

(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
2017年10月5日(05.10.2017)

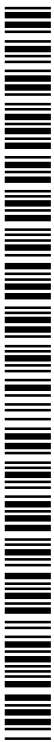


(10) 国際公開番号
WO 2017/170944 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/60 (2006.01) H01G 11/30 (2013.01)
H01M 10/36 (2010.01) H01G 11/60 (2013.01)
H01G 11/04 (2013.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/013420
- (22) 国際出願日: 2017年3月30日(30.03.2017)
- (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:
特願 2016-071009 2016年3月31日(31.03.2016) JP
- (71) 出願人: 公立大学法人大阪市立大学 (OSAKA CITY UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒5588585 大阪府大阪市住吉区杉本3丁目3番138号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
(71) 出願人: 三谷 諭(MITANI Satoshi) [JP/JP].
- (72) 発明者: 神崎 祐貴(KANZAKI Yuki); 〒5588585 大阪府大阪市住吉区杉本3丁目3番138号 公立大学法人大阪市立大学内 Osaka (JP). 佐藤 和信(SATO Kazunobu); 〒5588585 大阪府大阪市住吉区杉本3丁目3番138号 公立大学法人大阪市立大学内 Osaka (JP). 工位 武治(TAKUI Takeji); 〒5588585 大阪府大阪市住吉区杉本3丁目3番138号 公立大学法人大阪市立大学内 Osaka (JP). 塩見 大輔(SHIOMI Daisuke); 〒5588585 大阪府大阪市住吉区杉本3丁目3番138号 公立大学法人大阪市立大学内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 津国, 外(TSUKUNI & ASSOCIATES et al.); 〒1020083 東京都千代田区麹町5-3-1 麹町ビジネスセンター 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, 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, 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), ユーロパ (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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))



WO 2017/170944 A1

(54) Title: AQUEOUS SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: 水系二次電池

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a power storage device using an aqueous electrolyte that is safe even on the chance that there is damage during use and there is leakage from the cell housing. In specific terms, the purpose of the present invention is to provide a secondary cell that has excellent safety and also has excellent cycle characteristics. The present invention is an aqueous secondary cell for which at least one of the positive electrode and the negative electrode contains a compound (I) having a naphthalene diimide structure or a perylene diimide structure as an active material.

(57) 要約: 本発明は、使用時に万が一破損して電池筐体より漏出して安全な水系電解液を使用した蓄電デバイスを提供することを目的とする。具体的には、本発明は、安全性に優れると共に、サイクル特性にも優れる二次電池を提供することを目的とする。本発明は、正極又は負極の少なくともいずれかが、ナフタレンジイミド構造又はペリレンジイミド構造を有する化合物 (I) を活物質として含む、水系二次電池である。

明 細 書

発明の名称：水系二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、水系二次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、携帯電話、ノートパソコン等のIT機器や電気自動車の電源に、二次電池、ハイブリッドキャパシタ等の蓄電デバイスが広く用いられている。蓄電デバイスとしては、特に起電力、エネルギー密度、充放電エネルギー効率等の電池特性が高く、自己放電が少ない等の観点から、リチウムイオン二次電池が広く用いられている。このリチウムイオン二次電池においては、高電圧の充放電を可能にするため、例えば電解液に有機溶媒を含む非水系電解液が用いられる。また、電極には正極及び負極のいずれかに、例えばリチウム遷移金属酸化物等が用いられる。

[0003] 電池特性を高めるため、リチウムイオン二次電池に用いる材料が日々研究されている。特許文献1には、コイン型のリチウムイオン二次電池の電極活物質として、ナフタレンジイミド構造を有する有機化合物を適用する技術が開示されている。リチウムイオン二次電池において、ナフタレンジイミド構造を有する有機化合物を電極活物質として用いることにより、エネルギー密度が大きく高出力で、充放電を繰り返しても容量低下が比較的少ない二次電池とすることができる。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開2012/121145号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、リチウムイオン二次電池に用いられる有機溶媒を含む電解液は可燃性であり、人体に対して有害である。また、その使用時に万が一破

損して電解液が電池筐体より外部へ漏出してしまうと、使用者に危険が伴うという不都合があった。また、イミド系化合物を電極活物質として用いたりチウムイオン二次電池のサイクル特性は十分ではないという不都合もあった。

[0006] そこで、本発明は、使用時に万が一破損して電池筐体より漏出しても安全な水系電解液を使用した蓄電デバイスを提供することを目的とする。具体的には、本発明は、安全性に優れると共に、サイクル特性にも優れる二次電池を提供することを目的とする。

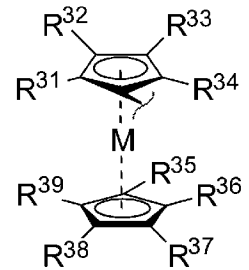
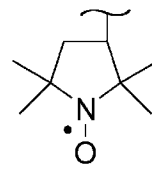
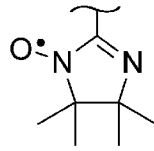
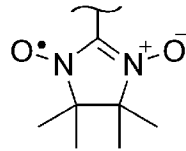
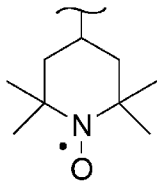
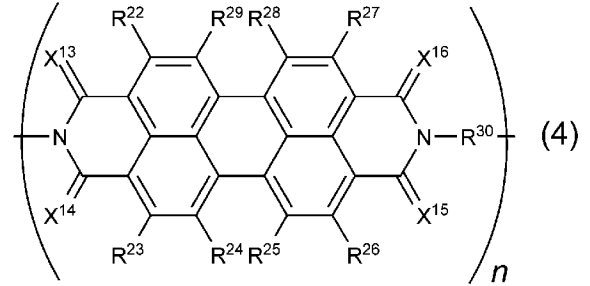
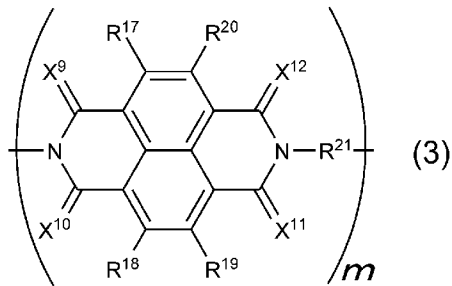
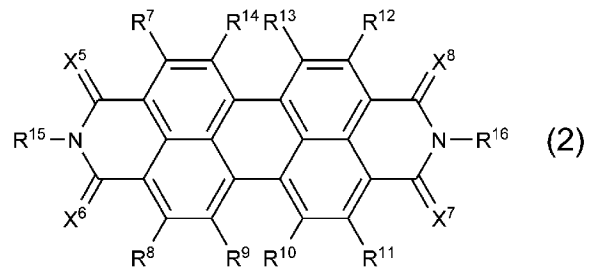
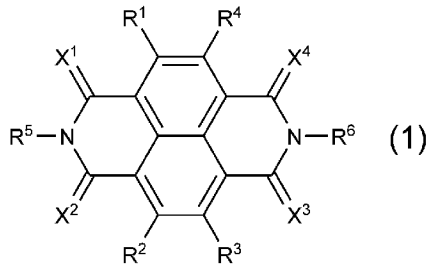
課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を行い、二次電池において、ナフタレンジイミド構造又はペリレンジイミド構造を有する化合物を電極活物質として含み、かつ電解液として水系電解液を備えることで、安全性に優れると共に、充放電時の安定性を向上させることができ、サイクル特性にも優れる二次電池とすることができることを見出した。すなわち、上記課題を解決するための本発明の要旨は以下に示す通りである。

[0008] [1] 正極又は負極の少なくともいずれかが、ナフタレンジイミド構造又はペリレンジイミド構造を有する化合物(1)を活物質として含む、水系二次電池。

[2] 上記化合物(1)が、下記式(1)若しくは(2)で表される化合物であるか、又は下記式(3)若しくは(4)で表される構造単位を有する重合体である、[1]記載の水系二次電池。

[化1]



(式 (1) ~ (4) 中、R¹~R⁴、R⁷~R¹⁴、R¹⁷~R²⁰、R²²~R²⁹は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基又は炭化水素基である。

R⁵、R⁶、R¹⁵、R¹⁶は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、炭化水素基又は式 (5) ~ (9) で表されるいずれかの基である。R³⁶~R³⁹は、それぞれ独立して、水素原子又はハロゲン原子である。Mは、遷移金属である。

R²¹、R³⁰は、単結合、アルキレン基、カルボニル基、エステル基、含窒素基、芳香族基、複素環基、フェニレン基、含酸素炭化水素鎖、含窒素炭化水素鎖又はメタロセンから誘導される基である。

X¹~X¹⁶は、それぞれ独立して、酸素原子、硫黄原子又は有機基である。

R¹～R³⁹、X¹～X¹⁶で表されるそれぞれの基は、置換基で置換されていてもよい。

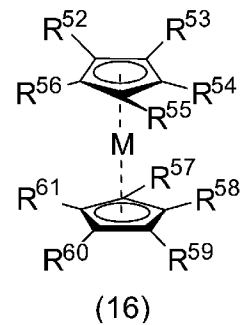
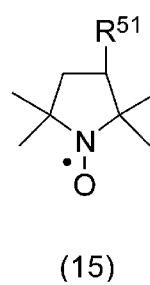
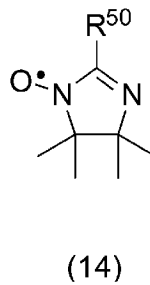
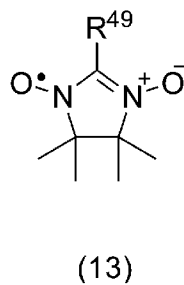
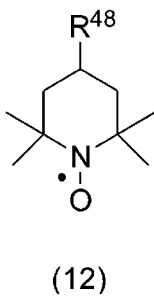
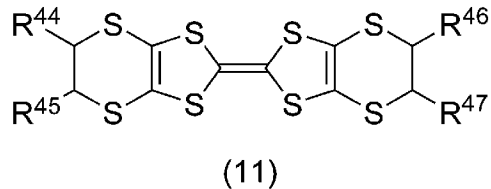
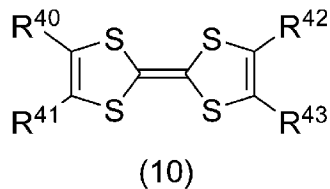
m、nは、2以上の整数である。）

[3] 負極が、ナフタレンジイミド構造又はペリレンジイミド構造を有する化合物(1)を活物質として含む、[1]又は[2]記載の水系二次電池。

[4] 正極が、ナフタレンジイミド構造又はペリレンジイミド構造を有する化合物(1)を活物質として含む、[1]から[3]のいずれか記載の水系二次電池。

[5] 正極が、下記式(10)～(16)で表される化合物からなる群より選択される少なくとも一種の化合物を活物質として含む、[3]記載の水系二次電池。

[化2]



(式(10)～(16)中、R⁴⁰～R⁶¹は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、芳香族基、複素環基、カルボキシ基、アミノ基、ニトロ基、ホルミル基、シアノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、チオール基、アルキルチオ基又は炭化水素基である。Mは、遷移金属である。R⁴⁰～R⁶¹で表されるそれぞれの基は、置換基で置換されていてもよい。)

[6] アルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩からなる群より選択される少

なくとも一種の塩を含有する水系電解液を備える、[1] から [5] のいずれか記載の水系二次電池。

[7] 上記水系電解液が、ナトリウム塩を含有する、[6] 記載の水系二次電池。

[8] 導電助剤、集電体、及び結着剤を含む、[1] から [7] のいずれか記載の水系二次電池。

[9] ナフタレンジイミド構造又はペリレンジイミド構造を有する化合物 (1) を電極活物質として含み、水系電解液を備える、ハイブリッドキャパシタ。

発明の効果

[0009] 本発明の水系二次電池は、正極又は負極の少なくともいずれかにおいて、ナフタレンジイミド構造又はペリレンジイミド構造を有する化合物 (1) を活物質として含み、かつ水系電解液を用いる。これにより、本発明の水系二次電池は、使用時に万が一破損した場合であっても、従来の有機溶媒を含む電解液を用いた二次電池と比較してより安全であり、かつ充放電のサイクル特性にも優れる。そのため、本発明の水系二次電池は、定置用蓄電池の用途に特化し、また携帯電話、ノートパソコン等のIT機器や電気自動車等の電源として、広く使用することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の一実施形態である水系二次電池の概略構造を示す図である。

[図2]本発明の一実施形態である水系二次電池の概略構造を示す図である。

[図3]実施例1の水系二次電池のサイクリックボルタモグラムである。

[図4]実施例2の水系二次電池のサイクリックボルタモグラムである。

[図5]実施例3～6の水系二次電池のサイクリックボルタモグラムである。

[図6]実施例7の水系二次電池のサイクリックボルタモグラムである。

[図7]実施例8の水系二次電池のサイクリックボルタモグラムである。

[図8]実施例9の水系二次電池のサイクリックボルタモグラムである。

[図9]実施例10の水系二次電池のサイクリックボルタモグラムである。

[図10]実施例 1 1 ~ 1 4 の水系二次電池のサイクリックボルタモグラムである。

[図11]実施例 1 5 の水系二次電池のサイクリックボルタモグラムである。

[図12]実施例 1 6 の水系二次電池のサイクリックボルタモグラムである。

[図13]実施例 1 7 ~ 1 9 の水系二次電池のサイクル特性を示す図である。

[図14]実施例 2 0 ~ 2 4 の水系二次電池のサイクル特性を示す図である。

[図15]実施例 2 5 の水系二次電池のサイクル特性を示す図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の水系二次電池について詳細に説明する。本発明の水系二次電池は、正極と、負極と、水系電解液とを備える。上記正極又は負極の少なくともいずれかが、ナフタレンジイミド構造又はペリレンジイミド構造を有する化合物 (I) を電極活物質として含み、電解液が水系電解液であることを特徴とする。これらに加えて、上述した効果を損なわない範囲で、必要に応じてその他の構成を備えていてもよい。それぞれについて、以下に説明する。

[0012] [水系二次電池の構造]

はじめに、本発明の水系二次電池の一実施形態の形状、構造について、図 1 及び図 2 を用いて説明する。

[0013] 本発明の一実施形態の円筒型の水系二次電池 1 0 (図 1) は、正極集電体 1 1 に正極活物質層 1 2 を形成した正極シート 1 3 と、負極集電体 1 4 の表面に負極活物質層 1 7 を形成した負極シート 1 8 と、正極シート 1 3 と負極シート 1 8 との間に設けられたセパレータ 1 9 と、正極シート 1 3 と負極シート 1 8 の間を満たす水系電解液 2 0 とを備えたものである。水系二次電池 1 0 は、上記正極活物質層又は負極活物質層の少なくともいずれかが、ナフタレンジイミド構造又はペリレンジイミド構造を有する化合物 (I) を電極活物質として含むことを特徴としている。この水系二次電池 1 0 では、正極シート 1 3 と負極シート 1 8 との間にセパレータ 1 9 を挟み、これらを捲回して円筒ケース 2 2 に挿入し、正極シート 1 3 に接続された正極端子 2 4 と

負極シート 18 に接続された負極端子 26 とを配設して形成されている。

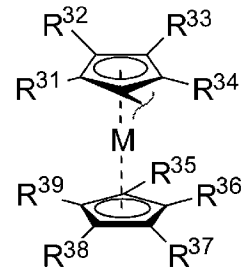
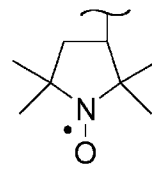
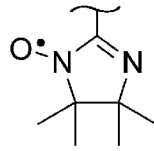
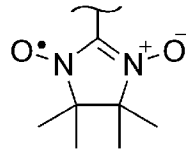
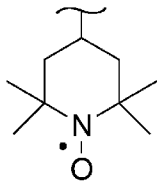
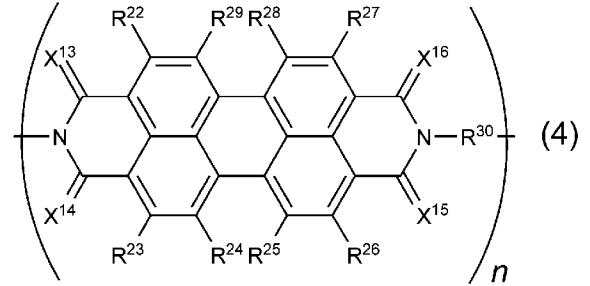
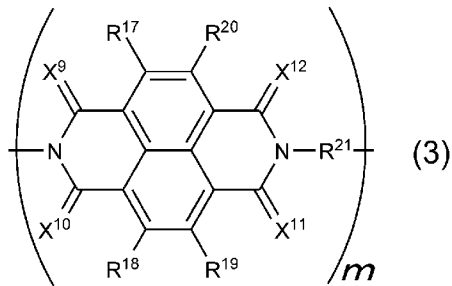
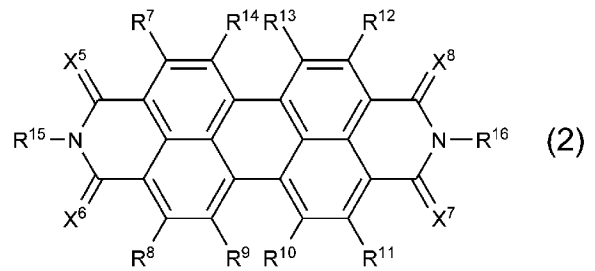
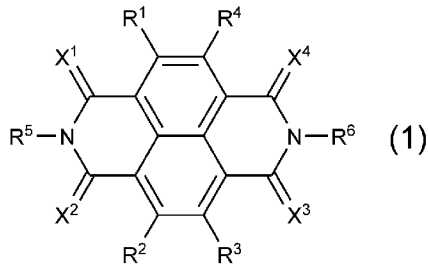
[0014] 本発明の一実施形態のコイン型の水系二次電池 40 (図 2) は、正極側の集電体 35 に正極活物質層 32 を形成した正極シートと、負極側の集電体 37 に負極活物質層 33 を形成した負極シートと、正極シートと負極シートとの間に設けられたセパレータ 34 とを備えている。水系二次電池 40 は、正極シート及び負極シートに水系電解液を含浸させているか、又はゲル状の水系電解液を備えている。負極側の集電体 37 上にリングワッシャー 30 を載置すると共に、ガスケット 36 を周縁に配し、かしめ機等で負極ケース 38 を正極ケース 39 に固着して外装封止し、これによりコイン型の水系二次電池 40 が作製される。水系二次電池 40 は、上記正極活物質層 32 又は負極活物質層 33 の少なくともいずれかが、ナフタレンジイミド構造又はペリレンジイミド構造を有する化合物 (1) を電極活物質として含むことを特徴としている。

[0015] (電極活物質)

本発明の水系二次電池は、正極又は負極の少なくともいずれかが、ナフタレンジイミド構造又はペリレンジイミド構造を有する化合物 (1) を電極活物質として含む。化合物 (1) は、下記式 (1) 若しくは (2) で表される化合物であるか、又は下記式 (3) 若しくは (4) で表される構造単位を有する重合体であることが好ましい。

[0016]

[化3]



[0017] 上記式 (1) ~ (4) 中、 $R^1 \sim R^4$ 、 $R^7 \sim R^{14}$ 、 $R^{17} \sim R^{20}$ 、 $R^{22} \sim R^{29}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基又は炭化水素基である。

R^5 、 R^6 、 R^{15} 、 R^{16} は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、炭化水素基又は式 (5) ~ (9) で表されるいずれかの基である。 $R^{36} \sim R^{39}$ は、それぞれ独立して、水素原子又はハロゲン原子である。 M は、遷移金属である。

R^{21} 、 R^{30} は、単結合、アルキレン基、カルボニル基、エステル基、含窒素基、芳香族基、複素環基、フェニレン基、含酸素炭化水素鎖、含窒素炭化水素鎖又はメタロセンから誘導される基である。

$X^1 \sim X^{16}$ は、それぞれ独立して、酸素原子、硫黄原子又は有機基である。

$R^1 \sim R^{39}$ 、 $X^1 \sim X^{16}$ で表されるそれぞれの基は、置換基で置換されていてもよい。

m 、 n は、2以上の整数である。

[0018] 上記式(1)～(4)における $R^1 \sim R^4$ 、 $R^7 \sim R^{14}$ 、 $R^{17} \sim R^{20}$ 、 $R^{22} \sim R^{29}$ のハロゲン原子としては、例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のアルキル基；フェニル基、ナフチル基、アントラニル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；ビニル基、ヘキセニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、シクロヘキセニル基等のアルケニル基等が挙げられる。

[0019] 上記式(1)～(4)における $R^1 \sim R^4$ 、 $R^7 \sim R^{14}$ 、 $R^{17} \sim R^{20}$ 、 $R^{22} \sim R^{29}$ としては、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子であることが好ましく、全てが水素原子であることがより好ましい。

[0020] 上記式(1)～(4)における R^5 、 R^6 、 R^{15} 、 R^{16} のアルコキシ基、炭化水素基としては、上記 $R^1 \sim R^4$ 、 $R^7 \sim R^{14}$ 、 $R^{17} \sim R^{20}$ 、 $R^{22} \sim R^{29}$ について挙げられたものと同様の原子及び基が挙げられる。

[0021] 上記式(1)～(4)における R^5 、 R^6 、 R^{15} 、 R^{16} としては、炭化水素基、上記式(5)～(9)で表される基であることが好ましく、中でもアルキル基、上記式(5)～(9)で表される基であることがより好ましく、炭素数が6以下のアルキル基、上記式(5)、(9)で表される基であることがさらに好ましい。なお、式(5)～(9)で表される基における $R^{36} \sim R^{39}$ としては、水素原子であることが好ましい。また、上記式(9)における M としては、Fe(鉄)、Ni(ニッケル)、Sc(スカンジウム)、Ti(チタン)、V(バナジウム)、Cr(クロム)、Mn(マンガン)、Co(コバルト)、Cu(銅)、Zn(亜鉛)等が挙げられる。水系二次電池のサ

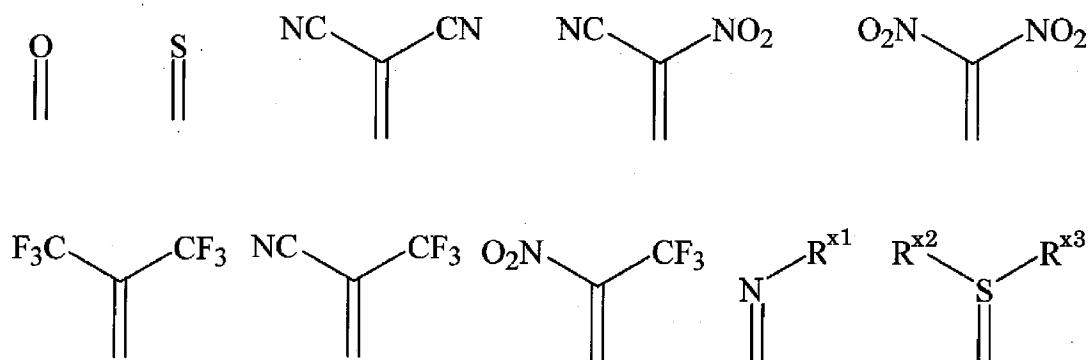
イクル特性を向上させるという観点から、Fe、Niが好ましく、Feがより好ましい。即ち、より好ましいメタロセン化合物は、式(9)において、MがFeであるフェロセン化合物、オリゴフェロセン化合物である。最も好ましくは、フェロセンである。なお、Mにはハロゲン化物などの、他の分子が付加してもよい。

[0022] 上記式(3)における R^{21} 、式(4)における R^{30} におけるアルキレン基としては、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等が挙げられる。これらのうち、メチレン基、エチレン基が好ましい。上記芳香族基としては、例えばベンゼン環、ナフタレン環等を含む基が挙げられる。上記複素環基としては、例えばピリジン環、ピリミジン環、フラン環、チオフェン環、テトラヒドロフラン環、テトラヒドロピラン環、ピロリジン環、ピペリジン環、ピペラジン環等の、ヘテロ原子として窒素原子、酸素原子、硫黄原子等を含む5～6員の芳香族複素環又は脂肪族複素環等を含む基が挙げられる。

[0023] 上記式(3)における R^{21} 、式(4)における R^{30} としては、単結合、アルキレン基が好ましく、中でもアルキレン基がより好ましく、エチレン基がさらに好ましい。

[0024] 上記式(1)～(4)における $X^1 \sim X^{16}$ は、それぞれ独立して、酸素原子、硫黄原子又は有機基であり、 $=X^1 \sim X^{16}$ は、下記式のいずれかで表される基であることが好ましい。

[0025] [化4]



[0026] 上記式中、 $R^{x1} \sim R^{x3}$ は、水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキ

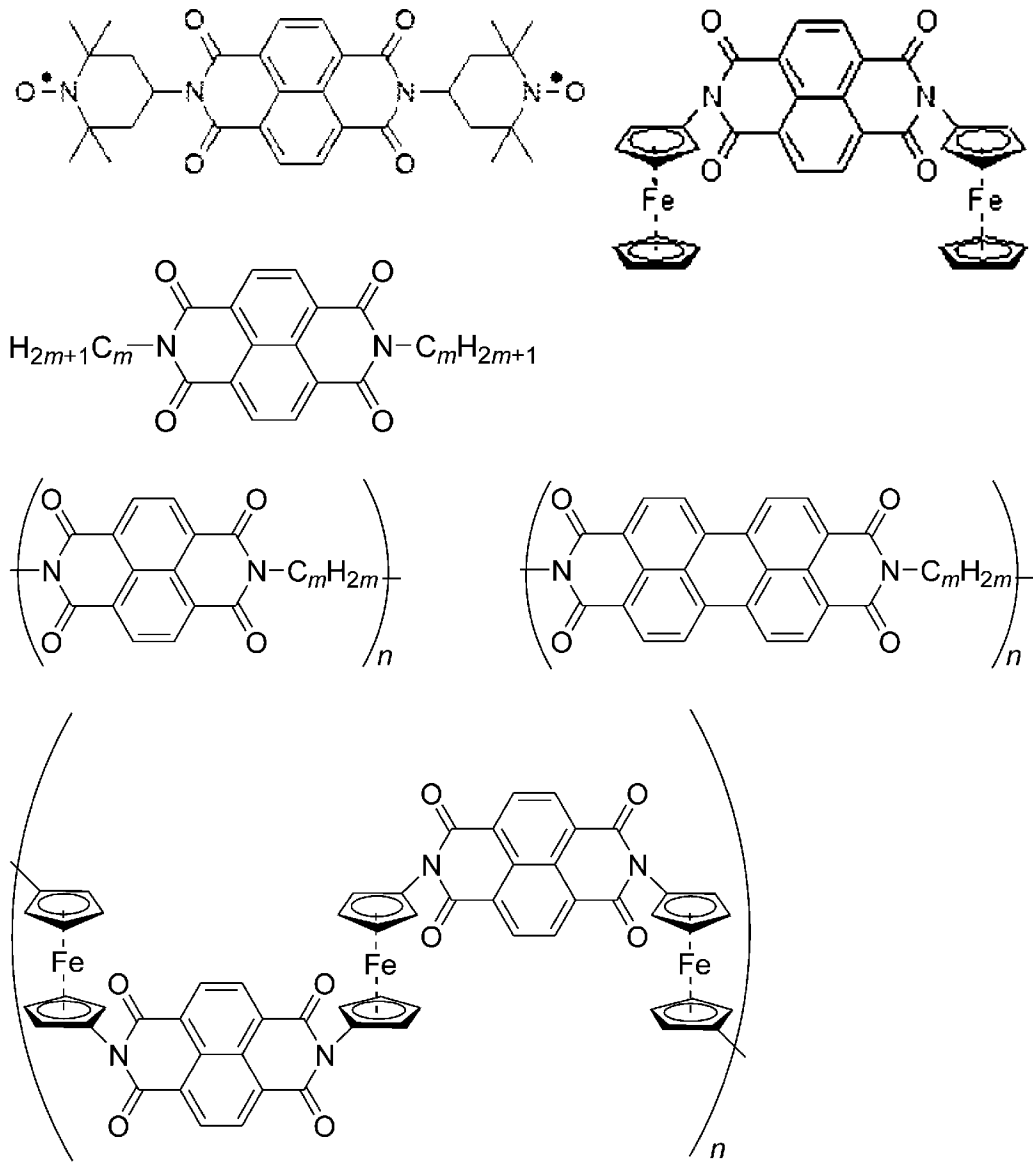
ル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アリーロキシ基、アリールアミノ基、アルキルアミノ基、チオアリール基、チオアルキル基、複素環基、ホルミル基、シリル基、ボリル基、スタンニル基、シアノ基、ニトロ基、ニトロソ基、アミノ基、イミノ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、及びハロゲン原子の少なくともいずれか1種を使用することができる。これらの基は置換基で置換されていてもよい。また、 $R^{x1} \sim R^{x3}$ は同一でもよく、互いに連結して飽和若しくは不飽和の環を形成してもよい。

[0027] また、上記した中では、 $=O$ が特に好ましく、 $=O$ を使用することにより、充放電電圧をより高くすることができ、二次電池の高エネルギー密度化により好適な電極活物質を得ることができる。

[0028] 化合物(1)としては、下記式で表される化合物が好ましい。なお、下記式中、 n は2以上の整数、 m は0以上の整数を示す。

[0029]

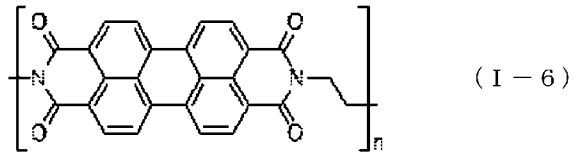
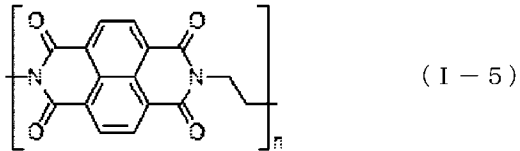
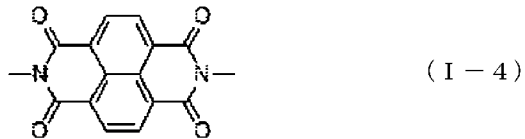
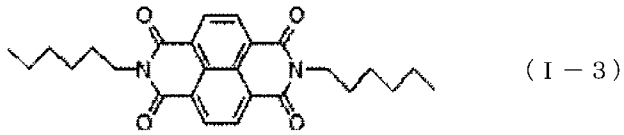
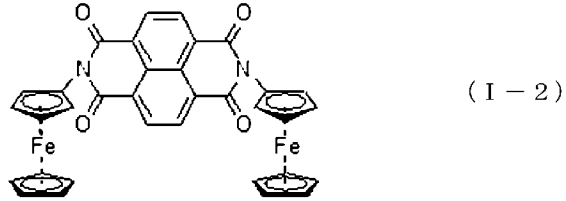
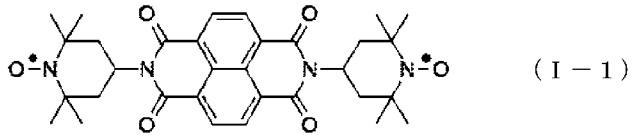
[化5]



[0030] 化合物（1）としては、下記式で表される化合物がより好ましい。下記式中、 n は2以上の整数を示す。

[0031]

[化6]

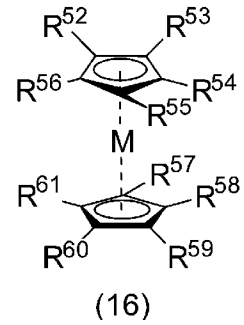
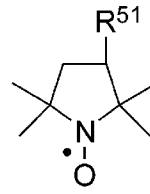
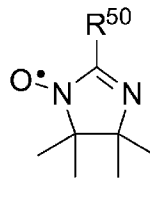
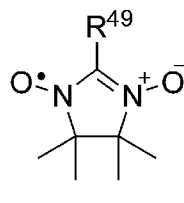
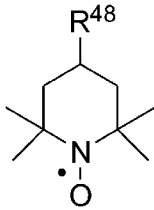
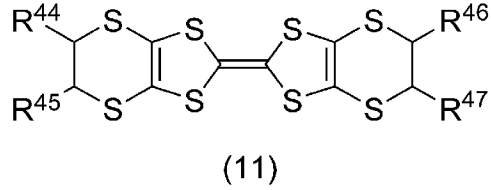
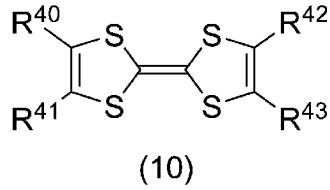


[0032] 本発明の水系二次電池において、正極が電極活物質として化合物(1)を含んでいてもよいし、負極が電極活物質として化合物(1)を含んでいてもよい。また、正極、負極の両方が電極活物質として化合物(1)を含んでいてもよい。正極、負極のうち一方だけが化合物(1)を電極活物質として含むとした場合には、負極が化合物(1)を電極活物質として含む電極であることが好ましい。

[0033] 正極、負極のうち一方だけが化合物(1)を電極活物質として含む場合の、対極の電極活物質としては、二次電池性能を十分に示すものであれば特に限定されないが、例えば、下記式(10)~(16)で表される化合物等が

挙げられる。

[0034] [化7]



[0035] 上記式(10)～(16)中、 $R^{40} \sim R^{61}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、芳香族基、複素環基、カルボキシ基、アミノ基、ニトロ基、ホルミル基、シアノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、チオール基、アルキルチオ基又は炭化水素基である。Mは、遷移金属である。 $R^{40} \sim R^{61}$ で表されるそれぞれの基は、置換基で置換されていてもよい。

[0036] 上記式(10)～(16)における $R^{40} \sim R^{61}$ のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。アルキルチオ基としては、例えばメチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基等が挙げられる。炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のアルキル基；フェニル基、ナフチル基、アントラニル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；ビニル基、ヘキセニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、シクロヘキセニル基等のアルケニル基等が挙げられる。

[0037] 上記式(16)におけるMとしては、Fe(鉄)、Ni(ニッケル)、S

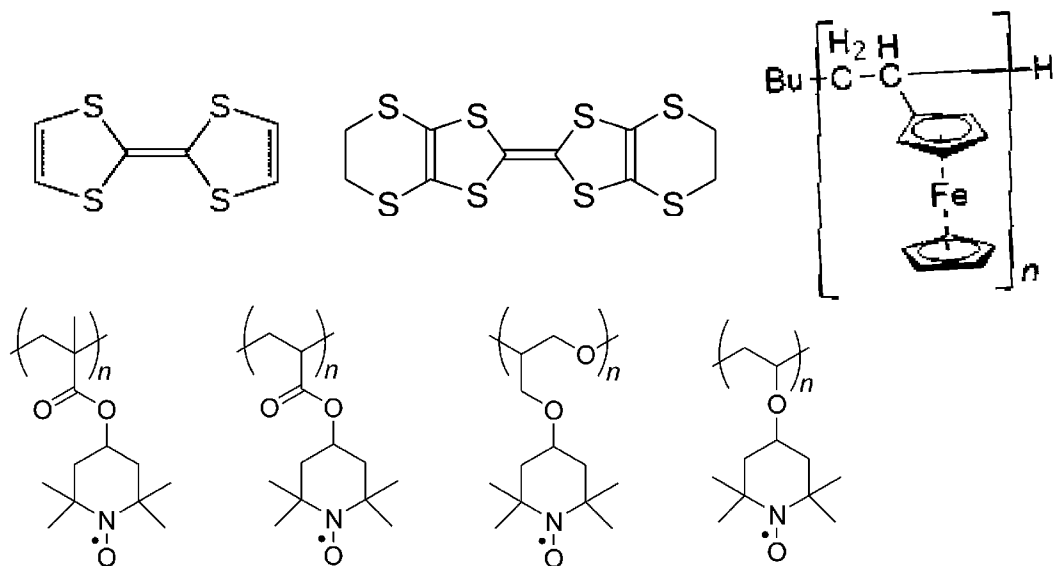
c (スカンジウム)、Ti (チタン)、V (バナジウム)、Cr (クロム)、Mn (マンガン)、Co (コバルト)、Cu (銅)、Zn (亜鉛) 等が挙げられる。水系二次電池のサイクル特性を向上させるという観点から、Fe、Ni が好ましく、Fe がより好ましい。即ち、上記式 (16) で表される電極活物質としては、M が Fe であるフェロセン化合物、オリゴフェロセン化合物が好ましく、フェロセンがより好ましい。また、M にはハロゲン化物などの、他の分子が付加してもよい。

[0038] 上記式 (10) ~ (16) における $R^{40} \sim R^{61}$ としては、水素原子、アルキル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

[0039] 本発明の水系二次電池における対極の電極活物質としては、上記式 (12) ~ (16) で表される化合物に由来する構造単位を含むオリゴマーであることもまた好ましい。

[0040] 本発明の水系二次電池における対極の電極活物質としては、下記式で表されるテトラチアフルバレン (TTF)、ビス (エチレンジチオ) テトラチアフルバレン (BEDT-TTF)、フェロセンポリマー、ニトロキッドポリマー等が好ましい化合物として挙げられる。これらの化合物は、正極活物質とすることが好ましい。

[0041] [化8]



[0042] 本発明の水系二次電池における、正極活物質、負極活物質の組み合わせと

しては、

(i) 正極活物質として化合物(1)以外の化合物／負極活物質として化合物(1)

(ii) 正極活物質、負極活物質の両方に化合物(1)

が好ましい。(i)の場合の上記化合物(1)以外の化合物としては、TTF、BEDT-TTF、フェロセンポリマー、ニトロキッドポリマーが好ましい。特に、正極活物質としてBEDT-TTFを、負極活物質として上記式(1-3)の化合物を用いる組合せが好ましい。(ii)の場合の化合物(1)の組合せとしては、正極活物質として上記式(1-1)の化合物を、負極活物質として上記式(1-3)の化合物を用いることが好ましい。

[0043] 本発明の水系二次電池における正極又は負極は、上述の活物質に加え、導電助剤、結着剤等を含んでいてもよい。

[0044] 正極及び負極に含まれる導電助剤としては、炭素材料、導電性高分子、粉末金属、無機導電性酸化物等を使用することができる。炭素材料は、例えば、活性炭、活性炭素繊維、多孔質炭素、黒鉛、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、カーボンナノホーン、グラフェン等である。導電性高分子は、例えば、ポリアニリン、ポリアセチレン、ポリフルオレン、ポリピロール、ポリチオフェン等である。粉末金属は、例えば、アルミニウム、金、白金等である。これらのうち、炭素材料が好ましく、中でも活性炭が好ましい。

[0045] 正極及び負極に含まれる結着材としては、使用する電位領域で分解しない、用途に適したものを選んで使用することができる。例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、カルボキシメチルセルロース、スチレンブタジエンゴム、ポリアクリル酸、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、フッ素系ゴム等である。

[0046] 正極及び負極に含まれる導電助剤及び結着剤は、それぞれ1種単独でも、2種以上を組合せて含んでいてもよい。

[0047] 負極における活物質層、及び正極における活物質層の各電極活物質層にお

いて、正極または負極の電極活物質、導電助剤及び結着材の構成比率は、質量基準でそれぞれ、5～100質量%：0～100質量%：0～30質量%の範囲で適宜調整すればよい。導電助剤、結着剤は、付加されなくてもよい。また、負極活物質層及び正極活物質層の厚みは特に制限されない。

[0048] (水系電解液)

本発明における水系電解液は、水と少なくとも1種の水溶性塩とを含有する。水溶性塩はアルカリ金属元素の塩及びアルカリ土類金属元素の塩からなる群より選択される少なくとも1種の塩であることが好ましく、ナトリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、リチウム塩、カリウム塩、ベリリウム塩からなる群から選ばれる少なくとも1種の塩であることがより好ましく、ナトリウム塩、マグネシウム塩、リチウム塩、カリウム塩であることが更に好ましく、ナトリウム塩であることが特に好ましい。

[0049] 水溶性塩に含まれるアニオンの種類は特に制限されない。アニオンとしては例えば、ハロゲン化物イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、リン酸イオン、テトラフルオロほう酸イオン等を挙げることができる。ハロゲン化物イオンは、具体的には、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン等である。

[0050] 水溶性塩は25℃において中性塩、又はアルカリ性塩であることが好ましく、中性塩であることがより好ましい。中でも、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、テトラフルオロほう酸ナトリウム等からなる群から選ばれる少なくとも1種の中性のナトリウム塩；塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、硫酸マグネシウム、硝酸マグネシウム、テトラフルオロほう酸マグネシウム等からなる群から選択される少なくとも1種の中性のマグネシウム塩；塩化リチウム、臭化リチウム、テトラフルオロほう酸リチウム等からなる群から選択される少なくとも1種の中性のリチウム塩；塩化カリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウム、テトラフルオロほう酸カリウム等からなる群から選択される少なくとも1種の中性のカリウム塩がより好ましく、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム、塩化マグネシウム等が更に好ましく、塩化ナトリウムが

特に好ましい。

- [0051] 水系電解液における水溶性塩の濃度は、水溶性塩の種類等に応じて適宜選択される。水系電解液における水溶性塩の濃度は、温度や溶質により溶解度が異なるが、例えば、水系電解液が20℃であるとき、水溶性塩が塩化ナトリウムであれば、0.1モル/L～6.1モル/Lの範囲であることが好ましく、水溶性塩が塩化マグネシウムであれば、0.1モル/L～5.7モル/Lの範囲であることが好ましい。水系電解液における水溶性塩の濃度は、飽和溶解度以下であればよく、濃度が高い方が好ましい。
- [0052] 水系電解液は、水溶性の有機溶剤を含んでいてもよい。有機溶剤としては例えば、アセトニトリル、アセトン等が挙げられる。
- [0053] 水系電解液が有機溶剤を含む場合、その含有率は水に対して0を超え50質量%以下であり、0を超え10質量%以下であることが好ましい。
- [0054] 水系電解液は、必要に応じて各種の添加剤を含んでいてもよい。添加剤としては例えば、亜硫酸ナトリウム；カルボキシメチルセルロース等のゲル化剤が挙げられる。
- [0055] 水系電解液は、その溶存酸素量が、7.3ppm以下であることが好ましい。溶存酸素量が7.3ppm以下であると二次電池のサイクル特性がより向上する傾向がある。より好ましい溶存酸素量は、5ppm以下であり、最も好ましい溶存酸素量は4ppm以下である。
- [0056] 一般に水系電解液の常温（22℃～23℃）における飽和溶存酸素量は8.2～8.6ppmであり、一般的に用いられる操作により、溶存酸素量を7.3ppm以下にすることができる。たとえば、電池製造時に少なくとも1回以上脱気する、電池製造の際にパッキングを設けて酸素量の増加を抑制する構造を設ける等により、溶存酸素量を所望の範囲に維持することができる。脱気方法は通常用いられる方法から適宜選択され、例えば、減圧、加熱等を行うことにより行うことができる。
- [0057] 本発明の二次電池において、水系電解液は、ゲル化剤を用いてゲル状としたものも含む。本発明におけるゲル状の水系電解液は、液体状の水系電解液

をゲル状としたものであり、液体の水系電解液にゲル化剤を添加して得ることができる。本発明において、ゲル状とは、分散系の一種で、ゾルのような液体分散媒のコロイドだが、分散質のネットワークにより高い粘性を持ち流動性を失い、系全体としては固体状になったものをいう。また、水系電解液は、収納ケース内の内部空間に封入してもよいし、電極シート等に含浸させて使用してもよい。なお、ゲル状水系電解液は、例えば、液体状の電解液をスナップカップに入れ、適量のカルボキシメチルセルロースを加えて、スパチュラでつぶし、ホモミキサーを用い室温で10,000rpm5分間程度攪拌する方法により作製することができる。

[0058] また、開放系の電池では、水系電解液内に挿入管を設け、常時窒素ガスのバブリングを行うことにより溶存酸素量を低下させることができる。

[0059] (セパレータ)

水系二次電池は、セパレータを備えてもよい。セパレータは正極及び負極を隔てるように配置されるものであり、イオンを通し、かつ正負極間のショートを防止することが求められる。セパレータとしては、特に制限されず、従来公知のものを用いることができる。例えば、ポリオレフィン繊維性の不織布やポリオレフィン製の微多孔膜、ガラスフィルター、セラミックの多孔質材料などを用いることができる。

[0060] (集電体)

水系二次電池は、集電体（正極集電体及び負極集電体）を備えてもよい。正極集電体及び負極集電体の材料には、正極、負極それぞれの電位において副反応が発生しない材料が用いられる。より具体的には、正極集電体及び負極集電体には、正極及び負極の電位において溶解等の反応が発生しない耐食性を有する材料を用いればよい。正極集電体及び負極集電体の材料には、例えば、金属材料、合金、炭素材料、無機導電性酸化物材料等を用いることができる。金属材料は、例えば、銅、ニッケル、真鍮、亜鉛、アルミニウム、ステンレス、タングステン、金、白金等である。合金は、例えばSUS等である。炭素材料は、例えば、黒鉛、ハードカーボン、ガラス状炭素等である。

。

[0061] [水系二次電池の製造方法]

本発明の水系二次電池は、負極及び正極と、電解液とを、円筒型ケース、コイン型ケースなどの収容ケースに封入して製造する。具体的な製造手順は、以下の実施例にて詳細に説明する。

[0062] 本発明の水系二次電池いずれの形状であってもよい。例えば、円筒型、コイン型、ボタン型、シート型、積層型、円筒型、偏平型、角型等が挙げられる。また、電気自動車等に用いる大型のもの等に適用してもよい。

[0063] [蓄電デバイス]

正極又は負極の少なくともいずれかが、ナフトレンジイミド構造又はペリレンジイミド構造を有する化合物(1)を活物質として含み、水系電解液を備える蓄電デバイスも、本発明に含まれる。本発明の蓄電デバイスとしては、上記ナフトレンジイミド構造又はペリレンジイミド構造を有する化合物(1)を含む電極化学反応とその対極は導電助剤の電極界面でのイオンの電気二重層形成での吸脱着を利用してエネルギーを貯蔵、放出するデバイスある、ハイブリッドキャパシタなどが挙げられる。ハイブリッドキャパシタとした際に、導電助剤のみで形成されたキャパシタに比べ、高いエネルギー密度を実現できる。また、水系電解液を採用しているため、安全性にも優れる。なお、本発明の蓄電デバイスが備える電極及び水系電解液についての説明は、本発明の水系二次電池における説明を適用できる。

実施例

[0064] 次に実施例により本発明の具体的な態様を説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定的に解釈されるものではない。

[0065] <水系二次電池の作製>

(正極及び負極の作製－方法1)

導電助剤である炭素材料(活性炭及びカーボンブラック)に正極活物質を担持させた。乳鉢内で、上記正極活物質を担持させた炭素と、さらに導電助剤として担持されていない炭素材料、結着材としてポリテトラフルオロエチ

レン（P T F E）とを混合、混練した。この混合物をローラープレスで圧延してシート化した。

[0066] （正極及び負極の作製－方法2）

導電助剤である炭素材料（活性炭及びカーボンブラック）に正極活物質を担持させた。乳鉢内で、上記正極活物質を担持させた炭素と、さらに導電助剤として担持されていない炭素材料、電解液を電極重量とほぼ同じになるように加え混練した後、結着材としてポリテトラフルオロエチレン（P T F E）とを混合、混練した。この混合物をローラープレスで圧延してシート化した。

[0067] （電池の組み立て：ピーカーセル）

得られた正極及び負極は、円形に切断し、白金線を取り付けた白金メッシュに張り付けた。そして、ガラス製サンプル瓶セルに、上記電極を取り付けた。ガラス製サンプル瓶セルに電極が張り付いた白金メッシュを電解液に浸して、真空雰囲気下にして電極に電解液を含浸した。

[0068] （電池の組み立て：コインセル）

得られた正極及び負極は、円形に切断し集電体の上に電極を置いた。正極と負極の間にはセパレータが置かれ、電極とセパレータの間にはカルボキシメチルセルロースと3M NaClのゲル状物質（ゲル状の水系電解液）が置かれている。場合によっては電極を電解液中に浸し、真空雰囲気下にして電極に電解液を含浸した。

[0069] （サイクリックボルタンメトリー用セルの組み立て）

上記方法1によって得られた電極シートは、白金線を取り付けた白金メッシュに張り付け、作用極とした。対極に活性炭とP T F Eからなる電極を、白金線を取り付けた電極にプレス張り付けした。ガラス製サンプル瓶セルに電解液を加えた。サンプル瓶セルを蓋で密閉し、電極内に挿入管を設け、常時窒素ガスをバブリングさせた。

[0070] （サイクリックボルタンメトリー）

作用極及び対極の作製条件、電解液の種類を表1に示す通りとし、それぞ

れのサイクリックボルタンメトリー用セルを組み立てた。参照電極としては Ag / AgCl を使用し、実施例 1 ~ 16 のセルをサイクリックボルタンメトリーに供した。各実施例における掃引範囲、掃引速度も表 1 に合わせて示した。実施例 1 については図 3 に、実施例 2 については図 4 に、実施例 3 ~ 6 については図 5 に、実施例 7 については図 6 に、実施例 8 については図 7 に、実施例 9 については図 8 に、実施例 10 については図 9 に、実施例 11 ~ 14 については図 10 に、実施例 15 については図 11 に、実施例 16 については図 12 に、それぞれのサイクリックボルタモグラムを示す。

[0071] 対極は活性炭とカーボンブラックおよび PTFE を混練し、シート化して作用極の重量の 2 倍以上になるようにした。

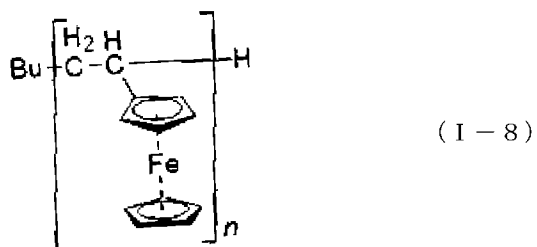
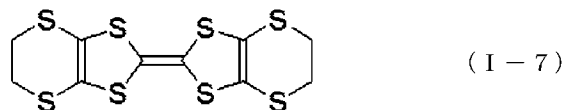
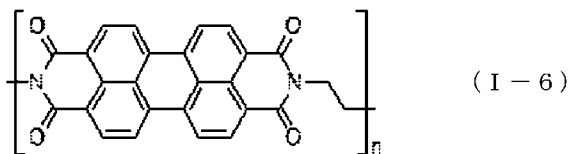
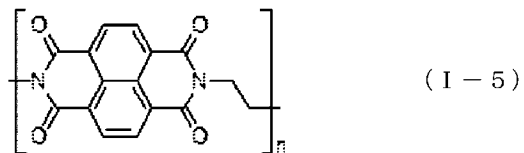
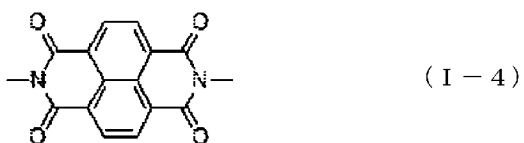
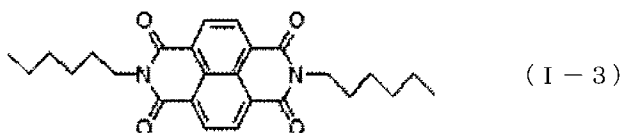
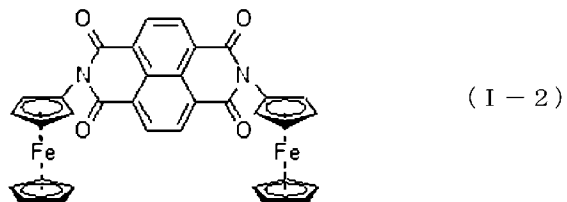
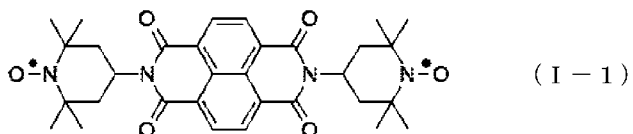
[0072] [表 1]

	作用極				電解液	掃引範囲 (V)	掃引速度 (mV/s)
	正/負	活物質 ¹⁾	電極の組成比 活物質/活性炭/KB/PTFE	電極の重さ (mg)			
実施例 1	正極	I-1	2/5/0.78/0.78	17.0	3M-NaCl	-0.2~0.85	1
実施例 2	負極	I-2	2/5/0.78/0.78	19.0	3M-NaCl	-0.2~0.6	1
実施例 3	負極	I-3	2/5/0.78/0.78	17.0	3M-NaCl	-0.9~0.2	1
実施例 4	負極	I-3	2/5/0.78/0.78	17.0	3M-KCl	-0.9~0.2	1
実施例 5	負極	I-3	2/5/0.78/0.78	17.0	3M-LiCl	-0.9~0.2	1
実施例 6	負極	I-3	2/5/0.78/0.78	19.0	3M-MgCl ₂	-0.9~0.2	1
実施例 7	負極	I-4	2/5/0.78/0.78	8.0	3M-NaCl	-1~0.5	1
実施例 8	負極	I-1	2/5/0.78*	27.7	3M-NaCl	-0.9~-0.2	1
実施例 9	負極	I-5	2/5/0.78/0.78	11.0	3M-NaCl	-0.7~0.5	0.5
実施例 10	負極	I-6	2/5/0.78/0.78	19.0	3M-NaCl	-0.8~0	1
実施例 11	負極	I-7	2/5/0.78/0.78	19.0	3M-NaCl	-0.2~0.6	1
実施例 12	負極	I-7	2/5/0.78/0.78	20.0	3M-KCl	-0.2~0.6	1
実施例 13	負極	I-7	2/5/0.78/0.78	17.0	3M-LiCl	-0.2~0.6	1
実施例 14	負極	I-7	2/5/0.78/0.78	17.0	3M-MgCl ₂	-0.2~0.6	1
実施例 15	負極	I-8	2/5/0.78/0.78	19.0	3M-NaCl	-0.2~0.7	1
実施例 16	負極	I-1	2/5/0.78/0.78	19.0	3M-NaCl	-0.8~0.1	1

[0073] 上記表 1 における活物質¹⁾としては、以下に示す (I-1) ~ (I-8) の化合物を使用した。

[0074]

[化9]



[0075] 上記表 1 において、作用極の電極の組成比としては、実施例 8 以外は活物質／活性炭／KB／PTFE の比を示している。実施例 8 については、活物質／カーボンブラック／PTFE の比 (*) を示している。活性炭及びKB

(ケッチェンブラック)は導電助剤として、PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)は結着材として使用した。また、対極における導電助剤としては活性炭を、結着剤としてはPTFEを用いた。

[0076] サイクリックボルタモグラムの結果から、実施例1～16における条件(電極活物質と水系電解液)を用いると、高出力で、充放電を繰り返すことができる蓄電デバイスとすることができることがわかった。

[0077] 上記の方法により実施例17～25の水系二次電池を作製した。実施例17～25の水系二次電池において用いた正極活物質、負極活物質、導電助剤、結着材の種類及び質量、並びに電解液の種類を下記表2に示す。また、正極及び負極の作製方法の別(方法1又は2)も合わせて表2に示す。また、実施例17～19、25はコインセルを用い、実施例20～24はビーカーセルで行った。

[0078]

[表2]

水系二次電池	正極			負極				電解液/ 電極シート (%)	電解液 種類	作製方法
	活物質 種類	電極の組成比 活物質/活性炭/KB/PTFE	電極の重さ (mg)	電極の厚み (μ m)	活物質 種類	電極の組成比 活物質/活性炭/KB/PTFE	電極の重さ (mg)			
実施例17	I-1	2/5/0.78/0.78	17	468	I-3	2/5/0.78/0.78	21	529	3M-NaCl	1
実施例18	I-1	2/5/0.78/0.78	16	461	I-3	2/5/0.78/0.78	21	535	3M-NaCl	1
実施例19	I-1	2/5/0.78/0.78	16	467	I-3	2/5/0.78/0.78	21	542	3M-NaCl	1
実施例20	I-7	2/5/0.78/0.78	40	442	I-3	1.5/5/0.72/0.72	24	241	3M-NaCl	2
実施例21	I-7	2/5/0.78/0.78	40	479	I-3	1.5/5/0.72/0.72	22	223	3M-NaCl	2
実施例22	I-7	2/5/0.78/0.78	42	467	I-3	1.5/5/0.72/0.72	23	246	3M-NaCl	2
実施例23	I-7	2/5/0.78/0.78	43	463	I-3	1.5/5/0.72/0.72	27	294	3M-NaCl	2
実施例24	I-7	2/5/0.78/0.78	50	400	I-3	1.5/5/0.72/0.72	22	233	3M-NaCl	2
実施例25	I-1	2/5/0.78/0.78	21	494	I-3	2/5/0.78/0.78	21	538	3M-NaCl	1

[0079] 表2において示した活物質の種類(番号)は、表1における活物質の種類(番号)と同じである。活性炭及びKBは導電助剤として、PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)は結着材として使用した。

[0080] (充放電サイクル特性評価)

実施例17~24で得られた水系二次電池を充放電試験に供した。なお、実施例17~19、25においては、完成した電極シートを3M NaClの溶液に浸し、デシケータの中に入れ、真空状態にして3M NaClの溶液を含浸させたものを用いた。実施例20~24においては、活物質が担持された活性炭及びKBに電解液を入れ、混練した後にPTFEを入れ、もう一度混練し、ローラープレスにかけてシート化して電極シートを作成した。実施例17~19の水系二次電池のサイクル特性を図13に、実施例20~24の水系二次電池のサイクル特性を図14に示す。図13において、実施例17、18、19の充放電電圧はそれぞれ1.6、1.65、1.7Vであり、1C(負極の理論容量を基準)の電流値で充放電を行った。図14において、実施例20、23、24は1.25Vの電圧、実施例21は1.35V、実施例22は1.4Vで充放電を行い3C(正極の理論容量を基準)の電流値で行った。実施例25の二次電池については、3種類(1.6、1.65、1.7V)の電圧および5種類(5C、3C、2C、1C、0.5C:負極の理論容量を基準)電流値の条件にて充放電を行った結果を図15に示す。

産業上の利用可能性

[0081] 本発明の水系二次電池は、資源問題、コスト問題が少なく、有機溶媒を使用しないため、あるいは水系電解液に含める有機溶剤が少量のため、安全性が大きく向上し、高出力でサイクル特性に優れるため、各種携帯電子機器や輸送機器の電源又は無停電電源装置などに好適に用いられる。

符号の説明

[0082] 10 水系二次電池
 11 正極集電体

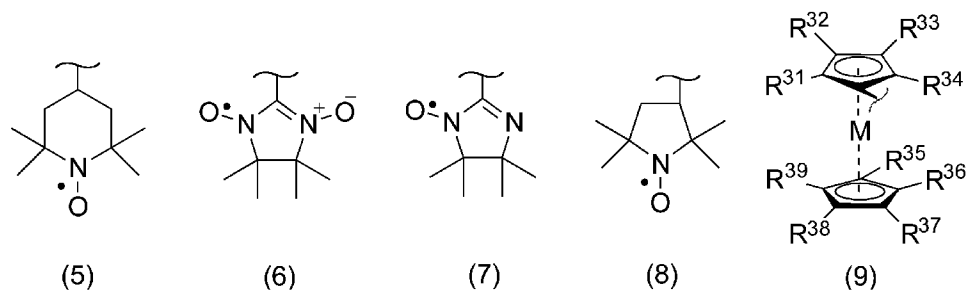
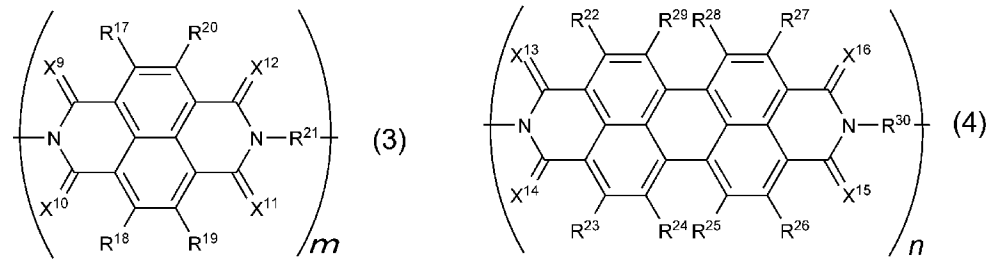
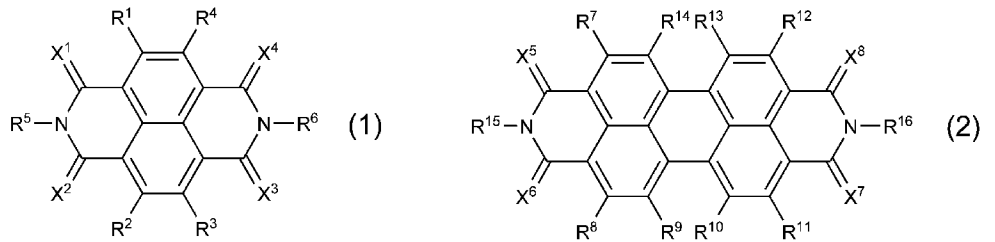
1 2	正極活物質層
1 3	正極シート
1 4	負極集電体
1 7	負極活物質層
1 8	負極シート
1 9	セパレータ
2 0	水系電解液
2 2	円筒ケース
2 4	正極端子
2 6	負極端子
3 0	リングワッシャー
3 1	スペーサー
3 2	正極活物質層
3 3	負極活物質層
3 4	セパレータ
3 5	正極側の集電体
3 6	ガスケット
3 7	負極側の集電体
3 8	負極ケース
3 9	正極ケース
4 0	水系二次電池

請求の範囲

[請求項1] 正極又は負極の少なくともいずれかが、ナフタレンジイミド構造又はペリレンジイミド構造を有する化合物 (1) を活物質として含む、水系二次電池。

[請求項2] 上記化合物 (1) が、下記式 (1) 若しくは (2) で表される化合物であるか、又は下記式 (3) 若しくは (4) で表される構造単位を有する重合体である、請求項 1 記載の水系二次電池。

[化10]



(式 (1) ~ (4) 中、 $R^1 \sim R^4$ 、 $R^7 \sim R^{14}$ 、 $R^{17} \sim R^{20}$ 、 $R^{22} \sim R^{29}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基又は炭化水素基である。

R^5 、 R^6 、 R^{15} 、 R^{16} は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、炭化水素基又は式 (5) ~ (9) で表される

いずれかの基である。R³⁶～R³⁹は、それぞれ独立して、水素原子又はハロゲン原子である。Mは、遷移金属である。

R²¹、R³⁰は、単結合、アルキレン基、カルボニル基、エステル基、含窒素基、芳香族基、複素環基、フェニレン基、含酸素炭化水素鎖、含窒素炭化水素鎖又はメタロセンから誘導される基である。

X¹～X¹⁶は、それぞれ独立して、酸素原子、硫黄原子又は有機基である。

R¹～R³⁹、X¹～X¹⁶で表されるそれぞれの基は、置換基で置換されていてもよい。

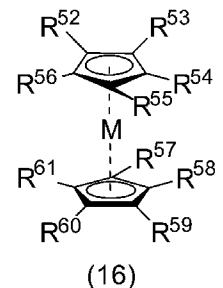
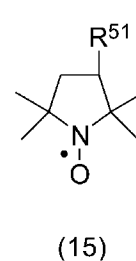
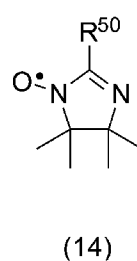
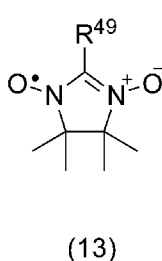
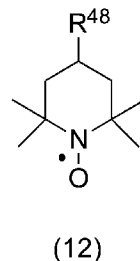
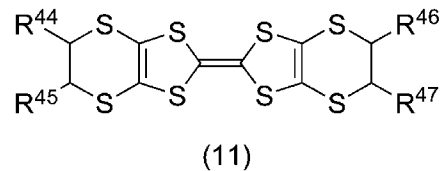
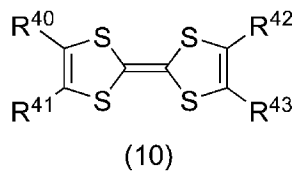
m、nは、2以上の整数である。)

[請求項3] 負極が、ナフタレンジイミド構造又はペリレンジイミド構造を有する化合物(1)を活物質として含む、請求項1又は2記載の水系二次電池。

[請求項4] 正極が、ナフタレンジイミド構造又はペリレンジイミド構造を有する化合物(1)を活物質として含む、請求項1から3のいずれか一項記載の水系二次電池。

[請求項5] 正極が、下記式(10)～(16)で表される化合物からなる群より選択される少なくとも一種の化合物を活物質として含む、請求項3記載の水系二次電池。

[化11]



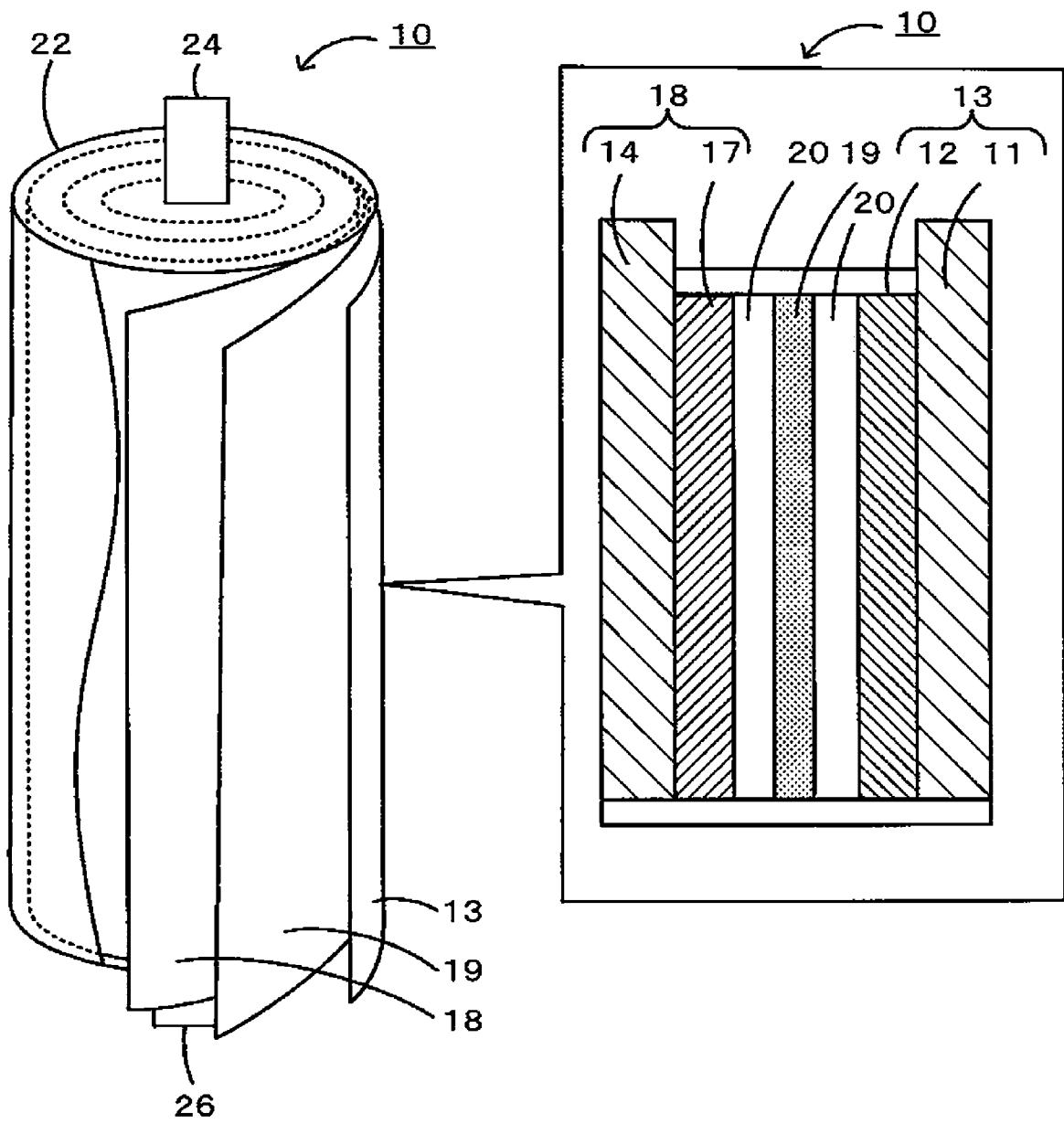
(式(10)～(16)中、 $R^{40} \sim R^{61}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、芳香族基、複素環基、カルボキシ基、アミノ基、ニトロ基、ホルミル基、シアノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、チオール基、アルキルチオ基又は炭化水素基である。Mは、遷移金属である。 $R^{40} \sim R^{61}$ で表されるそれぞれの基は、置換基で置換されていてもよい。)

[請求項6] アルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩からなる群より選択される少なくとも一種の塩を含有する水系電解液を備える、請求項1から5のいずれか一項記載の水系二次電池。

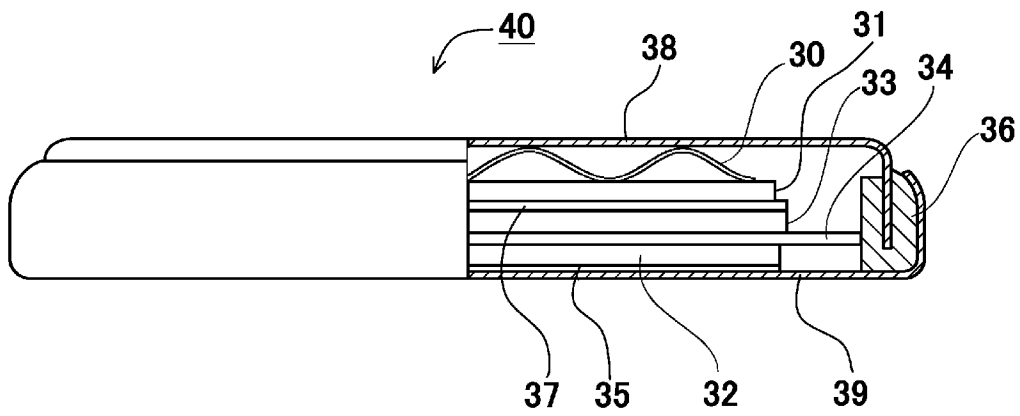
[請求項7] 上記水系電解液が、ナトリウム塩を含有する、請求項6記載の水系二次電池。

[請求項8] 導電助剤、集電体、及び結着剤を含む、請求項1から7のいずれか一項記載の水系二次電池。

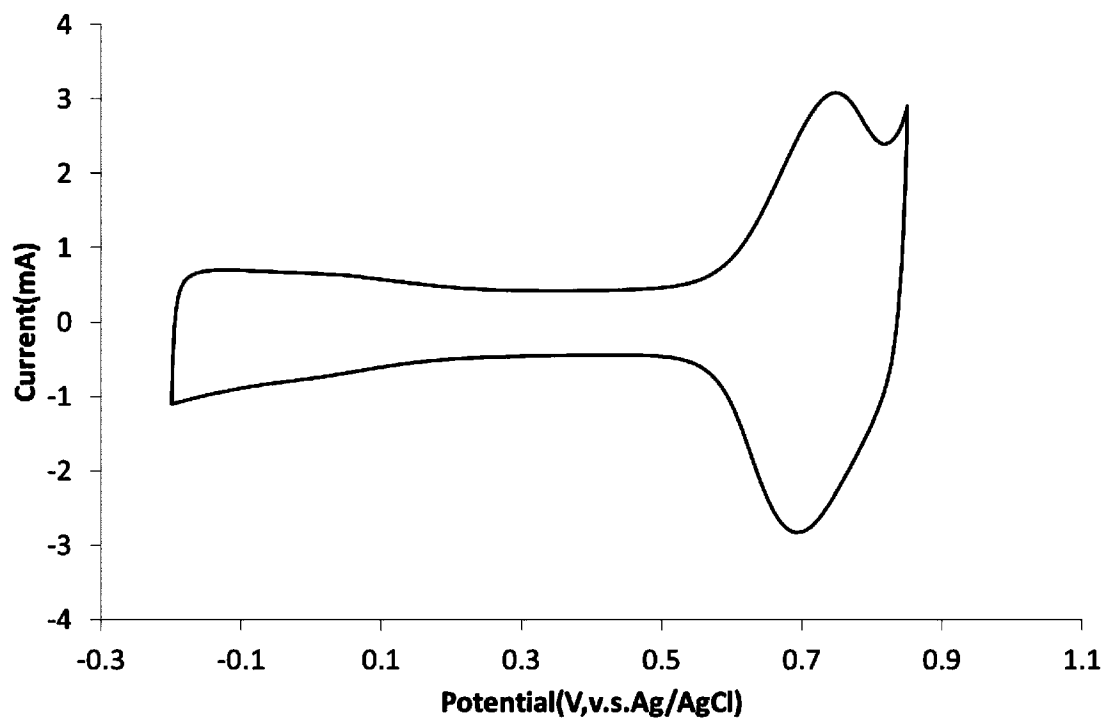
[図1]



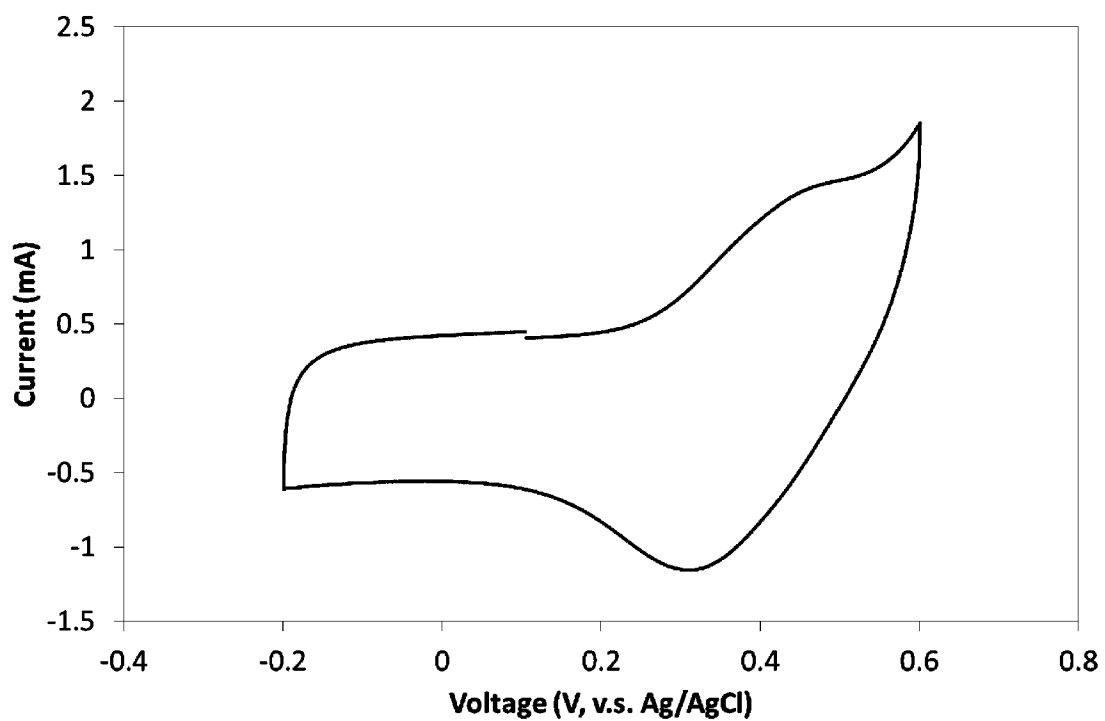
[図2]



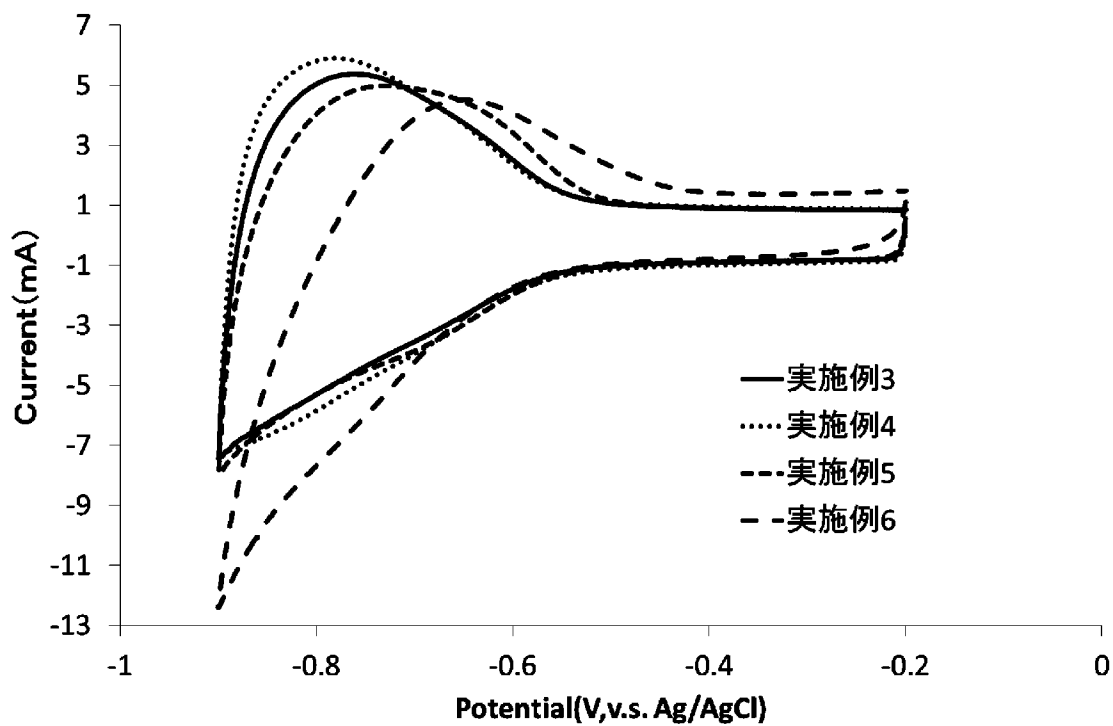
[圖3]



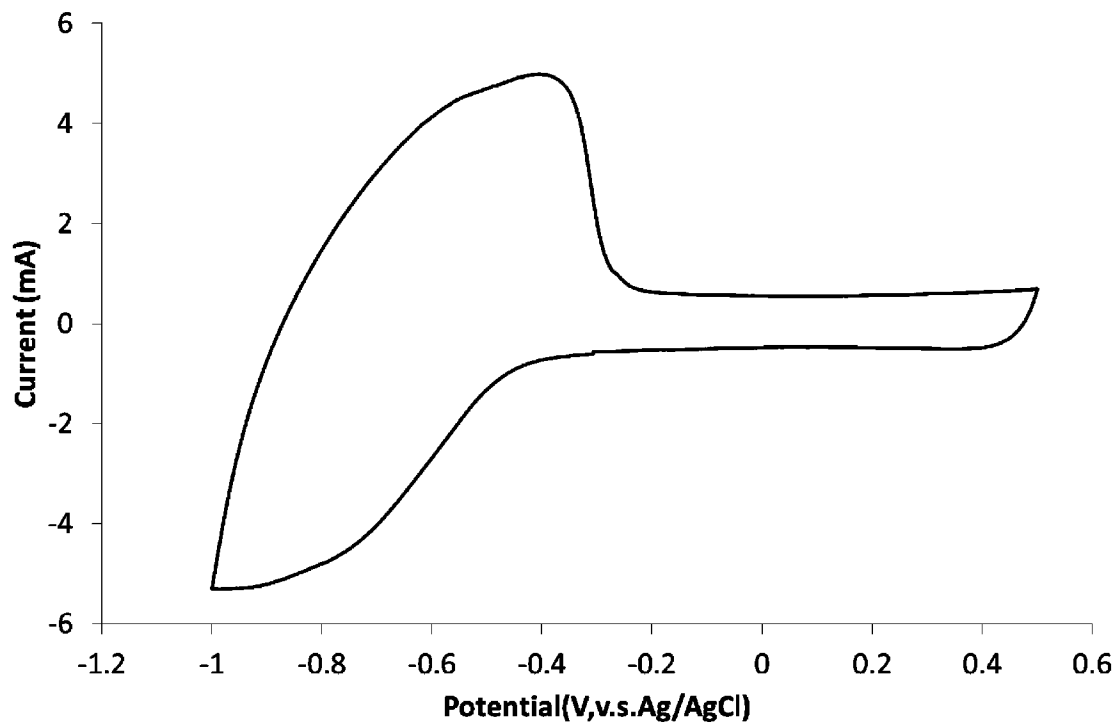
[圖4]



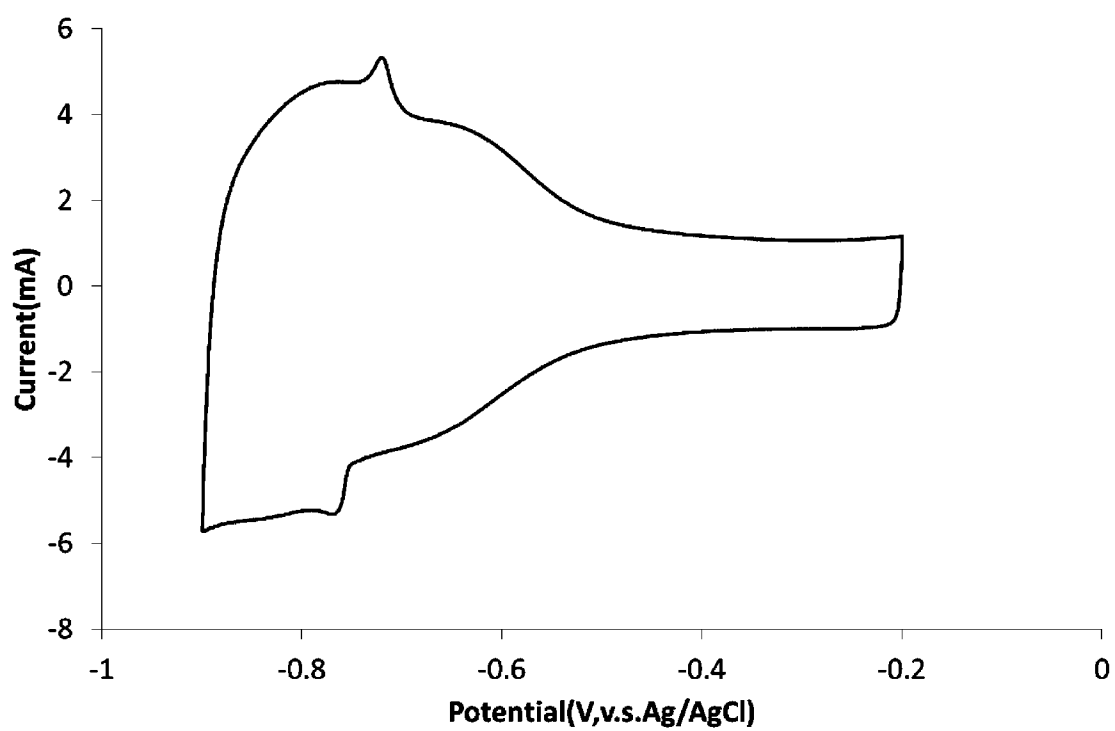
[圖5]



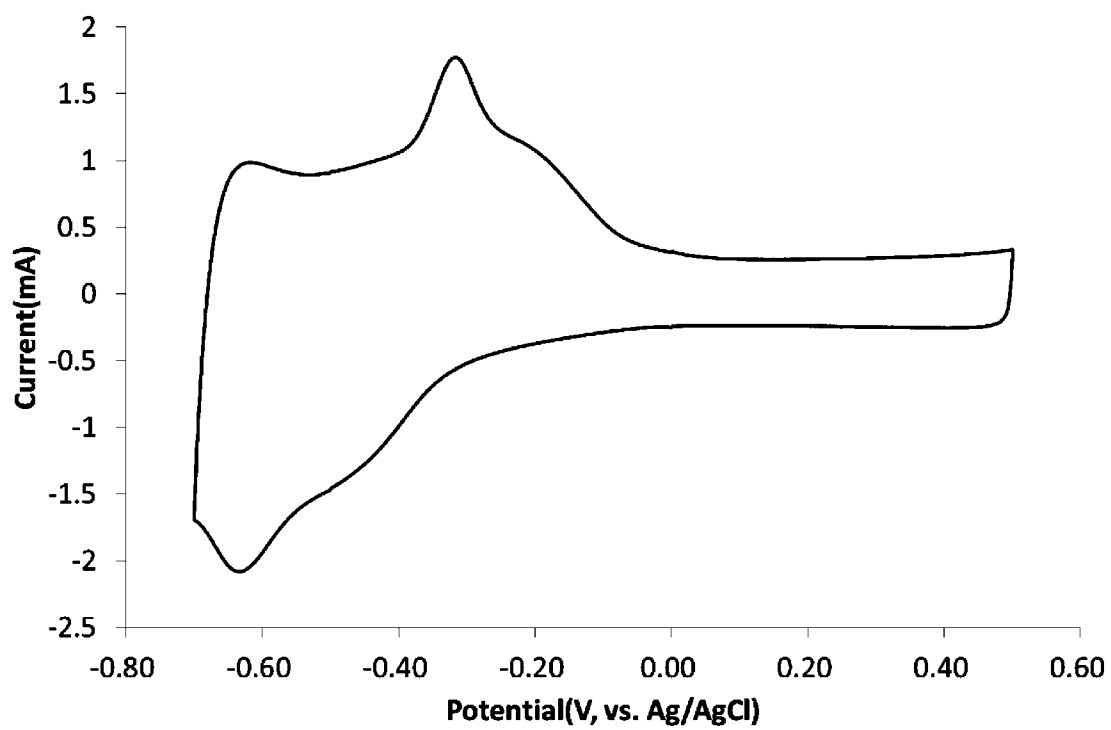
[圖6]



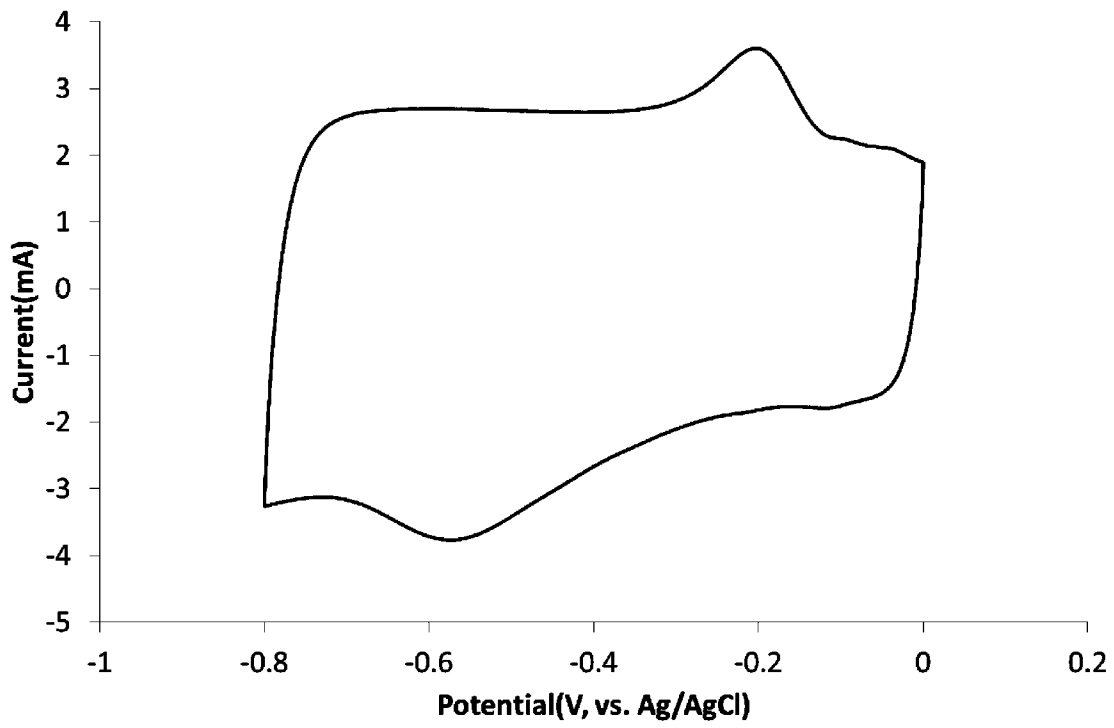
[圖7]



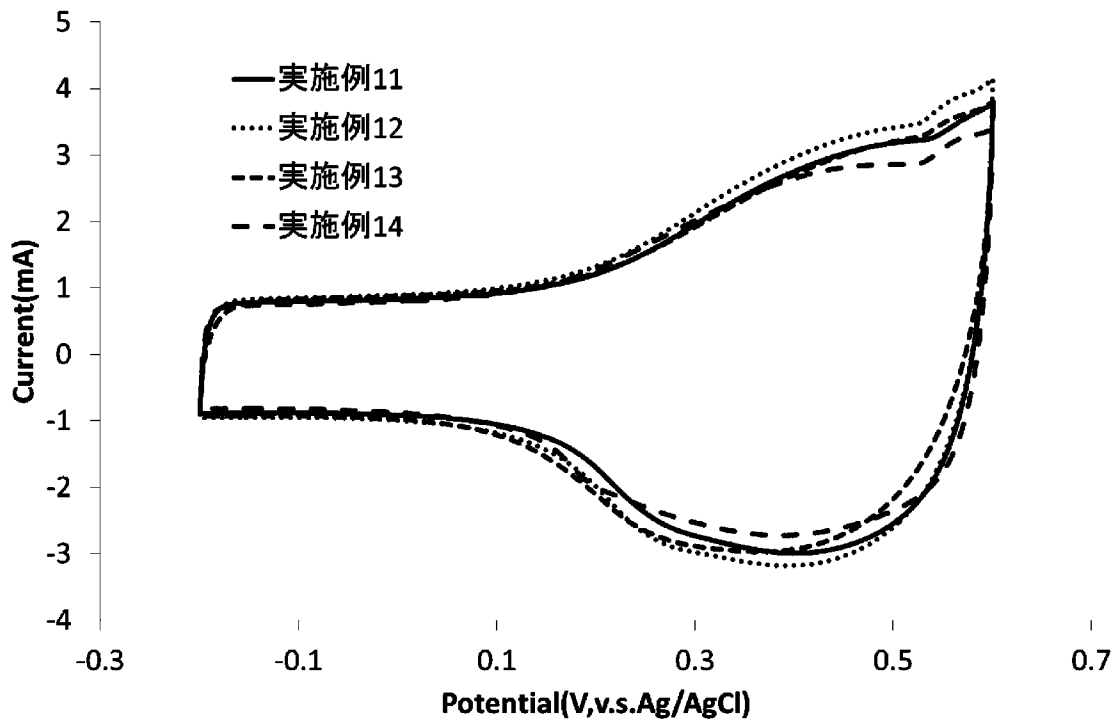
[圖8]



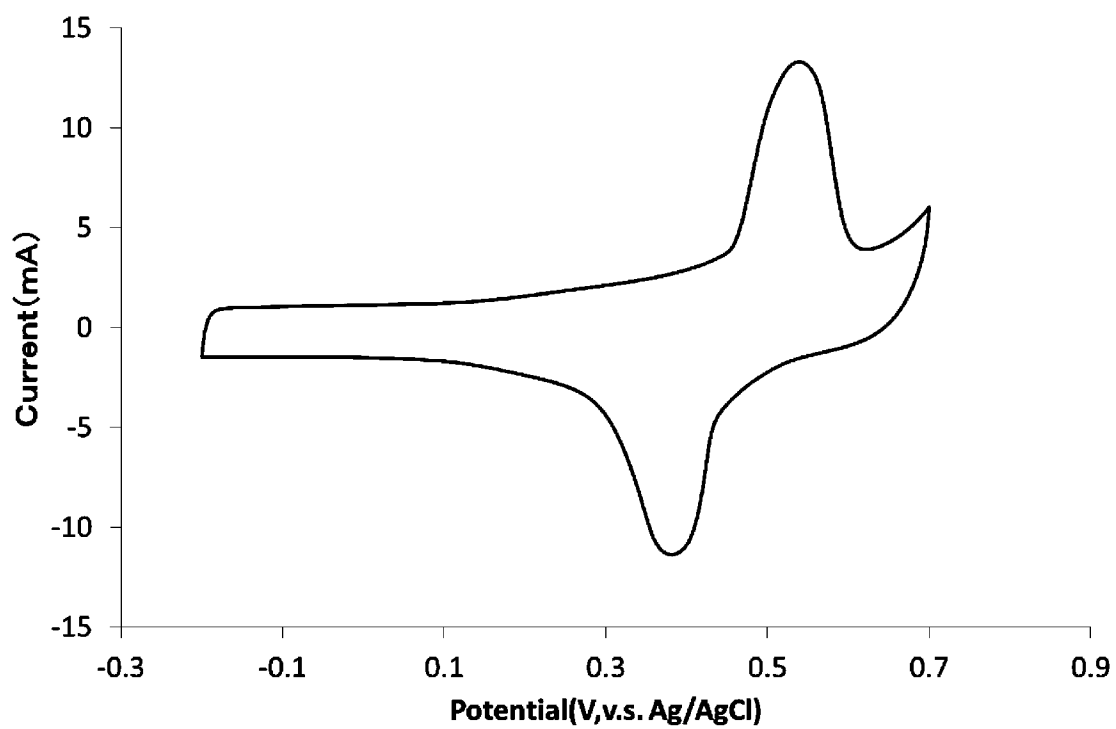
[图9]



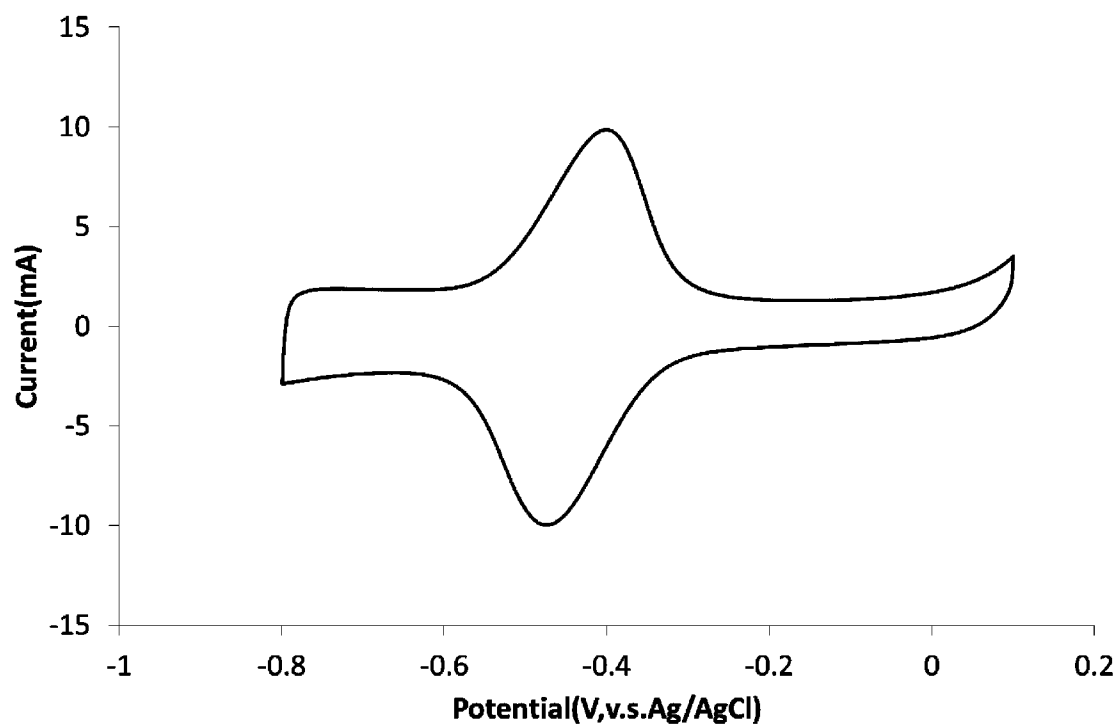
[图10]



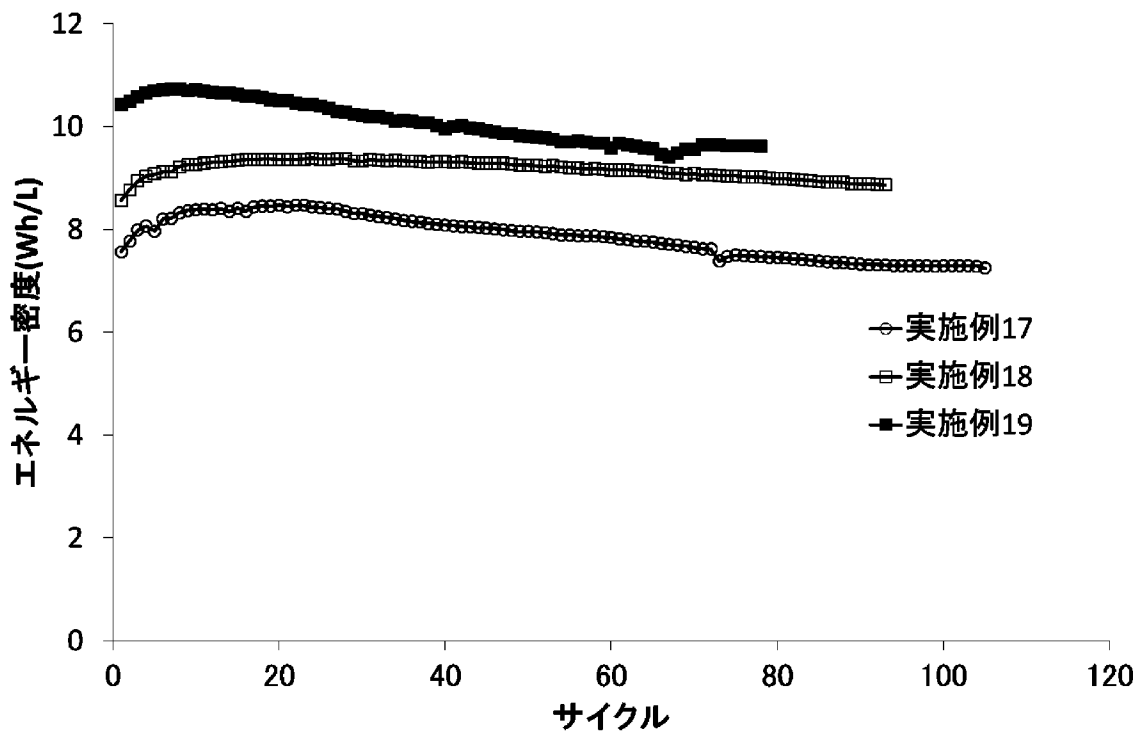
[圖11]



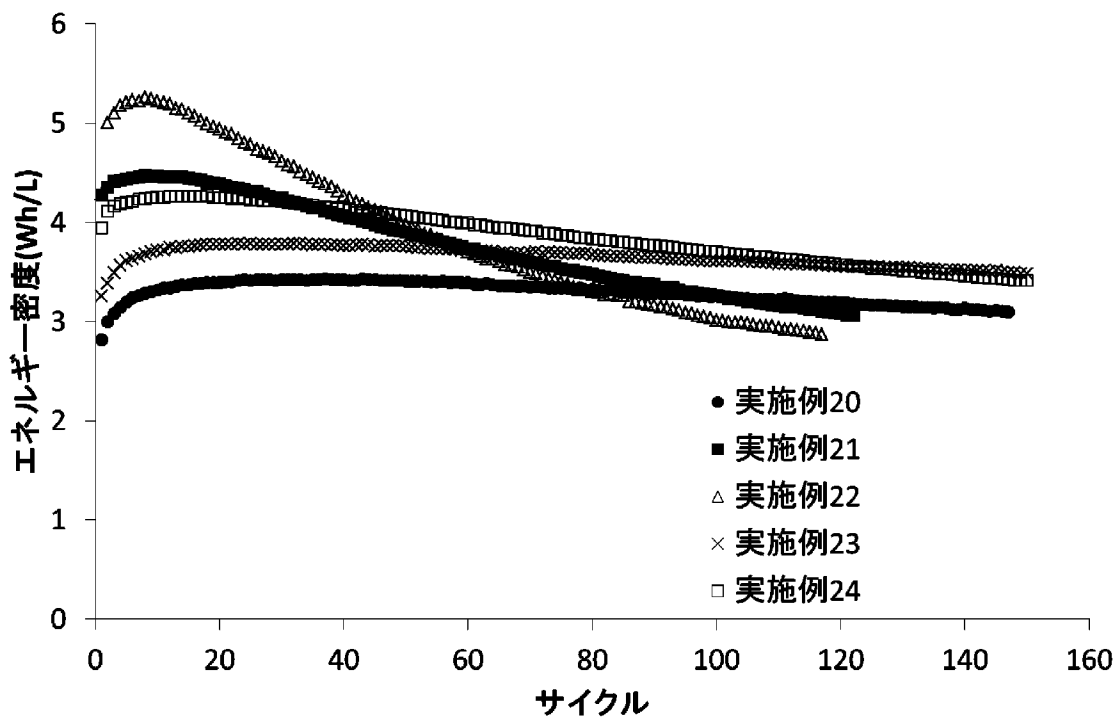
[圖12]



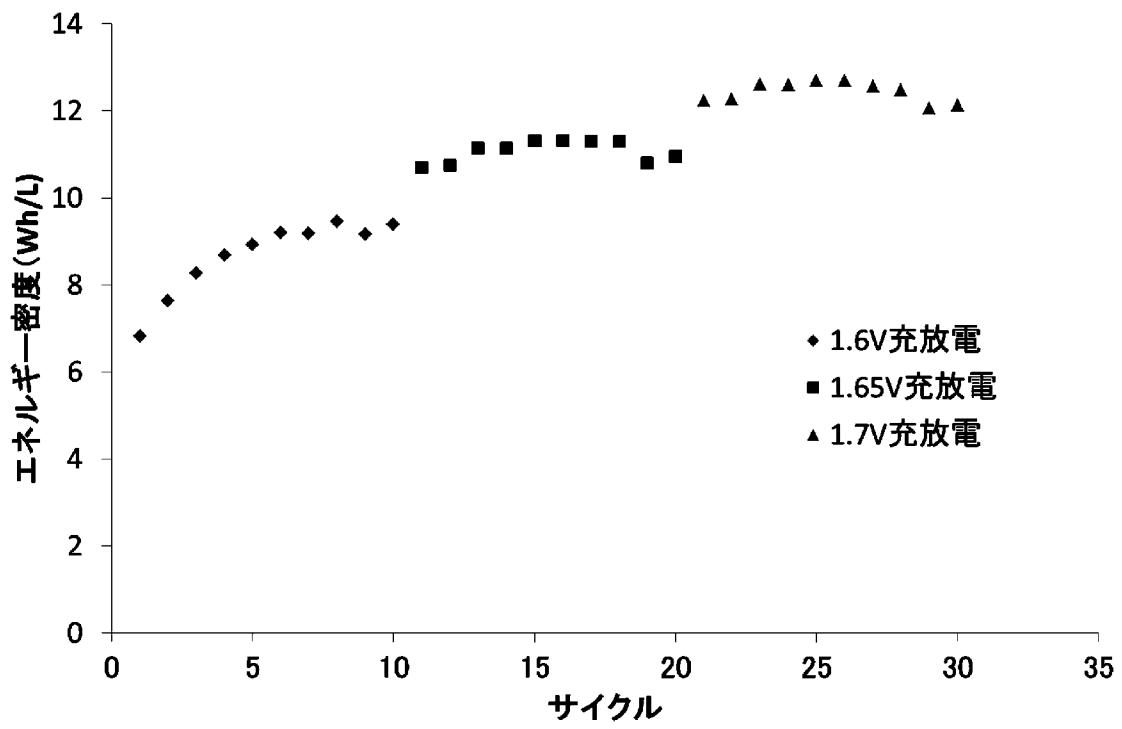
[図13]



[図14]



[図15]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/013420

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/60(2006.01)i, H01M10/36(2010.01)i, H01G11/04(2013.01)n, H01G11/30(2013.01)n, H01G11/60(2013.01)n

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)
 H01M4/00-4/62

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	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.
X Y	WO 2014/169122 A1 (UNIVERSITY OF HOUSTON SYSTEM), 16 October 2014 (16.10.2014), claims 1 to 21; paragraphs [0003], [0038], [0041], [0052], [0064] to [0067]; fig. 22 to 28 & JP 2016-514897 A & US 2014/0308581 A1 & EP 2984698 A & KR 10-2015-0139944 A	1-4, 6-8 5
X	JP 2013-48012 A (Waseda University), 07 March 2013 (07.03.2013), claims; paragraphs [0029], [0041] & WO 2011/068217 A1	1, 3, 6-8

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 22 June 2017 (22.06.17)	Date of mailing of the international search report 04 July 2017 (04.07.17)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/013420

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2016/024594 A1 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 18 February 2016 (18.02.2016), claims 1 to 9; paragraphs [0084] to [0097] & CN 106575793 A & KR 10-2017-0042660 A	5
Y	JP 2012-248478 A (Denso Corp.), 13 December 2012 (13.12.2012), claims (Family: none)	5
A	JP 2015-536365 A (Toyota Motor Europe NV/SA), 21 December 2015 (21.12.2015), entire text & US 2015/0295229 A1 & WO 2014/067574 A1 & EP 2915205 A	1-8
A	WO 2013/157458 A1 (Murata Mfg. Co., Ltd.), 24 October 2013 (24.10.2013), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2002-117830 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 19 April 2002 (19.04.2002), entire text (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M4/60(2006.01)i, H01M10/36(2010.01)i, H01G11/04(2013.01)n, H01G11/30(2013.01)n, H01G11/60(2013.01)n

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. H01M4/00-4/62

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
X Y	WO 2014/169122 A1 (UNIVERSITY OF HOUSTON SYSTEM) 2014.10.16, Claims 1-21, [0003][0038][0041][0052][0064]-[0067], FIGURES 22-28 & JP 2016-514897 A & US 2014/0308581 A1 & EP 2984698 A & KR 10-2015-0139944 A	1-4, 6-8 5
X	JP 2013-48012 A (学校法人早稲田大学) 2013.03.07, 【特許請求の範囲】【0029】【0041】 & WO 2011/068217 A1	1, 3, 6-8

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

22.06.2017

国際調査報告の発送日

04.07.2017

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）

青木 千歌子

4 X

9 3 5 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

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
Y	WO 2016/024594 A1 (国立研究開発法人 産業技術総合研究所) 2016.02.18, [請求項1]-[請求項9][0084]-[0097] & CN 106575793 A & KR 10-2017-0042660 A	5
Y	JP 2012-248478 A (株式会社デンソー) 2012.12.13, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	5
A	JP 2015-536365 A (トヨタ モーター ヨーロッパ ナームロゼ フ エンノートシャップ/ソシエテ アノニム) 2015.12.21, 全文 & US 2015/0295229 A1 & WO 2014/067574 A1 & EP 2915205 A	1-8
A	WO 2013/157458 A1 (株式会社村田製作所) 2013.10.24, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2002-117830 A (三菱化学株式会社) 2002.04.19, 全文 (ファミリーなし)	1-8