



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119968732 A

(43) 申请公布日 2025. 05. 09

(21) 申请号 202380072022.6

(22) 申请日 2023.10.12

(30) 优先权数据

2022-164369 2022.10.12 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.04.10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/037095 2023.10.12

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/080339 JA 2024.04.18

(71) 申请人 大日本印刷株式会社

地址 日本

(72) 发明人 佐佐木美帆 中村千纮 冈野爱

竹内直也

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

专利代理师 龙淳 牛孝灵

(51) Int.Cl.

H01M 50/195 (2006.01)

H01M 10/052 (2006.01)

H01M 10/054 (2006.01)

H01M 10/0562 (2006.01)

H01M 10/058 (2006.01)

H01M 50/184 (2006.01)

H01M 50/191 (2006.01)

H01M 50/193 (2006.01)

H01M 50/198 (2006.01)

H01M 50/586 (2006.01)

H01M 50/591 (2006.01)

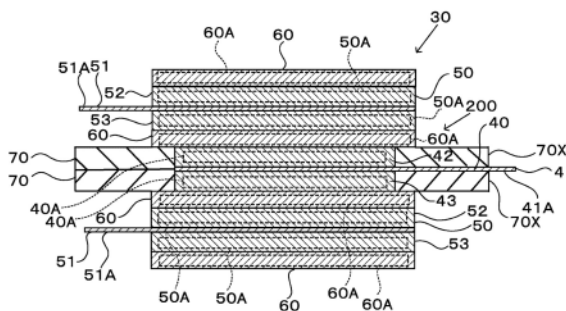
权利要求书1页 说明书22页 附图7页

(54) 发明名称

全固态电池

(57) 摘要

全固态电池包括固态电解质和以与所述固态电解质的至少一部分接触的方式配置的全固态电池用树脂膜,所述全固态电池用树脂膜包含吸水剂和气体吸收剂中的至少一者。



1. 一种全固态电池,包括:
包含固态电解质的蓄电元件;和
与与上述固态电解质的至少一部分接触的方式配置的全固态电池用树脂膜,其中,
所述全固态电池用树脂膜包含吸水剂和气体吸收剂中的至少一者。
2. 根据权利要求1所述的全固态电池,其中,
具有包含所述固态电解质的固态电解质层,
所述全固态电池用树脂膜以至少与上述固态电解质层接触的方式配置。
3. 根据权利要求1或2所述的全固态电池,其中,
具有包含所述固态电解质的正极层,
所述全固态电池用树脂膜以至少与上述正极层接触的方式配置。
4. 根据权利要求1或2所述的全固态电池,其中,
具有包含所述固态电解质的负极层,
所述全固态电池用树脂膜以至少与上述负极层接触的方式配置。
5. 根据权利要求1或2所述的全固态电池,其中,
所述全固态电池用树脂膜呈包围上述固态电解质的框状。
6. 根据权利要求1或2所述的全固态电池,其中,
包括将上述蓄电元件密封的外包装体,
所述外包装体由包含阻隔层的膜状的外包装部件构成,
所述全固态电池用树脂膜配置于比上述阻隔层靠内侧的至少一部分。
7. 根据权利要求1或2所述的全固态电池,其中,
所述全固态电池用树脂膜包含硫系气体吸收剂,
所述硫系气体吸收剂包含选自硫系气体化学吸收剂和硫系气体物理吸收剂中的至少1种。
8. 根据权利要求7所述的全固态电池,其中,
所述硫系气体化学吸收剂为金属氧化物,或者为担载有或混入有金属或金属离子的无机物。

全固态电池

技术领域

[0001] 本发明涉及全固态电池。

背景技术

[0002] 专利文献1公开了全固态电池的一个例子。该全固态电池包括蓄电元件和电绝缘框,蓄电元件包括正极层、负极层和配置于正极层与负极层之间的固态电解质层,电绝缘框配置于蓄电元件的周围。蓄电元件和电绝缘框被收纳于电池壳体中。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2009-193728号公报

发明内容

[0006] 发明要解决的问题

[0007] 在上述全固态电池中,作为气体之一例的水蒸气有时会从电池壳体的外部侵入。在水蒸气中所含的水分与固态电解质层接触的情况下,取决于固态电解质层中使用的固态电解质的种类,有可能产生硫化氢等气体。而且,这样的问题不限于水分与固态电解质层接触的情况,例如在正极层和负极层包含固态电解质的情况下,当水分与正极层和负极层中所含的固态电解质接触时也同样会产生这样的问题。

[0008] 本发明的目的在于提供一种全固态电池,能够实现以下至少一者:抑制蓄电元件与水分的接触,以及能够吸收从蓄电元件产生的气体。

[0009] 解决问题的技术手段

[0010] 本发明的第一观点的全固态电池包括:包含固态电解质的蓄电元件;和以与所述固态电解质的至少一部分接触的方式配置的全固态电池用树脂膜,其中,所述全固态电池用树脂膜包含吸水剂和气体吸收剂中的至少一者。

[0011] 本发明的第二观点的全固态电池,在第一观点的全固态电池中,其中,具有包含所述固态电解质的固态电解质层,所述全固态电池用树脂膜以至少与所述固态电解质层接触的方式配置。

[0012] 本发明的第三观点的全固态电池,在第一观点或第二观点的全固态电池中,具有包含所述固态电解质的正极层,所述全固态电池用树脂膜以至少与所述正极层接触的方式配置。

[0013] 本发明的第四观点的全固态电池,在第一观点~第三观点之任一全固态电池中,具有包含所述固态电解质的负极层,所述全固态电池用树脂膜以至少与所述负极层接触的方式配置。

[0014] 本发明的第五观点的全固态电池,在第一观点~第四观点之任一全固态电池中,所述全固态电池用树脂膜呈包围所述固态电解质的框状。

[0015] 本发明的第六观点的全固态电池,在第一观点~第五观点之任一全固态电池中,包

括将所述蓄电元件密封的外包装体,所述外包装体由包含阻隔层的膜状的外包装部件构成,所述全固态电池用树脂膜配置于比所述阻隔层靠内侧的至少一部分。

[0016] 本发明的第七观点的全固态电池,在第一观点~第六观点之任一全固态电池中,所述气体吸收剂包含选自硫系气体化学吸收剂和硫系气体物理吸收剂中的至少1种。

[0017] 本发明的第八观点的全固态电池,在第七观点的全固态电池中,所述硫系气体化学吸收剂是金属氧化物,或者是担载有或混入有金属或金属离子的无机物。

[0018] 发明效果

[0019] 本发明的全固态电池能够实现以下至少一者:抑制蓄电元件与水分的接触,以及能够吸收从蓄电元件产生的气体。

附图说明

[0020] 图1是实施方式的全固态电池的俯视图。

[0021] 图2是表示图1的外包装部件的层结构之一例的截面图。

[0022] 图3是沿着图1的D3-D3线的截面图。

[0023] 图4是图3的全固态电池用树脂膜的俯视图。

[0024] 图5是表示图3的全固态电池用树脂膜的另一配置例的截面图。

[0025] 图6是表示图3的全固态电池用树脂膜的又一配置例的截面图。

[0026] 图7是表示图3的全固态电池用树脂膜的又一配置例的截面图。

[0027] 图8是表示图3的全固态电池用树脂膜的又一配置例的截面图。

[0028] 图9是表示图3的全固态电池用树脂膜的又一配置例的截面图。

[0029] 图10是表示图3的全固态电池用树脂膜的又一配置例的截面图。

[0030] 图11是表示图3的全固态电池用树脂膜的层结构之一例的截面图。

[0031] 图12是表示图3的全固态电池用树脂膜的层结构之另一例的截面图。

[0032] 图13是变形例的全固态电池的截面图。

[0033] 图14是另一变形例的全固态电池的截面图。

[0034] 图15是又一变形例的全固态电池的截面图。

具体实施方式

[0035] 以下,参照附图,对本发明的一个实施方式的全固态电池进行说明。本说明书中,“~”所示的数值范围是指“以上”、“以下”。例如,2~15mm的表述是指2mm以上15mm以下。

[0036] <1. 全固态电池的整体结构>

[0037] 图1是本实施方式的全固态电池10的俯视图。图2是表示外包装部件21、22的层结构之一例的截面图。图3是沿着图1的D2-D2线的截面图。以下,为了便于说明,除非另有特别说明,将图1的上下方向称为“前后”、左右方向称为“左右”,将图3的上下方向称为“上下”。不过,全固态电池10的使用时的朝向不限于此。另外,以下的说明中使用的图中,为了便于说明,有时会将特征部分放大表示,各构成要素的尺寸比例等不限于图示的情况。

[0038] 全固态电池10例如是全固态锂离子二次电池、全固态钠离子二次电池或者全固态镁离子二次电池等。在本实施方式中,全固态电池10是全固态锂离子二次电池。全固态电池10例如用于将大量电池串联连接来在高电压下使用的电动汽车和混合动力汽车等电动车

辆中。全固态电池10包括外包装体20、蓄电元件30、电极端子80和端子用粘接膜90。

[0039] 外包装体20包括内部空间S1和周缘密封部23。蓄电元件30被收纳于外包装体20的内部空间S1中。电极端子80的一端与蓄电元件30接合,另一端从外包装体20的周缘密封部23伸出到外侧。电极端子80的一端与另一端之间的一部分经由端子用粘接膜90熔接于周缘密封部23。

[0040] 外包装体20包括容器20A。容器20A构成为包括外包装部件21、22。在俯视下的容器20A的外周部分,外包装部件21、22被热封且彼此熔接,由此形成周缘密封部23。并且,通过该周缘密封部23,形成与外部空间隔绝的容器20A的内部空间S1。周缘密封部23界定容器20A的内部空间S1的周缘。另外,此处所说的热封的方式可设想基于热源的热熔接、超声波熔接等方式。无论如何,周缘密封部23是指由外包装部件21、22熔接而形成为一体的部分。此外,在周缘密封部23的夹着电极端子80和端子用粘接膜90的部分,外包装部件22、电极端子80、一对端子用粘接膜90和外包装部件21形成为一体。在周缘密封部23的仅夹着一对端子用粘接膜90的部分,外包装部件22、一对端子用粘接膜90和外包装部件21形成为一体。

[0041] 外包装部件21、22例如由树脂成型品或膜构成。此处所说的树脂成型品能够通过注塑成型或压空成型、真空成型、吹塑成型等方法制造,为了赋予设计性、功能性,还可以进行模内成型。树脂的种类能够是聚烯烃、聚酯、尼龙、ABS等。另外,此处所说的膜(film)是指例如能够通过吹胀法、T模法等方法制造的树脂膜、或者将这样的树脂膜层叠于金属箔而成的膜。另外,此处所说的膜可以是被拉伸后的膜也可以是没有被拉伸的膜,可以是单层的膜也可以是多层膜。另外,此处所说的多层膜可以通过涂敷法制造,也可以通过粘接剂等将多片膜粘接而成,还可以通过多层挤出法制造。

[0042] 如上所述,外包装部件21、22能够用各种方式构成,但在本实施方式中,如图2所示由层压膜构成。层压膜能够是将基材层23A、阻隔层23B和热熔接性树脂层23C层叠而成的层叠体。基材层23A作为外包装部件21、22的基材发挥功能,典型情况下形成容器20A的外层侧,可以由聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯等聚酯、尼龙等聚酰胺等具有绝缘性的树脂层以单层或2层以上的多层来形成。阻隔层23B除了提高外包装部件21、22的强度以外,还具有至少防止水分等侵入蓄电元件30内的功能,典型情况下是由铝合金箔、不锈钢箔、钛钢箔、钢板箔等构成的金属层。热熔接性树脂层23C典型情况下由聚丙烯等聚烯烃、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯等聚酯等可热熔接的树脂构成,形成容器20A的最内层。容器20A的形状没有特别限定,例如能够为袋状(pouch状)。此处所说的袋状可以考虑三边密封型、四边密封型、枕型、角撑型(gusset,风琴袋)等。另外,容器20A可以由外包装部件21、22构成,但除此之外,例如也可以是金属罐。

[0043] 电极端子80是用于全固态电池10的电力输入输出的金属端子。电极端子80分开配置于容器20A的周缘密封部23的左右方向的端部,一个构成正极侧的端子,另一个构成负极侧的端子。各电极端子80的左右方向的一个端部在容器20A的内部空间S1中与蓄电元件30的正极层40或负极层50(均参照图3)电连接,另一个端部从周缘密封部23伸出到外侧。此外,构成正极层40和负极层50的端子的2个电极端子80的安装位置没有特别限定,例如也可以配置于周缘密封部23的同一个边。

[0044] 构成电极端子80的金属材料例如是铝、镍、铜等。在全固态电池10为锂离子二次电

池的情况下,与正极层40连接的电极端子80典型情况下由铝等构成,与负极层50连接的电极端子80典型情况下由铜、镍等构成。

[0045] 左侧的电极端子80在周缘密封部23中的左端部隔着端子用粘接膜90被外包装部件21、22夹着。右侧的电极端子80也同样,在周缘密封部23中的右端部隔着端子用粘接膜90被外包装部件21、22夹着。

[0046] 端子用粘接膜90是所谓的粘接性膜,构成为与外包装部件21、22以及电极端子80(金属)这两者粘接。由于隔着端子用粘接膜90,即使电极端子80与外包装部件21、22的最内层(热熔接性树脂层)为不同材料,也能够将两者固定。另外,端子用粘接膜90通过预先熔接并固定于电极端子80而与其形成为一体,然后将固定有该端子用粘接膜90的电极端子80用外包装部件21、22夹着并熔接,从而将它们形成为一体。

[0047] <2. 蓄电元件>

[0048] <2-1. 整体结构>

[0049] 如图3所示,蓄电元件30包括正极层40、负极层50、固态电解质层60和全固态电池用树脂膜70(以下称为“膜70”)。正极层40和负极层50隔着固态电解质层60上下交替地层叠。通过在正极层40与负极层50之间经由固态电解质层60进行的锂离子传递,进行全固态电池10的充放电。蓄电元件30中所含的正极层40和负极层50的数量可以任意选择。在本实施方式中,蓄电元件30包括1个正极层40和2个负极层50。蓄电元件30也可以具有2个以上的正极层40,还可以具有3个以上的负极层50。

[0050] <2-2. 正极层>

[0051] 正极层40包括正极集电体41和形成于正极集电体41的两面的一部分的正极活性物质层42、43。正极集电体41优选至少由导电率高的材料构成。导电性高的物质例如是包含银、钯、金、铂、铝、铜、铬和镍中的至少任一种金属元素的金属或合金。构成正极集电体41的材料也可以是碳等非金属。正极集电体41的形状例如为箔状、板状、网状、无纺布状或泡沫状。在本实施方式中,正极集电体41的形状为长方形的箔状。

[0052] 正极活性物质层42、43包含能够与锂离子传递电子的正极活性物质。正极活性物质只要是能够可逆地释放、吸留锂离子且能够进行电子传输的材料即可,没有特别限定,能够使用可应用于全固态锂离子二次电池的正极层的公知的正极活性物质。正极活性物质层42、43优选包含与正极活性物质进行锂离子传递的固态电解质40A。固态电解质40A只要具有锂离子传导性即可,没有特别限制,能够使用通常用于全固态锂离子二次电池的材料。正极活性物质层42中所含的固态电解质40A的浓度优选随着去往层叠于正极集电体41之上的固态电解质层60而逐渐变高。正极活性物质层43中所含的固态电解质40A的浓度优选随着去往层叠于正极集电体41之下的固态电解质层60而逐渐变高。

[0053] 在本实施方式中,正极活性物质层42、43形成于正极集电体41的两面,但不限于此,也可以是,在正极集电体41的一个面形成有正极活性物质层42、43中的任一者。

[0054] 在正极集电体41的两面的一部分形成有未形成正极活性物质层42、43的端子连接部41A。端子连接部41A的前端位于比负极层50的右侧的端部靠右侧的位置,并且从膜70的前端部70X露出。端子连接部41A中的从膜70露出的部分例如与右侧的电极端子80(参照图1)电连接。

[0055] <2-3. 负极层>

[0056] 负极层50包括负极集电体51和形成于负极集电体51的两面的负极活性物质层52、53。构成负极集电体51的材料能够使用作为构成正极集电体41的材料已例示的材料。负极集电体51的形状能够采用作为正极集电体41的形状已例示的形状。在本实施方式中,负极集电体51的形状为长方形的箔状。负极活性物质层52中所含的固态电解质50A的浓度优选随着去往层叠于负极活性物质层52之上的固态电解质层60而逐渐变高。负极活性物质层53中所含的固态电解质50A的浓度优选随着去往层叠于负极活性物质层52之下的固态电解质层60而逐渐变高。

[0057] 负极活性物质层52和53包含能够与锂离子传递电子的负极活性物质。负极活性物质只要是能够可逆地释放、吸留锂离子且能够进行电子传输的材料即可,没有特别限定,能够使用可应用于全固态锂离子二次电池的负极层的公知的负极活性物质。

[0058] 在本实施方式中,负极活性物质层52、53形成于负极集电体51的两面,但不限于此,也可以是,在负极集电体51的一个面形成有负极活性物质层52、53的任一者。例如,在蓄电元件30的层叠方向(上下方向)的最下层形成有负极层50的情况下,在位于最下层的负极层50的下方不存在相对的正极层40。因此,在位于最下层的负极层50中,也可以仅在层叠方向上侧的单面形成负极活性物质层52。

[0059] 在负极集电体51的两面的一部分形成有未形成负极活性物质层52、53的端子连接部51A。端子连接部51A的前端位于比正极层40的左侧的端部靠左侧的位置。端子连接部51A例如与左侧的电极端子80(参照图1)电连接。

[0060] <2-4. 固态电解质层>

[0061] 固态电解质层60由包含固态电解质60A的材料构成。固态电解质只要具有锂离子传导性即可,没有特别限制,能够使用通常用于全固态锂离子二次电池的材料。

[0062] <2-5. 全固态电池用树脂膜的整体概要>

[0063] 若水分浸入全固态电池10的内部(蓄电元件30)全固态电池10的性能会发生劣化,因此在外包装部件21、21设置有阻隔层23B(参照图2)。通过设置阻隔层23B,能够抑制水分从阻隔层23B的外侧浸入。但是,在使外包装部件21、22的热熔接性树脂层23C热熔接来将蓄电元件30密封的情况下,热熔接性树脂层23C的端面是露出于外部的。因此,水分有可能从热熔接性树脂层23C的端面浸入。另外,在利用外包装部件21、22将蓄电元件30密封之前外包装部件21、22的热熔接性树脂层23C就已吸水的情况下,在蓄电元件30密封之后,热熔接性树脂层23C中的水分也有可能浸入蓄电元件30。在构成全固态电池10的要素中所含的固态电解质40A、50A、60A与水分接触的情况下,取决于固态电解质40A、50A、60A的种类,有可能产生硫化氢等气体。因此,外包装体20的内压可能上升。本实施方式的全固态电池10设置有膜70,以能够吸收侵入到外包装体20内的水分、存在于外包装体20内的水分和从全固态电池10产生的气体。

[0064] 本实施方式的膜70包含第一方式和第二方式。在第一方式中,膜70至少包含吸水剂,使得即使在水蒸气侵入到外包装体20的内部的情况下或者在外包装体20的内部存在水分的情况下,水蒸气(水分)与构成全固态电池10的要素中所含的固态电解质40A、50A、60A也不会接触。在本实施方式的第二方式中,膜70至少包含气体吸收剂,以能够吸收在固态电解质40A、50A、60A与水蒸气接触的情况下产生的硫化氢等气体。

[0065] 膜70以与正极层40的固态电解质40A、负极层50的固态电解质50A和固态电解质层

60的固态电解质60A的至少一部分接触的方式配置。膜70的配置部位只要是与固态电解质40A、50A、60A的至少一部分接触的部位即可,能够任意选择。以下,对膜70的配置部位的具体例进行说明。

[0066] 在正极层40和负极层50的形状和面积实质上相同的情况下,在对蓄电元件30进行热压的工序中,有可能由于正极层40的外周端部与负极层50的外周端部接触而发生短路。因此,优选正极层40和负极层50中的一者的面积小于另一者的面积。其中,正极层40的面积是指俯视下的正极活性物质层42、43的面积。负极层50的面积是俯视下的负极活性物质层52、53的面积。在本实施方式中,俯视下的正极活性物质层42、43的面积比负极活性物质层52、53的面积小。另外,正极层40和负极层50的形状和面积有时仅由于制造时的误差而不同。

[0067] 如图3所示,在正极层40和负极层50中的一者比另一者面积小的情况下,在正极层40的外周端部与负极层50的外周端部之间形成有台阶200。因此,在制造全固态电池10时,在蓄电元件30被热压的情况下,在台阶200处例如负极层50的外周端部有可能破损。本实施方式的蓄电元件30为了抑制发生这样的情况,以填埋台阶200的方式配置了膜70。

[0068] 在本实施方式中,蓄电元件30具有2片膜70。蓄电元件30也可以具有1片或3片以上的膜70。在本实施方式中,膜70以与正极层40和固态电解质层60接触的方式沿着正极层40的外廓配置。膜70只要沿着正极层40的外廓的至少一部分配置即可。膜70的前端部70X位于比负极层50的外缘靠外侧的位置。在本实施方式中,膜70沿着正极层40的外廓的整周配置。因此,在与负极层50的外周端部中的更大范围对应的位置配置了膜70,因此在制造蓄电元件30时,负极层50更不易破损。

[0069] 图4是膜70的俯视图。膜70的形状能够任意选择。在本实施方式中,膜70的形状为框状。膜70的外廓形状为长方形。膜70的外廓形状也可以为正方形或五边形以上的多边形。膜70在大致中央形成有贯通膜70的孔70A。孔70A的内廓形状是与正极活性物质层42、43的外廓形状大致相同的形状。孔70A的面积比正极活性物质层42、43的面积稍大。

[0070] 图5是表示膜70的配置之另一例的截面图。在图5所示的例子中,正极层40、负极层50和固态电解质层60的面积实质上相等。因此,蓄电元件30的侧面实质上齐平。在图5所示的例子中,膜70以与正极层40、负极层50和固态电解质层60接触的方式,配置为覆盖蓄电元件30的侧面的大致整体。在图5所示的例子中,膜70的形状不需要是框状,可以是未形成孔的片状。此外,图5中省略了固态电解质40A、50A、60A的图示。

[0071] 图6是表示膜70的配置的又一例的截面图。在图6所示的例子中,正极层40的面积比负极层50的面积小。在图6所示的例子中,膜70沿着正极层40的外廓配置。膜70的前端部70X处于与负极层50的外缘实质上相同的位置。膜70的前端部70X可以比负极层50的外缘靠内侧。此外,图6中省略了固态电解质40A、50A、60A的图示。

[0072] 膜70可以配置于比外包装部件21、22的阻隔层23B靠内侧的任意位置,只要是与构成蓄电元件30的要素中所含的固态电解质40A、50A、60A的至少一部分接触的位置即可。在本实施方式中,比阻隔层23B靠内侧是指,在外包装部件21、22的各层23A~23C层叠的方向上相对于阻隔层23B位于与基材层23A相反的一侧。

[0073] 如图2所示,膜70也能够用作外包装部件21、22的热熔接性树脂层23C。膜70也可以用作阻隔层23B与热熔接性树脂层23C之间的粘接层。在膜70被用作阻隔层23B与热熔接性

树脂层23C之间的粘接层的情况下,膜70以能够与蓄电元件30接触的方式,从阻隔层23B与热熔接性树脂层23C之间露出一部分。膜70也能够用作在外包装部件21、22的热熔接性树脂层23C彼此热熔接的位置处介于彼此相对的热熔接性树脂层23C之间的粘接膜。在膜70被用作粘接膜的情况下,在由于从蓄电元件30产生气体而导致外包装体20的内压上升的情况下,热熔接性树脂层23C中的隔着膜70的部分发生剥离,气体被释放到外部。

[0074] 在图7所示的例子中,膜70以覆盖蓄电元件30的上表面和下表面的大致整体的方式配置于外包装部件21、22与蓄电元件30之间。膜70与外包装部件21、22的内表面(热熔接性树脂层23C)可以接合,也可以不接合。

[0075] 在图8所示的例子中,膜70以覆盖蓄电元件30的侧面的大致整体的方式配置于外包装部件21、22与蓄电元件30之间。膜70与外包装部件21、22的内表面(热熔接性树脂层23C)可以接合,也可以不接合。

[0076] 在图9所示的例子中,膜70以覆盖蓄电元件30的大致整体的方式配置于外包装部件21、22与蓄电元件30之间。膜70与外包装部件21、22的内表面(热熔接性树脂层23C)可以接合,也可以不接合。

[0077] 在图10所示的例子中,膜70被用作端子用粘接膜90。端子用粘接膜90的端面露出于外部,因此水分有可能从端子用粘接膜90的端面浸入。另外,在使端子用粘接膜90介于电极端子80与外包装部件21、22之间之前端子用粘接膜90就已吸水的情况下,在使端子用粘接膜90介于电极端子80与外包装部件21、22之间之后,端子用粘接膜90中的水分也有可能浸入蓄电元件30。

[0078] 通过将第一方式的膜70用作端子用粘接膜90,能够有效地抑制水分从端子用粘接膜90的端部浸入以及端子用粘接膜90中所含的水分浸入蓄电元件30。即,在包括第一方式的膜70的全固态电池10中,由于膜70包含吸水剂,因此膜70吸收并保持从端子用粘接膜90浸入的水分,从而能够抑制水分到达蓄电元件30。另外,通过将第二方式的膜70用作端子用粘接膜90,例如在蓄电元件30为全固态电池的情况下,能够有效地吸收由于构成全固态电池的要素中所含的固态电解质层与水分接触而产生的硫化氢等气体。即,在包括第二方式的膜70的全固态电池10中,由于膜70包含气体吸收剂,因此由蓄电元件30产生的硫化氢等气体被膜70吸收。因此,硫化氢等气体不容易释放到外部。

[0079] <2-6. 全固态电池用树脂膜的具体结构>

[0080] 在膜70的第一方式中,作为吸收对象的水分是气体和/或液体的水分。另外,如后所述,本实施方式的第一方式的全固态电池用树脂膜也可以根据需要将硫系气体包含在吸收对象中。作为硫系气体,可举出硫化氢、二甲基硫醚、甲硫醇、由 SO_x 表示的硫氧化物等。作为吸收对象的水分例如在被固态电解质型的锂离子电池吸收时会产生各种排气,硫系气体是该排气的成分(例如,在全固态电池10是使用了硫化物系无机固态电解质的全固态电池的情况下或正极使用了锂硫的锂二次电池的情况下产生)。

[0081] 本实施方式的膜70例如可以如图3所示那样由单层结构,也可以例如图11和图12所示那样由2层以上构成。图11表示由层叠有第一层71和第二层72的层叠体构成的膜70。图12表示由依次层叠有第二层72、第一层71和第三层73的层叠体构成的膜70。

[0082] 第一方式中,在膜70由2层以上构成的情况下,2层以上的层中至少1层包含吸水剂即可。本实施方式中,有时将包含吸水剂的层记作“吸水层”。作为第一方式的膜70的层叠结

构的具体例,例如在图11中,可举出外包装部件21、22侧的第一层71为吸水层、蓄电元件30侧的第二层72为不含吸水剂的层的层叠结构。另外,例如在图12中,可举出位于中间的第一层71为吸水层、蓄电元件30侧的第二层72和外包装部件21、22侧的第三层73为不含吸水剂的层的层叠结构,以及第一层71和第三层73的至少一者为吸水层、第二层72为不含吸水剂的层的层叠结构等。

[0083] 在第二方式中,在膜70由2层以上构成的情况下,2层以上的层中至少1层包含气体吸收剂即可。气体吸收剂例如是硫系气体吸收剂、二氧化碳吸收剂和氧吸收剂中的至少1种。在本实施方式中,关于膜70的第二方式,以气体吸收剂为硫系气体吸收剂的情况为例进行说明。作为第二方式的膜70的层叠结构的具体例,例如在图11中,可举出外包装部件21、22侧的第一层71为硫系气体吸收层、蓄电元件30侧的第二层72为不含硫系气体吸收剂的层的层叠结构,以及外包装部件21、22侧的第一层71为不含硫系气体吸收剂的层、蓄电元件30侧的第二层72为包含硫系气体吸收剂的层的层叠结构。另外,例如在图12中,可举出位于中间的第一层71为硫系气体吸收层、蓄电元件30侧的第二层72和外包装部件21、22侧的第三层73为不含硫系气体吸收剂的层的层叠结构,第一层71和第三层73中的至少一者为硫系气体吸收层、第二层72为不含硫系气体吸收剂的层的层叠结构,位于中间的第一层71为不含硫系气体吸收剂的层、蓄电元件30侧的第二层72和外包装部件21、22侧的第三层73为包含硫系气体吸收剂的层的层叠结构,以及第一层71和第三层73中的至少一者为不含硫系气体吸收剂的层、第二层72为包含硫系气体吸收剂的层的层叠结构等。由于硫化氢气体从蓄电元件30产生,因此优选位于蓄电元件30侧的第二层72为硫系气体吸收层。

[0084] 在第一方式中,优选膜70的单面或两面具有热熔接性。在将第一方式的膜70与正极层40、负极层50和固态电解质层60中的至少一者接合的情况下,优选提高膜70的热熔接性,因此,例如在膜70由3层以上构成的情况下,位于表面的层(在图12中为第二层72和第三层73)优选包含热熔接性树脂。另外,从抑制位于表面的层的热熔接性降低的观点出发,优选位于表面的层不含吸水剂(特别是无机系吸水剂)。在全固态电池10中,从更好地发挥膜70的吸水层的吸水性能的观点出发,吸水层优选设置在位于表面的层之间。这是因为,若吸水层位于表面,则在制造全固态电池10之前会吸收大气中的水分,吸水层的吸水性能容易降低。另外,在全固态电池10中,吸水层也优选位于外包装部件21、22侧的第三层73为吸水层。这是因为,第三层73靠近外包装部件21、22,从外包装部件21、22侧浸入的水分容易被吸收。另外,在全固态电池10中,吸水层也优选位于蓄电元件30侧的第二层72为吸水层。这是因为,第二层72靠近蓄电元件30,蓄电元件30中所含的水分容易被吸收。

[0085] 在第二方式中,也优选膜70的单面或两面具有热熔接性。在将第二方式的膜70与正极层40、负极层50和固态电解质层60中的至少一者接合的情况下,优选提高膜70的热熔接性,因此,例如在膜70由3层以上构成的情况下,位于表面的层(在图12中为第二层72和第三层73)优选包含热熔接性树脂。另外,从抑制位于表面的层的热熔接性降低的观点出发,优选位于表面的层不含硫系气体吸收剂。

[0086] 第一方式的膜70除了吸水剂以外,还可以包含后述的硫系气体吸收剂。在本实施方式中,有时将包含硫系气体吸收剂的层记作“硫系气体吸收层”。在包含硫系气体吸收剂的情况下,硫系气体吸收剂可以包含于吸水层中,也可以包含于不含吸水剂的层中。在膜70由2层以上构成的情况下,优选硫系气体吸收剂包含于不含吸水剂的层中,构成硫系气体吸

收层。另外,作为在单个层中包含多种颗粒而带来的问题,可举出:在膜70制膜时颗粒难以分散、在膜上出现孔洞、或膜70的强度根据部位而不同等。另外,在单个层中所含的颗粒的量达到一定量以上时,膜的延展性、强度会降低,因此也可能导致电池的角部等容易破裂的问题。若为少量,则即使在单个层中包含吸水剂和硫系气体吸收剂也不易产生这些问题,但为了使吸水效果、硫系气体吸收效果长期持续,优选吸水层和硫系气体吸收层为不同的层。

[0087] 在第一方式的膜70由2层以上构成的情况下,作为膜70的层叠结构的具体例,例如在图11中,可举出第一层71为吸水层、第二层72为硫系气体吸收层的层叠结构。另外,例如在图12中,可举出第一层71为吸水层、第二层72和第三层73中的至少一者为硫系气体吸收层的层叠结构,以及第一层71和第三层73中的至少一者为吸水层、第二层72为硫系气体吸收层的层叠结构等。由于硫化氢气体从蓄电元件30产生,因此优选位于蓄电元件30侧的第二层72为硫系气体吸收层。另外,如上所述,吸水层优选设置在位于表面的层之间,因此,其中最优选位于第二层72与第三层73之间的第一层71为吸水层、位于蓄电元件30侧的第二层72为硫系气体吸收层的层叠结构。

[0088] 另外,第二方式的膜70除了硫系气体吸收剂以外,还可以包含后述的吸水剂。如上所述,在本实施方式中,有时将包含吸水剂的层记作“吸水层”。在包含吸水剂的情况下,吸水剂可以包含于硫系气体吸收层中,也可以包含于不含吸水剂的层中。在第二方式的膜70由2层以上构成的情况下,优选吸水剂包含于不含硫系气体吸收剂的层中,构成吸水层。另外,作为在单个层中包含多种颗粒而带来的问题,可举出:在膜70制膜时颗粒难以分散、在膜上出现孔洞、或膜70的强度根据部位而不同等。另外,在单个层中所含的颗粒的量达到一定量以上时,膜的延展性、强度会降低,因此也可能导致电池的角部等容易破裂的问题。若为少量,则即使在单个层中包含吸水剂和硫系气体吸收剂也不易产生这些问题,但为了使吸水效果、硫系气体吸收效果长期持续,优选吸水层和硫系气体吸收层为不同的层。

[0089] 在第二方式的膜70由2层以上构成的情况下,作为膜70的层叠结构的具体例,例如在图11中,可举出第一层71为硫系气体吸收层、第二层72为吸水层的层叠结构。另外,例如在图12中,可举出第一层71为硫系气体吸收层、第二层72和第三层73中的至少一者为吸水层的层叠结构,以及第一层71和第三层73中的至少一者为硫系气体吸收层、第二层72为吸水层的层叠结构等。在全固态电池10中,从更好地发挥膜70的吸水层的吸水性能的观点出发,吸水层优选设置在位于表面的层之间。这是因为,若吸水层位于表面,则在制造全固态电池10之前会吸收大气中的水分,吸水层的吸水性能容易降低。最优选的是位于第二层72与第三层73之间的第一层71为后述的吸水层、位于蓄电元件30侧的第二层72为硫系气体吸收层的层叠结构。另外,在全固态电池10中,吸水层也优选位于外包装部件21、22侧的第三层73为吸水层。这是因为,第三层73靠近外包装部件21、22,从外包装部件21、22侧浸入的水分容易被吸收。另外,在全固态电池10中,吸水层也优选位于蓄电元件30侧的第二层72为吸水层。这是因为,第二层72靠近蓄电元件30,蓄电元件30中所含的水分容易被吸收。

[0090] 在本实施方式中,作为膜70中所含的树脂,以不妨碍本实施方式的效果为限,没有特别限制,例如优选为热塑性树脂,更优选为热熔接性树脂。作为树脂的具体例,可举出聚酯、聚烯烃、聚酰胺、环氧树脂、丙烯酸树脂、氟树脂、聚氨酯、硅树脂、酚醛树脂等树脂、这些树脂的改性物等热塑性树脂。另外,形成膜70的树脂也可以是这些树脂的共聚物,也可以是共聚物的改性物。进而,也可以是这些树脂的混合物。这其中,优选聚酯、聚烯烃等热熔接性

树脂。

[0091] 作为聚酯,具体而言,可举出聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸丁二醇酯、聚间苯二甲酸乙二醇酯、共聚聚酯等。另外,作为共聚聚酯,可举出以对苯二甲酸乙二醇酯为重复单元主体的共聚聚酯等。具体而言,可举出以对苯二甲酸乙二醇酯为重复单元主体并与间苯二甲酸乙二醇酯聚合的共聚物聚酯(以下,仿照聚(对苯二甲酸/间苯二甲酸)乙二醇酯的方式简写)、聚(对苯二甲酸/己二酸)乙二醇酯、聚(对苯二甲酸/磺基间苯二甲酸钠)乙二醇酯、聚(对苯二甲酸/间苯二甲酸钠)乙二醇酯、聚(对苯二甲酸/苯基二羧酸)乙二醇酯、聚(对苯二甲酸/癸烷二羧酸)乙二醇酯等。这些聚酯可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。这其中,从提高耐热性和耐压性(例如,利用外包装部件21、22将全固态电池10元件4密封时的绝缘性降低(因热封压溃导致))的观点出发,特别优选聚对苯二甲酸丁二醇酯。

[0092] 另外,作为聚烯烃,具体而言,可举出低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯等聚乙烯,乙烯- α 烯烃共聚物,均聚丙烯、聚丙烯的嵌段共聚物(例如丙烯与乙烯的嵌段共聚物)、聚丙烯的无规共聚物(例如丙烯与乙烯的无规共聚物)等聚丙烯,丙烯- α 烯烃共聚物,乙烯-丁烯-丙烯的三元共聚物等。为共聚物时的聚烯烃树脂可以是嵌段共聚物,也可以是无规共聚物。这些聚烯烃系树脂可以单独使用1种,也可以并用2种以上。这其中,聚丙烯由于热熔接性优异因此特别优选。

[0093] 膜70中所含的树脂优选包含含有聚烯烃骨架的树脂作为主成分,更优选包含聚烯烃作为主成分,进一步优选包含聚丙烯作为主成分。在此,主成分是指膜70中所含的树脂成分中含有率例如为50质量%以上、优选为60质量%以上、更优选为70质量%以上、进一步优选为80质量%以上、进一步优选为90质量%以上、进一步优选为95质量%以上、进一步优选为98质量%以上、进一步优选为99质量%以上的树脂成分。例如,膜70中所含的树脂包含聚丙烯作为主成分是指,膜70中所含的树脂成分中,聚丙烯的含有率例如为50质量%以上、优选为60质量%以上、更优选为70质量%以上、进一步优选为80质量%以上、进一步优选为90质量%以上、进一步优选为95质量%以上、进一步优选为98质量%以上、进一步优选为99质量%以上。

[0094] 膜70中所含的树脂优选包含聚酯作为主成分。在此,主成分是指膜70中所含的树脂成分中含有率例如为50质量%以上、优选为60质量%以上、更优选为70质量%以上、进一步优选为80质量%以上、进一步优选为90质量%以上、进一步优选为95质量%以上、进一步优选为98质量%以上、进一步优选为99质量%以上的树脂成分。例如,膜70中所含的树脂包含聚酯作为主成分是指,膜70中所含的树脂成分中,聚酯的含有率例如为50质量%以上、优选为60质量%以上、更优选为70质量%以上、进一步优选为80质量%以上、进一步优选为90质量%以上、进一步优选为95质量%以上、进一步优选为98质量%以上、进一步优选为99质量%以上。

[0095] 在制造本实施方式的膜70时,也可以使用预先形成的树脂膜作为膜70。另外,可以通过挤出成型、涂布等方式将用于形成膜70的树脂成膜,制成由树脂膜形成的树脂。

[0096] 在本实施方式中,膜70中所含的树脂也可以包含弹性体。弹性体起到确保膜70在高温环境下的耐久性并且提高其柔软性的作用。作为优选的弹性体,可举出选自聚酯系、聚酰胺系、聚氨酯系、聚烯烃系、聚苯乙烯系、聚醚系中的至少1种以上的热塑性弹性体、或作为它们的共聚物的热塑性弹性体等。在膜70中,作为弹性体的含量,只要是能够确保膜70在高温环境下的耐久性并且提高其柔软性的程度即可,没有特别限制,例如为约0.1质量%以

上,优选为约0.5质量%以上,更优选为约1.0质量%以上,进一步优选为约3.0质量%以上。此外,该含量例如为约10.0质量%以下、约8.0质量%以下、约5.0质量%以下等。作为该含量的优选范围,可举出0.1~10.0质量%左右、0.1~8.0质量%左右、0.1~5.0质量%左右、0.5~10.0质量%左右、0.5~8.0质量%左右、0.5~5.0质量%左右、1.0~10.0质量%左右、1.0~8.0质量%左右、1.0~5.0质量%左右、3.0~10.0质量%左右、3.0~8.0质量%左右、3.0~5.0质量%左右等。

[0097] 作为第一方式的膜70中所含的树脂的含有率,例如为99.9质量%以上,优选为99.5质量%以上,进一步优选为99.0质量%以上。

[0098] 另外,作为第二方式的膜70中所含的树脂的含有率,例如为50质量%以上,优选为55质量%以上,进一步优选为60质量%以上。

[0099] 第一方式的膜70中所含的吸水剂只要能够分散于树脂膜中发挥吸水性即可,没有特别限制。例如,从在全固态电池10中的长期稳定性的观点出发,能够优选使用无机系吸水剂。作为无机系吸水剂的优选的具体例,可举出氧化钙、无水硫酸镁、氧化镁、氯化钙、沸石、氧化铝、硅胶、氧化铝凝胶和烧明矾等。通常,在无机系吸水剂中,无机系化学吸水剂与无机系物理吸水剂相比吸水效果高,能够降低含量,容易以单层实现充分的吸水性和热熔接性。而且,在无机系化学吸水剂中,氧化钙、无水硫酸镁、氧化镁的水分的再释放少,包装体内的低湿度状态的长期稳定性高,具有绝干效果,因此特别优选。其中,绝干效果表示吸水至相对湿度达到0%附近的效果,调湿效果是指在湿度高时吸水、在湿度低时放湿而使湿度一定的效果。另外,例如像全固态电池那样在高温环境下使用时,优选水分再释放的温度段较高的无机系化学吸收剂。

[0100] 在第一方式中,作为吸水层中含有的树脂,可例示与作为膜70中所含的树脂已例示的树脂相同的树脂。

[0101] 另外,在第一方式中,作为膜70的吸水层中所含的树脂的含有率,例如为50质量%以上,优选为55质量%以上,进一步优选为60质量%以上。

[0102] 在第一方式中,作为膜70中所含的吸水剂的含量,以能够发挥本实施方式的效果为限,没有特别限制,相对于膜70中所含的树脂100质量份,优选为约0.5质量份以上,更优选为约2质量份以上,进一步优选为约3质量份以上,另外,优选为约50质量份以下,更优选为约45质量份以下,进一步优选为40质量份以下,作为该含量的优选范围,可举出0.5~50质量份左右、0.5~45质量份左右、0.5~40质量份左右、2~50质量份左右、2~45质量份左右、2~40质量份左右、3~50质量份左右、3~45质量份左右、3~40质量份左右。另外,作为膜70的吸水层中所含的吸水剂的含量,以能够发挥本实施方式的效果为限,没有特别限制,相对于吸水层中所含的树脂100质量份,优选为约0.5质量份以上,更优选为约2质量份以上,进一步优选为约3质量份以上,另外,优选为约50质量份以下,更优选为约45质量份以下,进一步优选为40质量份以下,作为该含量的优选范围,可举出0.5~50质量份左右、0.5~45质量份左右、0.5~40质量份左右、2~50质量份左右、2~45质量份左右、2~40质量份左右、3~50质量份左右、3~45质量份左右、3~40质量份左右。

[0103] 在第一方式的膜70中,吸水层中含有的吸水剂例如优选通过由吸水剂和树脂熔融共混而成的母料来含有。具体而言,将吸水剂以相对高浓度与树脂熔融共混来制备母料。将得到的母料进一步与树脂混合并成型为膜状,由此能够形成吸水层。吸水剂在母料中的含量优选为20~90质量%左右,更优选为30~70质量%左右。采用上述范围,容易在吸水层中以分

散的状态含有必要且充分量的吸水剂。

[0104] 另外,如上所述,第一方式的膜70除了吸水剂以外,还可以包含硫系气体吸收剂。硫系气体吸收剂优选含有硫系气体物理吸收剂和/或硫系气体化学吸收剂。通过并用各种硫系气体吸收剂,例如并用硫系气体物理吸收剂和硫系气体化学吸收剂,能够容易地吸收多种硫系气体。硫系气体吸收剂例如以粉体的形式使用。硫系气体吸收剂的最大粒径优选为20 μm 以下,粉体的数均粒径优选为0.1 μm 以上15 μm 以下。若数均粒径小于上述范围,硫系气体吸收剂容易凝聚,若数均粒径大于上述范围,硫系全固态电池用树脂膜的均质性有可能变差,硫系气体吸收剂的表面积变小,因此硫系气体吸收有可能变差。

[0105] (硫系气体物理吸收剂)

[0106] 硫系气体物理吸收剂是具有对吸收对象的硫系气体进行物理吸收的作用的气体吸收剂。硫系气体物理吸收剂优选含有选自 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为1/1~2000/1的疏水性沸石、膨润土、海泡石中的1种或2种以上。

[0107] 疏水性沸石是硫系气体那样的极性低的分子的吸收性优异的沸石,具有多孔质结构。通常,沸石的构成成分 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的摩尔比越高,疏水性越高。而且,由于疏水性变高,变得容易吸收硫系气体那样的极性低的分子,相反,与水那样的极性高的分子的亲和性变低,难以吸收它们。疏水性沸石的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比优选为30/1~10000/1,更优选为35/1~9000/1,进一步优选为40/1~8500/1。另外,疏水性沸石的耐热性高,即使暴露于230 $^\circ\text{C}$ 以上的高温,也能够维持吸收效果。本发明中,从硫系气体吸收能力与容易获得的平衡出发,优选使用上述范围的摩尔比的疏水性沸石。

[0108] 膨润土是指以作为粘土矿物的蒙脱石为主成分、包含大量层状的层状硅酸铝且作为杂质包含石英、长石等矿物的无机物。膨润土例如有:含有大量 Na^+ 离子的Na基膨润土、含有大量 Ca^{2+} 离子的Ca基膨润土、在Ca基膨润土中添加数wt%碳酸钠而人工Na化而成的活化膨润土等。

[0109] 海泡石是以含水镁硅酸盐为主成分的粘土矿物,通常的化学组成由 $\text{Mg}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{OH})_4 \cdot 6\sim 8\text{H}_2\text{O}$ 表示,具有多孔质结构。从容易获得的观点出发,pH(3%悬浮液)优选为8.0~9.0,更优选为8.9~9.3。

[0110] (硫系气体化学吸收剂)

[0111] 硫系气体化学吸收剂是具有对吸收对象气体的硫系气体进行化学吸收或分解的作用的气体吸收剂。而且,由于是化学吸收或分解,所以不易受到水等的影响,一旦被吸收,硫系气体分子就不易脱离,能够有效地进行吸收。另外,分解产物能够被硫系气体物理吸收剂或硫系气体化学吸收剂吸收。硫系气体化学吸收剂优选含有选自担载有金属氧化物的无机物、混入有金属的玻璃、混入有金属离子的玻璃中的1种或2种以上。担载有金属氧化物的无机物中的金属氧化物优选含有选自 CuO 、 ZnO 、 AgO 中的1种或2种以上。另外,作为载体的无机物优选沸石这样的无机多孔体。混入有金属的玻璃中的金属、或混入有金属离子的玻璃中的金属离子的金属种优选包含选自Ca、Mg、Na、Cu、Zn、Ag、Pt、Au、Fe、Al、Ni中的1种或2种以上。

[0112] 在第一方式中,作为膜70的硫系气体吸收剂的含量,以能够吸收硫系气体为限,没有特别限制,相对于膜70中所含的树脂100质量份,优选为约0.1质量份以上,更优选为约0.2质量份以上,进一步优选为约0.3质量份以上,另外,优选为约30质量份以下,更优选为

约27质量份以下,进一步优选为25质量份以下,作为该含量的优选范围,可举出0.1~30质量份左右、0.1~27质量份左右、0.1~25质量份左右、0.2~30质量份左右、0.2~27质量份左右、0.2~25质量份左右、0.3~30质量份左右、0.3~27质量份左右、0.3~25质量份左右。另外,作为膜70的硫系气体吸收层中所含的硫系气体吸收剂的含量,以能够吸收硫系气体为限,没有特别限制,相对于硫系气体吸收层中所含的树脂100质量份,优选为约5质量份以上,更优选为约6质量份以上,进一步优选为约7质量份以上,另外,优选为约60质量份以下,更优选为约55质量份以下,进一步优选为约50质量份以下、约30质量份以下,作为该含量的优选范围,可举出5~60质量份左右、5~55质量份左右、5~50质量份左右、5~30质量份左右、6~60质量份左右、6~55质量份左右、6~50质量份左右、6~30质量份左右、7~60质量份左右、7~55质量份左右、7~50质量份左右、7~30质量份左右。

[0113] 在第一方式中,作为硫系气体吸收层中所含的树脂的含有率,例如为50质量%以上,优选为55质量%以上,进一步优选为60质量%以上。

[0114] 在第一方式中,硫系气体吸收层中含有的硫系气体吸收剂优选通过由硫系气体吸收剂与树脂熔融共混而成的母料来含有。具体而言,优选将硫系气体吸收剂以相对高浓度与树脂熔融共混来制备母料,接着,以达到所要求的硫系气体吸收层中的浓度的方式将母料与其它成分干混来使用。熔融共混的硫系气体吸收剂、树脂各自可以为1种,也可以为2种以上。硫系气体吸收剂在母料中的含量优选为20~90质量%左右,更优选为30~70质量%左右。采用上述范围,容易在硫系气体吸收层中以分散的状态含有必要且充分量的硫系气体吸收剂。

[0115] 在第一方式中,作为硫系气体吸收层中含有的树脂,可例示与作为吸水层中含有的树脂已例示的树脂相同的树脂。

[0116] 如上所述,在第一方式的膜70包含硫系气体吸收剂的情况下,硫系气体吸收剂可以包含于吸水层中,也可以包含于不含吸水剂的层中。在硫系气体吸收剂包含于吸水层中的情况下,吸水层也作为硫系气体吸收层发挥功能。

[0117] 例如出于对加工性、耐热性、耐候性、机械性质、尺寸稳定性、抗氧化性、滑爽性、脱模性、阻燃性、抗霉性、电气特性、强度等进行改良、改性之目的,第一方式的膜70能够含有各种塑料配合剂、添加剂等。作为其含量,能够根据其目的任意地含有极微量至数十%。上述中,作为通常的添加剂,例如能够含有抗粘连剂、润滑剂、交联剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、填充剂、增强剂、抗静电剂、颜料、改性用树脂等。

[0118] 作为第一方式的膜70的厚度,以能够发挥本发明的效果为限,没有特别限制,优选为约10 μm 以上,更优选为约15 μm 以上,进一步优选为约20 μm 以上,另外,优选为约1000 μm 以下,更优选为约900 μm 以下,进一步优选为约500 μm 以下。作为该厚度的优选范围,可举出10~1000 μm 左右、10~900 μm 左右、10~500 μm 左右、15~1000 μm 左右、15~900 μm 左右、15~500 μm 左右、20~1000 μm 左右、20~900 μm 左右、20~500 μm 左右。

[0119] 另外,在第一方式中,在膜70由2层以上构成的情况下,作为各层的厚度,只要膜70的厚度如上所述即可。例如关于吸水层的厚度,优选为约5 μm 以上,更优选为约6 μm 以上,进一步优选为约7 μm 以上,另外,优选为约500 μm 以下,更优选为约400 μm 以下,进一步优选为约300 μm 以下,作为该厚度的优选范围,可举出5~500 μm 左右、5~400 μm 左右、5~300 μm 左右、6~500 μm 左右、6~400 μm 左右、6~300 μm 左右、7~500 μm 左右、7~400 μm 左右、7~300 μm 左右。另外,关

于硫系气体吸收层的厚度,优选为约 $5\mu\text{m}$ 以上,更优选为约 $7\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为约 $10\mu\text{m}$ 以上,另外,优选为约 $500\mu\text{m}$ 以下,更优选为约 $400\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为约 $300\mu\text{m}$ 以下,作为该厚度的优选范围,可举出 $5\sim 500\mu\text{m}$ 左右、 $5\sim 400\mu\text{m}$ 左右、 $5\sim 300\mu\text{m}$ 左右、 $7\sim 500\mu\text{m}$ 左右、 $7\sim 400\mu\text{m}$ 左右、 $7\sim 300\mu\text{m}$ 左右、 $10\sim 500\mu\text{m}$ 左右、 $10\sim 400\mu\text{m}$ 左右、 $10\sim 300\mu\text{m}$ 左右。

[0120] 另外,在第二方式中,硫系气体吸收剂优选含有硫系气体物理吸收剂和/或硫系气体化学吸收剂。通过并用各种硫系气体吸收剂,例如并用硫系气体物理吸收剂和硫系气体化学吸收剂,能够容易地吸收多种硫系气体。硫系气体吸收剂例如以粉体的形式使用。硫系气体吸收剂的最大粒径优选为 $20\mu\text{m}$ 以下,粉体的数均粒径优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上、 $1.0\mu\text{m}$ 以上等,另外,优选为 $15\mu\text{m}$ 以下、 $10\mu\text{m}$ 以下、 $8\mu\text{m}$ 以下等,作为优选的范围,可举出 $0.1\sim 15\mu\text{m}$ 左右、 $0.1\sim 10\mu\text{m}$ 左右、 $0.1\sim 8\mu\text{m}$ 左右、 $1\sim 15\mu\text{m}$ 左右、 $1\sim 10\mu\text{m}$ 左右、 $1\sim 8\mu\text{m}$ 左右。若数均粒径小于上述范围,硫系气体吸收剂容易凝聚,若数均粒径大于上述范围,硫系全固态电池用树脂膜的均质性有可能变差,硫系气体吸收剂的表面积变小,因此硫系气体吸收有可能变差。

[0121] (硫系气体物理吸收剂)

[0122] 硫系气体物理吸收剂是具有对吸收对象的硫系气体进行物理吸收的作用的气体吸收剂。硫系气体物理吸收剂优选含有选自 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 $1/1\sim 2000/1$ 的疏水性沸石、膨润土、海泡石中的1种或2种以上。

[0123] 疏水性沸石、膨润土、海泡石的具体例分别与第一方式中所说明的同样,省略记载。

[0124] (硫系气体化学吸收剂)

[0125] 硫系气体化学吸收剂与第一方式中所说明的同样,省略记载。

[0126] 作为硫系气体吸收层中含有的树脂,可例示与作为膜70中所含的树脂已例示的树脂相同的树脂。

[0127] 在第二方式中,作为膜70的硫系气体吸收剂的含量,以能够吸收硫系气体为限,没有特别限制,相对于膜70中所含的树脂100质量份,优选为约0.1质量份以上,更优选为约0.2质量份以上,进一步优选为约0.3质量份以上,另外,优选为约30质量份以下,更优选为约29质量份以下,进一步优选为28质量份以下,作为该含量的优选范围,可举出 $0.1\sim 30$ 质量份左右、 $0.1\sim 29$ 质量份左右、 $0.1\sim 28$ 质量份左右、 $0.2\sim 30$ 质量份左右、 $0.2\sim 29$ 质量份左右、 $0.2\sim 28$ 质量份左右、 $0.3\sim 30$ 质量份左右、 $0.3\sim 29$ 质量份左右、 $0.3\sim 28$ 质量份左右。另外,作为膜70的硫系气体吸收层中所含的硫系气体吸收剂的含量,以能够吸收硫系气体为限,没有特别限制,相对于硫系气体吸收层中所含的树脂100质量份,优选为约5质量份以上,更优选为约6质量份以上,进一步优选为约7质量份以上,另外,优选为约60质量份以下,更优选为约55质量份以下,进一步优选为约50质量份以下,进一步优选为约30质量份以下,作为该含量的优选范围,可举出 $5\sim 60$ 质量份左右、 $5\sim 55$ 质量份左右、 $5\sim 50$ 质量份左右、 $5\sim 30$ 质量份左右、 $6\sim 60$ 质量份左右、 $6\sim 55$ 质量份左右、 $6\sim 50$ 质量份左右、 $6\sim 30$ 质量份左右、 $7\sim 60$ 质量份左右、 $7\sim 55$ 质量份左右、 $7\sim 50$ 质量份左右、 $7\sim 30$ 质量份左右。

[0128] 在第二方式中,作为硫系气体吸收层中所含的树脂的含有率,例如为40质量%以上,优选为45质量%以上,进一步优选为50质量%以上。

[0129] 在第二方式中,硫系气体吸收层中含有的硫系气体吸收剂优选通过由硫系气体吸收剂与树脂熔融共混而成的母料来含有。具体而言,优选将硫系气体吸收剂以相对高浓度

与树脂熔融共混来制备母料,接着,以达到所要求的硫系气体吸收层中的浓度的方式将母料与其它成分干混来使用。熔融共混的硫系气体吸收剂、树脂各自可以为1种,也可以为2种以上。硫系气体吸收剂在母料中的含量优选为20~90质量%左右,更优选为30~70质量%左右。采用上述范围,容易在硫系气体吸收层中以分散的状态含有必要且充分量的硫系气体吸收剂。

[0130] 另外,如上所述,在第二方式中,膜70除了硫系气体吸收剂以外,还可以包含吸水剂。膜70中所含的吸水剂只要能够分散于树脂膜中发挥吸水性即可,没有特别限制。例如,从在全固态电池10中的长期稳定性的观点出发,能够优选使用无机系吸水剂。作为无机系吸水剂的优选的具体例,可举出氧化钙、无水硫酸镁、氧化镁、氯化钙、沸石、氧化铝、硅胶、氧化铝凝胶和烧明矾等。通常,在无机系吸水剂中,无机系化学吸水剂与无机系物理吸水剂相比吸水效果高,能够降低含量,容易以单层实现充分的吸水性和热熔接性。而且,在无机系化学吸水剂中,氧化钙、无水硫酸镁、氧化镁的水分的再释放少,包装体内的低湿度状态的长期稳定性高,具有绝干效果,因此特别优选。其中,绝干效果表示吸水至相对湿度达到0%附近的效果,调湿效果是指在湿度高时吸水、在湿度低时放湿而使湿度一定的效果。另外,例如像全固态电池那样在高温环境下使用时,优选水分再释放的温度段较高的无机系化学吸收剂。

[0131] 在第二方式中,作为膜70中所含的吸水剂的含量,以能够发挥本实施方式的效果为限,没有特别限制,相对于膜70中所含的树脂100质量份,优选为约0.5质量份以上,更优选为约2质量份以上,进一步优选为约3质量份以上,另外,优选为约50质量份以下,更优选为约45质量份以下,进一步优选为40质量份以下,作为该含量的优选范围,可举出0.5~50质量份左右、0.5~45质量份左右、0.5~40质量份左右、2~50质量份左右、2~45质量份左右、2~40质量份左右、3~50质量份左右、3~45质量份左右、3~40质量份左右。另外,作为膜70的吸水层中所含的吸水剂的含量,以能够发挥本实施方式的效果为限,没有特别限制,相对于吸水层中所含的树脂100质量份,优选为约0.5质量份以上,更优选为约2质量份以上,进一步优选为约3质量份以上,另外,优选为约50质量份以下,更优选为约45质量份以下,进一步优选为40质量份以下,作为该含量的优选范围,可举出0.5~50质量份左右、0.5~45质量份左右、0.5~40质量份左右、2~50质量份左右、2~45质量份左右、2~40质量份左右、3~50质量份左右、3~45质量份左右、3~40质量份左右。

[0132] 在第二方式的膜70中,吸水层中含有的吸水剂例如优选通过由吸水剂和树脂熔融共混而成的母料来含有。具体而言,将吸水剂以相对高浓度与树脂熔融共混来制备母料。将得到的母料进一步与树脂混合并成型为膜状,由此能够形成吸水层。吸水剂在母料中的含量优选为20~90质量%左右,更优选为30~70质量%左右。采用上述范围,容易在吸水层中以分散的状态含有必要且充分量的吸水剂。

[0133] 在第二方式中,作为吸水层中含有的树脂,可例示与作为膜70中所含的树脂已例示的树脂相同的树脂。

[0134] 另外,在第二方式中,作为膜70的吸水层中所含的树脂的含有率,例如为50质量%以上,优选为55质量%以上,进一步优选为60质量%以上。

[0135] 如上所述,在第二方式的膜70包含吸水剂的情况下,吸水剂可以包含于硫系气体吸收层中,也可以包含于不包含硫系气体吸收剂的层中。在吸水剂包含于硫系气体吸收层

中的情况下,硫系气体吸收层也作为吸水层发挥功能。

[0136] 在第二方式中,例如出于对加工性、耐热性、耐候性、机械性质、尺寸稳定性、抗氧化性、滑爽性、脱模性、阻燃性、抗霉性、电气特性、强度等进行改良、改性之目的,膜70能够含有各种塑料配合剂、添加剂等。作为其含量,能够根据其目的任意地含有极微量至数十%。上述中,作为通常的添加剂,例如能够含有抗粘连剂、润滑剂、交联剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、填充剂、增强剂、抗静电剂、颜料、改性用树脂等。

[0137] 在第二方式中,作为膜70的厚度,以能够发挥本发明的效果为限,没有特别限制,优选为约25 μm 以上,更优选为约30 μm 以上,进一步优选为约40 μm 以上,另外,优选为约250 μm 以下,更优选为约240 μm 以下,进一步优选为约230 μm 以下。作为该厚度的优选范围,可举出25~250 μm 左右、25~240 μm 左右、25~230 μm 左右、30~250 μm 左右、30~240 μm 左右、30~230 μm 左右、40~250 μm 左右、40~240 μm 左右、40~230 μm 左右。

[0138] 另外,在第二方式中,在膜70由2层以上构成的情况下,作为各层的厚度,只要膜70的厚度如上所述即可。例如关于硫系气体吸收层的厚度,优选为约10 μm 以上,更优选为约15 μm 以上,进一步优选为约20 μm 以上,另外,例如为约100 μm 以下,优选为约95 μm 以下,更优选为约90 μm 以下,进一步优选为约85 μm 以下,作为该厚度的优选范围,可举出10~100 μm 左右、10~95 μm 左右、10~90 μm 左右、10~85 μm 左右、15~100 μm 左右、15~95 μm 左右、15~90 μm 左右、15~85 μm 左右、20~100 μm 左右、20~95 μm 左右、20~90 μm 左右、20~85 μm 左右。另外,关于吸水层的厚度,优选为约5 μm 以上,更优选为约6 μm 以上,进一步优选为约7 μm 以上,另外,优选为约60 μm 以下,更优选为约55 μm 以下,进一步优选为约50 μm 以下,作为该厚度的优选范围,可举出5~60 μm 左右、5~55 μm 左右、5~50 μm 左右、6~60 μm 左右、6~55 μm 左右、6~50 μm 左右、7~60 μm 左右、7~55 μm 左右、7~50 μm 左右。

[0139] (膜70的制造方法)

[0140] 在本实施方式中,膜70的制造方法能够应用公知或惯用的制膜方法、层叠方法,只要能够得到膜70即可,没有特别限定。膜70的制造例如能够通过挤出法或共挤法、流延成型法、T模法、切削法、吹胀法等公知的制膜化和/或层叠法来进行。在膜70由2层以上构成的情况下,例如,可以将预先制作的构成各层的膜隔着粘接剂层而层叠,也可以通过挤出或共挤的方式将熔融的树脂组合物层叠在预先制作的层上,也可以一边同时制作多个层一边通过熔融压接进行层叠,或者也可以在其他层上涂布1种或2种以上的树脂并干燥来进行涂敷(coating)。

[0141] 在第一方式中,也能够将吸水层(硫系气体吸收层)等构成膜70的层以挤出或共挤的方式通过挤出涂布法进行层叠,或者通过吹胀法、流延法制膜后隔着粘接层进行层叠。在采用挤出涂布法的情况下,也可以根据需要隔着粘接层进行层叠。或者,也可以将预先制得的吸水层(或硫系气体吸收层)用的膜,隔着通过挤出涂布法、干式层压法、无溶剂层压法等层叠的粘接层进行层叠、粘接。然后,可以根据需要进行老化处理。

[0142] 在第一方式中,例如,在通过挤出涂布法层叠吸水层等的情况下,首先,对形成吸水层等层的树脂组合物加热使其熔融,用T型模头在所需的宽度方向上扩大拉伸,将其挤出或共挤成帘状,使该熔融树脂流延到被层叠面上,用橡胶辊和经过冷却的金属辊夹持,由此能够同时进行吸水层等层的形成及其在被层叠面上的层叠和粘接。通过挤出涂布法层叠时的各层中所含的树脂成分的熔体流动速率(MFR)优选为0.2~50g/10分钟,更优选为0.5~

30g/10分钟。当MFR小于或大于上述范围时,加工适应性容易变差。其中,在本说明书中,MFR是指由按照JIS K7210的方法测得的值。

[0143] 在第一方式中,使用吹胀法时的各层中所含的树脂成分的熔体流动速率(MFR)优选为0.2~10g/10分钟,更优选为0.2~9.5g/10分钟。当MFR小于或大于上述范围时,加工适应性容易变差。

[0144] 在第二方式中,也能够将硫系气体吸收层(吸水层)等构成膜70的层以挤出或共挤的方式通过挤出涂布法进行层叠,或者通过吹胀法、流延法制膜后隔着粘接层进行层叠。在采用挤出涂布法的情况下,也可以根据需要隔着粘接层进行层叠。或者,也可以将预先制得的硫系气体吸收层(或吸水层)用的膜,隔着通过挤出涂布法、干式层压法、无溶剂层压法等层叠的粘接层进行层叠、粘接。然后,可以根据需要进行老化处理。

[0145] 在第二方式中,例如,在通过挤出涂布法层叠硫系气体吸收层等的情况下,首先,对形成硫系气体吸收层等层的树脂组合物加热使其熔融,用T型模头在所需的宽度方向上扩大拉伸,将其挤出或共挤成帘状,使该熔融树脂流延到被层叠面上,用橡胶辊和经过冷却的金属辊夹持,由此能够同时进行硫系气体吸收层等层的形成及其在被层叠面上的层叠和粘接。通过挤出涂布法层叠时的各层中所含的树脂成分的熔体流动速率(MFR)优选为0.2~50g/10分钟,更优选为0.5~30g/10分钟。当MFR小于或大于上述范围时,加工适应性容易变差。其中,在本说明书中,MFR是指由按照JIS K7210的方法测得的值。

[0146] 在第二方式中,使用吹胀法时的各层中所含的树脂成分的熔体流动速率(MFR)也优选为0.2~10g/10分钟,更优选为0.2~9.5g/10分钟。当MFR小于或大于上述范围时,加工适应性容易变差。

[0147] 另外,在本实施方式中,在构成膜70的各层间,为了提高粘接性,能够根据需要对各层的表面预先实施所要求的表面处理。例如,能够任意地实施电晕放电处理、臭氧处理、使用氧气或氮气等的低温等离子体处理、辉光放电处理、使用化学药品等的氧化处理等前处理,形成并设置电晕处理层、臭氧处理层、等离子体处理层、氧化处理层等。或者,也可以在表面任意地形成底涂剂层、内涂剂层、锚涂剂层、粘接剂层、蒸镀锚涂剂层等各种涂剂层作为表面处理层。上述各种涂剂层例如能够使用以聚酯系树脂、聚酰胺系树脂、聚氨酯系树脂、环氧系树脂、酚系树脂、(甲基)丙烯酸系树脂、聚乙酸乙烯酯系树脂、聚乙烯或聚丙烯等聚烯烃系树脂或其共聚物或改性树脂、纤维素系树脂等作为载体的主成分的树脂组合物。

[0148] 在本实施方式中,构成膜70的各层能够进一步根据需要利用拉幅法(tener method)、管膜法(tubular method)等,通过以往公知的方法进行单轴拉伸或双轴拉伸。

[0149] <3. 全固态电池的作用和效果>

[0150] 全固态电池10包括膜70。膜70包含吸水剂。因此,能够吸收侵入到外包装体20内的水蒸气以及存在于外包装体20内的水分。因此,能够抑制由于构成全固态电池10的要素中所含的固态电解质40A、50A、60A与水蒸气(水分)接触而产生硫化氢等气体。

[0151] 膜70包含硫系气体吸收剂。因此,例如能够吸收由于构成全固态电池10的要素中所含的固态电解质40A、50A、60A与水蒸气(水分)接触而产生的硫化氢。因此,能够抑制外包装体20的内压过度上升。

[0152] <4. 变形例>

[0153] 上述实施方式是本发明的全固态电池可采取的方式的例示,并不意图限制其方

式。本发明的全固态电池可以采取与实施方式中例示的方式不同的方式。其一个例子是置换、变更或省略了实施方式的结构的一部分的方式、或者对实施方式附加了新的结构的方式。以下示出实施方式的变形例的几个例子。

[0154] <4-1>

[0155] 上述实施方式中,第二方式的膜70可以包含二氧化碳吸收剂和氧吸收剂中的至少一者作为气体吸收剂。

[0156] <4-2>

[0157] 在上述实施方式的图3所示的例子中,膜70也可以配置成,与负极层50的固态电解质50A和固态电解质层60的固态电解质60A中的至少一者接触。

[0158] <4-3>

[0159] 在上述实施方式中,俯视下的正极集电体41的面积比负极集电体51的面积小,俯视下的正极活性物质层42、43的面积比负极活性物质层52、53的面积小,但它们的大小关系也可以相反。即,可以是,俯视下的正极集电体41的面积大于负极集电体51的面积,俯视下的正极活性物质层42、43的面积大于负极活性物质层52、53的面积。在该变形例中,膜70优选以与负极层50接触的方式沿着负极层50的外轮廓的至少一部分配置。

[0160] <4-4>

[0161] 在上述实施方式中,外包装体20的结构能够任意地变更。外包装体20例如也可以通过将1片外包装部件21以形成开口部的方式卷绕于蓄电元件30而构成。

[0162] 图13~图15是变形例的全固态电池10X的截面图。在全固态电池10X中,1片外包装部件21以形成开口部的方式卷绕于蓄电元件30,并且以将开口部封闭的方式配置有盖体100。盖体100的侧面与外包装部件21例如优选通过热封来接合。

[0163] 盖体100可以是任意形状的金属成形品,也可以是任意形状的树脂成形品。在盖体100为金属成形品或树脂成形品的情况下,构成盖体100的材料优选具有一定程度的厚度,使得即使在全固态电池10X重叠配置的情况下,也能够抑制外包装体20变形。构成盖体100的材料的厚度的最小值例如为1.0mm,更优选为3mm,进一步优选为4mm。构成盖体100的材料的厚度的最大值例如为10mm,更优选为8.0mm,进一步优选为7.0mm。构成盖体100的材料的厚度的最大值也可以为10mm以上。构成盖体100的材料的厚度的优选范围为1.0mm~10mm、1.0mm~8.0mm、1.0mm~7.0mm、3.0mm~10mm、3.0mm~8.0mm、3.0mm~7.0mm、4.0mm~10mm、4.0mm~8.0mm、4.0mm~7.0mm。在本公开中,在盖体100表述为金属成形品或树脂成形品的情况下,作为构成盖体100的材料,不包含膜。膜(film)例如是由JIS(日本工业标准)的“包装用语”标准规定的膜。另外,由JIS的“包装用语”标准规定的膜是厚度小于250 μ m的塑料的膜状物。另外,构成盖体100的材料的厚度也可以根据盖体100的部位而不同。在构成盖体100的材料的厚度根据盖体100的部位而不同的情况下,构成盖体100的材料的厚度是指最厚的部分的厚度。

[0164] 盖体100例如也可以为板状。在盖体100为板状的情况下,盖体100优选具有某种程度的厚度,使得即使在全固态电池10X重叠配置的情况下,也能够抑制外包装体20变形。从另一观点出发,在盖体100为板状的情况下,盖体100的侧面优选具有一定程度的厚度,使得能够适当地将盖体100的侧面与外包装部件21热封。盖体100的厚度的最小值例如为1.0mm,更优选为3mm,进一步优选为4mm。盖体100的厚度的最大值例如为10mm,更优选为8.0mm,进

一步优选为7.0mm。盖体100的厚度的最大值也可以为10mm以上。构成盖体100的材料的厚度的优选范围为1.0mm~10mm、1.0mm~8.0mm、1.0mm~7.0mm、3.0mm~10mm、3.0mm~8.0mm、3.0mm~7.0mm、4.0mm~10mm、4.0mm~8.0mm、4.0mm~7.0mm。在本公开中,在盖体100表述为板状的情况下,作为构成盖体100的材料,不包含由JIS(日本工业标准)的“包装用语”标准规定的膜。另外,盖体100的厚度也可以根据盖体100的部位而不同。在盖体100的厚度根据部位而不同的情况下,盖体100的厚度是指最厚的部分的厚度。

[0165] 盖体100包括面对蓄电元件30的第一面100A和与第一面100A相反一侧的第二面100B。在盖体100的中央形成有贯通第一面100A和第二面100B的孔100C。

[0166] 在图13所示的例子中,膜70以覆盖蓄电元件30的上表面和下表面的大致整体的方式配置于外包装部件21与蓄电元件30之间。膜70与构成蓄电元件30的要素中所含的固态电解质40A、50A、60A的至少一部分接触。膜70与外包装部件21的内表面(热熔接性树脂层23C)可以接合,也可以不接合。膜70的至少一部分也可以配置于外包装部件21与盖体100之间。

[0167] 在图14所示的例子中,膜70以覆盖蓄电元件30的侧面的大致整体的方式配置于盖体100与蓄电元件30之间。膜70与构成蓄电元件30的要素中所含的固态电解质40A、50A、60A的至少一部分接触。膜70与盖体100的第一面100A可以接合,也可以不接合。膜70与盖体100的第一面100A可以接触,也可以分离。膜70也可以是,以覆盖蓄电元件30的大致整体的方式配置于外包装部件21与蓄电元件30之间。膜70与外包装部件21的内表面(热熔接性树脂层23C)可以接合,也可以不接合。

[0168] 在图15所示的例子中,膜70被用作端子用粘面膜90。膜70与构成蓄电元件30的要素中所含的固态电解质40A、50A、60A的至少一部分接触。膜70优选至少配置于盖体100的孔100C。膜70也可以从盖体100的孔100C露出。在包括盖体100的全固态电池10X中,水分有可能从盖体100的孔100C侵入。在包括第一方式的膜70的全固态电池10X中,由于膜70包含吸水剂,因此膜70吸收并保持从盖体100的孔100C浸入的水分,从而能够抑制水分到达蓄电元件30。在包括第二方式的膜70的全固态电池10X中,由于膜70包含气体吸收剂,因此由蓄电元件30产生的硫化氢等气体被膜70吸收。因此,硫化氢等气体不容易经由盖体100的孔100C释放到外部。

[0169] <5. 实施例>

[0170] 本申请发明人制造了实施例1~3和比较例1、2的全固态电池,实施了用于确认正极层与负极层有无短路和收纳体有无膨胀的试验。以下,为了便于说明,有时对构成实施例和比较例的全固态电池的要素中的与实施方式相同的要素标注与实施方式同样的标记进行说明。

[0171] <5-0. 全固态电池用树脂膜的制造方法和试验方法>

[0172] 本申请发明人按照以下步骤制造了实施例1~3的全固态电池中使用的膜70。本申请发明人使用双轴混炼挤出机制作使水分吸收剂粉末分散于聚丙烯中而成的母料,并使用吹塑挤出机调节挤出机的料筒转速和牵引速度来调节为任意的厚度,制造膜70。

[0173] 将制造的膜70切割成3cm见方(宽度5mm)的框状,在3cm见方的负极层50上设置2cm见方的固态电解质层60和膜70,并层叠2.5cm见方的正极层40,之后以压力100MPa从上下对整体进行面压制。面压制的条件为常温、常湿,压制保持时间为10分钟。接着,用万用表确认了正极层40与负极层50之间的通电。本试验中使用的万用表是日置电机株式会社制的3154

DIGITAL M Ω HiTESTER。在万用表测得的电阻值为2000M Ω 以下的情况下,判断为正极层40与负极层50之间没有通电。

[0174] 接着,用6cm见方的外包装部件21、22包裹蓄电元件30,对外包装部件21、22的4边用7mm密封棒以热熔接性树脂层23C的残留率为70%的方式进行热封,然后以密封宽度为2mm的方式切割,得到收纳有蓄电元件30的5cm见方的外包装体20。将收纳有蓄电元件30的外包装体20在温度85℃、湿度85%的环境下放置100小时后,通过目视确认有无因产生气体引起外包装体20膨胀。其中,在本试验中,膜70使用的是在试验前(设置前)在真空烘箱(-50MPa)中静置24小时使其干燥后的膜。

[0175] <5-1. 实施例1>

[0176] 实施例1的全固态电池是实施方式的全固态电池10。实施例1的全固态电池如图3所示那样配置膜70。膜70具有图12所示的第一层71、第二层72和第三层73。膜70的规格如下。

[0177] • 构成第一层71的材料为添加了水分吸收剂的聚丙烯。第一层71的水分吸收浓度为20wt%。第一层71的厚度为30 μm 。

[0178] • 构成第二层72的材料为聚丙烯。第二层72的厚度为10 μm 。

[0179] • 构成第三层73的材料为聚丙烯。第三层73的厚度为10 μm 。

[0180] • 实施例1的全固态电池10中使用的膜70整体的水分吸收浓度为12wt%。

[0181] <5-2. 实施例2>

[0182] 实施例2的全固态电池是实施方式的全固态电池10。实施例2的全固态电池如图3所示那样配置膜70。膜70为图3所示的单层。膜70的规格如下。

[0183] • 构成膜70的材料为添加了水分吸收剂的聚丙烯。膜70的水分吸收浓度为12wt%。

[0184] • 膜70的厚度为50 μm 。

[0185] <5-3. 实施例3>

[0186] 实施例3的全固态电池是实施方式的全固态电池10。实施例3的全固态电池如图3所示那样配置膜70。膜70为图3所示的单层。膜70的规格如下。

[0187] • 构成膜70的材料为添加了水分吸收剂的聚丙烯。膜70的水分吸收浓度为24wt%。

[0188] • 膜70的厚度为100 μm 。

[0189] <5-4. 比较例1>

[0190] 比较例1的全固态电池在不具有膜70这一点上与实施方式的全固态电池10不同,其他结构与实施方式的全固态电池10相同。

[0191] <5-5. 比较例2>

[0192] 比较例2的全固态电池在代替膜70具有聚丙烯膜这一点上与实施方式的全固态电池10不同,其他结构与实施方式的全固态电池10相同。比较例2的全固态电池在与图3的膜70相同的位置配置有聚丙烯膜。聚丙烯膜的厚度为50 μm 。

[0193] <5-6. 试验结果>

[0194] 在实施例1~3的全固态电池中,未确认到正极层40与负极层50之间的通电。可认为其原因是,实施例1~3的全固态电池在正极层40与负极层50之间配置有膜70,因此在被压制时负极层50的外周端部没有破损,没有发生短路。

[0195] 在实施例1~3的全固态电池中,未确认到外包装体20的膨胀。可认为其原因是,实

施例1~3的全固态电池具有膜70,因此从外包装体20的外部侵入的水蒸气被膜70吸收,水蒸气与固态电解质不接触,或者只有微量的水蒸气与固态电解质接触。

[0196] 在比较例1的全固态电池中,确认到正极层40与负极层50之间的通电。可认为其原因是,比较例1的全固态电池由于在正极层40与负极层50之间不存在膜,因此在被压制时负极层50的外周端部破损,发生了短路。

[0197] 在比较例1的全固态电池中,确认到外包装体20的膨胀。可认为其原因是,比较例1的全固态电池由于不具有膜70,因此从外包装体20的外部侵入的水蒸气与固态电解质接触,产生了硫化氢等气体。

[0198] 在比较例2的全固态电池中,未确认到正极层40与负极层50之间的通电。可认为其原因是,比较例2的全固态电池由于在正极层40与负极层50之间配置有聚丙烯膜,因此在被压制时负极层50的外周端部没有破损,没有发生短路。

[0199] 在比较例2的全固态电池中,确认到外包装体20的膨胀。可认为其原因是,比较例2的全固态电池由于聚丙烯膜不具有气体吸收性,因此从外包装体20的外部侵入的水蒸气与固态电解质接触,产生了硫化氢等气体。

[0200] [6. 附记事项]

[0201] 本实施方式的膜70的第一方式包括以下所示的事项。

[0202] 项1A. 一种全固态电池用树脂膜,其被配置成与构成全固态电池的蓄电元件的要素中所含的固态电解质的至少一部分接触,其中,包含吸水剂。

[0203] 项2A. 根据项1A所述的全固态电池用树脂膜,其中,所述吸水剂为无机系吸水剂。

[0204] 项3A. 根据项1A或2A所述的全固态电池用树脂膜,其中,所述吸水剂为选自氧化钙、无水硫酸镁、氧化镁、氯化钙、沸石、氧化铝、硅胶、氧化铝凝胶和烧明矾中的至少1种。

[0205] 项4A. 根据项1A~3A中任一项所述的全固态电池用树脂膜,其中,相对于所述全固态电池用树脂膜中所含的树脂100质量份,所述吸水剂的含量为0.1质量份以上。

[0206] 项5A. 根据项1A~4A中任一项所述的全固态电池用树脂膜,其中,由2层以上的层构成。

[0207] 项6A. 根据项5A所述的全固态电池用树脂膜,其中,所述2层以上的层中的至少1层包含所述吸水剂,至少1层包含硫系气体吸收剂。

[0208] 项7A. 根据项1A~6A中任一项所述的全固态电池用树脂膜,其中,在所述全固态电池用树脂膜的包含所述吸水剂的层中,相对于树脂100质量份包含0.5质量以上的所述吸收剂。

[0209] 项8A. 根据项1A~7A中任一项所述的全固态电池用树脂膜,其中,包含热熔接性树脂。

[0210] 项9A. 根据项8A所述的全固态电池用树脂膜,其中,所述热熔接性树脂包含选自聚酯和聚烯烃中的至少1种。

[0211] 本实施方式的膜70的第二方式包括以下所示的事项。

[0212] 项1B. 一种全固态电池用树脂膜,其被配置成与构成全固态电池的蓄电元件的要素中所含的固态电解质的至少一部分接触,其中,包含硫系气体吸收剂。

[0213] 项2B. 根据项1B所述的全固态电池用树脂膜,其中,相对于所述全固态电池用树脂膜中所含的树脂100质量份,所述硫系气体吸收剂的含量为0.1质量份以上。

[0214] 项3B. 根据项1B或2B所述的全固态电池用树脂膜,其中,所述硫系气体吸收剂的最大粒径为20 μm 以下,数均粒径为0.1 μm 以上15 μm 以下。

[0215] 项4B. 根据项1B~3B中任一项所述的全固态电池用树脂膜,其中,所述硫系气体吸收剂包含选自硫系气体化学吸收剂和硫系气体物理吸收剂中的至少1种。

[0216] 项5B. 根据项4B所述的全固态电池用树脂膜,其中,所述硫系气体物理吸收剂包含选自 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为1/1~2000/1的疏水性沸石、膨润土和海泡石中的至少1种。

[0217] 项6B. 根据项4B或5B所述的全固态电池用树脂膜,其中,所述硫系气体化学吸收剂为金属氧化物,或者为担载有或混入有金属或金属离子的无机物。

[0218] 项7B. 根据项6B所述的全固态电池用树脂膜,其中,所述金属氧化物包含选自 CuO 、 ZnO 和 AgO 中的至少1种。

[0219] 项8B. 根据项6B或7B所述的全固态电池用树脂膜,其中,所述担载有或混入有金属或金属离子的无机物中的金属种为选自Ca、Mg、Na、Cu、Zn、Ag、Pt、Au、Fe、Al和Ni中的至少1种。

[0220] 项9B. 根据项1B~8B中任一项所述的全固态电池用树脂膜,其中,在所述全固态电池用树脂膜的包含所述硫系气体吸收剂的层中,相对于树脂100质量份包含5质量以上的所述硫系气体吸收剂。

[0221] 项10B. 根据项1B~9B中任一项所述的全固态电池用树脂膜,其中,包含热熔接性树脂。

[0222] 项11B. 根据项10B所述的全固态电池用树脂膜,其中,所述热熔接性树脂包含选自聚酯和聚烯烃中的至少1种。

[0223] 附图标记说明

[0224] 10:全固态电池,23C:阻隔层,40A、50A、60A:固态电解质,40:正极层,50:负极层,60:固态电解质层,70:全固态电池用树脂膜。

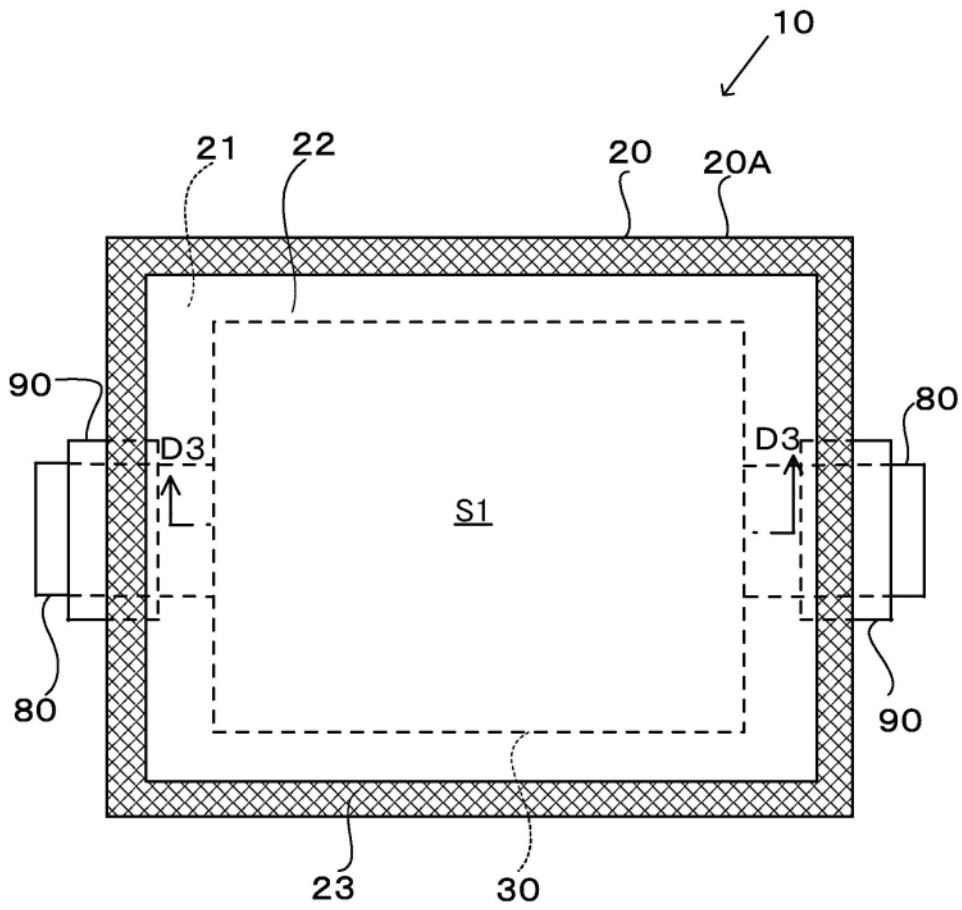


图1

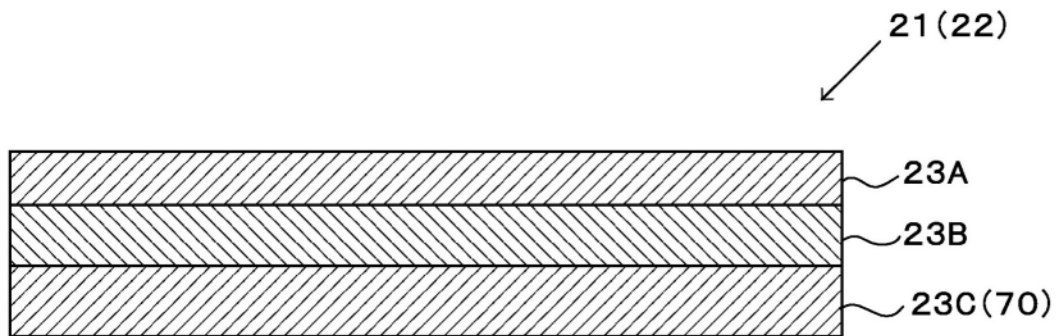


图2

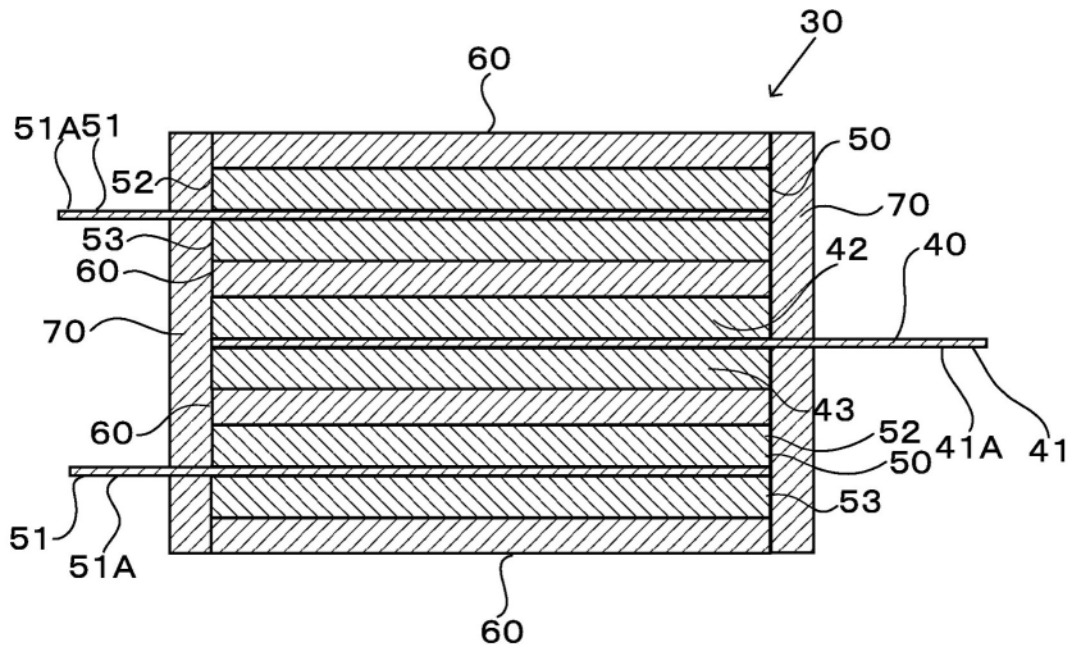


图5

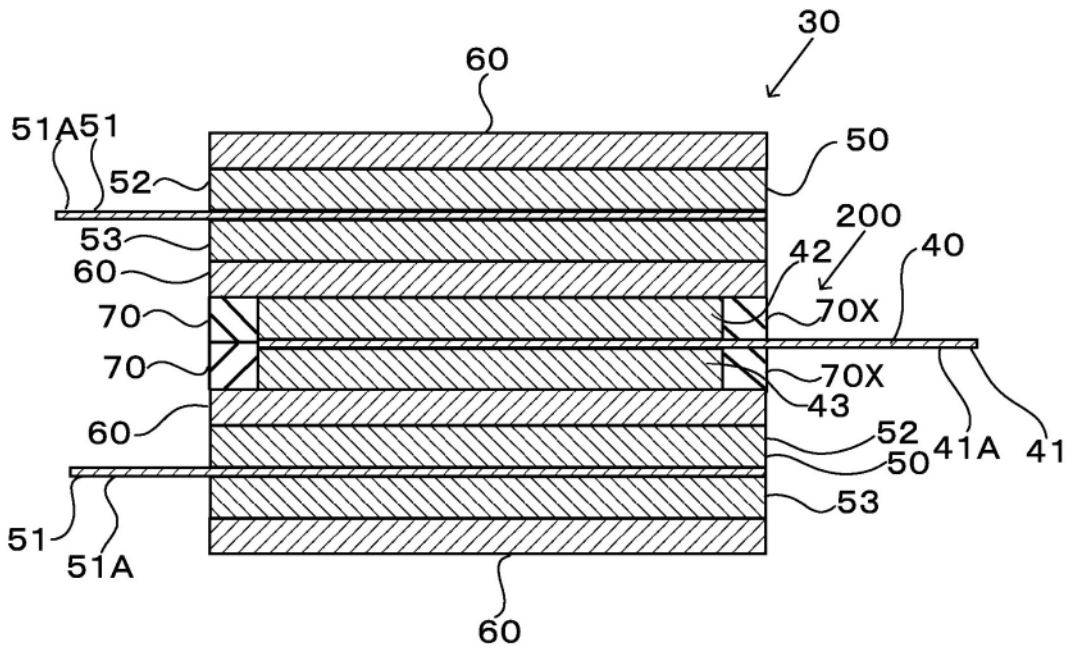


图6

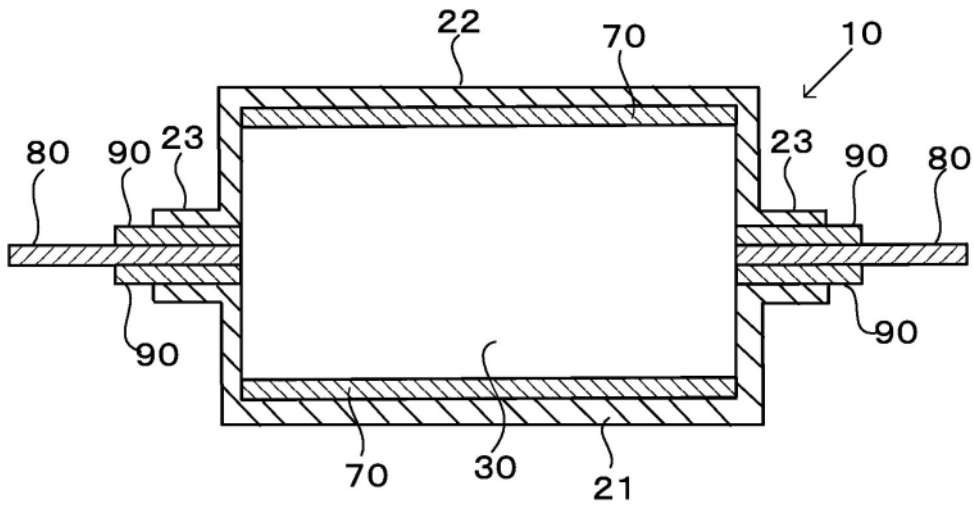


图7

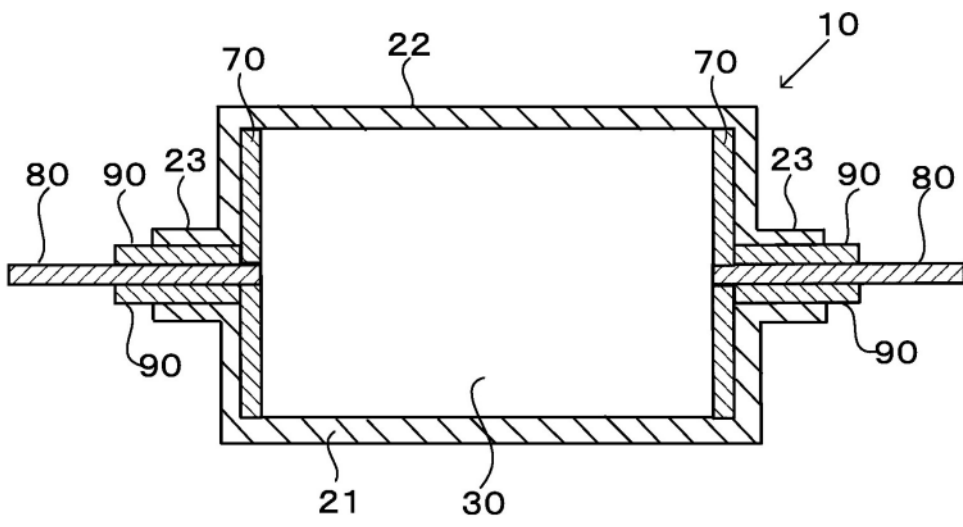


图8

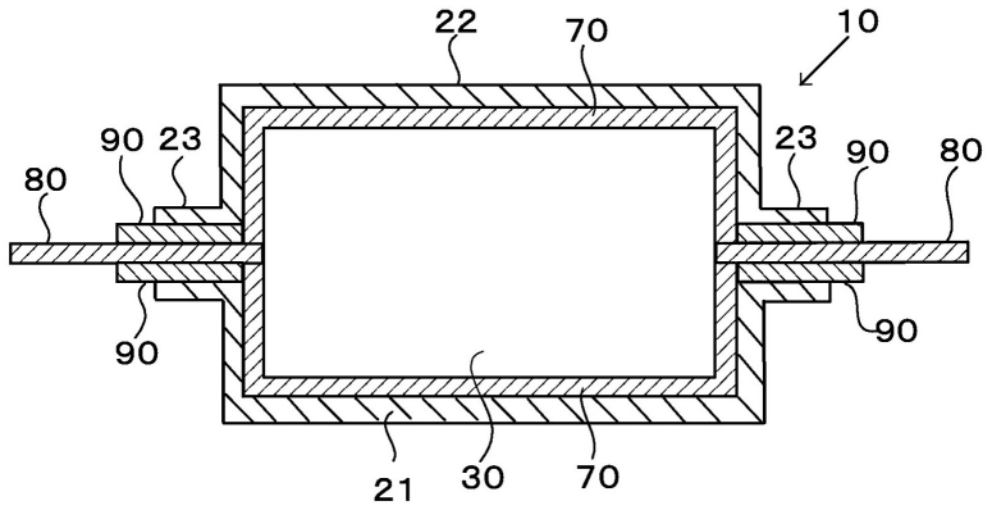


图9

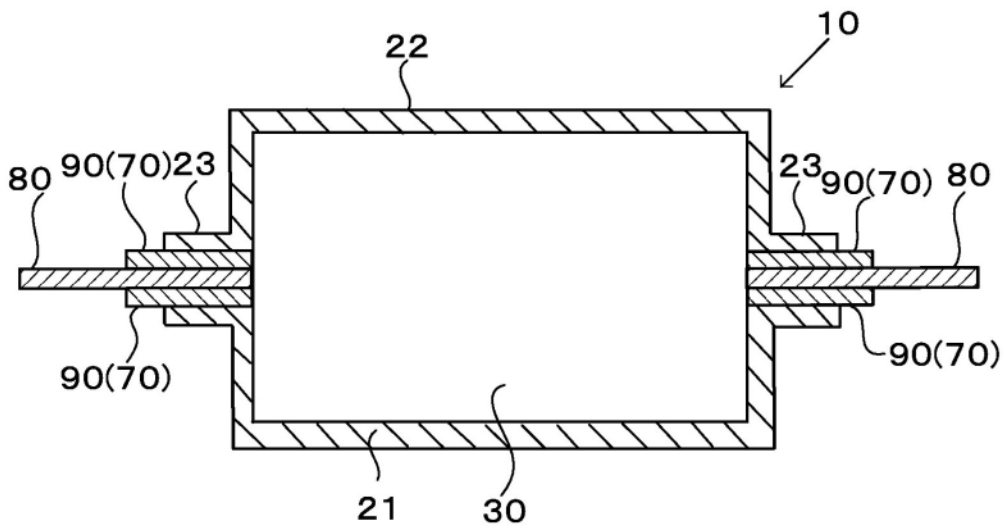


图10

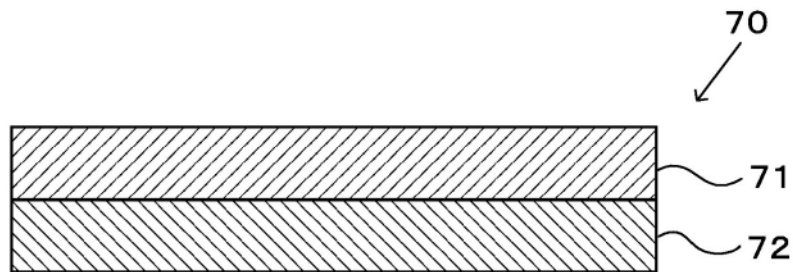


图11

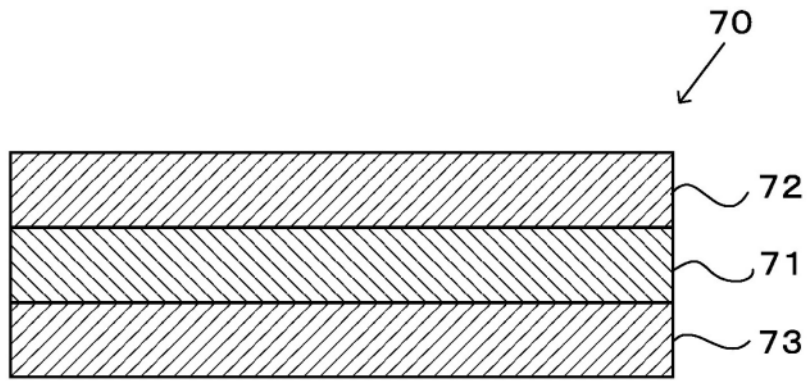


图12

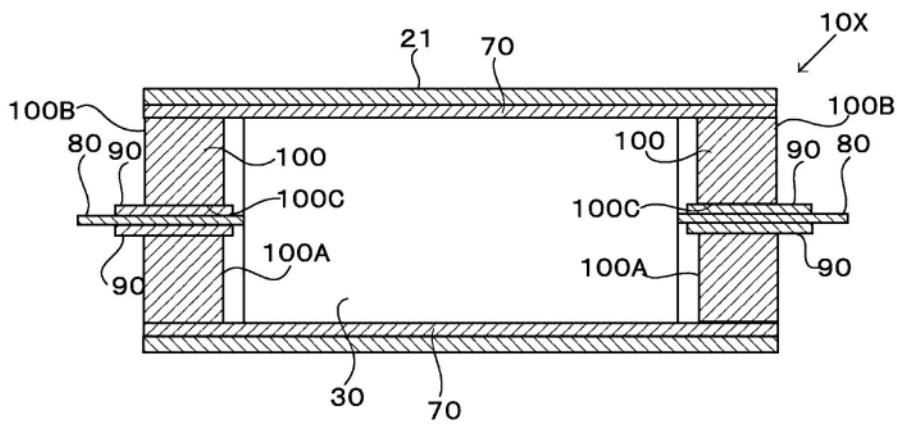


图13

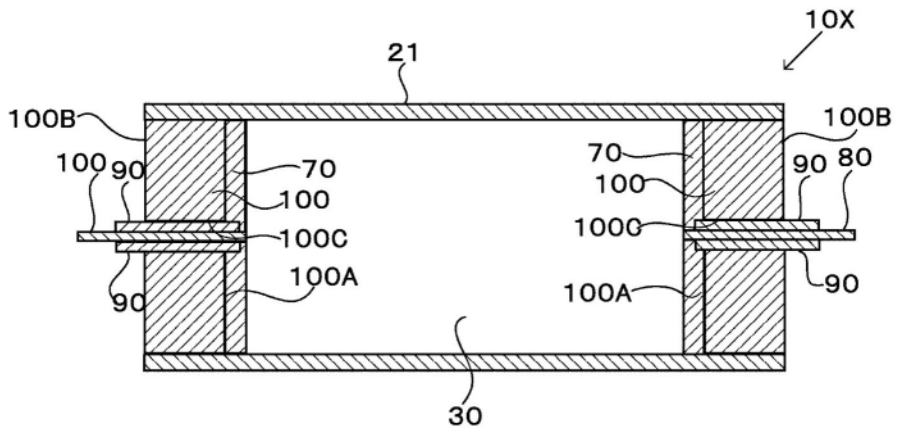


图14

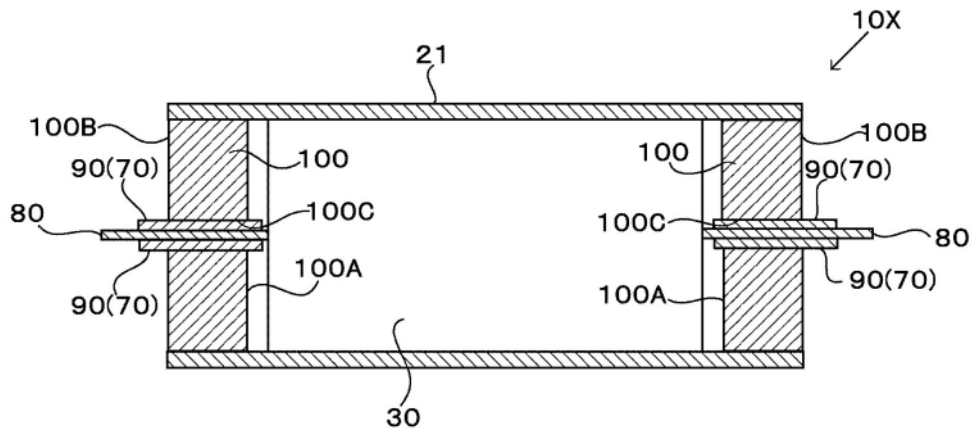


图15