

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-135739

(P2015-135739A)

(43) 公開日 平成27年7月27日(2015.7.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 2/02 (2006.01)	HO 1 M 2/02 K	5E078
HO 1 G 11/78 (2013.01)	HO 1 G 11/78	5H011

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2014-6122 (P2014-6122)  
 (22) 出願日 平成26年1月16日 (2014.1.16)

(71) 出願人 000003193  
 凸版印刷株式会社  
 東京都台東区台東1丁目5番1号  
 (74) 代理人 100139686  
 弁理士 鈴木 史朗  
 (74) 代理人 100064908  
 弁理士 志賀 正武  
 (74) 代理人 100108578  
 弁理士 高橋 詔男  
 (74) 代理人 100152146  
 弁理士 伏見 俊介  
 (72) 発明者 谷口 智昭  
 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内  
 Fターム(参考) 5E078 AA14 HA02 HA13 HA26  
 5H011 CC02 CC06 CC10 KK01

(54) 【発明の名称】 蓄電デバイス用外装材

(57) 【要約】

【課題】 好適な成型性を確保しつつも製造効率をより向上させることができ、コスト面でも優れた蓄電デバイス用外装材を提供する。

【解決手段】 蓄電デバイス用外装材 1 は、金属箔層 1 1 と、金属箔層 1 1 の第一の面に直接形成された被覆層 1 2 と、金属箔層 1 1 の第二の面に形成された腐食防止処理層 1 3 と、腐食防止処理層 1 3 上に形成された接着層 1 4 と、接着層 1 4 上に形成されたシーラント層 1 5 とを備える。

【選択図】 図 1

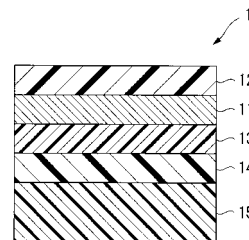


図 1

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

金属箔層と、  
前記金属箔層の第一の面に直接形成された被覆層と、  
前記金属箔層の第二の面に形成された腐食防止処理層と、  
前記腐食防止処理層上に形成された接着層と、  
前記接着層上に形成されたシーラント層と、  
を備える蓄電デバイス用外装材。

**【請求項 2】**

前記被覆層の厚さが  $3\ \mu\text{m}$  以上  $30\ \mu\text{m}$  以下である、請求項 1 に記載の蓄電デバイス用外装材。 10

**【請求項 3】**

前記被覆層がウレタンアクリレートからなる、請求項 1 または 2 に記載の蓄電デバイス用外装材。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、蓄電デバイス用外装材に関する。

**【背景技術】****【0002】**

従来、二次電池等の蓄電デバイスとしてはニッケル水素、鉛蓄電池が知られているが、携帯機器の小型化や設置スペースの制限等により小型化が必須とされることが多いため、エネルギー密度が高いリチウムイオン電池が注目されている。リチウムイオン電池に用いられる外装材（以下、単に「外装材」ということがある。）としては、従来は金属製の缶が用いられていたが、軽量で、放熱性が高く、低コストで対応できる多層フィルムが多く用いられるようになっている。 20

**【0003】**

リチウムイオン電池の電解液は、炭酸プロピレン、炭酸エチレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチルなどの非プロトン性の溶媒と電解質から構成される。電解質としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$  などのリチウム塩が用いられる。しかし、これらのリチウム塩は水分による加水分解反応によりフッ酸を発生する。フッ酸は電池部材の金属面の腐食や、多層フィルムからなる外装材の各層間のラミネート強度の低下を引き起こすことがある。 30

そこで、多層フィルムからなる外装材では内部にアルミニウム箔等からなるバリア層が設けられ、多層フィルムの表面から水分が入ることを抑制している。たとえば、耐熱性を有する基材層 / 第 1 接着層 / バリア層 / フッ酸による腐食を防止する腐食防止処理層 / 第 2 接着層 / シーラント層が順次積層された外装材が知られている。このような外装材を使用したリチウムイオン電池は、アルミラミネートタイプのリチウムイオン電池とも呼ばれる。 40

**【0004】**

アルミラミネートタイプのリチウムイオン電池の一種として、外装材の一部に冷間成型によって凹部を形成し、該凹部内に正極、セパレータ、負極、電解液等の電池内容物を収容し、外装材の残りの部分を折り返して縁部分をヒートシールで封止したものが知られている。このようなものは、エンボスタイプのリチウムイオン電池とも呼ばれる。近年では、エネルギー密度を高める目的で、貼り合わせる外装材の両側に凹部を形成し、より多くの電池内容物を収容できるようにしたエンボスタイプのリチウムイオン電池も製造されている。 40

**【0005】**

リチウムイオン電池のエネルギー密度は、冷間成型によって形成する凹部を深くするほど高くなる。しかし、形成する凹部が深いほど、外装材の成型時にピンホールや破断が起 50

こり易くなる。そこで、外装材の基材層に延伸フィルムを用いて金属箔を保護することが行われている。上述したように、基材層は通常接着剤層を介してバリア層と接合される（例えば、特許文献1参照。）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特許第3567230号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

特許文献1の技術では、成型性を向上させるために引張強度、伸び量が規定値以上の延伸フィルムを使用しているが、延伸フィルムをバリア層に接着するにはエージング等の工程が必須となるため、製造効率の向上に限界がある。また、接着剤層を設けることにより、コスト低減および薄型化にも限界がある。

【0008】

上記事情を踏まえ、本発明は、好適な成型性を確保しつつも製造効率をより向上させることができ、コスト面でも優れた蓄電デバイス用外装材を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、金属箔層と、前記金属箔層の第一の面に直接形成された被覆層と、前記金属箔層の第二の面に形成された腐食防止処理層と、前記腐食防止処理層上に形成された接着層と、前記接着層上に形成されたシーラント層とを備える蓄電デバイス用外装材である。

【0010】

前記被覆層の厚さは、3 $\mu$ m以上30 $\mu$ m以下であってもよい。

また、前記被覆層がウレタンアクリレートからなるものであってもよい。

【発明の効果】

【0011】

本発明の蓄電デバイス用外装材によれば、好適な成型性を確保しつつも製造効率をより向上させることができ、コスト面でも優れたものとすることができる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明の一実施形態に係る蓄電デバイス用外装材を示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明の一実施形態について、図1を参照して説明する。図1は、本実施形態の蓄電デバイス用外装材（以下、単に「外装材」と称する。）1を示す断面図である。

外装材1は、図1に示すように、バリア機能を発揮する金属箔層11と、金属箔層11の第一の面に形成された被覆層12と、金属箔層11の第二の面に形成された腐食防止処理層13と、腐食防止処理層13上に順次積層された接着層14及びシーラント層15を備えている。外装材1を用いて蓄電デバイスを形成する際は、被覆層11が最外層となり、シーラント層15が最内層となる。

【0014】

〔被覆層〕

被覆層12は、蓄電デバイスを製造する際のシール工程における耐熱性を付与し、加工や流通の際に起こり得るピンホールの発生を抑制する役割を果たす。

被覆層12は樹脂で形成され、金属箔層11の第一の面に、接着剤等を介さずに直接形成されている。このような被覆層の形成は、被覆層となる樹脂材料を金属箔層上に塗布または塗工することにより形成することができる。

【0015】

被覆層12を形成する樹脂材料としては、ポリエステル、フッ素系樹脂、アクリル系樹

10

20

30

40

50

脂などを用いることができ、中でもウレタンアクリレートが好ましい。これは、ウレタンアクリレートからなる塗膜が好適な延展性を有するからである。これらの樹脂材料を含む塗工液として、2液硬化型の塗工液が用いられてもよい。

【0016】

被覆層12の厚さは、 $3\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ が好ましく、 $5\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ がより好ましい。被覆層12は、金属箔層11上に直接形成されるため、被覆層の厚さを $20\mu\text{m}$ 以下とすることで、従来の外装材よりも薄い構成とすることも容易である。

【0017】

[金属箔層]

金属箔層11としては、アルミニウム、ステンレス鋼等の各種金属箔を使用することができ、防湿性、延展性等の加工性、コストの面から、アルミニウム箔が好ましい。アルミニウム箔としては、一般の軟質アルミニウム箔を用いることができる。なかでも、耐ピンホール性、および成型時の延展性に優れる点から、鉄を含むアルミニウム箔が好ましい。

鉄を含むアルミニウム箔(100質量%)中の鉄の含有量は、 $0.1 \sim 9.0$ 質量%が好ましく、 $0.5 \sim 2.0$ 質量%がより好ましい。鉄の含有量が $0.1$ 質量%以上であれば、外装材1は耐ピンホール性、延展性に優れる。鉄の含有量が $9.0$ 質量%以下であれば外装材1は柔軟性に優れる。

【0018】

金属箔層13の厚さは、バリア性、耐ピンホール性、加工性の点から、 $9 \sim 200\mu\text{m}$ が好ましく、 $15 \sim 100\mu\text{m}$ がより好ましい。

【0019】

[腐食防止処理層]

腐食防止処理層13は、電解液や、電解液と水分の反応により発生するフッ酸による金属箔層11の腐食を抑制する役割を果たす。また、金属箔層11と接着層14との密着力を高める役割を果たす。

腐食防止処理層13としては、塗布型、又は浸漬型の耐酸性の腐食防止処理剤によって形成された塗膜が好ましい。このような塗膜は、金属箔層11の酸に対する腐食防止効果に優れる。

【0020】

腐食防止処理層13を構成する塗膜としては、例えば、酸化セリウムとリン酸塩と各種熱硬化性樹脂からなる腐食防止処理剤によるセリアゾール処理によって形成される塗膜、クロム酸塩、リン酸塩、フッ化物と各種熱硬化性樹脂からなる腐食防止処理剤によるクロメート処理により形成される塗膜等が挙げられる。

腐食防止処理層13は、金属箔層11の耐食性が十分に得られる塗膜であれば、上述したのものには限定されない。例えば、リン酸塩処理、ペーマイト処理等によって形成した塗膜であってもよい。

【0021】

腐食防止処理層13は、単層であってもよく、複数層であってもよい。また、腐食防止処理層13には、シラン系カップリング剤等の添加剤が添加されてもよい。

腐食防止処理層13の厚さは、腐食防止機能、及びアンカーとしての機能の点から、 $10\text{nm} \sim 5\mu\text{m}$ が好ましく、 $20 \sim 500\text{nm}$ がより好ましい。

なお、腐食防止処理層13は、必要とされる機能に応じて被覆層12と金属箔層11との間にさらに設けられてもよい。

【0022】

[接着層]

接着層14は、腐食防止処理層13が形成された金属箔層11とシーラント層15とを接着する層である。外装材1は、接着層14を形成する接着成分によって、熱ラミネート構成とドライラミネート構成との大きく二つに分けられる。

熱ラミネート構成における接着層14を形成する接着成分としては、ポリオレフィン系樹脂を無水マレイン酸等の酸でグラフト変性した酸変性ポリオレフィン系樹脂が好ましい

10

20

30

40

50

。酸変性ポリオレフィン系樹脂は、無極性であるポリオレフィン系樹脂の一部に極性基が導入されていることから、ポリオレフィン系樹脂フィルム等で形成した無極性のシーラント層 15 と、極性を有する腐食防止処理層 13 の両方に強固に密着することができる。また、酸変性ポリオレフィン系樹脂を使用することで、電解液等の内容物に対する耐性が向上し、電池内部でフッ酸が発生しても接着層 14 の劣化による密着力の低下を防止し易い。

接着層 14 に使用する酸変性ポリオレフィン系樹脂は、1種であってもよく、2種以上であってもよい。

#### 【0023】

酸変性ポリオレフィン系樹脂に用いるポリオレフィン系樹脂としては、例えば、低密度、中密度、高密度のポリエチレン；エチレン - オレフィン共重合体；ホモ、ブロック又はランダムポリプロピレン；プロピレン - オレフィン共重合体等が挙げられる。また、前記したものにアクリル酸やメタクリル酸等の極性分子を共重合させた共重合体、架橋ポリオレフィン等の重合体等も使用できる。

前記ポリオレフィン系樹脂を変性する酸としては、カルボン酸、エポキシ化合物、酸無水物等が挙げられ、無水マレイン酸が好ましい。

#### 【0024】

ドライラミネート構成における接着層 14 の接着成分としては、例えば、2液硬化型のポリウレタン系接着剤が挙げられる。

ドライラミネート構成における接着層 14 は、この場合、エステル基やウレタン基等の加水分解性の高い結合部を有しているので、より高い信頼性が求められる用途には熱ラミネート構成の接着層 14 が好ましい。

#### 【0025】

##### [シーラント層]

シーラント層 15 は、外装材 1 においてヒートシールによる封止性を付与する層である。シーラント層 15 としては、ポリオレフィン系樹脂、又はポリオレフィン系樹脂に無水マレイン酸等の酸をグラフト変性させた酸変性ポリオレフィン系樹脂からなる樹脂フィルムが挙げられる。

ポリオレフィン系樹脂としては、例えば、低密度、中密度、高密度のポリエチレン；エチレン - オレフィン共重合体；ホモ、ブロック、又はランダムポリプロピレン；プロピレン - オレフィン共重合体等が挙げられる。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。

酸変性ポリオレフィン系樹脂としては、例えば、接着層 14 の説明で挙げたものと同じものが挙げられる。

#### 【0026】

シーラント層 15 は、単層フィルムでも多層フィルムでもよく、必要とされる機能に応じて選択すればよい。例えば、防湿性を付与する点では、エチレン - 環状オレフィン共重合体やポリメチルペンテン等の樹脂を介在させた多層フィルムが使用できる。

また、シーラント層 15 は、難燃剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、酸化防止剤、光安定剤、粘着付与剤等の各種添加材が配合されてもよい。

シーラント層 15 の厚さは、10 ~ 100  $\mu\text{m}$  が好ましく、20 ~ 60  $\mu\text{m}$  がより好ましい。

#### 【0027】

外装材 1 としては、ドライラミネーションによってシーラント層 15 が積層されたものでもよいが、接着性向上の点から、接着層 14 として酸変性ポリオレフィン系樹脂を用いたサンドイッチラミネーションによってシーラント層 15 が積層されていることが好ましい。

#### 【0028】

##### [製造方法]

以下、外装材 1 の製造方法について説明する。ただし、下記内容は一例であり、外装材

10

20

30

40

50

1の製造方法は下記の内容に限定されない。

外装材1の製造方法としては、例えば、下記工程(1)~(3)を有する方法が挙げられる。

工程1：金属箔層11の一方の面(第二の面)に、腐食防止処理層13を形成する工程。

工程2：金属箔層11における第二の面と反対側の面(第一の面)に、被覆層の樹脂材料を配置して被覆層12を形成する工程。

工程3：金属箔層11に形成された腐食防止処理層14上に、接着層14を介してシーラント層15を貼り合わせる工程。

【0029】

(工程1)

金属箔層11の一方の面に、腐食防止処理剤を塗布、乾燥して腐食防止処理層13を形成する。腐食防止処理剤としては、例えば、前記したセリアゾール処理用の腐食防止処理剤、クロメート処理用の腐食防止処理剤等が挙げられる。

腐食防止処理剤の塗布方法は特に限定されず、グラビアコート、リバースコート、ロールコート、パーコート等、各種方法を採用できる。

【0030】

(工程2)

金属箔層11の第一の面に、被覆層となる樹脂材料を塗布、乾燥して第一の面上に被覆層12を形成する。塗布方法は特に限定されず、グラビアコート、リバースコート、ロールコート、パーコート等、各種方法を採用できる。塗工膜の硬化方法としては、例えば紫外線を照射する等を採用できる。

工程2では、エージング等の工程は不要である。その結果、タクトタイムを短縮して、製造効率を著しく向上することができる。さらに、接着剤等を用いないことによりコストも大きく低減することができる。

【0031】

(工程3)

被覆層12、金属箔層11、及び腐食防止処理層13がこの順に積層された積層体の腐食防止処理層13上に接着層14を形成し、シーラント層15を形成する樹脂フィルムを貼り合わせる。シーラント層15の積層は、サンドイッチラミネーションにより行うことが好ましい。

【0032】

以上説明した工程(1)~(3)により、外装材1が得られる。

なお、外装材1の製造方法の工程順序は、前記(1)~(3)を順次実施する方法に限定されない。例えば、工程(2)を行ってから工程(1)を行ってもよい。

【0033】

完成した外装材1を2枚用意してシーラント層15どうしを対向させる、あるいは1枚の外装材1をシーラント層15が対向するように折り返して、内部に発電要素や端子となるタブ部材等を配置し、周縁をヒートシールにより接合すると、外装材1を用いた蓄電デバイスのセルが完成する。

【0034】

本発明の外装材について、実施例および比較例を用いてさらに説明するが、本発明は、実施例の具体的内容にもとづいて何ら限定されるものではない。

[使用材料]

実施例および比較例の作製に使用した材料(括弧内は厚さ)を以下に示す。

(被覆層)

材料A-1：ウレタンアクリレート塗工膜(紫外線硬化膜)(10 $\mu$ m)

材料A-2：ウレタンアクリレート塗工膜(紫外線硬化膜)(3 $\mu$ m)

材料A-3：二軸延伸ナイロンフィルム(25 $\mu$ m)

材料A-4：二軸延伸ナイロンフィルム(15 $\mu$ m)

10

20

30

40

50

## 【 0 0 3 5 】

(被覆層側接着層)

接着剤 B - 1 : ポリエステルウレタン系接着剤 ( 5 μ m )

## 【 0 0 3 6 】

(金属箔層)

金属箔 C - 1 : 軟質アルミニウム箔 8 0 7 9 材 ( 東洋アルミニウム社製、厚さ 4 0 μ m )

## 【 0 0 3 7 】

(腐食防止処理層)

処理剤 D - 1 : 酸化セリウム、リン酸、アクリル系樹脂を主体とした塗布型セリアゾール処理用の処理剤。 10

## 【 0 0 3 8 】

(接着層)

接着樹脂 E - 1 : 無水マレイン酸でグラフト変性したポリプロピレン系樹脂 ( 商品名「アドマー」、三井化学社製 )

## 【 0 0 3 9 】

(シーラント層)

フィルム F - 1 : 無延伸ポリプロピレンフィルム ( 厚さ 4 0 μ m ) の内面となる側の面をコロナ処理したフィルム。 20

## 【 0 0 4 0 】

(外装材の作製)

金属箔層となる金属箔 C - 1 の一方の面に処理剤 D - 1 を塗布、乾燥して腐食防止処理層を形成した。次に、実施例においては、金属箔層において腐食防止処理層が形成されていない面に、それぞれ材料 A - 1 ( 実施例 1 )、材料 A - 2 ( 実施例 2 ) を塗工し、紫外線を照射して硬化することで、被覆層を形成した。比較例においては、それぞれ材料 A - 3 ( 比較例 1 )、材料 A - 4 ( 比較例 2 ) を、接着剤 B - 1 を用いたドライラミネート法により、金属箔層において腐食防止処理層が形成されていない面に貼り合せた。その後、60、6日間のエージングを行って被覆層に代わる層を形成した。次に、得られた積層体の腐食防止処理層側に押出し装置にて接着樹脂 E - 1 を押出して接着層を形成し、フィルム F - 1 を貼り合わせてサンドイッチラミネーションすることでシーラント層を形成した。その後、得られた積層体に対し、190、4 kg / cm<sup>2</sup>、2 m / 分の条件で加熱圧着した。 30

以上の工程を経て、実施例 1、2、および比較例 1、2 の外装材を作製した。

## 【 0 0 4 1 】

[ 成型性の評価 ]

各例で得られた外装材を、150 mm × 190 mm のブランク形状に切り取り、23、40% RH ( 相対湿度 ) の成形環境下で成形深さを変化させながら冷間成型し、成型性を評価した。

パンチとしては、形状が 100 mm × 150 mm、パンチコーナー R ( RCP ) が 1.5 mm、パンチ肩 R ( RP ) が 0.75 mm、ダイ肩 R ( RD ) が 0.75 mm のものを 40

「 ( good ) 」 : 破断、クラックを生じさせずに、成型深さ 6 mm 以上の深絞り成型が可能である

「 ( fair ) 」 : 破断、クラックを生じさせずに、成型深さ 4 mm 以上 6 mm 未満の深絞り成型が可能である

「 x ( insufficient ) 」 : 成形深さ 4 mm 未満の深絞り成型で破断もしくはクラックが生じる

## 【 0 0 4 2 】

[ 製造効率の評価 ]

各例の被覆層または被覆層に代わる層の形成において、製造するのにかかった日数を評 50

価した。評価基準は、下記の通りとした。

「 ( good ) 」 : 製造工程が 1 日以内に終了する

「 x ( insufficient ) 」 : 製造工程に 5 日以上要する

【 0 0 4 3 】

[ 実施例 1 , 2 および比較例 1 , 2 ]

各例の構成、ならびに成型性および製造効率の評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 4 】

【表 1】

No.	材料	被覆層側接着層	成型性	製造効率
実施例1	A-1	-	◎	◎
実施例2	A-2	-	○	◎
比較例1	A-3	B-1	◎	×
比較例2	A-4	B-1	×	×

10

【 0 0 4 5 】

表 1 に示すように、被覆層に厚さ 1 0 μ m のウレタンアクリレート塗工膜を用いた実施例 1 では、良好な成型性が認められた。被覆層の厚さを 3 μ m に薄膜化した実施例 2 でも十分な成型性が確認された。

20

一方で、二軸延伸ナイロンフィルムを用い被覆層に代わる層を形成した比較例 1 および 2 では、フィルムの厚さ 2 5 μ m の比較例 1 ( 被覆層側接着層との合計膜厚 3 0 μ m ) では良好な成型性が得られたが、フィルムの厚さ 1 5 μ m の比較例 2 ( 被覆層側接着層との合計膜厚 2 0 μ m ) では成型性が劣化し、充分でなかった。これは、成型性に寄与しない被覆層側接着層の比率が高くなったことによると考えられる。

さらに、比較例 1 および 2 では、被覆層側接着層としてポリエステルウレタン接着剤を使用したため、エージング工程が必要になり、実施例に比して製造効率が著しく悪かった。

30

【 0 0 4 6 】

以上より、被覆層を、接着剤層を介さずに金属箔層上に直接形成することで、製造効率を向上させることができるとともに、被覆層を薄膜化しても成型性を高く維持できることが分かった。

【 0 0 4 7 】

以上、本発明の各実施形態および実施例について説明したが、本発明の技術範囲は上記実施形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において構成要素の組合せを変えたり、各構成要素に種々の変更を加えたり、削除したりすることが可能である。

【符号の説明】

40

【 0 0 4 8 】

- 1 蓄電デバイス用外装材
- 1 1 金属箔層
- 1 2 被覆層
- 1 3 腐食防止処理層
- 1 4 接着層
- 1 5 シーラント層



【 図 1 】

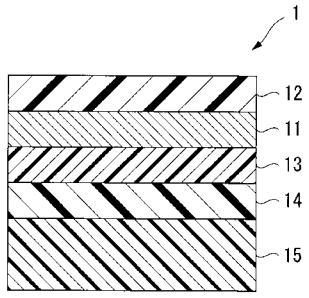


図 1