明　細　書

発明の名称 ：

蓄電デバイス用外装材、蓄電デバイス、及び蓄電デバイスの製造方法

技術分野

[0001]　本開示は、蓄電デバイス用外装材、蓄電デバイス、及び蓄電デバイスの製造方法に関する。

背景技術

[0002]　電極及び電解質を含む蓄電デバイス素子は、金属箔等のバリア層を含む外装材によって形成された外装体の内部に収容されることがある（例えば特許文献１）。外装体は、熱融着性樹脂層同士を融着させることにより形成されることがある。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特許第６８８２６１７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004]　全固体電池等の蓄電デバイスの場合、リチウムイオン電池と比較してより高温（例えば２００℃以上）での使用が想定されることがある。本開示は、より高温においても蓄電デバイスを適切に保持できる外装材に関する。

課題を解決するための手段

[0005]　本開示は以下を含む。

［１］

バリア層と、

前記バリア層の片面側又は両面側に設けられた熱圧着層と、

を備え、

前記熱圧着層が、２５０℃以下で融解しない樹脂層を含む、蓄電デバイス

用外装材。

［２］

バリア層と、

前記バリア層の片面側又は両面側に設けられた熱圧着層と、

を備え、

前記熱圧着層が、ポリアミドイミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルサルフォン樹脂、又はポリアリレート樹脂を含む樹脂層を含む、

蓄電デバイス用外装材

［３］

前記熱圧着層が、支持フィルムと、前記支持フィルムの両面側それぞれに設けられた２つの前記樹脂層と、を含む、［１］又は［２］に記載の蓄電デバイス用外装材。

［４］

１つの前記熱圧着層が前記バリア層の片面側に設けられており、

当該外装材が、前記バリア層の前記熱圧着層とは反対側に設けられた基材層を更に備える、［１］～［３］のいずれかに記載の蓄電デバイス用外装材。

［５］

２つの前記熱圧着層が前記バリア層の両面側それぞれに設けられている、［１］～［３］のいずれかに記載の蓄電デバイス用外装材。

［６］

当該外装材が基材層を更に備え、

２つの前記熱圧着層のうち一方と、前記基材層とが前記バリア層側からこの順で設けられている、［５］に記載の蓄電デバイス用外装材。

［７］

当該外装材が、前記バリア層とは別に設けられた追加のバリア層を更に備え、

２つの前記圧着層のうち一方と、前記追加のバリア層と、前記基材層とが

前記バリア層側からこの順に設けられている、［６］に記載の蓄電デバイス用外装材。

［８］

当該外装材が基材層を更に備え、

前記基材層と、２つの前記熱圧着層のうち一方とが前記バリア層側からこの順で設けられている、［５］に記載の蓄電デバイス用外装材。

［９］

固体電解質を含む蓄電デバイス素子を収容するために用いられる、［１］～［８］のいずれかに記載の蓄電デバイス用外装材。

［１０］

蓄電デバイス素子と、

前記蓄電デバイス素子を収容する外装体と、

を備え、

前記外装体が［１］～［８］のいずれかに記載の蓄電デバイス用外装材を含み、

前記蓄電デバイス用外装材の前記熱圧着層のうち少なくとも一部が互いに接着している、蓄電デバイス。

［１１］

前記蓄電デバイスが固体電解質を含む、［１０］に記載の蓄電デバイス。

［１２］

蓄電デバイス素子を収容するように外装体を形成することを含み、

［１］～［８］のいずれかに記載の蓄電デバイス用外装材の前記熱圧着層のうち少なくとも一部を互いに熱圧着によって接着させることにより、前記外装体が形成される、

蓄電デバイスを製造する方法。

［１３］

前記蓄電デバイス素子が固体電解質を含む、［１２］に記載の方法。

発明の効果

[0006] より高温（例えば２００℃以上）においても蓄電デバイスを適切に保持できる外装材が提供され得る。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]外装材の一例を示す断面図である。

[図2]支持フィルムを有する熱圧着層の例を示す断面図である。

[図3]外装材の一例を示す断面図である。

[図4]外装材の一例を示す断面図である。

[図5]外装材の一例を示す断面図である。

[図6]外装材の一例を示す断面図である。

[図7]蓄電デバイスの一例を示す平面図である。

[図8]図７のＶＩＩＩ－ＶＩＩＩ線端面図である。

発明を実施するための形態

[0008] 本発明は以下の例に限定されない。

[0009] 図１は、外装材の一例を示す断面図である。図１に示される外装材１０は、バリア層１を含む基材シート７と、基材シート７の片面側、又はバリア層１の片面側に設けられた熱圧着層２とを有するシート状の積層体である。基材シート７は、接着層３及び基材層５を更に含む積層体である。基材層５は、バリア層１の熱圧着層２とは反対側に設けられている。バリア層１と基材層５は、これらの間に介在する接着層３によって接着されている。

[0010] バリア層１は、水分、酸素及び光等の透過を抑制する層である。バリア層１は金属層であってもよい。バリア層１が、アルミニウム、ステンレス、銅、ニッケル及びチタンから選ばれる１種以上の金属を含む金属層であってもよい。バリア層１がこれらから選ばれる２種以上の金属から構成された合金を含む金属層であってもよい。バリア層１は金属箔であってもよく、特にアルミニウム箔であってもよい。バリア層１の厚さは、例えば５μｍ以上２００μｍ以下であってもよい。

[0011] 熱圧着層２は、熱圧着が可能な樹脂層を含む。熱圧着層２の樹脂層は、通常、絶縁性である。外装材１０は、熱圧着層２同士の熱圧着、熱圧着層２と

他の部材との熱圧着、又はこれらの組み合わせにより、蓄電デバイス素子を収容する外装体を形成することができる。一般に、外装体又は包装体を形成するために、比較的低温で融解する樹脂層同士を熱融着させることが多い。これに対して、本開示に係る外装材１０は、比較的高温での熱圧着により接着し得る樹脂層を含む熱圧着層２を有する。

[0012] 熱圧着層を熱圧着によって他の部材と接着する場合、ガラス転移温度以上でゴム状態となるように加熱された熱圧着層の樹脂層が他の部材に押し付けられる。通常、熱圧着の際に樹脂層は完全に押しつぶされずに「層」としての形態を維持するため、使用条件により樹脂層の再剥離及び再熱圧着が可能である。熱圧着層が緩衝材として働くことにより、蓄電デバイスへの応力を緩和でき、かつ外装材の破れ等の破損を予防する効果も得られる。一方、樹脂層を熱融着によって他の部材と接着する場合、融点以上に加熱され液状となった樹脂層が他の部材に押し付けられる。そのため、熱融着後、樹脂層の「層」としての元の形態が維持されないことが多い。この点で熱融着のための樹脂層は熱圧着層と区別される。

[0013] 本開示の一側面に係る熱圧着層２の樹脂層は、例えば、ポリアミドイミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルサルフォン樹脂及びポリアリレート樹脂から選ばれる１種以上の樹脂を含んでもよい。熱圧着層２の樹脂層が、ポリアミドイミド樹脂（特に熱可塑性ポリアミドイミド樹脂）を含んでもよい。ポリアミドイミド樹脂がポリエーテルアミドイミドであってもよい。

[0014] ポリアミドイミド樹脂の例は、２つのアミノ基を有するジアミン化合物又は２つのイソシアネート基を有するジイソシアネート化合物と、酸性官能基を有する化合物との重縮合反応によって生成する樹脂であってもよい。

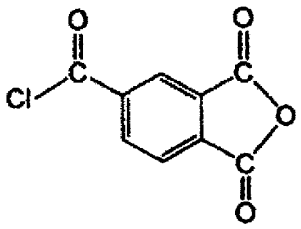
[0015] 耐熱性及び耐薬品性向上の観点から、ジアミン化合物及びジイソシアネート化合物が、芳香環を有する化合物であってもよい。芳香族環を有するジアミン化合物の例は、１，３－ビス（３－アミノフェノキシ）ベンゼン及び２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］プロパンを含む。熱

圧着層の柔軟性向上、及び熱圧着性の調整の観点から、ジアミン化合物が、芳香環を有する化合物と、１，３－ビス（３－アミノプロピル）１，１，３，３－テトラメチルジシロキサンとを含んでもよい。

[0016] 酸性官能基を有する化合物は、トリカルボン酸無水物、トリカルボン酸の酸ハロゲン化物、及びトリカルボン酸から選ばれる１種以上であってもよい。これらの化合物と、ピロメリット酸無水物及びビフェニルテトラカルボン酸二無水物などのテトラカルボン酸二無水物、テレフタル酸及びイソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸、並びにアジピン酸及びセバシン酸などの脂肪族ジカルボン酸とを併用してもよい。

[0017] 酸性官能基を有する化合物は、トリメリット酸無水物の酸ハロゲン化物であってもよく、その例は下式（Ｉ）で表される無水トリメリット酸クロライドを含む。

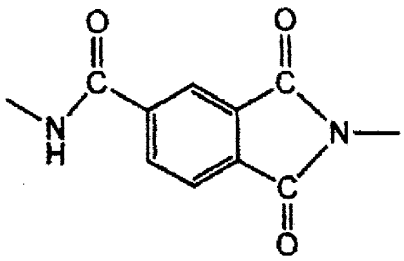
[化1]



（Ｉ）

[0018] ポリアミドイミド樹脂は、下式（Ｉａ）で表される構造単位を含んでもよい。

[化2]



（Ｉａ）

[0019] 酸性官能基を有する化合物の総量１．００モルに対して、ジアミン化合物又はジイソシアネート化合物の総量が０．９０～１．１０モル、０．９５～１．０５モル、又は０．９７～１．０３モルであってもよい。この範囲の量比で生成するポリアミドイミド樹脂は均一な高分子構造を形成し易く、その結果、熱圧着層が熱圧着性、耐熱性及び耐薬品性等の点でより高い均一性を有することができる。

[0020] 熱圧着層２におけるこれらの樹脂の含有量が、熱圧着層２又はその樹脂層の質量を基準として５０質量％以上１００質量％以下、６０質量％以上１００質量％以下、７０質量％以上１００質量％以下、８０質量％以上１００質量％以下、９０質量％以上１００質量％以下、又は９５質量％以上１００質量％以下であってもよい。

[0021] 熱圧着層２の樹脂層が、必要に応じて、着色剤、カップリング剤、及び樹脂改質剤等の追加の成分を含んでもよい。追加の成分の含有量は、樹脂層の適切な物性の観点から、ポリアミドイミド樹脂等の樹脂の量１００質量部に対して、５０質量部以下であってもよい。

[0022] カップリング剤は、耐熱性向上、及び、支持フィルム又はバリア層との密着性向上に寄与し得る。カップリング剤は、例えば、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミニウムカップリング剤、又はこれらの組み合わせであることができ、シランカップリング剤であってもよい。シランカップリング剤の例は、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリス（β－メトキシエトキシ）シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ－メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、β－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、Ｎ－β（アミノエチル）γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－β（アミノエチル）γ－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、Ｎ－フェニ

ルーγーアミノプロピルトリメトキシシラン、γーメルカプトプロピルトリメトキシシラン、γーメルカプトプロピルトリエトキシシラン、３ーアミノプロピルメチルジエトキシシラン、３ーウレイドプロピルトリエトキシシラン、３ーウレイドプロピルトリメトキシシラン、３ーアミノプロピルトリメトキシシラン、３ーアミノプロピルートリス［２－（２－メトキシエトキシ）エトキシ］シラン、Ｎーメチルー３ーアミノプロピルトリメトキシシラン、トリアミノプロピルートリメトキシシラン、３－４，５ージヒドロイミダゾールー１ーイループロピルトリメトキシシラン、３ーメタクリロキシプロピルートリメトキシシラン、３ーメルカプトプロピルーメチルジメトキシシラン、３ークロロプロピルーメチルジメトキシシラン、３ークロロプロピルージメトキシシラン、３ーシアノプロピルートリエトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、Ｎ，Ｏービス（トリメチルシリル）アセトアミド、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリクロロシラン、ｎープロピルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、アミルトリクロロシラン、オクチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、メチルトリ（メタクリロイルオキエトキシ）シラン、メチルトリ（グリシジルオキシ）シラン、Ｎ－β（Ｎービニルベンジルアミノエチル）－γーアミノプロピルトリメトキシシラン、オクタデシルジメチル〔３－（トリメトキシシリル）プロピル〕アンモニウムクロライド、γークロロプロピルメチルジクロロシラン、γークロロプロピルメチルジメトキシシラン、γークロロプロピルメチルジエトキシシラン、トリメチルシリルイソシアネート、ジメチルシリルイソシアネート、メチルシリルトリイソシアネート、ビニルシリルトリイソシアネート、フェニルシリルトリイソシアネート、テトライソシアネートシラン、及びエトキシシランイソシアネートを含む。シランカップリング剤は、これらから選ばれる１種又は２種以上であってもよい。

[0023] 本開示の一側面に係る熱圧着層２は、２５０℃以下で融解しない樹脂層を含んでもよい。「２５０℃以下で融解しない」とは、言い換えると、２５０

℃において液状化しないことを意味する。例えば、樹脂層の示差走査熱量測定において観測される融点が２５０℃を超えていれば、その樹脂層を２５０℃以下で融解しないとみなすことができる。既に例示されたポリアミドイミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルサルフォン樹脂及びポリアリレート樹脂から選ばれる樹脂を含む樹脂層は、２５０℃以下で融解しないことが多い。

[0024] 熱圧着層２が、１４０℃以上２８０℃以下のガラス転移温度を示す樹脂層を含んでもよい。熱圧着層２の樹脂層のガラス転移温度が、１５０℃以上、１６０℃以上、１７０℃以上、１８０℃以上、１９０℃以上、又は２００℃以上であってもよく、２７０℃以下、２６０℃以下、２６０℃未満、２５０℃以下、２４０℃以下、又は２３０℃以下であってもよい。

[0025] 熱圧着層２又はその樹脂層の厚さが、例えば、１μｍ以上２０００μｍ以下であってもよい。熱圧着層２又はその樹脂層の厚さが、５μｍ以上、又は１０μｍ以上であってもよく、１０００μｍ以下、又は５００μｍ以下であってもよい。

[0026] 熱圧着層２が、熱圧着が可能な単層の樹脂層であってもよく、支持フィルム及び樹脂層を有する積層体であってもよい。図２は、支持フィルムを有する熱圧着層の例を示す断面図である。図２に示される熱圧着層２は、支持フィルム２０と、支持フィルム２０の両面側それぞれに設けられた２つの樹脂層２Ａ，２Ｂとから構成される積層体である。支持フィルム２０は、２つの樹脂層２Ａ，２Ｂの間に設けられている。樹脂層２Ａ，２Ｂは、それぞれ、単層の樹脂層である熱圧着層２と同様の熱圧着が可能な樹脂層であることができる。例えば、図１の構成を有する外装材１０において、単層の樹脂層である熱圧着層２を、図２に示される支持フィルムを有する熱圧着層２に置き換えることができる。

[0027] 支持フィルム２０は、高温下（例えば２００℃）での支持フィルム２０と樹脂層２Ａ，２Ｂとの界面で剥離又は膨れが生じることを抑制するために、高い耐熱性を有し、かつ十分に高い密着性を有するフィルムであることがで

きる。支持フィルムのガラス転移温度が、熱圧着が可能な樹脂層（樹脂層２Ａ，２Ｂ）のガラス転移温度よりも高くてもよい。支持フィルム２０のガラス転移温度が検出されなくてもよい。支持フィルム２０のガラス転移温度が検出される場合、例えば、支持フィルム２０のガラス転移温度が、２００℃以上、２５０℃以上、２６０℃以上、又は３００℃以上であってもよく、４００℃以下、又は３５０℃以下であってもよい。支持フィルム２０は、例えば、芳香族ポリイミド、芳香族ポリアミド、芳香族ポリアミドイミド、芳香族ポリサルフォン、芳香族ポリエーテルサルフォン、ポリフェニレンスルフィド、芳香族ポリエーテルケトン、ポリアリレート、芳香族ポリエーテルエーテルケトン、ポリエチレンナフタレート及びポリエチレンテレフタレートよりなる群から選ばれる少なくとも１種のポリマーを含むフィルムであってもよい。耐熱性、及び高温での樹脂層との密着性等の観点から、支持フィルム２０が芳香族ポリイミドを含むポリイミドフィルムであってもよい。

[0028] 熱圧着層２の樹脂層、及び支持フィルムのガラス転移温度は、樹脂層又は支持フィルムから切り出された幅２ｍｍ×長さ２５ｍｍのサイズを有する短冊状の試験片について、チャック間距離１０ｍｍの引っ張りモード、温度範囲３０℃～４００℃、昇温速度１０℃／分、引っ張り荷重９８ｍＮの条件で熱機械分析装置により測定されるガラス転移温度であることができる。

[0029] 支持フィルム２０の密着性を十分高めるために、支持フィルム２０が表面処理されていてもよい。支持フィルム２０の表面処理方法の例としては、化学的処理（アルカリ処理、シランカップリング処理等）、物理的処理（サンドマット処理等）、プラズマ処理、及びコロナ処理が挙げられる。

[0030] 支持フィルム２０の厚さは、特に制限されないが、蓄電デバイス素子の形状への追従性等の観点から、１００μｍ以下、５０μｍ以下、又は２５μｍ以下であってもよい。支持フィルム２０の厚さが、５μｍ以上、又は１０μｍ以上であってもよい。支持フィルム２０の厚さが５μｍ以上１００μｍ以下であってもよい。

[0031] 熱圧着層２とバリア層１との間に接着層が設けられなくてもよく、その場

合、熱圧着層２とバリア層１（例えば金属箔）とが直接接していてもよい。例えばポリアミドイミド樹脂を含む樹脂層は、接着層が設けられなくても、バリア層等の他の層と十分に密着し易い。

[0032] 基材層５は、蓄電デバイス用外装材の基材層として通常用いられる樹脂フィルムであることができ、熱圧着層２を構成する樹脂とは異なる樹脂（特に熱可塑性樹脂）を含む樹脂フィルムである。基材層５が、単層又は多層の樹脂フィルムであってもよい。例えば、基材層５が、ポリアミドイミド、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、又はこれらの組み合わせを含む樹脂フィルムであってもよい。基材層５の厚さは、例えば５μｍ以上５０μｍ以下であってもよい。

[0033] 接着層３は、バリア層１と基材層５を接着できる任意の接着剤によって形成される。例えば、接着層３は、エネルギー線（ＵＶ、Ｘ線等）硬化型等の硬化型の接着剤によって形成される。接着層３を形成する接着層が、ウレタン系接着剤、オレフィン系接着剤、アクリル系接着剤、又はエポキシ系接着剤であってもよい。接着層３の厚さは、例えば２μｍ以上５０μｍ以下であってもよい。接着層３が設けられなくてもよい。

[0034] 図３は、外装材の別の例を示す断面図である。図３に示される外装材１０は、バリア層１と、バリア層１の両面側それぞれに設けられた２つの熱圧着層２，２’とを有する。バリア層１は、２つの熱圧着層２，２’の間に設けられている。この場合の熱圧着層２，２’は、それぞれ、図１の外装材１０を構成する熱圧着層２と同様の層であることができる。１つの外装材１０を構成する２つの熱圧着層２，２’は、互いに同じ又は異なる樹脂を含む樹脂層を含むことができる。２つの熱圧着層２，２’の厚さが同じでも異なってもよい。熱圧着層２，２’の一方又は両方が実質的に基材層として機能する場合、熱圧着層とは別に基材層が設けられなくてもよい。

[0035] 図４は、外装材の更に別の例を示す断面図である。図４に示される外装材１０は、接着層３及び基材層５を更に備える点で、図３の外装材１０と異な

る。図４の接着層３及び基材層５は、それぞれ、図１の外装材１０を構成する接着層３及び基材層５と同様の層であることができる。２つの熱圧着層２，２’のうち一方の熱圧着層２’と、基材層５とがバリア層１側からこの順で設けられている。熱圧着層２’と基材層５とが、これらの間に介在する接着層３によって接着されている。接着層３が設けられなくてもよい。

[0036] 図５も、外装材の更に別の例を示す断面図である。図５に示される外装材１０は、バリア層１とは別に設けられた追加のバリア層１’を更に有する点で、図４の外装材１０と異なる。追加のバリア層１’は、２つの熱圧着層２，２’のうち一方の熱圧着層２’と、基材層５（又は接着層３）との間に設けられている。言い換えると、２つの熱圧着層２，２’のうち一方の熱圧着層２’と、追加のバリア層１’と、基材層５とがバリア層１側からこの順で設けられている。追加のバリア層１’は、バリア層１と同様の層であることができる。２つのバリア層１，１’は、互いに同一でも異なってもよい。追加のバリア層１’と基材層５は、これらの間に介在する接着層３によって接着されている。接着層３が設けられなくてもよい。

[0037] 図６も、外装材の更に別の例を示す断面図である。図６に示される外装材１０は、バリア層１と、２つの熱圧着層２，２’と、接着層３と、基材層５とを有する。２つの熱圧着層２，２’は、バリア層１の両面側それぞれに設けられている。言い換えると、バリア層１が２つの熱圧着層２，２’の間に設けられている。基材層５と、２つの熱圧着層２，２’のうち一方の熱圧着層２’とが、バリア層１側からこの順で設けられている。バリア層１と基材層５は、これらの間に介在する接着層３によって接着されている。接着層３が設けられなくてもよい。バリア層１、２つの熱圧着層２，２’、接着層３、及び基材層５は、それぞれ、図１又は３～５の外装材を構成するバリア層１、熱圧着層２，２’、接着層３、及び基材層５と同様の層であることができる。図６の外装材１０の熱圧着層２’は、基材層５の基材層としての機能を補強することもできる。係る観点から、熱圧着層２’のガラス転移温度が、熱圧着層２のガラス転移温度よりも高くてもよい。両者のガラス転移温度

の差が、１０℃以上、又は２０℃以上であってもよい。

[0038] 外装材を構成する熱圧着層の形成方法は、特に制限されない。例えば、熱圧着層を形成するための樹脂又はその前駆体と、溶剤とを含む熱圧着層形成用の樹脂ワニスを、バリア層１上に塗布することと、塗膜から溶剤を除去することを含む方法により、熱圧着層としての樹脂層を形成できる。溶剤の除去のために、塗膜を加熱してもよい。２つの熱圧着層を有する外装材を製造する場合、バリア層の両面上に樹脂ワニスを塗布し、バリア層の両面上に熱圧着層を形成してもよい。基材層上に設けられた熱圧着層を有する外装材を製造する場合、基材層上に樹脂ワニスを塗布してもよい。ポリアミドイミド樹脂を含む熱圧着層は、ポリイミドアミドイミド樹脂の前駆体（例えば、ポリアミド酸）と、溶剤とを含む樹脂ワニスの塗膜から溶剤を除去し、更に前駆体のイミド化によりポリアミドイミド樹脂を生成させる方法により形成してもよい。

[0039] 樹脂ワニスの塗布方法の例は、ロールコート、リバースロールコート、グラビアコート、バーコート、コンマコート、ダイコート、及び減圧ダイコートを含む。

[0040] 熱圧着層２又はその樹脂層を形成するための樹脂ワニスの溶剤は、例えば、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド、又はこれらの組み合わせであってもよい。樹脂ワニスは、必要に応じて上述の追加の成分を更に含んでもよい。

[0041] 任意の基材フィルム上に予め形成された熱圧着層を用いることもできる。その場合、基材フィルム上に形成された熱圧着層を、バリア層の片面上又は両面上に積層してもよい。熱圧着層は、上述の樹脂ワニスを用いて基材フィルム上に形成することができる。基材フィルムが、離型処理（例えば、シリコーン離型処理）が施された表面を有していてもよく、その表面上に上記の樹脂ワニスを塗布してもよい。熱圧着層の基材フィルムとは反対側の表面上に保護フィルムが設けられてもよい。

[0042] 図７は、外装材によって形成された外装体を有する蓄電デバイスの一例を示す平面図である。図８は図７のＶＩＩＩ－ＶＩＩＩ線端面図である。図７及び図８に示される蓄電デバイス１００は、蓄電デバイス素子３０と、蓄電デバイス素子３０に接続された接続端子３１と、蓄電デバイス素子３０を収容する外装体４０とを有する。外装体４０は蓄電デバイス素子３０を封止している。接続端子３１は外装体４０の外部まで延びている。

[0043] 外装体４０は、例えば、図１に例示されたような、バリア層１を含む基材シート７と、熱圧着層２とを有する外装材１０によって形成される。外装体４０の周縁部４０Ａにおいて、外装材１０の熱圧着層２同士が接着している。接続端子３１が２つの熱圧着層２の間に挟まれていてもよい。

[0044] 蓄電デバイス素子３０は、蓄電の機能を有する任意の構造体であることができる。例えば、蓄電デバイス素子３０が、正極と、負極と、正極及び負極の間に設けられた電解質とを有していてもよい。電解質は固体電解質であってもよく、その場合、蓄電デバイス１００は全固体電池であることができる。全固体電池は高温環境下（例えば２００℃以上）においても高い耐久性を有することが求められることがあり、高温で外装体４０が変形すると、蓄電デバイス素子３０が適切に固定されない可能性がある。しかし、本開示に係る特定の熱圧着層を有する外装材によって形成された外装体４０は、高温環境下でも蓄電デバイス素子３０を適切に保持し得る。

[0045] 外装体４０は、２枚以上の外装材１０を組み合わせて形成してもよく、１枚の外装材１０を折りたたむことにより形成してもよい。例えば、蓄電デバイス素子３０を収容した状態で、外装材１０が重なり合うことで対向するように配置された２つの熱圧着層２同士を熱圧着によって接着することを含む方法により、外装体４０を形成することができる。熱圧着のための加熱温度は、例えば１８０℃以上４００℃以下であってもよい。熱圧着のために、重なり合った外装材１０を加圧しながら加熱してもよい。その場合に外装材の加圧面に加えられる圧力が０．２ＭＰａ以上１０ＭＰａ以下であってもよい。加熱時間は例えば１秒以上６０秒以下であってもよい。複数回（例えば３

回）の熱圧着により、熱圧着層２同士を接着してもよい。外装体４０の周縁部全体にわたって熱圧着層２同士が接着していなくてもよい。蓄電デバイス素子３０が収容できるように、外装体４０の周縁部の一部において熱圧着層２同士が接着していてもよい。

実施例

[0046] 本発明は以下の実施例に限定されない。

１．実施例Ａ～Ｅの外装材製造

（１）成膜用樹脂ワニスの作製

樹脂ワニスＡ

温度計、撹拌機、窒素導入管及び分留塔をとりつけた容量５リットルの４つ口フラスコ内で、窒素雰囲気下、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン２７０．９ｇ（０．６６モル）、及び１，３－ビス（３－アミノプロピル）－テトラメチルジシロキサン８．７ｇ（０．０３５モル）を、Ｎ－メチル－２－ピロリドン１９５０ｇに溶解した。形成された溶液を－１０℃に冷却し、その温度を保持しながら、無水トリメリット酸クロライド１４９．５ｇ（０．７１モル）を添加した。無水トリメリット酸クロライドが溶解した後、１０℃を超えないようにトリエチルアミン１００ｇを添加した。常温で３時間の反応により、ポリアミド酸を生成させた。溶液を１８０℃で５時間加熱することによりイミド化を進行させて、ポリアミド酸からポリエーテルアミドイミドを生成させた。ポリエーテルアミドイミドを含む溶液をメタノール中に投入した。析出した固形分を回収し、乾燥した。乾燥後の固形分をＮ－メチル－２－ピロリドンに溶解し、溶液をメタノール中に投入して再度、固形分を析出させた。固形分を減圧乾燥して、精製された粉末状のポリエーテルアミドイミドＡ（熱可塑性ポリアミドイミド樹脂）を得た。このポリエーテルアミドイミドＡ１２０ｇ、及びシランカップリング剤（ダウ・東レ株式会社製、商品名：ＸＩＡＭＥＴＥＲ（登録商標）ＯＦＳ－６０４０　Ｓｉｌａｎｅ）３．６ｇをＮ－メチル－２－ピロリドン２８０ｇに溶解し、熱圧着層形成用の樹脂ワニスＡを得た。

[0047] 樹脂ワニスＢ

温度計、撹拌機、窒素導入管及び分留塔をとりつけた容量５リットルの４つ口フラスコ内で、窒素雰囲気下、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン２５８．６ｇ（０．６３モル）、及び１，３－ビス（３－アミノプロピル）テトラメチルジシロキサン６７．０ｇ（０．２７モル）をＮ－メチル－２－ピロリドン１５５０ｇに溶解した。形成された溶液を－10℃に冷却し、その温度を保持しながら、無水トリメリット酸クロライド１８７．３ｇ（０．８９モル）を添加した。無水トリメリット酸クロライドが溶解した後、１０℃を超えないようにトリエチルアミン１００ｇを添加した。常温で３時間の反応により、ポリアミド酸を生成させた。溶液を１８０℃で５時間加熱することによりイミド化を進行させて、ポリアミド酸からポリエーテルアミドイミドを生成させた。ポリエーテルアミドイミドを含む溶液をメタノール中に投入した。析出した固形分を回収し、乾燥した。乾燥後の固形分をＮ－メチル－２－ピロリドンに溶解し、溶液をメタノール中に投入して再度、固形分を析出させた。固形分を減圧乾燥して、精製された粉末状のポリエーテルアミドイミドＢ（熱可塑性ポリアミドイミド樹脂）を得た。このポリエーテルアミドイミドＢ１２０ｇ、及びシランカップリング剤（ダウ・東レ株式会社製、商品名：ＸＩＡＭＥＴＥＲ（登録商標）　ＯＦＳ－６０４０　Ｓｉｌａｎｅ）３．６ｇをＮ－メチル－２－ピロリドン２８０ｇに溶解し、熱圧着層形成用の樹脂ワニスＢを得た。

[0048] 樹脂ワニスＣ

樹脂ワニスＡの作製において合成されたポリエーテルアミドイミドＡ１８ｇと、樹脂ワニスＢの作製ために合成されたポリエーテルアミドイミドＢ１０２ｇと、シランカップリング剤（ダウ・東レ株式会社製、商品名：ＸＩＡＭＥＴＥＲ（登録商標）　ＯＦＳ－６０４０　Ｓｉｌａｎｅ）３．６ｇとをＮ－メチル－２－ピロリドン２８０ｇに溶解し、熱圧着層形成用の樹脂ワニスＣを得た。

[0049] 樹脂ワニスＤ

温度計、撹拌機、窒素導入管及び分留塔をとりつけた容量５リットルの４つ口フラスコ内で、窒素雰囲気下、１，３－ビス（３－アミノフェノキシ）ベンゼン２３５．３ｇ（０．８０モル）、及び１，３－ビス（３－アミノプロピル）テトラメチルジシロキサン８５．６ｇ（０．３４モル）を、Ｎ－メチル－２－ピロリドン１５００ｇに溶解した。形成された溶液を－10℃に冷却し、その温度を保持しながら、無水トリメリット酸クロライド２３９．７ｇ（１．１４モル）を添加した。無水トリメリット酸クロライドが溶解した後、１０℃を超えないようにトリエチルアミン１３８．０ｇ（１．３６モル）を添加した。常温で３時間の反応により、ポリアミド酸を生成させた。溶液を１８０℃で５時間加熱することによりイミド化を進行させて、ポリアミド酸からポリエーテルアミドイミドを生成させた。ポリエーテルアミドイミドを含む溶液をメタノール中に投入した。析出した固形分を回収し、乾燥した。乾燥後の固形分をＮ－メチル－２－ピロリドンに溶解し、溶液をメタノール中に投入して再度、固形分を析出させた。固形分を減圧乾燥して、精製された粉末状のポリエーテルアミドイミドＤ（熱可塑性ポリアミドイミド樹脂）を得た。このポリエーテルアミドイミドＤ１２０ｇ、及びシランカップリング剤（ダウ・東レ株式会社製、商品名：ＸＩＡＭＥＴＥＲＴＭ（登録商標）　ＯＦＳ－６０４０　Ｓｉｌａｎｅ）６．０ｇをＮ－メチル－２－ピロリドン２８０ｇに溶解し、熱圧着層形成用の樹脂ワニスＤを得た。

[0050] 樹脂ワニスＥ

温度計、撹拌機、窒素導入管及び分留塔をとりつけた容量５リットルの４つ口フラスコ内で、窒素雰囲気下、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン１７２．４ｇ（０．４２モル）、及び４，４’－メチレンビス（２，６－ジイソプロピルアニリン）１５３．７ｇ（０．４２モル）をＮ－メチル－２－ピロリドン１５５０ｇに溶解した。形成された溶液を－10℃に冷却し、その温度を保持しながら、無水トリメリット酸クロライド１７４．７ｇ（０．８３モル）を添加した。無水トリメリット酸クロライドが溶解した後、１０℃を超えないようにトリエチルアミン１３０ｇを添

加した。常温で３時間の反応により、ポリアミド酸を生成させた。溶液を１８０℃で５時間加熱することによりイミド化を進行させて、ポリアミド酸からポリエーテルアミドイミドを生成させた。ポリエーテルアミドイミドを含む溶液をメタノール中に投入した。析出した固形分を回収し、乾燥した。乾燥後の固形分をＮ－メチル－２－ピロリドンに溶解し、溶液をメタノール中に投入して再度、固形分を析出させた。固形分を減圧乾燥して、精製された粉末状のポリエーテルアミドイミドＥ（熱可塑性ポリアミドイミド樹脂）を得た。このポリエーテルアミドイミドＥ１２０ｇ、及びシランカップリング剤（ダウ・東レ株式会社製、商品名：ＸＩＡＭＥＴＥＲ（登録商標）　ＯＦＳ－６０４０　Ｓｉｌａｎｅ）６．０ｇをＮ－メチル－２－ピロリドン２８０ｇに溶解し、熱圧着層形成用の樹脂ワニスＥを得た。

[0051]（２）外装材の作製

実施例Ａ～Ｅ

樹脂ワニスＡをアルミ箔（東洋アルミニウム株式会社製ＴＹ－Ｘ２　材質８０７９）の光沢のない粗い面上に塗布した。塗膜を１００℃で１０分間、及び３００℃で１０分加熱することによって乾燥し、アルミ箔上に厚さ約４０μｍの熱圧着層を形成した。以上の方法により、アルミ箔（バリア層）及び熱圧着層を有するシート状の積層体である実施例Ａの評価用の外装材を作製した。樹脂ワニスＢ、Ｃ、Ｄ又はＥをそれぞれ用いたこと以外は同様にして、実施例Ｂ、Ｃ、Ｄ又はＥの評価用の外装材を作製した。

[0052]２．評価

（１）外装材の高温での外観変化

評価用の各外装材から、幅１０ｍｍ、長さ５０ｍｍの短冊状の試験片を複数枚切り出した。２枚の試験片を、熱圧着層同士が接する向きで貼り合わせた。形成された積層体を、表１に示す条件で熱圧着することにより、熱圧着層同士を接着させて、外観変化評価用の接着体を作製した。表１に示される熱圧着条件の圧力（１ＭＰａ）は、積層体に加えられる圧力である。この接着体を、２００℃、２２０℃、又は２５０℃に加熱されたホットプレート上

に１０秒間置いた。その時点で接着体を観察し、膨れ及びシワ等の外観変化の有無を確認した。表１に示されるとおり、いずれの接着体も、高温での膨れ及びシワのような外観変化を示さず、優れた耐熱性を有することが確認された。

[0053] （２）熱圧着層のガラス転移温度

樹脂ワニスＡ、Ｂ、Ｃ、Ｄ、又はＥを、それぞれ、乾燥後剥離可能な支持フィルムに塗布した。塗膜を１００℃で１０分間、及び３００℃で１０分の加熱によって乾燥し、支持フィルム上に厚さ約４０μｍの熱圧着層を形成した。支持フィルムから剥離された熱圧着層から、幅２ｍｍ×長さ２５ｍｍのサイズを有する短冊状の試験片を切り出した。この試験片を、熱機械分析装置（株式会社日立ハイテク製、ＴＭＡ／ＳＳ７１００型）の引っ張りモードの測定のためのチャックに装着した。チャック間距離を１０ｍｍとした。温度範囲３０℃～３００℃、昇温速度１０℃／分、引っ張り荷重９８ｍＮの条件で測定を行った。測定結果から、樹脂ワニスＡ、Ｂ、Ｃ、Ｄ、又はＥから形成された熱圧着層のガラス転移温度を測定した。測定されたガラス転移温度が表１に示される。

[0054] [表1]

		実施例				
熱圧着層	樹脂ワニス	A	B	C	D	E
	ガラス転移温度[℃]	230	180	190	150	260
接着体	熱圧着条件	250℃ 1MPa 5 秒	230℃ 1MPa 5 秒	230℃ 1MPa 5 秒	200℃ 1MPa 5 秒	280℃ 1MPa 5 秒
外観変化	200℃/10 秒	無	無	無	無	無
	220℃/10 秒	無	無	無	無	無
	250℃/10 秒	無	無	無	無	無

[0055] （３）熱融着層を有する外装材（比較例Ａ及びＢ）

比較のため、アルミニウム箔と、ポリエチレン又はポリエチレンテレフタレート含む熱融着層（厚さ：約４０μｍ）とのシート状の積層体である比較例Ａ又はＢの外装材を準備した。これらの外装材から、幅１０ｍｍ、長さ５０ｍｍの短冊状の試験片を複数枚切り出した。２枚の試験片を、熱融着層同

士が接する向きで貼り合わせた。形成された積層体を、表２に示す条件で熱融着することにより、熱融着層同士を接着させて、外観変化評価用の接着体を作製した。表２に示される熱融着条件の圧力（１ＭＰａ）は、積層体に加えられる圧力である。ポリエチレンを含む熱融着層は、１００℃程度で融解する。ポリエチレンテレフタレート樹脂を含む熱融着層は、２５０℃以下で融解する。比較例Ａ及びＢの外装材によって形成された接着体の高温での外観変化を、上述と同様の方法で評価した。表２に示される結果のとおり、２００℃以上の高温で膨れ又はシワの発生が認められた。

[0056] [表2]

		比較例	
		A	B
熱融着層	樹脂	ポリエチレン	ポリエチレンテレフタレート
	ガラス転移温度[℃]	−125℃	70～80℃
接着体	熱融着条件	130℃ 1MPa 5 秒	250℃ 1MPa 5 秒
外観変化	200℃/10 秒	膨れ有り	無
	220℃/10 秒	−	無
	250℃/10 秒	−	シワ・膨れ有り

符号の説明

[0057] １…バリア層、１’…追加のバリア層、２，２’…熱圧着層、３…接着層、５…基材層、７…基材シート、１０…外装材、２０…支持フィルム、３０…蓄電デバイス素子、３１…接続端子、４０…外装体、１００…蓄電デバイス。

請求の範囲

[請求項1] バリア層と、

前記バリア層の片面側又は両面側に設けられた熱圧着層と、

を備え、

前記熱圧着層が、２５０℃以下で融解しない樹脂層を含む、蓄電デバイス用外装材。

[請求項2] バリア層と、

前記バリア層の片面側又は両面側に設けられた熱圧着層と、

を備え、

前記熱圧着層が、ポリアミドイミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルサルフォン樹脂、又はポリアリレート樹脂を含む樹脂層を含む、

蓄電デバイス用外装材。

[請求項3] 前記熱圧着層が、支持フィルムと、前記支持フィルムの両面側それぞれに設けられた２つの前記樹脂層と、を含む、請求項１又は２に記載の蓄電デバイス用外装材。

[請求項4] １つの前記熱圧着層が前記バリア層の片面側に設けられており、

当該外装材が、前記バリア層の前記熱圧着層とは反対側に設けられた基材層を更に備える、請求項１又は２に記載の蓄電デバイス用外装材。

[請求項5] ２つの前記熱圧着層が前記バリア層の両面側それぞれに設けられている、請求項１又は２に記載の蓄電デバイス用外装材。

[請求項6] 当該外装材が基材層を更に備え、

２つの前記熱圧着層のうち一方と、前記基材層とが前記バリア層側からこの順で設けられている、請求項５に記載の蓄電デバイス用外装材。

[請求項7] 当該外装材が、前記バリア層とは別に設けられた追加のバリア層を更に備え、

２つの前記熱圧着層のうち一方と、前記追加のバリア層と、前記基材層とが前記バリア層側からこの順に設けられている、請求項６に記載の蓄電デバイス用外装材。

[請求項8] 当該外装材が基材層を更に備え、

前記基材層と、２つの前記熱圧着層のうち一方とが前記バリア層側からこの順で設けられている、請求項５に記載の蓄電デバイス用外装材。

[請求項9] 固体電解質を含む蓄電デバイス素子を収容するために用いられる、請求項１又は２に記載の蓄電デバイス用外装材。

[請求項10] 蓄電デバイス素子と、

前記蓄電デバイス素子を収容する外装体と、

を備え、

前記外装体が請求項１又は２に記載の蓄電デバイス用外装材を含み、

前記蓄電デバイス用外装材の前記熱圧着層のうち少なくとも一部が互いに接着している、蓄電デバイス。

[請求項11] 前記蓄電デバイスが固体電解質を含む、請求項１０に記載の蓄電デバイス。

[請求項12] 蓄電デバイス素子を収容するように外装体を形成することを含み、

請求項１又は２に記載の蓄電デバイス用外装材の前記熱圧着層のうち少なくとも一部を互いに熱圧着によって接着させることにより、前記外装体が形成される、

蓄電デバイスを製造する方法。

[請求項13] 前記蓄電デバイス素子が固体電解質を含む、請求項１２に記載の方法。