然而，本文公開的多孔膜不只限制於該應用。該公開膜還適用於其它應用。

【0022】 在詳述該公開的方法之前，在圖 1 中描繪了用該方法形成的膜 100 的結構。膜 100 包括基板 110，該基板 110 具有沉積在之上以形成夾

層結構的兩個多孔層 120、130。當該膜 100 用於在撓性鋰離子電池中形成固體電解質時，在用液體電解質浸透之後，需要該夾層結構。然而，其它潛在的應用可能需要或較佳兩個表面中的僅一個表面沉積有多孔層。當不同地處理或完成另一個表面時，一些其它的潛在應用還需要只有一個表面具有多孔層。通常，膜 100 包括基板和在基板 110 上的至少一個多孔層（120 或 130）。每個多孔層都藉由靜電紡絲來形成。在不失一般性的情況下，多孔層 120 和 130 分別被稱為第一靜電紡絲層 120 和第二靜電紡絲層 130。

【0023】 示例地，該方法包括用靜電紡絲製程在基板 110 的第一表面 111 上沉積第一靜電紡絲層 120。具體地，基板 110 是撓性的。可選地，該方法進一步包括用靜電紡絲製程在基板 110 的第二表面 112 上沉積第二靜電紡絲層 130。注意，第二表面 112 和第一表面 111 相對。

【0024】 為了使膜 100 具有高的孔隙率和撓性的特性以及即使彎曲或重塑膜 100 也能將液體保留在其中的能力，在靜電紡絲製程中使用的參數是很重要的。雖然本發明不意圖被任何理論限制，但是發明人認為，如果與用常用的靜電紡絲技術來實現相比，形成靜電紡絲層（120 或 130）的納米纖維封裝更緊密，則存在液體分子更牢固地保留在由納米纖維形成的網狀物內的機會。該較高的液體保留能力有利地用於抵制由彎曲或重塑靜電紡絲層引入的外力，防止了靜電紡絲層中的液體洩漏。鑒於該原因，發明人進行了實驗，並確定了較佳的一組溶液成分和在靜電紡絲製程中使用的製程參數。

【0025】 圖 2 描述了實現靜電紡絲製程的典型機構。靜電紡絲製程包括在多個製程參數下，將纖維 220 從基本同質的溶液 210 靜電紡絲到基板

230 上。溶液 210 包含在注射器 215 中，並經由噴絲頭 217 以饋送率 251 噴出，噴絲頭 217 旋轉，以使纖維 220 螺旋地落在基板 230 上以在其上形成靜電紡絲層。高壓電源 218 用於在噴絲頭 217 和基板 230 之間提供電壓 252。示例性的較佳的一組溶液成分和製程參數給出如下。溶液 210 包括分散在溶劑中的聚二氟亞乙烯 (PVDF) 和聚 (二氟亞乙烯-六氟丙烯) (PVdF-HFP) 共聚物，以使該溶液具有在 300cP 至 1500cP 之間的聚合物黏度。多個製程參數包括電壓 252、饋送率 251 和旋轉高度 253，其中電壓 252 在 20kV 至 50kV 之間，饋送率 251 在 3ml/h 至 12ml/h 之間，旋轉高度 253 在 100mm 至 150mm 之間。

【0026】 在一個較佳設置中，共聚物中使用的 PVDF 和 PVdF-HFP 具有在 1：1 和 5：1 之間的重量比。

【0027】 實際上且較佳地，用於分散共聚物的溶劑包括二甲基甲醯胺 (DMF) 和丙酮。較佳設置是溶液中使用的 DMF 和丙酮具有在 1:2 和 8:2 之間的重量比。

【0028】 在另一個較佳設置中，共聚物具有占共聚物和溶劑的總重量的 5%至 25%的重量。

【0029】 多個製程參數可進一步包括環境濕度。該環境濕度具有 20%至 50%的較佳範圍。

【0030】 在靜電紡絲製程期間，還需要控制噴絲頭 217 的噴絲速度和旋轉速度。噴絲速度和旋轉速度的典型值分別為 20 毫米/秒和每分鐘 2000 轉。

【0031】 實際上，希望從商業上可獲得的列表選擇基板 230。具體地，

尤其是對於製造撓性鋰離子電池的應用，基板較佳由聚丙烯（PP）或聚乙烯（PE）組成，或者為三層 PP/PE/PP 電解分離膜。

【0032】 圖 3 描述了可由用該公開方法製造的膜實現的撓性電池的實例。撓性電池 300 包括固體電解質 310。該固體電解質 310 包括用上述公開的方法的任何一個實施例形成的撓性多孔膜。此外，該膜用液體電解質浸透。對於是鋰離子電池的撓性電池 300，液體電解質可以從 LiPF_6 、 LiClO_4 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{AN}$ 、 H_2O 、 H_2SO_4 、 NaOH 、 NaCl 或其組合中選擇。

【0033】 基於如上述公開的固體電解質 310，本領域的普通技術人員能夠使用現有的電池設計來實現撓性電池。例如，藉由上述的 L. Hu、H. Wu、F. La Mantia、Y. Yang 和 Y. Cui 的公開得到一種撓性電池結構。在撓性電池 300 中，固體電解質 310 夾在陽極 320 和陰極 330 之間。佈置第一集電器 341 和第二集電器 342 以分別接觸陽極 320 和陰極 330 接觸。分別用第一鋁塑板 351 和第二鋁塑板 352 進一步封裝第一集電器 341 和第二集電器 342。

【0034】 在不偏離本發明的精神或基本特徵的情況下，可以以其它具體形式具體化本發明。因此，本實施例在所有方面都被認為是示例性的而不是限制性的。本發明的範圍用附加的權利要求，而不是前面的描述來表明，因此，在權利要求的等效意義和範圍內進行的所有改變都意指被包含在內。

【0035】

申請專利範圍

1．一種用於製備撓性多孔膜的方法，其包括：

藉由靜電紡絲製程在撓性基板的第一表面上沉積第一靜電紡絲層；

其中：

該靜電紡絲製程包括在多個製程參數下，將纖維從基本同質的溶液靜電紡絲到基板上；

該溶液包括分散在溶劑中的聚二氟亞乙烯（polyvinylidene fluoride；PVDF）和聚（二氟亞乙烯-六氟丙烯）（poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)；PVdF-HFP）共聚物，以使該溶液具有在 300cP 至 1500cP 之間的聚合物黏度；和

該多個製程參數包括：

在 20kV 至 50kV 之間的電壓；

在 3ml/h 至 12ml/h 之間的饋送率；及

在 100mm 至 150mm 之間的旋轉高度。

2．根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該共聚物中使用的 PVDF 和 PVdF-HFP 具有在 1:1 和 5:1 之間的重量的比。

3．根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該溶劑包括二甲基甲醯胺（DMF）和丙酮。

4．根據申請專利範圍第 3 項之方法，其中該溶液中使用的 DMF 和丙酮具有在 1:2 和 8:2 之間的重量的比。

5．根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該共聚物的重量是共聚物和溶劑的總重量的 5%至 25%。

6·根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該多個製程參數進一步包括：
在 20%至 50%之間的環境濕度。

7·根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中基板由聚丙烯（PP）或聚乙烯（PE）組成，或者為三層 PP/PE/PP 電解分離膜。

8·根據申請專利範圍第 1 項之方法，其進一步包括：

藉由靜電紡絲製程在基板的第二表面上沉積第二靜電紡絲層，該第二表面與該第一表面相對。

9·一種藉由前述申請專利範圍中任一項的方法形成的撓性多孔膜。

10·一種撓性電池，其包括：

包括申請專利範圍第 9 項之撓性多孔膜的固體電解質，其中該撓性多孔膜進一步用液體電解質浸透。

11·根據申請專利範圍第 10 項之撓性電池，其中該液體電解質為 LiPF_6 、 LiClO_4 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{AN}$ 、 H_2O 、 H_2SO_4 、 NaOH 、 NaCl 或其組合。

12·根據申請專利範圍第 10 項之撓性電池，其進一步包括：

耦合到固體電解質的一個表面的陽極；及

耦合到固體電解質的另一個表面的陰極，該另一個表面與該一個表面相對。

13·根據申請專利範圍第 12 項之撓性電池，其進一步包括：

耦合到陽極的第一集電器；及

耦合到陰極的第二集電器。

圖式

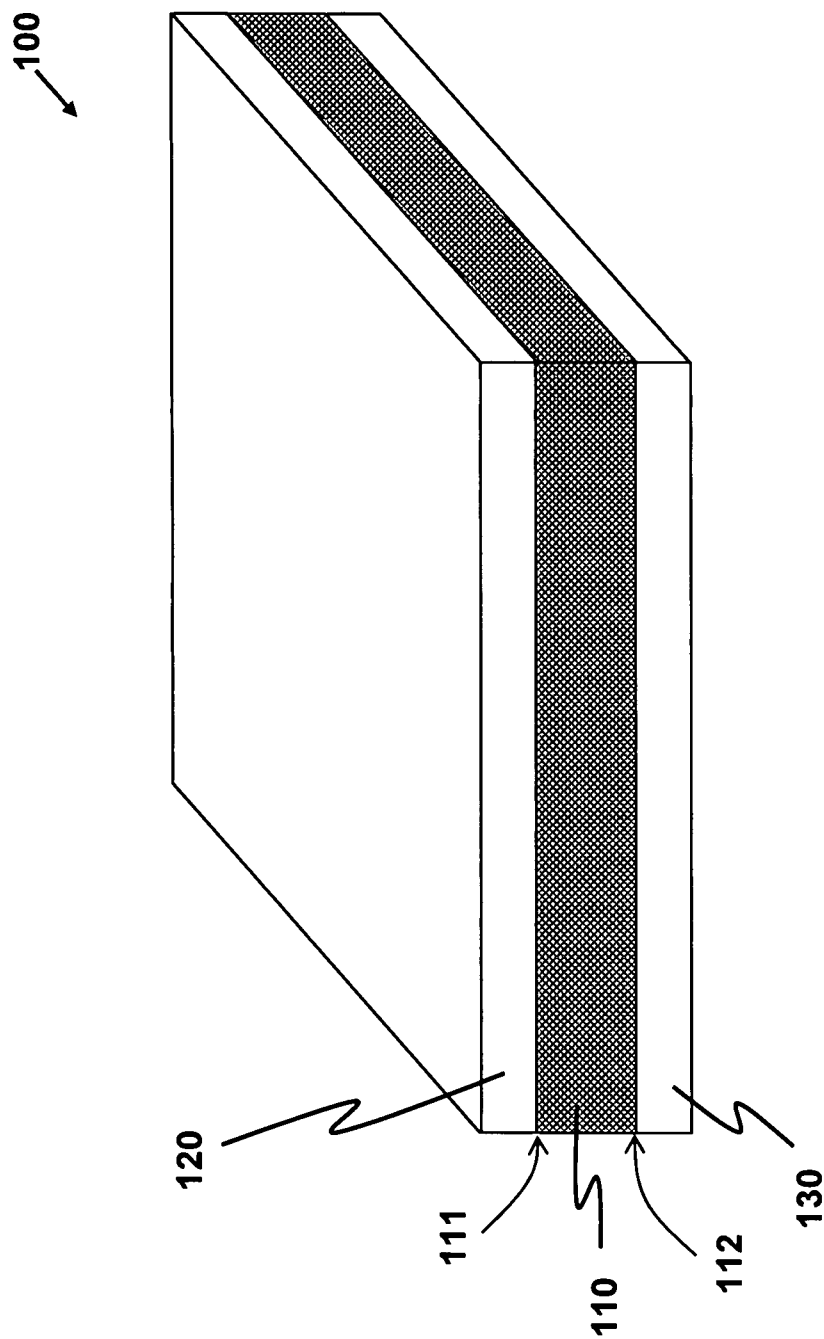


圖1

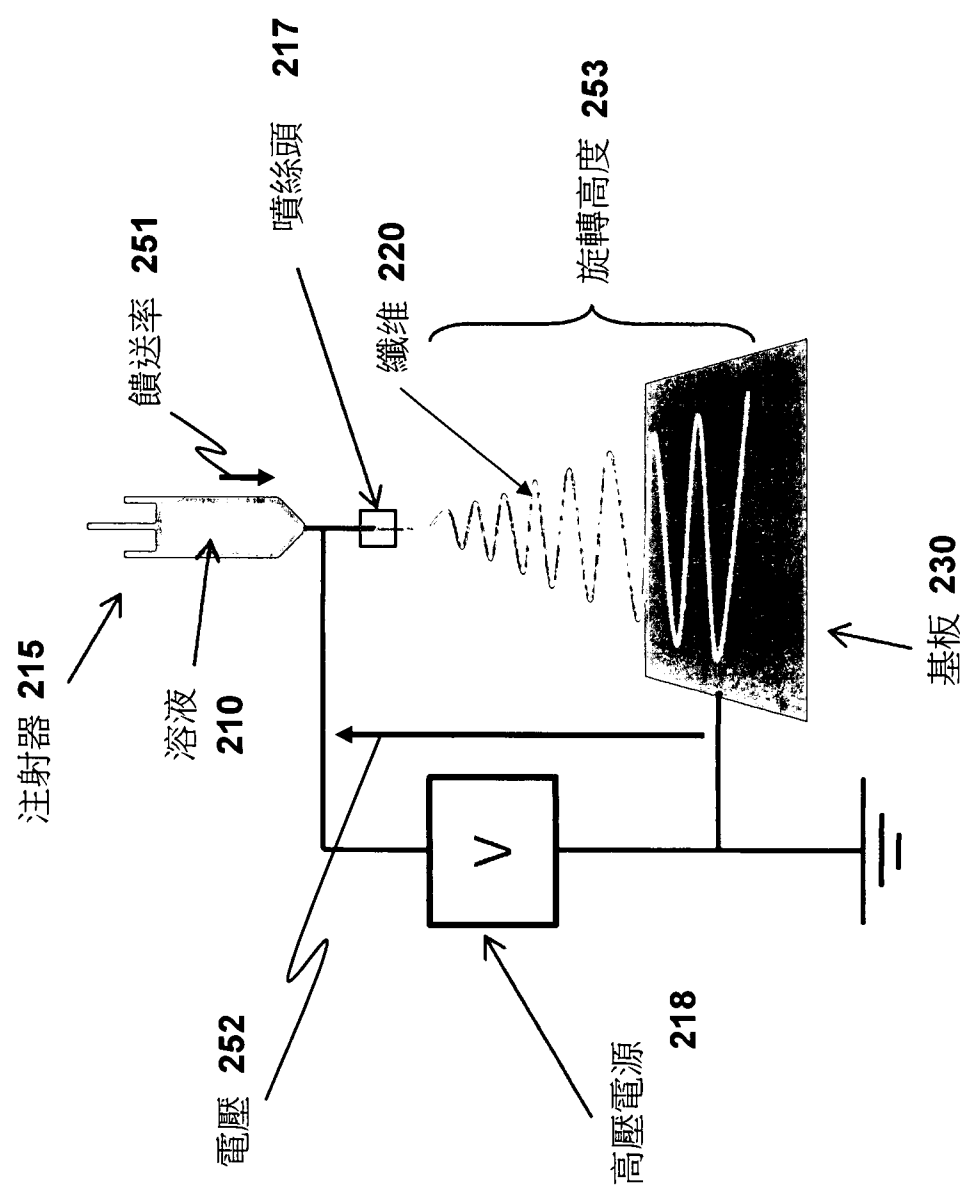


圖2

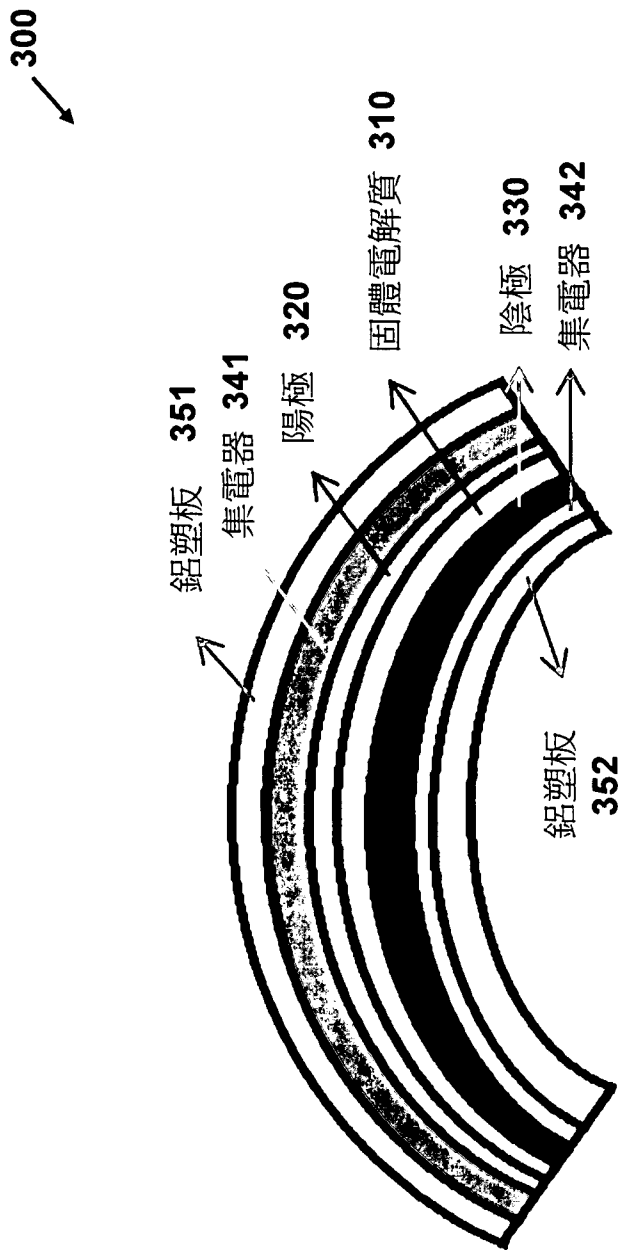


圖3

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

撓性多孔膜

Flexible Porous Film

相關申請的交叉參考

【0001】 本申請要求 2014 年 6 月 16 日提交的 U.S 臨時申請 No.61/998,017 和 2015 年 5 月 26 日提交的美國非臨時申請 No. 14/721,002 的優先權，兩個申請的內容藉由援引整體併入本文。

【技術領域】

【0002】 本發明涉及一種使用靜電紡絲技術製備的撓性多孔膜。撓性多孔膜的一個應用是用於製備撓性鋰離子電池。

【先前技術】

【0003】 如本文中使用的，“撓性”物體（諸如撓性電池、撓性薄膜或撓性膜）是具有可調整形狀的固態非剛性物體。如此，該撓性物體是可彎曲且可壓擠的。

【0004】 薄膜撓性鋰離子（Li-離子）電池有利地用於需要小電源的各種應用。根據使用者的需要，可以以不同的形狀和尺寸製造撓性電池。藉由調整電池的形狀來適配裝置中的可用空間，電池在佔用裝置中無用空間和只增加微不足道的重量的同時，還能提供需用功率。在製備撓性電池期間，最有挑戰性的部分是準備用在電池中的電解質。由於電解質通常是液體形式，所以需要使用用電解質浸透的多孔膜，以在膜中保留電解質。該膜通常被稱為電池的分離器。當彎曲或重塑電池時，電解質有從膜中洩

漏引起電池的電壓變化的風險，因此會影響電池的可靠性。希望具有即使當彎曲或重塑該膜時也能高度可靠地將電介質保留在其中的多孔膜。

【0005】 在 2010 年，*ACS Nano*，第 4 卷第 10 期，5843-5848 頁，L. Hu、H. Wu、F. La Mantia、Y. Yang 和 Y. Cui 的 “Thin, flexible secondary Li-ion paper batteries” 的公開中（藉由援引將其整體併入本文），使用紙作為撓性鋰離子電池的分離器。雖然獲得了撓韌性，但不能調整紙的多孔性，以致電池的充電率/傳導率不可調。此外，在通常存在於電解質中的溶劑存在的情況下，紙是不穩定的。在長時間沉浸在溶劑中之後，紙分離器會變軟並破碎，使得其中的液體電解質漏出並引起短路。

【0006】 在 2012 年 6 月 28 日，*Scientific reports*，第 2 卷第 481 期，N. Singh 等人的 “Paintable battery” 的公開中（藉由援引將其整體併入本文），使用聚合物塗料作為電池的分離器。雖然當電池彎曲時，似乎不具有洩漏問題，但是聚合物塗料的孔隙率和傳導性會降低，導致低的充電率，以致與常規鋰離子電池相比，所需的充電時間增多。

【0007】 本領域需要有撓性的、具有高孔隙率的且即使當重塑該膜時在不洩露的情況下也能保留其中液體的多孔膜。這種膜的一個有利應用是製備撓性鋰離子電池。通常，如果重塑這種膜，這種膜可用於需要在不洩露的情況下保持其中液體的其它應用。

【發明內容】

【0008】 本發明提供一種用於製備撓性多孔膜的方法。該方法包括用靜電紡絲製程在撓性基板的第一表面上沉積第一靜電紡絲層。具體地，靜電紡絲製程包括在多個製程參數下，將纖維從基本同質的溶液靜電紡絲到

基板上。該溶液包括分散在溶劑中的聚二氟亞乙烯 (polyvinylidene fluoride ; PVDF) 和 聚 (二 氟 亞 乙 烯 - 六 氟 丙 烯) (poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) ; PVdF-HFP) 共聚物，使得該溶液具有在 300cP 至 1500cP 之間的聚合物黏度。多個製程參數包括：在 20kV 至 50kV 之間的電壓、在 3ml/h 至 12ml/h 之間的饋送率以及在 100mm 至 150mm 之間的旋轉高度。

【0009】 較佳地，共聚物中使用的 PVDF 和 PVdF-HFP 具有在 1:1 和 5:1 之間的重量的重量比。

【0010】 還較佳地，該溶劑包括二甲基甲醯胺 (DMF) 和丙酮。另外，溶液中使用的 DMF 和丙酮可具有在 1:2 和 8:2 之間的重量的重量比。

【0011】 一個較佳設置是共聚物的重量是共聚物和溶劑總重量的 5% 至 25%。

【0012】 多個製程參數可進一步包括在 20% 至 50% 之間的環境濕度。

【0013】 較佳地，基板由聚丙烯 (PP) 或聚乙烯 (PE) 組成，或者為三層 PP/PE/PP 電解分離膜。

【0014】 撓性電池藉由包括固體電解質來實現，該固體電解質包括用公開的方法形成的撓性多孔膜。該膜進一步用液體電解質浸透。

【0015】 本發明的其它方面如由下文中的實施例所示例那樣公開。

【圖式簡單說明】

【0016】 圖 1 描述了根據本發明的一個實施例實現的撓性多孔膜的結構，其中該膜包括被每個均由靜電紡絲製程形成的兩個多孔層夾住的基板。

【0017】 圖 2 描述了實現本發明所公開的靜電紡絲製程的典型機構。

【0018】 圖 3 描述了可用公開的膜實現的撓性電池的實例。

【實施方式】

【0019】 如說明書和附屬權利要求中使用的，在第一值和第二值“之間”的參數意指，該參數具有在第一值至第二值範圍中的包含第一值和第二值的值。這意味著該參數可以具有等於第一值或第二值的值。

【0020】 在本發明的開發期間，發明人首先著重研究了製造撓性鋰離子電池的具體應用，並使用特定的靜電紡絲技術在商用分離器的每一側上製備成直線的納米纖維膜以製造夾層結構或獨立的納米纖維墊。發明人發現，納米纖維層具有非常好的電解質吸收率，其能接受本身重量 10 倍的液體電解質，同時在電池操作期間，商用分離器能充當非常好的機械支撐以避免任何損壞和變形。該膜還具有高孔隙率。膜的高孔隙率和電極結構的適當選擇使用聚合物凝膠能緩解固體電解質的緩慢的品質運輸問題。此外，多孔網狀物的高吸收能力消除了對電解質的剛性容器的需要。開發的固體電解質和電極材料的適當選擇一起有利地用於提高撓性鋰離子電池的安全性、撓韌性、離子傳導率和能量密度。

【0021】 本發明的一方面是製備撓性多孔膜的方法。在闡述的本文公開的撓性多孔膜的細節中，我們著重研究用所公開的膜製備撓性鋰離子電池的應用。然而，本文公開的多孔膜不只限制於該應用。該公開膜還適用於其它應用。

【0022】 在詳述該公開的方法之前，在圖 1 中描繪了用該方法形成的膜 100 的結構。膜 100 包括基板 110，該基板 110 具有沉積在之上以形成夾

尤其是對於製造撓性鋰離子電池的應用，基板較佳由聚丙烯（PP）或聚乙烯（PE）組成，或者為三層 PP/PE/PP 電解分離膜。

【0032】 圖 3 描述了可由用該公開方法製造的膜實現的撓性電池的實例。撓性電池 300 包括固體電解質 310。該固體電解質 310 包括用上述公開的方法的任何一個實施例形成的撓性多孔膜。此外，該膜用液體電解質浸透。對於是鋰離子電池的撓性電池 300，液體電解質可以從 LiPF_6 、 LiClO_4 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{AN}$ 、 H_2O 、 H_2SO_4 、 NaOH 、 NaCl 或其組合中選擇。

【0033】 基於如上述公開的固體電解質 310，本領域的普通技術人員能夠使用現有的電池設計來實現撓性電池。例如，藉由上述的 L. Hu、H. Wu、F. La Mantia、Y. Yang 和 Y. Cui 的公開得到一種撓性電池結構。在撓性電池 300 中，固體電解質 310 夾在陽極 320 和陰極 330 之間。佈置第一集電器 341 和第二集電器 342 以分別接觸陽極 320 和陰極 330 接觸。分別用第一鋁塑板 351 和第二鋁塑板 352 進一步封裝第一集電器 341 和第二集電器 342。

【0034】 在不偏離本發明的精神或基本特徵的情況下，可以以其它具體形式具體化本發明。因此，本實施例在所有方面都被認為是示例性的而不是限制性的。本發明的範圍用附加的權利要求，而不是前面的描述來表明，因此，在權利要求的等效意義和範圍內進行的所有改變都意指被包含在內。

【符號說明】

【0035】

100 膜

110 基板

- 111 第一表面
- 112 第二表面
- 120 多孔層
- 130 多孔層
- 210 溶液
- 215 注射器
- 217 噴絲頭
- 218 高壓電源
- 220 纖維
- 230 基板
- 251 饋送率
- 252 電壓
- 253 旋轉高度
- 300 撓性電池
- 310 固體電解質
- 320 陽極
- 330 陰極
- 341 集電器
- 342 集電器
- 351 鋁塑板
- 352 鋁塑板