

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6761992号
(P6761992)

(45) 発行日 令和2年9月30日 (2020.9.30)

(24) 登録日 令和2年9月10日 (2020.9.10)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 4/13 (2010.01)

H O 1 M 4/13

H O 1 M 10/0562 (2010.01)

H O 1 M 10/0562

H O 1 M 10/0565 (2010.01)

H O 1 M 10/0565

H O 1 M 4/139 (2010.01)

H O 1 M 4/139

H O 1 M 10/052 (2010.01)

H O 1 M 10/052

請求項の数 14 (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2015-242721 (P2015-242721)
 (22) 出願日 平成27年12月11日 (2015.12.11)
 (65) 公開番号 特開2017-107826 (P2017-107826A)
 (43) 公開日 平成29年6月15日 (2017.6.15)
 審査請求日 平成30年11月15日 (2018.11.15)

(出願人による申告) 平成27年度、国立研究開発法人
 科学技術振興機構、戦略的創造研究推進事業 (先端的低
 炭素化技術開発) 「次世代蓄電池／無機固体電解質を用
 いた全固体リチウム二次電池の創出／電極複合体の電子
 ・イオン伝導パス設計と機械特性評価」委託研究、産業
 技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(73) 特許権者 304027349
 国立大学法人豊橋技術科学大学
 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1
 (74) 代理人 100151644
 弁理士 平岩 康幸
 (74) 代理人 100151127
 弁理士 鈴木 勝雅
 (72) 発明者 松田 厚範
 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1 国立
 大学法人豊橋技術科学大学内
 (72) 発明者 武藤 浩行
 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1 国立
 大学法人豊橋技術科学大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極及びその製造方法並びに全固体型リチウムイオン電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

固体電解質層が配置された構造を有する全固体型リチウムイオン電池に用いられる電極であって、

活物質を主成分とする活物質層と、固体電解質を主成分とする固体電解質層と、を備える積層体からなり、

2層の前記活物質層の層間に、前記固体電解質層が介在された積層構造、及び、2層の前記固体電解質層の層間に前記活物質層が介在された積層構造、のうちの少なくとも一方の積層構造を有し、

前記活物質層に比べて、前記固体電解質層が薄く形成されており、

前記活物質層の厚さは1 μm ～15 μm であり、

前記固体電解質層の厚さは0.25 μm ～5 μm であることを特徴とする電極。

【請求項2】

前記固体電解質層の厚さと、前記活物質層の厚さとの比 (固体電解質層／活物質層) が、0.05～0.7である請求項1に記載の電極。

【請求項3】

前記活物質層及び前記固体電解質層の両層が、導電助剤を含む請求項1又は2に記載の電極。

【請求項4】

前記固体電解質が、硫化物固体電解質である請求項1乃至3のうちのいずれかに記載の

10

20

電極。

【請求項 5】

正極である請求項 1 乃至 4 のうちのいずれかに記載の電極。

【請求項 6】

全固体型リチウムイオン電池の電極に用いられる積層体の製造方法であって、
前記積層体は、活物質を主成分とする活物質層と、固体電解質を主成分とする固体電解質層とを有し、

前記活物質を含んだ活物質含有液中における電気泳動によって、前記活物質を堆積させて、前記活物質層を形成する活物質層堆積工程と、

前記固体電解質及び／又はその前駆体を含んだ固体電解質含有液中における電気泳動によって、前記固体電解質及び／又はその前駆体を堆積させて、前記固体電解質層又はその前駆体層を形成する固体電解質層堆積工程とを備え、

前記活物質層堆積工程及び前記固体電解質層堆積工程の前記電気泳動において、印加する電圧の信号として、正極側と負極側とで非対称な波形を有する信号を用いることを特徴とする電極の製造方法。

【請求項 7】

請求項 1 に記載の電極の製造方法であって、

前記活物質を含んだ活物質含有液中における電気泳動によって、基材の導電性表面に、前記活物質を堆積し、前記活物質層を形成する第 1 堆積工程を備え、

前記第 1 堆積工程の前記電気泳動において、印加する電圧の信号として、正極側と負極側とで非対称な波形を有する信号を用いることを特徴とする電極の製造方法。

【請求項 8】

請求項 1 に記載の電極の製造方法であって、

前記固体電解質及び／又はその前駆体を含んだ固体電解質含有液中における電気泳動によって、基材の導電性表面に、前記固体電解質及び／又はその前駆体を堆積し、前記固体電解質層又はその前駆体層を形成する第 2 堆積工程を備え、

前記第 2 堆積工程の前記電気泳動において、印加する電圧の信号として、正極側と負極側とで非対称な波形を有する信号を用いることを特徴とする電極の製造方法。

【請求項 9】

前記信号は、正極側と負極側とでピークの絶対値が異なる信号である請求項 7 又は 8 に記載の電極の製造方法。

【請求項 10】

前記信号は、正極側と負極側とで印加時間が異なる信号である請求項 7 又は 8 に記載の電極の製造方法。

【請求項 11】

請求項 4 に記載の電極の製造方法であって、

前記活物質を含んだ活物質含有液中における電気泳動によって、基材の導電性表面に、前記活物質を堆積し、前記活物質層を形成する第 1 堆積工程を備え、

前記活物質含有液は、ジエーテル化合物及び／又はカルボニル化合物を含むことを特徴とする電極の製造方法。

【請求項 12】

前記第 1 堆積工程の前工程又は後工程として、

前記固体電解質及び／又はその前駆体を含んだ固体電解質含有液中における電気泳動によって、基材の導電性表面に、前記固体電解質及び／又はその前駆体を堆積し、前記固体電解質層又はその前駆体層を形成する第 2 堆積工程を備え、

前記固体電解質が、硫化物固体電解質である請求項 11 に記載の電極の製造方法。

【請求項 13】

前記第 1 堆積工程の前記電気泳動において、印加する電圧の信号として、正極側と負極側とで非対称な波形を有する信号を用いる請求項 11 又は 12 に記載の電極の製造方法。

【請求項 14】

請求項1乃至5のうちのいずれかに記載の電極を備えることを特徴とする全固体型リチウムイオン電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電極及びその製造方法並びに全固体型リチウムイオン電池に関する。詳しくは、一对の電極間に固体電解質体が配置された構造を有する全固体型リチウムイオン電池に用いられる電極及びその製造方法並びに全固体型リチウムイオン電池に関する。

【背景技術】

【0002】

10

リチウムイオン電池（以下、単に「L i イオン電池」ともいう）は、充電時には、正極からリチウムがイオンとして溶解し、負極へ移動し、負極に吸蔵される。また、放電時には、負極から正極へリチウムイオンが戻るという反応形態を有する二次電池である。

このL i イオン電池の分野では、安全装置の簡素化を図れるほか、製造コスト、生産性等に優れる等の理由から、可燃性の有機溶剤を含んだ電解液を固体電解質へと代替する研究が進められている。そして、同時にこの固体電解質の利用に対応した電極の開発が進められている。

【0003】

このような電極は、一般に、集電体上に積層された活物質層と称される薄層を有する。活物質層には、正極であれば、例えば、リチウムイオンを吸蔵及び放出できる複合酸化物が主成分として配合される。更に、活物質層には、必要に応じた副成分として、固体電解質及び導電助剤などが配合される。これらの成分は、活物質層内におけるリチウムイオンの吸蔵、放出及び電子の移動に影響し、電池の充放電特性を大きく左右する。そのため、活物質層内の各成分の分布状態や接触状態がより高度にコントロールされた電極、そのような電極の形成方法が求められている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特表2014-534592号公報

【特許文献2】特表2014-535141号公報

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

上記の電極における活物質層の形成方法は、様々に提案されているが、そのなかに、前述の主成分及び副成分を、溶剤を介してペーストやスラリー等の分散液へ調整し、この分散液を利用して活物質層を形成する方法が知られている。例えば、スラリー化して分散液を塗布する方法では、分散質を担体に付着させるために、バインダーを配合せざるを得ず、結果的に、分散液に配合できる前述の主成分及び副成分の配合割合が低下され、電気的特性の低下を招く原因となっている。

また、この方法では、得られる層全体にわたって各成分が一様に分布された構造となるため、任意且つ局所的に所望の成分を配置することができず、そのような活物質層を得ることができないという問題がある。

40

上記特許文献1及び上記特許文献2には、アノード材料、固体電解質材料、カソード材料等を含んだ懸濁液を利用し、電気泳動によってこれらの材料を導電性基板の表面に堆積させる方法が開示されている。しかしながら、電極内における各成分の局所的な配置に関しては検討がなされていない。

【0006】

本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、活物質及び固体電解質等の各成分の分布を制御することによって形成された電極、及び、この電極の製造方法、並びに、この電極を用いた全固体型リチウムイオン電池を提供することを目的とする。

50

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は以下のとおりである。

請求項1に記載の電極は、一对の電極間に固体電解質体が配置された構造を有する全固体型リチウムイオン電池に用いられる前記電極であって、

活物質を主成分とする活物質層と、固体電解質を主成分とする固体電解質層と、を備えることを要旨とする。

請求項2に記載の電極は、請求項1に記載の電極において、2層の前記活物質層の層間に、前記固体電解質層が介在された積層構造、及び、2層の前記固体電解質層の層間に前記活物質層が介在された積層構造、のうちの少なくとも一方の積層構造を有することを要旨とする。

10

請求項3に記載の電極は、請求項1又は2に記載の電極において、前記活物質層に比べて、前記固体電解質層が薄く形成されていることを要旨とする。

請求項4に記載の電極は、請求項1乃至3のうちのいずれかに記載の電極において、前記活物質層及び前記固体電解質層の両層が、導電助剤を含むことを要旨とする。

請求項5に記載の電極は、請求項1乃至4のうちのいずれかに記載の電極において、前記固体電解質が、硫化物固体電解質であることを要旨とする。

請求項6に記載の電極は、請求項1乃至5のうちのいずれかに記載の電極において、正極であることを要旨とする。

【0008】

20

請求項7に記載の電極の製造方法は、粒子を含む液体中における電気泳動によって、基材の導電性表面に、前記粒子を堆積する堆積工程を備え、

前記堆積工程の前記電気泳動において、印加する電圧の信号として、正極側と負極側とで非対称な波形を有する信号を用いることを要旨とする。

請求項8に記載の電極の製造方法は、請求項1に記載の電極の製造方法であって、

前記活物質を含んだ活物質含有液中における電気泳動によって、基材の導電性表面に、前記活物質を堆積し、前記活物質層を形成する第1堆積工程を備え、

前記第1堆積工程の前記電気泳動において、印加する電圧の信号として、正極側と負極側とで非対称な波形を有する信号を用いることを要旨とする。

請求項9に記載の電極の製造方法は、請求項1に記載の電極の製造方法であって、

30

前記固体電解質及び／又はその前駆体を含んだ固体電解質含有液中における電気泳動によって、基材の導電性表面に、前記固体電解質及び／又はその前駆体を堆積し、前記固体電解質層又はその前駆体層を形成する第2堆積工程を備え、

前記第2堆積工程の前記電気泳動において、印加する電圧の信号として、正極側と負極側とで非対称な波形を有する信号を用いることを要旨とする。

請求項10に記載の電極の製造方法は、7乃至9のうちのいずれかに記載の電極の製造方法において、前記信号は、正極側と負極側とでピークの絶対値が異なる信号であることを要旨とする。

請求項11に記載の電極の製造方法は、7乃至9のうちのいずれかに記載の電極の製造方法において、前記信号は、正極側と負極側とで印加時間が異なる信号であることを要旨とする。

40

請求項12に記載の電極の製造方法は、請求項5に記載の電極の製造方法であって、

前記活物質を含んだ活物質含有液中における電気泳動によって、基材の導電性表面に、前記活物質を堆積し、前記活物質層を形成する第1堆積工程を備え、

前記活物質含有液は、ジエーテル化合物及び／又はカルボニル化合物を含むことを要旨とする。

請求項13に記載の電極の製造方法は、請求項12に記載の電極の製造方法において、前記第1堆積工程の前工程又は後工程として、

前記固体電解質及び／又はその前駆体を含んだ固体電解質含有液中における電気泳動によって、基材の導電性表面に、前記固体電解質及び／又はその前駆体を堆積し、前記固体

50

電解質層又はその前駆体層を形成する第2堆積工程を備え、

前記固体電解質が、硫化物固体電解質であることを要旨とする。

請求項14に記載の電極の製造方法は、請求項12又は13に記載の電極の製造方法において、前記第1堆積工程の前記電気泳動において、印加する電圧の信号として、正極側と負極側とで非対称な波形を有する信号を用いることを要旨とする。

【0009】

請求項15に記載の全固体型リチウムイオン電池は、請求項1乃至6のうちのいずれかに記載の電極を備えることを要旨とする。

【発明の効果】

【0010】

10

本発明の電極は、活物質を主成分とする活物質層と、固体電解質を主成分とする固体電解質層と、を備える。即ち、活物質及び固体電解質の各成分の分布が層状に制御されて形成された電極である。この構成により、活物質層に任意の層構造を導入することができる。このため、活物質層から固体電解質層に至るまでのイオンの移動経路を予め設計した構造を実現できる。

本発明の電極の製造方法のうち、第1の方法は、粒子を含む液体中における電気泳動によって、基材の導電性表面に、粒子を堆積する堆積工程を備え、堆積工程の電気泳動において、印加する電圧の信号として、正極側と負極側とで非対称な波形を有する信号を用いる方法である。これにより、電気泳動時に液体中の粒子の動きをより高度に制御することができる。

20

本発明の電極の製造方法のうち、第2の方法は、活物質を含んだ活物質含有液中における電気泳動によって、基材の導電性表面に、活物質を堆積し、活物質層を形成する第1堆積工程を備え、第1堆積工程の電気泳動において、印加する電圧の信号として、正極側と負極側とで非対称な波形を有する信号を用いる方法である。これにより、電気泳動時に活物質含有液中の活物質の動きをより高度に制御することができる。

本発明の電極の製造方法のうち、第3の方法は、固体電解質及び／又はその前駆体を含んだ固体電解質含有液中における電気泳動によって、基材の導電性表面に、固体電解質及び／又はその前駆体を堆積し、固体電解質層又はその前駆体層を形成する第2堆積工程を備え、第2堆積工程の電気泳動において、印加する電圧の信号として、正極側と負極側とで非対称な波形を有する信号を用いる方法である。これにより、電気泳動時に固体電解質含有液中の固体電解質及び／又はその前駆体の動きをより高度に制御することができる。

30

本発明の電極の製造方法のうち、第4の方法は、活物質を含んだ活物質含有液中における電気泳動によって、基材の導電性表面に、活物質を堆積し、活物質層を形成する第1堆積工程を備え、活物質含有液は、ジエーテル化合物及び／又はカルボニル化合物を含む方法である。これにより、固体電解質層の表面に活物質層を形成する際に、固体電解質層の浸食を防止し、より確実に活物質層と固体電解質層とを積層することができる。

本発明の全固体型リチウムイオン電池は、本発明の電極を備える。この新規な構成の電極を利用して、全固体型リチウムイオン電池を充放電させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

40

【図1】本全固体型リチウムイオン電池及び電極を説明する説明図である。

【図2】正極側と負極側とで非対称な波形を有する信号の一例を説明する説明図である。

【図3】正極側と負極側とで非対称な波形を有する信号の他例を説明する説明図である。

【図4】正極側と負極側とで非対称な波形を有する信号の他例を説明する説明図である。

【図5】正極側と負極側とで非対称な波形を有する信号の他例を説明する説明図である。

【図6】正極側と負極側とで非対称な波形を有する信号の他例を説明する説明図である。

【図7】粒子の堆積形態の一例を説明する説明図である。

【図8】粒子の堆積形態の他例を説明する説明図である。

【図9】異種の粒子を交互に堆積させた形態を説明する説明図である。

【図10】実施例1に係る被覆率と周波数との相関を示すグラフである。

50

【図 1 1】実施例 3 に係る電極の断面を拡大して示す画像である。

【図 1 2】実施例 4 に係る全固体型リチウムイオン電池を説明する説明図である。

【図 1 3】実施例 4 に係る治具を説明する説明図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、図を参照しながら、本発明を詳しく説明する。

[1] 電極

本発明の電極 (2) は、一对の電極 (2 a、2 b) 間に固体電解質体 (3) が配置された構造を有する全固体型リチウムイオン電池 (1) に用いられる電極 (2) である。

この電極 (2) は、活物質を主成分とする活物質層 (2 1) と、固体電解質を主成分とする固体電解質層 (2 2) と、を備えることを特徴とする (図 1 参照)。

10

【0013】

活物質層 2 1 と固体電解質層 2 2 とは、通常、互いの主面同士で接して積層されている。互いの広い表面同士で接触することで Li イオンの高い伝導性を得ることができる。

また、活物質層 2 1 と固体電解質層 2 2 とを備える電極は、どのようにして得られてもよいものの、後述するように電気泳動を利用して得ることができる。この場合には、導電性を有した表面 (導電性表面) を備える基材 2 5 の導電性表面 2 5 1 に、活物質層 2 1 と固体電解質層 2 2 とが積層された構造となる。

また、その場合、活物質層 2 1 及び固体電解質層 2 2 のうちどちら層が、導電性表面 2 5 1 と接触されてもよいが、活物質層 2 1 を導電性表面 2 5 1 と接触させることが好ましい。即ち、基材 2 5 の導電性表面 2 5 1 に対して、活物質層 2 1 と固体電解質層 2 2 とがこの順に積層された構造の電極となる (図 1 参照)。

20

【0014】

この電極 2 内における具体的な積層形態は特に限定されないが、活物質層 2 1 及び固体電解質層 2 2 のうちのいずれか一方の層が、他方の層によってサンドイッチ状に挟まれた形態となることが好ましい。従って、活物質層 2 1 及び固体電解質層 2 2 のうちの少なくとも一方の層を 2 層以上備えることが好ましい。

即ち、本電極 2 は、(1) 2 層の活物質層 2 1 の層間に固体電解質層 2 2 が介在された積層構造、(2) 2 層の固体電解質層 2 2 の層間に活物質層 2 1 が介在された積層構造、のうちの少なくとも一方の積層構造を有することが好ましい。これらの積層構造は、いずれか一方のみを備えてもよいが、両方の積層構造を備えてもよい。両方の積層構造を備える場合とは、即ち、2 層以上の活物質層 2 1 と、2 層以上の固体電解質層 2 2 とが交互に積層された積層構造を有する場合が挙げられる。このように、サンドイッチ状の積層構造を有することによって、サンドイッチ状の積層構造を有さない場合と比べて、より優れた Li イオンの伝導性を得ることができる。

30

活物質層 2 1 及び固体電解質層 2 2 の各々積層数は特に限定されないが、例えば、各々、1 層以上 5 0 層以下とすることができる。この積層数は、2 層以上 2 5 層以下とすることが好ましく、2 層以上 1 0 層以下とすることがより好ましい。

【0015】

更に、活物質層 2 1 と固体電解質層 2 2 とは、同じ厚さで積層されてもよいが、異なる厚さで積層することができる。この場合には、活物質層 2 1 に比べて固体電解質層 2 2 を薄く形成することが好ましい。このように、活物質層 2 1 に対して固体電解質層 2 2 を薄くした場合には、活物質層 2 1 に対して固体電解質層 2 2 を厚くした場合に比べて、積層した各活物質層間の距離が縮小することによって、垂直方向の電子伝導性 (導電性) を向上させることができる。活物質層 2 1 の厚さ (D_{21}) と固体電解質層 2 2 の厚さ (D_{22}) との厚さの比 (D_{22}/D_{21}) は限定されないが、例えば、0.05 以上 0.4 以下とすることができる。この比 (D_{22}/D_{21}) は、更に、0.05 以上 0.3 以下が好ましく、0.05 以上 0.2 以下がより好ましい。

40

また、具体的な各々層厚は限定されないが、例えば、活物質層 2 1 の厚さ D_{21} は 0.05 μm 以上 15 μm 以下とすることができる。この厚さ (D_{21}) は、更に、1 μm 以

50

上 $8\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $4\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $6\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。同様に、例えば、固体電解質層 22 の厚さ D_{22} は $0.25\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることができる。この厚さ (D_{22}) は、更に、 $0.25\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.25\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。

尚、活物質層 21 の厚さ (D_{21}) 及び固体電解質層 22 の厚さ (D_{22}) は、電極断面を電子顕微鏡によって 10000 倍に拡大した画像において測定するものとする。具体的には、各層の異なる 5 点において計測される実寸法の平均値を厚さ D_{21} 又は厚さ D_{22} とする。

【0016】

活物質層 21 は、活物質を主成分とする層である。活物質を主成分とするとは、活物質層 21 全体を 100 質量%とした場合に、活物質を 50 質量%以上含むことを意味する。この割合は、50 質量%以上 100 質量%以下が好ましく、60 質量%以上 98 質量%以下とすることができ、更には 70 質量%以上 95 質量%以下とすることができる。

活物質層に含有され得る活物質以外の他成分としては、固体電解質及び導電助剤等が挙げられる。これらの成分が含有させることにより、電極内に Li イオンの伝導パス (固体電解質による) や、電子伝導パス (導電助剤による) を形成することができる。

これらの他成分は 1 種のみを用いてもよく 2 種以上を併用してもよい。他成分が含有される場合、活物質層 21 全体を 100 質量%とすると、他成分の含有割合は 50 質量%以下である。この含有割合は、2 質量%以上 40 質量%以下とすることができ、更には 5 質量%以上 30 質量%以下とすることができる。

尚、固体電解質及び導電助剤については後述する。

【0017】

活物質は、リチウムイオンの挿入及び脱離、又は、合金化・脱合金化反応が可能な物質である。活物質のうち正極用の活物質 (以下、単に「正極活物質」ともいう) としては、リチウムイオンの挿入及び脱離が可能なリチウムを含有する複合酸化物を用いることができる。

具体的には、 LiMO_2 、 Li_2MO_3 、 LiM_2O_4 等のリチウム複合酸化物や、これらが混合されたリチウム複合酸化物が挙げられる。但し、上記の「M」は、 Co 、 Ni 、 Mn 及び Al のうちの少なくとも Co 、 Ni 及び Mn から選択される 1 種の金属元素である。

【0018】

上述のうち、 LiMO_2 型のリチウム複合酸化物としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 Li_2MnO_3 、 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x})\text{O}_2$ {但し、 $0 < x < 1$ である。例えば、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ など}、 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x})\text{O}_2$ {但し、 $0 < x < 1$ である。例えば、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_2$ など}、 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y})\text{O}_2$ {但し、 $x > 0$ 、 $y > 0$ 、 $x + y < 1$ である。例えば、 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ など}、 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y})\text{O}_2$ {但し、 $x > 0$ 、 $y > 0$ 、 $x + y < 1$ である。例えば、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ など} 等が挙げられる。これらは 1 種のみを用いてもよく 2 種以上を併用してもよい。

また、上述のうち、 LiM_2O_4 型のリチウム複合酸化物としては、 LiCo_2O_4 、 LiNi_2O_4 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}(\text{Co}_x\text{Ni}_{2-x})\text{O}_4$ {但し、 $0 < x < 2$ である}、 $\text{Li}(\text{Co}_x\text{Mn}_{2-x})\text{O}_4$ {但し、 $0 < x < 2$ である}、 $\text{Li}(\text{Al}_x\text{Mn}_{2-x})\text{O}_4$ {但し、 $0 < x < 2$ である}、 $\text{Li}(\text{Mn}_x\text{Ni}_{2-x})\text{O}_4$ {但し、 $0 < x < 2$ である。例えば、 $\text{Li}(\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5})\text{O}_4$ など} 等が挙げられる。これらは 1 種のみを用いてもよく 2 種以上を併用してもよい。

上述のなかでは、 LiMO_2 型のリチウム複合酸化物が好ましく、更には、 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y})\text{O}_2$ {但し、 $x > 0$ 、 $y > 0$ 、 $x + y < 1$ である} (以下、単に「NMC」ともいう) が好ましい。

【0019】

活物質のうち負極用の活物質（以下、単に「負極活物質」ともいう）としては、炭素系材料（負極活物質としての炭素系材料）、各種酸化物、マグネシウム化合物、スズ化合物、アンチモン化合物、金属リチウム等を用いることができる。

このうち、炭素系材料としては、グラファイト、グラフェン、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、リチウム炭素化合物 (Li_xC_6) 等が挙げられる。酸化物としては、 SiO 、 SnO 、 SnO_2 、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 WO_2 、 MoO_2 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等が挙げられる。マグネシウム化合物としては、 Mg_2Si 、 Mg_2Ge 、 Mg_2Sn 等が挙げられる。スズ化合物としては、 SbSn 、 SnS_2 、 CoSn_2 、 Ni_3Sn_2 、 Cu_6Sn_5 、 Ag_3Sn 、 LaSn_3 、 $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sn}_7$ 、 $\text{V}_2\text{Sn}_3\text{FeSn}_2$ 等が挙げられる。アンチモン化合物としては、 SbSn 、 Ag_3Sb 、 CeSb_3 、 CoSb_3 、 InSb 、 Ni_2MnSb 等が挙げられる。これらは1種のみを用いてもよく2種以上を併用してもよい。

【 0 0 2 0 】

また、活物質層 21 に含まれる活物質は粒状とすることができる。即ち、粒状の活物質（以下、単に「粒状活物質」ともいう）を用いることができる。粒状活物質の粒径は特に限定されないが、より大径の粒状活物質とより小径の粒状活物質との少なくとも 2 種類の異なる粒径の粒状活物質を同時に含むことが好ましい。これにより、活物質層 21 の充填性と平滑性とを両立させることができる。より具体的には、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ を超え $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒径を有した顆粒状を呈する粒状活物質（大径活物質）と、 1 nm 以上 500 nm 以下の粒径を有する球状を呈する粒状活物質（小径活物質）と、を含むことが好ましい。

【 0 0 2 1 】

固体電解質層 22 は、固体電解質を主成分とする層である。固体電解質を主成分とするとは、固体電解質層 22 全体を 100 質量%とした場合に、固体電解質を 50 質量%以上含むことを意味する。この割合は、50 質量%以上 100 質量%以下が好ましく、60 質量%以上 98 質量%以下とすることができ、更には 70 質量%以上 95 質量%以下とすることができる。

固体電解質層に含有され得る固体電解質以外の他成分としては、活物質及び導電助剤等が挙げられる。これらの他成分は1種のみを用いてもよく2種以上を併用してもよい。他成分が含有される場合、固体電解質層22全体を100質量%とすると、他成分の含有割合は50質量%以下である。この含有割合は、2質量%以上40質量%以下とすることができ、更には5質量%以上30質量%以下とすることができる。

尚、活物質については前述の通りである。また、導電助剤については後述する。

【 0 0 2 2 】

固体電解質は、Liイオンの伝導パスとなることが可能な物質である。具体的には、 $\text{Li}_{1.07}\text{Al}_{0.69}\text{Ti}_{1.46}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 、 $30\text{Li}_2\text{S} \cdot 26\text{B}_2\text{S}_3 \cdot 44\text{LiI}$ 、 $63\text{Li}_2\text{S} \cdot 36\text{SiS}_2 \cdot 1\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $57\text{Li}_2\text{S} \cdot 38\text{SiS}_2 \cdot 5\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $70\text{Li}_2\text{S} \cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $50\text{Li}_2\text{S} \cdot 50\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{P}_{0.95}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、 Li_3PS_4 、 $\text{Li}_4\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 等の硫化物固体電解質が挙げられる。これらは1種のみを用いてもよく2種以上を併用してもよい。

更に、 $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ 、 $\text{La}_{0.51}\text{Li}_{0.34}\text{TiO}_{2.94}$ 、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 、 $50\text{Li}_4\text{SiO}_4 \cdot 50\text{Li}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}$ 、 $\text{Li}_{3.6}\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$ 等の非硫化物固体電解質が挙げられる。これらは1種のみを用いてもよく2種以上を併用してもよい。

【 0 0 2 3 】

これらのうちでは、硫化物固体電解質が好ましい。更には、硫化物ガラス固体電解質、又は、硫化物ガラスセラミックス固体電解質の非結晶性の硫化物固体電解質がより好まし

い。非結晶性の硫化物固体電解質としては、 $30\text{Li}_2\text{S} \cdot 26\text{B}_2\text{S}_3 \cdot 44\text{LiI}$ 、 $63\text{Li}_2\text{S} \cdot 36\text{SiS}_2 \cdot 1\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $57\text{Li}_2\text{S} \cdot 38\text{SiS}_2 \cdot 5\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $70\text{Li}_2\text{S} \cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $50\text{Li}_2\text{S} \cdot 50\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{P}_{0.95}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、 Li_3PS_4 、 $\text{Li}_4\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 等が挙げられる。

これらのなかでも、更に、Li、P及びSの各元素を含み、 PS_4 結合を含んだ非結晶性の硫化物固体電解質が好ましい。このような硫化物固体電解質としては、 Li_3PS_4 、 $\text{Li}_4\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 $70\text{Li}_2\text{S} \cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{P}_{0.95}\text{S}_4$ 等が挙げられる。これらは1種のみを用いてもよく2種以上を併用してもよい。

10

【0024】

また、固体電解質層22に含まれる固体電解質の形態は特に限定されないが、粒状とすることができる。即ち、粒状の固体電解質（以下、単に「粒状固体電解質」ともいう）を用いることができる。粒状固体電解質の粒径は特に限定されないが、より大径の粒状固体電解質とより小径の粒状固体電解質との少なくとも2種類の異なる粒径の粒状固体電解質を同時に含むことができる。これにより、固体電解質層22の充填性と平滑性とを両立させることができる。より具体的には、 $0.5\mu\text{m}$ を超え $10\mu\text{m}$ 以下の粒径を有した顆粒状を呈する粒状固体電解質（大径固体電解質）と、 1nm 以上 500nm 以下の粒径を有する球状を呈する粒状固体電解質（小径固体電解質）と、を含むことが好ましい。

【0025】

20

導電助剤は、電子伝導パスとなることが可能な物質である。具体的には、導電性を有する粉末状物が好ましい。このような導電助剤を構成する材料は特に限定されないが、炭素系材料（導電助剤としての炭素系材料）、金属、金属化合物等が挙げられ、なかでも、炭素系材料が好ましい。炭素系材料としては、グラファイト、グラフェン、カーボンブラック、カーボンナノチューブ等が挙げられる。

【0026】

本発明の電極が正極であって、導電助剤が含まれる場合、活物質層21及び固体電解質層22のうちのいずれか一方の層のみに含まれてもよいが、これらの両方の層に含まれることが好ましい。

活物質層21に導電助剤が含まれる場合であって、活物質層21の全体を100質量%とした場合、導電助剤の含有割合は0.1質量%以上35質量%以下が好ましく、1質量%以上25質量%以下がより好ましい。

30

同様に、固体電解質層22に導電助剤が含まれる場合であって、固体電解質層22の全体を100質量%とした場合、導電助剤の含有割合は、0.1質量%以上35質量%以下が好ましく、1質量%以上25質量%以下がより好ましい。

【0027】

[2] 電極の製造方法

全固体型リチウムイオン電池の電極、特に、前述のような活物質層と固体電解質層とが積層された積層構造を有する電極では、目的成分（活物質や固体電解質等）からなる粒子（以下、単に「目的粒子」という）を、実質、略単層（部分的に複層であるとしても全体として非常に薄い層）で堆積できることが好ましい（具体的には、粒子1個以上3個以下の厚さで堆積できることが好ましく、粒子1個以上2個以下の厚さで堆積できることがより好ましい）。薄く堆積させることにより、電極内の活物質層と固体電解質層とを密に接触させることができ、優れた電極特性が得られると考えられるからである。即ち、同じ厚さの中で積層数をより多くすることができ、それによって活物質と固体電解質との接触面積をより多くすることができる。

40

しかしながら、直流電圧を用いて電気泳動を行うと、極短時間で目的粒子が堆積され、厚い堆積層が形成されてしまう。即ち、目的粒子が略単層に積層された堆積層ではなく、目的粒子が複数積み重なった堆積層が形成されてしまう。一方で、印加する直流電圧の電流密度を下げることによって、堆積速度を抑制し、膜厚制御をよりし易くすることは可能

50

となるが、得られる堆積層の表面粗さが大きくなってしまふ。即ち、直流電圧を用いた電気泳動では、得られる堆積層の膜厚と表面粗さとがトレードオフの関係にあり、膜厚及び表面粗さの両立させた略単層で且つ表面粗さの小さい堆積層を得ることが困難であることが分かった。

【0028】

そこで、本発明者らは、電気泳動において交流電圧の利用を試みた。その結果、堆積速度を低下させながら、得られる堆積層の表面粗さを抑制できることを知見した。しかしながら、交流電圧を用いると、堆積速度が過度に低下されることが分かった。そして、析出時間を延長してもある程度以上の膜厚を形成できない等の問題があることが分かった。

そこで、本発明者らは、直流電圧と交流電圧とを併用することを試みた。その結果、堆積速度を実用的な範囲に制御しながら、表面粗さを抑えて、所望の膜厚の堆積層を得ることができることを知見した。

このように、直流電圧と交流電圧との併用により、正極側と負極側とで対称な波形を有する交流信号に対してバイアスが掛かることとなり、結果として、正極側と負極側とで非対称な波形（以下、単に「非対称波形」ともいう）を有する信号（以下、単に「非対称信号」ともいう）が形成される（図2～図6参照）。このように、非対称信号を有する印加電圧を利用することで、上述のように、堆積速度を実用的な範囲に制御しながら、表面粗さを抑え、所望の膜厚の堆積層を得ることができることが分かった。

【0029】

即ち、本発明の電極の製造方法は、下記の3つの電極の製造方法を含む。

（1）粒子を堆積する堆積工程の電気泳動において、印加電圧信号として非対称信号を用いる第1の電極の製造方法。

（2）活物質層を形成する第1堆積工程の電気泳動において、印加電圧信号として非対称信号を用いる第2の電極の製造方法。

（3）固体電解質層を形成する第2堆積工程の電気泳動において、印加電圧信号として非対称信号を用いる第3の電極の製造方法。

【0030】

（1）第1の電極の製造方法

本第1の電極の製造方法（以下、単に「第1の製法」ともいう）は、粒子を含む液体中における電気泳動によって、基材の導電性表面に、前記粒子を堆積する堆積工程を備え、堆積工程の前記電気泳動において、印加する電圧の信号として、正極側と負極側とで非対称な波形を有する信号を用いることを特徴とする。

【0031】

上記「堆積工程」は、粒子を含む液体（以下、単に「粒子含有液」という）中における電気泳動によって、基材の導電性表面に、粒子を堆積させる工程である。

ここで、上記「基材」は、粒子を堆積させるための導電性表面をするものであり、得られる粒子の堆積層（以下、単に「堆積層」ともいう）に対しては支持体として機能するものである。

【0032】

基材の材質は特に限定されず、導電性表面を形成できる導電材を広く利用できる。導電材としては、金、白金、インジウム、銅、亜鉛、ニッケル、スズ、アルミニウム、ステンレス、これら金属の合金、及び、これら金属を含んだ導電性化合物（ITO）等が挙げられる。これらは1種のみを用いてもよく2種以上を併用してもよい。2種以上を併用する場合には、積層して利用できる。

導電材の形態も特に限定されず、例えば、板状体、箔状体、網目状体等を適宜用いることができる。これらは1種のみを用いてもよく2種以上を併用してもよい。

即ち例えば、基材としては、前述の導電材からなる板状体をそのまま利用することができる。また、非導電材（樹脂等）からなる板状体の表面に、前述の導電材からなる箔状体を被覆した複合体を全体として基材として利用することができる。

この基材は、全固体型リチウムイオン電池においては、そのまま集電体として利用する

ことができる。

【0033】

上記「粒子含有液」は、通常、粒子を分散させて含んだ分散液である。分散液の状態は特に限定されず、サスペンション（懸濁液）、エマルジョン、コロイド液等のいずれであってもよい。

この分散液中の分散質である粒子は、電気泳動によって基材の導電性表面に堆積させることができる粒子である。このような粒子を構成する材料は特に限定されず、電極に配合される各種の成分を電気泳動可能なように粒状化して適宜用いることができる。具体的には、前述した活物質（活物質からなる粒子）、固体電解質（固体電解質からなる粒子）、導電助剤（導電助剤からなる粒子）等が挙げられる。これらは1種のみを用いてもよく2種以上を併用してもよい。

10

【0034】

粒子の粒形は特に限定されず、略球形状、顆粒形状（より小さな粒子が寄り集まった形状）、塊状、フレーク形状（鱗片形状）、針状、不定形状、ワイヤー状、チューブ状等が挙げられる。これらは1種のみを用いてもよく2種以上を併用してもよい。

粒子の粒径（最大長さ）は特に限定されないが、通常、7 μm 以下である。7 μm を超える粒径の粒子に対し、非対称信号を有する印加電圧を用いて電気泳動を行ってもよいが、このような大きな粒径の粒子では、非対称信号を用いることの効果が得られ難い。即ち、例えば、直流電圧のみを用いても、比較的容易に単層膜を形成することが可能である。

これに対し、7 μm 以下（特に4 μm 以下）の粒径を有する粒子では、粒径が小さくなるに従い、直流電圧のみを用いた電気泳動や、通常の交流電圧（即ち、正極側と負極側とで対称な波形の信号を有する電圧）を用いた電気泳動では、単層膜を形成することが困難になる。その一方で、非対称信号を用いることで、粒子の堆積速度の増大、及び、粒子配置の良好な分散性（粒子同士が積み重ならないこと）が得られるようになる。

20

このようなことから、粒子含有液の粒子として、粒径7 μm 以下の粒子を含むことが好ましく、粒径4 μm 以下であることがより好ましく、粒径1 μm 以下であることが特に好ましい。粒径はより小さい程、非対称信号を用いることの効果が得られるため、粒径の下限は特に限定されないが、例えば、50 nmとすることができる。

【0035】

一方、粒子含有液を構成する分散媒は特に限定されず各種の液体を利用することができるが、ジエーテル化合物、カルボニル化合物、アルコール化合物、及び、飽和脂肪酸エステル化合物のうちの少なくとも1種を含んだ分散媒を用いることが好ましい。これらの分散媒は1種のみを用いてもよく2種以上を併用してもよい。

30

このうち、ジエーテル化合物としては、1, 2-ジメトキシエタン（DME）、1, 2-ジエトキシエタン、1-エトキシ-2-メトキシエタン等が挙げられる。これらは1種のみを用いてもよく2種以上を併用してもよい。これらなかでは、1, 2-ジメトキシエタンが特に好ましい。

また、カルボニル化合物としては、メチルエチルケトン（MEK）、アセトン、ジエチルケトン、2-ペンタノン等が挙げられる。これらは1種のみを用いてもよく2種以上を併用してもよい。更に、アルコール化合物としては、イソプロピルアルコール（IPA）、メタノール、エタノール、ブタノール等が挙げられる。これらは1種のみを用いてもよく2種以上を併用してもよい。また、飽和脂肪酸エステル化合物としては、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸ブチル等が挙げられる。これらは1種のみを用いてもよく2種以上を併用してもよい。

40

【0036】

粒子含有液中に含まれる粒子の濃度は特に限定されないが、粒子（分散質）と分散媒との合計を100質量%とした場合に、粒子の含有割合は、0.1質量%以上30質量%以下とすることができる。この割合は、0.5質量%以上25質量%以下が好ましく、1質量%以上20質量%以下がより好ましく、1.5質量%以上15質量%以下が特に好ましい。

50

【0037】

また、この電気泳動において印加する電圧は、正極側と負極側とで非対称な波形を有する信号を有する（図2～図6参照）。この正極側と負極側とで非対称な波形を有するとは、0Vを境とした正極側の信号波形と、0Vを境とした負極側の信号波形と、が対称となっていないことを意味する。即ち、非対称信号としては、（1）正極側と負極側とでピークの絶対値が異なる信号、（2）正極側と負極側とで印加時間が異なる信号、が挙げられる。当然ながら、正極側と負極側とでピークの絶対値が異なり、且つ、正極側と負極側とで印加時間が異なる信号も含まれる。

【0038】

このような非対称信号は、どのように形成してもよい。即ち、非対称信号を適宜設計してもよいし、直流電圧と交流電圧とを重畳させることで形成してもよい。直流電圧と交流電圧とを重畳させる場合には、交流電圧の信号としては、1種の周波数の信号を用いてもよいし、2種の異なる周波数の信号を併用してもよい。

この非対称信号としては、例えば、図2～図7に示す信号の形態を挙げることができる。これらの非対称信号は、1種のみを用いてもよいし2種以上を併用してもよい。

【0039】

上記のうち、図2の非対称信号は、正極側ピーク絶対値（ V_+ ）と負極側ピーク絶対値（ V_- ）とが異なり、正極側印加時間（ T_+ ）と負極側印加時間（ T_- ）とが同じである三角波によって形成された非対称信号である。このような非対称信号は、例えば、三角波の対称信号（交流信号）に対して正極側へバイアスを掛けることで形成することができる。即ち、交流電圧と直流電圧とを重畳させることにより形成することができる。

図3の非対称信号は、正極側ピーク絶対値（ V_+ ）と負極側ピーク絶対値（ V_- ）とが異なり、正極側印加時間（ T_+ ）と負極側印加時間（ T_- ）とが異なる矩形波によって形成された非対称信号である。この矩形波は、正極側においても負極側においても、一定のピーク絶対値（ V_+ 又は V_- ）が一定時間維持される信号形態を有する。

図4の非対称信号は、正極側ピーク絶対値（ V_+ ）と負極側ピーク絶対値（ V_- ）とが異なり、正極側印加時間（ T_+ ）と負極側印加時間（ T_- ）とが異なる三角波によって形成された非対称信号である。

図5の非対称信号は、正極側ピーク絶対値（ V_+ ）と負極側ピーク絶対値（ V_- ）とが異なり、正極側印加時間（ T_+ ）と負極側印加時間（ T_- ）とが異なる放物線によって表される非対称信号である。

図6の非対称信号は、正極側ピーク絶対値（ V_+ ）と負極側ピーク絶対値（ V_- ）とが異なり、正極側印加時間（ T_+ ）と負極側印加時間（ T_- ）とが異なる矩形波によって形成された非対称信号である。この矩形波は、正極側においても負極側においても、経時的に印加電圧が大きくなるとともに、ピークトップを経て瞬時に逆電場に切り替わる信号形態を有する。

本発明の電極の製造方法では、これらの非対称信号の形態だけでなく、様々な非対称信号を利用できる。

【0040】

また、非対称信号は、正極側のピーク（0Vからピーク端までの振幅）の絶対値を V_+ とし、負極側のピーク（0Vからピーク端までの振幅）の絶対値を V_- とすると（図2～図6参照）、その比（ V_+/V_- ）は、 $0.02 \leq V_+/V_- \leq 50$ であることが好ましい。この範囲では、正極側と負極側とでピークの絶対値が異なる信号を用いることによる効果が特に良好に得られる。

この比（ V_+/V_- ）は、特に正極側へ泳動する作用を強くする場合、 $1 < V_+/V_- \leq 50$ がより好ましく、 $1.01 \leq V_+/V_- \leq 30$ が更に好ましく、 $1.3 \leq V_+/V_- \leq 10$ が特に好ましく、 $1.5 \leq V_+/V_- \leq 5$ がとりわけ好ましい。

逆に、特に負極側へ泳動する作用を強くする場合、 $0.02 \leq V_+/V_- < 1$ がより好ましく、 $0.03 \leq V_+/V_- \leq 0.99$ が更に好ましく、 $0.1 \leq V_+/V_- \leq 0.7$ が特に好ましく、 $0.2 \leq V_+/V_- \leq 0.5$ がとりわけ好ましい。

【0041】

また、正極側の印加時間（0 Vを基準として正極側への振幅を示している時間）を T_+ とし、負極側の印加時間（0 Vを基準として負極側への振幅を示している時間）を T_- とすると（図2～図6参照）、その比（ T_+/T_- ）は、 $0.02 \leq T_+/T_- \leq 50$ であることが好ましい。この範囲では、正極側と負極側とで印加時間が異なる信号を用いることによる効果が特に良好に得られる。

この比（ T_+/T_- ）は、特に正極側へ泳動する作用を強くする場合、 $1 < T_+/T_- \leq 50$ がより好ましく、 $1.01 \leq T_+/T_- \leq 30$ が更に好ましく、 $1.3 \leq T_+/T_- \leq 10$ が特に好ましく、 $1.5 \leq T_+/T_- \leq 5$ がとりわけ好ましい。

逆に、特に負極側へ泳動する作用を強くする場合、 $0.02 \leq T_+/T_- < 1$ がより好ましく、 $0.03 \leq T_+/T_- \leq 0.99$ が更に好ましく、 $0.1 \leq T_+/T_- \leq 0.7$ が特に好ましく、 $0.2 \leq T_+/T_- \leq 0.5$ がとりわけ好ましい。

10

【0042】

更に、比 $\{(V_+ \times T_+) / (V_- \times T_-)\}$ についても、 $0.02 \leq \{(V_+ \times T_+) / (V_- \times T_-)\} \leq 50$ であることが好ましい。

この比 $\{(V_+ \times T_+) / (V_- \times T_-)\}$ は、特に正極側へ泳動する作用を強くする場合、 $1 < \{(V_+ \times T_+) / (V_- \times T_-)\} \leq 50$ がより好ましく、 $1.01 \leq \{(V_+ \times T_+) / (V_- \times T_-)\} \leq 30$ が更に好ましく、 $1.3 \leq \{(V_+ \times T_+) / (V_- \times T_-)\} \leq 10$ が特に好ましく、 $1.5 \leq \{(V_+ \times T_+) / (V_- \times T_-)\} \leq 5$ がとりわけ好ましい。

20

逆に、特に負極側へ泳動する作用を強くする場合、 $0.02 \leq \{(V_+ \times T_+) / (V_- \times T_-)\} < 1$ がより好ましく、 $0.03 \leq \{(V_+ \times T_+) / (V_- \times T_-)\} \leq 0.99$ が更に好ましく、 $0.1 \leq \{(V_+ \times T_+) / (V_- \times T_-)\} \leq 0.7$ が特に好ましく、 $0.2 \leq \{(V_+ \times T_+) / (V_- \times T_-)\} \leq 0.5$ がとりわけ好ましい。

尚、電気泳動時における電流密度は、限定されないが、 $10 \mu A / cm^2$ 以下（通常、 $0.1 \mu A / cm^2$ 以上）とすることが好ましい。

【0043】

前述したように、直流電圧のみを用いると、電流密度が高い場合（例えば、 $100 \mu A / cm^2$ ）には、堆積速度が大きく、得られる粒子堆積層（例えば、活物質層や固体電解質層）の膜厚が短時間に過度に厚くなってしまい、膜厚のコントロールができないという問題がある。一方、電流密度が小さいと、堆積速度を小さくできるものの、得られる粒子堆積層の表面粗さが大きくなってしまいう問題がある。

30

そして、表面粗さの大きな粒子堆積層を観察すると、粒子同士の積層が認められる。導電性表面の所望領域に粒子が単層で堆積されたモノレイヤーが理想的な粒子堆積層であるところ、表面粗さの大きな粒子堆積層は、導電性表面のうち、ある箇所では粒子の堆積がほとんど認められず、他の箇所では粒子が2層以上に堆積される、というように堆積厚さのバラツキが大きくなった結果、表面粗さが大きくなっている傾向が認められる。

【0044】

即ち、例えば、6個の粒子52を、基材51の導電性表面に堆積させる場合に、図8に例示されるように、粒子52同士の積層を生じると、粒子52同士が堆積されて膜厚が大きくなった箇所や、粒子52が全く堆積されない箇所を生じることとなり、得られる堆積層の表面粗さは大きくなる。これに対し、図7に例示されるように、例えば、すべての粒子52を1層に堆積することができれば、堆積された粒子数は、図8の場合と同じであっても、図8の堆積層に比べて、図7では表面粗さの小さな堆積層を得ることができる。そして、これらの操作を繰り返すことができれば、図9に示すように、種類の異なる粒子（粒子521と粒子522）を規則的に堆積させて、互いの接触面積を大きくすることができる。

40

【0045】

この点、非対称信号を用いると、表面粗さが小さく、粒子の粒径に対して堆積厚さが十分に小さい粒子堆積層を得ることができる。即ち、図7や図9に例示されるような、理想

50

的な粒子堆積を得ることができる。このような非対称信号を用いることで、粒子分布を制御できる理由は定かではない。更に、より小さい粒径の粒子に対して、非対称信号を用いる効果が現れる理由も定かではない。しかしながら、これまでの実験等の経緯から、泳動する粒子の質量差（慣性）が影響していると考えられる。

【0046】

即ち、交流電圧を用いて電気泳動を行うと、基板側へ泳動する電場が作用している間に粒子は泳動され、基板の導電性表面へ近接する。そして、この粒子が、導電性表面への堆積に至るか否かは、電場が逆転した際に、その電場変化に追従するか否かが影響すると考えられる。即ち、質量の大きな粒子は、電場変化に追従し難く、泳動された導電性表面の近傍に留まり続け、やがては堆積に至ると考えられる。これに対し、質量の小さな粒子は、電場変化に追従し易く、導電性表面の近傍から溶液側に逆戻りする場合もあるため、質量の大きな粒子に比べて質量の小さな粒子は堆積に至り難いのではないかと考えられる。

そこで、印加電圧の波形の対称性を崩し、基板側へ泳動する電場の作用を強くした印加電圧を加えると、質量の小さな粒子であっても堆積に至らせることができると考えられる。

そして、基板側へ泳動する電場の作用を強くする時間（例えば、正極側の印加時間）が長くなると、堆積量が過度に大きく（略単層の膜であることを超えて堆積される）なる可能性があるため、基板側へ泳動する電場の作用を強くする時間は、前述のように短時間に抑えることが好ましい。即ち、基板側への泳動作用を強く（ピークの絶対値を大きく）且つ短く（印加時間を短く）することが好ましい。加えて、逆方向への電場は弱く（ピークの絶対値を小さく）長時間（印加時間を長く）作用する波形とすることで、堆積する粒子を適度に分散させることができると考えられる。

【0047】

尚、上述のような理由から、電気泳動による粒子の堆積は1回のみ行うこともできるが、必要に応じて複数回に分けて行うことができる。特に、粒径が異なる（即ち、質量が異なる）複数種類の粒子を用いる場合には、各々の粒子に適した非対称信号を用いることにより、より制御性よく略単層であり、表面粗さの小さい粒子堆積層を得ることができる。

具体的には、大径粒子を含んだ第1の粒子含有液と、小径粒子を含んだ第2の粒子含有液と、を利用する場合が挙げられる。即ち、各々の粒子を、異なる粒子含有液に含有させ、各々電気泳動において適した非対称信号を用いて堆積させることができる。とりわけ、第1の粒子含有液中で電気泳動を行い、大径粒子を堆積させた後、第2の粒子含有液中で電気泳動を行い、小径粒子を、大径粒子が堆積され、大径粒子同士に形成された間隙に、小径粒子を充填するように堆積させることができる。

このように、粒径群が異なる粒子を各々異なった粒子含有液に分散させ、粒径の大きな粒子含有液で電気泳動を行った後、次第に粒径の小さな粒子含有液で電気泳動を行うことによって、緻密で表面平滑性に優れた粒子堆積層を形成できる。

【0048】

更に、後述の実施例1に例示するように、粒径に応じ、印加電圧の周波数を制御することで、より単層化された堆積を得ることができる。即ち、より単層を形成し易い周波数を積極的に選択することができる。具体的には、堆積させる粒径やその粒度分布に応じ、適切な周波数を予めサーチし、その周波数を用いて電圧印加を行う（電気泳動する）ことで、第2層以上の堆積を抑制し、第1層（単層）のみによる堆積領域を選択的に多くすることができる。

印加電圧の周波数は、例えば、5 Hz以上13 Hz以下とすることができ、6 Hz以上13 Hz以下が好ましく、7 Hz以上12 Hz以下がより好ましく、7 Hz以上11 Hz以下が特に好ましい。この周波数のどのような粒径の粒子に対しても利用できるが、特に、平均粒径0.5 μm 以上7 μm 以下（特に0.7 μm 以上6 μm 以下）の粒子に対して好適である。

【0049】

（2）第2の電極の製造方法

本第2の電極の製造方法（以下、単に「第2の製法」ともいう）は、活物質を含んだ活物質含有液中における電気泳動によって、基材の導電性表面に、活物質を堆積し、活物質層を形成する第1堆積工程を備え、第1堆積工程の電気泳動において、印加する電圧の信号として非対称信号を用いることを特徴とする。

即ち、この第2の製法は、前述の第1の製法における粒子が活物質であり、粒子含有液が活物質含有液であり、堆積工程が第1堆積工程である場合を意味する。

【0050】

上記「基材」は、第1の製法における基材をそのまま適用できる。

また、上記「活物質含有液」は、分散媒以外の点においては、第1の製法における粒子含有液をそのまま適用できる。活物質含有液の分散媒は、特に限定されないものの、ジエーテル化合物が好ましい。ジエーテル化合物を分散媒とすることにより、粒子として活物質を利用する場合に、固体電解質層22への影響を抑制できる。ジエーテル化合物としては、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、1-エトキシ-2-メトキシエタン等が挙げられる。これらは1種のみを用いてもよく2種以上を併用してもよい。これらなかでは、1, 2-ジメトキシエタンが特に好ましい。

上記「非対称信号」は、第1の製法における非対称信号をそのまま適用できる。

【0051】

（3）第3の電極の製造方法

本第3の電極の製造方法（以下、単に「第3の製法」ともいう）は、固体電解質及び／又はその前駆体を含んだ固体電解質含有液中における電気泳動によって、基材の導電性表面に、固体電解質及び／又はその前駆体を堆積し、固体電解質層又はその前駆体層を形成する第2堆積工程を備え、第2堆積工程の電気泳動において、印加する電圧の信号として非対称信号を用いることを特徴とする。

即ち、この第3の製法は、前述の第1の製法における粒子が固体電解質及び／又はその前駆体であり、粒子含有液が固体電解質含有液であり、堆積工程が第2堆積工程である場合を意味する。

【0052】

上記「基材」は、第1の製法における基材をそのまま適用できる。

また、上記「固体電解質含有液」は、分散媒以外の点においては、第1の製法における粒子含有液をそのまま適用できる。固体電解質含有液の分散媒は、特に限定されないものの、飽和脂肪酸エステル化合物が好ましい。飽和脂肪酸エステル化合物を分散媒とすることにより、粒子として特に固体電解質として、硫化物固体電解質を用いることができる。飽和脂肪酸エステル化合物としては、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸ブチル等が挙げられる。これらは1種のみを用いてもよく2種以上を併用してもよい。これらなかでは、プロピオン酸エチルが特に好ましい。

また、「固体電解質の前駆体」とは、分散媒の除去、更には、必要に応じて加熱等の後処理を行うことにより、固体電解質へと変化する粒子である。

上記「非対称信号」は、第1の製法における非対称信号をそのまま適用できる。

【0053】

（4）第4の電極の製造方法

本第4の電極の製造方法（以下、単に「第4の製法」ともいう）は、活物質を主成分とする活物質層と、固体電解質を主成分とする固体電解質層と、を備え、固体電解質が硫化物固体電解質である電極の製造方法である。即ち、活物質を含んだ活物質含有液中における電気泳動によって、基材の導電性表面に、活物質を堆積し、活物質層を形成する第1堆積工程を備え、活物質含有液は、ジエーテル化合物及び／又はカルボニル化合物を含むことを特徴とする。

更に、第4の製法では、第1堆積工程の前工程又は後工程として、固体電解質及び／又はその前駆体を含んだ固体電解質含有液中における電気泳動によって、基材の導電性表面に、固体電解質及び／又はその前駆体を堆積し、固体電解質層又はその前駆体層を形成する第2堆積工程を備える。そしてこの時、固体電解質が、硫化物固体電解質である。

また、第4の製法においても、前述と同様に、電気泳動において、非対称信号を用いることができる。

本第4の製法における上記の各々の記載については、既に第1～第3の製法において、各々説明した通りである。

【0054】

〔3〕電極の製造方法

本発明の全固体型リチウムイオン電池(1)は、本発明に記載の電極(2)を備えることを特徴とする。

即ち、全固体型リチウムイオン電池(1)は、一对の電極(2a、2b)間に固体電解質体(3)が配置された構造を有する。このうち、一对の電極のうちの一方は正極として機能され、他方は負極として機能される。各々の電極については前述の通りである。

更に、固体電解質体(3)は、固体電解質を含むLiイオン伝導体である。その形状、大きさ等は特に限定されず適宜のものとすることができる。また、固体電解質体(3)を構成する固体電解質としては、電極(2)に利用できる固体電解質として前述したものをそのまま利用できる。但し、電極(2)に含まれる固体電解質と、固体電解質体(3)に含まれる固体電解質とは、同じものであることが好ましい。

本発明の全固体型リチウムイオン電池(1)は、上述した以外にも、例えば、セパレータ等、必要に応じて公知の構成を備えることができる。

【実施例】

【0055】

〔1〕実施例1(周波数の影響)

〈1〉活物質含有液(分散液)の調製

下記の粒状活物質を用い、下記の手順により活物質含有液(分散液)を調製した。

(1) 下記の活物質を、ポリ塩化ジアリルジメチルアンモニウム(カチオン性界面活性剤)の5質量%水溶液に投入し、超音波処理を行って分散させた。

(2) 上記(1)の分散液を、遠心分離処理し、得られた分離液の上層を除去して下層を回収した。

(3) 上記(2)の液体(回収した下層)に、イソプロピルアルコールを投入し、遠心分離処理を行い、得られた分離液の上層を除去して下層を回収する操作を3回繰り返し、液中から水を除去することによって分散媒をイソプロピルアルコールへと置換した。このようにして、活物質を分散質とし、イソプロピルアルコールを分散媒とし、ポリ塩化ジアリルジメチルアンモニウムを分散剤として、活物質が分散された活物質含有液(分散液、固形分濃度3.0質量%)を得た。

活物質： $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ で表されるLi含有複酸化物の粉末、平均粒径5 μm

【0056】

〈2〉電気泳動

上記〈1〉で得られた活物質含有液を泳動槽に投入し、この活物質含有液内に、5mmの間隔を空けて正電極及び負電極を対向させた。正電極及び負電極には、各々、ITO(酸化インジウムスズ)からなる導電性表面を有する基材(ITO基板)を用いた。

そして、上記の正電極と負電極との間に、周波数が1Hz、3Hz、5Hz、7.5Hz、10Hz、15Hz及び20Hzの7種の交流電圧(対称信号、 V_+ が100V、 V_- が100V、 T_+ が0.05～5秒、 T_- が0.05～5秒)を各々印加して、電気泳動を1800秒間行った。その後、上記泳動時間を経過した正電極(カソード)を泳動槽から引き上げた後、自然乾燥を行って、ITO基板の導電性表面に形成された活物質層を得た。

【0057】

〈3〉被覆率の測定

下記のレーザー顕微鏡を用い、以下の手順で、上記〈2〉までに得られたITO基板の導電性表面に形成された活物質層の第1層の被覆率と、第2層以上である上層の被覆率と

、を測定した。

具体的には、平均粒径 $5\text{ }\mu\text{m}$ の活物質を利用し、別途作成した単層（モノレイヤー）領域を有する積層体において、下記レーザー顕微鏡により、単層領域の堆積厚を実測したところ、堆積厚は $3\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ の範囲に収まることが分かった。従って、この経験値から、堆積厚が $3\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ の領域を単層領域（即ち、第1層によって被覆された領域）とし、この領域の面積率を第1層の被覆率として算出した。更に、堆積厚が $6\text{ }\mu\text{m}$ 以上となる領域は粒子が複層に堆積されている領域であることから複層化領域（即ち、第1層上に上層が堆積して被覆された領域）とし、この領域の面積率を上層の被覆率として算出した。この結果を図10にグラフで示した。

尚、上記の堆積厚測定には、レーザー顕微鏡（オリンパス株式会社製、型式「LEXTOOLS4100」）で100倍率撮影して画像を得た後、この画像の高さヒストグラムにおいてみられる二つの最頻値（それぞれ基板表面の高さと堆積粒子の堆積高さの分布）の差を膜厚として利用した。

【0058】

〈4〉実施例1の効果

上記図10から、第1層の被覆率が高くなる周波数領域と、上層の被覆率が高くなる周波数領域と、が存在することが分かる。従って、第1層の被覆率が、上層の被覆率に対してより多くなる周波数領域を選択することができ、それによって、より理想的な単層（モノレイヤー）を形成し易くなる環境を構築できることが分かる。特に、この場合、粒径 $5\text{ }\mu\text{m}$ における結果であることから、粒径 $5\text{ }\mu\text{m}$ 又はそれと同様の挙動を示す粒径範囲では、 10 Hz において最も理想的な堆積が得られることが示された。

〔2〕実施例2（印加電圧とその信号波形の影響）

〈1〉活物質含有液（分散液）の調製

上記〔2〕実施例2の〈1〉と同様にして、活物質を分散質とし、イソプロピルアルコールを分散媒とし、ポリ塩化ジアリルジメチルアンモニウムを分散剤として、活物質が分散された活物質含有液（分散液、固形分濃度 $3.0\text{ 質量}\%$ ）を得た。但し、下記の通り、活物質の平均粒径は $1\text{ }\mu\text{m}$ となるように調整した。

活物質： $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ で表される Li 含有複酸化物の粉末、平均粒径 $1\text{ }\mu\text{m}$

【0059】

〈2〉電気泳動

上記〈1〉で得られた活物質含有液を泳動槽に投入し、この活物質含有液内に、 5 mm の間隔を空けて正電極及び負電極を対向させた。正電極及び負電極には、各々、ITO（酸化インジウムスズ）からなる導電性表面を有する基材（ITO基板）を用いた。

そして、上記の正電極と負電極との間に、下記表1に示す印加電圧を印加し、下記表1に示す時間（泳動時間）を掛けて電気泳動を行った。尚、この時の印加電圧の詳細を表1に併記した。その後、上記泳動時間を経過した正電極（カソード）を泳動槽から引き上げた後、自然乾燥を行って、ITO基板の導電性表面に形成された活物質層を得た。

尚、前述の通り〔1〕実施例1の結果を利用し、周波数に 10 Hz を選択している。

【0060】

〈3〉膜厚及び平均表面粗さの測定

下記のレーザー顕微鏡を用い、以下の手順で、上記〈2〉までに得られたITO基板の導電性表面に形成された活物質層の平均膜厚と、平均表面粗さの測定を行った。その結果を、表1に併記した。

平均膜厚は、レーザー顕微鏡（オリンパス株式会社製、型式「LEXTOOLS4100」）で100倍率撮影して得た画像を利用し、高さヒストグラムにおいてみられる二つの最頻値（それぞれ基板表面の高さと堆積粒子の堆積高さの分布）の差から算出した。

また、平均表面粗さは、 $80\text{ }\mu\text{m}$ の λc 輪郭曲線フィルターを適用した上記と同じレーザー顕微鏡像（100倍）から3次元パラメータを算出し、得られた算術平均粗さ S_a を用いて得た。

10

20

30

40

50

【0061】

【表1】

表 1

実験例	印加電圧	V ₊ (V)	V ₋ (V)	T ₊ (sec)	T ₋ (sec)	周波数 (Hz)	電流 密度 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	泳動 時間 (sec)	平均 膜厚 (μm)	平均 表面粗さ (μm)
1	直流	25	-	-	-	-	10	30	6.000	0.163
2	直流	3	-	-	-	-	1.0	30	0.878	0.226
3	直流	3	-	-	-	-	1.0	15	0.577	0.284
4	直流	3	-	-	-	-	1.0	5	0.422	0.222
5	直流	0.5	-	-	-	-	0.1	50	0.441	0.262
6	対称信号	1	1	0.05	0.05	10	-	900	0.256	0.121
7	対称信号	10	10	0.05	0.05	10	-	900	0.441	0.117
8	対称信号	50	50	0.05	0.05	10	-	900	0.526	0.173
9	非対称信号	50	25	0.03	0.07	10	-	900	0.045	0.161
10	非対称信号	100	10	0.01	0.09	10	-	60	0.472	0.099

V₊：正極側のピークの絶対値, V₋：負極側のピークの絶対値T₊：正極側の印加時間, T₋：負極側の印加時間

【0062】

〈4〉実施例2の効果

実験例1に示すように、直流電圧を $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の電流密度で印加すると、30秒の電気泳動によって $6.000\mu\text{m}$ の活物質層が形成されることが分かる。

ここで、平均粒径 $1\mu\text{m}$ の活物質を利用し、別途作成した単層（モノレイヤー）領域（図7参照）を有する積層体において、前述のレーザー顕微鏡により、単層領域の堆積厚を実測したところ、堆積厚は $0.4\sim 0.6\mu\text{m}$ の範囲に収まり、平均堆積厚は約 $0.5\mu\text{m}$ となることが分かった。従って、この経験値から、堆積厚が $0.4\sim 0.6\mu\text{m}$ の領域は、実質的に単層な領域であるとした。

上記を踏まえると、実験例1の膜厚は $6\mu\text{m}$ であり、目標値の凡そ12倍の厚さとなっているために、極短時間で粒子が多層に堆積されたことが分かる。

これに対し、実験例2～5において、直流電圧の電流密度を低下させたり、泳動時間を短縮することにより、膜厚の制御を試みた。その結果、実験例3～5では、平均膜厚が $0.422\sim 0.577\mu\text{m}$ となり、目標値に達していることが分かる。しかしながら、平均表面粗さは、実験例1では $0.163\mu\text{m}$ であったのが、実験例3～5では $0.222\sim 0.284\mu\text{m}$ となり、36.2～74.2%も表面粗さが増加していることが分かる。これは、活物質が単層で堆積された領域も存在すると考えられるものの、活物質が全く堆積されていない領域や、活物質が多層に積層された領域が混在し、凹凸が激しくなったための結果であると考えられる（図8参照）。即ち、直流電圧を用いて膜厚を制御しようとすると、電流密度の制御で目標値に近い膜厚を得ることはできるものの、平滑な活物質層を得ることは困難となることが分かる。

【0063】

そこで、実験例6～8では、交流電圧（対称信号）を使用して電気泳動を行っている。その結果、最大電圧値をコントロールすることで、膜厚を制御できることが分かる。そして、平均表面粗さも $0.117\sim 0.173\mu\text{m}$ と比較的良好な値が得られることが分かる。しかしながら、例えば、実験例3～5では、5～50秒間の電気泳動で目標値の膜厚が得られたのに対し、実験例6～8では900秒間の電気泳動を行わなければ、目標値の膜厚が得られないことが分かる。

【0064】

10

20

30

40

50

これに対して、実験例9では、交流電圧と直流電圧とを重畳させることによって、得られた非対称信号を有する交流直流重畳電圧を印加している。この結果、 $0.472\text{ }\mu\text{m}$ と理想値 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ に非常に近い膜厚の活物質層が60秒間の電気泳動によって得られた。更に、得られた活物質層の平均表面粗さは $0.099\text{ }\mu\text{m}$ と極めて小さくなった。この結果から、非対称信号を利用することにより、扱い易い範囲の短時間で理想的な膜厚の粒子堆積層であって、尚且つ、表面粗さの極めて小さな、極めて平坦な粒子堆積層を得ることができることが分かる。

【0065】

[3] 実施例3 (活物質層と固体電解質層との積層)

<1> 固体電解質含有液 (分散液) の調製

モル比3:1となるように、下記硫化リチウム粉体と、下記五硫化ニリン粉体とを秤量し、メノウ乳鉢で混合した。得られた混合物と、プロピオン酸エチルと、ジルコニアボール (直径4mm) とを、樹脂製容器に投入し、温度 24°C 、振幅約1cm、及び、約1500回/分の条件で振とうし、接触反応させた。24時間後、樹脂製容器からジルコニアボールを除去して、固体電解質及び/又はその前駆体が分散された分散液 (サスペンション、固形分濃度11.7質量%) である固体電解質含有液を得た。

硫化リチウム (Li_2S) の粉末: 株式会社ミツワ化学製、純度99%、平均粒径 $53\text{ }\mu\text{m}$

五硫化ニリン (P_2S_5) の粉末: Aldrich社製、純度99%、平均粒径 $100\text{ }\mu\text{m}$

【0066】

<2> 固体電解質層の形成

上記<1>で得られた固体電解質含有液を泳動槽に投入し、この固体電解質含有液内に、10mmの間隔を空けて正電極及び負電極を対向させた。正電極及び負電極には、各々、ITO (酸化インジウムスズ) からなる導電性表面を有する基材 (ITO基板) を用いた。そして、上記の正電極と負電極との間に、電圧100Vで直流電圧を10秒間印加して電気泳動を行った。

その後、上記泳動時間を経過した負電極を泳動槽から引き上げた後、自然乾燥を行って、ITO基板の導電性表面に形成された固体電解質層を得た。

【0067】

<3> 活物質含有液 (分散液) の調製

下記の粒状活物質を用い、下記の手順により活物質含有液 (分散液) を調製した。

(1) 下記の活物質を、ポリエチレンイミンの10質量%水溶液に投入し、超音波処理を行って分散させた。

(2) 上記(1)の分散液に、水を加えて遠心分離処理し、得られた分離液の上層を除去して下層を回収する操作を3回繰り返した。

(3) 上記(2)の液体 (回収した下層) を真空乾燥して粉末 (活物質の周囲にポリエチレンイミンが付着した粉末) を得た。

(4) 上記(3)で得られた粉末に、1, 2-ジメトキシエタンを投入し、超音波処理を行って分散させて、活物質を分散質とし、1, 2-ジメトキシエタンを分散媒とし、ポリエチレンイミンを分散剤として、活物質が分散された活物質含有液 (分散液、固形分濃度3質量%) を得た。

活物質: $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ で表されるLi含有複酸化物の粉末、平均粒径 $6.2\text{ }\mu\text{m}$

【0068】

<4> 活物質層の積層

上記<3>で得られた活物質含有液を泳動槽に投入し、この活物質含有液内に、10mmの間隔を空けて正電極及び負電極を対向させた。このうち、負電極には、上記<2>において固体電解質層が形成されたITO基板を用いた。一方、正電極には、ITO (酸化インジウムスズ) からなる導電性表面を有するITO基板を用いた。そして、上記の正電

10

20

30

40

50

極と負電極との間に、電圧100Vで直流電圧を45秒間印加して電気泳動を行った。

その後、上記泳動時間を経過した正電極（カソード）を泳動槽から引き上げた後、自然乾燥を行って、ITO基板の導電性表面に形成された固体電解質層と活物質層とが積層された積層体を得た。

【0069】

〈5〉固体電解質層の積層

上記〈1〉の操作によって新たな固体電解質含有液を得た後、これを泳動槽に投入し、この固体電解質含有液内に、10mmの間隔を空けて正電極及び負電極を対向させた。このうち、負電極には、上記〈4〉において固体電解質層上に活物質層が積層されたITO基板を用いた。一方、正電極には、ITO（酸化インジウムスズ）からなる導電性表面を有するITO基板を用いた。そして、上記の正電極と負電極との間に、電圧100Vで直流電圧を10秒間印加して電気泳動を行った。

その後、上記泳動時間を経過した正電極（カソード）を泳動槽から引き上げた後、自然乾燥を行って、ITO基板の導電性表面に形成された固体電解質層、活物質層及び固体電解質層がこの順に積層された積層体を得た。

【0070】

〈6〉実施例3の効果

上記〈5〉までに得られた正電極（積層体修飾ITO）を積層方向に直線的に割り、その破断面を露出させた。得られた破断面が露出させた試料を、走査型電子顕微鏡（日立ハイテクノロジー社製、型式「S-4800」）の試料台にカーボンテープを用いて貼り付けて、上記の破断面を10000倍に拡大して観察した。そして、得られた画像を、図11に示した。

上記の結果、実施例3では、ITO基板（25）と、その導電性表面に、厚さ約700nmで堆積された固体電解質層、厚さ約1μmで堆積された活物質層、厚さ約500nmで堆積された固体電解質層が、この順に積層された電極が得られていることが図11から分かる。

【0071】

[4] 実施例4（全固体型リチウムイオン電池）

〈1〉活物質含有液（分散液）の調製

下記の粒状活物質を用い、下記の手順により活物質含有液（分散液）を調製した。

（1）下記の活物質を、ポリ塩化ジアリルジメチルアンモニウム（カチオン性界面活性剤）の10質量%水溶液に投入し、超音波処理を行って分散させた。

（2）上記（1）の分散液に、イオン交換水を加えて遠心分離処理し、得られた分離液の上層を除去して下層を回収した。

（3）上記（2）の液体（回収した下層）に、イソプロピルアルコールを投入し、遠心分離処理を行い、得られた分離液の上層を除去して下層を回収する操作を3回繰り返し、液中から水を除去することによって分散媒をイソプロピルアルコールへと置換した。このようにして、活物質を分散質とし、イソプロピルアルコールを分散媒とし、ポリ塩化ジアリルジメチルアンモニウムを分散剤として、活物質が分散された活物質含有液（分散液、固形分濃度3質量%）を得た。

活物質： $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ で表されるLi含有複酸化物の粉末、平均粒径5μm

【0072】

〈2〉活物質層の積層

上記〈1〉で得られた活物質含有液を泳動槽に投入し、この活物質含有液内に、10mmの間隔を空けて正電極及び負電極を対向させた。このうち、正電極にアルミニウム製基板、負電極にアルミニウム製基板（直径10mm）を用いた。そして、上記の正電極と負電極との間に、非対称信号を有する電圧を45秒間印加して、電気泳動を行った。

その後、上記泳動時間を経過した負電極を泳動槽から引き上げた後、自然乾燥を行って、アルミニウム製基板の導電性表面に形成された活物質層が積層された積層体を得た。

また、上記非対称信号として、三角波（90 V）からなる対称信号を有する交流電圧と、10 Vの直流電圧とを重畳させて得られた非対称信号を用いた。この非対称信号は図2で示される。但し、 $V_+ = 100\text{ V}$ 、 $V_- = 100\text{ V}$ 、 $T_+ = 0.02\text{ 秒}$ 、 $T_- = 0.02\text{ 秒}$ 、周波数20 Hz）である。

【0073】

〈3〉固体電解質含有液（分散液）の調製

前述の実施例3〔3〕〈1〉の固体電解質含有液（分散液）の調製と同様にして、固体電解質及び／又はその前駆体が分散された分散液（サスペンション、固形分濃度10 mg/mL）である固体電解質含有液を得た。

【0074】

〈4〉固体電解質層の形成

上記〈3〉で得られた固体電解質含有液を泳動槽に投入し、この固体電解質含有液内に、5 mmの間隔を空けて正電極及び負電極を対向させた。正電極には、アルミニウム製基板を用い、負極には、上記〈2〉で得られた導電性表面に活物質層が堆積されたアルミニウム製基板を用いた。そして、上記の正電極と負電極との間に、電圧25 Vで直流電圧を10秒間印加して電気泳動を行った。

その後、上記泳動時間を経過した負電極を泳動槽から引き上げた後、室温で30分間予備乾燥させた後、170℃の真空環境下で3時間掛けて真空乾燥を行い、アルミニウム製基板（直径10 mm）の導電性表面に活物質層と固体電解質層とがこの順に積層された積層体を得た。

【0075】

〈5〉固体電解質体の積層

80 mgのLPS（75 Li₂S・25 P₂S₅）を加圧成形して得られた、厚さ1000 μmの固体電解質体を、上記〈4〉までに得られた積層体（電極）の固体電解質層の表面に圧着した。

【0076】

〈6〉インジウム箔の積層

上記〈5〉までに得られた積層体（電極と固体電解質体との積層体）の固体電解質体の表面に厚さ100 μmのインジウム箔を圧着して、全固体型リチウムイオン電池を得た。

即ち、図12に示すように、実施例4の全固体型リチウムイオン電池1は、アルミニウム製基板からなる基材（集電体）25、その導電性表面に積層された活物質211（活物質粒子）を含んだ活物質層21、この活物質層21の表面に積層された固体電解質221（固体電解質粒子）を含んだ固体電解質層22、を備えた電極2bを有する。更に、電極2bの固体電解質層22の表面に積層された固体電解質体3を有する。更に、固体電解質体3の表面に積層された電極2aを有する。そして、この全固体型リチウムイオン電池1において、電極2bは正極として機能され、電極2aは負極として機能される。

【0077】

〈7〉充放電の確認及び実施例4の効果

上記〈6〉までに得られた全固体型リチウムイオン電池を収めた治具を、ガラス容器に封入し、ガラス容器内の気体をアルゴンガスに置換して、測定セルを得た。得られた測定セルの充放電の可否を、電気化学測定装置（Solartron社製、型式「SI 1287」）を用いて定電流・定電圧・充電法により観察した。具体的には、3.8 V vs. In-Liまでレート0.01 Cで定電流充電を行い、その後、100時間経過するまで定電圧充電を行った。その直後に1.6 V vs. In-Liの電位までレート0.01 Cで放電を行った。その結果、0.133 mAh/g程度の放電容量を得ることができた。これにより、充電及び放電が可能であることが示された。

【0078】

尚、上記治具は、図13に示す治具70を用いた。即ち、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）製の筒状体74の貫通孔74a内に、上記〈6〉までに得られた全固体型リチウムイオン電池1を収容した。一方、ステンレス製の凸型ブロックとステンレス製のネ

10

20

30

40

50

ジによって組み立てた押さえピン 7 2 を一対（正極側及び負極側）を用意した。そして、全固体型リチウムイオン電池 1 の上下を挟むように、貫通孔 7 4 a 内に押さえピン 7 2 を挿入した。更に、これらの押さえピン 7 2 を締め付けるために、ステンレス製の一対の押さえ板 7 1（正極側及び負極側）と、押さえ板を締め付けるステンレス製の 3 本の締付けネジ 7 3 を用意し、各押さえピン 7 2 を上下を押さえ板 7 1 で挟み、これらの押さえ板 7 1 を締付けネジ 7 3 で締め付けて（ネジの拘束圧：9 N・m）、全固体型リチウムイオン電池 1 を治具 7 0 内に収容した。各種通電は、押さえピン 7 2 の凸部（図 1 3 上で符号 7 2 を付している箇所）より行う。

【産業上の利用可能性】

【0079】

10

本発明の電極及びその製造方法並びに全固体型リチウムイオン電池は、パソコン、カメラ等の家電製品や、携帯電話機等の携帯型電子機器又は通信機器、パワーツール等の電動工具等の電源、更には、電気自動車（EV）、ハイブリッド電気自動車（HEV）等に搭載される大型電池、及び、これを構成する電極として好適である。

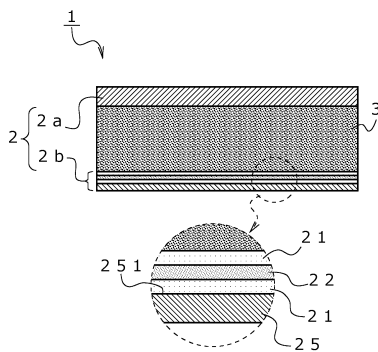
【符号の説明】

【0080】

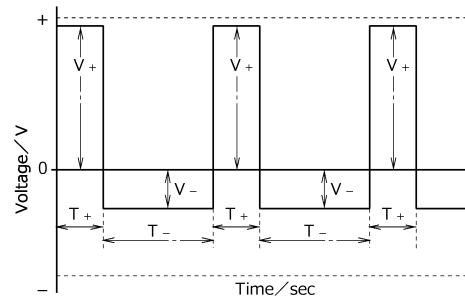
1：全固体型リチウムイオン電池、
2、2 a、2 b：電極、
2 1；活物質層、2 1 1；活物質（活物質粒子）、
2 2；固体電解質層、2 2 1；固体電解質（固体電解質粒子）、
2 5；基材、2 5 1；導電性表面、
3；固体電解質体、
5 1；基材、5 2、5 2 1、5 2 2；粒子。

20

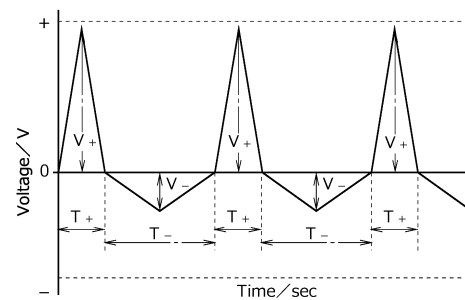
【図 1】



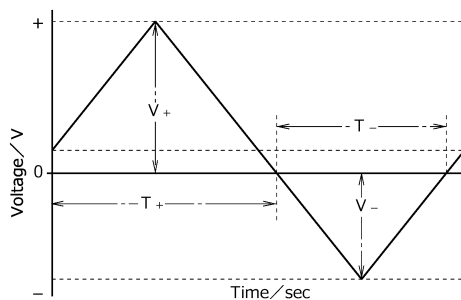
【図 3】



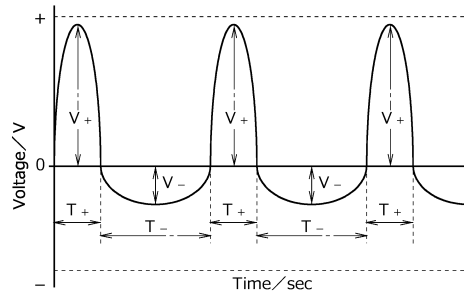
【図 4】



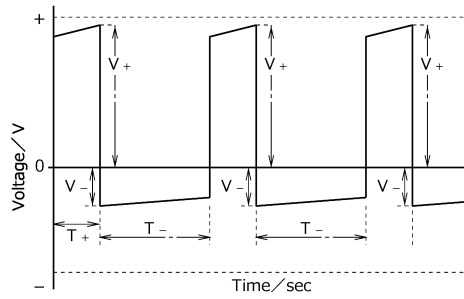
【図 2】



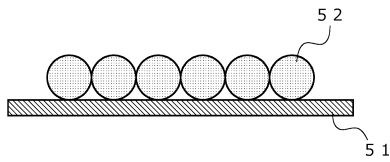
【図 5】



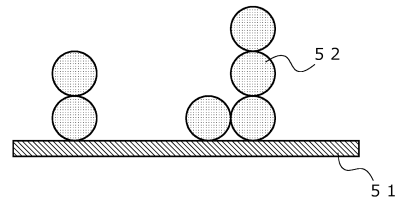
【図 6】



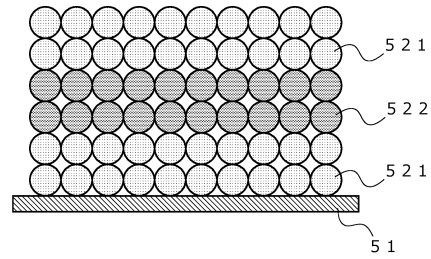
【図 7】



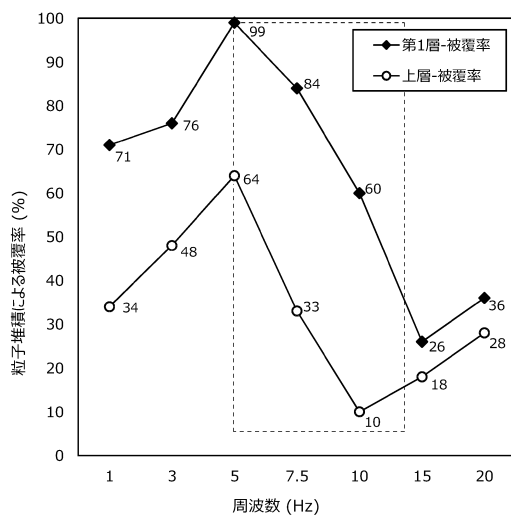
【図 8】



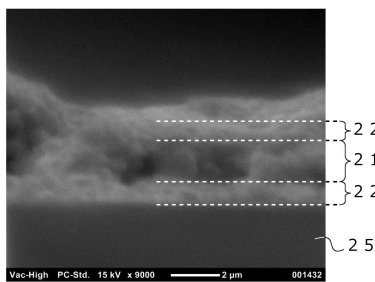
【図 9】



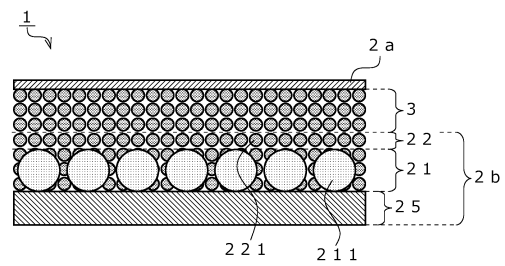
【図 10】



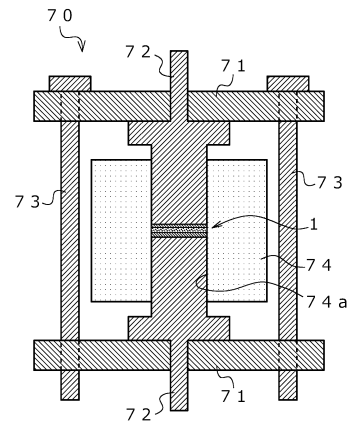
【図 11】



【図 12】



【図 13】



フロントページの続き

- (72)発明者 河村 剛
愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1 国立大学法人豊橋技術科学大学内
- (72)発明者 東 翔太
愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1 国立大学法人豊橋技術科学大学内
- (72)発明者 山田 英登
愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1 国立大学法人豊橋技術科学大学内
- (72)発明者 松田 麗子
愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1 国立大学法人豊橋技術科学大学内

審査官 式部 玲

- (56)参考文献 特開2015-195183 (JP, A)
特開2012-221749 (JP, A)
特表2014-534592 (JP, A)
特表2009-516359 (JP, A)
特開2001-126758 (JP, A)
特開2015-176819 (JP, A)
国際公開第2008/143027 (WO, A1)
中国特許出願公開第102130323 (CN, A)
中国特許出願公開第102760582 (CN, A)
特開2007-084852 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 4/00- 4/62
H01M 10/05-10/0587