



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117616621 A

(43) 申请公布日 2024. 02. 27

(21) 申请号 202280045802.7

(22) 申请日 2022.06.29

(30) 优先权数据

2021-107646 2021.06.29 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.12.27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/026084 2022.06.29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/277100 JA 2023.01.05

(71) 申请人 大日本印刷株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 高萩敦子 林慎二 平木健太

佐佐木美帆 山崎昌保

(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 吕秀平

(51) Int.Cl.

H01M 50/119 (2006.01)

H01M 50/176 (2006.01)

H01M 50/159 (2006.01)

H01M 50/15 (2006.01)

H01M 50/145 (2006.01)

H01M 50/131 (2006.01)

H01M 50/129 (2006.01)

H01M 50/105 (2006.01)

H01M 50/103 (2006.01)

H01M 10/04 (2006.01)

H01G 11/78 (2006.01)

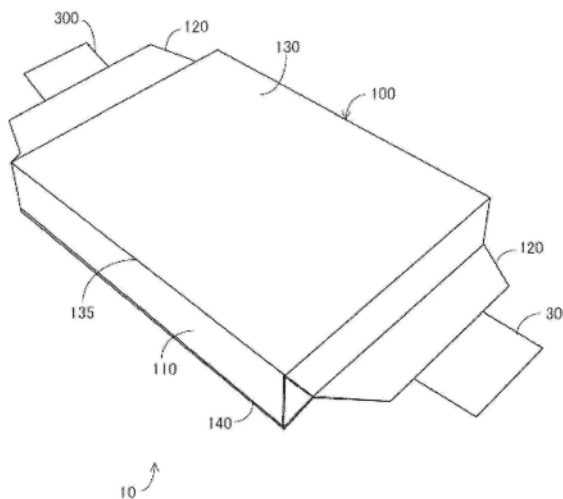
权利要求书3页 说明书39页 附图19页

(54) 发明名称

蓄电器件和蓄电器件的制造方法

(57) 摘要

本发明的蓄电器件包括电极体和外包装体。外包装体将电极体密封。外包装体由膜状的外包装部件构成。外包装体包括在卷绕于电极体的状态下通过相互面对的面彼此接合而密封的第一密封部。第一面的面积大于第二面的面积。第一密封部在俯视时与第一面不重叠。外包装部件由至少依次具有基材层、阻隔层和热熔接性树脂层的叠层体构成。阻隔层包含满足Fe:0.2质量%以上2.0质量%以下、Mg:0.1质量%以上5.0质量%以下的组成的铝合金箔。



1. 一种蓄电器件,其特征在于,包括:
电极体;和
将所述电极体密封的外包装体,
所述外包装体由膜状的外包装部件构成,
所述外包装体包括第一密封部、第一面和第二面,
所述第一密封部是在所述外包装部件卷绕于所述电极体的状态下通过所述外包装部件的相互面对的面彼此接合而密封形成的,
所述第一面的面积大于所述第二面的面积,
所述第一密封部在俯视时与所述第一面不重叠,
所述外包装部件由至少依次具有基材层、阻隔层和热熔接性树脂层的叠层体构成,
所述阻隔层包含满足Fe:0.2质量%以上2.0质量%以下、Mg:0.1质量%以上5.0质量%以下的组成的铝合金箔。
2. 如权利要求1所述的蓄电器件,其特征在于:
所述第一密封部以与所述第二面接触的方式弯折。
3. 如权利要求2所述的蓄电器件,其特征在于:
所述第一密封部在以与所述第二面接触的方式弯折的状态下覆盖所述第二面的大致整个面。
4. 如权利要求1~3中任一项所述的蓄电器件,其特征在于:
还包括与所述电极体电连接的电极端子,
所述外包装体还包括以夹着所述电极端子的状态密封形成的第二密封部,
所述电极端子的一部分位于所述外包装体的外侧,
所述一部分的根部在所述蓄电器件的厚度方向上位于所述蓄电器件的厚度的大致一半的位置。
5. 如权利要求1~3中任一项所述的蓄电器件,其特征在于:
在所述第一密封部,所述面彼此的接合力强的区域和所述面彼此的接合力弱的区域沿着所述第一面与所述第二面的边界排列。
6. 如权利要求1~3中任一项所述的蓄电器件,其特征在于:
在所述第一密封部,厚度薄的区域和厚度厚的区域沿着所述第一面与所述第二面的边界排列。
7. 如权利要求1~3中任一项所述的蓄电器件,其特征在于:
还包括与所述电极体电连接的电极端子,
所述第一密封部以夹着所述电极端子的状态密封。
8. 如权利要求1~3中任一项所述的蓄电器件,其特征在于:
还包括:与所述电极体电连接的电极端子;和能够安装所述电极端子的盖体,
所述外包装体还包括在与所述盖体接合的状态下密封形成的第二密封部。
9. 如权利要求8所述的蓄电器件,其特征在于:
所述盖体具有与所述电极体面对的第一面和与所述第一面相反的一侧的第二面,
所述第二密封部包括所述外包装体与所述第二面接合的部分。
10. 如权利要求1~3中任一项所述的蓄电器件,其特征在于:

还包括盖体，
所述外包装体还包括在与所述盖体接合的状态下密封形成的第二密封部，
所述盖体包括金属部，所述金属部是金属层露出至表面的部分或由金属材料构成的部分，

所述金属部与所述电极体被焊接。

11. 如权利要求1~3中任一项所述的蓄电器件，其特征在于：

还包括与所述电极体电连接的电极端子，
所述外包装体还包括向外突出的伸出部和在由所述伸出部夹着所述电极端子的状态下密封形成的第二密封部。

12. 如权利要求1~3中任一项所述的蓄电器件，其特征在于：

沿着所述第一面与所述第二面的边界的方向是与所述外包装部件的流动方向正交的方向。

13. 一种蓄电器件，其特征在于，包括：

电极体；
与所述电极体电连接的电极端子；和
将所述电极体密封的外包装体，
所述外包装体由膜状的外包装部件构成，在俯视时包括长边和短边，
所述电极端子以沿着所述长边的方式配置，
所述外包装部件由至少依次具有基材层、阻隔层和热熔接性树脂层的叠层体构成，
所述阻隔层包含满足Fe:0.2质量%以上2.0质量%以下、Mg:0.1质量%以上5.0质量%以下的组成的铝合金箔。

14. 一种蓄电器件，其特征在于，包括：

电极体；和
将所述电极体密封的外包装体，
所述外包装体由膜状的外包装部件构成，
所述外包装体包括在所述外包装部件卷绕于所述电极体的状态下通过所述外包装部件的相互面对的面周缘彼此接合而形成的片部，
在所述片部内，形成有所述相互面对的面彼此不接合的空间，
在所述片部，在面与面的边界附近排列有所述相互面对的面彼此接合的区域和所述相互面对的面彼此不接合的区域，
所述外包装部件由至少依次具有基材层、阻隔层和热熔接性树脂层的叠层体构成，
所述阻隔层包含满足Fe:0.2质量%以上2.0质量%以下、Mg:0.1质量%以上5.0质量%以下的组成的铝合金箔。

15. 如权利要求1~3中任一项所述的蓄电器件，其特征在于：

所述铝合金箔的组成满足Si:0.5质量%以下。

16. 如权利要求1~3中任一项所述的蓄电器件，其特征在于：

所述铝合金箔的组成满足Mg:0.1质量%以上1.5质量%以下，
所述铝合金箔的至少一个表面含有5.0原子百分比以上的Mg，并且所述铝合金箔的至少一个表面具有厚度为 80\AA 以上的氧化覆膜。

17. 如权利要求1~3中任一项所述的蓄电器件,其特征在于:
所述铝合金箔的组成满足Mg:0.1质量%以上1.5质量%以下,
所述铝合金箔的拉伸强度为110MPa以上180MPa以下,所述铝合金箔的断裂伸长率为10%以上。

18. 如权利要求1~3中任一项所述的蓄电器件,其特征在于:
所述铝合金箔的组成满足Mg:大于1.5质量%且为5.0质量%以下,
所述铝合金箔的至少一个表面含有15.0原子百分比以上的Mg,并且所述铝合金箔的至少一个表面具有厚度为120Å以上的氧化覆膜。

19. 如权利要求1~3中任一项或权利要求18所述的蓄电器件,其特征在于:
所述铝合金箔的组成满足Mg:大于1.5质量%且为5.0质量%以下,
所述铝合金箔的拉伸强度为180MPa以上,所述铝合金箔的断裂伸长率为15%以上。

20. 如权利要求1~3中任一项所述的蓄电器件,其特征在于:
所述铝合金箔的织构的铜型取向、R取向各自的取向密度为15以下。

21. 如权利要求1~3中任一项所述的蓄电器件,其特征在于:
所述铝合金箔的平均结晶粒径为25μm以下。

22. 如权利要求1~3中任一项所述的蓄电器件,其特征在于:
所述铝合金箔包含A1和不可避免的杂质作为剩余部分,利用电子背散射衍射法测定的每单位面积的大角度晶界的长度L1与小角度晶界的长度L2之比满足 $L1/L2 > 3.0$ 的关系。

23. 如权利要求22所述的蓄电器件,其特征在于:
所述铝合金箔中,作为所述不可避免的杂质包含0.1质量%以下的Mn。

24. 一种蓄电器件的制造方法,其为由未完成品制造蓄电器件的制造方法,该制造方法的特征在于:

所述未完成品包括:

电极体;和

将所述电极体密封的外包装体,

所述外包装体由膜状的外包装部件构成,

所述外包装体包括在所述外包装部件卷绕于所述电极体的状态下通过所述外包装部件的相互面对的面周缘彼此接合而形成的片部,

在所述片部内,形成有所述相互面对的面彼此不接合的空间,

在所述片部,在面与面的边界附近排列有所述相互面对的面彼此接合的区域和所述相互面对的面彼此不接合的区域,

所述外包装部件由至少依次具有基材层、阻隔层和热熔接性树脂层的叠层体构成,

所述阻隔层包含满足Fe:0.2质量%以上2.0质量%以下、Mg:0.1质量%以上5.0质量%以下的组成的铝合金箔,

所述制造方法包括:

在所述片部解除所述外包装体的密封状态,将气体向所述外包装体的外部排出的步骤;和

在所述片部的至少一部分,将所述相互面对的面彼此接合从而将所述外包装体再次密封的步骤。

蓄电器件和蓄电器件的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及蓄电器件和蓄电器件的制造方法。

背景技术

[0002] 日本专利第4509242号(专利文献1)公开了一种二次电池。在该二次电池中,电极体被密封在由外包装部件(层压膜)构成的袋体内(参照专利文献1)。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本专利第4509242号

发明内容

[0006] 发明所要解决的技术问题

[0007] 在上述专利文献1所公开的二次电池中,在面积大的面上设置有外包装部件的密封部。密封部是外包装部件重叠的区域,因此厚度比其它区域厚。当在设置有密封部的面上叠置其它二次电池时,上方的二次电池会以密封部为支点倾斜。其结果是下方的二次电池所受到的压力分布的不均也增大。

[0008] 此外,在蓄电器件的外包装部件弯折的部分,在位于最内层的热熔接性树脂层产生微细的裂纹或针孔且外部端子和蓄电器件的外包装部件的铝合金箔接近或接触而短路时,经由与热熔接性树脂层接触的电解液和电解质,在蓄电器件的外包装部件的铝合金箔与外部端子之间通电,存在铝合金箔与电解液中的锂离子发生合金化腐蚀的可能性。特别是在铝合金箔和负极端子经由电解液而短路时,铝合金箔容易发生腐蚀。在铝合金箔发生腐蚀时,发生铝合金箔膨胀等不良情况,会导致蓄电器件的性能变差。

[0009] 本发明是为了解决这样的问题而完成的发明,其目的在于,提供一种能够抑制多个蓄电器件重叠时相邻的蓄电器件所受到的压力分布的不均且具有耐腐蚀性的蓄电器件和该蓄电器件的制造方法。

[0010] 用于解决技术问题的技术方案

[0011] 本发明的一个方面的蓄电器件包括电极体和外包装体。外包装体将电极体密封。外包装体由膜状的外包装部件构成。外包装体包括第一密封部、第一面和第二面,上述第一密封部是在外包装部件卷绕于电极体的状态下通过外包装部件的相互面对的面彼此接合而密封形成的。第一面的面积大于第二面的面积。第一密封部在俯视时与上述第一面不重叠。外包装部件由至少依次具有基材层、阻隔层和热熔接性树脂层的叠层体构成。阻隔层包含满足Fe:0.2质量%以上2.0质量%以下、Mg:0.1质量%以上5.0质量%以下的组成的铝合金箔。

[0012] 在该蓄电器件中,第一密封部在俯视时与面积大的第一面不重叠。即,在面积大的第一面上不存在第一密封部。因此,即使在第一面上向上或横向地排列放置其它蓄电器件,该其它蓄电器件也不会倾斜。其结果,根据该蓄电器件,能够抑制多个蓄电器件重叠的情况

下相邻的蓄电器件所受到的压力分布不均。此外,由于外包装部件的铝合金箔具有上述构成,所以铝合金箔不易腐蚀。

[0013] 在上述蓄电器件中,第一密封部可以以与第二面接触的方式弯折。

[0014] 在上述蓄电器件中,第一密封部可以在以与第二面接触的方式弯折的状态下覆盖第二面的大致整个面。

[0015] 根据该蓄电器件,通过第一密封部覆盖第二面的大致整个面,能够确保第一密封部的接合宽度更宽。

[0016] 上述蓄电器件可以还包括与电极体电连接的电极端子,外包装体还包括以夹着电极端子的状态密封形成的第二密封部,电极端子的一部分位于外包装体的外侧,上述一部分的根部在蓄电器件的厚度方向上位于蓄电器件的厚度的大致一半的位置。

[0017] 在该蓄电器件中,电极端子中位于外包装体外侧的一部分,在蓄电器件的厚度方向上位于蓄电器件的厚度的大致一半的位置。因此,根据该蓄电器件,例如与该一部分在蓄电器件的厚度方向上位于与上述第一面大致相同的位置的情况相比较,能够缩小电极体所包括的多个电极各自与电极端子之间的距离中最长的距离与最短的距离之差。

[0018] 在上述蓄电器件中,可以在第一密封部,上述面彼此的接合力强的区域和上述面彼此的接合力弱的区域沿着第一面与第二面的边界排列。

[0019] 在上述蓄电器件中,可以在第一密封部,厚度薄的区域和厚度厚的区域沿着第一面与第二面的边界排列。

[0020] 在上述蓄电器件中,可以还包括与电极体电连接的电极端子,第一密封部以夹着电极端子的状态密封。

[0021] 在上述蓄电器件中,可以还包括与电极体电连接的电极端子和能够安装电极端子的盖体,外包装体还包括在与盖体接合的状态下密封形成的第二密封部。

[0022] 在上述蓄电器件中,盖体可以包括与电极体面对的第一面和与第一面相反的一侧的第二面,第二密封部包括外包装体与第二面接合的部分。

[0023] 在上述蓄电器件中,可以还包括盖体,外包装体还包括在与盖体接合的状态下密封形成的第二密封部,盖体包括金属部,该金属部是金属层露出至表面的部分或由金属材料构成的部分,金属部与电极体被焊接。

[0024] 在上述蓄电器件中,可以还包括与电极体电连接的电极端子,外包装体还包括向外突出的伸出部和在由伸出部夹着电极端子的状态下密封形成的第二密封部。

[0025] 在上述蓄电器件中,沿着第一面与第二面的边界的方向可以是与外包装部件的流动方向正交的方向。

[0026] 在该蓄电器件中,在第一密封部沿着第一面与第二面的边界弯折的情况下,沿着第一面与第二面的边界的方向是与外包装部件的流动方向正交的方向。因此,根据该蓄电器件,即使在与外包装部件的流动方向正交的方向上形成折痕,外包装部件也不易断裂,因此能够降低第一密封部因第一密封部弯折而断裂的可能性。

[0027] 本发明的另一方面的蓄电器件包括电极体、与电极体电连接的电极端子和将电极体密封的外包装体。外包装体由膜状的外包装部件构成,在俯视时包括长边和短边。电极端子以沿着长边的方式配置。

[0028] 本发明的另一方面的蓄电器件包括电极体和外包装体。外包装体将电极体密封。

外包装体的外包装部件由膜状的外包装部件构成。外包装体包括在卷绕于电极体的状态下通过相互面对的面的周缘彼此接合而形成的片部。在片部内,形成有上述相互面对的面彼此不接合的空间。在片部中,在面与面的边界附近排列有上述相互面对的面彼此接合的区域和上述相互面对的面彼此不接合的区域。外包装部件由至少依次具有基材层、阻隔层和热熔接性树脂层的叠层体构成。阻隔层包含满足Fe:0.2质量%以上2.0质量%以下、Mg:0.1质量%以上5.0质量%以下的组成的铝合金箔。

[0029] 在外包装体内可能会产生气体。在该蓄电器件中,在片部内形成有空间,在面与面的边界附近排列有上述相互面对的面彼此接合的区域和上述相互面对的面彼此不接合的区域。因此,根据该蓄电器件,能够通过片部解除外包装体的密封状态,借助片部将外包装体内的气体排出。然后,将外包装体再次密封,从而能够制造排气后的蓄电器件。此外,由于外包装部件的铝合金箔具有上述构成,所以铝合金箔不易腐蚀。

[0030] 在上述蓄电器件中,铝合金箔的组成可以满足Si:0.5质量%以下。

[0031] 在上述蓄电器件中,铝合金箔的组成可以满足Mg:0.1质量%以上1.5质量%以下,铝合金箔的至少一个表面含有5.0原子百分比以上的Mg,并且上述铝合金箔的至少一个表面具有厚度为80Å以上的氧化覆膜。

[0032] 在上述蓄电器件中,铝合金箔的组成可以满足Mg:0.1质量%以上1.5质量%以下,铝合金箔的拉伸强度为110MPa以上180MPa以下,铝合金箔的断裂伸长率为10%以上。

[0033] 在上述蓄电器件中,铝合金箔的组成可以满足Mg:大于1.5质量%且为5.0质量%以下,铝合金箔的至少一个表面含有15.0原子百分比以上的Mg,并且铝合金箔的至少一个表面具有厚度为120Å以上的氧化覆膜。

[0034] 在上述蓄电器件中,铝合金箔的组成可以满足Mg:大于1.5质量%且为5.0质量%以下,铝合金箔的拉伸强度为180MPa以上,铝合金箔的断裂伸长率为15%以上。

[0035] 在上述蓄电器件中,铝合金箔的织构(Texture)的铜型(Copper)取向、R取向各自的取向密度为15以下。

[0036] 在上述蓄电器件中,铝合金箔的平均结晶粒径可以为25μm以下。

[0037] 在上述蓄电器件中,铝合金箔可以包含Al和不可避免的杂质作为剩余部分,利用电子背散射衍射法测定的每单位面积的大角度晶界的长度L1与小角度晶界的长度L2之比满足 $L1/L2 > 3.0$ 的关系。

[0038] 在上述蓄电器件中,铝合金箔中作为不可避免的杂质可以包含0.1质量%以下的Mn。

[0039] 本发明的另一方面的蓄电器件的制造方法是由未完成品制造蓄电器件的制造方法。未完成品包括电极体和外包装体。外包装体将电极体密封。外包装体由膜状的外包装部件构成。外包装体包括在外包装部件卷绕于电极体的状态下通过外包装部件的相互面对的面的周缘彼此接合而形成的片部。在片部内,形成有上述相互面对的面彼此不接合的空间。在片部,在面与面的边界附近排列有上述相互面对的面彼此接合的区域和上述相互面对的面彼此不接合的区域。外包装部件由至少依次具有基材层、阻隔层和热熔接性树脂层的叠层体构成。阻隔层包含满足Fe:0.2质量%以上2.0质量%以下、Mg:0.1质量%以上5.0质量%以下的组成的铝合金箔。上述制造方法包括:在片部解除外包装体的密封状态,将气体

向上述外包装体的外部排出的步骤;和在片部的至少一部分,将上述相互面对的面彼此接合从而将外包装体再次密封的步骤。

[0040] 根据该蓄电器件的制造方法,能够借助片部将气体排出,并将外包装体再次密封,从而制造排气后的蓄电器件。

[0041] 发明效果

[0042] 根据本发明,可以提供一种能够抑制多个蓄电器件叠置时下方的蓄电器件所受到的压力分布的不均且具有耐腐蚀性的蓄电器件和该蓄电器件的制造方法。

附图说明

[0043] 图1是示意地表示实施方式1的蓄电器件的立体图。

[0044] 图2是示意地表示蓄电器件的俯视图。

[0045] 图3A是示意地表示蓄电器件的侧视图。

[0046] 图3B是表示外包装部件的层结构的一个例子的截面图。

[0047] 图3C是表示外包装部件的层结构的一个例子的截面图。

[0048] 图3D是表示外包装部件的层结构的一个例子的截面图。

[0049] 图3E是表示外包装部件的层结构的一个例子的截面图。

[0050] 图3F(A)是表示耐腐蚀性的评价中使用的铝合金箔的表面的显微镜照片,是表示没有腐蚀的表面的显微镜照片。

[0051] 图3F(B)是表示耐腐蚀性的评价中使用的铝合金箔的表面的显微镜照片,是表示有腐蚀的表面的显微镜照片。

[0052] 图4是在实施方式1的蓄电器件的制造过程中,从侧方表示电极体上卷绕有外包装部件的状态的图。

[0053] 图5是在实施方式1的蓄电器件的制造过程中,从下方表示电极体上卷绕有外包装部件的状态的图。

[0054] 图6是示意地表示图2的VI-VI截面的一部分的图。

[0055] 图7是用于说明第二密封部的形成方法的图。

[0056] 图8是表示实施方式1的蓄电器件的制造步骤的流程图。

[0057] 图9是示意地表示实施方式2的蓄电器件的俯视图。

[0058] 图10是示意地表示蓄电器件的侧视图。

[0059] 图11是示意地表示盖体的立体图。

[0060] 图12是表示盖体与电极端子一体形成的第一例的图。

[0061] 图13是表示盖体与电极端子一体形成的第二例的图。

[0062] 图14是表示实施方式2的蓄电器件的制造步骤的流程图。

[0063] 图15是表示实施方式2的蓄电器件的另一制造步骤的流程图。

[0064] 图16是在实施方式3中,从侧方表示电极体上卷绕有外包装部件的状态的图。

[0065] 图17是在实施方式3中,从下方表示电极体上卷绕有外包装部件、外包装部件上安装有盖体的状态的图。

[0066] 图18是表示实施方式3的蓄电器件的制造步骤的流程图。

[0067] 图19是示意地表示实施方式4的蓄电器件的俯视图。

- [0068] 图20是示意地表示实施方式4的蓄电器件的侧视图。
- [0069] 图21是在变形例中,从侧方表示电极体上卷绕有外包装部件的状态的图。
- [0070] 图22是示意地表示变形例的蓄电器件的立体图。
- [0071] 图23是示意地表示变形例的盖体和安装于盖体的电极端子的立体图。
- [0072] 图24是示意地表示安装有图23的盖体的蓄电器件的立体图。
- [0073] 图25是示意地表示另一变形例的盖体的主视图。
- [0074] 图26是示意地表示又一变形例的盖体的主视图。
- [0075] 图27是示意地表示另一变形例的蓄电器件的俯视图。

具体实施方式

[0076] 以下,参照附图对本发明的实施方式进行详细说明。其中,对图中相同或相当部分标注相同的附图标记,省略其重复的说明。另外,在本说明书中,以“~”表示的数值范围是指“以上”、“以下”。例如,2~15mm的表述是指2mm以上15mm以下。

[0077] [1.实施方式1]

[0078] <1-1.蓄电器件的结构>

[0079] 图1是示意地表示本实施方式1的蓄电器件10的立体图。图2是示意地表示蓄电器件10的俯视图。图3A是示意地表示蓄电器件10的侧视图。图3B~图3E是表示蓄电器件10的外包装部件101的层结构的截面图。另外,在图2和图3A的各图中,箭头UD方向表示蓄电器件10的厚度方向,箭头LR方向表示蓄电器件10的宽度方向。此外,箭头FB方向表示蓄电器件10的进深方向。箭头UDLRFB各自所表示的方向在之后的各图中也相同。

[0080] 参照图1、图2和图3,蓄电器件10包括电极体200、外包装体100和多个(2个)电极端子300。电极体200包括构成锂离子电池、电容器或全固体电池等的蓄电部件的电极(正极和负极)和隔膜等。电极体200的形状为大致长方体。另外,“大致长方体”是指除完全的长方体以外,例如还包括通过对外表面的一部分的形状进行修正而得到的能够视为长方体的立体结构。

[0081] 电极端子300是用于电极体200的电力输入输出的金属端子。电极端子300的一个端部与电极体200所包括的电极(正极或负极)电连接,另一个端部从外包装体100的端缘向外侧突出。

[0082] 构成电极端子300的金属材料例如有铝、镍、铜等。例如,在电极体200为锂离子电池的情况下,与正极连接的电极端子300通常由铝等构成,与负极连接的电极端子300通常由铜、镍等构成。

[0083] 包装体100由膜状的外包装部件101(图4等)构成,将电极体200密封。在蓄电器件10中,通过将外包装部件101卷绕在电极体200上,将开口部分密封,由此形成外包装体100。

[0084] 例如,有通过冷成型在外包装部件101形成收纳电极体200的收纳部(凹部)的方法。但是,利用这样的方法形成深的收纳部并非易事。当要通过冷成型将收纳部(凹部)形成得较深(例如成型深度15mm)时,很可能在外包装部件产生针孔或裂纹,导致电池性能下降。另一方面,外包装体100通过将外包装部件101卷绕在电极体200上而将电极体200密封,所以无论电极体200的厚度如何,都能够容易地将电极体200密封。另外,为了减小电极体200与外包装部件101之间的死区以提高蓄电器件10的体积能量密度,优选以外包装部件101与

电极体200的外表面接触的方式卷绕的状态。此外,在全固体电池中,从为了发挥电池性能而需要从电池外表面均匀地施加高压力的观点出发,也需要消除电极体200与外包装部件101之间的空间,因此优选以外包装部件101与电极体200的外表面接触的方式卷绕的状态。

[0085] 例如,如图3B至图3E所示,外包装部件101由至少依次具有基材层101A、阻隔层101C和热熔接性树脂层101D的叠层体构成。在外包装部件101中,基材层101A位于最外层侧,热熔接性树脂层101D位于最内层。在使用外包装部件101和蓄电器元件组装蓄电器件时,在使外包装部件101的热熔接性树脂层101D彼此相对的状态下,使周缘部热熔接,在由此形成的空间中收纳电极体200。

[0086] 阻隔层101C包含铝合金箔。即,阻隔层101C能够由铝合金箔构成。使用满足后述的规定的组成和特性的铝合金箔的本实施方式的外包装部件101,角部等的外包装部件的随动性优异,能够有效地抑制铝合金箔的腐蚀,并且机械强度优异。

[0087] 例如,如图3B至图3E所示,外包装部件101在基材层101A与阻隔层101C之间,以提高这些层间的粘接性等为目的,根据需要也可以具有粘接剂层101B。此外,例如,如图3D和图3E所示,在阻隔层101C与热熔接性树脂层101D之间,以提高这些层间的粘接性等为目的,根据需要也可以具有粘接层101E。此外,如图3E所示,在基材层101A的外侧(与热熔接性树脂层101D侧相反的一侧)根据需要也可以具有表面覆盖层101F等。

[0088] 作为构成外包装部件101的叠层体的厚度,没有特别限制,从削减成本、提高能量密度等的观点考虑,例如可以列举 $190\mu\text{m}$ 以下、优选约 $180\mu\text{m}$ 以下、约 $155\mu\text{m}$ 以下、约 $120\mu\text{m}$ 以下。此外,作为构成外包装部件101的叠层体的厚度,从维持保护电极体200这样的外包装部件101的功能的观点考虑,优选列举约 $35\mu\text{m}$ 以上、约 $45\mu\text{m}$ 以上、约 $60\mu\text{m}$ 以上。此外,关于构成外包装部件101的叠层体的优选范围,例如可以列举 $35\sim 190\mu\text{m}$ 左右、 $35\sim 180\mu\text{m}$ 左右、 $35\sim 155\mu\text{m}$ 左右、 $35\sim 120\mu\text{m}$ 左右、 $45\sim 190\mu\text{m}$ 左右、 $45\sim 180\mu\text{m}$ 左右、 $45\sim 155\mu\text{m}$ 左右、 $45\sim 120\mu\text{m}$ 左右、 $60\sim 190\mu\text{m}$ 左右、 $60\sim 180\mu\text{m}$ 左右、 $60\sim 155\mu\text{m}$ 左右、 $60\sim 120\mu\text{m}$ 左右,特别优选 $60\sim 155\mu\text{m}$ 左右。

[0089] 在外包装部件101中,基材层101A、根据需要设置的粘接剂层101B、阻隔层101C、根据需要设置的粘接层101E、热熔接性树脂层101D和根据需要设置的表面覆盖层101F的合计厚度相对于构成外包装部件101的叠层体的厚度(总厚度)的比例优选为90%以上,更优选为95%以上,进一步优选为98%以上。作为具体例,在外包装部件101包含基材层101A、粘接剂层101B、阻隔层101C、粘接层101E和热熔接性树脂层101D的情况下,这些各层的合计厚度相对于构成外包装部件101的叠层体的厚度(总厚度)的比例优选为90%以上,更优选为95%以上,进一步优选为98%以上。

[0090] 另外,在外包装部件101中,对于后述的阻隔层101C,通常能够辨别其制造过程中的MD(Machine Direction:纵向(流动方向、机械方向))与TD(Transverse Direction:横向)。在阻隔层101C由铝合金箔构成的情况下,在金属箔的轧制方向(RD:Rolling Direction)上,在金属箔的表面形成有所谓的称为轧痕的线状的条痕。轧痕沿着轧制方向延伸,因此通过观察金属箔的表面,能够把握金属箔的轧制方向。此外,在叠层体的制造过程中,通常,叠层体的MD与金属箔的RD一致,因此通过观察叠层体的金属箔的表面,确定金属箔的轧制方向(RD),由此能够确定叠层体的MD。此外,叠层体的TD是与叠层体的MD垂直的方向,因此对于叠层体的TD,也能够确定。

[0091] 此外,在根据铝合金箔的轧痕无法确定外包装部件101的MD的情况下,可以利用以下的方法进行确定。作为外包装部件101的MD的确认方法,有利用电子显微镜观察外包装部件101的热熔接性树脂层的截面来确认海岛结构的方法。在该方法中,可以将与如下的截面平行的方向判断为MD,该截面是与热熔接性树脂层的厚度方向垂直的方向的岛的形状的直径平均值最大的截面。具体而言,对于热熔接性树脂层的长度方向的截面和从与该长度方向的截面平行的方向每10度改变角度直到与长度方向的截面垂直的方向为止的各截面(合计10个截面),分别利用电子显微镜照片进行观察,确认海岛结构。接着,在各截面上,分别观察各个岛的形状。对于各个岛的形状,将连接相对于热熔接性树脂层的厚度方向的垂直方向的最左端和该垂直方向的最右端的直线距离作为直径 y 。在各截面上,按照岛的形状的该直径 y 从大到小的顺序计算前20个直径 y 的平均值。将与岛的形状的该直径 y 的平均值最大的截面平行的方向判断为MD。

[0092] <1-1-1. 基材层>

[0093] 基材层101A是以发挥作为外包装部件101的基材的功能等而设置的层。基材层101A位于外包装部件101的外层侧。

[0094] 关于形成基材层101A的原材料,只要具有作为基材的功能,即至少具有绝缘性,就没有特别限制。基材层101A例如可以使用树脂形成,在树脂中也可以含有后述的添加剂。

[0095] 在基材层101A由树脂形成的情况下,基材层101A例如可以由树脂形成的树脂膜,也可以为通过涂布树脂而形成的层。树脂膜可以为未拉伸膜,也可以为拉伸膜。作为拉伸膜,可以列举单轴拉伸膜、双轴拉伸膜,优选双轴拉伸膜。作为形成双轴拉伸膜的拉伸方法,例如可以列举逐次双轴拉伸法、吹胀法、同时双轴拉伸法等。作为涂布树脂的方法,可以列举辊涂法、凹版涂布法、挤出涂布法等。

[0096] 作为形成基材层101A的树脂,例如可以列举聚酯、聚酰胺、聚烯烃、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。此外,形成基材层101A的树脂可以为这些树脂的共聚物,也可以为共聚物的改性物。还可以为这些树脂的混合物。

[0097] 作为形成基材层101A的树脂,在这些中,优选列举聚酯、聚酰胺。

[0098] 作为聚酯,具体可以列举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。此外,作为共聚聚酯,可以列举以对苯二甲酸乙二醇酯为重复单元的主体的共聚聚酯等。具体可以列举:以对苯二甲酸乙二醇酯为重复单元的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)乙二醇酯简写)、聚(对苯二甲酸/乙二酸)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-二甲酸)乙二醇酯、聚(对苯二甲酸/癸酸二甲酸)乙二醇酯等。这些聚酯可以单独使用1种,还可以将2种以上组合使用。

[0099] 此外,作为聚酰胺,具体可以列举:尼龙6、尼龙66、尼龙610、尼龙12、尼龙46、尼龙6与尼龙66的共聚物等脂肪族聚酰胺;含有来自对苯二甲酸和/或间苯二甲酸的结构单位的尼龙6I、尼龙6T、尼龙6IT、尼龙6I6T(I表示间苯二甲酸,T表示对苯二甲酸)等六亚甲基二胺-间苯二甲酸-对苯二甲酸共聚聚酰胺、聚酰胺MXD6(聚己二酰间苯二胺)等的包含芳香族的聚酰胺;聚酰胺PACM6(聚双(4-氨基环己基)甲烷己二酰胺)等脂环式聚酰胺;以及使内酰

胺成分、4,4'-二苯基甲烷-二异氰酸酯等异氰酸酯成分共聚而成的聚酰胺、作为共聚聚酰胺与聚酯和/或聚亚烷基醚二醇的共聚物的聚酯酰胺共聚物或聚醚酰胺共聚物；它们的共聚物等的聚酰胺。这些聚酰胺可以单独使用1种，还可以将2种以上组合使用。

[0100] 基材层101A优选包含聚酯膜、聚酰胺膜和聚烯烃膜中的至少1种，优选包含拉伸聚酯膜和拉伸聚酰胺膜以及拉伸聚烯烃膜中的至少1种，进一步优选包含拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯膜、拉伸聚对苯二甲酸丁二醇酯膜、拉伸尼龙膜、拉伸聚丙烯膜中的至少1种，进一步优选包含双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯膜、双轴拉伸聚对苯二甲酸丁二醇酯膜、双轴拉伸尼龙膜、双轴拉伸聚丙烯膜中的至少1种。

[0101] 基材层101A可以为单层，也可以由2层以上构成。在基材层101A由2层以上构成的情况下，基材层101A可以为利用粘接剂等使树脂膜叠层而成的叠层体，也可以为将树脂共挤出而成2层以上的树脂膜的叠层体。此外，可以使将树脂共挤出而成2层以上的树脂膜的叠层体以未拉伸的状态作为基材层101A，也可以进行单轴拉伸或双轴拉伸而作为基材层101A。

[0102] 在基材层101A中，作为2层以上的树脂膜的叠层体的具体例，可以列举聚酯膜与尼龙膜的叠层体、2层以上的尼龙膜的叠层体、2层以上的聚酯膜的叠层体等，优选拉伸尼龙膜与拉伸聚酯膜的叠层体、2层以上的拉伸尼龙膜的叠层体、2层以上的拉伸聚酯膜的叠层体。例如在基材层101A为2层树脂膜的叠层体的情况下，优选聚酯树脂膜与聚酯树脂膜的叠层体、聚酰胺树脂膜与聚酰胺树脂膜的叠层体、或聚酯树脂膜与聚酰胺树脂膜的叠层体，更优选聚对苯二甲酸乙二醇酯膜与聚对苯二甲酸乙二醇酯膜的叠层体、尼龙膜与尼龙膜的叠层体、或聚对苯二甲酸乙二醇酯膜与尼龙膜的叠层体。此外，从聚酯树脂例如在电解液附着于表面时不易变色的方面等考虑，在基材层101A为2层以上树脂膜的叠层体的情况下，优选聚酯树脂膜位于基材层101A的最外层。

[0103] 在基材层101A为2层以上的树脂膜的叠层体的情况下，2层以上的树脂膜可以借助粘接剂进行叠层。关于优选的粘接剂，可以列举与后述的粘接剂层101B中所例示的粘接剂相同的粘接剂。另外，作为使2层以上的树脂膜叠层的方法，没有特别限制，可以采用公知的方法，例如可以列举干式层压法、夹层层压法、挤出层压法、热层压法等，优选干式层压法。在利用干式层压法叠层的情况下，优选使用聚氨酯粘接剂作为粘接剂。此时，作为粘接剂的厚度，例如可以列举2~5 μm 左右。还可以在树脂膜上形成增粘涂层并叠层。增粘涂层可以列举与后述的粘接剂层101B中所例示的粘接剂相同的涂层。此时，作为增粘涂层的厚度，例如可以列举0.01~1.0 μm 左右。

[0104] 此外，基材层101A的表面和内部的至少一者也可以存在润滑剂、阻燃剂、防粘连剂、抗氧化剂、光稳定剂、增粘剂、抗静电剂等添加剂。添加剂可以仅使用1种，也可以将2种以上混合使用。

[0105] 从提高外包装部件101的角部等的外包装部件的随动性的观点考虑，优选在基材层101A的表面存在润滑剂。作为润滑剂，没有特别限制，优选列举酰胺系润滑剂。作为酰胺系润滑剂的具体例，例如可以列举饱和脂肪酸酰胺、不饱和脂肪酸酰胺、取代酰胺、羟甲基酰胺、饱和脂肪酸双酰胺、不饱和脂肪酸双酰胺、脂肪酸酯酰胺、芳香族双酰胺等。作为饱和脂肪酸酰胺的具体例，可以列举月桂酸酰胺、棕榈酸酰胺、硬脂酸酰胺、山萘酸酰胺、羟基硬脂酸酰胺等。作为不饱和脂肪酸酰胺的具体例，可以列举油酸酰胺、芥酸酰胺等。作为取代

酰胺的具体例,可以列举N-油基棕榈酸酰胺、N-硬脂基硬脂酸酰胺、N-硬脂基油酸酰胺、N-油基硬脂酸酰胺、N-硬脂基芥酸酰胺等。此外,作为羟甲基酰胺的具体例,可以列举羟甲基硬脂酸酰胺等。作为饱和脂肪酸双酰胺的具体例,可以列举亚甲基双硬脂酸酰胺、亚乙基双癸酸酰胺、亚乙基双月桂酸酰胺、亚乙基双硬脂酸酰胺、亚乙基双羟基硬脂酸酰胺、亚乙基双山萘酸酰胺、六亚甲基双硬脂酸酰胺、六亚甲基双山萘酸酰胺、六亚甲基羟基硬脂酸酰胺、N,N'-二硬脂基己二酸酰胺、N,N'-二硬脂基癸二酸酰胺等。作为不饱和脂肪酸双酰胺的具体例,可以列举亚乙基双油酸酰胺、亚乙基双芥酸酰胺、六亚甲基双油酸酰胺、N,N'-二油基己二酸酰胺、N,N'-二油基癸二酸酰胺等。作为脂肪酸酯酰胺的具体例,可以列举硬脂酰胺硬脂酸乙酯等。此外,作为芳香族双酰胺的具体例,可以列举间苯二亚甲基双硬脂酸酰胺、间苯二亚甲基双羟基硬脂酸酰胺、N,N'-二硬脂基间苯二甲酸酰胺等。润滑剂可以单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[0106] 在基材层101A的表面存在润滑剂的情况下,作为其存在量,没有特别限制,优选列举约 $3\text{mg}/\text{m}^2$ 以上,更优选列举 $4\sim 15\text{mg}/\text{m}^2$ 左右,进一步优选列举 $5\sim 14\text{mg}/\text{m}^2$ 左右。

[0107] 存在于基材层101A的表面的润滑剂可以是使构成基材层101A的树脂所含的润滑剂渗出的润滑剂,也可以是在基材层101A的表面涂布的润滑剂。

[0108] 对于基材层101A的厚度,只要能够发挥作为基材的功能,就没有特别限制,例如可以列举 $3\sim 50\mu\text{m}$ 左右,优选列举 $10\sim 35\mu\text{m}$ 左右。在基材层101A为2层以上的树脂膜的叠层体的情况下,作为构成各层的树脂膜的厚度,分别优选列举 $2\sim 25\mu\text{m}$ 左右。

[0109] <1-1-2. 粘接剂层>

[0110] 在外包装部件101中,粘接剂层101B是以提高基材层101A与阻隔层101C的粘接性为目的而根据需要设置于它们之间的层。

[0111] 粘接剂层101B由能够将基材层101A与阻隔层101C粘接的粘接剂形成。用于形成粘接剂层101B的粘接剂没有限定,化学反应型、溶剂挥发型、热熔融型、热压型等都可以。此外,可以为双液固化型粘接剂(双液性粘接剂),也可以为单液固化型粘接剂(单液性粘接剂),还可以为不伴随固化反应的树脂。此外,粘接剂层101B可以为单层,也可以为多层。

[0112] 作为粘接剂所含的粘接成分,具体可以列举: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、共聚聚酯等聚酯;聚醚;聚氨酯;环氧树脂;酚醛树脂;尼龙6、尼龙66、尼龙12、共聚聚酰胺等聚酰胺;聚烯烃、环状聚烯烃、酸改性聚烯烃、酸改性环状聚烯烃等聚烯烃系树脂;聚乙酸乙烯酯;纤维素;(甲基)丙烯酸树脂;聚酰亚胺;聚碳酸酯;尿素树脂、三聚氰胺树脂等氨基树脂;氯丁二烯橡胶、丁腈橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶等橡胶;硅树脂等。这些粘接成分可以单独使用1种,还可以将2种以上组合使用。这些粘接成分中,优选列举聚氨酯粘接剂。此外,这些作为粘接成分的树脂可以并用合适的固化剂以提高粘接强度。关于上述固化剂,根据粘接成分所具有的官能团,从多异氰酸酯、多官能环氧树脂、含噁唑啉基聚合物、聚胺树脂、酸酐等中选择合适的物质。

[0113] 作为聚氨酯粘接剂,例如可以列举包含含有多元醇化合物的主剂和含有异氰酸酯化合物的固化剂的聚氨酯粘接剂。优选列举以聚酯多元醇、聚醚多元醇和丙烯酸多元醇等多元醇为主剂并以芳香族系或脂肪族系多异氰酸酯为固化剂的双液固化型的聚氨酯粘接剂。此外,作为多元醇化合物,优选使用除了具有重复单元的末端的羟基以外,侧链也具有

羟基的聚酯多元醇。通过粘接剂层101B由聚氨酯粘接剂形成,能够对外包装部件101赋予优异的电解液耐受性,即使侧面附着电解液,也能够抑制基材层101A剥离。

[0114] 此外,只要不妨碍粘接性,粘接剂层101B容许添加其它成分,可以含有着色剂、热塑性弹性体、增粘剂、填料等。通过粘接剂层101B含有着色剂,能够将外包装部件101着色。作为着色剂,可以使用颜料、染料等公知的着色剂。此外,着色剂可以仅使用1种,也可以将2种以上混合使用。

[0115] 只要在不损害粘接剂层101B的粘接性的范围内,颜料的种类没有特别限定。作为有机颜料,例如可以列举偶氮系、酞菁系、喹吡啶酮系、蒽醌系、二噁嗪系、靛蓝-硫靛系、紫环酮-茈系、异假吡啶系、苯并咪唑酮系等颜料,作为无机颜料,可以列举炭黑系、氧化钛系、镉系、铅系、氧化铬系、铁系等颜料,此外,还可以列举云母(mica)的微粉末、鱼鳞箔等。

[0116] 在着色剂中,例如为了使外包装部件101的外观成为黑色,优选炭黑。

[0117] 作为颜料的平均粒径,没有特别限制,例如可以列举 $0.05 \sim 5\mu\text{m}$ 左右,优选列举 $0.08 \sim 2\mu\text{m}$ 左右。其中,颜料的平均粒径是利用激光衍射/散射式粒径分布测定装置测得的中值粒径。

[0118] 作为粘接剂层101B中的颜料的含量,只要外包装部件101能够着色,就没有特别限制,例如可以列举 $5 \sim 60$ 质量%左右,优选列举 $10 \sim 40$ 质量%。

[0119] 只要能够将基材层101A和阻隔层101C粘接,粘接剂层101B的厚度就没有特别限制,关于下限,例如可以列举约 $1\mu\text{m}$ 以上、约 $2\mu\text{m}$ 以上;关于上限,可以列举约 $10\mu\text{m}$ 以下、约 $5\mu\text{m}$ 以下;关于优选的范围,可以列举 $1 \sim 10\mu\text{m}$ 左右、 $1 \sim 5\mu\text{m}$ 左右、 $2 \sim 10\mu\text{m}$ 左右、 $2 \sim 5\mu\text{m}$ 左右。

[0120] <1-1-3.着色层>

[0121] 着色层是根据需要设置在基材层101A与阻隔层101C之间的层(省略图示)。在具有粘接剂层101B的情况下,也可以在基材层101A与粘接剂层101B之间、粘接剂层101B与阻隔层101C之间设置着色层。还可以在基材层101A的外侧设置着色层。通过设置着色层,能够将外包装部件101着色。

[0122] 着色层例如可以通过将含有着色剂的墨水涂布在基材层101A的表面、粘接剂层101B的表面或阻隔层101C的表面来形成。作为着色剂,可以使用颜料、染料等公知的着色剂。此外,着色剂可以仅使用1种,也可以将2种以上混合使用。

[0123] 作为着色层所含的着色剂的具体例,可以例示与粘接剂层101B中所例示的着色剂相同的着色剂。

[0124] <1-1-4.阻隔层>

[0125] 在外包装部件101,阻隔层101C是至少防止水分浸入的层。

[0126] 外包装部件101的阻隔层101C包含铝合金箔。以下对铝合金箔的特征进行说明。

[0127] • Fe:0.2质量%以上2.0质量%以下

[0128] Fe在铸造时以Al-Fe系金属间化合物的形式析出结晶,在上述化合物的尺寸大时,在退火时成为再结晶的位点,因此具有使再结晶粒微细化的效果。在Fe的含量低于下限时,粗大的金属间化合物的分布密度变低,晶粒微细化的效果低,最终的结晶粒径分布也不均匀。在含量超过上限时,晶粒微细化的效果饱和,或者反而下降,并且在铸造时所生成的Al-Fe系金属间化合物的尺寸变得非常大,箔的伸长率和轧制性下降。因此,将Fe的含量设定在上述范围。基于同样的理由,Fe的含量优选为下限0.5质量%,并且基于同样的理由,Fe的含

量进一步优选为下限1.0质量%、上限1.8质量%。

[0129] • Mg:0.1质量%以上5.0质量%以下

[0130] Mg固溶于铝,通过固溶强化,能够提高软质箔的强度。此外,Mg容易固溶于铝,因此即使与Fe一起含有,金属间化合物粗大化、角部等的外包装部件的随动性、轧制性下降的危险性也低。在Mg的含量低于下限时,强度的提高不充分,在Mg的含量超过上限时,铝合金箔变硬,导致轧制性的下降、成型性的下降。Mg的含量的特别优选范围为0.5质量%以上5.0质量%以下。

[0131] 还能够确认,通过添加Mg,锂离子二次电池对电解液的耐腐蚀性提高了。虽然机理的详细情况尚不明确,但是Mg添加量越多,铝合金箔与电解液中的锂越不易发生反应,能够抑制铝合金箔的微粉化、贯通孔的产生。虽然角部等的外包装部件的随动性稍有下降,但在期待特别明显的耐腐蚀性提高的情况下,也希望使Mg的含量的下限为0.5质量%。

[0132] • 优选Si:0.5质量%以下

[0133] Si若微量,则有时也以提高箔的强度而进行添加。在本实施方式中,铝合金箔的组成将Si的含量设为0.5质量%以下。因此,在铸造时所生成的Al-Fe-Si系金属间化合物的尺寸变小,箔的伸长率和角部等的外包装部件的随动性提高。此外,即使是箔厚度薄的情况下,也不易发生以金属间化合物为起点的断裂,轧制性也良好。此外,通过不大量添加Si,Mg-Si系析出物的生成量少,不易产生轧制性的下降、Mg的固溶量的降低,不易导致强度下降。基于同样的理由,希望将Si的含量控制在0.2质量%以下。Si越低,越具有角部等的外包装部件的随动性、轧制性、晶粒的微细化程度以及延展性良好的倾向。

[0134] • 不可避免的杂质

[0135] 除此以外,铝合金箔还可以含有Cu和Mn等不可避免的杂质。希望这些不可避杂质的各元素的量为0.1质量%以下。其中,作为本实施方式,上述不可避免的杂质的含量的上限并不限定于上述数值。

[0136] 其中,Mn不易固溶于铝,因此与Mg不同,不能期待通过固溶强化来大大提高软质箔的强度。此外,在向Fe含量多的合金中大量添加Mn时,金属间化合物的粗大化、生成Al-Fe-Mn系的巨大金属间化合物的危险性变高,可能导致轧制性、角部等的外包装部件的随动性的下降。因此,希望Mn含量为0.1质量%以下。

[0137] • 织构的铜型(Copper)取向、R取向各自的取向密度为15以下

[0138] 织构对箔的机械性质、角部等的外包装部件的随动性产生大的影响。在铜型(Copper)取向和R取向的密度中的任一取向密度超过15时,则担心在成型时不能得到均匀的变形从而角部等的外包装部件的随动性下降。为了获得角部等的外包装部件的随动性,希望将铜型(Copper)取向和R取向的密度分别保持在15以下。更优选各取向密度为10以下。

[0139] • 表面的Mg浓度为5.0原子百分比以上,并且氧化覆膜厚度为 80\AA 以上(Mg:0.1质量%以上1.5质量%以下的情况)

[0140] 虽然机理的详细情况尚不明确,但是确认了箔表面的Mg浓度和氧化覆膜厚度有助于锂离子二次电池对电解液的耐腐蚀性。通过箔表面的Mg浓度高,并且形成厚的氧化覆膜,耐腐蚀性提高。因此,在Mg:0.1质量%以上1.5质量%以下时,希望使铝箔表面的Mg浓度为5.0原子百分比以上,并且氧化覆膜厚度为 80\AA 以上。更优选表面的Mg浓度为15.0原子百分

比以上,并且氧化覆膜厚度为**200Å**以上。进一步希望表面的Mg浓度为20.0原子百分比以上。其中,表面的Mg浓度是最表面至深度8nm的表面部的Mg浓度,Mg浓度是相对于全部元素的合计100原子%的量。

[0141] • 表面的Mg浓度为15.0原子百分比以上,并且氧化覆膜厚度为**120Å**以上 (Mg:大于1.5质量%且为5.0质量%以下的情况)

[0142] 如上所述,虽然机理的详细情况尚不明确,但是确认了箔表面的Mg浓度和氧化覆膜厚度有助于锂离子二次电池对电解液的耐腐蚀性。通过箔表面的Mg浓度高,并且形成厚的氧化覆膜,耐腐蚀性提高。因此,在Mg:大于1.5质量%且为5.0质量%以下时,希望使铝箔表面的Mg浓度为15.0原子百分比以上,并且氧化覆膜厚度为**120Å**以上。更优选表面的Mg浓度为20.0原子百分比以上,并且氧化覆膜厚度为**220Å**以上。进一步希望表面的Mg浓度为25.0原子百分比以上。

[0143] • 将利用电子背散射衍射法测定的每单位面积的大角度晶界的长度设为L1,将小角度晶界的长度设为L2时, $L1/L2 > 3.0$

[0144] 退火后的再结晶粒组织中的大角度晶界 (HAGB; High-Angle Grain Boundary) 与小角度晶界 (LAGB; Low-Angle Grain Boundary) 的比例对箔的伸长率、角部等的外包装部件的随动性产生影响。在最终退火后的再结晶粒组织中,LAGB的比例高时,容易产生变形的局域化,伸长率、角部等的外包装部件的随动性下降。因此,作为 $L1/L2 > 3.0$,使HAGB的比例变高,由此能够期待高的伸长率和良好的角部等的外包装部件的随动性。更优选 $L1/L2 > 5.0$ 。

[0145] • 拉伸强度:110MPa以上180MPa以下 (Mg:0.1质量%以上1.5质量%以下的情况)

[0146] 在Mg:0.1质量%以上1.5质量%以下时,对于现有的JIS A8079和8021等的箔,为了显著地提高耐冲击性和穿刺强度,需要110MPa以上的拉伸强度。特别是为了使角部等的外包装部件的随动性良好,优选使拉伸强度为180MPa以下。拉伸强度能够通过组成的选定和晶粒尺寸的最佳化来实现。

[0147] • 拉伸强度:180MPa以上 (Mg:大于1.5质量%且为5.0质量%以下的情况)

[0148] 在Mg:大于1.5质量%且为5.0质量%以下时,对于现有的JIS A8079和8021等的箔,为了显著地提高耐冲击性和穿刺强度,优选180MPa以上的拉伸强度。基于同样的理由,希望拉伸强度为200MPa以上。但是,拉伸强度越高,角部等的外包装部件的随动性越低,因此在重视随动性的情况下,最好控制拉伸强度。如上所述,拉伸强度能够通过组成的选定和晶粒尺寸的最佳化来实现。

[0149] • 断裂伸长率:10%以上 (Mg:0.1质量%以上1.5质量%以下的情况)

[0150] 伸长率对角部等的外包装部件的随动性的影响因其成型方法而有很大不同,并且并不只是伸长率决定角部等的外包装部件的随动性。在铝包装材料所常用的鼓凸加工中,铝合金箔的伸长率越高,对角部等的外包装部件的随动性越有利,在Mg:0.1质量%以上1.5质量%以下时,希望具有10%以上的伸长率。伸长率的特性能够通过组成的选定和晶粒尺寸的微细化来实现。

[0151] • 伸长率:15%以上 (Mg:大于1.5质量%且为5.0质量%以下的情况)

[0152] 如上所述,伸长率对角部等的外包装部件的随动性的影响因其成型方法而有很大

不同,并且并不只是伸长率决定角部等的外包装部件的随动性,但在铝包装材料所常用的鼓凸加工中,铝合金箔的伸长率越高,对随动性越有利,在Mg:大于1.5质量%且为5.0质量%以下时,希望具有15%以上的伸长率。如上所述,伸长率的特性能够通过组成的选定和晶粒尺寸的微细化来实现。

[0153] • 平均结晶粒径:25 μm 以下

[0154] 软质铝合金箔通过使晶粒变微细,能够抑制变形时的箔表面变粗糙,并能够期待高的伸长率和伴随其的高的角部等的外包装部件的随动性。其中,箔的厚度越薄,该结晶粒径的影响越大。为了实现高的伸长率特性和伴随其的高的角部等的外包装部件的随动性,希望平均结晶粒径为25 μm 以下。平均结晶粒径能够通过组成的选定和均质化处理、实现了冷轧率的最佳化的制造条件来实现。

[0155] 以下,说明铝合金箔的制备方法。

[0156] 利用半连续铸造法等通常方法铸造铝合金的铸锭。铝合金的铸锭具有以下组成:含有Fe:0.2质量%以上2.0质量%以下、Mg:0.1质量%以上5.0质量%以下,剩余部分包含Al和不可避免的杂质,根据需要设定Mn:0.1质量%以下。对于所得到的铸锭,以480~550 $^{\circ}\text{C}$ 进行6~12小时的均质化处理。

[0157] • 均质化处理:450~550 $^{\circ}\text{C}$

[0158] 均质化处理以消除铸锭内的微观偏析和调整金属间化合物的分布状态为目的,为了最终得到目标晶粒组织,是非常重要的处理。

[0159] 通常,铝材料的均质化处理以400~600 $^{\circ}\text{C}$ 长时间进行,但在本发明中,需要考虑因添加Fe而导致的晶粒微细化。

[0160] 在均质化处理中,在小于450 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下,Fe的析出不充分,最终退火时晶粒可能粗大化。此外,由于原位再结晶的比例增加,LAGB的比例变多,L1/L2可能下降。还可能因铜型(Copper)取向和R取向的各取向密度的增加而导致角部等的外包装部件的随动性下降。此外,在超过550 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下,结晶物显著生长,导致最终退火时的晶粒的粗大化、角部等的外包装部件的随动性的下降。均质化处理的时间需要确保最低3小时以上。少于3小时时,析出不充分,微细的金属间化合物的密度下降。希望温度为480~520 $^{\circ}\text{C}$,时间为5小时以上。

[0161] 均质化处理后,进行热轧,得到所期望的厚度的铝合金板。热轧可以利用通常方法进行,希望热轧的卷绕温度为再结晶温度以上,具体为300 $^{\circ}\text{C}$ 以上。低于300 $^{\circ}\text{C}$ 时,析出0.3 μm 以下的微细的Al-Fe系金属间化合物。此外,热轧后,再结晶粒和纤维粒混在一起,中间退火或最终退火后的晶粒尺寸变得不均匀,伸长特性可能下降,因此不希望。

[0162] 热轧后,进行冷轧、中间退火、最终冷轧,使厚度成为5~100 μm ,从而得到本发明的铝合金箔。

[0163] 中间退火有:通过将线圈投入炉中保持一定时间的分批退火(Batch Annealing)和连续退火线(Continuous Annealing Line,以下称为CAL退火)对材料进行急加热、急冷这两种方式。在进行中间退火的情况下,利用任意方法都可以,但在实现晶粒的微细化使其高强度化的情况下,希望CAL退火。然而,经过CAL退火后的最终冷轧,在最终退火后,织构变得发达,铜型(Copper)取向和R取向的密度变高,角部等的外包装部件的随动性可能下降。因此,如果将角部等的外包装部件的随动性作为优先,则优选分批退火。

[0164] 例如,在分批退火中,可以采用300~400 $^{\circ}\text{C}$ 、3小时以上的条件。在CAL退火中,可以

采用以下的条件:升温速度:10~250℃/秒、加热温度:400℃~550℃、没有保持时间或保持时间:5秒以下、冷却速度:20~200℃/秒。但是,作为本发明,有无中间退火、进行中间退火时的条件等并不限定于特定的设定。

[0165] • 最终冷轧率:84.0%以上97.0%以下

[0166] 中间退火后至最终厚度的最终冷轧率越高,材料所蓄积的应变量越多,最终退火后的再结晶粒越微细化。此外,也有抑制原位再结晶的效果,也能够期待随着L1/L2的增加使角部等的外包装部件的随动性提高。具体而言,希望使最终冷轧率为84.0%以上。但是,在最终冷轧率过高的情况下,即使在最终退火后,角部等的外包装部件的随动性也可能因铜型(Copper)取向和R取向的各取向密度的增加而下降。另外,作为其结果,也发生L1/L2的降低,因此具体而言希望最终冷轧率为97.0%以下。此外,在最终冷轧率低的情况下,随着晶粒的粗大化、L1/L2的降低,角部等的外包装部件的随动性可能下降。基于同样的理由,进一步希望最终冷轧率的范围为90.0%以上93.0%以下。

[0167] 在箔轧制后,进行最终退火而成软质箔。箔轧制后的最终退火通常以250℃~400℃实施即可。但是,在利用Mg提高耐腐蚀性效果的情况下,希望以300℃以上的高温保持5小时以上,温度进一步希望为350℃~400℃。

[0168] 最终退火的温度低时,软质化不充分,有L1/L2降低、铜型(Copper)取向和R取向的各取向密度增加的危险。此外,Mg向箔表面的富集、氧化覆膜的生长也不充分,耐腐蚀性也可能下降。在超过400℃时,Mg在箔表面过度富集,箔变色,氧化覆膜的性质发生变化,产生微小的裂纹,因此耐腐蚀性可能下降。最终退火的时间少于5小时时,最终退火的效果不充分。

[0169] 关于所得到的铝合金箔,在室温下,Mg:0.1质量%以上1.5质量%以下时,例如拉伸强度为110MPa以上180MPa以下,伸长率为10%以上。在Mg:大于1.5质量%且为5.0质量%以下时,例如拉伸强度为180MPa以上,伸长率为15%以上。此外,平均结晶粒径为25μm以下。平均结晶粒径可以利用JIS G0551所规定的切断法求得。

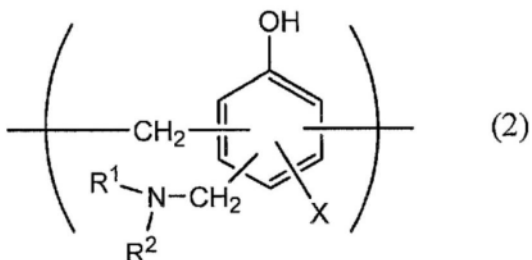
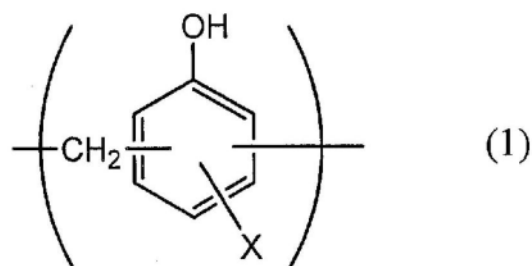
[0170] 铝合金箔的厚度只要在外包装部件101中能够发挥至少防止水分浸入的作为阻隔层的功能即可,关于下限,可以列举约9μm以上,关于上限,可以列举约200μm以下。从使外包装部件101的厚度变薄的观点考虑,关于铝合金箔的厚度,例如关于上限,优选列举约85μm以下,更优选列举约50μm以下,进一步列举约45μm以下,特别优选列举约40μm以下;关于下限,优选列举约10μm以上,进一步优选列举约20μm以上,更优选列举约25μm以上;作为该厚度的优选范围,可以列举10~85μm左右、10~50μm左右、10~45μm左右、10~40μm左右、20~85μm左右、20~50μm左右、20~45μm左右、20~40μm左右、25~85μm左右、25~50μm左右、25~45μm左右、25~40μm左右。

[0171] 此外,为了抑制铝合金箔的溶解、腐蚀等,优选铝合金箔的至少一个面具有耐腐蚀性覆膜。铝合金箔也可以在两个面具有耐腐蚀性覆膜。其中,耐腐蚀性覆膜是指例如对铝合金箔的表面进行勃姆膜处理等热水改性处理、化学法表面处理、阳极氧化处理、镍或铬等的镀敷处理、涂敷涂布剂的防腐蚀处理而使铝合金箔具有耐腐蚀性的薄膜。作为形成耐腐蚀性覆膜的处理,可以进行1种,也可以将2种以上组合进行。此外,不仅是1层,也可以实施多层。另外,在这些处理中,热水改性处理和阳极氧化处理是利用处理剂使金属箔表面溶解而形成耐腐蚀性优异的金属化合物的处理。其中,这些处理有时也包含在化学法表面处理的

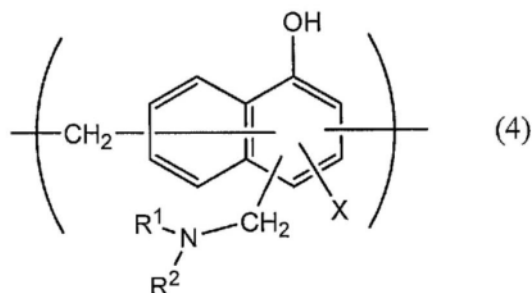
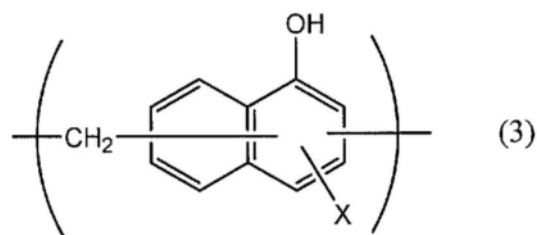
定义中。此外,在铝合金箔具有耐腐蚀性覆膜的情况下,包含耐腐蚀性覆膜在内形成铝合金箔。

[0172] 耐腐蚀性覆膜在外包装部件101成型时表现如下的效果:防止铝合金箔与基材层之间的脱层;防止因电解质与水分的反应所生成的氟化氢而发生铝合金箔表面的溶解、腐蚀,防止存在于铝合金箔表面的氧化铝发生溶解、腐蚀;并且提高铝合金箔表面的粘接性(润湿性),防止热封时的基材层与铝合金箔的脱层;防止成型时的基材层与铝合金箔的脱层。

[0173] 作为通过化学法表面处理而形成的耐腐蚀性覆膜,已知有各种覆膜,主要可以列举含有磷酸盐、铬酸盐、氟化物、三嗪硫醇化合物和稀土氧化物中的至少1种的耐腐蚀性覆膜等。作为使用磷酸盐、铬酸盐的化学法表面处理,例如可以列举铬酸铬酸盐处理、磷酸铬酸盐处理、磷酸-铬酸盐处理、铬酸盐处理等;作为这些处理所使用的铬化合物,例如可以列举硝酸铬、氟化铬、硫酸铬、乙酸铬、草酸铬、磷酸二氢铬、铬酸乙酰乙酸盐、氯化铬、硫酸铬钾等。此外,作为这些处理所使用的磷化合物,可以列举磷酸钠、磷酸钾、磷酸铵、多磷酸等。此外,作为铬酸盐处理,可以列举蚀刻铬酸盐处理、电解铬酸盐处理、涂布型铬酸盐处理等,优选涂布型铬酸盐处理。该涂布型铬酸盐处理是如下的处理:首先,利用碱浸渍法、电解清洗法、酸清洗法、电解酸清洗法、酸活化法等公知的处理方法对阻隔层(例如铝合金箔)的至少内层侧的表面进行脱脂处理,之后,利用辊涂法、凹版印刷法、浸渍法等公知的涂布方法,在脱脂处理面涂布以磷酸Cr(铬)盐、磷酸Ti(钛)盐、磷酸Zr(锆)盐、磷酸Zn(锌)盐等磷酸金属盐以及这些金属盐的混合物为主要成分的处理液、或者以磷酸非金属盐以及这些非金属盐的混合物为主要成分的处理液,或者由它们与合成树脂等的混合物构成的处理液,再进行干燥。处理液例如可以使用水、醇系溶剂、烃系溶剂、酮系溶剂、酯系溶剂、醚系溶剂等各种溶剂,优选水。此外,作为此时使用的树脂成分,可以列举酚醛系树脂、丙烯酸系树脂等高分子等,可以列举使用具有下述通式(1)~(4)所示的重复单元的氨基化酚醛聚合物的铬酸盐处理等。其中,在该氨基化酚醛聚合物中,下述通式(1)~(4)所示的重复单元可以单独包含1种,也可以为2种以上的任意组合。丙烯酸系树脂优选为聚丙烯酸、丙烯酸甲基丙烯酸酯共聚合、丙烯酸马来酸共聚物、丙烯酸苯乙烯共聚物或它们的钠盐、铵盐、胺盐等衍生物。特别优选聚丙烯酸的铵盐、钠盐或胺盐等的聚丙烯酸的衍生物。在本实施方式中,聚丙烯酸是指丙烯酸的聚合物。此外,丙烯酸系树脂也优选为丙烯酸与二羧酸或二羧酸酐的共聚物,还优选为丙烯酸与二羧酸或二羧酸酐的共聚物的铵盐、钠盐或胺盐。丙烯酸系树脂可以仅使用1种,也可以将2种以上混合使用。



[0174]



[0175] 在通式(1)~(4)中,X表示氢原子、羟基、烷基、羟基烷基、烯丙基或苄基。另外, R^1 和 R^2 彼此相同或不同,表示羟基、烷基或羟基烷基。在通式(1)~(4)中,作为X、 R^1 和 R^2 所示的烷基,例如可以列举甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基等碳原子数1~4的直链或支链状烷基。另外,作为X、 R^1 和 R^2 所示的羟基烷基,例如可以列举羟基甲基、1-羟基乙基、2-羟基乙基、1-羟基丙基、2-羟基丙基、3-羟基丙基、1-羟基丁基、2-羟基丁基、3-羟基丁基、4-羟基丁基等的取代有1个羟基的碳原子数1~4的直链或支链状烷基。在通式(1)~(4)中,X、 R^1 和 R^2 所示的烷基和羟基烷基彼此可以相同,也可以不同。在通式(1)~(4)中,X优选为氢原子、羟基或羟基烷基。具有通式(1)~(4)所示的重复单元的氨基化酚醛聚合物的数均分子量例如优选为500~100万左右,更优选为1000~2万左右。例如,将苯酚化合物或萘酚化合物与甲醛缩聚,制造由上述通式(1)或通式(3)所示的重复单元构成的聚合物,接着,使用甲醛和胺(R^1R^2NH)将官能团($-\text{CH}_2\text{NR}^1\text{R}^2$)导入上述所得到的聚合物中,由此能够制造氨基化酚醛聚合物。氨基化酚醛聚合物可以单独使用1种,或者将2种以上混合使用。

[0176] 作为耐腐蚀性覆膜的其他例子,可以列举通过涂布含有选自稀土元素氧化物溶胶、阴离子性聚合物、阳离子性聚合物中的至少1种的涂敷剂的涂布型防腐蚀处理而形成的

薄膜。涂敷剂还可以包含磷酸或磷酸盐、使聚合物交联的交联剂。稀土元素氧化物溶胶通过将稀土元素氧化物的微粒(例如平均粒径100nm以下的颗粒)分散在液体分散介质中而得到。作为稀土元素氧化物,可以列举氧化铈、氧化钇、氧化钆、氧化镧等,从进一步提高密合性的观点考虑,优选氧化铈。耐腐蚀性覆膜所含的稀土元素氧化物可以单独使用1种,或者将2种以上组合使用。作为稀土元素氧化物溶胶的液体分散介质,例如可以使用水、醇系溶剂、烃系溶剂、酮系溶剂、酯系溶剂、醚系溶剂等各种溶剂,优选水。作为阳离子性聚合物,例如优选聚乙烯亚胺、由聚乙烯亚胺和具有羧酸的聚合物构成的离子高分子配位化合物、使伯胺与丙烯酸主骨架接枝聚合而成的伯胺接枝丙烯酸树脂、聚烯丙胺或其衍生物、氨基化酚等。另外,作为阴离子性聚合物,优选为聚(甲基)丙烯酸或其盐、或者以(甲基)丙烯酸或其盐为主要成分的共聚物。另外,交联剂优选为选自具有异氰酸酯基、缩水甘油基、羧基、噁唑啉基中的任意官能团的化合物和硅烷偶联剂中的至少1种。另外,上述磷酸或磷酸盐优选为缩合磷酸或缩合磷酸盐。

[0177] 作为耐腐蚀性覆膜的一个例子,可以列举在阻隔层的表面涂布在磷酸中分散有氧化铝、氧化钛、氧化铈、氧化锡等金属氧化物或硫酸钡的微粒的分散液,并以150℃以上进行烘烤处理而形成的覆膜。

[0178] 根据需要,耐腐蚀性覆膜也可以形成为进一步叠层阳离子性聚合物和阴离子性聚合物中的至少一者而成的叠层结构。作为阳离子性聚合物、阴离子性聚合物,可以列举上述物质。

[0179] 其中,耐腐蚀性覆膜的组成分析例如可以利用飞行时间型二次离子质谱法进行。

[0180] 在化学法表面处理中,对于在铝合金箔的表面形成的耐腐蚀性覆膜的量,没有特别限制,例如在进行涂布型铬酸盐处理的情况下,希望在铝合金箔的每1m²表面,铬酸化合物的含有比例以铬换算计例如为0.5~50mg左右,优选为1.0~40mg左右;磷化合物的含有比例以磷换算计例如为0.5~50mg左右,优选为1.0~40mg左右;以及氨基化酚醛聚合物的含有比例例如为1.0~200mg左右,优选为5.0~150mg左右。

[0181] 作为耐腐蚀性覆膜的厚度,没有特别限制,从覆膜的凝聚力、与阻隔层和热熔接性树脂层的密合力的观点考虑,优选列举1nm~20μm左右,更优选列举1nm~100nm左右,进一步优选列举1nm~50nm左右。其中,耐腐蚀性覆膜的厚度可以通过利用透射电子显微镜的观察、或者利用透射电子显微镜的观察与能量分散型X射线分光法或电子射线能量损失分光法的组合进行测定。通过利用飞行时间型二次离子质谱法的耐腐蚀性覆膜的组成分析,能够检测出来自例如由Ce、P和O构成的二次离子(例如Ce₂P₄O₁₄⁺、CePO₄⁻等中的至少1种)、例如由Cr、P和O构成的二次离子(例如CrP₂O₇⁺、CrPO₄⁻等中的至少1种)的峰。

[0182] 化学法表面处理可以通过如下方式进行:利用棒涂法、辊涂法、凹版涂布法、浸渍法等将含有用于形成耐腐蚀性覆膜的化合物的溶液涂布于铝合金箔的表面后,进行加热使铝合金箔的温度达到70~200℃左右。另外,也可以在对铝合金箔实施化学法表面处理之前,预先将铝合金箔供于利用碱浸渍法、电解清洗法、酸清洗法、电解酸清洗法等脱脂处理。通过如此进行脱脂处理,能够更有效地对铝合金箔的表面进行化学法表面处理。另外,通过在脱脂处理中使用利用无机酸溶解含氟化合物而得到的酸脱脂剂,不仅是金属箔的脱脂效果,还能够形成钝态的金属氟化物,在这种情况下,也可以仅进行脱脂处理。

[0183] <1-1-5.热熔接性树脂层>

[0184] 在外包装部件101中,热熔接性树脂层101D相当于最内层,是发挥在组装蓄电器件10时热熔接性树脂层101D彼此热熔接而密封电极体200的功能的层(密封层)。

[0185] 关于构成热熔接性树脂层101D的树脂,只要能够热熔接,就没有特别限制,优选聚烯烃、酸改性聚烯烃等包含聚烯烃骨架的树脂。构成热熔接性树脂层101D的树脂包含聚烯烃骨架例如可以利用红外分光法、气相色谱质谱法等进行分析。此外,在利用红外分光法对构成热熔接性树脂层101D的树脂进行分析时,优选检测出来自马来酸酐的峰。例如,在利用红外分光法对马来酸酐改性聚烯烃进行测定时,在波数 1760cm^{-1} 附近和波数 1780cm^{-1} 附近检测出来自马来酸酐的峰。在热熔接性树脂层101D为由马来酸酐改性聚烯烃构成的层的情况下,在利用红外分光法进行测定时,检测出来自马来酸酐的峰。但是,在酸改性度低时,有时峰变小而检测不到。在这种情况下,可以利用核磁共振分光法进行分析。

[0186] 作为聚烯烃,具体可以列举:低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯、线状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-丙烯的三元聚合物等。这些之中,优选聚丙烯。为共聚物时的聚烯烃树脂可以为嵌段共聚物,也可以为无规共聚物。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。

[0187] 另外,聚烯烃也可以为环状聚烯烃。环状聚烯烃是烯烃与环状单体的共聚物,作为上述环状聚烯烃的构成单体的烯烃,例如可以列举乙烯、丙烯、4-甲基-1-戊烯、苯乙烯、丁二烯、异戊二烯等。另外,作为环状聚烯烃的构成单体的环状单体,例如可以列举:降冰片烯等环状烯烃;环戊二烯、二环戊二烯、环己二烯、降冰片二烯等环状二烯等。这些之中,优选列举环状烯烃,进一步优选列举降冰片烯。

[0188] 酸改性聚烯烃是通过利用酸成分将聚烯烃嵌段聚合或接枝聚合而改性得到的聚合物。作为被酸改性的聚烯烃,也可以使用上述的聚烯烃、使丙烯酸或甲基丙烯酸等极性分子与上述的聚烯烃共聚而得到的共聚物、或交联聚烯烃等聚合物等。另外,作为酸改性所使用的酸成分,例如可以列举马来酸、丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、马来酸酐、衣康酸酐等羧酸或其酸酐。

[0189] 酸改性聚烯烃也可以为酸改性环状聚烯烃。酸改性环状聚烯烃是通过将构成环状聚烯烃的部分单体替换为酸成分进行共聚而得到的聚合物,或者是通过将酸成分与环状聚烯烃嵌段聚合或接枝聚合而得到的聚合物。关于被酸改性的环状聚烯烃,与上述相同。另外,作为酸改性所使用的酸成分,与上述的聚烯烃的改性所使用的酸成分相同。

[0190] 作为优选的酸改性聚烯烃,可以列举利用羧酸或其酸酐改性的聚烯烃、利用羧酸或其酸酐改性的聚丙烯、马来酸酐改性聚烯烃、马来酸酐改性聚丙烯。

[0191] 热熔接性树脂层101D可以由1种树脂单独形成,也可以由组合2种以上的树脂而成的掺混聚合物形成。另外,热熔接性树脂层101D可以仅由1层形成,也可以利用相同或不同的树脂由2层以上形成。

[0192] 此外,热熔接性树脂层101D根据需要也可以含有润滑剂等。热熔接性树脂层101D含有润滑剂时,能够提高外包装部件101的角部等的外包装部件的随动性。作为润滑剂,没有特别限制,可以使用公知的润滑剂。润滑剂可以单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[0193] 作为润滑剂,没有特别限制,优选列举酰胺系润滑剂。作为润滑剂的具体例,可以列举基材层101A中所例示的润滑剂。润滑剂可以单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[0194] 在热熔接性树脂层101D的表面存在润滑剂的情况下,作为其存在量,没有特别限制,从提高外包装部件101的角部等的外包装部件的随动性的观点考虑,优选列举10~50mg/m²左右,进一步优选列举15~40mg/m²左右。

[0195] 存在于热熔接性树脂层101D的表面的润滑剂可以是使构成热熔接性树脂层101D的树脂所含的润滑剂渗出的润滑剂,也可以是在热熔接性树脂层101D的表面涂布的润滑剂。

[0196] 另外,作为热熔接性树脂层101D的厚度,只要能够发挥热熔接性树脂层彼此热熔接而密封蓄电器元件的功能,就没有特别限制,例如可以列举约100μm以下,优选列举约85μm以下,更优选列举15~85μm左右。其中,例如在后述的粘接层101E的厚度为10μm以上的情况下,作为热熔接性树脂层101D的厚度,优选列举约85μm以下,更优选列举15~45μm左右;例如在后述的粘接层101E的厚度小于10μm的情况下,或者在不设置粘接层101E的情况下,作为热熔接性树脂层101D的厚度,优选列举约20μm以上,更优选列举35~85μm左右。

[0197] <1-1-6. 粘接层>

[0198] 在外包装部件101中,粘接层101E是为了使阻隔层101C(或耐酸性覆膜)与热熔接性树脂层101D牢固粘接而根据需要设置于它们之间的层。

[0199] 粘接层101E由能够将阻隔层101C与热熔接性树脂层101D的树脂形成。粘接层101E优选由含有固化性树脂的树脂组成物的固化物形成。固化性树脂是指热固化性树脂、电离放射线固化性树脂等具有固化性的树脂,例如为在固化后不具有明确的熔化峰温度的树脂。作为用于形成粘接层101E的树脂,例如可以使用与粘接剂层101B中所例示的粘接剂相同的粘接剂。其中,作为用于形成粘接层101E的树脂,优选包含聚烯烃骨架,可以列举前述的热熔接性树脂层101D中所例示的聚烯烃、酸改性聚烯烃。构成粘接层101E的树脂包含聚烯烃骨架例如可以利用红外分光法、气相色谱质谱法等进行分析,分析方法没有特别限定。此外,利用红外分光法对构成粘接层101E的树脂进行分析时,优选检测出来自马来酸酐的峰。例如在利用红外分光法对马来酸酐改性聚烯烃进行测定时,在波数1760cm⁻¹附近和波数1780cm⁻¹附近检测出来自马来酸酐的峰。但是,在酸改性度低时,有时峰变小而检测不到。在这种情况下,可以利用核磁共振分光法进行分析。

[0200] 从将阻隔层101C和热熔接性树脂层101D牢固粘接的观点考虑,粘接层101E优选含有酸改性聚烯烃。作为酸改性聚烯烃,特别优选被羧酸或其酸酐改性的聚烯烃、被羧酸或其酸酐改性的聚丙烯、马来酸酐改性聚烯烃、马来酸酐改性聚丙烯。

[0201] 进一步而言,从使外包装部件101的厚度变薄并且制成成型后的形状稳定性优异的外包装部件101的观点考虑,粘接层101E更优选为含有酸改性聚烯烃和固化剂的树脂组成物的固化物。在这种情况下,酸改性聚烯烃和固化剂构成固化性树脂。作为酸改性聚烯烃,可以优选例示上述的物质。

[0202] 此外,粘接层101E优选为含有酸改性聚烯烃和选自具有异氰酸酯基的化合物、具有噁唑啉基的化合物和具有环氧基的化合物中的至少1种的树脂组成物的固化物,特别优选为含有酸改性聚烯烃和选自具有异氰酸酯基的化合物和具有环氧基的化合物中的至少1种的树脂组成物的固化物。此外,粘接层101E优选含有选自聚氨酯、聚酯和环氧树脂中的至

少1种,更优选含有聚氨酯和环氧树脂。作为聚酯,例如优选酰胺酯树脂。酰胺酯树脂通常通过羧基与噁唑啉基反应而生成。粘接层101E优选为含有这些树脂中的至少1种和上述酸改性聚烯烃的树脂组成物的固化物。另外,在粘接层101E中残留有具有异氰酸酯基的化合物、具有噁唑啉基的化合物、环氧树脂等固化剂的未反应物的情况下,未反应物的存在例如可以利用选自红外分光法、拉曼分光法、飞行时间型二次离子质谱法(TOF-SIMS)等中的方法进行确认。

[0203] 此外,从进一步提高阻隔层101C与粘接层101E的密合性的观点考虑,粘接层101E优选为含有具有选自氧原子、杂环、C=N键和C-O-C键中的至少1种的固化剂的树脂组成物的固化物。作为具有杂环的固化剂,例如可以列举具有噁唑啉基的固化剂、具有环氧基的固化剂等。此外,作为具有C=N键的固化剂,可以列举具有噁唑啉基的固化剂、具有异氰酸酯基的固化剂等。此外,作为具有C-O-C键的固化剂,可以列举具有噁唑啉基的固化剂、具有环氧基的固化剂、聚氨酯等。粘接层101E为含有这些固化剂的树脂组成物的固化物例如可以利用气相色谱质谱(GCMS)、红外分光法(IR)、飞行时间型二次离子质谱法(TOF-SIMS)、X射线光电子分光法(XPS)等方法进行确认。

[0204] 作为具有异氰酸酯基的化合物,没有特别限制,从有效地提高阻隔层101C与粘接层101E的密合性的观点考虑,优选列举多官能异氰酸酯化合物。多官能异氰酸酯化合物只要是具有2个以上的异氰酸酯基的化合物,就没有特别限定。作为多官能异氰酸酯系固化剂的具体例,可以列举戊烷二异氰酸酯(PDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、将它们聚合物化或脲酸酯化而得到的物质、它们的混合物或与其他聚合物的共聚物等。还可以列举加成体、缩二脲体、异氰脲酸酯体等。

[0205] 作为粘接层101E中的具有异氰酸酯基的化合物的含量,在构成粘接层101E的树脂组成物中,优选在0.1~50质量%的范围,更优选在0.5~40质量%的范围。由此,能够有效地提高阻隔层101C与粘接层101E的密合性。

[0206] 具有噁唑啉基的化合物只要是具有噁唑啉骨架的化合物,就没有特别限定。作为具有噁唑啉基的化合物的具体例,可以列举具有聚苯乙烯主链的化合物、具有丙烯酸主链的化合物等。另外,作为市售品,例如可以列举日本触媒公司制造的Epocros系列等。

[0207] 作为粘接层101E中的具有噁唑啉基的化合物的比例,在构成粘接层101E的树脂组成物中,优选在0.1~50质量%的范围,更优选在0.5~40质量%的范围。由此,能够有效地提高阻隔层101C与粘接层101E的密合性。

[0208] 作为具有环氧基的化合物,例如可以列举环氧树脂。作为环氧树脂,只要是能够利用分子内所存在的环氧基形成交联结构的树脂,就没有特别限制,可以使用公知的环氧树脂。作为环氧树脂的重均分子量,优选列举50~2000左右,更优选列举100~1000左右,进一步优选列举200~800左右。其中,在第一发明中,环氧树脂的重均分子量是在使用聚苯乙烯作为标准样品的条件下测得的值且利用凝胶渗透色谱(GPC)测得的值。

[0209] 作为环氧树脂的具体例,可以列举三羟甲基丙烷的缩水甘油醚衍生物、双酚A二缩水甘油醚、改性双酚A二缩水甘油醚、酚醛清漆缩水甘油醚、甘油聚缩水甘油醚、聚甘油聚缩水甘油醚等。环氧树脂可以单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[0210] 作为粘接层101E中的环氧树脂的比例,在构成粘接层101E的树脂组成物中,优选

在0.1~50质量%的范围,更优选在0.5~40质量%的范围。由此,能够有效地提高阻隔层101C与粘接层101E的密合性。

[0211] 作为聚氨酯,没有特别限制,可以使用公知的聚氨酯。粘接层101E例如可以为双液固化型聚氨酯的固化物。

[0212] 作为粘接层101E中的聚氨酯的比例,在构成粘接层101E的树脂组成物中,优选在0.1~50质量%的范围,更优选在0.5~40质量%的范围。由此,能够有效地提高阻隔层101C与粘接层101E在存在电解液等诱发阻隔层腐蚀的成分的气氛中的密合性。

[0213] 另外,在粘接层101E为含有选自具有异氰酸酯基的化合物、具有噁唑啉基的化合物和环氧树脂的至少1种和上述酸改性聚烯烃的树脂组成物的固化物的情况下,酸改性聚烯烃作为主剂发挥作用,具有异氰酸酯基的化合物、具有噁唑啉基的化合物和具有环氧基的化合物分别作为固化剂发挥作用。

[0214] 作为粘接层101E的厚度,关于上限,优选列举约50 μm 以下、约40 μm 以下、约30 μm 以下、约20 μm 以下、约5 μm 以下;关于下限,优选列举约0.1 μm 以上、约0.5 μm 以上;作为该厚度的范围,优选列举0.1~50 μm 左右、0.1~40 μm 左右、0.1~30 μm 左右、0.1~20 μm 左右、0.1~5 μm 左右、0.5~50 μm 左右、0.5~40 μm 左右、0.5~30 μm 左右、0.5~20 μm 左右、0.5~5 μm 左右。更具体而言,在为粘接剂层101B中所例示的粘接剂、酸改性聚烯烃与固化剂的固化物的情况下,优选列举1~10 μm 左右,更优选列举1~5 μm 左右。此外,在使用热熔接性树脂层101D中所例示的树脂的情况下,优选列举2~50 μm 左右,更优选列举10~40 μm 左右。另外,在粘接层101E为粘接剂层101B中所例示的粘接剂、含有酸改性聚烯烃和固化剂的树脂组成物的固化物的情况下,例如通过涂布该树脂组成物,利用加热等使其固化,能够形成粘接层101E。此外,在使用热熔接性树脂层101D中所例示的树脂的情况下,例如可以通过热熔接性树脂层101D和粘接层101E的挤出成型而形成。

[0215] <1-1-7.表面覆盖层101F>

[0216] 外包装部件101以提高设计性、电解液耐受性、耐损伤性、角部等的外包装部件的随动性等的至少一个为目的,根据需要也可以在基材层101A上(基材层101A的与阻隔层101C相反一侧)具有表面覆盖层101F。表面覆盖层101F是在使用外包装部件101组装蓄电器件时位于外包装部件101的最外层侧的层。

[0217] 表面覆盖层101F例如可以由聚偏氯乙烯、聚酯、聚氨酯、丙烯酸树脂、环氧树脂等树脂形成。

[0218] 在形成表面覆盖层101F的树脂为固化型的树脂的情况下,该树脂可以为单液固化型和双液固化型中的任意种,优选为双液固化型。作为双液固化型树脂,例如可以列举双液固化型聚氨酯、双液固化型聚酯、双液固化型环氧树脂等。这些之中,优选双液固化型聚氨酯。

[0219] 作为双液固化型聚氨酯,例如可以列举包含含有多元醇化合物的主剂和含有异氰酸酯化合物的固化剂的聚氨酯。优选列举以聚酯多元醇、聚醚多元醇和丙烯酸多元醇等多元醇为主剂并以芳香族系或脂肪族系的多异氰酸酯为固化剂的双液固化型聚氨酯。此外,作为多元醇化合物,优选使用除了重复单元末端的羟基以外在侧链也具有羟基的聚酯多元醇。通过表面覆盖层101F由聚氨酯形成,对外包装部件101赋予优异的电解液耐受性。

[0220] 关于表面覆盖层101F,在表面覆盖层101F的表面和内部的至少一者,对应于该表

面覆盖层101F或其表面所应具有的功能性等,根据需要也可以含有前述的润滑剂、防粘连剂、消光剂、阻燃剂、抗氧化剂、增粘剂、抗静电剂等添加剂。作为添加剂,例如可以列举平均粒径为0.5nm~5 μ m左右的微粒。添加剂的平均粒径是利用激光衍射/散射式粒径分布测定装置测得的中值粒径。

[0221] 添加剂可以为无机物和有机物中的任意种。此外,关于添加剂的形状,也没有特别限制,例如可以列举球状、纤维状、板状、无定形、鳞片状等。

[0222] 作为添加剂的具体例,可以列举滑石、二氧化硅、石墨、高岭土、蒙脱石、云母、水滑石、硅胶、沸石、氢氧化铝、氢氧化镁、氧化锌、氧化镁、氧化铝、氧化钨、氧化铈、氧化钛、氧化铈、硫酸钙、硫酸钡、碳酸钙、硅酸钙、碳酸锂、苯甲酸钙、草酸钙、硬脂酸镁、氧化铝、炭黑、碳纳米管、高熔点尼龙、丙烯酸酯树脂、交联丙烯酸、交联苯乙烯、交联聚乙烯、苯并胍胺、金、铝、铜、镍等。添加剂可以单独使用1种,还可以将2种以上组合使用。这些添加剂中,从分散稳定性和成本等观点考虑,优选列举二氧化硅、硫酸钡、氧化钛。另外,也可以对添加剂的表面实施绝缘处理、高分散性处理等各种表面处理。

[0223] 作为形成表面覆盖层101F的方法,没有特别限制,例如可以列举涂布形成表面覆盖层101F的树脂的方法。在表面覆盖层101F中配合添加剂的情况下,只要涂布混合有添加剂的树脂即可。

[0224] 作为表面覆盖层101F的厚度,只要能够发挥作为表面覆盖层101F的上述功能,就没有特别限制,例如可以列举0.5~10 μ m左右,优选列举1~5 μ m左右。

[0225] <1-1-8.外包装部件的制造方法>

[0226] 关于外包装部件101的制造方法,只要能够得到使本实施方式的外包装部件101所具有的各层叠层而成的叠层体,就没有特别限制,可以列举包括至少将基材层101A、阻隔层101C和热熔接性树脂层101D依次叠层的工序的方法。如上所述,作为阻隔层101C,可以使用满足前述的规定组成的铝合金箔。

[0227] 作为本实施方式的外包装部件101的制造方法的一个例子,如以下所述。首先,形成依次叠层有基材层101A、粘接剂层101B、阻隔层101C的叠层体(以下也有时记作“叠层体A”)。具体而言,叠层体A的形成可以利用如下的干式层压法进行:利用凹版涂布法、辊涂法等涂布方法,在基材层101A上或根据需要对表面进行了化学法表面处理的阻隔层101C上涂布用于形成粘接剂层101B的粘接剂,干燥后,将该阻隔层101C或基材层101A叠层,并使粘接剂层101B固化。

[0228] 接着,在叠层体A的阻隔层101C上叠层热熔接性树脂层101D。在阻隔层101C上直接叠层热熔接性树脂层101D的情况下,只要利用热层压法、挤出层压法等方法在叠层体A的阻隔层101C上叠层热熔接性树脂层101D即可。此外,在阻隔层101C与热熔接性树脂层101D之间设置粘接层101E的情况下,例如可以列举:(1)在叠层体A的阻隔层101C上将粘接层101E和热熔接性树脂层101D挤出而叠层的方法(共挤出层压法、串联层压法);(2)另外形成叠层有粘接层101E和热熔接性树脂层101D的叠层体,利用热层压法将其叠层在叠层体A的阻隔层101C上的方法,或者形成在叠层体A的阻隔层101C上叠层粘接层101E而成的叠层体,利用热层压法将其与热熔接性树脂层101D叠层的方法;(3)在叠层体A的阻隔层101C与预先制成片状的热熔接性树脂层101D之间,一边流入熔融后的粘接层101E,一边利用粘接层101E使叠层体A和热熔接性树脂层101D贴合的方法(夹层层压法);(4)在叠层体A的阻隔层101C上,

利用进行溶液涂布并干燥的方法、进而进行烘烤的方法等,将用于形成粘接层101E的粘接剂叠层,在该粘接层101E上叠层预先制成片状的热熔接性树脂层101D的方法等。

[0229] 在设置表面覆盖层101F的情况下,在基材层101A的与阻隔层101C相反一侧的表面叠层表面覆盖层101F。表面覆盖层101F例如可以通过将形成表面覆盖层101F的上述的树脂涂布在基材层101A的表面而形成。其中,在基材层101A的表面叠层阻隔层101C的工序和在基材层101A的表面叠层表面覆盖层101F的工序的顺序没有特别限制。例如可以在基材层101A的表面形成表面覆盖层101F之后,在基材层101A的与表面覆盖层101F相反一侧的表面形成阻隔层101C。

[0230] 按照上述操作,能够形成依次具有根据需要设置的表面覆盖层101F/基材层101A/根据需要设置的粘接剂层101B/阻隔层101C/根据需要设置的粘接层101E/热熔接性树脂层101D的叠层体,为了使根据需要设置的粘接剂层101B和粘接层101E的粘接性变得牢固,还可以供于加热处理。

[0231] 在外包装部件101中,可以根据需要通过对构成叠层体的各层实施电晕处理、喷砂处理、氧化处理、臭氧处理等表面活性化处理,提高加工适应性。例如通过对基材层101A的与阻隔层101C相反一侧的表面实施电晕处理,能够提高墨水对基材层101A表面的印刷适应性。

[0232] 外包装部件101优选在热熔接性树脂层101D的外侧、更优选在阻隔层101C的外侧具有1个或多个具有缓冲作用的层(以下称为“缓冲层”)。缓冲层可以叠层于基材层101A的外侧,也可以使基材层101A兼具缓冲层的功能。在外包装部件101具有多个缓冲层的情况下,多个缓冲层既可以邻接,也可以隔着基材层101A或阻隔层101C等叠层。

[0233] 构成缓冲层的材料可以从具有缓冲性的材料中任意地选择。具有缓冲性的材料例如有橡胶、无纺布或发泡片。橡胶例如有天然橡胶、氟橡胶或者硅橡胶。橡胶硬度优选为20~90左右。构成无纺布的材料优选为耐热性优异的材料。在缓冲层由无纺布构成的情况下,缓冲层的厚度的下限值优选为100 μm ,更优选为200 μm ,进一步优选为1000 μm 。在缓冲层由无纺布构成的情况下,缓冲层的厚度的上限值优选为5000 μm ,进一步优选为3000 μm 。缓冲层的厚度的优选范围为100 μm ~5000 μm 、100 μm ~3000 μm 、200 μm ~3000 μm 、1000 μm ~5000 μm 或者1000 μm ~3000 μm 。其中,缓冲层的厚度的范围最优选1000 μm ~3000 μm 。

[0234] 在缓冲层由橡胶构成的情况下,缓冲层的厚度的下限值优选为0.5mm。在缓冲层由橡胶构成的情况下,缓冲层的厚度的上限值优选为10mm,更优选为5mm,进一步优选为2mm。在缓冲层由橡胶构成的情况下,缓冲层的厚度的优选范围为0.5mm~10mm、0.5mm~5mm或者0.5mm~2mm。

[0235] 在外包装部件101具有缓冲层的情况下,由于缓冲层发挥缓冲的作用,所以能够抑制外包装部件101因蓄电器件10掉落时的冲击、或者蓄电器件10制造时的操作而破损。

[0236] 图4是在蓄电器件10的制造过程中,从侧方表示电极体200上卷绕有外包装部件101的状态的图。如图4所示,外包装部件101卷绕在电极体200的周围。在这种情况下,电极体200的最外层并不一定是电极,例如也可以是保护带或隔膜。通过在外包装部件101卷绕在电极体200周围的状态下,外包装部件101的相互面对的面(热熔接性树脂层)彼此热封,形成第一密封部110。

[0237] 在本实施方式中,第一密封部110的根部位于外包装体100的边135上。边135形成

于第一面130与面积小于第一面130的第二面140的边界。即,第一密封部110的根部可以说形成于第一面130与第二面140的边界,也可以说在第一面130和第二面140的任一个面上都不存在。另外,第一密封部110的根部也可以存在于第二面140上。在蓄电器件10中,第一密封部110以边135为中心向第二面140侧弯折。在蓄电器件10中,第一密封部110与第二面140相接,覆盖第二面140的大致整个面。另外,“第二面140的大致整个面”是指占第二面140中75%以上的面积的区域。

[0238] 即,在蓄电器件10中,在面积大的第一面130上不形成第一密封部110。第一面130比第一密封部110那样的密封部在第一面130上接触的情况更为平坦。因此,即使在第一面130上载置其它蓄电器件10,该其它蓄电器件10也不会倾斜。其结果,根据蓄电器件10,能够抑制多个蓄电器件10重叠的情况下,下方的蓄电器件10所受到的压力分布不均。换言之,在多个蓄电器件10重叠而形成模块的情况下,还可以在与相邻的蓄电器件10相邻的面(第一面130)上不配置第一密封部110。此外,在全固体电池中,从为了发挥电池性能而需要从电池外表面均匀地施加高压力的观点出发,也优选这样的结构。

[0239] 此外,在本实施方式的蓄电器件10中,第一密封部110的根部位于外包装体100的边135上。因此,根据蓄电器件10,与第一密封部110的根部位于第二面140上(例如,在箭头UD方向上,第二面140的中央部分)时相比较,能够确保第一密封部110的接合区域宽。另外,第一密封部110的接合区域并不一定是第一密封部110的整个区域,例如也可以为仅第一密封部110的根部附近等第一密封部110的一部分。

[0240] 此外,在蓄电器件10中,第二面140的大致整个面被第一密封部110覆盖。即,在蓄电器件10中,例如与第一密封部110仅覆盖第二面140的一半以下的区域的情况相比较,第一密封部110的箭头UD方向的长度更长(参照图3)。因此,根据蓄电器件10,能够确保第一密封部110的接合区域宽。此外,由于第二面140的大致整个面被第一密封部110覆盖,所以即使蓄电器件10以第二面140与载置面接触的方式竖立配置,蓄电器件10也是稳定的。即,蓄电器件10不易相对于载置面倾斜。因此,例如在将多个蓄电器件10横向排列而形成模块的情况下,这样的结构是有效的。

[0241] 图5是在蓄电器件10的制造过程中,从下方表示电极体200上卷绕有外包装部件101的状态的图。如图5所示,在蓄电器件10中,沿着边135的方向是外包装部件101的TD(Transverse Direction:横向),与边135正交的方向是外包装部件101的MD(Machine Direction:纵向(机械方向、流动方向))。即,沿着边135的方向是与外包装部件101的流动方向(MD)正交的方向(TD)。

[0242] 在蓄电器件10中,第一密封部110沿着边135弯折,沿着边135的方向是与外包装部件101的流动方向正交的方向。因此,根据蓄电器件10,即使在与外包装部件101的流动方向正交的方向上形成折痕,外包装部件101也不易断裂,因此能够降低第一密封部110因第一密封部110弯折而断裂的可能性。

[0243] 外包装部件101的流动方向(MD)对应于外包装部件101所包括的阻隔层的金属箔(铝合金箔等)的轧制方向(RD)。外包装部件101的TD对应于金属箔的TD。金属箔的轧制方向(RD)可以通过轧痕来辨别。

[0244] 此外,通过利用电子显微镜观察外包装部件101的热熔接性树脂层的多个截面并确认海岛结构,将与垂直于热熔接性树脂层的厚度方向的方向(以下也称为“热熔接性树脂

层的长度方向”)的岛的直径的平均值最大的截面平行的方向判断为MD。在不能通过金属箔的轧痕确定外包装部件101的MD的情况下,能够利用该方法确定MD。

[0245] 具体而言,对于热熔接性树脂层的长度方向的截面和从与该长度方向的截面平行的方向起每10度变更角度直到与长度方向的截面垂直的方向为止的各截面(合计10个截面),分别利用电子显微镜照片进行观察并确认海岛结构。接着,对于各截面上的各个岛,通过连结与热熔接性树脂层的厚度方向垂直的方向的两端的直线距离来测量岛的直径d。然后,按每个截面,从大到小的顺序计算前20个岛的直径d的平均值。然后,将与岛的直径d的平均值最大的截面平行的方向判断为MD。

[0246] 图6是示意地表示图2的VI-VI截面的一部分的图。如图6所示,第二密封部120以外包装体100夹着电极端子300的状态被密封。

[0247] 图7是用于说明第二密封部120的形成方法的图。如图7所示那样,折叠外包装部件101,将外包装部件101的相互面对的面(热熔接性树脂层)彼此热封,由此形成第二密封部120。另外,虽然在图7中省略,但是在外包装部件101的相互面对的面之间设置有电极端子300。另外,也可以在电极端子300与外包装部件101之间配置与金属和树脂双方粘接的粘接性膜。

[0248] 再次参照图6,电极体200包括多个电极210(正极和负极)。从各电极210延伸的集电极215与电极端子300连接。在蓄电器件10中,电极端子300中位于外包装体100的外侧的一部分在蓄电器件10的厚度方向上位于蓄电器件10的厚度的大致一半的位置。即,长度L2为长度L1的大致一半。另外,“蓄电器件10的厚度的大致一半”是指蓄电器件10的厚度的35%~65%。

[0249] 因此,根据蓄电器件10,例如与电极端子300在蓄电器件10的厚度方向上位于与第一面130大致相同的位置的情况相比较,能够缩小多个电极210各自与电极端子300之间的距离中最长的距离与最短的距离之差。

[0250] <1-2. 蓄电器件的制造方法>

[0251] 图8是表示蓄电器件10的制造步骤的流程图。图8所示的工序例如利用蓄电器件10的制造装置进行。

[0252] 制造装置将外包装部件101向电极体200卷绕(步骤S100)。制造装置通过将外包装部件101的相互面对的面(热熔接性树脂层)彼此热封而形成第一密封部110(步骤S110)。由此,得到图4、图5所示的未完成品。

[0253] 制造装置以第一密封部110与第二面140接触的方式将第一密封部110弯折(步骤S120)。制造装置在收纳有电极体200的状态下将外包装部件101折叠,将外包装部件101的相互面对的面(热熔接性树脂层)彼此热封而形成第二密封部120(步骤S130)。由此蓄电器件10完成。

[0254] <1-3. 特征>

[0255] 如上所述,在本实施方式1的蓄电器件10中,第一密封部110向面积小的第二面140侧弯折。即,在面积大的第一面130上不存在第一密封部110。因此,即使在第一面130上载置其它蓄电器件10,该其它蓄电器件10也不会倾斜。其结果,根据蓄电器件10,能够抑制在多个蓄电器件10重叠时下方的蓄电器件10所受到的压力分布不均。此外,在用于全固体电池的情况下,为了发挥电池性能需要从电池外表面均匀地施加高压,所以优选本发明的包

装方式。此外,在蓄电器件10中,第一密封部110的根部位于外包装体100的边135上。因此,根据蓄电器件10,在将第一密封部110设置于第二面140上的情况下,与第一密封部110的根部位于第二面140上时相比较,能够确保第一密封部110的接合宽度更宽。

[0256] [2.实施方式2]

[0257] 在上述实施方式1的蓄电器件10中,将外包装部件101折叠,将外包装部件101的相互面对的面彼此热封而形成第二密封部120。但是,第二密封部120的形状和形成方法并不限于此。另外,以下以与实施方式1不同的部分为中心进行说明,对于与实施方式1相同的部分省略说明。

[0258] <2-1.蓄电器件的结构>

[0259] 图9是示意地表示本实施方式2的蓄电器件10X的俯视图。图10是示意地表示蓄电器件10X的侧视图。图11是示意地表示盖体400的立体图。

[0260] 参照图9、图10和图11,外包装体100X通过在卷绕于电极体200的外包装部件101的两端的各个开口部嵌入盖体400而构成。通过在嵌入了盖体400的状态下将外包装部件101与盖体400热封,形成第二密封部120X。

[0261] 盖体400是俯视矩形的有底托盘状部件,通过对外包装部件101例如进行冷成型而形成。另外,盖体400并不一定由外包装部件101构成,也可以为金属成型品,还可以为树脂成型品。在蓄电器件10X中,盖体400以盖体400的底面侧位于外包装体100X的内侧的方式配置。另外,在蓄电器件10X中,盖体400的底面侧也并不一定位于外包装体100X的内侧。在蓄电器件10X中,盖体400的底面侧也可以位于外包装体100X的外侧。

[0262] 此外,在收纳有电极体200的状态下,电极端子300在盖体400与外包装部件101之间穿过并向外包装体100X的外部突出。即,盖体400与外包装部件101以夹着电极端子300的状态被热封。其中,在蓄电器件10X中,电极端子300向外部突出的位置并不一定在盖体400与外包装部件101之间。例如,电极端子300也可以从在外包装体100X所具有的6面中的任一个面形成的孔向外部突出。在这种情况下,外包装体100X与电极端子300之间的微小间隙例如被树脂填埋。

[0263] 此外,在蓄电器件10X中,盖体400与电极端子300分体设置。但是,盖体400与电极端子300也并不一定分体设置。例如盖体400与电极端子300也可以一体形成。

[0264] 图12是表示盖体400与电极端子300一体形成的第一例的图。如图12所示,在第一例中,电极端子300预先被热封在盖体400的侧面。另外,例如在盖体400由外包装部件101构成的情况下,可以在盖体400与电极端子300之间配置与金属和树脂双方粘接的粘接性膜。

[0265] 图13是表示盖体400与电极端子300一体形成的第二例的图。如图13所示,在第二例中,电极端子300贯通在盖体400的底面部分形成的孔。盖体400的底面的孔的微小间隙例如被树脂填埋。

[0266] 此外,在蓄电器件10X中,也可以在形成于第二密封部120X或外包装体100X所具有的6个面中的任一个面的孔安装有气阀。气阀例如由止回阀或破坏阀构成,以在外包装体100X内部的压力因在蓄电器件10X的内部产生的气体而上升的情况下能够使该压力降低的方式构成。

[0267] <2-2.蓄电器件的制造方法>

[0268] 图14是表示蓄电器件10X的制造步骤的流程图。图14所示的工序例如利用蓄电器

件10X的制造装置进行。

[0269] 制造装置将外包装部件101向电极体200卷绕(步骤S200)。制造装置通过将外包装部件101的相互面对的面(热熔接性树脂层)彼此热封而形成第一密封部110(步骤S210)。由此得到图4、图5所示的未完成品。

[0270] 制造装置以第一密封部110与第二面140接触的方式将第一密封部110弯折(步骤S220)。制造装置将电极体200收纳于在步骤S220中做成的未完成品中并在其两端的开口部分别安装盖体400(步骤S230)。制造装置将外包装部件101与盖体400热封,从而形成第二密封部120X(步骤S240)。由此,蓄电器件10X完成。

[0271] <2-3.特征>

[0272] 在本实施方式2的蓄电器件10X中,第一密封部110也向面积小的第二面140侧弯折。因此,根据蓄电器件10X,能够抑制在多个蓄电器件10X重叠时下方的蓄电器件10X所受到的压力分布不均。

[0273] <2-4.其它特征>

[0274] 其中,在本实施方式2的蓄电器件10X中,第一密封部110并不一定向面积小的第二面140侧弯折。例如,第一密封部110也可以向面积大的第一面130侧弯折。此外,第一密封部110的根部也并不一定位于外包装体100X的边135上。第一密封部110的根部例如也可以位于外包装体100X的盖体400以外的面上。在这种情况下,本实施方式2的蓄电器件10X例如包括以下特征。

[0275] 蓄电器件10X包括电极体(电极体200)和将电极体(电极体200)密封的外包装体(外包装体100X),外包装体(外包装体100X)卷绕于电极体(电极体200),包括两端部形成有开口的外包装部件(外包装部件101)和将上述开口密封的盖体(盖体400)。

[0276] 在蓄电器件10X中,并不像实施方式1那样通过将外包装部件101的相互面对的面彼此热封来形成第二密封部120X(参照图7)。在蓄电器件10X中,利用盖体400将卷绕于电极体200的外包装部件101的开口密封。即,在盖体400与外包装部件101重叠的部分形成第二密封部120X(参照图9和图10)。根据这样的结构,能够通过调整盖体400的深度L3(图11),容易地使第二密封部120X的区域变窄。

[0277] 此外,在蓄电器件10X中,在外包装部件101中覆盖电极体200的角C1(图9和图10)的位置,不会产生角C1扎刺外包装部件101而引起的过度负荷。这是因为如上所述在蓄电器件10X中,并不是像实施方式1那样通过将外包装部件101的相互面对的面彼此热封来形成第二密封部120X的缘故。

[0278] 此外,蓄电器件10X的制造步骤并不限于图14的流程图所示的步骤。例如也可以按照图15的流程图所示的步骤制造蓄电器件10X。

[0279] 图15是表示实施方式2的蓄电器件10X的另一制造步骤的流程图。图15所示的工序例如利用蓄电器件10X的制造装置进行。制造装置将电极端子300与盖体400一体化的部件(例如图12、13所示的部件)安装于电极体200(步骤S250)。例如,将电极端子300焊接到电极体200上。之后,制造装置将外包装部件101卷绕到电极体200上(步骤S260)。制造装置通过将外包装部件101的相互面对的面(热熔接性树脂层)彼此热封来形成第一密封部110,并且通过将外包装部件101与盖体400热封来形成第二密封部120X(步骤S270)。由此,蓄电器件10X完成。蓄电器件10X可以按这样的步骤来制造。

[0280] [3.实施方式3]

[0281] 为了使电池制造工序的电极体浸透电解液等目的,通常经过将暂时密封状态的蓄电器件在规定温度环境下熟化规定时间的工序(以下称为熟化工序),在熟化工序中从电极体200产生气体,需要将该气体向电池外部排出。在上述实施方式2的蓄电器件10X中,未设置用于将熟化工序中产生的气体在蓄电器件10X制造的最终阶段抽出的机构。在本实施方式3的蓄电器件10Y中,设置有用于将从电极体200产生的气体在蓄电器件10Y制造的最终阶段抽出的机构。另外,以下以与实施方式2不同的部分为中心进行说明,对与实施方式2共同的部分省略说明。

[0282] <3-1.蓄电器件的结构>

[0283] 图16是在蓄电器件10Y的制造过程中,从侧方表示电极体200上卷绕有外包装部件101Y的状态的图。图17是在蓄电器件10Y的制造过程中,从下方表示电极体200上卷绕有外包装部件101Y、且外包装部件101Y上安装有盖体400的状态的图。

[0284] 如图16和图17所示,在电极体200上卷绕有外包装部件101Y的状态下,形成片部150。片部150通过在电极体200上卷绕有外包装部件101Y的状态下将外包装部件101Y的相互面对的面彼此接合而形成。更详细而言,片部150通过在外包装部件101Y卷绕于电极体200的状态下将相互面对的面的周缘彼此接合(热封)而形成。即,在片部150,周缘形成有第一密封部154。

[0285] 并且,在片部150,形成有外包装部件101Y的相互面对的面彼此不接合的空间152。在边135附近,外包装部件101Y的相互面对的面彼此接合的接合区域151和外包装部件101Y的相互面对的面彼此不接合的未接合区域153交替排列。即,在片部150,沿着边135形成有接合区域151的图案。

[0286] 从电极体200产生的气体通过将片部150的一部分切下等操作,解除外包装体100Y的密封状态,从而向外包装体100Y的外部排出。其中,此处向外包装体100Y的外部排出的气体并不限定于从电极体200产生的气体,也可以是空气、水蒸气或硫化氢等从电极体200产生的气体以外的气体。

[0287] 之后,通过将包括边135附近在内的部分呈带状热封,再次使得外包装体100Y成为密封状态。由此,蓄电器件10Y完成。在完成的蓄电器件10Y中,在边135的附近,外包装部件101Y的相互面对的面彼此的接合力强的区域和面彼此的接合力弱的区域沿着边135交替地排列。换言之,在边135附近的被热封了的部分,薄的部分与厚的部分沿着边135交替地排列。这是因为通过边135附近再次被热封,未接合区域153成为单重密封,而接合区域151成为双重密封的缘故。

[0288] <3-2.蓄电器件的制造方法>

[0289] 图18是表示蓄电器件10Y的制造步骤的流程图。图18所示的工序例如利用蓄电器件10Y的制造装置进行。

[0290] 制造装置将外包装部件101Y向电极体200卷绕(步骤S300)。制造装置通过将外包装部件101Y的相互面对的面(热熔接性树脂层)的周缘彼此热封而形成第一密封部154(步骤S310)。制造装置通过将边135附近的外包装部件101Y的相互面对的面彼此热封而形成接合区域151的图案(步骤S320)。

[0291] 制造装置在步骤S320中做成的未完成品中收纳有电极体200的状态下在两端的开

口部分别安装盖体400(步骤S330)。制造装置通过将外包装部件101Y与盖体400热封而形成第二密封部120X(步骤S340)。之后,经过熟化工序。

[0292] 制造装置通过将片部150切下等操作进行熟化工序中产生的气体的排气(步骤S350)。制造装置通过将包括片部150的接合区域151在内的部分呈带状热封并且除去端缘部,对外包装体100Y进行再密封(步骤S360)。之后,通过将片部150向第二面140侧弯折,蓄电器件10Y完成。

[0293] <3-3.特征>

[0294] 在本实施方式3的蓄电器件10Y中,包括第一密封部154在内的片部150也向面积小的第二面140侧弯折。因此,根据蓄电器件10Y,能够抑制在多个蓄电器件10Y重叠时下方的蓄电器件10Y所受到的压力分布不均。在用于全固体电池的情况下,为了发挥电池性能而需要从电池外表面均匀地施加高压,因此优选本发明的包装方式。

[0295] [4.实施方式4]

[0296] 在上述实施方式2的蓄电器件10X中,电极端子300向外部突出的位置在盖体400与外包装部件101之间。但是,电极端子300向外部突出的位置并不限于此。另外,以下以与实施方式2不同的部分为中心进行说明,对与实施方式2共同的部分省略说明。

[0297] <4-1.蓄电器件的结构>

[0298] 图19是示意性地表示本实施方式4的蓄电器件10XA的俯视图。图20是示意性地表示蓄电器件10XA的侧视图。蓄电器件10XA的外包装体100X在俯视时包括一对长边100XA和一对短边100XB。外包装体100X通过在沿着卷绕于电极体200的外包装部件101的长边100XA的各个开口部嵌入盖体400而构成。通过在嵌入了盖体400的状态下将外包装部件101与盖体400热封而形成第二密封部120X。盖体400形成有贯通孔(省略图示)。2个电极端子300从盖体400的贯通孔向外包装体100X的外部突出。2个电极端子300为沿着外包装体100X的长边100XA的形状。贯通孔与电极端子300的微小的间隙例如由树脂填埋。在本实施方式4中,第一密封部110在一对短边100XB中的一方侧形成。

[0299] 在蓄电器件10XA的厚度方向(箭头UD方向)上,盖体400中电极端子300突出的位置能够任意地选择。在本实施方式4中,如图20所示,电极端子300在蓄电器件10XA的厚度方向上从盖体400的大致中央向外包装体100X的外部突出。蓄电器件10XA的进深方向(箭头FB方向)上的电极端子300的长度能够任意地选择。在本实施方式4中,蓄电器件10XA的进深方向(箭头FB方向)上的电极端子300的长度与电极体200的长度实质上相同。

[0300] <4-2.特征>

[0301] 在本实施方式4的蓄电器件10XA中,电极端子300以沿着进深方向的长度较长的长边100XA的方式配置,因此能够使用更大的电极端子300。因此,能够提供高输出的蓄电器件10XA。

[0302] 实施例

[0303] 以下,例示实施例和比较例的蓄电器件对本发明进行详细说明。但是,本发明并不限于实施例。

[0304] 准备由表1、2所示的各组成(剩余部分为Al和不可避免的杂质)构成的铝合金的铸锭。以表1、2所示的条件实施均质化处理,接着,通过精加工温度330℃的热轧,制成厚度3mm的板材。之后,经由冷轧、中间退火、最终冷轧、最终退火,制作厚度40 μ m、宽度1200mm的铝合

金箔的试样。其中,关于中间退火和最终退火的条件,示于表1、2。在实施例11中,作为中间退火,进行CAL退火。CAL在升温速度:70°C/秒、加热温度:420°C、保持时间:0秒、冷却速度:50°C/秒的条件下实施。在表1、2的冷轧的项目中,显示了中间退火之前的板厚和达到上述板厚的冷轧率。对包含所制作的铝合金箔的外包装部件进行以下的试验或测定,将其结果示于表1~表4。

[0305] • 拉伸强度、断裂伸长率

[0306] 拉伸强度、断裂伸长率都通过拉伸试验来测定。拉伸试验按照JIS Z2241,以相对于轧制方向能够测定0°方向的伸长率的方式,从试样中获取JIS5号试验片,利用万能拉伸试验机(岛津制作所公司制造的AGS-X 10kN),以拉伸速度2mm/min进行试验。

[0307] 伸长率为断裂伸长率,按照以下的方法算出。首先,在试验前,在试验片的长度中央,在试验片的垂直方向上以作为标点距离的50mm间隔标记2条线。在试验后,将铝合金箔的断裂面对接,测定标记间的距离。用该标记间的距离减去标点距离(50mm),算出伸长量(mm),用伸长率量除以标点间距离(50mm),求出伸长率(%)。

[0308] • 平均结晶粒径

[0309] 对于铝合金箔的表面,使用20容量%高氯酸+80容量%乙醇混合溶液,以电压20V进行电解研磨。接着,在巴克(Barker)氏液中,以电压30V的条件进行阳极氧化处理。对于处理后的供试材料,利用光学显微镜观察晶粒。根据所拍摄的照片,利用JIS G0551所规定的切断法算出平均结晶粒径。

[0310] • L1(HAGB长度)/L2(LAGB长度)

[0311] 对箔表面进行电解研磨,接着,利用SEM-EBSD装置进行结晶取向的解析,观察晶粒间的取向差为15°以上的大角度晶界(HAGB)和取向差2°以上且小于15°的小角度晶界(LAGB)。以倍率×500、视野尺寸170×340μm进行4个视野测定,求出视野内的每单位面积HAGB的长度(L1)和LAGB的长度(L2),算出其比。算出的比以L1/L2的形式示于表3、4。

[0312] • 结晶取向

[0313] 铜型(Copper)取向以{112} <111>为代表性取向,R取向以{123} <634>为代表性取向。各自的取向密度利用以下的方法得到。利用X射线衍射法,测定{111}、{200}、{220}的不完全极点图。利用该结果,求出结晶取向分布函数(ODF;Orientation Distribution Function),得到铜型(Copper)取向和R取向的取向密度。

[0314] • 表面分析

[0315] 箔表面的Mg浓度利用XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy、X射线光电子能谱)进行估算。在最表面至深度8nm的表面部,对利用窄扫描测定得到的窄谱(narrow spectrum)进行波形分离,对各元素的原子浓度进行定量。另外,在Mg量的定量中,使用了Mg2p谱。分析条件的详情如下所述。

[0316] 测定装置:ULVAC-PHI公司制造的PHI5000-VersaProbeIII;

[0317] 入射X射线:Al K α 单色化X射线、 $h\nu=1486.6\text{eV}$;

[0318] X射线源输出:100W、20kV、5.8mA;

[0319] 通能:26eV;

[0320] 步进:0.05eV;

[0321] 分析区域(束径):100μm×1.4mm;

[0322] 检测角度:45°;

[0323] 光电子进入角度:45度;

[0324] 测定区域:以100 $\mu\phi$ 在X方向上1.4mm;

[0325] 峰值偏移校正:在C1s峰中,以C—C的峰值成为285.0eV的方式进行校正;

[0326] 带电中和:通过利用Ar离子和电子射线的双光束进行带电中和。

[0327] • 氧化覆膜厚度测定

[0328] 氧化覆膜厚度利用FE—EPMA(Electron Probe Micro Analyzer、电子探针显微分析仪)装置进行测定。使用利用厚度本来已知的氧化覆膜样品得到的X射线强度的校正曲线,算出试样的氧化覆膜厚度。所使用的FE—EPMA为日本电子公司的JXA—8530F。分析条件为加速电压10kV、照射电流100nA、束径50 μm 。

[0329] • 铝合金箔的穿刺强度

[0330] 对包含厚度40 μm 的铝合金箔的外包装部件,用直径1.0mm、前端形状半径0.5mm的针以50mm/min的速度进行穿刺,测定直至针贯穿箔的最大负荷(N)作为穿刺强度。其中,将穿刺强度为9.0N以上的情况判定为耐穿刺性良好,在表3、4中表示为“A”。将穿刺强度小于9.0N的情况判定为耐穿刺性差,在表3、4中表示为“C”。

[0331] • 对电解液的腐蚀性的评价

[0332] 将实施例和比较例中使用的各铝合金箔裁成长度45mm×宽度15mm的长方形。然后,以在铝合金箔的表面和背面中的一个面形成 $\phi 1\text{cm}$ 的露出部的方式,在铝合金箔的表面和背面将长度50mm×宽度20mm的长方形的聚乙烯膜与铝合金箔重叠进行热熔接、安装覆盖,作为试验试样。另外,试验试样中的耐腐蚀性的评价在铝合金箔AL露出的 $\phi 1\text{cm}$ 的部分进行,为了与作用极连接,使试验试样的未浸于电解液的端部露出。接着,将试验试样AL设为作用极,将金属锂Li(直径15mm×厚度0.35mm的圆盘状)设为对电极,浸渍于电解液(由1mol/l的LiPF₆与碳酸亚乙酯、碳酸二乙酯和碳酸二甲酯(容量比1:1:1)的混合液构成)。在该状态下,在20℃的环境下,以电压0.1V施加1小时后,观察铝合金箔的表面。将图3F(B)所示那样表面腐蚀了的铝合金箔评价为C,将图3F(A)所示那样没有变化的铝合金箔评价为A,在表3、4中表示结果。腐蚀了的铝合金箔表面生成与锂的化合物,观察到由于体积膨胀而表面隆起的状态。

[0333] • 铝合金箔对全固体电解质的耐腐蚀性

[0334] 在手套箱内,利用粉末压制成型制作厚度800 μm 、 $\phi 10\text{mm}$ 的固体电解质(Li2S-P2S5(75:25))。接着,在固体电解质上,将钢箔(厚度0.3mm· $\phi 9\text{mm}$)、锂箔(厚度0.2mm· $\phi 8\text{mm}$)、钢箔(厚度0.1mm· $\phi 9\text{mm}$)以使钢箔(厚度0.1mm)成为固体电解质侧的方式重叠地放置箔,捆束起来放置1晚。然后,解开捆束,在与箔相反侧的固体电解质上,将实施例和比较例中使用的各铝合金箔冲孔成 $\phi 9\text{mm}$,进行叠层。将所获得的叠层体捆束,封入带引线的玻璃电池。从手套箱取出叠层体放置1小时,使其稳定化。在该状态下,在25℃的环境下,以电压-0.53V施加3小时或施加10小时后,计算每单位面积的电量。将电量小于4C/cm²的情况评价为A,将电量为4C/cm²的情况评价为B,将大于4C/cm²的情况评价为C。将结果表示在表3、4中。

[0335] • 外包装部件的随动性评价

[0336] 将上述得到的各外包装部件裁成长度(MD)100mm×宽度(TD)100mm的正方形作为试验试样。将该试验试样在宽度方向的中央以使热熔接树脂层成为内侧的方式对折,制作长度(MD)100mm×宽度(TD)50mm的长方形的对折试样。在宽度200mm×长度200mm×厚度15mm的2个金属板之间,在长度(MD)方向的中央的位置与宽度(TD)方向平行地夹着该对折试样。将所夹着的试样在180℃左右往复地弯折,测定裂纹达到铝时的往复折回次数。照着LED灯的光,确认裂纹。评价进行N=5次计算其平均值。将产生裂纹的次数为10次以上的情况评价为A,将低于10次的情况评价为C。将结果表示在表3、4中。

[0337] • 外包装部件的穿刺强度

[0338] 对上述得到的外包装部件,分别利用基于JIS Z1707:1997的规定的规定的方法,从基材层侧测定穿刺强度。具体而言,在 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 、相对湿度 $(50 \pm 5)\%$ 的测定环境中,利用在中央具有15mm的开口部的直径115mm的台和压板固定试验片,将直径1.0mm、前端形状半径0.5mm的半圆形的针按每分钟 $50 \pm 5\text{mm}$ 的速度穿刺,测定直至针贯穿的最大应力。试验片数为5个,求取其平均值。另外,在试验片数不足,不能测定5个的情况下测定可测定的数,求取其平均值。作为穿刺强度的测定装置,使用依梦达公司制造的ZP-50N(测力计)和MX2-500N(测定台)。将结果表示在表3、4中。将穿刺强度为30N以上的情况评价为A,将穿刺强度为30N以下的情况评价为C。将结果表示在表3、4中。

[0339] [表1]

[0340]

No.	化学成分 (mass%)					均质化处理				冷轧		中间退火		最终退火	
	Si	Fe	Mn	Mg		温度 (°C)	时间 (h)	板厚 (mm)	冷轧率 (%)	温度 (°C)	时间 (h)	冷轧率 (%)	时间 (h)	温度 (°C)	时间 (h)
1	0.15	1.2	0.03	1.0		530	10	0.7	76.7	350	5	94.3	5	300	5
2	0.14	1.2	0.02	1.4		530	10	0.7	76.7	350	5	94.3	5	300	5
3	0.42	1.0	0.02	1.0		530	10	0.7	76.7	350	5	94.3	5	300	5
4	0.22	0.8	0.01	1.2		530	10	0.7	76.7	350	5	94.3	5	300	5
5	0.13	0.3	0.01	1.2		530	10	0.7	76.7	350	5	94.3	5	300	5
6	0.12	1.7	0.02	1.2		530	10	0.7	76.7	350	5	94.3	5	300	5
7	0.10	1.9	0.02	1.4		530	10	0.7	76.7	350	5	94.3	5	300	5
8	0.15	1.5	0.08	1.2		530	10	0.7	76.7	350	5	94.3	5	300	5
9	0.15	1.2	0.06	1.0		530	10	0.7	76.7	CAL	5	94.3	5	300	5
10	0.15	0.8	0.03	1.2		530	10	0.2	93.3	350	5	80.0	5	300	5
11	0.15	1.2	0.03	1.0		530	10	0.5	83.3	350	5	92.0	5	300	5
12	0.15	1.2	0.03	1.0		500	10	0.7	76.7	350	5	94.3	5	300	5
13	0.15	1.1	0.04	1.1		530	10	0.7	76.7	350	5	94.3	5	350	5
14	0.15	1.2	0.03	1.0		530	10	0.7	76.7	350	5	94.3	5	280	5
15	0.15	1.2	0.14	1.0		530	10	0.7	76.7	350	5	94.3	5	300	5
16	0.14	0.1	0.03	1.2		530	10	0.7	76.7	350	5	94.3	5	300	5
17	0.16	2.3	0.04	1.2		530	10	0.7	76.7	350	5	94.3	5	300	5
18	0.15	1.2	0.03	0.05		530	10	0.7	76.7	350	5	94.3	5	300	5

实施例中使用的铝合金箔

比较例中使用的铝合金箔

[0341]

[表2]

[0342]

No.	化学成分 (mass%)					均质化处理				冷扎			中间退火			最终冷扎		最终退火	
	Si	Fe	Mn	Mg		温度 (°C)	时间 (h)	板厚 (mm)	冷扎率 (%)	温度 (°C)	时间 (h)	温度 (°C)	时间 (h)	率 (%)	温度 (°C)	时间 (h)	温度 (°C)	时间 (h)	
22	0.15	1.2	0.03	2.5		530	10	0.7	76.7	350	5	350	5	94.3	300	5	300	5	5
23	0.15	1.3	0.04	1.7		530	10	0.7	76.7	350	5	350	5	94.3	300	5	300	5	5
24	0.15	1.3	0.03	4.4		530	10	0.7	76.7	350	5	350	5	94.3	300	5	300	5	5
25	0.16	1.1	0.03	4.9		530	10	0.7	76.7	350	5	350	5	94.3	300	5	300	5	5
26	0.43	1.1	0.04	2.5		530	10	0.7	76.7	350	5	350	5	94.3	300	5	300	5	5
27	0.16	0.6	0.02	2.5		530	10	0.7	76.7	350	5	350	5	94.3	300	5	300	5	5
28	0.14	0.3	0.02	2.5		530	10	0.7	76.7	350	5	350	5	94.3	300	5	300	5	5
29	0.14	1.7	0.03	2.3		530	10	0.7	76.7	350	5	350	5	94.3	300	5	300	5	5
30	0.17	1.9	0.04	2.2		530	10	0.7	76.7	350	5	350	5	94.3	300	5	300	5	5
31	0.16	1.4	0.05	2.4		530	10	0.7	76.7	350	5	350	5	94.3	300	5	300	5	5
32	0.15	1.3	0.05	2.5		530	10	0.7	76.7	CAL				94.3	300	5	300	5	5
33	0.15	0.7	0.05	2.0		530	10	0.2	93.3	350	5	350	5	80.0	300	5	300	5	5
34	0.13	1.3	0.06	1.7		530	10	0.2	93.3	350	5	350	5	80.0	300	5	300	5	5
35	0.15	1.2	0.03	2.5		530	10	0.5	83.3	350	5	350	5	92.0	300	5	300	5	5
36	0.15	1.2	0.03	2.5		500	10	0.7	76.7	350	5	350	5	94.3	300	5	300	5	5
37	0.15	1.1	0.03	2.6		530	10	0.7	76.7	350	5	350	5	94.3	350	5	350	5	5
38	0.15	1.2	0.03	2.5		530	10	0.7	76.7	350	5	350	5	94.3	280	5	300	5	5
39	0.15	1.9	0.03	1.6		530	10	0.7	76.7	350	5	350	5	94.3	300	5	300	5	5
40	0.15	1.2	0.14	2.5		530	10	0.7	76.7	350	5	350	5	94.3	300	5	300	5	5
41	0.14	0.1	0.04	2.4		530	10	0.7	76.7	350	5	350	5	94.3	300	5	300	5	5
42	0.16	2.2	0.04	2.5		530	10	0.7	76.7	350	5	350	5	94.3	300	5	300	5	5
43	0.15	1.2	0.05	5.5		530	10	0.7	76.7	350	5	350	5	94.3	300	5	300	5	5

实施例中使用的铝合金箔

比较例中使用的铝合金箔

[0343]

[表3]

[0344]

No.	晶粒组织		结构		Ag浓度 (at%)	氧化厚度 (Å)	机械性质		铝合金箱的穿刺强度		全固体电解质印刷耐腐蚀性		外包装部件的穿刺强度		随动性 评价判定
	平均直径 (µm)	HA/GB /LA/GB	Copper	R			伸长率 (%)	抗拉强度 (MPa)	负荷 (N)	穿刺判定	负荷 (N)	穿刺判定	3小时	10小时	
1	1:5	4:1	12:1	1:1	10.2	194	14.3	180	19.1	A	A	A	31.1	A	A
2	10.9	4:2	12:3	1:1	18.7	200	16.0	178	11.1	A	A	A	32.1	A	A
3	19.8	4:3	10:3	1:2	18.0	190	11.5	158	10.0	A	A	A	31.0	A	A
4	20.2	4:3	11:1	1:2	15.8	202	14.1	164	10.5	A	A	A	31.5	A	A
5	28.9	4:8	10:3	1:3	16.3	191	11.5	181	10.3	A	A	A	31.3	A	A
6	10.2	3:2	14:2	3:2	16.8	189	15.3	166	10.9	A	A	A	31.5	A	A
7	14.3	3:1	14:7	3:1	18.8	195	13.8	167	10.2	A	A	A	31.2	A	A
8	9.5	2:9	12:4	1:5	17.0	198	14.1	169	10.6	A	A	A	31.5	A	A
9	9.3	3:4	14:3	3:3	16.3	194	11.4	162	10.4	A	A	A	31.4	A	A
10	25.8	3:5	11:0	3:7	18.2	205	10.8	181	10.2	A	A	A	31.2	A	A
11	9.2	5:3	12:0	1:2	18.3	190	10.9	162	10.3	A	A	A	31.3	A	A
12	10.8	5:1	8:0	8:5	16.5	188	17.1	159	10.1	A	A	A	31.1	A	A
13	12.7	4:2	11:5	1:1	23.1	218	14.5	147	9.8	A	A	A	30.8	A	A
14	1:2	2:2	12:0	1:9	5.1	21	13.7	159	10.1	A	B	A	31.1	A	A
15	8.1	3:4	13:3	2:5	16.0	180	13.8	184	10.1	A	A	A	31.1	A	A
16	32.1	4:3	7:4	7:9	15.5	198	9.1	160	10.5	A	A	A	31.5	A	C
17	19.4	3:1	16:7	4:6	16.5	193	8.0	169	10.4	A	A	A	31.4	A	A
18	13.3	2:7	14:0	1:4	2.9	21	20.3	98	8.4	C	C	C	28.8	C	A

表4 实施例中使用的铝合金箱

比较例中使用的铝合金箱

[0345]

[表4]

[0346]

No.	晶粒组织		结构		Mg浓度 (at%)	氧化层膜 (Å)	机械性质		铝合金的穿刺强度		电解液的耐腐蚀性		全固体电解质的耐腐蚀性		外包装部件的穿刺强度		随动性 评价判定
	平均粒径 (μm)	BAGB /LACB	Copper	R			伸长率 (%)	抗伸强度 (MPa)	负荷 (N)	穿刺判定	3小时	10小时	负荷 (N)	穿刺判定	评价判定		
22	12.2	4.3	11.7	10.8	22.7	205	17.4	220	12.5	A	A	A	33.5	A	A		
23	13.4	3.5	13.2	10.6	18.4	194	15.8	192	11.3	A	A	A	32.9	A	A		
24	11.9	3.8	12.5	10.1	23.4	359	21.6	288	14.7	A	A	A	35.7	A	A		
25	12.2	4.4	11.9	11.3	24.4	384	23.3	310	15.0	A	A	A	36.0	A	A		
26	13.0	4.4	10.3	9.9	32.4	264	15.6	209	12.3	A	A	A	33.3	A	A		
27	20.0	4.5	10.8	10.6	23.7	267	19.8	214	12.4	A	A	A	33.4	A	A		
28	26.6	4.8	10.5	10.2	23.5	204	15.3	209	12.3	A	A	A	33.3	A	A		
29	10.5	3.4	13.8	11.3	23.5	202	17.8	211	12.4	A	A	A	33.4	A	A		
30	14.0	3.3	14.3	12.7	20.8	201	13.8	204	12.2	A	A	A	33.2	A	A		
31	10.0	4.1	12.0	11.2	23.0	204	17.0	222	12.6	A	A	A	33.6	A	A		
32	8.1	3.6	14.5	13.5	23.6	203	13.7	228	12.3	A	A	A	33.3	A	A		
33	25.9	3.7	10.7	10.4	22.7	193	15.3	200	12.2	A	A	A	33.2	A	A		
34	12.9	3.8	11.3	10.7	19.3	201	13.2	176	11.4	A	A	A	32.4	A	A		
35	10.4	5.6	12.2	10.9	22.8	203	13.3	224	12.7	A	A	A	33.7	A	A		
36	10.9	5.4	7.5	8.2	23.1	203	13.7	225	12.6	A	A	A	33.6	A	A		
37	13.5	4.4	11.2	10.6	30.4	264	15.9	214	12.3	A	A	A	33.3	A	A		
38	11.9	3.4	11.3	10.6	18.7	102	15.0	277	12.6	A	B	A	33.6	A	A		
39	14.4	5.3	15.3	14.0	13.6	188	15.3	197	11.7	A	A	A	32.7	A	A		
40	10.1	3.6	13.4	12.1	22.4	204	13.9	224	12.8	A	A	A	33.8	A	A		
41	30.9	4.5	7.5	7.7	22.1	196	14.4	216	12.4	A	A	A	33.4	A	C		
42	19.7	3.3	16.2	14.2	22.2	188	11.5	199	12.0	A	A	A	33.0	A	C		
43	11.4	2.7	11.5	11.3	25.6	396	23.4	340	15.9	A	A	A	39.9	A	C		

实施例 中使用的 铝合金箱

比较例中使用的 铝合金箱

[0347] <外包装部件的制造>

[0348] 准备依次叠层有作为基材层的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(12μm)/粘接剂层(双液固化型聚氨酯粘接剂(多元醇化合物和芳香族异氰酸酯化合物)、厚度3μm)/双轴拉伸尼龙

膜(厚度15 μm)的叠层膜。接着,利用干式层压法在基材层的双轴拉伸尼龙膜(厚度15 μm)上叠层由两个面形成有耐酸性覆膜的上述铝合金箔(具有表1、2的组成和表3、4的特性,厚度40 μm)构成的阻隔层。具体而言,在两个面形成有耐酸性覆膜(为通过铬酸盐处理而形成的覆膜,铬量为30 mg/m^2)的铝合金箔的一个面上涂布双液固化型聚氨酯粘接剂(多元醇化合物和芳香族异氰酸酯化合物),在铝合金箔上形成粘接剂层(固化后的厚度3 μm)。接着,将铝合金箔上的粘接剂层和双轴拉伸尼龙膜叠层后,实施熟化处理,由此制作基材层/粘接剂层/阻隔层的叠层体。接着,将作为粘接层的马来酸酐改性聚丙烯(厚度40 μm)和作为热熔接性树脂层的聚丙烯(厚度40 μm)共挤出在所得到的叠层体的阻隔层上,由此在阻隔层上叠层粘接层/热熔接性树脂层。接着,使所得到的叠层体熟化并加热,由此得到依次叠层有聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(12 μm)/粘接剂层(3 μm)/双轴拉伸尼龙膜(15 μm)/粘接剂层(3 μm)/阻隔层(40 μm)/粘接层(40 μm)/热熔接性树脂层(40 μm)的外包装部件。

[0349] 另外,在外包装部件的两个面上分别存在作为润滑剂的芥酸酰胺,形成润滑剂层。

[0350] 实施例1~15、22~40的蓄电器件的外包装部件分别由至少依次具有基材层、阻隔层和热熔接性树脂层的叠层体构成,阻隔层包含满足Fe:0.2质量%以上2.0质量%以下、Mg:0.1质量%以上5.0质量%以下的组成的铝合金箔。实施例1~15、22~40的外包装部件的角部等的外包装部件的随动性优异,并且能够有效地抑制在附着电解液的状态下发生通电时的铝合金箔的腐蚀,具有更高的机械强度。

[0351] [5.变形例]

[0352] 以上,对实施方式1-4进行了说明,但是本发明并不限于上述实施方式1-4,只要不脱离其主旨就能够进行各种变更。以下,说明变形例。

[0353] <5-1>

[0354] 在上述实施方式1-4中,在电极体200上卷绕有1片外包装部件。但是,卷绕于电极体200的外包装部件并不一定是1片。例如,也可以在电极体200上卷绕2片以上的外包装部件。

[0355] 图21是在变形例的蓄电器件的制造过程中,从侧方表示电极体200上卷绕有外包装部件101Z1、101Z2的状态的图。如图21所示,电极体200的周围被外包装部件101Z1、101Z2覆盖。通过外包装部件101Z1、101Z2的相对的面彼此接合而形成第一密封部110Z。在该例子中,各第一密封部110Z不向第一面130Z侧弯折,而是向第二面140Z侧弯折。采用这样的结构,也能够获得能够抑制在多个蓄电器件重叠时下方的蓄电器件所受到的压力分布不均的效果。在用于全固体电池的情况下,为了发挥电池性能而需要从电池外表面均匀地施加高压,因此优选本发明的包装方式。另外,在该例子中,各第一密封部110Z并不一定弯折。此外,在该变形例中,各密封部110Z也可以以夹着电极端子300的一部分状态被密封。进一步而言,在该变形例中,各第一密封部110Z并不必须在边135Z形成,也可以在蓄电器件的厚度方向上从第二面140Z的大致中央向外部突出。

[0356] <5-2>

[0357] 此外,在上述实施方式1-4中,电极体200为通过将多个电极210叠层而构成的所谓的堆栈型,但是电极体200的方式并不限于此。电极体200例如也可以通过隔着隔膜卷绕正极和负极而构成为所谓的卷绕式。此外,电极体200也可以通过叠层多个所谓的卷绕式电极体而构成。

[0358] <5-3>

[0359] 此外,在上述实施方式1-4中,第二面140为从第一面130大致直角地向下方延伸的平面。但是,第二面140的方式并不限于于此。例如考虑电极体200为卷绕式电极体、在外周形成有平面和曲面的情况。在此,平面的面积大于曲面的面积,第一面130覆盖电极体的平面,第二面140覆盖电极体的曲面。在这种情况下,第二面140也可以由曲面构成。在这种情况下,第二面140从第一面130向下方延伸出的边界部分成为边135。

[0360] <5-4>

[0361] 此外,在上述实施方式3中,接合区域151形成有4处。但是,形成接合区域151的个数并不限于于此。例如,接合区域151可以仅在沿着边135的两端附近的2处、或边135的中央附近的1处形成,也可以在5处以上形成。

[0362] <5-5>

[0363] 此外,在上述实施方式1中,电极端子300配置在第二密封部120,但在外包装体100中配置电极端子300的位置并不限于于此。例如,还可以如图22所示,在第一密封部110配置电极端子300。换言之,第一密封部110以夹着电极端子300的状态密封。在该变形例中,2个电极端子300的至少一方,可以向第二面140侧弯折,也可以向与第二面140相反的一侧弯折,或者还可以不弯折而从边135向外突出。在该变形例中,能够容易地将电极端子300和第一密封部110密封,所以外包装体100的密封性提高。此外,能够容易地将电极体200收纳在外包装体100中。另外,在该变形例中,例如如上述实施方式2那样,在外包装部件101的两端的各个开口部嵌入有盖体400。通过在嵌入了盖体400的状态下将外包装部件101与盖体400热封,形成第二密封部120。

[0364] <5-6>

[0365] 此外,在上述实施方式2中,盖体400的结构能够任意地变更。图23是表示盖体400的变形例的盖体500的立体图。盖体500例如为板状,包括与电极体200(参照图9)面对的第一面500A和与第一面500A相反侧的面500B。在盖体500的中央形成有贯通第一面500A和第二面500B的孔500C。构成盖体500的材料例如为树脂。在该变形例中,优选在包括电极端子300中的与盖体500接合的部分在内的规定范围,安装与电极端子300和盖体500双方粘接的粘接膜530。盖体500由被分割成第一部分510和第二部分520的部件构成,第一部分510和第二部分520可以通过以夹着电极端子300和粘接膜530的方式接合来制造。此外,盖体500也可以通过将盖体500相对于安装有粘接膜530的状态的电极端子300嵌件成型来制造。此外,在该变形例中,优选在盖体500的表面的至少一部分叠层有阻隔层。或者,在盖体500具有多层的情况下,可以在任意层形成阻隔层。构成阻隔层的材料例如为铝。另外,在该变形例中,在粘接膜530与孔530C之间产生间隙的情况下,该间隙例如优选由热熔胶等树脂材料填埋。

[0366] 此外,在该变形例中,如图24所示,外包装体100X通过在嵌入了盖体500的状态下,将外包装部件101与盖体500的第二面500B接合而形成第二密封部120X。外包装部件101与盖体500的第二面500B的接合方式例如为热封。在该变形例中,外包装部件101与盖体500的更宽的范围接合,因此外包装体100X的密封性提高。

[0367] 图25是上述实施方式2的盖体400的另一变形例盖体600的主视图。盖体600包括作为金属露出至表面的部分的金属部610,金属部610与电极体200的电极210被焊接。盖体600既可以整体仅由金属部610构成,也可以部分地形成有金属部610。在部分地形成有金属部

610的情况下,盖体600由包含金属层的多层结构的材料构成。在盖体600由以金属层为中间层的多层结构的材料构成的情况下,金属部610是部分地除去了金属层以外的层以使得金属层露出的部分。在图25所示的例子中,盖体600的金属部610作为电极端子发挥作用,因此不需要盖体600与电极210之间的空间。因此,能够使蓄电器件10X(参照图9)小型化。

[0368] 图26是上述实施方式2的盖体400的另一变形例的盖体700的主视图。盖体700包括由金属材料构成的金属部710、和与金属部710相连且由树脂材料构成的非金属部720。金属部710与电极体200的电极210焊接。在图26所示的例子中,盖体700的金属部710作为电极端子发挥作用,因此不需要盖体700与电极210之间的空间。因此,能够使蓄电器件10X(参照图9)小型化。

[0369] <5-7>

[0370] 此外,在上述实施方式1中,第二密封部120通过外包装部件101折叠、并且外包装部件101的热熔接性树脂层彼此热封而形成。但是,第二密封部120的形成方法并不限于此。图27是示意性地表示具有变形例的第二密封部120Y的蓄电器件10的俯视图。外包装部件101具有伸出到外包装体100外的伸出部101X,通过伸出部101X的热熔接性树脂层彼此被热封而形成第二密封部120Y。在伸出部101X中配置有电极端子300的部分,伸出部101X的热熔接性树脂层与电极端子300被热封。根据该变形例,能够将第二密封部120Y更牢固地热封,因此外包装体100的密封性提高。另外,在该变形例中,伸出部101X中与电极端子300热封的部分以外的部分可以根据需要切断。另外,该变形例还能够适用于图22所示的变形例。

[0371] 附图标记说明

[0372] 10、10X、10XA、10Y、10Z:蓄电器件;100、100X、100Y:外包装体;101、101Y、101Z1、101Z2:外包装部件;101A:基材层;101C:阻隔层;101D:热熔接性树脂层;101X:伸出部;110、110Z、154:第一密封部;120、120X、120Y:第二密封部;130、130Z:第一面;135、135Z:边;140、140Z:第二面;150:片部;151:接合区域;152:空间;153:未接合区域;200:电极体;210:电极;215:集电体;300:电极端子;500A:第一面;500B:第二面;400、500、700:盖体;610、710:金属部;C1:角。

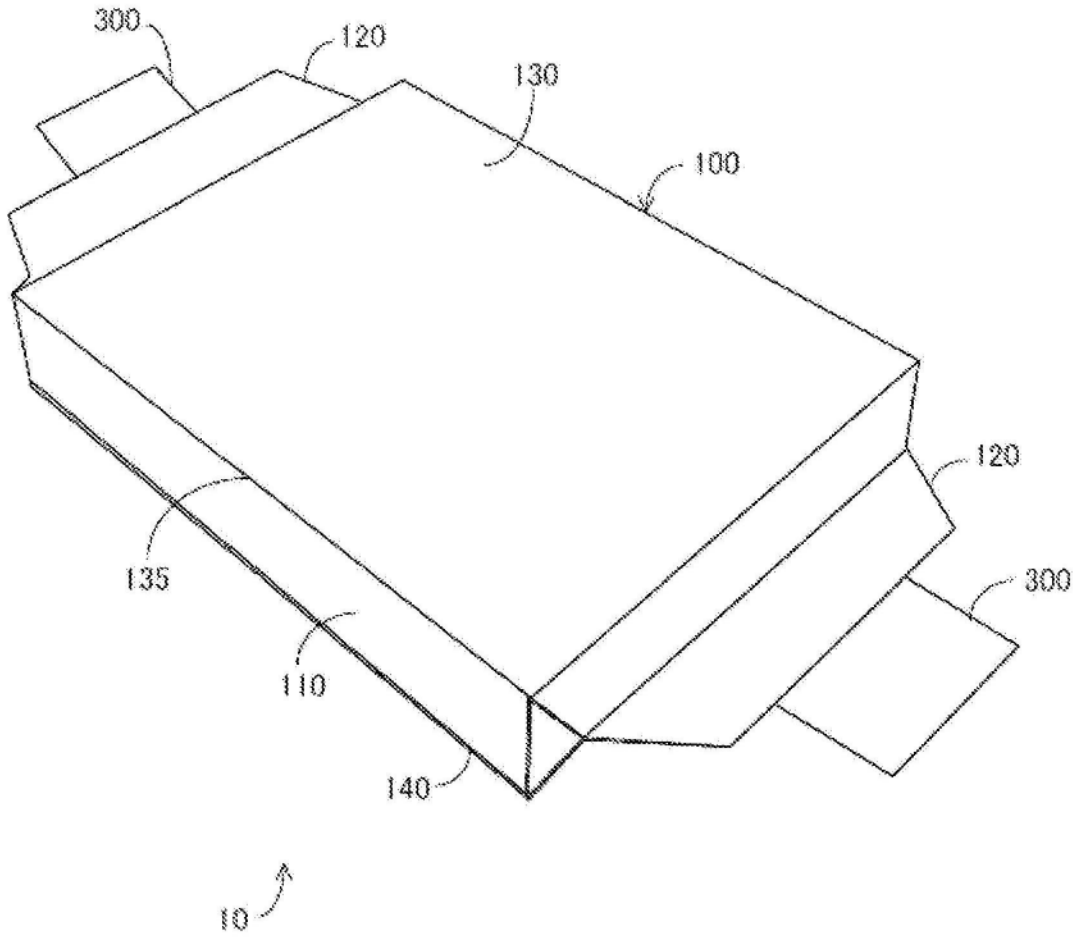


图1

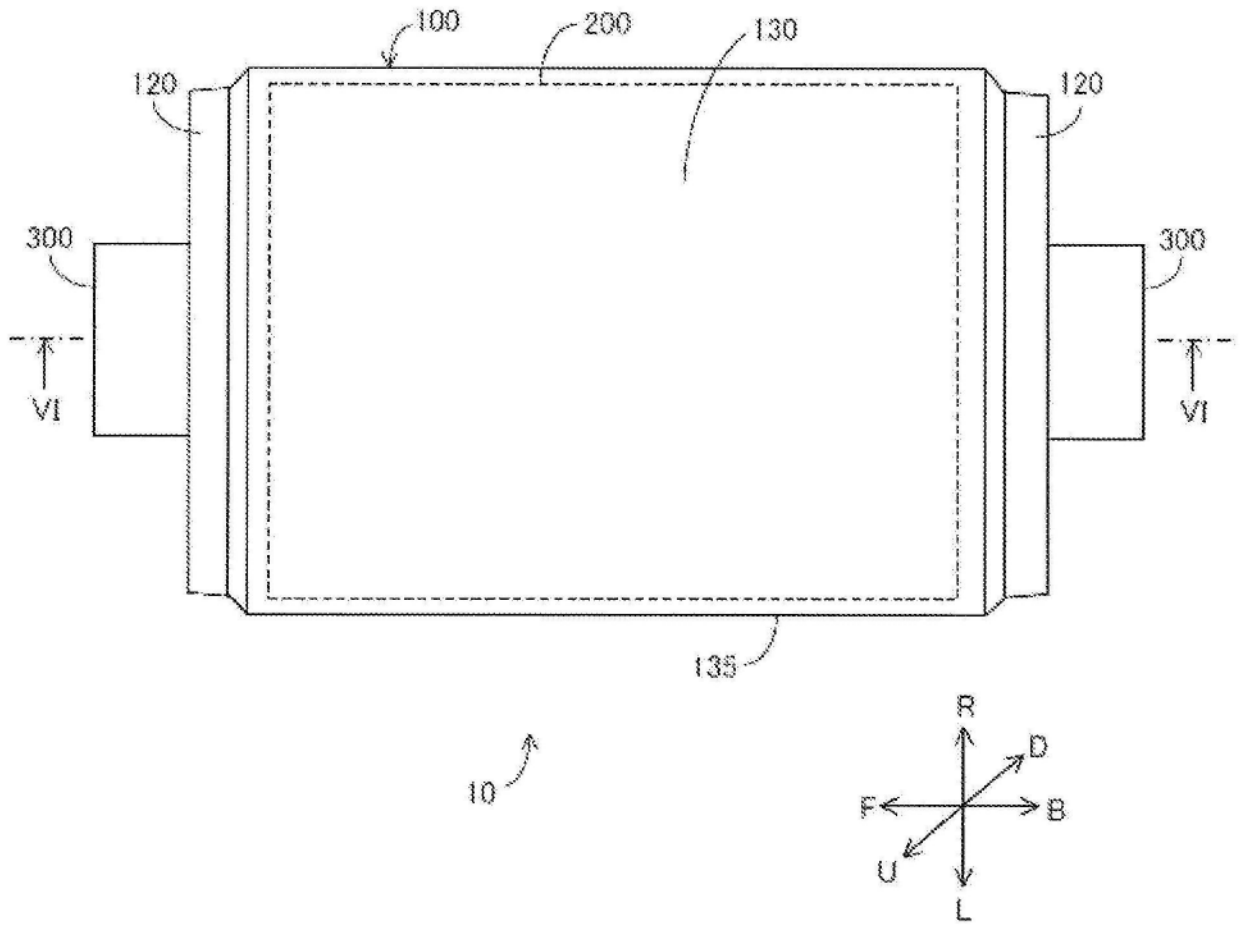


图2

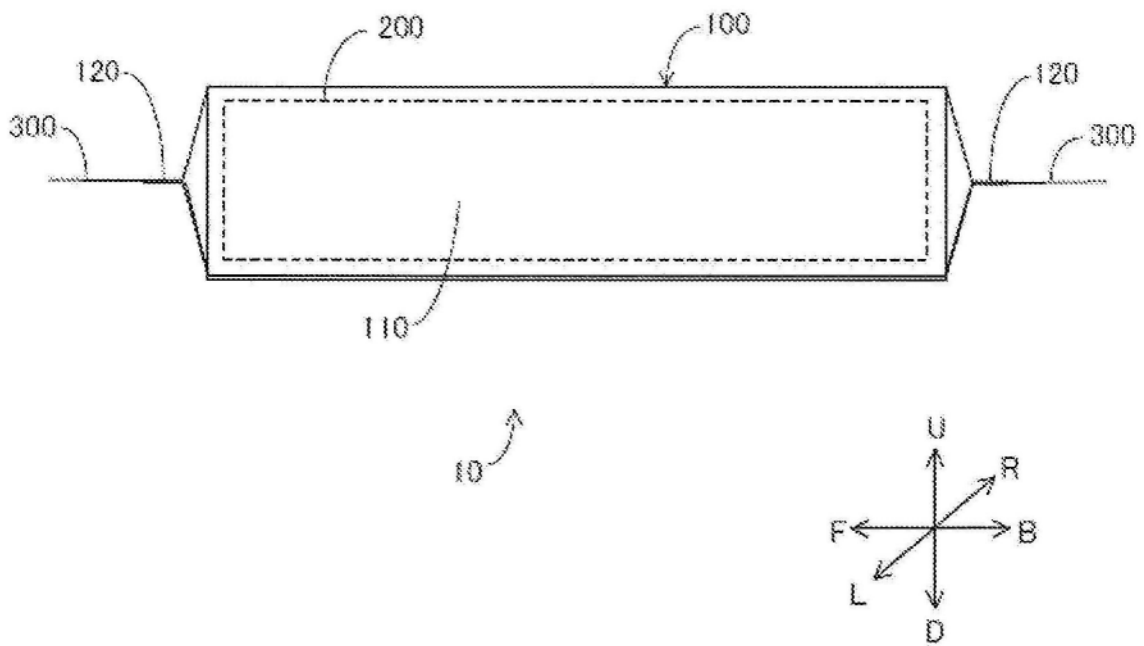


图3A

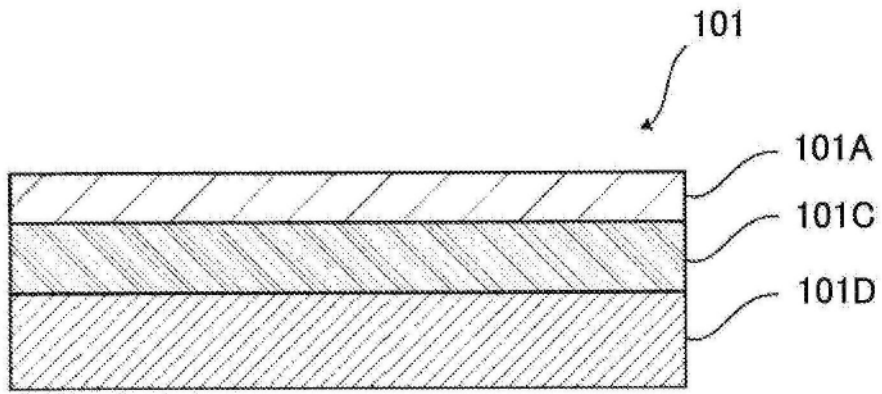


图3B

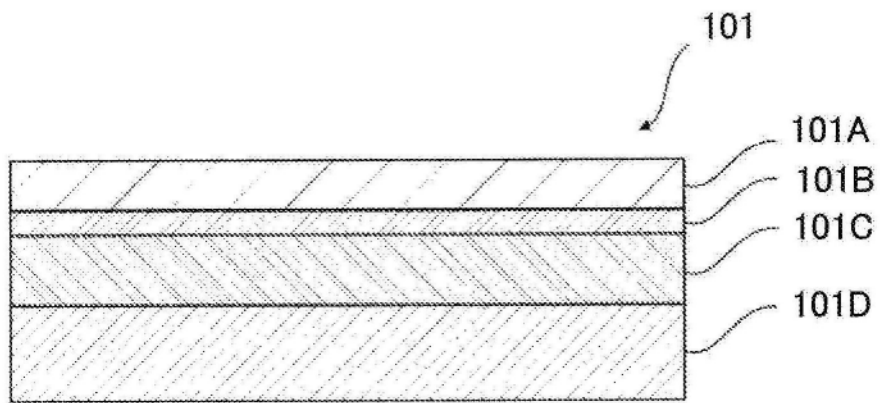


图3C

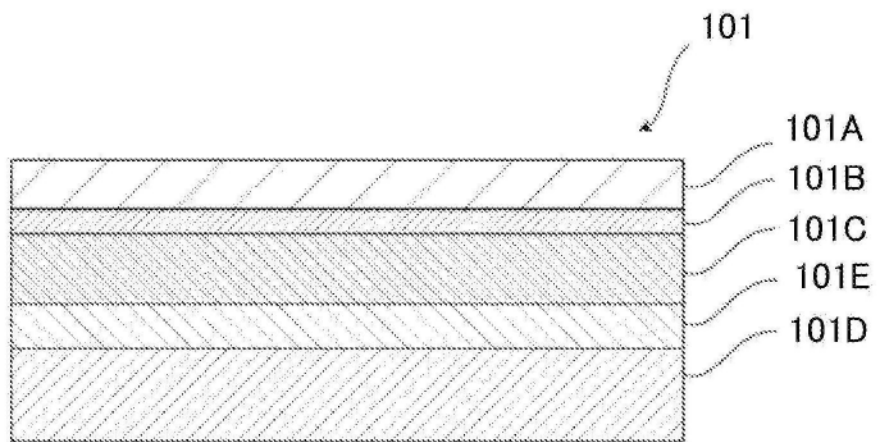


图3D

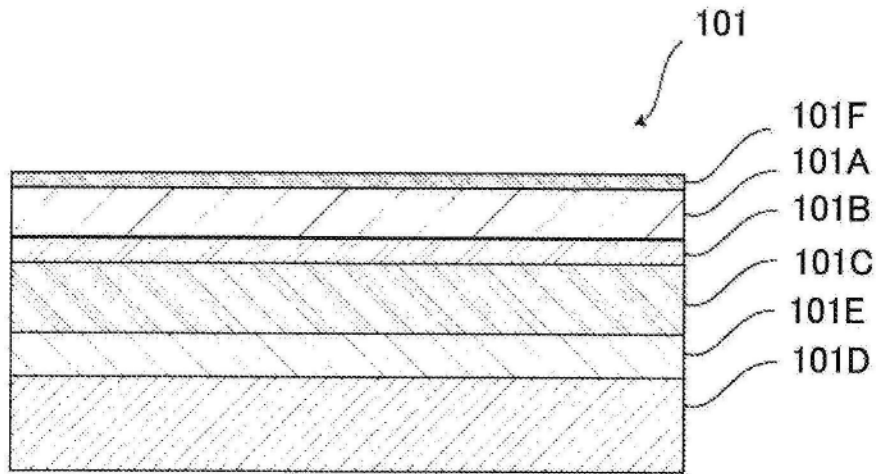


图3E

判定: A (无腐蚀)

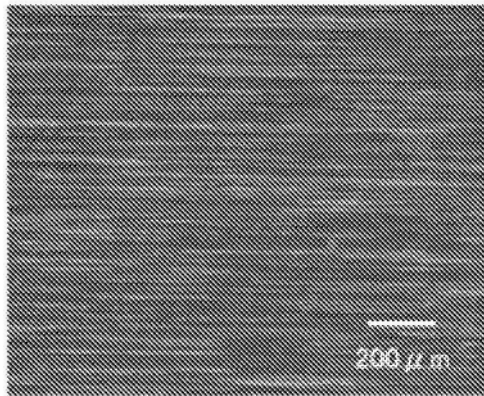


图3F (A)

判定: B (表面腐蚀)

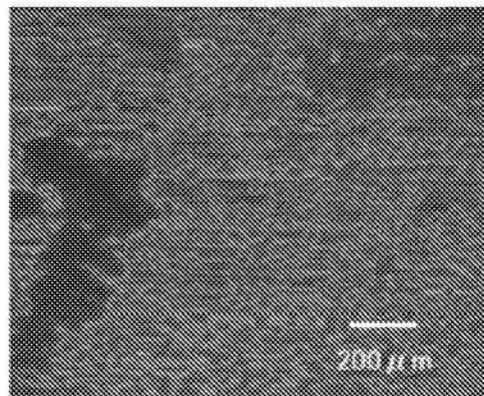


图3F (B)

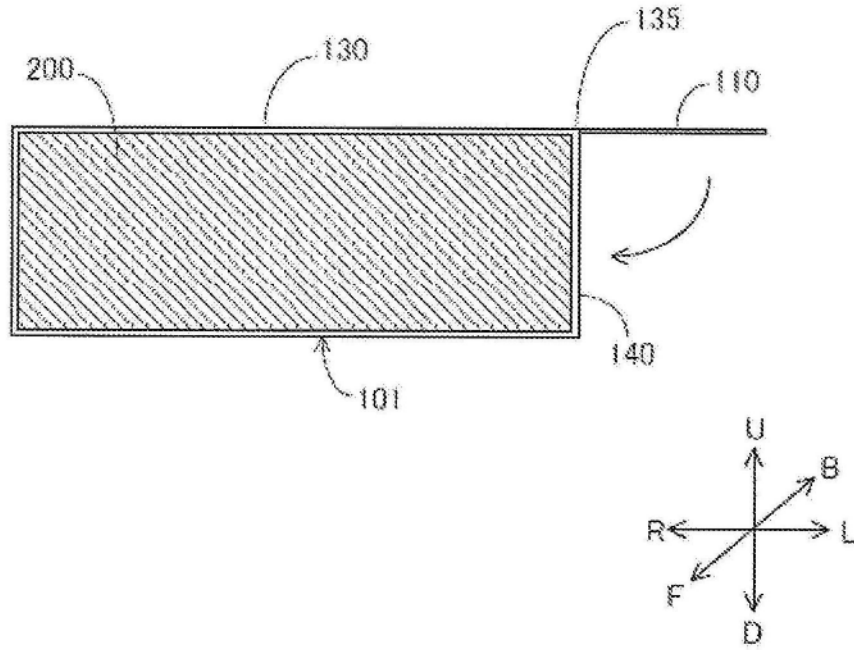


图4

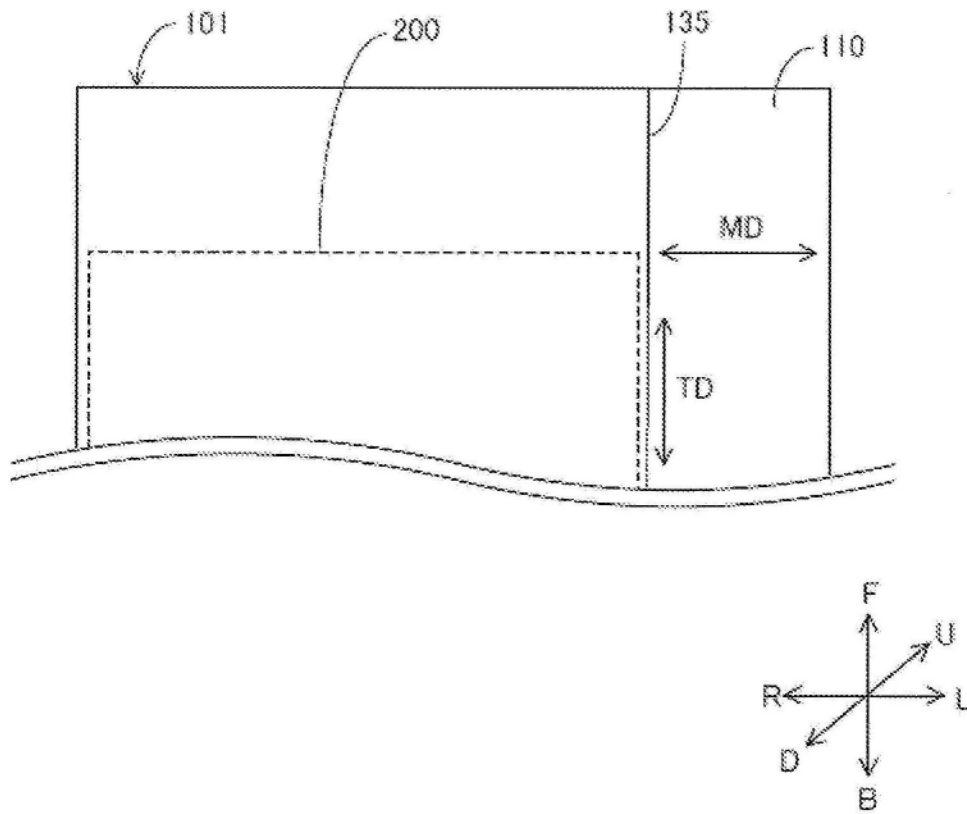


图5

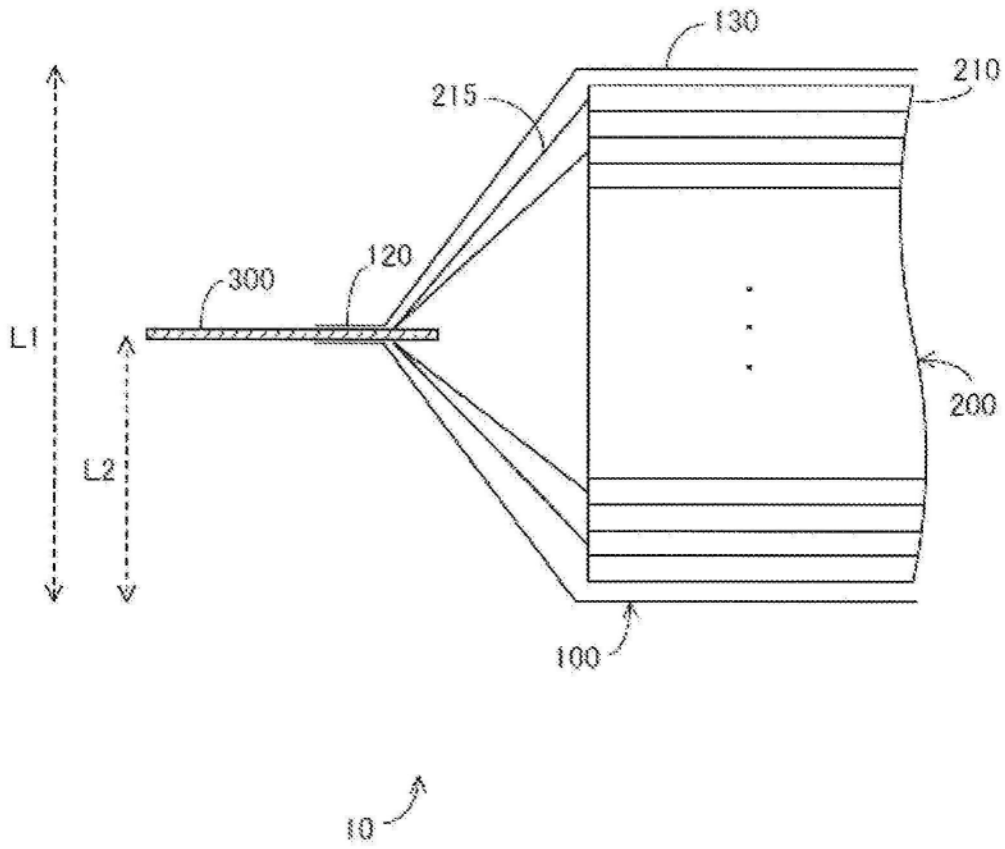


图6

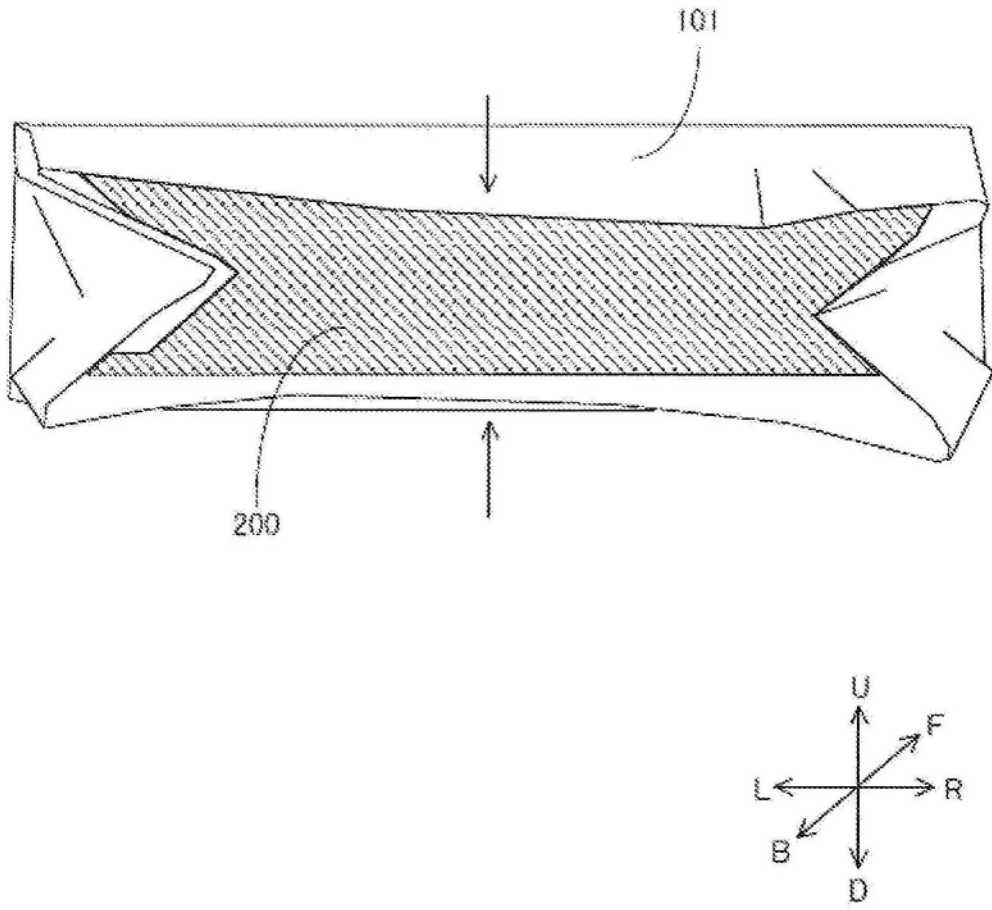


图7

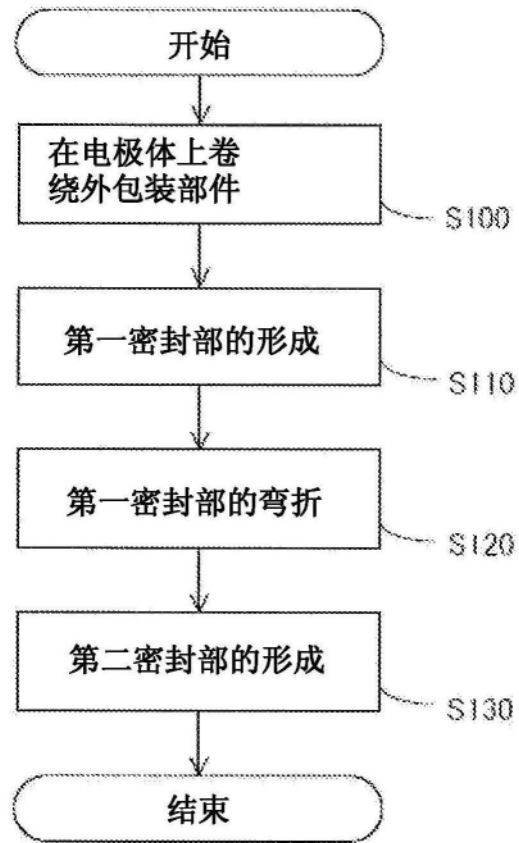


图8

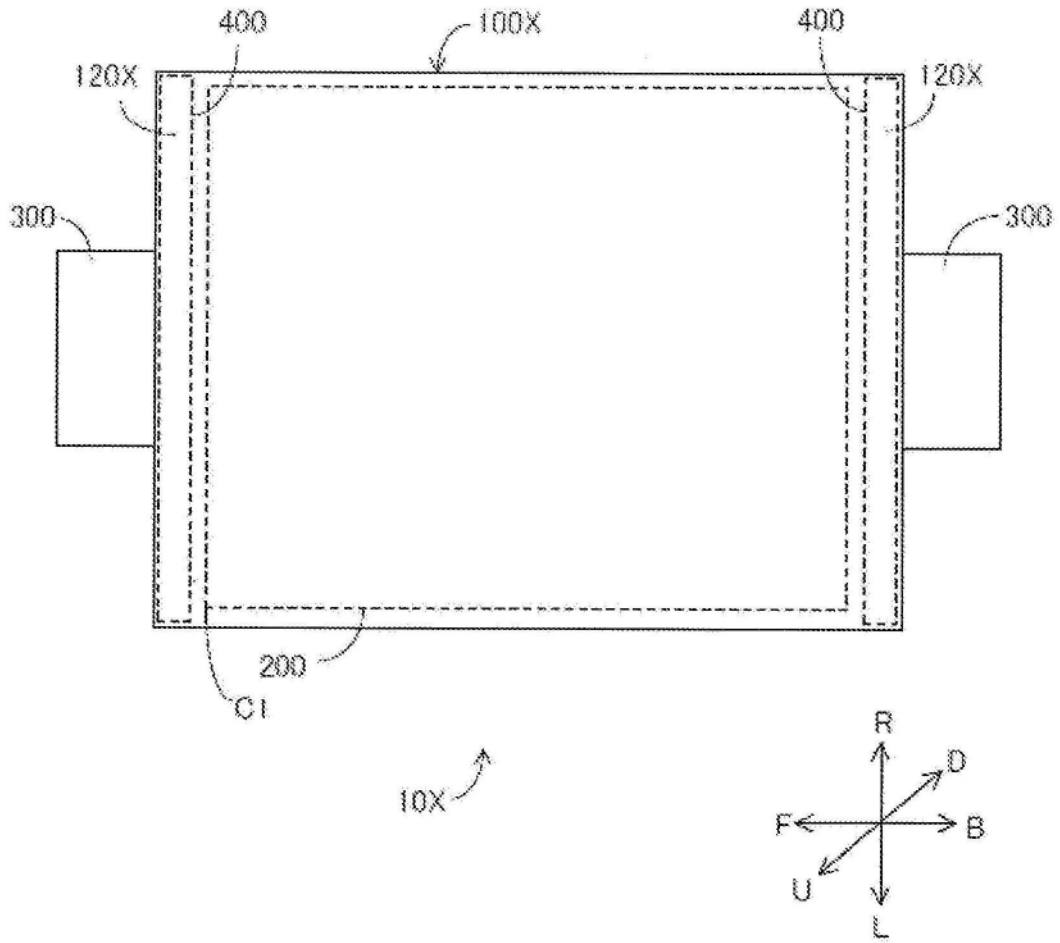


图9

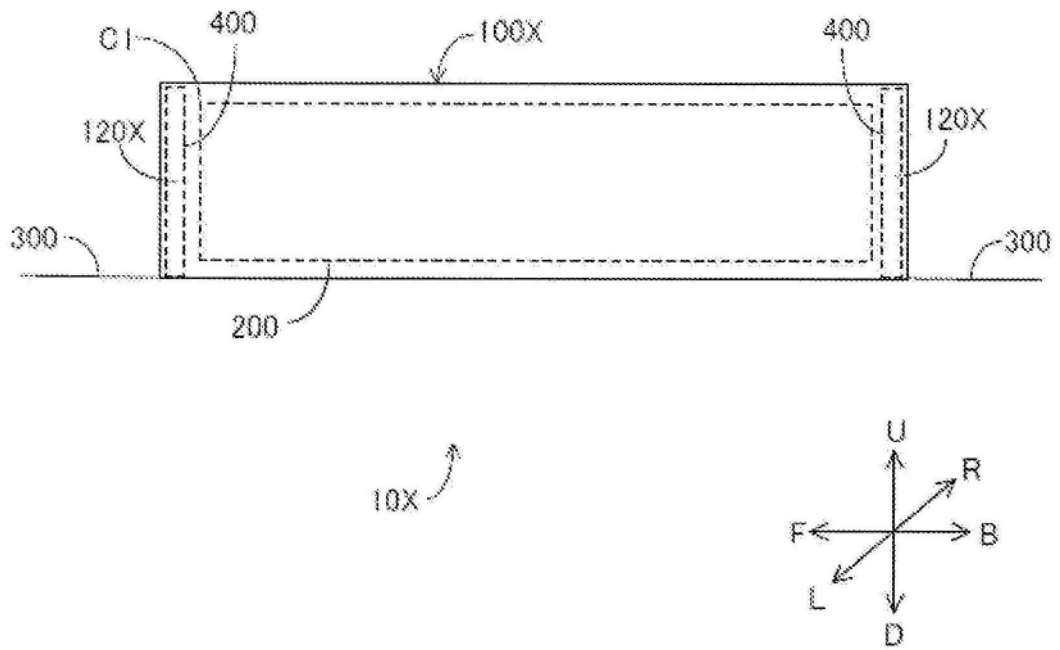


图10

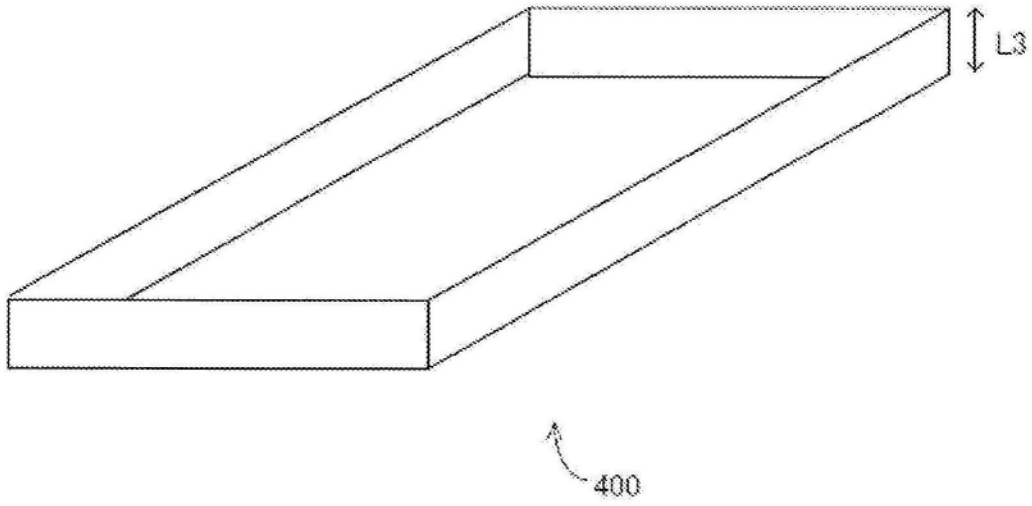


图11

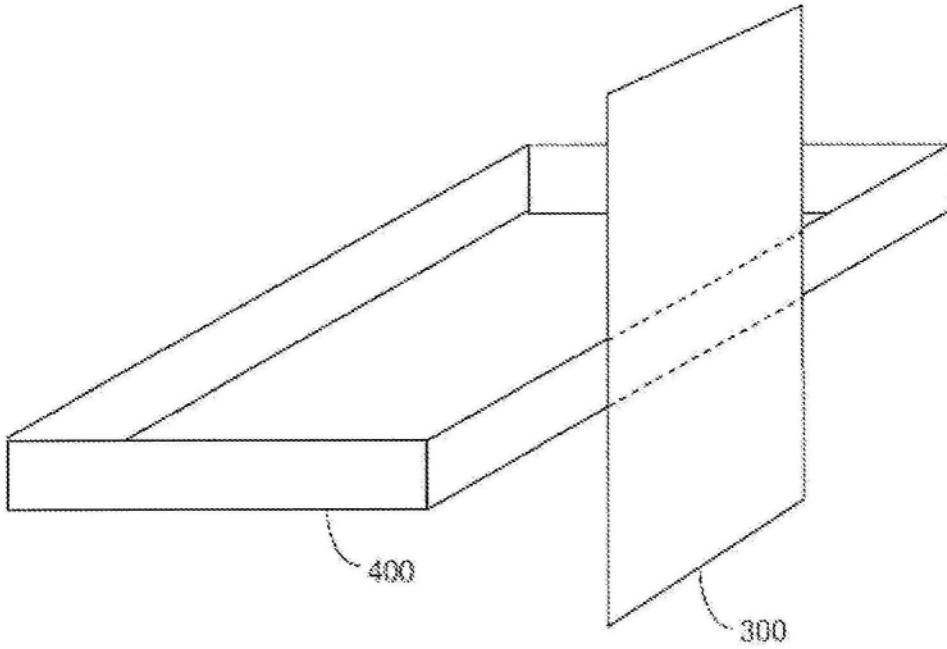


图12

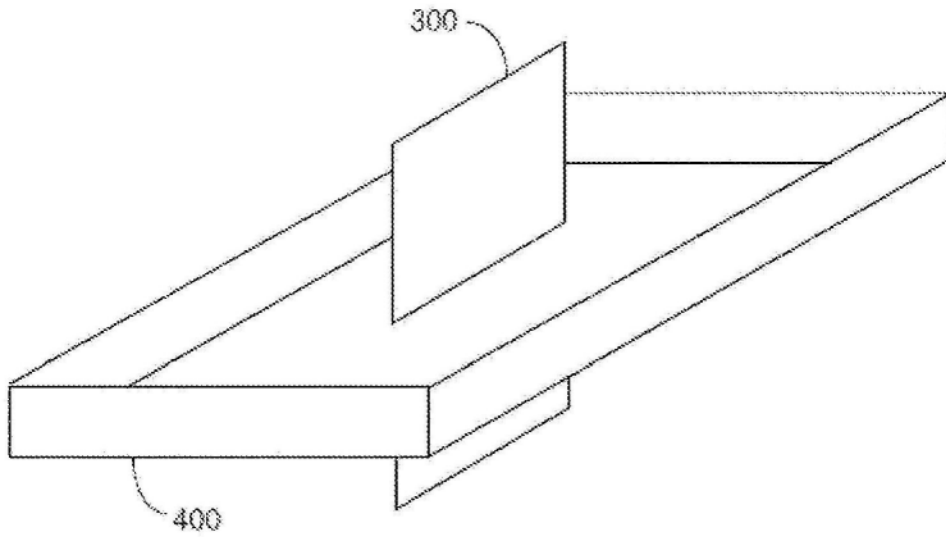


图13

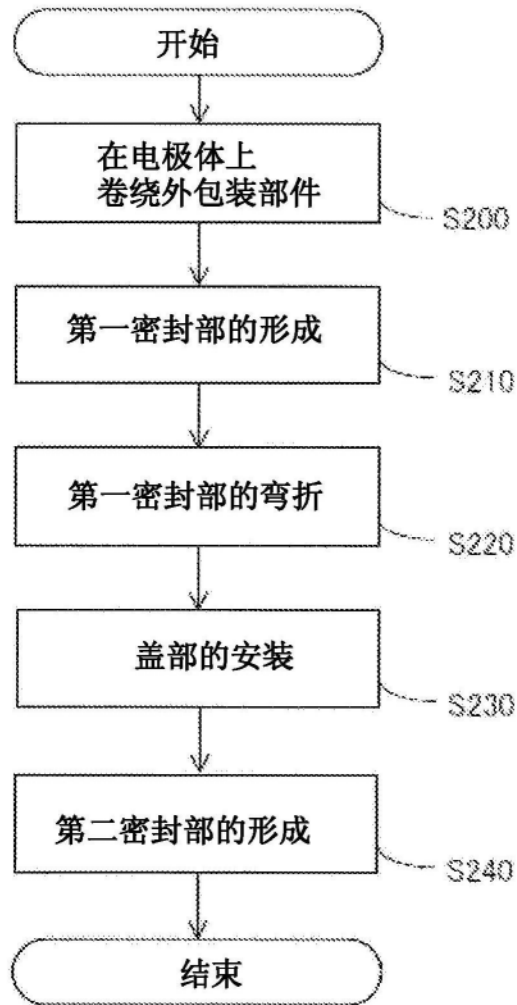


图14

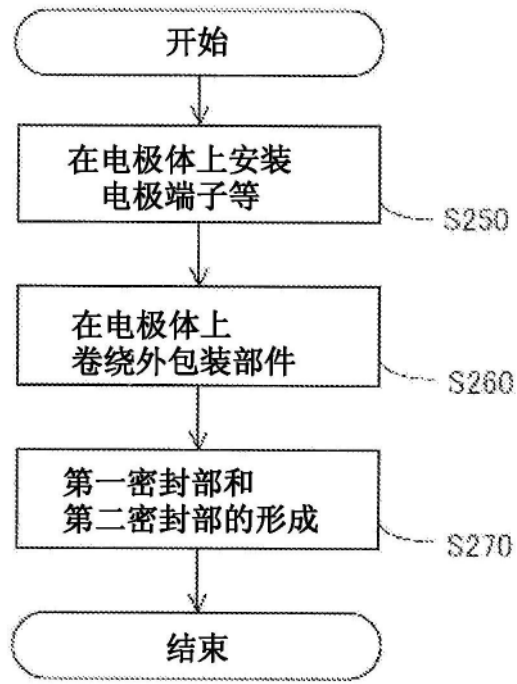


图15

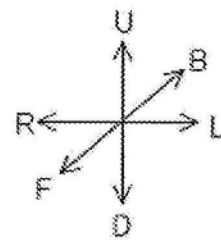
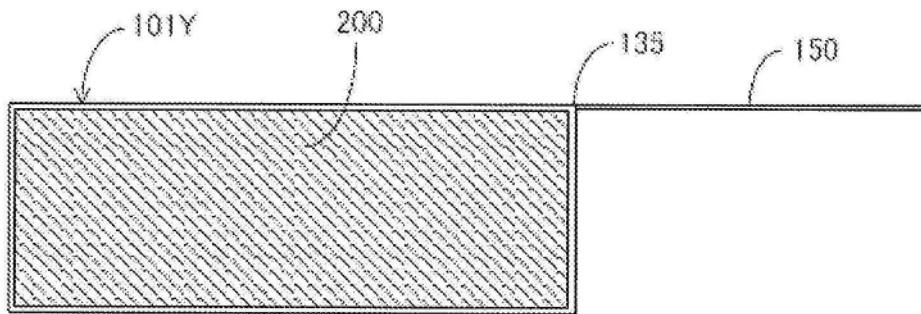


图16

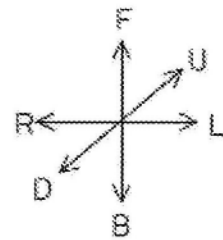
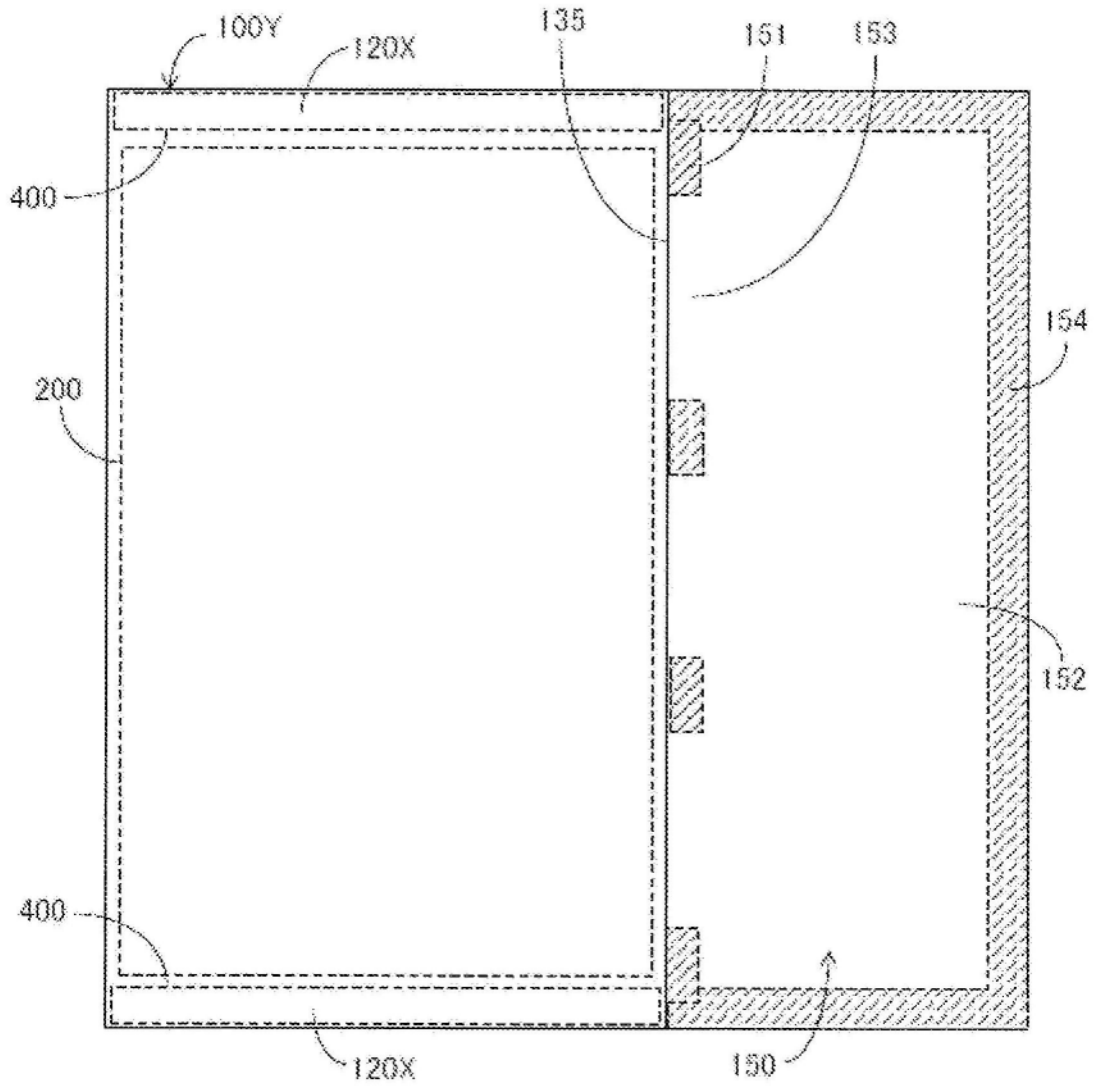


图17

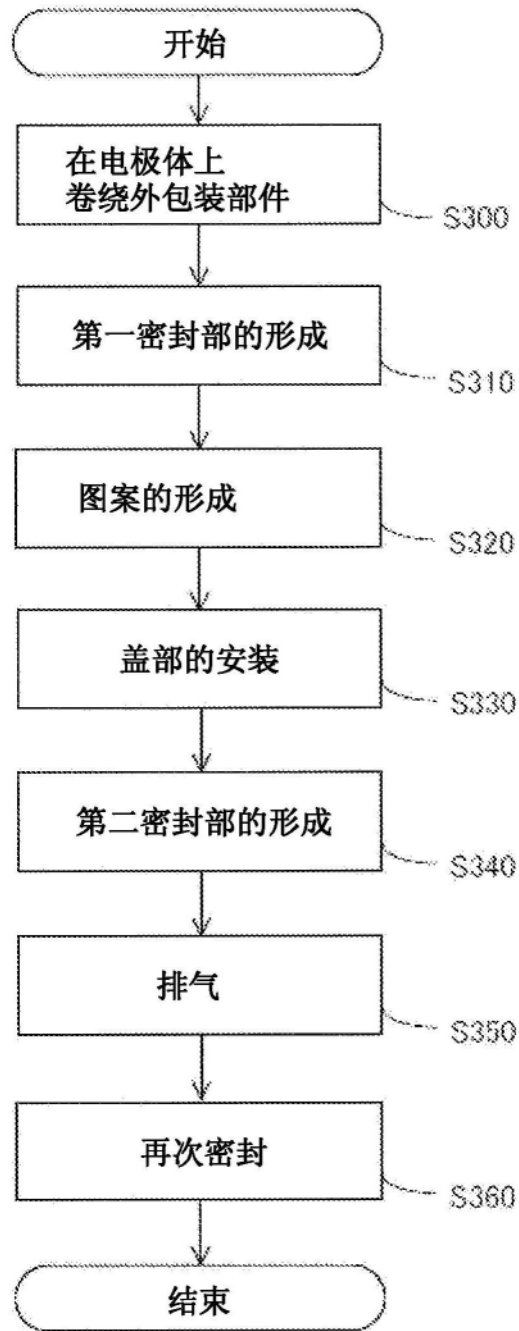


图18

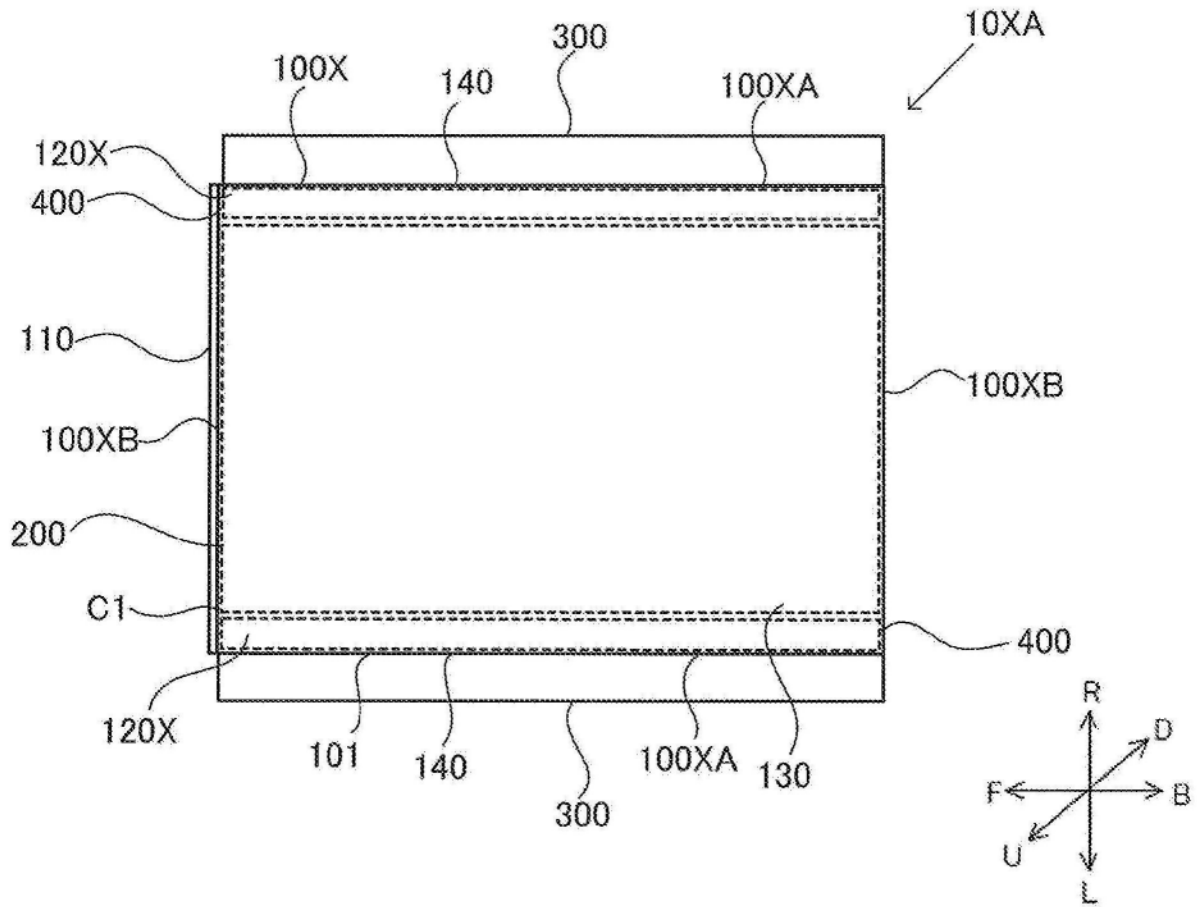


图19

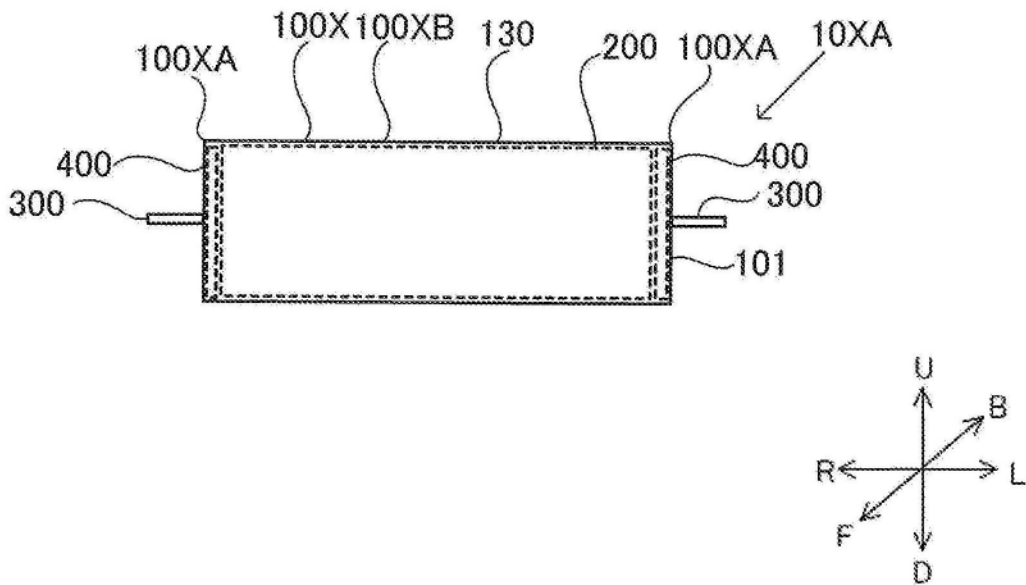


图20

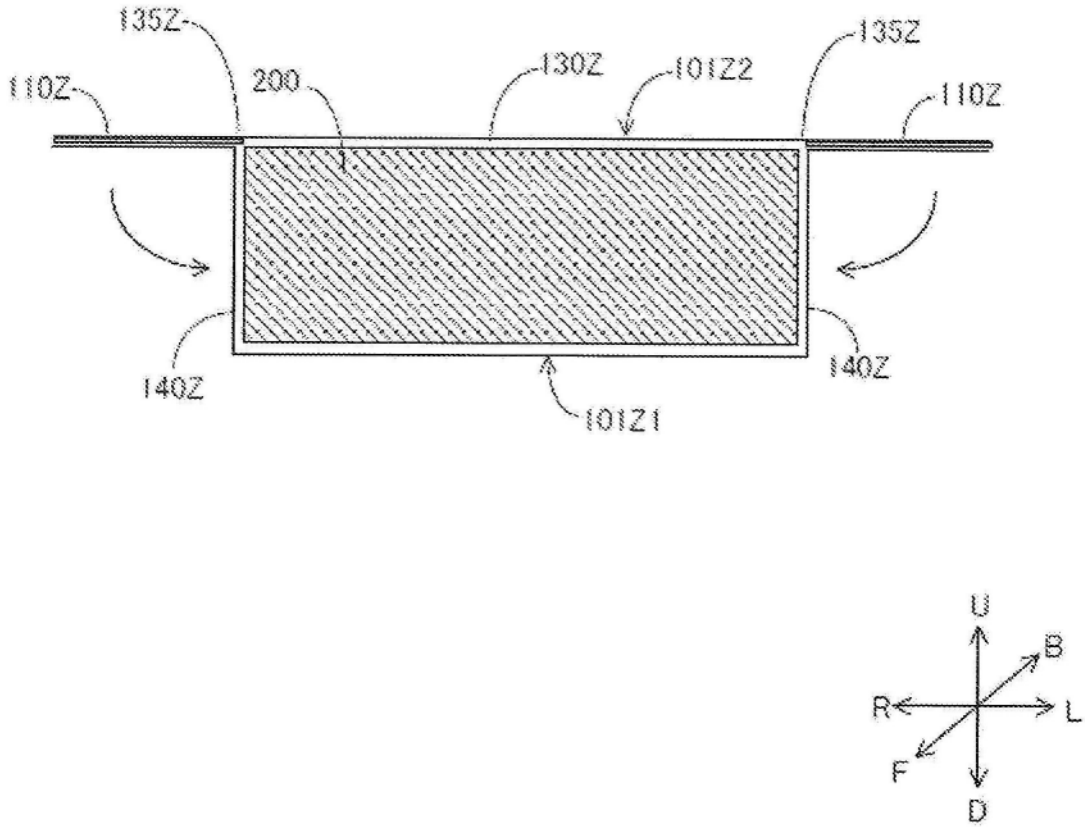


图21

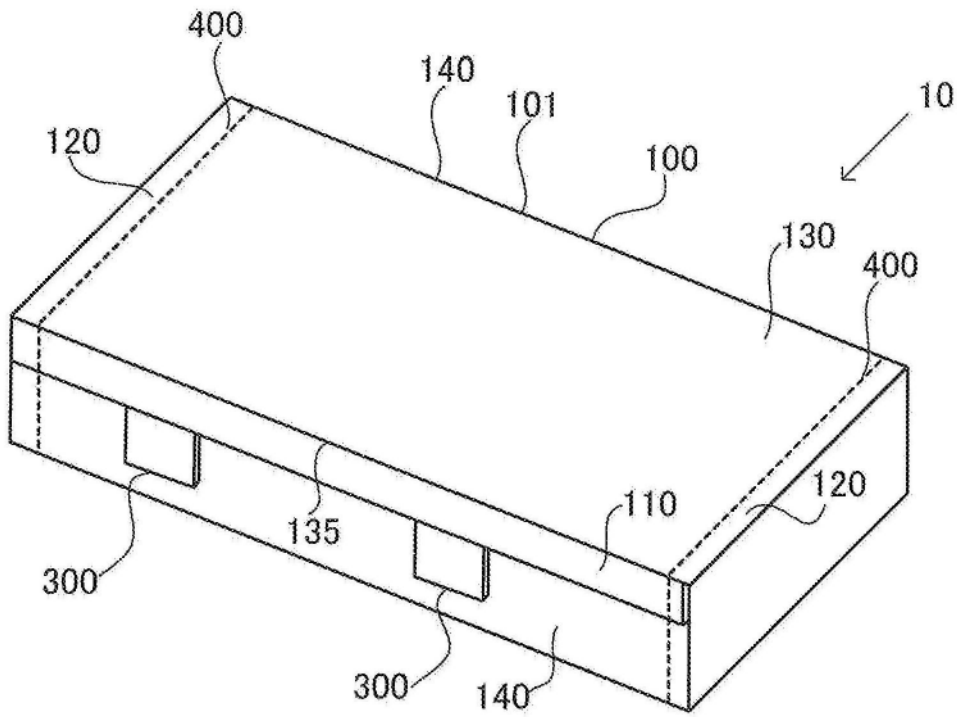


图22

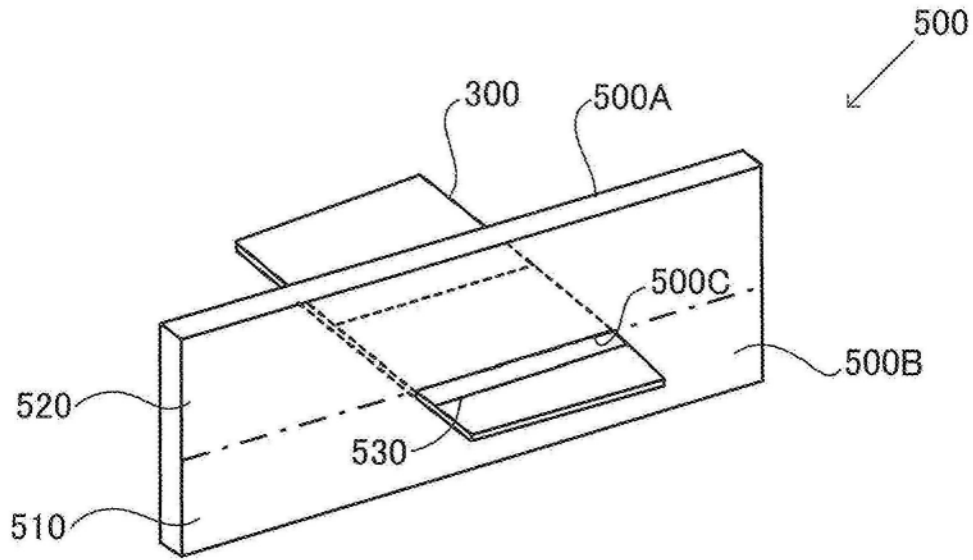


图23

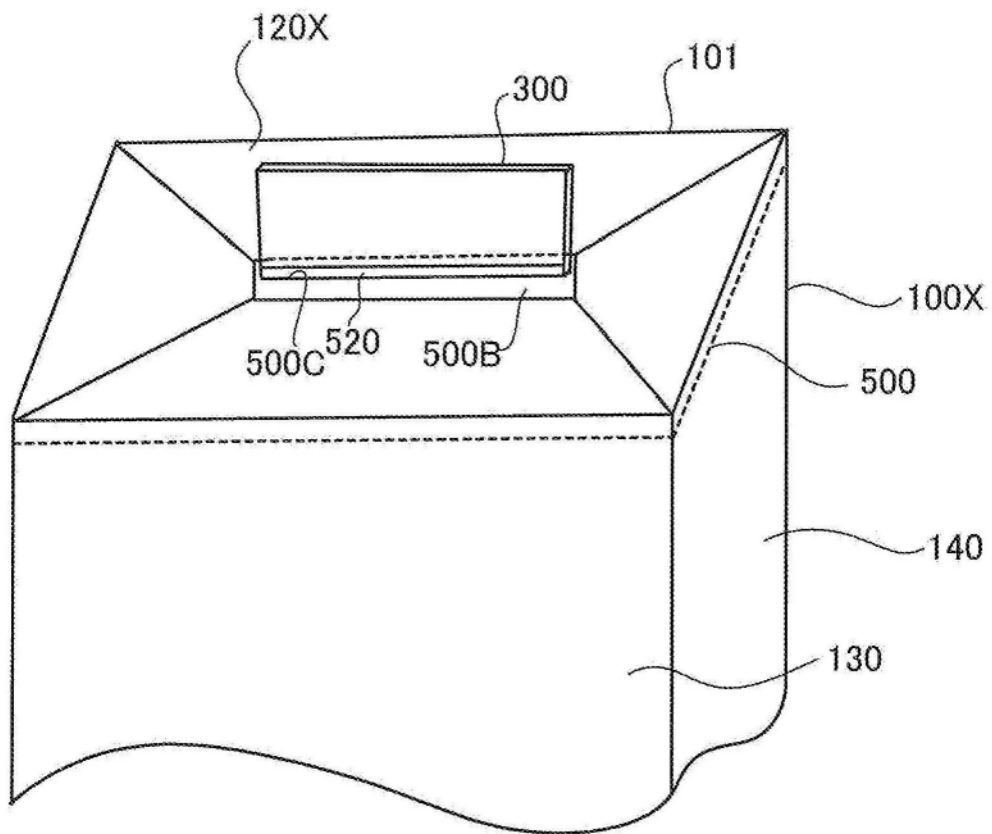


图24

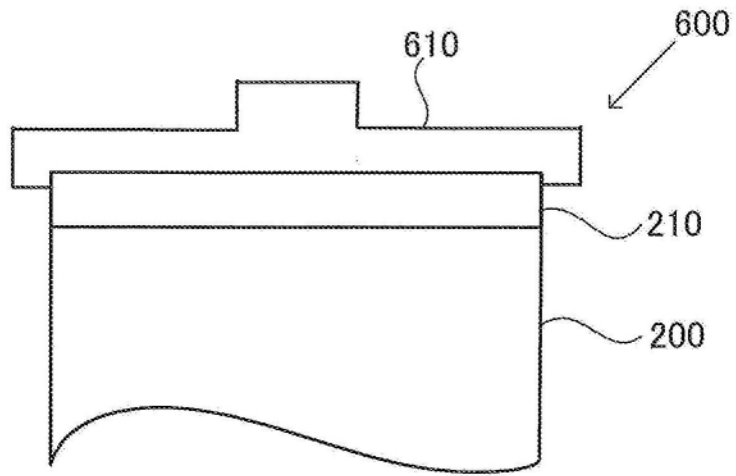


图25

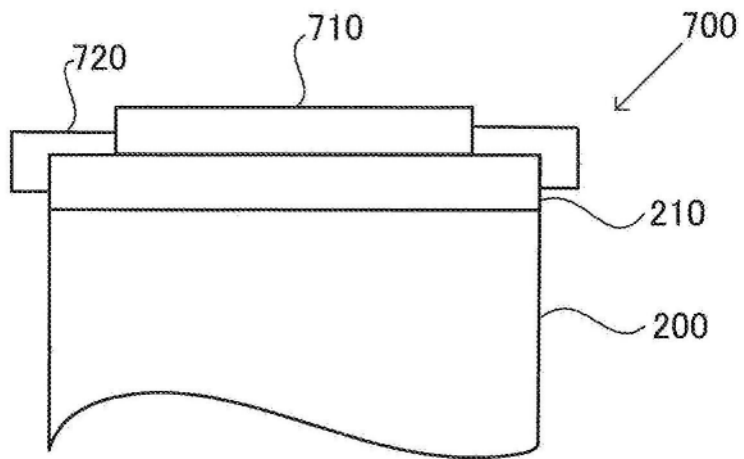


图26

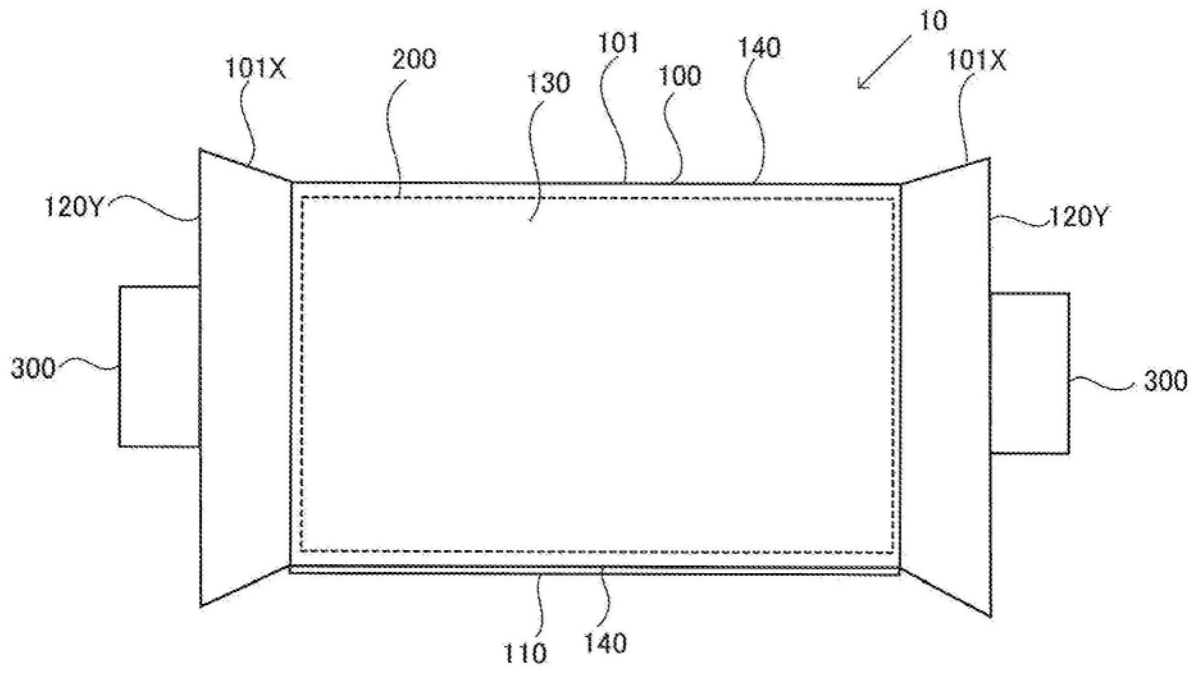


图27