

(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2005-26349

(P2005-26349A)

(43) 公開日 平成17年1月27日(2005.1.27)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

H01G 9/058

F I

H01G 9/00 301A

テーマコード (参考)

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2003-188277 (P2003-188277)	(71) 出願人	000003067 T D K 株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号
(22) 出願日	平成15年6月30日 (2003. 6. 30)	(74) 代理人	100088155 弁理士 長谷川 芳樹
		(74) 代理人	100092657 弁理士 寺崎 史朗
		(74) 代理人	100108213 弁理士 阿部 豊隆
		(72) 発明者	栗原 雅人 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 T D K 株式会社内
		(72) 発明者	丸山 哲 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 T D K 株式会社内

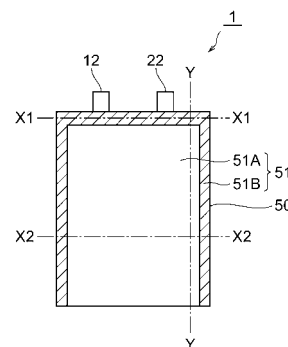
(54) 【発明の名称】 電気化学キャパシタ用電極の製造方法及び電気化学キャパシタの製造方法

## (57) 【要約】

【課題】可逆容量、耐電圧特性、サイクル特性及び高温保存時の安定性に優れた電気化学キャパシタを構成可能な電気化学キャパシタ用電極の製造方法及び電気化学キャパシタの製造方法の提供。

【解決手段】集電体と、該集電体上に電気的接触を保つ状態で形成された電子伝導性の多孔体層とを有し、かつ、多孔体層には、電子伝導性を有する炭素材料からなる多孔体粒子と多孔体粒子を結着可能なバインダーとが少なくとも含まれている電気化学キャパシタ用電極の製造方法であって、プラズマガス雰囲気中において、原料に対して高周波熱プラズマ処理を施すことにより多孔体粒子を得るプラズマ処理工程を有しており、プラズマ処理工程後における全ての製造工程を不活性ガス雰囲気中で行うことを特徴とする。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

集電体と、該集電体上に電氣的接触を保つ状態で形成された電子伝導性の多孔体層とを有し、かつ、前記多孔体層には、電子伝導性を有する炭素材料からなる多孔体粒子と前記多孔体粒子を結着可能なバインダーとが少なくとも含まれている電気化学キャパシタ用電極の製造方法であって、

プラズマガス雰囲気中において、原料に対して高周波熱プラズマ処理を施すことにより前記多孔体粒子を得るプラズマ処理工程を有しており、  
前記プラズマ処理工程後における全ての製造工程を不活性ガス雰囲気中で行うこと、  
を特徴とする電気化学キャパシタ用電極の製造方法。

10

## 【請求項 2】

前記プラズマ処理工程後に得られる前記多孔体粒子と、前記バインダーと、該バインダーを溶解又は分散可能な液体とを含む電極形成用塗布液を調製する塗布液調製工程と、  
前記塗布液を前記集電体上に塗布し、更に前記液体を除去して前記多孔体層を形成する多孔体層形成工程と、  
を含むこと、  
を特徴とする請求項 1 に記載の電気化学キャパシタ用電極の製造方法。

## 【請求項 3】

前記プラズマ処理工程後に得られる多孔体粒子と、前記バインダーとを含む混合物を混練し、電極形成用混練物を調製する混練物調製工程と、  
熱ロール機を用いて前記混練物をシート化处理し、得られるシートを前記多孔体層として前記集電体上に配置する多孔体層形成工程と、  
を含むこと、  
を特徴とする請求項 1 に記載の電気化学キャパシタ用電極の製造方法。

20

## 【請求項 4】

前記多孔体層形成工程の後、得られる電極を前記不活性ガス雰囲気中で密閉した状態で保存可能なケース内に密閉する保存工程を更に含むことを特徴とする請求項 2 又は 3 に記載の電気化学キャパシタ用電極の製造方法。

## 【請求項 5】

互いに対向する第 1 の電極及び第 2 の電極と、絶縁性を有しており前記第 1 の電極と前記第 2 の電極との間に隣接して配置されるセパレータと、非水電解質溶液と、前記第 1 の電極、前記第 2 の電極、前記セパレータ及び前記非水電解質溶液を密閉した状態で収容するケースと、を有する電気化学キャパシタの製造方法であって、  
前記第 1 の電極及び前記第 2 の電極のうちの少なくとも一方を、請求項 1 ～ 4 のうちの何れか 1 項に記載の電気化学キャパシタ用電極の製造方法により製造し、かつ、  
全ての製造工程を不活性ガス雰囲気中で行うこと、  
を特徴とする電気化学キャパシタの製造方法。

30

## 【請求項 6】

前記第 1 の電極及び前記第 2 の電極の両方を、請求項 1 ～ 4 のうちの何れか 1 項に記載の電気化学キャパシタ用電極の製造方法により製造すること、を特徴とする請求項 5 記載の電気化学キャパシタの製造方法。

40

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、電気二重層キャパシタをはじめとする電気化学キャパシタ用電極の製造方法及び電気化学キャパシタの製造方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

電気二重層キャパシタをはじめとする電気化学キャパシタは、小型化、軽量化が容易に可能であるため、例えば、携帯機器（小型電子機器）等の電源又はバックアップ用電源、電

50

気自動車やハイブリッド車向けの補助電源等として期待されており、その性能（容量、耐電圧特性、サイクル特性、高温保存時の安定性）の更なる向上のための様々な検討がなされている。また、電気化学キャパシタの更なる性能向上を実現するために、電気化学キャパシタ内の電極の更なる性能向上も望まれている。

【0003】

上記の電極及びこれを備える電気化学キャパシタの特性の更なる向上を意図した電気化学キャパシタ用電極及び電気化学キャパシタの製造技術としては、特に、不可逆容量を低減することを意図した、電極活物質となる炭素材料（賦活処理後のもの、活性炭等）に熱プラズマ処理を施し、該炭素材料の表面を清浄化する技術が提案されている（例えば、下記特許文献1及び特許文献2参照）。

10

【0004】

詳細なメカニズムについては解明されていないが、一般に、電気化学キャパシタの可逆容量、耐電圧特性、サイクル特性、高温保存時の安定性といった電気化学特性は、電極活物質となる炭素材料からなる粒子の結晶化度（黒鉛化度）、表面形態、内部構造、表面化学組成、吸着水分量などに大きな影響を受けることが知られている。また、炭素材料の粒子表面における、カルボキシ基やカルボニル基などの含酸素官能基の量も上記の電気化学特性に大きな影響を与えることが知られている。

【0005】

上記技術は、熱プラズマ処理により、電極活物質となる炭素材料の表面を清浄化するとともに、その表面の物理的状態及び化学的状態を十分な電気化学的特性を得るために適した状態とすることを意図したものである。

20

【0006】

【特許文献1】

特開平10-92432号公報

【特許文献2】

特開2000-223121号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上述の特許文献1及び特許文献2に示されている技術をはじめとする熱プラズマ処理を用いる電極及びこれを備える電気化学キャパシタを製造する技術であっても、得られる電気化学キャパシタの電気化学特性、すなわち、可逆容量、耐電圧特性、サイクル特性、高温保存時の安定性は未だ十分なものではなく、更なる改善の余地を有していた。

30

【0008】

本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、可逆容量、耐電圧特性、サイクル特性及び高温保存時の安定性に優れた電気化学キャパシタを構成可能な電気化学キャパシタ用電極の製造方法及び電気化学キャパシタの製造方法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】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、熱プラズマ処理を用いる電極及びこれを備える電気化学キャパシタを製造する技術で製造した電気化学キャパシタ用電極及び電気化学キャパシタであっても十分な電気化学特性が得られないのは、プラズマ処理後の電極の製造及び電気化学キャパシタの製造の工程において、表面を清浄化された炭素材料が、大気中などの水分及び酸素、更には有機化合物を含む雰囲気中に曝されてしまうことが、大きな原因の一つとなっていることを見出した。

40

【0009】

すなわち、熱プラズマ処理を用いる従来技術においては、表面を清浄化された炭素材料は、熱プラズマ処理後において、大気中などの水分及び酸素、更には有機化合物を含む雰囲気中に曝される。そのため、プラズマ処理後の炭素材料の清浄化された表面に再び水分が付着したり、該表面で酸素との（更に有機化合物が存在する時は該有機化合物も反応に関

50

与する場合もある)反応が進行して表面に先に述べた酸素含有官能基が結合するため、これらの影響によりプラズマ処理による電気化学特性の向上が期待されるほど十分に得られていないことを本発明者らは見出した。

【0010】

例えば、電極中の炭素材料に水分が付着している場合には、電気化学キャパシタに電圧印加した際にこの水が容易に分解し、不可逆容量の発生要因となりサイクル特性が低下する。更に、電極中において、水の分解により発生するガスが存在するか或いは水が水蒸気として存在することにより十分な電気二重層が形成できず容量が低下する。更に、水分(液体又は固体)が付着していると電極のインピーダンスが増加して、サイクル特性が低下する。また、電極中の微量の水分により、特に高温(45以上)における非水電解質溶液の分解反応が促進されるため、特に高温(45以上)保存時における安定性が低下する。更に、酸素含有官能基が存在すると、十分な電気二重層が形成できず容量が低下する。

10

【0011】

例えば、本発明者らは、高周波熱プラズマ処理が施された炭素材料のうち大気中(温度:25、相対湿度:45%)に2時間放置したものについて、昇温脱離質量分析計(TDS)により測定を行ったところ、水酸基に由来するガスが炭素材料表面から大量に発生することを確認した。

【0012】

そして、本発明者らは、更に検討を重ねた結果、プラズマ処理後の電極製造及び電気化学キャパシタ製造の全工程を不活性ガス雰囲気中に行なうことが上述の目的達成のために極めて有効であることを見出し、本発明に到達した。

20

【0013】

すなわち、本発明は、集電体と、該集電体上に電氣的接触を保つ状態で形成された電子伝導性の多孔体層とを有し、かつ、多孔体層には、電子伝導性を有する炭素材料からなる多孔体粒子と多孔体粒子を結着可能なバインダーとが少なくとも含まれている電気化学キャパシタ用電極の製造方法であって、

プラズマガス雰囲気中において、原料に対して高周波熱プラズマ処理を施すことにより多孔体粒子を得るプラズマ処理工程を有しており、

プラズマ処理工程後における全ての製造工程を不活性ガス雰囲気中で行うこと、

を特徴とする電気化学キャパシタ用電極の製造方法を提供する。

30

【0014】

ここで本発明において、「不活性ガス」とは、希ガス及び窒素ガスを示す。また、「不活性ガス雰囲気」とは、不活性ガスの割合が99.9%以上、好ましくは99.9%以上でありかつ、相対湿度が0.5%(露点温度で約-40)以下、好ましくは0.04%(露点温度で約-60)以下であり、酸素の割合が10ppm以下、好ましくは1ppm以下である雰囲気を示す。更に、プラズマ処理工程後の全ての製造工程における「不活性ガス雰囲気」は、プラズマ処理工程後の全ての製造工程をドライルーム又はグローブボックス内で行なうこと等により実現することができる。

【0015】

上述のように、本発明の電気化学キャパシタ用電極の製造方法では、プラズマ処理工程後の全ての製造工程を不活性ガス雰囲気中に行なうことにより、プラズマ処理により、電極活物質となる炭素材料の表面を清浄化するとともに、その表面の物理的状態及び化学的状态を十分な電気化学的特性を得るために適した状態を保持したまま電極を形成することができる。

40

【0016】

ここで、「高周波熱プラズマ」は、中圧(10~70kPa程度)から1気圧において発生するプラズマであり、通常の高圧プラズマと異なり熱平衡に近いプラズマが得られるため、単にプラズマ等で局所的な反応を行うだけでなく、系に存在する物質まで高温にすることができる。したがって、高周波熱プラズマにより高温相の生成及び表面改質の両方が可能になる。具体的な現象としては、例えばプラズマガスにN<sub>2</sub>を用いたときの表面の窒

50

素化、 $H_2$ を用いたときの表面の水素化、あるいは原子レベルでの物理的破壊、あるいは粒子表面のクリーニング等が考えられる。

【0017】

高周波熱プラズマを炭素材料からなる粒子の表面処理に用いる場合、炭素材料からなる粒子の「原料」（炭素材料又は樹脂材料）を高周波熱プラズマ雰囲気を用いて超高温処理によって黒鉛化し、更に、表面をイオン、ラジカル等で叩いて修飾する。

【0018】

そして、本発明の電気化学キャパシタ用電極の製造方法により得られる電極の構成材料となる炭素材料は、このような高周波熱プラズマ処理が施されているため、材料表面近傍が乱層構造化しており、且つ、材料表面に存在していた微量の酸素や水素が該表面と反応し、新たな官能基が導入されるなど、十分な電気化学的特性を得るために適した表面の状態が実現されていると考えられる。

10

【0019】

従って、本発明の製造方法では、可逆容量、耐電圧特性、サイクル特性及び高温保存時の安定性に優れた電気化学キャパシタを構成可能な電気化学キャパシタ用電極を容易かつ確実に得ることができる。

【0020】

また、本発明は、互いに対向する第1の電極及び第2の電極と、絶縁性を有しており第1の電極と第2の電極との間に隣接して配置されるセパレータと、非水電解質溶液と、第1の電極、第2の電極、セパレータ及び非水電解質溶液を密閉した状態で収容するケースと、を有する電気化学キャパシタの製造方法であって、

20

第1の電極及び第2の電極のうちの少なくとも一方を、請求項1～4のうちの何れか1項に記載の電気化学キャパシタ用電極の製造方法により製造し、かつ、

全ての製造工程を不活性ガス雰囲気中で行うこと、

を特徴とする電気化学キャパシタの製造方法を提供する。

【0021】

上述の本発明の電気化学キャパシタ用電極の製造方法により作製した電極を、第1の電極及び第2の電極のうちの少なくとも一方、好ましくは両方として使用し、かつ、全ての製造工程を不活性ガス雰囲気中で行うことにより、プラズマ処理により、電極活物質となる炭素材料の表面を清浄化するとともに、その表面の物理的状態及び化学的状態を十分な電気化学的特性を得るために適した状態を保持したまま電気化学キャパシタを製造することができる。そのため、本発明の電気化学キャパシタの製造方法によれば、可逆容量、耐電圧特性、サイクル特性及び高温保存時の安定性に優れた電気化学キャパシタを構成可能な電気化学キャパシタを容易かつ確実に形成できる。

30

【0022】

また、本発明において、互いに対向する第1の電極、セパレータ及び第2の電極がこの順で順次積層された積層体を「素体」という。また、この素体は、3層構造（第1の電極、セパレータ及び第2の電極）のものの他に、電極（第1の電極又は第2の電極）をセパレータとが、キャパシタの機能を発現するように交互に積層された5層以上の構成を有する積層体であってもよい。

40

【0023】

本発明において、「非水電解質溶液」は、電気二重層キャパシタ等の電気化学キャパシタに使用可能な非水電解質溶液を示す。また、「非水電解質溶液」は液状の状態以外にゲル化剤を添加することにより得られるゲル状電解質であってもよい。

【0024】

【発明の実施の形態】

以下、図面を参照しながら本発明の製造方法の好適な一実施形態について詳細に説明する。なお、以下の説明では、同一または相当部分には同一符号を付し、重複する説明は省略する。

【0025】

50

図 1 は本発明の製造方法の好適な一実施形態により製造される電気化学キャパシタの一例（電気二重層キャパシタ）を示す正面図である。また、図 2 は図 1 に示す電気化学キャパシタ 1 の内部をアノード 10 の表面の法線方向からみた場合の展開図である。更に、図 3 は図 1 に示す電気化学キャパシタを図 1 の X 1 - X 1 線に沿って切断した場合の模式断面図である。また、図 4 は図 1 に示す電気化学キャパシタを図 1 の X 2 - X 2 線に沿って切断した場合の要部を示す模式断面図である。更に、図 5 は図 1 に示す電気化学キャパシタを図 1 の Y - Y 線に沿って切断した場合の要部を示す模式断面図である。

【0026】

図 1 ~ 図 5 に示すように、電気化学キャパシタ 1 は、主として、互いに対向する平板状のアノード 10（第 1 の電極）及び平板状のカソード 20（第 2 の電極）と、アノード 10 とカソード 20 との間に隣接して配置される平板状のセパレータ 40 と、非水電解質溶液 30 と、これらを密閉した状態で収容するケース 50 と、アノード 10 に一方の端部が電氣的に接続されると共に他方の端部がケース 50 の外部に突出されるアノード用リード 12（第 1 のリード）と、カソード 20 に一方の端部が電氣的に接続されると共に他方の端部がケース 50 の外部に突出されるカソード用リード 22（第 2 のリード）とから構成されている。ここで、「アノード」10 及び「カソード」20 は説明の便宜上、電気化学キャパシタ 1 の放電時の極性を基準に決定したものである。

【0027】

そして、電気化学キャパシタ 1 は、以下に説明する構成を有している。以下、図 1 ~ 図 9 に基づいて本実施形態の各構成要素の詳細を説明する。

【0028】

ケース 50 は、先に述べたように、互いに対向する第 1 のフィルム 51 及び第 2 のフィルム 52 とを有している。ここで、図 2 に示すように、この電気化学キャパシタ 1 においては、第 1 のフィルム 51 及び第 2 のフィルム 52 は連結されている。すなわち、ケース 50 は、一枚の複合包装フィルムからなる矩形状のフィルムを、図 2 に示す折り曲げ線 X 3 - X 3 において折り曲げ、矩形状のフィルムの対向する 1 組の縁部同士（図中の第 1 のフィルム 51 の縁部 51B 及び第 2 のフィルム 52 の縁部 52B）を重ね合せ、後述する熱融着工程においてヒートシール（熱融着）を行うことにより形成されている。

【0029】

そして、第 1 のフィルム 51 及び第 2 のフィルム 52 は、1 枚の矩形状のフィルムを上述のように折り曲げた際にできる互いに対向する面（F 51 及び F 52）を有する該フィルムの部分をそれぞれ示す。ここで、接合された後の第 1 のフィルム 51 及び第 2 のフィルム 52 のそれぞれの縁部を「シール部」という。

【0030】

これにより、折り曲げ線 X 3 - X 3 の部分に第 1 のフィルム 51 と第 2 のフィルム 52 とを接合させるためのシール部を設ける必要がなくなるため、ケース 50 におけるシール部をより低減することができる。その結果、電気化学キャパシタ 1 の設置されるべき空間の体積を基準とする体積エネルギー密度をより向上させることができる。

【0031】

そして、本実施形態の場合、図 1 及び図 2 に示すように、アノード 10 に接続されたアノード用リード 12 及びカソード用リード 22 のそれぞれの一端が上述の第 1 のフィルム 51 の縁部 51B 及び第 2 のフィルム 52 の縁部 52B とを接合したシール部から外部に突出するように配置されている。そして、このアノード用リード 12 及びカソード用リード 22 と、第 1 のフィルム 51 の縁部 51B 及び第 2 のフィルム 52 の縁部 52B とは、例えば、金型（図示せず）などの部材を用いてヒートシール（熱融着）されている。これにより、ケース 50 の十分な密封性が確保されている。

【0032】

また、第 1 のフィルム 51 及び第 2 のフィルム 52 を構成するフィルムは、可とう性を有するフィルムである。フィルムは軽量であり薄膜化が容易なため、電気化学キャパシタ 1 自体の形状を薄膜状とすることができる。そのため、本来の体積エネルギー密度を容易に

10

20

30

40

50

向上させることができるとともに、電気化学キャパシタ 1 の設置されるべき空間の体積を基準とする体積エネルギー密度も容易に向上させることができる。

【0033】

このフィルムは可とう性を有するフィルムであれば特に限定されないが、ケース 50 の十分な機械的強度と軽量性を確保しつつ、ケース 50 外部からケース 50 内部への水分や空気の侵入及びケース 50 内部からケース 50 外部への電解質成分の逸散を効果的に防止する観点から、非水電解質溶液に接触する合成樹脂製の最内部の層と、最内部の層の上方に配置される金属層とを少なくとも有する「複合包装フィルム」であることが好ましい。

【0034】

第 1 のフィルム 51 及び第 2 のフィルム 52 として使用可能な複合包装フィルムとしては、例えば、図 6 及び図 7 に示す構成の複合包装フィルムが挙げられる。 10

【0035】

図 6 示す複合包装フィルム 53 は、その内面 F 50 a において非水電解質溶液に接触する合成樹脂製の最内部の層 50 a と、最内部の層 50 a のもう一方の面（外側の面）上に配置される金属層 50 c とを有する。また、図 7 示す複合包装フィルム 54 は、図 6 示す複合包装フィルム 53 の金属層 50 c の外側の面に更に合成樹脂製の最外部の層 50 b が配置された構成を有する。

【0036】

第 1 のフィルム 51 及び第 2 のフィルム 52 として使用可能な複合包装フィルムは、上述の最内部の層 50 a をはじめとする 1 以上の合成樹脂の層、金属箔などの金属層 50 c を備えた 2 以上の層を有する複合包装材であれば特に限定されないが、上記と同様の効果をより確実に得る観点から、図 7 に示した複合包装フィルム 54 のように、最内部の層 50 a と、最内部の層 50 a から最も遠いケース 50 の外表面の側に配置される合成樹脂製の最外部の層 50 b と、最内部の層 50 a と最外部の層 50 b との間に配置される少なくとも 1 つの金属層 50 c とを有する 3 層以上の層から構成されていることがより好ましい。 20

【0037】

最内部の層 50 a は可とう性を有する層であり、その構成材料は上記の可とう性を発現させることが可能であり、かつ、使用される非水電解質溶液に対する化学的安定性（化学反応、溶解、膨潤が起こらない特性）、並びに、酸素及び水（空気中の水分）に対する化学的安定性を有している合成樹脂であれば特に限定されないが、更に酸素、水（空気中の水分）及び非水電解質溶液の成分に対する透過性の低い特性を有している材料が好ましい。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン酸変成物、ポリプロピレン酸変成物、ポリエチレンアイオノマー、ポリプロピレンアイオノマー等の熱可塑性樹脂などが挙げられる。 30

【0038】

また、上述した図 7 に示した複合包装フィルム 54 のように、最内部の層 50 a 以外に、最外部の層 50 b 等のような合成樹脂製の層を更に設ける場合、この合成樹脂製の層も、上記最内部の層と同様の構成材料を使用してよい。更に、この合成樹脂製の層としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリアミド（ナイロン）等のエンジニアリングプラスチックからなる層を使用してもよい。 40

【0039】

また、ケース 50 における全てのシール部のシール方法は、生産性の観点から、ヒートシール（熱溶着）法であることが好ましい。この電気化学キャパシタの場合、特に、アノード用リード 12 及びカソード用リード 22 がケース 50 外部に突出する部分のシール部はヒートシール（熱溶着）法によりシールされている。

【0040】

金属層 50 c としては、酸素、水（空気中の水分）及び非水電解質溶液に対する耐腐食性を有する金属材料から形成されている層であることが好ましい。例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、チタン、ニッケル等からなる金属箔を使用してもよい。

【0041】

次に、アノード１０及びカソード２０について説明する。図８は図１に示す電気化学キャパシタのアノード１０の基本構成の一例を示す模式断面図である。また、図９は、図１に示す電気化学キャパシタ１のカソード２０の基本構成の一例を示す模式断面図である。アノード１０及びカソード２０は何れも本発明の電気化学キャパシタ用電極の製造方法の好適な一実施形態により形成されるものである。

#### 【００４２】

図８に示すようにアノード１０は、電子伝導性を有する集電体からなる集電体層１６と、該集電体層１６上に形成された電子伝導性を有する多孔体からなる多孔体層１８とからなる。また、図９に示すようにカソード２０は、集電体２６と、該集電体２６上に形成された電子伝導性の多孔体からなる多孔体層２８とからなる。

10

#### 【００４３】

集電体層１６及び集電体２６は、多孔体層１８及び多孔体層２８への電荷の移動を充分に行うことができる良導体であれば特に限定されず、公知の電気二重層キャパシタに用いられている集電体を使用することができる。例えば、集電体層１６及び集電体２６としては、アルミニウムなどの金属箔等が挙げられる。

#### 【００４４】

多孔体層１８及び多孔体層２８の構成材料としての電子伝導性を有する炭素材料からなる多孔体粒子は、賦活処理の後において後述するプラズマ処理を施された電子伝導性を有する多孔質の炭素材料からなる粒子であれば特に限定されず、公知の電気二重層キャパシタに用いられている炭素電極等の分極性電極を構成する多孔体層に使用されているものと同様のものを使用することができる。例えば、原料炭（例えば、石油系重質油の流動接触分解装置のボトム油や減圧蒸留装置の残さ油を原料油とするディレードコーカーより製造された石油コークス或いはフェノール樹脂を炭化したもの、又は、天然のやしがら等）を賦活処理することにより得られる炭素材料からなる粒子を構成材料の主成分としているものを使用することができる。

20

#### 【００４５】

また、多孔体層１８及び多孔体層２８には、バインダーが含有されている。このようなバインダーとしては、後述の吸着処理工程において使用する有機溶媒には溶解しない合成樹脂が好ましい。これにより、多孔体粒子表面がバインダー粒子により過剰に被覆され該表面が有効に利用できなくことをより確実に防止することができる。更には、バインダーとしては、上記の特性を有しかつケトン系の溶剤に溶解可能な合成樹脂がより好ましい。このようなケトン系の溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサン等が挙げられる。

30

#### 【００４６】

具体的には、バインダーとしては、ポリテトラフルオロエチレン（以下、「ＰＴＦＥ」という）、ポリフッ化ビニリデン（以下、「ＰＶＤＦ」という）、ポリエチレン（以下、「ＰＥ」という）、ポリプロピレン（以下、「ＰＰ」という）、フッ素系樹脂が好ましく挙げられる。特に、多孔体粒子表面がバインダー粒子により被覆され該表面が有効に利用できなくことをより確実に防止するの観点から、後述の吸着処理工程において使用する有機溶媒には溶解せず、かつ、ケトン系の溶剤に溶解可能なフッ素系樹脂がより好ましい。

40

#### 【００４７】

このようなフッ素系樹脂としては、フッ化ビニリデン（ＶＤＦ）及びテトラフルオロエチレン（ＴＦＥ）に基づく繰り返し単位を併有する共重合体、ＶＤＦ及びヘキサフルオロプロピレン（ＨＦＰ）に基づく繰り返し単位を併有する共重合体、ＶＤＦ、ＴＦＥ及びＨＦＰに基づく繰り返し単位を有する共重合体が挙げられる。

#### 【００４８】

多孔体層１８及び多孔体層２８には、例えば、炭素粉末に導電性を付与するための導電助剤（カーボンブラック等）が添加されていてもよい。

#### 【００４９】

アノード１０とカソード２０との間に配置されるセパレータ４０は、イオン透過性を有し

50



かつ絶縁性を有する多孔体から形成されていれば特に限定されず、公知の電気二重層キャパシタ等の電気化学キャパシタに用いられているセパレータを使用することができる。例えば、絶縁性の多孔体としては、ポリエチレン、ポリプロピレン又はポリオレフィンからなるフィルムの積層体や上記樹脂の混合物の延伸膜、或いは、セルロース、ポリエステル及びポリプロピレンからなる群より選択される少なくとも１種の構成材料からなる繊維不織布が挙げられる。

【００５０】

また、カソード２０の集電体２８は、例えばアルミニウムからなるカソード用リード２２の一端に電氣的に接続され、カソード用リード２２の他端はケース５０の外部に延びている。一方、アノード１０の集電体１８も、例えば銅又はニッケルからなるアノード用リード導体１２の一端に電氣的に接続され、アノード用リード導体１２の他端はケース１４の外部に延びている。

10

【００５１】

非水電解質溶液３０はケース５０の内部空間に充填され、その一部は、アノード１０及びカソード２０、及びセパレータ４０の内部に含有されている。

【００５２】

この非水電解質溶液３０は、特に限定されず、公知の電気二重層キャパシタ等の電気化学キャパシタに用いられている非水電解質溶液（有機溶媒を使用する非水電解質溶液）を使用することができる。

【００５３】

更に、非水電解質溶液３０の種類は特に限定されないが、一般的には溶質の溶解度、解離度、液の粘性を考慮して選択され、高導電率でかつ高電位窓（分解開始電圧が高い）の非水電解質溶液であることが望ましい。有機溶媒としては、プロピレンカーボネート、ジエチレンカーボネート、アセトニトリルが挙げられる。また、電解質としては、例えば、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート（４フッ化ホウ素テトラエチルアンモニウム）のような４級アンモニウム塩が挙げられる。なお、この場合、混入水分を厳重に管理する必要がある。

20

【００５４】

更に、図１及び図２に示すように、第１のフィルム５１の縁部５１Ｂ及び第２のフィルム５２の縁部５２Ｂからなるケースのシール部に接触するアノード用リード１２の部分の部分には、アノード用リード１２と各フィルムとの密着性を十分に確保するとともにアノード用リード１２と各フィルムを構成する複合包装フィルム中の金属層５０ｃとの電氣的な接触を防止するための接着剤（絶縁体）からなる接着剤層１４が被覆されている。更に、第１のフィルム５１の縁部５１Ｂ及び第２のフィルム５２の縁部５２Ｂからなるケースのシール部に接触するカソード用リード２２の部分には、カソード用リード２２と各フィルムとの密着性を十分に確保するとともにカソード用リード２２と各フィルムを構成する複合包装フィルム中の金属層５０ｃとの電氣的な接触を防止するための接着剤（絶縁体）からなる接着剤層２４が被覆されている。

30

【００５５】

これら接着剤層１４及び接着剤層２４の構成材料となる接着剤は金属と合成樹脂の両方に密着することが可能な合成樹脂を含む接着剤であれば特に限定されないが、十分な密着性を確保する観点から、変性ポリプロピレン、変性ポリエチレン及びエポキシ樹脂からなる群より選択される少なくとも１種の樹脂を構成材料として含む接着剤であることが好ましい。なお、アノード用リード１２及びカソード用リード２２のそれぞれに対する複合包装フィルムの密着性を確保し、複合包装フィルム中の金属層の接触が十分に防止可能であれば、これら接着剤層１４及び接着剤層２４は配置しない構成としてもよい。

40

【００５６】

次に、上述したケース５０及び電気化学キャパシタ１（電気二重層キャパシタ）の作製方法（本発明の製造方法の好適な一実施形態）について説明する。

【００５７】

50

先ず、素体 60 (アノード 10、セパレータ 40 及びカソード 20 がこの順で順次積層された積層体) の製造方法の一例について説明する。以下、アノード 10 及びカソード 20 となる電極の製造方法について説明する。

#### 【0058】

先ず、プラズマ処理工程において、図 10 に示す高周波熱プラズマの発生装置 (プラズマトーチ) を用い、公知の賦活処理技術により賦活処理した原料から、アノード 10 の多孔体層 18 及びカソード 20 の多孔体層の構成材料となる炭素材料からなる粒子 (以下、「多孔体粒子 P1」という) を得る。具体的には、プラズマガス雰囲気中において、原料に対して高周波熱プラズマ処理を施すことにより形成する。図 10 は、プラズマ処理を行うために用いる高周波熱プラズマの発生装置 (プラズマトーチ) の概略構成図である。

10

#### 【0059】

ここで、上記原料としては、炭素材料及び高周波熱プラズマ処理により炭素材料となる材料が挙げられる。

#### 【0060】

上記高周波熱プラズマ処理により炭素材料となる原料としては、例えば、フェノール樹脂、アクリル系樹脂、フラン系樹脂、ポリ塩化ビニリデン (PVC)、ポリアクリロニトリル等の鎖状ビニル系高分子、ポリフェニレンのようなビフェニル結合からなる高分子等の各種樹脂が挙げられ、含窒素樹脂、例えばポリアニリン、ポリイミド、ナイロン等のポリアミド、窒素含有フェノール樹脂等も使用可能である。また、このほか、多糖類等の各種糖類を用いることも可能である。これらのうちではフェノール樹脂、特に真球状のフェノール樹脂が好ましい。

20

#### 【0061】

上記炭素材料からなる原料としては、グラファイト、グラッシーカーボン、パイロリティックグラファイト、カーボンファイバー、カーボンペースト、活性炭等が挙げられるが、特に活性炭が好ましい。活性炭であれば特に制限はなく、原料炭 {例えば、石油系重質油の流動接触分解装置のボトム油や減圧蒸留装置の残さ油を原料油とするディレードコーカーより製造された石油コークス又は樹脂を炭化したもの (フェノール樹脂など) や天然材料を炭化したもの (例えばヤシ殻炭) 等} を賦活処理することにより得られるものを主成分としているものが好ましい。

#### 【0062】

これらの中では、特に MCMB (メソフェーズカーボンマイクロビーズ) が好ましい。この MCMB はピッチから得られる真球状の炭素質材料を黒鉛化したものであり、従来の黒鉛材料に比べて電極材料の作製において取扱いが容易である。すなわち、流動性に優れているので、高周波熱プラズマ処理に供するのに適し、大量処理が可能で生産性に優れる傾向がある。また、電極を形成する際の膜化が容易となる傾向がある。

30

#### 【0063】

高周波熱プラズマ処理に供される材料及び高周波熱プラズマ処理後の炭素質材料は、粒子状又は粉末状であることが好ましく、その平均粒径は  $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$  程度であることが好ましい。これらの粒子は球状であることが好ましいが、球状以外の形状、例えば、回転楕円体状や不定形状であってもよい。

40

#### 【0064】

本発明における高周波熱プラズマ処理は、例えば、「石垣隆正, セラミックス, 30 (1995) No. 11, 1013 ~ 1016」、特開平 7 - 31873 号公報、特開平 10 - 92432 号公報及び特開 2000 - 223121 号公報に従って行うことができる。

#### 【0065】

図 10 に示す高周波熱プラズマ発生装置 (熱プラズマトーチ) 100 は、プラズマトーチ中へ連続的に対象物を導入し、下部において回収するものである。高周波熱プラズマ発生装置 100 は、水冷二重管 110 の外周に高周波コイル 12 を巻いた構成を有する。そして、高周波電磁誘導を行い、水冷二重管 110 の内部に熱プラズマを形成するものである。水冷二重管 11 の上部に位置する開口部には蓋 130 が取り付けられており、蓋 130

50

には高周波熱プラズマ処理に供する原料の粉末とキャリアガスとを供給する粉末供給用水冷プローブ140が設置されている。また、装置100内部には、主としてプラズマ流を形成するためのセントラルガス(Gp)、主としてプラズマ流の外側を包むためのシースガス(Gs)が導入される。

【0066】

なお、本発明においては、セントラルガス、シースガス及びキャリアガスを合わせて「プラズマガス」という。そして、このプラズマガス雰囲気中において、高周波熱プラズマ処理が行われる。

【0067】

また、プラズマガスとしては、少なくともArを用いることが好ましく、N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>及びCOのうちの少なくとも一種と、Arとを併用することがより好ましい。特に、N<sub>2</sub>又はH<sub>2</sub>とArとの併用や、これらに更にCO<sub>2</sub>を加えることが好ましい。プラズマガス中のAr以外のガスの含有量は、プラズマガス全量に対して1~20体積%であることが好ましい。セントラルガス、シースガス及びキャリアガスのそれぞれに用いるガスの種類は特に制限されないが、いずれも少なくともArを含むことが好ましく、特にシースガスには、トーチ内壁を保護するため、N<sub>2</sub>やH<sub>2</sub>のような二原子気体を混合することが好ましい。プラズマガスとして少なくともH<sub>2</sub>を用いると、不可逆容量を低減して、初回の充放電効率をより十分に向上することができる傾向がある。セントラルガスとシースガスとの合計流量は、通常、2~200L/minであり、好ましくは30~130L/minである。

【0068】

更に、導入する原料の量は、1~500g/minとすることが好ましく、キャリアガスの流量は、1~100L/minとすることが好ましい。

【0069】

また、プラズマガスを適宜選択することにより、高周波熱プラズマ処理による効果を制御することができ、例えば、N<sub>2</sub>に比べてH<sub>2</sub>は熱伝導率が高いので、H<sub>2</sub>を用いた場合には、通常、加熱効率が高くなる傾向がある。

【0070】

高周波熱プラズマの発生条件は、通常、周波数が0.5~6MHz、好ましくは3~6MHzであり、投入電力が3~60kWであり、トーチ内部の圧力が1~100kPa、好ましくは10~70kPaである。

【0071】

このような装置100を用いることにより、3,000~15,000での高周波熱プラズマ処理が可能となる。本発明では、3,000~15,000の温度域における原料の滞留時間を、0.001~10秒、特に0.02~0.5秒程度とすることが好ましい。

【0072】

また、高周波熱プラズマ発生装置100(プラズマトーチ)の大きさは特に制限されないが、図10に示す構造とする場合には、管径を10~1000mmとすることが好ましく、50~100mmとすることがより好ましく、高さを50~3000mmとすることが好ましく、200~3000mmとすることがより好ましい。

【0073】

なお、原料は、単独で高周波熱プラズマ処理してもよいが、酸化物を混合した状態で高周波熱プラズマ処理してもよい。この場合に用いる酸化物としては、例えばコバルト酸リチウム(LiCoO<sub>2</sub>)、ニッケル酸リチウム(LiNiO<sub>2</sub>)、マンガン酸リチウム(LiMnO<sub>2</sub>)、リチウムマンガンスピネル(LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)、リチウムバナジウム化合物、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、オリビン型LiMPO<sub>4</sub>(M:Co、Ni、Mn、Fe)等が好ましい。酸化物の配合量は、混合物(原料+酸化物)全量を基準として、10質量%以下とすることが好ましい。

【0074】

10

20

30

40

50

得られる多孔質粒子は、窒素吸着等温線からBET等温吸着式を用いて求められるBET比表面積が $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $1500\sim 3000\text{ m}^2/\text{g}$ であることがより好ましい。このようなBET比表面積を有する電極用炭素材料であれば、電気化学キャパシタ用電極の構成材料として用いた場合に、十分な電極特性を得ることがより確実にできる。

#### 【0075】

次に、アノード10及びカソード20を形成する。本発明の場合、後述する湿式法及び乾式法の何れの方法でもアノード10及びカソード20を形成することができる。但し、何れの方法の場合にも、不活性ガス雰囲気中で作業を進行する。例えば、内部を不活性ガスで満たし、酸素濃度を1ppm以下に調節し、かつ、相対湿度を0.04%（露点温度で約-60）以下に調節したグローブボックス中で作業を行なう。 10

#### 【0076】

##### （湿式法）

湿式法によりアノード10及びカソード20を形成する場合について説明する。まず、塗布液調製工程において電極形成用塗布液L2を調製する。図11(a)及び(b)は、電極形成用塗布液を調製する塗布液調製工程を説明するための説明図である。

#### 【0077】

まず、図11(a)に示すように、非水電解質溶液に使用可能な有機溶媒L1と攪拌子SB1とを入れた容器C1中に、多孔体粒子P1を投入し攪拌する。ここで使用する有機溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ガンマブチロラクトン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミドが挙げられる。 20

#### 【0078】

次に、多孔体粒子P1を含む有機溶媒L1中に、導電助剤（先に述べたカーボンブラック、粉末グラファイト等）からなる粒子P2、バインダー（先に述べたPTFE、PVDF、PE、PP、フッ素ゴム等）からなる粒子P3、上記バインダーからなる粒子P3を溶解又は分散するとともに多孔体粒子P4及び粒子P2を分散可能な液体S（好ましくはバインダーからなる粒子P3を溶解する液体）を投入し、攪拌することにより電極形成用塗布液L2を調製する。

#### 【0079】

次に、上記の電極形成用塗布液L2、並びに、図12及び図13に示すような装置70及び装置80を用いて図16に示す電極シートES10を形成する。なお、以下の説明においては、アノード10用の電極シートES10（図16参照）、及び、電極シートES10から得られるアノード10の形成方法について説明し、アノード10と同様の構成を有するカソード20の形成方法については省略する。 30

#### 【0080】

図12に示す装置70は、主として、第1のロール71と、第2のロール72と、第1のロール71と第2のロール72との間に配置される乾燥機73と、2つの支持ロール79とから構成されている。第1のロール71は、円柱状の巻心74とテープ状の積層体シート75とから構成されている。この積層体シート75の一端は巻心74に接続されており、更に積層体シート75は巻心74に巻回されている。更に積層体シート75は、基体シートB1上に金属箔シート16Aが積層された構成を有している。 40

#### 【0081】

また、第2のロール72は、上記積層体シート75の他端が接続された円柱状の巻芯76を有している。更に、第2のロール72の巻芯76には当該巻芯76を回転させるための巻芯駆動用モータ（図示せず）が接続されており、電極形成用の塗布液L1を塗布し更に乾燥機73中において乾燥処理を施された後の積層体シート77が所定の速度で巻回されるようになっている。

#### 【0082】

まず、巻芯駆動用モータが回転すると、第2のロール72の巻芯76が回転し、第1のロール71の巻心74に巻回されている積層体シート75が第1のロール71の外部に引き 50

出される。次に、引き出された積層体シート 75 の金属箔シート 16 A 上に、電極形成用塗布液 L2 を塗布する（塗布工程）。これにより、金属箔シート 16 A 上には電極形成用塗布液 L2 からなる塗膜 L4 が形成される。

【0083】

次に、巻芯駆動用モータの回転により、塗膜 L4 の形成された積層体シート 75 の部分は、支持ロール 79 により乾燥機 73 中に導かれる。乾燥機 73 中において、積層体シート 75 上の塗膜 L4 は乾燥されて電極とされたときの多孔体層 18 の前駆体となる層 78（以下、「前駆体層 78」という）となる（液体除去工程）。そして、巻芯駆動用モータの回転により、積層体シート 75 上に前駆体層 78 の形成された積層体シート 77 は、支持ロール 79 により巻芯 76 へ導かれて巻芯 76 に巻回される。

10

【0084】

次に、上記の積層体シート 77 と、図 13 に示す装置 80 を使用して電極シート ES10 を作製する。

【0085】

図 13 に示す装置 80 は、主として、第 1 のロール 81 と、第 2 のロール 82 と、第 1 のロール 81 と第 2 のロール 82 との間に配置されるロールプレス機 83 とから構成されている。第 1 のロール 81 は、円柱状の巻心 84 と先に述べたテープ状の積層体シート 77 とから構成されている。この積層体シート 77 の一端は巻心 84 に接続されており、更に積層体シート 77 は巻心 84 に巻回されている。積層体シート 77 は、基体シート B1 上に金属箔シート 16 A が積層された積層体シート 75 上に前駆体層 78 が更に積層された構成を有している。

20

【0086】

また、第 2 のロール 82 は、上記積層体シート 77 の他端が接続された円柱状の巻芯 86 を有している。更に、第 2 のロール 82 の巻芯 86 には当該巻芯 86 を回転させるための巻芯駆動用モータ（図示せず）が接続されており、ロールプレス機 83 中においてプレス処理を施された後の積層体シート 87 が所定の速度で巻回されるようになっている。

【0087】

先ず、巻芯駆動用モータが回転すると、第 2 のロール 82 の巻芯 86 が回転し、第 1 のロール 81 の巻心 84 に巻回されている積層体シート 77 が第 1 のロール 81 の外部に引き出される。次に、巻芯駆動用モータの回転により、積層体シート 77 は、ロールプレス機 83 中に導かれる。ロールプレス機 83 中には、2 つの円柱状のローラ 83 A とローラ 83 B が配置されている。ローラ 83 A とローラ 83 B とは、これらの間に積層体シート 77 が挿入されるように配置されており、これらの間に積層体シート 77 が挿入される際に、ローラ 83 A の側面と積層体シート 77 の前駆体層 78 の外表面が接触し、ローラ 83 B の側面と積層体シート 77 の基体シート B1 の外表面（裏面）が接触する状態となり、かつ、所定の温度と圧力で積層体シート 77 を押圧できるように設置されている。

30

【0088】

また、この円柱状のローラ 83 A 及びローラ 83 B は、それぞれが積層体シート 77 の移動方向に従う方向に回転する回転機構が備えられている。更に、この円柱状のローラ 83 A 及びローラ 83 B は、それぞれの底面間の長さが積層体シート 77 の幅以上となる大きさを有している。

40

【0089】

ロールプレス機 83 中において、積層体シート 77 上の前駆体層 78 は必要に応じて加熱及び加圧処理され、多孔体層 18 A（アノードとされたときの多孔体層 18）となる。そして、巻芯駆動用モータの回転により、積層体シート 77 上に多孔体層 18 A の形成された積層体シート 87 は、巻芯 86 に巻回される。

【0090】

次に、図 14（a）に示すように、巻芯 86 に巻回された積層体シート 87 を所定の大きさに切断し、電極シート ES10 を得る。なお、図 14（a）に示す電極シート ES10 の場合、金属箔シート 16 A の表面が露出した縁部 12 A が形成されている。縁部 12 A

50

は、電極形成用塗布液 L 2 を積層体シート 7 5 の金属箔シート 1 6 A 上に塗布する際に、金属箔シート 1 6 A の中央部にのみ電極形成用塗布液 L 2 を塗布するように調節することにより形成することができる。

【0091】

次に、図 1 4 ( b ) に示すように、作製する電気化学キャパシタのスケールに合わせて、電極シート E S 1 0 を打ち抜き、図 1 4 ( c ) に示すアノード 1 0 を得る。このとき、先に述べた縁部 1 2 A の部分がアノード用リード 1 2 として含まれるように電極シート E S 1 0 を打ち抜くことにより、予めアノード用リード 1 2 が一体化された状態のアノード 1 0 を得ることができる。なお、アノード用リード導体 1 2 及びカソード用リード 2 2 を接続していない場合には、アノード用リード導体 1 2 及びカソード用リード 2 2 を別途用意し、アノード 1 0 及びカソード 2 0 のそれぞれに対して電氣的に接続する。

10

【0092】

次に、別途用意したセパレータ 4 0 をアノード 1 0 とカソード 2 0 との間に接触した状態で配置し、素体 6 0 を完成する。

【0093】

ここで、電気化学キャパシタ 1 において、アノード 1 0 とカソード 2 0 との間に配置されるセパレータ 4 0 は、その一方の面をアノード 1 0 のカソード 2 0 側の面（以下、「内面」という）に接触した状態で配置されており、かつ、他方の面をカソード 2 0 のアノード 1 0 側の面（以下、「内面」という）に接触した状態で配置されている。すなわち、セパレータ 4 0 は、アノード 1 0 及びカソード 2 0 に対して接触した状態で配置されているが、熱圧着等により接合された状態とはなっていない。

20

【0094】

セパレータ 4 0 を熱圧着等によりアノード 1 0 及びカソード 2 0 に接合させると、1) 両電極中の電気二重層形成に寄与する細孔或は空隙が潰される、2) セパレータ 4 0 中の細孔も部分的に潰されるため、内部抵抗が大きくなる。特に、小型電子機器に搭載されるキャパシタ容量の小さな小型の電気化学キャパシタとして使用する場合には、内部抵抗（インピーダンス）の僅かの差が顕著に放電特性に影響する。内部抵抗が増大すると、オーム損（I R 損）が大きくなり放電特性が低下する。特に大電流を放電させる場合にオーム損が大きくなり、放電が不可能になる場合がある。そのため、この電気化学キャパシタ 1 （電気二重層キャパシタ）では、セパレータ 4 0 がアノード 1 0 及びカソード 2 0 に対して上述のように接触した状態で配置された構成を採用する。

30

【0095】

また、上述のようにセパレータ 4 0 がアノード 1 0 及びカソード 2 0 に対して接触した状態で配置された構成を採用する場合、セパレータ 4 0 とアノード 1 0 との接触状態、及び、セパレータ 4 0 とカソード 2 0 との接触状態は、それぞれ空隙が最小値となるように調節されることが必要となる。セパレータ 4 0 とアノード 1 0 との接触状態及びセパレータ 4 0 とカソード 2 0 との接触状態が不十分であると、電気化学キャパシタ 1 （電気二重層キャパシタ）の内部抵抗が増大して放電特性が低下する。

【0096】

（乾式法）

また、本発明においては、上記の電極形成用塗布液を調製せずに、乾式法でアノード 1 0 及びカソード 2 0 を作製してもよい。

40

【0097】

乾式法は、溶媒を用いずに電極を形成する方法であり、1) 溶媒が不溶で安全である、2) 溶媒を使用せず粒子のみを圧延するため電極（多孔体層）の高密度化を容易に行なうことができる、3) 溶媒を使用しないので、湿式法で問題となる、集電体上に塗布した電極形成用塗布液からなる液膜の乾燥過程において、多孔体粒子 P 1、導電性を付与するための導電助剤からなる粒子 P 2、及び、バインダーからなる粒子 P 3 の凝集及び偏在が発生しない、等の利点がある。

【0098】

50

例えば、多孔体粒子 P 1 と、導電性を付与するための導電助剤からなる粒子 P 2 と、例えば、バインダーからなる粒子 P 3 とを添加して混練して混練物を調製し（混練物調製工程）、この混練物を圧延伸してシート状に成形することにより電極を製造してもよい。

【0099】

図 15 は乾式法による電極シートの形成工程を説明するための説明図である。例えば、図 15 に示すように、熱ロール機の一対の熱ロール 8 4 及び 8 5 の間に、多孔体粒子 P 1 と、導電性を付与するための導電助剤からなる粒子 P 2 と、例えば、バインダーからなる粒子 P 3 とを投入し、これらを混合して混練すると共に、熱及び圧力により圧延し、シート状に成形する。このとき、熱ロール 8 4 及び 8 5 の表面温度は 6 0 ~ 1 2 0 であることが好ましく、圧力は線圧 1 0 k g f / c m ~ 5 0 0 0 k g f / c m であることが好ましい 10

【0100】

なお、集電体と活物質含有層とを電氣的に接触させることは、活物質含有層を熱ロールで成形してから行ってもよいが、集電体と、該集電体の一方の面上に撒布された活物質含有層の構成材料とを熱ロールに供給して、活物質含有層のシート成形及び活物質含有層と集電体との電氣的な接続を同時に行うようにしてもよい。

【0101】

次に、ケース 5 0 の作製方法について説明する。まず、第 1 のフィルム及び第 2 のフィルムを先に述べた複合包装フィルムから構成する場合には、ドライラミネーション法、ウェットラミネーション法、ホットメルトラミネーション法、エクストルージョンラミネーション法等の既知の製造法を用いて作製する。なお、このケースの作製は、不活性ガス雰囲気 20  
で行なうことが好ましいが、必ずしも不活性ガス雰囲気中で行わなくてもよい。ただし、ケース 5 0 中に素体 6 0、電解質溶液 3 0 を封入する作業は不活性ガス雰囲気中で行なう。

【0102】

例えば、複合包装フィルムを構成する合成樹脂製の層となるフィルム、アルミニウム等からなる金属箔を用意する。金属箔は、例えば金属材料を圧延加工することにより用意することができる。

【0103】

次に、好ましくは先に述べた複数の層の構成となるように、合成樹脂製の層となるフィルムの上に接着剤を介して金属箔を貼り合わせる等して複合包装フィルム（多層フィルム） 30  
を作製する。そして、複合包装フィルムを所定の大きさに切断し、矩形状のフィルムを 1 枚用意する。

【0104】

次に、先に図 2 を参照して説明したように、1 枚のフィルム 5 3 を折り曲げて、素体 6 0 を配置する。

【0105】

次に、第 1 のフィルム 5 1 及び第 2 のフィルム 5 2 の熱融着させるべき接触部分のうち、第 1 のフィルム 5 1 の熱融着すべき縁部（シール部 5 1 B）と第 2 のフィルム 5 2 の熱融着すべき縁部（シール部 5 2 B）との間に第 1 のリード及び第 2 のリードが配置される部分 40  
に対して熱融着処理を行う。ここで、アノード用リード 1 2 の表面にはケース 5 0 の十分な密封性をより確実に得る観点から、先に述べた接着剤を塗布しておくことが好ましい。これにより、熱融着処理の後において、アノード用リード 1 2 と、第 1 のフィルム 5 1 及び第 2 のフィルム 5 2 との間には、これらの密着性に寄与する接着剤からなる接着剤層 1 4 が形成される。次に、以上説明した手順と同様の手順で、カソード用リード 2 2 の周囲の部分についても熱融着処理を上記の熱融着処理と同時或いは別途行うことにより、十分な密封性を有するケー - ス 5 0 を形成することができる。

【0106】

次に、第 1 のフィルム 5 1 のシール部 5 1 B（縁部 5 1 B）と第 2 のフィルムのシール部 5 2 B（縁部 5 2 B）のうち、上述のアノード用リード 1 2 の周囲の部分及びカソード用 50

リード 2 2 の周囲の部分以外の部分を、例えば、シール機を用いて所定の加熱条件で所望のシール幅だけヒートシール（熱溶着）する。

【0107】

このとき、図 1 6 に示すように、非水電解質溶液 3 0 を注入するための開口部 H 5 1 を確保するために、一部のヒートシールを行わない部分を設けておく。これにより開口部開口部 H 5 1 を有した状態のケース 5 0 が得られる。

【0108】

そして、不活性ガス雰囲気中で、図 1 6 に示すように、開口部 H 5 1 から非水電解質溶液 3 0 を注入する。続いて、減圧シール機を用いて、ケース 5 0 の開口部 H 5 1 をシールする。更に、図 1 7 に示すように、得られる電気化学キャパシタ 1 の設置されるべき空間の体積を基準とする体積エネルギー密度を向上させる観点から、必要に応じてケース 5 0 シール部を折り曲げる。このようにしてケース 5 0 及び電気化学キャパシタ 1（電気二重層キャパシタ）の作製が完了する。

10

【0109】

以上、本発明の好適な実施形態について詳細に説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。例えば、上記実施形態の説明において、電気化学キャパシタ 1 のシール部を折り曲げることにより、よりコンパクトな構成としてもよい。また、上記実施形態の説明においては、アノード 1 0 及びカソード 2 0 をそれぞれ 1 つずつ備えた電気化学キャパシタ 1 について説明したが、アノード 1 0 及びカソード 2 0 をそれぞれ 1 以上備え、アノード 1 0 とカソード 2 0 との間にセパレータ 4 0 が常に 1 つ配置される構成としてもよい。

20

【0110】

また、上記実施形態の説明においては、主として、本発明の製造方法により電気二重層キャパシタを製造する場合について説明したが、本発明の製造方法により製造される電気化学キャパシタは電気二重層キャパシタに限定されるものではなく、例えば、本発明の製造方法は、擬似容量キャパシタ、シュードキャパシタ、レドックスキャパシタ等の電気化学キャパシタの製造にも適用可能である。

【0111】

例えば、本発明の電極は、単位セル（アノード 2、カソード 3 及びセパレータを兼ねる電解質層 4 からなるセル）を複数積層し、これを所定のケース内に密閉した状態で保持させた（パッケージ化した）モジュールの構成を有していてもよい。

30

【0112】

更に、この場合、各単位セルを並列に接続してもよく、直列に接続してもよい。また、例えば、このモジュールを更に直列又は並列に複数電氣的に接続させた電池ユニットを構成してもよい。この電池ユニットとしては、例えば、1 つのモジュールのカソード端子と別のモジュールのアノード端子とが金属片により電氣的に接続されることにより、直列接続の電池ユニットを構成することができる。

【0113】

例えば、3 つのアノード 1 0 a ~ 1 0 c 及びカソード 2 0 a ~ 2 0 c 及び 5 つのセパレータ 4 0 a ~ 4 0 e を積層した構成とする場合には、例えば、図 1 8 に示すように、不活性ガス雰囲気中で、3 つのアノード 1 0 a ~ 1 0 c 及びカソード 2 0 a ~ 2 0 c 及び 5 つのセパレータ 4 0 a ~ 4 0 e を順次積層した積層体 6 0 A を形成する。そして、不活性ガス雰囲気中で、積層体 6 0 A をケース 5 0 中に密封する。

40

【0114】

更に、上述のモジュールや電池ユニットを構成する場合、必要に応じて、既存の電池に備えられているものと同様の保護回路や P T C を更に設けてもよい。

【0115】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の電気化学キャパシタ用電極の製造方法によれば、可逆容量、耐電圧特性、サイクル特性及び高温保存時の安定性に優れた電気化学キャパシタ用電極

50



及び電気化学キャパシタを容易かつ確実に形成できる。また、本発明の電気化学キャパシタの製造方法によれば、可逆容量、耐電圧特性、サイクル特性及び高温保存時の安定性に優れた電気化学キャパシタを容易かつ確実に形成できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】図 1 は本発明の製造方法の好適な一実施形態により製造される電気化学キャパシタの一例（電気二重層キャパシタ）を示す正面図である。

【図 2】図 1 に示す電気化学キャパシタ（電気二重層キャパシタ）の内部をアノード 1 0 の表面の法線方向からみた場合の展開図である。

【図 3】図 1 に示す電気化学キャパシタ（電気二重層キャパシタ）を図 1 の X 1 - X 1 線に沿って切断した場合の模式断面図である。

10

【図 4】図 1 に示す電気化学キャパシタ（電気二重層キャパシタ）を図 1 の X 2 - X 2 線に沿って切断した場合の要部を示す模式断面図である。

【図 5】図 1 に示す電気化学キャパシタ（電気二重層キャパシタ）を図 1 の Y - Y 線に沿って切断した場合の要部を示す模式断面図である。

【図 6】図 1 に示す電気化学キャパシタ（電気二重層キャパシタ）のケースの構成材料となるフィルムの基本構成の一例を示す模式断面図である。

【図 7】図 1 に示す電気化学キャパシタ（電気二重層キャパシタ）のケースの構成材料となるフィルムの基本構成の別の一例を示す模式断面図である。

【図 8】図 1 に示す電気化学キャパシタ（電気二重層キャパシタ）のアノードの基本構成の一例を示す模式断面図である。

20

【図 9】図 1 に示す電気化学キャパシタ（電気二重層キャパシタ）のカソードの基本構成の一例を示す模式断面図である。

【図 1 0】プラズマ処理を行うために用いる高周波熱プラズマの発生装置（プラズマトーチ）の概略構成図である。

【図 1 1】（ a ）及び（ b ）は、電極形成用塗布液を調製する塗布液調製工程を説明するための説明図である。

【図 1 2】電極形成用塗布液を用いた電極シートの形成工程を説明するための説明図である。

【図 1 3】電極形成用塗布液を用いた電極シートの形成工程を説明するための説明図である。

30

【図 1 4】（ a ）～（ c ）は電極シートから電極を形成する工程を説明するための説明図である。

【図 1 5】乾式法による電極シートの形成工程を説明するための説明図である。

【図 1 6】ケース内に非水電解質溶液を充填する際の手順の一例を示す説明図である。

【図 1 7】ケースのシール部を折り曲げた場合の電気化学キャパシタを示す斜視図である。

【図 1 8】複数の電極及びセパレータからなる積層体を形成する場合の製造方法を示す説明図である。

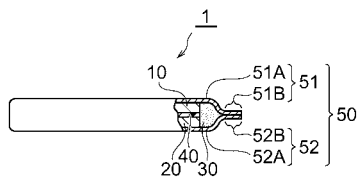
【符号の説明】

1 ... 電気化学キャパシタ、 1 0 ... アノード、 1 2 ... アノード用リード、 1 4 ... 接着剤層、 2 0 ... カソード、 2 2 ... カソード用リード、 2 4 ... 接着剤層、 3 0 ... 非水電解質溶液、 4 0 ... セパレータ、 5 0 ... ケース、 6 0 ... 素体、 1 0 0 ... 高周波熱プラズマの発生装置（プラズマトーチ）、 1 1 0 ... 水冷二重管、 1 2 0 ... 高周波コイル、 1 3 0 ... 蓋、 1 4 0 ... 粉末（電極活物質からなる粒子）供給用水冷プローブ、 1 5 0 ... チャンバ、 L 1 ... 有機溶媒、 L 2 ... 電極形成用塗布液、 P 1 ... 多孔体粒子、 P 2 ... 導電助剤からなる粒子、 P 3 ... バインダーからなる粒子、 S ... 液体、 S B 1 ... 攪拌子。

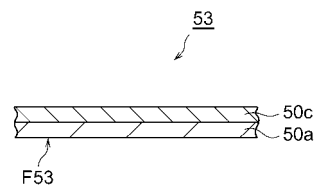
40



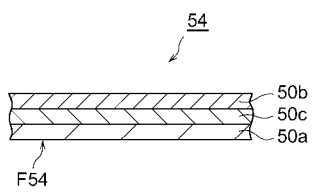
【 図 5 】



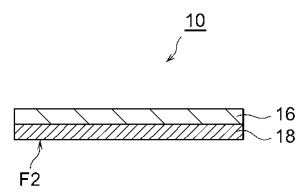
【 図 6 】



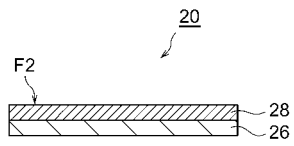
【 図 7 】



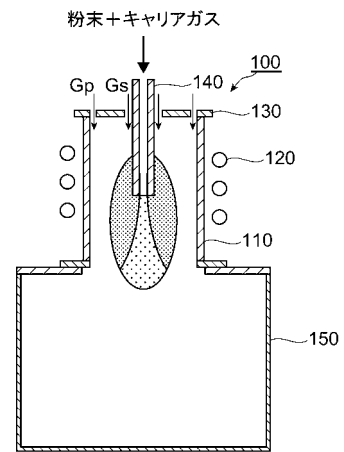
【 図 8 】



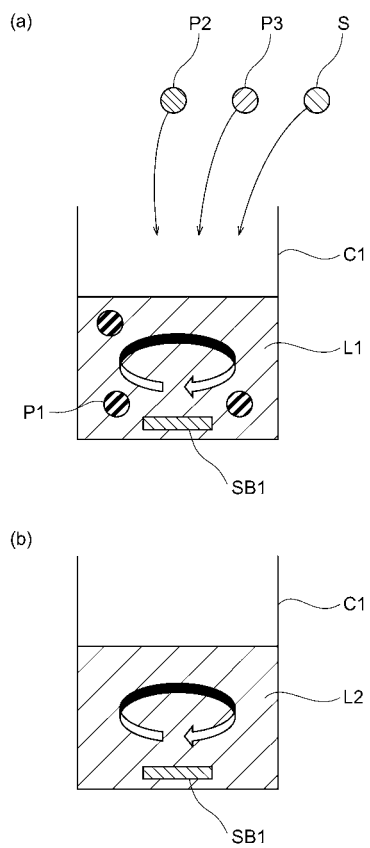
【図 9】



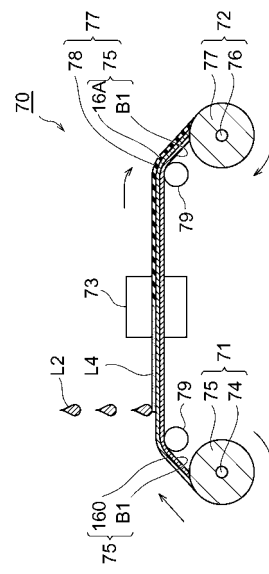
【図 10】



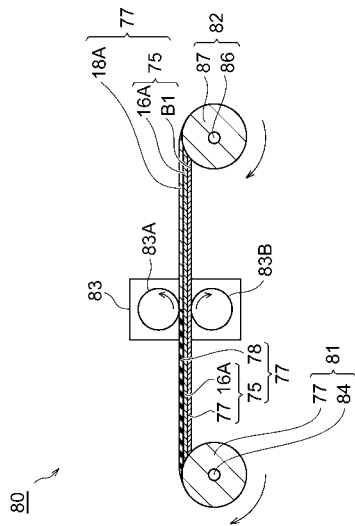
【図 11】



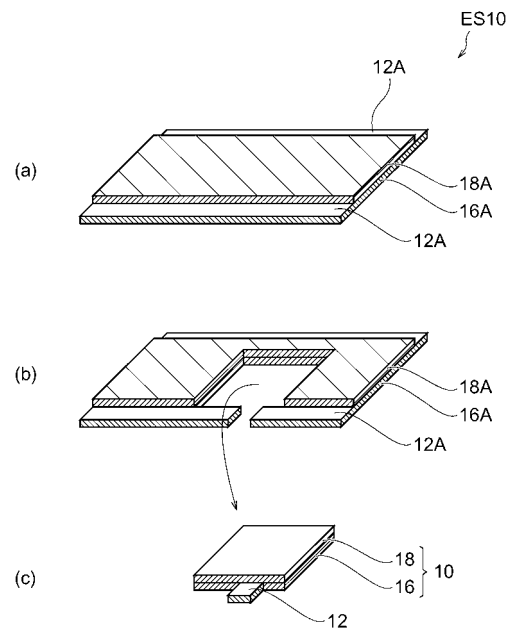
【図 12】



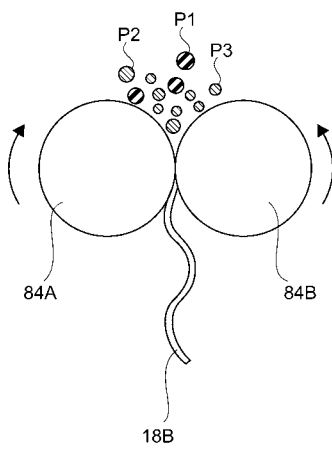
【図 13】



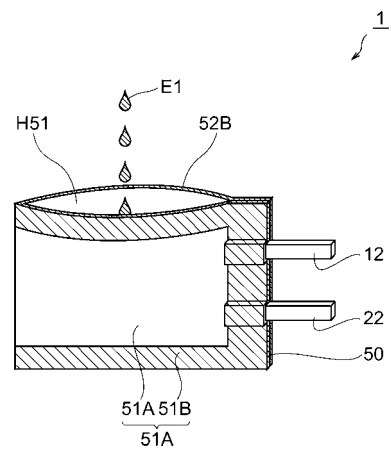
【図 14】



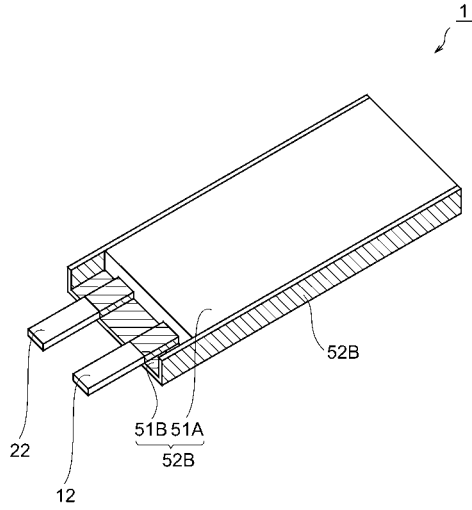
【図 15】



【図 16】



【図 17】



【図 18】

