

(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
2013年1月3日(03.01.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/002139 A1

- (51) 国際特許分類:
H01G 9/02 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 2/16 (2006.01) H01M 10/058 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/065983
- (22) 国際出願日: 2012年6月22日(22.06.2012)
- (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 2011-143323 2011年6月28日(28.06.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社村田製作所(Murata Manufacturing Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 板谷 昌治(ITAYA, Masaharu) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 堀川 景司(HORIKAWA, Keiji) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 澤田 学(SAWADA, Manabu) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式

社村田製作所内 Kyoto (JP). 原田 裕之(HARADA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 上羽 悠介(UEBA, Yuusuke) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 得原 幸夫(EHARA, Yukio) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 上田 安彦(UEDA, Yasuhiko) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 福田 恭文(FUKUDA, Yasutake) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 鮫島 睦, 外(SAMEJIMA, Mutsumi et al.); 〒5400001 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル 青山特許事務所 Osaka (JP).

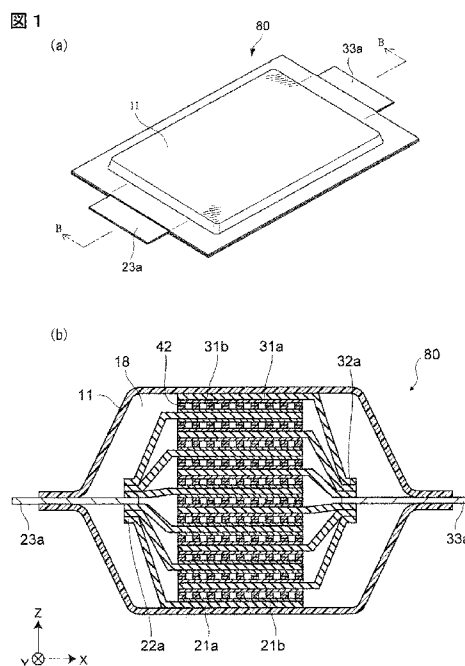
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT,

[続葉有]

(54) Title: ELECTRICITY STORAGE DEVICE AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 蓄電デバイスおよびその製造方法

【図1】



(57) Abstract: Provided are: an electricity storage device that enables the providing of an electrolyte to the interior of a primitive cell (electricity storage unit) after forming the primitive cell (electricity storage unit), and can be more compact and have a lower profile; and a method for producing the electricity storage device. The electricity storage device has an electrolyte and an electricity storage unit comprising: a positive electrode provided with a positive electrode collector electrode and a positive electrode active material layer disposed on the positive electrode collector electrode; a negative electrode that is provided with a negative electrode collector electrode and a negative electrode active material layer disposed on the negative electrode collector electrode, and that is disposed in a manner so that the negative electrode active material layer faces the positive electrode active material layer; a first insulating layer that is adhered to a portion of the surface of the positive electrode and a portion of the surface of the negative electrode, and that spaces the positive electrode and the negative electrode; and a region that, in a plan view, is closed by the first insulating layer, and that is for holding the electrolyte between the positive electrode and the negative electrode. The electricity storage device is characterized by the air permeability (P) of the first insulating layer satisfying the following formula (1): $1250 \text{ seconds}/100 \text{ cc} < P < 95,000 \text{ seconds}/100 \text{ cc}$ (1).

(57) 要約:

[続葉有]



QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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,

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

小型化、低背化が可能でかつ基本セル (蓄電ユニット) 形成後に基本セル (蓄電ユニット) 内部に電解質を供給可能な蓄電デバイスおよびその製造方法を提供する。正極集電体電極と該正極集電体電極上に配置された正極活物質層とを備えた正極と、負極集電体電極と該負極集電体電極上に配置された負極活物質層とを備え、該負極活物質層が前記正極活物質層に対向するように配置されている負極と、前記正極の表面の一部と前記負極の表面の一部に接着して前記正極と前記負極とを離間させる第 1 の絶縁層と、平面視すると前記第 1 の絶縁層によって閉じられた領域であって、前記正極と前記負極の間に電解質を保持するための領域と、を含んで成る蓄電ユニットと、電解質とを有する蓄電デバイスであって、前記第 1 の絶縁層の透気度 P が下記 (1) 式を満足することを特徴とする蓄電デバイス。 $1250 \text{ 秒} / 100 \text{ cc} < P < 95000 \text{ 秒} / 100 \text{ cc}$ (1)

明 細 書

発明の名称：蓄電デバイスおよびその製造方法

技術分野

[0001] 本願発明はキャパシタおよびバッテリー等の蓄電デバイスおよびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 電気二重層キャパシタ、リチウムイオン二次電池等に代表される高エネルギー密度の従来の蓄電デバイスは、以下の方法により製造されている。

[0003] まずアルミニウム箔および銅箔等の金属箔より成る集電箔上に、活性炭、リチウム複合酸化物または炭素等の活物質を塗工してシート状の電極を作製する。

次に、2つのシート状の電極の活物質層が対向するように配置し、電極間の直接接触による短絡を防止するためにシート状のセパレータを電極間に介在させた後、これら、電極及びセパレータを捲回もしくは枚葉積層して、1組の正極および負極が複数積層した積層体を得る。

そして、この正極および負極に、外部電極としてアルミタブまたはニッケルタブを、超音波溶着等により溶着して電極群を得る。

さらに、これら電極群をアルミニウム缶又はアルミラミネートフィルム等の外装体に入れ、電解液を注液した後、封止することにより、従来の蓄電デバイスを得る。

[0004] しかし、これら従来の方法では、更なる蓄電デバイスの小型化、低背化は困難である。

そこで、特許文献1には、さらなる小型化、低背化が可能な蓄電デバイスとして以下に詳述する電気二重層キャパシタが開示されている。

[0005] 特許文献1の電気二重層キャパシタ（蓄電デバイス）では、アルミニウムより成る集電体電極の表面に活性炭電極層を形成し、活性炭電極層が対向するように集電体電極同士を配置する。これら集電体電極の外周部には変成ポ

リプロピレン又は変成ポリエチレン等からなり加熱すると溶融する熱接着部を予め設けておく。そして、これらの集電体電極の間に、セパレータを配置するとともに電解液を供給した後、熱接着部を加熱して集電体電極同士を相互に接着（熱圧着）するとともに電解液を密封して基本セル（蓄電ユニット）を形成し、必要に応じて積層して、電気二重層キャパシタを得る。

[0006] この熱接着部は、基本セルの形状を維持し、集電体電極間の接触による短絡を防ぐ機能があるため、蓄電デバイスの更なる小型化、低背化が可能となる。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2002-313679号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかし、特許文献1の電気二重層キャパシタ（蓄電デバイス）では、集電体電極の外周部を完全に覆うことにより密封しているため、熱接着部を溶融して基本セルを形成した後は、基本セル（または積層体）の内部に電解液を供給することができない。

このため、熱接着部を加熱する前、すなわち基本セルを形成する前に集電体電極間に電解液を注液しておく必要があり、熱圧着時の熱により電解液が変質または揮発する場合があるという問題があった。

また、電解液を注液後でかつ熱圧着の前に、電極（集電体電極）を積層する際に電解液が漏洩し、設備等に付着するなどハンドリングが困難な場合があるという問題もあった。

[0009] さらに、得られた蓄電デバイスは、集電体電極間に電解液が密閉されているため、電解液中などの水や不純物の分解に起因して発生するガスが積層体の外部に排出されないため、発生したガスが原因となり、積層体（電極間）の膨張、インピーダンス（内部抵抗）の上昇、容量の低下または集電体電極

と活物質層間など構成部材間の剥離等が生じる場合があった。

[0010] そこで、本願発明は、小型化、低背化が可能でかつ基本セル（蓄電ユニット）を形成後に基本セル（蓄電ユニット）内部に電解質を供給可能な蓄電デバイスおよびその製造方法を提供することを目的とする。

さらに本発明は、基本セル（蓄電ユニット）内、特に集電体電極間で発生したガスを基本セル（蓄電ユニット）の外部に排出可能な蓄電デバイスおよびその製造方法を提供することも目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 以上の目的を達成するために、本発明に係る蓄電デバイスは、正極集電体電極と該正極集電体電極上に配置された正極活物質層とを備えた正極と、負極集電体電極と該負極集電体電極上に配置された負極活物質層とを備え、該負極活物質層が前記正極活物質層に対向するように配置されている負極と、前記正極の表面の一部と前記負極の表面の一部に接着して前記正極と前記負極とを離間させる第1の絶縁層と、平面視すると前記第1の絶縁層によって閉じられた領域であって、前記正極と前記負極の間に電解質を保持するための領域と、を含んで成る蓄電ユニットと、電解質とを有する蓄電デバイスであって、前記第1の絶縁層の透気度Pが下記（1）式を満足することを特徴とする。

$$1250 \text{ 秒} / 100 \text{ cc} < P < 95000 \text{ 秒} / 100 \text{ cc} \quad (1)$$

[0012] 本発明の集電デバイスでは、（1）式を満足することにより、第1の絶縁層が電解質の適正な通液性を有する。このため、蓄電ユニットを形成した後、あるいは必要に応じて蓄電ユニットを積層した後であっても蓄電ユニット内部に電解質を供給できるため、蓄電ユニット形成時の熱圧着時の加熱により電解質が変質または揮発することを防止できる。

加えて、第1の絶縁層が正極の表面と負極の表面の一部に接着しているため、供給された電解質がより広い面積の正極および負極と接触できることから、蓄電デバイスの小型化、低背化が可能である。

[0013] さらに、通液性を有する第1の絶縁層は、電解質だけでなくガスを通過さ

せることも可能である。従って、通液性（通気性）を有する第１の絶縁層を備えた蓄電ユニットを含む蓄電デバイスは、通電して使用する際に、電解質中などの水や不純物の分解に起因して発生するガスを、第１の絶縁層を通過させて蓄電ユニットの外部に排出することが可能なため、ガスの発生による蓄電ユニットの膨張、インピーダンス（内部抵抗）の上昇、容量の低下および集電体電極と活物質層間など蓄電ユニット構成部材間の剥離などが抑制できるという利点を有する。

[0014] 本発明に係る蓄電デバイスは、前記第１の絶縁層が粒子状の絶縁体を含んでよい。

これにより、熱圧着した際や積層体に外部応力が加わった際に、両電極間を強固に保持することができ、ショートを抑制できる。また、スクリーン印刷等により形成した第１の絶縁層の膜厚は、第１の絶縁層ペーストの固形分濃度に比例するが、粒子状絶縁体を含むと第１の絶縁層ペーストの固形分濃度を上げることができるため、第１の絶縁層の厚膜形成が可能となり、ショートを抑制できる。

[0015] 本発明に係る蓄電デバイスは、前記領域に前記第１の絶縁層よりも小さな値の透気度 P を有する多孔性の第２の絶縁層が配置されてよい。

本願発明に係る蓄電デバイスは、このような第２の絶縁層を配置することで、より確実に第２の絶縁層に電解質を浸透させることができ、また漏れ電流をより確実に抑制できる。

[0016] 本願発明に係る電子デバイスの製造方法は、正極集電体電極と該正極集電体電極上に配置された正極活物質層とを備えた正極と、負極集電体電極と該負極集電体電極上に配置された負極活物質層とを備え、該負極活物質層が前記正極活物質層に対向するように配置されている負極と、前記正極の表面の一部と前記負極の表面の一部に接着して前記正極と前記負極とを離間させる第１の絶縁層と、平面視すると前記第１の絶縁層によって閉じられた領域であって、前記正極と前記負極の間に電解質を保持するための領域と、を含んで成る蓄電ユニットと、電解質とを有する蓄電デバイスの製造方法において

、
前記電解質を透過可能な樹脂を用いて、前記第1の絶縁層を作製し、該第1の絶縁層の透気度Pが下記(1)式を満足するようにする工程と、

$$1250 \text{ 秒} / 100 \text{ cc} < P < 95000 \text{ 秒} / 100 \text{ cc} \quad (1)$$

複数の前記正極集電体電極または複数の前記負極集電体電極のいずれか一方が前記第1の絶縁層により一体化されてなる電極複合シートを作製する工程と、を含むことを特徴とする。

[0017] この製造方法により得られる蓄電デバイスは、第1の絶縁層が(1)式を満足することにより、電解質の適正な通液性を有する。このため、蓄電ユニットを形成し、蓄電ユニットを積層した後であっても蓄電ユニット内部に電解質を供給できるため、積層時の熱圧着の加熱などにより電解質が変質または揮発することを防止できる。加えて、第1の絶縁層が正極の表面と負極の表面の一部に接着しているため、供給された電解質がより広い面積の正極および負極と接触できることから、蓄電デバイスの小型化、低背化が可能である。

加えて、通液性を有する第1の絶縁層は、電解質だけでなくガスを通過させることも可能である。従って、通液性(通気性)を有する第1の絶縁層を備えて蓄電ユニットを含む蓄電デバイスは、通電して使用する際に、電解質中などの水や不純物の分解に起因して発生するガスを、第1の絶縁層を通過させて蓄電ユニットの外部に排出することが可能なため、ガスの発生による蓄電ユニットの膨張、インピーダンス(内部抵抗)の上昇、容量の低下および集電体電極と活物質層間など蓄電ユニット構成部材間の剥離などが抑制できるという利点を有する。

[0018] また、正極または負極活物質層を備えた複数の集電体電極が、第1の絶縁層で一体化されてなる電極複合シートを作製する工程を含むので、電極を個別に1つずつ作製し、積層するよりも高い生産性が得られる。

さらに、複数の集電体電極が第1の絶縁層で一体化されているので、集電体電極が薄層化されたような場合でも、集電体電極を破壊することなく、所

定の配列および所定の位置を保持したままハンドリングすることが可能であり、蓄電デバイスの小型化、低背化が容易である。

[0019] 本願発明に係る電子デバイスの製造方法は、正極集電体電極と該正極集電体電極上に配置された正極活物質層とを備えた正極と、負極集電体電極と該負極集電体電極上に配置された負極活物質層とを備え、該負極活物質層が前記正極活物質層に対向するように配置されている負極と、前記正極の表面の一部と前記負極の表面の一部に接着して前記正極と前記負極とを離間させる第1の絶縁層と、平面視すると前記第1の絶縁層によって閉じられた領域であって、前記正極と前記負極の間に電解質を保持するための領域と、を含んで成る蓄電ユニットと、電解質とを有する蓄電デバイスの製造方法において、

前記電解質を透過可能な樹脂を用いて、前記第1の絶縁層を作製し、該第1の絶縁層の透気度Pが下記(1)式を満足するようにする工程と、

$$1250 \text{ 秒} / 100 \text{ cc} < P < 95000 \text{ 秒} / 100 \text{ cc} \quad (1)$$

前記蓄電ユニットが少なくとも一方向に複数並んで一体化されてなる正極負極一体化シートを作製した後、前記少なくとも一方向に隣り合って並んだ蓄電ユニットを分離する工程と、を含むことを特徴とする。

[0020] この製造方法により得られる蓄電デバイスは、第1の絶縁層が(1)式を満足することにより、適正な電解質の通液性を有する。このため、蓄電ユニットを形成し、蓄電ユニットを積層した後であっても蓄電ユニット内部に電解質を供給できるため、積層時の熱圧着時の加熱により電解質が変質または揮発することを防止できる。加えて、第1の絶縁層が正極の表面と負極の表面の一部に接着しているため、供給された電解質がより広い面積の正極および負極と接触できることから、蓄電デバイスの小型化、低背化が可能である。

加えて、通液性を有する第1の絶縁層は、電解質だけでなくガスを通過させることも可能である。従って、通液性(通気性)を有する第1の絶縁層を備えて蓄電ユニットを含む蓄電デバイスは、通電して使用する際に、電解質

中などの水や不純物の分解に起因して発生するガスを、第1の絶縁層を通して蓄電ユニットの外部に排出することが可能なため、ガスの発生による蓄電ユニットの膨張、インピーダンス（内部抵抗）の上昇、容量の低下および集電体電極と活物質層間など蓄電ユニット構成部材間の剥離などが抑制できるという利点を有する。

[0021] また、複数の蓄電ユニットが第1の絶縁層で一体化された正極負極一体化シートを作成した後、これを裁断して単一または積層された蓄電ユニットを得て、これらを用いて蓄電デバイスを作製することができることから、効率的に蓄電デバイスを作製することができる。

[0022] 本願発明に係る電子デバイスの製造方法は、正極集電体電極と該正極集電体電極上に配置された正極活物質層とを備えた正極と、負極集電体電極と該負極集電体電極上に配置された負極活物質層とを備え、該負極活物質層が前記正極活物質層に対向するように配置されている負極と、前記正極の表面の一部と前記負極の表面の一部に接着して前記正極と前記負極とを離間させる第1の絶縁層と、平面視すると前記第1の絶縁層によって閉じられた領域であって、前記正極と前記負極の間に電解質を保持するための領域と、を含んで成る蓄電ユニットと、電解質とを有する蓄電デバイスの製造方法において、

前記電解質を透過可能な樹脂を用いて、前記第1の絶縁層を作製し、該第1の絶縁層の透気度Pが下記（1）式を満足するようにする工程と、

$$1250 \text{ 秒} / 100 \text{ cc} < P < 95000 \text{ 秒} / 100 \text{ cc} \quad (1)$$

蓄電ユニットを形成した後、前記第1の絶縁層を透過させて前記電解質を前記蓄電ユニット内に供給する工程と、
を含むことを特徴とする。

[0023] この製造方法により得られる蓄電デバイスは、第1の絶縁層が（1）式を満足することにより、適正な電解質の通液性を有する。このため、蓄電ユニットを形成し、蓄電ユニットを積層した後であっても蓄電ユニット内部に電解質を供給できるため、積層時の熱圧着時の加熱により電解質が変質または

揮発することを防止できる。加えて、第1の絶縁層が正極の表面と負極の表面の一部に接着しているため、供給された電解質がより広い面積の正極および負極と接触できることから、蓄電デバイスの小型化、低背化が可能である。

加えて、通液性を有する第1の絶縁層は、電解質だけでなくガスを通過させることも可能である。従って、通液性（通気性）を有する第1の絶縁層を備えて蓄電ユニットを含む蓄電デバイスは、通電して使用する際に、電解質中などの水や不純物の分解に起因して発生するガスを、第1の絶縁層を通過させて蓄電ユニットの外部に排出することが可能なため、ガスの発生による蓄電ユニットの膨張、インピーダンス（内部抵抗）の上昇、容量の低下および集電体電極と活物質層間など蓄電ユニット構成部材間の剥離などが抑制できるという利点を有する。

[0024] また、積層体を形成後に電解質を供給するため、積層体形成時に必要な熱などによる電解質の変質、揮発等の問題がない。また、積層時に電解を保持したままをハンドリングする必要がなく、工程が簡略化され、効率的である。

なお、本発明において、電解質としては、特に限定されるものではないが、例えば、支持塩を含む電解液やイオン液体、ゲル電解質などの固体電解質を用いることができる。

発明の効果

[0025] 本願発明は、小型化、低背化が可能でかつ基本セル（蓄電ユニット）形成後に積層体内部に電解質を供給可能な蓄電デバイスおよびその製造方法を提供することが可能である。

さらに、本願発明は、基本セル（蓄電ユニット）内、特に集電体電極間で発生したガスを基本セル（蓄電ユニット）の外部に排出可能な蓄電デバイスおよびその製造方法を提供することが可能である。

図面の簡単な説明

[0026] [図1] (a) は、本願発明の実施形態1に係る蓄電デバイス、より詳細には電

気二重層キャパシタ 80 の外観を示す斜視図であり、(b) は (a) の B-B 断面を示す断面図である。

[図2] (a) は、本願発明に係る電気二重層キャパシタ 80 にかかる第 1 の絶縁層 42 の配置を示す正極の平面図であり、(b) は、(a) の A-A 断面図である。

[図3] (a)、は第 1 の絶縁層 42 の配置の変形例を示す平面図であり、(b) は、(a) の C-C 断面図である。

[図4] (a) ~ (c) は、正極集電体電極 21a、正極活物質層 21b、負極集電体電極 31a または負極活物質層 31b のいずれか少なくとも 1 つの外周部近辺に第 1 の絶縁層 42 を配置し、蓄電ユニットを積層した例を示す断面図である。

[図5] (a) は、図 3 (a) に示した実施形態において、第 2 の絶縁層 14 を設けた例を示す平面図であり、(b) は、(a) の D-D 断面である。

[図6] (a) は正極集電体電極 21a の両面に形成した正極活物質層 21b を示す平面図であり、(b) は正極集電体電極 21a の両面に形成した正極活物質層 21b を示す断面図である。

[図7]蓄電ユニット 60 を積層して形成した積層体を示す断面図である。

[図8]電気化学素子用積層ブロック 1 に正極端子電極 21t と負極端子電極 31t とを形成した実施形態 2 の電気化学素子の一部断面斜視図である。

[図9]本発明の実施形態 2 に係る蓄電デバイスの製造方法の工程フロー図である。

[図10]実施形態 2 の蓄電デバイスの製造方法において、基材フィルム 100 上に正極 21 を形成する工程を示しており、(1) は、離型層 101 を備えた基材フィルム 100 の断面図であり、(2) は、離型層 101 上に正極集電体膜 102 を形成した断面図であり、(3) は、正極集電体膜 102 上にレジストパターン R102 を形成した断面図であり、(4) は、正極集電体膜 102 がエッチングされた断面図であり、(5) は、レジストパターン R102 を除去した断面図であり、(6a) は、正極集電体電極 21a 上に正

極活物質層 2 1 b を形成した断面図であり、(6 b) は、(6 a) の平面図である。

[図11]実施形態2の蓄電デバイスの製造方法において、正極 2 1 上に第1の絶縁層 4 2 を形成して正極複合シート 2 0 A を作製する工程と、負極集電体電極 3 1 a と負極活物質層 3 1 b を形成する工程とを示しており、(7 a) は、正極活物質層 2 1 b の上に第2の絶縁層 1 4 を形成した断面図であり、(7 b) は、(7 a) の平面図であり、(8 a) は、基材フィルム上に負極 3 1 を形成した平面図である。

[図12]実施形態2の蓄電デバイスの製造方法において、正極・負極一体化シート 5 0 A を形成する工程を示しており、(8 b) は、図 1 1 (8 a) の断面図であり、(9) は、負極電極複合シート 3 0 A の断面図であり、(1 0) は、正極複合シート 2 0 A と負極複合シート 3 0 A を対向して配置した断面図であり、(1 1) は、正極複合シート 2 0 A と負極複合シート 3 0 A の第1の絶縁層 4 2 間を接合した正極・負極一体化シート 5 0 A の断面図であり、(1 2) は、正極・負極一体化シート 5 0 A の正極側の基材フィルム 1 0 0 を剥離した断面図である。

[図13]実施形態2の蓄電デバイスの製造方法において、正極・負極一体化シートを積層する工程を示しており、(1 3) は、2つの正極・負極一体化シート 5 0 A を対向して配置した断面図であり、(1 4) は、2つの正極・負極一体化シートを積層した断面図であり、(1 5) は、その一方の基材フィルム 1 0 0 を剥離した断面図であり、(1 6) は、積層された正極・負極一体化シート 5 0 A にさらに別の正極・負極一体化シート 5 0 A を配置した断面図である。

[図14](1 7) は、実施形態2の蓄電デバイスの製造方法において、積層された正極・負極一体化シート 5 0 A にさらに別の正極・負極一体化シート 5 0 A を積層した断面図である。

[図15]実施形態2の正極・負極一体化シート 5 0 A が積層された電気化学素子用積層シート L B 1 の断面図である。

[図16]電気化学素子用積層ブロック1を含む蓄電デバイスの例として示す、電気二重層キャパシタ80Aの断面図である。

[図17](a)は、容量(CAP)の測定方法を示す概略図であり、(b)は、電気抵抗(ESR)の測定方法を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0027] 以下、図面に基づいて本発明の実施形態を詳細に説明する。なお、以下の説明では、必要に応じて特定の方向や位置を示す用語（例えば、「上」、「下」、「右」、「左」及びそれらの用語を含む別の用語）を用いるが、それらの用語の使用は図面を参照した発明の理解を容易にするためであって、それらの用語の意味によって本発明の技術的範囲が制限されるものではない。また、複数の図面に表れる同一符号の部分は同一の部分又は部材を示す。

[0028] 1. 実施形態1

(1) 蓄電デバイス

図1(a)は、本願発明の実施形態1に係る蓄電デバイス、より詳細には電気二重層キャパシタ80の外観を示す斜視図であり、図1(b)は図1(a)のB-B断面を示す断面図である。

電気二重層キャパシタ80では、表面に正極活物質層21bが形成された正極集電体電極21aと、表面に負極活物質層31bが形成された負極集電体電極31aを有し、正極活物質層21bと負極活物質層31bとが対向するように配置されている。

そして、第1の絶縁層42が正極活物質層21bと負極活物質層31bとの間に配置され、正極活物質層21bの表面の一部および負極活物質層31bの表面の一部に接着している。第1の絶縁層42が存在することにより、正極集電体電極21aと正極活物質層21bからなる正極と負極集電体電極31aと負極活物質層31bからなる負極とを離間させ、正極と負極とが短絡するのを防止している。

そして、正極活物質層21bと負極活物質層31bの間に電解質18が供給されている。

[0029] 本願明細書においては、その正極活物質層 2 1 b と負極活物質層 3 1 b とが対向している 1 組の正極（正極集電体電極 2 1 a と正極活物質層 2 1 b）と負極（負極集電体電極 3 1 a と負極活物質層 3 1 b）および当該正極と当該負極の間に配置され、当該正極の一部および当該負極の一部と接着している第 1 の絶縁層 4 2 とを合わせて「蓄電ユニット」と呼ぶ場合がある。

[0030] 本発明に係る電気二重層キャパシタ 8 0 では、正極活物質層 2 1 b と負極活物質層 3 1 b との間において、第 1 の絶縁層 4 2 に取り囲まれた領域に電解質 1 8 が供給（配置）されている。そして、第 1 の絶縁層 4 2 が、通液性（通気性）を有し電解質 1 8 を透過させることが可能であることが本願発明の特徴の 1 つである。

好ましくは、第 1 の絶縁層 4 2 は、その透気度 P が下記の（1）式を満足することにより、電解質 1 8 を所定量透過（電解質 1 8 に対して所定の通液性を有する）することが可能である。

[0031] $1250 \text{ 秒} / 100 \text{ cc} < P < 95000 \text{ 秒} / 100 \text{ cc}$ （1）

ここで、 P は第 1 の絶縁層 4 2 の透気度（秒／cc）である。

[0032] 以下にこの電気二重層キャパシタ 8 0 の特徴を詳述する。

図 2（a）は、本願発明に係る電気二重層キャパシタ 8 0 にかかる第 1 の絶縁層 4 2 の配置を示す正極の平面図であり、図 2（b）は、図 2（a）の A－A 断面図である。

図 2（a）から判るように、後で溶着部（例えば図 1 の溶着部 2 2 a、3 2 a）を形成するための集電体リード部を残して、正極集電体電極 2 1 a の表面（図 2（a）（b）では両面）に正極活物質層 2 1 b が形成され、さらに正極活物質層 2 1 b の上に基盤の目状に第 1 の絶縁層 4 2 が規則的に配置（接着）されている。

この結果、図 2（a）（b）に示す第 1 の絶縁層 4 2 の配置では、正極活物質層 2 1 b のうち第 1 の絶縁層 4 2 が配置されていない部分が複数形成され、複数の部分の個々の平面視した形状が正方形となっている。すなわち、平面視すると正形状である正極活物質層 2 1 b の露出部が、個々に枠状の

第1の絶縁層42に取り囲まれている。

これは、第1の絶縁層42は平面視すると閉じた領域を形成していることを意味し、この領域は、蓄電ユニットにおいて正極と負極の間に電解質を保持するために機能する。

[0033] 図2(a)(b)は、正極について示しているが、図1に示すように、負極についても正極同様に、負極集電体電極31aの表面に負極活物質層31bが形成され、負極活物質層31bには正極活物質層21b上に形成された第1の絶縁層42に対向する位置に第1の絶縁層42が形成（接着）されている。

[0034] 従って、図1(b)に示す第1の絶縁層42の間には、上部を正極活物質層21bと負極活物質層31bのいずれか一方により覆われ、下部を正極活物質層21bと負極活物質層31bの他方により覆われ、側面を第1の絶縁層42で覆われた（取り囲まれた）、一見すると電解質18が入り込むことができないように思える領域が形成されている（すなわち、第1の絶縁層42は平面視すると閉じた領域を有し、この閉じた領域の上面と下面の一方を正極が覆い、他方を負極が覆っている）。しかし、上述のように第1の絶縁層42が電解質18を透過させることができることから、蓄電ユニット形成後にこの領域に電解質18を供給（供給）することができる。

[0035] さらに、電気二重層キャパシタ80は、通電して使用する際に、電解質18中などの水や不純物の分解に起因し蓄電ユニット内に発生するガスを第1の絶縁層42を通過させて蓄電ユニットの外部に排出することが可能なため、ガスの発生による蓄電ユニットの膨張、インピーダンス（内部抵抗）の上昇や容量の低下、集電体電極と活物質層間など蓄電ユニット構成部材間の剥離などが抑制できるという利点を有する。

[0036] 第1の絶縁層42の透気度Pは、上述のように(1)式を満足する。

透気度Pが、95000秒/100cc未満だと、第1の絶縁層42が電解質をより多く透過させることから、量産工程で効率よく蓄電ユニット内に供給できるからである。また、透気度Pが、95000秒/100cc未満

だと、蓄電ユニット内で発生したガスを効率的に蓄電ユニットの外に排出できる。

一方、透気度 P が $1250 \text{ 秒} / 100 \text{ cc}$ より大きいと、第1の絶縁層42が十分な強度を有するため、蓄電ユニットの形状をより安定して維持できる。

[0037] なお、透気度 P は、日本工業規格 (JIS) P 8117 に準拠した方法により、例えばデジタル型王研式透気度試験機 (旭精工株式会社製「EGO1-5-1MR」) を用いて、シリンダー圧 0.25 MPa 、測定圧 0.05 MPa 、測定内部径 30 mm で測定することができる。

測定は、蓄電デバイス内で使用するのと同じ厚さ、同じ材料でより広い面積の第1の絶縁層42を形成し、この第1の絶縁層42を用いて行う。

[0038] 上述の第1の絶縁層42に取り囲まれた領域内への電解質18の供給 (浸透) は、図1からも判るように複数の蓄電ユニットを積層した後でも可能である。複数の蓄電ユニットを積層した後でも電解質18を蓄電ユニット内に供給することにより、蓄電ユニットを熱圧着して積層する際の熱等の影響による電解質18の変質、揮発等の問題を防止することができる。

[0039] 従来の絶縁層は、電解液に対してほとんど通液性がなく、この結果、一旦、枠状の絶縁層を正極および負極に接着させて蓄電ユニットを形成すると、蓄電ユニットの内部に電解液を注液することができなかった。

このため、蓄電ユニットが形成される前に枠状の絶縁層により形成された電解液を保持するための領域 (平面視して閉じた領域) に電解液を注液する必要があった。

しかし、電気二重層キャパシタ80では、上述のように蓄電ユニットの形成前に電解質18を供給する必要がなく、従って蓄電ユニットの形成時に枠状の第1の絶縁層が形成する平面視して閉じた領域が電解質18を含んだ状態でハンドリングする必要がなく、工程が簡略化され、効率的である。

[0040] なお、これは、電気二重層キャパシタ80の製造において、電解質18の蓄電ユニットへの供給を蓄電ユニットの形成後に限定するものではない。蓄

電ユニットの形成前および／または蓄電ユニットの形成中に供給しておいてもよいし、蓄電ユニットの形成後に追加で供給してもよい。

[0041] 図1(b)および図2に第1の絶縁層42の配置の例を示したが、もちろんこれに限定されるものではなく、正極（正極活物質層21bおよび／または正極集電体電極21a）の表面の一部と負極（負極活物質層31bおよび／または負極集電体電極31a）の表面の一部に接着し、正極（正極活物質層21b）と負極（負極活物質層31b）との間で、平面視した際に（図1(b)のZ軸方向から見た際に）電解質18を取り囲むように配置され、かつ取り囲まれた該電解質18が正極活物質層21bと負極活物質層31bとに接触可能である限りは、第1の絶縁層42は任意の形態で配置してよい。

[0042] 図3(a)は、第1の絶縁層42の配置の変形例を示す平面図であり、図3(b)は、図3(a)のC-C断面図である。

図3(a)に示す例では、図2(a)(b)に示す実施形態と同じように正極集電体電極21aの表面（両面）に正極活物質層21bが形成されている。

そして、この正極活物質層21bの表面に平面視した形状が口の字型となるように第1の絶縁層42が配置されている。すなわち、正極活物質層21bの主面上に第1の絶縁層42が正極活物質層21bの外周に沿って配置されている。

この口の字型の第1の絶縁層42は、図3(b)に示す正極活物質層21b上のみならず、正極集電体電極21aの正極活物質層21bが形成されていない部分に形成してもよい。なお、図3(a)、(b)に示すような第1の絶縁層42の配置を用いた場合、いうまでもなく負極側も負極活物質層31b上の対応する位置に第1の絶縁層42が形成されるのが通常である。

[0043] 図4(a)～(c)は、正極集電体電極21a、正極活物質層21b、負極集電体電極31aまたは負極活物質層31bのいずれか少なくとも1つの外周部近辺に第1の絶縁層42を配置し、蓄電ユニットを積層した例を示す断面図である。

[0044] 図4（a）の例では、第1の絶縁層42が、正極集電体電極21a、正極活物質層21b、負極集電体電極31aおよび負極活物質層31bの側面と接着している。

この結果、第1の絶縁層42は積層した複数の蓄電ユニットに亘って連続している。

[0045] 図4（b）の例では、第1の絶縁層42は、正極集電体電極21aおよび負極集電体電極31aの主面に接着し、正極活物質層21bおよび負極活物質層31bの側面と接着している。

図4（c）の例では、第1の絶縁層42は、正極活物質層21bおよび負極活物質層31bの主面に接着している（すなわち、図3（a）（b）に示す実施形態で蓄電ユニットを形成し、該蓄電ユニットを積層した場合に相当する。）。

図4（b）および（c）の例では、第1の絶縁層42は単一の蓄電ユニット内に留まり、第1の絶縁層42は、複数の蓄電ユニットに亘り連続していない。

[0046] 本願発明に係る電気二重層キャパシタ80では、図1に示し上述したように、正極（特に正極活物質層21b）および負極（特に負極活物質層31b）は、その一部分が第1の絶縁層42に覆われているのみで、両電極間に多孔性絶縁層（セパレータ層）等を設置する必要がない。すなわち、正極活物質層21bおよび負極活物質層31bの表面積の相当部分は、その間に電解質18のみが介在するため、両極間を低抵抗にできるという利点を有する。

また、両電極間に多孔性絶縁層（セパレータ層）を塗工等により設置する必要がないので、第1の絶縁層の形成のみでデバイスを作製することが可能となる。よって、蓄電デバイスの構成部材を少なくでき、加工費を削減することができる。

[0047] なお、両電極間に多孔性の第2の絶縁層（セパレータ層）を設置してもよい。この場合、第2の絶縁層を設けることで、正極活物質層21bおよび負極活物質層31bからの活物質の脱落等によるショート不良の少ない、歩留

まりの高い蓄電デバイスまたは漏れ電流の少ない蓄電デバイスを提供することができる。

[0048] 図5(a)は、図3(a)に示した実施形態において、第2の絶縁層14を設けた例を示す平面図であり、図5(b)は、図5(a)のD-D断面である。図5(a)(b)に示す実施形態では、図3(a)(b)と同じように、正極集電体電極21aの上に、正極活物質層21bが形成され、正極活物質層21bの主面の外周上に口の字型に第1の絶縁層42が形成されている。

これに加えて、正極活物質層21bの表面のうち、第1の絶縁層42が形成されていない部分にセパレータ層(第2の絶縁層)14が形成されている。

[0049] 第2の絶縁層14は、正極活物質層21bの表面のうち、図5(a)(b)に示すように第1の絶縁層42が形成されていない部分の全部に形成されてもよく、または第1の絶縁層42が形成されていない部分の一部に形成されてもよい。

また、図2に示す実施形態においても同様に、正極活物質層21bの表面のうち、第1の絶縁層42が形成されていない部分の一部または全部に第2の絶縁層14を形成してよい。

[0050] ところで、蓄電デバイスの低抵抗化を達成するためには、セパレータ層(第2の絶縁層)14により多くの空隙等を設けることにより、両電極間の抵抗値を下げるのが有効である。しかし、例えば粒子状材料と樹脂成分を含むセパレータの場合、低抵抗なセパレータ層を作製するためには、樹脂成分が空隙を埋めてしまわないように、樹脂成分を少なくする必要がある。

一方、セパレータ層の樹脂成分により両電極を接着させ蓄電ユニットとするためには、セパレータ層の樹脂成分の接着性が必要である。すなわち接着性を良くするためには、樹脂成分を多くする必要がある。

このように、低抵抗にするためには樹脂成分を少なく、高い接着性を発揮するためには樹脂成分を多くする必要がある、両者を兼ね備えることは、樹

脂成分量の観点から相反するため、低抵抗かつ高い接着性を有するセパレータを作製することは困難であった。

[0051] ところが、本発明のように、蓄電デバイスの形状を維持するための接着性の高い第1の絶縁層42と、樹脂成分の少ない低抵抗な多孔性の第2の絶縁層（セパレータ層）とを、「機能別」に別々に作製・配置することにより、両電極間に樹脂成分の多い「接着性を有するセパレータ層」を備えた場合と比較して、低抵抗化を達成することができる（接着性を有するセパレータ層は樹脂成分が多いために、抵抗値が高くなるため）。

ただし、第2の絶縁層が接着性を有することを除外する訳ではない。第2の絶縁層も接着性を有することで、電極間の接合がより強固となる。

[0052] 本明細書における多孔性の第2の絶縁層（セパレータ層）14は、第1の絶縁層42と比べより小さな値の透気度P（より短い時間で100ccの気体が通過する）を有する。

すなわち、本明細書における第2の絶縁層（セパレータ層）14は、第1の絶縁層42と比べ電解質18の通液性が高い。

第2の絶縁層14は、より多くの空隙等を有することにより、両電極間の抵抗値を下げるのが好ましい。このため、第2の絶縁層14の透気度Pは、0秒/100ccより大きく1000秒/100ccより小さいことが好ましい。

[0053] 電気二重層キャパシタ80は、以上説明した蓄電ユニットを並列に多層積層してより多くの蓄電量を確保してよい。より少ない体積でより多くの蓄電量を確保するため、好ましくは図1に示すように、正極集電体電極21aおよび負極集電体電極31aはその両面にそれぞれ正極活物質層21bおよび負極活物質層31bが形成されている。但し、本実施形態においては、高さ方向（図1のZ方向）の最外層に位置する正極集電体電極21aおよび負極集電体電極31a（図1では最上部の負極集電体電極31aおよび最下部の正極集電体電極21a）については、片面のみに形成することが好ましい。このように、対極と対向せず、蓄電デバイスの容量にほとんど寄与しない活

物質層を形成しないことで、蓄電デバイスの体積あたりの容量を大きくすることができる。

[0054] そして複数の蓄電ユニット（図１の場合は１１個）が積層され、各々の蓄電ユニットの正極集電体電極２１aは、その端部を纏めて溶着して形成した溶着部２２aで正極タブ２３aに電氣的に接続されている。同様に各々の蓄電ユニットの負極集電体電極３１aは、その端部を纏めて溶着して形成した溶着部３２aで負極タブ３３aに電氣的に接続されている。

そして、積層した蓄電ユニットは、パッケージ１１内に収納されており、パッケージ内に導入された電解質１８が、上述のように第１の絶縁層４２を通り抜け、それぞれの蓄電ユニット内に供給される。

正極タブ２３aおよび負極タブ３３aがパッケージ１１の内部から外側に突出しており、正極タブ２３aおよび負極タブ３３aにより、それぞれの蓄電ユニットがパッケージの外側と電氣的に接続されている。

[0055] このように複数の蓄電ユニットから成る蓄電デバイス（電気二重層キャパシタ）８０はパッケージ１１に収納されていることで、電解質１８の揮発が抑制される。

さらに、電気二重層キャパシタ８０は、通電して使用する際に、電解質１８中などの水や不純物の分解に起因して発生するガスが第１の絶縁層４２を透過することにより蓄電ユニット外部に排出することが可能なため、ガスの発生による蓄電ユニットの膨張、インピーダンス（内部抵抗）の上昇、容量の低下および集電体電極と活物質層間など蓄電ユニット構成部材間の剥離などが防止できるという利点を有する。

[0056] なお、本願発明における電気二重層キャパシタは、図１（a）（b）に示すような蓄電ユニットが積層された形態に限定されるものではない。例えば、蓄電ユニットが積層されていない電気二重層キャパシタ（蓄電デバイス）も本願発明に含まれる。このような電気二重層キャパシタ（蓄電デバイス）は、例えば、正極および負極として、正極集電体電極２１aの一方の面のみ正極活物質層２１bを形成した正極と、負極集電体電極３１aの一方の面

にのみ負極活物質層 31b を形成した負極とを一組だけ有する電気二重層キャパシタ（蓄電デバイス）を含む。

[0057] 以下に電気二重層キャパシタ 80 の各要素の詳細を示す。

・正極集電体電極、負極集電体電極、正極活物質層、負極活物質層

本発明に係る蓄電デバイスとして、電気二重層キャパシタ 80 を例示したが、本願発明はこれに限定されるものではなく、例えばリチウムイオン二次電池、リチウムイオンキャパシタを含む各種の蓄電機能を有するデバイスを含む。

[0058] 例えば、電気二重層キャパシタであれば、正極集電体電極 21a および負極集電体電極 31a として、アルミニウム箔を用い、活性炭を正極活物質層 21b および負極活物質層 31b として用いることができる。

この場合、電解質 18 としてプロピレンカーボネートに 1 mol/L のトリエチルメチルアンモニウムテトラフルオロボレートを溶解させた電解液などが用いられる。

[0059] 例えば、正極集電体電極 21a としてアルミニウム箔を用い、正極活物質層 21b として LiCoO_2 のようなリチウム複合酸化物を含む合剤層を用いて正極とし、負極集電体電極 31a として銅箔を用い、負極活物質層 31b としてグラファイトを含む合剤層を用いて負極とすることでリチウムイオン二次電池を得ることができる。この場合、電解質 18 としてエチレンカーボネート（30 vol%）とジエチルカーボネート（70 vol%）の混合溶媒に 1 mol/L の LiPF_6 を溶解させた電解液などが用いられる。

[0060] 例えば、正極集電体電極 21a としてアルミニウム箔を用い、正極活物質層 21b として活性炭を含む合剤層を用いて正極とし、負極集電体電極 31a として銅箔を用い、負極活物質層 31b としてグラファイトを含む合剤層を用いて負極とし、リチウムイオンを負極にプレドープすることでリチウムイオンキャパシタを得ることができる。

この場合、エチレンカーボネート（30 vol%）とジエチルカーボネート（70 vol%）の混合溶媒に 1 mol/L の LiPF_6 を溶解させた電解

液などが電解質 18 として用いられる。

[0061] ・第 1 の絶縁層

第 1 の絶縁層 42 としては熱可塑性樹脂（ポリフッ化ビニリデン（以下、P V D F）など）および、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアミドなどの熱硬化性樹脂を使用することができる。

これらの中で、熱可塑性樹脂はガラス転移温度または融点まで加熱することによって軟らかくなるため、加熱又は加熱しながら圧着することで被接着物である正極活物質層 21b、負極活物質層 31b、正極集電体電極 21a も負極集電体電極 31a またはセパレータ層（用いた場合）との接触面積が大きくなり、強い接着強度（接合強度）が得られるため好ましい。また、いうまでもなく、熱可塑性樹脂をガラス転移温度または融点まで加熱することによって、第 1 の絶縁層 42 同士を接着する場合でも接着が容易になり、かつ強い接着強度が得られる。

[0062] （1）式を満足する、第 1 の絶縁層 42 は、例えば、適切な種類の熱可塑性樹脂を選択し、必要に応じて所定量の粒子状絶縁体を添加することにより得ることができる。

このような熱可塑性樹脂と粒子状絶縁体の組み合わせとして、熱可塑性樹脂として P V D F の六フッ化プロピレンとの共重合体を用い、粒子状絶縁体としてアルミナ（例えば粒子サイズ $D_{50} = 0.3 \mu m$ ）を用い、粒子状絶縁体と樹脂の合計に占める粒子状絶縁体の体積比 P V C（P i g m e n t V o l u m e C o n c e n t r a t i o n）を 30% より大きく、60% より小さく（ $30\% < P V C < 60\%$ ）することを例示できる。

[0063] なお、粒子状絶縁体を用いる場合は、この例以外にも各種の熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂と粒子状絶縁体を組み合わせて、例えば、 $30\% < P V C < 60\%$ のように、P V C を適宜調整することで、（1）式を満足することができる。

[0064] また、第 1 の絶縁層 42 を得る際に、熱可塑性樹脂と粒子状絶縁体とを混合するために、例えば 1-メチル-2-ピロリドン（以下、NMP）のよう

な溶媒を用いてよい。

[0065] 粒子状絶縁体としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）のような有機物粒子や、シリカやアルミナのような無機フィラー、あるいはそれらを混合して使用してよい。表面実装に耐えうる耐熱性を得るため、無機フィラーを使用することが好ましい。さらに、破砕シリカなどの三次元方向に不定形な絶縁体粒子を使用すると、粒子間でより空隙が生じやすいため、PVCが低い状態でも空隙を確保することができ、通液性がより確実に確保されるため、より好ましい。

[0066] また、熱可塑性樹脂としてPVDFを用いた場合、耐熱性及び耐溶剤性に優れる。

また、熱硬化性樹脂は耐熱性が高く、結着力が強く、化学的安定性に優れ、熱可塑性樹脂と比較して高強度であるため、積層体の強度が向上する。

[0067] 第1の絶縁層42を上述の被接着物に接着する方法としては、例えば第1の絶縁層42を設けた各電極を圧着または加熱することが挙げられ、圧着または加熱することにより被接着物（正極、負極等）に接着されて一体化する。また圧着時に加熱することにより、より強固に接着することができる。

[0068] 第1の絶縁層42を設けた各電極を積層して積層体を作製する際、積層体においては、電極の逐次積層時は、（加熱などにより）仮接着を行うことで仮積層体を形成し、仮積層体に（加熱などにより）本接着を施す。

このようにすると、積層時に、正極と負極間の位置を精度よく逐次積層することが可能になる。

[0069] また、本接着は、積層体が複数個まとめて形成された積層集合体（仮接着されている）に施してもよいし、仮接着された積層集合体を個片化した後に、積層体毎に行ってもよい。

[0070] ・電解質

電解質18を備えることにより、蓄電デバイスとして作用する。

電解質18としては、蓄電デバイスとしてそれぞれ、リチウムイオン二次電池を作製する場合は、一般にリチウムイオン二次電池において使用される

電解質を使用することができ、リチウムイオンキャパシタを作製する場合は、一般にリチウムイオンキャパシタにおいて使用される電解質を使用することができ、電気二重層キャパシタを作製する場合は、一般に電気二重層キャパシタにおいて使用される電解質を使用することができる。

[0071] 例えば、一般的に蓄電デバイスで使用されているジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、アセトニトリルから選択される、又はこれらを混合した有機溶媒に、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiTFSI 等の Li 塩を溶解させた電解液や、前記有機溶媒に、テトラメチルアンモニウムテトラフルオロボレート、トリエチルメチルアンモニウムテトラフルオロボレート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドを溶解させた電解液などが挙げられる。

[0072] なお、電気二重層キャパシタにおいては、電解質として、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドのようなイオン液体を用いる場合、有機溶媒を実質的に含まないイオン液体のみを電解質として使用することができる。有機溶媒を実質的に含まないイオン液体を用いた場合、イオン液体は高温まで蒸気圧が低いため、高温での膨張が抑制でき、耐熱性の高い蓄電デバイスを供給することができる。また、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレートは、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドなどと比較してアニオンであるテトラフルオロボレートのイオン半径が小さく、導電率が高いため、より低抵抗の電気二重層キャパシタを供給することができる。

[0073] ・パッケージ

パッケージ11として、例えばフィルムを用いることができる。フィルムとしては内側（積層体に対向する面）が絶縁性を有し、電解質18を保持できる任意のフィルムを用いてよい。

好ましいフィルムとして、例えば内側表面がポリプロピレンからなる層で覆われており、外側表面は、ナイロンからなる層で覆われたアルミニウムのラミネートフィルムを例示できる。

[0074] ・第2の絶縁層（セパレータ層）

多孔性の第2の絶縁層（セパレータ層）14を用いる場合、上述のように第2の絶縁層（セパレータ層）14は、第1の絶縁層42と比べより小さな値の透気度P（より短い時間で100ccの気体が通過する）を有する。

[0075] このように、第1の絶縁層42と比べより小さな値の透気度Pを有する第2の絶縁層（セパレータ層）14は、例えば、適切な種類の熱可塑性樹脂を選択し、これに所定量の粒子状絶縁体を添加することで得ることができる。

このような熱可塑性樹脂と粒子状絶縁体の組み合わせとして、熱可塑性樹脂としてPVDFの六フッ化プロピレンとの共重合体を用い、粒子状絶縁体としてアルミナ（例えば粒子サイズ $D_{50}=0.3\mu m$ ）を用い、粒子状絶縁体と樹脂の合計に占める粒子状絶縁体の体積比PVC（Pigment Volume Concentration）を60%より大きく（60%<PVC）することで透気度Pを1250秒/100ccより小さな値とすることを例示できる。

[0076] なお、この例以外にも各種の熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂と粒子状絶縁体を組み合わせて、例えば、60%<PVCのように、PVCを適宜調整することで、第1の絶縁層42よりも小さな値の透気度Pを有する第2の絶縁層14を得ることができる。

[0077] また、第2の絶縁層14を得る際に、熱可塑性樹脂と粒子状絶縁体とを混合するために、例えばNMPのような溶媒を用いてよい。

[0078] 粒子状絶縁体としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）のような有機物粒子や、シリカやアルミナのような無機フィラー、あるいはそれらを混合して使用してよい。表面実装に耐えうる耐熱性を得るため、無機フィラーを使用することが好ましい。さらに、破砕シリカなどの三次元方向に不定形な絶縁体粒子を使用すると、粒子間でより空隙が生じやすいた

め、PVCが低い状態でも空隙を確保することができ、通液性がより確実に確保されるため、より好ましい。

[0079] 上述の例以外の第2の絶縁層14を用いる場合も粒子状絶縁体を含むことがより好ましい。粒子状絶縁体を含むことにより、積層工程などにおいて、各層を圧迫した場合にも第2の絶縁層の収縮又は空孔の埋没を緩和することができ、より効率的に正極－負極間を絶縁しつつ低抵抗化することができるためである。

粒子状絶縁体としては、例えば、PTFEのような有機物粒子や、シリカやアルミナのような無機フィラー、あるいはそれらを混合して使用することができる。表面実装に耐えうる耐熱性を得るため、及び、硬度が高く積層体の熱圧着時に空孔をより効率的に保持することができるために、無機フィラーを使用することが好ましい。さらに、破砕シリカなどの三次元方向に不定形な絶縁体粒子を使用すると、粒子間でより空隙が生じ、イオンの導電パスが確保されて蓄電デバイスの低抵抗化が可能となるため、より好ましい。

[0080] 第2の絶縁層の作製においては、第2の絶縁層の成分を含むスラリーを上記正極及び負極、又は正極、又は負極上に塗布することによって作製することができる。第2の絶縁層の塗布は、コンマコーター、ダイコーター、グラビア印刷工法等でも塗布することができるが、スクリーン印刷工法にて塗工して作製することが好ましい。

[0081] (2) 製造方法

次に本実施形態に係る蓄電デバイスの製造方法として、電気二重層キャパシタ80の製造方法を以下に例示する。

[0082] 図6(a)は正極集電体電極21aの両面に形成した正極活物質層21bを示す平面図であり、図6(b)は正極集電体電極21aの両面に形成した正極活物質層21bを示す断面図である。

[0083] 詳細を上述したアルミニウム箔等からなる正極集電体電極21aの両面（最下部は片面のみ）に、詳細を上述した正極活物質層21b用材料、例えば活性炭を含むペーストをスクリーン印刷等により塗工し、乾燥することで、

正極集電体電極 2 1 a の両面に正極活物質層 2 1 b を形成できる。

なお、通常は、図 1 (a) (b) に示すように正極集電体電極 2 1 a に、溶着部 2 2 a となる部分を残すように正極活物質層 2 1 b を形成しないリード部を形成する。

[0084] 同様の方法を用いることで、負極集電体電極 3 1 a の両面（最上部は片面のみ）に負極活物質層 3 1 b を形成できる。

このようにして正極と負極を得ることができる。

[0085] 次に例えば、NMP 等の溶媒に、上述した熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂から選択した所望の樹脂を溶解しバインダ溶液を得る。

バインダ溶液には必要に応じて粒子状絶縁体を混合してよい。

次にバインダ溶液をポット架により混合することでスラリー（第 1 の絶縁層ペースト）を得る。得られたスラリーを正極活物質層 2 1 b および／または正極集電体電極 2 1 a に塗工して、例えば、図 3 に示すような所望の位置に第 1 の絶縁層 4 2 を形成する。

[0086] 同様にスラリー（第 1 の絶縁層ペースト）を負極活物質層 3 1 b および／または負極集電体電極 3 1 a に塗工して所望の位置に第 1 の絶縁層 4 2 を形成する。

なお、電気二重層キャパシタ 8 0 では、正極と負極の両方に第 1 の絶縁層 4 2 を形成し、積層時に正極の第 1 の絶縁層 4 2 と負極の第 1 の絶縁層 4 2 とを一体化して 1 つの第 1 の絶縁層 4 2 とし、この一体化した第 1 の絶縁層 4 2 が正極および負極に接着している。

[0087] しかし、これに限定されるものではなく、正極と負極の一方にのみに第 1 の絶縁層 4 2 を形成し、この正極と負極の一方にのみに形成した第 1 の絶縁層 4 2 を正極および負極に接着してもよい。

このようにして第 1 の絶縁層 4 2 を形成した正極と負極を積層に必要な枚数用意する。

なお、このようにして作製した正極および負極は必要に応じて形状等を調整するために例えばトムソン刃等を用いて所望の形状に打ち抜く等の加工を

行ってよい。

[0088] そして、得られた正極および負極を図 7 に示すように積層する。その後、上述した熱圧着等の圧着を行って、第 1 の絶縁層 4 2 を正極と負極に接着し、蓄電ユニット 6 0 が積層した積層体を形成する。

[0089] 得られた積層体の各々の正極集電体電極 2 1 a のリード部を一箇所に纏めて溶着（例えば超音波溶着）を行い、溶着部 2 2 a を形成して各々の正極集電体電極 2 1 a 間を接合するとともに溶着部 2 2 a に正極タブ 2 3 a を溶着する。これにより正極タブ 2 3 a と各々の正極集電体電極 2 1 a 間を電氣的に接続できる。

[0090] 同様に、得られた積層体の各々の負極集電体電極 3 1 a のリード部を一箇所に纏めて溶着（例えば超音波溶着）を行い、溶着部 3 2 a を形成して各々の負極集電体電極 3 1 a 間を接合するとともに溶着部 3 2 a に負極タブ 3 3 a を溶着する。これにより負極タブ 3 3 a と各々の負極集電体電極 3 1 a 間を電氣的に接続できる。

[0091] そして、アルミラミネートフィルム等のフィルムを用いて積層体を包み、インパルスシーラー等を用いてフィルム内側表面に形成されているポリプロピレン層等を加熱し熱融着することでフィルムを仮封止してパッケージ 1 1 を形成する。その後、パッケージ 1 1 内に電解質 1 8 を供給し、最終シール部を含むシール部を真空シーラー等により完全封止して電気二重層キャパシタ 8 0 を得る。

[0092] 2. 実施形態 2

（1）蓄電デバイス

図 8 は、実施形態 2 に係る蓄電デバイスに用いる電気化学素子用積層ブロック 1 を示す斜視図である。

図 1 6 は、電気化学素子用積層ブロック 1 を含む蓄電デバイスの例として示す、電気二重層キャパシタ 8 0 A の断面図である。

なお、図 8 では、電気化学素子用積層ブロック 1 の前面（ハッチングにより示した面）は、正極 2 1（正極集電体電極 2 1 a と正極活物質層 2 1 b）

と負極 3 1（負極集電体電極 3 1 a と負極活物質層 3 1 b）の配置の概略を理解できるように断面を示しているが、実際は、後述する製造方法において詳細を示すように、第 1 の絶縁層 4 2 により覆われており、この第 1 の絶縁層 4 2 を通過して、電解質が電気化学素子用積層ブロック 1 内の蓄電ユニットに供給される。また、電気化学素子用積層ブロック 1 の後面（前面に平行な面）も同様に、図示しない第 1 の絶縁層 4 2 により覆われており、この後面を覆う第 1 の絶縁層 4 2 も同様に電解質が通過できる。

[0093] 実施形態 1 と同じ符号を付した要素は、特に断りがない限り実施形態 1 と同じ材料を用いてよい。

電気化学素子用積層ブロック 1 を後述するように正極パッケージ電極及び負極パッケージ電極を備えたパッケージ内に電解質とともに収納することで例えば電気二重層キャパシタ、リチウムイオン二次電池またはリチウムイオンキャパシタのような蓄電デバイスを形成することができる。

[0094] 電気化学素子用積層ブロック 1 は、正極活物質層 2 1 b と負極活物質層 3 1 b とが対向している 1 組の正極 2 1（正極集電体電極 2 1 a と正極活物質層 2 1 b）と負極 3 1（負極集電体電極 3 1 a と負極活物質層 3 1 b）および当該正極と当該負極の間に配置され、当該正極の表面の一部および当該負極の表面の一部と接着している第 1 の絶縁層 4 2（図 8 では詳細部の記載を省略）とを有する蓄電ユニットが複数積層した積層体を有すること、および蓄電ユニット内において正極活物質層 2 1 b と負極活物質層 3 1 b との間に電解質（図 8 では図示せず）を有する点は実施形態 1 に係る電気二重層キャパシタ 8 0 と同じである。

[0095] そして、第 1 の絶縁層 4 2 が、好ましくは（1）式を満足する透気度 P を有する点も実施形態 1 と同じである。

従って、第 1 の絶縁層 4 2 は、十分な電解質 1 8 の通液性を有するため、パッケージ内に電気化学素子用積層ブロック 1 を配置し、電解質をパッケージ内に供給することで、容易に電解質を蓄電ユニット内に供給することができる。

この結果、蓄電ユニットの積層時の熱等の影響による電解質の変質、揮発等の問題を防止することができる。

[0096] また、電解質の供給を積層体形成後に行えることは蓄電ユニットの積層時に蓄電ユニットが電解質を含んだ状態でハンドリングする必要がなく、工程が簡略化され、効率的である。

[0097] なお、これは、電気化学素子用積層ブロック 1 を用いた蓄電デバイスの製造において、電解質の電気化学素子用積層ブロック 1 への供給を蓄電ユニットの積層後に限定するものではない。蓄電ユニットの積層前および／または蓄電ユニットの積層中に供給しておいてもよいし、蓄電ユニットの積層後に追加で供給してもよい。

[0098] 以下の電気化学素子用積層ブロック 1 の製造方法において詳述するように、電気化学素子用積層ブロック 1 は第 2 の絶縁層 14 を含んでいるが、第 2 の絶縁層 14 を設けなくてもよい。第 2 の絶縁層 14 を省略することで低抵抗化を促進できる。

セパレータ層（第 2 の絶縁層）14 を設ける場合、第 2 の絶縁層 14 が第 1 の絶縁層 42 より小さな値の透気度 P を有する点も実施形態 1 と同じである。

[0099] 次に、図 15 を用いて、電気化学素子用積層ブロック 1 を含む電気二重層キャパシタ 80A について説明する。

電気化学素子用積層ブロック 1 は、パッケージベース部 11b とパッケージ蓋部 11a からなるパッケージ内に配置されている。パッケージベース部 11b とパッケージ蓋部 11a は例えば液晶ポリマーのような耐熱樹脂により形成され得る。

[0100] パッケージベース部 11b には、例えばアルミニウムのような金属より成る正極パッケージ電極 22b と負極パッケージ電極 32b とが分離して配置されている。

複数の正極集電体電極 21a と電氣的に接続している電気化学素子用積層ブロック 1 の正極端子電極 21t と、正極パッケージ電極 22b とが、導電

性接着剤 22a により電氣的に接続されている。同様に、複数の負極集電体電極 31a と電氣的に接続している電気化学素子用積層ブロック 1 の負極端子電極 31t と、負極パッケージ電極 32b とが、導電性接着剤 32a により電氣的に接続されている。

[0101] パッケージベース部 11b とパッケージ蓋部 11a からなるパッケージ内に電解質が配置されている。

この電解質をパッケージ内に電気化学素子用積層ブロック 1 を配置した後に供給した場合、上述のように、第 1 の絶縁層 42 を介して電解質が蓄電ユニット内に到達する。

[0102] (2) 製造方法

図 9 は、本発明に係る実施形態 2 の蓄電デバイス（電気化学素子用積層ブロック 1）の製造方法の工程フロー図である。以下、図 9 の工程フローにしたがって各工程を説明する。

[0103] i) 正極電極複合シート 20A 作製

<ステップ P S 1>

まず、図 10 (1) に示すように、例えば、表面にシリコン系の離型層 101 が形成されたポリエチレンテレフタレートからなる基材フィルム 100 を準備する。

基材フィルムそのものが離型性を有するものは離型性付与処理をすることなく用いることができる。

基材フィルムが離型性を有しないもの、又はより離型性を高めるために、離型層 101 を形成する等、離型性付与処理をして使用することが好ましい。

基材フィルム 100 としては、例えば、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリエチレン、フッ素樹脂、セルロースアセテートなどのプラスチックフィルムをはじめ、セロハン、紙なども用いることができる。

離型性付与処理法としては、たとえばシリコン樹脂、ワックス、界面活

性剤、金属酸化物、フッ素樹脂などを基材フィルム上にコーティングする方法が挙げられる。

離型層 101 としては、その他にたとえばニトロセルロース、硬質ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリエステル、メラミン樹脂、尿素樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂などの樹脂の 1 種または 2 種以上を主体とするものが適宜用いられ、それらの離型性付与処理法としては、基材フィルム上にたとえばグラビア方式によりコーティングして形成することが挙げられる。

[0104] <ステップ P S 2>

次に、図 10 (2) に示すように、基材フィルム 100 上に、正極集電体膜 102 を例えば蒸着により形成する。

このように、表面が平滑な基材フィルム 100 上に正極集電体膜 102 を形成することで、高い連続性を有し、薄膜でありながら低抵抗の正極集電体膜 102 を得ることが容易となり、その結果、蓄電デバイスの小型低背化を効果的に進めることができる。

また、正極集電体膜 102 の形成方法としては蒸着の他、スパッタリングや塗布など公知の技術を用いることができる。蒸着やスパッタリングは、膜の連続性が良いため低抵抗で、膜厚が薄い集電体膜の形成が容易であり、蓄電デバイスの小型低背化が容易となる。

[0105] <ステップ P S 3>

図 10 (3) に示すように、正極集電体膜 102 上に、複数のレジストパターン R 102 を所定の間隔で印刷して、乾燥させる。このレジストパターン R 102 は、例えば、マトリクス状に配置され、それぞれ正極集電体電極 21a と同様の矩形形状に形成される。

次に、図 2 (4) に示すように、レジストパターン R 102 をエッチングマスクとして、正極集電体膜 102 をエッチングして、図 2 (5) に示すように、レジストパターン R 102 を剥離する。以上のようにして、矩形形状の正極集電体電極 21a を形成する。

マスキング方法としてはスクリーン印刷によりレジストを印刷する方法の

他、グラビア印刷によるレジストの印刷、塗布型レジストを用いたフォトリソ、ドライフィルムレジストを用いたフォトリソなどを用いてもよい。コストが安いことを重視するのであれば、スクリーン印刷、グラビア印刷が好ましく、精度を重視するのであれば、フォトリソが好ましい。

また、集電体電極を形成する方法として、集電体膜をエッチングする方法の他に、離型層が形成された基材フィルム上にメタルマスクを用いて直接集電体膜を蒸着する方法やオイルマスクを用いて直接集電体膜を蒸着してプラズマアッシング処理を行う方法などを用いてもよい。

[0106] また、正極集電体電極 2 1 a が表面に酸化膜を形成するような場合は、正極集電体電極 2 1 a を形成した後、正極集電体電極 2 1 a の酸化膜を除去する工程を含むことが好ましい。正極集電体電極 2 1 a の酸化膜の除去は、例えば、アルミニウム (A l) により正極集電体電極 2 1 a を形成した場合には、フッ酸と硫酸の混酸に通して、アルミニウム表面の酸化膜を除去することができる。

[0107] <ステップ P S 4>

図 1 0 (6 a) (6 b) に示すように、正極集電体電極 2 1 a 上の 2 箇所、正極活物質層 2 1 b を形成する。

正極活物質層 2 1 b は、正極集電体電極 2 1 a 上に、例えば、活物質スラリーをスクリーン印刷することにより形成することができ、例えば、正極集電体電極 2 1 a の長手方向に直交する中心線 L 1 に対して対称に、中心線 L 1 から所定の間隔を開けて形成される。

正極活物質層 2 1 b において、中心線 L 1 を挟んで対向する内側側面を除く側面はそれぞれ、正極集電体電極 2 1 a の外周に一致するように形成することが好ましい。

[0108] <ステップ P S 5>

次に、図 1 1 の (7 a) (7 b) に示すように、正極活物質層 2 1 b の上に第 2 の絶縁層 1 4 を形成する。

また、第 2 の絶縁層 1 4 が形成されていない正極活物質層 2 1 b の部分 (

正極活物質層 2 1 b が露出した部分) が格子状となるように第 2 の絶縁層 1 4 を配置する。

さらに、正極活物質層 2 1 b を取り囲むように離型層 1 0 1 および正極集電体電極 2 1 a 上に第 1 の絶縁層 4 2 を形成する。

[0109] 上述したように、図 8 には図示しないが、電気化学素子用積層ブロック 1 の前面 (図 8 においてハッチングを施した面) は、第 1 の絶縁層 4 2 により覆われている。同様に、電気化学素子用積層ブロック 1 の後面 (前面に平行な面) も第 1 の絶縁層 4 2 により覆われている。

後述するステップ MS 3 までに、図 1 1 の 7 (b) において縦方向に複数ならぶ蓄電ユニット (または蓄電ユニットを得るための中間品) を縦方向に 1 つずつ切り離す際に、例えば、図 1 1 (7 b) の C 1 線、C 2 線および C 3 線に相当する部位で切り離すことにより、電気化学素子用積層ブロック 1 の前面および後面をそれぞれ第 1 の絶縁層 4 2 により覆うことができる。

[0110] 電気化学素子用積層ブロック 1 の前面および後面を覆う第 1 の絶縁層 4 2 は、実施形態 1 に示したのと同様の通液性 (通気性) を有している。このため、電解質は、第 1 の絶縁層 4 2 を通って、電気化学素子用積層ブロック 1 の蓄電ユニット内部に入ることができる。

また、電気化学素子用積層ブロック 1 のそれぞれの蓄電ユニットで発生したガスは、第 1 の絶縁層 4 2 を通過して、電気化学素子用積層ブロック 1 の外に排出可能であることはいうまでもない。

[0111] 以上のステップ PS 1 ~ ステップ PS 5 の工程を経て、正極電極複合シート 2 0 A が作製される。

[0112] <ステップ PS 6>

ステップ PS 6 では、ステップ PS 1 ~ ステップ PS 5 を繰り返して、必要な枚数の正極電極複合シート 2 0 A を作製する。

[0113] ii) 負極電極複合シート 3 0 A 作製

図 9 に示すように、正極電極複合シート 2 0 A を製造する際のステップ PS 1 ~ ステップ PS 6 と同様のステップ NS 1 ~ ステップ NS 6 に従って、

負極電極複合シート 30A を作製する。

[0114] 負極電極複合シート 30A において、負極集電体電極 31a は、その長手方向に直交する中心線 L2 が、図 11 (8a) および図 12 (8b) に示すように、正極電極複合シート 20A における正極集電体電極 21a の中心線 L1 の中央に位置するように配置され、負極活物質層 31b はそれぞれ中心線 L2 に対して対称に、かつ正極活物質層 21b に重なるような位置に形成される。

[0115] また、ステップ NS2～NS4 において、ステップ PS2～ステップ PS4 における正極集電体膜 102、正極集電体電極 21a、正極活物質層 21b に代えてそれぞれ負極集電体膜、負極集電体電極 31a、負極活物質層 31b を形成するが、蓄電デバイスとして電気二重層キャパシタを作製する際には、正極集電体膜 102 と負極集電体膜、正極集電体電極 21a と負極集電体電極 31a 及び正極活物質層 21b と負極活物質層 31b とはそれぞれ同様のものを用いることができる。

なお、正極集電体電極 21a と負極集電体電極 31a の形状及び面積は同一であってもよいし、異なってもよい。また、正極活物質層 21b と負極活物質層 31b の形状及び面積は同一であってもよいし、異なってもよい。正極 21 や負極 31 の位置ずれを考慮して、正極 21 又は負極 31 の一方の面積を大きくして、正極 21 や負極 31 が位置ずれしたような場合でも正極 21 と負極 31 の対向面積が変化しないようにでき、電気二重層キャパシタの抵抗や容量の変化を抑制することができる。

また、本明細書において、正極と負極に共通する事項を、特に両者を区別することなく説明するときには、正極複合シート 20A 及び負極複合シート 30A は複合シートといい、正極集電体電極 21a 及び負極集電体電極 31a は単に集電体電極といい、正極活物質層 21b 及び負極活物質層 31b は単に活物質層という場合がある。

以上のように、本実施形態 2 では、集電体電極を形成した後、活物質層を塗工する例を説明したが、本発明では、複合シートは、基材フィルム 100

上にまず第1の絶縁層や第2の絶縁層を形成し、その上に活物質層を形成した後、集電体電極を形成するようにしてもよい。

しかしながら、本実施形態2で示したように、集電体電極上に活物質層を塗工するようにした場合には、活物質層中のバインダが活物質層/集電体電極の界面付近に堆積するため、活物質層/集電体電極間の結着力を高くできる。

[0116] また、本実施形態2で示したように、高い連続性を有し、薄膜化された集電体電極上に活物質層を塗工するようにすると、より一層の小型低背化が可能になる。

また、活物質層上に集電体電極を形成するようにすると、集電体電極のエッチングや集電体電極の酸化膜の除去が困難となるが、本実施形態2では、集電体電極上に活物質層を形成するようにしているので、集電体電極のエッチングや集電体電極の酸化膜の除去後に活物質層を形成することが可能となり、エッチングや酸化膜の除去が容易となる。

[0117] iii) 正極・負極一体化シートの作製及び積層

<ステップMS1>

まず、図12(10)に示すように、正極複合シート20Aと負極複合シート30Aを第1の絶縁層42が形成されている面が対向するように配置して、正極複合シート20Aと負極複合シート30Aの両側から、例えば、図示しない加圧板により均等に加圧して加熱することにより、図12(11)に示すように、第1の絶縁層42間を接合する。以上のようにして、正極・負極一体化シート50Aが作製される。

このとき、例えば、加圧板の温度は150℃とし、加圧の圧力は20MPa、加圧時間は30秒に設定する。

このように第1の絶縁層42間を接合することにより作製された正極・負極一体化シート50Aは、その貼り合わせ面の両側の正極複合シート20Aと負極複合シート30Aとがほぼ同等の熱に対する伸縮特性を有しているので、接合後の反りが抑えられ、以下の製造工程における取り扱いが容易になる。

また、正極複合シート20Aと負極複合シート30Aが接合され正極・負極一体化シート50Aとされているため、正極複合シート20Aと負極複合シート30Aが薄層化されたような場合でも、正極複合シート20Aと負極複合シート30Aを破壊することなく、正規の配列・所定の位置を保持したままハンドリングすることが更に容易となり、デバイスの更なる小型低背化が可能となる。

そして、正極・負極一体化シート50A内には、横方向に複数の蓄電ユニットが整列して形成されている。この蓄電ユニットでは、第2の絶縁層14が正極活物質層21bと負極活物質層31bとの間に配置され、正極活物質層21bと負極活物質層31bそれぞれの表面の一部に接着している。これにより正極活物質層21bと負極活物質層31bとが接触し短絡するのを防止する。さらに、正極活物質層21bと負極活物質層31bそれぞれの表面の一部にしか接着していないことで、正極活物質層21bと負極活物質層31bとの間に空隙を形成する。そして、第2の絶縁層14およびこの空隙は電解質を保持することができる。

なお、第1の絶縁層42が通液性（通気性）を有しているため、正極複合シート20Aと負極複合シート30Aを接合して正極・負極一体化シート50Aを作製する際に、気体（空気など）が余分に正極複合シート20Aと負極複合シート30Aとの間に封止され、正極・負極一体化シート50Aが膨れて形状が変形するのを防止することができる。

[0118] 第1の絶縁層間を接合した後、負極複合シート30A側又は正極複合シート20A側の基材フィルム100のいずれか一方を剥離する。

例えば、正極側の基材フィルム100を剥離するときには、図12（12）に示すように、図示しない吸引盤に、正極・負極一体化シート50Aの負極側を接触させて吸引して、正極・負極一体化シート50Aを持ち上げて、正極側の基材フィルム100を剥離する。

正極側の基材フィルム100を剥離しようとする場合、基材フィルム100と正極複合シート20A間の接合力よりも強い接合力を正極複合シート2

0 Aと負極複合シート30 A間で確保する必要があるが、両者の接合力の差は、基材フィルム100と正極複合シート20 Aの間に離型層がある場合は、比較的容易に実現できる。

一方、基材フィルム100と正極複合シート20 Aの間に離型層がない場合は、上記接合力の差は、例えば、高温・高圧で正極複合シート20 Aと負極複合シート30 Aを接合することにより実現できる。しかしながら、高温・高圧下での接合では、活物質層や第2の絶縁層の空隙が潰れてしまうことがないように、また、正極複合シート20 Aや負極複合シート30 Aの形状が変形してしまうことがないように留意する必要がある。

また、集電体電極を基材フィルム上に蒸着により形成した場合などは、基材フィルムへの熱ダメージおよび蒸着粒子の運動エネルギーによるめり込みのため、基材フィルムとの密着力がより強くなり、離型層がないと剥離が困難となることがある。したがって、本発明では、基材フィルムへのダメージを防止できる厚みの離型層を形成しておくことが好ましい。

負極側の基材フィルム100を剥離するときには、正極・負極一体化シート50 Aの正極側を吸引盤に接触させて吸引して、正極・負極一体化シート50 Aを持ち上げて、負極側の基材フィルム100を剥離する。

[0119] このようにして、正極複合シート20 A側又は負極複合シート30 A側のいずれか一方に基材フィルム100が接合された、正極・負極一体化シート50 Aを必要枚数作製する。

[0120] iv) 正極・負極一体化シートの積層

＜ステップMS2＞

[0121] 最初の積層は、例えば、図13（13）に示すように、負極側が吸引盤に吸引された正極・負極一体化シート50 Aの下に、負極複合シート30 A側に基材フィルム100が接合された正極・負極一体化シート50 Aを、基材フィルム100が下になるように配置した後、図13（14）に示すように、その2枚の正極・負極一体化シート50 Aを接触させて、図示しない加圧板により全面を均等に加圧して接合する。

このとき、例えば、加圧板の温度は150℃とし、加圧の圧力は20 MPa、加圧時間は30秒に設定する。

尚、図8に示すような上下最外層に絶縁層が配置された電気化学素子用積層ブロック1を作製する場合には、基材フィルム上に例えば、所定の厚み（例えば、6 μm）の絶縁層のみが形成された絶縁層用シートを用い、最初の積層は、その絶縁層用シートの絶縁層の上に正極・負極一体化シート50Aを積層するようにする。

[0122] 次に、図13（15）に示すように、吸引盤に吸引された正極・負極一体化シート50Aの負極側の基材フィルム100を剥離する。

そして、その負極側の基材フィルム100が剥離された正極・負極一体化シート50Aの上に、図13（16）に示すように、負極側の基材フィルム100が剥離された別の正極・負極一体化シート50Aを、負極側が対向するように配置して、図14（17）に示すように、負極側同士を接合する。

[0123] 次に、積層された別の正極・負極一体化シート50Aの正極側の基材フィルム100を剥離して、その上に、正極側の基材フィルム100が剥離された正極・負極一体化シート50Aを正極側が対向するように配置して、正極側同士を接合する。

[0124] 以降、ステップMS1及びステップMS2を必要回数繰り返して、図15に示すような、正極・負極一体化シート50Aが積層された電気化学素子用積層シートLB1を作製する。

尚、図8に示すような最外層に絶縁層が配置された電気化学素子用積層ブロック1を作製する場合には、最初の積層に用いたものと同じ、絶縁層のみが形成された絶縁層用シートを用い、積層の最後にその絶縁層用シートの絶縁層を対向させて接合する。

また、以上の工程により作製される電気化学素子用積層ブロック1では、図15に示すように、最外層の正極集電体電極21a及び負極集電体電極31aは1層であり、正極集電体電極21a又は負極集電体電極31aが2層重ねられてなる内側の集電体電極より薄くなるが、図8では、作図上の制約

により、全ての正極集電体電極及び負極集電体電極を同じ厚さに描いている。

しかしながら、本発明では、例えば、集電体電極や活物質層の厚さを形成場所によらず同一にしてもよいし、形成場所や製造方法に応じて適宜変更することも可能である。

なお、本実施形態2では、基材フィルム100の表面に形成された離型層101上に直接正極集電体電極21aや負極集電体電極31aを形成するようにしているが、基材フィルム100の表面に形成された離型層101上に、例えば、ウレタン樹脂などの接着層を形成し、この接着層上に正極集電体電極や負極集電体電極を形成するように構成してもよい。

この場合、例えば、図13（14）に示すように正極・負極一体化シート50A同士を接合する際、接着層は基材フィルム100から剥離されて正極・負極一体化シート50A側に移行し、この移行した接着層を介して、正極集電体電極同士や負極集電体電極同士がより確実に接合されることになり、さらに信頼性の高い蓄電デバイスを作製することができる。

[0125] <ステップMS3>

次に、電気化学素子用積層シートLB1の上下最外層に配置されている基材フィルム100を剥がした後、電気化学素子用積層シートLB1を裁断線D1に沿って裁断して、電気化学素子用積層ブロック1を作製する。

すなわち、縦方向に積層した蓄電ユニットが横方向に複数整列している状態から単一の積層した蓄電ユニットに裁断することにより電気化学素子用積層ブロック1を作製する。

尚、このステップでは、電気化学素子用積層シートLB1を裁断した後、基材フィルム100を剥離するようにしてもよい。

[0126] <ステップMS4>

そして、図8に示すように、裁断された電気化学素子用積層ブロック1の裁断面のうち、正極集電体電極21aが露出された側面に正極端子電極21tを形成し、負極集電体電極31aが露出された側面に負極端子電極31t

を形成する。

ここで、正極端子電極 2 1 t 及び負極端子電極 3 1 t は、電気化学素子用積層ブロック 1 の側面に、例えば、スパッタリングによりアルミニウムを付着させることにより形成することができる。

正極端子電極 2 1 t 及び負極端子電極 3 1 t は、スパッタリングの他、蒸着、イオンプレーティング、溶射、コールドスプレー、めっきなどにより電気化学素子用積層ブロック 1 の側面に直接導電皮膜を形成することで作製してもよい。

また、正極端子電極 2 1 t 及び負極端子電極 3 1 t は、電気化学素子用積層ブロック 1 の側面に直接導電性接着剤をディッピングにより塗布するようにして形成してもよい。

[0127] 側面に正極端子電極 2 1 t 及び負極端子電極 3 1 t が形成された電気化学素子用積層ブロック 1 は、図 1 6 に例示するように、正極パッケージ電極 2 2 b 及び負極パッケージ電極 3 2 b を備えたパッケージ内に電解質とともに収納され、例えば、電気二重層キャパシタ 8 0 A のような蓄電デバイスが作製される。

パッケージ内に電気化学素子用積層ブロック 1 を収納する際、例えば、正極端子電極 2 1 t 及び負極端子電極 3 1 t 上に、導電性粒子として金を含有する導電性接着剤 2 2 a、3 2 a をディッピングにより塗布し、導電性接着剤 2 2 a 及び導電性接着剤 3 2 a が、それぞれ正極パッケージ電極 2 2 b 及び負極パッケージ電極 3 2 b に接続されるように、電気化学素子用積層ブロック 1 を配置する。

そして、電気化学素子用積層ブロック 1 が配置されたパッケージを例えば、1 7 0℃で 1 0 分加熱して、導電性接着剤 2 2 a、3 2 a を硬化させて、電気化学素子用積層ブロック 1 をパッケージ電極 2 2 b、3 2 b に固定するとともに、正極端子電極 2 1 t 及び負極端子電極 3 1 t をそれぞれ正極パッケージ電極 2 2 b 及び負極パッケージ電極 3 2 b に電氣的に接続する。

導電性粒子としては、金の他にカーボン、銀、銅、アルミニウムなどが用

途によって用いられる。

[0128] そしてパッケージ内に入れられた、電気化学素子用積層ブロック 1 は上述のように第 1 の絶縁層 4 2 が通液性（透液性）を有することから、電解質が迅速に蓄電ユニット内の正極活物質層 2 1 a と負極活物質層 3 1 b との間に供給される。

[0129] 以上の実施形態 2 に係る電気化学素子用積層ブロック 1 の製造方法は、基材フィルム 1 0 0 上に正極複合シート 2 0 A 又は負極複合シート 3 0 A を作製して、その正極複合シート 2 0 A 又は負極複合シート 3 0 A を基材フィルム 1 0 0 から剥がす工程を含んでいる。

これにより、連続した 1 つの第 1 の絶縁層にパターニングされた複数の正極集電体電極 2 1 a と、正極活物質層 2 1 b とを一体化して作製することが可能になる。

同様に、連続した 1 つの第 1 の絶縁層にパターニングされた複数の負極集電体電極 3 1 a と負極活物質層 3 1 b とを一体化して作製することが可能になる。

したがって、実施形態 2 の製造方法では、多数の電気化学素子用積層ブロック 1 を一括して作製することができ、電気二重層キャパシタを個別に 1 つずつハンドリングする従来の方法に比較して生産性を向上させることができる。

[0130] また、以上の実施形態 2 の製造方法では、複数のパターニングされた正極集電体電極 2 1 a 又は負極集電体電極 3 1 a が連続した 1 つの第 1 の絶縁層 4 2 で一体化されているため、電極の取り扱いが容易となる。また、積層されるまで、正極複合シート 2 0 A 及び負極複合シート 3 0 A が基材フィルム 1 0 0 に支持されているので、さらに電極の取り扱いが容易となる。

したがって、例えば、正極集電体電極 2 1 a 又は負極集電体電極 3 1 a を薄くしてもそれらの電極の取り扱いが容易である。したがって、より小型の電気化学素子用積層ブロック 1 を作製することができる。

[0131] また、実施形態 2 の製造方法によれば、パターニングされた複数の正極集

電体電極 2 1 a 及び／又は負極集電体電極 3 1 a と、複数の正極活物質層 2 1 b 及び／又は負極活物質層 3 1 b とが第 1 の絶縁層 4 2 と一体化されているので、電気化学素子用積層ブロック 1 を小型化しても、製造過程におけるハンドリングが容易となり、より小さい電気化学素子用積層ブロック 1 を製造することが可能になる。

[0132] さらに、以上の実施形態 2 の製造方法では、隣接する正極 2 1 と負極 3 1 とが第 1 の絶縁層 4 2 に接合されて固定されているため、製造過程及び製品化後における正極 2 1 と負極 3 1 の位置ずれが防止できる。

これにより、製造過程におけるシートの取り扱い及び多層化が容易となり、製品化後における容量変化等の特性変化を抑えることができる。

また、以上の実施形態 2 の製造方法では、一方の表面に活物質層が形成された集電体電極の他方の表面同士を向かい合わせて配置しているので、集電体電極の両面に活物質層が形成された状態を容易に実現でき、体積容量比率の高い電気化学素子用積層ブロック 1 を作製することが可能になる。

すなわち、従来の製造方法では、集電体箔の両面に活物質層を形成することは、ハンドリング上容易ではなく、困難である。

[0133] なお、本実施形態においては、正極複合シート 2 0 A と負極複合シート 3 0 A の第 1 の絶縁層 4 2 間を接合することで正極・負極一体化シート 5 0 A を作製し、該正極・負極一体化シート 5 0 A を積層することで電気化学素子用積層シート L B 1 を作製した。しかし、電気化学素子用積層シートの作製方法はこれに限るものではなく、次の様にして作製してもよい。

例えば、基材フィルム 1 0 0 が剥離された 2 つの正極複合シート 2 0 A の基材フィルムが剥離された面間を正極集電体電極 2 1 a 同士を対向させて接合して、正極・正極一体化シートを作製する。同様に、基材フィルム 1 0 0 が剥離された 2 つの負極複合シート 3 0 A の基材フィルムが剥離された面間を負極集電体電極 3 1 a 同士を対向させて接合して、負極・負極一体化シートを作製する。これら正極・正極一体化シートと負極・負極一体化シートとをそれぞれの第 1 の絶縁層 4 2 同士を対向させて接合することで積層シート

を作製する。この積層シートの正極・正極一体化シート側に、別の負極・負極一体化シートを第1の絶縁層42同士を対向させて接合する。この積層工程を必要回数繰り返して、電気化学素子用積層シートを作製する。

[0134] なお、本実施形態における電気化学素子用積層ブロック1および電気二重層キャパシタ80Aは、図8および図16に示すような蓄電ユニットが積層された形態に限定されるものではない。例えば、蓄電ユニットが積層されていない電気化学素子用積層ブロック1および電気二重層キャパシタ80Aも本願発明に含まれる。

このような電気化学素子用積層ブロック1および電気二重層キャパシタ80Aは、例えば、正極・負極一体化シート50Aを積層することなく、一枚だけで用いることにより得ることができる。

実施例

[0135] 1. 実施例1

(1) 活性炭電極の作製方法

(i) 活性炭(BET比表面積 $1668\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔直径 1.83 nm 、平均粒径 $D50=1.26\text{ }\mu\text{m}$) 29.0 g 、

(ii) カーボンブラック(東海カーボン株式会社製トーカブラック(登録商標) #3855、BET比表面積 $90\text{ m}^2/\text{g}$) 2.7 g 、

(iii) カルボキシメチルセルロース(ダイセル化学工業株式会社製CMC2260) 3.0 g 、

(iv) 38.8 重量%のポリアクリレート樹脂水溶液 2.0 g 、

(v) 脱イオン水 286 g 、

を秤量して、表1に示す条件で一次分散及び二次分散を行い混合して、活性炭ペーストを作製した。

[0136] そして図6(a)に示すように厚み $20\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔(集電体)の一方の面に、スクリーン印刷により上記の活性炭ペーストを塗工して厚さ $5\text{ }\mu\text{m}$ の活物質層21b(または31b)(活性炭電極)を形成した。

形成した活物質層の平面視した形状は縦 10 mm 、横 10 mm の正方形で

ある。

[0137] [表1]

一次分散	設備：ディスパーミル〔浅田鉄工製MD-3〕 条件：容積1 L，回転数6 0 0 0 r p m 分散時間1 2 0 分
二次分散	設備：ディスパーミル〔浅田鉄工製MD-3〕 条件：容積1 L，回転数1 4 0 0 0 r p m 分散時間1 0 分
塗布	設備：スクリーン印刷機 狙い厚み5 μ m 乾燥温度：1 0 0 °C

[0138] (2) 第1の絶縁層の形成

i) バインダ溶液調整

容量1 LのポットにPVDF-HFP（ポリフッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン共重合体）を1 6 0 g加え、さらにNMP溶媒を6 4 0 g加えた後、ポットをポット架に入れて混合した。混合は、回転速度1 5 0 r p mで2 4時間行い、これによりNMP中に2 0質量% PVDF-HFPが存在するバインダ溶液を得た。

[0139] ii) 第1の絶縁層ペーストの作成

・1次調合

次に容量5 0 0 m Lのポットに粉体状のアルミナ（D 5 0 = 0. 3 μ m）を1 0 0 g加えた後、ポットに玉石（ジルコニアボール ϕ 5 mm）を7 0 0 g加え、さらに溶媒としてNMPを8 0 g加えた。そして、ポットをポット架に入れて解砕（回転速度1 5 0 r p mで1 6時間）して一次調合を行った。

[0140] ・2次調合 そして、さらにこれに上述のバインダ溶液を2 2 2 g加え、ポット架で混合（回転速度1 5 0 r p mで4時間）した後メッシュでろ過して排出することで第1の絶縁層スラリー（第1の絶縁層ペースト）を得た。

[0141] 上記のようにして作製した第1の絶縁層ペーストを上述の活物質層2 1 b上に塗工して厚さ3 μ mの第1の絶縁層を有する図3（a）に示す形態（但し、集電体電極2 1 aの片面のみに活物質層2 1 bと第1の絶縁層4 2を形

成)の電極を得た。

ここで、第1の絶縁層42の幅(図中のX方向、Y方向とも)は1mmであった。

また、得られた第1の絶縁層42の透気度は、5320秒/100ccであった。

透気度は、デジタル型王研式透気度試験機(旭精工株式会社製「EG-5-1MR」)を用いて、実施形態1に示した方法により測定した。

[0142] 以上のように作製した2枚の電極を互いの第1の絶縁層42が対向するように向き合わせて、熱圧着を行い(150℃、20MPa、30秒)、1つの蓄電ユニットを作製した。

[0143] (3) ラミネート・注液

溶着によりこの積層体にアルミニウムの正極タブ23aと負極タブ33aとを取り付けた。

そして、図1(a)に示すように(但し、蓄電ユニットは1つ)、アルミラミネートフィルムで両面から包み、シール部をインパルスシーラーで仮封止してセルを作製した。

仮封止はアルミラミネートフィルム内側表面に配置されているポリプロピレンフィルムを加熱し熱融着することにより行った。

アルミラミネートフィルムの3辺を仮封止した後、電解質として90μLの1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレートを仮封止したアルミラミネートフィルムにより形成されたパッケージ内に注液し、これにより蓄電ユニット内に電解質を供給した。その後最終シール部を含むシール部を真空シーラー(古川製作所製)により完全封止した。

以上のようにして、実施例1の電気二重層キャパシタを作製した。

[0144] 同様にして、以下の実施例2、実施例3、比較例1および比較例2の電気二重層キャパシタを作製した。

[0145] 実施例2の電気二重層キャパシタサンプルは、実施例1の活物質層の第1の絶縁層が形成されていない部分に多孔性の第2の絶縁層(厚み3μm)を

印刷にて形成した（すなわち、平面視した状態が図5（a）（ただし、片面のみ）に相当する）電気二重層キャパシタである。

これ以外のサンプル作製条件は実施例1と同じであった。

[0146] 第2の絶縁層（セパレータ層）は以下のように形成した。

・ 1次調合

容量500mLのポットに粉体状のアルミナ（D50=0.3 μ m）を100g加えた後、ポットに玉石（ジルコニアボール ϕ 5mm）を700g加え、さらに溶媒としてNMPを100g加えた。そして、ポットをポット架に入れて解砕（回転速度150rpmで16時間）して一次調合を行った。

[0147] ・ 2次調合

さらにこれに実施例1で用いたバインダ溶液を68g加え、ポット架で混合（回転速度150rpmで4時間）して約100mLの第2の絶縁層スラリー（第2の絶縁層ペースト）を得た。

[0148] このようにして作製した第2の絶縁層ペーストを塗工して上述の厚さ3 μ mの第2の絶縁層を形成した。

得られた第2の絶縁層（セパレータ層）の透気度は220秒/100ccであった。

透気度は、デジタル型王研式透気度試験機（旭精工株式会社製「EG-5-1MR」）を用いて、実施形態1に示した方法により測定した。

[0149] 実施例3のサンプルでは、図2（a）に示す、形態で第1の絶縁層42を形成した（但し、実施例1と同様に片面のみ）。

実施例1と同じ第1の絶縁層ペーストを実施例1と同じように上述の活物質層21b上に塗工して厚さ3 μ mの第1の絶縁層を有する図2（a）に示す形態の電極を得た。

ここで、第1の絶縁層42の幅（図中のX方向、Y方向とも）が1mmであり、従って第1の絶縁層42を形成しなかった活物質層21bの正方形の部分の1辺は0.8mmであった。

また、得られた第1の絶縁層42の透気度は、5320秒／100ccであった。

透気度は、デジタル型王研式透気度試験機（旭精工株式会社製「EG-5-1MR」）を用いて、実施形態1に示した方法により測定した。

これ以外のサンプル作製条件は実施例1と同じであった。

[0150] 比較例1のサンプルでは、実施例1で示した縦、横それぞれ10mmの活物質層の全面にセパレータ層（厚み3 μ m）を形成した。セパレータ層は実施例2と同じ方法で形成した。

これ以外のサンプル作製条件は実施例1と同じであった。

[0151] 比較例2のサンプルでは、実施例1で示した縦、横それぞれ10mmの活物質層の全面に第1の絶縁層（厚み3 μ m）を形成した。第1の絶縁層は実施例1と同じ方法で形成した。

これ以外のサンプル作製条件は実施例1と同じであった。

[0152] なお、比較例1のサンプルでは、セパレータ層が接着性を有しないことに起因して、蓄電ユニットの形状を維持できず、従って正極と負極が接着された電気二重層キャパシタを得ることができなかった。

[0153] そこで、正極と負極が接着された電気二重層キャパシタを得ることができた実施例1～3および比較例2について、それぞれの電気二重層キャパシタの容量（CAP）、電気抵抗（ESR）および漏れ電流を測定した。

図17（a）は、容量（CAP）の測定方法を示す概略図であり、図17（b）は、電気抵抗（ESR）の測定方法を示す概略図である。

[0154] 電気二重層キャパシタの容量（CAP）は、以下のように測定した。

電気二重層キャパシタを充電電流100mAで2.75Vまで定電流充電した後、2.75Vで10秒保持した。その後、 $I = 100\text{mA}$ で定電流放電を行った。この定電流放電時の電圧（V）と時間（t）の関係を測定し、放電開始後30ミリ秒～60ミリ秒間の時間に対する電圧の関係を直線近似し、この近似直線の傾き $\Delta V_1 / \Delta t$ （負の値となる）を求めた。そして、容量（CAP）は、以下の（2）式より算出した。

[0155] $CAP = -I \cdot \Delta t / \Delta V_1$ (2)

[0156] 電気二重層キャパシタの電気抵抗 (ESR) は、以下のように測定した。

電気二重層キャパシタを充電電流 100 mA で 2.75 V まで定電流充電した後、2.75 V で 10 秒保持した。その後、 $I = 100 \text{ mA}$ で定電流放電を行った。図 17 (b) に示すように、放電開始直後、電気抵抗 (ESR) の影響で電圧が 2.75 V より ΔV_2 だけ急激に低下する。

[0157] この ΔV_2 を次のようにして求めた。

定電流放電時の電圧 (V) と時間 (t) の関係を測定し、放電開始後 30 ミリ秒～60 ミリ秒間の時間に対する電圧の関係を直線近似により求めた。この近似直線より放電開始直後すなわち $t = 0$ での電圧値 V_t を求めた。

そして、以下の (3) 式より ΔV_2 を算出した。

[0158] $\Delta V_2 = 2.75 - V_t$ (3)

[0159] このようにして ΔV_2 を求めた後、ESR を以下の (4) 式より求めた。

[0160] $ESR = \Delta V_2 / I$ (4)

[0161] 電気二重層キャパシタの漏れ電流は、以下のように測定した。

電気二重層キャパシタを充電電流 100 mA で 2.75 V まで定電流充電した後、2.75 V で 300 秒間保持した。この際、漏れ電流のために電圧は低下するため、定電圧保持するためには充電をし続ける必要がある。この保持のために流す電流 I の大きさが漏れ電流に等しい。

そこで、300 秒間保持した時点での電流 I を漏れ電流とした。

以上のようにして求めた、容量、電気抵抗および漏れ電流の測定結果を表 2 に示す。

[0162] [表2]

	容量 (mF)	抵抗 (mΩ)	漏れ電流 (μA)
実施例 1	9.1	1.68	5.1
実施例 2	9.7	2.49	3.9
実施例 3	9.9	2.34	4.6
比較例 2	測定不能	測定不能	3.6

[0163] 表 2 より

比較例 2 は、上記放電条件では、抵抗値が大きすぎて放電開始後 30 ミリ秒後には、すでに電圧が低下しており測定不能なため、容量、及び抵抗値を測定することが出来なかった。

蓄電デバイスの小型化、低背化が可能な実施例 1～3 は、比較例 2 と比較して容量が大きいことがわかる（比較例 2 は測定できないほど容量が小さい）。また、実施例 1 は抵抗値が小さいことがわかる。一方、実施例 2 は、実施例 1 と比較して抵抗値は大きいものの、漏れ電流が少ない電気二重層キャパシタを得ることが可能となったことが判る。

また、実施例 3 は、容量が大きく、抵抗値は実施例 1 と比較して大きいものの、漏れ電流は実施例 1 と比較して低い値となった。

[0164] 以上より、本願発明により、小型低背で、かつ、低抵抗で高容量の蓄電デバイスを供給することが可能であることが判る。

符号の説明

- [0165]
- 1 電気化学素子用積層ブロック
 - 11a パッケージ蓋部
 - 11b パッケージベース部
 - 14 第2の絶縁層（セパレータ層）
 - 20A 正極複合シート
 - 21a 正極集電体電極
 - 21b 正極活物質層
 - 21t 正極端子電極
 - 22a、32a 導電性接着剤
 - 22b 正極パッケージ電極
 - 30A 負極複合シート
 - 31a 負極集電体電極
 - 31b 負極活物質層
 - 31t 負極端子電極
 - 32b 負極パッケージ電極

4 2 第 1 の絶縁層

5 0 A 正極・負極一体化シート

6 0 蓄電ユニット

8 0、8 0 A 電気二重層キャパシタ

1 0 0 基材フィルム

1 0 1 離型層

1 0 2 正極集電体膜

R 1 0 2 レジストパターン

L B 1 電気化学素子用積層シート

D 1 裁断線

請求の範囲

- [請求項1] 正極集電体電極と該正極集電体電極上に配置された正極活物質層とを備えた正極と、
- 負極集電体電極と該負極集電体電極上に配置された負極活物質層とを備え、該負極活物質層が前記正極活物質層に対向するように配置されている負極と、
- 前記正極の表面の一部と前記負極の表面の一部に接着して前記正極と前記負極とを離間させる第1の絶縁層と、
- 平面視すると前記第1の絶縁層によって閉じられた領域であって、前記正極と前記負極の間に電解質を保持するための領域と、
- を含んで成る蓄電ユニットと、電解質とを有する蓄電デバイスであって、
- 前記第1の絶縁層の透気度Pが下記(1)式を満足することを特徴とする蓄電デバイス。
- $$1250 \text{ 秒} / 100 \text{ cc} < P < 95000 \text{ 秒} / 100 \text{ cc} \quad (1)$$
- [請求項2] 前記第1の絶縁層が粒子状の絶縁体を含むことを特徴とする請求項1に記載の蓄電デバイス。
- [請求項3] 前記領域に前記第1の絶縁層よりも小さな値の透気度Pを有する多孔性の第2の絶縁層が配置されていることを特徴とする請求項1または2に記載の蓄電デバイス。
- [請求項4] 正極集電体電極と該正極集電体電極上に配置された正極活物質層とを備えた正極と、
- 負極集電体電極と該負極集電体電極上に配置された負極活物質層とを備え、該負極活物質層が前記正極活物質層に対向するように配置されている負極と、
- 前記正極の表面の一部と前記負極の表面の一部に接着して前記正極と前記負極とを離間させる第1の絶縁層と、
- 平面視すると前記第1の絶縁層によって閉じられた領域であって、

前記正極と前記負極の間に電解質を保持するための領域と、
を含んで成る蓄電ユニットと、電解質とを有する蓄電デバイスの製造
方法において、

前記電解質を透過可能な樹脂を用いて、前記第1の絶縁層を作製し
、該第1の絶縁層の透気度Pが下記(1)式を満足するようにする工
程と、

$$1250 \text{ 秒} / 100 \text{ cc} < P < 95000 \text{ 秒} / 100 \text{ cc} \quad (1)$$

複数の前記正極集電体電極または複数の前記負極集電体電極のい
ずれか一方が前記第1の絶縁層により一体化されてなる電極複合シ
ートを作製する工程と、
を含むことを特徴とする製造方法。

[請求項5] 正極集電体電極と該正極集電体電極上に配置された正極活物質層と
を備えた正極と、

負極集電体電極と該負極集電体電極上に配置された負極活物質層と
を備え、該負極活物質層が前記正極活物質層に対向するように配置
されている負極と、

前記正極の表面の一部と前記負極の表面の一部に接着して前記正極
と前記負極とを離間させる第1の絶縁層と、

平面視すると前記第1の絶縁層によって閉じられた領域であって、
前記正極と前記負極の間に電解質を保持するための領域と、
を含んで成る蓄電ユニットと、電解質とを有する蓄電デバイスの製造
方法において、

前記電解質を透過可能な樹脂を用いて、前記第1の絶縁層を作製し
、該第1の絶縁層の透気度Pが下記(1)式を満足するようにする工
程と、

$$1250 \text{ 秒} / 100 \text{ cc} < P < 95000 \text{ 秒} / 100 \text{ cc} \quad (1)$$

前記蓄電ユニットが少なくとも一方向に複数並んで一体化されてな
る正極負極一体化シートを作製した後、前記少なくとも一方向に隣り

合って並んだ蓄電ユニットを分離する工程と、
を含むことを特徴とする製造方法。

[請求項6] 正極集電体電極と該正極集電体電極上に配置された正極活物質層とを備えた正極と、

負極集電体電極と該負極集電体電極上に配置された負極活物質層とを備え、該負極活物質層が前記正極活物質層に対向するように配置されている負極と、

前記正極の表面の一部と前記負極の表面の一部に接着して前記正極と前記負極とを離間させる第1の絶縁層と、

平面視すると前記第1の絶縁層によって閉じられた領域であって、前記正極と前記負極の間に電解質を保持するための領域と、
を含んで成る蓄電ユニットと、電解質とを有する蓄電デバイスの製造方法において、

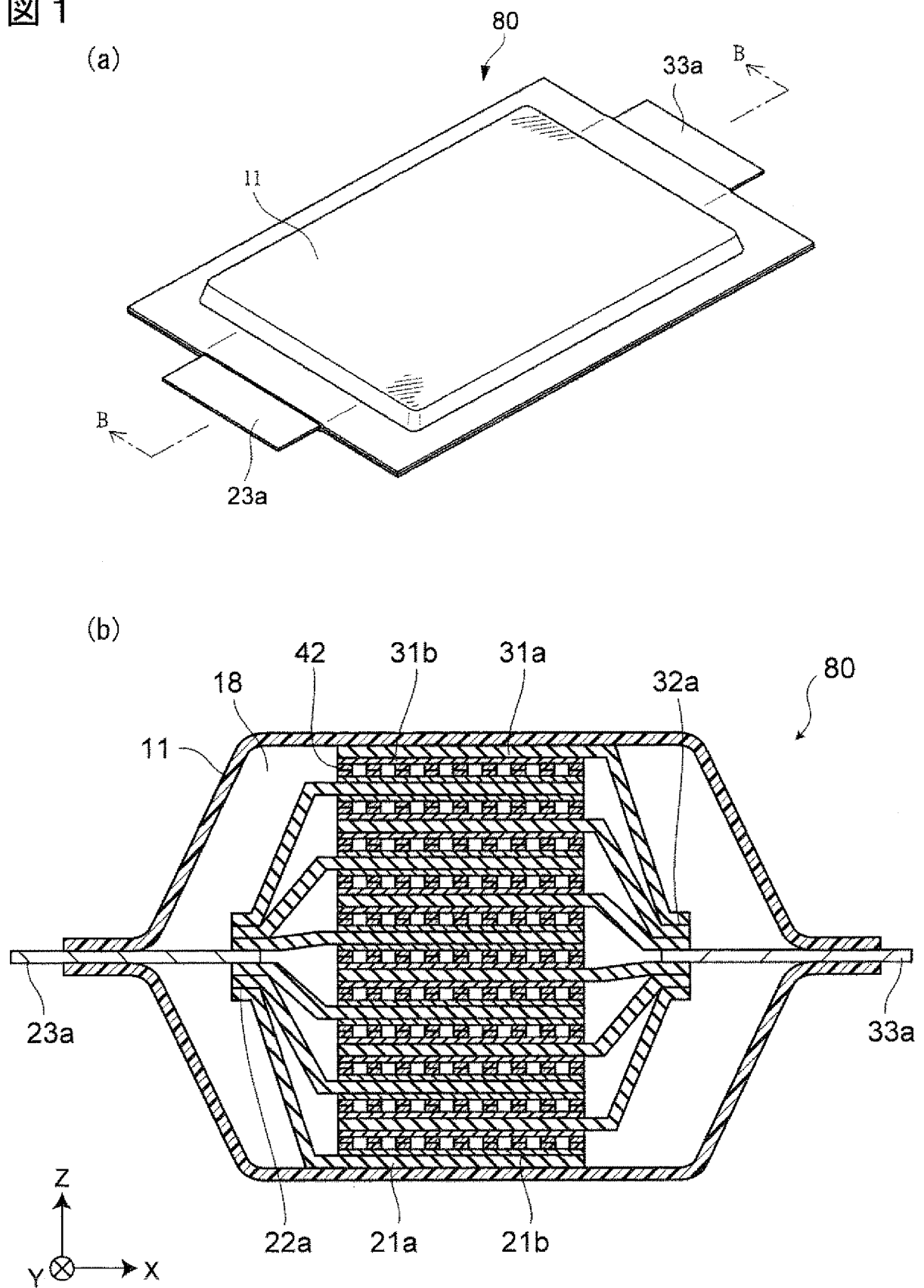
前記電解質を透過可能な樹脂を用いて、前記第1の絶縁層を作製し、該第1の絶縁層の透気度Pが下記(1)式を満足するようにする工程と、

$$1250 \text{ 秒} / 100 \text{ cc} < P < 95000 \text{ 秒} / 100 \text{ cc} \quad (1)$$

蓄電ユニットを形成した後、前記第1の絶縁層を透過させて前記電解質を前記蓄電ユニット内に供給する工程と、
を含むことを特徴とする製造方法。

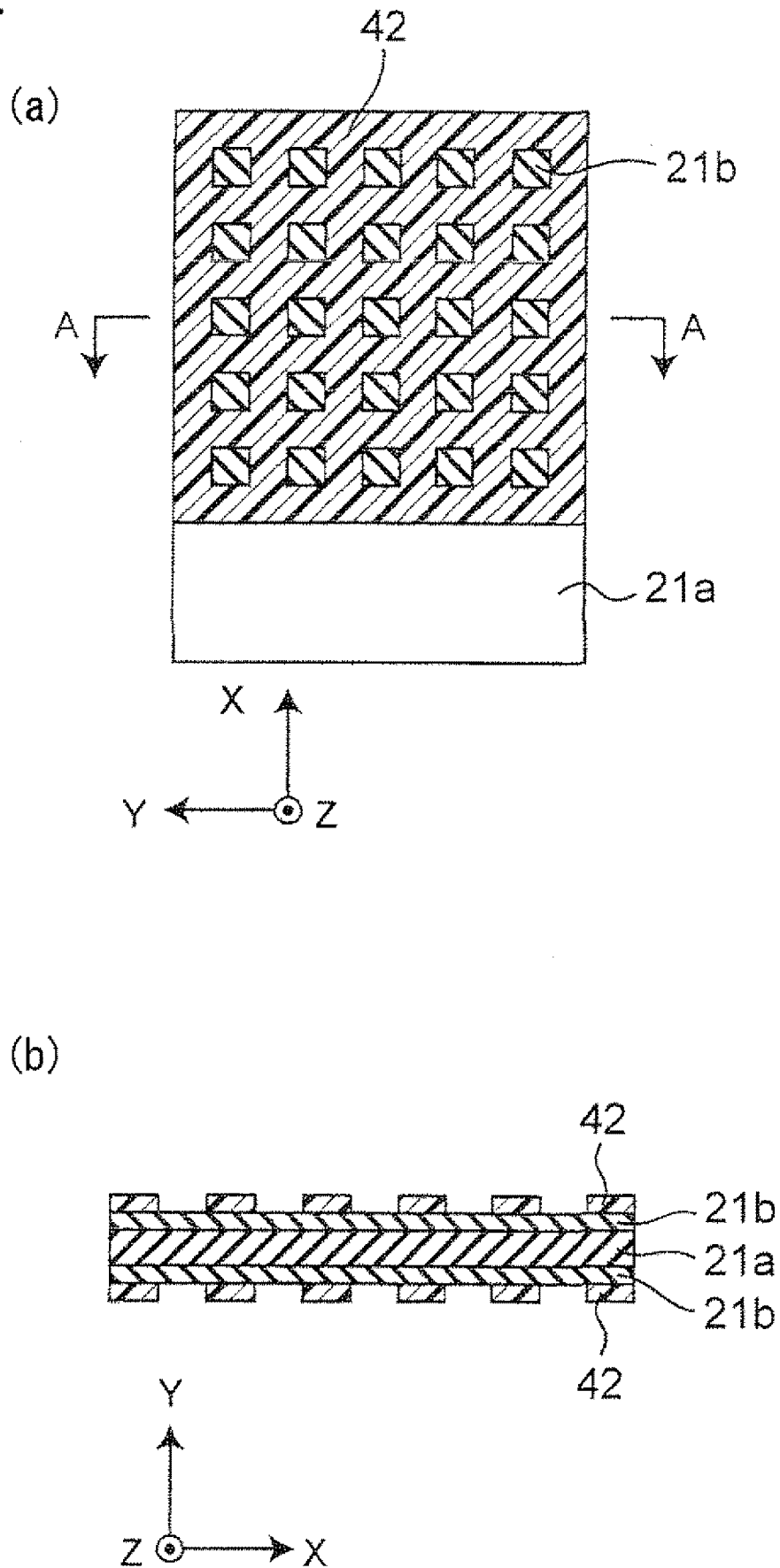
[図1]

図 1



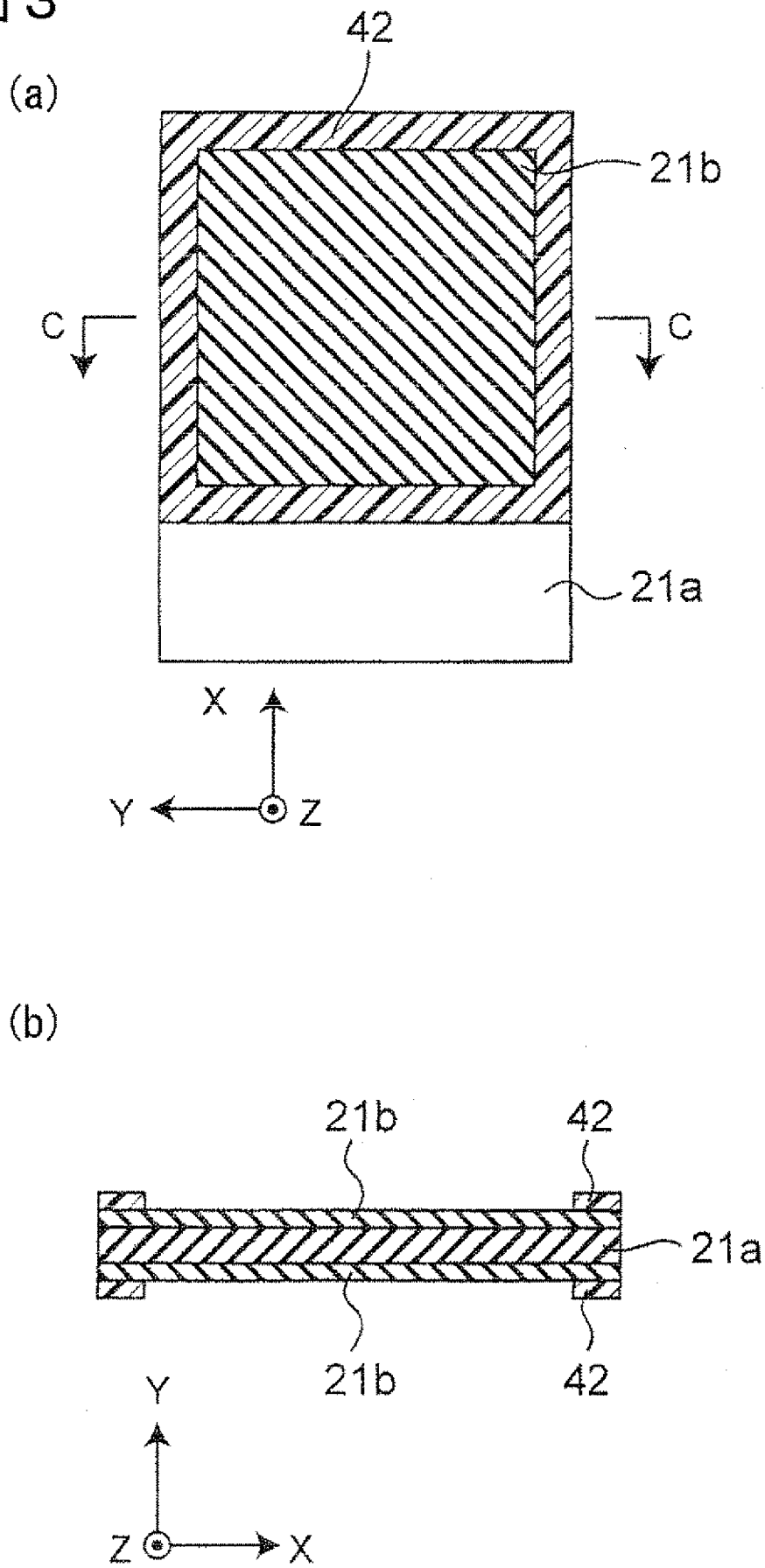
[図2]

図 2



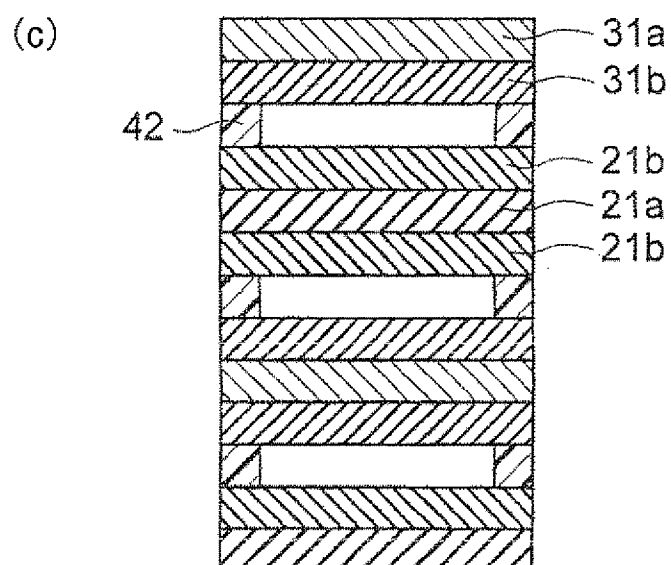
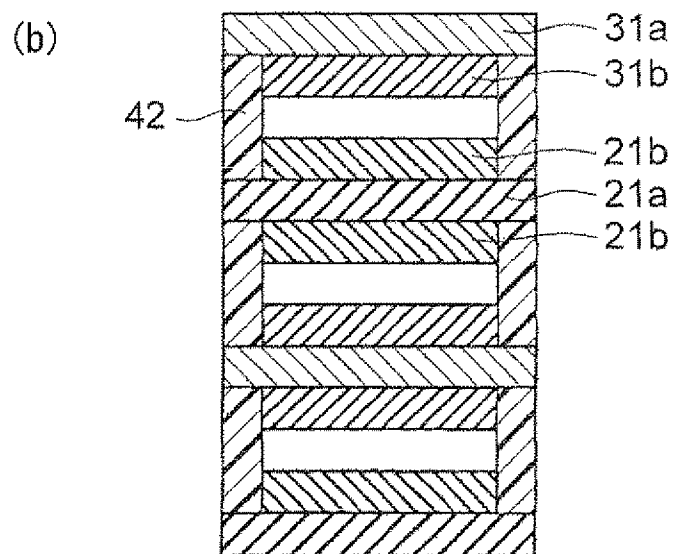
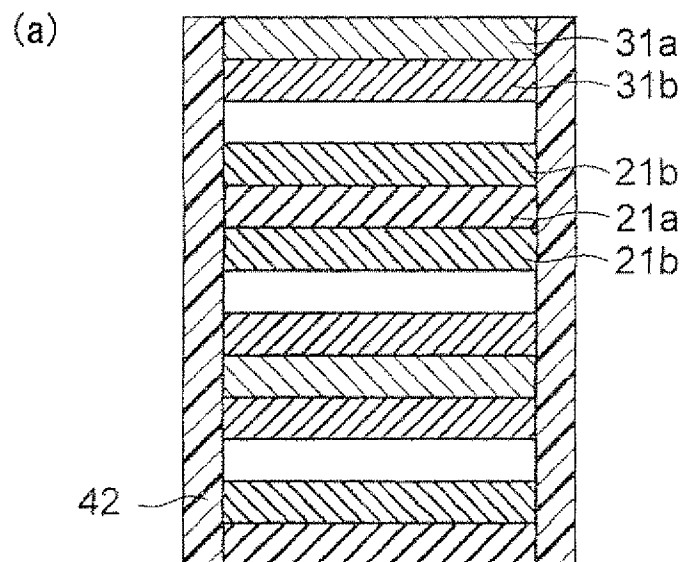
[図3]

図 3



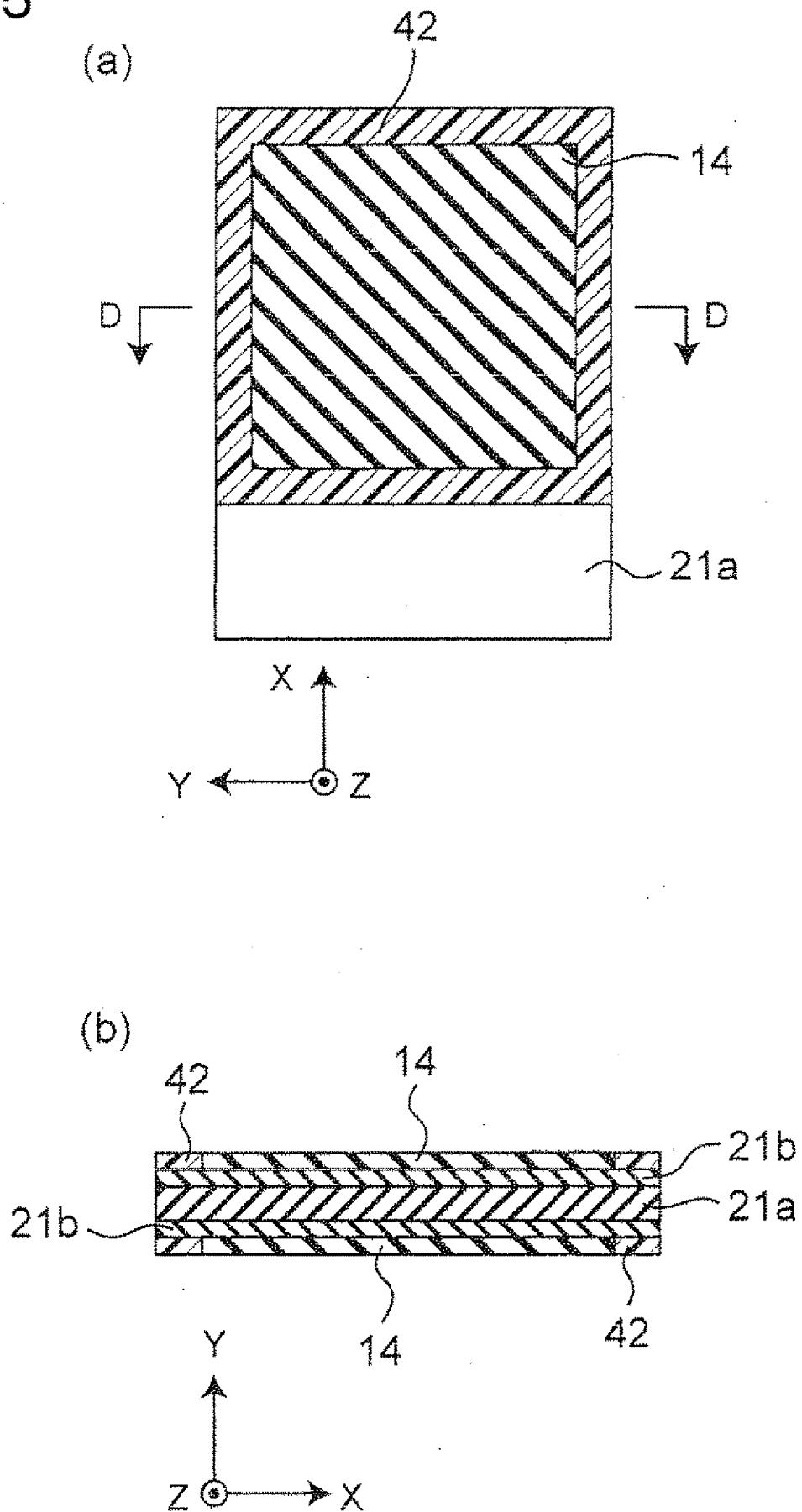
[図4]

図 4



[図5]

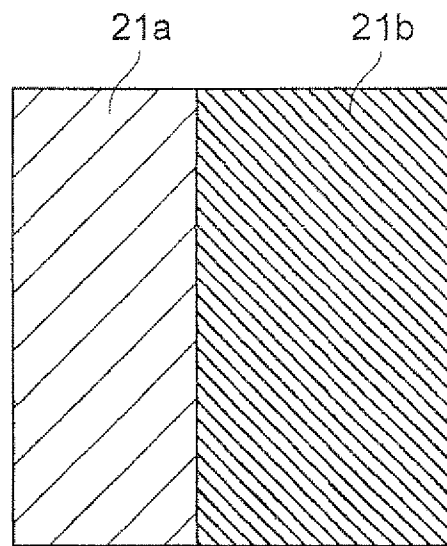
図 5



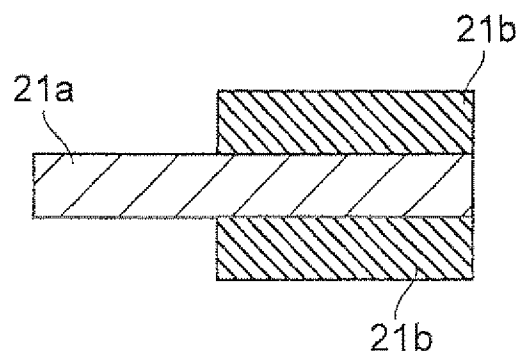
[図6]

図 6

(a)

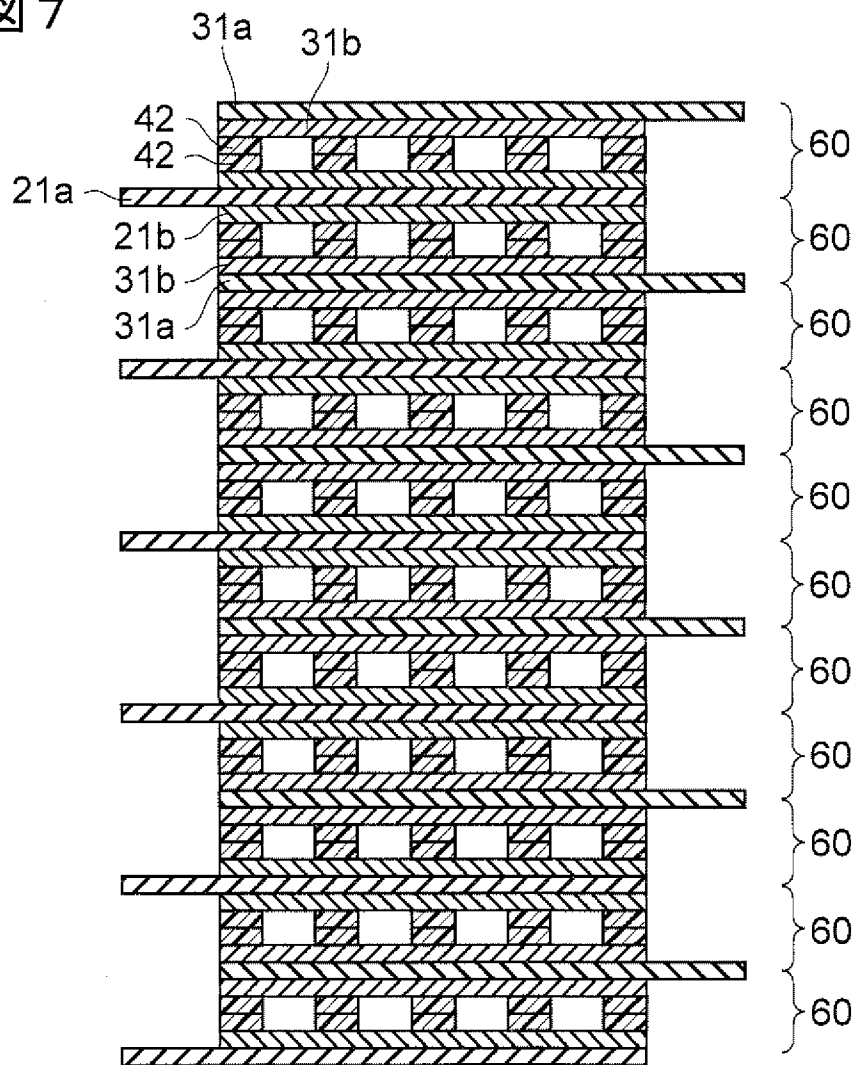


(b)



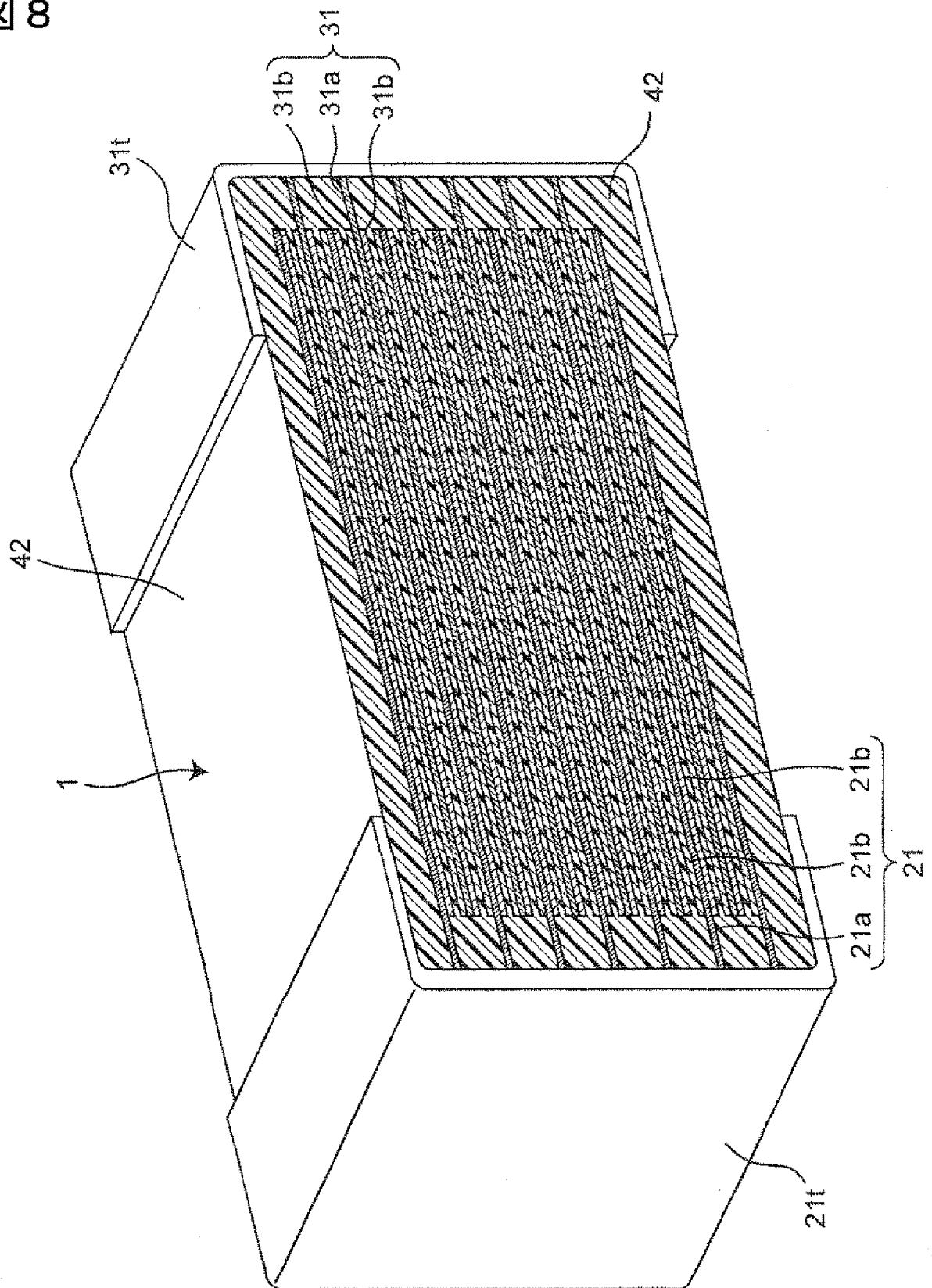
[図7]

図 7



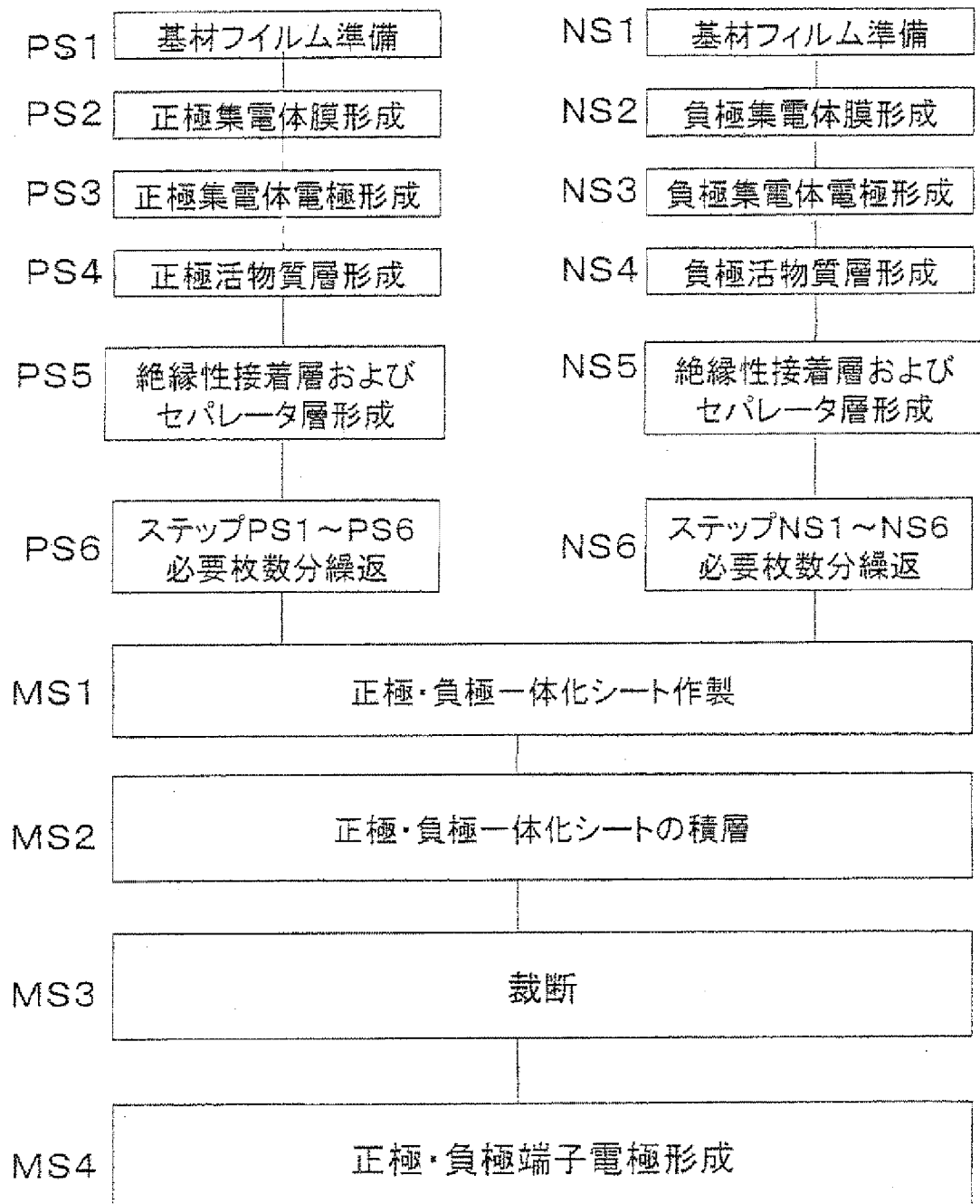
[図8]

図 8



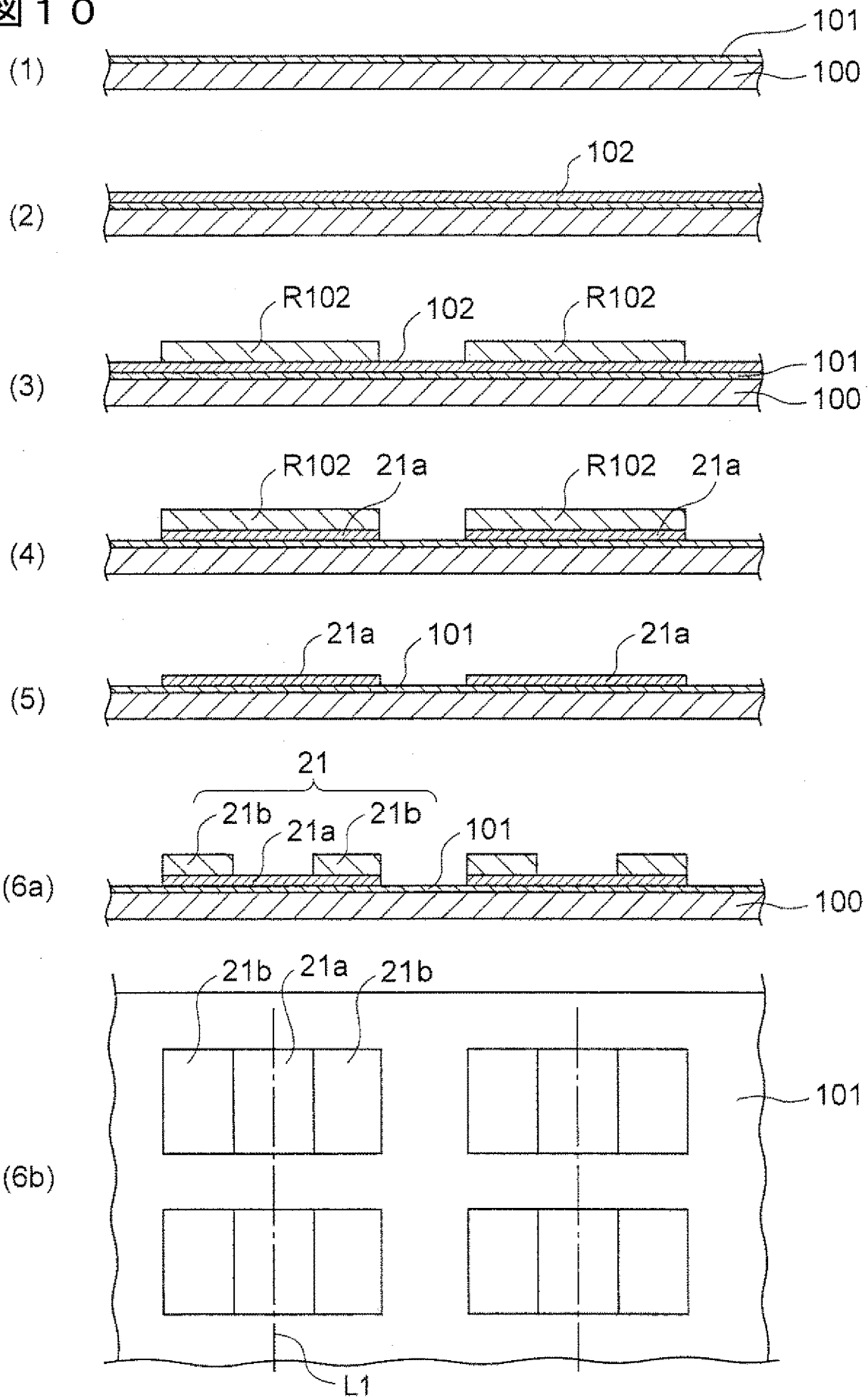
[図9]

図 9



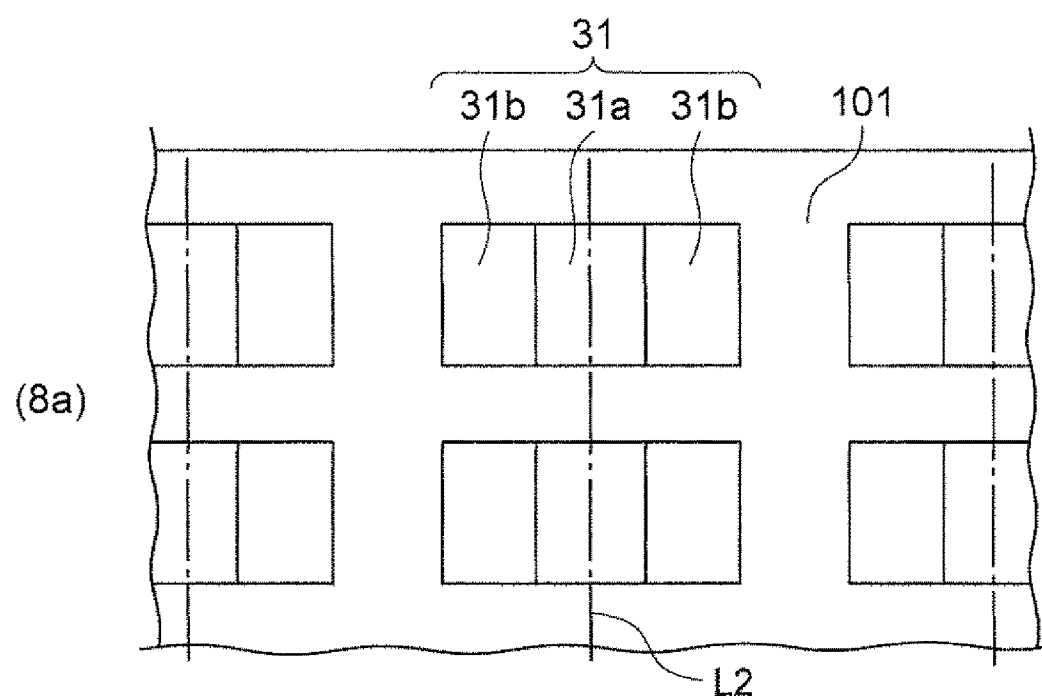
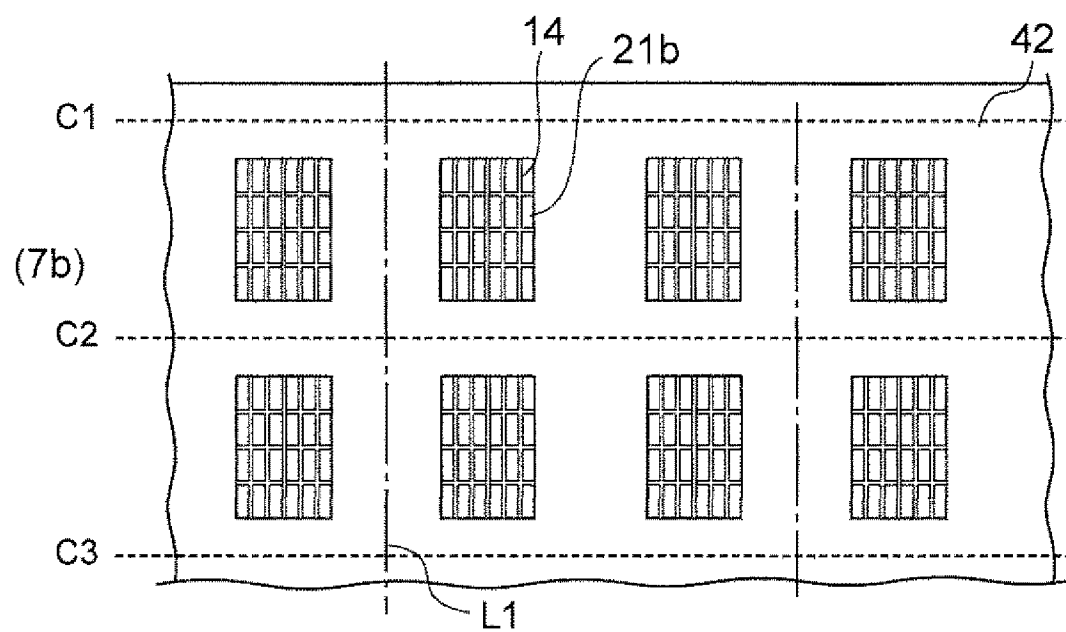
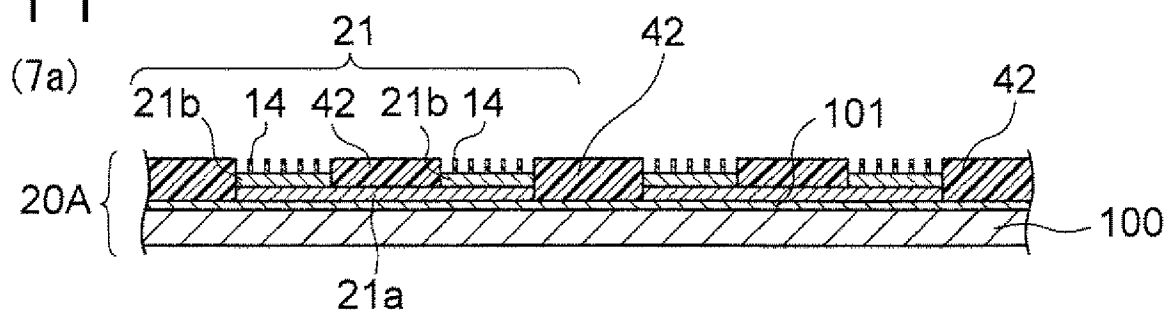
[図10]

図 10



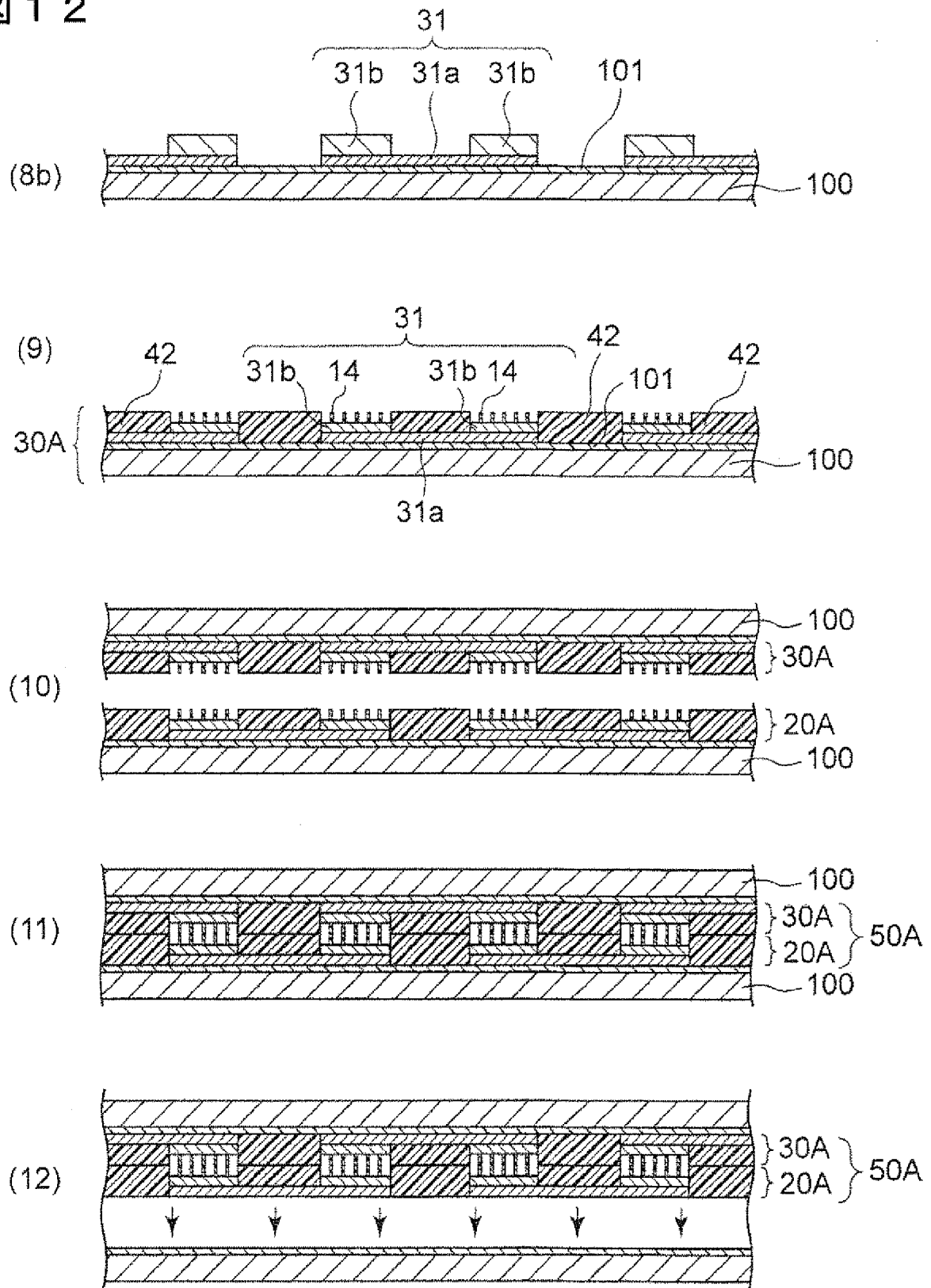
[図11]

図 1 1



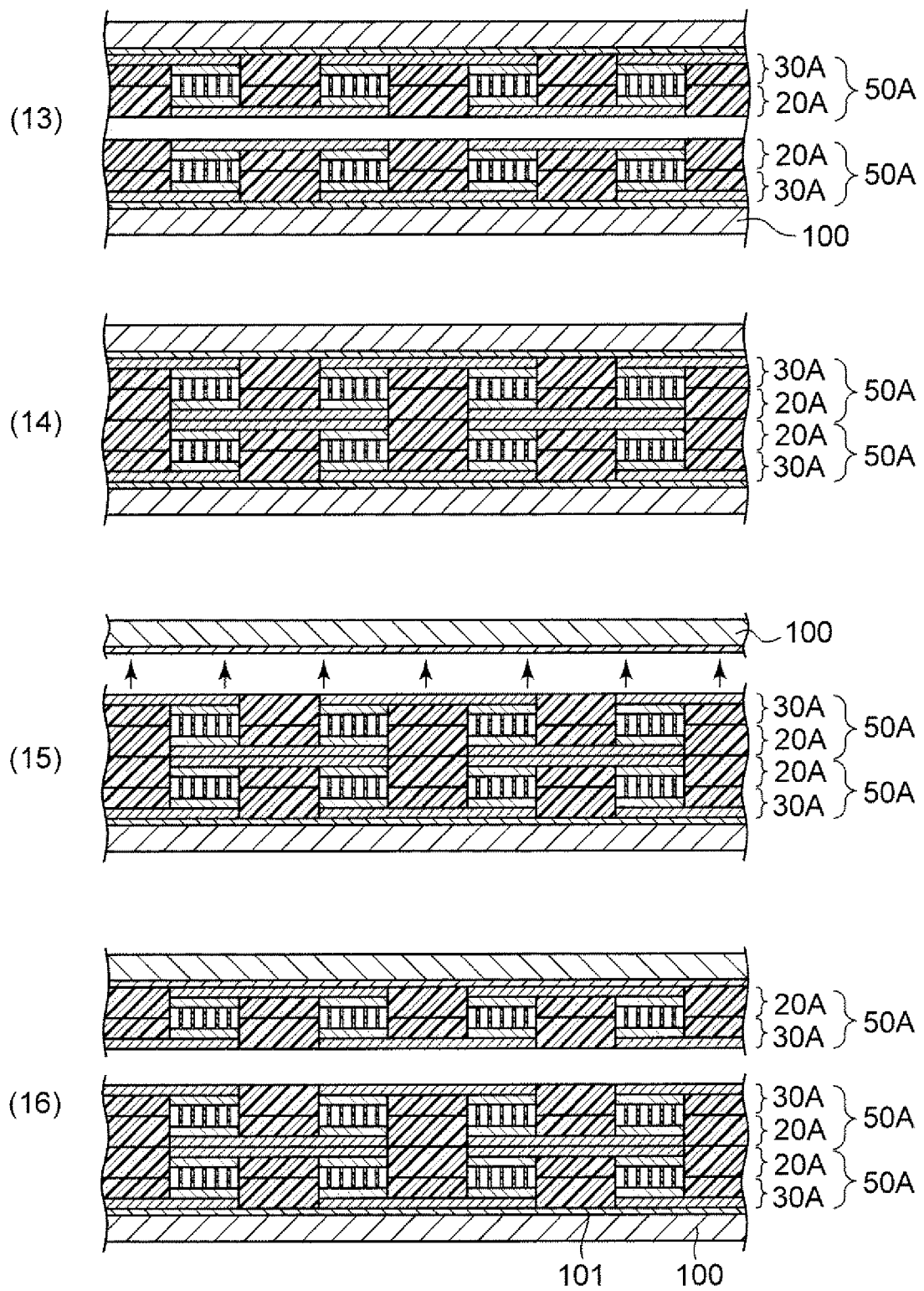
[図12]

図 1 2



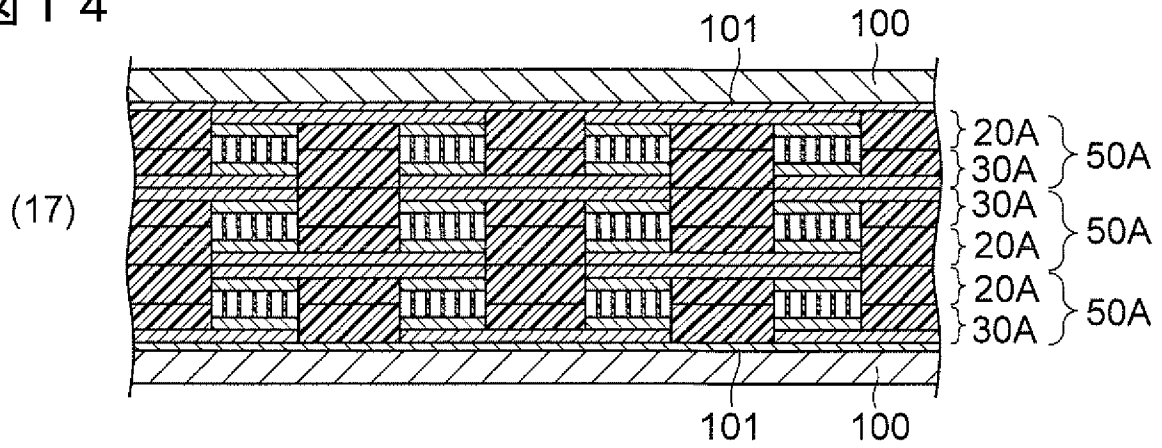
[図13]

図 13



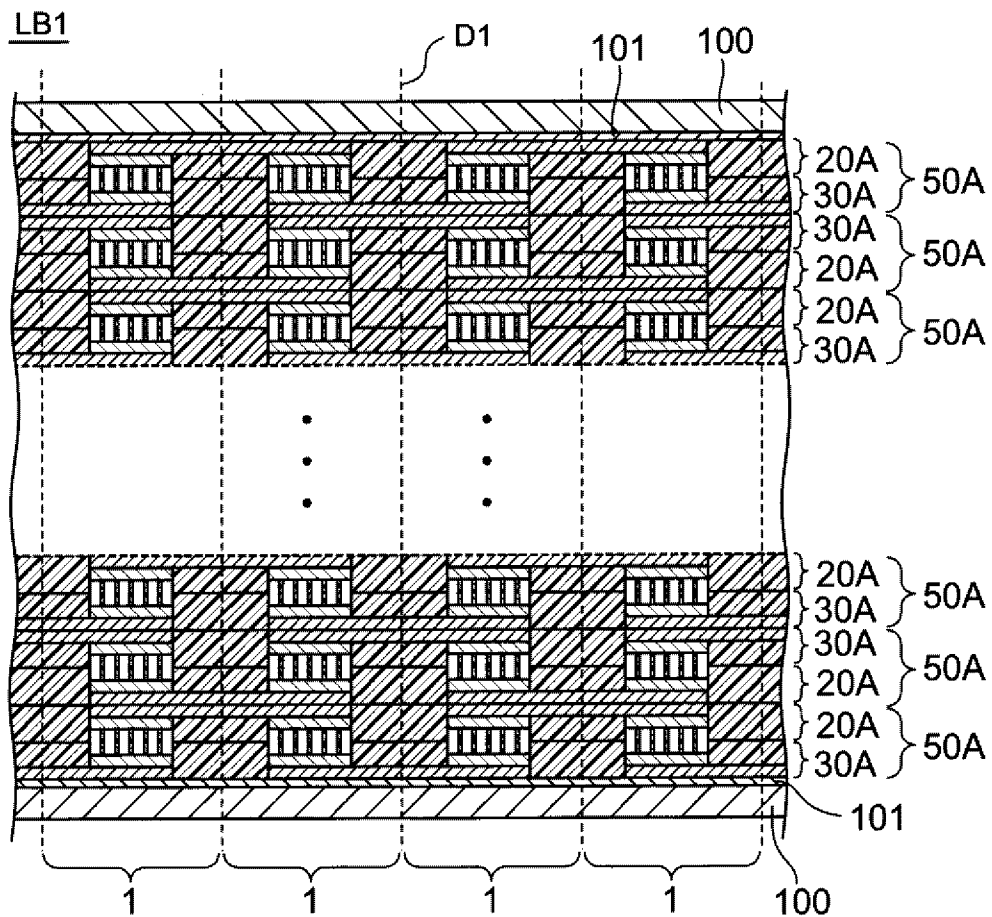
[図14]

図 1 4



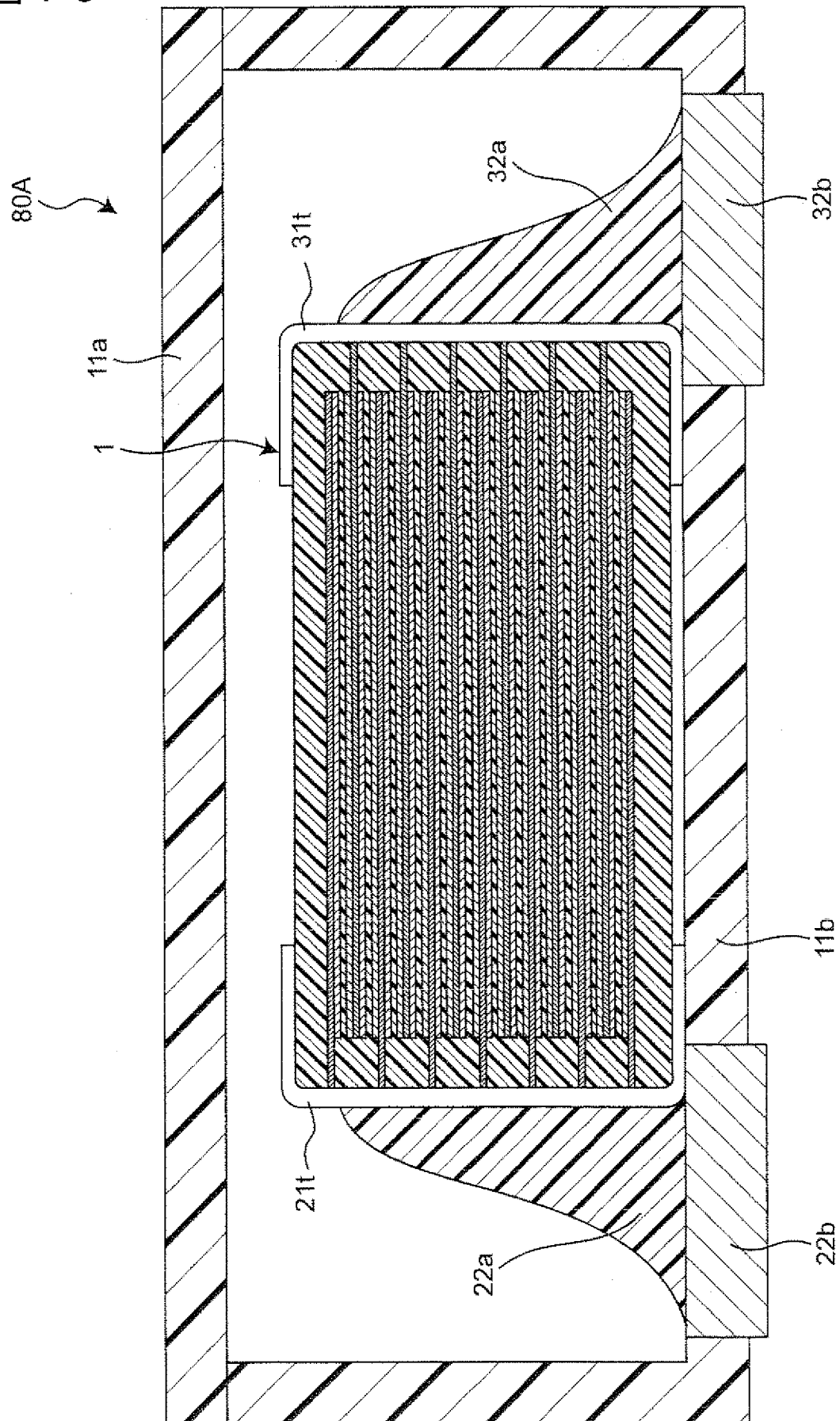
[図15]

図 1 5



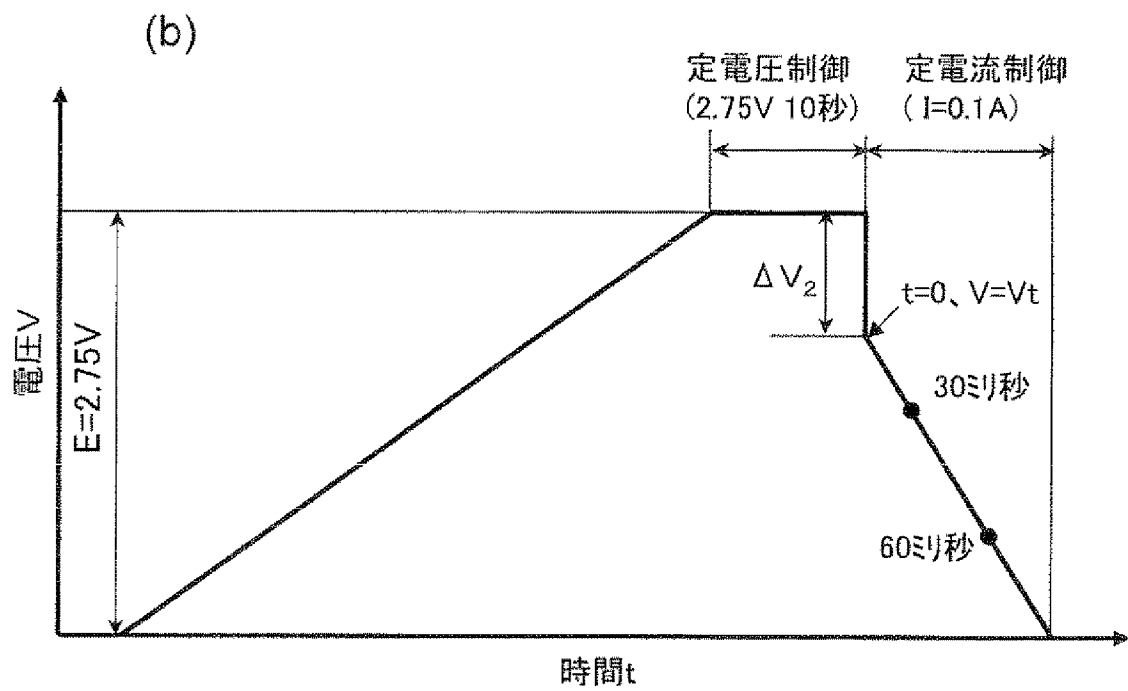
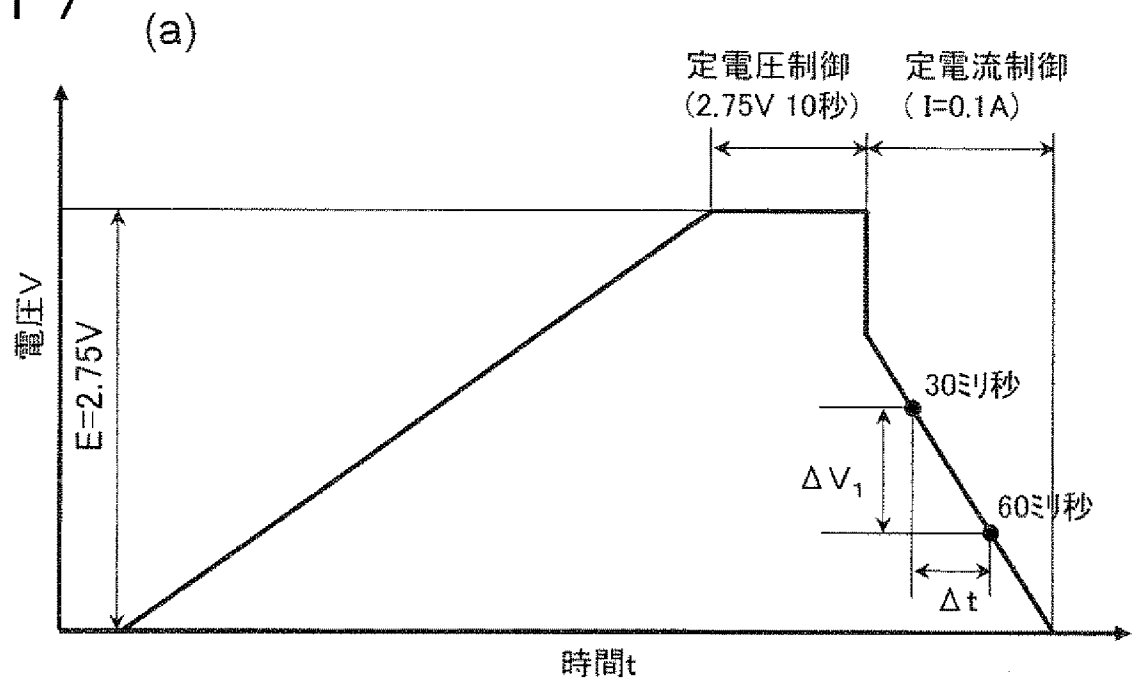
[図16]

図 1 6



[図17]

図 1 7



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/065983

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01G9/02(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M10/0525(2010.01)i, H01M10/058(2010.01)i

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)

H01G9/02, H01M2/16, H01M10/0525, H01M10/058

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

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.
A	JP 2011-110704 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 09 June 2011 (09.06.2011), entire text; fig. 1 to 4 (Family: none)	1-6
A	JP 2009-252497 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 29 October 2009 (29.10.2009), entire text; fig. 1 to 13 (Family: none)	1-6
A	JP 06-231796 A (TDK Corp.), 19 August 1994 (19.08.1994), entire text; fig. 1 to 7 (Family: none)	1-6

☒ 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

"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
31 August, 2012 (31.08.12)Date of mailing of the international search report
11 September, 2012 (11.09.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/065983

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 09-309173 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha) , 02 December 1997 (02.12.1997) , entire text; fig. 1 to 15 & US 2001/0014420 A1 & EP 0956603 A1 & WO 1997/035351 A1	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01G9/02(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M10/0525(2010.01)i, H01M10/058(2010.01)i

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 (I P C))

Int.Cl. H01G9/02, H01M2/16, H01M10/0525, H01M10/058

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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
A	JP 2011-110704 A (三菱樹脂株式会社) 2011.06.09, 全文, 第 1-4 図 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2009-252497 A (日産自動車株式会社) 2009.10.29, 全文, 第 1-13 図 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 06-231796 A (ティーディーケー株式会社) 1994.08.19, 全文, 第 1-7 図 (ファミリーなし)	1-6

☒ 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、一般的技術水準を示すもの
「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矛盾するものではなく、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

3 1 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 1 . 0 9 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小山 和俊

5 D

9 3 6 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 5 1

C (続き) . 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
A	JP 09-309173 A (昭和電工株式会社) 1997. 12. 02, 全文, 第 1-15 図 & US 2001/0014420 A1 & EP 0956603 A1 & WO 1997/035351 A1	1-6