

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7556367号
(P7556367)

(45)発行日 令和6年9月26日(2024.9.26)

(24)登録日 令和6年9月17日(2024.9.17)

(51)国際特許分類		F I	
H 0 1 M	50/121 (2021.01)	H 0 1 M	50/121
H 0 1 M	50/105 (2021.01)	H 0 1 M	50/105
H 0 1 M	50/129 (2021.01)	H 0 1 M	50/129
H 0 1 M	50/131 (2021.01)	H 0 1 M	50/131
H 0 1 M	10/0562 (2010.01)	H 0 1 M	10/0562
請求項の数 5 (全23頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2022-15074(P2022-15074)	(73)特許権者	000003193
(22)出願日	令和4年2月2日(2022.2.2)		T O P P A Nホールディングス株式会社
(65)公開番号	特開2023-113000(P2023-113000		東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号
	A)	(74)代理人	100088155
(43)公開日	令和5年8月15日(2023.8.15)		弁理士 長谷川 芳樹
審査請求日	令和6年3月21日(2024.3.21)	(74)代理人	100113435
早期審査対象出願			弁理士 黒木 義樹
		(74)代理人	100169063
			弁理士 鈴木 洋平
		(74)代理人	100129296
			弁理士 青木 博昭
		(72)発明者	村木 拓也
			東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号 凸版
			印刷株式会社内
		審査官	守安 太郎
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 全固体電池用外装材及び全固体電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも基材層、バリア層、及び、シーラント層をこの順に備えた全固体電池用外装材であって、
前記シーラント層が、ポリオレフィン系樹脂を含むポリオレフィンフィルムであり、
前記ポリオレフィン系樹脂が、ポリプロピレン、プロピレンを共重合成分として含むブロック若しくはランダム共重合体、プロピレン - オレフィン共重合体、又は、酸変性ポリプロピレンであり、
前記シーラント層の含水率が 5 1 6 質量 p p m 以上 2 7 0 0 質量 p p m 以下である、全固体電池用外装材。

【請求項 2】

前記ポリオレフィンフィルムが、酸変性ポリオレフィン樹脂層を含み、
前記酸変性ポリオレフィン樹脂層が前記バリア層に直接ラミネートされている、請求項 1 に記載の全固体電池用外装材。

【請求項 3】

前記シーラント層の融点が 2 5 0 以下である、請求項 1 又は 2 に記載の全固体電池用外装材。

【請求項 4】

前記シーラント層が 1 5 0 以上の融点を有する、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の全固体電池用外装材。

【請求項 5】

固体電解質を含む電池本体と、
前記電池本体を収容する外装袋とを備え、
前記外装袋が、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の全固体電池用外装材をヒートシールして得られる外装袋である、全固体電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、全固体電池用外装材及び全固体電池に関する。

【背景技術】

10

【0002】

近年、大容量化が可能な全固体電池の開発が急速に進んでいる。全固体電池は、現在のリチウムイオン電池とは異なり、電解質が固体であることから今までは実現できなかった高温での使用が可能となり、電池を冷却する設備が不要となるため、それに伴うスペース効率の向上、コストダウン、低電力化が期待される。

【0003】

このような全固体電池は、固体電解質及び電極を含む電池本体と、電池本体を収容する外装袋とを備えており、外装袋は、外装材をヒートシールして得られる。このような全固体電池の外装材は、基材層、バリア層、及び、シーラント層をこの順に備えており、シーラント層は、耐熱性を付与するためにポリエステルフィルムなどで構成される（例えば下記特許文献 1 参照）。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特許第 6 7 4 7 6 3 6 号公報（例えば請求項 5）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、上述した特許文献 1 に記載の全固体電池の外装材は、以下に示す課題を有していた。

30

すなわち、上述した特許文献 1 に記載の全固体電池の外装材は、ヒートシール時に、シーラント層に全面的に気泡が見られることがあった。

【0006】

本開示は、上記課題に鑑みてなされたものであり、ヒートシール時に、シーラント層における気泡の発生を抑制できる全固体電池用外装材及びそれを用いた全固体電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記のようにシーラント層に全面的に気泡の発生が見られる現象が生じる原因について検討した。その結果、シーラント層に全面的に気泡の発生が見られたのは、外装材を高温でヒートシールさせることが原因ではないかと考えた。すなわち、外装材を高温でヒートシールさせると、外装材のシーラント層中の水分が気化し、生成された気泡が一気に膨張して他の気泡と容易に結合して成長し、冷却後に残るためではないかと本発明者らは考えた。また、上記現象は、外装材のシーラント層中の含水率にも大きく依存するのではないかと本発明者らは考えた。そこで、本発明者らはさらに鋭意研究を重ねた結果、以下の開示により上記課題を解決し得ることを見出した。

40

【0008】

すなわち、本開示は、少なくとも基材層、バリア層、及び、シーラント層をこの順に備えた全固体電池用外装材であって、上記シーラント層の含水率が 2 7 0 0 質量 p p m 以下である、全固体電池用外装材である。

50

【 0 0 0 9 】

本開示の外装材によれば、ヒートシール時に、シーラント層における気泡の発生を抑制できる。このため、シーラント層に粗な部分（気泡が多い部分）と密な部分（気泡が少ない部分）とが生じて粗な部分でシール強度が低下することが抑制される。したがって、高温環境下での全固体電池の使用により固体電解質を含む電池本体が膨張して外装袋に開封しようとする力が働いても、外装材は、外装材のヒートシールにより得られる外装袋の密閉状態を維持させることができる。このため、全固体電池が固体電解質として硫化物系固体電解質を外装袋内に収容する場合に、全固体電池の外装袋内で水分と硫化物系固体電解質との反応により硫化水素等のガスが発生しても、そのようなガスの漏洩を抑制することができる。また、シーラント層において、水分の通路となりやすい気泡の発生が抑制されるため、外装材の外部からの水分の侵入が抑制される。このため、全固体電池が固体電解質として硫化物系固体電解質を外装袋内に収容する場合に、全固体電池の外装袋内で水分と硫化物系固体電解質との反応により硫化水素等のガスの発生を抑制することもできる。

10

【 0 0 1 0 】

上記全固体電池用外装材においては、上記シーラント層が、ポリオレフィン系樹脂を含むポリオレフィンフィルム又はポリエステル系樹脂を含むポリエステルフィルムであることが好ましい。

【 0 0 1 1 】

この場合、シール性がより良好となる。また、ポリオレフィンフィルム及びポリエステルフィルムは耐熱性を有するため、外装材は、全固体電池の耐熱性をより向上させることができる。

20

【 0 0 1 2 】

上記全固体電池用外装材においては、上記シーラント層が、前記ポリオレフィンフィルムであり、前記ポリオレフィンフィルムが、酸変性ポリオレフィン樹脂層を含み、前記酸変性ポリオレフィン樹脂層が前記バリア層に直接ラミネートされていることが好ましい。

【 0 0 1 3 】

この場合、ポリオレフィンフィルムの酸変性ポリオレフィン樹脂層がバリア層に直接ラミネートされ、ポリオレフィンフィルムの酸変性ポリオレフィン樹脂層とバリア層とが、高温耐性がある接着剤として使用されるポリウレタン系接着剤で接着される場合に比べて、水分がシーラント層に取り込まれにくくなる。このため、外装材が繰り返し高温にさらされても、シーラント層から都度水分が放出されることが起こりにくくなる。このため、全固体電池が固体電解質として硫化物系固体電解質を外装袋内に収容する場合に、放出される水分と硫化物との反応による硫化水素の発生を抑制することができる。

30

【 0 0 1 4 】

上記全固体電池用外装材においては、上記シーラント層が 2 5 0 以下の融点を有することが好ましい。

【 0 0 1 5 】

この場合、シーラント層が 2 5 0 以下の融点を有することで、ヒートシール温度を低下させることができる。このため、ヒートシール時において、シーラント層における気泡の発生をより抑制することができる。したがって、外装材のシール強度及びバリア性の低下がより抑制される。このため、上記外装材は、全固体電池の外装袋の密封性をより十分に維持させることができる。

40

【 0 0 1 6 】

上記全固体電池用外装材においては、上記シーラント層が 1 5 0 以上の融点を有することが好ましい。

【 0 0 1 7 】

この場合、シーラント層が 1 5 0 以上の融点を有することで、外装材が高温環境下で使用されても、外装材のシール強度が低下することを抑制することができる。このため、全固体電池が固体電解質として硫化物系固体電解質を外装袋内に収容する場合に、全固体電池の外装袋内で水分と硫化物系固体電解質との反応により硫化水素等のガスが発生して

50

も、そのようなガスの漏洩をより抑制することができる。

【 0 0 1 8 】

また、本開示は、固体電解質を有する電池本体と、上記電池本体を収容する外装袋とを備え、上記外装袋が、上述した全固体電池用外装材をヒートシールして得られる外装袋である、全固体電池である。

【 0 0 1 9 】

本開示の全固体電池によれば、外装袋が、上述した全固体電池用外装材をヒートシールして得られる。ここで、上述した外装材によれば、ヒートシール時に、シーラント層における気泡の発生を抑制できる。このため、本開示の全固体電池によれば、外装材のシーラント層に粗な部分と密な部分とが生じて粗な部分でシール強度が低下することが抑制される。したがって、高温環境下での全固体電池の使用により電池本体が膨張して外装袋に開封しようとする力が働いても、全固体電池は外装材により外装袋の密閉状態を維持できる。また、シーラント層において、水分の通路となりやすい気泡の発生が抑制されるため、外装材の外部からの水分の侵入が抑制される。このため、固体電解質として硫化物系固体電解質が用いられる場合に、全固体電池の外装袋内で水分と硫化物系固体電解質との反応により硫化水素等のガスの発生を抑制することもできる。

【 0 0 2 0 】

なお、本開示において、「融点」は、J I S K 7 1 2 1 - 1 9 8 7 に記載の方法に準拠して求められる「融解ピーク温度」を意味し、融解ピークが 2 個以上独立して現れる場合には最も低い融解ピーク温度が採用される。

【 0 0 2 1 】

また、本開示において、シーラント層が多層フィルムである場合には、融点とは、多層フィルムを構成する層のうち最も低い融点を有する層の融点をいうものとする。

【発明の効果】

【 0 0 2 2 】

本開示によれば、ヒートシール時に、シーラント層における気泡の発生を抑制できる全固体電池用外装材及びそれを用いた全固体電池が提供される。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 3 】

【図 1】本開示の一実施形態に係る全固体電池用外装材を模式的に示す断面図である。

【図 2】本開示の他の実施形態に係る全固体電池用外装材を模式的に示す断面図である。

【図 3】本開示のさらに他の実施形態に係る全固体電池用外装材を模式的に示す断面図である。

【図 4】本開示の一実施形態に係る全固体電池を示す斜視図である。

【図 5】実施例及び比較例における評価用サンプルを得るための構造体を示す平面図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 4 】

以下、図面を適宜参照しながら、本開示の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、図面中、同一又は相当部分には同一符号を付し、重複する説明は省略する。また、図面の寸法比率は図示の比率に限られるものではない。

【 0 0 2 5 】

[全固体電池用外装材]

図 1 は、本開示の一実施形態に係る全固体電池用外装材を模式的に示す断面図である。図 1 に示すように、本実施形態の全固体電池用外装材（以下、単に「外装材」ともいう）1 0 は、基材層 1 1 と、第 1 の接着剤層 1 2 a と、バリア層 1 3 と、第 2 の接着剤層 1 2 b と、シーラント層 1 6 とをこの順に備える。ここで、シーラント層 1 6 の含水率は 2 7 0 0 質量 p p m 以下である。外装材 1 0 は、シーラント層 1 6 の含水率が 2 7 0 0 質量 p p m を超える場合に比べて、当該外装材 1 0 のヒートシール時に、外装材 1 0 のシーラント層 1 6 における気泡の発生をより抑制することができる。

【 0 0 2 6 】

なお、バリア層 1 3 は、基材層 1 1 側に第 1 の腐食防止処理層 1 4 a を有していてもよい。また、バリア層 1 3 は、シーラント層 1 6 側に第 2 の腐食防止処理層 1 4 b を有していてもよい。外装材 1 0 において、基材層 1 1 が最外層、シーラント層 1 6 が最内層である。すなわち、外装材 1 0 は、基材層 1 1 を全固体電池の外部側、シーラント層 1 6 を全固体電池の内部側に向けて使用される。

【 0 0 2 7 】

以下、外装材 1 0 を構成する各層について詳細に説明する。

【 0 0 2 8 】

< 基材層 >

基材層 1 1 は、全固体電池を製造する際のシール工程における耐熱性を付与し、成型加工や流通の際に起こりうるピンホールの発生を抑制する役割を果たす。特に大型用途の全固体電池の外装材の場合等は、耐擦傷性、耐薬品性、絶縁性等も付与できる。

【 0 0 2 9 】

基材層 1 1 は、絶縁性を有する樹脂により形成された層であることが好ましい。樹脂としてはポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリフェニレンスルファイド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリスルフォン樹脂、フッ素樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、アリル樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、フラン樹脂、アセチルセルロース樹脂等を使用することができる。

【 0 0 3 0 】

これらの樹脂は、基材層 1 1 に適用する場合、延伸又は未延伸のフィルム形態でも、コーティング被膜としての形態のどちらでも構わない。また、基材層 1 1 は単層でも多層でもよく、多層の場合は異なる樹脂を組み合わせ使用できる。フィルムであれば共押し出したもの、もしくは接着剤を介して積層したものが使用できる。コーティング被膜の場合は積層回数分コーティングしたものが使用でき、フィルムとコーティング被膜を組み合わせ多層とすることもできる。

【 0 0 3 1 】

これらの樹脂の中でも、基材層 1 1 としては、成型性に優れることから、ポリエステル樹脂及びポリアミド樹脂が好ましい。ポリエステル樹脂としては、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートが挙げられる。ポリアミド樹脂としては、例えば、ナイロン 6、ナイロン 6, 6、ナイロン 6 とナイロン 6, 6 との共重合体、ナイロン 6, ナイロン 9 T、ナイロン 10、ポリメタキシリレンアジパミド (MXD6)、ナイロン 11、ナイロン 12 等が挙げられる。

【 0 0 3 2 】

これらの樹脂をフィルム形態で使用する場合は二軸延伸フィルムであることが好ましい。二軸延伸フィルムにおける延伸方法としては、例えば、逐次二軸延伸法、チューブラー二軸延伸法、同時二軸延伸法等が挙げられる。二軸延伸フィルムは、より優れた深絞り成型性が得られる観点から、チューブラー二軸延伸法により延伸されたものであることが好ましい。

【 0 0 3 3 】

基材層 1 1 の厚さは、6 ~ 50 μm であることが好ましく、10 ~ 30 μm であることがより好ましい。基材層 1 1 の厚さが 6 μm 以上であることにより、外装材 1 0 の耐ピンホール性及び絶縁性を向上できる傾向がある。基材層 1 1 の厚さが 50 μm 以下であることにより、外装材 1 0 の総厚を小さくすることができる。

【 0 0 3 4 】

基材層 1 1 の融点は、シール時の基材層 1 1 の変形を抑制するため、シーラント層 1 6 の融点より高く、さらにはシーラント層 1 6 の融点よりも 30 以上高いことが好ましい。

【 0 0 3 5 】

< 第 1 の接着剤層 >

10

20

30

40

50

第1の接着剤層12aは、基材層11とバリア層13とを接着する層である。第1の接着剤層12aを構成する材料としては、具体的には、例えば、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、アクリルポリオール、カーボネートポリオールなどの主剤に対し、2官能以上のイソシアネート化合物（多官能イソシアネート化合物）を作用させたポリウレタン樹脂等が挙げられる。上述した各種ポリオールは、外装材10に求められる機能や性能に応じて、単独又は二種以上を組み合わせる用いることができる。また、上記以外にもエポキシ樹脂を主剤として、硬化剤を配合したものなども使用可能であるが、これに限らない。また、接着剤に求められる性能に応じて、上述した接着剤に、その他の各種添加剤や安定剤を配合してもよい。

【0036】

第1の接着剤層12aの厚さは、特に限定されるものではないが、所望の接着強度、追随性、及び加工性等を得る観点から、例えば、1～10μmが好ましく、2～7μmがより好ましい。

【0037】

<バリア層>

バリア層13は、水分が全固体電池の内部に浸入することを防止する水蒸気バリア性を有する。また、バリア層13は、深絞り成型をするために延展性を有していてもよい。バリア層13としては、例えば、アルミニウム、ステンレス鋼、銅等の各種金属箔、あるいは、金属蒸着膜、無機酸化物蒸着膜、炭素含有無機酸化物蒸着膜、これらの蒸着膜を設けたフィルムなどを用いることができる。蒸着膜を設けたフィルムとしては、例えば、アルミニウム蒸着フィルム、無機酸化物蒸着フィルムを使用することができる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。バリア層13としては、質量（比重）、防湿性、加工性及びコストの面から、金属箔が好ましく、アルミニウム箔がより好ましい。

【0038】

アルミニウム箔としては、所望の成型時の延展性を付与できる点から、特に焼鈍処理を施した軟質アルミニウム箔を好ましく用いることができるが、さらなる耐ピンホール性、及び成型時の延展性を付与させる目的で、鉄を含むアルミニウム箔を用いるのがより好ましい。アルミニウム箔中の鉄の含有量は、アルミニウム箔100質量%中、0.1～9.0質量%が好ましく、0.5～2.0質量%がより好ましい。鉄の含有量が0.1質量%以上であることにより、より優れた耐ピンホール性及び延展性を有する外装材10を得ることができる。鉄の含有量が9.0質量%以下であることにより、より柔軟性に優れた外装材10を得ることができる。アルミニウム箔としては、未処理のアルミニウム箔を用いてもよいが、耐腐食性を付与する点で脱脂処理を施したアルミニウム箔を用いることが好ましい。アルミニウム箔に脱脂処理を施す場合は、アルミニウム箔の片面のみに脱脂処理を施してもよく、両面に脱脂処理を施してもよい。

【0039】

バリア層13の厚さは、特に限定されるものではないが、バリア性、耐ピンホール性、加工性を考慮して9～200μmとすることが好ましく、15～100μmとすることがより好ましい。

【0040】

<第1及び第2の腐食防止処理層>

第1及び第2の腐食防止処理層14a、14bは、バリア層13を構成する金属箔（金属箔層）等の腐食を防止するために設けられる層である。また、第1の腐食防止処理層14aは、バリア層13と第1の接着剤層12aとの密着力を高める役割を果たす。また、第2の腐食防止処理層14bは、バリア層13と第2の接着剤層12bとの密着力を高める役割を果たす。第1の腐食防止処理層14a及び第2の腐食防止処理層14bは、同一の構成の層であってもよく、異なる構成の層であってもよい。第1及び第2の腐食防止処理層14a、14b（以下、単に「腐食防止処理層14a、14b」とも言う）としては、例えば、脱脂処理、熱水変成処理、陽極酸化処理、化成処理、あるいはこれらの処理の

10

20

30

40

50

組み合わせにより形成される。

【 0 0 4 1 】

脱脂処理としては、酸脱脂及びアルカリ脱脂が挙げられる。酸脱脂としては、硫酸、硝酸、塩酸、フッ酸などの無機酸の単独、又はこれらの混合液を使用する方法などが挙げられる。また、酸脱脂として、一ナトリウム二フッ化アンモニウムなどのフッ素含有化合物を上記無機酸で溶解させた酸脱脂剤を用いることで、特にバリア層 1 3 にアルミニウム箔を用いた場合に、アルミニウムの脱脂効果が得られるだけでなく、不動態であるアルミニウムのフッ化物を形成させることができ、耐腐食性という点で有効である。アルカリ脱脂としては、水酸化ナトリウムなどを使用する方法が挙げられる。

【 0 0 4 2 】

熱水変成処理としては、例えば、トリエタノールアミンを添加した沸騰水中にアルミニウム箔を浸漬処理するペーマイト処理が挙げられる。陽極酸化処理としては、例えば、アルマイト処理が挙げられる。

【 0 0 4 3 】

化成処理としては、浸漬型、塗布型が挙げられる。浸漬型の化成処理としては、例えばクロメート処理、ジルコニウム処理、チタニウム処理、バナジウム処理、モリブデン処理、リン酸カルシウム処理、水酸化ストロンチウム処理、セリウム処理、ルテニウム処理、あるいはこれらの混合相からなる各種化成処理が挙げられる。一方、塗布型の化成処理としては、腐食防止性能を有するコーティング剤をバリア層 1 3 上に塗布する方法が挙げられる。

【 0 0 4 4 】

これら腐食防止処理のうち、熱水変成処理、陽極酸化処理、化成処理のいずれかで腐食防止処理層の少なくとも一部を形成する場合は、事前に上述した脱脂処理を行うことが好ましい。なお、バリア層 1 3 として焼鈍工程を通した金属箔など脱脂処理済みの金属箔を用いる場合は、腐食防止処理層 1 4 a , 1 4 b の形成において改めて脱脂処理する必要はない。

【 0 0 4 5 】

塗布型の化成処理に用いられるコーティング剤は、好ましくは 3 価クロムを含有する。また、コーティング剤には、後述するカチオン性ポリマー及びアニオン性ポリマーからなる群より選択される少なくとも 1 種のポリマーが含まれていてもよい。

【 0 0 4 6 】

また、上記処理のうち、特に熱水変成処理、陽極酸化処理では、処理剤によってアルミニウム箔表面を溶解させ、耐腐食性に優れるアルミニウム化合物（ペーマイト、アルマイト）を形成させる。そのため、アルミニウム箔を用いたバリア層 1 3 から腐食防止処理層 1 4 a , 1 4 b まで共連続構造を形成した形態になるので、上記処理は化成処理の定義に包含される。一方、後述するように化成処理の定義に含まれない、純粋なコーティング手法のみで腐食防止処理層 1 4 a , 1 4 b を形成することも可能である。この方法としては、例えば、アルミニウムの腐食防止効果（インヒビター効果）を有し、且つ、環境側面的にも好適な材料として、平均粒径 1 0 0 nm 以下の酸化セリウムのような希土類元素酸化物のゾルを用いる方法が挙げられる。この方法を用いることで、一般的なコーティング方法でも、アルミニウム箔などの金属箔に腐食防止効果を付与することが可能となる。

【 0 0 4 7 】

上記希土類元素酸化物のゾルとしては、例えば、水系、アルコール系、炭化水素系、ケトン系、エステル系、エーテル系などの各種溶媒を用いたゾルが挙げられる。中でも、水系のゾルが好ましい。

【 0 0 4 8 】

上記希土類元素酸化物のゾルには、通常その分散を安定化させるために、硝酸、塩酸、リン酸などの無機酸又はその塩、酢酸、りんご酸、アスコルビン酸、乳酸などの有機酸が分散安定化剤として用いられる。これらの分散安定化剤のうち、特にリン酸は、外装材 1 0 において、（ 1 ）ゾルの分散安定化、（ 2 ）リン酸のアルミキレート能力を利用したバ

10

20

30

40

50

リア層 1 3 との密着性の向上、(3) アルミニウムイオンを捕獲(不動態形成) することによる腐食耐性の付与、(4) 低温でもリン酸の脱水縮合を起こしやすいことによる腐食防止処理層(酸化物層) 1 4 a , 1 4 b の凝集力の向上、などが期待される。

【 0 0 4 9 】

上記希土類元素酸化物ゾルにより形成される腐食防止処理層 1 4 a , 1 4 b は、無機粒子の集合体であるため、乾燥キュアの工程を経ても層自身の凝集力が低くなるおそれがある。そこで、この場合の腐食防止処理層 1 4 a , 1 4 b は、凝集力を補うために、アニオン性ポリマー、又はカチオン性ポリマーにより複合化されていることが好ましい。

【 0 0 5 0 】

腐食防止処理層 1 4 a , 1 4 b は、前述した層には限定されない。例えば、公知技術である塗布型クロメートのように、樹脂バインダー(アミノフェノールなど) にリン酸とクロム化合物を配合した処理剤を用いて形成してもよい。この処理剤を用いれば、腐食防止機能と密着性の両方を兼ね備えた層とすることができる。また、塗液の安定性を考慮する必要があるものの、希土類元素酸化物ゾルとポリカチオン性ポリマーあるいはポリアニオン性ポリマーとを事前に一液化したコーティング剤を使用して腐食防止機能と密着性の両方を兼ね備えた層とすることができる。

【 0 0 5 1 】

腐食防止処理層 1 4 a , 1 4 b の単位面積当たりの質量は、多層構造、単層構造いずれであっても、 $0.005 \sim 0.200 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.010 \sim 0.100 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。上記単位面積当たりの質量が 0.005 g/m^2 以上であれば、バリア層 1 3 に腐食防止機能を付与しやすい。また、上記単位面積当たりの質量が 0.200 g/m^2 を超えても、腐食防止機能はあまり変わらない。一方、希土類元素酸化物ゾルを用いた場合には、塗膜が厚いと乾燥時の熱によるキュアが不十分となり、凝集力の低下を伴うおそれがある。なお、腐食防止処理層 1 4 a , 1 4 b の厚さについては、その比重から換算できる。

【 0 0 5 2 】

腐食防止処理層 1 4 a , 1 4 b は、シーラント層 1 6 とバリア層 1 3 との密着性を保持しやすくなる観点から、例えば、酸化セリウムと、該酸化セリウム 1 0 0 質量部に対して 1 ~ 1 0 0 質量部のリン酸又はリン酸塩と、カチオン性ポリマーと、を含む態様であってもよく、バリア層 1 3 に化成処理を施して形成されている態様であってもよく、バリア層 1 3 に化成処理を施して形成されており、且つ、カチオン性ポリマーを含む態様であってもよい。

【 0 0 5 3 】

< 第 2 の接着剤層 >

第 2 の接着剤層 1 2 b は、バリア層 1 3 とシーラント層 1 6 とを接着する層である。第 2 の接着剤層 1 2 b には、バリア層 1 3 とシーラント層 1 6 とを接着するための一般的な接着剤を用いることができる。

【 0 0 5 4 】

バリア層 1 3 上に第 2 の腐食防止処理層 1 4 b が設けられており、且つ、第 2 の腐食防止処理層 1 4 b が上述したカチオン性ポリマー及びアニオン性ポリマーからなる群より選択される少なくとも 1 種のポリマーを含む層を有する場合、第 2 の接着剤層 1 2 b は、第 2 の腐食防止処理層 1 4 b に含まれる上記ポリマーと反応性を有する化合物(以下、「反応性化合物」とも言う) を含む層であることが好ましい。

【 0 0 5 5 】

例えば、第 2 の腐食防止処理層 1 4 b がカチオン性ポリマーを含む場合、第 2 の接着剤層 1 2 b はカチオン性ポリマーと反応性を有する化合物を含む。第 2 の腐食防止処理層 1 4 b がアニオン性ポリマーを含む場合、第 2 の接着剤層 1 2 b はアニオン性ポリマーと反応性を有する化合物を含む。また、第 2 の腐食防止処理層 1 4 b がカチオン性ポリマー及びアニオン性ポリマーを含む場合、第 2 の接着剤層 1 2 b はカチオン性ポリマーと反応性を有する化合物と、アニオン性ポリマーと反応性を有する化合物とを含む。ただし、第 2

10

20

30

40

50

の接着剤層 1 2 b は必ずしも上記 2 種類の化合物を含む必要はなく、カチオン性ポリマー及びアニオン性ポリマーの両方と反応性を有する化合物を含んでいてもよい。ここで、「反応性を有する」とは、カチオン性ポリマー又はアニオン性ポリマーと共有結合を形成することである。また、第 2 の接着剤層 1 2 b は、酸変性ポリオレフィン樹脂をさらに含んでいてもよい。

【 0 0 5 6 】

カチオン性ポリマーと反応性を有する化合物としては、多官能イソシアネート化合物、グリシジル化合物、カルボキシ基を有する化合物、オキサゾリン基を有する化合物からなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物が挙げられる。

【 0 0 5 7 】

これら多官能イソシアネート化合物、グリシジル化合物、カルボキシ基を有する化合物、オキサゾリン基を有する化合物としては、カチオン性ポリマーを架橋構造にするための架橋剤として先に例示した多官能イソシアネート化合物、グリシジル化合物、カルボキシ基を有する化合物、オキサゾリン基を有する化合物などが挙げられる。これらの中でも、カチオン性ポリマーとの反応性が高く、架橋構造を形成しやすい点で、多官能イソシアネート化合物が好ましい。

【 0 0 5 8 】

アニオン性ポリマーと反応性を有する化合物としては、グリシジル化合物、オキサゾリン基を有する化合物からなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物が挙げられる。これらグリシジル化合物、オキサゾリン基を有する化合物としては、カチオン性ポリマーを架橋構造にするための架橋剤として先に例示したグリシジル化合物、オキサゾリン基を有する化合物などが挙げられる。これらの中でも、アニオン性ポリマーとの反応性が高い点で、グリシジル化合物が好ましい。

【 0 0 5 9 】

第 2 の接着剤層 1 2 b が酸変性ポリオレフィン樹脂を含む場合、反応性化合物は、酸変性ポリオレフィン樹脂中の酸性基とも反応性を有する（すなわち、酸性基と共有結合を形成する）ことが好ましい。これにより、第 2 の腐食防止処理層 1 4 b との接着性がより高まる。加えて、酸変性ポリオレフィン樹脂が架橋構造となり、外装材 1 0 の耐溶剤性がより向上する。

【 0 0 6 0 】

反応性化合物の含有量は、酸変性ポリオレフィン樹脂中の酸性基に対し、等量から 1 0 倍等量であることが好ましい。反応性化合物の含有量が等量以上であれば、反応性化合物が酸変性ポリオレフィン樹脂中の酸性基と十分に反応する。一方、反応性化合物の含有量が 1 0 倍等量を超えると、酸変性ポリオレフィン樹脂との架橋反応としては十分飽和に達しているため、未反応物が存在し、各種性能の低下が懸念される。したがって、例えば、反応性化合物の含有量は、酸変性ポリオレフィン樹脂 1 0 0 質量部に対して 5 ~ 2 0 質量部（固形分比）であることが好ましい。

【 0 0 6 1 】

酸変性ポリオレフィン樹脂は、酸性基をポリオレフィン樹脂に導入したものである。酸性基としては、カルボキシ基、スルホン酸基、酸無水物基などが挙げられ、無水マレイン酸基や（メタ）アクリル酸基などが特に好ましい。酸変性ポリオレフィン樹脂としては、例えば、シーラント層 1 6 に用いる変性ポリオレフィン樹脂と同様のものを用いることができる。

【 0 0 6 2 】

第 2 の接着剤層 1 2 b には、難燃剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、酸化防止剤、光安定剤、粘着付与剤等の各種添加剤を配合してもよい。

【 0 0 6 3 】

第 2 の接着剤層 1 2 b は、硫化水素等の腐食性ガスや電解液が関与する場合のラミネート強度の低下を抑制する観点及び絶縁性の低下をさらに抑制する観点から、例えば、酸変性ポリオレフィンと、多官能イソシアネート化合物、グリシジル化合物、カルボキシ基を

10

20

30

40

50

有する化合物、オキサゾリン基を有する化合物、及びカルボジイミド化合物からなる群より選択される少なくとも１種の硬化剤と、を含むものであってもよい。なお、カルボジイミド化合物としては、例えば、N，N' - ジ - o - トルイルカルボジイミド、N，N' - ジフェニルカルボジイミド、N，N' - ジ - 2，6 - ジメチルフェニルカルボジイミド、N，N' - ビス（2，6 - ジイソプロピルフェニル）カルボジイミド、N，N' - ジオクチルデシルカルボジイミド、N - トリイル - N' - シクロヘキシルカルボジイミド、N，N' - ジ - 2，2 - ジ - t - ブチルフェニルカルボジイミド、N - トリイル - N' - フェニルカルボジイミド、N，N' - ジ - p - ニトロフェニルカルボジイミド、N，N' - ジ - p - アミノフェニルカルボジイミド、N，N' - ジ - p - ヒドロキシフェニルカルボジイミド、N，N' - ジ - シクロヘキシルカルボジイミド、N，N' - ジ - p - トルイルカルボジイミドなどが挙げられる。

10

【0064】

また、第２の接着剤層１２ｂを形成する接着剤として、例えば、水添ダイマー脂肪酸及びジオールからなるポリエステルポリオールと、ポリイソシアネートとを配合したポリウレタン系接着剤を用いることもできる。接着剤として、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、アクリルポリオール、カーボネートポリオールなどの主剤に対し、二官能以上のイソシアネート化合物を作用させたポリウレタン樹脂やエポキシ基を有する主剤にアミン化合物などを作用させたエポキシ樹脂等が挙げられ、耐熱性の観点から好ましい。

【0065】

20

第２の接着剤層１２ｂの厚さは、特に限定されるものではないが、所望の接着強度、及び加工性等を得る観点から、１～１０μmが好ましく、２～７μmがより好ましい。

【0066】

<シーラント層１６>

シーラント層１６は、外装材１０にヒートシールによる封止性を付与する層であり、全固体電池の組み立て時に内側に配置されてヒートシール（熱融着）される層である。

【0067】

シーラント層１６の含水率は２７００質量ppm以下である。この場合、シーラント層１６の含水率は２７００質量ppmを超える場合に比べて、ヒートシール時に、シーラント層における気泡の発生をより抑制できる。

30

【0068】

シーラント層１６の含水率は好ましくは２０００質量ppm以下であり、より好ましくは１５００質量ppm以下である。シーラント層１６の含水率は０質量ppmであってもよい。

【0069】

なお、シーラント層１６においては、全体として含水率が２７００質量ppm以下であればよい。したがって、シーラント層１６が多層フィルムで構成される場合、各層において、含水率が２７００質量ppm以下であってもよいが、一部の層で含水率を２７００質量ppm以下とし残りの層で含水率を２７００質量ppmより大きくしても、全体として含水率が２７００質量ppm以下となればよい。

40

【0070】

シーラント層１６としては、例えば、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂などの熱可塑性樹脂を含むフィルムを用いることができる。上記に挙げた各種樹脂をブレンドしポリマーアロイ化することで、シール適正や耐熱性を制御することが出来る。中でも、ポリオレフィン系樹脂を含むフィルム（以下、「ポリオレフィンフィルム」ともいう）、ポリエステル系樹脂を含むフィルム（以下、「ポリエステルフィルム」ともいう）を用いることが好ましい。この場合、外装材１０に対するシール性がより良好となる。また、ポリオレフィンフィルム及びポリエステルフィルムは耐熱性を有するため、外装材１０は、全固体電池の耐熱性をより向上させ

50

ることができる。なお、上記熱可塑性樹脂は、親水基成分を含まない、または少ない割合で含むことが好ましい。この場合、熱可塑性樹脂に水分が吸着しにくくなるためシーラント層 16 の含水率を 2700 質量 ppm 以下とすることが容易となる。

【0071】

ポリオレフィン系樹脂としては、例えば、低密度、中密度又は高密度のポリエチレン；エチレン - オレフィン共重合体；ポリプロピレン；プロピレンを共重合成分として含むブロック又はランダム共重合体；及び、プロピレン - オレフィン共重合体等のポリオレフィン樹脂が挙げられる。ポリオレフィン系樹脂は、ポリオレフィン樹脂を酸又はグリシジルで変性してなる酸変性ポリオレフィン樹脂であってもよい。バリア層 13 に腐食防止処理層 14b 及び第 2 の接着剤層 12b を介さずポリオレフィンフィルムが直接ラミネートされる場合には、ポリオレフィンフィルムが、酸変性ポリオレフィン樹脂を含む酸変性ポリオレフィン樹脂層を含有し、この酸変性ポリオレフィン樹脂層がバリア層 13 に直接ラミネートされていることが好ましい。この場合、ポリオレフィンフィルムの酸変性ポリオレフィン樹脂層がバリア層 13 に直接ラミネートされ、ポリオレフィンフィルムの酸変性ポリオレフィン樹脂層とバリア層 13 とが、高温耐性がある接着剤として使用されるポリウレタン系接着剤で接着される場合に比べて、水分がシーラント層 16 に取り込まれにくくなる。このため、外装材 10 が繰り返し高温にさらされても、シーラント層 16 から都度水分が放出されることが起こりにくくなる。このため、全固体電池が固体電解質として硫化物系固体電解質を外装袋内に収容する場合に、放出される水分と硫化物との反応による硫化水素の発生を抑制することができる。

【0072】

ポリエステル系樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）樹脂、ポリブチレンテレフタレート（PBT）樹脂、ポリエチレンナフタレート（PEN）樹脂、ポリブチレンナフタレート（PBN）樹脂、及び、それらの共重合体等が挙げられる。これらポリエステル系樹脂は、1 種を単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。また、任意の酸とグリコールを共重合させたものを使用してもよい。

【0073】

また、シーラント層 16 は、シール性、耐熱性およびその他機能性を付与させるために、例えば酸化防止剤、スリップ剤、難燃剤、アンチブロッキング剤、光安定剤、脱水剤、粘着付与剤、結晶核剤、可塑剤等の添加剤をさらに含んでもよい。

【0074】

シーラント層 16 の融点は、特に制限されるものではないが、好ましくは 150 以上であり、より好ましくは 155 以上であり、より一層好ましくは 160 以上である。シーラント層 16 の融点が 150 以上であることで、外装材 10 が高温環境下で使用されても、外装材 10 のシール強度が低下することを抑制することができる。このため、全固体電池が固体電解質として硫化物系固体電解質を外装袋内に収容する場合に、全固体電池の外装袋内で水分と硫化物系固体電解質との反応により硫化水素等のガスが発生しても、そのようなガスの漏洩をより抑制することができる。

【0075】

シーラント層 16 の融点は、好ましくは 250 以下であり、より好ましくは 240 以下であり、より一層好ましくは 230 以下である。この場合、シーラント層 16 の融点が 250 以下であることで、ヒートシール温度を低下させることができる。このため、ヒートシール時において、シーラント層 16 における気泡の発生をより抑制することができる。したがって、外装材 10 のシール強度及びバリア性の低下がより抑制される。このため、上記外装材 10 は、全固体電池の外装袋の密封性をより十分に維持させることができる。また、外装材 10 は、当該外装材 10 を通じた水分の侵入を抑制することもできる。

【0076】

シーラント層 16 は、単層フィルム及び多層フィルムのいずれであってもよく、必要とされる機能に応じて選択すればよい。シーラント層 16 が多層フィルムである場合は、各

層同士を共押出により積層してもよく、ドライラミネートにより積層してもよい。ただしシーラント層 16 が多層フィルムである場合、層間密着性の観点から同一種の樹脂を用いることが好ましい。例えばバリア層 13 に接する層に変性ポリオレフィン系樹脂を含む層を配置し、その層の上に 1 層の非変性ポリオレフィン系樹脂層を押出して又は多層のポリオレフィン系樹脂層を共押出して積層したものとしてもよい。

【0077】

シーラント層 16 の厚さは、特に限定されるものではないが、 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $20 \sim 60 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。シーラント層 16 の厚さが $10 \mu\text{m}$ 以上であることにより、十分なシール強度を得ることができる。シーラント層 16 の厚さが $100 \mu\text{m}$ 以下であることにより、外装材 10 の周縁部からの水蒸気の浸入量を低減することができる。

10

【0078】

< 硫化水素分解吸着材料 >

外装材 10 が硫化物系固体電解質を有する全固体電池に用いられる場合、本実施形態の外装材 10 を構成する層のうち少なくとも一層は、硫化水素を分解又は吸着する硫化水素分解吸着材料を含有していてもよい。この場合、全固体電池において、水と硫化物系固体電解質とが反応して硫化水素が発生しても、硫化水素が外装材 10 を透過することが抑制される。硫化水素分解吸着材料は、例えば第 1 の接着剤層 12 a、第 2 の接着剤層 12 b、シーラント層 16 又はこれらのうち少なくとも一層に含有される。特に、硫化水素分解吸着材料は、シーラント層 16 に含まれることが好ましい。この場合、硫化水素が外装材 10 を透過することが効果的に抑制される。

20

【0079】

硫化水素分解吸着材料としては、酸化亜鉛、非晶質金属ケイ酸塩（主に金属が銅、亜鉛であるもの）、ジルコニウム・タンタノイド元素の水和物、4 価金属リン酸塩（特に金属が銅であるもの）、ゼオライト及び亜鉛イオンの混合物、ゼオライトと酸化亜鉛と酸化銅（II）との混合物、過マンガン酸カリウム、過マンガン酸ナトリウム、硫酸銀、酢酸銀、酸化アルミニウム、水酸化鉄、イソシアネート化合物、ケイ酸アルミニウム、硫酸アルミニウムカリウム、ゼオライト、活性炭、アミン系化合物、アイオノマー等が挙げられる。また、硫化水素分解吸着材料は、硫化水素をより無害化しやすく、コストや取り扱い性の観点から、酸化亜鉛（ ZnO ）及び / 又は亜鉛イオンを含むものであることが好ましい。硫化水素分解吸着材料は一種を単独で又は二種以上を組み合わせる用いることができる。

30

【0080】

硫化水素分解吸着材料としては、以下のような硫化水素について消臭効果がある消臭剤を用いてもよい。具体的には、例えば、大日精化工業株式会社製の「ダイムシュー P E - M 3000 - Z」（ポリエチレンマスターバッチ品）、東亜合成株式会社製の「ケスモン」、ラサ工業株式会社製の「シュークレンズ」、並びに、株式会社シナネンゼオミック製の「ダッシュライト ZU」及び「ダッシュライト CZU」等が挙げられる。

【0081】

硫化水素分解吸着材料を含有する層には、硫化水素分解吸着材料の分散性を向上させる観点から、ステアリン酸亜鉛等の金属石鹸を添加してもよい。硫化水素分解吸着材料を金属石鹸と併用することで、層内での硫化水素分解吸着材料の分散性を高めることができ、硫化水素を無毒化する効果の偏りが生じ難くなると共に、硫化水素分解吸着材料を含有する層の機能（例えば、密着強度やシール強度等）の低下を抑制し易い。

40

【0082】

硫化水素分解吸着材料は、予めマスターバッチ化して用いてもよい。

硫化水素分解吸着材料がシーラント層 16 に配合される場合は、マスターバッチとして事前に高濃度配合品を作製して置き、その後適切な濃度になる様にシーラント層 16 の樹脂にマスターバッチを配合してもよい。

硫化水素分解吸着材料が第 1 の接着剤層 12 a 又は第 2 の接着剤層 12 b に配合される場合は、第 1 の接着剤層 12 a 又は第 2 の接着剤層 12 b が塗工される場合は塗工に直接

50

配合してもよいし、第１の接着剤層１２ａ又は第２の接着剤層１２ｂが押出等で形成される場合は上記シーラント層１６と同様にマスターバッチを作製して配合してもよい。なお、マスターバッチを作製する場合、樹脂としては、ポリオレフィン系樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂などの熱可塑性樹脂を用いることができる。

【００８３】

硫化水素分解吸着材料を含有する層における硫化水素分解吸着材料の含有量は、当該層全量を基準として０．０１質量％以上３０質量％以下であってよく、０．０５質量％以上２０質量％以下であってよく、０．１質量％以上１５質量％以下であってよい。硫化水素分解吸着材料の含有量が上記下限値以上であることで、硫化水素無害化の効果が十分に得られ易く、上記上限値以下であることで、硫化水素分解吸着材料を含有する層の機能（例えば、密着強度やシール強度等）の低下を抑制できる。

10

【００８４】

以上、本実施形態の全固体電池用外装材の好ましい実施の形態について詳述したが、本開示はかかる特定の実施の形態に限定されるものではない。

【００８５】

例えば、図１では、バリア層１３の両面に腐食防止処理層１４ａ，１４ｂが設けられている場合を示したが、腐食防止処理層１４ａ，１４ｂのいずれか一方のみが設けられていてもよく、腐食防止処理層が設けられていなくてもよい。

20

【００８６】

図１では、第２の接着剤層１２ｂを用いてバリア層１３とシーラント層１６とが積層されている場合を示したが、図２に示す全固体電池用外装材２０のように接着性樹脂層１５を用いてバリア層１３とシーラント層１６とが積層されていてもよい。また、図２に示す全固体電池用外装材２０において、バリア層１３と接着性樹脂層１５との間に第２の接着剤層１２ｂを設けてもよい。

【００８７】

< 接着性樹脂層１５ >

接着性樹脂層１５は、主成分となる接着性樹脂組成物と必要に応じて添加剤成分とを含んで概略構成されている。接着性樹脂組成物は、特に制限されないが、変性ポリオレフィン樹脂を含むことが好ましい。

30

【００８８】

変性ポリオレフィン樹脂は、不飽和カルボン酸、並びにその酸無水物及びエステル of いずれかから導かれる不飽和カルボン酸誘導体により、グラフト変性されたポリオレフィン樹脂であることが好ましい。

【００８９】

ポリオレフィン樹脂としては、例えば、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン－オレフィン共重合体、ホモポリプロピレン、ブロックポリプロピレン、ランダムポリプロピレン、及びプロピレン－オレフィン共重合体等が挙げられる。

40

【００９０】

変性ポリオレフィン樹脂は無水マレイン酸により変性されたポリオレフィン樹脂であることが好ましい。変性ポリオレフィン樹脂には、例えば、三井化学株式会社製の「アドマー」、三菱化学株式会社製の「モディック」などが適している。このような変性ポリオレフィン樹脂は、各種金属及び各種官能基を有するポリマーとの反応性に優れるため、該反応性を利用して接着性樹脂層１５に密着性を付与することができる。また、接着性樹脂層１５は、必要に応じて、例えば、各種相溶系及び非相溶系の、エラストマー、難燃剤、スリップ剤、アンチプロッキング剤、酸化防止剤、光安定剤、並びに粘着付与剤等の各種添加剤を含有してもよい。

【００９１】

50

接着性樹脂層 15 の厚さは、特に限定されないが、応力緩和や水分透過の観点から、シーラント層 16 と同じ又はそれ未満であることが好ましい。

【0092】

また、全固体電池用外装材 20 においては、接着性樹脂層 15 及びシーラント層 16 の合計の厚さは、薄膜化と高温環境下でのヒートシール強度の向上とを両立する観点から、5 ~ 100 μm の範囲であることが好ましく、20 ~ 80 μm の範囲であることがより好ましい。

【0093】

外装材 20 において、硫化水素分解吸着材料は、接着性樹脂層 15 に含有されていてもよい。外装材 20 において、硫化水素分解吸着材料は、第 1 の接着剤層 12a、接着性樹脂層 15 及びシーラント層 16 からなる群より選択される少なくとも一層に含有されてい

10

【0094】

また、本開示の外装材は、図 3 に示す全固体電池用外装材 30 のように、基材層 11 のバリア層 13 側とは反対側の面上に配置された保護層 17 を更に備えていてもよい。なお、図 3 において、接着性樹脂層 15 は、第 2 の接着剤層 12b であってもよい。

【0095】

< 保護層 17 >

保護層 17 は、基材層 11 を保護する層である。保護層 17 を構成する材料としては、第 1 の接着剤層 12a と同様の材料を用いることができる。保護層 17 は、基材層 11 上にコーティング等により形成することができる。

20

【0096】

外装材 30 において、硫化水素分解吸着材料は、保護層 17 に含有されていてもよい。外装材 30 において、硫化水素分解吸着材料は、保護層 17、第 1 の接着剤層 12a、接着性樹脂層 15 及びシーラント層 16 からなる群より選択される少なくとも一層に含有されてい

【0097】

[外装材の製造方法]

次に、図 1 に示す外装材 10 の製造方法の一例について説明する。なお、外装材 10 の製造方法は以下の方法に限定されない。

30

【0098】

本実施形態の外装材 10 の製造方法は、バリア層 13 に腐食防止処理層 14a、14b を設ける工程と、第 1 の接着剤層 12a を用いて基材層 11 とバリア層 13 とを貼り合わせる工程と、第 2 の接着剤層 12b を介してシーラント層 16 をさらに積層して積層体を作製する工程と、必要に応じて、得られた積層体をエージング処理する工程とを含んで概略構成されている。

【0099】

(バリア層への腐食防止処理層の積層工程)

本工程は、バリア層 13 に対して、腐食防止処理層 14a、14b を形成する工程である。その方法としては、上述したように、バリア層 13 に脱脂処理、熱水変成処理、陽極酸化処理、化成処理を施したり、腐食防止性能を有するコーティング剤を塗布したりする方法などが挙げられる。

40

【0100】

また、腐食防止処理層 14a、14b が多層の場合は、例えば、下層側 (バリア層 13 側) の腐食防止処理層を構成する塗布液 (コーティング剤) をバリア層 13 に塗布し、焼き付けて第一層を形成した後、上層側の腐食防止処理層を構成する塗布液 (コーティング剤) を第一層に塗布し、焼き付けて第二層を形成すればよい。

【0101】

脱脂処理についてはスプレー法又は浸漬法にて行えばよい。熱水変成処理や陽極酸化処理については浸漬法にて行えばよい。化成処理については化成処理のタイプに応じ、浸漬

50

法、スプレー法、コート法などを適宜選択して行えばよい。

【0102】

腐食防止性能を有するコーティング剤のコート法については、グラビアコート、リバースコート、ロールコート、バーコートなど各種方法を用いることが可能である。

【0103】

上述したように、各種処理は金属箔の両面又は片面のどちらでも構わないが、片面処理の場合、その処理面はシーラント層16を積層する側に施すことが好ましい。なお、要求に応じて、基材層11の表面にも上記処理を施してもよい。

【0104】

また、第一層及び第二層を形成するためのコーティング剤の塗布量はいずれも、0.005～0.200 g/m²が好ましく、0.010～0.100 g/m²がより好ましい。

【0105】

また、乾燥キュアが必要な場合は、用いる腐食防止処理層14a, 14bの乾燥条件に応じて、母材温度として60～300の範囲で行うことができる。

【0106】

(基材層とバリア層との貼り合わせ工程)

本工程は、腐食防止処理層14a, 14bを設けたバリア層13と、基材層11とを、第1の接着剤層12aを介して貼り合わせる工程である。貼り合わせの方法としては、ドライラミネーション、ノンソルベントラミネーション、ウェットラミネーションなどの手法を用い、上述した第1の接着剤層12aを構成する材料にて両者を貼り合わせる。第1の接着剤層12aは、ドライ塗布量として1～10 g/m²の範囲、より好ましくは2～7 g/m²の範囲で設ける。

【0107】

(第2の接着剤層及びシーラント層の積層工程)

本工程は、バリア層13の第2の腐食防止処理層14b側に、第2の接着剤層12bを介してシーラント層16を貼り合わせる工程である。貼り合わせの方法としては、ウェットプロセス、ドライラミネーション等が挙げられる。

【0108】

ウェットプロセスの場合は、第2の接着剤層12bを構成する接着剤の溶液又は分散液を、第2の腐食防止処理層14b上に塗工し、所定の温度で溶媒を飛ばして乾燥造膜し、必要に応じてさらに焼き付け処理を行う。その後、シーラント層16を積層し、外装材10を製造する。塗工方法としては、先に例示した各種塗工方法が挙げられる。第2の接着剤層12bの好ましいドライ塗布量は、第1の接着剤層12aと同様である。

【0109】

この場合、シーラント層16は、例えば、上述したシーラント層16の構成成分を含有するシーラント層形成用樹脂組成物を用いて、溶融押出成形機により製造することができる。溶融押出成形機では、生産性の観点から、加工速度を80 m/分以上とすることができる。

【0110】

(エージング処理工程)

本工程は、積層体をエージング(養生)処理する工程である。積層体をエージング処理することで、バリア層13/第2の腐食防止処理層14b/第2の接着剤層12b/シーラント層16間の接着を促進させることができる。エージング処理は、室温～100の範囲で行うことができる。エージング時間は、例えば、1～10日である。

【0111】

このようにして、図1に示すような、本実施形態の外装材10を製造することができる。

【0112】

次に、図2に示す外装材20の製造方法の一例について説明する。なお、外装材20の製造方法は以下の方法に限定されない。

【0113】

本実施形態の外装材 20 の製造方法は、バリア層 13 に腐食防止処理層 14 a , 14 b を設ける工程と、第 1 の接着剤層 12 a を用いて基材層 11 とバリア層 13 とを貼り合わせる工程と、接着性樹脂層 15 及びシーラント層 16 をさらに積層して積層体を作製する工程と、必要に応じて、得られた積層体を熱処理する工程とを含んで概略構成されている。なお、基材層 11 とバリア層 13 とを貼り合わせる工程までは、上述した外装材 10 の製造方法と同様に行うことができる。

【0114】

(接着性樹脂層及びシーラント層の積層工程)

本工程は、先の工程により形成された第 2 の腐食防止処理層 14 b 上に、接着性樹脂層 15 及びシーラント層 16 を形成する工程である。その方法としては、押出ラミネート機を用いて接着性樹脂層 15 をシーラント層 16 とともにサンドラミネーションする方法が挙げられる。さらには、接着性樹脂層 15 とシーラント層 16 とを押出すタンデムラミネート法、共押出法でも積層可能である。接着性樹脂層 15 及びシーラント層 16 の形成では、例えば、上述した接着性樹脂層 15 及びシーラント層 16 の構成を満たすように、各成分が配合される。シーラント層 16 の形成には、上述したシーラント層形成用樹脂組成物が用いられる。

10

【0115】

本工程により、図 2 に示すような、基材層 11 / 第 1 の接着剤層 12 a / 第 1 の腐食防止処理層 14 a / バリア層 13 / 第 2 の腐食防止処理層 14 b / 接着性樹脂層 15 / シーラント層 16 の順で各層が積層された積層体が得られる。

20

【0116】

なお、接着性樹脂層 15 は、上述した材料配合組成になるように、ドライブレンドした材料を直接、押出ラミネート機により押出すことで積層させてもよい。あるいは、接着性樹脂層 15 は、事前に単軸押出機、二軸押出機、ブラベンダーミキサーなどの熔融混練装置を用いてメルトブレンドを施した後の造粒した造粒物を、押出ラミネート機を用いて押出すことで積層させてもよい。

【0117】

シーラント層 16 は、シーラント層形成用樹脂組成物の構成成分として上述した材料配合組成になるようにドライブレンドした材料を直接、押出ラミネート機により押し出すことで積層させてもよい。あるいは、接着性樹脂層 15 及びシーラント層 16 は、事前に単軸押出機、二軸押出機、ブラベンダーミキサーなどの熔融混練装置を用いてメルトブレンドを施した後の造粒物を用いて、押出ラミネート機で接着性樹脂層 15 とシーラント層 16 とを押出すタンデムラミネート法、又は共押出法で積層させてもよい。また、シーラント層形成用樹脂組成物を用いて、事前にキャストフィルムとしてシーラント単膜を製膜し、このフィルムを接着性樹脂とともにサンドラミネーションする方法により積層させてもよい。接着性樹脂層 15 及びシーラント層 16 の形成速度 (加工速度) は、生産性の観点から、例えば、80 m / 分以上であることができる。

30

【0118】

(熱処理工程)

本工程は、積層体を熱処理する工程である。積層体を熱処理することで、バリア層 13 / 第 2 の腐食防止処理層 14 b / 接着性樹脂層 15 / シーラント層 16 間での密着性を向上させることができる。熱処理の方法としては、少なくとも接着性樹脂層 15 の融点以上の温度で処理することが好ましい。

40

【0119】

このようにして、図 2 に示すような、本実施形態の外装材 20 を製造することができる。

【0120】

[全固体電池]

図 4 は、上述した外装材 10 を用いて作製した全固体電池の一実施形態を示す斜視図である。図 4 に示されるように、全固体電池 50 は、固体電解質としての硫化物系電解質を有する電池本体 52 と、電池本体 52 から電流を外部に取り出すための 2 つの金属端子 (

50

電流取出し端子) 5 3 と、電池本体 5 2 を気密状態で包含する外装袋 5 4 とを含んで構成される。外装袋 5 4 は、上述した本実施形態に係る外装材 1 0 をヒートシールして得られるものであり、電池本体 5 2 を収容する容器として用いられる。外装材 1 0 では、基材層 1 1 が最外層であり、シーラント層 1 6 が最内層である。すなわち、外装材 1 0 は、基材層 1 1 を全固体電池 5 0 の外部側、シーラント層 1 6 を全固体電池 5 0 の内部側となるように、1 つのラミネートフィルムを 2 つ折りにして周縁部を熱融着することにより、又は、2 つのラミネートフィルムを重ねて周縁部を熱融着することにより、内部に電池本体 5 2 を包含した構成となる。金属端子 5 3 は、シーラント層 1 6 を内側とする外装袋 5 4 によって挟持されている。金属端子 5 3 は、タブシーラントを介して、外装袋 5 4 によって挟持されていてもよい。

10

【0121】

電池本体 5 2 は、正極、固体電解質及び負極からなる発電素子を少なくとも 1 つ有する。金属端子 5 3 は、集電体の一部が外装材 1 0 の外部に取り出されたものであり、銅箔やアルミ箔等の金属箔からなる。

【0122】

全固体電池 5 0 によれば、外装袋 5 4 が、外装材 1 0 をヒートシールとして得られる。ここで、外装材 1 0 によれば、ヒートシール時に、シーラント層 1 6 において気泡の発生を抑制できる。このため、全固体電池 5 0 によれば、外装材 1 0 のシーラント層 1 6 に粗な部分と密な部分が生じて粗な部分でシール強度が低下することが抑制される。したがって、高温環境下での全固体電池 5 0 の使用により電池本体 5 2 が膨張して外装袋 5 4 に開封しようとする力が働いても、全固体電池 5 0 は、外装材 1 0 により外装袋 5 4 の密閉状態を維持できる。その結果、外装袋 5 4 内で硫化水素が発生しても、その硫化水素が外装袋 5 4 から漏洩することが抑制される。また、シーラント層 1 6 において、水分の通路となりやすい気泡の発生が抑制されるため、外装材 1 0 の外部からの水分の侵入が抑制される。その結果、水分と硫化物系電解質との反応により硫化水素が発生することを抑制することができる。

20

【0123】

なお、全固体電池 5 0 では、外装袋 5 4 は、外装材 1 0 に代えて外装材 2 0 又は外装材 3 0 をヒートシールして得られるものであってもよい。また、固体電解質は、硫化物系固体電解質に限られず、酸化物系固体電解質などであってもよい。

30

【実施例】

【0124】

以下、実施例に基づいて本開示をより具体的に説明するが、本開示は以下の実施例に限定されるものではない。

【0125】

< 使用材料 >

実施例及び比較例で使用した材料を以下に示す。

【0126】

(基材層)

基材層としては、以下に示すフィルムを使用した。

40

半芳香族ポリアミド(ナイロン 9 T)フィルム(ユニチカ株式会社製、融点: 305)

【0127】

(第 1 の接着剤層)

第 1 の接着剤層としては、ポリエステルポリオール系主剤に対して、トリレンジイソシアネートのアダクト体系硬化剤を配合したポリウレタン系接着剤(東洋インキ社製)を用いた。

【0128】

(第 1 の腐食防止処理層及び第 2 の腐食防止処理層)

第 1 の腐食防止処理層(基材層側)及び第 2 の腐食防止処理層(シーラント層側)は、以下の(CL-1)及び(CL-2)を用いて形成した。

50

(CL-1) : 溶媒として蒸留水を用い、固形分濃度が10質量%になるように調整したポリリン酸ナトリウム安定化酸化セリウムゾル。ポリリン酸ナトリウム安定化酸化セリウムゾルにおいては、酸化セリウム100質量部に対して、リン酸のNa塩10質量部が配合された。

(CL-2) : 溶媒として蒸留水を用い、固形分濃度が5質量%になるように調整した組成物。組成物においては、「ポリアリルアミン(日東紡社製)」:「ポリグリセロールポリグリシジルエーテル(ナガセケムテックス社製)」を90:10(質量比)とした。

【0129】

(バリア層)

バリア層としては、焼鈍脱脂処理した軟質アルミニウム箔(東洋アルミニウム社製、商品名:8079材、厚み:40 μ m)を用いた。

【0130】

(第2の接着剤層)

第1の接着剤層としては、第1の接着剤層と同じポリウレタン系接着剤(東洋インキ社製、商品名:TM-K55)を用いた。

【0131】

(シーラント層)

シーラント層としては、以下のフィルムを用いた。

・ポリオレフィンフィルム1(POフィルム1、ポリプロピレン-ポリエチレンランダム共重合体、フタムラ化学株式会社製、商品名:FHK2、厚み:40 μ m、融点:135、含水率:516質量ppm)

・ポリオレフィンフィルム2(POフィルム2、酸変性ポリプロピレン(厚み:12.5 μ m、融点:160)及びポリプロピレン(厚み:12.5 μ m、融点:160)の積層体(融点:160、厚み:25 μ m、含水率:546質量ppm)

・ポリエステルフィルム1(ポリエチレンテレフタレート、ユニチカ株式会社製、商品名:エンブレット、厚み:25 μ m、融点:257、含水率:2682質量ppm)

・ポリエステルフィルム2(ポリエチレンナフタレート、東洋紡株式会社製、商品名:テオネックス、厚み:25 μ m、融点:265、含水率:2637質量ppm)

・ポリエステルフィルム3(複数種類のポリエチレンテレフタレートの共重合体、ユニチカ株式会社製、厚み:25 μ m、融点:210、含水率:1648質量ppm)

・ポリアミドフィルム(PAフィルム、ナイロン6、東洋紡株式会社製、商品名:ハーデンN1102、厚み:25 μ m、融点:225、含水率:23729質量ppm)

なお、含水率は、以下のようにして測定した。

すなわち、10cm角にカットしたフィルムを23/50%RHの環境下で二日間放置した後、300に設定した加熱水分気化装置(株式会社HIRANUMA製、商品名:E V-2000)を用いて加熱し、発生した水分の量を、微量水分測定装置(カルフイッシャー:株式会社HIRANUMA製「AQ-2100」)にて測定した。このとき、キャリアガスとして乾燥したN₂ガスを用いた。そして、上記のようにして測定した水分量の値を用い、下記式に基づいて含水率を算出した。

含水率(質量ppm) = 測定した水分量(g) / フィルムの質量(g)

【0132】

(実施例1~4)

まず、バリア層に、第1の腐食防止処理層及び第2の腐食防止処理層を以下の手順で設けた。すなわち、バリア層の両方の面にそれぞれ、まず(CL-1)を、ドライ塗布量として70mg/m²となるようにマイクログラビアコートにより塗布し、乾燥ユニットにおいて200で焼き付け処理を施した。次いで、得られた層上に(CL-2)を、ドライ塗布量として20mg/m²となるようにマイクログラビアコートにより塗布した。こうして、バリア層の両方の面にそれぞれ、(CL-1)と(CL-2)からなる複合層を第1及び第2の腐食防止処理層として形成し、第1積層体を得た。これらの複合層は、(CL-1)と(CL-2)の2種を複合化させることで腐食防止性能を発現させたもので

10

20

30

40

50

ある。

【0133】

次に、第1の腐食防止処理層及び第2の腐食防止処理層を設けたバリア層（第1積層体）の第1の腐食防止処理層側をドライラミネート手法により、ポリウレタン系接着剤（第1の接着剤層）を用いて基材層に貼りつけ、第1積層体と基材層との積層体（第2積層体）を得た。具体的には、バリア層の第1の腐食防止処理層側の面上にポリウレタン系接着剤を、硬化後の厚さが5 μm となるように塗布し、80 で1分間乾燥した後、基材層とラミネートし、60 で120時間エージングすることで第2積層体を得た。

【0134】

次いで、バリア層と基材層とを含む積層体（第2積層体）を押出ラミネート機の巻出部にセットし、第2の腐食防止処理層上にドライラミネート手法により、ポリウレタン系接着剤（第2の接着剤層）を用いて表1に示す種類のシーラント層に貼りつけ、構造体を得た。具体的には、バリア層の第2の腐食防止処理層側の面上にポリウレタン系接着剤を、硬化後の厚さが5 μm となるように塗布し、80 で1分間乾燥した後、表1に示す種類のシーラント層とラミネートし、60 で120時間エージングすることで構造体を得た。

【0135】

こうして、外装材（基材層／第1の接着剤層／第1の腐食防止処理層／バリア層／第2の腐食防止処理層／第2の接着剤層／シーラント層の積層体）を得た。

【0136】

（実施例5）

バリア層と基材層との積層体を押出ラミネート機の巻出部にセットし、第2の腐食防止処理層上に熱ラミネート手法により、表1に示す種類のシーラント層を貼りつけ、構造体を得たこと以外は実施例1と同様にして外装材（基材層／第1の接着剤層／第1の腐食防止処理層／バリア層／第2の腐食防止処理層／シーラント層の積層体）を作製した。このとき、バリア層と基材層とを含む第2積層体と、シーラント層との熱ラミネートは、0.5 MPaの圧力で190 の温度に加熱して行った。

【0137】

（比較例1）

シーラント層として表1に示す種類のシーラント層を用いたこと以外は実施例1と同様にして外装材（基材層／第1の接着剤層／第1の腐食防止処理層／バリア層／第2の腐食防止処理層／第2の接着剤層／シーラント層の積層体）を作製した。

【0138】

<外装材の評価>

外装材を120 mm×60 mmのサイズに切り出し、シーラント層が内側になるように半分に折りたたみ、外装材の長手方向の両端部を重ね合わせ、これらの両端部を、0.5 MPaの圧力で加圧しながら、シーラント層の融点+20 の温度で3秒間にわたってヒートシールし、幅が10 mmのヒートシール部（図5の斜線部）を形成し、構造体を作製した。その後、構造体を、12時間室温で保管した。その後、構造体からヒートシール部の長手方向における中央部を幅15 mm×30 mmで切り出し（図5を参照）、評価用サンプルを作製した。そして、この評価用サンプルを、ヒートシール部で2つの分離片に分離させた。そして、分離した分離片のシーラント層を目視にて観察し、以下の基準に基づいてシーラント層における気泡の発生状態の評価を行った。結果を表1に示す。なお、「シーラント層の融点」は、シーラント層が多層フィルムである場合には、多層フィルムを構成する層のうち最も融点の低い層の融点とした。

（評価基準）

：気泡の発生が見られない

○：局所的に気泡の発生が見られる

×：全面的に気泡の発生が見られる

【0139】

10

20

30

40

50

【表 1】

	シーラント層					外装材 の評価
	種類	厚み (μm)	融点 (℃)	含水率 (質量 p p m)	バリア層との 接着方法	シーラント層 の気泡の発生状態
実施例 1	P Oフィルム 1	40	135	516	接着剤による ドライラミネート	◎
実施例 2	ポリエステルフィルム 1	25	257	2682	接着剤による ドライラミネート	○
実施例 3	ポリエステルフィルム 2	25	265	2637	接着剤による ドライラミネート	○
実施例 4	ポリエステルフィルム 3	25	210	1648	接着剤による ドライラミネート	◎
実施例 5	P Oフィルム 2	25	160	546	熱ラミネート	◎
比較例 1	P Aフィルム	25	225	23729	接着剤による ドライラミネート	×

【 0 1 4 0 】

表 1 に示す結果より、含水率が 2 7 0 0 質量 p p m 以下である実施例 1 ～ 6 の外装材は、含水率が 2 7 0 0 質量 p p m を超える比較例 1 の外装材に比べて、気泡の発生が抑制されることが分かった。

【 0 1 4 1 】

したがって、本開示の全固体電池用外装材によれば、ヒートシール時に気泡の発生を抑制できることが確認された。

【 符号の説明 】

【 0 1 4 2 】

1 0 , 2 0 , 3 0 ...全固体電池用外装材、 1 1 ...基材層、 1 2 a ...第 1 の接着剤層、 1 2 b ...第 2 の接着剤層、 1 3 ...バリア層、 1 4 a ...第 1 の腐食防止処理層、 1 4 b ...第 2 の腐食防止処理層、 1 5 ...接着性樹脂層、 1 6 ...シーラント層、 1 7 ...保護層、 5 0 ...全固体電池、 5 2 ...電池本体、 5 3 ...金属端子、 5 4 ...外装袋。

10

20

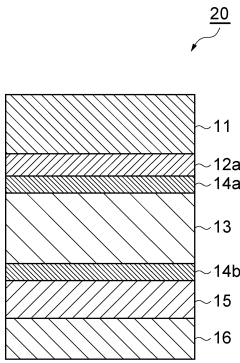
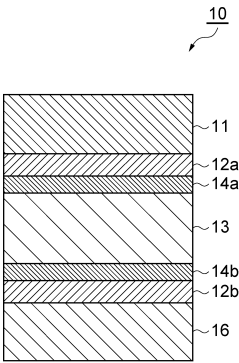
30

40

50

【図面】
【図 1】

【図 2】

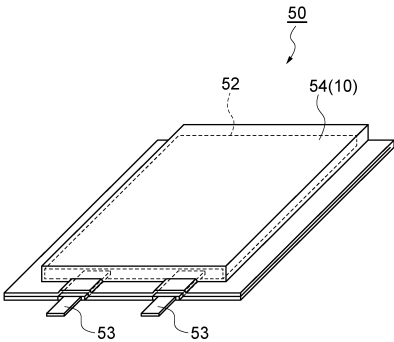
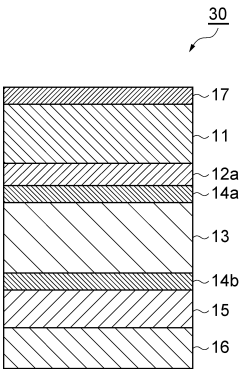


10

20

【図 3】

【図 4】

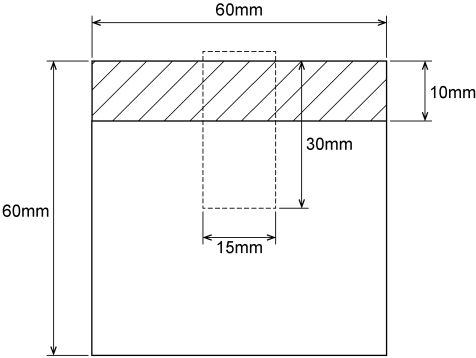


30

40

50

【 図 5 】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類 F I
H 0 1 M 10/0585(2010.01) H 0 1 M 10/0585

(56)参考文献 特開 2 0 2 1 - 0 5 7 2 3 0 (J P , A)
特開 2 0 1 8 - 1 7 0 0 7 1 (J P , A)
国際公開第 2 0 2 1 / 0 3 3 4 7 3 (WO , A 1)
特開平 0 9 - 3 1 6 2 1 6 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 0 6 2 9 7 4 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 2 4 5 9 8 1 (J P , A)
特開 2 0 2 1 - 1 5 2 9 9 3 (J P , A)
特開 2 0 0 9 - 0 3 2 5 3 9 (J P , A)
特開 2 0 1 2 - 1 7 8 2 5 6 (J P , A)
特開 2 0 1 6 - 0 6 2 7 1 2 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
H 0 1 M 5 0 / 1 0
H 0 1 M 1 0 / 0 5 - 1 0 / 0 5 8 7
H 0 1 M 1 0 / 3 6 - 1 0 / 3 9