



(10) **DE 11 2014 004 451 T5** 2016.06.23

(12)

Veröffentlichung

der internationalen Anmeldung mit der
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2015/046314**
in deutscher Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2 IntPatÜG)
(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2014 004 451.2**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP2014/075399**
(86) PCT-Anmeldetag: **25.09.2014**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **02.04.2015**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **23.06.2016**

(51) Int Cl.: **H01M 10/0562** (2010.01)
C08F 212/06 (2006.01)
C08F 220/10 (2006.01)
C08F 220/42 (2006.01)
C08F 290/12 (2006.01)
H01B 1/06 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 10/0565 (2010.01)

(30) Unionspriorität:
2013/198397 **25.09.2013** **JP**

(71) Anmelder:
FUJIFILM Corporation, Tokyo, JP

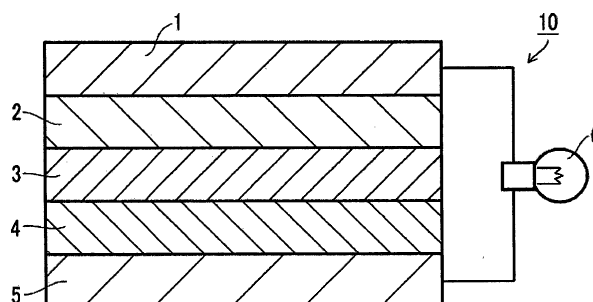
(74) Vertreter:
**HOFFMANN - EITLE Patent- und Rechtsanwälte
PartmbB, 81925 München, DE**

(72) Erfinder:
Mimura, Tomonori, Kaisei-machi, Kanagawa, JP;
Mochizuki, Hiroaki, Kaisei-machi, Kanagawa, JP;
Makino, Masaomi, Kaisei-machi, Kanagawa, JP

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Feste Elektrolytzusammensetzung, Elektrodenlage für Batterien und deren Verwendung und Sekundärbatterie mit festem Zustand**

(57) Zusammenfassung: Angegeben wird eine feste Elektrolytzusammensetzung, umfassend einen anorganischen festen Elektrolyten (A) mit einer Leitfähigkeit eines Ions eines Metalls, das zur Gruppe 1 oder 2 des Periodensystems gehört; Bindemittelteilchen (B) gebildet aus einem Polymer, kombiniert mit einem Makromonomer (X), umfassend eine Seitenkettenkomponente mit einem Molekulargewicht im Zahlenmittel von 1000 oder mehr und mit einem Durchmesser von 10 bis 1000 nm, und ein Dispersionsmedium (C).



Beschreibung

Hintergrund der Erfindung

1. Gebiet der Erfindung

[0001] Diese Erfindung betrifft eine feste Elektrolytzusammensetzung, eine Elektrodenlage für Batterie unter deren Verwendung und eine insgesamt fest Sekundärbatterie.

2. Beschreibung des Standes der Technik

[0002] Eine Elektrolyt-Lösung wird in einer Lithium-Ionen-Batterie verwendet. Es gibt einen Versuch, eine Sekundärbatterie mit insgesamt festem Zustand zu erzeugen, worin alle Konfigurationsmaterialien fest sind, indem die Elektrolyt-Lösung durch einen festen Elektrolyten ersetzt wird. Vor allem ist einer der Vorteile der Technik unter Verwendung eines anorganischen festen Elektrolyten die Zuverlässigkeit. Als Medium der Elektrolyt-Lösung wird ein verbrennbares Material wie ein Lösungsmittel auf Carbonat-Basis bei der Elektrolytlösung verwendet, die in der Lithium-Ionen-Sekundärbatterie verwendet wird. Verschiedene Sicherheitsmaßnahmen werden verwendet, aber es gibt eine Befürchtung, daß eine Unannehmlichkeit auftreten kann, wenn eine Batterie überladen wird, und eine zusätzliche Maßnahme ist gewünscht. Eine Sekundärbatterie im insgesamt festen Zustand, gebildet aus einer anorganischen Verbindung, die verursachen kann, daß ein Elektrolyt nicht brennbar ist, wird als fundamentale Lösung davon angesehen.

[0003] Ein anderer Vorteil der Sekundärbatterie mit insgesamt festem Zustand ist, daß eine hohe Energiedichte geeignet durch Stapeln von Elektroden erzielt wird. Spezifisch kann die Sekundärbatterie mit insgesamt festen Zustand eine Batterie mit einer Struktur sein, worin Elektroden und Elektrolyten direkt Seite an Seite unter Serienanordnung angeordnet sind. Eine Metallpackung, die Batteriezellen und einen Kupferdraht oder eine Stromschiene abdichtet, die die Batteriezellen verbindet, kann weggelassen werden, und somit kann einer Energiedichte der Batterie deutlich erhöht werden. Zusätzlich ist dies vorteilhaft für eine gute Kompatibilität mit einem positiven Elektrodenmaterial, worin ein Potential in hohem Ausmaß verstärkt werden kann.

[0004] Gemäß den jeweiligen Vorteilen wie oben beschrieben schreitet die Entwicklung einer Sekundärbatterie mit insgesamt festem Zustand als Lithium-Ionen-Sekundärbatterie der nächsten Generation energetisch fort (siehe NEDO: New Energy and Industrial Technology Development Organization, Fuel Cells-Hydrogen Technology Development Field, Electricity Storage Technology Development Section "NEDO Technology Development Roadmap of Battery for New Generation Vehicles 2008" (Juni 2009)). Die anorganische Sekundärbatterie mit insgesamt festen Zustand hat einen Nachteil, verursacht durch die Tatsache, daß der Elektrolyt davon kaum fest ist. Beispielsweise erhöht sich eine Grenzflächenresistenz zwischen festen Teilchen oder zwischen festen Teilchen und einem Stromabnehmer. Zur Überwindung dieses Nachteils werden ein Verfahren zum Sintern eines festen Elektrolyten bei hoher Temperatur (JP2008-059843A) in einem Verfahren zum Verwenden einer Spannvorrichtung zum Unterdrucksetzen einer Zelle (JP2008-103284A), ein Verfahren zum Bedecken des gesamten Elementes mit einem Harz und Unterdrucksetzen des gesamten Elementes (JP2000-106154A), ein Verfahren zum Unterdrucksetzen und Backen einer grünen Lage, umfassend einen festen Elektrolyten (JP2012-186181A) und dergleichen nahegelegt. Andererseits gibt es ein Beispiel, worin ein Bindemittel, das mit einem anorganischen Material vermischt werden soll, ausgewählt wird, um eine Degeneration eines positiven Elektrodenmaterials zu verhindern (JP2012-099315A), um eine Trennung eines Elektrodenmaterials aufgrund einer Volumenänderung einer aktiven Substanz zu verhindern, was durch Laden und Entladen begleitet wird (JP2011-134675A) und um die Bindeeigenschaften zu verbessern (JP2013-008611A).

Zusammenfassung der Erfindung

[0005] Gemäß dem Konzept von JP2008-059843A, JP2008-103284A, JP2000-106154A, und JP2012-186181A kann eine Erhöhung des Grenzflächenwiderstandes in der Sekundärbatterie mit insgesamt festen Zustand auf eigene Weise verbessert werden, aber ein Verfahren, das auf die physikalische Macht des "Unterdrucksetzens" zurückgreift, ist wünschenswert, dies zu vermeiden. Zusätzlich wird die Verbesserung aller Eigenschaften durch das Bindemittel, offenbart in JP2012-099315A, JP2011-134675A, und JP2013-008611A, ebenfalls abgeschätzt, aber die Verbesserung ist nicht ausreichend als Verbindungswirkung in bezug auf den Grenzflächenwiderstand und dergleichen und eine weitere Verbesserung ist gewünscht.

[0006] Daher ist ein Ziel dieser Erfindung, eine Elektrolytzusammensetzung anzugeben, die eine Erhöhung des Grenzflächenwiderstandes zwischen festen Teilchen und zwischen festen Teilchen und einem Kollektor

verhindern kann, nicht indem ein Unterdrucksetzen durchgeführt wird, und wobei zufriedenstellende Bindeeigenschaften in der Sekundärbatterie mit insgesamt festem Zustand realisiert werden kann, eine Elektrodenlage für Batterie unter Verwendung der festen Elektrolytzusammensetzung und eine Sekundärbatterie mit insgesamt festem Zustand anzugeben.

[0007] Das oben beschriebene Ziel wird durch die folgenden Mittel erreicht:

[1] Feste Elektrolytzusammensetzung, umfassend: einen anorganischen festen Elektrolyten (A) mit einer Leitfähigkeit eines Ions eines Metalls, das zu der Gruppe 1 oder 2 im Periodensystem gehört, Bindemittelteilchen (B), gebildet aus einem Polymer, kombiniert mit einem Makromonomer (X) mit einem Molekulargewicht im Zahlenmittel von 1000 oder mehr als Seitenkettenkomponente und einem durchschnittlichen Durchmesser von 10 bis 1000 nm, und ein Dispersionsmedium (C).

[2] Feste Elektrolytzusammensetzung nach [1], worin ein Polymer, das in den Bindemittelteilchen (B) vorliegt, amorph ist.

[3] Feste Elektrolytzusammensetzung nach [1] oder [2], worin eine Glasübergangstemperatur (T_g) des Polymers, das das Bindemittelteilchen bildet, 30°C oder weniger ist.

[4] Feste Elektrolytzusammensetzung nach einem von [1] bis [3], worin das Polymer, das die Bindemittelteilchen bildet, zumindest eine funktionelle in einer Gruppe von funktionellen Gruppen (b) aufweist:

Gruppe von funktionellen Gruppen (b):

Carbonyl-Gruppe, Amino-Gruppe, Sulfonsäure-Gruppe, Phosphorsäure-Gruppe, Hydroxy-Gruppe, Ether-Gruppe, Cyano-Gruppe und Thiol-Gruppe.

[5] Feste Elektrolytzusammensetzung nach einem von [1] bis [4], worin eine Carbonyl-Gruppe in dem Polymer enthalten ist, das das Bindemittelteilchen bildet.

[6] Feste Elektrolytzusammensetzung nach einem von [1] bis [5], worin ein Polymer, das die Bindemittelteilchen bildet, eine Wiederholungseinheit enthält, die von einem Monomer stammt, ausgewählt aus einem (Meth)acrylsäure-Monomer, (Meth)acrylsäureester-Monomer und (Meth)acrylnitril.

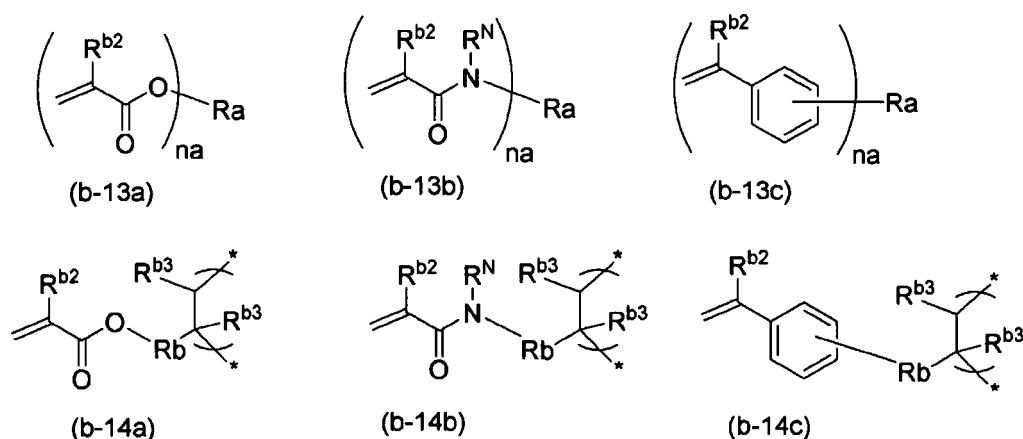
[7] Feste Elektrolytzusammensetzung nach einem von [1] bis [6], worin ein durchschnittlicher Durchmesser der Bindemittelteilchen (B) 200 nm oder weniger ist.

[8] Feste Elektrolytzusammensetzung nach einem von [1] bis [7], worin ein Verhältnis einer Wiederholungseinheit, die von dem Makromonomer (X) in dem Polymer stammt, das die Bindemittelteilchen (B) bildet, 50 mass% oder weniger oder 1 mass% oder mehr ist.

[9] Feste Elektrolytzusammensetzung nach einem von [1] bis [8], worin ein SP-Wert des Makromonomers (X) 10 oder weniger ist.

[10] Feste Elektrolytzusammensetzung nach einem von [1] bis [9], worin das Makromonomer (X) eine polymerisierbare Doppelbindung und eine geradkettige Kohlenwasserstoff-Struktureinheit mit 6 oder mehr Kohlenstoffatomen enthält.

[11] Feste Elektrolytzusammensetzung nach einem von [1] bis [10], worin das Makromonomer (X) ein Monomer mit einer der Formeln (b-13a) bis (b-13c) ist, oder ein Monomer mit einer Wiederholungseinheit, dargestellt durch eine der Formeln (b-14a) bis (b-14c):



worin in den Formeln R^{b2} und R^{b3} jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, eine Hydroxy-Gruppe, Cyano-Gruppe, Halogenatom, Alkyl-Gruppe, Alkenyl-Gruppe, Alkynyl-Gruppe oder Aryl-Gruppe sind, Ra und Rb jeweils unabhängig eine Bindegruppe sind, aber wenn na 1 ist, ist Ra ein monovalenter Substituent, na ist eine ganze Zahl von 1 bis 6 und R^N ist ein Wasserstoffatom oder Substituent.

[12] Feste Elektrolytzusammensetzung nach einem von [1] bis [11], weiterhin umfassend: eine Aktivsubstanz, die ein Ion eines Metalls, das zur Gruppe 1 oder 2 des Periodensystems gehört, einfügen oder emittieren kann.

[13] Feste Elektrolytzusammensetzung nach einem von [1] bis [12], worin ein Gehalt der Bindemittelteilchen (B) 0,1 bis 20 Massenteile in bezug auf 100 Massenteile des festen Elektrolyten (A) ist.

[14] Feste Elektrolytzusammensetzung nach einem von [1] bis [13], worin das Dispersionsmedium (C) ausgewählt ist aus einem Alkohol-Lösungsmittel, Ether-Lösungsmittel, Amid-Lösungsmittel, Keton-Lösungsmittel, einem Lösungsmittel aus einer aromatischen Verbindung, einer aliphatischen und einer Nitril-Verbindung.

[15] Elektrodenlage für Batterien, erhalten durch Bilden eines Filmes der festen Elektrolytzusammensetzung nach einem von [1] bis [14] auf einer Metallfolie.

[16] Sekundärbatterie mit insgesamt festem Zustand, umfassend eine Aktivsubstanzschicht einer positiven Elektrode, eine Aktivsubstanzschicht einer negativen Elektrode und eine feste Elektrolytschicht, worin zumindest eine der Aktivsubstanzschicht für die positive bzw. die negative Elektrode und die feste Elektrolytschicht eine Schicht ist, gebildet aus der festen Elektrolytzusammensetzung gemäß einem von [1] bis [14].

[17] Verfahren zur Herstellung einer Elektrodenlage für Batterien, umfassend: Anordnen der festen Elektrolytzusammensetzung nach einem von [1] bis [14] auf eine metallische Folie und Bilden eines Filmes mit der festen Elektrolytzusammensetzung.

[18] Verfahren zur Herstellung einer Sekundärbatterie mit insgesamt festem Zustand, umfassend: Herstellen einer Sekundärbatterie mit insgesamt festem Zustand unter Verwendung des Verfahrens zur Herstellung einer Elektrodenlage für Batterien gemäß [17].

[0008] In dieser Beschreibung werden, wenn es mehrere Substituenten oder Bindegruppen gibt, angezeigt mit spezifischen Referenzsymbolen, oder mehrere Substituenten oder dergleichen (auf gleiche Weise wie bei der Definition der Zahl der Substituenten) gleichzeitig oder alternativ definiert sind, können die jeweiligen Substituenten identisch oder verschieden voneinander sein. Wenn mehrere Substituenten oder dergleichen eng beieinander liegen, können sie gebunden oder aneinander kondensiert sein, unter Bildung eines Rings.

[0009] Wenn die feste Elektrolytzusammensetzung dieser Erfindung als feste Elektrolytschicht einer Sekundärbatterie mit insgesamt festem Zustand oder Material einer Aktivsubstanzschicht verwendet wird, entfaltet die feste Elektrolytzusammensetzung eine ausgezeichnete Wirkung in der Sekundärbatterie vom insgesamt festen Zustand, weil eine Erhöhung des Grenzflächenwiderstandes zwischen festen Teilchen und zwischen festen Teilchen und einem Kollektor verhindert werden kann, indem kein Unterdrucksetzen durchgeführt wird und zufriedenstellende Bindeeigenschaften können realisiert werden.

[0010] Die oben erwähnten und andere Eigenschaften und Vorteile dieser Erfindung werden spezifisch unter Bezugnahme auf die unten dargestellte Beschreibung und die beigelegten Zeichnungen erläutert.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0011] Fig. 1 ist eine Schnittansicht, die schematisch eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie mit insgesamt festem Zustand gemäß einem bevorzugten Merkmal der Erfindung zeigt.

[0012] Fig. 2 ist eine Seitenschnittansicht, die schematisch eine Testvorrichtung erläutert, die in einem Beispiel verwendet wird.

Beschreibung der bevorzugten Merkmale

[0013] Die feste Elektrolytzusammensetzung gemäß der Erfindung enthält einen anorganischen festen Elektrolyten (A) und Bindemittelteilchen (B), gebildet aus einem Polymer mit einer spezifischen Seitenkette. Ein bevorzugtes Merkmal der festen Elektrolytzusammensetzung wird beschrieben, aber ein Beispiel der Sekundärbatterie mit insgesamt festem Zustand, die eine bevorzugte Anwendung ist, wird zunächst beschrieben.

[0014] Fig. 1 ist eine Schnittansicht, die schematisch eine Sekundärbatterie mit insgesamt festem Zustand (Lithium-Ionen-Sekundärbatterie) gemäß einem bevorzugten Ausführungsbeispiel der Erfindung zeigt. Eine Sekundärbatterie **10** mit insgesamt festem Zustand gemäß dem Ausführungsbeispiel enthält einen negativen Elektrodenkollektor **1**, eine Aktivsubstanzschicht **2** für eine negative Elektrode, eine feste Elektrolytschicht **3**, eine Aktivsubstanzschicht für eine positive Elektrode und einen positiven Elektrodenkollektor **5** in dieser Reihenfolge von der Seite der negativen Elektrode. Diese jeweiligen Schichten stehen miteinander in Kontakt und bilden eine gestapelte Struktur. Wenn diese Struktur angewandt wird, werden, wenn die Batterie geladen

wird, Elektronen (e^-) zu der Seite der negativen Elektrode geführt und Lithium-Ionen (Li^+) akkumulieren daran. Wenn die Batterie entladen wird, kehren die Lithium-Ionen (Li^+), die in der negativen Elektrode akkumuliert sind, zu der Seite der positiven Elektrode zurück, und Elektronen werden zu einem Arbeitsbereich **6** geführt. In dem erläuterten Beispiel wird eine Lampe in der Betriebsposition **6** verwendet, und die Lampe wird durch die Entladung angeschaltet. Die feste Elektrolytzusammensetzung dieser Erfindung wird bevorzugt als Konfigurationsmaterial der Aktivsubstanzschicht für die negative Elektrode, Aktivsubstanzschicht für die positive Elektrode und feste Elektrolytschicht verwendet. Unter diesen wird die feste Elektrolytzusammensetzung dieser Erfindung bevorzugt als Konfigurationsmaterial von allen der festen Elektrolytschicht, der Aktivsubstanzschicht für die positive Elektrode und Aktivsubstanzschicht für die negative Elektrode verwendet.

[0015] Die Dicken der Aktivsubstanzschicht **4** für die positive Elektrode, der festen Elektrolytschicht **3** und der Aktivsubstanzschicht **2** für die negative Elektrode sind nicht besonders beschränkt, und die Dicken der Aktivsubstanzschicht für die positive Elektrode und Aktivsubstanzschicht für die negative Elektrode können willkürlich entsprechend der gewünschten Verwendung der Batterie bestimmt werden. Die feste Elektrolytschicht ist bevorzugt möglichst dünn, weil Kurzschlüsse der positiven und negativen Elektroden verhindert werden. Spezifisch ist die Dicke der festen Elektrolytschicht bevorzugt 1 bis 1000 μm und mehr bevorzugt 3 bis 400 μm .

[0016] Funktionale Schichten oder Mitglieder können in die jeweiligen Schichten aus dem negativen Elektrodenkollektor **1**, der Aktivsubstanzschicht **2** für die negative Elektrode, der festen Elektrolytschicht **3**, der Aktivsubstanzschicht **4** für die positive Elektrode und dem positiven Elektrodenkollektor oder an einer Außenseite davon eingefügt zwischen diesen angeordnet werden. Zusätzlich können die jeweiligen Schichten mit Einzelschichten oder mit vielen Schichten gebildet werden.

<Feste Elektrolytzusammensetzung>

(Anorganischer fester Elektrolyt (A))

[0017] Der anorganische feste Elektrolyt ist ein anorganischer fester Elektrolyt, und der feste Elektrolyt ist ein Elektrolyt im festen Status, der die Bewegung von Ionen zum Inneren davon ermöglicht. Diesbezüglich kann der anorganische feste Elektrolyt als Ionen-leitender anorganischer fester Elektrolyt bezeichnet werden, um den anorganischen festen Elektrolyten mit einem Elektrolytsalz (Trage-Elektrolyt), was unten beschrieben ist, zu differenzieren.

[0018] Weil der anorganische feste Elektrolyt keinen organischen Stoff (Kohlenstoffatom) enthält, wird der anorganische feste Elektrolyt klar von einem organischen festen Elektrolyten unterschieden (Hochpolymer-Elektrolyt, dargestellt durch PEO und dergleichen und organisches Elektrolytsalz, dargestellt durch LiTFSI und dergleichen). Der anorganische feste Elektrolyt ist in einem normalen Zustand fest und somit nicht in Kationen oder Anionen dissoziiert oder isoliert. Der anorganische feste Elektrolyt wird klar von einem anorganischen Elektrolytsalz $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiFSI$, $LiCl$, und dergleichen) unterschieden, das in Kationen oder Anionen in einer Elektrolyt-Lösung oder Polymer dissoziiert oder isoliert wird. Der anorganische feste Elektrolyt ist nicht besonders beschränkt, solange der anorganische feste Elektrolyt eine Leitfähigkeit eines Ions von Metallen, die zu der Gruppe 1 oder 2 des Periodensystems gehören, hat und hat im allgemeinen keine Elektronenleitfähigkeit.

[0019] Gemäß der Erfindung hat der anorganische feste Elektrolyt eine Leitfähigkeit von einem Ion aus Metallen, die zur Gruppe 1 oder 2 des Periodensystems gehören. Als anorganischer fester Elektrolyt, der oben beschrieben ist, kann ein festes Elektrolytmaterial, das für ein Produkt dieses Typs verwendet wird, angemessen zur Verwendung ausgewählt werden. Repräsentative Beispiele eines anorganischen festen Elektrolyten umfassen (i) einen anorganischen festen Elektrolyten auf Sulfid-Basis und (ii) einen anorganischen festen Elektrolyten auf Oxid-Basis.

(i) Organischer fester Elektrolyt auf Sulfid-Basis

[0020] Es ist bevorzugt, daß der feste Sulfid-Elektrolyt Schwefel (S) enthält, eine Leitfähigkeit von Ionen des Metalls, das zur Gruppe 1 oder 2 des Periodensystems gehört, und eine Elektronen-Isolationseigenschaft hat. Beispiele davon umfassen einen Lithium-Ionen-haltigen leitenden anorganischen festen Elektrolyten, der die Zusammensetzung aufweist, dargestellt durch die Formel (1):



[0021] (In der Formel ist M ein Element, ausgewählt aus B, Zn, Si, Cu, Ga und Ge. a bis d bedeuten Zusammensetzungsverhältnisse der jeweiligen Elemente und a:b:c: erfüllt 1 bis 12:0 bis 0,1:1:2 bis 9).

[0022] In der Formel (I) ist es in bezug auf die Zusammensetzungsverhältnisse von Li, M, P und S bevorzugt, daß b 0 ist, es ist mehr bevorzugt, daß b = 0 und ein Verhältnis (a:c:d) von a, c und d $a:c:d = 1$ bis 9:1:3 bis 7 erfüllt und es ist noch mehr bevorzugt, daß b = 0 und $a:c:d = 1,5$ bis 4:1:3,25 bis 4,5. Das Zusammensetzungsverhältnis der jeweiligen Elemente kann durch Einstellen einer Mischungsmenge der Ausgangsmaterialverbindungen gesteuert werden, wenn ein fester Elektrolyt auf Sulfid-Basis hergestellt wird, wie oben beschrieben.

[0023] Der feste Elektrolyt auf Sulfid-Basis kann amorph (Glas) oder kristallisiert (in einer Glaskeramik gebildet) sein, oder ein Bereich davon kann kristallisiert sein.

[0024] In einem Glas auf Li-P-S-Basis und einer Glaskeramik auf Li-P-S-Basis ist das Verhältnis von Li_2S und P_2S_5 bevorzugt um 65:35 bis 85:15 und mehr bevorzugt 68:32 bis 75:25 als molares Verhältnis von Li_2S : P_2S_5 . Wenn das Verhältnis von Li_2S und P_2S_5 im oben beschriebenen Bereich liegt, kann die Lithium-Ionen-Leitfähigkeit erhöht werden. Spezifisch kann die Lithium-Ionen-Leitfähigkeit bevorzugt 1×10^{-4} S/cm oder mehr und mehr bevorzugt 1×10^{-3} S/cm oder mehr sein.

[0025] Spezifische Verbindungsbeispiele davon enthalten eine Verbindung, erhalten durch Verwendung einer Ausgangsmaterial-Zusammensetzung, die beispielsweise Li_2S und ein Sulfid eines Elementes der Gruppen 13 bis 15 enthält. Spezifische Beispiele davon enthalten $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2$, $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2\text{-ZnS}$, $\text{Li}_2\text{S-Ga}_2\text{S}_3$, $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$, $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2\text{-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2\text{-Al}_2\text{S}_3$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$, $\text{Li}_2\text{S-Al}_2\text{S}_3$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Al}_2\text{S}_3$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-LiI}$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_4\text{SiO}_4$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_3\text{PO}_4$ und $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$. Unter diesen ist eine kristalline und/oder amorphe Ausgangsmaterial-Zusammensetzung, gebildet aus $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$, $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2\text{-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_4\text{SiO}_4$ und $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_3\text{PO}_4$ bevorzugt, weil die kristalline und/oder amorphe Ausgangsmaterial-Zusammensetzung eine hohe Lithium-Ionen-Leitfähigkeit hat. Beispiele des Verfahrens zum Synthetisieren eines festen Sulfid-Elektrolytmaterials durch Verwendung einer solchen Ausgangsmaterial-Zusammensetzung umfassen Amorphisierungsverfahren. Beispiele des Amorphisierungsverfahrens umfassen ein mechanisches Mahlverfahren und ein Schmelz-Abschreck-Verfahren und unter diesen ist ein mechanisches Mahlverfahren bevorzugt, weil eine Behandlung bei Raumtemperatur möglich wird, und somit wird die Vereinfachung des Herstellungsschrittes erzielt.

(ii) Anorganischer fester Elektrolyt auf Oxid-Basis

[0026] Es ist bevorzugt, daß der feste Elektrolyt auf Oxid-Basis Sauerstoff (O) enthält und eine Leitfähigkeit eines Ions von Metallen, die zur Gruppe 1 oder 2 im Periodensystem gehören, und Elektronen-Isolationseigenschaften hat.

[0027] Spezifische Beispiele der Verbindung enthalten $\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$ [$x = 0,3$ bis $0,7$ und $y = 0,3$ bis $0,7$] (LLT), $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ), $\text{Li}_{3,5}\text{Zn}_{0,25}\text{GeO}_4$ mit Lithium-Superionen-Leiter(LISICON)-Typ Kristallstruktur, $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,35}\text{TiO}_3$ mit Perovskit-Typ-Kristallstruktur, $\text{LiTi}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{1+x+y}(\text{Si},\text{Ga})_x\text{Ti}_y\text{Te}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ mit Natrium-Superionen-Leit(NASICON)-Typ-Kristallstruktur ($0 \leq x \leq 1$ und $0 \leq y \leq 1$), und $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ mit einer Granat-Typ-Kristallstruktur. Zusätzlich ist eine Phosphor-Verbindung, umfassend Li, P und O wünschenswert. Beispiele der Phosphor-Verbindungen enthalten Lithiumphosphorat (Li_3PO_4 und LiPON oder LiPOD (D ist zumindest ein Typ, ausgewählt aus Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Ru, Ag, Ta, W, Pt und Au), worin ein Anteil von Sauerstoff in Lithiumphosphorat durch Stickstoff substituiert ist. Zusätzlich kann LiAON (A ist zumindest ein Typ, ausgewählt aus Si, B, Ge, Al, C, und Ga) und dergleichen bevorzugt verwendet werden.

[0028] Unter diesen sind $\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$ [$x = 0,3$ bis $0,7$ und $y = 0,3$ bis $0,7$] (LLT) und $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) bevorzugt, weil $\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$ (LLT) und $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) eine hohe Lithium-Ionen-Leitfähigkeit haben, chemisch stabil und leicht zu handhaben sind. Diese können alleine oder zwei oder mehrere Typen davon können in Kombination verwendet werden.

[0029] Die Ionen-Leitfähigkeit des leitenden anorganischen festen Lithium-Ionen-Elektrolyten auf Oxid-Basis ist bevorzugt 1×10^{-6} S/cm oder mehr, mehr bevorzugt 1×10^{-5} S/cm oder mehr und besonders bevorzugt 5×10^{-5} S/cm oder mehr.

[0030] Erfindungsgemäß wird unter diesen ein anorganischer fester Elektrolyt auf Oxid-Basis bevorzugt verwendet. Weil der anorganische feste Elektrolyt auf Oxid-Basis im allgemeinen eine hohe Solidität hat, erhöht

sich der Grenzflächenwiderstand in der Sekundärbatterie im insgesamt festen Zustand leicht. Wenn die Erfindung angewandt wird, wird eine Wirkung als Gegenmaßnahme davon prominent.

[0031] Der durchschnittliche Teilchendurchmesser des anorganischen festen Elektrolyten ist nicht besonders begrenzt, aber der durchschnittliche Teilchendurchmesser ist bevorzugt 0,01 μm oder mehr und mehr bevorzugt 0,1 μm oder mehr. Die obere Grenze davon ist bevorzugt 100 μm oder weniger und mehr bevorzugt 50 μm oder weniger. Zusätzlich entspricht das Verfahren zum Messen des durchschnittlichen Durchmessers des anorganischen festen Elektrolytteilchens einem Verfahren zum Messen des durchschnittlichen Durchmessers von anorganischen Teilchen, wie es unten in den Beispielen beschrieben ist.

[0032] Wenn die Kompatibilität zwischen Batterieeigenschaften und einer Verminderung und Aufrechterhaltungswirkung des Grenzflächenwiderstandes berücksichtigt wird, ist die Konzentration in der festen Elektrolytzusammensetzung des anorganischen festen Elektrolyten (A) bevorzugt 10 mass% oder mehr, mehr bevorzugt 70 mass% oder mehr und besonders bevorzugt 90 mass% oder mehr in bezug auf 100 mass% der festen Komponente. Gleichmaßen ist die obere Grenze der Konzentration bevorzugt 99,9 mass% oder weniger, mehr bevorzugt 99,5 mass% oder weniger und besonders bevorzugt 99 mass% oder weniger.

[0033] Zusätzlich betrifft die feste Komponente in dieser Beschreibung eine Komponente, die durch Verflüchtigung oder Verdampfung verschwindet, wenn eine Trocknungsbehandlung bei 100°C durchgeführt wird. Typischerweise betrifft die feste Komponente eine andere Komponente als das unten beschriebenen Dispersionsmedium.

[0034] Der anorganische feste Elektrolyt kann alleine verwendet werden oder zwei oder mehrere Typen davon können in Kombination verwendet werden.

(Bindeteilchen (B))

[0035] In dem Polymer, das das erfindungsgemäß verwendete Bindeteilchen bildet, wird eine Wiederholungseinheit als Seitenkettenkomponente eingefügt, die von einem Makromonomer (K) mit einem Molekulargewicht im Zahlenmittel von 1000 oder mehr stammt.

Hauptketten-Komponente

[0036] Die Hauptkette des Polymers, das das Bindemittelteilchen (B) dieser Erfindung bildet, ist nicht besonders beschränkt, und eine bekannte Polymer-Komponente kann verwendet werden. Als Monomer, das die Hauptketten-Komponente bildet, ist ein Monomer mit einer polymerisierbaren ungesättigten Bindung bevorzugt, und beispielsweise können verschiedene Monomere auf Vinyl-Basis oder Acryl-Basis verwendet werden. Erfindungsgemäß wird unter diesen ein Monomer auf Acryl-Basis bevorzugt verwendet. Es ist noch mehr bevorzugt, daß ein Monomer, ausgewählt aus einem (Meth)acrylsäure-Monomer (Meth)acrylsäure-Monomer und (Meth)acrylnitril bevorzugt verwendet wird. Die Zahl der polymerisierbaren Gruppen ist nicht besonders beschränkt, ist aber bevorzugt 1 bis 4.

[0037] Das Polymer, das das Bindemittelteilchen dieser Erfindung bildet, hat bevorzugt zumindest eine von der Gruppe von funktionellen Gruppen (b). Diese Gruppe von funktionellen Gruppen kann in der Hauptkette enthalten sein oder in der unten beschriebenen Seitenkette, aber es ist bevorzugt, daß die Gruppe der funktionellen Gruppen in der Hauptkette enthalten ist. Auf diese Weise ist eine spezifische funktionelle Gruppe in einer Hauptkette enthalten, eine Interaktion mit einem Wasserstoffatom, Sauerstoffatom oder Schwefelatom, das an der Oberfläche eines festen Elektrolyten existiert, eine aktive Substanz, ein Kollektor werden stark, die Bindeeigenschaften erhöhen sich und somit kann eine Wirkung zur Verminderung des Widerstandes in einer Grenzfläche erwartet werden.

Gruppe von funktionellen Gruppen (b)

Carbonyl-Gruppe, Amino-Gruppe, Sulfonsäure-Gruppe, Phosphorsäure-Gruppe, Hydroxy-Gruppe, Ether-Gruppe, Cyano-Gruppe und Thiol-Gruppe

[0038] Beispiele der Carbonylgruppen-haltigen Gruppe enthalten eine Carbonyl-Gruppe, Carbonyloxy-Gruppe und Amid-Gruppe, und die Zahl der Kohlenstoffatome ist bevorzugt 1 bis 24, mehr bevorzugt 1 bis 12 und insbesondere bevorzugt 1 bis 6.

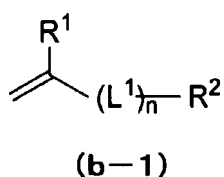
[0039] Die Amino-Gruppe hat bevorzugt 0 bis 12 Kohlenstoffatome, mehr bevorzugt 0 bis 6 Kohlenstoffatom, und besonders bevorzugt 0 bis 2 Kohlenstoffatome.

[0040] Die Sulfonsäure-Gruppe kann ein Ester oder Salz davon sein. In einem Ester die Zahl der Kohlenstoffatome bevorzugt 1 bis 24, mehr bevorzugt 1 bis 12 und besonders bevorzugt 1 bis 6.

[0041] Die Phosphorsäure-Gruppe kann ein Ester oder ein Salz davon sein. Bei einem Ester ist die Zahl der Kohlenstoffatome bevorzugt 1 bis 24, mehr bevorzugt 1 bis 12 und besonders bevorzugt 1 bis 6.

[0042] Zusätzlich kann die funktionelle Gruppe als Substituent und als Bindegruppe existieren. Beispielsweise kann die Amino-Gruppe als bivalente Amino-Gruppe oder trivalentes Stickstoffatom existieren.

[0043] Das Monomer auf Vinyl-Basis, das das Polymer bildet, wird bevorzugt durch die Formel (b-1) unten dargestellt.



[0044] In der Formel ist R^1 ein Wasserstoffatom, Hydroxy-Gruppe, Cyano-Gruppe, Halogenatom und Alkyl-Gruppe (die Zahl der Kohlenstoffatome ist bevorzugt 1 bis 24, mehr bevorzugt 1 bis 12 und besonders bevorzugt 1 bis 6) und Alkenyl-Gruppe (die Zahl der Kohlenstoffatome ist bevorzugt 2 bis 24, mehr bevorzugt 2 bis 12 und besonders bevorzugt 2 bis 6), Alkynyl-Gruppe (die Zahl der Kohlenstoffatome ist bevorzugt 2 bis 24, mehr bevorzugt 2 bis 12 und besonders bevorzugt 2 bis 6) oder Aryl-Gruppe (die Zahl der Kohlenstoffatome ist bevorzugt 6 bis 22 und mehr bevorzugt 6 bis 14). Unter diesen ist ein Wasserstoffatom oder eine Alkyl-Gruppe bevorzugt, und ein Wasserstoffatom oder Methyl-Gruppe ist mehr bevorzugt.

[0045] R^2 ist ein Wasserstoffatom, Alkyl-Gruppe (die Zahl der Kohlenstoffatome ist bevorzugt 1 bis 24, mehr bevorzugt 1 bis 12 und besonders bevorzugt 1 bis 6), Alkenyl-Gruppe (die Zahl der Kohlenstoffatome ist bevorzugt 2 bis 12 und mehr bevorzugt 2 bis 6), Aryl-Gruppe (die Zahl der Kohlenstoffatome ist bevorzugt 6 bis 22, mehr bevorzugt 6 bis 14), Aralkyl-Gruppe (die Zahl der Kohlenstoffatome ist bevorzugt 7 bis 23 und mehr bevorzugt 7 bis 15), Cyano-Gruppe, Carboxyl-Gruppe, Hydroxy-Gruppe, Thiol-Gruppe, Sulfonsäure-Gruppe, Phosphorsäure-Gruppe, Phosphonsäure-Gruppe, aliphatische heterocyclische Gruppe mit einem Sauerstoffatom (die Zahl der Kohlenstoffatome ist bevorzugt 2 bis 12 und mehr bevorzugt 2 bis 6) oder Amino-Gruppe (NR^N_2 ; R^N ist bevorzugt ein Wasserstoffatom oder Alkyl-Gruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen wie unten definiert). Unter diesen sind Methyl-Gruppe, Ethyl-Gruppe, Propyl-Gruppe, Butyl-Gruppe, Cyano-Gruppe, Ethenyl-Gruppe, Phenyl-Gruppe, Carboxyl-Gruppe Thiol-Gruppe, Sulfonsäure-Gruppe und dergleichen bevorzugt.

[0046] R^2 kann weiterhin einen unten beschriebenen Substituent T enthalten. Unter diesen kann eine Carboxyl-Gruppe, ein Halogenatom (Fluoratom oder dergleichen), Hydroxy-Gruppe, Alkyl-Gruppe und dergleichen substituiert sein.

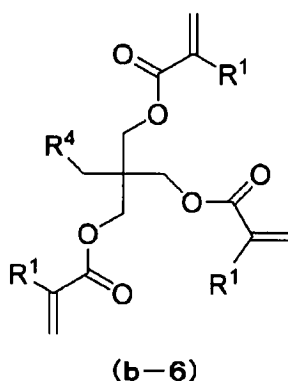
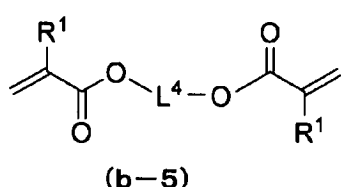
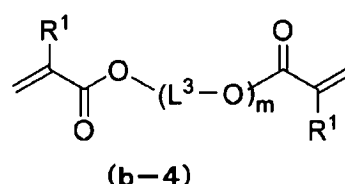
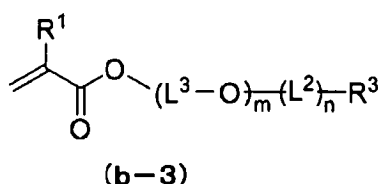
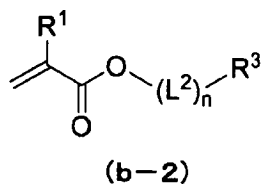
[0047] Eine Carboxyl-Gruppe, Hydroxy-Gruppe, Sulfonsäure-Gruppe, Phosphorsäure-Gruppe und Phosphonsäure-Gruppe kann verestert sein, beispielsweise mit einer Alkyl-Gruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen.

[0048] Die aliphatische heterocyclische Gruppe mit einem Sauerstoffatom ist bevorzugt eine Epoxygruppenhaltige Gruppe, Oxetangruppenhaltige Gruppe und Tetrahydrofurylgruppenhaltige Gruppe und dergleichen.

[0049] L^1 ist eine willkürliche Bindegruppe und Beispiele davon enthalten Beispiele einer unten beschriebenen Bindegruppe L. Spezifische Beispiele davon enthalten eine Alkylen-Gruppe mit 1 bis 6 (bevorzugt 1 bis 3) Kohlenstoffatomen, Alkenylen-Gruppe mit 2 bis 6 (bevorzugt 2 bis 3) Kohlenstoffatomen, Arylen-Gruppe mit 6 bis 24 (bevorzugt 6 bis 10) Kohlenstoffatomen, Sauerstoffatom, Schwefelatom, Imino-Gruppe (NR^N), Carbonyl-Gruppe, Phosphorsäure-Bindegruppe ($-\text{O}-\text{P}(\text{OH})(\text{O})-\text{O}-$) und Phosphonsäure-Bindegruppe ($-\text{P}(\text{OH})(\text{O})-\text{O}-$) oder eine Gruppe, die eine Kombination davon betrifft. Die Bindegruppe kann einen willkürlichen Substituenten haben. Die Zahl der Bindeatome und ein bevorzugter Bereich der Zahl der Bindeatome ist ebenso wie unten beschrieben. Beispiele des willkürlichen Substituenten enthalten den Substituenten T und Beispiele davon enthalten eine Alkyl-Gruppe oder ein Halogenatom.

[0050] n ist 0 oder 1.

[0051] Als Monomer auf Acryl-Basis, das das Polymer bildet, ist ein Monomer bevorzugt, dargestellt durch eine der unten gezeigten Formeln (b-2) bis (b-6) zusätzlich zu der Formel (b-1).



[0052] R¹ und n haben die gleichen Bedeutungen wie in der obigen Formel (b-1).

[0053] R³ hat die gleiche Bedeutung wie R². Jedoch enthalten bevorzugte Beispiele davon ein Wasserstoffatom, Alkyl-Gruppe, Aryl-Gruppe, Carboxyl-Gruppe, Thiol-Gruppe, Phosphorsäure-Gruppe, Phosphonsäure-Gruppe, aliphatische heterocyclische Gruppe mit einem Sauerstoffatom und Amino-Gruppe (NR^N₂).

[0054] L² ist eine willkürliche Bindegruppe und Beispiele von L² sind bevorzugte Beispiele von L¹ und mehr bevorzugt ein Sauerstoffatom, Alkylen-Gruppe mit 1 bis 6 (bevorzugt 1 bis 3) Kohlenstoffatomen, Alkenylen-Gruppe mit 2 bis 6 (bevorzugt 2 bis 3) Kohlenstoffatomen, Carbonyl-Gruppe, Imino-Gruppe (NR^N) oder eine Gruppe, die Kombinationen davon betrifft.

[0055] L³ ist eine Bindegruppe und Beispiele von L³ sind bevorzugte Beispiele von L² und mehr bevorzugt eine Alkylen-Gruppe mit 1 bis 6 (bevorzugt 1 bis 3) Kohlenstoffatomen.

[0056] L⁴ hat die gleiche Bedeutung wie L¹.

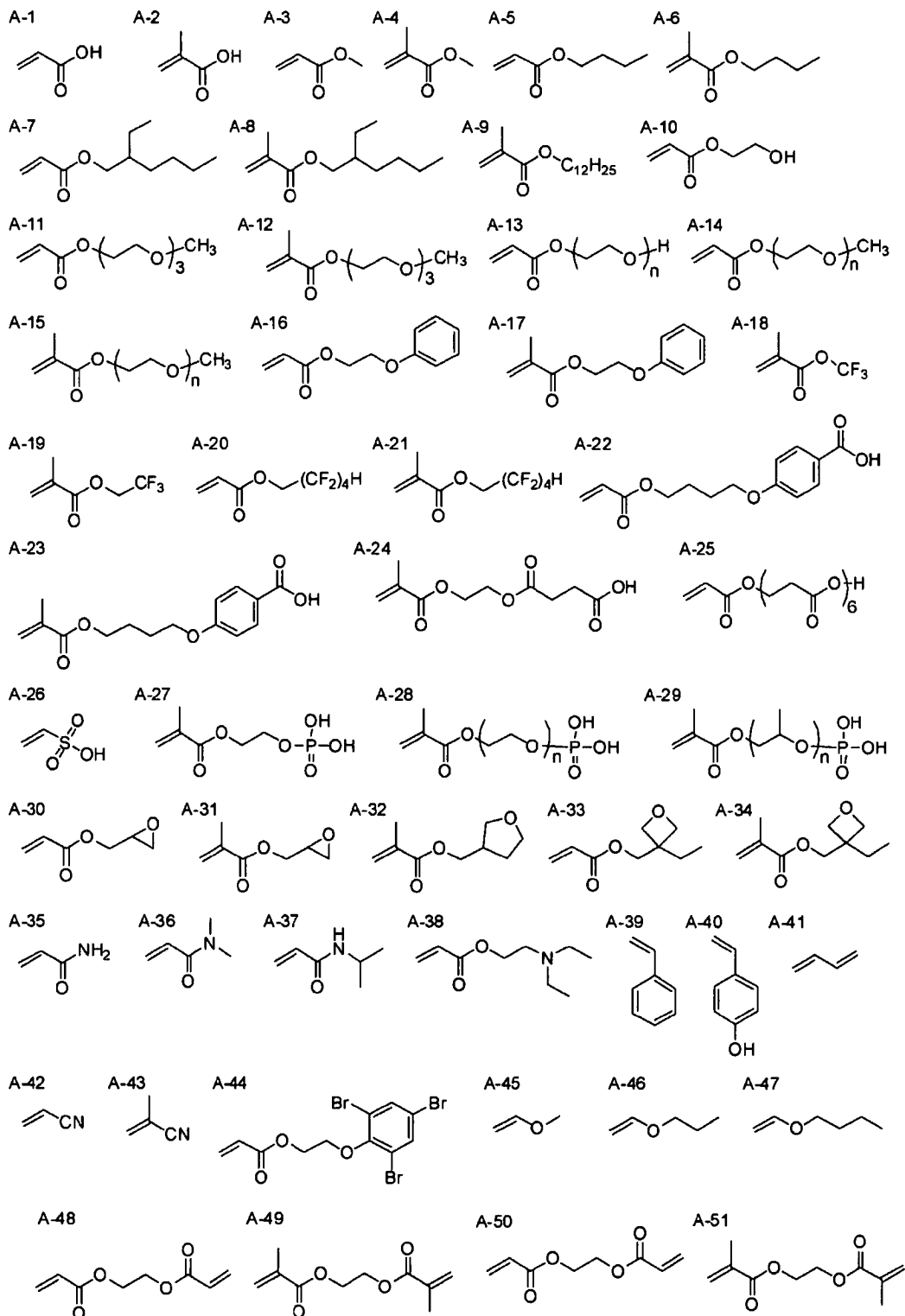
[0057] R⁴ ist ein Wasserstoffatom, eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis 6 (bevorzugt 1 bis 3) Kohlenstoffatomen, Hydroxygruppen-haltige Gruppe mit 0 bis 6 (bevorzugt 0 bis 3) Kohlenstoffatomen, Carboxylgruppen-haltige Gruppe mit 0 bis 6 (bevorzugt 0 bis 3 Kohlenstoffatomen oder (Meth)acryloyloxy-Gruppe. Zusätzlich ist R⁴ eine Bindegruppe von L¹, wie oben beschrieben, und kann ein Dimer in einem Anteil davon haben.

[0058] m ist eine ganze Zahl von 1 bis 200 und n ist bevorzugt eine ganze Zahl von 1 bis 100 und mehr bevorzugt eine ganze Zahl von 1 bis 50.

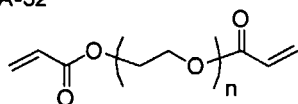
[0059] In den obigen Formeln (b-1) bis (b-6) kann in bezug auf eine Gruppe mit einem Substituenten wie eine Alkyl-Gruppe, Aryl-Gruppe, Alkylen-Gruppe oder Arylen-Gruppe die Gruppe einen willkürlichen Substituenten haben, solange die Wirkung der Erfindung aufrechterhalten bleibt. Beispiele des willkürlichen Substituenten enthalten den Substituenten T und spezifisch kann ein willkürlicher Substituent wie ein Halogenatom, Hydroxy-Gruppe, Carboxyl-Gruppe, Thiol-Gruppe, Acyl-Gruppe, Acyloxy-Gruppe, Alkoxy-Gruppe, Aryloxy-Gruppe, Aryloyl-Gruppe, Aryloyloxy-Gruppe und Amino-Gruppe enthalten sein.

[0060] Beispiele des Monomers, das eine Hauptkette des Polymers daß das Bindemittelteilchen bildet, ausmacht, sind unten angegeben, aber diese Erfindung soll nicht hierauf beschränkt sein. In den unten gezeigten Formeln bedeutet n 1 bis 1000000.

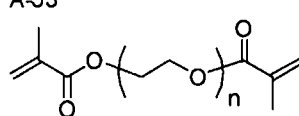
<Spezifische Beispiele von Monomeren>



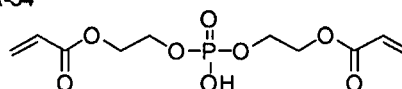
A-52



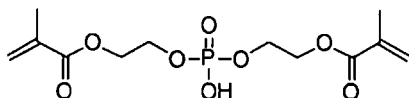
A-53



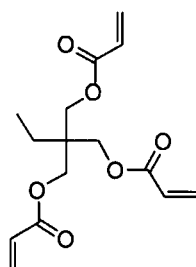
A-54



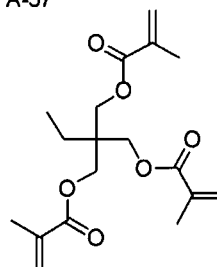
A-55



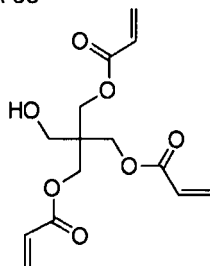
A-56



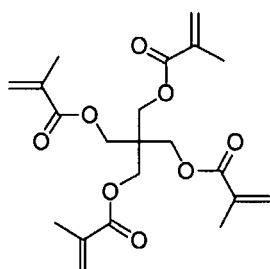
A-57



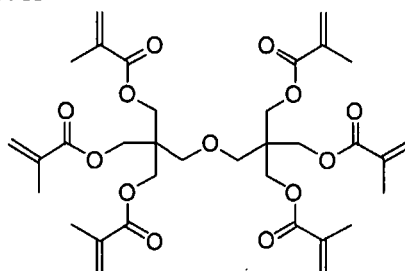
A-58



A-59



A-60



Seitenkettenkomponente (Makromonomer (X))

[0061] Das Molekulargewicht im Zahlenmittel des Makromonomers ist 1000 oder mehr, mehr bevorzugt 2000 oder mehr und besonders bevorzugt 3000 oder mehr. Die obere Grenze davon ist bevorzugt 500000 oder weniger, mehr bevorzugt 100000 oder weniger und besonders bevorzugt 30000 oder weniger. Wenn das Polymer, das das Bindemittelteilchen bildet, eine Seitenkette mit dem oben beschriebenen Bereich des Molekulargewichtes hat, kann das Polymer gleichmäßig in dem organischen Auflösungsmittel zufriedenstellend dispergiert sein und mit dem festen Elektrolytteilchen, das angewandt werden soll, vermischt werden.

[0062] Wenn eine Aktion der festen Elektrolytzusammensetzung gemäß dem bevorzugten Merkmal dieser Erfindung beschrieben wird, wird berücksichtigt, daß die Nebenkettenteile in dem Bindemittelpolymer eine Funktion zur Verbesserung des Dispersionsvermögens zum Auflösungsmittel hat. Weil das Bindemittel zufriedenstellend in dem Auflösungsmittel in einem Teilchenzustand dispergiert ist, kann der feste Elektrolyt ohne teilweises oder vollständiges Anwenden fixiert werden. Als Ergebnis wird, selbst wenn Intervalle zwischen Bindemittelteilchen aufrechterhalten bleiben, die elektrische Leitung zwischen den Teilchen nicht blockiert, und somit wird überlegt, daß eine Erhöhung des Grenzflächenwiderstandes zwischen festen Teilchen, zwischen Kollektoren und dergleichen verhindert wird. Wenn das Bindepolymer eine Seitenkette hat, kann nicht nur eine Wirkung, daß die Bindemittelteilchen an das feste Elektrolytteilchen gebunden sind, sondern ebenfalls eine Wirkung, daß die Seitenketten davon verdrillt sind, erwartet werden. Demzufolge wird überlegt, daß die Kompatibilität zwischen der Unterdrückung des Grenzflächenwiderstandes in bezug auf den festen Elektrolyten und die Verbesserung der Adhäsivität erzielt werden kann. Weil das Dispersionsvermögen davon gut ist, kann weiterhin ein Schritt zur Inversion von Phasen in dem organischen Auflösungsmittel im Vergleich zu der Emulsionspolymerisation in Wasser oder dergleichen weggelassen werden, und ein Auflösungsmittel mit einem Siedepunkt kann als Dispersionsmedium verwendet werden. Zusätzlich kann das Molekulargewicht der Seitenkettenkomponente (X) identifiziert werden durch Messen eines Molekulargewichtes der polymerisierbaren Verbindung (Makromonomer), das kombiniert ist, wenn das Polymer, das in den Bindemittelteilchen (B) enthalten ist, synthetisiert wird.

– Messen des Molekulargewichtes –

[0063] Wenn nicht anderes beschrieben ist, betrifft das Molekulargewicht des Polymers dieser Erfindung ein Molekulargewicht im Zahlenmittel, wobei das Molekulargewicht im Zahlenmittel in bezug auf Standard-Polystyrol berechnet wird durch Gel-Permeationschromatographie (GPC). Bei dem Meßverfahren wird grundsätz-

lich ein Wert verwendet, der durch das Verfahren gemäß Bedingung 1 oder 2 (Priorität) gemessen wird. In Abhängigkeit von dem Polymertyp wird ein angemessener Eluent zur Verwendung ausgewählt.

(Bedingung 1)

[0064] Säule: Zwei Säulen von TOSOH TSKgel Super AWM-H werden verbunden.

Träger: 10 mM LiBr/N-Methylpyrrolidon

Meßtemperatur: 40°C

Trägerfließrate: 1,0 ml/min

Probenkonzentration: 0,1 mass%

Detektor: Refraktionsindex(RI)-Detektor

(Bedingung 2)

[0065] Säule: Eine Säule, erhalten durch Verbinden von TOSOH TSKgel Super HZM-H, TOSOH TSKgel Super HZ4000 und TOSOH TSKgel Super HZ2000, wird verwendet.

Träger: Tetrahydrofuran

Meßtemperatur: 40°C

Trägerfließrate: 1,0 ml/min

Probenkonzentration: 0,1 mass%

Detektor: Refraktionsindex(RI)-Detektor

[0066] Der SP-Wert des Makromonomers (X) ist bevorzugt 10 oder weniger und mehr bevorzugt 9,5 oder weniger. Die untere Grenze davon ist nicht besonders beschränkt, aber es ist praktisch, daß die untere Grenze 5 oder mehr ist.

– Definition des SP-Wertes –

[0067] Wenn nichts anderes angegeben ist, wird der SP-Wert in dieser Beschreibung durch das Hoy-Verfahren (H. L. Hoy Journal of Painting, 1970, Bd. 42, 76 bis 118) erhalten. In bezug auf den SP-Wert wird die Einheit davon weggelassen, aber die Einheit ist $\text{cal}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$. Der SP-Wert der Seitenkettenkomponente (X) ist nahezu der gleiche wie der SP-Wert des Ausgangsmaterial-Monomers, das die Seitenkette ausmacht, und somit kann der SP-Wert der Seitenkettenkomponente (X) durch den SP-Wert des Ausgangsmaterial-Monomers bewertet werden.

[0068] Der SP-Wert kann ein Index sein, der Eigenschaften anzeigt, daß eine Dispersion im organischen Lösungsmittel erfolgt. Es ist bevorzugt, daß die Seitenkettenkomponente in einem spezifischen Molekulargewicht oder mehr enthalten ist, und bevorzugt in dem SP-Wert oder mehr, weil Bindeeigenschaften mit dem festen Elektrolyten verstärkt werden, und demzufolge erhöht sich die Affinität mit einem Lösungsmittel, sodaß die Seitenkettenkomponente stabil dispergiert werden kann.

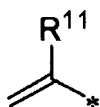
[0069] Die Hauptkette der Seitenkettenkomponente des Makromonomers (X) ist nicht besonders begrenzt, und eine allgemeine Polymerkomponente kann verwendet werden. Das Makromonomer (X) hat bevorzugt eine polymerisierbare ungesättigte Bindung und kann beispielsweise verschiedene Vinyl-Gruppen oder (Meth)acryloyl-Gruppen sein. Erfindungsgemäß ist es unter diesen bevorzugt, daß das Makromonomer (X) eine (Meth)acryloyl-Gruppe hat.

[0070] Zusätzlich zeigt in dieser Beschreibung der Ausdruck "Acryl" oder "Acryloyl" nicht nur eine Acryloyl-Gruppe, sondern ebenfalls eine Gruppe an, umfassend eine abgeleitete Struktur davon, und eine Struktur mit einem spezifischen Substituenten in einer α -Position einer Acryloyl-Gruppe ist enthalten. Im engen Sinn ist ein Fall, bei dem ein Wasserstoffatom in einer α -Position ist, Acryl oder Acryloyl. Ein Fall, bei dem eine Methyl-Gruppe in einer α -Position vorliegt, wird als Methacryl bezeichnet, und eines von Acryl (Wasserstoffatom in einer α -Position) und Methacryl (Methyl-Gruppe in einer α -Position) kann als (Meth)acryl oder dergleichen bezeichnet werden.

[0071] Das Makromonomer (X) enthält bevorzugt eine Wiederholungseinheit, die von einem Monomer stammt, ausgewählt aus einem (Meth)acrylsäure-Monomer, (Meth)acrylsäureester-Monomer und (Meth)acrylnitril. Zusätzlich enthält das Makromonomer (X) bevorzugt eine polymerisierbare Doppelbindung und eine geradkettige Kohlenwasserstoff-Struktureinheit mit 6 oder mehr Kohlenstoffatomen (bevorzugt Alkylen-Gruppe mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen und mehr bevorzugt Alkylen-Gruppe mit 8 bis 24 Kohlenstoffatomen). Wenn das Ma-

kromonomer, das eine Seitenkette ausmacht, eine geradkettige Kohlenwasserstoff-Struktureinheit hat, erhöht sich die Affinität mit einem Lösungsmittel und somit kann eine Wirkung zur Erhöhung der Dispersionsstabilität erwartet werden.

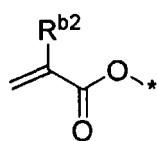
[0072] Das Makromonomer (X) hat bevorzugt einen Bereich, dargestellt durch die Formel (b-11).



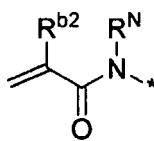
(b-11)

[0073] R^{11} hat die gleiche Bedeutung wie R^1 . * ist eine Bindeposition.

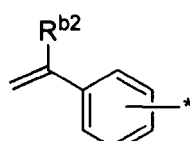
[0074] Das Makromonomer (X) hat bevorzugt einen Bereich, dargestellt durch die Formeln (b-12a) bis (b-12c). Dieser Bereich kann als "spezifischer polymerisierbarer Bereich" bezeichnet werden.



(b-12a)



(b-12b)

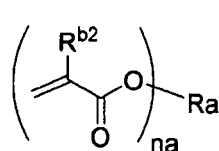


(b-12c)

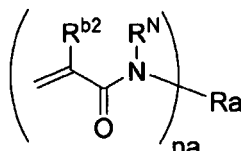
[0075] R^{b2} hat die gleiche Bedeutung wie R^1 . * ist ein Bindebereich. R^N hat die gleiche Bedeutung wie die Definition, angezeigt durch den Substituenten T. Ein willkürlicher Substituent T kann mit einem Benzol-Ring der Formeln (b-12c), (b-13) und (b-14c) substituiert sein.

[0076] Der strukturelle Bereich, der an einem Ende des Bindebereiches von * existiert, ist nicht besonders beschränkt, solange ein Molekulargewicht als Makromonomer erfüllt ist, aber der strukturelle Bereich ist bevorzugt ein struktureller Bereich, gebildet aus einem Kohlenstoffatom, Sauerstoffatom und Wasserstoffatom. Der strukturelle Bereich kann den Substituenten T und ein Halogenatom (Fluoratom) enthalten.

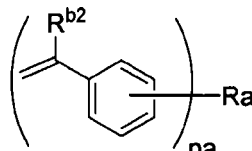
[0077] Das Makromonomer (X) ist bevorzugt eine Verbindung mit der Formel (b-13a) bis (b-13c) oder eine Verbindung mit der Wiederholungseinheit mit den Formeln (b-14a) bis (b-14c).



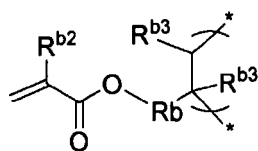
(b-13a)



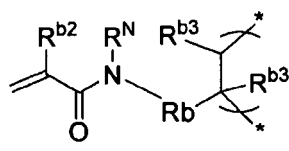
(b-13b)



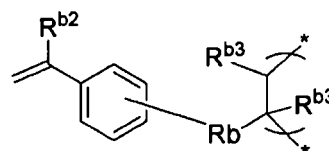
(b-13c)



(b-14a)



(b-14b)



(b-14c)

[0078] R^{b2} und R^{b3} haben die gleichen Bedeutung wie R^1 .

[0079] na ist nicht besonders beschränkt, aber na ist bevorzugt eine ganze Zahl von 1 bis 6 oder mehr bevorzugt 1 oder 2.

[0080] Ra ist ein Substituent (bevorzugt eine organische Gruppe), wenn na 1 ist und bedeutet eine Bindegruppe, wenn Na 2 oder mehr ist.

[0081] Rb ist eine bivalente Bindeggruppe.

[0082] Wenn Ra und Rb Bindeggruppen sind, enthalten Beispiele der Bindeggruppen die Bindeggruppe L unten. Spezifisch sind eine Alkan-Bindeggruppe mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen (Alkylen-Gruppe, wenn die Bindeggruppe bivalent ist), Cycloalkan-Bindeggruppe mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen (Cycloalkylen-Gruppe, wenn die Bindeggruppe bivalent ist), Aryl-Bindeggruppe mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen (Arylen-Gruppe, wenn die Bindeggruppe bivalent ist), Heteroaryl-Bindeggruppe mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen (Heteroaryl-Gruppe, wenn die Bindeggruppe bivalent ist), Ether-Gruppe (-O-), Sulfid-Gruppe (-S-), Phosphiniden-Gruppe (-Pr-:R ist ein Wasserstoffatom oder Alkyl-Gruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen), Silylen-Gruppe (-SiRR':R und R' sind Wasserstoffatome oder Alkyl-Gruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen), Carbonyl-Gruppe, Imino-Gruppe (-NR^N:R^N hat die unten beschriebene Definition und ist bevorzugt ein Wasserstoffatom, eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und eine Aryl-Gruppe mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen) oder eine Kombination davon enthalten. Unter diesen sind eine Alkan-Bindeggruppe mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen (Alkylen-Gruppe, wenn die Bindeggruppe bivalent ist), Aryl-Bindeggruppe mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen (Arylen-Gruppe, wenn die Bindeggruppe bivalent ist), Ether-Gruppe, Carbonyl-Gruppe und eine Kombination davon bevorzugt.

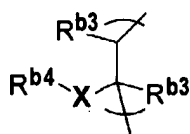
[0083] Die Bindeggruppe, die Ra und Rb bildet, ist bevorzugt eine Bindestruktur, gebildet aus einem Kohlenstoffatom, Sauerstoffatom und Wasserstoffatom. Sonst ist die Bindeggruppe, die Ra und Rb bildet, bevorzugt ein struktureller Bereich mit der unten gezeigten Wiederholungseinheit (b-15). Die Zahl der Atome, die eine Bindeggruppe bilden, wenn Ra und Rb Bindeggruppen sind, oder die Zahl der Bindeatome ist gleich wie bei der Bindeggruppe L.

[0084] Wenn Ra ein monovalenter Substituent ist, enthalten Beispiele von Ra Beispiele des Substituenten T, wie unten beschrieben. Unter diesen sind eine Alkyl-Gruppe, Alkenyl-Gruppe und Aryl-Gruppe bevorzugt. Der Substituent kann mit der Bindeggruppe L substituiert sein, eingefügt zwischen dem Substituenten der Bindeggruppe L oder er kann zwischen den Substituenten eingefügt sein.

[0085] Wenn Ra ein monovalenter Substituent ist, ist Ra bevorzugt eine Struktur von -Rc-Rc oder ein struktureller Bereich mit der Wiederholungseinheit (b-15). Beispiele von Rc enthalten Beispiele des unten beschriebenen Substituenten T. Unter diesen sind eine Alkyl-Gruppe, Alkenyl-Gruppe und Aryl-Gruppe bevorzugt.

[0086] Jedes von Ra und Rb enthält bevorzugt eine geradkettige Kohlenwasserstoff-Struktureinheit mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen (bevorzugt eine Alkylen-Gruppe), und jedes von Ra und Rb enthält mehr bevorzugt die geradkettige Kohlenwasserstoff-Struktureinheit S. Zusätzlich kann jedes von Ra bis Rc, wie oben beschrieben, eine Bindeggruppe oder Substituenten haben und Beispiele davon enthalten die Bindeggruppe L oder den unten beschriebenen Substituenten T.

[0087] Das Makromonomer (X) hat bevorzugt eine Wiederholungseinheit mit der Formel (b-15).



(b-15)

[0088] In der Formel ist R^{b4} ein Wasserstoffatom oder der unten beschriebene Substituent T. R^{b4} ist bevorzugt ein Wasserstoffatom, eine Alkyl-Gruppe, Alkenyl-Gruppe oder Aryl-Gruppe. Wenn R^{b4} eine Alkyl-Gruppe, Alkenyl-Gruppe und Aryl-Gruppe ist und weiter den unten beschriebenen Substituenten T hat, kann es beispielsweise ein Halogenatom oder Hydroxy-Gruppe aufweisen.

[0089] X ist eine Bindeggruppe und Beispiele davon enthalten Beispiele der Bindeggruppe L. X ist bevorzugt eine Ether-Gruppe, Carbonyl-Gruppe, Imino-Gruppe, Alkylen-Gruppe, Arylen-Gruppe oder eine Kombination davon. Spezifische Beispiele der Bindeggruppe in Bezug auf die Kombination enthalten eine Bindeggruppe, gebildet aus einer Carbonyloxy-Gruppe, Amid-Gruppe, Sauerstoffatom, Kohlenstoffatom und Wasserstoffatom. Eine bevorzugte Zahl von Kohlenstoffatomen, wenn R^{b4} und X Kohlenstoff enthalten, ist gleich wie bei dem Substituenten T oder der Bindeggruppe L. Eine bevorzugte Gruppe von Atomen, gebildet aus der Bindeggruppe und eine bevorzugte Zahl der Bindeatome sind gleich wie bei dem Substituenten T oder der Bindeggruppe L.

[0090] Zusätzlich enthalten Beispiele des Makromonomers (X) eine (Meth)acrylat-Bestandteilseinheit wie die Formel (b-15) oben und eine Alkenylen-Kette (beispielsweise Ethylen-Kette), die ein Halogenatom (beispiels-

weise Fluoratom) enthalten kann, zusätzlich zu der Wiederholungseinheit mit der polymerisierbaren Gruppe wie oben beschrieben. Eine Alkylen-Kette kann zwischen den Ether-Gruppen (O) oder dergleichen eingefügt sein.

[0091] Der Substituent kann eine Struktur haben, worin ein willkürlicher Substituent in dem Terminus der Bindegruppe angeordnet ist, und Beispiele des Terminus-Substituenten enthalten den unten beschriebenen Substituenten T und die Beispiele von R¹, wie oben beschrieben, sind bevorzugt.

[0092] In bezug auf die Anzeige der Verbindung in der Beschreibung (beispielsweise wenn eine Verbindung am Ende der Anzeige gebunden ist) soll nicht nur die Verbindung, sondern ebenfalls ein Salz davon und ein Ion davon angezeigt sein. Zusätzlich soll die Anzeige ein Derivat enthalten, worin ein Anteil geändert wird wie in einem Fall, bei dem ein Substituent in den Bereich eingefügt wird, worin eine gewünschte Wirkung erzielt wird.

[0093] Ein Substituent, worin die Substitution oder Nicht-Substitution in dieser Beschreibung nicht angezeigt sind (auf gleiche Weise wie bei der Bindegruppe), bedeutet, daß ein willkürlicher Substituent in der Gruppe vorliegt. Die Bedeutung ist gleich wie in der Verbindung, worin die Substitution oder Nicht-Substitution nicht angezeigt ist. Beispiele des bevorzugten Substituenten umfassen den Substituenten T unten.

[0094] Beispiele des Substituenten T enthalten die folgenden.

[0095] Beispiele davon enthalten eine Alkyl-Gruppe (bevorzugt Alkyl-Gruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, zum Beispiel Methyl, Ethyl, Isopropyl, t-Butyl, Pentyl, Heptyl, 1-Ethylpentyl, Benzyl, 2-Ethoxyethyl und 1-Carboxymethyl), Alkenyl-Gruppe (bevorzugt Alkenyl-Gruppe mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, zum Beispiel Vinyl, Allyl und Oleyl), Alkynyl-Gruppe (bevorzugt Alkynyl-Gruppe mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, zum Beispiel Ethinyl, Butadienyl und Phenylethinyl), Cycloalkyl-Gruppe (bevorzugt Cycloalkyl-Gruppe mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, zum Beispiel Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl und 4-Methylcyclohexyl), Aryl-Gruppe (bevorzugt Aryl-Gruppe mit 6 bis 26 Kohlenstoffatomen, zum Beispiel Phenyl, 1-Naphthyl, 4-Methoxyphenyl, 2-Chlorphenyl und 3-Methylphenyl), heterocyclische Gruppe (bevorzugt heterocyclische Gruppe mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, heterocyclische Gruppe mit 5- oder 6-gliedrigen Ring mit zumindest einem von einem Sauerstoffatom, Schwefelatom und Stickstoffatom ist bevorzugt, beispielsweise Tetrahydropyran, Tetrahydrofuran, 2-Pyridyl, 4-Pyridyl, 2-Imidazolyl, 2-Benzimidazolyl, 2-Thiazolyl und 2-Oxazolyl), Alkoxy-Gruppe (bevorzugt Alkoxy-Gruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, zum Beispiel Methoxy, Ethoxy, Isopropoxy und Benzyloxy), Aryloxy-Gruppe (bevorzugt Aryloxy-Gruppe mit 6 bis 26 Kohlenstoffatomen, zum Beispiel Phenoxy, 1-Naphthoxy, 3-Methylphenoxy und 4-Methoxyphenoxy), Alkoxycarbonyl-Gruppe (bevorzugt eine Alkoxycarbonyl-Gruppe mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, zum Beispiel Ethoxycarbonyl und 2-Ethylloxycarbonyl), Aryloxycarbonyl-Gruppe (bevorzugt Aryloxycarbonyl-Gruppe mit 6 bis 26 Kohlenstoffatomen, zum Beispiel Phenoxycarbonyl, 1-Naphthylloxycarbonyl, 2-Methylphenoxycarbonyl und 4-Methoxyphenoxycarbonyl), Amino-Gruppe (bevorzugt Amino-Gruppe mit 0 bis 20 Kohlenstoffatomen, Beispiele davon enthalten eine Alkylamino-Gruppe und Arylamino-Gruppe, zum Beispiel Amino, N,N-Dimethylamino, N,N-Diethylamino, N-Ethylamino und Anilino), Sulfamoyl-Gruppe (bevorzugt Sulfamoyl-Gruppe mit 0 bis 20 Kohlenstoffatomen, zum Beispiel N,N-Dimethylsulfamoyl und N-Phenylsulfamoyl), Acyl-Gruppe (bevorzugt Acyl-Gruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, zum Beispiel Acetyl, Propionyl und Butyryl), Aryloxy-Gruppe (bevorzugt Aryloxy-Gruppe mit 7 bis 23 Kohlenstoffatomen, zum Beispiel Benzoyl), Acyloxy-Gruppe (bevorzugt eine Acyloxy-Gruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, zum Beispiel Acetyloxy), eine Aryloyloxy-Gruppe (bevorzugt Aryloyloxy-Gruppe mit 7 bis 23 Kohlenstoffatomen, zum Beispiel Benzoyloxy), eine Carbamoyl-Gruppe (bevorzugt Carbamoyl-Gruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, zum Beispiel N,N-Dimethylcarbamoyl und N-Phenylcarbamoyl), Acylamino-Gruppe (bevorzugt Acylamino-Gruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, zum Beispiel Acetylamino und Benzoylamino), Alkylthio-Gruppe (bevorzugt Alkylthio-Gruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, zum Beispiel Methylthio, Ethylthio, Isopropylthio und Benzylthio), Arylthio-Gruppe (bevorzugt Arylthio-Gruppe mit 6 bis 26 Kohlenstoffatomen, zum Beispiel Phenylthio, 1-Naphthylthio, 3-Methylphenylthio und 4-Methoxyphenylthio), Alkylsulfonyl-Gruppe (bevorzugt Alkylsulfonyl-Gruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, zum Beispiel Methylsulfonyl und Ethylsulfonyl), Arylsulfonyl-Gruppe (bevorzugt Arylsulfonyl-Gruppe mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, zum Beispiel Benzolsulfonyl), Alkylsilyl-Gruppe (bevorzugt Alkylsilyl-Gruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, zum Beispiel Monomethylsilyl, Dimethylsilyl, Trimethylsilyl und Triethylsilyl), eine Arylsilyl-Gruppe (bevorzugt Arylsilyl-Gruppe mit 6 bis 42 Kohlenstoffatomen, zum Beispiel Triphenylsilyl), Phosphoryl-Gruppe (bevorzugt eine Phosphoryl-Gruppe mit 0 bis 20 Kohlenstoffatomen, zum Beispiel -OP(=O)(R^P)₂), Phosphonyl-Gruppe (bevorzugt Phosphonyl-Gruppe mit 0 bis 20 Kohlenstoffatomen, zum Beispiel -P(=O)(R^P)₂), Phosphinyl-Gruppe (bevorzugt Phosphinyl-Gruppe mit 0 bis 20 Kohlenstoffatomen, zum Beispiel -P(R^P)₂), (Meth)acryloyl-Gruppe, (Meth)acryloyloxy-Gruppe, Hydroxyl-Gruppe, Cyano-Gruppe und ein Halogenatom (zum Beispiel Fluoratom, Chloratom, Bromatom und Iodatom).

[0096] Zusätzlich kann der Substituent T weiter mit jeder dieser Gruppen substituiert sein, veranschaulicht als Substituent T.

[0097] Wenn die Verbindung und der Substituent, die Bindegruppe oder dergleichen eine Alkyl-Gruppe, Alkylen-Gruppe, Alkenyl-Gruppe, Alkenylen-Gruppe, Alkinylen-Gruppe, Alkinylen-Gruppe oder dergleichen enthalten, können diese eine cyclische oder verzweigte oder geradkettige Form haben und können substituiert oder nicht-substituiert sein, wie oben beschrieben.

[0098] Die jeweiligen Substituenten, die in dieser Beschreibung definiert sind, können mit der Bindegruppe L, die dazwischen eingefügt ist, substituiert sein oder die Bindegruppe L kann in die Struktur eingefügt sein in einem Bereich, daß die Wirkung dieser Erfindung erzielt wird. Beispielsweise kann eine Alkyl-Gruppe, Alkylen-Gruppe, Alkenyl-Gruppe, Alkenylen-Gruppe oder dergleichen eine Hetero-Bindegruppe, die darin in der Struktur eingefügt ist, aufweisen.

[0099] Als Bindegruppe L sind eine Kohlenwasserstoff-Bindegruppe [Alkylen-Gruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen (mehr bevorzugt mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und noch mehr bevorzugt 1 bis 3 Kohlenstoffatomen), Alkenylen-Gruppe mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen (mehr bevorzugt 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und noch mehr bevorzugt 2 bis 4 Kohlenstoffatomen), eine Alkinylen-Gruppe mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen (mehr bevorzugt 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und noch mehr bevorzugt 2 bis 4 Kohlenstoffatomen) oder Arylen-Gruppe mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen (mehr bevorzugt 6 bis 10 Kohlenstoffatomen)], eine Hetero-Bindegruppe [Carbonyl-Gruppe (-CO-), Thiocarbonyl-Gruppe (-CS-), Ether-Gruppe (-O-), Thioether-Gruppe (-S-), Imino-Gruppe (-NR^N-), Imin-Bindegruppe (R^N-N=C< und -N=C(R^N)-), Sulfonyl-Gruppe (-SO₂-), Sulfinyl-Gruppe (-SO-), Phosphorsäure-Bindegruppe (-O-P(OH)(O)-O-) oder Phosphonsäure-Bindegruppe (-P(OH)(O)-O-)] oder eine Bindegruppe, erhalten durch Binden dieser Gruppe sind bevorzugt. Wenn ein Ring durch Kondensation gebildet wird, kann die Kohlenwasserstoff-Bindegruppe gebunden sein, indem angemessen eine Doppelbindung oder Dreifachbindung gebildet wird. Als gebildeter Ring ist ein 5- oder 6-gliedriger Ring bevorzugt. Als 5-gliedriger Ring ist ein Stickstoff-haltiger, 5-gliedriger Ring bevorzugt, und Beispiele der Verbindung, die den Ring ausmachen, enthalten Pyrrol, Imidazol, Pyrazol, Indazol, Indol, Benzimidazol, Pyrrolidin, Imidazolidin, Pyrazolidin, Indolin, Carbazol und Derivat davon. Beispiele des 6-gliedrigen Rings umfassen Piperidin, Morpholin, Piperazin und ein Derivat davon. Zusätzlich, wenn eine Aryl-Gruppe, heterocyclische Gruppe oder dergleichen enthalten ist, können diese ein einzelner oder kondensierter Ring sein. Auf gleiche Weise können diese substituiert oder nicht-substituiert sein.

[0100] R^N ist ein Wasserstoffatom oder ein Substituent. Als Substituent sind eine Alkyl-Gruppe (bevorzugt mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, mehr bevorzugt 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, noch mehr bevorzugt 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und besonders bevorzugt 1 bis 3 Kohlenstoffatomen), Alkenyl-Gruppe (bevorzugt mit 2 bis 24 Kohlenstoffatomen, mehr bevorzugt 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, noch mehr bevorzugt 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und besonders bevorzugt 2 bis 3 Kohlenstoffatomen), Alkinylen-Gruppe (bevorzugt mit 2 bis 24 Kohlenstoffatomen, mehr bevorzugt 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, noch mehr bevorzugt 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und besonders bevorzugt 2 bis 3 Kohlenstoffatomen), Aralkyl-Gruppe (bevorzugt mit 7 bis 22 Kohlenstoffatomen, mehr bevorzugt 7 bis 14 Kohlenstoffatomen und besonders bevorzugt 7 bis 10 Kohlenstoffatomen) und eine Aryl-Gruppe (bevorzugt mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen, mehr bevorzugt 6 bis 14 Kohlenstoffatomen und besonders bevorzugt 6 bis 10 Kohlenstoffatomen) bevorzugt.

[0101] R^P ist ein Wasserstoffatom, eine Hydroxyl-Gruppe oder ein Substituent. Als Substituent sind eine Alkyl-Gruppe (bevorzugt mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, mehr bevorzugt 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, noch mehr bevorzugt 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und besonders bevorzugt 1 bis 3 Kohlenstoffatomen), Alkenyl-Gruppe (bevorzugt mit 2 bis 24 Kohlenstoffatomen, mehr bevorzugt 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, noch mehr bevorzugt 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und besonders bevorzugt 2 bis 3 Kohlenstoffatomen), Alkinylen-Gruppe (bevorzugt mit 2 bis 24 Kohlenstoffatomen, mehr bevorzugt 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, noch mehr bevorzugt 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und besonders bevorzugt 2 bis 3 Kohlenstoffatomen), Aralkyl-Gruppe (bevorzugt mit 7 bis 22 Kohlenstoffatomen, mehr bevorzugt 7 bis 14 Kohlenstoffatomen und besonders bevorzugt 7 bis 10 Kohlenstoffatomen), Aryl-Gruppe (bevorzugt mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, mehr bevorzugt 6 bis 14 Kohlenstoffatomen, und besonders bevorzugt 6 bis 10 Kohlenstoffatomen), Alkoxy-Gruppe (bevorzugt mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, mehr bevorzugt 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, noch mehr bevorzugt 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und besonders bevorzugt 1 bis 3 Kohlenstoffatomen), Alkenyloxy-Gruppe (bevorzugt mit 2 bis 24 Kohlenstoffatomen, mehr bevorzugt 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, noch mehr bevorzugt 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und besonders bevorzugt 2 bis 3 Kohlenstoffatomen), Alkinyloxy-Gruppe (bevorzugt mit 2 bis 24 Kohlenstoffatomen, mehr bevorzugt 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, noch mehr bevorzugt 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und besonders bevorzugt 2 bis 3 Kohlenstoffatomen), eine Aralkyloxy-Gruppe (bevorzugt mit 7 bis 22 Kohlenstoffato-

men, mehr bevorzugt 7 bis 14 Kohlenstoffatomen und besonders bevorzugt 7 bis 10 Kohlenstoffatomen) und Aryloxy-Gruppe (bevorzugt mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, mehr bevorzugt 6 bis 14 Kohlenstoffatomen und besonders bevorzugt 6 bis 10 Kohlenstoffatomen) bevorzugt.

[0102] In dieser Beschreibung ist die Zahl von Atomen, die eine Bindegruppe bilden, bevorzugt 1 bis 36, mehr bevorzugt 1 bis 24, noch mehr bevorzugt 1 bis 12 und besonders bevorzugt 1 bis 6. Die Zahl der Bindeatome der Bindegruppe ist bevorzugt 10 oder weniger und mehr bevorzugt 8 oder weniger. Die untere Grenze ist 1 oder mehr. Die Zahl der Bindeatome betrifft eine minimale Zahl von Atomen, die so positioniert sind, daß sie bestimmte strukturelle Positionen, verbinden. Beispielsweise ist bei $-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ die Zahl der Atome, die die Bindegruppe ausmachen, 6, aber die Zahl der Bindeatome wird 3.

[0103] Spezifisch enthalten Beispiele der Kombination der Bindegruppe die folgenden. Beispiele sind eine Oxycarbonyl-Gruppe ($-\text{COOC}-$), Carbonat-Gruppe ($-\text{OCOO}-$), Amid-Gruppe ($-\text{COOH}-$), Amid-Gruppe ($-\text{CONH}-$), Urethan-Gruppe ($-\text{NHCOO}-$), Harnstoff-Gruppe ($-\text{NHCONH}-$), (Poly)alkylenoxy-Gruppe ($-(\text{Lr}-\text{O})_x-$), Carbonyl (poly)oxyalkylen-Gruppe ($-\text{CO}(\text{O}-\text{Lr})_x-$), Carbonyl (poly)alkylenoxy-Gruppe ($-\text{CO}-(\text{Lr}-\text{O})_x-$), Carbonyloxy (poly)alkylenoxy-Gruppe ($-\text{COO}-(\text{Lr}-\text{O})_x-$), (Poly)alkylenimino-Gruppe ($-(\text{Lr}-\text{NR}^{\text{N}})_x-$), Alkylen (poly)iminoalkylen-Gruppe ($-\text{Lr}(\text{NR}^{\text{N}}-\text{Lr})_x-$), Carbonyl (poly)iminoalkylen-Gruppe ($-\text{CO}-(\text{NR}^{\text{N}}-\text{Lr})_x-$), Carbonyl (poly)alkylenimino-Gruppe ($\text{CO}-(\text{Lr}-\text{NR}^{\text{N}})_x-$), (Poly)ester-Gruppe ($-(\text{CO}-\text{O}-\text{Lr})_x-$, $-(\text{O}-\text{CO}-\text{Lr})_x-$, $-(\text{O}-\text{Lr}-\text{CO})_x-$, $-(\text{Lr}-\text{CO}-\text{O})_x-$, $-(\text{Lr}-\text{O}-\text{CO})_x-$), und eine (Poly)amid-Gruppe ($-(\text{CO}-\text{NR}^{\text{N}}-\text{Lr})_x-$, $-(\text{NR}^{\text{N}}-\text{CO}-\text{Lr})_x-$, $-(\text{NR}^{\text{N}}-\text{Lr}-\text{CO})_x-$, $-(\text{Lr}-\text{CO}-\text{NR}^{\text{N}})_x-$ und $-(\text{Lr}-\text{NR}^{\text{N}}-\text{CO})_x-$). x ist eine ganze Zahl von 1 oder mehr, und bevorzugt 1 bis 500 und mehr bevorzugt 1 bis 100.

[0104] Lr ist bevorzugt eine Alkylen-Gruppe, Alkenylen-Gruppe und Alkinylen-Gruppe. Die Zahl der Kohlenstoffatome von Lr ist bevorzugt 1 bis 12, mehr bevorzugt 1 bis 6 und besonders bevorzugt 1 bis 3. Mehrere Lr oder R^{N} , R^{P} oder x müssen nicht identisch zueinander sein. Die Richtung der Bindegruppe ist nicht auf die obige Beschreibung beschränkt und es kann verstanden werden, daß sie eine Richtung haben, die angemessen mit einer bestimmten chemischen Formel paßt.

[0105] Als Makromonomer kann ein Makromonomer mit einer ethylenisch ungesättigten Bindung an einem Ende verwendet werden. Das Makromonomer wird aus einem Polymer-Kettenbereich und einem Bereich aus einer polymerisierbaren funktionellen Gruppe mit einer ethylenisch ungesättigten Doppelbindung gebildet.

[0106] Das Copolymerisationsverhältnis der Wiederholungseinheit, die von dem Makromonomer (X) stammt, ist nicht besonders beschränkt, aber das Copolymerisationsverhältnis ist bevorzugt 1 mass% oder mehr, mehr bevorzugt 3 mass% oder mehr und besonders bevorzugt 5 mass% oder mehr in dem Polymer, das Bindemittelteilchen bildet. Die obere Grenze ist bevorzugt 50 mass% oder weniger, mehr bevorzugt 30 mass% oder weniger und besonders bevorzugt 20 mass% oder weniger.

Verschiedene Elemente der Bindeteilchen

[0107] Das Molekulargewicht im Zahlenmittel des Polymers, das in den Bindeteilchen (B) enthalten ist, ist bevorzugt 5000 oder mehr, mehr bevorzugt 10000 oder mehr und besonders bevorzugt 30000 oder mehr. Die obere Grenze ist bevorzugt 1000000 oder weniger und mehr bevorzugt 200000 oder weniger.

[0108] Die Mischmenge der Bindeteilchen (B) ist bevorzugt 0,1 Massenteile oder mehr, mehr bevorzugt 0,3 Massenteile oder mehr und besonders bevorzugt 1 Massenteil oder mehr in bezug auf 100 Massenteile des festen Elektrolyten (einschließlich einer aktiven Substanz, falls verwendet). Die obere Grenze ist bevorzugt 20 Massenteile oder weniger, mehr bevorzugt 10 Massenteile oder weniger und besonders bevorzugt 5 Massenteile oder weniger.

[0109] In bezug auf die feste Elektrolytzusammensetzung ist der Gehalt der Bindeteilchen bevorzugt 0,1 mass% oder mehr, mehr bevorzugt 0,3 mass% oder mehr und besonders bevorzugt 1 mass% oder mehr in der festen Komponente. Die obere Grenze davon ist bevorzugt 20 mass% oder weniger, mehr bevorzugt 10 mass% oder weniger und besonders bevorzugt 5 mass% oder weniger.

[0110] Wenn die Bindeteilchen in dem oben beschriebenen Bereich verwendet werden, kann die Kompatibilität zwischen dem Anhaften des festen Elektrolyten und der Unterdrückung des Grenzflächenwiderstandes effektiver realisiert werden.

[0111] Die Bindeteilchen (B) können alleine verwendet werden, oder zwei oder mehrere Typen davon können in Kombination verwendet werden. Zusätzlich können die Bindeteilchen (B) in Kombination mit anderen Teilchen verwendet werden.

[0112] Erfindungsgemäß ist der durchschnittliche Durchmesser der Bindeteilchen wichtig und wird auf 1000 nm oder weniger eingestellt und ist bevorzugt 750 nm oder weniger, mehr bevorzugt 500 nm oder weniger, noch mehr bevorzugt 300 nm oder weniger und besonders bevorzugt 200 nm oder weniger. Die untere Grenze davon wird auf 10 nm oder mehr eingestellt und ist bevorzugt 20 nm oder mehr, mehr bevorzugt 30 nm oder mehr und besonders bevorzugt 50 nm oder mehr. Der durchschnittliche Durchmesser der Bindeteilchen dieser Erfindung wird durch Messen des durchschnittlichen Durchmessers des Bindemittels im Abschnitt der Beispiele unten gemessen, wenn nichts anderes angegeben ist.

[0113] Wenn der feste Elektrolyt in einem Teilchenzustand vorliegt ist der Teilchendurchmesser des Bindeteilchens bevorzugt kürzer als der durchschnittliche Durchmesser des festen Elektrolyten.

[0114] Wenn die Größe des Bindeteilchens in dem oben beschriebenen Bereich liegt, kann eine zufriedenstellende Anhaftung und eine zufriedenstellende Unterdrückung des Grenzflächenwiderstandes realisiert werden.

[0115] Zusätzlich kann die Sekundärbatterie mit insgesamt festem Zustand beispielsweise gemessen werden, indem eine Batterie auseinandergebaut, die Elektroden abgeschält und die Elektrodenmaterialien entsprechend dem Verfahren zum Messen eines Teilchendurchmessers des unten beschriebenen Bindemittels gemessen und ein Meßwert des Teilchendurchmessers der anderen Teilchen als dem Bindemittel, der zuvor gemessen ist erhalten werden.

[0116] Das Polymer, das die Bindeteilchen dieser Erfindung bildet, ist bevorzugt amorph. Erfindungsgemäß zeigt der Ausdruck, daß ein Polymer "amorph" ist, typischerweise an, daß ein Polymer keinen endothermen Peak zeigt, der durch Kristallfusion verursacht wird, wenn eine Glasübergangstemperatur des Polymers in einem Tg-Meßverfahren, das unten beschrieben ist, gemessen wird. Die Glasübergangstemperatur (Tg) des Polymers ist bevorzugt 50°C oder weniger, mehr bevorzugt 30°C oder weniger, noch mehr bevorzugt 20°C oder weniger und besonders bevorzugt 0°C oder weniger. Die untere Grenze davon ist bevorzugt -80°C oder mehr, mehr bevorzugt -70°C oder mehr und besonders bevorzugt -60°C oder mehr. Die Glasübergangstemperatur des Polymers, das die Bindemittelteilchen dieser Erfindung ausmacht, entspricht dem Zustand, gemessen in der Glasübergangstemperatur des Polymers, angezeigt durch den Abschnitt der Beispiele unten, wenn nichts anderes angegeben ist.

[0117] Zusätzlich wird die kreierte Sekundärbatterie mit insgesamt festem Zustand beispielsweise durch Auseinanderbauen einer Batterie, Geben der Elektroden in Wasser, Dispergieren der Materialien davon, Durchführen einer Filtration, Sammeln der verbleibenden Feststoffe und Messen einer Glasübergangstemperatur in einem unten beschriebenen Tg-Meßverfahren gemessen.

[0118] Die Bindeteilchen (B) können aus nur einem Polymer für ihre Bildung erzeugt sein oder können zu einem Zustand umgewandelt sein, worin andere Typen von Materialien (Polymere, niedermolekulare Verbindungen, anorganischen Verbindungen oder dergleichen) enthalten sind. Bevorzugt sind die Bindemittelteilchen (B) Bindeteilchen die nur aus einem Bestandteilstpolymer erzeugt sind.

(Dispersionsmedium (C))

[0119] In der festen Elektrolytzusammensetzung dieser Erfindung kann ein Dispersionsmedium verwendet werden, worin die jeweiligen Komponenten dispergiert sind. Beispiele des Dispersionsmediums umfassen ein wäßriges organisches Lösungsmittel. Beispiele davon enthalten ein Alkohol-Lösungsmittel wie Methylalkohol, Ethylalkohol, 1-Propylalkohol, 2-Propylalkohol, 2-Butanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin, 1,5-Hexandiol, Cyclohexandiol, Sorbit, Xylitol, 2-Methyl-2,4-pentandiol, 1,3-Butandiol und 1,4-Butandiol und ein Ether-Lösungsmittel, umfassend Alkylenglykolalkylether (Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Propylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonomethylether, Triethylenglykol, Polyethylenglykol, Dipropylenglykolmonomethylether, Tripropylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonobutylether, Diethylglykolmonobutylether oder dergleichen).

[0120] Beispiele des Amid-Lösungsmittels enthalten N,N-Dimethylformamid, 1-Methyl-2-pyrrolidon, 2-Pyrrolidinon, 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon, ϵ -Caprolactam, Formamid, N-Methylformamid, Acetamid, N-Methylacetamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylpropanamid und Hexamethylphosphorsäuretriamid.

[0121] Beispiele des Keton-Lösungsmittels enthalten Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon und Cyclohexanon.

[0122] Beispiele des Ether-Lösungsmittels enthalten Dimethylether, Diethylether und Tetrahydrofuran.

[0123] Beispiele des aromatischen Lösungsmittels umfassen Benzol und Toluol.

[0124] Beispiele des aliphatischen Lösungsmittels enthalten Hexan und Heptan.

[0125] Beispiele des Nitrol-Lösungsmittels enthalten Acetonitril.

[0126] Erfindungsgemäß wird unter diesen ein Ether-Lösungsmittel, Keton-Lösungsmittel, Lösungsmittel aus aromatischer oder aliphatischer Verbindung bevorzugt verwendet. Ein Siedepunkt des Dispersionsmediums bei normalem Druck (1 Atmosphäre) ist bevorzugt 50°C oder mehr und mehr bevorzugt 80°C oder mehr. Die obere Grenze ist bevorzugt 250°C oder weniger und noch mehr bevorzugt 220°C oder weniger. Das Dispersionsmedium kann alleine verwendet werden, oder zwei oder mehrere Arten davon können in Kombination verwendet werden.

[0127] Erfindungsgemäß kann die Menge des Dispersionsmediums in der festen Elektrolytzusammensetzung eine willkürliche Menge für die Ausgewogenheit zwischen der festen Elektrolytzusammensetzung und der Trocknungsbeladung sein. Im allgemeinen ist in der festen Elektrolytzusammensetzung die Menge des Dispersionsmediums bevorzugt 20 bis 99 mass%.

(Trageelektrolyt [Lithiumsalz und dergleichen] (D))

[0128] Als Trageelektrolyt (Lithiumsalz und dergleichen), der in der Erfindung verwendet werden kann, ist ein Lithiumsalz, das in einem Produkt dieses Typs verwendet wird, bevorzugt, und der Typ des Lithiumsalzes ist nicht besonders beschränkt, aber unten beschriebene Lithiumsalze sind bevorzugt.

(L-1) Anorganisches Lithiumsalz: Ein anorganisches Fluoridsalz wie LiPF_6 , LiBF_4 , LiAsF_6 , and LiSbF_6 ; Perhalogensäuresalz wie: LiClO_4 , LiBrO_4 und LiIO_4 ; anorganisches Chloridsalz wie: LiAlCl_4 und dergleichen.

(L-2) Fluor-haltiges organisches Lithiumsalz: Perfluoralkansulfonsäuresalz wie LiCF_3SO_3 ; Perfluoralkansulfonylimidsalz wie $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ und $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$; Perfluoralkansulfonylmethidsalz wie $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$; Fluoroalkylfluoridphosphorsäuresalz wie $\text{Li}[\text{PF}_5(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)]$, $\text{Li}[\text{PF}_4(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]$, $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]$, $\text{Li}[\text{PF}_5(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)]$, $\text{Li}[\text{PF}_4(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]$, und $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]$ und dergleichen.

(L-3) Oxalatboratsalz: Lithiumbis(oxalato)borat, Lithiumdifluorooxalatoborat und dergleichen.

[0129] Unter diesen sind LiPF_6 , LiBF_4 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiClO_4 , $\text{Li}(\text{Rf}^1\text{SO}_3)$, $\text{LiN}(\text{Rf}^1\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ und $\text{LiN}(\text{Rf}^1\text{SO}_2)(\text{Rf}^2\text{SO}_2)$ bevorzugt, und ein Lithiumimidsalz wie LiPF_6 , LiBF_4 , $\text{LiN}(\text{Rf}^1\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ und $\text{LiN}(\text{Rf}^1\text{SO}_2)(\text{Rf}^2\text{SO}_2)$ ist mehr bevorzugt. Jedes von Rf^1 und Rf^2 bedeutet eine Perfluoralkyl-Gruppe.

[0130] Zusätzlich kann der in der Elektrolyt-Lösung verwendete Elektrolyt alleine verwendet werden oder zwei oder mehrere Typen davon können willkürlich in Kombination verwendet werden.

[0131] Der Gehalt des Lithiumsalzes ist bevorzugt 0,1 Massenteile oder mehr und mehr bevorzugt 0,5 Massenteile oder mehr in bezug auf 100 Massenteile des festen Elektrolyten (A). Die obere Grenze ist bevorzugt 10 Massenteile oder weniger und mehr bevorzugt 5 Massenteile oder weniger.

(Aktivsubstanz für die positive Elektrode (E-1))

[0132] Die Aktivsubstanz für die positive Elektrode ist in der festen Elektrolytzusammensetzung dieser Erfindung enthalten. Auf diese Weise kann eine Zusammensetzung für ein positives Elektrodenmaterial erzeugt werden. Ein Übergangsmetalloxid wird bevorzugt in der Aktivsubstanz für die positive Elektrode verwendet. Unter diesen ist ein Übergangsmetalloxid mit einem Übergangselement M^a (ein Typ oder mehrere Elemente, ausgewählt aus Co, Ni, Fe, Mn, Cu und V) bevorzugt. Zusätzlich kann ein gemischtes Element M^b (Element der Gruppe 1 (Ia) des Periodensystems in anderen Metallen als Lithium, ein Element der Gruppe 2 (IIa) Al, Ga, In, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Si, P, B und dergleichen) vermischt werden. Beispiele dieses Übergangsmetalloxides umfassen ein spezifisches Übergangsmetalloxid, umfassend Oxid, dargestellt durch eine der Formeln (MA) bis (MC) unten, oder umfassen V_2O_5 und MnO_2 als zusätzliches Übergangsmetalloxid. Eine Aktivsubstanz für positive Elektrode im Teilchenzustand kann in der Aktivsubstanz für die positive Elektrode verwendet werden.

Spezifisch ist es möglich, ein Übergangsmetalloxid zu verwenden, bei dem Lithium-Ion reversibel eingefügt oder emittiert werden kann, aber es ist bevorzugt, das oben beschriebene spezifische Übergangsmetalloxid zu verwenden.

[0133] Beispiele des Übergangsmetalloxides umfassen angemessen Oxid, umfassend das Übergangsmetallelement M^a . Das gemischte Element M^b (bevorzugt Al) und dergleichen werden gemischt. Die Mischungsmenge ist bevorzugt 0 bis 30 mol% in bezug auf die Menge des Übergangsmetalls. Es ist mehr bevorzugt, daß das Übergangselement, erhalten durch Synthetisieren von Elementen so ist, daß das molare Verhältnis von Li/ M^a 0,3 bis 2,2 wird.

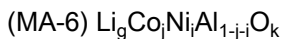
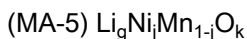
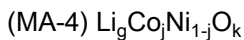
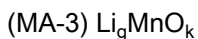
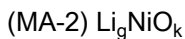
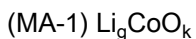
[Übergangsmetalloxid, dargestellt durch die Formel (MA) (beschichtete Steinsalzstruktur)]

[0134] Unter diesen ist als Lithium-haltiges Übergangsmetalloxid ein Metalloxid mit der folgenden Formel bevorzugt.



[0135] In der Formel hat M^1 die gleiche Bedeutung wie M^a oben. a ist 0 bis 1,2 (bevorzugt 0,2 bis 1,2) und ist bevorzugt 0,6 bis 1,1. b ist 1 bis 3 und bevorzugt 2. Ein Anteil von M^1 kann mit dem gemischten Element M^b substituiert sein. Das Übergangsmetalloxid, dargestellt durch die Formel (MA) hat typischerweise eine geschichtete Steinsalzstruktur.

[0136] Das Übergangsmetalloxid dieser Erfindung wird mehr bevorzugt durch folgende Formeln dargestellt.

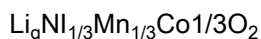


g hat die gleiche Bedeutung wie oben. j ist 0,1 bis 0,9. i ist 0 bis 1. Jedoch wird $1 - j - i$ 0 oder größer, k hat die gleiche Bedeutung b . Spezifische Beispiele der Übergangsmetallverbindung enthalten $LiCoO_2$ (Lithiumcobaltoxid [LCO]), $LiNi_2O_2$ (Lithiumnickeloxid), $LiNi_{0,85}Co_{0,01}Al_{0,05}O_2$ (Lithiumnickelcobaltaluminiumoxid [NCA]), $LiNi_{0,33}Co_{0,33}Mn_{0,33}O_2$ (Lithiumnickelcobaltmanganoxid [NMC]) und $LiNi_{0,5}Mn_{0,5}O_2$ (Lithiummanganoxid).

[0137] Obwohl eine teilweise Überlappung vorliegt, sind wenn das Übergangsmetalloxid mit der Formel (MA) durch Ändern der Anzeige angezeigt ist, die folgenden ebenfalls als bevorzugte Beispiel angegeben.

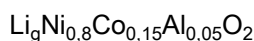
(i) $Li_g Ni_x Mn_y Co_z O_2$ ($x > 0,2$, $y > 0,2$, $z \geq 0$ und $x + y + z = 1$)

Repräsentatives Übergangsmetalloxid:



(ii) $Li_g Ni_x Co_y Al_z O_2$ ($x > 0,7$, $y > 0,1$, $0,1 > z \geq 0,05$, und $x + y + z = 1$)

Repräsentatives Übergangsmetalloxid:



[Übergangsmetalloxid, dargestellt durch die Formel (MB) (Strukturform Spinel-Typ)]

[0138] Unter diesen ist als Lithium-haltiges Übergangsmetalloxid das Übergangsmetalloxid mit der Formel (MB) ebenfalls bevorzugt.



[0139] In der Formel hat M^2 die gleiche Bedeutung wie M^a . c ist 0 bis 2 (bevorzugt 0,2 bis 2) und ist bevorzugt 0,6 bis 1,5. d ist 3 bis 5 und bevorzugt 4.

[0140] Das Übergangsmetalloxid mit der Formel (MB) ist mehr bevorzugt Übergangsmetalloxid mit der folgenden Formel.



[0141] m hat die gleiche Bedeutung wie c. n hat die gleiche Bedeutung wie d. p ist 0 bis 2. Spezifische Beispiele der Übergangsmetall-Verbindung enthalten LiMn_2O_4 und $\text{LiMn}_{1-5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$.

[0142] Als Übergangsmetalloxid mit der Formel (MB) werden die folgenden ebenfalls als bevorzugte Beispiele angegeben.

- (a) LiCoMnO_4
- (b) $\text{Li}_2\text{FeMn}_3\text{O}_8$
- (c) $\text{Li}_2\text{CuMn}_3\text{O}_8$
- (d) $\text{Li}_2\text{CrMn}_3\text{O}_8$
- (e) $\text{Li}_2\text{NiMn}_3\text{O}_8$

[0143] Unter den obigen ist im Hinblick auf die hohe Kapazität und hohe Leistung eine Elektrode mit Ni mehr bevorzugt.

[Übergangsmetalloxid, dargestellt durch die Formel (MC)]

[0144] Als Lithium-haltiges Übergangsmetalloxid wird ein Lithium-haltiges Übergangsmetallphosphoroxid bevorzugt verwendet. Unter diesen ist ein Übergangsmetalloxid mit der Formel (MC) unten auch bevorzugt.



[0145] In der Formel ist e 0 bis 2 (bevorzugt 0,2 bis 2) und bevorzugt 0,5 bis 1,5. f ist 1 bis 5 und bevorzugt 0,5 bis 2.

[0146] M^3 oben bedeutet ein oder mehrere Typen von Elementen, ausgewählt aus V, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni und Cu. M^3 oben kann mit einem anderen Metall wie Ti, Cr, Zn, Zr und Nb substituiert sein, zusätzlich zu dem oben gemischten Element M^b . Spezifische Beispiele davon enthalten ein Eisenphosphatsalz vom Olivin-Typ wie LiFePO_4 und $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, Eisenpyrophosphat wie LiFeP_2O_7 , Cobaltphosphat wie LiCoPO_4 und ein monoklines Vanadiumphosphatsalz vom Nasicon-Typ wie $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (Vanadiumlithiumphosphat).

[0147] Zusätzlich sind die Werte von a, c, g, m und e, die die Zusammensetzung von Li darstellen, Werte, die in Abhängigkeit von der Ladung und Entladung geändert werden, und werden typischerweise durch die Werte in einem stabilen Zustand ausgewertet, wenn Li enthalten ist. In den obigen Formeln (a) bis (e) wird die Zusammensetzung von Li mit spezifischen Werten angezeigt, aber dies ändert sich in Abhängigkeit vom Betrieb der Batterie auf gleiche Weise.

[0148] Erfindungsgemäß ist der durchschnittliche Teilchendurchmesser der Aktivsubstanz für die positive Elektrode nicht besonders beschränkt, aber der durchschnittliche Teilchendurchmesser ist bevorzugt 0,1 bis 50 μm . Um zu verursachen, daß die Aktivsubstanz für die positive Elektrode einen bestimmten Teilchendurchmesser hat, kann ein allgemeiner Pulverisator und ein allgemeiner Klassifizierer verwendet werden. Die Aktivsubstanz für die positive Elektrode, erhalten durch das Backverfahren, kann nach Waschen mit Wasser, einer

sauren wäßrigen Lösung, einer alkalischen wäßrigen Lösung oder eines organischen Auflösungsmittels verwendet werden. Das Verfahren zum Messen eines durchschnittlichen Teilchendurchmessers der Teilchen aus der Aktivsubstanz für die positive Elektrode entspricht dem Verfahren zum Messen des durchschnittlichen Durchmessers der anorganischen Teilchen, wie es im Bereich der Beispiele unten beschrieben wird.

[0149] Die Konzentration der Aktivsubstanz für die positive Elektrode ist nicht besonders beschränkt, aber die Konzentration in der festen Elektrolytzusammensetzung ist bevorzugt 20 bis 90 mass% und mehr bevorzugt 40 bis 80 mass% in bezug auf 100 mass% der festen Komponente.

(Aktivsubstanz für die negative Elektrode >(E-2))

[0150] Die Aktivsubstanz für die negative Elektrode kann in der festen Elektrolytzusammensetzung dieser Erfindung enthalten sein. Somit kann eine Zusammensetzung für ein negatives Elektrodenmaterial erzeugt werden. Als Aktivsubstanz für die negative Elektrode ist eine Aktivsubstanz bevorzugt, bei der Lithium-Ion reversibel eingeführt oder emittiert werden kann. Das Material ist nicht besonders beschränkt und Beispiele davon enthalten Kohlenstoff-haltige Materialien, Metalloxide wie Zinnoxid und Siliciumoxid, Metallverbundoxid, eine einzelne Substanz aus Lithium, eine Lithium-Legierung wie Lithiumaluminium-Legierung und ein Metall, das eine Legierung mit Lithium bilden kann wie Sn oder Si. Sie können alleine verwendet werden oder zwei oder mehrere Typen davon können in willkürlichen Kombinationen und Verhältnissen verwendet werden. Unter diesen wird das Kohlenstoff-haltige Material Lithiumverbundoxid in bezug auf die Zuverlässigkeit bevorzugt verwendet. Als Metallverbundoxid ist Metallverbundoxid, das Lithium okkludieren oder emittieren kann, bevorzugt. Das Material davon ist nicht besonders beschränkt, aber ein Material, das Titan und/oder Lithium als Bestandteils Komponente enthält, ist bevorzugt im Hinblick auf die Eigenschaft als hohe Stromdichte.

[0151] Das Kohlenstoff-haltige Material, das als Aktivsubstanz für die negative Elektrode verwendet wird, ist ein Material, das im wesentlichen aus Kohlenstoff hergestellt ist. Beispiele davon enthalten Petrolteer, natürlichen Graphit, künstlichen Graphit wie Dampfphasen-gewachsenen Graphit, Kohlenstoff-haltiges Material, erhalten durch Backen von verschiedenen synthetischen Harzen wie Harz auf PAN-Basis oder Furfurylalkoholharz. Beispiele davon enthalten verschiedene Kohlenstofffasern wie Kohlenstofffaser auf PAN-Basis, Kohlenstofffaser auf Cellulose-Basis, Kohlenstofffaser auf Teer-Basis, Dampfphasen-Wachstum-Kohlenstofffaser, Kohlenstofffaser auf dehydratisierter PVA-Basis, Lignin-Kohlenstofffaser, Glaszustand-Kohlenstofffaser und aktive Kohlenstofffaser, Mesophasenmikrosphäre, Graphit-Wisker und flaches Platten-förmiges Graphit.

[0152] Diese Kohlenstoff-haltigen Materialien können in kaum graphitisierbare Kohlenstoffmaterialien und Kohlenstoffmaterial auf Graphit-Basis entsprechend dem Ausmaß der Graphitisierung unterteilt werden. Zusätzlich hat das Kohlenstoff-haltige Material bevorzugt Oberflächenintervalle, Dichte und Größen von Kristallit wie es in JP1987-22066A (JP-962-22066A), JP1990-6856A (JP-H2-6856A) und JP1991-45473A (JP-H3-45473A) offenbart ist. Das Kohlenstoff-haltige Material muß kein Einzelmateriale sein, und eine Mischung aus natürlichem Graphit und künstlichem Graphit, offenbart in JP1993-90844A (JP-H5-90844A), Graphit mit einer Beschichtungsschicht, offenbart in JP1994-4516A (JP-H6-4516A) und dergleichen kann verwendet werden.

[0153] Als Metalloxid und Metallverbundoxid, die als Aktivsubstanz für die negative Elektrode verwendet werden, ist amorphes Oxid besonders bevorzugt, und weiterhin kann Chalcogenid, das ein Reaktionsprodukt eines Metallelementes und eines Elementes der Gruppe 16 des Periodensystems ist, bevorzugt verwendet werden. Der Ausdruck "amorph" bedeutet hierin, daß die breite Streubande mit einem Vertex in einer Fläche von 20 bis 40° in 2θ-Werten im Röntgenbeugungsverfahren unter Verwendung von CuKα-Strahlen vorliegt, und kann kristalline Beugungslinien haben. Die größere Stärke der kristallinen Beugungslinien, die bei 40 bis 70° in den 2θ-Werten gesehen wird, ist bevorzugt 100-mal oder weniger und mehr bevorzugt 5-mal oder weniger in der Beugungslinienintensität im Vertex einer breiten Streubande, gesehen bei 20 bis 40° in dem 2θ-Wert, und es ist besonders bevorzugt, daß das Oxid keine kristalline Beugungslinie hat.

[0154] Unter den Verbindungsgruppen aus dem amorphen Oxid und Chalcogenid sind amorphes Oxid und Chalcogenid von einem Metalloid-Element mehr bevorzugt, und ein Element der Gruppen 13 (IIIB) bis 15 (IB) des Periodensystems, eine Einzelsubstanz aus Al, Ga, Si, Sn, Ge, Pb, Sb oder Bi oder ein Oxid, erzeugt aus einer Kombination, erhalten durch Kombinieren von zwei oder mehreren Typen davon, und ein Chalcogenid sind besonders bevorzugt. Spezifische Beispiele von bevorzugtem amorphem Oxid und Chalcogenid umfassen bevorzugt Ga₂O₃, SiO, GeO, SnO, SnO₂, PbO, PbO₂, Pb₂O₃, Pb₂O₄, Pb₃O₄, Sb₂O₃, Sb₂O₄, Sb₂O₅, Bi₂O₃, Bi₂O₄, SnSiO₃, GeS, SnS, SnS₂, PbS, PbS₂, Sb₂S₃, Sb₂S₅ und SnSiS₃. Zusätzlich können diese Verbundoxid mit Lithiumoxid beispielsweise Li₂SnO₂ sein.

[0155] Der durchschnittliche Teilchendurchmesser der Aktivsubstanz für die negative Elektrode ist bevorzugt 0,1 bis 60 μm . Um zu verursachen, daß die Aktivsubstanz für die negative Elektrode einen bestimmten Teilchendurchmesser hat, werden ein bekannter Pulverisator und Klassifizierer verwendet. Beispielsweise werden ein Mörser, Kugelmühle, Sandmühle, Vibrationskugelmühle, Satellitkugelmühle, Planetenkugelmühle, Strahlmühle vom herumwirbelnden Luftstrom-Typ und ein Sieb angemessen verwendet. Zum Zeitpunkt des Pulverisierens kann eine Naßpulverisierung durchgeführt werden, falls erforderlich, worin ein organisches Lösungsmittel wie Wasser und Methanol co-existiert. Für den Erhalt eines gewünschten Teilchendurchmessers wird die Klassifizierung bevorzugt durchgeführt. Ein Pulverisierverfahren ist nicht besonders beschränkt, und ein Sieb, ein Klassifizierer oder dergleichen können verwendet werden, falls erforderlich. Als Klassifizierung können sowohl eine Klassifizierung vom Trockentyp als auch vom Naßtyp verwendet werden. Das Verfahren zum Messen des durchschnittlichen Teilchendurchmessers der Aktivsubstanzteilchen für die negative Elektrode entspricht dem Verfahren zum Messen des durchschnittlichen Teilchendurchmessers der anorganischen Teilchen, angegeben im Bereich der Beispiele unten.

[0156] Die chemische Formel der Verbindung, erhalten durch das Backverfahren, kann berechnet werden in einem Induktions-gekuppelten Plasma(ICP)-Emissions-spektrophotometrischen Analyseverfahren als Meßverfahren oder kann berechnet werden von einem Massenunterschied zwischen Teilchen vor und nach dem Backen als ein einfaches Verfahren.

[0157] Beispiele der Aktivsubstanz für die negative Elektrode, die zusammen mit der Aktivsubstanz für die negative Elektrode aus amorphen Oxid verwendet werden können, hauptsächlich unter Verwendung von Sn, Si und Ge, enthalten angemessen ein Kohlenstoffmaterial, das Lithium-Ionen, Lithiummetall oder Lithium, Lithium-Legierung oder Metall, das zu einer Legierung mit Lithium umgewandelt werden kann, okkludieren oder emittieren kann.

[0158] Die Aktivsubstanz für die negative Elektrode enthält bevorzugt ein Titanatom. Weil das Volumen von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ klein ist, wenn ein Lithium-Ion okkludiert oder emittiert wird, sind schnelle Ladungs-Entladungseigenschaften ausgezeichnet, die Verschlechterung der Elektrode wird verhindert und die Lebensdauer der Lithium-Ionen-Sekundärbatterie kann verbessert werden. Daher ist $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bevorzugt. Die Stabilität der Sekundärbatterie in verschiedenen Verwendungsbedingungen verbessert sich aufgrund der Kombination zwischen einer spezifischen negativen Elektrode und einer weiteren spezifischen Elektrolyt-Lösung.

[0159] Die Konzentration der Aktivsubstanz für die negative Elektrode ist nicht besonders beschränkt, aber die Konzentration in der festen Elektrolytzusammensetzung ist bevorzugt 10 bis 80 mass% und mehr bevorzugt 20 bis 70 mass% in bezug auf 100 mass% der festen Komponente.

[0160] Zusätzlich beschreibt das Ausführungsbeispiel oben ein Beispiel, worin eine Aktivsubstanz für eine positive Elektrode und eine Aktivsubstanz für eine negative Elektrode in der festen Elektrolytzusammensetzung dieser Erfindung enthalten ist, aber die Erfindung ist nicht hierauf beschränkt. Beispielsweise können eine Paste, umfassend eine Aktivsubstanz für eine positive Elektrode und eine Aktivsubstanz für eine negative Elektrode als Bindemittelzusammensetzung, die spezifische polymerisierbare Verbindung (B) nicht enthält, hergestellt werden. Es ist bevorzugt, daß der feste Elektrolyt enthalten ist. Auf diese Weise werden das positive Elektrodenmaterial und das negative Elektrodenmaterial, die allgemein verwendet werden, kombiniert und die feste Elektrolytzusammensetzung, die das bevorzugte Ausführungsbeispiel dieser Erfindung betrifft, kann verwendet werden, zur Bildung einer festen Elektrolytschicht. Zusätzlich kann das leitende Hilfsmittel angemessen in der Aktivsubstanzschicht der positiven Elektrode und der negativen Elektrode enthalten sein, falls erforderlich. In einem allgemeinen leitenden Hilfsmittel können Graphit, Ruß, Acetylenruß, Ketjen-Ruß, eine Kohlenstofffaser, Metallpulver, eine Metallfaser und ein Polyphenylen-Derivat und dergleichen als Elektronen-Leitmaterial enthalten sein.

<Kollektor (Metallfolie)>

[0161] Es ist bevorzugt, daß ein Elektronenleiter, der keine chemische Veränderung verursacht, als Kollektor der positiven-negativen Elektroden enthalten ist. Als Kollektor der positiven Elektrode ist zusätzlich zu Aluminium, Edelstahl, Nickel, Titan und dergleichen ein Produkt, erhalten durch Behandeln von Kohlenstoff, Nickel, Titan oder Silber auf der Oberfläche von Aluminium und Edelstahl bevorzugt. Unter diesen sind Aluminium und eine Aluminium-Legierung mehr bevorzugt. Als negativer Elektrodenkollektor sind Aluminium, Kupfer, Edelstahl, Nickel und Titan bevorzugt, und Aluminium, Kupfer und eine Kupfer-Legierung sind mehr bevorzugt.

[0162] Als Form des Kollektors wird ein Lagen-förmiger Kollektor allgemein verwendet, aber ein Netz, ein gestanzter Kollektor, Schaumkörper, poröser Körper, Formkörper aus einer Fasergruppe und dergleichen kann verwendet werden. Die Dicke des Kollektors ist nicht besonders beschränkt, aber die Dicke ist bevorzugt 1 bis 500 µm. Zusätzlich ist eine Unebenheit bevorzugt auf der Kollektoroberfläche durch eine Oberflächenbehandlung gebildet.

<Herstellung einer Sekundärbatterie mit insgesamt festem Zustand>

[0163] Die Herstellung der Sekundärbatterie mit insgesamt festem Zustand kann durch das allgemeine Verfahren durchgeführt werden. Beispiele des Verfahrens umfassen spezifisch ein Verfahren zur Erzeugung einer Elektrodenlage für Batterien, auf der ein Beschichtungsfilm gebildet wird, indem die feste Elektrolytzusammensetzung auf eine metallische Folie aufgetragen wird, woraus ein Kollektor wird. Beispielsweise wird nach Auftragen der Zusammensetzung, aus der das positive Elektrodenmaterial wird, auf die Metallfolie, die der positive Elektrodenkollektor ist, das Trocknen so durchgeführt, daß die positive Elektrodenschicht gebildet wird. Nachdem die feste Elektrolytzusammensetzung auf die positive Elektrodenlage für Batterien aufgetragen ist, wird anschließend das Trocknen so durchgeführt, daß die feste Elektrolytschicht gebildet wird. Nach Auftragen der Zusammensetzung, aus der das negative Elektrodenmaterial wird, wird das Trocknen so durchgeführt, daß die negative Elektrodenschicht gebildet wird. Zusätzlich kann die Struktur Sekundärbatterie mit insgesamt festem Zustand, in die die feste Elektrolytschicht zwischen der positiven Elektrodenschicht und der negativen Elektrodenschicht eingefügt ist, erhalten werden durch Überlappen des Kollektors (Metallfolie) der negativen Elektroden-seite. Zusätzlich kann das Verfahren zum Auftragen der jeweiligen Zusammensetzungen in dem normalen Verfahren durchgeführt werden. Nach Auftragen der Zusammensetzung zur Erzeugung der Aktivsubstanzschicht für die positive Elektrode, der Zusammensetzung (feste Elektrolytzusammensetzung) zum Erzeugen der anorganischen festen Elektrolytschicht und der Zusammensetzung zur Erzeugung der Aktivsub-stanz für die negative Elektrode kann eine Trocknungsbehandlung durchgeführt werden, oder nach der Vielschichtauftragung kann eine Trocknungsbehandlung durchgeführt werden. Die Trocknungstemperatur ist nicht besonders beschränkt, aber die Trocknungstemperatur ist bevorzugt 30°C oder mehr und mehr bevorzugt 60°C oder mehr. Die obere Grenze ist bevorzugt 300°C oder weniger und mehr bevorzugt 250°C oder weniger. Wenn das Erwärmen im nassen Temperaturbereich durchgeführt wird, wird das Dispersionsmedium entfernt, so daß die feste Elektrolytzusammensetzung im festen Zustand vorliegt. Auf diese Weise kann in der Sekundärbatterie vom insgesamt festen Zustand eine zufriedenstellende Bindeeigenschaft und Ionen-Leitfähigkeit bei Nicht-Unterdrucksetzen erhalten werden.

<Verwendung einer Sekundärbatterie mit insgesamt festem Zustand>

[0164] Die Sekundärbatterie mit insgesamt festem Zustand dieser Erfindung kann für verschiedene Verwendungen eingesetzt werden. Der Verwendungsaspekt ist nicht besonders beschränkt, aber wenn die Sekundärbatterie mit festem Zustand in einer elektronischen Vorrichtung befestigt wird, umfassen Beispiele davon ein Notebook, einen Pen-Personalcomputer, einen mobilen Computer, ein elektronisches Buch, Mobiltelefon, Unterstation für Schnurlos-Telefon, Taschenpiepser, Handy-Terminal, tragbare Faxmaschine, tragbare Kopiermaschine, tragbarer Drucker, Stereohörer, Videofilm, Flüssigkristall-Fernseher, Handy-Reiniger, tragbare CD, Mini-Disc, elektrischer Rasierer, Empfänger, elektronischer Organisator, Rechner, Speicherkarte, tragbares Tonbandgerät, Radio und Backup-Stromversorgung. Zusätzlich enthalten Beispiele für zusätzliche Verbraucherverwendung ein Automobil, elektrisches Motorfahrzeug, Motor, Beleuchtungsanlage, Spielzeug, Spielmaschine, Last-Konditionierer, Uhr, Stroboskop, Kamera und medizinische Anlage (Schrittmacher, Hörhilfe und Schulter-Massagegerät). Weiterhin kann die Sekundärbatterie mit festem Zustand für militärische oder Raumfahrtzwecke verwendet werden. Zusätzlich kann die Sekundärbatterie mit festem Zustand mit einer Solarbatterie kombiniert werden.

[0165] Unter diesen wird die Sekundärbatterie mit festem Zustand bevorzugt für eine Anwendung verwendet, die eine Entladungseigenschaft bei hoher Kapazität und hoher Rate erfordert. Beispielsweise ist in einer elektrischen Lagereinrichtung und dergleichen, worin eine hohe Kapazitätsverstärkung in der Zukunft erwartet wird, eine hohe Zuverlässigkeit notwendig und somit ist eine Kompatibilität zwischen Batterieeigenschaften erforderlich. Zusätzlich wird eine Sekundärbatterie mit hoher Kapazität bei einem elektrischen Auto und dergleichen befestigt, eine Verwendung, worin eine Ladung täglich zu Hause durchgeführt wird, wird angenommen und die Zuverlässigkeit bei der Überladung ist weiterhin erforderlich. Erfindungsgemäß kann eine ausgezeichnete Wirkung in Antwort auf die Verwendungsformen erzielt werden.

[0166] Gemäß dem bevorzugten Ausführungsbeispiel der Erfindung sind die jeweiligen Anwendungen wie folgt.

(1) Feste Elektrolytzusammensetzung (Zusammensetzung für Elektroden einer positiven oder einer negativen Elektrode), die eine Aktivsubstanz enthält, die Ionen von Metall, die zur Gruppe 1 oder 2 des Periodensystems gehören, einfügen oder emittieren kann.

(2) Eine Elektrodenlage für Batterie, erhalten durch Bilden eines Filmes aus der festen Elektrolytzusammensetzung auf eine metallische Folie.

(3) Eine Sekundärbatterie mit festem Zustand, umfassend eine Aktivsubstanzschicht für die positive Elektrode, eine Aktivsubstanzschicht für die negative Elektrode und eine feste Elektrolytschicht, worin zumindest eine von der Aktivsubstanzschicht für die positive Elektrode, der Aktivsubstanzschicht für die negative Elektrode und der festen Elektrolytschicht eine Schicht gebildet aus einer festen Elektrolytzusammensetzung, ist.

(4) Verfahren zur Herstellung einer Elektrodenlage für Batterien, durch Anordnen der festen Elektrolytzusammensetzung auf eine metallische Folie und Bilden eines Filmes aus der festen Elektrolytzusammensetzung.

(5) Verfahren zur Herstellung einer Sekundärbatterie mit insgesamt festem Zustand zur Herstellung dieser Sekundärbatterie in dem Verfahren zur Herstellung einer Elektrodenlage für Batterien.

[0167] Gemäß dem bevorzugten Ausführungsbeispiel dieser Erfindung können Bindemittelteilchen ohne Eingabe eines Tensides gebildet werden, und somit gibt es den Vorteil der Verminderung eines Inhibitionsfaktors wie durch anschließende Nebenreaktionen. Zusätzlich kann demzufolge ein Phaseninversions-Emulgierverfahren weggelassen werden, und dies führt zu einer verhältnismäßigen Verbesserung der Herstellungseffizienzen.

[0168] Die Sekundärbatterie mit insgesamt festem Zustand betrifft eine Sekundärbatterie, gebildet aus einer positiven Elektrode, negativen Elektrode und aus einem Elektrolyten, die alle fest sind. Mit anderen Worten ist die Sekundärbatterie mit insgesamt festem Zustand verschieden von einer Sekundärbatterie vom Elektrolyt-Lösungstyp, worin ein Lösungsmittel auf Carbonat-Basis als Elektrolyt verwendet wird. Unter diesen betrifft diese Erfindung eine anorganische Sekundärbatterie mit insgesamt festem Zustand. Die Sekundärbatterie mit insgesamt festem Zustand wird klassifiziert in die organische (hochmolekulare) Sekundärbatterie mit insgesamt festem Zustand unter Verwendung einer hochmolekularen Verbindung wie Polyethylenoxid als Elektrolyt und die anorganische Sekundärbatterie mit insgesamt festem Zustand unter Verwendung von LLT, LLZ oder dergleichen. Zusätzlich kann eine hochmolekulare Verbindung als Bindemittel der Aktivsubstanz für positive Elektrode, die Aktivsubstanz für die negative Elektrode und die anorganischen festen Elektrolyt-Teilchen verwendet werden, ohne daß die Anwendung für eine anorganische Sekundärbatterie mit insgesamt festem Zustand verhindert wird.

[0169] Der anorganische feste Elektrolyt ist verschieden von dem Elektrolyten (hochmolekularer Elektrolyt) unter Verwendung einer hochmolekularen Verbindung als Ionen-leitendes Medium und die anorganische Verbindung wirkt ohne leitendes Medium. Spezifische Beispiele davon enthalten LLT oder LLZ oben. Der anorganische feste Elektrolyt selbst emittiert kein positives Ion (Li-Ion), sondern entfaltet eine Ionen-Transportfunktion. Im Gegensatz dazu wird eine Elektrolytlösung oder ein Material, das zu einer Zuführquelle eines Ions wird, dann zu einer festen Elektrolytschicht gegeben wird, und ein positives Ion (Li-Ion) emittiert, als Elektrolyt bezeichnet, aber wenn der Elektrolyt von dem Elektrolyten als Ionen-Transfermaterial differenziert wird, wird der Elektrolyt als "Elektrolytsalz" oder "tragender Elektrolyt" bezeichnet. Beispiele des Elektrolytsalzes enthalten Lithiumbistrifluormethansulfonimid (LiTFSI).

[0170] In dieser Beschreibung bedeutet der Ausdruck "Zusammensetzung" eine Mischung, worin zwei oder mehr Komponenten gleichmäßig vermischt sind. Gleichmäßigkeit kann im wesentlichen aufrecht erhalten werden, und eine Aggregation oder ungleichmäßige Verteilung kann teilweise in einem Bereich auftreten, worin eine gewünschte Wirkung erwartet wird.

Beispiele

[0171] Nachfolgend wird diese Erfindung spezifisch unter Bezugnahme auf Beispiele beschrieben, aber diese Erfindung ist nicht hierauf beschränkt. In den Beispielen beziehen sich "Teile" und "%" auf Massenbasis, wenn nichts anderes angegeben wird.

<Beispiel 1 – Vergleichsbeispiel 1>

(Synthesebeispiel für das Harz)

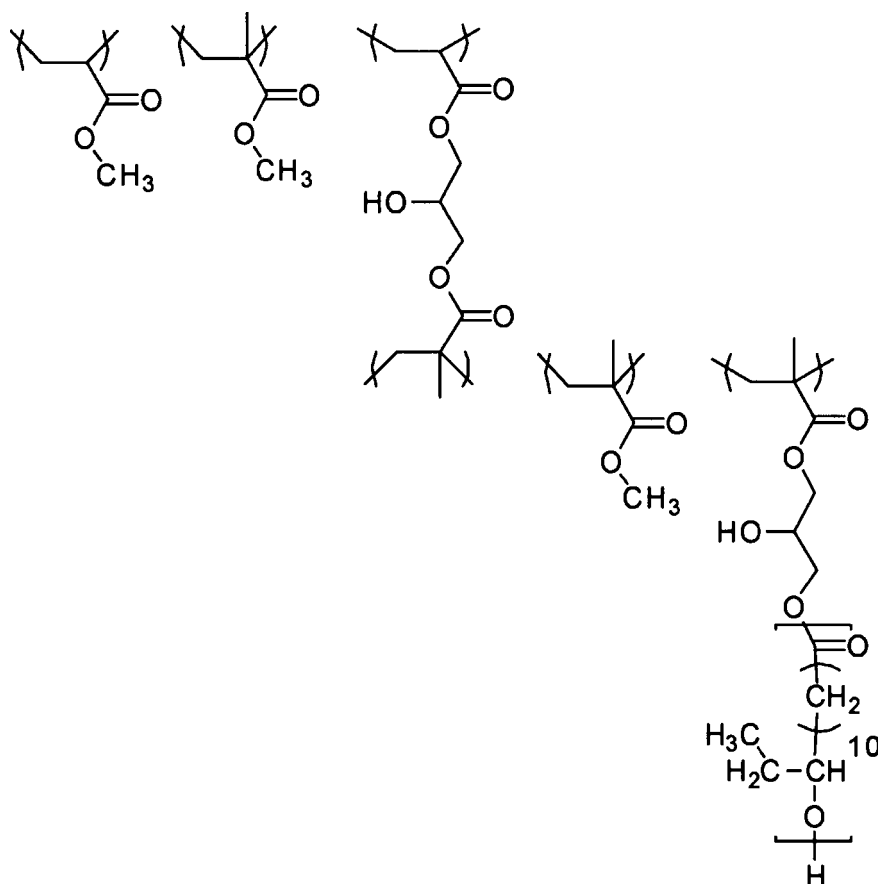
[0172] 7,2 g einer 40 mass%-Heptan-Lösung aus einem Makromonomer M-1, 12,4 g Methylacrylat (hergestellt von Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), 6,7 g Methylmethacrylat (hergestellt von Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), 207 g Heptan (hergestellt von Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) und 1,4 g Azoisobutyronitril wurde zu einem 2 l-Dreihalskolben, versehen mit einem Rückfluß-Kühlrohr und einem Gas-Einführhaken, gegeben. Stickstoffgas wurde bei einer Fließgeschwindigkeit von 200 ml/min 10 Minuten eingeführt, und dann wurde die Temperatur auf 100°C erhöht. Eine Flüssigkeit (Flüssigkeit, worin 93,1 g einer 40 mass%igen Heptan-Lösung aus dem Makromonomer M-1, 222,8 g Methylacrylat, 120,0 g Methylmethacrylat, 300,0 g Heptan und 2,1 g Azoisobutyronitril vermischt wurden), hergestellt in einem getrennten Behälter, wurde über 4 Stunden zugegeben. Nach Vollendung des Zutropfens wurden 0,5 g Azoisobutyronitril zugegeben. Danach wurde die resultierende Mischung bei 100°C 2 Stunden gerührt und auf Raumtemperatur gekühlt und filtriert, unter Erhalt einer Dispersionslösung aus einem Harz B-1. Die Konzentration der festen Komponente war 39,2% und der Teilchendurchmesser 198 nm.

[0173] Andere beispielhafte Bindemittel können auf gleiche Weise hergestellt werden (siehe Tabelle 1 unten).

<Synthetisierverfahren für das Makromonomer M-1>

[0174] Das Makromonomer M-1 wurde erhalten durch Reaktion von Glycidylmethacrylat (hergestellt von Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) mit einem selbst-kondensierten Körper (GPC Polystyrol-Standard, Molekulargewicht im Zahlenmittel: 2000) von 12-Hydroxystearinsäure (hergestellt von Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) und Polymerisation mit Methylmethacrylat und Glycidylmethacrylat (hergestellt von Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) in dem Verhältnis von 1:0,99:0,01 (molares Verhältnis) unter Erhalt eines Polymers, Makromonomers und Reaktion dieses Polymers mit einer Acrylsäure (hergestellt von Wako Pure Chemical Industries, Ltd.). Der SP-Wert des Makromonomers M-1 war 9,3 und das Molekulargewicht im Zahlenmittel war 11000.

[0175] Die abgeschätzten strukturellen Formeln des synthetischen Makromonomers und Polymers sind unten angegeben.





[Tabelle 1]

Binde- mittel	MC1		MC2		MC3		MC4		MM	
		Teile		Teile		Teile		Teile		Teile
B-1	A-3	65	A-4	35					M-1	11
B-2	A-3	90	A-27	10					M-1	11
B-3	A-3	20	A-14	80					M-1	11
B-4	A-1	2	A-3	20	A-7	76	A-31	2	M-1	11
B-5	A-3	50	A-4	50					M-1	11
B-7	A-3	65	A-4	35					M-1	11
B-8	A-4	70	A-42	30					M-1	11

<Bemerkungen der Tabelle>

[0176] Die Zahlen in der Tabelle sind Massenteile (zeigen dies so an, daß der Gehalt der Hauptkettenkomponente 100 Teile wird).

[0177] In bezug auf die Zahlen der Verbindungen, siehe Beispiele der Beispielsverbindung.

[0178] MC: Monomer das eine Hauptkette bildet.

[0179] MM: Monomer (Makromonomer) das eine Seitenkette bildet.

(Herstellungsbeispiel der festen Elektrolytzusammensetzung)

[0180] 180 Zirkoniumkugeln mit einem Durchmesser von 5 mm wurden in einen 45 ml-Behälter (hergestellt von Fritsch Japan Co., Ltd.) gegeben, 9,5 g eines anorganischen festen Elektrolyten LLT (hergestellt von Toshima Manufacturing Co., Ltd.), 0,5 g (Festkomponentengewicht) des Bindemittels B-1 und 15,0 g Heptan als Dispersionsmedium wurden zugegeben, der Behälter wurde in eine Planetkugelmühle, hergestellt von Fritsch Japan Co., Ltd. gegeben, und das Mischen wurde 2 Stunden bei einer Umdrehungszahl von 300 Upm durchgeführt, unter Erhalt einer festen Elektrolytzusammensetzung S-2. Der durchschnittliche Durchmesser des hergestellten festen Elektrolyt-Teilchens war 50 µm. Beispielhafte feste Elektrolytzusammensetzungen mit Ausnahme der Zusammensetzung T-2 wurden auf gleiche Weise hergestellt.

[Tabelle 2]

Zusammensetzung	Fester Elektrolyt		Bindemittel		Dispersionsmedium
S-1	LLT	90	B-1	10	Heptan
S-2	LLT	95	B-1	5	Heptan
S-3	LLT	95	B-2	5	Heptan
S-4	LLT	95	B-3	5	Heptan
S-5	LLT	95	B-4	5	Heptan
S-6	LLT	95	B-5	5	Heptan
S-8	LLT	95	B-2	5	MEK
S-9	LLZ	95	B-1	5	Heptan
S-10	LLT	95	B-7	5	Heptan
S-11	LLT	95	B-8	5	Heptan
T-1	LLT	100	-	-	Heptan
T-2	LLT	95	PTFE	5	-
T-3	LLT	95	HSBR	5	Heptan
T-4	LLT	95	PEO	5	Heptan

<Bemerkungen zur Tabelle>

[0181] Die Zahlen in der Tabelle zeigen Massenverhältnisse (%) an.

[0182] In bezug auf die Zahlen von Verbindungen, siehe die Beispiele der Beispielsverbindungen.

LLT: $\text{Li}_{0,33}\text{La}_{0,55}\text{TiO}_3$

LLZ: $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{12}\text{O}_{42}$

PTFE: Polytetrafluorethylen

MEK: Methylethylketon

HSBR: Mit Wasserstoff versetztes Styrol-Butadien-Kautschuk

PEO: Polymerteilchen, erhalten durch folgendes Syntheseverfahren

[0183] 700 Teile n-Butylacrylat, 200 Teile Styrol, 5 Teile Methacrylsäure, 10 Teile Divinylbenzol, 25 Teile Polyoxyethylenlaurylether (hergestellt von Kao Corporation, EMULGEN 108, ein nicht-ionisches Tensid, Alkyl-Gruppe mit 12 Kohlenstoffatomen, HLB-Wert: 12,1) als Emulgator, 1500 Teile Ionen-Austauschwasser und 15 Teile Azobisbutyronitril als Polymerisationsinitiator wurden zu einem Autoklaven gegeben und ausreichend gerührt. Danach wurde die Temperatur auf 80°C erhöht, um die Polymerisation durchzuführen. Vor Beginn der

Polymerisation wurde ein Kühlen durchgeführt, zur Beendigung der Polymerisationsreaktion, unter Erhalt von Latex aus Polymerteilchen. Ein durchschnittlicher Teilchendurchmesser war 120 nm.

(Herstellungsbeispiel der festen Elektrolytzusammensetzung T-2)

[0184] 180 g Zirkoniumkugeln mit einem Durchmesser von 5 mm wurden in einen 45 ml-Behälter, hergestellt mit Zirkonium (hergestellt von Fritsch Japan Co. Ltd.), 9,5 g eines anorganischen festen Elektrolyten LLT (hergestellt von Toshiba Manufacturing Co., Ltd.), 0,5 g PTFE-Teilchen als Bindemittel wurden zugegeben, ein Behälter wurde in eine Planetenkugelmühle, hergestellt von Fritsch Japan Co., Ltd. gegeben und das Mischen wurde 2 Stunden bei einer Umdrehungszahl von 300 Upm fortgesetzt, unter Erhalt einer festen Elektrolytzusammensetzung T-2.

(Herstellungsbeispiel der festen Elektrolytlage)

[0185] Die erhaltene feste Elektrolytzusammensetzung wurde auf eine Aluminiumfolie mit einer Dicke von 20 µm mit einem Applikator mit einem willkürlichen Abstand aufgetragen, und das Erwärmen wurde eine Stunde bei 80°C und weiter eine Stunde bei 110°C durchgeführt, um das aufgetragene Lösungsmittel zu trocknen. Danach wurde eine Kupferfolie mit einer Dicke von 20 µm angepaßt und Unterdrucksetzen wurde durchgeführt unter Verwendung einer Heißpreßmaschine, so daß eine willkürliche Dichte erzielt wurde, so daß die feste Elektrolytlage erhalten wurde. Die Filmdicke der Elektrolytschicht war 30 µm. Die andere feste Elektrolytlage wurde auf gleiche Weise hergestellt.

(Herstellungsbeispiel der Zusammensetzung für die positive Elektrode für die Sekundärbatterie)

[0186] 100 Teile der Aktivsubstanz für die positive Elektrode (durchschnittlicher Durchmesser 10 µm), dargestellt in Tabelle 3, 5 Teile Acetylenruß, 75 Teile der oben erhaltenen festen Elektrolytzusammensetzung S-1 und 270 Teile MEK wurden zu einem Planetenmischer (TK HIVIS MIX, hergestellt von PRIMIX Corporation) und eine Stunde bei 40 Upm gerührt.

(Herstellungsbeispiel der Zusammensetzung für die negative Elektrode der Sekundärbatterie)

[0187] Die Aktivsubstanz für die negative Elektrode, dargestellt in Tabelle 3, 5 Teile Acetylenruß, 75 Teile der festen Elektrolytzusammensetzung S-1, die oben erhalten ist und 270 Teile MEK wurden zu einem Planetenmischer (TK HIVIS MIX, hergestellt von PRIMIX Corporation) gegeben und eine Stunde bei 40 Upm gerührt.

(Herstellungsbeispiel der positiven Elektrodenlage der Sekundärbatterie)

[0188] Die Zusammensetzung für die positive Elektrode der Sekundärbatterie, die oben erhalten wurde, wurde auf einer Aluminiumfolie mit einer Dicke von 20 µm mit einem Applikator mit einem willkürlichen Abstand aufgetragen und das Erwärmen wurde eine Stunde bei 80°C weiterhin eine Stunde bei 110°C durchgeführt, um die aufgetragene Zusammensetzung zu trocknen. Danach wurden ein Erwärmen und Unterdrucksetzen durchgeführt unter Verwendung einer Heiz-Preßmaschine, unter Erhalt einer willkürlichen Dichte, so daß eine positive Elektrodenlage für eine Sekundärbatterie erhalten wurde.

[0189] Negative Elektrodenlagen für Sekundärbatterien mit Ausnahme von Vergleichsbeispiel c12 wurden durch das gleiche Verfahren hergestellt.

(Herstellungsbeispiel der Elektrodenlage für die Sekundärbatterie)

[0190] Die feste Elektrolytzusammensetzung, die oben erhalten wurde, wurde auf die oben erhaltene positive Elektrodenlage für die Sekundärbatterie mit einem Applikator mit einem willkürlichen Abstand aufgetragen und das Erwärmen wurde für eine Stunde bei 80°C und weiter eine Stunde bei 110°C durchgeführt, um die feste Elektrolytzusammensetzung zu trocknen.

[0191] Danach wurde die Zusammensetzung (die nicht aufgetragen wird, wenn eine feste Elektrolytlage kreiert wurde) für die negative Elektrode für die Sekundärbatterie, erhalten wie oben, weiter aufgetragen, und ein Erwärmen wurde eine Stunde bei 80°C und weiterhin eine Stunde bei 110°C durchgeführt, zum Trocknen der Zusammensetzung. Dann wurde eine Kupferfolie mit einer Dicke von 20 µm auf die negative Elektrodenlage angepaßt und Erwärmen und Unterdrucksetzen wurden unter Verwendung einer Heißpreßmaschine durchgeführt, unter Erhalt einer willkürlichen Dichte, so daß eine Elektrodenlage für eine Sekundärbatterie er-

halten wurde. Die jeweiligen Zusammensetzungen konnten gleichzeitig aufgetragen werden oder das Auftragen, Trocknen und Pressen wird gleichzeitig/aufeinanderfolgend durchgeführt werden. Die jeweiligen Zusammensetzungen wurden gestapelt zum Transferieren nach Auftragen der jeweiligen Zusammensetzungen auf ein anderes Basismaterial.

(Herstellungsbeispiel von Vergleichsbeispiel c12)

[0192] Eine Lagen-förmige feste Elektrolytlage wurde erhalten durch Unterdrucksetzen und Formen der oben erhaltenen festen Elektrolytzusammensetzung T-2 unter Erhalt einer willkürlichen Dichte. Eine Zelle für elektrochemische Messung wurde hergestellt durch Schneiden der hergestellten Lage unter Erhalt einer Scheibenform mit einem Durchmesser von 14,5 mm, Zwischenlegen einer Aluminiumfolie von 20 µm und Verwendung eines Münz-Batterieteils.

<Auswertung der Bindeeigenschaften>

[0193] Sellotape (eingetragene Marke) (Produktname, hergestellt von Nichiban Co., Ltd.) mit einer Breite von 12 mm und einer Länge von 60 mm wurde auf die feste Elektrolytlage oder die positive Elektrodenlage für die Sekundärbatterie aufgetragen, 50 mm Sellotape wurden bei einer Geschwindigkeit von 10 mm/min abgeschält und dann wurden die Bindeeigenschaften durch ein Flächenverhältnis des abgeschälten Bereiches bewertet. Das Messen wurde 10-mal durchgeführt und ein Durchschnitt von 8-mal mit Ausnahme eines Maximal- und eines Minimalwertes wurde verwendet. 5 Proben für die jeweiligen Niveaus wurden als Testproben verwendet und ein Durchschnittswert davon wurde verwendet. Zusätzlich wurde als Wert der Bindeeigenschaftsauswertung der Elektrolytlage die obigen Auswertungsergebnisse in der positiven Elektrodenlage für die Sekundärbatterie verwendet.

5: 0%

4: größer als 0 und weniger als %

3: 5% oder mehr und weniger als 20%

2: 20% oder mehr und weniger als 50%

1: 50% oder mehr

<Messung der Ionen-Leitfähigkeit>

[0194] Eine Münzbatterie wurde hergestellt durch Schneiden der oben erhaltenen festen Elektrolytlage oder der oben erhaltenen Sekundärbatterie-Elektrodenlage zu einer Scheibenform mit einem Durchmesser von 14,5 mm und Eingeben der geschnittenen festen Elektrolytlage oder der geschnittenen Sekundärbatterie-Elektrodenlage zu einem Edelstahl 2032-Typ des Münzgehäuses, kombiniert mit einem Abstandshalter oder Wäscher (wenn die feste Elektrolytlage verwendet wurde, wurde eine Aluminiumfolie, geschnitten zu einer Scheibenform, mit einem Durchmesser von 14,5 mm in das Münzgehäuse gegeben, um somit mit einer festen Elektrolytschicht in Kontakt zu kommen). Die Münzbatterie wurde von außen der Münzbatterie in einen Rahmen gegeben, der einen Druck zwischen Elektrode die bei der elektrochemischen Messung verwendet werden, ausüben kann. Der Druck zwischen der Elektrode war 500 kgf/cm².

[0195] Die erhaltene Münzbatterie wurde verwendet, der 1255B-Frequenzantwort-Analysator, hergestellt von SOLARTRON, wurde in einen Thermostat-Bad bei 30°C verwendet und eine alternative Stromimpedanz in einer Spannungsamplitude von 5 mV und einer Frequenz von 1 MHz bis 1 Hz wurde gemessen, der Widerstand der Proben in der Filmdickenrichtung wurde erhalten und somit wurde die Ionen-Leitfähigkeit durch Berechnung der Formel (1) unten erhalten. Ein Testkörper, angezeigt in **Fig. 2**, wurde für das Unterdrucksetzen der Batterie verwendet. Bezugszeichen **11** ist eine obere Trägerplatte, Bezugszeichen **12** eine untere Trägerplatte, Bezugszeichen **12** eine Münzbatterie, Bezugszeichen **14** ein Münzgehäuse, Bezugszeichen **15** eine Elektrodenlage (feste Elektrolytlage oder Sekundärbatterie-Elektrodenlage) und Bezugszeichen S ist eine Schraube.

Ionen-Leitfähigkeit (mS/cm) = 1000 × Probenfilmdicke (cm)/Widerstand (Ω) × Probenfläche (cm²)

Formel (1)

<Messung des Teilchendurchmessers>

(Messung des durchschnittlichen Durchmessers des Bindemittels)

[0196] Das Messen des durchschnittlichen Durchmessers der Bindemittelteilchen wird durch das folgende Verfahren durchgeführt. Eine 1-mass%ige Dispersionslösung wurde hergestellt durch Verwendung des oben hergestellten Bindemittels in einem willkürlichen Lösungsmittel (Dispersionsmedium, verwendet bei der Herstellung der festen Elektrolytzusammensetzung. Heptan bei dem Bindemittel B-1). Ein Volumen-gemittelter Durchmesser der Harzteilchen wurde mit der Dispersionslösungsprobe durch Verwendung einer Laserbeugung/Streuteilchengrößen-Verteilungsmeßanlage LA-920 (hergestellt von HORIBA, Ltd.) gemessen.

(Messung des durchschnittlichen Durchmessers von anorganischen Teilchen)

[0197] Das Messen des durchschnittlichen Durchmessers von anorganischen Teilchen wurde in folgender Sequenz durchgeführt. Eine 1-mass%ige Dispersionslösung wurde hergestellt durch Verwendung der anorganischen Teilchen in Wasser (Heptan bei einem Material, das in Wasser instabil ist). Ein Volumen-gemittelter Durchmesser der anorganischen Teilchen wurde mit der Dispersionslösungsprobe durch Verwendung einer Laserbeugung/Streuteilchengrößen-Verteilungsmeßanlage LA-920 (hergestellt von HORIBA Ltd.) gemessen.

<Verfahren zum Messen von Tg>

[0198] Der Glasübergangspunkt wurde mit der getrockneten Probe durch Verwendung eines Differential-Abtastkalorimeters (hergestellt von SII Technologies Pvt. Ltd., DSC7000) unter folgenden Bedingungen gemessen. Das Messen wurde zweimal mit der gleichen Probe durchgeführt, und das zweite Meßergebnis wurde verwendet.

- Atmosphäre in der Meßkammer: Stickstoff (50 ml/min)
- Temperaturerhöhungsrate: 5°C/min
- Meßausgangstemperatur: -100°C
- Meßendtemperatur: 200°C (250°C für c12)
- Probenpfanne: Aluminiumpfanne
- Masse der Meßprobe: 5 mg
- Berechnung von Tg: Zwischentemperatur zwischen erniedrigendem Startpunkt und erniedrigendem Endpunkt in einem DSC-Diagramm war Tg

[Tabelle 3]

Beispiel	Zellkonfiguration			Bindemittel		Binde-eigen-schaften	Ionen-Leitfähigkeit	
	Positive Elektrode	Elektrolyt-schicht	Negative Elektrode	Durch-messer (nm)	Tg(°C)		Unter Druck gesetzter Zustand	Nicht unter Druck gesetzter Zustand
101	-	S-1	-	198	28	5	0,15	0,13
102	LMO S-1	S-1	Graphit S-1	198	28	5	0,11	0,10
103	-	S-2	-	198	28	5	0,16	0,15
104	LMO S-2	S-2	LTO S-2	198	28	5	0,12	0,11
105	LCO S-2	S-2	Graphit S-2	198	28	5	0,12	0,11
106	-	S-3	-	181	23	5	0,16	0,15
107	NMC S-3	S-3	Graphit S-3	181	23	5	0,12	0,11
108	-	S-4	-	177	-20	5	0,18	0,18
109	NMC S-4	S-4	LTO S-4	177	-20	5	0,13	0,13
110	-	S-5	-	152	-22	5	0,16	0,16

[Tabelle 3] (Fortsetzung)

Beispiel	Zellkonfiguration			Bindemittel		Binde-eigen-schaften	Ionen-Leitfähigkeit	
	Positive Elektrode	Elektrolyt-schicht	Negative Elektrode	Durch-messer (nm)	Tg(°C)		Unter Druck gesetzter Zustand	Nicht unter Druck gesetzter Zustand
111	LMO S-5	S-5	LTO S-5	152	-22	5	0,12	0,12
112	-	S-6	-	185	38	4	0,15	0,13
113	NMC S-6	S-6	Graphit S-6	185	38	4	0,11	0,1
114	-	S-8	-	181	23	5	0,16	0,15
115	LMO S-8	S-8	LTO S-8	181	23	5	0,12	0,11
116	-	S-9	-	198	28	5	0,16	0,15
117	NMC S-9	S-9	Graphit S-9	198	28	5	0,12	0,11
118	-	S-10	-	886	28	4	0,16	0,14
119	NMC S-10	S-10	LTO S-10	886	28	4	0,12	0,10

[Tabelle 3] (Fortsetzung)

Beispiel	Zellkonfiguration			Bindemittel		Binde- eigen- schaften	Ionen-Leitfähigkeit	
	Positive Elektrode	Elektrolyt- schicht	Negative Elektrode	Durch- messer (nm)	Tg(°C)		Unter Druck gesetzter Zustand	Nicht unter Druck gesetzter Zustand
120	-	S-11	-	183	28	5	0,18	0,16
121	NMC S-11	S-11	LTO S-11	183	-11	5	0,13	0,11
c11	-	T-1	-	-	-	1	0,14	0,02
c12	-	T-2	-	289	207	1	0,13	0,03
c13	-	T-3	-	-	-57	2	0,12	0,04
c14	-	T-4	-	120	-23	3	0,11	0,07

<Bemerkungen>LMO: LiMn_2O_4 LithiummanganoxidLTO: 100 Teile $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Lithiumtitanoxid (Produktname "ENERMIGHT LT-106", hergestellt von
Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.) (durchschnittlicher Durchmesser 6 μm)LCO: LiCoO_2 LithiumcobaltoxidNMC: $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ Nickel, Mangan, Lithiumcobaltoxid

<Beispiel 2>

[0199] Die jeweiligen Auswertungen erfolgten für die Harzzusammensetzung B-1 auf gleiche Weise, mit der Ausnahme, daß das Makromonomer von M-2 in M-5 geändert wurde. Als Ergebnis zufriedenstellende Leistungen, wie in Tabelle 4 ersichtlich ist.

[Tabelle 4]

Bei- spiele	Monomer			MM		Bindemittel		Binde- eigen- schaften	Ionen-Leitfähigkeit	
	#1	#2	#3	SP-Wert	Mole- kular- gewicht	Durch- messer (nm)	Tg (°C)		Unter Druck gesetzt	Nicht unter Druck gesetzt
101	A-3	A-4	M-1	9,3	11	198	28	5	0,15	0,13
201	A-3	A-4	M-2	9,2	9	174	26	5	0,15	0,13
202	A-3	A-4	M-3	9,2	13	185	27	5	0,14	0,12
203	A-3	A-4	M-4	7,3	100	195	41	5	0,15	0,11
204	A-3	A-4	M-5	9,1	6	188	-37	5	0,14	0,12

MM: Makromonomer

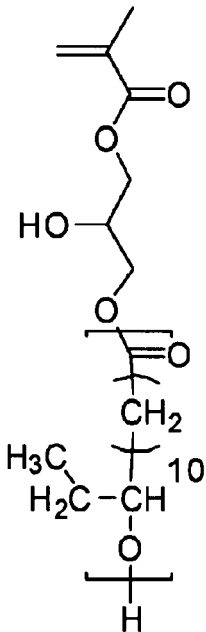
Molekulargewicht: Molekulargewicht im Zahlenmittel (x1000)

(Synthesebeispiel des Makromonomers M-2)

[0200] Das Makromonomer M-2 wurde erhalten durch Reaktion von Glycidylmethacrylat (hergestellt von Tokyo Chemical Industry Co. Ltd.) mit einem selbst-kondensierten Körper (GPC Polystyrol-Standard, Molekular-

gewicht im Zahlenmittel: 2000) von einer 12-Hydroxystearinsäure (hergestellt von Wako Pure Chemical Industries, Ltd.). Das Verhältnis von 12-Hydroxystearinsäure und Glycidylmethacrylat war 99:1 (molares Verhältnis). Der SP-Wert des Makromonomers M-2 war 9,2 und das Molekulargewicht im Zahlenmittel war 9000.

[0201] Eine abgeschätzte Struktur des Makromonomer M-2 ist wie folgt.



Makromonomer M-2

(Synthetisierbeispiel des Makromonomers M-3)

[0202] Ein Makromonomer M-3 wurde durch Reaktion von 4-Hydroxystyrol (hergestellt von Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) mit einem selbst-kondensierten Körper (GPC Polystyrol-Standard Molekulargewicht im Zahlenmittel: 2000) einer 12-Hydroxystearinsäure (hergestellt von Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) erhalten. Das Verhältnis einer 12-Hydroxystearinsäure und 4-Hydroxystyrol war 99:1 (molares Verhältnis). Der SP-Wert des Makromonomers M-3 war 9,2 und das Molekulargewicht im Zahlenmittel war 13000.

(Synthetisierungsbeispiel des Makromonomers M-4)

[0203] Ein Makromonomer M-4 (GPC Polystyrol-Standard Molekulargewicht im Zahlenmittel 100000) wurde erhalten durch Reaktion von Glycidylmethacrylat (hergestellt von Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) mit dem funktionellen Gruppen-haltigen Fluorethylen-Vinylether-Copolymer (Fluon PFA, Adhäsivgrad: hergestellt von Asahi Glass Co., Ltd.). Das Verhältnis des Fluorethylen-Vinylether-Copolymers (hergestellt von Asahi Glass Co., Ltd.) und Glycidylmethacrylat war 99:1 (molares Verhältnis). Der SP-Wert des Makromonomers M-4 war 7,3.

(Makromonomer M-5)

[0204] Ein-terminales methacryloyliertes Poly-n-butylacrylat-Oligomer ($M_n = 6000$, Produktname: AB-6, hergestellt von Toagosei Co., Ltd.) wurde als Makromonomer M-5 verwendet. Der SP-Wert des Makromonomers M-5 war 9,1.

<Beispiel 3 – Vergleichsbeispiel 2>

[0205] Die jeweiligen Auswertungen wurden für das Beispiel 101 oben auf gleiche Weise durchgeführt, mit der Ausnahme, daß ein Teilchendurchmesser des Bindemittels geändert wurde. Als Ergebnis wurden zufriedenstellende Leistungen erhalten, wie aus Tabelle 5 ersichtlich ist. Die Änderung der Teilchendurchmesser wurde durch Ändern der Tropfgeschwindigkeiten durchgeführt.

[Tabelle 5]

Bei- spiele	Monomer			MM		Bindemittel		Binde- eigen- schaften	Ionen-Leitfähigkeit	
	#1	#2	#3	SP-Wert	Mole- kular- gewicht	Durch- messer (nm)	Tg (°C)		Unter Druck gesetzt	Nicht unter Druck gesetzt
101	A-3	A-4	M-1	9,3	11	198	28	5	0,15	0,13
301	A-3	A-4	M-1	9,3	10	1083	28	4	0,13	0,08

MM: Makromonomer

Molekulargewicht: Molekulargewicht im Zahlenmittel (x1000)

<Beispiel 4>

[0206] In der Bedingung von Test 101 wurden die obigen Tests auf gleiche Weise durchgeführt mit der Ausnahme, daß A-3 des Bindemittels B-1 in A-19 und A-44 geändert wurde und A-27 des Bindemittels B-2 in A-26

und A-56 geändert wurde (alle durchschnittlichen Durchmesser waren etwa 200 nm). Als Ergebnis wurde bestätigt, daß eine zufriedenstellende Ionen-Leitfähigkeit beim Nicht-Unterdrucksetzen erhalten werden konnte bei allen festen Elektrolytlagen und Sekundärbatterie-Elektrodenlagen.

[0207] Diese Erfindung ist unter Bezugnahme auf spezifische Merkmale beschrieben, aber wenn nichts anderes beschrieben ist, ist klar, daß irgendwelche Details die Erfindung nicht beschränken sollen und Ausführungsbeispiele werden breit verstanden, ohne daß vom Rahmen und Umfang der Erfindung, die in den beigefügten Ansprüchen angegeben ist, abgewichen wird.

Bezugsnummern und Symbole

[0208] Diese Anmeldung beansprucht die Priorität der japanischen Patentanmeldung 2013-198397, angemeldet am 25. September 2013 in Japan. Jede Anmeldung wird hierdurch durch vollständige Bezugnahme eingefügt.

Bezugszeichenliste

- 1** negativer Elektrodenkollektor
- 2** Aktivsubstanzschicht für die negative Elektrode
- 3** feste Elektrolytschicht
- 4** Aktivsubstanzschicht für die positive Elektrode
- 5** positiver Elektrodenkollektor
- 6** Arbeitsposition
- 10** Sekundärbatterie mit insgesamt festem Zustand
- 11** obere Trageplatte
- 12** untere Trageplatte
- 13** Münzbatterie
- S** Schraube

Patentansprüche

1. Feste Elektrolytzusammensetzung, umfassend:
einen anorganischen festen Elektrolyten (A) mit einer Leitfähigkeit eines Ions eines Metalls, das zu der Gruppe 1 oder 2 im Periodensystem gehört,
Bindemittelteilchen (B), gebildet aus einem Polymer, kombiniert mit einem Makromonomer (X) mit einem Molekulargewicht im Zahlenmittel von 1000 oder mehr als Seitenkettenkomponente und einen durchschnittlichen Durchmesser von 10 bis 1000 nm, und
ein Dispersionsmedium (C).

2. Feste Elektrolytzusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin ein Polymer, das in den Bindemittelteilchen (B) vorliegt, amorph ist.

3. Feste Elektrolytzusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2, worin eine Glasübergangstemperatur (T_g) des Polymers, das das Bindemittelteilchen bildet, 30°C oder weniger ist.

4. Feste Elektrolytzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, worin das Polymer, das die Bindemittelteilchen bildet, zumindest eine funktionelle in einer Gruppe von funktionellen Gruppen (b) aufweist:
Gruppe von funktionellen Gruppen (b):
eine Carbonyl-Gruppe, Amino-Gruppe, Sulfonsäure-Gruppe, Phosphorsäure-Gruppe, Hydroxy-Gruppe, Ether-Gruppe, Cyano-Gruppe und Thiol-Gruppe.

5. Feste Elektrolytzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche von 1 bis 4, worin eine Carbonyl-Gruppe in dem Polymer enthalten ist, das das Bindemittelteilchen bildet.

6. Feste Elektrolytzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche von 1 bis 5, worin ein Polymer, das die Bindemittelteilchen bildet, eine Wiederholungseinheit enthält, die von einem Monomer stammt, ausgewählt aus einem (Methacrylsäure-Monomer, (Meth)acrylsäureester-Monomer und (Meth)acrylnitril.

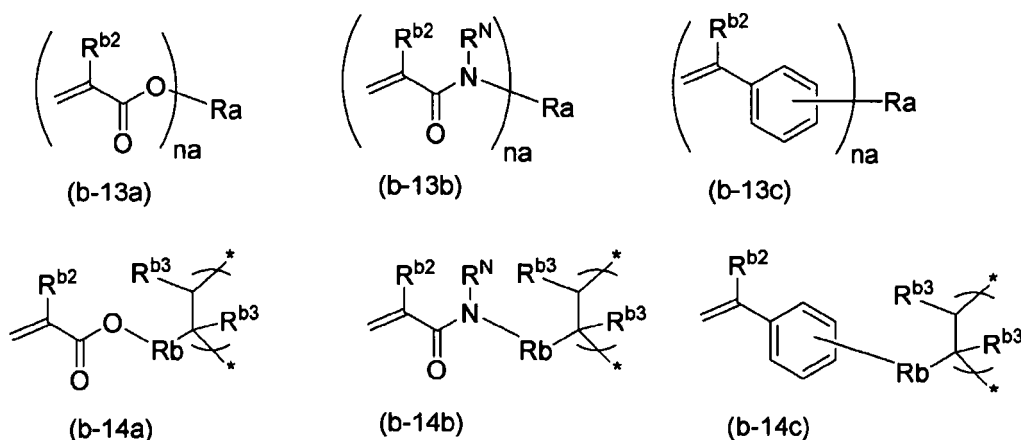
7. Feste Elektrolytzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche von 1 bis 6, worin ein durchschnittlicher Durchmesser der Bindemittelteilchen (B) 200 nm oder weniger ist.

8. Feste Elektrolytzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche von 1 bis 7, worin ein Verhältnis einer Wiederholungseinheit, die von dem Makromonomer (X) in dem Polymer stammt, das die Bindemittelteilchen (B) bildet, 50 mass% oder weniger oder 1 mass% oder mehr ist.

9. Feste Elektrolytzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, worin ein SP-Wert des Makromonomers (X) 10 oder weniger ist.

10. Feste Elektrolytzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche von 1 bis 9, worin das Makromonomer (X) eine polymerisierbare Doppelbindung und eine geradkettige Kohlenwasserstoff-Struktureinheit mit 6 oder mehr Kohlenstoffatomen enthält.

11. Feste Elektrolytzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche von 1 bis 10, worin das Makromonomer (X) ein Monomer mit einer der Formeln (b-13a) bis (b-13c) ist, oder ein Monomer mit einer Wiederholungseinheit, dargestellt durch eine der Formeln (b-14a) bis (b-14c):



worin in den Formeln R^{b2} und R^{b3} jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, eine Hydroxy-Gruppe, Cyano-Gruppe, Halogenatom, Alkyl-Gruppe, Alkenyl-Gruppe, Alkynyl-Gruppe oder Aryl-Gruppe sind, Ra und Rb jeweils unabhängig eine Bindegruppe sind, aber wenn na 1 ist, ist Ra ein monovalenter Substituent, na ist eine ganze Zahl von 1 bis 6 und R^N ist ein Wasserstoffatom oder Substituent.

12. Feste Elektrolytzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, weiterhin umfassend: eine Aktivsubstanz, die ein Ion eines Metalls, das zur Gruppe 1 oder 2 des Periodensystems gehört, einfügen oder emittieren kann.

13. Feste Elektrolytzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche von 1 bis 12, worin ein Gehalt der Bindemittelteilchen (B) 0,1 bis 20 Massenteile in bezug auf 100 Massenteile des festen Elektrolyten (A) ist.

14. Feste Elektrolytzusammensetzung nach einem der Ansprüche von 1 bis 13, worin das Dispersionsmedium (C) ausgewählt ist aus einem Alkohol-Lösungsmittel, Ether-Lösungsmittel, Amid-Lösungsmittel, Keton-Lösungsmittel, einem Lösungsmittel aus einer aromatischen Verbindung, einer aliphatischen und einer Nitril-Verbindung.

15. Elektrodenlage für Batterien, erhalten durch Bilden eines Filmes der festen Elektrolytzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche von 1 bis 14 auf einer Metallfolie.

16. Sekundärbatterie mit insgesamt festen Zustand, umfassend eine Aktivsubstanzschicht einer positiven Elektrode, eine Aktivsubstanzschicht einer negativen Elektrode und eine feste Elektrolytschicht, worin zumindest eine der Aktivsubstanzschicht für die positive bzw. die negative Elektrode und die feste Elektrolytschicht eine Schicht ist, gebildet aus der festen Elektrolytzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14.

17. Verfahren zur Herstellung einer Elektrodenlage für Batterien, umfassend:
Anordnen der festen Elektrolytzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 auf eine metallische Folie und
Bilden eines Filmes mit der festen Elektrolytzusammensetzung.

18. Verfahren zur Herstellung einer Sekundärbatterie mit insgesamt festem Zustand, umfassend:
Herstellen einer Sekundärbatterie mit insgesamt festem Zustand unter Verwendung des Verfahrens zur Herstellung einer Elektrodenlage für Batterien gemäß Anspruch 17.

Es folgt eine Seite Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG. 1

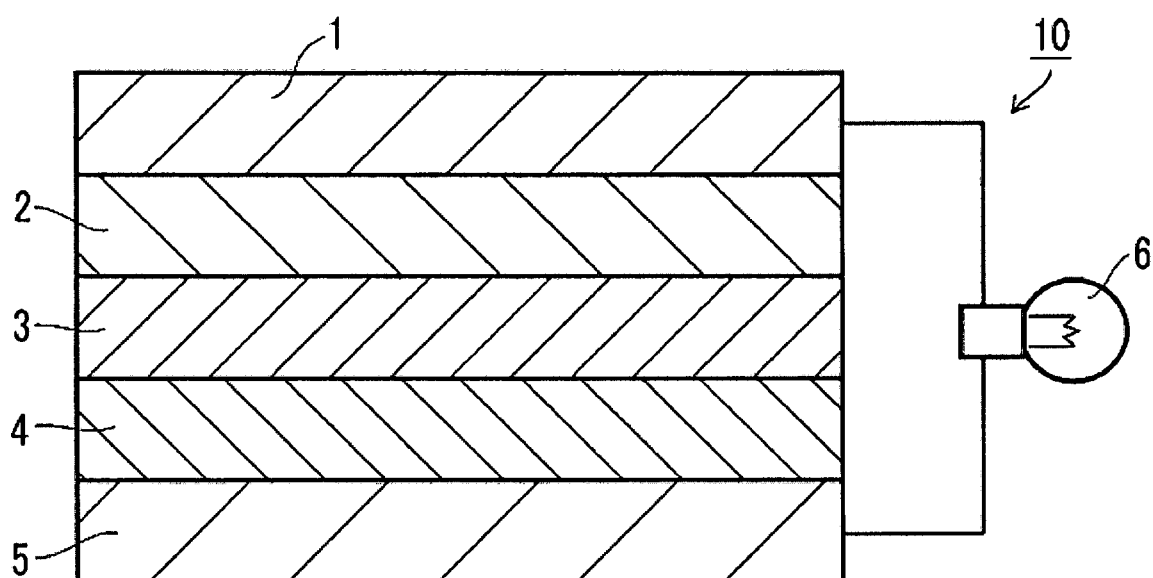


FIG. 2

