

(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
2018年4月12日(12.04.2018)



(10) 国際公開番号

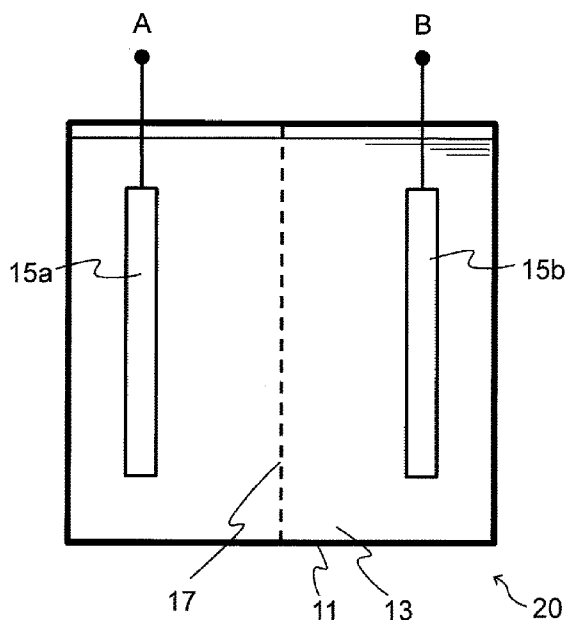
WO 2018/066549 A1

- (51) 国際特許分類:
H01G 11/62 (2013.01) *H01G 11/02* (2013.01) JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 10 番 1 号 Kyoto (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/035943 (72) 発明者: 金高 祐仁(KINTAKA, Yuji); 〒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). 部田 武志(TORITA, Takeshi); 〒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).
- (22) 国際出願日: 2017年10月3日(03.10.2017)
- (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:
62/404,935 2016年10月6日(06.10.2016) US (74) 代理人: 鮫島 睦, 外 (SAMEJIMA, Mutsumi et al.); 〒5300017 大阪府大阪市北区角田町 8 番 1 号 梅田阪急ビルオフィスタワー 青山特許事務所 Osaka (JP).
- 62/554,164 2017年9月5日(05.09.2017) US
- (71) 出願人: 株式会社村田製作所 (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) [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,

(54) Title: ELECTROCHEMICAL CAPACITOR

(54) 発明の名称: 電気化学キャパシタ

【図1】



(57) **Abstract:** An electrochemical capacitor wherein two electrodes are arranged at a distance from each other in a nonaqueous electrolyte solution. This electrochemical capacitor is configured such that: one of the two electrodes contains, as an electrode active material, a lamellar material that contains a plurality of layers, each of which has a crystal lattice represented by formula $M_{n+1}X_n$ (wherein M represents at least one group 3, 4, 5, 6 or 7 metal; X represents a carbon atom, a nitrogen atom or a combination thereof; and n represents 1, 2 or 3), with



BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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))

each X being positioned within an octahedral array of M, and each of which has at least one modification or terminus T selected from the group consisting of a hydroxyl group, a fluorine atom, an oxygen atom and a hydrogen atom on at least one of the two opposite surfaces; and the nonaqueous electrolyte solution contains a nonaqueous solvent and an electrolyte that produces protons in the nonaqueous solvent.

(57) 要約: 2つの電極が非水電解液中に離間して配置された電気化学キャパシタであって、前記2つの電極のいずれかが、電極活物質として、複数の層を含む層状材料であって、各層が、以下の式: $M_{n+1}X_n$ (式中、Mは、少なくとも1種の第3、4、5、6、7族金属であり、Xは、炭素原子、窒素原子またはそれらの組み合わせであり、nは、1、2または3である) で表され、かつ、各XがMの八面体アレイ内に位置する結晶格子を有し、各層の互いに対向する2つの表面の少なくとも一方に、水酸基、フッ素原子、酸素原子および水素原子からなる群より選択される少なくとも1種の修飾または終端Tを有する層状材料を含み、前記非水電解液が、非水溶媒と、該非水溶媒中でプロトンを生じる電解質とを含む、電気化学キャパシタ。

明 細 書

発明の名称：電気化学キャパシタ

技術分野

[0001] 本発明は、電気化学キャパシタに関し、より詳細には、2つの電極が非水電解液中に離間して配置された電気化学キャパシタに関する。

背景技術

[0002] 電気化学キャパシタは、電極（電極活物質）と電解液中のイオン（電解質イオン）との間での物理化学反応に起因して発現する容量を利用したキャパシタであり、電気エネルギーを蓄えるデバイス（蓄電デバイス）として使用可能である。電気化学キャパシタのうち、電極活物質に金属酸化物や層状材料（またはインターカレーション化合物）等を利用し、電極と電解液中のイオンとの間で電子の授受を伴う反応（例えば電極活物質を構成している金属元素の酸化数変化）が生じることにより容量（疑似容量）が発現するものは「シュードキャパシタ」や「レドックスキャパシタ」などと呼ばれている。

[0003] かかる電気化学キャパシタ（特にシュードキャパシタ）として、従来、電極活物質に MnO_2 を使用した電気化学キャパシタが知られている（非特許文献1～4参照）。また、電極活物質に MXe_ne を使用した電気化学キャパシタも知られている（特許文献1～2および非特許文献5～6参照）。 MXe_ne は、いわゆる二次元材料の1種であり、後述するように、複数の層の形態を有する層状材料であって、各層は、 M_{n+1}X_n （式中、Mは少なくとも1種の第3、4、5、6、7族金属であり、Xは炭素原子および／または窒素原子であり、nは1、2または3である）で表され、かつ、各XがMの八面体アレイ内に位置する結晶格子を有し、各層の表面に、例えば水酸基、フッ素原子、酸素原子および水素原子などの終端（または修飾）Tを有する材料である。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：米国特許出願公開第2014／0162130号明細書

特許文献2：国際公開第2016／049109号

非特許文献

[0005] 非特許文献1：Ming-Jay Deng, et al., "High-performance electrochemical pseudo-capacitor based on MnO₂ nanowires/Ni foam as electrode with a novel Li-ion quasi-ionic liquid as electrolyte", Energy & Environmental Science, 2011, Vol. 4, pp. 3942-3946

非特許文献2：Yun-Shan Li, et al., "Doped butylmethylpyrrolidinium-dicyanamide ionic liquid as an electrolyte for MnO₂ supercapacitors", Journal of Materials Chemistry, 2012, Vol. 22, pp. 6274-6279

非特許文献3：Carlos Alberto Castro Ruiz, et al., "Electrochemical and Spectroelectrochemical Evidence of Redox Transitions Involving Protons in Thin MnO₂ Electrodes in Protic Ionic Liquids", The Journal of Physical Chemistry C, 2013, Vol. 117, pp. 20397-20405

非特許文献4：Jeng-Kuei Chang, et al., "Evaluation of Ionic Liquid Electrolytes for Use in Manganese Oxide Supercapacitors", Electrochemical and Solid-State Letters, 2009, Vol. 12, Issue 1, pp. A19-A22

非特許文献5：Zifeng Lin, et al., "Capacitance of Ti₃C₂TX MXene in ionic liquid electrolyte", Journal of Power Sources, 2016, Vol. 326, pp. 575-579

非特許文献6：Michael Ghidui, et al., "Conductive two-dimensional titanium carbide 'clay' with high volumetric capacitance", Nature, 04 Dec 2014, Vol. 516, pp. 78-81

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 電気化学キャパシタに使用可能な電解液として、一般的に、水系電解液（電解質を水溶媒に溶解させた電解液）と非水電解液（電解質を非水溶媒に溶解させた電解液またはイオン液体から成る電解液）とが知られている。水系

電解液の場合、電気化学キャパシタの動作電位範囲（「電位窓」と呼ばれる）が、水の電気分解を生じないように最大 1.2 V 以下に制限され、よって、エネルギー密度（ $1/2 \times C V^2$ で計算され、式中、 C は比容量（より詳細には電極活物質単位体積あたり容量（ F/cm^3 ）または電極活物質単位質量あたり容量（ F/g ）、以下、本明細書においてこれらを総称して「比容量」と言う）を意味し、 V は動作電位範囲（ V ）を意味する）が制限されるという難点がある。また、水系電解液の場合、電気化学キャパシタの使用可能温度範囲が、水が液体で安定に存在し得る温度（凍結および気化を起こさない温度）に制限されるという難点もある。他方、非水電解液は、かかる難点を回避できるという利点がある。非水電解液のなかでも、イオン液体（単独で電解質として機能し得、他の電解質と共に用いる場合には非水溶媒かつ電解質として機能し得る）は、安定性が非常に高く、揮発し難いので好ましい。より大きい動作電位範囲は、より高いエネルギー密度を得るのに顕著に寄与する。

[0007] より高いエネルギー密度を得るには、動作電位範囲がより大きいことに加えて、比容量も大きいほうが好ましい。しかしながら、電極活物質に MnO_2 または MXene を使用し、かつ電解液に非水電解液（特にイオン液体）を使用した電気化学キャパシタにおいて、十分に大きい比容量、特に電極活物質単位体積あたり容量（ F/cm^3 ）を達成することは未だなされていない（非特許文献 1～5 参照）。

[0008] 本発明者らの見解によれば、電極活物質に MnO_2 を使用して、実用に適した電気化学キャパシタを得ることは困難であると考えられる。これは、 MnO_2 特有の問題（例えば電解質イオンが MnO_2 にアクセスし難いこと）に起因している。第一に、 MnO_2 は低密度（多孔質）の状態でないと、十分な比容量が得られない、即ち、 MnO_2 単位体積あたり容量（ F/cm^3 ）が小さく、嵩張るという実用上の不都合がある（既報の多くは、単位質量あたり容量（ F/g ）での報告であり、実用上より重要な単位体積あたり容量（ F/cm^3 ）での報告は少ない）。第二に、 MnO_2 は $5\text{ mV}/\text{s}$ 程度の遅い電圧

走査速度でないと、十分な比容量が得られず（例えば非特許文献2の図5参照）、より大きな 10 mV/s の電圧走査速度や、他の電気化学キャパシタである電気二重層キャパシタの性能評価において一般的に適用される 20 mV/s の電圧走査速度では、小さな比容量しか得られず、実用性に疑問がある。第三に、 MnO_2 は厚さが薄い状態でないと、十分な比容量が得られず（例えば非特許文献3～4を参照して厚さ $1\text{ }\mu\text{m}$ またはそれ以下である）、電極活物質の総量、ひいては電気化学キャパシタの容量（F）を大きくできず、実用上、大容量化に適さない。

[0009] そこで、本発明者らは、電極活物質にMXeneを使用した電気化学キャパシタ（特許文献1および非特許文献5～6参照）に着目した。電極活物質にMXeneを使用し、かつ電解液に水系電解液を使用した電気化学キャパシタでは、十分に大きい比容量、特に電極活物質単位体積あたり容量（ F/cm^3 ）が達成されている。例えば非特許文献6には、電極に $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ （ T_x は表面官能基を意味する）のフリースタンディングフィルムを使用し、かつ電解液に1Mの硫酸水溶液を使用した電気化学キャパシタにおいて、電極厚さ $5\text{ }\mu\text{m}$ 、 20 mV/s の電圧走査速度で、約 800 F/cm^3 の比容量および 0.65 V の動作電位範囲（電位窓）が得られたことが記載されている（非特許文献6の図3a、図3d、図3e等参照）。

[0010] しかしながら、上述のように、電極活物質にMXeneを使用し、かつ電解液に非水電解液を使用した電気化学キャパシタにおいて、十分に大きい比容量、特に電極活物質単位体積あたり容量（ F/cm^3 ）を達成することは未だなされていない。例えば非特許文献5には、電極に $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ドライフィルム（厚さ記載なし）を使用し、かつ電解液に1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド（EMI-TFSI）を使用した電気化学キャパシタは、動作電位範囲（電位窓）が狭く、 20 mV/s の電圧走査速度で、 1 F/g 未満の比容量となると解されるのに対して、電極にEMI-TFSI含浸 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ イオノゲルフィルム（厚さ記載なし）を使用し、かつ電解液にEMI-TFSIを使用した電気化学キ

ャパシタにおいて、 20 mV/s の電圧走査速度で、 70 F/g の比容量および 3 V の動作電位範囲（電位窓）が得られたこと、および電極厚さをより厚い $400\text{ }\mu\text{m}$ とした場合にも同様の結果が得られたことが記載されている（非特許文献5の図3 b、図3 d、図5 b等参照）。

[0011] 本発明は、電極活物質にMXeneを使用し、かつ電解液に非水電解液を使用した電気化学キャパシタにおいて、十分に大きい比容量、特に電極活物質単位体積あたり容量を達成することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明の1つの要旨によれば、2つの電極が非水電解液中に離間して配置された電気化学キャパシタであって、

前記2つの電極のいずれかが、電極活物質として、複数の層を含む層状材料であって、各層が、以下の式：

$$\text{M}_{n+1}\text{X}_n$$

（式中、Mは、少なくとも1種の第3、4、5、6、7族金属であり、
Xは、炭素原子、窒素原子またはそれらの組み合わせであり、
nは、1、2または3である）

で表され、かつ、各XがMの八面体アレイ内に位置する結晶格子を有し、各層の互いに対向する2つの表面の少なくとも一方に、水酸基、フッ素原子、酸素原子および水素原子からなる群より選択される少なくとも1種の修飾または終端Tを有する層状材料を含み、

前記非水電解液が、非水溶媒と、該非水溶媒中でプロトンを生じる電解質とを含む、電気化学キャパシタが提供される。

[0013] かかる本発明の電気化学キャパシタによれば、電極活物質に上記所定の層状材料（本明細書において「MXene」とも言う）を使用し、かつ電解液に非水電解液を使用した電気化学キャパシタにおいて、非水電解液に、非水溶媒中でプロトンを生じる電解質を導入することによって、十分に大きい比容量、特に電極活物質単位体積あたり容量を達成することができる。

[0014] 本発明の1つの態様において、前記非水溶媒は、イオン液体であり得る。

[0015] 本発明の1つの態様において、前記非水溶媒は、非プロトン性溶媒であり得る。非プロトン性溶媒は、アセトニトリル、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、およびジエチルカーボネートから成る群より選択される少なくとも1種を含み得る。

[0016] 本発明の1つの態様において、前記式において、Mがチタンであり得、Xが炭素原子または窒素原子である得る。

[0017] 本発明の1つの態様において、前記2つの電極のうち、電極活物質として前記層状材料を含む電極が負極であり得、もう一方の電極が電極活物質として炭素を含む正極であり得る。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、電極活物質にMXeneを使用し、かつ電解液に非水電解液を使用した電気化学キャパシタにおいて、非水電解液に、非水溶媒中でプロトンを生じる電解質を導入することによって、十分に大きい比容量、特に電極活物質単位体積あたり容量を達成することができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]本発明の1つの実施形態における電気化学キャパシタを説明する概略模式断面図である。

[図2]本発明の1つの実施形態における電磁シールド材料に利用可能な層状材料であるMXeneを示す概略模式断面図である。

発明を実施するための形態

[0020] 本発明の電気化学キャパシタの実施形態について以下に詳述するが、本発明はかかる実施形態に限定されるものではない。

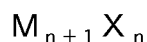
[0021] 図1を参照して、本実施形態の電気化学キャパシタ20は、2つの電極15a、15bが非水電解液13中に離間して配置された構成を有する。電極の総数は少なくとも2つであればよく、2つのみに限定されるものではなく、3つまたはそれ以上の電極が存在していてもよい。2つの電極15a、15bは、端子A、Bに電氣的に接続され、作用電極および対向電極として、

特に負極および正極として機能し得る。図示する態様において、2つの電極15a、15bは、任意の適切な容器（またはセル）11内において、非水電解液13中に、例えばセパレータ17を挟んで、互いに離間して配置され得る。セパレータ17は、非電解液13中の電解質イオンの移動を妨げない限り、任意の適切な部材が使用可能であり、例えばポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレンなどのポリオレフィンの多孔質膜などが使用され得る。容器11の材質は特に限定されず、例えば、ステンレス鋼などの金属や、ポリテトラフルオロエチレンなどの樹脂、その他任意の適切な材料であってよい。容器11は密閉されていても開放されていてもよく、容器11内に空寸が存在していても存在していなくてもよい。なお、電極15a、15bは、容器11内において、セパレータ17をそれらの間に挟んで積層されて巻回されている等、図示する形態以外の任意の適切な形態で互いに離間して配置されていてもよい。

[0022] 2つの電極15a、15bのいずれか一方（本明細書において第1電極15aおよび第2電極15bのうち第1電極15aとする）が、電極活物質として、複数の層を含む所定の層状材料を含む。電極活物質とは、非電解液13中の電解質イオンとの間で電子の授受を行う物質を言う。

[0023] 本実施形態において使用可能な所定の層状材料は MX_n であり、次のように規定される：

複数の層を含む層状材料であって、各層が、以下の式：



（式中、Mは、少なくとも1種の第3、4、5、6、7族金属であり、いわゆる早期遷移金属、例えばSc、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、MoおよびMnからなる群より選択される少なくとも1種を含み得、

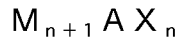
Xは、炭素原子、窒素原子またはそれらの組み合わせであり、

nは、1、2または3である）

で表され、かつ、各XがMの八面体アレイ内に位置する結晶格子を有し、各層の互いに対向する2つの表面の少なくとも一方に、水酸基、フッ素原子、

酸素原子および水素原子からなる群より選択される少なくとも１種の修飾または終端Ｔを有する層状材料（これは「 $M_{n+1}X_nT_s$ 」とも表され、 s は任意の数であり、従来、 s に代えて x が使用されることもある）。

[0024] かかる $MXene$ は、 MAX 相から A 原子を選択的にエッチングすることにより得ることできる。 MAX 相は、以下の式：



（式中、 M 、 X および n は、上記の通りであり、 A は、少なくとも１種の第１２、１３、１４、１５、１６族元素であり、通常は A 族元素、代表的にはIIIA族およびIVA族であり、より詳細には Al 、 Ga 、 In 、 Tl 、 Si 、 Ge 、 Sn 、 Pb 、 P 、 As 、 S および Cd からなる群より選択される少なくとも１種を含み得、好ましくは Al である）

で表され、かつ、各 X が M の八面体アレイ内に位置する結晶格子を有し、 $M_{n+1}X_n$ で表される層の間に、 A 原子により構成される層が位置した結晶構造を有する。 MAX 相は、概略的には、 $n+1$ 層の M 原子の層の各間に X 原子の層が１層ずつ配置され（これらを合わせて「 $M_{n+1}X_n$ 層」とも称する）、 $n+1$ 番目の M 原子の層の次の層として A 原子の層（「 A 原子層」）が配置された繰り返し単位を有する。 MAX 相から A 原子が選択的にエッチングされることにより、 A 原子層が除去されて、露出した $M_{n+1}X_n$ 層の表面にエッチング液（通常、含フッ素酸の水溶液が使用されるがこれに限定されない）中に存在する水酸基、フッ素原子、酸素原子および水素原子等が修飾して、かかる表面を終端する。

[0025] 上記の式において、 M がチタンであり、 X が炭素原子または窒素原子であることが好ましい。例えば、 MAX 相は、 Ti_3AlC_2 であり、 $MXene$ は、 $Ti_3C_2T_s$ である。

[0026] なお、本発明において、 $MXene$ は、残留する A 原子を比較的少量、例えば元の A 原子に対して１０質量％以下で含んでいてもよい。

[0027] 図２に模式的に示すように、このようにして得られる $MXene10$ は、 $M_{n+1}X_n$ 層１ a 、１ b 、１ c が修飾または終端Ｔ ３ a 、５ a 、３ b 、５ b

、3c、5cで表面修飾または終端されたMXene層7a、7b、7c（これは「 $M_{n+1}X_nT_s$ 」とも表され、sは任意の数である）を2つ以上有する層状材料であり得る（図中、3つの層を例示的に示しているが、これに限定されない）。MXene10は、かかる複数のMXene層が個々に分離されて存在するもの（単層構造体）であっても、複数のMXene層が互いに離間して積層された積層体（多層構造体）であっても、それらの混合物であってもよい。MXeneは、個々のMXene層（単層）および／またはMXene層の積層体の集合体（粒子、粉末またはフレークとも称され得る）であり得る。積層体である場合、隣接する2つのMXene層（例えば7aと7b、7bと7c）は、必ずしも完全に離間していなくてもよく、部分的に接触していてもよい。

[0028] 本実施形態を限定するものではないが、MXeneの各層（上記のMXene層7a、7b、7cに相当する）の厚さは、例えば0.8nm以上5nm以下、特に0.8nm以上3nm以下であり（主に、各層に含まれるM原子層の数により異なり得る）、層に平行な平面（二次元シート面）内における最大寸法は、例えば0.1μm以上200μm以下、特に1μm以上40μm以下である。MXeneが積層体である場合、個々の積層体について、層間距離（または空隙寸法、図1中にdにて示す）は、例えば0.8nm以上10nm以下、特に0.8nm以上5nm以下、より特に約1nmであり、層の総数は、2以上であればよいが、例えば50以上100,000以下、特に1,000以上20,000以下であり、積層方向の厚さは、例えば0.1μm以上200μm以下、特に1μm以上40μm以下であり、積層方向に垂直な平面（二次元シート面）内における最大寸法は、例えば0.1μm以上100μm以下、特に1μm以上20μm以下である。なお、これら寸法は、走査型電子顕微鏡（SEM）または透過型電子顕微鏡（TEM）写真に基づく数平均寸法（例えば少なくとも40個の数平均）として求められる。

[0029] 第1電極15a（「MXene電極」とも言う）は、電極活物質であるM

X e n eのみから実質的に構成されていても、これにバインダ等が添加されて構成されていてもよい。バインダは、代表的には樹脂であり得、例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、スチレンブタジエンゴムなどからなる群より選択される少なくとも1種を使用し得る。

[0030] もう一方の第2電極15bは、上記第1電極1aの対向電極として機能し得る任意の適切な材料を電極活物質として含むものであればよい。例えば、第2電極15bは、電極活物質として炭素、例えば活性炭、グラファイト、カーボンナノチューブ、グラフェン、カーボンブラックなどを含み、この場合、第1電極15aが負極として機能し、第2電極15bが正極として機能する。第2電極15bは、電極活物質のみから実質的に構成されていても、これにバインダ等が添加されて構成されていてもよい。バインダは、代表的には樹脂であり得、例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、スチレンブタジエンゴムなどからなる群より選択される少なくとも1種を使用し得る。

[0031] 第1電極15aおよび第2電極15bは、互いに独立して、フリースタンディングフィルムの形態であっても、集電体（図示せず）の上にフィルムおよび／または膜の形態で形成されていてもよい。集電体には、任意の適切な導電性材料を使用してよいが、例えばステンレス鋼、アルミ、アルミ合金などから構成され得る。

[0032] 非水電解液13は、非水溶媒と、この非水溶媒中でプロトンを生じる電解質（本明細書において「プロトンソース電解質」と言う）とを含む。

[0033] プロトンソース電解質は、使用する非水溶媒中でプロトンを生じ得る限り任意の適切な電解質であり得る。電解質は、使用する非水溶媒に溶解して陽イオンと陰イオンとに電離するものを言い、プロトンソース電解質は陽イオンとしてプロトン（ H^+ ）を含むものであればよい。プロトンソース電解質としては、例えば、ビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド（HTFSI）、テトラフルオロホウ酸（ $HB F_4$ ）、ヘキサフルオロリン酸（ $HP F_6$ ）などからなる群より選択される少なくとも1種が使用され得る。

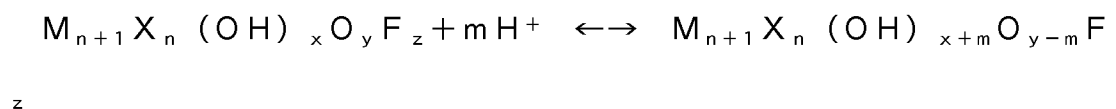
- [0034] 非水溶媒は、プロトンソース電解質を溶解および電離させ得るものであればよく、それ自体が電解質であっても、電解質でなくてもよい。非水溶媒は、イオン液体およびその他の任意の適切な有機溶媒からなる群より選択される少なくとも1種であってよい。
- [0035] イオン液体は、それ自体が電解質として機能し得、電解液中で陽イオンと陰イオンに電離し得る。イオン液体としては、例えば、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド(EMI-TFSI)、過塩素酸リチウム-2-オキサゾリジノン(LiClO₄-OZO)、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムジシアナミド(EMI-DCA)、1-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(EMI-BF₄)、1-ブチル-1-メチルピロジニウム-ジシアナミド(BMP-DCA)などからなる群より選択される少なくとも1種が使用され得る。イオン液体は、安定性が非常に高く、揮発し難いという利点もある。
- [0036] その他の有機溶媒としては、非プロトン性溶媒が使用され得る。非プロトン性溶媒としては、アセトニトリル(AN)、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート(EMC)、およびジエチルカーボネート(DEC)などから成る群より選択される少なくとも1種が使用され得る。
- [0037] 非水電解液13において、非水溶媒：プロトンソース電解質のモル比は、特に限定されないが、例えば100：1～50、特に100：1～20、より特に100：2～10であってよい。
- [0038] 非水電解液13は、非水溶媒およびプロトンソース電解質のほか、任意の適切な添加剤を比較的少量で含んでもよい。
- [0039] かかる電気化学キャパシタ20の端子A、Bを負荷に接続して、放電を行い得る。このとき、電解液13中のプロトンおよび／または第2電極15bの電極活物質に結合していたプロトンは、第1電極15aに引き寄せられ、第1電極15aの電極活物質であるMXeneに結合する。なお、本明細書において、「結合」とは、極めて広範な意味で使用され、何らかの物理化学

反応により組み合わせられることを意味する。

[0040] また、電気化学キャパシタ20の端子A、Bを電源に接続して、充電を行い得る。このとき、電解液13中のプロトンおよび／または第1電極15aの電極活物質であるMXeneに結合していたプロトンは、第2電極15bに引き寄せられ、第2電極15bの電極活物質に結合する。第2電極15bの電極活物質に炭素を用いる場合、プロトンは、第2電極15bの電極活物質である炭素の隙間等に挿入される。

[0041] MXeneは、MnO₂等の酸化物系材料に比較して、層間の空隙が大きいことから、非水電解液中のプロトンがこの空隙を通してアクセスし易い。また、MXeneは、MnO₂等の酸化物系材料に比較して、キャリア密度（キャリア濃度）が極めて高いことから、アクセスしたプロトンと電子の授受を、電子移動する際の抵抗が小さい。これらのことから、プロトンのアクセスとその後の電荷のやり取りのし易さが、MXeneを電極活物質として含む電極は、MnO₂等の酸化物系材料を電極活物質として含む電極に比較して、電極の厚みによる影響を受け難い。

[0042] 本発明はいかなる理論によっても拘束されないが、かかる充放電において、第1電極15a（MXene電極）側では以下の酸化還元反応が起こって、Mの酸化数（価数）が変化するものと考えられる。



（式中、M、Xおよびnは、上記の通りであり、x、y、zおよびmは、 $y > m$ を満たす任意の整数である。）

[0043] 従来、例えば電極活物質にMnO₂を使用する場合、プロトンは酸化還元に寄与できない（MnO₂がプロトンで溶解してしまうため、プロトンを生じる電解質を使用できない）が、電極活物質にMXeneを使用する場合には、プロトンが酸化還元に寄与し得る。

[0044] 本実施形態の電気化学キャパシタによれば、電極活物質にMXeneを使用し、かつ電解液に非水電解液を使用した電気化学キャパシタにおいて、非

水電解液に、非水溶媒中でプロトンを生じる電解質を導入することによって、十分に大きい比容量、特に電極活物質単位体積あたり容量を達成することができ、これにより、電極活物質にMXeneを使用し、かつ電解液に水系電解液を使用した従来の電気化学キャパシタと同等またはそれ以上のエネルギー密度を達成することができる。

[0045] 本実施形態の電気化学キャパシタにおいては、非水電解液を使用している。非水電解液を使用する場合、一般的に、水系電解液を使用した場合に比べて、大きい動作電位範囲が得られ、より幅広い使用可能温度範囲が得られる。例えば、本実施形態の電気化学キャパシタは、使用する非水電解液の組成にもよるが、動作電位範囲（電位窓）が、1.5 V以上、特に2.0 V以上、好ましくは2.5 V以上、より好ましくは3 V以上で、上限は特に限定されないが代表的には4 V以下であり得、使用可能温度範囲が、−40〜85℃、特に−40〜70℃であり得る。

[0046] 本実施形態の電気化学キャパシタにおいては、電極活物質にMXeneを使用している。MXeneを使用する場合、MnO₂を使用する場合に比べて、電極厚みを大きくしても非容量が低下し難く、好ましくは大容量を確保することができ、よって、電極厚みをより大きくすることができ、例えば3 μm以上、特に5 μm以上で、上限は特に限定されないが代表的には30 μm以下とすることができる。

[0047] 本実施形態の電気化学キャパシタにおいては、非水電解液に、非水溶媒中でプロトンを生じる電解質を導入することによって、十分に大きい比容量、特に電極活物質単位体積あたり容量を達成することができる。電極活物質（MXene）単位体積あたり容量は、例えば30 F/cm³以上、特に50 F/cm³以上、好ましくは80 F/cm³以上、より好ましくは150 F/cm³以上で、上限は特に限定されないが代表的には1500 F/cm³以下とすることができる。

[0048] 本実施形態の電気化学キャパシタは、電圧走査速度が小さくなくても、十分な比容量を得ることができる。電圧走査速度は、例えば10 mV/s以上

、代表的には 20 mV/s 以上、特に 50 mV/s 以上で、上限は特に限定されず、例えば 1000 mV/s でも可能であり、それ以下であってよいが、代表的には 100 mV/s 以下とすることができる。

[0049] とりわけ、 MXene として、上記の式中で、 M がチタンであり、 X が炭素原子または窒素原子であるものを使用することが好ましい。この場合、他の MXene （例えば M がモリブデン、バナジウム等であるもの）に比べて、より高い導電性が得られるため、例えば電圧走査速度を大きくしても比容量が低下し難い等の効果を得ることができる。

実施例

[0050]（実施例 1）

以下のようにして電気化学キャパシタを組み立てて、電気化学測定により電位窓および比容量を測定して、電気化学性能を評価した。

[0051] ・ MXene 電極

MXene として $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_s$ を水中に含む分散物を下記のようにして得た。

まず、特許文献 2 の開示内容に従って合成した Ti_3AlC_2 1 g を、 LiF 1 g および 6 mol/L の塩酸 10 cc を混合してなるエッチング液に浸漬してエッチングに付した。エッチングは、エッチング液を 35°C に保持してマグネティックスターラーで攪拌しながら、24 時間に亘って実施した。エッチング後、これにより得られた沈殿物を水で洗浄して粘土状物の形態で $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_s$ を得た。

次いで、これにより得られた粘土状の $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_s$ を容器中に 50 mg 秤量し、これに水 10 mL を加えて、超音波洗浄機（Heated Ultrasonic Cleaner、SHARPERTEK 社製）にて分散を行い、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_s$ を水中に含む分散液（以下、単に「 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_s$ －水分散液」と言う）を調製した。超音波洗浄は、上記容器を氷水バスで冷却しながら 1 時間に亘って実施した。超音波洗浄後、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_s$ は、 $400 \text{ nm} \sim 800 \text{ nm}$ の粒径（TEM 写真に基づく 40 個の数平均の寸法）を有していた。

上記操作により得られた $Ti_3C_2T_s$ -水分散液を、 Ar で脱気し、次いで、1時間超音波洗浄した。その後、この分散液を膜ろ過に付して（Celgard社製、Celgard（登録商標）3501、ポリプロピレン多孔質膜）、 $Ti_3C_2T_s$ から実質的になる可撓性のフリースタンディングフィルムを得た。ここで、層間剥離されて安定な懸濁物となったMXene（ $Ti_3C_2T_s$ ）の質量割合は約45質量%であった。

これにより得られた $Ti_3C_2T_s$ のフリースタンディングフィルムを直径3.86mmの円形に打ち抜いてMXene電極とした。得られたMXene（ $Ti_3C_2T_s$ ）電極の厚さは $17.0\mu m$ であり、比重は $3.75g/cm^3$ であり（表1参照）、導電率は $4445.97S/cm$ であった。なお、厚さは、マイクロメータ（株式会社ミットヨ製）を用いて5点測定した平均値を用いた。導電率は、4探針測定器（Jandel Engineering Ltd.製）を用いて5点測定した平均値を用いた。

[0052] ・対向電極

エタノール、活性炭（株式会社クラレ製、YP-50）、およびポリテトラフルオロエチレン（PTFE）バイнда（60質量%水中懸濁物、Sigma Aldrich社製）を含んで成るプレミックススラリーを機械的に加工し、直径5mmの円形に打ち抜いたものを活性炭膜として準備した。得られた対向電極は、95質量%の活性炭および5質量%のPTFEから構成されており、厚さは約 $300\mu m$ であった。

[0053] ・セパレータ

市販のセパレータ（Celgard社製、Celgard（登録商標）3501、ポリプロピレン多孔質膜）を直径6mmに打ち抜いたセパレータ膜を2枚準備した。

[0054] ・非水電解液

非水溶媒（イオン液体）であるEMI-TFSI（Solvionic社製、製品番号Im0208A50）およびプロトンソース電解質であるHTFSI（Sigma Aldrich社製、製品番号15220-5G）を、非水溶媒：プロトンソース電解質のモル比1

00 : 10 で混合してなる混合物を非水電解液として使用した（表1参照）。

[0055] ・電気化学キャパシタの組み立て

セルボディにSwagelokチューブ継手（Swagelok社製、製品番号SS-810-3BT、SUS316製、T字型）を用い、その対向する開口部のそれぞれに、フェルール（Swagelok社製、製品番号T-810-SET、ポリテトラフルオロエチレン製）および引き出し電極（直径12mm、長さ50mmのSUS316製丸棒）を組み合わせて使用して、3極Swagelokセルとした。この3極Swagelokセルにて、上記の通り準備したMXene電極を作用電極とし、過剰容量の活性炭膜を対向電極とし、これらの間にセパレータ膜2枚を配置し、1MKCl中のAgワイヤを参照電極に使用し、非水電解液をセルに充填して、蓄電デバイス評価用の電気化学キャパシタを組み立てた。

[0056] ・電気化学性能評価

上記で組み立てた電気化学キャパシタを、BioLogic社製VMP3を用い、電圧走査速度を5mV/s、10mV/s、20mV/s、50mV/s、100mV/sに設定し、それぞれについてCVカーブを測定した。得られたCVカーブから電位窓を測定し、CVカーブの放電側の測定データを積分することにより比容量としてMXene単位質量あたり容量（F/g）およびMXene単位体積あたり容量（F/cm³）を算出した。結果を表2に示す。

[0057] （比較例1）

非水溶媒（イオン液体）であるEMI-DCA（Sigma Aldrich社製、製品番号00796-5G-F）のみを非水電解液として使用したこと（表1参照）以外は、実施例1と同様にして、電気化学キャパシタを組み立てて、電気化学性能評価を行った。結果を表2に示す。

[0058] （実施例2）

作製したMXene電極の厚さが11.6μmであり、比重が2.59g/cm³であったこと、および非水溶媒であるアセトニトリル（Sigma Aldrich社製、製品番号271004-1L）およびプロトンソース電解質であるHTFSI

(Sigma Aldrich社製、製品番号15220-5G) を、非水溶媒：プロトンソース電解質のモル比100：2で混合してなる混合物を非水電解液として使用したこと（表1参照）、ならびにセル材質をポリテトラフルオロエチレンとしたこと以外は、実施例1と同様にして、電気化学キャパシタを組み立てて、電気化学性能評価を行った。結果を表2に示す。

[0059]（実施例3）

作製したMXene電極の厚さが11.6 μm であり、比重が2.50 g/cm^3 であったこと、および非水溶媒であるアセトニトリル（Sigma Aldrich社製、製品番号271004-1L）およびプロトンソース電解質であるHTFSI（Sigma Aldrich社製、製品番号15220-5G）を、非水溶媒：プロトンソース電解質のモル比100：10で混合してなる混合物を非水電解液として使用したこと（表1参照）、ならびにセル材質をポリテトラフルオロエチレンとしたこと以外は、実施例1と同様にして、電気化学キャパシタを組み立てて、電気化学性能評価を行った。結果を表2に示す。

[0060]（比較例2）

作製したMXene電極の厚さが11.6 μm であり、比重が2.34 g/cm^3 であったこと、および非水溶媒であるアセトニトリル（Sigma Aldrich社製、製品番号271004-1L）のみを非水電解液として使用したこと（表1参照）、ならびにセル材質をポリテトラフルオロエチレンとしたこと以外は、実施例1と同様にして、電気化学キャパシタを組み立てて、電気化学性能評価を行った。結果を表2に示す。

[0061] [表1]

	MXene電極		非水電解液		
	比重 (g/cm^3)	厚み (μm)	(A)非水溶媒	(B)プロトン ソース電解質	(A):(B) モル比
実施例1	3.75	17.0	EMI-TFSI	HTFSI	100:10
比較例1	3.75	17.0	EMI-DCA	-	100:0
実施例2	2.59	11.6	アセトニトリル	HTFSI	100:2
実施例3	2.50	11.6	アセトニトリル	HTFSI	100:10
比較例2	2.34	11.6	アセトニトリル	-	100:0

[0062]

[表2]

	電位窓 (V)	単位質量あたり容量(F/g)					単位体積あたり容量(F/cm ³)				
		5 mV/s	10 mV/s	20 mV/s	50 mV/s	100 mV/s	5 mV/s	10 mV/s	20 mV/s	50 mV/s	100 mV/s
実施例1	3.0	112	52	48	14	10	420	195	180	54	36
比較例1	1.0	9	6	1	1	1	34	21	5	5	4
実施例2	2.1	68	38	47	24	8	177	98	122	62	62
実施例3	1.8	59	53	43	17	9	146	133	106	43	23
比較例2	2.6	0.19	0.06	0.04	0.02	0.01	0.44	0.14	0.09	0.05	0.02

[0063] 表2から理解されるように、実施例1～3では、10 μm 以上の大きい電極厚みであっても、1.5 V以上、好ましくは2.0 V以上、より好ましくは3.0 Vの電位窓が得られ、例えば電圧走査速度20 mV/sで100 F/cm³以上、好ましくは180 F/cm³の電極活物質(MXene)単位体積あたり容量が得られた。他方、比較例1～2では、同じく電圧走査速度20 mV/sにおいて、電極活物質(MXene)単位体積あたり容量は5 F/cm³以下であり、極めて小さかった。

産業上の利用可能性

[0064] 本発明の電気化学キャパシタは、蓄電デバイスとして幅広く様々な分野に利用可能であるが、これに限定されない。

符号の説明

- [0065] 1a、1b、1c M_{n+1}X_n 層
 3a、5a、3b、5b、3c、5c 修飾または終端T
 7a、7b、7c MXene層
 10 MXene (層状材料)
 11 容器 (セル)
 13 非水電解液
 15a、15b 電極
 17 セパレータ
 20 電気化学キャパシタ
 A、B 端子

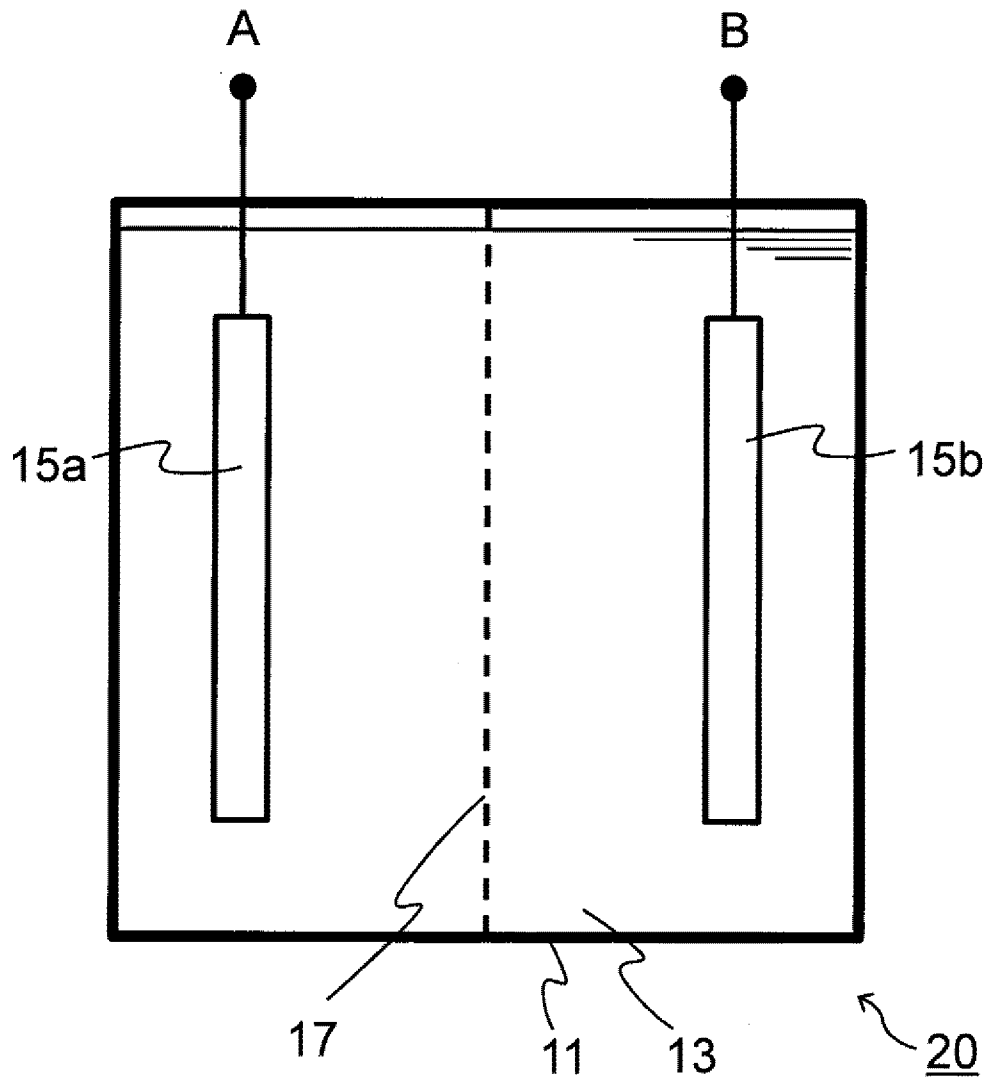
請求の範囲

- [請求項1] 2つの電極が非水電解液中に離間して配置された電気化学キャパシタであって、
- 前記2つの電極のいずれかが、電極活物質として、複数の層を含む層状材料であって、各層が、以下の式：
- $$M_{n+1}X_n$$
- (式中、Mは、少なくとも1種の第3、4、5、6、7族金属であり、
- Xは、炭素原子、窒素原子またはそれらの組み合わせであり、
- nは、1、2または3である)
- で表され、かつ、各XがMの八面体アレイ内に位置する結晶格子を有し、各層の互いに対向する2つの表面の少なくとも一方に、水酸基、フッ素原子、酸素原子および水素原子からなる群より選択される少なくとも1種の修飾または終端Tを有する層状材料を含み、
- 前記非水電解液が、非水溶媒と、該非水溶媒中でプロトンを生じる電解質とを含む、電気化学キャパシタ。
- [請求項2] 前記非水溶媒が、イオン液体である、請求項1に記載の電気化学キャパシタ。
- [請求項3] 前記非水溶媒が、非プロトン性溶媒である、請求項1または2に記載の電気化学キャパシタ。
- [請求項4] 前記非プロトン性溶媒が、アセトニトリル、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、およびジエチルカーボネートから成る群より選択される少なくとも1種を含む、請求項3に記載の電気化学キャパシタ。
- [請求項5] 前記式において、Mがチタンであり、Xが炭素原子または窒素原子である、請求項1～4のいずれかに記載の電気化学キャパシタ。
- [請求項6] 前記2つの電極のうち、電極活物質として前記層状材料を含む電極が負極であり、もう一方の電極が電極活物質として炭素を含む正極で

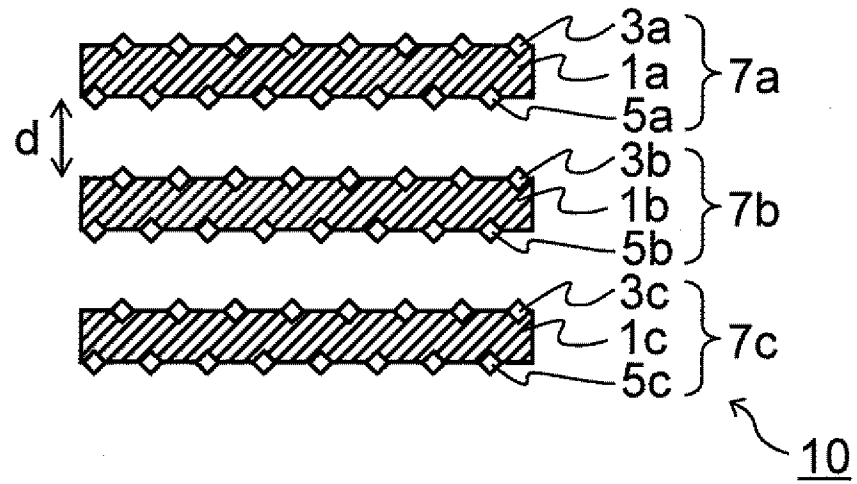
ある、請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の電気化学キャパシタ。

[図1]

【図1】



【図2】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/035943

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01G11/62 (2013.01) i, H01G11/02 (2013.01) 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)

Int.Cl. H01G11/62, H01G11/02

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	1971-2017
Registered utility model specifications of Japan	1996-2017
Published registered utility model specifications of Japan	1994-2017

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	US 2015/0210044 A1 (DREXEL UNIVERSITY) 30 July 2015, paragraph [0240] & US 2014/0162130 A1 & US 2016/0336088 A1 & US 2016/0115035 A1 & WO 2012/177712 A1 & WO 2014/088995 A1 & EP 2723559 A1	1-6
A	WO 2016/012275 A1 (BASF SE) 28 January 2016, claim 1 (Family: none)	1-6
A	JP 2016-063171 A (THE UNIVERSITY OF TOKYO) 25 April 2016, claims 1, 4, 9-11 (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

"I" 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
08 December 2017 (08.12.2017)

Date of mailing of the international search report
19 December 2017 (19.12.2017)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01G11/62(2013.01)i, H01G11/02(2013.01)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（IPC））

Int.Cl. H01G11/62, H01G11/02

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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	US 2015/0210044 A1 (DREXEL UNIVERSITY) 2015.07.30, 段落[0240] & US 2014/0162130 A1 & US 2016/0336088 A1 & US 2016/0115035 A1 & WO 2012/177712 A1 & WO 2014/088995 A1 & EP 2723559 A1	1-6
A	WO 2016/012275 A1 (BASF SE) 2016.01.28, 請求項1（ファミリーなし）	1-6
A	JP 2016-063171 A（国立大学法人 東京大学）2016.04.25, 請求項1, 4, 9-11（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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

08.12.2017

国際調査報告の発送日

19.12.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

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）

小池 秀介

5D

3662

電話番号 03-3581-1101 内線 3551