



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201543734 A

(43)公開日：中華民國 104 (2015) 年 11 月 16 日

(21)申請案號：104108966

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 03 月 20 日

(51)Int. Cl. : *H01M10/05 (2010.01)*

H01M4/134 (2010.01)

H01M10/0562(2010.01)

H01M10/0568(2010.01)

(30)優先權：2014/03/20 日本

2014-059152

2014/11/18 日本

2014-233215

(71)申請人：大日本印刷股份有限公司 (日本) DAI NIPPON PRINTING CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：小堀裕之 KOBORI, HIROYUKI (JP)；中村千紘 NAKAMURA, CHIHIRO (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：18 項 圖式數：4 共 38 頁

(54)名稱

二次電池及二次電池用電解液

(57)摘要

本發明提供一種成本便宜、省能源或 CO₂ 減量之新穎二次電池及二次電池用電解液。

本發明藉由二次電池(10)可解決上述課題，該二次電池(10)具備包含金屬作為正極活性物質之正極(1)、負極(2)、與電解液(3)，且電解液(3)包含電解質與溶劑，電解質包含離子性化合物 MX(M：金屬離子物質，X：陰離子物質)。此時，電解質係可構成為溶解於電解液中，或構成作為固體，負極(2)係可構成為包含用於使金屬離子物質 M 還原而金屬化或儲存之負極活性物質。

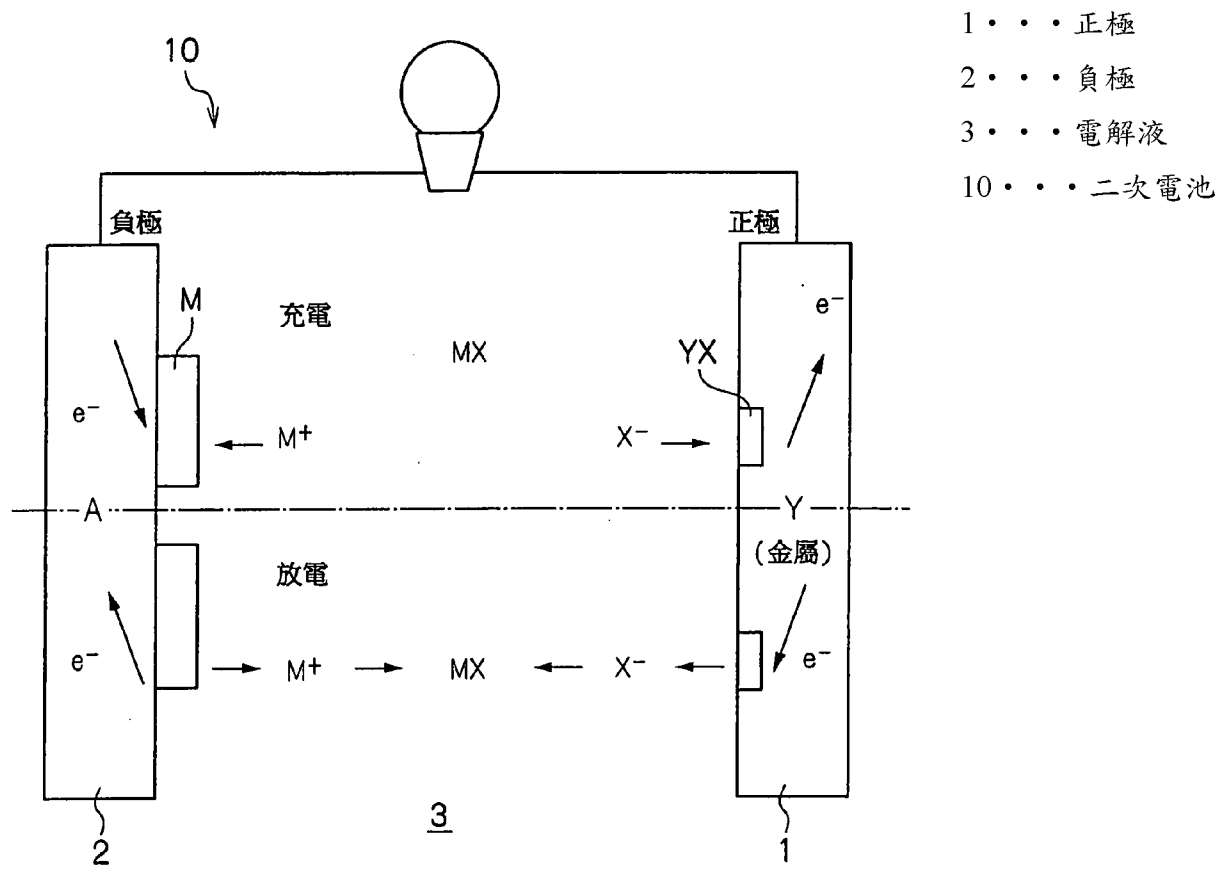


圖 1

201543734

發明摘要

※申請案號：104108966

※申請日：104 年 03 月 20 日

※IPC 分類：

H01M10/05(2010.01)
H01M4/134(2010.01)
H01M10/0562(2010.01)
H01M10/0568(2010.01)

【發明名稱】(中文/英文)

二次電池及二次電池用電解液

【中文】

● 本發明提供一種成本便宜、省能源或 CO₂ 減量之新穎二次電池及二次電池用電解液。

● 本發明藉由二次電池(10)可解決上述課題，該二次電池(10)具備包含金屬作為正極活性物質之正極(1)、負極(2)、與電解液(3)，且電解液(3)包含電解質與溶劑，電解質包含離子性化合物 MX(M：金屬離子物質，X：陰離子物質)。此時，電解質係可構成為溶解於電解液中，或構成作為固體，負極(2)係可構成為包含用於使金屬離子物質 M 還原而金屬化或儲存之負極活性物質。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

1：正極

2：負極

3：電解液

10：二次電池

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

二次電池及二次電池用電解液

【技術領域】

[0001] 本發明係關於一種成本便宜、省能源或 CO₂ 減量之新穎二次電池及二次電池用電解液。

【先前技術】

[0002] 二次電池已使用於攜帶機器、筆記型電腦、可攜式機器等各種電子機器。尤其，鋰離子二次電池具有高能量密度及高電壓，且充放電時於完全放電前進行充電時並無電池電容逐漸減少之現象(所謂記憶效果)，故多為使用作為電子機器之電源。

[0003] 目前，作為防止地球暖化之對策，已以世界規模致力於抑制 CO₂ 排放。該等中，石油依存度低、可助於 CO₂ 減量之插入式油電混合車(plug-in hybrid car)或電動車等下一代綠色能源汽車之開發與普及為當務之急。鋰離子二次電池亦被期待作為此種下一代綠色能源汽車之驅動力。

[0004] 鋰離子二次電池具體而言具有正極、負極、隔片、及非水電解液(參照專利文獻 1)。正極係於鋁箔等集電體上設置含有正極活性物質與黏著劑及導電劑之合劑

層而構成，負極係於銅箔等集電體上設置含有負極活性物質與黏著劑及導電劑之合劑層而構成。如此，正極活性物質係如琥珀酸鋰或鎳酸鋰之鋰過渡金屬複合氧化物，負極活性物質係石墨或各種合金材料等。然而，該鋰二次電池使用特殊且昂貴之鋰過渡金屬複合氧化物作為正極活性物質有其困難點。

[0005] 另一方面，作為鋰二次電池以外之二次電池，亦已提案鈉-氯化鎳電池 (Zebra battery) 等熔融鹽電池。鈉-氯化鎳之正極為鎳 (Ni)，負極為熔融鈉 (Na)，電解質為鋁化氯鈉 (熔點約 160℃)，作動溫度為 250℃。然而，該熔融鹽電池在常溫下不作動，作為省能源之二次電池並不夠。

[0006] 又，專利文獻 2~4 中揭示各種二次電池。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0007]

[專利文獻 1] 日本特開 2006-310010 號公報

[專利文獻 2] 國際公開第 2013/108309 號

[專利文獻 3] 國際公開第 2010/073978 號

[專利文獻 4] 日本特開 2007-200616 號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

[0008] 本發明之目的係提供一種成本便宜、省能源或 CO₂ 減量之新穎二次電池及二次電池用電解液。

[用以解決課題之手段]

[0009] (1) 用於解決上述課題之本發明之二次電池之特徵係具備：包含金屬作為正極活性物質之正極、負極、與電解液，前述電解液包含電解質與溶劑，前述電解質包含離子性化合物 MX(M：金屬離子物質，X：陰離子物質)。

[0010] 本發明之二次電池中，金屬鹽化合物係能構成作為固體。

[0011] 本發明之二次電池中，前述電解質係能構成作為固體。

[0012] 本發明之二次電池中，前述電解質係能構成為溶解於前述電解液中。

[0013] 本發明之二次電池中，構成前述金屬之金屬元素與前述陰離子物質之析出物係能構成作為固體。

[0014] 本發明之二次電池中，前述電解液可構成為包含構成前述金屬之金屬元素。

[0015] 本發明之二次電池中，前述負極可構成為包含構成離子性化合物 MX 之金屬離子物質之金屬。

[0016] 本發明之二次電池中，前述負極可構成為包含用以使前述金屬離子物質 M 還原而金屬化或儲存之負極活性物質。

[0017] 本發明之二次電池中，可構成為前述負極包含導電體，且前述正極活性物質之金屬之標準電極電位與前述負極之導電體之標準電極電位大於構成前述離子性化合物 MX 之金屬離子物質 M 之標準電極電位。此時，該等標準電極電位較好為 -0.257V 以上。

[0018] 本發明之二次電池中，可構成為於前述正極之至少一部分或單面上設置導電性物質。

[0019] 本發明之二次電池中，可構成為構成前述離子性化合物 MX 之金屬離子物質係選自鋰、鈉、鉀、鎂、鈣及鋁之任一者，且可構成為前述電解液為非水電解液。

[0020] 本發明之二次電池中，(A) 充電時，自前述離子性化合物 MX 解離之陰離子物質 X 與自前述正極活性物質電離之金屬離子物質 Y 於正極結合，而生成化合析出物 YX，並且自前述離子性化合物 MX 解離之陽離子物質 M 於前述負極被還原或儲存，而生成金屬析出物 M，(B) 放電時，來自前述化合析出物 YX 之陰離子物質 X 進行電離而返回前述電解液中，且來自前述化合析出物 YX 之金屬離子物質 Y 進行電離，且經電離之前述金屬離子物質 Y 在前述正極被還原，藉此恢復成金屬，並且來自前述金屬析出物 M 之經電離之金屬離子物質 M 返回前述電解液中。前述離子性化合物 MX 亦可為固體。前述化合析出物 YX 亦可為固體。且，充電前之前述負極中配置與前述金屬析出物 M 同種之金屬 M'。

[0021] (2) 用以解決上述課題之本發明之二次電池用

電解液係具備：包含金屬作為正極活性物質之正極、負極、與電解液之二次電池中所用之電解液，其特徵為包含電解質與溶劑，該電解質包含離子性化合物 MX (M：金屬離子物質，X：陰離子物質)。

[0022] 本發明之二次電池用電解液中，可構成為構成前述離子性化合物 MX 之金屬離子物質 M 係選自鋰、鈉、鉀、鎂、鈣及鋁之任一者，可構成為前述電解液為非水電解液。

[發明效果]

[0023] 依據本發明，可提供一種成本便宜、省能源或 CO₂ 減量之新穎二次電池及二次電池用電解液。尤其，不使用昂貴的活性物質，可在常溫下操作。

【圖式簡單說明】

[0024]

圖 1 係本發明之二次電池之原理之說明圖。

圖 2 係顯示本發明之二次電池之一例之說明圖。

圖 3 係顯示本發明之二次電池之另一例之說明圖。

圖 4 係顯示本發明之二次電池之又另一例之說明圖。

【實施方式】

[0025] 以下，針對本發明之二次電池及二次電池用電解液，參照圖式加以說明。又，本發明並不受限於下述

之實施形態。

[0026]

[二次電池]

本發明之二次電池 10 係如圖 1~圖 4 所示，具備正極 1、負極 2 及電解液 3。正極 1 包含金屬作為正極活性物質，電解液 3 包含電解質與溶劑，進而該電解質包含離子性化合物 MX(M：金屬離子物質，X：陰離子物質)。又，本說明書中，「金屬」係包含單質金屬及合金、以及於該等中摻雜其他元素而成者之用語。

[0027] 該二次電池 10 係如圖 1~圖 4 所示，(A) 充電時，自前述離子性化合物 MX 解離之陰離子物質 X，與自前述正極活性物質電離之金屬離子物質 Y 於正極結合，而生成化合析出物 YX，並且自前述離子性化合物 MX 解離之陽離子物質 M 於前述負極被還原或儲存，而生成金屬析出物 M，(B) 放電時，來自前述化合析出物 YX 之陰離子物質 X 進行電離而返回前述電解液中，且來自前述化合析出物 YX 之金屬離子物質 Y 進行解離，且經解離之前述金屬離子物質 Y 在前述正極被還原，藉此恢復成金屬，並且來自前述金屬析出物 M 之經電離之金屬離子物質 M 返回前述電解液中，或未返回電解液中亦在負極上與陰離子物質 X 化合而恢復為離子性化合物 MX。本發明之二次電池可藉該新的反應機制進行充放電。又，化合析出物之一部分亦可溶解。

[0028] 本發明之二次電池 10 之內部中，金屬鹽化合

物亦可作為固體。例如，充電前電解質之離子性化合物 MX 可作為固體之金屬鹽化合物。且，充電後，自正極活性物質之金屬電離之金屬元素與自解質之離子性化合物 MX 電離之陰離子物質之鹽可作為固體之金屬鹽化合物。再者，放電後，電解質之離子性化合物 MX 可再次作為固體之金屬鹽化合物。藉由使參與充放電之反應機制之金屬鹽化合物作為固體，可使超過金屬鹽化合物對溶劑之溶解度之量的金屬化合物參與充放電之反應機制，故可提高電池容量。

[0029] 以下，針對二次電池之構成要素詳細說明。

[0030]

(正極)

正極 1 其本身可為兼具集電體與活性物質者，亦可為以不同材料之集電體與活性物質構成者。正極包含金屬作為正極活性物質。正極活性物質的金屬之標準電極電位比構成離子性化合物 MX 之金屬離子物質 M 之標準電極電位大，於電解液 3 中不會自然溶出。此種金屬可列舉較好為標準電極電位約 -0.25V 之鎳(Ni)，及比鎳貴(標準電極電位約 -0.25V 以上)之金屬。具體可列舉為鎳(Ni， -0.257V)、銅(Cu， +0.340V)、銀(Ag， +0.799V)、鉑(Pt， +1.188V)、金(Au， +1.520V)等。其中，基於成本之觀點，較好為鎳、銅。

[0031] 正極 1 具有集電體時，係應用由不引起電極反應之材質所成之集電體。此種集電體可列舉為比正極活

性物質貴之金屬、導電性聚合物、碳等。該集電體與上述正極活性物質相互接合構成正極 1。接合手段與接合樣態並無特別限制。

[0032] 正極 1 之形狀並無特別限制，例如可為板狀，可薄片狀，亦可為粒子狀。且，正極 1 之大小或厚度亦無特別限制。且，正極 1 亦可為多孔質。

[0033] 如圖 4 所示，正極 1 之至少一部分或單面上亦可設置導電性物質 5。該導電性物質 5 係以與正極 1 接觸之方式設置，係於正極 1 之大部分用於反應時，用以對集電功能劣化時進行補充之集電體而作用。尤其較好在正極 1 之金屬為銅或鎳時設置。導電性物質 5 可設置於正極 1 之電解質側之相反側之單面整面上，亦可設置於該單面之一部分上。尤其，基於增加電解液與金屬直接反應之部位、發揮作為集電體之角色之觀點，較好設置於單面整面上。又，圖 4 係藉由積層薄片狀之正極 1 與薄片狀之導電性物質 5，而於正極 1 之單面上設置導電性物質 5。其他例並未圖示，但亦可藉由混合正極 1 之粒子之多數與導電性物質 5 之粒子之多數使整體成為薄片狀，而於正極 1 之至少一部分上設置導電性物質 5。

[0034] 導電性物質 5 可列舉為乙炔黑、科琴黑、石墨等之碳、聚苯胺等導電性高分子、金等金屬等。該導電性物質 5 可混合於包含聚偏氟化乙烯等樹脂黏合劑之 NMP(N-甲基-2-吡咯啉酮)等溶劑中作成導電性糊料，將該導電性糊料塗佈於正極 1 上而形成。作為溶劑可列舉為

NMP (N-甲基-2-吡咯啉酮)、MEK(甲基乙基酮)、IPA(異丙醇)、水等，將導電性糊料塗佈於正極上後藉乾燥可全部發揮去除或大致揮發去除。又，導電性糊料中亦可包含不使導電性過於降低之程度之黏合劑成分，黏合劑成分可列舉為聚偏氟化乙烯、聚環氧乙烷、聚乙烯醇等。

[0035] 正極 1 在充電時係如圖 1 及圖 2 所示，使自構成電解液 3 之離子性化合物 MX(例如 LiCl)解離之陰離子物質 X(例如 Cl^-)、與自構成正極 1 之正極活性物質電離之金屬離子物質 Y(例如 Cu 離子)在正極 1 結合，於正極 1 生成化合析出物 YX(例如 CuCl)。亦即，金屬離子物質 Y 與陰離子物質 X 化合在正極生成化合析出物 YX，將該化合析出物 YX 保持在正極保持充電狀態而作用。因此，藉由該金屬離子物質 Y，可長時間保持充電狀態。例如，金屬離子物質 Y 為 Cu，陰離子物質 X 為 Cl 離子時，於正極生成 CuCl(氯化銅)或 CuCl_2 (氯化亞銅)作為化合析出物 YX，金屬離子物質 Y 為 Ni，陰離子物質 X 為 Cl 離子時，於正極 1 生成 NiCl_2 作為化合析出物 YX。生成之化合析出物 YX 的氯化銅或氯化鎳藉由金屬離子物質 Y 的銅或鎳之作用，作為化合析出物 YX 保持在正極 1，並保持充電狀態。又，於正極生成之化合析出物 YX 的氯化銅或氯化鎳亦可於保持充電狀態之狀態，使其一部分或全部溶解於電解液中。藉由使化合析出物 YX 溶解於電解液中，而加速放電反應之進行。

[0036] 另一方面，放電時係如圖 1 及圖 2 所示，來

自於正極 1 生成或自電解液中返回正極 1 之化合析出物 YX(例如 CuCl)之陰離子物質 X(例如 Cl 離子)進行電離而脫出，返回電解液 3 中。進而，來自化合析出物 YX(例如 CuCl)之金屬離子物質 Y 進行電離，且經電離之金屬離子物質 Y(例如 Cu 離子)在正極 1 被還原而恢復成金屬(例如 Cu)，同時自金屬析出物 M 電離之金屬離子物質 M 返回電解液中。在正極 1 處以此機制引起充電反應與放電反應。

[0037]

(負極)

負極 2 只要包含金屬、碳之同位素、導電性聚合物等導電體即可，該導電體可為兼具集電體者，亦可以不同材料之集電體與導電體(負極材料)構成。負極 2 之導電體較好於電解液 3 中不自然溶出，而可使構成電解液 3 之離子性化合物 MX 之金屬離子物質 M 析出之材料。該負極 2 之導電體之標準電極電位比構成離子性化合物 MX 之金屬離子物質 M 之標準電極電位大，故在電解液 3 中不會自然溶出。該導電體可列舉較佳者為標準電極電位約 -0.25V 之鎳(Ni)、及比鎳貴(標準電極電位為約 -0.25V 以上)之金屬。具體可列舉為鎳(Ni, -0.257V)、銅(Cu, +0.340V)、銀(Ag, +0.799V)、鉑(Pt, +1.188V)、金(Au, +1.520V)等。其中，基於成本之觀點，以鎳、銅較佳。

[0038] 負極 2 中亦可包含用於使金屬離子物質 M 還原而金屬化之負極活性物質。該負極活性物質可列舉為錫、矽等。藉由該負極活性物質之作用，而具有防止金屬

離子物質 M 成長成樹枝狀且提高容量之優點，結果，可製作不短路之安全性高的電池。又，金屬離子物質 M 經還原而金屬化時，會有生成金屬離子物質 M 與構成負極 2 之金屬之合金之情況。

[0039] 且，負極 2 亦可包含用以儲存金屬離子物質 M 之負極活性物質。該負極活性物質可列舉為石墨、鈦酸鋰等。藉由該負極活性物質之作用，由於金屬離子物質 M 不與電解液直接接觸故有提高充放電效率之優點，結果，使循環特性提高。又，所謂「儲存」係指金屬離子物質 M 不為金屬之狀態，亦即直接成為離子之狀態之化合物。

[0040] 負極 2 具有集電體時，係應用由不引起電極反應之材質所成之集電體。該集電體可列舉為鎳、銅、銀、鉑、金等。該集電體與上述負極材料相互接合而構成負極 2。接合手段與接合樣態並無特別限制。

[0041] 負極 2 之形狀並無特別限制，例如可為板狀，可為薄片狀，亦可為粒子狀。且，負極 2 之大小或厚度亦無特別限制。又，負極 2 亦可為多孔質。

[0042] 負極 2 在充電時係如圖 1 及圖 2 所示，使來自構成電解液 3 之離子性化合物 MX 之 M(例如 Li)離子化而成為金屬離子(例如 Li 離子)，該金屬離子在負極 2 被還原而作為金屬析出物(例如 Li)被析出。例如，負極 2 為 Cu，該金屬離子為 Li 離子時，Li 離子在 Cu 電極上還原而析出金屬鋰，於負極 2 為鎳且金屬離子為 Li 離子時，Li 離子被鎳還原而析出金屬鋰。另一方面，放電時，於負

極 2 析出之金屬析出物(例如 Li)在電解液 3 中作為金屬離子(例如 Li 離子)被溶出，與來自正極 1 經離子化而脫出之陰離子(例如 Cl 離子)化合而恢復成離子性化合物 MX(例如 LiCl)。於負極 2 藉該機制引起充電反應與放電反應，此在過去並無而是新的反應機構。又，充電前之負極亦可預先以固體配置與金屬析出物 M(例如 Li)同種之金屬 M'(例如 Li)。藉由事先配置金屬 M'，在充電時(尤其是初期充電時)之 M 析出量不足時能以 M'補充。

[0043] 負極 2 中係如圖 3 所示，亦可以固體設置電解質。以固體設置之較佳電解質列舉較佳者為氯化鈉、氯化鉀、氯化鎂等，尤其，可列舉較佳者為氯化鈉。該等電解質大多為電絕緣性，較好與碳粒子等導電性材料混合利用。該電解質為例如使用使 $AlCl_3$ 溶於碳酸仲丙酯或碳酸仲乙酯之混合溶劑中而成者作為電解液構成二次電池時，負極 2 上之電解質(例如 NaCl)在充電時，金屬離子物質 M 的 Na 離子作為 Na 析出於負極 2 上，放電時，析出之 Na 作為 NaCl 恢復成電解質化合物 MX。且同時，陰離子物質 X 的 Cl 離子在充電時釋出於電解液中，與正極側之金屬反應形成化合析出物(例如 $CuCl$)，放電時自 $CuCl$ 解離而釋出於電解液中，與負極側之金屬離子物質 M 的 Na 反應而恢復成氯化鈉。設置於負極 2 之固體狀之電解質 4 由於進行該舉動，故就不使鈉自負極移動故而不產生樹枝狀方面為有利，發揮提高安全性且改善壽命之顯著效果。

[0044] 又，該固體狀之電解質 4 較好以厚度

0.01mm~0.5mm 設置。其厚度未達 0.01mm 時，會有太薄而不易獲得容量之情況，超過 0.5mm 時，會有反應變慢之情況。又，固體狀之電解質 4 可藉各種成膜手段設置於負極 2 上。

[0045]

(電解液)

電解液 3 包含電解質與溶劑。電解質包含離子性化合物 MX(M：金屬離子物質，X：陰離子物質)。離子性化合物 MX 只要為產生上述機制之充電反應與放電反應者即可。構成離子性化合物 MX 之金屬離子物質 M 可列舉為由鋰(Li)、鈉(Na)、鉀(K)、鎂(Mg)、鈣(Ca)、鋁(Al)、鈷(Co)及鋅(Zn)等選出之任一者。又，若為顯示與該等金屬離子物質 M 相同舉動者，則亦可為此處未列出之其他金屬離子物質。陰離子物質 X 列舉為氯(Cl)、氟(F)、溴(Br)、碘(I)、PF₆、TFSI(三氟甲烷磺醯基磺亞胺)、BF₄等。

[0046] 具體之離子性化合物 MX 可列舉為 LiCl、LiClO₄、LiBF₄、LiPF₆、LiAsF₆ 及 LiBr 等無機鋰鹽，LiB(C₆H₅)₄、LiN(SO₂CF₃)₂、LiC(SO₂CF₃)₃、LiOSO₂CF₃、LiOSO₂C₂F₅、LiOSO₂C₄F₉、LiOSO₂C₅F₁₁、LiOSO₂C₆F₁₃、及 LiOSO₂C₇F₁₅ 等有機鋰鹽等。

[0047] 又，亦可與離子性化合物 MX 一起包含路易斯酸。該情況下，路易斯酸係以藉由用於使正極活性物質離子(Y 離子)與離子性化合物 MX 之 X 離子或路易斯酸所

含之陰離子結合之介質而發揮輔助充放電時之離子性化合物 MX 之反應之作用。路易斯酸可列舉為例如 AlCl_3 、 CuCl 、 ZnCl_2 等。

[0048] 溶劑可列舉為環狀酯類、鏈狀酯類、環狀醚類及鏈狀醚類等。具體可列舉為 γ -丁內酯、環己酮、四氫呋喃、冠狀醚、碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯、乙二醇二甲基醚等。該等溶劑可單獨使用，亦可 2 種以上一起使用。

[0049] 構成電解液 3 之離子性化合物 MX 與溶劑之調配比例在將總量設為 100 質量%時，較好將離子性化合物 MX 設為 30 質量%以上，80 質量%以下之範圍內。藉由設為該範圍內，可實現良好的充放電。

[0050] 又，電解液亦可為如構成氧化還原電池之電解液般之循環。藉由使電解液循環，而具有使電池容量、電池壽命增大之優點。又，電解液亦可藉由混合聚合物等凝膠化劑，而成為聚合物凝膠等凝膠。凝膠狀之電解液由於流動性降低，故不易自外裝容器等溢出而不易引起正極與負極之短路，故使用其可提高電池之安全性。

[0051] 如圖 3 所示，電解質為設置於負極 2 上之固體狀電解質 4 時，如上述，較佳之電解質可列舉較佳者為氯化鋁、氯化鋰、氯化鈣等，尤其，可列舉較好為氯化鋁。此時之電解液之溶劑較好為碳酸仲丙酯、碳酸仲乙酯、碳酸二仲乙酯。又，固體狀之電解質 4 在不妨礙其作用之範圍內，較好含碳或導電性高分子等導電性物質，藉此，有提高充電或放電速度之優點。且，電解液基於改善

充放電效率之觀點，較好視需要包含於類似之電解液中添加之各種添加劑等。又，圖 3 為顯示電解質設置於負極 2 上之例。雖未圖示，但固體狀之電解質，與負極 2 上同樣，可設置於例如，正極 1 上、電解液 4 中、隔片上、外裝容器上等。亦即，固體狀之電解質只要設置在二次電池之內部與構成電解液之溶劑接觸之部位即可。配置固體狀之電解質之部位，為了縮短充放電時間，可考慮構成電解質之離子性化合物 MX (M ：金屬離子物質， X ：陰離子物質)之金屬離子物質在溶劑中之移動速度、與陰離子物質在溶劑中之移動速度加以決定。例如，金屬離子物質在溶劑中之移動速度比陰離子物質在溶劑中之移動速度慢時，可設置於負極上，或以使電解質與負極之距離短於電解質與正極之距離之方式設置於電池內之位置。又，陰離子物質在溶劑中之移動速度比金屬離子物質在溶劑中之移動速度慢時，可設置於正極上，或以使電解質與正極之距離短於電解質與負極之距離之方式設置於電池內之位置。

[0052] 本發明之二次電池 10 為具有上述新穎充放電機制之二次電池(蓄電池)，如上述，例如可使如 $LiCl$ 之金屬離子鹽解離成 Li 離子與 Cl 離子並進行充電、放電。此時，銅等之作為正極活性物質之金屬係用以保持充電狀態而固定 Cl 之方式作用。以該充放電機制作動之二次電池 10 可應用於各種金屬鹽中，具有成本便宜、能量密度高之優點。

[0053]

(其他構成)

二次電池 10 亦可複數積層上述以正極 1、負極 2 及電解液 3 構成之單一電池單元(cell)構造而提高電壓或電流。例如，可於其間隔著隔片積層單一電池構造而成。具體而言，正極 1 與隔片(未圖示)與負極 2 之積層體可以板狀狀態收納於外裝容器(未圖示)內，亦可以捲繞成渦卷狀之狀態收容於外裝容器中。於正極 1 及負極 2 分別連接未圖示之導線。連接於正極 1 之導線通常與外裝容器之正極端子連接，連接於負極 2 之導線通常與外裝容器之負極端子連接。

[0054] 隔片具有隔離正極 1 與負極 2 之功能，作為該隔片並無特別限制，可在二次電池領域中適當選擇過去已知之隔片而使用。又，隔片並非必要，例如藉由使用凝膠狀之電解液，可不使用隔片。

[0055] 此外，亦可使用一般所用之固體電解質作為隔膜。該隔膜可防止電池之短路，結果，具有提高安全性之優點。

[實施例]

[0056] 以下，列舉實施例詳細說明本發明之電池，本發明並不限於以下實施例。

[0057]

[實施例 1]

組裝 2 極式玻璃燒杯電池單元。使用銅棒(直徑

0.2mm)作為正極，使用銅棒(直徑 0.2mm)作為負極。電解液係在充填氬氣之手套箱內調製。分別準備 4 質量份之 LiCl、2 質量份之 N,N-二甲基甲醯胺、93 質量份之 EC(碳酸伸乙酯)、1 質量份之 PC(碳酸伸丙烯)，且將該等混合，邊攪拌邊在 60℃ 加熱 1 小時者使用作為電解液。以該等之正極、負極及電解液組裝玻璃燒杯電池單元。電池單元組裝時之注液作業亦在填充氬氣之手套箱內進行。

[0058] 將組裝之玻璃燒杯電池單元供於充電試驗與放電試驗。充電係在對於浸漬於電解液之銅之重量，在 0.8mA/g 之定電流控制下，充電至 4.8V 之電壓。隨後，中斷 300 秒。接著，在 0.8mA/g 之定電流控制下，放電至 0V 之電壓。結果，以充電電壓 3.1V 進行充電，以放電電壓約 2.7V 進行放電。由 X 射線繞射(XRD)測定，充電完成時於負極析出之析出物為鋰，於正極析出之析出物為氯化銅(CuCl)。進而，由感應耦合電漿(IPC)發光測定，確認充電完成時之電解液中包含銅，此顯示氯化銅之一部分溶解於電解液中。

[0059]

[實施例 2]

組裝 2 極式玻璃燒杯電池單元。使用鎳棒(直徑 0.2mm)作為正極，使用鎳棒(直徑 0.2mm)作為負極。電解液係在充填氬氣之手套箱內調製。分別準備 2 質量份之 LiPF₆、79 質量份之 EC(碳酸伸乙酯)、1 質量份之 PC(碳酸伸丙酯)，且將該等混合，邊攪拌邊在 60℃ 加熱 1 小時

而成者使用作為電解液。以該等之正極、負極及電解液組裝玻璃燒杯電池單元。電池單元組裝時之注液作業亦在填充氬氣之手套箱內進行。

[0060] 將組裝之玻璃燒杯電池單元供於充電試驗與放電試驗。充電係在對於浸漬於電解液中之銅之重量，在 0.8mA/g 之定電流控制下，充電至 4.2V 之電壓。隨後，中斷 300 秒。接著，在 0.8mA/g 之定電流控制下，放電至 0V 之電壓。結果，以充電電壓 3.5V 進行充電，且以放電電壓約為 3.3V 進行放電。由 XRD 測定，充電完成時於負極析出之析出物為鋰，於正極析出之析出物為氯化鎳。進而，由 IPC 發光測定，確認充電完成時之電解液中包含鎳，此顯示氯化鎳之一部分溶解於電解液。

[0061]

[實施例 3]

組裝 2 極式玻璃燒杯電池單元。使用銅棒(直徑 0.2mm)作為正極，使用銅棒(直徑 0.2mm)作為負極。電解液係在大氣下調製。分別準備 90 質量份之 ZnCl_2 、10 質量份之水，使該等混合，邊攪拌邊在 60°C 加熱 1 小時而成者使用作為電解液。以該等之正極、負極及電解液組裝 2 極式燒杯電池單元。電池單元組裝時之注液作業亦在大氣下進行。

[0062] 將組裝之玻璃燒杯電池單元供於充電試驗與放電試驗。充電係在對於浸漬於電解液中之銅之重量，在 0.8mA/g 之定電流控制下，充電至 1.2V 之電壓。隨後，

中斷 300 秒。接著，在 0.8mA/g 之定電流控制下，放電至 0V 之電壓。結果，以充電電壓 0.8V 進行充電，以放電電壓約為 0.6V 進行放電。由 XRD 測定，充電完成時於負極析出之析出物為鋅，於正極析出之析出物為氯化銅 (CuCl)。再者，由 IPC 發光測定，確認充電完成時之電解液中包含銅，此顯示氯化銅之一部分溶解於電解液。

[0063]

[實施例 4]

應用 NaCl 作為電解質，且使用隔片層合銅箔/隔片/含 NaCl 之膜/鋁箔而組裝 2 極式軟式封裝電池單元。

[0064] 具體而言，使用銅箔(厚度 10 μ m)作為正極，使用鋁箔(厚度 15 μ m)作為負極。於負極係使用氯化鈉作為電解質。將氯化鈉塗佈於負極板之鋁箔上，其構成為氯化鈉 80 質量份、石墨 10 質量份、聚偏氟化乙烯 10 質量份，塗佈量設為 110g/m²。使用不織布(日本 VILENE 股份有限公司製，OA-0711)作為隔片。電解液係在充填氬氣之手套箱內調製。分別準備 30 質量份之氯化鋁、60 質量份之三乙二醇二甲基醚、10 質量份之 EC(碳酸伸乙酯)，將該等混合，邊攪拌邊在 60℃ 加熱 1 小時而成者使用作為電解液。以該等之正極、負極及電解液組裝軟式封裝電池單元(銅箔/隔片/含 NaCl 之膜/鋁箔)。電極之大小為 4cm 見方，隔片為 5cm 見方、注液量設為 0.5g。電池單元組裝時之注液作業亦在填充氬氣之手套箱內進行。

[0065] 將組裝之軟式封裝電池單元供於充電試驗與

放電試驗。充電係在 5mA 之定電流控制下，充電至 4.3V 之電壓。隨後，中斷 300 秒。接著，在 5mA 之定電流控制下，放電至 0V 之電壓。結果，以充電電壓 3.1V 進行充電，以放電電壓約 2.4V 進行放電。由 XRD 測定，充電完成時於負極析出之析出物為鈉，於正極析出之析出物為氯化銅(CuCl)。進而接著在完成放電之階段中，於負極確認到氯化鈉。此顯示電解質的氯化鈉在充電時分成鈉與氯，且放電時恢復成固體之氯化鈉。

[0066]

[實施例 5]

實施例 4 中，除了負極設為鋁，正極設為 Fe(正極電位比負極金屬小，鐵箔：厚度 $10\mu\text{m}$)以外，餘與實施例 4 同樣進行實驗。

[0067] 將組裝之軟式封裝電池單元供於充電試驗與放電試驗。充電係在 5mA 之定電流控制下，充電至 4.3V 之電壓。隨後，中斷 300 秒。接著，在 5mA 之定電流控制下，放電至 0V 之電壓。結果，以充電電壓 2.9V 進行充電，以放電電壓約 2.1V 進行放電。由 XRD 測定，充電完成時於負極析出之析出物為鈉，於正極析出之析出物為氯化鐵。

[0068]

[實施例 6]

實施例 4 中，除了負極設為銅(銅箔：厚度 $10\mu\text{m}$)，正極設為 Fe(正極電位大於負極金屬，鐵箔：厚度 $10\mu\text{m}$)

以外，餘與實施例 4 同樣進行實驗。

[0069] 將組裝之軟式封裝電池單元供於充電試驗與放電試驗。充電係在 5mA 之定電流控制下，充電至 4.3V 之電壓。隨後，中斷 300 秒。接著，在 5mA 之定電流控制下，放電至 0V 之電壓。結果，於充電電壓 2.9V 進行充電，於放電電壓約 2.1V 進行放電。由 XRD 測定，充電完成時於負極析出之析出物為鈉，於正極析出之析出物為氯化鐵。

[0070]

[實施例 7]

實施例 4 中，除了使用銅與鎳之合金的銅鎳合金 (cupronickel)(厚度 100 μ m，NILACO 股份有限公司製)代替正極之銅箔以外，餘與實施例 4 同樣進行實驗。

[0071] 將組裝之軟式封裝電池單元供於充電試驗與放電試驗。充電係在 5mA 之定電流控制下，充電至 4.3V 之電壓。隨後，中斷 300 秒。接著，在 5mA 之定電流控制下，放電至 0V 之電壓。結果，以充電電壓 3.1V 進行充電，以放電電壓約 2.3V 進行放電。由 XRD 測定，充電完成時於負極析出之析出物為鈉，於正極析出之析出物為氯化銅(CuCl)。

[0072]

[實施例 8]

實施例 4 中，於正極之銅箔背面設置作為集電體之碳層。係由石墨粒子(CGC50，日本石墨公司製) 80 質量

份、聚偏氟化乙烯 20 質量份構成之膜，塗佈量為 50g/m^2 。接著，組裝由碳層/銅箔/隔片/含 NaCl 之膜/鋁箔所成之軟式封裝電池單元。

[0073] 將組裝之軟式封裝電池單元供於充電試驗與放電試驗。充電係在 5mA 之定電流控制下，充電至 4.3V 之電壓。隨後，中斷 300 秒。接著，在 5mA 之定電流控制下，放電至 0V 之電壓。結果，以充電電壓 3.1V 進行充電，以放電電壓約 2.3V 進行放電。由 XRD 測定，充電完成時於負極析出之析出物為鈉，於正極析出之析出物為氯化銅(CuCl)。

[0074]

[實施例 9]

實施例 4 中，除了使用氯化鎂取代氯化鈉作為電解質以外，餘與實施例 4 同樣進行實驗。

[0075] 將組裝之軟式封裝電池單元供於充電試驗與放電試驗。充電係在 5mA 之定電流控制下，充電至 4.3V 之電壓。隨後，中斷 300 秒。接著，在 5mA 之定電流控制下，放電至 0V 之電壓。結果，以充電電壓 2.5V 進行充電，以放電電壓約 1.8V 進行放電。由 XRD 測定，充電完成時於負極析出之析出物為鎂，於正極析出之析出物為氯化銅(CuCl)。

[0076]

[實施例 10]

實施例 4 中，除了使用氟化鋰取代氯化鈉作為電解質

以外，餘與實施例 4 同樣進行實驗。

[0077] 將組裝之軟式封裝電池單元供於充電試驗與放電試驗。充電係在 5mA 之定電流控制下，充電至 4.3V 之電壓。隨後，中斷 300 秒。接著，在 5mA 之定電流控制下，放電至 0V 之電壓。結果，以充電電壓 3.3V 進行充電，以放電電壓約 2.8V 進行放電。由 XRD 測定，充電完成時於負極析出之析出物為鋰，於正極析出之析出物為氯化銅(CuCl)與氟化銅(CuF)。

[0078]

[實施例 11]

組裝具備固體電解質膜與電解液 1 種之 2 極式軟式封裝電池單元。使用銅箔(厚度 10 μ m)作為正極及負極。於負極使用氯化鋰作為電解質。氯化鋰係塗佈於負極板之銅箔，其構成為氯化鋰 80 質量份、聚偏氟化乙烯 20 質量份，塗佈量設為 100g/m²。使用鋰離子傳導性陶瓷(LICGC，OHARA 股份有限公司製)作為隔片。電解液係在充填氬氣之手套箱內調製。分別準備氯化鋰 10 質量份、氯化鋁 20 質量份、碳酸伸乙酯 30 質量份、碳酸伸丙酯 40 質量份，將該等混合，邊攪拌邊在 60℃加熱 1 小時而成者使用作為電解液。以該等之正極、負極及電解液組裝軟式封裝電池單元(銅箔/LICGC/含 LiCl 之膜/銅箔)。電極大小為 4cm 見方，隔片為 5cm 見方，注液量設為 0.5g。電池單元組裝時之注液作業亦在充填氬氣之手套箱內進行。

[0079] 將組裝之軟式封裝電池單元供於充電試驗與放電試驗。充電係在 5mA 之定電流控制下，充電至 4.3V 之電壓。隨後，中斷 300 秒。接著，在 5mA 之定電流控制下，放電至 0V 之電壓。結果，以充電電壓 3.3V 進行充電，以放電電壓約 2.7V 進行放電。由 XRD 測定，充電完成時於負極析出之析出物為鋰，於正極析出之析出物為氯化銅(CuCl)。再者，由 ICP 發光測定，確認充電完成時之電解液中包含銅，此顯示氯化銅之一部分溶解於電解液。

[0080]

[實施例 12]

組裝具備固體電解質膜與電解液 2 種之 2 極式軟式封裝電池單元。使用銅箔(厚度 10 μ m)作為正極及負極。於負極使用氯化鋰作為電解質。氯化鋰係塗佈於負極板之銅箔，其構成為氯化鋰 80 質量份、聚偏氟化乙烯 20 質量份，塗佈量設為 100g/m²。使用鋰離子傳導性陶瓷(LICGC，OHARA 股份有限公司製)作為隔片。電解液係在充填氬氣之手套箱內調製。分別準備 20 質量份之 LiPF₆、40 質量份之碳酸仲乙酯、40 質量份之碳酸仲丙酯，並混合且邊攪拌邊在 60℃ 加熱 1 小時而成者使用作為負極側電解液。且，分別準備 10 質量份之氯化鋰、20 質量份之氯化鋁、30 質量份之碳酸仲乙酯、40 質量份之碳酸仲丙酯，交該等混合，且邊攪拌邊在 60℃ 加熱 1 小時而成者使用作為正極側電解液。以該等之正極、負極及電解液組裝軟式封裝電池單元，此時，因電解液為濕潤程

度而直接滴下於電極上，而不使正極側電解液與負極側電解液摻混(銅箔/LICGC/含 LiCl 之膜/銅箔)。電極大小為 4cm 見方，隔片為 5cm 見方，注液量設為 0.5g。電池單元組裝時之注液作業亦在充填氬氣之手套箱內進行。

[0081] 將組裝之軟式封裝電池單元供於充電試驗與放電試驗。充電係在 5mA 之定電流控制下，充電至 4.3V 之電壓。隨後，中斷 300 秒。接著，在 5mA 之定電流控制下，放電至 0V 之電壓。結果，於充電電壓 3.3V 進行充電，於放電電壓約 2.7V 進行放電。由 XRD 測定，充電完成時於負極析出之析出物為鋰，於正極析出之析出物為氯化銅(CuCl)。且，由 ICP 發光測定，確認充電完成時正極側電解液中包含銅，此顯示氯化銅之一部分溶解於正極側電解液。

[0082]

[實施例 13]

使用石墨作為負極活性物質組裝 2 極式之軟式封裝電池單元。使用銅箔(厚度 10 μ m)作為正極及負極。於負極之銅箔上以成為 100g/m² 之方式塗佈由石墨 90 質量份、聚偏氟化乙烯 10 質量份所成之負極活性物質層。進而自其上以成為 100g/m² 之方式塗佈由氯化鋰 80 質量份、聚偏氟化乙烯 20 質量份構成之膜。使用不織布作為隔片。電解液係在充填氬氣之手套箱內調製。分別準備氯化鋰 10 質量份、氯化鋁 20 質量份、碳酸仲乙酯 40 質量份、碳酸仲丙酯 30 質量份，將該等混合，邊攪拌邊在 60℃ 加

熱 1 小時而成者使用作為電解液。以該等之正極、負極及電解液組裝軟式封裝電池單元(銅箔/石墨層/含 LiCl 之膜/不織布/銅箔)。電極大小為 4cm 見方，隔片為 5cm 見方、注液量設為 3g。電池單元組裝時之注液作業亦在填充氬氣之手套箱內進行。

[0083] 將組裝之軟式封裝電池單元供於充電試驗與放電試驗。充電係在 5mA 之定電流控制下，充電至 4.3V 之電壓。隨後，中斷 300 秒。接著，在 5mA 之定電流控制下，放電至 0V 之電壓。結果，於充電電壓 2.7V 進行充電，於放電電壓約 2.0V 進行放電。由 XRD 測定，充電完成時於正極析出之析出物為氯化銅(CuCl)。

[0084]

[實施例 14]

實施例 13 中，除了使用金屬矽粒子作為負極活性物質以外，餘與實施例 13 同樣進行實驗。

[0085] 將組裝之軟式封裝電池單元供於充電試驗與放電試驗。充電係在 5mA 之定電流控制下，充電至 4.3V 之電壓。隨後，中斷 300 秒。接著，在 5mA 之定電流控制下，放電至 0V 之電壓。結果，於充電電壓 2.9V 進行充電，於放電電壓約 2.2V 進行放電。由 XRD 測定，充電完成時於正極析出之析出物為氯化銅(CuCl)。

[0086]

[實施例 15]

實施例 13 中，除了使用鈦酸鋰粒子作為負極活性物

質以外，餘與實施例 13 同樣進行實驗。

[0087] 將組裝之軟式封裝電池單元供於充電試驗與放電試驗。充電係在 5mA 之定電流控制下，充電至 4.0V 之電壓。隨後，中斷 300 秒。接著，在 5mA 之定電流控制下，放電至 0V 之電壓。結果，於充電電壓 1.8V 進行充電，於放電電壓約 1.2V 進行放電。由 XRD 測定，充電完成時於正極析出之析出物為氯化銅(CuCl)。

[0088]

[實施例 16]

應用 LiCl 作為電解質，且使用隔片層合銅箔/隔片/含 LiCl 之膜/銅箔組裝 2 極式軟式封裝電池單元。

[0089] 具體而言，使用銅箔(厚度 $10\mu\text{m}$)作為正極，使用銅箔(厚度 $10\mu\text{m}$)作為負極。於負極使用氯化鋰作為電解質。氯化鋰係塗佈於負極板之銅箔上，其構成為氯化鋰 80 質量份、聚偏氟化乙烯 20 質量份，塗佈量設為 $110\text{g}/\text{m}^2$ 。使用不織布(日本 VILENE 股份有限公司製，OA-0711)作為隔片。電解液係在充填氬氣之手套箱內調製。分別準備氯化鋁 30 質量份、30 質量份之三乙二醇二甲基醚、40 質量份之 EC(碳酸伸乙酯)，將該等混合，邊攪拌邊在 60°C 加熱 1 小時而成者使用作為電解液。以該等之正極、負極及電解液組裝軟式封裝電池單元(銅箔/隔片/含 LiCl 之膜/銅箔)。電極大小為 4cm 見方，隔板為 5cm 見方、注液量設為 0.2g。電池單元組裝時之注液作業亦在填充氬氣之手套箱內進行。

[0090] 將組裝之軟式封裝電池單元供於充電試驗與放電試驗。充電係在 5mA 之定電流控制下，充電至 4.3V 之電壓。隨後，中斷 300 秒。接著，在 5mA 之定電流控制下，放電至 0V 之電壓。結果，於充電電壓 3.1V 進行充電，於放電電壓約 2.4V 進行放電。由 XRD 測定，充電完成時於負極析出之析出物為鋰，於正極析出之析出物為氯化銅(CuCl)。進而接著在完成放電之階段中，隔片之兩面上確認有氯化鋰。此顯示電解質之氯化鋰在充電時分成鋰與氯，且放電時恢復成固體之氯化鋰。

[0091]

[實施例 17]

除了使用 Li 離子傳導聚合物代替隔片，且使用塗佈銅粒子之多孔質膜代替正極之銅箔以外，餘與實施例 16 同樣實驗。

[0092] 以 10 重量份之 LiTFSI 鹽、90 重量份之聚偏氟化乙烯之比例，完全溶解於環戊酮中作為 Li 離子傳導聚合物。以使乾燥後之膜厚成為 50 μ m 之方式將其塗佈於脫模 PET 薄膜上，在 100℃ 乾燥 1 小時。自脫模 PET 箔膜剝離，作成 Li 離子傳導聚合物。

又，在氫氣氛圍中以 500 度加熱氧化銅 1 小時，獲得銅粉。以成為該銅粉為 90 重量份、聚偏氟化乙烯為 10 重量份之方式塗佈於柔性石墨(grafoil)上，獲得由銅構成之多孔質膜。

[0093] 將組裝之軟式封裝電池單元供於充電試驗與

放電試驗。充電係在 5mA 之定電流控制下，充電至 4.3V 之電壓。隨後，中斷 300 秒。接著，在 5mA 之定電流控制下，放電至 0V 之電壓。結果，以充電電壓 3.1V 進行充電，以放電電壓約 2.4V 進行放電。由 XRD 測定，充電完成時於負極析出之析出物為鋰，於正極析出之析出物為氯化銅(CuCl)。進而接著在完成放電之階段中，於隔片之兩面上確認有氯化鋰。此顯示電解質的氯化鋰在充電時分成鋰與氯，且放電時恢復成固體之氯化鋰。

【符號說明】

[0094]

1：正極

2：負極

3：電解液

4：固體狀之電解質

5：導電性物質

10：二次電池

申請專利範圍

1. 一種二次電池，其特徵係具備：包含金屬作為正極活性物質之正極、負極、與電解液，前述電解液包含電解質與溶劑，前述電解質包含離子性化合物 MX (M ：金屬離子物質， X ：陰離子物質)。

2. 如請求項 1 之二次電池，其中金屬鹽化合物係固體。

3. 如請求項 1 之二次電池，其中前述電解質係固體。

4. 如請求項 1 之二次電池，其中前述電解質係溶解於前述電解液中。

5. 如請求項 1 或 3 之二次電池，其中構成前述金屬之金屬元素與前述陰離子物質之鹽係固體。

6. 如請求項 5 之二次電池，其中前述電解液包含構成前述金屬之金屬元素。

7. 如請求項 1 之二次電池，其中前述電解液包含構成前述金屬之金屬元素。

8. 如請求項 1 之二次電池，其中前述負極包含與構成離子性化合物 MX 之金屬離子物質為相同之金屬。

9. 如請求項 1 之二次電池，其中前述負極包含用以使前述金屬離子物質 M 還原而金屬化或儲存之負極活性物質。

10. 如請求項 1 之二次電池，其中前述負極包含導體，且前述正極活性物質之金屬之標準電極電位與前述負

極之導電體之標準電極電位大於構成前述離子性化合物 MX 之金屬離子物質 M 之標準電極電位。

11. 如請求項 1 之二次電池，其中前述正極之至少一部分或單面上設置有導電性物質。

12. 如請求項 1 之二次電池，其中構成前述離子性化合物 MX 之金屬離子物質 M 係選自鋰、鈉、鉀、鎂、鈣及鋁之任一者。

13. 如請求項 1 之二次電池，其中

(A) 充電時，自前述離子性化合物 MX 解離之陰離子物質 X 與自前述正極活性物質電離之金屬離子物質 Y 於正極結合，而生成化合析出物 YX，並且自前述離子性化合物 MX 解離之陽離子物質 M 於前述負極被還原或儲存，而生成金屬析出物 M，

(B) 放電時，來自前述化合析出物 YX 之陰離子物質 X 經電離而返回前述電解液中，且來自前述化合析出物 YX 之金屬離子物質 Y 進行電離，且經電離之前述金屬離子物質 Y 在前述正極被還原，藉此恢復成金屬，並且來自前述金屬析出物 M 之經電離之金屬離子物質 M 返回前述電解液中。

14. 如請求項 13 之二次電池，其中前述離子性化合物 MX 為固體。

15. 如請求項 13 或 14 之二次電池，其中前述金屬析出物 M 為固體。

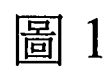
16. 如請求項 13 之二次電池，其中於充電前之前述

負極中配置與前述金屬析出物 M 同種之金屬 M'。

17. 一種二次電池用電解液，其係具備：包含金屬作為正極活性物質之正極、負極、與電解液之二次電池中所用之電解液，其特徵為

包含電解質與溶劑，該電解質包含離子性化合物 MX (M：金屬離子物質，X：陰離子物質)。

18. 如請求項 17 之二次電池用電解液，其中構成前述離子性化合物 MX 之金屬離子物質 M 係選自鋰、鈉、鉀、鎂、鈣及鋁之任一者，前述電解液為非水電解液。



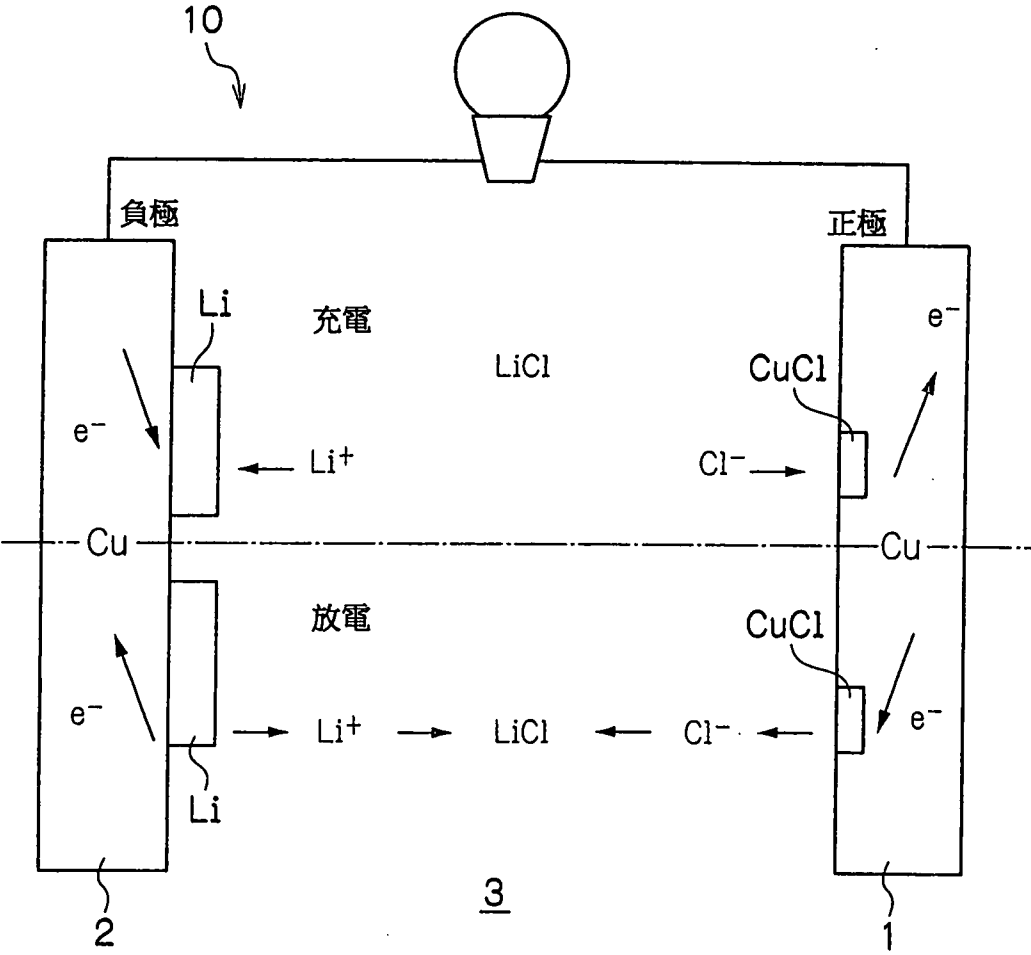


圖 2

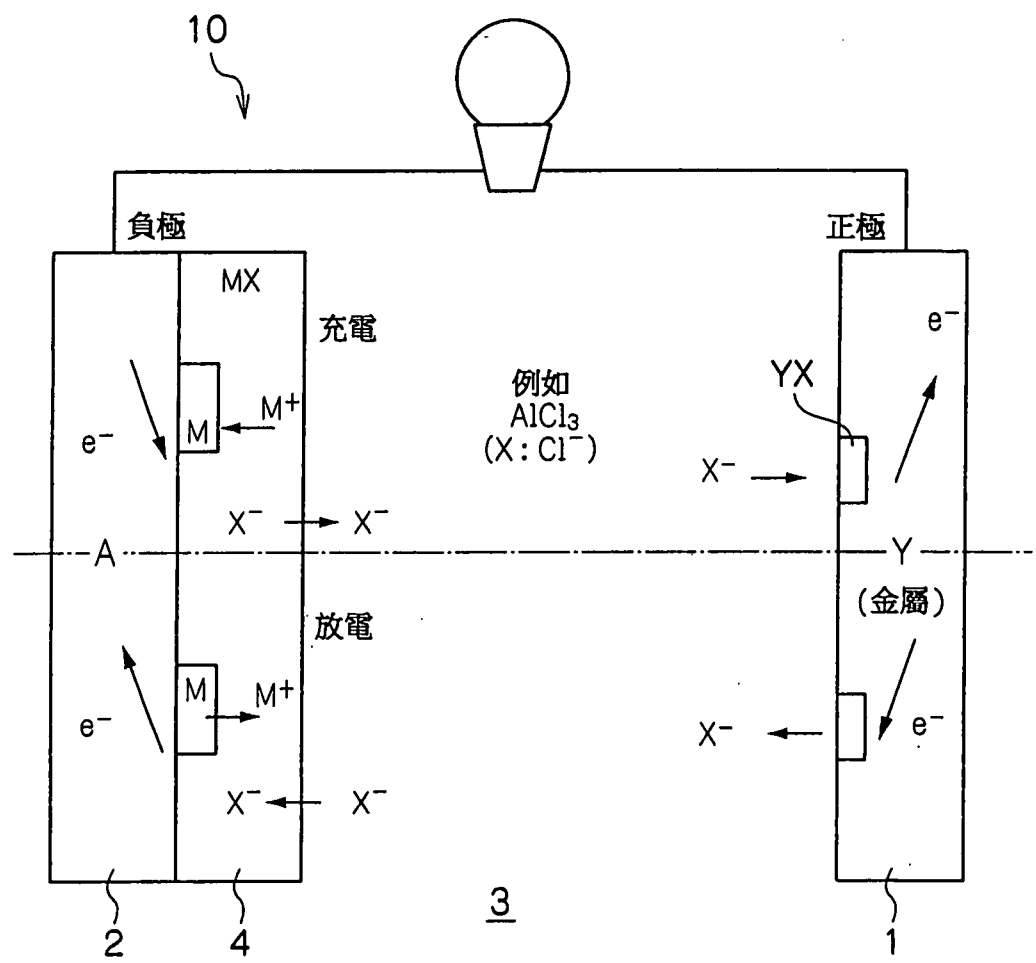


圖 3

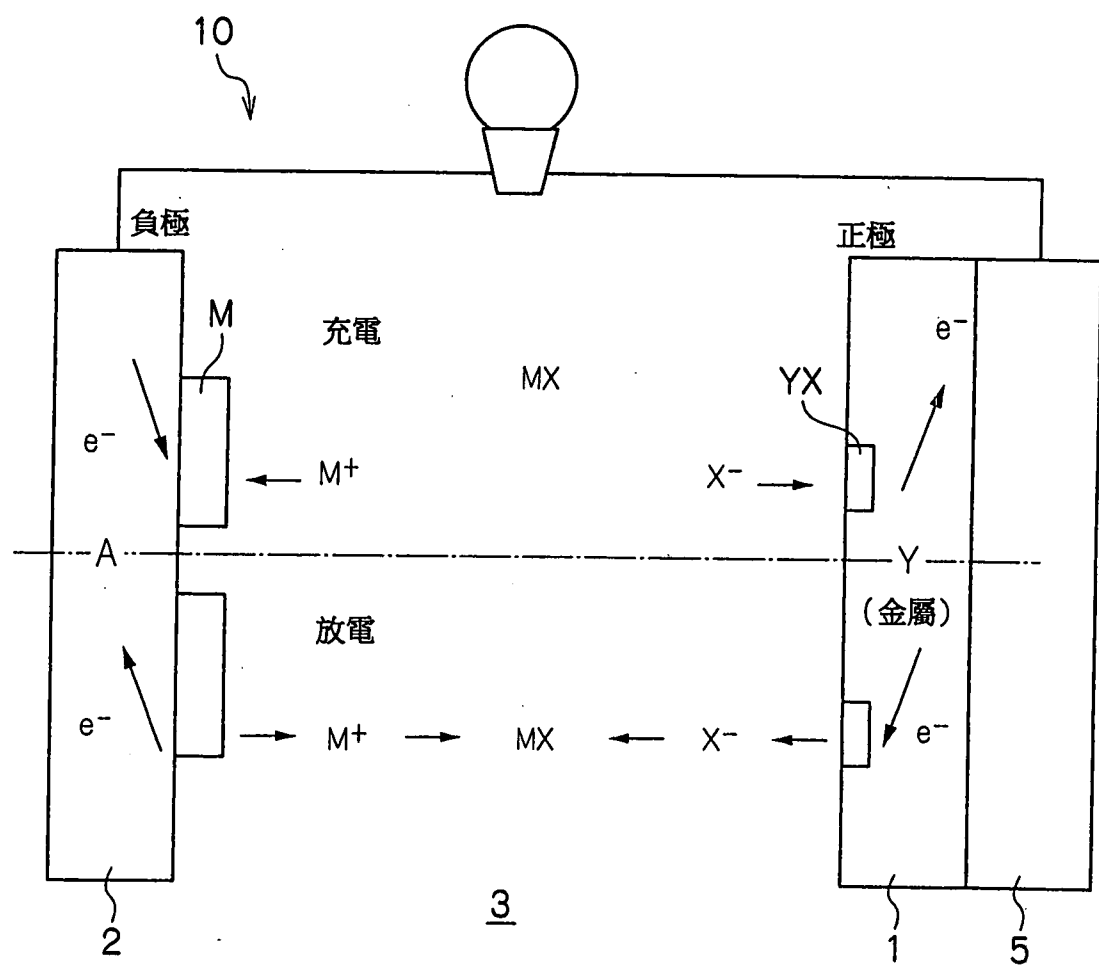


圖 4