

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年10月17日(17.10.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/214636 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 50/105 (2021.01) H01M 50/131 (2021.01)
H01M 50/121 (2021.01) H01M 50/133 (2021.01)
H01M 50/124 (2021.01) H01M 50/231 (2021.01)
H01M 50/129 (2021.01) H01M 50/289 (2021.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/013991

(22) 国際出願日: 2024年4月4日(04.04.2024)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2023-063779 2023年4月10日(10.04.2023) JP

(71) 出願人: 大日本印刷株式会社 (DAI NIPPON
PRINTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1628001 東京
都 新宿 区市 谷 加 賀 町 一 丁 目 1 番
1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 中 村 孝 (NAKAMURA, Takashi);
〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番
1号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 田中
潤(TANAKA, Jun); 〒1628001 東京都新宿区市
谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会
社内 Tokyo (JP). 小谷 和史(KODANI, Kazufumi);
〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1
番1号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 藤
原 亮(FUJIWARA, Ryo); 〒1628001 東京都新宿
区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式
会社内 Tokyo (JP). 塩田 聡(SHIOTA, Satoshi);
〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番
1号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 田中 順也, 外(TANAKA, Junya et al.);
〒5300005 大阪府大阪市北区中之島6-2-4
0 中之島インテス21階 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,

CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: INNER-BAG FILM FOR SEMI-SOLID-STATE BATTERY, AND SEMI-SOLID-STATE BATTERY

(54) 発明の名称: 半固体電池用内袋フィルム及び半固体電池

(57) Abstract: Provided is an inner-bag film for a semi-solid-state battery, which is to be placed between an outer case and battery elements of the semi-solid-state battery. The inner-bag film for a semi-solid-state battery comprises a laminate including at least a base and an adhesive layer, wherein the base includes a polyolefin.

(57) 要約: 半固体電池の外装材と電池素子との間に配置される、半固体電池用内袋フィルムであって、前記半固体電池用内袋フィルムは、少なくとも、基材と、接着層とを備える積層体から構成されており、前記基材は、ポリオレフィンを含む、半固体電池用内袋フィルム。



WO 2024/214636 A1

明 細 書

発明の名称：半固体電池用内袋フィルム及び半固体電池

技術分野

[0001] 本開示は、半固体電池用内袋フィルム及び半固体電池に関する。

背景技術

[0002] 従来、様々なタイプの蓄電デバイスが開発されているが、あらゆる蓄電デバイスにおいて、電極や電解質などの蓄電デバイス素子を封止するために外装材が不可欠な部材になっている。従来、蓄電デバイス用外装材として金属製の外装材が多用されていた。

[0003] 一方、近年、電気自動車、ハイブリッド電気自動車、パソコン、カメラ、携帯電話などの高性能化に伴い、蓄電デバイスには、多様な形状が要求されると共に、薄型化や軽量化が求められている。しかしながら、従来多用されていた金属製の蓄電デバイス用外装材では、形状の多様化に追従することが困難であり、しかも軽量化にも限界があるという欠点がある。

[0004] そこで、従来、多様な形状に加工が容易で、薄型化や軽量化を実現し得る蓄電デバイス用外装材として、基材層／バリア層／接着層／熱融着性樹脂層が順次積層されたフィルム状の積層体が提案されている（例えば、特許文献1を参照）。

[0005] このような蓄電デバイス用外装材においては、一般的に、冷間成形により凹部が形成され、当該凹部によって形成された空間に電極や電解液などの蓄電デバイス素子を配し、熱融着性樹脂層を熱融着させることにより、蓄電デバイス用外装材の内部に蓄電デバイス素子が収容された蓄電デバイスが得られる。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2008-287971号公報

特許文献2：国際公開第2019/087956号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 蓄電デバイスとして、半固体の電極を使用する半固体電池が知られている（特許文献2参照）。半固体電池では、流動性を有する半固体の電極を使用し、また、電極を乾燥させると形が崩れやすい。このため、半固体電池では、電池素子は外装材（包装体）で保形された状態となる。
- [0008] 例えば、特許文献2には、半固体の正極と、半固体の負極と、正極と負極との間に位置しているセパレータと、正極と電氣的に接続される正極集電体と、負極と電氣的に接続される負極集電体と、を備える発電要素と、発電要素を内含する包装体とを備えており、包装体が、内側と外側とに開口する孔を有する半固体電池（電気化学セル）が開示されている。
- [0009] 一般的な蓄電デバイスと同様、半固体電池においても、セル（単電池）を複数接続してモジュール（組電池）とし、これを包装体中に収容して1つの大きな半固体電池とすることが考えられる。半固体電池をモジュールとする場合、各セルは、電池素子が内袋に収容された形態とし、これらのセルをさらに包装体中に収容する構成が考えられる。このような構成において、包装体中で複数のセルが固定されていないと、半固体電池の使用時などに包装体中でセルが動き、セル、包装体などが破損する可能性がある。したがって、包装体中のセル同士を固定することが望ましい。本発明者らは、複数のセル同士を固定するためには、内袋の形成に内袋フィルムを用い、内袋フィルムの外側を構成する基材に熱融着性を付与し、内袋の外側同士を熱融着させることが有効ではないかと考え、内袋フィルムの基材に熱融着性を付与するという、新規な課題を設定した。
- [0010] さらに、前記の通り、フィルム状の蓄電デバイス用外装材においては、一般的に、冷間成形により凹部が形成され、当該凹部によって形成された空間に電極や電解液などの蓄電デバイス素子を配し、熱融着性樹脂層を熱融着させることにより、蓄電デバイス用外装材の内部に蓄電デバイス素子が収容された蓄電デバイスが得られる。例えば、このような外装材を半固体電池に適

用する場合には、内袋フィルムにも優れた成形性が要求される。

[0011] このような状況下、本開示は、半固体電池の外装材と電池素子との間に配置される内袋フィルムであって、内袋フィルムの基材同士を容易に熱融着させることができ、かつ、成形性に優れる、新規な内袋フィルムを提供することを主な目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本開示の発明者らは、上記のような課題を解決すべく鋭意検討を行った。その結果、半固体電池の外装材と電池素子との間に配置される、半固体電池用内袋フィルムにおいて、内袋フィルムを、少なくとも、基材と、接着層とを備える積層体から構成し、かつ、基材がポリオレフィンを含むことより、内袋フィルムの基材同士を容易に熱融着させることができ、かつ、成形性にも優れることを見出した。さらには、内袋フィルムの基材同士を容易に熱融着させることができることから、例えば、内袋フィルムによって形成された内袋中に、半固体電池の電池素子を収容した複数のセルを用意し、各セルの外側に位置する内袋の基材同士を熱融着させることで、包装体中において複数のセルを熱融着によって固定できることを見出した。

[0013] 本開示は、これらの知見に基づいて、更に検討を重ねることにより完成したものである。即ち、本開示は、下記に掲げる態様の発明を提供する。

半固体電池の外装材と電池素子との間に配置される、半固体電池用内袋フィルムであって、

前記半固体電池用内袋フィルムは、少なくとも、基材と、接着層とを備える積層体から構成されており、

前記基材は、ポリオレフィンを含む、半固体電池用内袋フィルム。

発明の効果

[0014] 本開示によれば、半固体電池の外装材と電池素子との間に配置される内袋フィルムであって、内袋フィルムの基材同士を容易に熱融着させることができ、かつ、成形性に優れる、新規な内袋フィルムを提供することができる。また、本開示によれば、当該内袋フィルムを利用した半固体電池を提供する

こともできる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本開示の半固体電池用包袋フィルムの断面構造の一例を示す模式図である。

[図2]本開示の半固体電池に用いられる外装材の断面構造の一例を示す模式図である。

[図3]本開示の半固体電池の断面構造の一例を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0016] 本開示の半固体電池用内袋フィルムは、半固体電池の外装材と電池素子との間に配置される、半固体電池用内袋フィルムであって、少なくとも、基材と、接着層とを備える積層体から構成されており、基材が、ポリオレフィンを含むことを特徴とする。本開示の半固体電池用内袋フィルムは、当該構成を備えていることにより、内袋フィルムの基材同士を容易に熱融着させることができ、かつ、成形性に優れる。

[0017] 以下、本開示の半固体電池用内袋フィルム及び半固体電池について詳述する。なお、本開示において、「～」で示される数値範囲は「以上」、「以下」を意味する。例えば、2～15mmとの表記は、2mm以上15mm以下を意味する。本開示に段階的に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、別個に記載された、上限値と上限値、上限値と下限値、又は下限値と下限値を組み合わせて、それぞれ、数値範囲としてもよい。また、本開示に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

[0018] また、本開示において、「半固体」とは、例えば、粒子懸濁液、コロイド懸濁液、乳濁液、ゲル、又はミセルのような液相と固相との混合物である物質を意味しており、半固体電池とは、電極に半固体の電極を利用したものである。

[0019] 1. 半固体電池用内袋フィルム

本開示の半固体電池用内袋フィルムは、少なくとも、基材と、接着層とを備える積層体から構成されている。さらに、基材は、ポリオレフィンを含む。すなわち、本開示の半固体電池用内袋フィルムは、少なくとも、ポリオレフィンを含む基材と、接着層とを含む積層フィルムである。図3の模式図に示すように、本開示の半固体電池用内袋フィルム1は、半固体電池10の外装材3と電池素子4との間に配置される。

[0020] 前記の通り、一般的な蓄電デバイスと同様、半固体電池においても、セル（単電池）を複数接続してモジュールと（組電池）し、これを包装体中に収容して1つの大きな半固体電池とすることが考えられる。このようなモジュールとした半固体電池では、包装体中には複数のセルが収容されることから、複数のセル同士を固定することが望ましい。

[0021] また、前記の通り、フィルム状の蓄電デバイス用外装材においては、一般的に、冷間成形により凹部が形成され、当該凹部によって形成された空間に電極や電解液などの蓄電デバイス素子を配し、熱融着性樹脂層を熱融着させることにより、蓄電デバイス用外装材の内部に蓄電デバイス素子が収容された蓄電デバイスが得られる。例えば、このような外装材を半固体電池に適用する場合には、内袋フィルムにも優れた成形性が要求される。

[0022] 本開示の内袋フィルムは、熱融着性を有し、かつ、成形性にも優れるポリオレフィンを基材に使用することにより、基材同士を熱融着によって固定でき、成形性にも優れる。

[0023] 本開示の半固体電池10において、電池素子4は、内袋フィルム1により形成された内袋中に収容されており、さらに、電池素子4が収容された内袋は、外装材3により形成された包装体中に収容されている。電池素子4は、内袋フィルム1によって封止（密封）された構造を有していることが好ましい。また、電池素子4及び包装フィルム1は、外装材3によって封止（密封）された構造を有していることが好ましい。すなわち、半固体電池10において、電池素子4は、内袋フィルム1及び外装材3によって2重に封止され

た構造を有していることが好ましい。

[0024] 電池素子4を内袋フィルム1で被覆し、内袋フィルム1のフランジ部をヒートシールして、内袋内に電池素子4を密封することができる。さらに、電池素子4を密封した内袋を外装材3で被覆し、外装材3のフランジ部をヒートシールして、包装体内に内袋を密封することができる。

[0025] 半固体電池10は、電池素子4が収容された内袋が、包装体中に複数収容されたものとすることができる。この場合、電池素子4が収容された複数の内袋同士の少なくとも一部は、熱融着によって固定することができる。具体的には、内袋を構成する内袋フィルム1の基材11同士を熱融着させることで、少なくとも2つの内袋を固定することができる。包装体同士を熱融着させる位置は、特に制限されず、例えば、内袋の周縁部30a、内袋の上面部、内袋の下面部などが挙げられる。また、包装体中に含まれる内袋同士を全て熱融着させることは必須ではないが、内袋を十分に固定する観点からは、隣接する内袋同士を全て熱融着させることが好ましい。

[0026] 例えば図3に示されるように、本開示の半固体電池10において、電池素子4は、内袋フィルム1により覆われて各セル30を構成している。さらに、複数のセル30が外装材3により覆われている。例えば図3では、電池素子4が収容された内袋（セル30）の周縁付近に外装材3のフランジ部（外装材3の周縁部3a）が形成されるようにして、内袋を外装材3で被覆し、外装材3のフランジ部をヒートシールして密封させることで、内袋（セル30）を収容した包装体が形成されている。このように、本開示においては、電池素子4を収容した内袋をセル30とすることができる。なお、本開示の内袋フィルム1の用途は、セル（単電池）の内袋に限定されるものではなく、半固体電池10の外装材3と電池素子4との間に配置されれば、内袋フィルム1の用途に特に制限はない。

[0027] 図3の模式図に示された半固体電池10では、外装材3によって形成された包装体中に、2個のセル30が収容されており、各セル30において、電池素子4が、内袋フィルム1によって形成された内袋中に収容されている様

子を示している。半固体電池 10 をモジュールとする場合、包装体中のセルの数は、2 個以上であればよく、例えば 2 ～ 20 個のセルが包装体中に収容される。

[0028] また、図 3 において、各内袋は、2 枚の内袋フィルム 1 によって構成されている。各セル 30 では、2 枚の内袋フィルム 1 の接着層 12 同士をフランジ部 30a の位置で接着することで電池素子 4 が内袋中に密封されている。内袋は、内袋フィルム 1 枚から構成してもよいし、2 枚以上から構成してもよい。

[0029] 図 3 において、セル 30 同士は、内袋の外側表面を構成する内袋フィルム 1 の基材 11 が、内袋のフランジ部（内袋の周縁部 30a）の位置で熱融着されることで、固定されている。

[0030] 内袋フィルム 1 は、後述する接着層 12 が内側（電池素子 4 と接する面）になるようにして用いられる。また、外装材 3 は、後述する熱融着性樹脂層 35 が内側（内袋フィルム 1 と接する面）になるようにして用いられる。

[0031] 図 3 に示されるように、金属端子 2 は、外装材 3 の外側に突出している。金属端子 2 は、電池素子 4 が備える正極及び負極の各々に接続されている。図 3 は、電池素子 4 から金属端子 2 に接続されている電極 40 を模式的に示している。金属端子 2 と外装材 3 との間には、金属端子用接着性フィルム 21 を配置することができる。金属端子用接着性フィルム 21 を配置することにより、金属端子 2 と外装材 3 の熱融着性樹脂層 35 との密着性を高めることができる。

[0032] 図 3 に示されるように、半固体電池 10 において、電極 40 が存在する位置では、内袋フィルム 1（の接着層 12）は電極 40 に密着させ、電極 40 が存在していない位置では、内袋フィルム 1（の接着層 12）同士を密着させることができる。内袋フィルム 1 を電極 40 に接着させるためには、接着層 12 は、金属に対する接着性を備えていることが好ましい。また、半固体電池 10 において、金属端子 2 が存在する位置では、外装材 3（の熱融着性樹脂層 35）は金属端子用接着性フィルム 21 を介して金属端子 2 に密着さ

せ、金属端子2が存在していない位置では、外装材3（の熱融着性樹脂層35）同士を密着させることができる。

[0033] なお、図示を省略するが、半固体電池10において、内袋フィルム1の端部（内袋の周縁部30a（フランジ部）の少なくとも一部）が、外装材3のフランジ部（外装材3の周縁部3a）に位置していてもよい。具体的には、外装材3の熱融着性樹脂層35同士をヒートシールする位置の少なくとも一部に、及び／又は、外装材3の熱融着性樹脂層35を金属端子2に密着させる位置の少なくとも一部に、内袋フィルム1の端部が存在するように内袋を配置してもよい。このような配置とすることで、内袋フィルム1の基材11と外装材3の熱融着性樹脂層35とを熱融着させて、内袋をさらに強固に固定することも可能となる。

[0034] 内袋フィルム1が、外装材3のフランジ部（外装材3の周縁部3a）に位置する場合、内袋フィルム1の接着層12は、熱融着性を有することが好ましい。また、内袋フィルム1の接着層12は、互いに熱融着性を有していることが好ましい。また、前記の通り、内袋フィルム1の接着層12は、金属に対する接着性を備えていることが好ましい。

[0035] 本開示の半固体電池用内袋フィルム1は、例えば図1に示されるように、2層以上により構成されている。図1には、外装材3側に配置される基材11、及び電池素子4に配置される接着層12が積層された積層体により構成された半固体電池用内袋フィルム1の模式的断面図を示している。

[0036] 内袋フィルム1が2層以上により構成されている場合、2層以上の層のうち、少なくとも1層が基材11であり、少なくとも1層が接着層12である。基材11は、内袋フィルム1の一方側の表面を構成しており、接着層12は内袋フィルム1の他方側の表面を構成している。内袋フィルム1は、2層から4層で構成されていることが好ましく、2層から3層で構成されていることがより好ましく、2層で構成されていることがさらに好ましい。

[0037] また、半固体電池の製造工程においては、初回充放電工程、エージング工程などにおいて、電池素子からCO₂などのガスが発生する。さらに、半固体

電池では、流動性を有する半固体の電極を使用し、また、電極を乾燥させると形が崩れやすい。このことから、半固体電池では、電池素子を外装材（包装体）に收容し、電池素子が保形された状態で、初回充放電工程、エージング工程などが行われる。外装材（包装体）に收容した状態で、初回充放電工程、エージング工程を行う場合、発生したガスを放出するための孔を包装体に設けるなどの対応が必要となる。しかしながら、包装体に孔を設けた場合、半固体電池の製造時には電池素子から発生したガスを放出できるものの、半固体電池として製造された後には、包装体の孔から水蒸気などが浸入しやすいという問題がある。

[0038] これに対して、本開示の内袋フィルムの基材に含まれるポリオレフィンとは、 CO_2 透過性に優れる。このため、内袋フィルムに收容された電池素子（より具体的には、内袋フィルムにより形成された内袋中に收容された電池素子）から発生した CO_2 ガスを好適に外部に放出することも可能となる。

[0039] 本開示の発明の効果をより一層好適に発揮する観点から、本開示の半固体電池用内袋フィルム1は、温度 23°C 、相対湿度 $0\%\text{RH}$ 、24時間における CO_2 透過度が、好ましくは約 $6,000\text{cc}/\text{m}^2$ 以上、より好ましくは約 $8,000\text{cc}/\text{m}^2$ 以上、さらに好ましくは約 $10,000\text{cc}/\text{m}^2$ 以上であり、当該 CO_2 透過度の上限については、例えば約 $30,000\text{cc}/\text{m}^2$ 程度、 $20,000\text{cc}/\text{m}^2$ 程度であり、当該 CO_2 透過度の好ましい範囲としては、 $6,000\sim 30,000\text{cc}/\text{m}^2$ 程度、 $6,000\sim 20,000\text{cc}/\text{m}^2$ 程度、 $8,000\sim 30,000\text{cc}/\text{m}^2$ 程度、 $8,000\sim 20,000\text{cc}/\text{m}^2$ 程度、 $10,000\sim 30,000\text{cc}/\text{m}^2$ 程度、 $10,000\sim 20,000\text{cc}/\text{m}^2$ 程度が挙げられる。

[0040] また、本開示の発明の効果をより一層好適に発揮する観点から、本開示の半固体電池用内袋フィルム1の厚み（総厚み）は、好ましくは $7\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $15\mu\text{m}$ 以上であり、また、好ましくは $30\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $25\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $20\mu\text{m}$ 以下であり、好ましい範囲としては、 $7\sim 30\mu\text{m}$ 程度、 $7\sim 2$

5 μm 程度、7～20 μm 程度、10～30 μm 程度、10～25 μm 程度、10～20 μm 程度、15～30 μm 程度、15～25 μm 程度、15～20 μm 程度が挙げられる。

[0041] また、本開示の半固体電池用内袋フィルム1には、ガスを透過させるための孔が設けられていないことが好ましい。本開示の内袋フィルム1は、 CO_2 透過性に優れているため、このような孔を設ける必要がなく、また、半固体電池10中の内袋に孔が空いていると、外部から水蒸気が浸入しやすくなるためである。

[0042] 本開示の発明の効果を好適に発揮する観点から、内袋フィルム1は、金属層を有しないことが好ましい。内袋フィルム1の一部にでも金属層が存在すると、 CO_2 透過性が阻害されるためである。金属層とは、金属により形成された層を意味しており、例えば、金属箔や金属板などが挙げられ、金属箔の厚みは例えば10～200 μm 程度、金属板の厚みは例えば200 μm から数mm程度が挙げられる。

[0043] 半固体電池用内袋フィルム1は、例えば、加工性、耐熱性、耐候性、機械的性質、寸法安定性、抗酸化性、滑り性、離形性、難燃性、抗カビ性、電気的特性、強度等を改良、改質する目的で、種々のプラスチック配合剤や添加剤等を含有することができる。その含有量としては、極微量から数十%まで、その目的に応じて、任意に含有することができる。上記において、一般的な添加剤としては、例えば、アンチブロッキング剤、滑剤、架橋剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、充填剤、補強剤、帯電防止剤、顔料、改質用樹脂等を含有することができる。

[0044] (基材11)

内袋フィルム1に含まれる基材11は、ポリオレフィンを含む。基材11に含まれるポリオレフィンは、1種類のみであってもよいし、2種類以上であってもよい。

[0045] ポリオレフィンとしては、具体的には、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、線状低密度ポリエチレン等のポリエチレン

；エチレン- α オレフィン共重合体；ホモポリプロピレン、ポリプロピレンのブロックコポリマー（例えば、プロピレンとエチレンのブロックコポリマー）、ポリプロピレンのランダムコポリマー（例えば、プロピレンとエチレンのランダムコポリマー）等のポリプロピレン；プロピレン- α オレフィン共重合体；エチレン-ブテン-プロピレンのターポリマー等が挙げられる。共重合体である場合のポリオレフィン樹脂は、ブロック共重合体であってもよく、ランダム共重合体であってもよい。これらポリオレフィン系樹脂は、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。これらの中でも、熱融着性、 CO_2 透過性、及び耐熱性に優れることから、ポリプロピレンが特に好ましい。

[0046] また、本開示の発明の効果をより一層好適に発揮する観点から、基材11は、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルムなどのポリオレフィンフィルムにより形成されていることが好ましく、延伸ポリエチレンフィルム、延伸ポリプロピレンフィルムなどの延伸ポリオレフィンフィルムにより形成されていることがより好ましく、延伸ポリプロピレンフィルムにより形成されていることが特に好ましい。

[0047] 基材11は、内袋フィルム1の一方側の表面（接着層12とは反対側の表面）を構成することが好ましい。基材11はポリオレフィンを含んでおり、さらに、外装材3の熱融着性樹脂層35はポリオレフィンを含むことが好ましい。熱融着性樹脂層35と基材11とがポリオレフィンという同じ種類の樹脂を含むことで、熱融着性樹脂層35と基材11とを好適に熱融着させることができる。そうすると、半固体電池10において、外装材3の熱融着性樹脂層35と内袋フィルム1の基材11が接するように配置することで、外装材3の熱融着性樹脂層35と内袋フィルム1の基材11を熱融着させ、外装材3中において内袋フィルム1を固定できる。

[0048] 基材11は、温度23℃、相対湿度0%RH、24時間における CO_2 透過度が、好ましくは約6,000cc/m²以上、より好ましくは約8,000cc/m²以上、さらに好ましくは約10,000cc/m²以上であり、当該

CO₂透過度の上限については、例えば約30,000cc/m²程度、約20,000cc/m²程度などであり、当該CO₂透過度の好ましい範囲としては、6,000~30,000cc/m²程度、6,000~20,000cc/m²程度、8,000~30,000cc/m²程度、8,000~20,000cc/m²程度、10,000~30,000cc/m²程度、10,000~20,000cc/m²程度が挙げられる。なお、ポリエステルフィルム、ポリ塩化ビニリデンなどは、当該CO₂透過度が2,000cc/m²以下である。

[0049] 本開示の発明の効果をより一層好適に発揮する観点から、基材11の厚みは、好ましくは5μm以上、より好ましくは10μm以上、さらに好ましくは15μm以上であり、また、好ましくは30μm以下、より好ましくは25μm以下、さらに好ましくは20μm以下であり、好ましい範囲としては、5~30μm程度、5~25μm程度、5~20μm程度、10~30μm程度、10~25μm程度、10~20μm程度、15~30μm程度、15~25μm程度、15~20μm程度が挙げられる。

[0050] (接着層12)

内袋フィルム1は、接着層12を含む。接着層12は、内袋フィルム1の一方側の表面を構成し、電池素子4側に配置される層である。

[0051] 接着層12は、接着性を備えている。前記の通り、内袋フィルム1の接着層12は、熱融着性を有することが好ましい。また、接着層12は、互いに熱融着性を有していることが好ましい。また、前記の通り、内袋フィルム1の接着層12は、金属に対する接着性を備えていることが好ましい。

[0052] 接着層12に含まれる樹脂は、接着性を備えることを限度として、特に制限されない。接着層12に含まれる樹脂としては、例えば、ポリオレフィン、ポリアミド、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、フッ素樹脂、ポリウレタン、珪素樹脂、フェノール樹脂などの樹脂や、これらの樹脂の変性物等の熱可塑性樹脂が挙げられる。これらの中でも、ポリプロピレン、エチレンーメタクリル酸共重合体(EMAA)、エチレンーメチルメタクリエート共重合体(

EMMA)、エチレン-アクリル酸メチル共重合体(EMA)などが好ましい。ポリオレフィンの具体例としては、基材11で例示したものが挙げられる。接着層12に含まれる樹脂は、1種類のみであってもよいし、2種類以上であってもよい。

[0053] 接着層12に含まれる樹脂は、CO₂透過性に優れることが好ましい。接着層12は、温度23℃、相対湿度0%RH、24時間におけるCO₂透過度が、好ましくは約100,000cc/m²以上、より好ましくは約120,000cc/m²以上、さらに好ましくは約150,000cc/m²以上であり、当該CO₂透過度の上限については、例えば約400,000cc/m²であり、より好ましくは約300,000cc/m²であり、当該CO₂透過度の好ましい範囲としては、100,000~400,000cc/m²程度、100,000~300,000cc/m²程度、120,000~400,000cc/m²程度、120,000~300,000cc/m²程度、150,000~400,000cc/m²程度、150,000~300,000cc/m²程度が挙げられる。

[0054] 本開示の発明の効果をより一層好適に発揮する観点から、接着層12の厚みは、好ましくは2μm以上、より好ましくは3μm以上、さらに好ましくは4μm以上であり、また、好ましくは20μm以下、より好ましくは10μm以下、さらに好ましくは8μm以下であり、好ましい範囲としては、2~20μm程度、2~10μm程度、2~8μm程度、3~20μm程度、3~10μm程度、3~8μm程度、4~20μm程度、4~10μm程度、4~8μm程度が挙げられる。

[0055] (半固体電池用内袋フィルムの製造方法)

内袋フィルム1の製造方法は、半固体電池用内袋フィルムが得られれば特に限定されず、公知または慣用の製膜方法、積層方法を適用することができる。内袋フィルム1の製造は、例えば、押出法または共押出法、キャスト成形法、Tダイ法、切削法、インフレーション法等の、公知の製膜化法および/または積層法により行うことができる。例えば、予め作製された各層を構

成するフィルムを、接着剤を介して積層してもよく、予め作製された層上に溶融した樹脂組成物を押出または共押出によって積層してもよく、複数層を同時に作製しながら溶融圧着によって積層してもよく、または、他の層上に、1種または2種以上の樹脂を、塗布及び乾燥してコーティングしてもよい。

[0056] また、内袋フィルム1を構成する各層には、接着性を向上させるために、各層の表面に、必要に応じて、予め、所望の表面処理を施すことができる。例えば、コロナ放電処理、オゾン処理、酸素ガスまたは窒素ガス等を用いた低温プラズマ処理、グロー放電処理、化学薬品等を用いた酸化処理等の前処理を任意に施して、コロナ処理層、オゾン処理層、プラズマ処理層、酸化処理層等を形成して設けることができる。或いは、表面に、プライマーコート剤層、アンダーコート剤層、アンカーコート剤層、接着剤層、蒸着アンカーコート剤層等の各種コート剤層を任意に形成して、表面処理層とすることもできる。上記の各種コート剤層には、例えば、イソシアネート系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、(メタ)アクリル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリエチレンもしくはポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂またはその共重合体ないし変性樹脂、セルロース系樹脂等をビヒクルの主成分とする樹脂組成物を用いることができる。

[0057] 半固体電池用内袋フィルムを構成する各層は、さらに、必要に応じて、テンター方式やチューブラー方式等を利用して、従来公知の方法によって、1軸延伸または2軸延伸することができる。

[0058] 2. 半固体電池

本開示の半固体電池10は、少なくとも、半固体の正極、半固体の負極、及び電解質を備えた電池素子4が、半固体電池用内袋フィルム1により形成された内袋中に收容され、さらに、内袋が外装材3により形成された包装体中に收容されている。前記の通り、内袋フィルム1は、少なくとも、基材11と、接着層12とを備える積層体から構成されており、基材11は、ポリ

オレフィンを含む。

[0059] 前記の通り、本開示の半固体電池 10 において、電池素子 4 は、内袋フィルム 1 により覆われ、さらに、これが外装材 3 により覆われている。より具体的には、本開示の半固体電池 10 において、電池素子 4 は、内袋フィルム 1 により形成された内袋中に收容されており、さらに、電池素子 4 が收容された内袋は、外装材 3 により形成された包装体中に複数收容されている。電池素子 4 は、内袋フィルム 1 によって封止（密封）された構造を有していることが好ましい。また、電池素子 4 及び内袋フィルム 1 は、外装材 3 によって封止（密封）された構造を有していることが好ましい。電池素子 4 は、内袋フィルム 1 及び外装材 3 によって 2 重に封止された構造を有していることが好ましい。

[0060] 電池素子 4 を内袋フィルム 1 で被覆し、内袋フィルム 1 のフランジ部をヒートシールして、内袋内に電池素子 4 を密封することができる。さらに、電池素子 4 を密封した内袋を外装材 3 で被覆し、内袋フィルム 1 のフランジ部をヒートシールして、内袋内に電池素子を密封することができる。内袋フィルム 1 は、接着層 12 が内側（電池素子 4 と接する面）になるようにして用いられる。

[0061] 半固体電池 10 は、電池素子 4 が收容された内袋が、包装体中に複数收容されたものとすることができる。この場合、電池素子 4 が收容された複数の内袋同士の少なくとも一部は、熱融着によって固定することができる。具体的には、内袋を構成する内袋フィルム 1 の基材 11 同士を熱融着させることで、少なくとも 2 つの内袋を固定することができる。包装体同士を熱融着させる位置は特に制限されないが、内袋の周縁部 30a が好ましい。また、包装体中に含まれる内袋同士を全て熱融着させることは必須ではないが、内袋を十分に固定する観点からは、隣接する内袋同士を全て熱融着させることが好ましい。

[0062] 例えば図 3 に示されるように、本開示の半固体電池 10 において、電池素子 4 は、内袋フィルム 1 により覆われて各セル 30 を構成している。さらに

、複数のセル 30 が外装材 3 により覆われている。例えば図 3 では、電池素子 4 が收容された内袋（セル 30）の周縁付近に外装材 3 のフランジ部（外装材 3 の周縁部 3 a）が形成されるようにして、内袋を外装材 3 で被覆し、外装材 3 のフランジ部をヒートシールして密封させることで、内袋（セル 30）を收容した包装体が形成されている。このように、本開示においては、電池素子 4 を收容した内袋をセル 30 とすることができる。なお、本開示の内袋フィルム 1 の用途は、セル（単電池）の内袋に限定されるものではなく、半固体電池 10 の外装材 3 と電池素子 4 との間に配置されれば、内袋フィルム 1 の用途に特に制限はない。

[0063] 図 3 の模式図に示された半固体電池 10 では、外装材 3 によって形成された包装体中に、2 個のセル 30 が收容されており、各セル 30 において、電池素子 4 が、内袋フィルム 1 によって形成された内袋中に收容されている様子を示している。半固体電池 10 をモジュールとする場合、包装体中のセルの数は、2 個以上であればよく、例えば 2 ～ 20 個のセルが包装体中に收容される。

[0064] また、図 3 において、各内袋は、2 枚の内袋フィルム 1 によって構成されている。各セル 30 では、2 枚の内袋フィルム 1 の接着層 12 同士をフランジ部 30 a の位置で接着することで電池素子 4 が内袋中に密封されている。内袋は、内袋フィルム 1 枚から構成してもよいし、2 枚以上から構成してもよい。なお、内袋フィルム 1 枚から内袋を作る場合は、内袋フィルム 1 を 2 つ折りして電池素子 4 を挟んで密封する。

[0065] 図 3 において、セル 30 同士は、内袋の外側表面を構成する内袋フィルム 1 の基材 11 が、内袋のフランジ部（内袋の周縁部 30 a）の位置で熱融着されることで、固定されている。

[0066] 内袋フィルム 1 は、前述の接着層 12 が内側（電池素子 4 と接する面）になるようにして用いられる。また、外装材 3 は、後述する熱融着性樹脂層 35 が内側（内袋フィルム 1 と接する面）になるようにして用いられる。

[0067] 図 3 に示されるように、金属端子 2 は、外装材 3 の外側に突出している。

金属端子 2 は、電池素子 4 が備える正極及び負極の各々に接続されている。図 3 には、電池素子 4 から金属端子 2 に接続されている電極 40 を模式的に示している。金属端子 2 と外装材 3 との間には、金属端子用接着性フィルム 21 を配置することができる。金属端子用接着性フィルム 21 を配置することにより、金属端子 2 と外装材 3 の熱融着性樹脂層 35 との密着性を高めることができる。

[0068] 図 3 に示されるように、半固体電池 10 において、電極 40 が存在する位置では、内袋フィルム 1 (の接着層 12) は電極 40 に密着させ、電極 40 が存在していない位置では、内袋フィルム 1 (の接着層 12) 同士を密着させることができる。内袋フィルム 1 を電極 40 に接着させるためには、接着層 12 は、金属に対する接着性を備えていることが好ましい。また、半固体電池 10 において、金属端子 2 が存在する位置では、外装材 3 (の熱融着性樹脂層 35) は金属端子用接着性フィルム 21 を介して金属端子 2 に密着させ、金属端子 2 が存在していない位置では、外装材 3 (の熱融着性樹脂層 35) 同士を密着させることができる。

[0069] 図示を省略するが、半固体電池 10 において、内袋フィルム 1 の端部 (内袋の周縁部 30a (フランジ部) の少なくとも一部) が、外装材 3 のフランジ部 (外装材 3 の周縁部 3a) に位置していてもよい。具体的には、すなわち、外装材 3 の熱融着性樹脂層 35 同士をヒートシールする位置の少なくとも一部に、及び／又は、外装材 3 の熱融着性樹脂層 35 を金属端子 2 に密着させる位置の少なくとも一部に、内袋フィルム 1 の端部が存在するように内袋を配置してもよい。このような配置とすることで、内袋フィルム 1 の基材 11 と外装材 3 の熱融着性樹脂層 35 とを熱融着させて、内袋をさらに強固に固定することも可能となる。また、内袋の上面部、下面部などを外装材 3 の熱可塑性樹脂 35 と熱融着させてもよい。このようにすることで、内袋と外装材とを固定することができ、また、内袋にフランジ部を形成する必要がなくなり、半固体電池 10 の小型化 (省スペース化) の効果も発揮される。

[0070] 本開示の内袋フィルム 1 が適用される半固体電池は、特に制限されない。

半固体電池において、正極と負極とは、電気化学的に活性な半固体である。正極及び負極は、例えば、活性物質および電解物を有していてもよい。電解物としては、例えば、溶剤または溶剤混合液に塩を加えたものが用いられてもよい。正極及び負極は、添加剤を含んでいてもよい。正極及び負極は、例えば、「Semi-Solid Electrodes Having High Rate Capability」と題された米国仮特許出願第61/787,382及び「Asymmetric Battery Having a Semi-Solid Cathode and High Energy Density Anode」と題された米国仮特許出願第61/787,372において記載されている活性物質、組成物、および半固形懸濁液を含んでいてもよい。

[0071] 正極及び負極の厚さは、それぞれ、例えば、250～2000 μm 程度とすることができる。

[0072] 半固体電池においては、セパレータが、正極と負極との間に位置しており、電池素子の正極側と負極側とを分離する。セパレータは、電池素子内において短絡する可能性を低減している。セパレータは、絶縁体を有している。セパレータは、例えば、延性および弾性を有するポリマーを有していてもよい。セパレータは、例えば、ポリオレフィン、塩化ポリビニル、ナイロン、フルオロカーボンまたはポリスチレンを有していてもよい。

[0073] [外装材3]

本開示において、外装材3としては、例えば、金属缶を用いることができる。一方、前記の通り、薄型化や軽量化を実現し得る外装材3として、少なくとも、基材層31、バリア層33、及び熱融着性樹脂層35をこの順に有する積層体からなる積層構造を有する外装材も好適である。図2に、このような外装材3の断面構造の一例として、基材層31、必要に応じて設けられる接着剤層32、バリア層33、必要に応じて設けられる接着層34、及び熱融着性樹脂層35がこの順に積層されている態様について示す。外装材3においては、基材層31が外層側になり、熱融着性樹脂層35が最内層にな

る。半固体電池の組み立て時に、電池素子4の周縁に位置する熱融着性樹脂層35同士を接面させて熱融着することにより電池素子4が密封され、電池素子4が封止される。なお、図3には、エンボス成形などによって成形されたエンボスタイプの外装材3を用いた場合の半固体電池10を図示しているが、外装材3は成形されていないパウチタイプであってもよい。なお、パウチタイプには、三方シール、四方シール、ピロータイプなどが存在するが、何れのタイプであってもよい。

[0074] 外装材3を構成する積層体の厚みとしては、特に制限されないが、コスト削減、エネルギー密度向上等の観点からは、例えば約210 μm 以下、好ましくは約190 μm 以下、約180 μm 以下、約155 μm 以下、約120 μm 以下が挙げられる。また、半固体電池用外装材3を構成する積層体の厚みとしては、電池素子を保護するという半固体電池用外装材の機能を維持する観点からは、好ましくは約35 μm 以上、約45 μm 以上、約60 μm 以上が挙げられる。また、半固体電池用外装材3を構成する積層体の好ましい範囲については、例えば、35～210 μm 程度、35～190 μm 程度、35～180 μm 程度、35～155 μm 程度、35～120 μm 程度、45～210 μm 程度、45～190 μm 程度、45～180 μm 程度、45～155 μm 程度、45～120 μm 程度、60～210 μm 程度、60～190 μm 程度、60～180 μm 程度、60～155 μm 程度、60～120 μm 程度が挙げられ、特に半固体電池を軽量薄膜化する場合には60～155 μm 程度が好ましく、成形性を向上させる場合には155～190 μm 程度が好ましい。

[0075] (基材層31)

外装材3において、基材層31は、外装材の基材として機能する層であり、最外層側を形成する層である。

[0076] 基材層31を形成する素材については、絶縁性を備えるものであることを限度として特に制限されるものではない。基材層31を形成する素材としては、例えば、ポリエステル、ポリアミド、エポキシ、アクリル樹脂、フッ素

樹脂、ポリウレタン、珪素樹脂、フェノール、ポリエーテルイミド、ポリイミド、及びこれらの混合物や共重合物等が挙げられる。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などのポリエステルは、耐電解液性に優れ、電解液の付着に対して白化等が発生し難いという利点があり、基材層 31 の形成素材として好適に使用される。また、ポリアミドフィルムは延伸性に優れており、成形時の基材層 31 の樹脂割れによる白化の発生を防ぐことができ、基材層 31 の形成素材として好適に使用される。

[0077] 基材層 31 は、1 軸又は 2 軸延伸された樹脂フィルムで形成されていてもよく、また未延伸の樹脂フィルムで形成してもよい。中でも、1 軸又は 2 軸延伸された樹脂フィルム、とりわけ 2 軸延伸された樹脂フィルムは、配向結晶化することにより耐熱性が向上しているので、基材層 31 として好適に使用される。

[0078] これらの中でも、基材層 31 を形成する樹脂フィルムとして、好ましくはナイロン、ポリエステル、更に好ましくは 2 軸延伸ナイロン、2 軸延伸ポリエステルが挙げられる。

[0079] 基材層 31 は、耐ピンホール性及び半固体電池の包装体とした時の絶縁性を向上させるために、異なる素材の樹脂フィルムを積層化することも可能である。具体的には、ポリエステルフィルムとナイロンフィルムとを積層させた多層構造や、2 軸延伸ポリエステルと 2 軸延伸ナイロンとを積層させた多層構造等が挙げられる。基材層 31 を多層構造にする場合、各樹脂フィルムは接着剤を介して接着してもよく、また接着剤を介さず直接積層させてもよい。接着剤を介さず接着させる場合には、例えば、共押出し法、サンドラミネート法、サーマルラミネート法等の熱溶融状態で接着させる方法が挙げられる。

[0080] また、基材層 31 は、成形性を向上させるために低摩擦化させておいてもよい。基材層 31 を低摩擦化させる場合、その表面の摩擦係数については特に制限されないが、例えば 1.0 以下が挙げられる。基材層 31 を低摩擦化するには、例えば、マット処理、スリップ剤の薄膜層の形成、これらの組み

合わせ等が挙げられる。

[0081] 基材層 3 1 の厚さについては、例えば、10～50 μm 程度、好ましくは 15～30 μm 程度が挙げられる。

[0082] (接着剤層 3 2)

外装材 3 において、接着剤層 3 2 は、基材層 3 1 に密着性を付与させるために、必要に応じて、基材層 3 1 上に配置される層である。即ち、接着剤層 3 2 は、基材層 3 1 とバリア層 3 3 の間に設けられる。

[0083] 接着剤層 3 2 は、基材層 3 1 とバリア層 3 3 とを接着可能である接着剤によって形成される。接着剤層 3 2 の形成に使用される接着剤は、2 液硬化型接着剤であってもよく、また 1 液硬化型接着剤であってもよい。また、接着剤層 3 2 の形成に使用される接着剤の接着機構についても、特に制限されず、化学反応型、溶剤揮発型、熱溶融型、熱圧型等のいずれであってもよい。

[0084] 接着剤層 3 2 の形成に使用できる接着剤の樹脂成分としては、展延性、高湿度条件下における耐久性や黄変抑制作用、ヒートシール時の熱劣化抑制作用等が優れ、基材層 3 1 とバリア層 3 3 との間のラミネート強度の低下を抑えてデラミネーションの発生を効果的に抑制するという観点から、好ましくはポリウレタン系 2 液硬化型接着剤；ポリアミド、ポリエステル、又はこれらと変性ポリオレフィンとのブレンド樹脂が挙げられる。

[0085] また、接着剤層 3 2 は異なる接着剤成分で多層化してもよい。接着剤層 3 2 を異なる接着剤成分で多層化する場合、基材層 3 1 とバリア層 3 3 とのラミネート強度を向上させるという観点から、基材層 3 1 側に配される接着剤成分として基材層 3 1 との接着性に優れる樹脂を選択し、バリア層 3 3 側に配される接着剤成分としてバリア層 3 3 との接着性に優れる接着剤成分を選択することが好ましい。接着剤層 3 2 は異なる接着剤成分で多層化する場合、具体的には、バリア層 3 3 側に配置される接着剤成分としては、好ましくは、酸変性ポリオレフィン、金属変性ポリオレフィン、ポリエステルと酸変性ポリオレフィンとの混合樹脂、共重合ポリエステルを含む樹脂等が挙げられる。

[0086] 接着剤層 3 2 の厚さについては、例えば、 $2 \sim 50 \mu\text{m}$ 程度、好ましくは $3 \sim 25 \mu\text{m}$ 程度が挙げられる。

[0087] (バリア層 3 3)

外装材 3 において、バリア層 3 3 は、外装材の強度向上の他、半固体電池内部に水蒸気、酸素、光などが侵入することを防止する機能を有する層である。バリア層 3 3 は、金属層、すなわち、金属で形成されている層であることが好ましい。バリア層 3 3 を構成する金属としては、具体的には、アルミニウム、ステンレス、チタンなどが挙げられ、好ましくはアルミニウムが挙げられる。バリア層 3 3 は、例えば、金属箔や金属蒸着膜、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により形成することができ、金属箔により形成することが好ましく、アルミニウム箔により形成することがさらに好ましい。外装材の製造時に、バリア層 3 3 にしわやピンホールが発生することを防止する観点からは、バリア層は、例えば、焼きなまし処理済みのアルミニウム (JIS H4160:1994 A8021H-O、JIS H4160:1994 A8079H-O、JIS H4000:2014 A8021P-O、JIS H4000:2014 A8079P-O) など軟質アルミニウム箔により形成することがより好ましい。

[0088] バリア層 3 3 の厚さについては、外装材を薄型化しつつ、成形によってもピンホールの発生し難いものとする観点から、好ましくは $10 \sim 200 \mu\text{m}$ 程度、より好ましくは $20 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度、 $20 \sim 45 \mu\text{m}$ 程度、 $45 \sim 65 \mu\text{m}$ 程度、 $65 \sim 85 \mu\text{m}$ 程度が挙げられる。

[0089] また、バリア層 3 3 は、接着の安定化、溶解や腐食の防止などのために、少なくとも一方の面、好ましくは両面が化成処理されていることが好ましい。ここで、化成処理とは、バリア層の表面に耐食性皮膜を形成する処理をいう。

[0090] (接着層 3 4)

外装材 3 において、接着層 3 4 は、熱融着性樹脂層 3 5 を強固に接着させ

るために、バリア層 33 と熱融着性樹脂層 35 の間に、必要に応じて設けられる層である。

[0091] 接着層 34 は、バリア層 33 と熱融着性樹脂層 35 を接着可能である接着剤によって形成される。接着層の形成に使用される接着剤の組成については、特に制限されないが、例えば、酸変性ポリオレフィンを含む樹脂組成物が挙げられる。酸変性ポリオレフィンとは、ポリオレフィンを酸成分でブロック重合又はグラフト重合することにより変性したポリマーである。酸変性されるポリオレフィンとしては、前記のポリオレフィンや、前記のポリオレフィンにアクリル酸若しくはメタクリル酸等の極性分子を共重合させた共重合体、又は、架橋ポリオレフィン等の重合体等も使用できる。また、酸変性に使用される酸成分としては、例えば、マレイン酸、アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸等のカルボン酸またはその無水物が挙げられる。酸変性ポリオレフィンは、酸変性環状ポリオレフィンであってもよい。酸変性環状ポリオレフィンとは、環状ポリオレフィンを構成するモノマーの一部を、酸成分に代えて共重合することにより、または環状ポリオレフィンに対して酸成分をブロック重合又はグラフト重合することにより得られるポリマーである。酸変性される環状ポリオレフィンについては、前記と同様である。また、酸変性に使用される酸成分としては、前記のポリオレフィンの変性に使用される酸成分と同様である。

[0092] 好ましい酸変性ポリオレフィンとしては、カルボン酸またはその無水物で変性されたポリオレフィン、カルボン酸またはその無水物で変性されたポリプロピレン、無水マレイン酸変性ポリオレフィン、無水マレイン酸変性ポリプロピレンが挙げられる。

[0093] 接着層 34 の厚さについては、例えば、1～40 μm 程度、好ましくは 2～30 μm 程度が挙げられる。

[0094] (熱融着性樹脂層 35)

外装材 3 において、熱融着性樹脂層 35 は、最内層に該当し、半固体電池の組み立て時に熱融着性樹脂層同士が熱融着して電池素子を密封する層であ

る。

[0095] 熱融着性樹脂層 3 5 に使用される樹脂成分については、熱融着可能であることを限度として特に制限されないが、例えば、ポリオレフィン、環状ポリオレフィンが挙げられる。熱融着性樹脂層 3 5 をポリオレフィンにより形成することにより、内袋フィルム 1 と外装材 3 とを熱融着させる場合には、接着性が良好となる。

[0096] 前記ポリオレフィンとしては、具体的には、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、線状低密度ポリエチレン等のポリエチレン；ホモポリプロピレン、ポリプロピレンのブロックコポリマー（例えば、プロピレンとエチレンのブロックコポリマー）、ポリプロピレンのランダムコポリマー（例えば、プロピレンとエチレンのランダムコポリマー）等の結晶性又は非晶性のポリプロピレン；エチレンーブテンープロピレンのターポリマー等が挙げられる。これらのポリオレフィンの中でも、好ましくはポリエチレン及びポリプロピレンが挙げられる。

[0097] 前記環状ポリオレフィンは、オレフィンと環状モノマーとの共重合体であり、前記環状ポリオレフィンの構成モノマーであるオレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、4-メチル-1-ペンテン、ブタジエン、イソプレン、等が挙げられる。また、前記環状ポリオレフィンの構成モノマーである環状モノマーとしては、例えば、ノルボルネン等の環状アルケン；具体的には、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、ノルボルナジエン等の環状ジエン等が挙げられる。これらのポリオレフィンの中でも、好ましくは環状アルケン、さらに好ましくはノルボルネンが挙げられる。構成モノマーとしては、スチレンも挙げられる。

[0098] これらの樹脂成分の中でも、好ましくは結晶性又は非晶性のポリオレフィン、環状ポリオレフィン、及びこれらのブレンドポリマー；さらに好ましくはポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンとノルボルネンの共重合体、及びこれらの中の2種以上のブレンドポリマーが挙げられる。

[0099] 熱融着性樹脂層 3 5 は、1種の樹脂成分単独で形成してもよく、また2種

以上の樹脂成分を組み合わせたブレンドポリマーにより形成してもよい。さらに、熱融着性樹脂層 35 は、1 層のみで形成されていてもよいが、同一又は異なる樹脂成分によって 2 層以上形成されていてもよい。内袋フィルム 1 の接着層 12 と熱融着性樹脂層 35 の樹脂が共通していると、これらの層間の密着性が向上することから、特に好ましい。

- [0100] また、熱融着性樹脂層 35 の厚さとしては、特に制限されないが、2～2000 μm 程度、好ましくは 5～1000 μm 程度、さらに好ましくは 10～500 μm 程度が挙げられる。また、熱融着性樹脂層 35 の厚さとしては、例えば約 100 μm 以下、好ましくは約 85 μm 以下、より好ましくは 15～85 μm 程度が挙げられる。なお、例えば、前述の接着層 34 の厚みが 10 μm 以上である場合には、熱融着性樹脂層 35 の厚みとしては、好ましくは約 85 μm 以下、より好ましくは 15～45 μm 程度が挙げられ、例えば前述の接着層 34 の厚みが 10 μm 未満である場合や接着層 34 が設けられていない場合には、熱融着性樹脂層 35 の厚みとしては、好ましくは約 20 μm 以上、より好ましくは 35～85 μm 程度が挙げられる。

実施例

- [0101] 以下に実施例及び比較例を示して本開示を詳細に説明する。但し本開示は実施例に限定されるものではない。

- [0102] <半固体電池用内袋フィルムの製造>

(実施例 1, 2)

表 1 に示される積層構成となるようにして、基材（厚み 16 μm ）としての延伸ポリプロピレンフィルム（OPP）の一方面に、接着層（厚み 4 μm ）としてのポリプロピレン（PP）又はエチレンーメタクリル酸共重合体（EMAA）を押出し成形し、2 層構成の半固体電池用内袋フィルム（合計厚み 20 μm ）を製造した。表 1 に示す基材の CO_2 透過性は、温度 25℃、24 時間における、相対湿度 65%RH の CO_2 透過度であり、「機能性食品包装材料用、石川孝佑（株）シーエムシー出版 発行日：2005 年 4 月 第 73 頁」に記載の値である。

[0103] (比較例1)

表1に示される積層構成となるようにして、基材(厚み $12\mu\text{m}$)としてのポリエチレンテレフタレートフィルムの上に、接着層(厚み $8\mu\text{m}$)としてのエチレン-メタクリル酸共重合体(EMA)を押出し成形し、2層構成の半固体電池用内袋フィルム(合計厚み $20\mu\text{m}$)を製造した。表1に示す基材の CO_2 透過性は、温度 25°C 、24時間における、相対湿度 $65\% \text{RH}$ の CO_2 透過度であり、「機能性食品包装材用、石川孝佑(株)シーエムシー出版 発行日:2005年4月 第73頁」に記載の値である。

[0104] <半固体電池用内袋フィルムの熱融着性評価>

半固体電池用内袋フィルムについて、以下の方法により基材同士の熱融着性を評価した。結果を表1に示す。半固体電池用内袋フィルムの基材同士を熱融着させ、 25°C 環境の剥離強度を次のようにして測定した。半固体電池用内袋フィルムからMDの方向の長さ 80mm 、TDの方向 15mm 幅の短冊状にサンプルを切り出した。サンプルの基材面を内側にしてMDの方向に折り曲げ、ヒートシーラー(ヒートシールバーの幅は 7mm)により加熱・加圧して測定用サンプル(MDの方向の長さが 40mm)を作製した。次に、測定用サンプルを引張試験機に取り付け、引張速度 $50\text{mm}/\text{min}$ 、標線間距離 50mm の条件で基材-基材間の剥離強度を測定し、剥離時の最大強度($\text{N}/15\text{mm}$)を採用した。3回測定した平均値とした。ヒートシール条件は、温度 170°C 、面圧を 0.4MPa 、プレス時間を 0.3 秒に固定して測定を行った。シール性評価基準は以下の通りである。

A+: 基材同士の剥離強度が $1.0\text{N}/15\text{mm}$ を超えた。

A: 基材同士の剥離強度が $0.1\text{N}/15\text{mm}$ 以上、 $1.0\text{N}/15\text{mm}$ 以下であった。

C: 基材同士の剥離強度が $0.1\text{N}/15\text{mm}$ 未満、または基材同士が熱融着されなかった。

[0105] <成形性評価>

半固体電池用内袋フィルムについて、以下の方法により成形性を評価した

。結果を表1に示す。半固体電池用内袋フィルムを長さ（MD方向）90mm×幅（TD方向）150mmの長方形に裁断して試験サンプルとした。このサンプルを25℃の環境下にて、31.6mm（MD方向）×54.5mm（TD方向）の口径を有する矩形状の成形金型（雌型、表面は、JIS B 0659-1:2002附属書1（参考） 比較用表面粗さ標準片の表2に規定される、最大高さ粗さ（Rzの呼び値）が3.2μmである。コーナーR2.0mm、稜線R1.0mm）と、これに対応した成形金型（雄型、稜線部の表面は、JIS B 0659-1:2002附属書1（参考） 比較用表面粗さ標準片の表2に規定される、最大高さ粗さ（Rzの呼び値）が1.6μmであり、稜線部以外の表面は、JIS B 0659-1:2002附属書1（参考） 比較用表面粗さ標準片の表2に規定される、最大高さ粗さ（Rzの呼び値）が3.2μmである。コーナーR2.0mm、稜線R1.0mm）を用いて、押さえ圧（面圧）0.25MPaで0.5mmの成形深さから0.5mm単位で成形深さを変えて、それぞれ10個のサンプルについて冷間成形（引き込み1段成形）を行った。このとき、雄型側に熱融着性樹脂層側が位置するように、雌型上に上記試験サンプルを載置して成形をおこなった。また、雄型及び雌型のクリアランスは、0.3mmとした。冷間成形後のサンプルについて、暗室の中にてペンライトで光を当てて、光の透過によって、半固体電池用内袋フィルムにピンホールやクラックが生じているか否かを確認した。半固体電池用内袋フィルムにピンホール、クラックが10個のサンプル全てにおいて発生しない最も深い成形深さをAmm、半固体電池用内袋フィルムにピンホール等が発生した最も浅い成形深さにおいてピンホール等が発生したサンプルの数をB個とし、以下の式により算出される値を小数点以下2桁目で四捨五入し、半固体電池用内袋フィルムの限界成形深さとした。

$$\text{限界成形深さ} = A \text{ mm} + (0.5 \text{ mm} / 10 \text{ 個}) \times (10 \text{ 個} - B \text{ 個})$$

[0106] <耐熱性評価>

半固体電池用内袋フィルムについて、以下の方法により耐熱性を評価した

。結果を表1に示す。80℃環境の剥離強度を次のようにして測定した。半固体電池用内袋フィルムからTDの方向15mm幅の短冊状にサンプルを切り出し、接着層面を内側にして折り曲げ、ヒートシーラー（ヒートシールバーの幅は7mm）により接着し測定用サンプルを作製した。次に、測定用サンプルを引張試験機に取り付け、引張速度50mm/min、標線間距離50mmの条件で接着層－接着層間の接着強度（剥離強度）を測定し、剥離時の最大強度（N/15mm）を採用した。3回測定した平均値とした。ヒートシール条件は、温度150℃、面圧を0.4MPa、プレス時間を0.3秒に固定し、測定した。耐熱性評価基準は以下の通りである。

A：剥離強度が1.0（N/15mm）以上

B：剥離強度が1.0（N/15mm）未満

[0107] [表1]

半固体電池用内袋フィルム		比較例 1	実施例 1	実施例 2
積層構成	基材	PET	OPP	OPP
	接着層	EMAA	EMAA	PP
評価	基材同士の熱融着性	C	A	A
	成形性[mm]	2.1	3.2	3.1
	基材のCO ₂ 透過性[cc/m ²]	500~600	8,000~12,000	8,000~12,000
	耐熱性	B	B	A

[0108] 以上の通り、本開示は、以下に示す態様の発明を提供する。

項1. 半固体電池の外装材と電池素子との間に配置される、半固体電池用内袋フィルムであって、

前記半固体電池用内袋フィルムは、少なくとも、基材と、接着層とを備える積層体から構成されており、

前記基材は、ポリオレフィンを含む、半固体電池用内袋フィルム。

項2. 前記基材は、延伸ポリプロピレンフィルムにより構成されている、項1に記載の半固体電池用内袋フィルム。

項3. 前記接着層は、金属に対する接着性を備える、項1又は2に記載の半固体電池用内袋フィルム。

項 4. 前記基材の厚みが、 $5\ \mu\text{m}$ 以上 $30\ \mu\text{m}$ 以下である、項 1～3 のいずれか 1 項に記載の半固体電池用内袋フィルム。

項 5. 前記接着層の厚みが、 $2\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下である、項 1～4 のいずれか 1 項に記載の半固体電池用内袋フィルム。

項 6. 前記半固体電池用内袋フィルムは、金属により形成された金属層を有しない、項 1～5 のいずれか 1 項に記載の半固体電池用内袋フィルム。

項 7. 前記基材は、温度 23°C 、相対湿度 $0\%\text{RH}$ 、24 時間における CO_2 透過度が、 $6000\ \text{cc}/\text{m}^2$ 以上である、項 1～6 のいずれか 1 項に記載の半固体電池用内袋フィルム。

項 8. 前記外装材は、少なくとも、基材層、バリア層、及び熱融着性樹脂層がこの順に積層された積層体から構成されている、項 1～7 のいずれか 1 項に記載の半固体電池用内袋フィルム。

項 9. 前記内袋フィルムには、ガスを透過させるための孔が設けられない、項 1～8 のいずれか 1 項に記載の半固体電池用内袋フィルム。

項 10. 少なくとも、半固体の正極、半固体の負極、及び電解質を備えた電池素子が、半固体電池用内袋フィルムにより形成された内袋中に收容され、さらに、前記内袋が外装材により形成された包装体中に收容されている、半固体電池であって、

前記半固体電池用内袋フィルムは、少なくとも、基材と、接着層とを備える積層体から構成されており、

前記基材は、ポリオレフィンを含む、半固体電池。

項 11. 前記電池素子が收容された前記内袋が、前記包装体中に複数收容されている、項 10 に記載の半固体電池。

項 12. 前記電池素子が收容された複数の前記内袋同士の少なくとも一部が、熱融着によって固定されている、項 11 に記載の半固体電池。

符号の説明

[0109] 1 半固体電池用内袋フィルム

2 金属端子

- 3 外装材
 - 3 a 外装材の周縁部
- 4 電池素子
 - 1 0 半固体電池
 - 1 1 基材
 - 1 2 接着層
 - 2 1 金属端子用接着性フィルム
- 3 0 セル
 - 3 0 a 内袋の周縁部
 - 3 1 基材層
 - 3 2 接着剤層
 - 3 3 バリア層
 - 3 4 接着層
 - 3 5 熱融着性樹脂層
- 4 0 電極

請求の範囲

- [請求項1] 半固体電池の外装材と電池素子との間に配置される、半固体電池用内袋フィルムであって、
- 前記半固体電池用内袋フィルムは、少なくとも、基材と、接着層とを備える積層体から構成されており、
- 前記基材は、ポリオレフィンを含む、半固体電池用内袋フィルム。
- [請求項2] 前記基材は、延伸ポリプロピレンフィルムにより構成されている、請求項1に記載の半固体電池用内袋フィルム。
- [請求項3] 前記接着層は、金属に対する接着性を備える、請求項1又は2に記載の半固体電池用内袋フィルム。
- [請求項4] 前記基材の厚みが、 $5\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下である、請求項1又は2に記載の半固体電池用内袋フィルム。
- [請求項5] 前記接着層の厚みが、 $2\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下である、請求項1又は2に記載の半固体電池用内袋フィルム。
- [請求項6] 前記半固体電池用内袋フィルムは、金属により形成された金属層を有しない、請求項1又は2に記載の半固体電池用内袋フィルム。
- [請求項7] 前記基材は、温度 23°C 、相対湿度 $0\%\text{RH}$ 、24時間における CO_2 透過度が、 $6000\text{cc}/\text{m}^2$ 以上である、請求項1又は2に記載の半固体電池用内袋フィルム。
- [請求項8] 前記外装材は、少なくとも、基材層、バリア層、及び熱融着性樹脂層がこの順に積層された積層体から構成されている、請求項1又は2に記載の半固体電池用内袋フィルム。
- [請求項9] 前記内袋フィルムには、ガスを透過させるための孔が設けられない、請求項1又は2に記載の半固体電池用内袋フィルム。
- [請求項10] 少なくとも、半固体の正極、半固体の負極、及び電解質を備えた電池素子が、半固体電池用内袋フィルムにより形成された内袋中に收容され、さらに、前記内袋が外装材により形成された包装体中に收容されている、半固体電池であって、

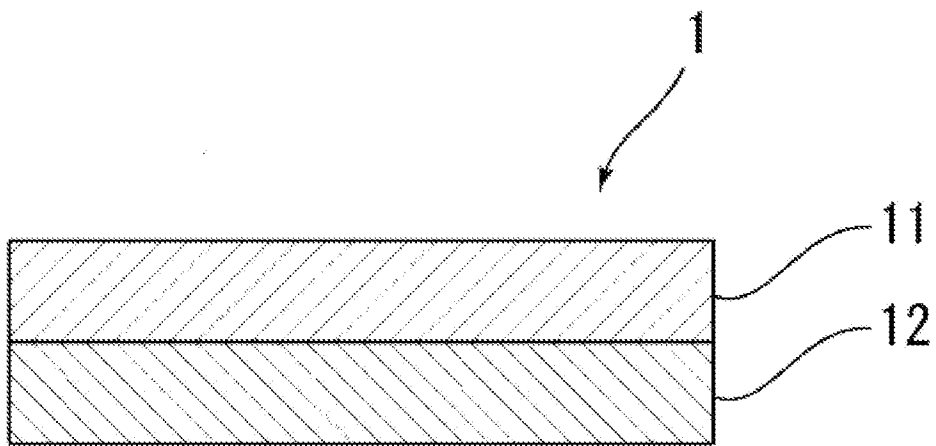
前記半固体電池用内袋フィルムは、少なくとも、基材と、接着層とを備える積層体から構成されており、

前記基材は、ポリオレフィンを含む、半固体電池。

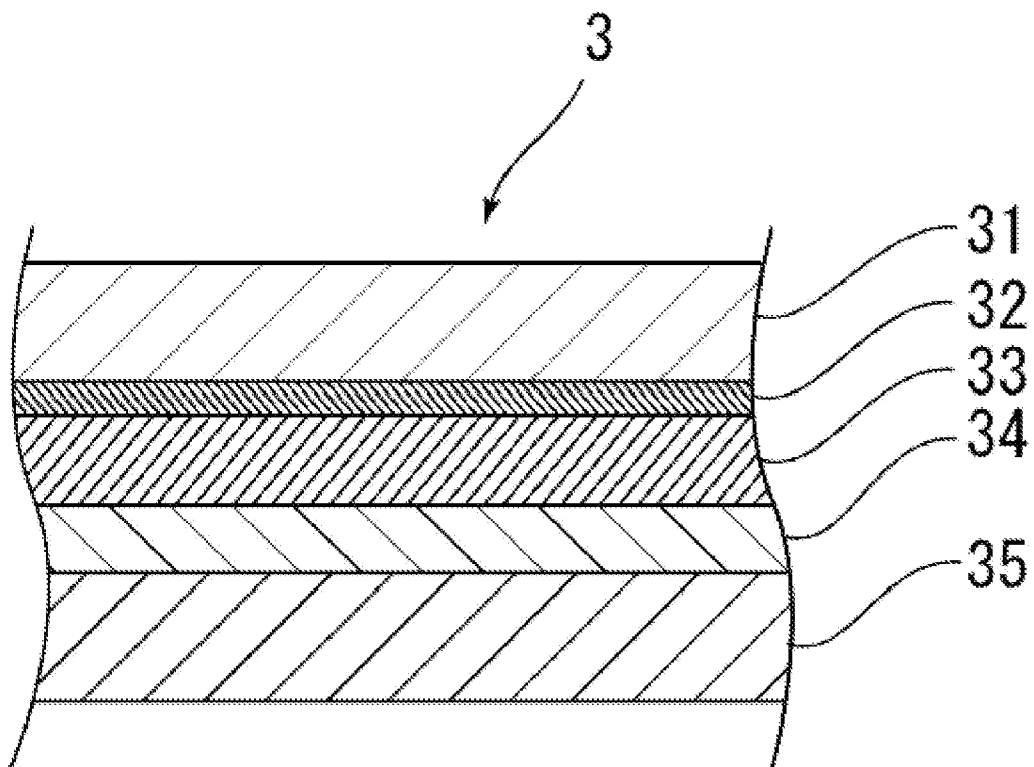
[請求項11] 前記電池素子が収容された前記内袋が、前記包装体中に複数収容されている、請求項10に記載の半固体電池。

[請求項12] 前記電池素子が収容された複数の前記内袋同士の少なくとも一部が、熱融着によって固定されている、請求項11に記載の半固体電池。

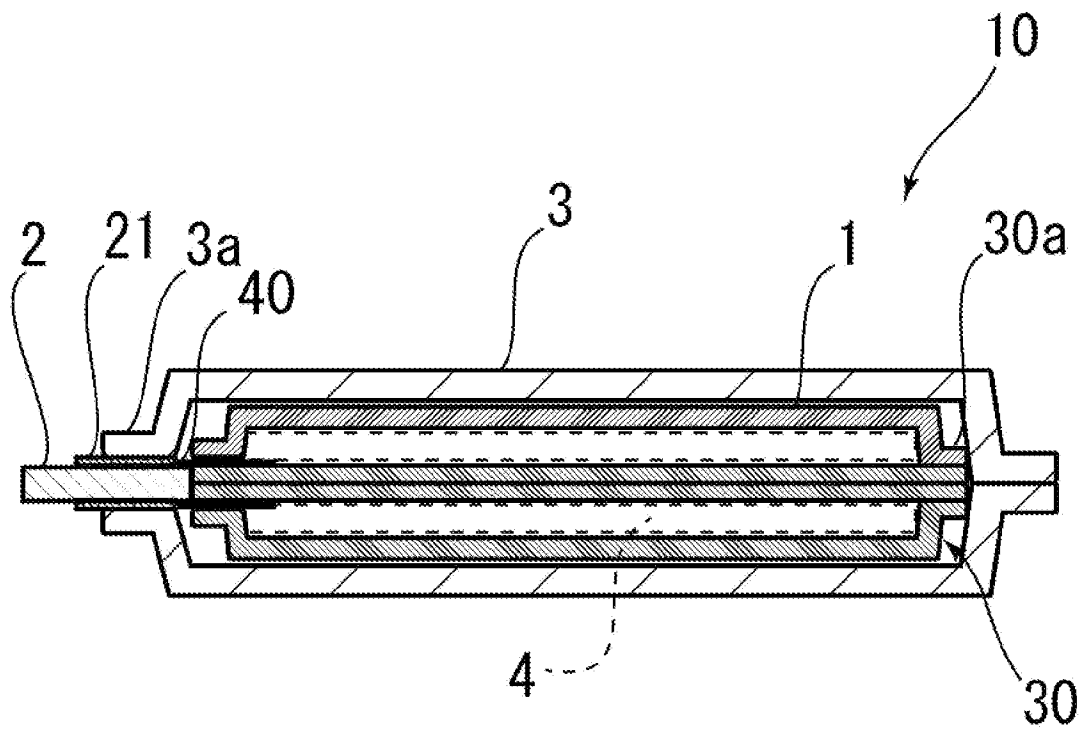
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/013991

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 50/105 (2021.01)i; H01M 50/121 (2021.01)i; H01M 50/124 (2021.01)i; H01M 50/129 (2021.01)i; H01M 50/131 (2021.01)i; H01M 50/133 (2021.01)i; H01M 50/231 (2021.01)i; H01M 50/289 (2021.01)i FI: H01M50/105; H01M50/121; H01M50/124; H01M50/133; H01M50/131; H01M50/129; H01M50/231; H01M50/289 101 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M50/105; H01M50/121; H01M50/124; H01M50/129; H01M50/131; H01M50/133; H01M50/231; H01M50/289 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2018/066671 A1 (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) 12 April 2018 (2018-04-12) paragraphs [0014]-[0179], fig. 16	1-12
A	WO 2022/014718 A1 (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) 20 January 2022 (2022-01-20)	1-12
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “D” document cited by the applicant in the international application “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 25 June 2024		Date of mailing of the international search report 02 July 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/013991

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2018/066671	A1	12 April 2018	CN	108431987	A	
WO	2022/014718	A1	20 January 2022	US	2023/0246273	A1	
				EP	4184637	A1	
				KR	10-2023-0037490	A	
				CN	116195106	A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

H01M 50/105(2021.01)i; H01M 50/121(2021.01)i; H01M 50/124(2021.01)i; H01M 50/129(2021.01)i;
H01M 50/131(2021.01)i; H01M 50/133(2021.01)i; H01M 50/231(2021.01)i; H01M 50/289(2021.01)i
FI: H01M50/105; H01M50/121; H01M50/124; H01M50/133; H01M50/131; H01M50/129; H01M50/231; H01M50/289
101

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

H01M50/105; H01M50/121; H01M50/124; H01M50/129; H01M50/131; H01M50/133; H01M50/231; H01M50/289

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報1922-1996年
日本国公開実用新案公報1971-2024年
日本国実用新案登録公報1996-2024年
日本国登録実用新案公報1994-2024年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2018/066671 A1（大日本印刷株式会社）12.04.2018（2018-04-12） 段落0014-0179, 図16	1-12
A	WO 2022/014718 A1（大日本印刷株式会社）20.01.2022（2022-01-20）	1-12

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの

“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献

“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
25.06.2024

国際調査報告の発送日
02.07.2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

塩谷 領大 4X 4665

電話番号 03-3581-1101 内線 3877

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/013991

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2018/066671	A1	12.04.2018	CN	108431987	A	
WO	2022/014718	A1	20.01.2022	US	2023/0246273	A1	
				EP	4184637	A1	
				KR	10-2023-0037490	A	
				CN	116195106	A	