

(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
2023年9月28日(28.09.2023)



(10) 国際公開番号

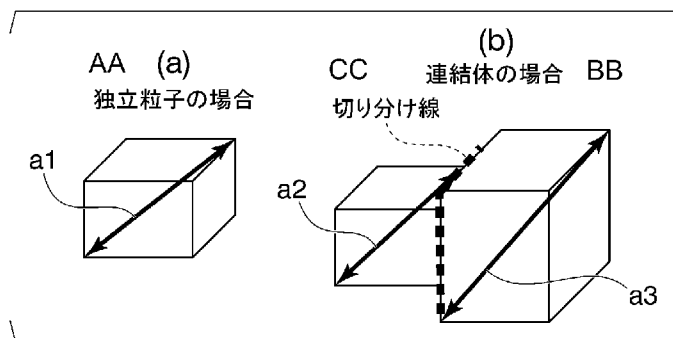
WO 2023/182497 A1

- (51) 国際特許分類:
H01G 11/42 (2013.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01G 11/24 (2013.01) H01M 4/04 (2006.01)
H01G 11/48 (2013.01) H01M 4/583 (2010.01)
H01G 11/86 (2013.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/011819
- (22) 国際出願日: 2023年3月24日(24.03.2023)
- (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 2022-049358 2022年3月25日(25.03.2022) JP
- (71) 出願人: 積水化学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5308565 大
- 阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 生駒 篤 (IKOMA Atsushi); 〒3004292 茨城県つくば市和台32番地 積水化学工業株式会社内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 西澤 和純, 外(NISHIZAWA Kazuyoshi et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP,

(54) Title: ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND METHOD FOR PRODUCING SAME, ELECTRODE MIXTURE, ELECTRODE AND METHOD FOR PRODUCING SAME, AND ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR

(54) 発明の名称: 電極活物質とその製造方法、電極合剤、電極とその製造方法、及び電気二重層キャパシタ

[図2]



AA In cases of independent particle
BB In cases of linked body
CC Cut line

(57) Abstract: The present invention provides an electrode active material which is a sintered body obtained by sintering a porous carbon powder, and which is characterized in that the average primary particle diameter of the porous carbon powder is 900 nm or less. According to the present invention, an electrode is produced using an electrode active material wherein: with respect to the particle size distribution based on the maximum length of a sintered body, the average of the maximum lengths of all particles having a maximum length that is not less than the maximum length of 90% cumulative value is 20% or more of the thickness of an electrode active material layer; and with respect to the particle size distribution based on the maximum length of a sintered body, the maximum length of 99.9% cumulative value is 140% or less of the

KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類：

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

thickness of an electrode active material layer.

(57) 要約：多孔質炭素粉末が互いに焼結した焼結体であって、前記多孔質炭素粉末の平均一次粒子径が900nm以下であることを特徴とする電極活物質。焼結体の最長径に基づく粒度分布において、90%累積値の最長径以上の最長径を有する総粒子の最長径の平均が、電極活物質層の厚みの20%以上であり、焼結体の最長径に基づく粒度分布において、99.9%累積値の最長径が、電極活物質層の厚みの140%以下である電極活物質を用いて、電極を製造する。

明 細 書

発明の名称：

電極活物質とその製造方法、電極合剤、電極とその製造方法、及び電気二重層キャパシタ

技術分野

[0001] 本発明は、電極活物質とその製造方法、電極とその製造方法、及び電気二重層キャパシタに関する。

本願は、2022年3月25日に日本に出願された特願2022-049358号について優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 電気二重層キャパシタは、セパレータと、このセパレータを介して対向する一对の電極と、この一对の電極の間に充填される電解液とから構成される。電気二重層キャパシタに使用される電極の電極活物質としては、通常、活性炭が用いられている。

この活性炭としては、一般的に、粒子径が数ミクロンと大きく、且つ細かな径（ミクロ孔）をたくさん設けたものが使用されている。

粒子径が大きい活性炭は、導電性を有しないバインダー成分量を抑制し、導電性を高める観点で有利である。

[0003] 例えば、特許文献1には、平均粒径が $5\mu\text{m}$ 、比表面積が $2500\text{m}^2/\text{g}$ の活性炭を樹脂系バインダー等と混合した後、集電体上に塗布することで電極を得たことが記載されている。

しかし、特許文献1の電極では、活性炭の粒子径が大きいため粒子の孔の深部まで電解液中のイオンが入り込まなければならず、拡散抵抗が高くなりやすい。

[0004] そこで、特許文献2では、粒子径が $100\mu\text{m}$ 未満の多孔質化処理した炭素粉末と、繊維状炭素と、を分散させた溶液を集電体上に塗布して電極とすることが提案されている。

特許文献2の電極は、極めて小さい径の多孔質化処理した炭素粉末であるため、粒子の孔の深部までの距離が短く電解液中のイオンが移動しやすいため、拡散抵抗を低くすることができるとされている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2000-124079号公報

特許文献2：特開2014-229886号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、特許文献2の電極は、炭素粉末を凝集させるために繊維状炭素を混合しなければならず、製造工程が煩雑である。また、高価な繊維状炭素の使用は、コスト的にも不利である。

本発明は、上記事情に鑑みて、電解液中のイオンが移動しやすいため、拡散抵抗を低くすることができ、かつ、製造が容易で、安価に製造できる電極活物質とその製造方法、電極とその製造方法、及び電気二重層キャパシタを提供する。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は以下のとおりである。

[1] 多孔質炭素粉末が互いに焼結した焼結体を含む電極活物質であって、前記多孔質炭素粉末の平均一次粒子径が900nm以下であることを特徴とする電極活物質。

[1] - (1) 前記平均一次粒子径が15nm以上150nm以下であることを特徴とする[1]に記載の電極活物質。

[1] - (2) 前記平均一次粒子径が50nm以上100nm以下であることを特徴とする[1]に記載の電極活物質。

[1] - (3) 前記平均一次粒子径が60nm以上80nm以下であることを特徴とする[1]に記載の電極活物質。

[1] - (4) 前記平均一次粒子径が65 nm以上75 nm以下であることを特徴とする[1]に記載の電極活物質。

[2] 前記焼結体の最長径に基づく粒度分布において、90%累積値の最長径以上の最長径を有する総粒子の最長径の平均が、12 μ m以上である、[1] ([1] - (1) ~ [1] - (4) を含む) に記載の電極活物質。

[2] - (1) 前記最長径の平均が、14 μ m以上である[2]に記載の電極活物質。

[2] - (2) 前記最長径の平均が、20 μ m以上である[2]に記載の電極活物質。

[3] メソ孔の容積の割合が、12~80%である、[1] ([1] - (1) ~ [1] - (4) を含む) 又は[2] ([2] - (1) ~ [2] - (2) を含む) に記載の電極活物質。

[4] メソ孔の容積に対するミクロ孔の容積の割合が、10%を超え150%以下である、[1] ~ [3] ([1] - (1) ~ [1] - (4) 、及び[2] ([2] - (1) ~ [2] - (2) を含む) の何れか一項に記載の電極活物質。

[5] 前記焼結体が、金属有機構造体を含む有機材料を焼成して得られる焼結体である、[1] ~ [4] ([1] - (1) ~ [1] - (4) 、及び[2] ([2] - (1) ~ [2] - (2) を含む) の何れか一項に記載の電極活物質。

[5] - (1) 前記金属有機構造体が、ZIF (Zeolitic imidazolate framework) である、前記[5]に記載の電極活物質。

[6] [1] ~ [5] ([1] - (1) ~ [1] - (4) 、[2] ([2] - (1) ~ [2] - (2) 、及び[5] - (1) を含む) の何れか一項に記載の電極活物質の製造方法であって、金属有機構造体を含む有機材料を焼成することを特徴とする、電極活物質の製造方法。

[7] 前記金属有機構造体を含む有機材料を、焼成前に解砕する、[6] に

記載の電極活物質の製造方法。

[8] 前記金属有機構造体を含む有機材料を、焼成してから分級する、[6] 又は [7] に記載の電極活物質の製造方法。

[9] [1] ～ [5] ([1] - (1) ～ [1] - (4) 、 [2] ([2] - (1) ～ [2] - (2) 、及び [5] - (1) を含む) の何れか一項に記載の電極活物質を含有する電極合剤。

[1 0] 集電体と、前記集電体に設けられた電極活物質層を備え、
前記電極活物質層が、[1] ～ [5] ([1] - (1) ～ [1] - (4) 、 [2] ([2] - (1) ～ [2] - (2) 、及び [5] - (1) を含む) の何れか一項に記載の電極活物質を含むことを特徴とする、電極。

[1 1] 前記電極活物質層中の前記焼結体の最長径に基づく粒度分布において、90%累積値の最長径以上の最長径を有する総粒子の最長径の平均が、前記電極活物質層の厚みの20%以上60%以下である、[1 0] に記載の電極。

[1 2] [9] に記載の電極合剤を、集電体に塗布して電極活物質層を形成することを特徴とする、電極の製造方法。

[1 3] 前記電極合剤中の前記焼結体の最長径に基づく粒度分布において、90%累積値の最長径以上の最長径を有する総粒子の最長径の平均が、前記電極活物質層の厚みの20%以上であり、前記焼結体の最長径に基づく粒度分布において、99.9%累積値の最長径が、前記電極活物質層の厚みの140%以下である、[1 2] に記載の電極の製造方法。

[1 4] セパレータと、前記セパレータを介して対向する一对の電極と、前記一对の電極の間に充填される電解液とから構成され、前記一对の電極の少なくとも一方が、[1 0] 又は [1 1] に記載の電極である、電気二重層キャパシタ。

発明の効果

[0008] 本発明の電極活物質とその製造方法、電極とその製造方法、及び電気二重層キャパシタによれば、電解液中のイオンが移動しやすいため、拡散抵抗を

低くすることができ、かつ、製造が容易で、安価に製造できる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明の一態様に係る電気二重層キャパシタの断面図である。

[図2]平均一次粒子径の求め方の説明図である。

[図3] (a) は例1の、(b) は例2の塗布性を示す写真である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明を詳細に説明する。以下の実施の形態は、本発明を説明するための単なる例示であって、本発明をこの実施の形態にのみ限定することは意図されない。本発明は、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

[0011] <電極活物質>

本態様の電極活物質は、多孔質炭素粉末が互いに焼結した焼結体であって、前記多孔質炭素粉末の平均一次粒子径が900nm以下である。

多孔質炭素粉末の平均一次粒子径は、300nm以下であることが好ましく、150nm以下であることがより好ましく、100nm以下であることがさらに好ましい。多孔質炭素粉末の平均一次粒子径が900nm以下であることにより、粒子の孔の深部までの距離が短く電解液中のイオンが移動しやすいため、拡散抵抗を低くすることができる。

[0012] 多孔質炭素粉末の平均一次粒子径は、5nm以上であることが好ましく、15nm以上であることがより好ましく、50nm以上であることがさらに好ましい。多孔質炭素粉末の平均一次粒子径が5nm以上であることにより、1次粒子間の空隙が適度に形成され、電解液中のイオンが移動しやすくなり、拡散抵抗を低くすることができる。

上記平均一次粒子径の上限値と下限値は任意に組み合わせることができる。例えば、上記平均一次粒子径は、5nm以上900nm以下であることが好ましく、5nm以上300nm以下であることがより好ましく、15nm以上150nm以下であることがより好ましく、50nm以上100nm以下であることがさらに好ましい。また、本発明の一態様においては、上記平

均一次粒子径は、60 nm以上80 nm以下、又は65 nm以上75 nm以下であってもよい。

[0013] 多孔質炭素粉末の平均一次粒子径は、以下の方法により測定される。

走査型電子顕微鏡（SEM）又は走査透過電子顕微鏡（STEM）を用いて、電極活物質の表面の画像を得る。このときの倍率は、視野中に存在する多孔質炭素粉末（一次粒子）の数が10,000～100,000となる倍率とする。

[0014] 得られる視野に対し、視野の左上から右下に向かって対角線を引き、当対角線上に触れる一次粒子の粒径の平均値を平均一次粒子径とする。各一次粒子の粒径は、視野平面における最長径とする（図2（a）のa1）。

なお、本態様の電極活物質は焼結体であるため、一次粒子は連結体となり、完全に独立した状態で観察することができない場合がある。その際は、観測できる輪郭をもとに連結部分で切り分け線を引き、切り分けた各一次粒子について、各々その視野平面における最長径を各一次粒子の粒径とする（図2（b）のa2、a3）。

[0015] 本態様の電極活物質は、二次粒子、三次粒子等となっている焼結体の最長径に基づく粒度分布において、90%累積値の最長径（以下「D90」ともいう。）以上の最長径を有する総粒子の最長径の平均（以下「 $\geq D90$ 」ともいう。）が、12 μm 以上であることが好ましく、14 μm 以上であることがより好ましく、20 μm 以上であることがさらに好ましい。

「 $\geq D90$ 」が好ましい下限値以上であると、各二次粒子、三次粒子を纏めるためのバインダー量を少なくできるため、導電性を向上させることができ、電池の抵抗を下げることができる。

尚、本明細書中に「三次粒子」なる用語が使用されることがあるが、これは二次粒子が多数凝集された造粒粉末の粒子を表現するための便宜上の用語であり、あくまで定義上は「二次粒子」の範疇に含まれる。

[0016] 粉体状の焼結体の粒度分布は、以下の方法により測定される。

まず、ガラス基板上に焼結体を静置し、ダスターで過剰分を除去し、観察

試料を準備する。準備した観察試料を、キーエンス社のデジタルマイクロスコプVHX-2000を用いて観察し、照度約70%、倍率300倍および透過モードで画像を撮影し、粒子画像を得る。

[0017] 得られた粒子画像を日鉄テクノロジー社の粒子解析（Ver 3.0）を用い、閾値128で二値化した後に粒子のカウントを実施し、得られた粒子情報のうち、最長径（視野平面における最長径、以下同じ。）の全データを取得、昇べき順に並び替えた後に各種データに番号を整数で割当て、最長径に対する粒子の個数の分布を粒度分布として得る。

[0018] 得られた粒度分布において、90%累積値の最長径を「D90」とし、「D90」以上の最長径を有する総粒子の最長径の平均を「 $\geq$ D90」として算出する。また、該分布の99.9%累積値の最長径を「D99.9」とする。

「 $\geq$ D90」と「D99.9」の好ましい範囲は、電極や電極の製造方法の説明において詳述するように、本態様の電極活物質を用いた電極の電極活物質層の厚みdにも依存する。

[0019] 本態様の電極活物質は、ミクロ孔とメソ孔とマクロ孔とを有する。本明細書において、ミクロ孔は孔径が2nmより小さい細孔であり、メソ孔は孔径が2nm以上50nm以下の細孔であり、マクロ孔は孔径が50nmより大きく400nm以下である細孔を意味する。

[0020] 全細孔容積に対するメソ孔の容積の割合（以下、「メソ孔容積率」とも記す。）は、12~80%であることが好ましく、30~75%であることがより好ましく、40~73%であることがさらに好ましい。

メソ孔容積率が好ましい下限値以上であることにより、イオンの拡散性が改善され抵抗が低下する。メソ孔容積率が好ましい上限値以下であることにより、かさ密度が向上し、体積密度が向上する。

[0021] メソ孔の容積（100%）に対するミクロ孔の容積の割合は、10%を超え150%以下であることが好ましく、20%を超え120%以下であることがより好ましく、30%を超え100%以下であることがさらに好

ましい。メソ孔の容積に対するミクロ孔の容積の割合が下限値以上であることにより、体積密度が向上し、上限値以下であることにより、メソ孔による優位性ある抵抗低減効果を得ることができる。尚、上述したメソ孔の容積に対するミクロ孔の容積の割合は、メソ孔の容積に対するミクロ孔の容積の比（ミクロ孔の容積／メソ孔の容積）に置き換えることもできる。即ち、この比が、0.1を超え1.5以下であるであることが好ましく、0.2を超え1.2以下であることがより好ましく、0.3を超え1以下であることがさらに好ましい。

[0022] 全細孔容積、ミクロ孔の容積、メソ孔の容積はそれぞれ、ガス吸着法により窒素吸脱着測定を行い、得られた窒素吸着等温線からB J H法を用いて算出される。

マクロ孔の容積は、全細孔容積から、ミクロ孔の容積とメソ孔の容積との和を減じることにより算出される。

[0023] 全細孔容積は、0.5～5.0 cm³/gが好ましく、1.0～5.0 cm³/gがより好ましく、1.1～5.0 cm³/gがさらに好ましい。全細孔容積が上記好ましい下限値以上であれば、物質の拡散性がより優れ、上記好ましい上限値以下であれば、比表面積を増加させることができる。

[0024] 本態様の電極活物質は、Log微分細孔容積分布において、ミクロ孔領域（細孔径2 nm未満の領域）、メソ孔領域（細孔径2 nm以上50 nm以下の領域）及びマクロ孔領域（細孔径50 nm超400 nm以下の領域）の各領域にピークを有することが好ましい。各領域にピークを有していれば、拡散性がより優れる。

Log微分細孔容積分布は、ガス吸着法による測定結果に基づき、細孔径を横軸に、Log微分細孔容積を縦軸にプロットした分布曲線である。Log微分細孔容積は、差分細孔容積dVを、細孔径の対数扱いの差分値d（log D）で割った値（dV／d（log D））である。

[0025] メソ孔領域のピークトップの細孔径は、2～50 nmが好ましく、5～30 nmがより好ましい。キャパシタの電気二重層容量（静電容量）は電解質

イオンの活物質への吸脱着によって発現する。ここで、溶媒和した電解質イオンの大きさは、1.6～2.0 nmのものが多く、例えばTEA-BF₄ (tetraethyl ammonium tetrafluoroborate) を用いた場合、カチオンは1.96 nm、アニオンは1.71 nmである。メソ孔領域のピークトップの細孔径が上記範囲内であれば、電解質イオンを吸脱着可能なメソ孔が多く、静電容量が向上する。

[0026] マクロ孔領域のピークトップの細孔径は、50～200 nmが好ましく、50～100 nmがより好ましい。マクロ孔領域のピークトップの細孔径が上記下限値以上であれば、物質の拡散性がより優れ、上記上限値以下であれば、比表面積を増加させることができる。

[0027] メソ孔領域のピークトップの細孔径とマクロ孔領域のピークトップの細孔径との差は、10～200 nmが好ましく、30～100 nmがより好ましい。各細孔径の差が上記下限値以上であれば、混合物透過性がより優れ、上記上限値以下であれば、物質の選択性がより優れる。

[0028] <電極活物質の製造方法>

本態様の電極活物質の製造方法は、金属有機構造体 (Metal-Organic Framework; 以下、「MOF」とも記す。) を含む有機材料を焼成して、上記態様の電極活物質を製造する方法である。

本態様の電極活物質の製造方法では、MOFを含む有機材料を、焼成前に解砕することが好ましい。また、MOFを含む有機材料を、焼成前に分級することが好ましい。

[0029] MOFを含む有機材料とは、MOFのみ、又はMOFと他の有機物質との混合物を意味する。MOFは、金属イオンと有機架橋配位子（2以上の配位性官能基を有する多座配位子）とが連続的に結合した構造体であり、内部に複数の空孔を有する多孔質体である。

MOFには、複数の金属、金属酸化物、金属クラスタ又は金属酸化物クラスタ構造単位を備えたMOFが知られているが、これらの何れかに限定されるものではない。

[0030] MOFを構成する金属原子としては、亜鉛、コバルト、ニオブ、ジルコニウム、カドミウム、銅、ニッケル、クロム、バナジウム、チタン、モリブデン、マグネシウム、鉄、アルミニウム等が挙げられる。ただし、MOFを構成する金属原子はこれらに限定されるものではない。MOFを構成する金属原子は1種でもよく2種以上でもよい。

MOFの金属原料としては、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 等の金属イオンを有する錯体や金属含有二次構造単位（SBU）が好適である。

[0031] 有機架橋配位子の配位性官能基は、金属原子に配位可能な官能基であればよく、カルボキシ基、イミダゾール基、水酸基、スルホン酸基、ピリジン基、三級アミン基、アミド基、チオアミド基等が挙げられる。これらの中でも、カルボキシ基が好ましい。有機架橋配位子が有する2以上の配位性官能基は互いに同一でも異なってもよい。

有機架橋配位子としては、典型的には、2以上の配位性官能基が、剛直構造を有する骨格（例えば芳香族環、不飽和結合等）に置換したものが用いられる。

[0032] 有機架橋配位子の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

1, 3, 5-トリス（4-カルボキシフェニル）ベンゼン（BTB）、1, 4-ベンゼンジカルボン酸（BDC）、2, 5-ジヒドロキシー1, 4-ベンゼンジカルボン酸（DOBDC）、シクロブチル-1, 4-ベンゼンジカルボン酸（CB-BDC）、2-アミノ-1, 4-ベンゼンジカルボン酸（H₂N-BDC）、テトラヒドロピレン-2, 7-ジカルボン酸（HPDC）、テルフェニルジカルボン酸（TPDC）、2, 6-ナフタレンジカルボン酸（2, 6-NDC）、ピレン-2, 7-ジカルボン酸（PDC）、ビフェニルジカルボン酸（BPDC）、フェニール化合物を有する任意のジカルボン酸、3, 3', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、ベンズイミダゾール、2-ニトロイミダゾール、シクロベンズイミダゾール、イミダゾール-2-カルボキシアリドヒド

、4-シアノイミダゾール、6-メチルベンズイミダゾール、6-ブロモベンズイミダゾール等。

MOFを構成する有機架橋配位子は1種でもよく2種以上でもよい。

[0033] MOFの具体例を以下に挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

$Zn_4O(1, 3, 5\text{-ベンゼントリベンゾエート})_2$ で表されるMOF-177; IRMOF-1としても知られる、 $Zn_4O(1, 4\text{-ベンゼンジカルボキシレート})_3$ で表されるMOF-5; $Mg_2(2, 5\text{-ジヒドロキシー}, 1, 4\text{-ベンゼンジカルボキシレート})$ で表されるMOF-74 (Mg); $Zn_2(2, 5\text{-ジヒドロキシー}, 1, 4\text{-ベンゼンジカルボキシレート})$ で表されるMOF-74 (Zn); $Cu_2(3, 3', 5, 5'\text{-ビフェニルテトラカルボキシレート})$ で表されるMOF-505; $Zn_4O(\text{シクロブチルー}, 1, 4\text{-ベンゼンジカルボキシレート})$ で表されるIRMOF-6; $Zn_4O(2\text{-アミノ}, 1, 4\text{-ベンゼンジカルボキシレート})_3$ で表されるIRMOF-3; $Zn_4O(\text{テルフェニルジカルボキシレート})_3$ 又は $Zn_4O(\text{テトラヒドロピレン}, 2, 7\text{-ジカルボキシレート})_3$ で表されるIRMOF-11; $Zn_4O(\text{テトラヒドロピレン}, 2, 7\text{-ジカルボキシレート})_3$ で表されるIRMOF-8; $Zn(2\text{-メチルイミダゾレート})_2$ で表されるZIF-8; $Zn(\text{ベンズイミダゾレート})(2\text{-ニトロイミダゾレート})$ で表されるZIF-68; $Zn(\text{シクロベンズイミダゾレート})(2\text{-ニトロイミダゾレート})$ で表されるZIF-69; $Zn(\text{ベンズイミダゾレート})_2$ で表されるZIF-7; $Co(\text{ベンズイミダゾレート})_2$ で表されるZIF-9; $Zn_2(\text{ベンズイミダゾレート})$ で表されるZIF-11; $Zn(\text{イミダゾレート}, 2\text{-カルボキシアリール})_2$ で表されるZIF-90; $Zn(4\text{-シアノイミダゾレート})(2\text{-ニトロイミダゾレート})$ でZIF-82; $Zn(\text{イミダゾレート})(2\text{-ニトロイミダゾレート})$ で表されるZIF-70; $Zn(6\text{-メチルベンズイミダゾレート})(2\text{-ニトロイミダゾレート})$ で表されるZIF-79; 及び $Zn(6\text{-ブロモベンズイミダゾレート})(2$

ーニトロイミダゾレート)で表されるZIF-81等。

[0034] MOFとしては、ZIF-8等のZIF (Zeolitic imidazole framework) が好ましい。ZIFは、金属として亜鉛又はコバルトを含み、有機架橋配位子としてイミダゾール系の有機架橋配位子 (イミダゾール、ベンズイミダゾール、2-ニトロイミダゾール、2-メチルイミダゾール、シクロベンズイミダゾール、イミダゾール-2-カルボキシアルデヒド、4-シアノイミダゾール、6-メチルベンズイミダゾール、6-ブロモベンズイミダゾール等) を含む、ゼオライト様トポロジを有する材料である。MOFとしてZIFを用いると、他のMOFを用いる場合に比べて、ミクロ孔容積率、メソ孔容積率、マクロ孔容積率がそれぞれ13%以上である材料を得やすい傾向がある。

[0035] MOFは、典型的には、結晶構造を有する。MOFは規則構造を有するために結晶しやすく、単結晶又は多結晶として得られやすい。結晶は単結晶であってもよく多結晶であってもよい。

結晶構造の大きさは、中央値として、10nm~100 μ mが好ましく、30nm~1 μ mがより好ましい。結晶構造の大きさの中央値が上記下限値以上であれば、比表面積がより優れ、上記上限値以下であれば、物質の拡散性や結晶の分散性がより優れる。

[0036] MOFの結晶構造の大きさの中央値は、以下の方法により測定される。

走査型電子顕微鏡又は光学顕微鏡を用いて、試料の表面の画像を得る。このときの倍率は、画像中に存在する結晶(MOF)の数が100~200個になる倍率とする。得られた画像中に存在する全ての結晶の最大径を測定し、それらの中央値(最小値と最大値との平均値)を算出し、その値をMOFの結晶構造の大きさの中央値とする。

[0037] MOFは、市販のものを用いてもよく、公知の製造方法により製造したものを用いてもよい。MOFの製造方法としては、例えば、国際公開第2019/039509号等に記載の方法が挙げられる。

MOFの製造方法や製造条件によって、生成するMOFの結晶構造の大き

さや含まれる金属酸化物の量に差が生じ、MOFの細孔分布に違いが生じる。

国際公開第2019/039509号に記載の方法を例に挙げて説明すると、この方法では、MOFを構成する金属原子を含む物質（A）（ただし、MOFを除く。）と、前記金属原子に配位して結晶体を生成可能な金属配位部を2つ以上有する有機物（B）と、刺激により反応又は相転移し、前記物質（A）の金属原子への前記有機物（B）の金属配位部の配位を促進可能となる配位促進剤（C）とを含む組成物に刺激を与えてMOFを生成させる。

[0038] 上記方法においては、配位促進剤（C）の種類と当量が、生成するMOFの細孔分布に影響する。例えば、配位促進剤（C）として塩基（例えば、アミン-ボラン錯体、ジシアンジアミド、ヒドラジド、イミン、オキサゾリジン、ピリジン、三級アミン、ケトプロフェンアミン塩、2級アミン、1級アミン、又はその混合物等）を、前記有機物（B）に対して当量以上配合すると、焼成後に上述のミクロ孔容積率、メソ孔容積率、マクロ孔容積率を満たし得る細孔分布を有する焼成体を得やすい。一方、塩基の配合量が少なくなると、生成するMOFの収率が低くなる傾向がある。

[0039] MOFは結晶構造を有することにより、内部に細孔を有する。そのため、通常の活性炭のように、薬品や賦活ガスによる多孔質化処理（賦活）を行わなくとも、焼成により、多孔質炭素粉末が焼結した焼結体とすることができ。但し、焼成後、さらに比表面積を増大させるために、必要に応じて、多孔質化処理を行うことを妨げない。

なお、通常、焼成前のMOFはメソ孔を有さない。焼成によってメソ孔が形成される。

[0040] MOFと混合してもよい他の有機物質としては、一般的な樹脂、植物由来の炭素源、または炭素を含有する化学物質が挙げられる。他の有機物質を混合することにより使用する金属有機構造体の量を減らすことができ、コストを削減できる。

MOFと他の有機物質とを混合して焼成する場合、MOFと他の有機物質

の合計質量に対するMOFの質量割合は、10～100質量%が好ましく、50～100質量%がより好ましく、80～99.9質量%がさらに好ましい。MOFの質量割合が好ましい下限値以上であることにより、高性能な電極活物質を得られる。MOFの質量割合が好ましい上限値以下であることにより、炭素のダイナミックスに変化が生じ、拡散に好ましい影響が出る。

[0041] MOFを含む有機材料は、焼成前に解砕することが好ましい。焼成後は、高密度の強固な焼結体となり、解砕により粒度調整をすることが困難だからである。

解砕の方法に特に限定はなく、ミキサーの利用や、乳鉢でのすりつぶし、ボールミル等を適宜採用できる。中でも、ミキサーによる解砕は、解砕の程度の人的誤差や、むらを排除しやすいので好ましい。

[0042] 焼成の具体的方法に特に限定はなく、有機物のカーボン化に用いられている公知の焼成方法を用いることができる。

焼成は不活性ガス中で行うことが好ましい。不活性ガスとしては、窒素ガス、アルゴン等が挙げられる。焼成温度（昇温後の最高温度）は、300～1000℃が好ましく、600～1000℃がより好ましく、900～980℃がさらに好ましい。焼成時間は、0.5～10時間が好ましく、1～5時間がより好ましく、1～3時間がさらに好ましい。

[0043] MOFを含む有機材料は、焼成してから分級することが好ましい。焼成後に分級することにより、粗大粒子と微小粒子を除去することができる。

粗大粒子の除去には、例えば、目開き10～1000 μ mの篩を利用し、この篩を通過しなかった粒子を除去することにより行うことができる。除去すべき粗大粒子の範囲は、電極活物質を用いた電極の電極活物質層の厚みdに依存する。電極活物質層の厚みdが厚い程、より目開きの大きい篩を利用してより大きい粗大粒子のみを除去すればよい。

[0044] 微細粒子の除去には、例えば、目開き1～50 μ mの篩を利用し、この篩を通過した粒子を除去することにより行うことができる。除去すべき微細粒子の範囲は、抵抗の観点で調整する。微細粒子を除去することにより、バ

インダー等による抵抗増加を受けにくくなる。なお、除去した微細粒子は、そのまま全部を除去するのではなく、一部を戻すことが好ましい。これにより、焼結後の多孔質炭素粉末が、互いに良好な点接触を保ちやすくなる。

[0045] 一旦篩いにより除去した微細粒子の内、1～99質量%を戻すことが好ましく、10～95質量%を戻すことがより好ましく、30～90質量%を戻すことがさらに好ましい。戻す粒子の質量%が上記下限値以上であれば、接点数が増え、抵抗が低減する。上記上限値以下であれば、除去される粒子量を減らすことができ、コストの低減になる。

[0046] <電極>

電極は集電体と、この集電体に設けられた電極活物質層を備える。電極は、例えば、電気二重層キャパシタの電極やハイブリッドキャパシタの電極として使用可能である。

電極活物質層は、上述の態様に係る電極活物質を含む層である。電極活物質層は、集電体の一方の表面に設けられていてもよいし、集電体の一方の表面に設けられ、一部が集電体に含浸していてもよい。

[0047] 集電体の材質としては、例えばニッケル、アルミニウム、銅、鉄、ステンレス（SUS）が挙げられる。

集電体の形状としては、例えばシートが挙げられる。シートは、メッシュ、フォーム等の多孔質体であってもよく、箔等の非多孔質体であってもよい。

シート状の集電体の厚みは、例えば10～100 μ mである。

[0048] 電極活物質層は、上述の電極活物質のみからなるものであってもよく、他の成分をさらに含んでもよい。

他の成分としては、電極活物質層に含有させる成分として公知のものをいうことができ、例えば導電助剤、バインダー、添加剤等が挙げられる。

導電助剤としては、例えば、ケッチェンブラック、カーボンナノチューブが挙げられる。

バインダーとしては、例えば、ポリアクリロニトリル、セルロース系ポリ

マー、ポリフッ化ビニリデンが挙げられる。

添加剤としては、例えば、カルボキシメチルセルロースが挙げられる。

[0049] 電極活物質の含有量は、電極活物質層の総質量に対し、60～100質量%が好ましく、90～99質量%がより好ましい。

導電助剤の含有量は、電極活物質層の総質量に対し、0～15質量%が好ましく、1～10質量%がより好ましい。

バインダーの含有量は、電極活物質層の総質量に対し、0～10質量%が好ましく、0～5質量%がより好ましい。

[0050] 電極活物質層の厚みdは、10～500 μm であることが好ましく、50～300 μm であることがより好ましく、60～100 μm であることがさらに好ましい。

電極活物質層の厚みdが上記好ましい下限値以上であることにより電池の体積容量を向上させることができる。電極活物質層の厚みdが上記好ましい上限値以下であることにより電極膜の剥離、解離を抑制でき、電池の物理的安定性を高めることができる。

なお、電極活物質層の厚みdは、作製された電極の総厚みをデジタル厚み計で計測し、集電材の厚み分を差し引いた値とする。電極の総厚みは電極上を任意に3点計測し、その平均値とした。

[0051] 電極活物質層中の電極活物質を構成する焼結体の粒度分布における「 $\geq D_{90}$ 」は、電極活物質層の厚みd（単位： μm ）の20%以上であることが好ましく、23%以上であることがより好ましく、25%以上であることがさらに好ましい。

「 $\geq D_{90}$ 」が電極活物質層の厚みdに対して好ましい下限値以上であると、各二次粒子、三次粒子を纏めるためのバインダー量を少なくできるため、導電性を向上させることができる。

[0052] 電極活物質層中の電極活物質を構成する焼結体の粒度分布における「 $\geq D_{90}$ 」は、得られる電極活物質層の厚みd（単位： μm ）の60%以下であることが好ましく、50%以下であることがより好ましく、45%以下であ

ることがさらに好ましい。

「 $\geq D90$ 」が電極活物質層の厚み d に対して好ましい上限値以下であると、良好な膜特性を得やすい。

上記した厚み d に対する「 $\geq D90$ 」の割合（％）の上限値と下限値は任意に組み合わせることができる。また、この割合は、厚み d （単位： μm ）に対する「 $\geq D90$ 」（単位：％）の比（「 $\geq D90$ 」/ d ）に置き換えることもできる。この比「 $\geq D90$ 」/ d は、 0.20 以上 0.60 以下であることが好ましく、 0.23 以上 0.50 以下であることがより好ましく、 0.25 以上 0.45 以下であることがさらに好ましい。

[0053] 電極活物質層中の電極活物質を構成する焼結体の粒度分布を測定する際は、電極活物質層部分を集電材より剥離させ、溶媒（たとえば、水、エタノール、イソプロピルアルコール、 N メチルピロリドン）に投入し、物理的な刺激（たとえば、ホモジナイザー、超音波振動、スターラー攪拌など）を与えて分散させる。

[0054] その後、 10 分間静置した後、焼結体をフィルタリング（たとえば、上清の取り分け、分液など）し、乾燥させて得た粉体を、ガラス基板上に静置し、ダスターで過剰分を除去し、観察試料を準備する。準備した観察試料を、粉体状の電極活物質を構成する焼結体の粒度分布と同様にして粒子画像を得、データを解析することにより粒度分布が得られる。

[0055] なお、溶媒に分散させた後、物理的な刺激を与えるのは、電極合剤を乾燥させて電極活物質層を形成した際に、バインダーや増粘剤と固着した焼結体を溶媒中で分離させるためである。静置した後にフィルタリングをするのは、物理的な刺激を与えてもバインダーや増粘剤と固着したままの粗大な凝集体を除くためである。

[0056] <電極合剤の製造方法>

電極の電極活物質層を形成するために用いる電極合剤には、電極活物質に加えて、上記の導電助剤、バインダー、添加剤等を含有させてもよい。また、良好な塗布性を得るために、媒体を含有することが好ましい。

媒体としては、例えば、有機溶剤、水、又は有機溶剤と水との混合物を用いることができる。有機溶剤としては、例えば、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、イソプロピルアルコールが挙げられる。

[0057] 電極合剤中の電極活物質を構成する焼結体の粒度分布における「 $\geq D_{90}$ 」は、得られる電極活物質層の厚み d （単位： μm ）の20%以上であることが好ましく、23%以上であることがより好ましく、25%以上であることがさらに好ましい。

「 $\geq D_{90}$ 」が電極活物質層の厚み d に対して好ましい下限値以上であると、各二次粒子、三次粒子を纏めるためのバインダー量を少なくできるため、導電性を向上させることができる。

[0058] 電極合剤中の電極活物質を構成する焼結体の粒度分布における「 $\geq D_{90}$ 」は、得られる電極活物質層の厚み d （単位： μm ）の60%以下であることが好ましく、55%以下であることがより好ましく、50%以下であることがさらに好ましい。

「 $\geq D_{90}$ 」が電極活物質層の厚み d に対して好ましい上限値以下であると、良好な塗布性を得やすい。

上記した厚み d に対する「 $\geq D_{90}$ 」の割合（%）の上限値と下限値は任意に組み合わせることができる。また、この割合は、厚み d （単位： μm ）に対する「 $\geq D_{90}$ 」（単位：%）の比（「 $\geq D_{90}$ 」/ d ）に置き換えることもできる。この比「 $\geq D_{90}$ 」/ d は、0.20以上0.60以下であることが好ましく、0.23以上0.50以下であることがより好ましく、0.25以上0.45以下であることがさらに好ましい。

[0059] 電極活物質を構成する焼結体の粒度分布における「 $D_{99.9}$ 」は、得られる電極活物質層の厚み d （単位： μm ）の140%以下であることが好ましく、130%以下であることがより好ましく、120%以下であることがさらに好ましい。

「 $D_{99.9}$ 」が電極活物質層の厚み d に対して好ましい上限値以下であると、良好な塗布性を得やすい。

上記した厚み d に対する「D 9 9 . 9」の割合 (%) は、厚み d (単位 : μm) に対する「D 9 9 . 9」 (単位 : %) の比 (「D 9 9 . 9」 / d) に置き換えることもできる。この比「D 9 9 . 9」 / d は、1 . 4 以下であることが好ましく、1 . 3 以下であることがより好ましく、1 . 2 以下であることがさらに好ましい。

[0060] 電極合剤中の電極活物質を構成する焼結体の粒度分布を測定する際は、電極合材に溶媒 (たとえば、水、エタノール、イソプロピルアルコール、Nメチルピロリドン) を投入し、物理的な刺激 (たとえば、ホモジナイザー、超音波振動、スターラー攪拌など) を与えて分散し、バインダー、増粘剤等に固着していた焼結体を溶液中に分散させる。その後、10分間静置した後に焼結体をフィルタリング (たとえば、上清の取り分け、分液など) して、乾燥させて得た粉体を、ガラス基板上に静置し、ダスターで過剰分を除去し、観察試料を準備する。準備した観察試料を、粉体状の電極活物質を構成する焼結体の粒度分布と同様にして粒子画像を得、データを解析することにより粒度分布が得られる。

[0061] 電極合剤の固形分濃度は、5～90質量%であることが好ましく、10～80質量%であることがより好ましく、20～70質量%であることがさらに好ましい。電極合剤の固形分濃度が好ましい下限値以上であれば、十分な厚みの電極活物質層を効率滴に製造できる。電極合剤の固形分濃度が好ましい上限値以下であれば、良好な塗布性を得やすい。

[0062] <電極の製造方法>

電極は、電極活物質を含有する電極合剤を、集電体に塗布して電極活物質層を形成することにより製造できる。

塗布方法に特に限定はなく、押し出し、バーコーター塗工、プレス等、公知の塗布方法を利用することができる。中でもバーコーター塗工による方法が高い再現性を有するため好ましい。

[0063] 塗布量は、乾燥塗布量として、0 . 1～5 mg / cm^2 とすることが好ましく、1～3 mg / cm^2 とすることがより好ましく、1 . 2～1 . 5 mg / cm^2 とすることがさらに好ましい。

m²とすることがさらに好ましい。

乾燥塗布量を上記範囲とすることで、電極活物質層の厚み d を所望の範囲に調整しやすい。

なお、電極合剤を塗布する前に、予め集電体に導電性の接着剤を塗布しておいてもよい。

[0064] 媒体を使用した場合、塗布後、乾燥させて媒体を除去する。乾燥方法に特に限定はなく、常温による自然乾燥でもよいし、加熱による乾燥でもよい。また、常圧下の乾燥でも減圧下の乾燥でもよい。

媒体として水を使用し加熱乾燥する場合、乾燥温度は、70～200℃が好ましく、110～160℃がより好ましく、120～130℃がさらに好ましい。乾燥温度が好ましい下限値以上であることにより、速やかに乾燥工程を終了させることができる。乾燥温度が好ましい上限値以下であることにより、電極の過剰な乾燥や変形を防ぐことができる。なお、乾燥温度は使用した媒体に依存し、溶媒の沸点以上の温度で乾燥すると、良好な乾燥状態を実現できる。

[0065] 減圧下の乾燥とする場合、減圧による電極の破壊は見られないため、減圧の条件は電極乾燥の度合いにより適宜調整できる。

乾燥時間は、温度と圧力、及び塗布量により適宜調整すればよい。

[0066] <電気二重層キャパシタ>

本態様の電気二重層キャパシタは、セパレータと、このセパレータを介して対向する一对の電極と、これら一对の電極の間に充填される電解液とから構成され、これら一对の電極の少なくとも一方が、上述の態様に係る電極である。

[0067] 本態様の電気二重層キャパシタは、例えば、図1のような構成とすることができる。図1の電気二重層キャパシタは、アルミ製のケース3とアルミ製の蓋4の内面の各々に導電性接着剤2を介して正極用電極括物質層1と負極用電極括物質層5が形成され、正極用電極括物質層1と負極用電極括物質層5との間にはセパレータ7が配置されている。

[0068] また、ケース 3 内には、電解液 6 が充填され、ケース 3 に蓋 4 が嵌合する隙間にはガスケット 8 が介在し、電解液 6 の外部への流出が止められている。

図 1 の態様では、ケース 3 と蓋 4 が、各々集電体として機能する。また、正極用電極括物質層 1 とケース 3 とその間の導電性接着剤 2 により正極の電極剤が構成され、負極用電極括物質層 5 と蓋 4 とその間の導電性接着剤 2 により負極の電極剤が構成されている。

[0069] セパレータ 7 としては、セルロース系セパレータ、合成繊維不織布系セパレータやセルロースと合成繊維を混抄した混抄セパレータなどが使用できる。ポリエステル、ポリフェニレンサルファイド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリイミド、フッ素樹脂、ポリプロピレンやポリエチレン等のポリオレフィン系樹脂、セラミクスやガラス等々の繊維からなる不織布やクラフト紙、マニラ紙、エスパルト紙、これらの混抄紙あるいは多孔質フィルム等を好適に用いることが出来る。リフローハンダ付けを行なう場合には、熱変形温度が 230℃以上の樹脂を用いる。例えば、ポリフェニレンサルファイド、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、フッ素樹脂やセラミクス、ガラス等を用いることができる。

[0070] 電解液 6 における電解質としては、 LiBF_4 、 LiPF_6 、リチウムビス(オキサラト)ボレート、リチウムジフルオロオキサラトボレート、メチルエチルピロリジニウムテトラフルオロボレート等が挙げられる。

電解液 6 における溶媒としては、ニトリル系溶媒、カーボネート系溶媒、イオン液体が挙げられる。

[0071] セパレータ、電極、及び電解液は、ステンレス等の金属容器に限られず、非通気性のフィルム容器等に収納されていてもよい。

導電性接着剤は必須ではなく、電極括物質層は、集電体状に直接形成してもよい。

実施例

[0072] 以下に、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの

例によって何ら限定されるものではない。「部」は「質量部」を示す。

[0073] <製造例 1 : MOF の合成>

有機架橋配位子として 2-メチルイミダゾール、金属原料として硝酸亜鉛 6 水和物、反応促進剤としてトリエチルアミンを使用し、以下の手順で MOF を合成した。

2-メチルイミダゾール 2.5 g をジメチルホルムアミド (DMF) 30 g に加え、完全に溶解するまで攪拌して有機架橋配位子溶液を得た。別途、硝酸亜鉛 6 水和物 10 g をジメチルホルムアミド 30 g に加え、完全に溶解するまで攪拌して金属原料溶液を得た。各溶液を混合し、さらにトリエチルアミン 12 g を加えて混合した。得られた混合液を室温攪拌したところ、結晶体が沈殿した。その後、結晶体をろ取し、洗浄し、乾燥して結晶体の MOF を得た。

[0074] <電極活物質>

[例 1]

製造例 1 で得た結晶体の MOF を大阪ケミカル株式会社の粉砕機 LAB MILL II で 5 秒解砕したのち、容器を粉砕機から外し、ブレード等に付着した解砕物を容器内に落とし、再度容器を粉砕機に装着し、追加で 5 秒解砕し、解砕結晶体を得た。

得られた解砕結晶体を石英ガラス管状炉に移し、不活性雰囲気下、950℃まで昇温した。1 時間保持した後、室温になるまで自然冷却して、例 1 の電極活物質を得た。

[0075] [例 2]

製造例 1 で得た結晶体の MOF を大阪ケミカル株式会社の粉砕機 LAB MILL II で 10 秒解砕したのち、容器を粉砕機から外し、ブレード等に付着した解砕物を容器内に落とし、再度容器を粉砕機に装着し、追加で 5 秒解砕し、解砕結晶体を得た。

得られた解砕結晶体を、例 1 と同様にして焼成し、例 2 の電極活物質を得た。

[0076] [例3]

製造例1で得た結晶体のMOFを大阪ケミカル株式会社の粉砕機LAB MILL IIで15秒解砕したのち、容器を粉砕機から外し、ブレード等に付着した解砕物を容器内に落とし、再度容器を粉砕機に装着し、追加で5秒解砕し、解砕結晶体を得た。

得られた解砕結晶体を、例1と同様にして焼成し、例3の電極活物質を得た。

[0077] [例4]

製造例1で得た結晶体のMOFを大阪ケミカル株式会社の粉砕機LAB MILL IIで20秒解砕したのち、容器を粉砕機から外し、ブレード等に付着した解砕物を容器内に落とし、再度容器を粉砕機に装着し、追加で5秒解砕し、解砕結晶体を得た。

得られた解砕結晶体を、例1と同様にして焼成し、例4の電極活物質を得た。

[0078] [例5]

製造例1で得た結晶体のMOFを大阪ケミカル株式会社の粉砕機LAB MILL IIで30秒解砕したのち、容器を粉砕機から外し、ブレード等に付着した解砕物を容器内に落とし、再度容器を粉砕機に装着し、追加で5秒解砕し、解砕結晶体を得た。

得られた解砕結晶体を、例1と同様にして焼成し、例5の電極活物質を得た。

[0079] [例6]

製造例1で得た結晶体のMOFを大阪ケミカル株式会社の粉砕機LAB MILL IIで45秒解砕したのち、容器を粉砕機から外し、ブレード等に付着した解砕物を容器内に落とし、再度容器を粉砕機に装着し、追加で5秒解砕し、解砕結晶体を得た。

得られた解砕結晶体を、例1と同様にして焼成し、例6の電極活物質を得た。

[0080] [例 7]

製造例 1 で得た結晶体の M O F を大阪ケミカル株式会社の粉砕機 L A B M I L L II で 6 0 秒解砕したのち、容器を粉砕機から外し、ブレード等に付着した解砕物を容器内に落とし、再度容器を粉砕機に装着し、追加で 5 秒解砕し、解砕結晶体を得た。

得られた解砕結晶体を、例 1 と同様にして焼成し、例 7 の電極活物質を得た。

[0081] [例 8]

製造例 1 で得た結晶体の M O F を大阪ケミカル株式会社の粉砕機 L A B M I L L II で 1 2 0 秒解砕したのち、容器を粉砕機から外し、ブレード等に付着した解砕物を容器内に落とし、再度容器を粉砕機に装着し、追加で 5 秒解砕し、解砕結晶体を得た。

得られた解砕結晶体を、例 1 と同様にして焼成し、例 8 の電極活物質を得た。

[0082] [例 9]

製造例 1 で得た結晶体の M O F を大阪ケミカル株式会社の粉砕機 L A B M I L L II で 1 8 0 秒解砕したのち、容器を粉砕機から外し、ブレード等に付着した解砕物を容器内に落とし、再度容器を粉砕機に装着し、追加で 5 秒解砕し、解砕結晶体を得た。

得られた解砕結晶体を、例 1 と同様にして焼成し、例 9 の電極活物質を得た。

[0083] [例 1 0]

市販の賦活された活性炭を例 1 0 の電極活物質とした。

[0084] <電極の製造>

各例の電極活物質 8 0 部、導電助剤（ケッチェンブラック）1 0 部、バインダー（ポリアクリロニトリル）1 0 部を水に分散させて、各例の電極合剤を得た。

得られた電極合剤を、バーコーターを使用して、横 4 c m、縦 2 0 c m の

長方形のアルミ箔（集電体）上に塗布し、 110°C 、大気圧下で30分間乾燥した。乾燥後、打ち抜き機の $\phi 12$ のトムソン刃で円形に打ち抜き、各例の電極各2枚を得た。

[0085] <塗布性の評価>

電極の製造において、塗布された電極合剤により形成された電極活物質層の周辺が連続的な曲線となった場合を「○」、電極活物質層の周辺が、粗大粒子の影響により粉状または擦れたようになり、部分的に曲線とならず、筋を引いた状態の場合を「△」とした。

[0086] <電気二重層キャパシタの製造>

宝泉製のコインセル内に各例の電極2枚を、紙セパレータを介して対向配置し、有機系の電解液（ LiBF_4 1Mのポリカーボネート溶液）を注入することにより、各例の電気二重層キャパシタを得た。

なお、各例の電極剤は、製造後の保管状況の影響を排除するため、 120°C 、 -0.1Mpa で1時間減圧乾燥してから使用した。

[0087] <IRドロップの測定>

各例の電気二重層キャパシタに、電流を 1A/g として 2.5V まで充電し、その後電流を 1A/g として放電する定電流充電放電を実施した。該グラフのうち、放電開始時の電圧降下をIRドロップ（単位： V ）として求めた。

[0088] 表1に各例の電極活物質を構成する多孔質炭素粉末の平均一次粒子径、各例の電極活物質の粒度分布における「 D_{90} 」、「 $\geq D_{90}$ 」、「 $D_{99.9}$ 」、電極活物質層の厚み d 、「 $\geq D_{90}$ 」/ d 、「 $D_{99.9}$ 」/ d 、並びにIRドロップの測定結果及び塗布性の評価結果を示す。なお、表1において、「—」は未測定であることを示す。

[0089] また、図3に、電極の製造において、塗布された電極合剤により形成された電極活物質層の写真を示す。

図3において、（a）は例1の電極活物質層の写真であり、周辺が、粗大粒子の影響により粉状または擦れたようになり、部分的に曲線とならず、筋を

引いた状態となっている。一方、（b）は例2の塗布後の電極活物質層の写真であり、周辺が連続的な曲線となった。例3、7～10においても、塗布後の電極活物質層は、例2と同様に周辺が連続的な曲線となった。

[0090] [表1]

	平均 一次粒子径 nm	電極活物質の粒度分布			電極活物質層 厚みd μm	「 $\geq$ D90」 /d %	IR ドロップ V	「D99.9」 /d %	塗布性
		「D90」 μm	「 $\geq$ D90」 μm	「D99.9」 μm					
例1	70	19.9	48.9	208.2	142	34.4	0.18	146.7	△
例2	73	20.9	42.6	163.6	121	35.2	0.31	135.2	○
例3	—	18.8	34.3	110.9	92	37.3	—	120.5	○
例4	—	20.2	35.3	—	81	43.6	—	—	—
例5	—	16.8	27.3	—	78	35	—	—	—
例6	—	13	18.7	—	82	22.8	—	—	—
例7	—	12	18.5	—	84	22	0.5	—	○
例8	—	12.2	18.4	—	76	24.2	0.58	—	○
例9	—	11.5	16.6	—	80	20.8	0.77	—	○
例10	1000	7.7	10.5	21.3	75	14	0.78	28.4	○

[0091] 表1の例1～9を従来技術である例10と比較してわかるように、平均一次粒子径が小さい多孔質炭素粉末が互いに焼結している焼結体である電極活

物質によれば、内部抵抗が低減され、IRドロップが低下することがわかった。

また、例1、2、7～9からわかるように、IRドロップを低下させる効果は、焼結体が大きいほど、特に「 $\geq D90$ 」が大きいほど高まることがわかった。これは、焼結縦意中の大きい粒子が、内部抵抗の低減に寄与することを意味する。

[0092] 一方、例1に示すように、「 $D99.9$ 」が大きくなると、塗布性が悪くなる傾向があることも確認された。ただし、例2、3に示すように、「 $D99.9$ 」が、電極活物質層の厚みdより多少大きい程度であれば、塗布性は損なわれない。これは、塗布時に、ある程度焼結体が崩れるためであると考えられた。

符号の説明

- [0093]
- | | |
|---|-----------|
| 1 | 正極用電極括物質層 |
| 2 | 導電性接着剤 |
| 3 | ケース |
| 4 | 蓋 |
| 5 | 負極用電極括物質層 |
| 6 | 電解液 |
| 7 | セパレータ |
| 8 | ガスケット |

請求の範囲

- [請求項1] 多孔質炭素粉末が互いに焼結した焼結体を含む電極活物質であって、前記多孔質炭素粉末の平均一次粒子径が900nm以下であることを特徴とする電極活物質。
- [請求項2] 前記焼結体は、最長径に基づく粒度分布において、90%累積値の最長径以上の最長径を有する総粒子の最長径の平均が、12μm以上である、請求項1に記載の電極活物質。
- [請求項3] メソ孔の容積の割合が、12～80%である、請求項1又は2に記載の電極活物質。
- [請求項4] メソ孔の容積に対するミクロ孔の容積の割合が、10%を超え150%以下である、請求項1～3の何れか一項に記載の電極活物質。
- [請求項5] 前記焼結体が、金属有機構造体を含む有機材料を焼成して得られる焼結体である。請求項1～4の何れか一項に記載の電極活物質。
- [請求項6] 請求項1～5の何れか一項に記載の電極活物質の製造方法であって、金属有機構造体を含む有機材料を焼成することを特徴とする、電極活物質の製造方法。
- [請求項7] 前記金属有機構造体を含む有機材料を、焼成前に解砕する、請求項6に記載の電極活物質の製造方法。
- [請求項8] 前記金属有機構造体を含む有機材料を、焼成してから分級する、請求項6又は7に記載の電極活物質の製造方法。
- [請求項9] 請求項1～5の何れか一項に記載の電極活物質を含有する電極合剤。
- [請求項10] 集電体と、前記集電体に設けられた電極活物質層を備え、前記電極活物質層が、請求項1～5の何れか一項に記載の電極活物質を含むことを特徴とする、電極。
- [請求項11] 前記電極活物質層中の前記焼結体の最長径に基づく粒度分布において、90%累積値の最長径以上の最長径を有する総粒子の最長径の平均が、前記電極活物質層の厚みの20%以上60%以下である、請求

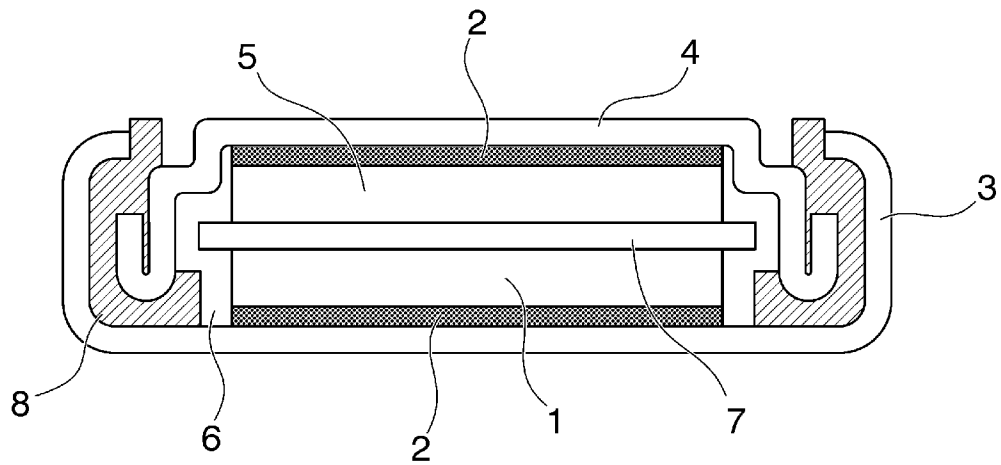
項 10 に記載の電極。

[請求項12] 請求項9に記載の電極合剤を、集電体に塗布して電極活物質層を形成することを特徴とする、電極の製造方法。

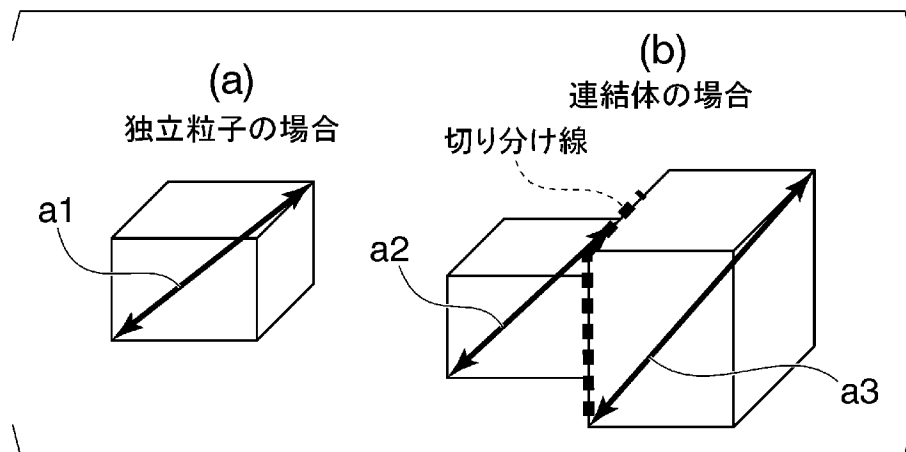
[請求項13] 前記電極合剤中の前記焼結体の最長径に基づく粒度分布において、90%累積値の最長径以上の最長径を有する総粒子の最長径の平均が、前記電極活物質層の厚みの20%以上であり、前記焼結体の最長径に基づく粒度分布において、99.9%累積値の最長径が、前記電極活物質層の厚みの140%以下である、請求項12に記載の電極の製造方法。

[請求項14] セパレータと、前記セパレータを介して対向する一对の電極と、前記一对の電極の間に充填される電解液とから構成され、前記一对の電極の少なくとも一方が、請求項10又は11に記載の電極である、電気二重層キャパシタ。

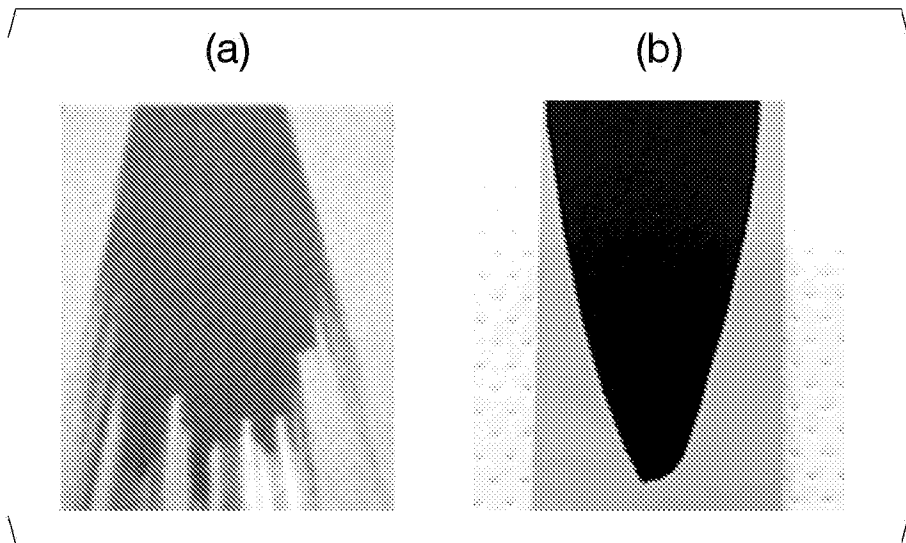
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/011819

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01G 11/42(2013.01)i; **H01G 11/24**(2013.01)i; **H01G 11/48**(2013.01)i; **H01G 11/86**(2013.01)i; **H01M 4/02**(2006.01)i;
H01M 4/04(2006.01)i; **H01M 4/583**(2010.01)i
 FI: H01G11/42; H01G11/24; H01G11/48; H01G11/86; H01M4/02 Z; H01M4/04 Z; H01M4/583

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)

H01G11/42; H01G11/24; H01G11/48; H01G11/86; H01M4/02; H01M4/04; H01M4/583

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	YUVARAJ, Haldorai, et al. Metal-organic framework derived nanoporous carbon/Co ₃ O ₄ composite electrode as a sensing platform for the determination of glucose and high-performance supercapacitor. Carbon, 2018, 127, pp. 366-373, www.elsevier.com/locate/carbon 2.2 synthesis of NPC and NPC-Co ₃ O ₄ composite, 2.3. Electrochemical measurement, 3.2. Electrochemical studies, fig. 1, 3 (e), 4	1, 6, 9-10, 12, 14
A	1. Introduction	2-5, 7-8, 11, 13
X	JP 2022-013012 A (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) 18 January 2022 (2022-01-18) paragraphs [0040]-[0061], [0077], [0078], fig. 13	1, 6, 9-10, 12
A	paragraphs [0001], [0002]	2-5, 7-8, 11, 13-14
A	JP 2021-111574 A (FUJI PIGMENT CO., LTD.) 02 August 2021 (2021-08-02) paragraph [0048]	1-14



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

18 May 2023

Date of mailing of the international search report

30 May 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/011819

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2022-013012	A	18 January 2022	(Family: none)	
JP	2021-111574	A	02 August 2021	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01G 11/42(2013.01)i; H01G 11/24(2013.01)i; H01G 11/48(2013.01)i; H01G 11/86(2013.01)i; H01M 4/02(2006.01)i; H01M 4/04(2006.01)i; H01M 4/583(2010.01)i FI: H01G11/42; H01G11/24; H01G11/48; H01G11/86; H01M4/02 Z; H01M4/04 Z; H01M4/583		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01G11/42; H01G11/24; H01G11/48; H01G11/86; H01M4/02; H01M4/04; H01M4/583 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023年 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	YUVARAJ Haldorai, et al., Metal-organic framework derived nanoporous carbon/ Co304 composite electrode as a sensing platform for the determination of glucose and high-performance supercapacitor, Carbon, 2018, 127, p.366-373, www.elsevier.com/locate/carbon 「2.2 synthesis of NPC and NPC-Co304 composite」, 「2.3. Electrochemical measurement」, 「3.2. Electrochemical studies」, Fig. 1., fig. 3(e), Fig. 4.」	1,6,9-10,12,14
A	「1. Introduction」	2-5,7-8,11,13
X	JP 2022-013012 A（国立研究開発法人物質・材料研究機構）18.01.2022（2022-01-18） [0040]-[0061], [0077]-[0078], 図13	1,6,9-10,12
A	[0001]-[0002]	2-5,7-8,11,13-14
A	JP 2021-111574 A（富士色素株式会社）02.08.2021（2021-08-02） [0048]	1-14
☐ 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、一般的な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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 18.05.2023		国際調査報告の発送日 30.05.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 清水 稔 5D 8525 電話番号 03-3581-1101 内線 3551

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/011819

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2022-013012	A	18.01.2022	(ファミリーなし)	
JP	2021-111574	A	02.08.2021	(ファミリーなし)	