(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2019-121609
(P2019-121609A)
(43)公開日　令和1年7月22日(2019.7.22)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
H01M 10/058	***(2010.01)***	H01M	10/058	5H017
H01M 10/052	***(2010.01)***	H01M	10/052	5H021
H01M 10/0562	***(2010.01)***	H01M	10/0562	5H029
H01M 10/0568	***(2010.01)***	H01M	10/0568	
H01M 10/0569	***(2010.01)***	H01M	10/0569	

審査請求 未請求　請求項の数 32　ＯＬ　（全 28 頁）　最終頁に続く

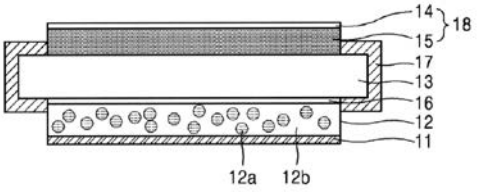
(21)出願番号　特願2018-247277 (P2018-247277)
(22)出願日　平成30年12月28日 (2018.12.28)
(31)優先権主張番号　10-2018-0001849
(32)優先日　平成30年1月5日 (2018.1.5)
(33)優先権主張国　韓国 (KR)

(71)出願人　390019839
三星電子株式会社
Ｓａｍｓｕｎｇ　Ｅｌｅｃｔｒｏｎｉｃｓ　Ｃｏ．，Ｌｔｄ．
大韓民国京畿道水原市霊通区三星路１２９
１２９，Ｓａｍｓｕｎｇ－ｒｏ，Ｙｅｏｎｇｔｏｎｇ－ｇｕ，Ｓｕｗｏｎ－ｓｉ，Ｇｙｅｏｎｇｇｉ－ｄｏ，Ｒｅｐｕｂｌｉｃ　ｏｆ　Ｋｏｒｅａ

最終頁に続く

(54)【発明の名称】無負極リチウム金属電池及びその製造方法

(57)【要約】　（修正有）
【課題】充放電効率の低下がなく、エネルギー密度が高く、寿命特性が改善された無負極リチウム金属電池及びその製造方法の提供。
【解決手段】正極集電体１４と、正極集電体上部に配置された正極活物質層１５と、を含む正極１８；正極上部に配置された負極集電体１１；正極１８と負極集電体１１との間に配置され、リチウム金属及びリチウム金属合金のうちから選択された１以上と、第１液体電解質と、を含む複合電解質１２；及び正極１８と複合電解質１２との間に配置された液体非透過性イオン伝導性複合膜１３；を含む無負極リチウム金属電池及びその製造方法。
【選択図】図１Ａ



【特許請求の範囲】
【請求項１】
正極集電体と、前記正極集電体上部に配置された正極活物質層と、を含む正極と、
前記正極上部に配置された負極集電体と、
前記正極と負極集電体との間に配置され、リチウム金属及びリチウム金属合金のうちから選択された１以上と、第１液体電解質と、を含む複合電解質と、
前記正極と複合電解質との間に配置された液体非透過性イオン伝導性複合膜と、を含む無負極リチウム金属電池。
【請求項２】
前記液体非透過性イオン伝導性複合膜は、正極と複合電解質とを物理的及び化学的に分離することを特徴とする請求項１に記載の無負極リチウム金属電池。
【請求項３】
前記液体非透過性イオン伝導性複合膜は、固体イオン伝導体膜、固体イオン伝導体と非イオン伝導体とを含んだ複合膜、またはその組み合わせ物であることを特徴とする請求項１または２に記載の無負極リチウム金属電池。
【請求項４】
前記固体イオン伝導体は、$Li_{1+x}Ti_{2-x}Al(PO_4)_3$（LTAP）（$0 \leqq X \leqq 4$）、Li－Ge－P－S－系物質、$Li_{1+x+y}Al_xTi_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}$（$0<x<2$、$0 \leqq y<3$）、$BaTiO_3$、$Pb(Zr,Ti)O_3$（PZT）、$Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO_3$（PLZT）（$O \leqq x<1$、$O \leqq y<1$）、$PB(Mg_3Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3$（PMN－PT）、$HfO_2$、$SrTiO_3$、$SnO_2$、$CeO_2$、$Na_2O$、MgO、NiO、CaO、BaO、$ZnO$、$ZrO_2$、$Y_2O_3$、$Al_2O_3$、$TiO_2$、$SiO_2$、SiC、リチウムホスフェート（$Li_3PO_4$）、リチウムチタンホスフェート（$Li_xTi_y(PO_4)_3$、$0<x<2$、$0<y<3$）、リチウムアルミニウムチタンホスフェート（$Li_xAl_yTi_z(PO_4)_3$、$0<x<2$、$0<y<1$、$0<z<3$）、$Li_{1+x+y}(Al,Ga)_x(Ti,Ge)_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}$（$O \leqq x \leqq 1$、$O \leqq y \leqq 1$）、リチウムランタンチタネート（$Li_xLa_yTiO_3$、$0<x<2$、$0<y<3$）、リチウムゲルマニウムチオホスフェート（$Li_xGe_yP_zS_w$、$0<x<4$、$0<y<1$、$0<z<1$、$0<w<5$）、リチウムニトリド（$Li_xN_y$、$0<x<4$、$0<y<2$）、$SiS_2$（$Li_xSi_yS_z$、$0<x<3$、$0<y<2$、$0<z<4$）系ガラス、$P_2S_5$（$Li_xP_yS_z$、$0<x<3$、$0<y<3$、$0<z<7$）系ガラス、$Li_2O$、LiF、LiOH、$Li_2CO_3$、$LiAlO_2$、$Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5-TiO_2-GeO_2$系セラミックス、ガーネット系セラミックス（$Li_{3+x}La_3M_2O_{12}$（$0 \leqq x \leqq 5$、M＝Te、NbまたはZr））、またはそれらの組み合わせ物であることを特徴とする請求項３に記載の無負極リチウム金属電池。
【請求項５】
前記固体イオン伝導体は、$Li_{1.4}Ti_{1.6}Al_{0.4}P_3O_{12}$、$Li_{1.3}Ti_{1.7}Al_{0.3}P_3O_{12}$、$Li_{10}GeP_2S_{12}$、$Li_7La_3Zr_2O_{12}$（LLZ）、$Li_2PO_3$（LiPON）、$Li_5La_3Ta_2O_{12}$、$La_{0.33}La_{0.55}TiO_3$、$Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}P_3O_{12}$、$Li_3BO_3$、$Li_4SiO_4-Li_3PO_4$、$Li_4SiO_4$、$Li_{1/3}La_{1/3}TiO_3$、$Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5-TiO_2-GeO_2$、またはその組み合わせ物であることを特徴とする請求項３に記載の無負極リチウム金属電池。
【請求項６】
前記液体非透過性イオン伝導性複合膜の厚みは、１０ないし１５０μｍであることを特徴とする請求項１から５のいずれか一項に記載の無負極リチウム金属電池。
【請求項７】
前記非イオン伝導体が、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリイミド、エポキシ樹脂、アクリル系樹脂、ポリエチレン、ポリエチレンオキシド、ポリフッ化ビニ

リデン、ポリビニルピロリドン、ポリ２－ビニルピリジン、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン－ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、パーフルオロアルコキシ共重合体、フッ素化された環状エーテル、ポリエチレンオキシドジアクリレート、ポリエチレンオキシドジメタクリレート、ポリプロピレンオキシドジアクリレート、ポリプロピレンオキシドジメタクリレート、ポリメチレンオキシドジアクリレート、ポリメチレンオキシドジメタクリレート、ポリ（C_1－C_5）アルキルジオールジアクリレート、ポリ（C_1－C_5）アルキルジオールジメタクリレート、ポリジビニルベンゼン、ポリエーテル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリエステル、ポリカルボキシル酸、ポリスルホン酸、ポリスルホン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリ（ｐ－フェニレン）、ポリアセチレン、ポリ（ｐ－フェニレンビニレン）、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセン、ポリ（ナフタレン－２，６－ジイル）、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとのコポリマー、ポリ（酢酸ビニル）、ポリ（ビニルブチラル－コ－ビニルアルコール－コ－酢酸ビニル）、ポリ（メチルメタクリレート－コ－エチルアクリレート）、ポリ塩化ビニル－コ－酢酸ビニル、ポリ（１－ビニルピロリドン－コ－酢酸ビニル）、ポリビニルピロリドン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリウレタン、ポリビニルエーテル、アクリロニトリル－ブタジエンラバー、スチレン－ブタジエンラバー、アクリロニトリル－ブタジエン－スチレンラバー、スルホネート化スチレン／エチレン－ブチレントリブロックコポリマー、エトキシル化ネオペンチルグリコールジアクリレート、エトキシル化ビスフェノールＡジアクリレート、エトキシル化脂肪族ウレタンアクリレート、エトキシル化C_1－C_5アルキルフェノールアクリレート及びC_1－C_5アルキルアクリレートからなる群のうち選択される１以上のアクリレートのうちから選択された１つのアクリレートモノマーから得られた高分子、またはその組み合わせ物からなる群から選択された１以上の高分子であることを特徴とする請求項３に記載の無負極リチウム金属電池。

【請求項８】

前記複合電解質の第１液体電解質は、リチウム塩と第１有機溶媒とを含み、

前記第１有機溶媒は、グライム系化合物、ジオキソラン系化合物、エーテル系化合物、フッ素化されたエーテル系化合物及びスルホン系化合物のうちから選択された１以上であることを特徴とする請求項１から７のいずれか一項に記載の無負極リチウム金属電池。

【請求項９】

前記正極活物質層は、リチウム塩と第２有機溶媒とを含む第２液体電解質を含み、

前記第２有機溶媒は、グライム系化合物、ジオキソラン系化合物、エーテル系化合物、フッ素化されたエーテル系化合物、スルホン系化合物及びカーボネート系化合物のうちから選択された１以上であることを特徴とする請求項１から８のいずれか一項に記載の無負極リチウム金属電池。

【請求項１０】

前記第２液体電解質は、第１液体電解質と互いに異なる組成を有することを特徴とする請求項９に記載の無負極リチウム金属電池。

【請求項１１】

前記第１液体電解質と第２液体電解質は、それぞれイオン性液体及び高分子イオン性液体のうちから選択された１以上をさらに含むことを特徴とする請求項９に記載の無負極リチウム金属電池。

【請求項１２】

前記第１液体電解質と第２液体電解質とにおいて、リチウム塩の含量は、それぞれ１ないし８Ｍであることを特徴とする請求項９に記載の無負極リチウム金属電池。

【請求項１３】

前記第１液体電解質と第２液体電解質とにおいて、リチウム塩の含量は、それぞれ２ないし５Ｍであることを特徴とする請求項９に記載の無負極リチウム金属電池。

【請求項１４】

前記リチウム金属合金は、ｉ）リチウム（Ｌｉ）と、ｉｉ）Ｓｉ、Ｓｎ、Ａｌ、Ｇｅ、Ｐｂ、Ｂｉ、Ｓｂ、Ｓｉ－Ｙ合金（前記Ｙは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、１３族ないし１６族元素、遷移金属、希土類元素、またはそれらの組み合わせ元素であり、Ｓｉは、除外される）、Ｓｎ－Ｙ合金（前記Ｙは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、１３族ないし１６族元素、遷移金属、希土類元素、またはそれらの組み合わせ元素であり、Ｓｎは、除外される）及びMnO_x（０＜ｘ≦２）のうちから選択された１以上と、を含むことを特徴とする請求項１から１３のいずれか一項に記載の無負極リチウム金属電池。

【請求項１５】

前記リチウム金属及びリチウム金属合金のうちから選択された１以上の含量は、複合電解質総重量１００重量部を基準にし、１ないし５０重量部であることを特徴とする請求項１から１４のいずれか一項に記載の無負極リチウム金属電池。

【請求項１６】

前記リチウム金属及びリチウム金属合金のうちから選択された１以上のサイズは、５ないし５０μｍであることを特徴とする請求項１から１５のいずれか一項に記載の無負極リチウム金属電池。

【請求項１７】

前記リチウム金属及びリチウム金属合金のうちから選択された１以上は、リチウム金属粉末、リチウム金属合金粉末、またはその混合物であることを特徴とする請求項１から１６のいずれか一項に記載の無負極リチウム金属電池。

【請求項１８】

前記複合電解質と液体非透過性イオン伝導性複合膜との間に、多孔性高分子膜をさらに含むことを特徴とする請求項１から１７のいずれか一項に記載の無負極リチウム金属電池。

【請求項１９】

前記多孔性高分子膜は、ポリエチレン膜、ポリプロピレン膜、ポリエチレンテレフタレート膜、ポリブチレンテレフタレート膜、ポリエステル膜、ポリアセタル膜、ポリアミド膜、ポリカーボネート膜、ポリイミド膜、ポリエーテルケトン膜、ポリエーテルスルホン膜、ポリフェニレンオキシド膜、ポリフェニレンスルフィド膜、ポリエチレンナフタレート膜及びその組み合わせ物のうちから選択された１以上であることを特徴とする請求項１８に記載の無負極リチウム金属電池。

【請求項２０】

前記リチウム金属及びリチウム金属合金のうちから選択された１以上は、無負極リチウム金属電池の充放電後のネックワークを形成し、相互連結された構造を有することを特徴とする請求項１から１９のいずれか一項に記載の無負極リチウム金属電池。

【請求項２１】

前記複合電解質内に、不織布が含まれていることを特徴とする請求項１から２０のいずれか一項に記載の無負極リチウム金属電池。

【請求項２２】

前記不織布が、セルロース、ポリエステル、ポリエーテルイミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、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、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリエチレンナフタレート、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル、ナイロン、ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾールのうちから選択された１以上の不織布であることを特徴とする請求項２１に記載の無負極リチウム金属電池。

【請求項２３】

前記無負極リチウム金属電池は、液体非透過性イオン伝導性複合膜保護用隔壁をさらに含むことを特徴とする請求項１から２２のいずれか一項に記載の無負極リチウム金属電池。

【請求項２４】

前記負極集電体は、メッシュ型集電体であることを特徴とする請求項１から２３のいずれか一項に記載の無負極リチウム金属電池。
【請求項２５】
前記複合電解質の第１液体電解質は、リチウム塩と第１有機溶媒とを含み、
前記リチウム塩は、ＬｉＳＣＮ、ＬｉＮ（ＣＮ）$_2$、Ｌｉ（ＣＦ$_3$ＳＯ$_2$）$_3$Ｃ、ＬｉＣ$_4$Ｆ$_9$ＳＯ$_3$、ＬｉＰＦ$_3$（Ｃ$_2$Ｆ$_5$）$_3$、ＬｉＣｌ、ＬｉＦ、ＬｉＢｒ、ＬｉＩ、ＬｉＢ（Ｃ$_2$Ｏ$_4$）$_2$、ＬｉＰＦ$_6$、ＬｉＰＦ$_5$（ＣＦ$_3$）、ＬｉＰＦ$_5$（Ｃ$_2$Ｆ$_5$）、ＬｉＰＦ$_5$（Ｃ$_3$Ｆ$_7$）、ＬｉＰＦ$_4$（ＣＦ$_3$）$_2$、ＬｉＰＦ$_4$（ＣＦ$_3$）（Ｃ$_2$Ｆ$_5$）、ＬｉＰＦ$_3$（ＣＦ$_3$）$_3$、ＬｉＰＦ$_4$（Ｃ$_2$Ｏ$_4$）$_2$、ＬｉＢＦ$_4$、ＬｉＢＦ$_3$（Ｃ$_2$Ｆ$_5$）、リチウムジフルオロ（オキサレート）ボレート（ＬｉＤＦＯＢ）、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（ＬｉＴＦＳＩ（ＬｉＮ（ＳＯ$_2$ＣＦ$_3$）$_2$））、リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（ＬｉＦＳＩ、ＬｉＮ（ＳＯ$_2$Ｆ）$_2$）、ＬｉＮ（ＳＯ$_2$Ｃ$_2$Ｆ$_5$）$_2$、ＬｉＣＦ$_3$ＳＯ$_3$、ＬｉＡｓＦ$_6$、ＬｉＳｂＦ$_6$、ＬｉＣｌＯ$_4$、またはその混合物であることを特徴とする請求項１から２４のいずれか一項に記載の無負極リチウム金属電池。
【請求項２６】
前記複合電解質は、半固体またはゲル形態を有することを特徴とする請求項１から２５のいずれか一項に記載の無負極リチウム金属電池。
【請求項２７】
前記複合電解質の厚みは、１０ないし１５０μｍであることを特徴とする請求項１から２６のいずれか一項に記載の無負極リチウム金属電池。
【請求項２８】
前記複合電解質がリチウム金属及びリチウム金属合金において、充放電後にも、前記負極集電体と接触することを特徴とする請求項１に記載の無負極リチウム金属電池。
【請求項２９】
前記複合電解質内において、前記リチウム金属及び前記リチウム金属合金のうちから選択された１以上と、第１液体電解質とが接触する面積が、同一体積のリチウム金属シート及びリチウム金属合金シートのうちから選択された１以上と、第１液体電解質とが接触する面積の２倍以上であることを特徴とする請求項１から２８のいずれか一項に記載の無負極リチウム金属電池。
【請求項３０】
リチウム金属及びリチウム金属合金のうちから選択された１以上、及び第１液体電解質を混合し、複合電解質形成用組成物を準備する段階と、
負極集電体上部に、前記複合電解質形成用組成物を供給し、それを乾燥させ、複合電解質を製造する段階と、
前記複合電解質、液体非透過性イオン伝導性複合膜、正極活物質層を含む正極、及び正極集電体を配置し、請求項１ないし２９のうちいずれか１項に記載の無負極リチウム金属電池を製造する段階と、を含む無負極リチウム金属電池の製造方法。
【請求項３１】
前記負極集電体上部に、複合電解質形成用組成物を供給した後、不織布を配置することを特徴とする請求項３０に記載の無負極リチウム金属電池の製造方法。
【請求項３２】
前記複合電解質と正極との間に、多孔性高分子膜をさらに配置することを特徴とする請求項３０または３１に記載の無負極リチウム金属電池の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、無負極リチウム金属電池及びその製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】

リチウム二次電池は、現在商用化された二次電池のうち、エネルギー密度が最も高い高性能二次電池であり、例えば、電気自動車のような多様な分野でも使用される。

【０００３】

リチウム二次電池の負極としては、リチウム金属薄膜が利用される。そのようなリチウム金属薄膜は、リチウムを板状に圧延して製造するのが一般的である。ところで、そのようなリチウム金属薄膜を負極として具備したリチウム二次電池においては、リチウム金属薄膜上にデンドライトが形成されて成長されることにより、リチウム二次電池のエネルギー密度及び長寿命の特性が満足すべきレベルに至ることができず、改善の余地が多い。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００４】

本発明が解決しようとする課題は、無負極リチウム金属電池を提供することである。

本発明が解決しようとする課題は、また、前述の無負極リチウム金属電池の製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【０００５】

一側面により、

正極集電体と、前記正極集電体上部に配置された正極活物質層と、を含む正極と、

前記正極上部に配置された負極集電体と、

前記正極と負極集電体との間に配置され、リチウム金属及びリチウム金属合金のうちから選択された１以上と、第１液体電解質と、を含む複合電解質と、

前記正極と複合電解質との間に配置された液体非透過性イオン伝導性複合膜を含む無負極と、が提供される。

【０００６】

他の側面により、

リチウム金属及びリチウム合金のうちから選択された１以上、並びに第１液体電解質を混合し、複合電解質形成用組成物を準備する段階と、

負極集電体上部に、前記複合電解質形成用組成物を供給し、それを乾燥させ、複合電解質を製造する段階と、

前記複合電解質、液体非透過性イオン伝導性複合膜、正極活物質層を含む正極と、正極集電体とを配置し、前述の無負極リチウム金属電池を製造する段階と、を含む無負極リチウム金属電池の製造方法が提供される。

【発明の効果】

【０００７】

本発明による無負極リチウム金属電池は、既存の無負極セルで発生する充放電効率の低下などの問題点を解決し、エネルギー密度が高く、寿命特性が改善される。

【図面の簡単な説明】

【０００８】

【図１Ａ】一具現例による無負極リチウム金属電池の構造を概略的に示す図面である。

【図１Ｂ】図１Ａの無負極リチウム金属電池を構成する液体非透過性イオン伝導性複合膜及び複合電解質及び負極集電体の構造を示す図面である。

【図１Ｃ】一具現例による複合電解質において、リチウム金属粒子の細部的な構造と、リチウム金属粒子の膨脹メカニズムとについて説明するための図面である。

【図２Ａ】実施例１によって製造された無負極リチウム金属電池のサイクル数による容量変化を示すグラフである。

【図２Ｂ】実施例１によって製造された無負極リチウム金属電池のサイクル数によるクーロン効率変化を示すグラフである。

【図３Ａ】比較例１によって製造された無負極リチウム金属電池のサイクル数による容量変化を示すグラフである。

【図３Ｂ】比較例１によって製造された無負極リチウム金属電池のサイクル数によるクー

ロン効率変化を示すグラフである。
【図４Ａ】比較例２によって製造された無負極リチウム金属電池のサイクル数による容量変化を示すグラフである。
【図４Ｂ】比較例２によって製造された無負極リチウム金属電池のサイクル数によるクーロン効率変化を示すグラフである。
【図５Ａ】実施例１及び比較例１によって製造された無負極リチウム金属電池のサイクル数による容量変化を示すグラフである。
【図５Ｂ】実施例１及び比較例２によって製造された無負極リチウム金属電池において、律速性能評価結果を示すグラフである。
【図６Ａ】実施例１及び比較例１によって製造された無負極リチウム金属電池の初期インピーダンス特性を示すグラフである。
【図６Ｂ】実施例１及び比較例１によって製造された無負極リチウム金属電池において、１サイクル後のインピーダンス特性を評価したグラフである。
【発明を実施するための形態】
【０００９】
以下、一具現例による無負極リチウム金属電池及びその製造方法について、さらに詳細に説明する。
正極集電体と、前記正極集電体上部に配置された正極活物質層と、を含む正極；前記正極上部に配置された負極集電体；前記正極と負極集電体との間に配置され、リチウム金属及びリチウム金属合金のうちから選択された１以上と、第１液体電解質と、を含む複合電解質；及び前記正極と複合電解質との間に配置された液体非透過性イオン伝導性複合膜を含む無負極リチウム金属電池が提供される。
【００１０】
負極としてリチウム金属薄膜を採用したリチウム金属電池は、充放電後、リチウム金属薄膜上部にリチウムデンドライトが形成されて成長されることにより、リチウム損失が発生する。その結果、リチウム金属電池の寿命及び容量特性が低下してしまう。そして、リチウム金属薄膜が板型形態を有するために、充電時、上部側または下部側だけに膨脹が可能である。その結果、充放電後、リチウム金属電池の体積膨脹を、所望の範囲レベルに制御し難く、それに対する改善が要求される。
【００１１】
本発明者らは、前述の問題点を解決するために、板状のリチウム負極薄膜を具備せず、負極集電体のみを利用することにより、エネルギー密度を改善させながら、液体電解質に、リチウム金属及びリチウム合金のうちから選択された１以上を分散または分布させた複合電解質を利用し、それを採用したリチウム金属電池の充放電効率を向上させる。一具現例によるリチウム金属電池は、複合電解質内のリチウム金属及びリチウム合金のうちから選択された１以上が、独立した金属粒子状態で膨脹自在であるために、前述の従来のリチウム金属電池の短所を解決することができる。
【００１２】
本明細書において用語「液体非透過性イオン伝導性複合膜」は、液体が通過または透過されずにイオン伝導性を有する複合膜を意味する。負極がない無負極リチウム金属電池において、複合電解質と正極との間に、液体非透過性イオン伝導性複合膜を配置すれば、正極と複合電解質とが物理的及び化学的に分離され、分離セルを形成する。そのような分離セルにおいては、正極及び複合電解質において、それぞれ異なる電解質を使用することができる。そのように最適化された電解質を使用し、高電圧酸化、デンドライト成長による電解液消耗のような電気化学的短所を補完することができる。その結果、従来のリチウム金属電池において、正極電解質及び負極電解質として、１種の電解質を利用する場合と比較し、広い電気化学的酸化及び還元電位窓を具現することができ、寿命特性が向上する。
【００１３】
本明細書において用語「無負極リチウム金属電池」は、初回充電（ｆｉｒｓｔ　ｃｈａｒｇｅ）以前に、アノード集電体上部に、負極活物質がないリチウム金属電池を示す。当

該技術分野に周知されているように、無負極リチウム金属電池は、初回充電サイクル後、負極が存在するとしても、無負極リチウム金属電池製造時には負極がない。それについてさらに詳細に説明すれば、開示された無負極リチウム金属電池は、ｉ）グラファイトのようなリチウム吸蔵／放出自在な負極活物質がない場合、ｉｉ）電池組み立て時または初回充電後、負極集電体上に、正極厚を基準にして、１０％以下の負極厚を有するリチウム金属薄膜またはリチウム合金薄膜が配置された場合、及び／あるいはｉｉｉ）電池組み立て時及び初回充電以前、負極活物質層が使用されないリチウム金属電池を意味する。ここで、「負極厚」は、負極集電体と負極活物質層との総厚を意味する。それにより、無負極リチウム金属電池は、負極を有するが、電池製造時、別個の負極活物質がリチウム金属電池内に存在せず、用語「無負極」が使用される。

【００１４】

液体非透過性イオン伝導性複合膜としては、例えば、固体イオン伝導体（ｓｏｌｉｄ ｉｏｎ ｃｏｎｄｕｃｔｏｒ）膜、固体イオン伝導体と非イオン伝導体とを含んだ複合膜またはその組み合わせ物を使用することができる。

【００１５】

固体イオン伝導体は、$Li_{1+x}Ti_{2-x}Al(PO_4)_3$（ＬＴＡＰ）（０≦Ｘ≦４）、Ｌｉ－Ｇｅ－Ｐ－Ｓ－系物質、$Li_{1+x+y}Al_xTi_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}$（０＜ｘ＜２、０≦ｙ＜３）、$BaTiO_3$、Ｐｂ（Ｚｒ，Ｔｉ）$O_3$（ＰＺＴ）、$Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO_3$（ＰＬＺＴ）（Ｏ≦ｘ＜１、Ｏ≦ｙ＜１）、$PB(Mg_3Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3$（ＰＭＮ－ＰＴ）、$HfO_2$、$SrTiO_3$、$SnO_2$、$CeO_2$、$Na_2O$、ＭｇＯ、ＮｉＯ、ＣａＯ、ＢａＯ、ＺｎＯ、$ZrO_2$、$Y_2O_3$、$Al_2O_3$、$TiO_2$、$SiO_2$、ＳｉＣ、リチウムホスフェート（$Li_3PO_4$）、リチウムチタンホスフェート（$Li_xTi_y(PO_4)_3$、０＜ｘ＜２、０＜ｙ＜３）、リチウムアルミニウムチタンホスフェート（$Li_xAl_yTi_z(PO_4)_3$、０＜ｘ＜２、０＜ｙ＜１、０＜ｚ＜３）、$Li_{1+x+y}(Al,Ga)_x(Ti,Ge)_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}$（Ｏ≦ｘ≦１、Ｏ≦ｙ≦１）、リチウムランタンチタネート（$Li_xLa_yTiO_3$、０＜ｘ＜２、０＜ｙ＜３）、リチウムゲルマニウムチオホスフェート（$Li_xGe_yP_zS_w$、０＜ｘ＜４、０＜ｙ＜１、０＜ｚ＜１、０＜ｗ＜５）、リチウムニトリド（Li_xN_y、０＜ｘ＜４、０＜ｙ＜２）、SiS_2（$Li_xSi_yS_z$、０＜ｘ＜３、０＜ｙ＜２、０＜ｚ＜４）系ガラス、P_2S_5（$Li_xP_yS_z$、０＜ｘ＜３、０＜ｙ＜３、０＜ｚ＜７）系ガラス、Li_2O、ＬｉＦ、ＬｉＯＨ、Li_2CO_3、$LiAlO_2$、$Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5-TiO_2-GeO_2$系セラミックス、ガーネット（ｇａｒｎｅｔ）系セラミックス（$Li_{3+x}La_3M_2O_{12}$（０≦ｘ≦５、Ｍ＝Ｔｅ、ＮｂまたはＺｒ））のうちから選択された１以上、またはそれらの組み合わせ物である。

【００１６】

固体イオン伝導体は、例えば、$Li_{1.4}Ti_{1.6}Al_{0.4}P_3O_{12}$、$Li_{1.3}Ti_{1.7}Al_{0.3}P_3O_{12}$、$Li_{10}GeP_2S_{12}$、$Li_7La_3Zr_2O_{12}$（ＬＬＺ）、$Li_2PO_3$（ＬｉＰＯＮ）、$Li_5La_3Ta_2O_{12}$、$La_{0.33}La_{0.55}TiO_3$、$Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}P_3O_{12}$、$Li_3BO_3$、$Li_4SiO_4-Li_3PO_4$、$Li_4SiO_4$、$Li_{1/3}La_{1/3}TiO_3$、$Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5-TiO_2-GeO_2$、またはその組み合わせ物を挙げることができる。

【００１７】

非イオン伝導体は、例えば、高分子でもある。該高分子は、例えば、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリイミド、エポキシ樹脂、アクリル系樹脂、ポリエチレン、ポリエチレンオキシド、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルピロリドン、ポリ２－ビニルピリジン、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン－ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、パーフルオロアルコキシ共重合体、フッ素化された環状エーテル、ポリエチレンオキシドジアクリルレート、ポリエチレ

ンオキシドデ－メタクリルレイト、ポリプロピレンオキサイドジアクリレート、ポリプロピレンオキシドジメタクリレート、ポリメチレンオキシドジアクリレート、ポリメチレンオキシドジメタクリレート、ポリ（C_1－C_5）アルキルジオールジアクリレート、ポリ（C_1－C_5）アルキルジオールジメタクリレートポリジビニルベンゼン、ポリエーテル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリエステル、ポリカルボキシル酸、ポリスルホン酸、ポリスルホン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリ（ｐ－フェニレン）、ポリアセチレン、ポリ（ｐ－フェニレンビニレン）、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセン、ポリ（ナフタレン－２，６－ジイル）、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとのコポリマー、ポリ（酢酸ビニル）、ポリ（ビニルブチラル－ｃｏ－ビニルアルコール－ｃｏ－酢酸ビニル）、ポリ（メチルメタクリレート－ｃｏ－エチルアクリレート）、ポリ塩化ビニル－コ－酢酸ビニル、ポリ（１－ビニルピロリドン－ｃｏ－酢酸ビニル）、ポリビニルピロリドン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリウレタン、ポリビニルエーテル、アクリロニトリル－ブタジエンラバー、スチレン－ブタジエンラバー、アクリロニトリル－ブタジエン－スチレンラバー、スルホネート化スチレン／エチレン－ブチレントリブロックコポリマー、エトキシル化ネオペンチルグリコールジアクリレート、エトキシル化ビスフェノールＡジアクリレート、エトキシル化脂肪族ウレタンアクリレート、エトキシル化C_1－C_5アルキルフェノールアクリレート及びC_1－C_5アルキルアクリレートからなる群のうち選択される１以上のアクリレートのうちから選択された１つのアクリレートモノマーから得られた高分子のうちから選択された１以上、またはそれらの組み合わせ物からなる群から選択された１以上である。

【００１８】

液体非透過性イオン伝導性複合膜として、米国特許公開ＵＳ－２０１５－００７９４８５－Ａ１、ＵＳ－２０１６－０１８１５８５－Ａ１、ＵＳ－２０１７－００９３００２－Ａ１及びＵＳ－２０１８－００４０９０４－Ａ１に開示された複合膜を利用することができる。複合膜は、複数個の貫通ホール（ｔｈｒｏｕｇｈ　ｈｏｌｅ）を有する有機膜、及び貫通ホールに配置された複数個のイオン伝導性無機物粒子を含む複合膜である。

【００１９】

複合膜において高分子の含量は、例えば、複合膜総重量１００重量部を基準にし、２５ないし１００重量部、５０ないし８０重量部、例えば、５０ないし７５重量部、例えば、５５ないし７０重量部であり、高分子は、例えば、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリイミド、エポキシ樹脂、アクリル系樹脂またはポリエチレンである。複合膜は例えば、ＬＴＡＰとポリビニルアルコールとを含んだ複合膜、またはＬＴＡＰとエポキシ樹脂とを含んだ複合膜でもある。ＬＴＡＰは、例えば、$Li_{1.4}Ti_{1.6}Al_{0.4}P_3O_{12}$、$Li_{1.3}Ti_{1.7}Al_{0.3}P_3O_{12}$のようなリチウムアルミニウムチタンホスフェート（$Li_xAl_yTi_z(PO_4)_3$、０＜ｘ＜２、０＜ｙ＜１、０＜ｚ＜３）を挙げることができる。

【００２０】

液体非透過性イオン伝導性複合膜の厚みは、１０ないし１５０μｍ、例えば、１５ないし９０μｍ、例えば、２０ないし５０μｍである。

【００２１】

複合電解質がリチウム金属及びリチウム合金の中での充放電後にも、負極集電体と接触する。そして、複合電解質内において、リチウム金属及びリチウム合金のうちから選択された１以上と、第１液体電解質とが接触する面積が、同一体積のリチウム金属シート及びリチウム合金シートのうちから選択された１以上と第１液体電解質とが接触する面積の２倍以上である。

【００２２】

図１Ａ及び図１Ｂを参照し、一具現例による無負極リチウム金属電池用複合電解質と、それを採用した無負極リチウム金属電池とについてさらに詳細に説明する。図１Ｂは、図１Ａの無負極リチウム金属電池において、液体非透過性イオン伝導性複合膜、複合電解質

及び負極集電体領域を示したものである。

【００２３】

一具現例による無負極リチウム金属電池は、図１Ａに図示されているように、板状のリチウム金属薄膜を具備せず、負極集電体１１上部に、複合電解質１２が配置された構造を具備している。複合電解質１２は、第１液体電解質１２ｂに、リチウム金属及びリチウム合金のうちから選択された１以上１２ａが分散された形態を有する。

【００２４】

複合電解質１２は、図１Ｂに図示されているように、不織布１２ｃをさらに含んでもよい。不織布１２ｃは、第１液体電解質１２ｂと、リチウム金属及びリチウム合金のうちから選択された１以上１２ａとを担持する役割を行うことができる。不織布１２ｃは、省略可能である。例えば、負極集電体がメッシュタイプである場合、不織布を使用しなくてもよい。複合電解質１２内において、第１液体電解質１２ｂが等しく分布される。

【００２５】

第１液体電解質１２ｂは、リチウム塩と第１有機溶媒とを含む。リチウム塩と第１有機溶媒は、リチウム金属電池で一般的に使用されるものであるならば、全て使用可能である。第１液体電解質１２ｂは、例えば、高濃度電解液でもある。高濃度電解液は、例えば、１ないし８Ｍ、例えば、２Ｍないし５Ｍ、または２ないし４Ｍのリチウム塩を含んだ電解液を有することができる。

【００２６】

正極集電体１４上に正極活物質層１５が配置され、正極１８を形成する。正極活物質層１５は、正極活物質を含み、第２液体電解質が含まれてもよい。正極１８と複合電解質１２との間には、それらを分離する液体非透過性イオン伝導性複合膜１３が存在する。液体非透過性イオン伝導性複合膜１３は、正極１８中に含有された第２液体電解質が、複合電解質１２側に移動するか、あるいは複合電解質１２の第１液体電解質が正極側に移動することを防ぐ。

【００２７】

液体非透過性イオン伝導性複合膜１３と複合電解質１２との間には、それらの電気化学的な接触を防ぐための多孔性高分子膜１６が配置される。図１Ａ及び図１Ｂには、多孔性高分子膜１６がいずれも含まれているが、必要によっては、省略することもできる。そして、図１Ａに図示されているように、複合電解質１２を保護するための隔壁１７が設けられる。隔壁１７は、複合電解質１２を保護する機能が可能であるならば、図１Ａに図示された構造以外に、他の構造を有することも可能である。隔壁１７は、例えば、電池ケース（ポーチ）材料によってもなる。

【００２８】

図１Ｂの不織布１２ｃは、気孔度が、１０ないし９０体積％、例えば、１０ないし８０体積％、例えば、１０ないし５０体積％、例えば、２５ないし５０体積％であり、平均気孔サイズは、０．１ないし１０μｍ、例えば、０．０１ないし８μｍ、例えば、０．１ないし１．０μｍであり、該不織布は、例えば、セルロース、ポリエステル（例：ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエーテルイミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリエチレンナフタレート、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル、ナイロン及びポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾールのうちから選択された１以上の不織布でもある。

【００２９】

多孔性高分子膜１６は、その厚みが５ないし３０μｍ、例えば、５ないし２５μｍ、例えば、１０ないし２０μｍである。多孔性高分子膜は、ポリエチレン膜、ポリプロピレン膜、ポリエチレンテレフタレート膜・ポリブチレンテレフタレート膜のようなポリエステル膜、ポリアセタル膜、ポリアミド膜、ポリカーボネート膜、ポリイミド膜、ポリエーテ

ルケトン膜、ポリエーテルスルホン膜、ポリフェニレンオキシド膜、ポリフェニレンスルフィド膜、ポリエチレンナフタレート膜、またはその組み合わせ物である。

【００３０】

図１Ｃは、一具現例による複合電解質において、リチウム金属粒子の細部的な構造、及び膨張メカニズムついて説明したものである。それを参照すれば、一具現例によるリチウム金属電池は、第１液体電解質１２ｂを含んだ複合電解質１２内のリチウム金属及びリチウム合金のうちから選択された１以上１２ａが、独立した金属粒子状態で、放射形に膨張自在であり、充放電過程において、リチウム損失を防ぐことができる。

【００３１】

一般的なリチウム金属電池においては、充電時、リチウムイオンがリチウム金属薄膜に電着される。しかし、一具現例によるリチウム金属電池において、複合電解質は、放電時、リチウムイオンを提供し、充電時、リチウムイオンが、さらに複合電解質内のリチウム金属及びリチウム合金のうちから選択された１以上に移動され、リチウム金属及びリチウム合金のうちから選択された１以上の表面に電着される。そのような過程を介して、リチウム金属及びリチウム合金のうちから選択された１以上は、互いに連結された構造体を形成することができ、そのような構造体は、負極集電体の少なくとも一面に結合及び／または配置される。

【００３２】

一具現例による複合電解質の第１液体電解質、及び正極の第２液体電解質は、互いに異なってもよい。第１液体電解質と第２液体電解質とが異なる組成であるとき、無負極リチウム金属電池の高電圧酸化、デンドライト成長による電解液損失のような電気化学的短所を補完することができる。

【００３３】

第１液体電解質及び第２液体電解質は、リチウム塩と有機溶媒とを含む。第１液体電解質及び第２液体電解質は、それぞれイオン性液体及び高分子イオン性液体のうちから選択された１以上をさらに含んでもよい。

【００３４】

イオン性液体は、常温（２５℃）で溶融状態であるイオン性物質であり、陽イオンと陰イオンとを含むものであるならば、制限なしに使用可能である。イオン性液体は、陽イオンとしては、以下に限定されるものではないが、イミダゾリウム、アンモニウム、ピロリジニウム及びピペリジニウムのうちから選択された１以上の陽イオンを含み、陰イオンとしては、以下に限定されるものではないが、ビス（フルオロスルホニル）イミド、ビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド、フルオロボレート及びフルオロホスフェートのうちから選択された１以上の陰イオンを含む。陽イオンの具体的な例としては、トリエチルアンモニウムなどのアルキルアンモニウム、エチルメチルイミダゾリウム・ブチルメチルイミダゾリウムなどのイミダゾリウム、１－メチル－１－プロピルピロリジニウムなどのピロリジニウム、またはメチルプロピルピペリジニウムの陽イオンを有することができる。また、陰イオンの具体的な例としては、ビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド（ＴＦＳＩ）、ビス（ペンタフルオロエチルスルホニル）イミド（ＢＥＴＩ）、テトラフルオロボレート（ＢＦ４）またはヘキサフルオロホスフェート（（ＰＦ６）の陰イオンが挙げられる。

【００３５】

イオン性液体は、具体的な例を挙げれば、［ｅｍｉｍ］Ｃｌ／$AlCl_3$（ｅｍｉｍ＝ｅｔｈｙｌ ｍｅｔｈｙｌ ｉｍｉｄａｚｏｌｉｕｍ：エチルメチルイミダゾリウム）、［ｂｍｐｙｒ］NTf_2（ｂｐｐｙｒ＝ｂｕｔｙｌ ｍｅｔｈｙｌ ｐｙｒｉｄｉｎｉｕｍ：ブチルメチルピリジニウム）、［ｂｐｙ］Ｂｒ／$AlCl_3$（ｂｐｙ＝４，４’－ｂｉｐｙｒｉｄｉｎｅ：４，４’‐ビピリジン）、［ｃｈｏｌｉｎｅ］Ｃｌ／$CrCl_3$・$6H_2O$、［［ｅｍｉｍ］ＯＴｆ／［ｈｍｉｍ］Ｉ（ｈｍｉｍ＝ｈｅｘｙｌ ｍｅｔｈｙｌｉｍｉｄａｚｏｌｉｕｍ：ヘキシルメチルイミダゾリウム）、［ｃｈｏｌｉｎｅ］Ｃｌ／$HOCH_2CH_2OH$、［$Et_2MeN(CH_2CH_2OMe)$］BF_4（Ｅｔ＝ｅ

ｔｈｙｌ：エチル、Ｍｅ＝ｍｅｔｈｙｌ：メチル、Ｐｒ＝ｐｒｏｐｙｌ：プロピル、Ｂｕ＝ｂｕｔｙｌ：ブチル、Ｐｈ＝ｐｈｅｎｙｌ：フェニル、Ｏｃｔ＝ｏｃｔｙｌ：オクチル、Ｈｅｘ＝ｈｅｘｙｌ：ヘキシル）、［$Bu_3PCH_2CH_2C_8F_{17}$］ＯＴｆ（ＯＴｆ＝ｔｒｉｆｌｕｏｒｏｍｅｔｈａｎｅ ｓｕｌｆｏｎａｔｅ：トリフルオロメタンスルホネート）、［ｂｍｉｍ］PF_6（ｂｍｉｍ＝ｂｕｔｙｌ ｍｅｔｈｙ ｌｉｍｉｄａｚｏｌｉｕｍ：ブチルメチルイミダゾリウム）、［ｂｍｉｍ］BF_4、［ｏｍｉｍ］ＰＦ６（ｏｍｉｍ＝ｏｃｔｙｌ ｍｅｔｈｙ ｌｉｍｉｄａｚｏｌｉｕｍ：オクチルメチルイミダゾリウム）、［$Oct_3PC_{18}H_{37}$］Ｉ、［$NC(CH_2)_3mim$］NTf_2（ｍｉｍ＝ｍｅｔｈｙ ｌｉｍｉｄａｚｏｌｉｕｍ：メチルイミダゾリウム）、［Pr_4N］［$B(CN)_4$］、［ｂｍｉｍ］NTf_2、［ｂｍｉｍ］Ｃｌ、［ｂｍｉｍ］［$Me(OCH_2CH_2)_2OSO_3$］、［$PhCH_2mim$］ＯＴｆ、［$Me_3NCH(Me)CH(OH)Ph$］NTf_2、［ｐｍｉｍ］［$(HO)_2PO_2$］（ｐｍｉｍ＝ｐｒｏｐｙｌ ｍｅｔｈｙ ｌｉｍｉｄａｚｏｌｉｕｍ：プロピルメチルイミダゾリウム）、［（６－Ｍｅ）ｑｕｉｎ］NTf_2（ｂｑｕｉｎ＝ｂｕｔｙｌ ｑｕｉｎｏｌｉｎｉｕｍ：ブチルキノリウム、［ｂｍｉｍ］［Cu_2Cl_3］、［$C_{18}H_{37}OCH_2mim$］BF_4（ｍｉｍ＝ｍｅｔｈｙ ｌｉｍｉｄａｚｏｌｉｕｍ：メチルイミダゾリウム）、［ｈｅｉｍ］PF_6（ｈｅｉｍ＝ｈｅｘｙｌ ｅｔｈｙ ｌｉｍｉｄａｚｏｌｉｕｍ：ヘキシルエチルイミダゾリウム）、［ｍｉｍ（$CH_2CH_2O)_2CH_2CH_2$ｍｉｍ］［ＮＴｆ２］２（ｍｉｍ＝ｍｅｔｈｙ ｌｉｍｉｄａｚｏｌｉｕｍ：メチルイミダゾリウム）、［ｏｂｉｍ］PF_6（ｏｂｉｍ＝ｏｃｔｙｌ ｂｕｔｙ ｌｉｍｉｄａｚｏｌｉｕｍ：オクチルブチルイミダゾリウム）、［ｏｑｕｉｎ］NTf_2（ｏｑｕｉｎ＝ｏｃｔｙｌ ｑｕｉｎｏｌｉｎｉｕｍ：オクチルキノリニウム）、［ｈｍｉｍ］［$PF_3(C_2F_5)_3$］、［$C_{14}H_{29}$ｍｉｍ］Ｂｒ（ｍｉｍ＝ｍｅｔｈｙ ｌｉｍｉｄａｚｏｌｉｕｍ：メチルイミダゾリウム）、［$Me_2N(C_{12}H_{25})_2$］NO_3、［ｅｍｉｍ］BF_4、［$MeN(CH_2CH_2OH)_3$］、［$MeOSO_3$］、［$Hex_3PC_{14}H_{29}$］NTf_2、［ｅｍｉｍ］［$EtOSO_3$］、［ｃｈｏｌｉｎｅ］［ｉｂｕｐｒｏｆｅｎａｔｅ］、［ｅｍｉｍ］NTf_2、［ｅｍｉｍ］［$(EtO)_2PO_2$］、［ｅｍｉｍ］Ｃｌ／$CrCl_2$、［$Hex_3PC_{14}H_{29}$］$N(CN)_2$などでもあるが、必ずしもそれらに限定されるものではなく、当該技術分野において、イオン性液体として使用されるものであるならば、いずれも可能である。

【００３６】

高分子イオン性液体は、イミダゾリウム基を含む有機陽イオン、及び有機または無機の陰イオンによって構成された高分子形態のイオン性化合物である。高分子イオン性液体の陽イオンとしては、ポリ（１－ビニル－３－アルキルイミダゾリウム）、ポリ（１－アリル－３－アルキルイミダゾリウム）またはポリ（１－（メタ）アクリロイルオキシ－３－アルキルイミダゾリウム）の陽イオンを含む。羅列された陽イオンにおいて、アルキルは、Ｃ１ないしＣ６の炭素数を有する。高分子イオン性液体の陰イオンとしては、CH_3COO^-、CF_3COO^-、$CH_3SO_3^-$、$CF_3SO_3^-$、$(CF_3SO_2)_2N^-$、$(CF_3SO_2)_3C^-$、$(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$、$C_4F_9SO_3^-$、$C_3F_7COO^-$、$(CF_3SO_2)(CF_3CO)N^-$またはその組み合わせを含む。

【００３７】

高分子イオン性液体は、例えば、ポリ（１－ビニル－３－アルキルイミダゾリウム）、ポリ（１－アリル－３－アルキルイミダゾリウム）、ポリ（１－（メタ）アクリロイルオキシ－３－アルキルイミダゾリウム）などの陽イオンを含む。前記羅列された陽イオンにおいて、アルキルは、Ｃ１ないしＣ６の炭素数を有する。そして、高分子イオン性液体は、例えば、ポリジアリルジメチルアンモニウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドを有することができる

【００３８】

リチウム金属及び前記リチウム合金のうちから選択された１以上のサイズは、５ないし５０μｍ、例えば、１０ないし５０μｍ、例えば、２０ないし５０μｍである。本明細書

において、用語「サイズ」は、リチウム金属及びリチウム合金のうちから選択された１以上が粒子である場合には、平均粒径を示し、粒子ではないか、あるいは非球形粒子である場合には、長軸長を示す。

【００３９】

リチウム金属及びリチウム合金のうちから選択された１以上のサイズは、レーザ回折式粒度分布測定（レーザ回折散乱法）によって測定される。また、リチウム金属及びリチウム合金のうちから選択された１以上の平均粒径は、コーティング膜を有するリチウム粒子の場合、深部のリチウム粒子のみを利用することにする。リチウム金属及びリチウム合金のうちから選択された１以上は、例えば、リチウム金属粉末、リチウム合金粉末、またはその混合物である。

【００４０】

リチウム金属及びリチウム合金のうちから選択された１以上は、大気中において、安定したコーティング膜を有するように安定化処理されたものを使用することができる。コーティング膜は、例えば、ニトリルブタジエンゴム（ＮＢＲ）・スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）などの有機ゴム、エチレンビニルアルコール共重合樹脂（ＥＶＡ）などの有機樹脂、Li_2CO_3やLi_2Oのような金属炭酸塩や金属酸化物などの無機化合物などによってもコーティングされる。そのように、コーティング膜を有する場合、反応性の高いＬｉが、大気中の水分や、分散媒中の水分及び／または溶媒と反応しない。

【００４１】

リチウム合金は、リチウム（Ｌｉ）と、Ｍｇ、Ｉｎ、Ｃａ、Ｔｉ、Ｖ、Ｓｉ、Ｓｎ、Ａｌ、Ｇｅ、Ｐｂ、Ｂｉ、Ｓｂ、Ｓｉ－Ｙ合金（前記Ｙは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、１３族ないし１６族元素、遷移金属、希土類元素、またはそれらの組み合わせ元素であり、Ｓｉは、除外される）、Ｓｎ－Ｙ合金（前記Ｙは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、１３族ないし１６族元素、遷移金属、希土類元素、またはそれらの組み合わせ元素であり、Ｓｎは、除外される）及びMnO_x（$0<x\leqq 2$）のうちから選択された１以上と、を含む。リチウム合金は、例えば、リチウム－アルミニウム（Ｌｉ－Ａｌ）合金、リチウム－マグネシウム合金、リチウム－スズ合金、リチウム－インジウム合金、リチウム－カルシウム合金、リチウム－チタン合金、リチウム－バナジウム合金などを挙げることができる。

【００４２】

リチウム金属及びリチウム合金のうちから選択された１以上の含量は、例えば、複合電解質の総重量１００重量部を基準にし、１ないし５０重量部、例えば、５ないし４０重量部、例えば、１５ないし３０重量部である。リチウム金属及びリチウム合金のうちから選択された１以上の含量が前記範囲であるとき、初期効率と容量特性とにすぐれる無負極リチウム金属電池を製造することができる。一具現例による無負極リチウム金属電池においては、負極集電体上に負極活物質を別途に塗布する必要なしに、第１液体電解質に付加するリチウム金属の量を制御し、エネルギー密度を、目的とする通りに高めることができる。

【００４３】

第１液体電解質の第１有機溶媒は、グライム系化合物、ジオキソラン系化合物、フッ素化されたエーテル系化合物、及びスルホン系化合物のうちから選択された１以上を含む。第２液体電解質は、第１液体電解質の第１有機溶媒として羅列された物質及び／またはカーボネート系化合物も使用することができる。

【００４４】

グライム系化合物は、エチレングリコールジメチルエーテル（１，２－ジメトキシエタン）、エチレングリコールジエチルエーテル（１，２－ジエトキシエタン）、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、ブチレングリコールジメチルエーテル、ブチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジエ

チルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、テトラプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリプロピレングリコールジエチルエーテル、テトラプロピレングリコールジエチルエーテル、ジブチレングリコールジメチルエーテル、トリブチレングリコールジメチルエーテル、テトラブチレングリコールジメチルエーテル、ジブチレングリコールジエチルエーテル、トリブチレングリコールジエチルエーテル及びテトラブチレングリコールジエチルエーテルからなる群から選択された１以上である。そして、フッ素化されたエーテル系化合物は、１，１，２，２－テトラフルオロエチル２，２，３，３－テトラフルオロプロピルエーテル及び２，２，３，３，４，４，５，５－オクタフルオロペンチル１，１，２，２－テトラフルオロエチルエーテルのうちから選択された１以上である。

【００４５】

ジオキソラン系化合物は、１，３－ジオキソラン、４，５－ジメチル－ジオキソラン、４，５－ジエチル－ジオキソラン、４－メチル－１，３－ジオキソラン、４－エチル－１，３－ジオキソラン、２－メチル－１，３－ジオキソラン、２－ビニル－１，３－ジオキソラン、２，２－ジメチル－１，３－ジオキソラン及び２－エチル－２－メチル－１，３－ジオキソランのうちから選択された１以上である。スルホン系化合物は、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、エチルメチルスルホンのうちから選択された１以上である。

【００４６】

カーボネート系化合物としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ブチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジブチルカーボネートなどを使用する。

【００４７】

第１有機溶媒は、例えば、フッ素化されたエーテル系化合物を含んでもよい。

フッ素化されたエーテル系化合物の含量は、第１有機溶媒総含量を基準にし、５０体積％以下、４０体積％以下または３０体積％以下である。他の一具現例によれば、フッ素化されたエーテル系化合物の含量は、第１有機溶媒総含量を基準にし、例えば、０．１ないし５０体積％、例えば、０．５ないし４０体積％、例えば、１ないし３０体積％である。

【００４８】

フッ素化されたエーテル系化合物は、引火点が約８０℃以上と高く、難燃性にすぐれ、それを液体電解質の有機溶媒として使用すれば、高温安定性が改善されたリチウム金属電池を製造することができる。そして、フッ素置換エーテル系化合物は、－CH_2－Ｏ－モイエティを中心に、フッ素置換官能基が結合された構造を有しており、極性が小さい。従って、そのようなフッ素置換エーテル系化合物は、エチレングリコールジメチルエーテル（１，２－ジメトキシエタン）（モノグライム）（ＤＭＥ）のようなリチウムイオンをソルベーションすることができる高溶解能エーテル系溶媒との混和性にすぐれる。

【００４９】

フッ素置換エーテル化合物は、下記化学式１で表示される化合物でもある。

（化学式１）

$R－CH_2－O－C_nF_{2n}H$

前記化学式１で、Ｒは、$C_{m+1}H_mF_{2m}$またはC_mF_{2m+1}であり、ｎは、２ないし５の整数であり、ｍは、１ないし５の整数である。

【００５０】

前記化学式１で表示されるフッ素置換エーテル化合物は、例えば、$HCF_2CF_2CH_2OCF_2CF_2H$、$HCF_2CF_2CH_2OCF_2CF_2CF_2CF_2H$、$HCF_2CF_2OCH_2CF_3$、$HCF_2CF_2OCH_2CH_2OCF_2CF_2H$、$HCF_2CF_2OCH_2CH_2OCF_2CF_2H$、$HCF_2CF_2OCH_2CH_2CH_2OCF_2CF_2H$、$HCF_2CF_2CH_2OCF_2CF_2CF_2H$、$HCF_2CF_2OCH_2CH_2OC$

$F_2CF_2CF_2H$及び$HCF_2CF_2OCH_2CH_2CH_2OCF_2CF_2CF_2H$からなる群から選択された１以上である。

【００５１】

前記化学式１で表示されるフッ素置換エーテル化合物は、例えば、１，１，２，２－テトラフルオロエチル２，２，３，３－テトラフルオロプロピルエーテルまたは２，２，３，３，４，４，５，５－オクタフルオロペンチル１，１，２，２－テトラフルオロエチルエーテルでもある。

【００５２】

リチウム塩は、当該技術分野において、電解質製造時、一般的に使用されるリチウム塩であるならば、いずれも使用可能である。リチウム塩は、例えば、$LiSCN$、$LiN(CN)_2$、$Li(CF_3SO_2)_3C$、$LiC_4F_9SO_3$、$LiPF_3(C_2F_5)_3$、$LiCl$、LiF、$LiBr$、LiI、$LiPF_6$、$LiPF_5(CF_3)$、$LiPF_5(C_2F_5)$、$LiPF_5(C_3F_7)$、$LiPF_4(CF_3)_2$、$LiPF_4(CF_3)(C_2F_5)$、$LiPF_3(CF_3)_3$、$LiPF_4(C_2O_4)_2$、$LiBF_4$、$LiBF_3(C_2F_5)$、リチウムビス（オキサレート）ボレート（$LiBOB(LiB(C_2O_4)_2)$）、リチウムジフルオロ（オキサレート）ボレート（$LiDFOB$）、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（$LiTFSI(LiN(SO_2CF_3)_2)$）、リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（$LiFSI(LiN(SO_2F)_2)$）、$LiN(SO_2C_2F_5)_2$、$LiCF_3SO_3$、$LiAsF_6$、$LiSbF_6$、$LiClO_4$、またはその混合物を挙げることができる。

【００５３】

第１液体電解質及び第２液体電解質の粘度は、２５℃で６０ｃＰ以下、例えば、５０ｃＰ以下、例えば、３０ｃＰ以下、例えば、１０ｃＰ以下、例えば、５ｃＰ以下、例えば、０．０１ないし５ｃＰ、例えば、０．０５ないし５ｃＰ、例えば、０．０５ないし２．５ｃＰでもある。そのような粘度範囲であるとき、電解質内イオン移動が自由であり、イオン伝導度にすぐれる。そして、第１液体電解質及び第２液体電解質のイオン伝導度は、２５℃で１．０ｍＳ／ｃｍ以上、例えば、２．０ｍＳ／ｃｍ以上、例えば、４．０ｍＳ／ｃｍ以上、例えば、１ないし１０ｍＳ／ｃｍ、１ないし７．５ｍＳ／ｃｍ、例えば、１ないし５ｍＳ／ｃｍである。

【００５４】

第１液体電解質と第２液体電解質は、前述の有機溶媒以外に、ガンマブチロラクトン、スクシノニトリル、アジポニトリル、ベンゾニトリル、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、２－メチルテトラヒドロフラン、４－メチルジオキソラン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、スルホラン、ジクロロエタン、クロロベンゼン及びニトロベンゼンのうちから選択された１以上をさらに含んでもよい。

【００５５】

複合電解質は、例えば、ゲル形態または半固体（ｓｅｍｉ－ｓｏｌｉｄ）形態を有することができる。複合電解質がゲル形態または半固体形態を有することが、完全固体形態である場合と比較し、充放電時、リチウム金属及びリチウム合金のうちから選択された１以上が膨張自在であるために、前述の従来のリチウム金属電池の短所を解決することができる。

【００５６】

複合電解質は、例えば、リチウム金属及びリチウム合金のうちから選択された１以上と、第１液体電解質とからもなる。

【００５７】

一具現例による複合電解質は、負極集電体上部に、複合電解質形成用組成物を供給し、それを乾燥させて製造することができる。

【００５８】

負極集電体は、メッシュ型集電体でもある。負極集電体としてメッシュ型集電体を利用

すれば、複合電解質が負極集電体上で効果的に担持される。従って、前述の複合電解質内に不織布を使用しなくともよい。複合電解質形成用組成物は、リチウム金属及びリチウム合金のうちから選択された１以上と、第１液体電解質とを混合して準備される。そのような複合電解質形成用組成物は、ゲル形態または半固体形態を有する。組成物の粘度は、特別に制限されるものではないが、例えば、９０ｃｐｓ、例えば、８０ｃｐｓ、例えば、約６０ｃＰ以下、例えば、２５から６０ｃＰ以下、例えば、５０ｃＰ以下、例えば、３０ｃＰ以下、例えば、１０ｃＰ以下、例えば、２５から５ｃＰ以下、例えば、４．５ｃＰ以下、例えば、４ｃＰ以下、例えば、１ないし５ｃｐ、例えば、２ないし４．５ｃｐ、例えば、２．５ないし４．０ｃｐである。

【００５９】

負極集電体上部に、複合電解質形成用組成物を供給してから、その上部に不織布を選択的に配置することができる。

【００６０】

前記結果物上部に、液体非透過性イオン伝導性複合膜、正極活物質層を含む正極、及び正極集電体を積層すれば、無負極リチウム金属電池を製造することができる。

【００６１】

一具現例による無負極リチウム金属電池においては、複合電解質は、放電時、リチウムイオンを正極に放出し、充電時、正極から来たリチウムイオンは、リチウム金属及びリチウム合金のうちから選択された１以上の金属粒子に移動され、金属粒子表面にも電着される。正極から来たリチウムイオンは、負極集電体上部にも電着される。

【００６２】

前述のように、一具現例によるリチウム金属電池は、充電時、リチウム金属及びリチウム合金のうちから選択された１以上及び／または負極集電体上に、リチウムが電着される。そして、無負極リチウム金属電池の充電後、リチウム金属及びリチウム合金のうちから選択された１以上が、ネットクワークを形成し、相互連結された構造を有することができる。従って、充放電後、従来のリチウム負極薄膜は、上下に膨脹され、それにより、応力（ｓｔｒｅｓｓ）が発生するところに比べ、図１Ｃに示されたように一具現例による無負極リチウム金属電池においては、リチウム金属及びリチウム合金のうちから選択された１以上が放射形に膨脹され、それによる応力がほとんど発生せず、エネルギー密度が改善され、充放電後、電池の膨張率が低下する。

【００６３】

一具現例による無負極（ａｎｏｄｅｌｅｓｓ）リチウム金属電池において、リチウム金属及び／またはリチウム合金が結合して得られた構造体が、負極集電体の少なくとも一面上に、粒子または膜の形態に配置された構造を有することもできる。膜は、連続的であってもよく、不連続であってもよい。リチウム金属及び／またはリチウム合金が結合して得られた構造体が、負極集電体上部に膜を形成する場合、その膜厚は、正極厚を基準にし、１０％以下、例えば、５％以下、例えば、２％以下、例えば、１％以下、例えば、０．１ないし１％でもある。他の一具現例によれば、膜厚は、正極厚を基準にし、０．１ないし１０％、例えば、０．１ないし５％でもある。

【００６４】

他の一具現例によれば、無負極リチウム金属電池の充電後、負極集電体上部に、連続的であったり、不連続的であったりするリチウム金属層が形成されない。

【００６５】

正極は、下記方法によって製造される。例えば、正極活物質、導電剤、バインダ及び溶媒が混合された正極活物質組成物が準備される。正極活物質組成物が金属集電体上に直接コーティングされて正極板が製造される。代案として、正極活物質組成物が別途の支持体上にキャスティングされた後、支持体から剥離されたフィルムが金属集電体上にラミネーションされて正極板が製造される。正極は、前述の形態に限定されるものではなくて、前記形態以外の形態でもある。

無負極リチウム金属電池の複合電解質は、リチウム金属及びリチウム合金のうち、充放

電後にも前記負極集電体と接触することができる。充放電後にも、負極集電体と複合電解質との間にリチウム金属層が均一に形成されないか、全く形成されない場合、複合電解質と負極集電体が接触を保持することができる。

前記複合電解質内で前記リチウム金属及びリチウム合金のうちから選択された１つ以上と、第１液体電解質が接触する面積が、同じ体積のリチウム金属シート及びリチウム合金シートのうちから選択された１つ以上と第１液体電解質が接触する面積の２倍以上である。

【００６６】

正極活物質は、リチウム複合酸化物として、当業界で一般的に使用されるものであるならば、制限なしにいずれも使用される。

【００６７】

例えば、コバルト、マンガン、ニッケル、及びそれらの組み合わせのうちから選択される金属と、リチウムとの複合酸化物のうち１種以上のものを使用することができ、その具体的な例としては、$Li_aA_{1-b}B'_bD_2$（前記式で、０．９０≦ａ≦１．８及び０≦ｂ≦０．５である）；$Li_aE_{1-b}B'_bO_{2-c}D_c$（前記式で、０．９０≦ａ≦１．８、０≦ｂ≦０．５、０≦ｃ≦０．０５である）；$LiE_{2-b}B'_bO_{4-c}D_c$（前記式で、０≦ｂ≦０．５、０≦ｃ≦０．０５である）；$Li_aNi_{1-b-c}Co_bB'_cD_\alpha$（前記式で、０．９０≦ａ≦１．８、０≦ｂ≦０．５、０≦ｃ≦０．０５、０＜α≦２である）；$Li_aNi_{1-b-c}Co_bB'_cO_{2-\alpha}F_\alpha$（前記式で、０．９０≦ａ≦１．８、０≦ｂ≦０．５、０≦ｃ≦０．０５、０＜α＜２である）；$Li_aNi_{1-b-c}Co_bB'_cO_{2-\alpha}F_2$（前記式で、０．９０≦ａ≦１．８、０≦ｂ≦０．５、０≦ｃ≦０．０５、０＜α＜２である）；$Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB'_cD_\alpha$（前記式で、０．９０≦ａ≦１．８、０≦ｂ≦０．５、０≦ｃ≦０．０５、０＜α≦２である）；$Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB'_cO_{2-\alpha}F'_\alpha$（前記式で、０．９０≦ａ≦１．８、０≦ｂ≦０．５、０≦ｃ≦０．０５、０＜α＜２である）；$Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB'_cO_{2-\alpha}F'_2$（前記式で、０．９０≦ａ≦１．８、０≦ｂ≦０．５、０≦ｃ≦０．０５、０＜α＜２である）；$Li_aNi_bE_cG_dO_2$（前記式で、０．９０≦ａ≦１．８、０≦ｂ≦０．９、０≦ｃ≦０．５、０．００１≦ｄ≦０．１である）；$Li_aNi_bCo_cMn_dGeO_2$（前記式で、０．９０≦ａ≦１．８、０≦ｂ≦０．９、０≦ｃ≦０．５、０≦ｄ≦０．５、０．００１≦ｅ≦０．１である）；$Li_aNiG_bO_2$（前記式で、０．９０≦ａ≦１．８、０．００１≦ｂ≦０．１である）；$Li_aCoG_bO_2$（前記式で、０．９０≦ａ≦１．８、０．００１≦ｂ≦０．１である）；$Li_aMnG_bO_2$（前記式で、０．９０≦ａ≦１．８、０．００１≦ｂ≦０．１である）；$Li_aMn_2G_bO_4$（前記式で、０．９０≦ａ≦１．８、０．００１≦ｂ≦０．１である）；QO_2；QS_2；$LiQS_2$；V_2O_5；LiV_2O_5；$LiI'O_2$；$LiNiVO_4$；$Li_{3-f}J_2(PO_4)_3$（０≦ｆ≦２）；$Li_{3-f}Fe_2(PO_4)_3$（０≦ｆ≦２）；$LiFePO_4$の化学式のうちいずれか一つで表現される化合物を使用することができる。

【００６８】

前記化学式において、Ａは、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎ、またはそれらの組み合わせであり、Ｂ'は、Ａｌ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎ、Ｃｒ、Ｆｅ、Ｍｇ、Ｓｒ、Ｖ、希土類元素、またはそれらの組み合わせであり、Ｄは、Ｏ、Ｆ、Ｓ、Ｐ、またはそれらの組み合わせであり、Ｅは、Ｃｏ、Ｍｎ、またはそれらの組み合わせであり、Ｆ'は、Ｆ、Ｓ、Ｐ、またはそれらの組み合わせであり、Ｇは、Ａｌ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｍｇ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｓｒ、Ｖ、またはそれらの組み合わせであり、Ｑは、Ｔｉ、Ｍｏ、Ｍｎ、またはそれらの組み合わせであり、Ｉ'は、Ｃｒ、Ｖ、Ｆｅ、Ｓｃ、Ｙ、またはそれらの組み合わせであり、Ｊは、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、またはそれらの組み合わせである。

【００６９】

ここで、化合物表面にコーティング層を有するものも使用することができ、または前記化合物と、コーティング層を有する化合物とを混合して使用することもできるということ

は言うまでもない。コーティング層は、コーティング元素のオキシド、コーティン元素のヒドロキシド、コーティング元素のオキシヒドロキシド、コーティング元素のオキシカーボネート、またはコーティング元素のヒドロキシカーボネートのコーティング元素化合物を含んでもよい。それらコーティング層をなす化合物は、非晶質または結晶質でもある。コーティング層に含まれるコーティング元素としては、Ｍｇ、Ａｌ、Ｃｏ、Ｋ、Ｎａ、Ｃａ、Ｓｉ、Ｔｉ、Ｖ、Ｓｎ、Ｇｅ、Ｇａ、Ｂ、Ａｓ、Ｚｒ、またはそれらの混合物を使用することができる。コーティング層の形成工程は、化合物にそのような元素を使用して正極活物質の物性に悪影響を与えない方法（例えば、スプレーコーティング法、浸漬法など）によってコーティングすることができるならば、いかなるコーティング方法を使用してもよく、それについては、当該分野の当業者に周知内容であるので、詳細な説明は、省略する。

【００７０】

導電剤としては、カーボンブラック、グラファイト微粒子、天然グラファイト、人造グラファイト、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素ファイバカーボンナノチューブ、銅・ニッケル・アルミニウム・銀などの金属粉末、金属ファイバまたは金属チューブ；ポリフェニレン誘導体のような伝導性高分子などが使用されるが、それらに限定されるものではなく、当該技術分野において、導電剤として使用されるものであるならば、いずれも可能である。

【００７１】

バインダとしては、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレンコポリマー、ポリフッ化ビニリデン、ポリイミド、ポリエチレン、ポリエステル、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、カルボキシメチルセルロース－スチレン－ブタジエンラバー（ＳＭＣ／ＳＢＲ）共重合体、スチレンブタジエンゴム系ポリマー、またはその混合物が使用される。バインダは、それらに限定されるものではなく、当該技術分野において、バインダとして使用されるものであるならば、いずれも可能である。

【００７２】

溶媒としては、Ｎ－メチルピロリドン、アセトンまたは水などが使用されるが、それらに限定されるものではなく、当該技術分野において使用されるものであるならば、いずれも使用される。

【００７３】

前述の正極活物質、導電剤、バインダ及び溶媒の含量は、リチウム金属電池で一般的に使用されるレベルである。リチウム金属電池の用途及び構成により、導電剤、バインダ及び溶媒のうち１以上が省略されてもよい。

【００７４】

一具現例による無負極リチウム金属電池は、セパレータをさらに具備することができる。

セパレータの具体的な例としては、ポリエチレン、ポリプロピレンまたはポリフッ化ビニリデンの単層膜、またはそれらの２層以上の多層膜が使用され、ポリエチレン／ポリプロピレン２層セパレータ、ポリエチレン／ポリプロピレン／ポリエチレン３層セパレータ、ポリプロピレン／ポリエチレン／ポリプロピレン３層セパレータのような混合多層膜を有することができる。

【００７５】

電池ケースは、円筒状、角形、薄膜型などでもある。例えば、リチウム金属電池は、大型薄膜型電池でもある。リチウム金属電池は、リチウムイオン電池でもある。

【００７６】

リチウム金属電池は、例えば、リチウム空気電池、リチウム‐硫黄電池などを挙げることができる。

【００７７】

一具現例によるリチウム金属電池は、寿命特性及び高率特性にすぐれるので、電気車両

（ＥＶ：ｅｌｅｃｔｒｉｃ ｖｅｈｉｃｌｅ）にも使用される。例えば、プラグインハイブリッド車（ＰＨＥＶ：ｐｌｕｇ－ｉｎ ｈｙｂｒｉｄ ｅｌｅｃｔｒｉｃ ｖｅｈｉｃｌｅ）のようなハイブリッド車にも使用される。また、多量の電力保存が要求される分野にも使用される。例えば、電気自転車、電動工具などにも使用される。

【００７８】

一具現例によるリチウム金属電池をいくつかスタックする場合、正極と液体非透過性イオン伝導性複合膜との間にゲル形態の電解質を配置することができる。ゲル形態の電解質は、例えば、ＶＤＦ－ＨＦＰ共重合体とリチウム塩と有機溶媒とを含む。

【００７９】

以下、下記実施例を挙げ、さらに詳細に説明するが、下記実施例にのみ限定されることを意味するものではない。

【実施例】

【００８０】

〔実施例１：無負極リチウム金属電池〕

負極集電体である銅薄膜上部に、複合電解質形成用組成物を供給し、その上部にセルロース不織布（気孔度：５０％、厚み：３０μｍ）を配置し、それを乾燥させ、負極集電体上に、複合電解質（厚み：約５０μｍ）を形成した。

【００８１】

該複合電解質形成用組成物は、リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（ＬｉＦＳＩ）に、エチレングリコールジメチルエーテル（１，２－ジメトキシエタン）（モノグライム）（ＤＭＥ）を混合して得た３．５Ｍの第１液体電解質に、リチウム金属粉末（サイズ：約５０μｍ）を混合して準備した。該リチウム金属粉末の含量は、該複合電解質の総重量（リチウム塩、有機溶媒及びリチウム金属粉末の総重量）１００重量部を基準にし、約２０重量部である。

【００８２】

それと別途に、正極を下記方法によって製造した。

正極用液体電解質は、０．４Ｍ ＬｉＴＦＳＩ、０．６Ｍリチウムビス（オキサレート）ボレート（ＬｉＢＯＢ）、及びエチレンカーボネート、エチルメチルカーボネートを３：７体積比で混合して準備した。

【００８３】

$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$、導電剤（Ｓｕｐｅｒ－Ｐ；Ｔｉｍｃａｌ Ｌｔｄ）、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）及びＮ－メチルピロリドンを混合し、正極活物質層形成用組成物を得た。該正極活物質層形成用組成物において、$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$、導電剤及びＰＶＤＦの混合重量比は９７：１．５：１．５であった。前記正極活物質層形成用組成物をアルミニウムホイル（厚み：約１５μｍ）上部にコーティングし、２５℃で乾燥させた後、乾燥された結果物を、真空、約１１０℃で乾燥させて正極を製造した。

【００８４】

前記正極と、負極集電体上の複合電解質との間に、約９０μｍ厚のＬＴＡＰ（$Li_{1.4}Ti_{1.6}Al_{0.4}P_3O_{12}$）膜を配置し、それらを結合し、無負極リチウム金属電池を製造した。

【００８５】

〔実施例２：無負極リチウム金属電池〕

複合電解質の製造時、リチウム金属粉末のサイズが２０μｍに変化されたことを除いては、実施例１と同一方法によって実施し、無負極リチウム金属電池を製造した。

【００８６】

〔実施例３，４：無負極リチウム金属電池〕

リチウム金属粉末の含量が、複合電解質の総重量１００重量部を基準にし、約１重量部及び５０重量部にそれぞれ変化されたことを除いては、実施例１と同一方法によって実施し、無負極リチウム金属電池を製造した。

【００８７】
〔実施例５，６：無負極リチウム金属電池〕
３．５Ｍの第１液体電解質の代わりに、２Ｍの第１液体電解質、及び４Ｍの第１液体電解質をそれぞれ使用したことを除いては、実施例１と同一方法によって実施し、無負極リチウム金属電池を製造した。
【００８８】
〔実施例７，８：無負極リチウム金属電池〕
ＬＴＡＰ膜の厚みが２０μｍ及び４５μｍにそれぞれ変化されたことを除いては、実施例１と同一方法によって実施し、無負極リチウム金属電池を製造した。
【００８９】
〔実施例９：無負極リチウム金属電池〕
負極集電体として銅メッシュを使用し、銅メッシュ上部に、複合電解質形成用組成物を供給し、その上部にセルロース不織布を配置しないことを除いては、実施例１と同一方法によって実施し、無負極リチウム金属電池を製造した。
【００９０】
実施例９において、負極集電体として銅メッシュを利用すれば、銅メッシュが、複合電解質形成用組成物を担持することができ、実施例１で使用されたセルロース不織布を使用する必要がない。
【００９１】
〔実施例１０，１１：無負極リチウム金属電池〕
複合電解質の厚みが１０μｍないし１５０μｍにそれぞれ変化されたことを除いては、実施例１と同一方法によって実施し、無負極リチウム金属電池を製造した。
【００９２】
〔比較例１：無負極リチウム金属電池〕
負極集電体である銅薄膜を１Ｍ　ＨＣｌに１０分間浸した後、それを蒸溜水及びアセトンで洗浄して乾燥させた。
【００９３】
それと別途に、正極は、アルミニウムホイルに、下記方法によって実施し、ニッケルコバルトマンガン（ＮＣＭ）薄膜をコーティングした。
【００９４】
正極用液体電解質は、０．４Ｍ　ＬｉＴＦＳＩ、０．６Ｍ　ＬｉＢＯＢ、及びエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとを３：７体積比で混合して準備した。
液体電解質は、正極と後述する固体電解質との間に介在された。
【００９５】
$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$、導電剤（Ｓｕｐｅｒ－Ｐ；Ｔｉｍｃａｌ　Ｌｔｄ）、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）及びＮ－メチルピロリドンを混合し、正極活物質層形成用組成物を得た。該正極活物質層形成用組成物において、$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$、導電剤及びポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）の混合重量比は、９７：１．５：１．５であった。
【００９６】
前記正極活物質形成用組成物を、アルミニウムホイル（厚み：約１５μｍ）上部にコーティングし、２５℃で乾燥させた後、乾燥された結果物を、真空、約１１０℃で乾燥させて正極を製造した。
【００９７】
前記正極、及び負極集電体である銅薄膜上部に、負極電解質として、３．５Ｍ　ＬｉＦＳＩに、エチレングリコールジメチルエーテル（１，２－ジメトキシエタン）（モノグライム）（ＤＭＥ）を混合して得た液体電解質を使用し、無負極リチウム金属電池を製造した。
【００９８】
固体電解質においては、約９０μｍ厚のＬＴＡＰ（$Li_{1.4}Ti_{1.6}Al_{0.4}P$

$_{3}O_{12}$）膜を利用し、該固体電解質を挟み、一面に正極を配置し、固体電解質の他の一面に、負極電解質である液体電解質及び負極集電体を順次に配置し、それらを結合し、無負極リチウム金属電池を製造した。前記固体電解質と正極との間には、正極電解質を配置した。

【００９９】

比較例１において、液体電解質として使用された液体電解質は、実施例１の複合電解質と異なり、リチウム金属を含んでいなかった。そのような比較例１のリチウム金属電池は、リチウムが電着されるときに発生するリチウム・集電体金属間核生成電位により、電解液還元が容易に発生した。そして、リチウムデンドライト形成を促進させ、リチウム金属電池の充放電効率が低下し、寿命特性が低下した。

【０１００】

〔比較例２：リチウム金属電池〕

リチウム金属負極（厚み：約２０μｍ）と正極との間に、セパレータとして、Ｃｅｌｇａｒｄ　２０４５を配置し、電解質として、ＬｉＴＦＳＩに、有機溶媒であるエチレングリコールジメチルエーテル（１，２－ジメトキシエタン）（モノグライム）（ＤＭＥ）を混合して得た３．５Ｍの電解液を利用した。

【０１０１】

前記正極は、$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_{2}$、導電剤（Ｓｕｐｅｒ－Ｐ；Ｔｉｍｃａｌ　Ｌｔｄ）、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）及びＮ－メチルピロリドンを混合し、正極組成物を得た。該正極組成物において、$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_{2}$、導電剤及びＰＶＤＦの混合重量比は、９７：１．５：１．５であった。次に、前記正極組成物をアルミニウムホイル（厚み：約１５μｍ）上部にコーティングし、２５℃で乾燥させた後、乾燥された結果物を、真空、約１１０℃で乾燥させて製造した。

【０１０２】

〔評価例１：インピーダンス分析〕

１）初期インピーダンス

実施例１及び比較例１によって製造されたリチウム金属電池の初期インピーダンス特性を測定した。リチウム金属電池のインピーダンスは、インピーダンス分析機（Ｓｏｌａｒｔｒｏｎ　１２６０Ａ　Ｉｍｐｅｄａｎｃｅ／Ｇａｉｎ－Ｐｈａｓｅ　Ａｎａｌｙｚｅｒ）を使用し、２プローブ（ｐｒｏｂｅ）法により、２５℃、１０６ないし０．１ＭＨｚ周波数範囲で、１０ｍＶの電圧バイアスを与え、抵抗を測定することにより、初期インピーダンスを評価した。

【０１０３】

実施例１及び比較例１によって製造されたリチウム金属電池製造後の経過時間が２４時間であるとき、インピーダンス測定結果に係わるナイキストプロット（Ｎｙｑｕｉｓｔ　ｐｌｏｔ）を図６Ａにそれぞれ示した。図６Ａにおいて、電極のバルク抵抗は、半円の位置及び大きさで決定され、それは、半円の左側ｘ軸切片と、右側ｘ軸切片との差を示す。図６Ａを参照すれば、実施例１の無負極リチウム金属電池は、比較例１の無負極リチウム金属電池と比較し、バルク抵抗が大きく低下しているということが分かった。

【０１０４】

２）１サイクル後のインピーダンス

実施例１及び比較例１によって製造されたリチウム金属電池の１サイクル後のインピーダンス特性を、下記方法によって測定した。

【０１０５】

各リチウム金属電池に対して、２５℃で、０．１Ｃ　ｒａｔｅの電流で、電圧が４．３０Ｖ（対Ｌｉ）に至るまで定電流充電し、次に、定電圧モードで４．３０Ｖを維持しながら、０．０５Ｃ　ｒａｔｅの電流で、カットオフ（ｃｕｔ－ｏｆｆ）した。次に、放電時に、電圧が２．８Ｖ（対Ｌｉ）に至るまで、０．１Ｃ　ｒａｔｅの定電流で放電した（化成段階、最初サイクル）。そのような充放電過程を２回さらに実施し、化成過程を完了した。

【０１０６】
各リチウム金属電池に対して、２５℃で、０．１Ｃ　ｒａｔｅ（０．３８ｍＡ／ｃｍ^2）の電流で、電圧が４．４０Ｖ（対Ｌｉ）に至るまで定電流充電を実施した後、次に、定電圧モードで４．４０Ｖを維持しながら、０．０５Ｃ　ｒａｔｅの電流で、カットオフした。そのように１回充電を実施した後、リチウム金属電池のインピーダンスは、インピーダンス分析機（Ｓｏｌａｒｔｒｏｎ　１２６０Ａ　Ｉｍｐｅｄａｎｃｅ／Ｇａｉｎ－Ｐｈａｓｅ　Ａｎａｌｙｚｅｒ）を使用し、２プローブ法により、２５℃、１０６ないし０．１ＭＨｚ周波数範囲で、１０ｍＶの電圧バイアスを与え、抵抗を測定することにより、１サイクル後のインピーダンスを評価した。評価結果を図６Ｂに示した。
【０１０７】
それを参照すれば、比較例１の無負極リチウム金属電池は、１サイクル充放電後、充放電を実施する前と比較し、抵抗は、低減されるが、実施例１の無負極リチウム金属電池と比較し、相変らず増大された結果を示した。
【０１０８】
〔評価例２：充放電特性〕
実施例１及び比較例１，２によって製造されたリチウム金属電池に対して、２５℃で、０．１Ｃ　ｒａｔｅの電流で、電圧が４．３０Ｖ（対Ｌｉ）に至るまで定電流充電し、次に、定電圧モードで４．３０Ｖを維持しながら、０．０５Ｃ　ｒａｔｅの電流で、カットオフした。次に、放電時、電圧が２．８Ｖ（対Ｌｉ）に至るまで、０．１Ｃ　ｒａｔｅの定電流で放電した（化成段階、最初サイクル）。そのような充放電過程を２回さらに実施し、化成過程を完了した。前記化成段階を経たリチウム金属電池を、常温（２５℃）で、リチウム金属対比で３．０～４．４Ｖの電圧範囲で、ｉ）０．５Ｃまたはｉｉ）１Ｃの定電流で充電を実施した後、０．２Ｃで、３．０Ｖのカットオフ電圧（ｃｕｔ－ｏｆｆ　ｖｏｌｔａｇｅ）に達するまで、０．７２ｍＡ電流で定電流放電を行った。前述の充放電過程を反復的に実施し、充放電過程を総５０回反復的に実施した。
【０１０９】
クーロン効率は、下記数式１から計算される。
（数式１）
クーロン効率（％）＝（各サイクル放電容量／各サイクル充電容量）×１００
【０１１０】
前述の充放電特性評価結果を、図２Ａ、図２Ｂ、図３Ａ、図３Ｂ、図４Ａ及び図４Ｂに示した。図２Ａ及び図２Ｂは、それぞれ実施例１によって製造されたリチウム金属電池のサイクル数による容量変化及びクーロン効率変化を示したものである。図３Ａ及び図３Ｂは、それぞれ比較例１によって製造されたリチウム金属電池のサイクル数による容量変化及びクーロン効率変化を示したものであり、図４Ａ及び図４Ｂは、それぞれ比較例２によって製造されたリチウム金属電池のサイクル数による容量変化及びクーロン効率変化を示したものである。
【０１１１】
それを参照すれば、比較例１の無負極リチウム金属電池は、図３Ａ、図３Ｂに図示されているように、充放電効率（クーロン効率）が９０％未満であり、１０サイクル内の容量維持率が５０％未満と低下した。
【０１１２】
比較例２のリチウム金属電池は、図４Ａ及び図４Ｂに図示されているように、クーロン効率（充放電効率）は、約９９．８％を維持し、０．５Ｃ基準５０サイクル後の容量維持率が９８％を維持した。それと比較し、実施例１のリチウム金属電池は、図２Ａ及び図２Ｂに図示されているように、充放電効率にすぐれ、０．５Ｃ基準５０サイクル以内で容量維持率低下がなかった。
【０１１３】
また、実施例３～１１によって製造されたリチウム金属電池の充放電特性は、前述の実施例１のリチウム金属電池の充放電特性を評価する方法と同一に評価した。

【０１１４】
評価結果、実施例３～１１のリチウム金属電池は、実施例１のリチウム金属電池と比較し、同一であるか、あるいは類似した充放電特性を示した。
【０１１５】
実施例１及び比較例１に対するリチウム金属電池に対して、２５℃で、０．１Ｃ　ｒａｔｅの電流で、電圧が４．３０Ｖ（対Ｌｉ）に至るまで定電流充電し、次に、定電圧モードで４．３０Ｖを維持しながら、０．０５Ｃ　ｒａｔｅの電流で、カットオフした。次に、放電時、電圧が２．８Ｖ（対Ｌｉ）に至るまで、０．１Ｃ　ｒａｔｅの定電流で放電した（化成段階、最初サイクル）。そのような充放電過程を２回さらに実施し、化成過程を完了した。
【０１１６】
前記化成段階を経たリチウム金属電池に対して、常温（２５℃）で、リチウム金属対比で３．０～４．４Ｖの電圧範囲で、ｉ）０．５Ｃまたはｉｉ）１Ｃの定電流で充電を実施した後、０．２Ｃで、３．０Ｖのカットオフ電圧に達するまで、０．７２ｍＡ電流で定電流放電を行った。
【０１１７】
前述の充放電過程を反復的に実施し、合計１００回実施した。サイクル数による放電容量変化結果の一部を図５Ａに示した。
【０１１８】
それを参照すれば、比較例１のリチウム金属電池は、１５回サイクル後、動作せず、実施例１のリチウム金属電池は、１００サイクル後にも、放電容量にすぐれていた。実施例１のリチウム金属電池は、１７０サイクル後の容量維持率が約８０％であった。
【０１１９】
〔評価例３：律速性能〕
実施例１及び比較例２のリチウム金属電池の律速性能を下記方法によって評価した。
実施例１及び比較例２のリチウム金属電池に対して、定電流（０．２Ｃ）及び定電圧（４．３Ｖ、０．０５Ｃカットオフ）条件で充電させた後、１０分間休止（ｒｅｓｔ）させ、定電流（０．１Ｃ、０．５Ｃまたは１Ｃ）条件下で３．０Ｖになるまで放電させた。すなわち、充放電サイクル回数が増加するとき、周期的に放電速度をそれぞれ０．１Ｃ、０．５Ｃまたは１Ｃに変化させることにより、前記各リチウム金属電池の高率放電特性（ｒａｔｅ　ｃａｐａｂｉｌｉｔｙ）（律速性能ともいう）を評価した。ただし、１～３回充放電時には、セルを０．１Ｃの速度で放電させた。
【０１２０】
各リチウム金属電池の律速性能は、下記数式２によって定義される。
（数式２）
律速特性［％］＝（セルを特定定電流の速度で放電させるときの放電容量）／（セルを０．１Ｃの速度で放電させるときの放電容量）Ｘ１００
【０１２１】
各評価結果のうち一部を図５Ｂに示した。図５Ｂにおいて、２０μｍ　Ｌｉが比較例２のリチウム金属電池に対するものである。
【０１２２】
それを参照すれば、０．５Ｃにおいては、実施例１のリチウム金属電池は、比較例２のリチウム金属電池と同一レベルの容量特性を示すが１．０Ｃ以上では、実施例１のリチウム金属電池が、比較例２のリチウム金属電池と比較し、容量特性にさらにすぐれるということが分かった。
【０１２３】
以上では、図面及び実施例を参照し、一具現例について説明したが、それらは、例示的なものに過ぎず、当該技術分野において、当業者であるならば、それらから多様な変形、及び均等な他の具現例が可能であるという点を理解することができるであろう。従って、本発明の保護範囲は、特許請求の範囲によって決められるものである。

【産業上の利用可能性】

【０１２４】

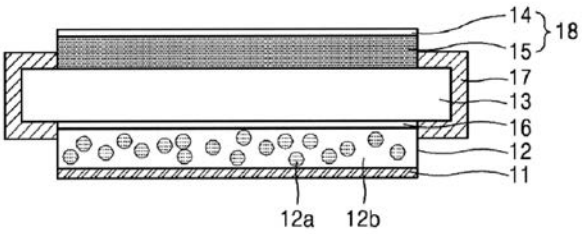
本発明の、無負極リチウム金属電池及びその製造方法は、例えば、二次電池関連の技術分野に効果的に適用可能である。

【符号の説明】

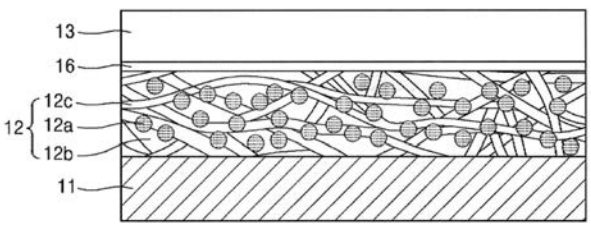
【０１２５】

１１　負極集電体
１２　複合電解質
１３　液体非透過性イオン伝導性複合膜
１４　正極集電体
１５　正極活物質層
１７　隔壁
１８　正極

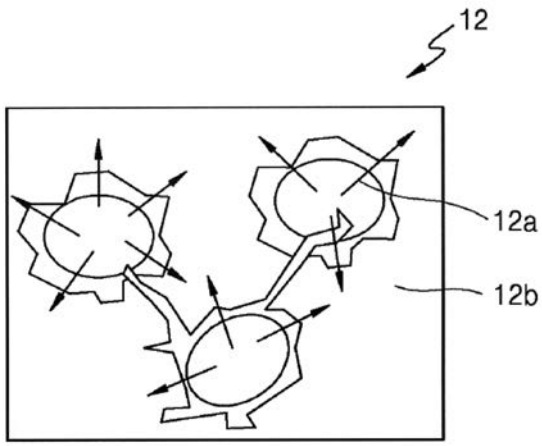
【図１Ａ】



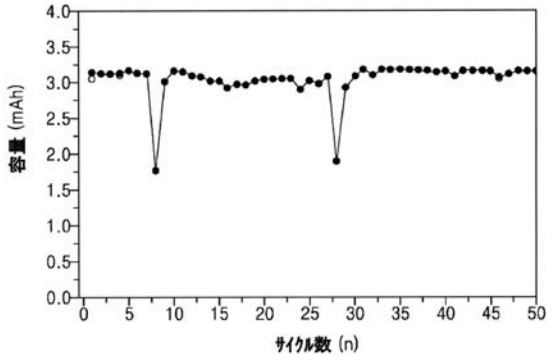
【図１Ｂ】



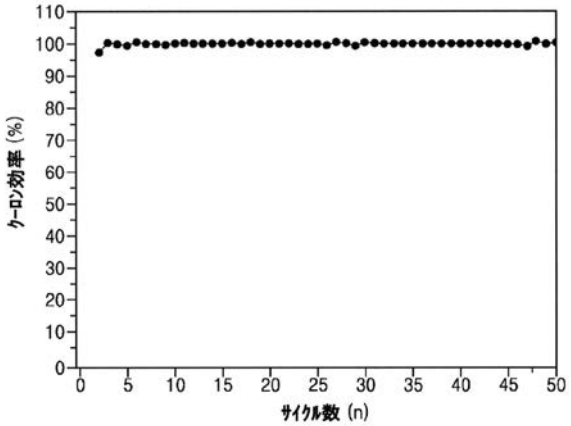
【図１Ｃ】



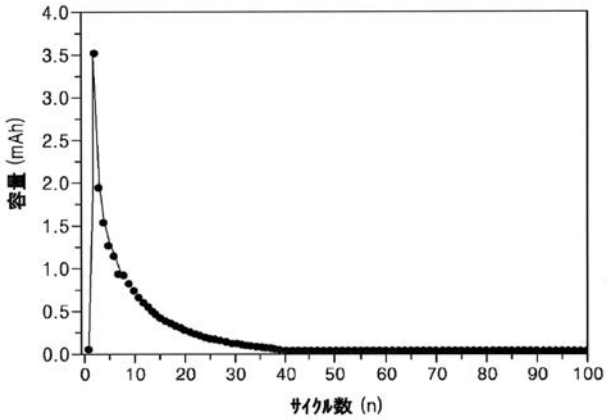
【図２Ａ】



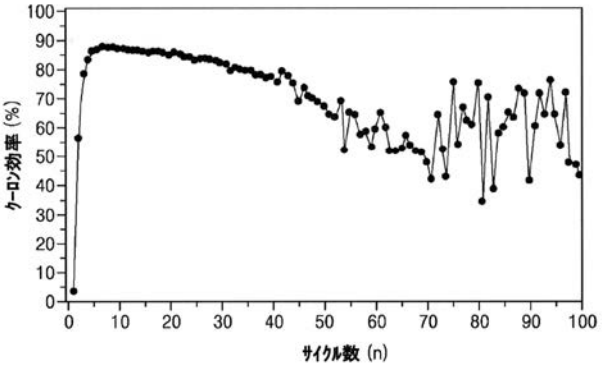
【図２Ｂ】



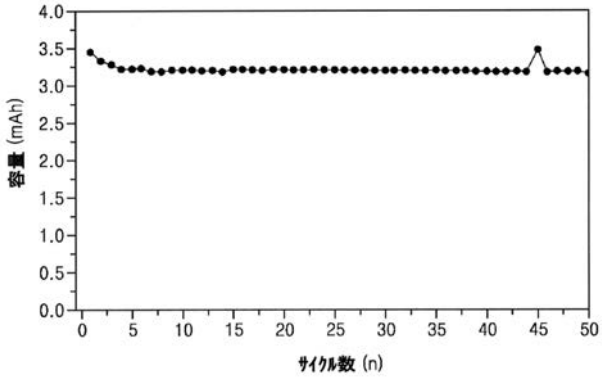
【図３Ａ】



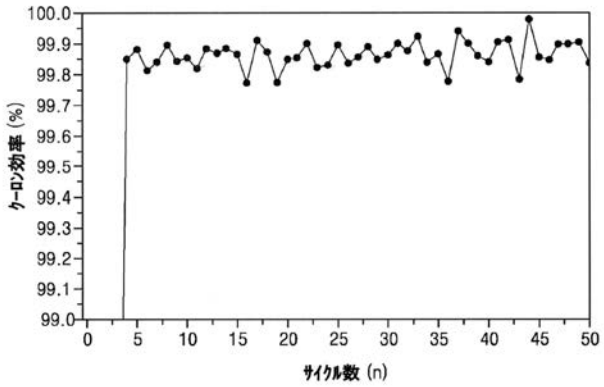
【図３Ｂ】



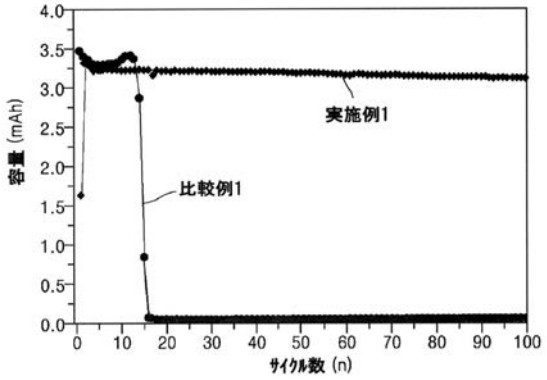
【図４Ａ】



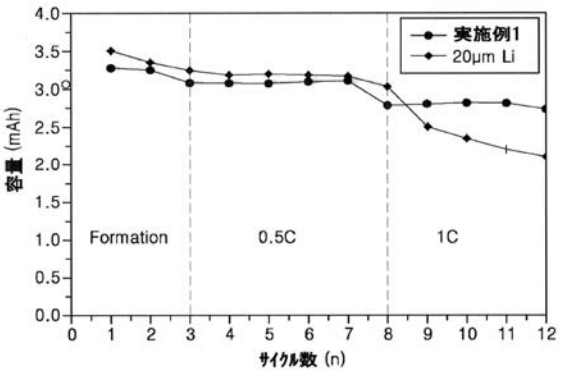
【図４Ｂ】



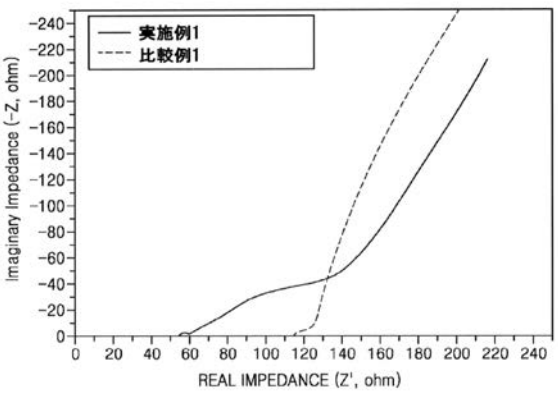
【図５Ａ】



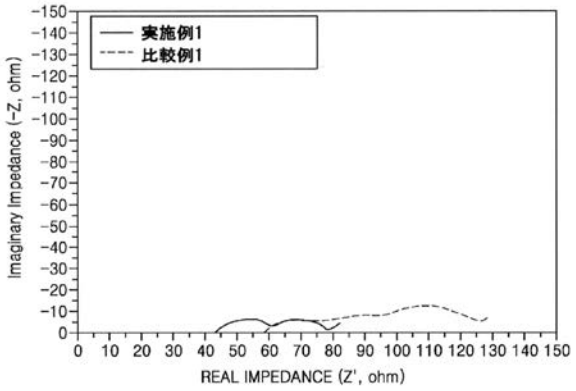
【図５Ｂ】



【図６Ａ】



【図６Ｂ】


実施例1
比較例1
Imaginary Impedance (-Z, ohm)
REAL IMPEDANCE (Z', ohm)
-150
-140
-130
-120
-110
-100
-90
-80
-70
-60
-50
-40
-30
-20
-10
0
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 150

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI			テーマコード（参考）
H01M	***4/72***	***(2006.01)***	H01M	4/72	A	
H01M	***2/16***	***(2006.01)***	H01M	2/16	M	
			H01M	2/16	P	

(71)出願人 590002817
三星エスディアイ株式会社
ＳＡＭＳＵＮＧ ＳＤＩ Ｃｏ.， ＬＴＤ.
大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税路１５０－２０
１５０－２０ Ｇｏｎｇｓｅ－ｒｏ, Ｇｉｈｅｕｎｇ－ｇｕ, Ｙｏｎｇｉｎ－ｓｉ, Ｇｙｅｏｎｇｇｉ－ｄｏ, ４４６－９０２ Ｒｅｐｕｂｌｉｃ ｏｆ Ｋｏｒｅａ
(74)代理人 100133400
弁理士 阿部 達彦
(74)代理人 100154922
弁理士 崔 允辰
(72)発明者 張 元碩
大韓民国京畿道水原市靈通區三星路１３０ 三星綜合技術院内
(72)発明者 姜 孝▲ラン▼
大韓民国京畿道水原市靈通區三星路１３０ 三星綜合技術院内
(72)発明者 金 之來
大韓民国京畿道水原市靈通區三星路１３０ 三星綜合技術院内

Ｆターム(参考) 5H017 AA03 AS02 AS10 BB14 CC05 HH01 HH03 HH04 HH05 HH06
5H021 AA06 EE02 EE03 EE04 EE05 EE06 EE07 EE08 EE10 EE21
EE22 EE26 HH03 HH04 HH10
5H029 AJ03 AJ05 AK01 AK02 AK03 AM04 AM05 AM07 AM09 AM12
AM16 BJ12 CJ02 CJ08 DJ04 DJ07 DJ09 DJ15 EJ01 EJ11
EJ12 HJ01 HJ02 HJ04 HJ07 HJ10 HJ12