

DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：全固体電池

技術分野

[0001] 本発明は、高い放電容量を有するとともに安全性が高く、低コストで製造可能な全固体電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、パーソナルコンピュータ、携帯電話等のポータブル機器の開発に伴い、その電源としての電池の需要が大幅に拡大している。このような用途に用いられる電池においては、イオンを移動させる媒体として、有機溶媒等の液体の電解質（電解液）が従来使用されている。このような電解液を用いた電池においては、電解液の漏液等の問題を生ずる可能性がある。

[0003] このような問題を解消すべく、液体の電解質に代えて固体電解質を使用するとともに、その他の要素の全てを固体で構成した全固体電池の開発が進められている。かかる全固体電池は、電解質が固体であるために、液漏れ、液の枯渇等の心配がなく、また、腐食による電池性能の劣化等の問題も生じ難いものである。なかでも、全固体電池は、容易に高い充放電容量とエネルギー密度が可能な二次電池として各方面で盛んに研究が行われている。

[0004] しかしながら、未だ固体電解質を電解質として用いた全固体電池は、液状の電解質を用いた電池に比べれば一般的に放電容量が小さいという問題があった。複数の酸化還元電位（3.8 V、1.8 V）を持ったポリリン酸系電極活物質である $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ を正極、負極に用いて対称電極電池を作製することで、充放電サイクル特性が向上することは開示されているが、放電容量の向上については開示されてはいない（特許文献1）。さらにストイキオ組成の $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ を焼結体活物質として正極または負極に用いた場合、焼結時に形成される結晶粒界の組成が不均一になり、リチウムイオン伝導が阻害されるため、高い放電容量が得られないという課題を有していた。

[0005] したがって、特許文献 1 において開示された全固体電池であっても、放容量に関しては未だ改善の余地がある。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開 2 0 0 7 - 2 5 8 1 6 5 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、このような従来技術の有する問題点に鑑みてなされたものであり、その課題とするところは、高い放容量を有する全固体電池を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは上記課題を達成すべく鋭意検討した結果、正極活物質層及び負極活物質層は、リン酸バナジウムリチウムを含み、前記リン酸バナジウムリチウムは Li と V とを含むポリリン酸化合物を含み、含有する Li と V との比率と V に含まれる 2 価の V の割合が容量に起因していることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] 即ち、本発明によれば、以下に示す全固体電池が提供される。

[0010] 本発明にかかる全固体電池は、一对の電極間に固体電解質層を有する全固体電池であって、前記一对の電極を構成する正極活物質層及び負極活物質層は、リン酸バナジウムリチウムを含み、前記リン酸バナジウムリチウムは、 Li と V とを含むポリリン酸化合物を含み、 $1.5 < \text{Li} / \text{V} \leq 2.30$ を満たし、前記 V に含まれる 2 価の V の割合が 5 % から 8 0 % であることを特徴とする。

[0011] かかる構成の正極活物質層及び負極活物質層を用いることで、リン酸バナジウムリチウム中のリチウムイオンを安定して結晶格子内に存在させ、焼結時の過度の Li の拡散を制御し、均一な粒界を形成でき、結晶粒間のリチウムイオン伝導の低下を抑制することが可能になる。これにより、多くのリチ

ウムイオンの出し入れが可能になるため高容量化が実現できる。

[0012] 本発明にかかる全固体電池は、前記固体電解質層はリン酸チタンアルミニウムリチウムを含むことを特徴とする。

[0013] かかる構成によれば、正極活物質層及び負極活物質層中のリチウムイオンの移動が容易になるのと同時に、正極活物質層と負極活物質層間に有る固体電解質層中でのリチウムイオンの移動も容易になるため、より高容量化が実現できる。

[0014] 本発明にかかる全固体電池は、前記正極活物質層に含まれる $L i / V$ の値が、前記負極活物質層に含まれる $L i / V$ の値よりも大きいことを特徴とする。

[0015] かかる構成によれば、正極活物質層に含まれる $L i$ 量が、負極活物質層に含まれる $L i$ 量より多いことで、より多くの $L i$ が正極活物質層から負極活物質層に移動すると共に、負極活物質層では、より多くの $L i$ を受けとる事が可能になる。このため、より高容量化が実現できる。

[0016] 本発明にかかる全固体電池は、前記正極活物質層は $1.60 \leq L i / V \leq 2.30$ を満たし、かつ、 V に含まれる 2 価の V の割合が 10% から 80% であり、前記負極活物質層は $1.50 < L i / V \leq 2.10$ を満たし、かつ、 V に含まれる 2 価の V の割合が 5% から 57% である事を特徴とする。

[0017] かかる構成の正極活物質層及び負極活物質層を用いることで、正極活物質層に含まれる $L i$ 量が、負極活物質層に含まれる $L i$ 量より多いことで、より多くの $L i$ が正極活物質層から負極活物質層に移動し、かつ負極活物質層では、より多くの $L i$ を受けとる事が可能になり、また、正極活物質層の 2 価の V 量が負極活物質層の 2 価の V 量よりも多くすることで、リチウムイオンをより安定して結晶格子内に存在させることが可能になり、均一な粒界を形成出来ることにより、結晶粒間のリチウムイオン伝導の低下を抑制することが可能になることで、より高容量化が実現できる。

[0018] 本発明にかかる全固体電池の、前記固体電解質は $L i_f A l_g T i_h P_i O_j$ を含むことを特徴とする。[但し、 f 、 g 、 h 、 i および j は、それぞれ $0.5 \leq$

$f \leq 3$ 、 0 、 0 、 $0 < g \leq 1$ 、 0 、 1 、 $0 \leq h \leq 2$ 、 0 、 2 、 $8 \leq i \leq 3$ 、 2 、 9 、 $25 < j \leq 15$ 、 0 を満たす数である。]

[0019] かかる構成によれば、固体電解質層のリン酸チタンアルミニウムリチウムとしてリチウムイオン伝導度が高い $\text{Li}_f\text{Al}_g\text{Ti}_h\text{P}_i\text{O}_j$ （但し、 f 、 g 、 h 、 i および j は、それぞれ $0.5 \leq f \leq 3$ 、 0 、 0 、 $0 < g \leq 1$ 、 0 、 1 、 $0 \leq h \leq 2$ 、 0 、 2 、 $8 \leq i \leq 3$ 、 2 、 9 、 $25 < j \leq 15$ 、 0 を満たす数である。）を用いることにより、より高容量化が得られる。

[0020] 本発明にかかる全固体電池は、前記一对の電極層と、前記一对の電極層間に設けられた前記固体電解質層とが、相対密度80%以上であることを特徴とする。

発明の効果

[0021] 本発明によれば、高い放電容量を有する全固体電池を提供することが出来る。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]本実施形態の全固体電池を説明する図である。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、図面を参照しつつ本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、図面中、同一または相当部分には同一の符号を付し、重複する説明は省略する。また、図面の寸法比率は図示の比率に限られるものではない。

[0024] [全固体電池]

図1は、本実施形態の全固体電池1の概念的構造を示す図である。図1に示すように、本実施形態の全固体電池1は、正極層2と負極層3が固体電解質層4を介して積層されており、正極層2は、外装層5、正極集電体層6、正極活物質層7からなり、負極層3は、負極活物質層7、負極集電体層8、外装層5からなる。

[0025] 本実施形態にかかる全固体電池は、一对の電極層間に固体電解質層を有する全固体電池で、前記一对の電極層を構成する正極活物質層及び負極活物質層

は、リン酸バナジウムリチウムを含み、前記リン酸バナジウムリチウムは、 Li と V とを含むポリリン酸化合物を含み、 $1.5 < \text{Li} / \text{V} \leq 2.30$ を満たし、前記 V に含まれる2価の V の割合が5%から80%であることが好ましい。

[0026] かかる構成によれば、上記の正極活物質層又は負極活物質層を用いることで、リン酸バナジウムリチウム中のリチウムイオンを安定して結晶格子内に存在させ、焼結時に過度の Li 拡散を制御できることで、均一な粒界を形成でき、結晶粒間でのリチウムイオン伝導の低下を抑制することが可能になる。これにより、多くのリチウムイオンの出し入れが可能になるため高容量化が実現できる。

[0027] なお、本実施形態のリン酸バナジウムリチウムは、材料を高周波誘導結合プラズマ発光分光分析（ICP）にて定量し、 Li / V を算出すればよい。また、本実施形態のリン酸バナジウムリチウム中の V の価数は、X線光電子分光法（XPS）を用いて化学シフトから得ることが出来る。

[0028] 本実施形態にかかる全固体電池は、また、固体電解質層はリン酸チタンアルミニウムリチウムを含むことが好ましい。

[0029] かかる構成によれば、リン酸チタンアルミニウムリチウムを含む固体電解質を固体電解質層に用いた場合は、その固体電解質の高いイオン伝導性のために、正極層と負極層間においてもリチウムイオンの移動も容易になるため、より高い容量化が実現できる。さらに、本実施形態のリン酸バナジウムリチウム活物質とリン酸チタンアルミニウムリチウムを含む固体電解質が同質のポリリン酸系セラミックスであることで、それらの界面においてリチウムイオン移動を妨げるような不均一な粒界を形成しにくくなり充放電容量を向上できる。

[0030] 本実施形態にかかる全固体電池は、また、前記正極活物質層に含まれる Li / V の値が、前記負極活物質層に含まれる Li / V の値よりも大きいことが好ましい。

[0031] かかる構成によれば、正極活物質層に含まれる Li 量が、負極活物質層に

含まれるLi量より多いことで、より多くのLiが正極活物質層から負極活物質層に移動すると共に、負極活物質層では、より多くのLiを受けとる事が可能になる。このため、より高容量化が実現できる。

[0032] 本実施形態にかかる全固体電池は、さらに、リン酸バナジウムリチウムの Li/V が、正極活物質層においては $1.6 \leq \text{Li}/\text{V} \leq 2.3$ を満たし、かつVに含まれる2価のVの割合が10%から80%であり、負極活物質層においては $1.5 < \text{Li}/\text{V} \leq 2.1$ を満たしかつVに含まれる2価のVの割合が5%から57%を満たすことが好ましい。

[0033] かかる構成によれば、正極活物質層及び負極活物質層を用いることで、正極活物質層に含まれるLi量が、負極活物質層に含まれるLi量より多いことで、より多くのLiが正極活物質層から負極活物質層に移動し、かつ負極活物質層では、より多くのLiを受けとる事が可能になり、また、正極活物質層の2価のV量が負極活物質層の2価のV量よりも多くすることで、リチウムイオンをより安定して結晶格子内に存在させることが可能になり、均一な粒界を形成出来ることにより、結晶粒間のリチウムイオン伝導の低下を抑制することが可能になることで、より高容量化が実現できる。

[0034] また、理由は明確ではないが、正極活物質層と負極活物質層中のリン酸バナジウムリチウムの Li/V とV中の2価のVの割合を、それぞれ若干変えることによって、焼結時に形成される結晶粒界が正極として作動し易い組成構造と負極としての作動に適した組成構造になると考えている。

[0035] 本発明にかかる全固体電池は、上記のリン酸チタンアルミニウムリチウムとして、リチウムイオン伝導度が高い $\text{Li}_f\text{Al}_g\text{Ti}_h\text{P}_i\text{O}_j$ （但し、 f 、 g 、 h 、 i および j は、それぞれ $0.5 \leq f \leq 3.0$ 、 $0.0 < g \leq 1.0$ 、 $1.0 \leq h \leq 2.0$ 、 $2.8 \leq i \leq 3.20$ 、 $9.25 < j \leq 15.0$ を満たす数である。）を用いることが好ましい。

[0036] かかる構成によれば、リン酸チタンアルミニウムリチウムとしてリチウムイオン伝導度が高い $\text{Li}_f\text{Al}_g\text{Ti}_h\text{P}_i\text{O}_j$ （但し、 f 、 g 、 h 、 i および j は、それぞれ $0.5 \leq f \leq 3.0$ 、 $0.0 < g \leq 1.0$ 、 $1.0 \leq h \leq 2.0$

、 $2.8 \leq i \leq 3.2$ 、 $9.25 < j \leq 15.0$ を満たす数である。)を用いることにより、より高い充放電特性が得られる。

[0037] (セラミックス材料の製造方法)

本実施形態のリン酸バナジウムリチウム材料はLi化合物と、V化合物と、リン酸化合物またはリン酸Li化合物とを混合した混合原料を熱処理することにより得ることができる。また、リン酸チタンアルミニウムリチウム材料は、Li化合物と、Al化合物、Ti化合物、リン酸化合物、またはリン酸Ti化合物とを混合した混合原料を熱処理することにより得ることができる。

[0038] 前記Li化合物としては、例えば、LiOH又はその水和物、 Li_2CO_3 、 LiNO_3 、 CH_3COOLi 等を挙げることができる。前記V化合物としては、 V_2O_3 、 V_2O_5 等を挙げることができる。前記リン化合物としては、 H_3PO_4 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 等を挙げることができる。また、前記リン酸Li化合物としては、 LiPO_3 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{Li}_6\text{P}_4\text{O}_{14}$ 等を挙げることができる。

[0039] また、前記Al化合物としては、 Al_2O_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 等を挙げることができる。前記Ti化合物としては、 TiO_2 、 Ti_2O_3 、 TiCl_4 、 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 等を挙げることができる。前記リン酸Ti化合物としては、 TiP_2O_7 、 $\text{Ti}_3\text{P}_4\text{O}_{16}$ 等を挙げることができる。

[0040] 本実施形態にかかるリン酸バナジウムリチウムの製造方法の一例について説明する。この酸化物の製造方法は、(a)原料混合工程を行い、次に(b)熱処理工程を行い、最後に(c)粉碎工程を行う。以下に、これらの工程について順に説明する。

[0041] (a)原料混合工程

原料混合工程では、リン酸バナジウムリチウムにおいて、その含有するLiとVの比が $1.5 < \text{Li} / \text{V} \leq 2.30$ になるように出発原料をそれぞれ秤量し、混合する。出発原料としては、各元素の炭酸塩や硫酸塩、硝酸塩、シュウ酸塩、塩化物、水酸化物、酸化物、リン酸塩などを用いることができる。

。このうち、すでにリン酸リチウムとして得られている原料や酸化物が熱処理に対して不要なガスの発生が無く好ましいが、さらに炭酸ガスを生じる炭酸塩や熱分解して水蒸気を生じる水酸化物が好ましい。混合方法は、溶媒に入れずに乾式で混合粉碎してもよいし、溶媒に入れて湿式で混合粉碎するものとしてもよいが、溶媒に入れて湿式の混合粉碎を行うことが混合性の向上の面からは好ましい。この混合方法は、例えば、遊星ミル、アトライター、ボールミルなどを用いることができる。溶媒としては、 Li が溶解しにくいものが好ましく、例えばエタノールなどの有機溶媒がより好ましい。混合時間は、混合量にもよるが、例えば1時間～32時間とすることができる。また、リン酸チタンアルミニウムリチウムにおいても、所望の組成になるように出発原料をそれぞれ秤量し、いずれかの方法で混合する。

[0042] (b) 仮焼工程

仮焼工程では、リン酸バナジウムリチウムにおいては、混合工程で得られた混合粉末を仮焼する。このときの仮焼温度は、出発原料の状態変化（例えば相変化など）が起きる温度以上が好ましい。例えば、出発原料の一つとして Li_2CO_3 を用いた場合には、この炭酸塩が分解し所望のリン酸バナジウムリチウム相が生成する温度以上が好ましい。具体的には、仮焼温度は、 600°C ～ 1000°C とすることが好ましい。また、リン酸バナジウムリチウム中のV中の2価のV量を制御するために、仮焼時の雰囲気は不活性ガス雰囲気ないしは還元ガス雰囲気が好ましい。また、リン酸チタンアルミニウムリチウムにおいても混合工程で得られた混合粉末を仮焼する。具体的には、仮焼温度は、 800°C ～ 1000°C とすることが好ましい。また、仮焼時の雰囲気は、チタンが還元を受けない雰囲気が好ましく、具体的は大気雰囲気が好ましい。

[0043] (c) 粉碎工程

粉碎では、仮焼工程で反応凝集した材料を適切な粒子径と分布を有する粉体にする工程になる。粉碎方法は、溶媒に入れずに乾式で粉碎してもよいし、溶媒に入れて湿式で粉碎してもよい。この粉碎方法は、例えば、遊星ミル、

アトライター、ボールミルなどを用いることができる。溶媒としては、リン酸バナジウムリチウムがより安定に粉碎できるために、例えばエタノールなどの有機溶媒がより好ましい。粉碎時間は、粉碎量にもよるが、例えば0.5時間～32時間とすることができる。

[0044] 以上詳述した製法によれば、出発原料の混合粉末を比較的低温で仮焼を行うため、組成のずれを精度よく抑制することができる。なお、本発明のリン酸バナジウムリチウムの製法は、これに限定されるものではなく、他の製法を採用しても構わない。

[0045] 本実施形態の全固体電池において正極層2及び負極層3は固体電解質層4を介して積層されており、正極層2は、外装層5、正極集電体層6、正極活物質層7からなり、負極層3は、負極活物質層8、負極集電体層9、外装層5からなる。それらの正極集電体層6及び負極集電体層9は、リチウム二次電池に使用されている従来公知の集電体を含むことができ、常法により製造される。

[0046] (集電体)

本実施形態の全固体電池の集電体層を構成する材料は、導電率が高い材料を用いるのが好ましく、例えば、銀、パラジウム、金、プラチナ、アルミニウム、銅、ニッケルなどを用いるのが好ましい。特に、銅はリン酸チタンアルミニウムリチウムと反応し難く、さらに全固体電池の内部抵抗の低減に効果があるため好ましい。集電体層を構成する材料は、正極層と負極層で同じであってもよいし、異なってもよい。

[0047] また、本実施形態における全固体電池の正極集電体層及び負極集電体層は、それぞれ正極活物質及び負極活物質を含むことが好ましい。

[0048] 正極集電体層及び負極集電体層がそれぞれ正極活物質及び負極活物質を含むことにより、正極集電体層と正極活物質層及び負極集電体層と負極活物質層との密着性が向上するため望ましい。

[0049] (全固体電池の製造方法)

本実施形態の全固体電池は、正極集電体層、正極活物質層、固体電解質層、

負極活物質層、及び、負極集電体層の各材料をペースト化し、塗布乾燥してグリーンシートを作製し、係るグリーンシートを積層し、作製した積層体を同時に焼成することにより製造する。

[0050] ペースト化の方法は、特に限定されないが、例えば、ビヒクルに上記各材料の粉末を混合してペーストを得ることができる。ここで、ビヒクルとは、液相における媒質の総称である。ビヒクルには、溶媒、バインダーが含まれる。係る方法により、正極集電体層用のペースト、正極活物質層用のペースト、固体電解質層用のペースト、負極活物質層用のペースト、及び、負極集電体層用のペーストを作製する。

[0051] 作製したペーストをPETなどの基材上に所望の順序で塗布し、必要に応じ乾燥させた後、基材を剥離し、グリーンシートを作製する。ペーストの塗布方法は、特に限定されず、スクリーン印刷、塗布、転写、ドクターブレード等の公知の方法を採用することができる。

[0052] 作製したグリーンシートを所望の順序、積層数で積み重ね、必要に応じアライメント、切断等を行い、積層ブロックを作製する。並列型又は直並列型の電池を作製する場合は、正極層の端面と負極層の端面が一致しないようにアライメントを行い積み重ねるのが好ましい。

[0053] 積層ブロックを作製するに際し、以下に説明する活物質ユニットを準備し、積層ブロックを作製してもよい。

[0054] その方法は、まずPETフィルム上に固体電解質ペーストをドクターブレード法でシート状に形成し、固体電解質シートを得た後、その固体電解質シート上に、スクリーン印刷により正極活物質層ペーストを印刷し乾燥する。次に、その上に、スクリーン印刷により正極集電体層ペーストを印刷し乾燥する。更にその上に、スクリーン印刷により正極活物質ペーストを再度印刷し、乾燥し、次いでPETフィルムを剥離することで正極活物質層ユニットを得る。このようにして、固体電解質シート上に、正極活物質層ペースト、正極集電体層ペースト、正極活物質ペーストがこの順に形成された正極活物質層ユニットを得る。同様の手順にて負極活物質層ユニットも作製し、固体電

解質シート上に、負極活物質層ペースト、負極集電体層ペースト、負極活物質ペーストがこの順に形成された負極活物質層ユニットを得る。

[0055] 正極活物質層ユニット一枚と負極活物質層ユニット一枚を、固体電解質シートを介するようにして積み重ねる。このとき、一枚目の正極活物質層ユニットの正極集電体層ペーストが一の端面にのみ延出し、二枚目の負極活物質層ユニットの負極集電体層ペーストが他の面にのみ延出するように、各ユニットをずらして積み重ねる。この積み重ねられたユニットの両面に所定厚みの固体電解質シートをさらに積み重ね積層ブロックを作製する。

[0056] 作製した積層ブロックを一括して圧着する。圧着は加熱しながら行うが、加熱温度は、例えば、40～95℃とする。

[0057] 圧着した積層ブロックを、例えば、窒素、水素および水蒸気雰囲気下で500℃～750℃に加熱し脱バインダーを行う。その後、窒素雰囲気下で600℃～1100℃に加熱し焼成を行う。焼成時間は、例えば、0.1～3時間とする。この焼成により積層体が完成する。

[0058] 焼結された前記積層体の、一对の電極層と、この一对の電極層間に設けられた固体電解質層の相対密度が80%以上であってもよい。相対密度が高い方が結晶内の可動イオンの拡散パスがつながりやすくなり、イオン伝導性が向上する。

実施例

[0059] [実施例1]

本発明の内容を実施例及び比較例を参照してより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0060] (正極活物質の作製)

本実施形態の効果を実証するために、リン酸バナジウムリチウムにおいて Li/V を1.55、になるように原料の秤量を行った。出発原料には Li_2CO_3 、 $LiPO_3$ 、 V_2O_3 、 $NH_4H_2PO_4$ を用いた。はじめに、出発原料を秤量後、エタノール中にてボールミル(120rpm/ジルコニアボール)で16時間、混合・粉碎を行った。出発原料の混合粉末をボールとエタノー

ルから分離し乾燥した後、マグネシア製坩堝を用いて仮焼を行った。仮焼はリン酸バナジウムリチウム中に生成する2価のV量を制御するために、還元雰囲気中の水素含有量を変化させ、850℃、2時間で行った。その後仮焼粉末を、粉碎のためエタノール中にてボールミル（120rpm／ジルコニアボール）で16時間処理を行った。粉碎粉末をボールとエタノールから分離し乾燥した後、リン酸バナジウムリチウム粉末を得た。リン酸バナジウムリチウムの組成はICPを用いて、Li／Vを1.55であることを確認した。また、含有V中の2価Vの量はXPSを用いて、リン酸バナジウムリチウム中の2価のV量が5%であることを確認した。

[0061]（負極活物質の作製）

負極活物質としては、前記正極活物質と同様の粉末を用いた。

[0062]（正極活物質層用ペースト及び負極活物質層用ペーストの作製）

正極及び負極活物質層用ペーストは、リン酸バナジウムリチウム粉末100部に、バインダーとしてエチルセルロース15部と、溶媒としてジヒドロターピネオール65部とを加えて、三本ロールで混練・分散して正極、及び負極となる活物質層用ペーストを作製した。

[0063]（固体電解質層用ペーストの作製）

固体電解質として、以下の方法で作製した $\text{Li}_f\text{Al}_g\text{Ti}_h\text{P}_i\text{O}_j$ （但し、 $f=1.3$ 、 $g=0.3$ 、 $h=1.7$ 、 $i=3.0$ 、 $j=12.0$ ）を用いた。 Li_2CO_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を出発材料とし、エタノール中を溶媒としてボールミルで16時間湿式混合を行った。出発原料の混合粉末をボールとエタノールから分離し乾燥した後、アルミナ製坩堝中にて、850℃、2時間大気中で仮焼を行った。その後仮焼粉末を、粉碎のためエタノール中にてボールミル（120rpm／ジルコニアボール）で16時間処理を行った。粉碎粉末をボールとエタノールから分離、乾燥し粉末を得た。

[0064] 次いで、この粉末100部に、溶媒としてエタノール100部、トルエン200部をボールミルで加えて湿式混合した。その後ポリビニールブチラール

系バインダー 16 部とフタル酸ベンジルブチル 4.8 部をさらに投入し、混合して固体電解質層用ペーストを調合した。

[0065] (固体電解質層用シートの作製)

この固体電解質層用ペーストをドクターブレード法で PET フィルムを基材としてシート成形し、厚さ 15 μm の固体電解質層用シートを得た。

[0066] (正極集電体層用ペースト及び負極集電体層ペーストの作製)

Cu 粉とリン酸バナジウムリチウム粉末を重量比で 100 : 9 となるように混合した後、バインダーとしてエチルセルロース 10 部と、溶媒としてジヒドロターピネオール 50 部を加えて三本ロール混合・分散して正極集電体層用ペースト及び負極集電体層用ペーストを作製した。

[0067] (活物質層ユニットの作製)

上記の固体電解質層用シート上に、スクリーン印刷により厚さ 5 μm で電極集電体層用ペーストを印刷し、80℃で10分間乾燥した。その上に、スクリーン印刷により厚さ 5 μm で正電極活物質層用ペーストを印刷し、80℃で10分間乾燥し正極層ユニットとした。一方、固体電解質層用シート上に、スクリーン印刷により厚さ 5 μm で負電極活物質層用ペーストを印刷し、80℃で10分間乾燥し、次に、その上に、スクリーン印刷により厚さ 5 μm で電極集電体層用ペーストを印刷し、80℃で、10分間乾燥し、負極層ユニットとした。次いで PET フィルムを剥離した。

[0068] (積層体の作製)

正極層ユニット、負極層ユニットおよび固体電解質層用シートを用いて、固体電解質層、正極集電体層、正極活物質層、固体電解質層、負極活物質層、負極集電体層、固体電解質層の順に形成されるように積み重ね積層体を得た。このとき、正極層ユニットの正極集電体層が一方の端面にのみ延出し、負極活物質層ユニットの負極集電体層が他方の端面にのみ延出するように、各ユニットをずらして積み重ねた。その後、これを熱圧着により成形した後、切断して積層体を作製した。

[0069] (焼結体の作製)

得られた積層体に脱バインダーを行った後、同時焼成して焼結体を得た。脱バインダーは窒素中50℃/時間で焼成温度700℃まで昇温して、その温度に10時間保持し、同時焼成は、窒素中で昇温速度200℃/時間で焼成温度850℃まで昇温して、その温度に1時間保持し、焼成後は自然冷却した。同時焼成後の電池外観サイズは、3.2mm×2.5mm×0.4mmであった。

[0070] (充放電特性の評価)

得られた積層体は充放電試験器を用い、バネ付けピンで固定するタイプの治具に取り付け充放電容量を測定した。測定条件として、充放電時の電流は、いずれも2μAで行い、電圧は0Vから1.8Vで行った。表1に測定した放電容量を示した。使用に十分な放電特性の閾値は2.5μAhである。

[0071] [実施例2]

本実施例においては、リン酸バナジウムリチウムのLi/Vを1.70、になるように原料の秤量を行い、実施例1と同様の方法でリン酸バナジウムリチウム粉末を作製した。リン酸バナジウムリチウムの組成はICPを用いて、Li/Vを1.70であることを確認した。また、含有V中の2価Vの量はXPSを用いて、リン酸バナジウムリチウム中の2価のV量が、20%であることを確認した。さらに実施例1と同様の方法を用いて積層体を作製した後、同様の方法で脱バイ、焼結を行った。その積層体の放電特性は実施例1と同様の方法で評価した。表1に測定した放電容量を示した。

[0072] [実施例3]

本実施例においては、リン酸バナジウムリチウムのLi/Vを1.80、になるように原料の秤量を行い、実施例1と同様の方法でリン酸バナジウムリチウム粉を作製した。リン酸バナジウムリチウムの組成はICPを用いて、Li/Vを1.80であることを確認した。また、含有V中の2価Vの量はXPSを用いて、リン酸バナジウムリチウム中の2価のV量が、33%であることを確認した。さらに実施例1と同様の方法を用いて積層体を作製した後、同様の方法で脱バイ、焼結を行った。その積層体の放電特性は実施例1

と同様の方法で評価した。表 1 に測定した放電容量を示した。

[0073] [実施例 4]

本実施例においては、リン酸バナジウムリチウムの Li/V を 1.93、になるように原料の秤量を行い、実施例 1 と同様の方法でリン酸バナジウムリチウム粉を作製した。リン酸バナジウムリチウムの組成は ICP を用いて、 Li/V を 1.93 であることを確認した。また、含有 V 中の 2 価 V の量は XPS を用いて、リン酸バナジウムリチウム中の 2 価の V 量が、49% であることを確認した。さらに実施例 1 と同様の方法を用いて積層体を作製した後、同様の方法で脱バイ、焼結を行った。その積層体の放電特性は実施例 1 と同様の方法で評価した。表 1 に測定した放電容量を示した。

[0074] [実施例 5]

本実施例においては、リン酸バナジウムリチウムの Li/V を 2.30、になるように原料の秤量を行い、実施例 1 と同様の方法でリン酸バナジウムリチウム粉を作製した。リン酸バナジウムリチウムの組成は ICP を用いて、 Li/V を 2.30 であることを確認した。また、含有 V 中の 2 価 V の量は XPS を用いて、リン酸バナジウムリチウム中の 2 価の V 量が、78% であることを確認した。さらに実施例 1 と同様の方法を用いて積層体を作製した後、同様の方法で脱バイ、焼結を行った。その積層体の放電特性は実施例 1 と同様の方法で評価した。表 1 に測定した放電容量を示した。

[0075] [比較例 1]

本比較例においては、リン酸バナジウムリチウムの Li/V を 1.48、になるように原料の秤量を行い、実施例 1 と同様の方法でリン酸バナジウムリチウム粉を作製した。リン酸バナジウムリチウムの組成は ICP を用いて、 Li/V を 1.48 であることを確認した。また、含有 V 中の 2 価 V の量は XPS を用いて、リン酸バナジウムリチウム中の 2 価の V 量が、1% であることを確認した。さらに実施例 1 と同様の方法を用いて積層体を作製した後、同様の方法で脱バイ、焼結を行った。その積層体の放電特性は実施例 1 と同様の方法で評価した。表 1 に測定した放電容量を示した。

[0076] [比較例 2]

本比較例においては、リン酸バナジウムリチウムの Li/V を 2.60、になるように原料の秤量を行い、実施例 1 と同様の方法でリン酸バナジウムリチウム粉を作製した。リン酸バナジウムリチウムの組成は ICP を用いて、 Li/V を 2.60 であることを確認した。また、含有 V 中の 2 価 V の量は XPS を用いて、リン酸バナジウムリチウム中の 2 価の V 量が、85%であることを確認した。さらに実施例 1 と同様の方法を用いて積層体を作製した後、同様の方法で脱バイ、焼結を行った。その積層体の放電特性は実施例 1 と同様の方法で評価した。表 1 に測定した放電容量を示した。

[0077] [比較例 3]

本比較例においては、リン酸バナジウムリチウムの Li/V を 1.00、になるように原料の秤量を行い、実施例 1 と同様の方法でリン酸バナジウムリチウム粉を作製した。リン酸バナジウムリチウムの組成は ICP を用いて、 Li/V を 1.00 であることを確認した。また、含有 V 中の 2 価 V の量は XPS を用いて、リン酸バナジウムリチウム中の 2 価の V 量が、20%であることを確認した。さらに実施例 1 と同様の方法を用いて積層体を作製した後、同様の方法で脱バイ、焼結を行った。その積層体の放電特性は実施例 1 と同様の方法で評価した。表 1 に測定した放電容量を示した。

[0078] [比較例 4]

本比較例においては、リン酸バナジウムリチウムの Li/V を 2.00、になるように原料の秤量を行い、実施例 1 と同様の方法でリン酸バナジウムリチウム粉を作製した。リン酸バナジウムリチウムの組成は ICP を用いて、 Li/V を 2.00 であることを確認した。また、含有 V 中の 2 価 V の量は XPS を用いて、リン酸バナジウムリチウム中の 2 価の V 量が、1%であることを確認した。さらに実施例 1 と同様の方法を用いて積層体を作製した後、同様の方法で脱バイ、焼結を行った。その積層体の放電特性は実施例 1 と同様の方法で評価した。表 1 に測定した放電容量を示した。

[0079] 表 1 からわかるように、本発明に係る範囲の Li/V と 2 価の V を有す

るリン酸バナジウムリチウムを活物質層に用いた全固体電池は明らかに高い放電容量が得られていることが分かる。

[0080] [表1]

	Li/V	2価のV割合(%)	Li _{1.8} Al _{0.2} Ti _{0.8} P _{0.2} O ₄					作製電池の放電容量 (μ Ah)
			f	g	h	i	j	
実施例1	1.55	5	1.30	0.30	1.70	3.00	12.00	4.82
実施例2	1.70	20	1.30	0.30	1.70	3.00	12.00	5.82
実施例3	1.80	33	1.30	0.30	1.70	3.00	12.00	5.86
実施例4	1.93	49	1.30	0.30	1.70	3.00	12.00	5.70
実施例5	2.30	78	1.30	0.30	1.70	3.00	12.00	4.28
比較例1	1.48	1	1.30	0.30	1.70	3.00	12.00	2.45
比較例2	2.60	85	1.30	0.30	1.70	3.00	12.00	2.38
比較例3	1.00	20	1.30	0.30	1.70	3.00	12.00	1.75
比較例4	2.00	1	1.30	0.30	1.70	3.00	12.00	2.10

[0081] [実施例6]

(正極活物質の作製)

本実施形態の効果を実証するために、リン酸バナジウムリチウムにおいてLi/Vを1.80になるように原料の秤量を行った。出発原料にはLi₂CO₃、LiPO₃、V₂O₃、NH₄H₂PO₄を用いた。はじめに、出発原料を秤量後、エタノール中にてボールミル(120rpm/ジルコニアボール)で16時間、混合・粉砕を行った。出発原料の混合粉末をボールとエタノールから分離し乾燥した後、マグネシア製坩堝を用いて仮焼を行った。仮焼はリン酸バナジウムリチウム中に生成する2価のV量を制御するために、還元雰囲気中の水素含有量を変化させ、850℃、2時間で行った。その後仮焼粉末を、粉砕のためエタノール中にてボールミル(120rpm/ジルコニアボール)で16時間処理を行った。粉砕粉末をボールとエタノールから分離し乾燥後、リン酸バナジウムリチウム粉末を得た。リン酸バナジウムリチウムの組成はICPを用いてLi/Vを1.80であることを確認した。また、含有V中の2価Vの量はXPSを用いて、それぞれのリン酸バナジウムリチウム中の2価のV量が33%であることを確認した。

[0082] (負極活物質の作製)

負極活物質としては、前記正極活物質と同様の粉末を用いた。

[0083] (正極活物質層用ペースト及び負極活物質層用ペーストの作製)

電極活物質層用ペーストはリン酸バナジウムリチウム粉末100部に、バインダーとしてエチルセルロース15部と、溶媒としてジヒドロターピネオール65部とを加えて、三本ロールで混練・分散して正極、及び負極活物質層用ペーストを作製した。

[0084] (固体電解質層用ペーストの作製)

固体電解質として用いたリン酸チタンアルミニウムリチウムは、 $\text{Li}_f\text{Al}_g\text{Ti}_h\text{P}_i\text{O}_j$ の組成において、 $f=1.02$ 、 $g=0.13$ 、 $h=1.91$ 、 $i=3.0$ 、 $j=12.03$ になるように秤量を行った。出発原料には Li_2CO_3 、 TiO_2 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を用いて、エタノール中を溶媒としてボールミルで16時間湿式混合を行った。出発原料の混合粉末をボールとエタノールから分離し乾燥した後、アルミナ製坩堝中にて、 850°C 、2時間大気中で仮焼を行った。その後仮焼粉末を、粉砕のためエタノール中にてボールミル(120rpm/ジルコニアボール)で16時間処理を行った。粉砕粉末をボールとエタノールから分離、乾燥し粉末を得た。

[0085] 次いで、この粉末100部に、溶媒としてエタノール100部、トルエン200部をボールミルで加えて湿式混合した。その後ポリビニルブチラール系バインダー16部とフタル酸ベンジルブチル4.8部をさらに投入し、混合して固体電解質層用ペーストを調合した。

[0086] この固体電解質層用ペーストをドクターブレード法でPETフィルムを基材としてシート成形し、厚さ $15\mu\text{m}$ の固体電解質層用シートを得た。

[0087] (正極集電体層用ペースト及び負極集電体層ペーストの作製)

Cu粉とリン酸バナジウムリチウム粉末を重量比で100:9となるように混合した後、バインダーとしてエチルセルロース10部と、溶媒としてジヒドロターピネオール50部を加えて三本ロール混合・分散して集電体層用ペーストを作製した。

[0088] (活物質層ユニットの作製)

上記の固体電解質層用シート上に、スクリーン印刷により厚さ $5\mu\text{m}$ で正極集電体層用ペーストを印刷し、 80°C で10分間乾燥した。その上に、スク

リーン印刷により厚さ $5\ \mu\text{m}$ で正電極活物質層用ペーストを印刷し、 80°C で10分間乾燥し正極層ユニットとした。一方、固体電解質層用シート上にスクリーン印刷により厚さ $5\ \mu\text{m}$ で負電極活物質層用ペーストを印刷し、 80°C で10分間乾燥し、次に、その上に、スクリーン印刷により厚さ $5\ \mu\text{m}$ で負極集電体層用ペーストを印刷し、 80°C で、10分間乾燥し、負極層ユニットとした。次いでPETフィルムを剥離した。

[0089] (積層体の作製)

正極層ユニット、負極層ユニットおよび固体電解質層用シートを用いて、固体電解質層、正極集電体層、正極活物質層、固体電解質層、負極活物質層、負極集電体層、固体電解質層の順に形成されるように積み重ね積層体を得た。このとき、正極層ユニットの正極集電体層が一方の端面にのみ延出し、負極層ユニットの負極集電体層が他方の端面にのみ延出するように、各ユニットをずらして積み重ねた。その後、これを熱圧着により成形した後、切断して積層体を作製した。

[0090] (焼結体の作製)

得られた積層体に脱バインダーを行った後、同時焼成して焼結体を得た。脱バインダーは窒素中 50°C /時間で焼成温度 700°C まで昇温して、その温度に10時間保持し、同時焼成は、窒素中で昇温速度 200°C /時間で焼成温度 850°C まで昇温して、その温度に1時間保持し、焼成後は自然冷却した。同時焼成後の電池外観サイズは、 $3.2\text{mm} \times 2.5\text{mm} \times 0.4\text{mm}$ であった。

[0091] (充放電特性の評価)

得られた積層体は充放電試験器を用い、バネ付けピンで固定するタイプの治具に取り付け充放電容量を測定した。測定条件としては、充放電時の電流はいずれも $2\ \mu\text{A}$ で行い、電圧は 0V から 1.8V で行った。表2に測定した放電容量を示した。使用に十分な放電特性の閾値は $2.5\ \mu\text{Ah}$ である。

[0092] [実施例7]

(正極活物質及び負極活物質の作製)

本実施形態の効果を実証するために、リン酸バナジウムリチウムにおいて Li/V を 1.80 になるように原料の秤量を行い、実施例 6 と同様の方法で、リン酸バナジウムリチウム粉末を得た。さらにこのリン酸バナジウムリチウム粉末を用いて実施例 6 と同様の方法で、正極及び負極活物質層用ペーストを作製した。

[0093] (固体電解質層用ペーストの作製)

固体電解質として用いたリン酸チタンアルミニウムリチウムは、 $\text{Li}_f\text{Al}_g\text{Ti}_h\text{P}_i\text{O}_j$ の組成において、 $f = 1.5$ 、 $g = 0.5$ 、 $h = 1.5$ 、 $i = 3.0$ 、 $j = 12.0$ になるように秤量を行った。出発原料は Li_2CO_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を用い、エタノール中を溶媒としてボールミルで 16 時間湿式混合を行った。出発原料の混合粉末をボールとエタノールから分離し乾燥した後、アルミナ製坩堝中にて、 850°C 、2 時間大気中で仮焼を行った。その後仮焼粉末を、粉砕のためエタノール中にてボールミル (120 rpm/ジルコニアボール) で 16 時間処理を行った。粉砕粉末をボールとエタノールから分離、乾燥し粉末を得た。さらに実施例 6 と同様の方法を用いて積層体を作製した後、同様の方法で脱バイ、焼結を行った。その積層体の放電特性は実施例 6 と同様の方法で評価した。表 2 に測定した放電容量を示した。

[0094] [実施例 8]

(正極活物質及び負極活物質の作製)

本実施形態の効果を実証するために、リン酸バナジウムリチウムにおいて Li/V を 1.80 になるように原料の秤量を行い、実施例 6 と同様の方法で、リン酸バナジウムリチウム粉末を得た。さらにこのリン酸バナジウムリチウム粉末を用いて実施例 6 と同様の方法で、正極及び負極活物質層用ペーストを作製した。

[0095] (固体電解質層用ペーストの作製)

固体電解質として用いたリン酸チタンアルミニウムリチウムは、 $\text{Li}_f\text{Al}_g\text{Ti}_h\text{P}_i\text{O}_j$ の組成において、 $f = 2.0$ 、 $g = 1.0$ 、 $h = 1.0$ 、 $i = 3$

、 0 、 $j = 12.0$ になるように秤量を行った。出発原料は Li_2CO_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を用い、エタノール中を溶媒としてボールミルで16時間湿式混合を行った。出発原料の混合粉末をボールとエタノールから分離し乾燥した後、アルミナ製坩堝中にて、 850°C 、2時間大気中で仮焼を行った。その後仮焼粉末を、粉砕のためエタノール中にてボールミル（ 120rpm ／ジルコニアボール）で16時間処理を行った。粉砕粉末をボールとエタノールから分離、乾燥し粉末を得た。さらに実施例6と同様の方法を用いて積層体を作製した後、同様の方法で脱バイ、焼結を行った。その積層体の放電特性は実施例6と同様の方法で評価した。表2に測定した放電容量を示した。

[0096] [実施例9]

（正極活物質及び負極活物質の作製）

本実施形態の効果を実証するために、リン酸バナジウムリチウムにおいて Li/V を 1.80 になるように原料の秤量を行い、実施例6と同様の方法で、リン酸バナジウムリチウム粉末を得た。さらにこのリン酸バナジウムリチウム粉末を用いて実施例6と同様の方法で、正極及び負極活物質層用ペーストを作製した。

[0097] （固体電解質層用ペーストの作製）

固体電解質として用いたリン酸チタンアルミニウムリチウムは、 $\text{Li}_f\text{Al}_g\text{Ti}_h\text{P}_i\text{O}_j$ の組成において、 $f = 2.1$ 、 $g = 1.1$ 、 $h = 0.9$ 、 $i = 3.0$ 、 $j = 12.0$ になるように秤量を行った。出発原料は Li_2CO_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を用い、エタノール中を溶媒としてボールミルで16時間湿式混合を行った。出発原料の混合粉末をボールとエタノールから分離し乾燥した後、アルミナ製坩堝中にて、 850°C 、2時間大気中で仮焼を行った。その後仮焼粉末を、粉砕のためエタノール中にてボールミル（ 120rpm ／ジルコニアボール）で16時間処理を行った。粉砕粉末をボールとエタノールから分離、乾燥し粉末を得た。さらに実施例6と同様の方法を用いて積層体を作製した後、同様の方法で脱バイ、焼結を行った。

その積層体の放電特性は実施例6と同様の方法で評価した。表2に測定した放電容量を示した。

[0098] [実施例10]

(正極活物質及び負極活物質の作製)

本実施形態の効果を実証するために、リン酸バナジウムリチウムにおいて Li/V を1.80になるように原料の秤量を行い、実施例6と同様の方法で、リン酸バナジウムリチウム粉末を得た。さらにこのリン酸バナジウムリチウム粉末を用いて実施例6と同様の方法で、正極及び負極活物質層用ペーストを作製した。

[0099] (固体電解質層用ペーストの作製)

固体電解質として用いたリン酸チタンアルミニウムリチウムは、 $Li_fAl_gTi_hP_iO_j$ の組成において、 $f=0.5$ 、 $g=0.02$ 、 $h=1.0$ 、 $i=2.8$ 、 $j=9.28$ になるように秤量を行った。出発原料は Li_2CO_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 $NH_4H_2PO_4$ を用い、エタノール中を溶媒としてボールミルで16時間湿式混合を行った。出発原料の混合粉末をボールとエタノールから分離し乾燥した後、アルミナ製坩堝中にて、 $850^{\circ}C$ 、2時間大気中で仮焼を行った。その後仮焼粉末を、粉砕のためエタノール中にてボールミル(120rpm/ジルコニアボール)で16時間処理を行った。粉砕粉末をボールとエタノールから分離、乾燥し粉末を得た。さらに実施例6と同様の方法を用いて積層体を作製した後、同様の方法で脱バイ、焼結を行った。その積層体の放電特性は実施例6と同様の方法で評価した。表2に測定した放電容量を示した。

[0100] [実施例11]

(正極活物質及び負極活物質の作製)

本実施形態の効果を実証するために、リン酸バナジウムリチウムにおいて Li/V を1.80になるように原料の秤量を行い、実施例6と同様の方法で、リン酸バナジウムリチウム粉末を得た。さらにこのリン酸バナジウムリチウム粉末を用いて実施例6と同様の方法で、正極及び負極活物質層用ペーストを作製した。

トを作製した。

[0101] (固体電解質層用ペーストの作製)

固体電解質として用いたリン酸チタンアルミニウムリチウムは、 $\text{Li}_f\text{Al}_g\text{Ti}_h\text{P}_i\text{O}_j$ の組成において、 $f=0.5$ 、 $g=0.02$ 、 $h=2.0$ 、 $i=3.2$ 、 $j=12.28$ になるように秤量を行った。出発原料は Li_2CO_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を用い、エタノール中を溶媒としてボールミルで16時間湿式混合を行った。出発原料の混合粉末をボールとエタノールから分離し乾燥した後、アルミナ製坩堝中にて、 850°C 、2時間大気中で仮焼を行った。その後仮焼粉末を、粉砕のためエタノール中にてボールミル(120rpm/ジルコニアボール)で16時間処理を行った。粉砕粉末をボールとエタノールから分離、乾燥し粉末を得た。さらに実施例6と同様の方法を用いて積層体を作製した後、同様の方法で脱バイ、焼結を行った。その積層体の放電特性は実施例6と同様の方法で評価した。表2に測定した放電容量を示した。

[0102] [実施例12]

(正極活物質及び負極活物質の作製)

本実施形態の効果を実証するために、リン酸バナジウムリチウムにおいて Li/V を1.80になるように原料の秤量を行い、実施例6と同様の方法で、リン酸バナジウムリチウム粉末を得た。さらにこのリン酸バナジウムリチウム粉末を用いて実施例6と同様の方法で、正極及び負極活物質層用ペーストを作製した。

[0103] (固体電解質層用ペーストの作製)

固体電解質として用いたリン酸チタンアルミニウムリチウムは、 $\text{Li}_f\text{Al}_g\text{Ti}_h\text{P}_i\text{O}_j$ の組成において、 $f=0.5$ 、 $g=1.0$ 、 $h=1.0$ 、 $i=2.8$ 、 $j=10.75$ になるように秤量を行った。出発原料は Li_2CO_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を用い、エタノール中を溶媒としてボールミルで16時間湿式混合を行った。出発原料の混合粉末をボールとエタノールから分離し乾燥した後、アルミナ製坩堝中にて、 850°C 、2時間大気

中で仮焼を行った。その後仮焼粉末を、粉砕のためエタノール中にてボールミル（120rpm／ジルコニアボール）で16時間処理を行った。粉砕粉末をボールとエタノールから分離、乾燥し粉末を得た。さらに実施例6と同様の方法を用いて積層体を作製した後、同様の方法で脱バイ、焼結を行った。その積層体の放電特性は実施例6と同様の方法で評価した。表2に測定した放電容量を示した。

[0104] [実施例13]

（正極活物質及び負極活物質の作製）

本実施形態の効果を実証するために、リン酸バナジウムリチウムにおいて Li/V を1.80になるように原料の秤量を行い、実施例6と同様の方法で、リン酸バナジウムリチウム粉末を得た。さらにこのリン酸バナジウムリチウム粉末を用いて実施例6と同様の方法で、正極及び負極活物質層用ペーストを作製した。

[0105] （固体電解質層用ペーストの作製）

固体電解質として用いたリン酸チタンアルミニウムリチウムは、 $Li_fAl_gTi_hP_iO_j$ の組成において、 $f=0.5$ 、 $g=1.0$ 、 $h=2.0$ 、 $i=3.2$ 、 $j=13.75$ になるように秤量を行った。出発原料は Li_2CO_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 $NH_4H_2PO_4$ を用い、エタノール中を溶媒としてボールミルで16時間湿式混合を行った。出発原料の混合粉末をボールとエタノールから分離し乾燥した後、アルミナ製坩堝中にて、850℃、2時間大気中で仮焼を行った。その後仮焼粉末を、粉砕のためエタノール中にてボールミル（120rpm／ジルコニアボール）で16時間処理を行った。粉砕粉末をボールとエタノールから分離、乾燥し粉末を得た。さらに実施例6と同様の方法を用いて積層体を作製した後、同様の方法で脱バイ、焼結を行った。その積層体の放電特性は実施例6と同様の方法で評価した。表2に測定した放電容量を示した。

[0106] [実施例14]

（正極活物質及び負極活物質の作製）

本実施形態の効果を実証するために、リン酸バナジウムリチウムにおいて Li/V を 1.80 になるように原料の秤量を行い、実施例 6 と同様の方法で、リン酸バナジウムリチウム粉末を得た。さらにこのリン酸バナジウムリチウム粉末を用いて実施例 6 と同様の方法で、正極及び負極活物質層用ペーストを作製した。

[0107] (固体電解質層用ペーストの作製)

固体電解質として用いたリン酸チタンアルミニウムリチウムは、 $\text{Li}_f\text{Al}_g\text{Ti}_h\text{P}_i\text{O}_j$ の組成において、 $f = 3.0$ 、 $g = 0.1$ 、 $h = 1.0$ 、 $i = 2.8$ 、 $j = 10.65$ になるように秤量を行った。出発原料は Li_2CO_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を用い、エタノール中を溶媒としてボールミルで 16 時間湿式混合を行った。出発原料の混合粉末をボールとエタノールから分離し乾燥した後、アルミナ製坩堝中にて、 850°C 、2 時間大気中で仮焼を行った。その後仮焼粉末を、粉砕のためエタノール中にてボールミル (120 rpm/ジルコニアボール) で 16 時間処理を行った。粉砕粉末をボールとエタノールから分離、乾燥し粉末を得た。さらに実施例 6 と同様の方法を用いて積層体を作製した後、同様の方法で脱バイ、焼結を行った。その積層体の放電特性は実施例 6 と同様の方法で評価した。表 2 に測定した放電容量を示した。

[0108] [実施例 15]

(正極活物質及び負極活物質の作製)

本実施形態の効果を実証するために、リン酸バナジウムリチウムにおいて Li/V を 1.80 になるように原料の秤量を行い、実施例 6 と同様の方法で、リン酸バナジウムリチウム粉末を得た。さらにこのリン酸バナジウムリチウム粉末を用いて実施例 6 と同様の方法で、正極及び負極活物質層用ペーストを作製した。

[0109] (固体電解質層用ペーストの作製)

固体電解質として用いたリン酸チタンアルミニウムリチウムは、 $\text{Li}_f\text{Al}_g\text{Ti}_h\text{P}_i\text{O}_j$ の組成において、 $f = 3.0$ 、 $g = 0.1$ 、 $h = 2.0$ 、 $i = 3$

、2、 $j = 13.65$ になるように秤量を行った。出発原料は Li_2CO_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を用い、エタノール中を溶媒としてボールミルで16時間湿式混合を行った。出発原料の混合粉末をボールとエタノールから分離し乾燥した後、アルミナ製坩堝中にて、 850°C 、2時間大気中で仮焼を行った。その後仮焼粉末を、粉砕のためエタノール中にてボールミル（ 120rpm ／ジルコニアボール）で16時間処理を行った。粉砕粉末をボールとエタノールから分離、乾燥し粉末を得た。さらに実施例6と同様の方法を用いて積層体を作製した後、同様の方法で脱バイ、焼結を行った。その積層体の放電特性は実施例6と同様の方法で評価した。表2に測定した放電容量を示した。

[0110] [実施例16]

（正極活物質及び負極活物質の作製）

本実施形態の効果を実証するために、リン酸バナジウムリチウムにおいて Li/V を1.80になるように原料の秤量を行い、実施例6と同様の方法で、リン酸バナジウムリチウム粉末を得た。さらにこのリン酸バナジウムリチウム粉末を用いて実施例6と同様の方法で、正極及び負極活物質層用ペーストを作製した。

[0111] （固体電解質層用ペーストの作製）

固体電解質として用いたリン酸チタンアルミニウムリチウムは、 $\text{Li}_f\text{Al}_g\text{Ti}_h\text{P}_i\text{O}_j$ の組成において、 $f = 3.0$ 、 $g = 1.0$ 、 $h = 1.0$ 、 $i = 2.8$ 、 $j = 12.0$ になるように秤量を行った。出発原料は Li_2CO_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を用い、エタノール中を溶媒としてボールミルで16時間湿式混合を行った。出発原料の混合粉末をボールとエタノールから分離し乾燥した後、アルミナ製坩堝中にて、 850°C 、2時間大気中で仮焼を行った。その後仮焼粉末を、粉砕のためエタノール中にてボールミル（ 120rpm ／ジルコニアボール）で16時間処理を行った。粉砕粉末をボールとエタノールから分離、乾燥し粉末を得た。さらに実施例6と同様の方法を用いて積層体を作製した後、同様の方法で脱バイ、焼結を行った。

その積層体の放電特性は実施例6と同様の方法で評価した。表2に測定した放電容量を示した。

[0112] [実施例17]

(正極活物質及び負極活物質の作製)

本実施形態の効果を実証するために、リン酸バナジウムリチウムにおいて Li/V を1.80になるように原料の秤量を行い、実施例6と同様の方法で、リン酸バナジウムリチウム粉末を得た。さらにこのリン酸バナジウムリチウム粉末を用いて実施例6と同様の方法で、正極及び負極活物質層用ペーストを作製した。

[0113] (固体電解質層用ペーストの作製)

固体電解質として用いたリン酸チタンアルミニウムリチウムは、 $Li_fAl_gTi_hP_iO_j$ の組成において、 $f=3.0$ 、 $g=1.0$ 、 $h=2.0$ 、 $i=3.2$ 、 $j=15.0$ になるように秤量を行った。出発原料は Li_2CO_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 $NH_4H_2PO_4$ を用い、エタノール中を溶媒としてボールミルで16時間湿式混合を行った。出発原料の混合粉末をボールとエタノールから分離し乾燥した後、アルミナ製坩堝中にて、 $850^{\circ}C$ 、2時間大気中で仮焼を行った。その後仮焼粉末を、粉砕のためエタノール中にてボールミル(120rpm/ジルコニアボール)で16時間処理を行った。粉砕粉末をボールとエタノールから分離、乾燥し粉末を得た。さらに実施例6と同様の方法を用いて積層体を作製した後、同様の方法で脱バイ、焼結を行った。その積層体の放電特性は実施例6と同様の方法で評価した。表2に測定した放電容量を示した。

[0114] [比較例5]

(正極活物質及び負極活物質の作製)

本比較例として、リン酸バナジウムリチウムにおいて Li/V を1.48になるように原料の秤量を行い、実施例6と同様の方法で、リン酸バナジウムリチウム粉末を得た。さらにこのリン酸バナジウムリチウム粉末を用いて実施例6と同様の方法で、正極及び負極活物質層用ペーストを作製した。

[0115] (固体電解質層用ペーストの作製)

固体電解質として用いたリン酸チタンアルミニウムリチウムは、 $\text{Li}_f\text{Al}_g\text{Ti}_h\text{P}_i\text{O}_j$ の組成において、 $f = 1.02$ 、 $g = 0.13$ 、 $h = 1.91$ 、 $i = 3.0$ 、 $j = 12.03$ になるように秤量を行った。出発原料は Li_2CO_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を用い、エタノール中を溶媒としてボールミルで16時間湿式混合を行った。出発原料の混合粉末をボールとエタノールから分離し乾燥した後、アルミナ製坩堝中にて、 850°C 、2時間大気中で仮焼を行った。その後仮焼粉末を、粉砕のためエタノール中にてボールミル（ 120rpm ／ジルコニアボール）で16時間処理を行った。粉砕粉末をボールとエタノールから分離、乾燥し粉末を得た。さらに実施例6と同様の方法を用いて積層体を作製した後、同様の方法で脱バイ、焼結を行った。その積層体の放電特性は実施例6と同様の方法で評価した。表2に測定した放電容量を示した。

[0116] [比較例6]

(正極活物質及び負極活物質の作製)

本比較例として、リン酸バナジウムリチウムにおいて Li/V を1.48になるように原料の秤量を行い、実施例6と同様の方法で、リン酸バナジウムリチウム粉末を得さらにこのリン酸バナジウムリチウム粉末を用いて実施例6と同様の方法で、正極及び負極活物質層用ペーストを作製した。

[0117] (固体電解質層用ペーストの作製)

固体電解質として用いたリン酸チタンアルミニウムリチウムは、 $\text{Li}_f\text{Al}_g\text{Ti}_h\text{P}_i\text{O}_j$ の組成において、 $f = 1.5$ 、 $g = 0.5$ 、 $h = 1.5$ 、 $i = 3.0$ 、 $j = 12.0$ になるように秤量を行った。出発原料は Li_2CO_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を用い、エタノール中を溶媒としてボールミルで16時間湿式混合を行った。出発原料の混合粉末をボールとエタノールから分離し乾燥した後、アルミナ製坩堝中にて、 850°C 、2時間大気中で仮焼を行った。その後仮焼粉末を、粉砕のためエタノール中にてボールミル（ 120rpm ／ジルコニアボール）で16時間処理を行った。粉砕粉末

をボールとエタノールから分離、乾燥し粉末を得た。さらに実施例6と同様の方法を用いて積層体を作製した後、同様の方法で脱バイ、焼結を行った。その積層体の放電特性は実施例6と同様の方法で評価した。表2に測定した放電容量を示した。

[0118] [比較例7]

(正極活物質及び負極活物質の作製)

本比較例として、リン酸バナジウムリチウムにおいて Li/V を1.48になるように原料の秤量を行い、実施例6と同様の方法で、リン酸バナジウムリチウム粉末を得さらにこのリン酸バナジウムリチウム粉末を用いて実施例6と同様の方法で、正極及び負極活物質層用ペーストを作製した。

[0119] (固体電解質層用ペーストの作製)

固体電解質として用いたリン酸チタンアルミニウムリチウムは、 $Li_fAl_gTi_hP_iO_j$ の組成において、 $f=2.0$ 、 $g=1.0$ 、 $h=1.0$ 、 $i=3.0$ 、 $j=12.0$ になるように秤量を行った。出発原料は Li_2CO_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 $NH_4H_2PO_4$ を用い、エタノール中を溶媒としてボールミルで16時間湿式混合を行った。出発原料の混合粉末をボールとエタノールから分離し乾燥した後、アルミナ製坩堝中にて、 $850^{\circ}C$ 、2時間大気中で仮焼を行った。その後仮焼粉末を、粉砕のためエタノール中にてボールミル(120rpm/ジルコニアボール)で16時間処理を行った。粉砕粉末をボールとエタノールから分離、乾燥し粉末を得た。さらに実施例6と同様の方法を用いて積層体を作製した後、同様の方法で脱バイ、焼結を行った。その積層体の放電特性は実施例6と同様の方法で評価した。表2に測定した放電容量を示した。

[0120] [比較例8]

(正極活物質及び負極活物質の作製)

本比較例として、リン酸バナジウムリチウムにおいて Li/V を1.48になるように原料の秤量を行い、実施例6と同様の方法で、リン酸バナジウムリチウム粉末を得さらにこのリン酸バナジウムリチウム粉末を用いて実施例

6と同様の方法で、正極及び負極活物質層用ペーストを作製した。

[0121] (固体電解質層用ペーストの作製)

固体電解質として用いたリン酸チタンアルミニウムリチウムは、 $\text{Li}_f\text{Al}_g\text{Ti}_h\text{P}_i\text{O}_j$ の組成において、 $f=0.5$ 、 $g=0.02$ 、 $h=1.0$ 、 $i=2.8$ 、 $j=9.28$ になるように秤量を行った。出発原料は Li_2CO_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を用い、エタノール中を溶媒としてボールミルで16時間湿式混合を行った。出発原料の混合粉末をボールとエタノールから分離し乾燥した後、アルミナ製坩堝中にて、 850°C 、2時間大気中で仮焼を行った。その後仮焼粉末を、粉砕のためエタノール中にてボールミル(120rpm/ジルコニアボール)で16時間処理を行った。粉砕粉末をボールとエタノールから分離、乾燥し粉末を得た。さらに実施例6と同様の方法を用いて積層体を作製した後、同様の方法で脱バイ、焼結を行った。その積層体の放電特性は実施例6と同様の方法で評価した。表2に測定した放電容量を示した。

[0122] [比較例9]

(正極活物質及び負極活物質の作製)

本比較例として、リン酸バナジウムリチウムにおいて Li/V を1.48になるように原料の秤量を行い、実施例6と同様の方法で、リン酸バナジウムリチウム粉末を得さらにこのリン酸バナジウムリチウム粉末を用いて実施例6と同様の方法で、正極及び負極活物質層用ペーストを作製した。

[0123] (固体電解質層用ペーストの作製)

固体電解質として用いたリン酸チタンアルミニウムリチウムは、 $\text{Li}_f\text{Al}_g\text{Ti}_h\text{P}_i\text{O}_j$ の組成において、 $f=0.5$ 、 $g=1.0$ 、 $h=2.0$ 、 $i=3.2$ 、 $j=13.75$ になるように秤量を行った。出発原料は Li_2CO_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を用い、エタノール中を溶媒としてボールミルで16時間湿式混合を行った。出発原料の混合粉末をボールとエタノールから分離し乾燥した後、アルミナ製坩堝中にて、 850°C 、2時間大気中で仮焼を行った。その後仮焼粉末を、粉砕のためエタノール中にてボール

ミル（120rpm／ジルコニアボール）で16時間処理を行った。粉碎粉末をボールとエタノールから分離、乾燥し粉末を得た。さらに実施例6と同様の方法を用いて積層体を作製した後、同様の方法で脱バイ、焼結を行った。その積層体の放電特性は実施例6と同様の方法で評価した。表2に測定した放電容量を示した。

[0124] [比較例10]

（正極活物質及び負極活物質の作製）

本比較例として、リン酸バナジウムリチウムにおいて Li/V を1.48になるように原料の秤量を行い、実施例6と同様の方法で、リン酸バナジウムリチウム粉末を得さらにこのリン酸バナジウムリチウム粉末を用いて実施例6と同様の方法で、正極及び負極活物質層用ペーストを作製した。

[0125] （固体電解質層用ペーストの作製）

固体電解質として用いたリン酸チタンアルミニウムリチウムは、 $Li_fAl_gTi_hP_iO_j$ の組成において、 $f=3.0$ 、 $g=0.1$ 、 $h=1.0$ 、 $i=2.8$ 、 $j=10.65$ になるように秤量を行った。出発原料は Li_2CO_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 $NH_4H_2PO_4$ を用い、エタノール中を溶媒としてボールミルで16時間湿式混合を行った。出発原料の混合粉末をボールとエタノールから分離し乾燥した後、アルミナ製坩堝中にて、850℃、2時間大気中で仮焼を行った。その後仮焼粉末を、粉碎のためエタノール中にてボールミル（120rpm／ジルコニアボール）で16時間処理を行った。粉碎粉末をボールとエタノールから分離、乾燥し粉末を得た。さらに実施例6と同様の方法を用いて積層体を作製した後、同様の方法で脱バイ、焼結を行った。その積層体の放電特性は実施例6と同様の方法で評価した。表2に測定した放電容量を示した。

[0126] [比較例11]

（正極活物質及び負極活物質の作製）

本比較例として、リン酸バナジウムリチウムにおいて Li/V を1.48になるように原料の秤量を行い、実施例6と同様の方法で、リン酸バナジウム

リチウム粉末を得さらにこのリン酸バナジウムリチウム粉末を用いて実施例 6 と同様の方法で、正極及び負極活物質層用ペーストを作製した。

[0127] (固体電解質層用ペーストの作製)

固体電解質として用いたリン酸チタンアルミニウムリチウムは、 $\text{Li}_f\text{Al}_g\text{Ti}_h\text{P}_i\text{O}_j$ の組成において、 $f = 3.0$ 、 $g = 1.0$ 、 $h = 2.0$ 、 $i = 3.2$ 、 $j = 15.0$ になるように秤量を行った。出発原料は Li_2CO_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を用い、エタノール中を溶媒としてボールミルで 16 時間湿式混合を行った。出発原料の混合粉末をボールとエタノールから分離し乾燥した後、アルミナ製坩堝中にて、 850°C 、2 時間大気中で仮焼を行った。その後仮焼粉末を、粉砕のためエタノール中にてボールミル (120rpm / ジルコニアボール) で 16 時間処理を行った。粉砕粉末をボールとエタノールから分離、乾燥し粉末を得た。さらに実施例 6 と同様の方法を用いて積層体を作製した後、同様の方法で脱バイ、焼結を行った。その積層体の放電特性は実施例 6 と同様の方法で評価した。表 2 に測定した放電容量を示した。

[0128] 表 2 からわかるように、リン酸チタンアルミニウムリチウムを固体電解質として用いた全固体電池において、本発明に係る範囲の Li / V と 2 価の V を有するリン酸バナジウムリチウムを活物質層に用いた場合の方が、明らかに高い放電容量が得られていることが分かる。

[0129]

[表2]

	Li/V	2価のV割合(%)	Li _f Al _g Ti _h P _i O _j					作製電池の放電容量(μAh)
			f	g	h	i	j	
実施例6	1.80	33	1.02	0.13	1.91	3.00	12.03	4.98
実施例7	1.80	33	1.50	0.50	1.50	3.00	12.00	3.81
実施例8	1.80	33	2.00	1.00	1.00	3.00	12.00	2.65
実施例9	1.80	33	2.10	1.10	0.90	3.00	12.00	2.57
実施例10	1.80	33	0.50	0.02	1.00	2.80	9.28	2.99
実施例11	1.80	33	0.50	0.02	2.00	3.20	12.28	3.24
実施例12	1.80	33	0.50	1.00	1.00	2.80	10.75	2.78
実施例13	1.80	33	0.50	1.00	2.00	3.20	13.75	2.53
実施例14	1.80	33	3.00	0.10	1.00	2.80	10.65	2.83
実施例15	1.80	33	3.00	0.10	2.00	3.20	13.65	2.52
実施例16	1.80	33	3.00	1.00	1.00	2.80	12.00	2.70
実施例17	1.80	33	3.00	1.00	2.00	3.20	15.00	2.54
比較例5	1.48	1	1.02	0.13	1.91	3.00	12.03	1.61
比較例6	1.48	1	1.50	0.50	1.50	3.00	12.00	1.23
比較例7	1.48	1	2.00	1.00	1.00	3.00	12.00	0.76
比較例8	1.48	1	0.50	0.02	1.00	2.80	9.28	1.05
比較例9	1.48	1	0.50	1.00	2.00	3.20	13.75	0.88
比較例10	1.48	1	3.00	0.10	1.00	2.80	10.65	0.99
比較例11	1.48	1	3.00	1.00	2.00	3.20	15.00	0.89

[0130] [実施例18]

(正極活物質の作製)

本実施形態の効果を実証するために、リン酸バナジウムリチウムにおいてLi/Vを1.93、になるように原料の秤量を行った。出発原料にはLi₂CO₃、LiPO₃、V₂O₃、NH₄H₂PO₄を用いた。はじめに、出発原料を秤量後、エタノール中にてボールミル(120rpm/ジルコニアボール)で16時間、混合・粉砕を行った。出発原料の混合粉末をボールとエタノールから分離し乾燥した後、マグネシア製坩堝を用いて仮焼を行った。仮焼はリン酸バナジウムリチウム中に生成する2価のV量を制御するために、還元雰囲気中の水素含有量を変化させ、850℃、2時間で行った。その後仮焼粉末を、粉砕のためエタノール中にてボールミル(120rpm/ジルコニアボール)で16時間処理を行った。粉砕粉末をボールとエタノールから分離し乾燥後、リン酸バナジウムリチウム粉末を得た。リン酸バナジウムリチウムの組成はICPを用いてLi/Vが1.93であることを確認した。また、含有V中の2価Vの量はXPSを用いて、それぞれのリン酸バナジウムリチウム中の2価のV量が49%であることを確認した。

[0131] (負極活物質の作製)

本実施形態の効果を実証するために、リン酸バナジウムリチウムにおいてL

i/V が1.70になるように原料の秤量を行った。出発原料には Li_2CO_3 、 $LiPO_3$ 、 V_2O_3 、 $NH_4H_2PO_4$ を用いた。はじめに、出発原料を秤量後、エタノール中にてボールミル（120rpm／ジルコニアボール）で16時間、混合・粉砕を行った。出発原料の混合粉末をボールとエタノールから分離し乾燥した後、マグネシア製坩堝を用いて仮焼を行った。仮焼はリン酸バナジウムリチウム中に生成する2価のV量を制御するために、還元雰囲気中の水素含有量を変化させ、850℃、2時間で行った。その後仮焼粉末を、粉砕のためエタノール中にてボールミル（120rpm／ジルコニアボール）で16時間処理を行った。粉砕粉末をボールとエタノールから分離し乾燥後、リン酸バナジウムリチウム粉末を得た。リン酸バナジウムリチウムの組成はICPを用いて Li/V が1.70であることを確認した。また、含有V中の2価Vの量はXPSを用いて、それぞれのリン酸バナジウムリチウム中の2価のV量が20%であることを確認した。

[0132]（正極活物質層用ペーストの作製）

Li/V が1.93でかつ2価のV量が49%であるリン酸バナジウムリチウム粉末を用いて正極活物質層用ペーストを作製した。正極活物質層用ペーストはリン酸バナジウムリチウム粉末100部に、バインダーとしてエチルセルロース15部と、溶媒としてジヒドロターピネオール65部とを加えて、三本ロールで混練・分散して正極活物質層用ペーストとした。

[0133]（負極活物質層用ペーストの作製）

Li/V が1.70でかつ2価のV量が20%であるリン酸バナジウムリチウム粉末を用いて負極活物質層用ペーストを作製した。負極活物質層用ペーストはリン酸バナジウムリチウム粉末100部に、バインダーとしてエチルセルロース15部と、溶媒としてジヒドロターピネオール65部とを加えて、三本ロールで混練・分散して負極活物質層用ペーストとした。

[0134]（固体電解質層用ペーストの作製）

固体電解質として用いたリン酸チタンアルミニウムリチウムは、 $Li_fAl_gTi_hP_iO_j$ の組成において、 $f=1.3$ 、 $g=0.3$ 、 $h=1.7$ 、 $i=3$

、 O 、 $j = 1, 2$ 、 O になるように秤量を行った。出発原料には Li_2CO_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を用い、エタノール中を溶媒としてボールミルで16時間湿式混合を行った。出発原料の混合粉末をボールとエタノールから分離した後、アルミナ製坩堝中にて、 850°C 、2時間大気中で仮焼を行った。その後仮焼粉末を、粉砕のためエタノール中にてボールミル（ 120rpm ／ジルコニアボール）で16時間処理を行った。粉砕粉末をボールとエタノールから分離、乾燥し粉末を得た。

[0135] 次いで、この粉末100部に、溶媒としてエタノール100部、トルエン200部をボールミルで加えて湿式混合した。その後ポリビニルブチラル系バインダー16部とフタル酸ベンジルブチル4.8部をさらに投入し、混合して固体電解質層用ペーストを調合した。

[0136] この固体電解質層用ペーストをドクターブレード法でPETフィルムを基材としてシート成形し、厚さ $15\mu\text{m}$ の固体電解質層用シートを得た。

[0137] （正極集電体層用ペースト及び負極集電体層用ペーストの作製）

正極集電体としてCu粉とLi/Vが1.93のリン酸バナジウムリチウム粉末を、また、負極集電体としてCu粉とLi/Vが1.70のリン酸バナジウムリチウム粉末をCu粉とリン酸バナジウムリチウム粉末が重量比で100：9となるように混合した後、バインダーとしてエチルセルロース10部と、溶媒としてジヒドロターピネオール50部を加えて三本ロールで混練混合・分散して正極集電体層用ペースト及び負極集電体層用ペーストを作製した。

[0138] （活物質ユニットの作製）

上記の固体電解質層用シート上に、スクリーン印刷により厚さ $5\mu\text{m}$ で正極集電体層用ペーストを印刷し、 80°C で10分間乾燥した。その上に、スクリーン印刷により厚さ $5\mu\text{m}$ で正電極活物質層用ペーストを印刷し、 80°C で10分間乾燥し正極層ユニットとした。一方、固体電解質層用シート上にスクリーン印刷により厚さ $5\mu\text{m}$ で負電極活物質層用ペーストを印刷し、 80°C で10分間乾燥し、次に、その上に、スクリーン印刷により厚さ $5\mu\text{m}$

で負極集電体層用ペーストを印刷し、80℃で、10分間乾燥し、負極層ユニットとした。次いでPETフィルムを剥離した。

[0139] (積層体の作製)

正極層ユニット、負極層ユニットおよび固体電解質層用シートを用いて、固体電解質層、正極集電体層、正極活物質層、固体電解質層、負極活物質層、負極集電体層、固体電解質層の順に形成されるように積み重ね一層品を得た。このとき、正極層ユニットの正極集電体層が一方の端面にのみ延出し、負極層ユニットの負極集電体層が他方の端面にのみ延出するように、各ユニットをずらして積み重ねた。その後、これを熱圧着により成形した後、切断して積層体を作製した。

[0140] (焼結体の作製)

得られた積層体に脱バインダーを行った後、同時焼成して焼結体を得た。脱バインダーは窒素中50℃/時間で焼成温度700℃まで昇温して、その温度に10時間保持し、同時焼成は、窒素中で昇温速度200℃/時間で焼成温度850℃まで昇温して、その温度に1時間保持し、焼成後は自然冷却した。同時焼成後の電池外観サイズは、3.2mm×2.5mm×0.4mmであった。

[0141] (充放電特性の評価)

得られた積層体は充放電試験器を用い、バネ付けピンで固定するタイプの治具に取り付け充放電容量を測定した。測定条件として、充放電時の電流はいずれも2μAで行い、電圧は0Vから1.8Vで行った。表3に測定した放電容量を示した。使用に十分な放電特性の閾値は2.5μAhである。

[0142] [実施例19]

本実施例においては、正極活物質層用ペースト並びに正極集電体層用ペースト用として、リン酸バナジウムリチウムのLi/Vを2.30になるように原料の秤量を行い、また、負極活物質層用ペースト並びに正極集電体層用ペースト用として、リン酸バナジウムリチウムのLi/Vを1.55になるように原料の秤量を行った。これらに対し実施例18と同様の方法を用いてリ

ン酸バナジウムリチウム粉末を作製した。リン酸バナジウムリチウムの組成はICPを用いて、 Li/V を2.30及び1.55であることを確認した。また、含有V中の2価Vの量はXPSを用いて、リン酸バナジウムリチウム中の2価のV量が、78%及び5%であることを確認した。さらに実施例18と同様の方法を用いて積層体を作製した後、同様の方法で脱バイ、焼結を行った。その積層体の放電特性は実施例18と同様の方法で評価した。表3に測定した放電容量を示した。

[0143] [実施例20]

本実施例においては、正極活物質層用ペースト並びに正極集電体層用ペースト用として、リン酸バナジウムリチウムの Li/V を2.30になるように原料の秤量を行い、また、負極活物質層用ペースト並びに正極集電体層用ペースト用として、リン酸バナジウムリチウムの Li/V を1.80になるように原料の秤量を行った。これらに対し実施例18と同様の方法を用いてリン酸バナジウムリチウム粉末を作製した。リン酸バナジウムリチウムの組成はICPを用いて、 Li/V を2.30及び1.80であることを確認した。また、含有V中の2価Vの量はXPSを用いて、リン酸バナジウムリチウム中の2価のV量が、78%及び33%であることを確認した。さらに実施例18と同様の方法を用いて積層体を作製した後、同様の方法で脱バイ、焼結を行った。その積層体の放電特性は実施例18と同様の方法で評価した。表3に測定した放電容量を示した。

[0144] [実施例21]

本実施例においては、正極活物質層用ペースト並びに正極集電体層用ペースト用として、リン酸バナジウムリチウムの Li/V を1.70になるように原料の秤量を行い、また、負極活物質層用ペースト並びに正極集電体層用ペースト用として、リン酸バナジウムリチウムの Li/V を1.55になるように原料の秤量を行った。これらに対し実施例18と同様の方法を用いてリン酸バナジウムリチウム粉末を作製した。リン酸バナジウムリチウムの組成はICPを用いて、 Li/V を1.70及び1.55であることを確認した。

。また、含有V中の2価Vの量はXPSを用いて、リン酸バナジウムリチウム中の2価のV量が、20%及び5%であることを確認した。さらに実施例18と同様の方法を用いて積層体を作製した後、同様の方法で脱バイ、焼結を行った。その積層体の放電特性は実施例18と同様の方法で評価した。表3に測定した放電容量を示した。

[0145] [比較例12]

本比較例においては、正極活物質層用ペースト並びに正極集電体層用ペースト用として、リン酸バナジウムリチウムのLi/Vを2.60になるように原料の秤量を行い、また、負極活物質層用ペースト並びに正極集電体層用ペースト用として、リン酸バナジウムリチウムのLi/Vを1.48になるように原料の秤量を行った。これらに対し実施例18と同様の方法を用いてリン酸バナジウムリチウム粉末を作製した。リン酸バナジウムリチウムの組成はICPを用いて、Li/Vを2.60及び1.48であることを確認した。また、含有V中の2価Vの量はXPSを用いて、リン酸バナジウムリチウム中の2価のV量が、85%及び1%であることを確認した。さらに実施例18と同様の方法を用いて積層体を作製した後、同様の方法で脱バイ、焼結を行った。その積層体の放電特性は実施例18と同様の方法で評価した。表3に測定した放電容量を示した。

[0146] [比較例13]

本比較例においては、正極活物質層用ペースト並びに正極集電体層用ペースト用として、リン酸バナジウムリチウムのLi/Vを1.80になるように原料の秤量を行い、また、負極活物質層用ペースト並びに正極集電体層用ペースト用として、リン酸バナジウムリチウムのLi/Vを1.48になるように原料の秤量を行った。これらに対し実施例18と同様の方法を用いてリン酸バナジウムリチウム粉末を作製した。リン酸バナジウムリチウムの組成はICPを用いて、Li/Vを1.80及び1.48であることを確認した。また、含有V中の2価Vの量はXPSを用いて、リン酸バナジウムリチウム中の2価のV量が、33%及び1%であることを確認した。さらに実施例

18と同様の方法を用いて積層体を作製した後、同様の方法で脱バイ、焼結を行った。その積層体の放電特性は実施例18と同様の方法で評価した。表3に測定した放電容量を示した。

[0147] 表3からもわかるように、本発明に係る範囲の Li/V と2価の V を有するリン酸バナジウムリチウムをそれぞれ正極活物質層及び負極活物質層に用いた全固体電池は明らかに高い放電容量が得られていることが分かる。

[0148] [表3]

	正極: Li/V	正極: 2価の V 割合(%)	負極: Li/V	負極: 2価の V 割合(%)	$\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z\text{P}_w\text{O}_v$					作製電池の充電容量 (μAh)
					f	g	h	i	j	
実施例18	1.93	49	1.70	20	1.30	0.30	1.70	3.00	12.00	6.91
実施例19	2.30	78	1.55	5	1.30	0.30	1.70	3.00	12.00	5.46
実施例20	2.30	79	1.30	33	1.30	0.30	1.70	3.00	12.00	6.08
実施例21	1.70	20	1.55	5	1.30	0.30	1.70	3.00	12.00	6.38
比較例12	2.60	85	1.48	1	1.30	0.30	1.70	3.00	12.00	1.33
比較例13	1.80	33	1.48	1	1.30	0.30	1.70	3.00	12.00	2.29

[0149] [実施例22]

(正極活物質の作製)

本実施形態の効果を実証するために、リン酸バナジウムリチウムにおいて Li/V を2.30になるように原料の秤量を行った。出発原料には Li_2CO_3 、 LiPO_3 、 V_2O_5 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を用いた。はじめに、出発原料を秤量後、エタノール中にてボールミル(120rpm/ジルコニアボール)で16時間、混合・粉砕を行った。出発原料の混合粉末をボールとエタノールから分離し乾燥した後、マグネシア製坩堝を用いて仮焼を行った。仮焼はリン酸バナジウムリチウム中に生成する2価の V 量を制御するために、還元雰囲気中の水素含有量を変化させ、850℃、2時間で行った。その後仮焼粉末を、粉砕のためエタノール中にてボールミル(120rpm/ジルコニアボール)で16時間処理を行った。粉砕粉末をボールとエタノールから分離し乾燥後、リン酸バナジウムリチウム粉末を得た。リン酸バナジウムリチウムの組成はICPを用いて Li/V が2.30であることを確認した。また、含有 V 中の2価 V の量はXPSを用いて、それぞれのリン酸バナジウムリチウム中の2価の V 量が78%であることを確認した。

[0150] (負極活物質の作製)

本実施形態の効果を実証するために、リン酸バナジウムリチウムにおいて Li/V が 1.80 になるように原料の秤量を行った。出発原料には Li_2CO_3 、 LiPO_3 、 V_2O_3 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を用いた。はじめに、出発原料を秤量後、エタノール中にてボールミル (120 rpm/ジルコニアボール) で 16 時間、混合・粉砕を行った。出発原料の混合粉末をボールとエタノールから分離し乾燥した後、マグネシア製坩堝を用いて仮焼を行った。仮焼はリン酸バナジウムリチウム中に生成する 2 価の V 量を制御するために、還元雰囲気中の水素含有量を変化させ、850℃、2 時間で行った。その後仮焼粉末を、粉砕のためエタノール中にてボールミル (120 rpm/ジルコニアボール) で 16 時間処理を行った。粉砕粉末をボールとエタノールから分離し乾燥後、リン酸バナジウムリチウム粉末を得た。リン酸バナジウムリチウムの組成は ICP を用いて Li/V が 1.80 であることを確認した。また、含有 V 中の 2 価 V の量は XPS を用いて、それぞれのリン酸バナジウムリチウム中の 2 価の V 量が 33% であることを確認した。

[0151] (正極活物質層用ペーストの作製)

Li/V が 2.30 でかつ 2 価の V 量が 78% であるリン酸バナジウムリチウム粉末を用いて正極活物質層用ペーストを作製した。正極活物質層用ペーストはリン酸バナジウムリチウム粉末 100 部に、バインダーとしてエチルセルロース 15 部と、溶媒としてジヒドロターピネオール 65 部とを加えて、三本ロールで混練・分散して正極活物質層用ペーストを作製した。

[0152] (負極活物質層用ペーストの作製)

Li/V が 1.80 でかつ 2 価の V 量が 33% であるリン酸バナジウムリチウム粉末を用いて負極活物質層用ペーストを作製した。負極活物質層用ペーストはリン酸バナジウムリチウム粉末 100 部に、バインダーとしてエチルセルロース 15 部と、溶媒としてジヒドロターピネオール 65 部とを加えて、三本ロールで混練・分散して負極活物質層用ペーストを作製した。

[0153] (固体電解質層用ペーストの作製)

固体電解質として用いたリン酸チタンアルミニウムリチウムは、 $\text{Li}_f\text{Al}_g\text{Ti}_h\text{P}_i\text{O}_j$ の組成において、 $f = 1.02$ 、 $g = 0.13$ 、 $h = 1.91$ 、 $i = 3.0$ 、 $j = 12.03$ になるように秤量を行った。出発原料には Li_2CO_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を用い、エタノールを溶媒としてボールミルで16時間湿式混合を行った。出発原料の混合粉末をボールとエタノールから分離し乾燥した後、アルミナ製坩堝中にて、 850°C 、2時間大気中で仮焼を行った。その後仮焼粉末を、粉砕のためエタノール中にてボールミル（ 120rpm ／ジルコニアボール）で16時間処理を行った。粉砕粉末をボールとエタノールから分離、乾燥し粉末を得た。

[0154] 次いで、この粉末100部に、溶媒としてエタノール100部、トルエン200部をボールミルで加えて湿式混合した。その後ポリビニルブチラル系バインダー16部とフタル酸ベンジルブチル4.8部をさらに投入し、混合して固体電解質層用ペーストを調合した。

[0155] この固体電解質層用ペーストをドクターブレード法でPETフィルムを基材としてシート成形し、厚さ $15\mu\text{m}$ の固体電解質層用シートを得た。

[0156] （正極集電体層用ペースト及び負極集電体層用ペーストの作製）

正極集電体としてCu粉とLi/Vが2.30のリン酸バナジウムリチウム粉末を、また、負極集電体としてCu粉とLi/Vが1.80のリン酸バナジウムリチウム粉末を、Cu粉とリン酸バナジウムリチウム粉末が重量比で100：9となるように混合した後、バインダーとしてエチルセルロース10部と、溶媒としてジヒドロターピネオール50部を加えて三本ロールで混練混合・分散して正極集電体層用ペースト及び負極集電体層用ペーストを作製した。

[0157] （活物質層ユニットの作製）

上記の固体電解質層用シート上に、スクリーン印刷により厚さ $5\mu\text{m}$ で正極集電体層用ペーストを印刷し、 80°C で10分間乾燥した。その上に、スクリーン印刷により厚さ $5\mu\text{m}$ で正電極活物質層用ペーストを印刷し、 80°C で10分間乾燥し正極層ユニットとした。一方、固体電解質層用シート上に

スクリーン印刷により厚さ $5\ \mu\text{m}$ で負電極活物質層用ペーストを印刷し、 80°C で 10 分間乾燥し、次に、その上に、スクリーン印刷により厚さ $5\ \mu\text{m}$ で負極集電体層用ペーストを印刷し、 80°C で、 10 分間乾燥し、負極層ユニットとした。次いでPETフィルムを剥離した。

[0158] (積層体の作製)

正極層ユニット、負極層ユニットおよび固体電解質層用シートを用いて、固体電解質層、正極集電体層、正極活物質層、固体電解質層、負極活物質層、負極集電体層、固体電解質層の順に形成されるように積み重ね積層体を得た。このとき、正極層ユニットの正極集電体層が一方の端面にのみ延出し、負極層ユニットの負極集電体層が他方の端面にのみ延出するように、各ユニットをずらして積み重ねた。その後、これを熱圧着により成形した後、切断して積層体を作製した。

[0159] (焼結体の作製)

得られた積層体に脱バインダーを行った後、同時焼成して焼結体を得た。脱バインダーは窒素中 50°C / 時間で焼成温度 700°C まで昇温して、その温度に 10 時間保持し、同時焼成は、窒素中で昇温速度 200°C / 時間で焼成温度 850°C まで昇温して、その温度に 1 時間保持し、焼成後は自然冷却した。同時焼成後の電池外観サイズは、 $3.2\text{mm} \times 2.5\text{mm} \times 0.4\text{mm}$ であった。

[0160] (充放電特性の評価)

得られた積層体は充放電試験器を用い、バネ付けピンで固定するタイプの治具に取り付け充放電容量を測定した。測定条件としては、充放電時の電流はいずれも $2\ \mu\text{A}$ で行い、電圧は 0V から 1.8V で行った。表4に測定した放電容量を示した。使用に十分な放電特性の閾値は $2.5\ \mu\text{Ah}$ である。

[0161] [実施例23]

(正極活物質及び負極活物質の作製)

本実施例においては、正極活物質層用ペースト並びに正極集電体層用ペースト用として、リン酸バナジウムリチウムの Li / V を 2.30 になるように

原料の秤量を行い、また、負極活物質層用ペースト並びに正極集電体層用ペースト用として、リン酸バナジウムリチウムの Li/V を1.80になるように原料の秤量を行った。これらに対し実施例22と同様の方法を用いてリン酸バナジウムリチウム粉末を作製した。リン酸バナジウムリチウムの組成はICPを用いて、 Li/V を2.30及び1.80であることを確認した。また、含有V中の2価Vの量はXPSを用いて、リン酸バナジウムリチウム中の2価のV量が、78%及び33%であることを確認した。

[0162] (正極活物質層用ペースト及び負極活物質層用ペーストの作製)

Li/V が2.30のリン酸バナジウムリチウム粉末、 Li/V が1.80のリン酸バナジウムリチウム粉末を用いて、実施例22と同様の方法で正極活物質層用ペースト及び負極活物質層用ペーストを作製した。

[0163] (固体電解質層用ペーストの作製)

固体電解質として用いたリン酸チタンアルミニウムリチウムは、 $\text{Li}_f\text{Al}_g\text{Ti}_h\text{P}_i\text{O}_j$ の組成において、 $f=1.5$ 、 $g=0.5$ 、 $h=1.5$ 、 $i=3.0$ 、 $j=12.0$ になるように秤量を行った。出発原料には Li_2CO_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を用い、エタノールを溶媒としてボールミルで16時間湿式混合を行った。出発原料の混合粉末をボールとエタノールから分離し乾燥した後、アルミナ製坩堝中にて、 850°C 、2時間大気中で仮焼を行った。その後仮焼粉末を、粉砕のためエタノール中にてボールミル(120rpm/ジルコニアボール)で16時間処理を行った。粉砕粉末をボールとエタノールから分離、乾燥し粉末を得た。

[0164] (固体電解質シートの作製)

得られたリン酸チタンアルミニウムリチウム粉末を用いて、実施例22と同様の方法で固体電解質シートを作製した。

[0165] (正極集電体層用ペースト及び負極集電体層用ペーストの作製)

Li/V が2.30のリン酸バナジウムリチウム粉末、 Li/V が1.80のリン酸バナジウムリチウム粉末、及びCu粉を用いて、実施例15と同様の方法で正極集電体層用ペースト及び負極集電体層用ペーストを作製した。

[0166] (活物質層ユニットの作製と積層体の作製)

実施例 2 2 と同様の方法で、上記の正極活物質層用ペースト並びに正極集電体層用ペーストを用いて正極層ユニットを作製し、負極活物質層用ペースト及び負極集電体層用ペーストを用いて負極層ユニットを作製した。さらに固体電解質層用シート、正極層ユニット、負極層ユニットを用い、実施例 2 2 と同様の方法で積層体を得た。

[0167] (焼結体の作製)

得られた積層体に脱バインダーを行った後、同時焼成して焼結体を得た。脱バインダーは窒素中 50°C / 時間で焼成温度 700°C まで昇温して、その温度に 10 時間保持し、同時焼成は、窒素中で昇温速度 200°C / 時間で焼成温度 850°C まで昇温して、その温度に 1 時間保持し、焼成後は自然冷却した。同時焼成後の電池外観サイズは、 $3.2\text{ mm} \times 2.5\text{ mm} \times 0.4\text{ mm}$ であった。

[0168] (充放電特性の評価)

得られた積層体は充放電試験器を用い、バネ付けピンで固定するタイプの治具に取り付け充放電容量を測定した。測定条件として、充放電時の電流はいずれも $2\text{ }\mu\text{A}$ で行い、電圧は 0 V から 1.8 V で行った。表 4 に測定した放電容量を示した。使用に十分な放電特性の閾値は $2.5\text{ }\mu\text{Ah}$ である。

[0169] [実施例 2 4]

(正極活物質及び負極活物質の作製)

本実施例においては、正極活物質層用ペースト並びに正極集電体層用ペースト用として、リン酸バナジウムリチウムの Li / V を 2.30 になるように原料の秤量を行い、また、負極活物質層用ペースト並びに正極集電体層用ペースト用として、リン酸バナジウムリチウムの Li / V を 1.80 になるように原料の秤量を行った。これらに対し実施例 2 2 と同様の方法を用いてリン酸バナジウムリチウム粉末を作製した。リン酸バナジウムリチウムの組成は ICP を用いて、 Li / V を 2.30 及び 1.80 であることを確認した。また、含有 V 中の 2 価 V の量は XPS を用いて、リン酸バナジウムリチウ

ム中の2価のV量が、78%及び33%であることを確認した。

[0170] (正極活物質層用ペースト及び負極活物質層用ペーストの作製)

Li/V が2.30のリン酸バナジウムリチウム粉末、 Li/V が1.80のリン酸バナジウムリチウム粉末を用いて、実施例22と同様の方法で正極活物質層用ペースト及び負極活物質層用ペーストを作製した。

[0171] (固体電解質層用ペーストの作製)

固体電解質として用いたリン酸チタンアルミニウムリチウムは、 $\text{Li}_f\text{Al}_g\text{Ti}_h\text{P}_i\text{O}_j$ の組成において、 $f=2.0$ 、 $g=1.0$ 、 $h=1.0$ 、 $i=3.0$ 、 $j=12.0$ になるように秤量を行った。出発原料には Li_2CO_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を用い、エタノールを溶媒としてボールミルで16時間湿式混合を行った。出発原料の混合粉末をボールとエタノールから分離し乾燥した後、アルミナ製坩堝中にて、850℃、2時間大気中で仮焼を行った。その後仮焼粉末を、粉砕のためエタノール中にてボールミル(120rpm/ジルコニアボール)で16時間処理を行った。粉砕粉末をボールとエタノールから分離、乾燥し粉末を得た。

[0172] (固体電解質シートの作製)

得られたリン酸チタンアルミニウムリチウム粉末を用いて、実施例22と同様の方法で固体電解質シートを作製した。

[0173] (正極集電体層用ペースト及び負極集電体層用ペーストの作製)

Li/V が2.30のリン酸バナジウムリチウム粉末、 Li/V が1.80のリン酸バナジウムリチウム粉末、及びCu粉を用いて、実施例22と同様の方法で正極集電体層用ペースト及び負極集電体層用ペーストを作製した。

[0174] (活物質層ユニットの作製と積層体の作製)

実施例22と同様の方法で、上記の正極活物質層用ペースト並びに正極集電体層用ペーストを用いて正極層ユニットを作製し、負極活物質層用ペースト及び負極集電体層用ペーストを用いて負極層ユニットを作製した。さらに固体電解質層用シート、正極層ユニット、負極層ユニットを用い、実施例22と同様の方法で積層体を得た。

[0175] (焼結体の作製)

得られた積層体に脱バインダーを行った後、同時焼成して焼結体を得た。脱バインダーは窒素中 50°C / 時間で焼成温度 700°C まで昇温して、その温度に 10 時間保持し、同時焼成は、窒素中で昇温速度 200°C / 時間で焼成温度 850°C まで昇温して、その温度に 1 時間保持し、焼成後は自然冷却した。同時焼成後の電池外観サイズは、 $3.2\text{ mm} \times 2.5\text{ mm} \times 0.4\text{ mm}$ であった。

[0176] (充放電特性の評価)

得られた積層体は充放電試験器を用い、バネ付けピンで固定するタイプの治具に取り付け充放電容量を測定した。測定条件として、充放電時の電流はいずれも $2\text{ }\mu\text{ A}$ で行い、電圧は 0 V から 1.8 V で行った。表 4 に測定した放電容量を示した。使用に十分な放電特性の閾値は $2.5\text{ }\mu\text{ A h}$ である。

[0177] [実施例 25]

(正極活物質及び負極活物質の作製)

本実施例においては、正極活物質層用ペースト並びに正極集電体層用ペースト用として、リン酸バナジウムリチウムの Li / V を 2.30 になるように原料の秤量を行い、また、負極活物質層用ペースト並びに正極集電体層用ペースト用として、リン酸バナジウムリチウムの Li / V を 1.80 になるように原料の秤量を行った。これらに対し実施例 22 と同様の方法を用いてリン酸バナジウムリチウム粉末を作製した。リン酸バナジウムリチウムの組成は ICP を用いて、 Li / V を 2.30 及び 1.80 であることを確認した。また、含有 V 中の 2 価 V の量は XPS を用いて、リン酸バナジウムリチウム中の 2 価の V 量が、 78% 及び 33% であることを確認した。

[0178] (正極活物質層用ペースト及び負極活物質層用ペーストの作製)

Li / V が 2.30 のリン酸バナジウムリチウム粉末、 Li / V が 1.80 のリン酸バナジウムリチウム粉末を用いて、実施例 22 と同様の方法で正極活物質層用ペースト及び負極活物質層用ペーストを作製した。

[0179] (固体電解質層用ペーストの作製)

固体電解質として用いたリン酸チタンアルミニウムリチウムは、 $\text{Li}_f\text{Al}_g\text{Ti}_h\text{P}_i\text{O}_j$ の組成において、 $f = 2.1$ 、 $g = 1.1$ 、 $h = 0.9$ 、 $i = 3.0$ 、 $j = 12.0$ になるように秤量を行った。出発原料には Li_2CO_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を用い、エタノールを溶媒としてボールミルで16時間湿式混合を行った。出発原料の混合粉末をボールとエタノールから分離し乾燥した後、アルミナ製坩堝中にて、 850°C 、2時間大気中で仮焼を行った。その後仮焼粉末を、粉砕のためエタノール中にてボールミル（ 120rpm ／ジルコニアボール）で16時間処理を行った。粉砕粉末をボールとエタノールから分離、乾燥し粉末を得た。

[0180] （固体電解質シートの作製）

得られたリン酸チタンアルミニウムリチウム粉末を用いて、実施例22と同様の方法で固体電解質シートを作製した。

[0181] （正極集電体層用ペースト及び負極集電体層用ペーストの作製）

Li/V が2.30のリン酸バナジウムリチウム粉末、 Li/V が1.80のリン酸バナジウムリチウム粉末、及びCu粉を用いて、実施例15と同様の方法で正極集電体層用ペースト及び負極集電体層用ペーストを作製した。

[0182] （活物質層ユニットの作製と積層体の作製）

実施例22と同様の方法で、上記の正極活物質層用ペースト並びに正極集電体層用ペーストを用いて正極層ユニットを作製し、負極活物質層用ペースト及び負極集電体層用ペーストを用いて負極層ユニットを作製した。さらに固体電解質層用シート、正極層ユニット、負極層ユニットを用い、実施例22と同様の方法で積層体を得た。

[0183] （焼結体の作製）

得られた積層体に脱バインダーを行った後、同時焼成して焼結体を得た。脱バインダーは窒素中 50°C ／時間で焼成温度 700°C まで昇温して、その温度に10時間保持し、同時焼成は、窒素中で昇温速度 200°C ／時間で焼成温度 850°C まで昇温して、その温度に1時間保持し、焼成後は自然冷却した。同時焼成後の電池外観サイズは、 $3.2\text{mm} \times 2.5\text{mm} \times 0.4\text{mm}$

であった。

[0184] (充放電特性の評価)

得られた積層体は充放電試験器を用い、バネ付けピンで固定するタイプの治具に取り付け充放電容量を測定した。測定条件として、充放電時の電流はいずれも $2\ \mu\text{A}$ で行い、電圧は $0\ \text{V}$ から $1.8\ \text{V}$ で行った。表4に測定した放電容量を示した。使用に十分な放電特性の閾値は $2.5\ \mu\text{Ah}$ である。

[0185] [実施例26]

(正極活物質及び負極活物質の作製)

本実施例においては、正極活物質層用ペースト並びに正極集電体層用ペースト用として、リン酸バナジウムリチウムの Li/V を 2.30 になるように原料の秤量を行い、また、負極活物質層用ペースト並びに正極集電体層用ペースト用として、リン酸バナジウムリチウムの Li/V を 1.80 になるように原料の秤量を行った。これらに対し実施例22と同様の方法を用いてリン酸バナジウムリチウム粉末を作製した。リン酸バナジウムリチウムの組成は ICP を用いて、 Li/V を 2.30 及び 1.80 であることを確認した。また、含有 V 中の2価 V の量は XPS を用いて、リン酸バナジウムリチウム中の2価の V 量が、 78% 及び 33% であることを確認した。

[0186] (正極活物質層用ペースト及び負極活物質層用ペーストの作製)

Li/V が 2.30 のリン酸バナジウムリチウム粉末、 Li/V が 1.80 のリン酸バナジウムリチウム粉末を用いて、実施例22と同様の方法で正極活物質層用ペースト及び負極活物質層用ペーストを作製した。

[0187] (固体電解質層用ペーストの作製)

固体電解質として用いたリン酸チタンアルミニウムリチウムは、 $\text{Li}_f\text{Al}_g\text{Ti}_h\text{P}_i\text{O}_j$ の組成において、 $f=0.5$ 、 $g=0.02$ 、 $h=1.0$ 、 $i=2.8$ 、 $j=9.28$ になるように秤量を行った。出発原料には Li_2CO_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を用い、エタノールを溶媒としてボールミルで16時間湿式混合を行った。出発原料の混合粉末をボールとエタノールから分離し乾燥した後、アルミナ製坩堝中にて、 850°C 、2時間大気

中で仮焼を行った。その後仮焼粉末を、粉碎のためエタノール中にてボールミル（120 rpm／ジルコニアボール）で16時間処理を行った。粉碎粉末をボールとエタノールから分離、乾燥し粉末を得た。

[0188]（固体電解質シートの作製）

得られたリン酸チタンアルミニウムリチウム粉末を用いて、実施例22と同様の方法で固体電解質シートを作製した。

[0189]（正極集電体層用ペースト及び負極集電体層用ペーストの作製）

Li/Vが2.30のリン酸バナジウムリチウム粉末、Li/Vが1.80のリン酸バナジウムリチウム粉末、及びCu粉を用いて、実施例22と同様の方法で正極集電体層用ペースト及び負極集電体層用ペーストを作製した。

[0190]（活物質層ユニットの作製と積層体の作製）

実施例22と同様の方法で、上記の正極活物質層用ペースト並びに正極集電体層用ペーストを用いて正極層ユニットを作製し、負極活物質層用ペースト及び負極集電体層用ペーストを用いて負極層ユニットを作製した。さらに固体電解質層用シート、正極層ユニット、負極層ユニットを用い、実施例22と同様の方法で積層体を得た。

[0191]（焼結体の作製）

得られた積層体に脱バインダーを行った後、同時焼成して焼結体を得た。脱バインダーは窒素中50℃／時間で焼成温度700℃まで昇温して、その温度に10時間保持し、同時焼成は、窒素中で昇温速度200℃／時間で焼成温度850℃まで昇温して、その温度に1時間保持し、焼成後は自然冷却した。同時焼成後の電池外観サイズは、3.2 mm×2.5 mm×0.4 mmであった。

[0192]（充放電特性の評価）

得られた積層体は充放電試験器を用い、バネ付けピンで固定するタイプの治具に取り付け充放電容量を測定した。測定条件として、充放電時の電流はいずれも2 μ Aで行い、電圧は0 Vから1.8 Vで行った。表4に測定した放電容量を示した。使用に十分な放電特性の閾値は2.5 μ A hである。

[0193] [実施例 27]

(正極活物質及び負極活物質の作製)

本実施例においては、正極活物質層用ペースト並びに正極集電体層用ペースト用として、リン酸バナジウムリチウムの Li/V を 2.30 になるように原料の秤量を行い、また、負極活物質層用ペースト並びに正極集電体層用ペースト用として、リン酸バナジウムリチウムの Li/V を 1.80 になるように原料の秤量を行った。これらに対し実施例 22 と同様の方法を用いてリン酸バナジウムリチウム粉末を作製した。リン酸バナジウムリチウムの組成は ICP を用いて、 Li/V を 2.30 及び 1.80 であることを確認した。また、含有 V 中の 2 価 V の量は XPS を用いて、リン酸バナジウムリチウム中の 2 価の V 量が、78% 及び 33% であることを確認した。

[0194] (正極活物質層用ペースト及び負極活物質層用ペーストの作製)

Li/V が 2.30 のリン酸バナジウムリチウム粉末、 Li/V が 1.80 のリン酸バナジウムリチウム粉末を用いて、実施例 22 と同様の方法で正極活物質層用ペースト及び負極活物質層用ペーストを作製した。

[0195] (固体電解質層用ペーストの作製)

固体電解質として用いたリン酸チタンアルミニウムリチウムは、 $\text{Li}_f\text{Al}_g\text{Ti}_h\text{P}_i\text{O}_j$ の組成において、 $f=0.5$ 、 $g=0.02$ 、 $h=2.0$ 、 $i=3.2$ 、 $j=12.28$ になるように秤量を行った。出発原料には Li_2CO_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を用い、エタノールを溶媒としてボールミルで 16 時間湿式混合を行った。出発原料の混合粉末をボールとエタノールから分離し乾燥した後、アルミナ製坩堝中にて、 850°C 、2 時間大気中で仮焼を行った。その後仮焼粉末を、粉砕のためエタノール中にてボールミル (120 rpm/ジルコニアボール) で 16 時間処理を行った。粉砕粉末をボールとエタノールから分離、乾燥し粉末を得た。

[0196] (固体電解質シートの作製)

得られたリン酸チタンアルミニウムリチウム粉末を用いて、実施例 22 と同様の方法で固体電解質シートを作製した。

[0197] (正極集電体層用ペースト及び負極集電体層用ペーストの作製)

Li/Vが2.30のリン酸バナジウムリチウム粉末、Li/Vが1.80のリン酸バナジウムリチウム粉末、及びCu粉を用いて、実施例22と同様の方法で正極集電体層用ペースト及び負極集電体層用ペーストを作製した。

[0198] (活物質層ユニットの作製と積層体の作製)

実施例22と同様の方法で、上記の正極活物質層用ペースト並びに正極集電体層用ペーストを用いて正極層ユニットを作製し、負極活物質層用ペースト及び負極集電体層用ペーストを用いて負極層ユニットを作製した。さらに固体電解質層用シート、正極層ユニット、負極層ユニットを用い、実施例22と同様の方法で積層体を得た。

[0199] (焼結体の作製)

得られた積層体に脱バインダーを行った後、同時焼成して焼結体を得た。脱バインダーは窒素中50℃/時間で焼成温度700℃まで昇温して、その温度に10時間保持し、同時焼成は、窒素中で昇温速度200℃/時間で焼成温度850℃まで昇温して、その温度に1時間保持し、焼成後は自然冷却した。同時焼成後の電池外観サイズは、3.2mm×2.5mm×0.4mmであった。

[0200] (充放電特性の評価)

得られた積層体は充放電試験器を用い、バネ付けピンで固定するタイプの治具に取り付け充放電容量を測定した。測定条件として、充放電時の電流はいずれも2μAで行い、電圧は0Vから1.8Vで行った。表4に測定した放電容量を示した。使用に十分な放電特性の閾値は2.5μAhである。

[0201] [実施例28]

(正極活物質及び負極活物質の作製)

本実施例においては、正極活物質層用ペースト並びに正極集電体層用ペースト用として、リン酸バナジウムリチウムのLi/Vを2.30になるように原料の秤量を行い、また、負極活物質層用ペースト並びに正極集電体層用ペースト用として、リン酸バナジウムリチウムのLi/Vを1.80になるよ

うに原料の秤量を行った。これらに対し実施例22と同様の方法を用いてリン酸バナジウムリチウム粉末を作製した。リン酸バナジウムリチウムの組成はICPを用いて、 Li/V を2.30及び1.80であることを確認した。また、含有V中の2価Vの量はXPSを用いて、リン酸バナジウムリチウム中の2価のV量が、78%及び33%であることを確認した。

[0202] (正極活物質層用ペースト及び負極活物質層用ペーストの作製)

Li/V が2.30のリン酸バナジウムリチウム粉末、 Li/V が1.80のリン酸バナジウムリチウム粉末を用いて、実施例22と同様の方法で正極活物質層用ペースト及び負極活物質層用ペーストを作製した。

[0203] (固体電解質層用ペーストの作製)

固体電解質として用いたリン酸チタンアルミニウムリチウムは、 $Li_fAl_gTi_hP_iO_j$ の組成において、 $f=0.5$ 、 $g=1.0$ 、 $h=1.0$ 、 $i=2.8$ 、 $j=10.75$ になるように秤量を行った。出発原料には Li_2CO_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 $NH_4H_2PO_4$ を用い、エタノールを溶媒としてボールミルで16時間湿式混合を行った。出発原料の混合粉末をボールとエタノールから分離し乾燥した後、アルミナ製坩堝中にて、850℃、2時間大気中で仮焼を行った。その後仮焼粉末を、粉砕のためエタノール中にてボールミル(120rpm/ジルコニアボール)で16時間処理を行った。粉砕粉末をボールとエタノールから分離、乾燥し粉末を得た。

[0204] (固体電解質シートの作製)

得られたリン酸チタンアルミニウムリチウム粉末を用いて、実施例22と同様の方法で固体電解質シートを作製した。

[0205] (正極集電体層用ペースト及び負極集電体層用ペーストの作製)

Li/V が2.30のリン酸バナジウムリチウム粉末、 Li/V が1.80のリン酸バナジウムリチウム粉末、及びCu粉を用いて、実施例22と同様の方法で正極集電体層用ペースト及び負極集電体層用ペーストを作製した。

[0206] (活物質層ユニットの作製と積層体の作製)

実施例22と同様の方法で、上記の正極活物質層用ペースト並びに正極集電

体層用ペーストを用いて正極層ユニットを作製し、負極活物質層用ペースト及び負極集電体層用ペーストを用いて負極層ユニットを作製した。さらに固体電解質層用シート、正極層ユニット、負極層ユニットを用い、実施例 22 と同様の方法で積層体を得た。

[0207] (焼結体の作製)

得られた積層体に脱バインダーを行った後、同時焼成して焼結体を得た。脱バインダーは窒素中 50℃/時間で焼成温度 700℃まで昇温して、その温度に 10 時間保持し、同時焼成は、窒素中で昇温速度 200℃/時間で焼成温度 850℃まで昇温して、その温度に 1 時間保持し、焼成後は自然冷却した。同時焼成後の電池外観サイズは、3.2 mm×2.5 mm×0.4 mm であった。

[0208] (充放電特性の評価)

得られた積層体は充放電試験器を用い、バネ付けピンで固定するタイプの治具に取り付け充放電容量を測定した。測定条件として、充放電時の電流はいずれも 2 μ A で行い、電圧は 0 V から 1.8 V で行った。表 4 に測定した放電容量を示した。使用に十分な放電特性の閾値は 2.5 μ A h である。

[0209] [実施例 29]

(正極活物質及び負極活物質の作製)

本実施例においては、正極活物質層用ペースト並びに正極集電体層用ペースト用として、リン酸バナジウムリチウムの Li/V を 2.30 になるように原料の秤量を行い、また、負極活物質層用ペースト並びに正極集電体層用ペースト用として、リン酸バナジウムリチウムの Li/V を 1.80 になるように原料の秤量を行った。これらに対し実施例 22 と同様の方法を用いてリン酸バナジウムリチウム粉末を作製した。リン酸バナジウムリチウムの組成は ICP を用いて、Li/V を 2.30 及び 1.80 であることを確認した。また、含有 V 中の 2 価 V の量は XPS を用いて、リン酸バナジウムリチウム中の 2 価の V 量が、78% 及び 33% であることを確認した。

[0210] (正極活物質層用ペースト及び負極活物質層用ペーストの作製)

Li/V が2.30のリン酸バナジウムリチウム粉末、 Li/V が1.80のリン酸バナジウムリチウム粉末を用いて、実施例22と同様の方法で正極活物質層用ペースト及び負極活物質層用ペーストを作製した。

[0211] (固体電解質層用ペーストの作製)

固体電解質として用いたリン酸チタンアルミニウムリチウムは、 $\text{Li}_f\text{Al}_g\text{Ti}_h\text{P}_i\text{O}_j$ の組成において、 $f=0.5$ 、 $g=1.0$ 、 $h=2.0$ 、 $i=3.2$ 、 $j=13.75$ になるように秤量を行った。出発原料には Li_2CO_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を用い、エタノールを溶媒としてボールミルで16時間湿式混合を行った。出発原料の混合粉末をボールとエタノールから分離し乾燥した後、アルミナ製坩堝中にて、 850°C 、2時間大気中で仮焼を行った。その後仮焼粉末を、粉砕のためエタノール中にてボールミル(120rpm/ジルコニアボール)で16時間処理を行った。粉砕粉末をボールとエタノールから分離、乾燥し粉末を得た。

[0212] (固体電解質シートの作製)

得られたリン酸チタンアルミニウムリチウム粉末を用いて、実施例22と同様の方法で固体電解質シートを作製した。

[0213] (正極集電体層用ペースト及び負極集電体層用ペーストの作製)

Li/V が2.30のリン酸バナジウムリチウム粉末、 Li/V が1.80のリン酸バナジウムリチウム粉末、及びCu粉を用いて、実施例22と同様の方法で正極集電体層用ペースト及び負極集電体層用ペーストを作製した。

[0214] (活物質層ユニットの作製と積層体の作製)

実施例22と同様の方法で、上記の正極活物質層用ペースト並びに正極集電体層用ペーストを用いて正極層ユニットを作製し、負極活物質層用ペースト及び負極集電体層用ペーストを用いて負極層ユニットを作製した。さらに固体電解質層用シート、正極層ユニット、負極層ユニットを用い、実施例22と同様の方法で積層体を得た。

[0215] (焼結体の作製)

得られた積層体に脱バインダーを行った後、同時焼成して焼結体を得た。脱

バインダーは窒素中 50°C / 時間で焼成温度 700°C まで昇温して、その温度に 10 時間保持し、同時焼成は、窒素中で昇温速度 200°C / 時間で焼成温度 850°C まで昇温して、その温度に 1 時間保持し、焼成後は自然冷却した。同時焼成後の電池外観サイズは、 $3.2\text{ mm} \times 2.5\text{ mm} \times 0.4\text{ mm}$ であった。

[0216] (充放電特性の評価)

得られた積層体は充放電試験器を用い、バネ付けピンで固定するタイプの治具に取り付け充放電容量を測定した。測定条件として、充放電時の電流はいずれも $2\text{ }\mu\text{ A}$ で行い、電圧は 0 V から 1.8 V で行った。表 4 に測定した放電容量を示した。使用に十分な放電特性の閾値は $2.5\text{ }\mu\text{ A h}$ である。

[0217] [実施例 30]

(正極活物質及び負極活物質の作製)

本実施例においては、正極活物質層用ペースト並びに正極集電体層用ペースト用として、リン酸バナジウムリチウムの Li/V を 2.30 になるように原料の秤量を行い、また、負極活物質層用ペースト並びに正極集電体層用ペースト用として、リン酸バナジウムリチウムの Li/V を 1.80 になるように原料の秤量を行った。これらに対し実施例 22 と同様の方法を用いてリン酸バナジウムリチウム粉末を作製した。リン酸バナジウムリチウムの組成は ICP を用いて、 Li/V を 2.30 及び 1.80 であることを確認した。また、含有 V 中の 2 価 V の量は XPS を用いて、リン酸バナジウムリチウム中の 2 価の V 量が、78% 及び 33% であることを確認した。

[0218] (正極活物質層用ペースト及び負極活物質層用ペーストの作製)

Li/V が 2.30 のリン酸バナジウムリチウム粉末、 Li/V が 1.80 のリン酸バナジウムリチウム粉末を用いて、実施例 22 と同様の方法で正極活物質層用ペースト及び負極活物質層用ペーストを作製した。

[0219] (固体電解質層用ペーストの作製)

固体電解質として用いたリン酸チタンアルミニウムリチウムは、 $\text{Li}_f\text{Al}_g\text{TihPiOj}$ の組成において、 $f = 3.0$ 、 $g = 0.1$ 、 $h = 1.0$ 、 $i = 2$

． 8、 $j = 10.65$ になるように秤量を行った。出発原料には Li_2CO_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を用い、エタノールを溶媒としてボールミルで 16 時間湿式混合を行った。出発原料の混合粉末をボールとエタノールから分離し乾燥した後、アルミナ製坩堝中にて、 850°C 、2 時間大気中で仮焼を行った。その後仮焼粉末を、粉碎のためエタノール中にてボールミル (120 rpm / ジルコニアボール) で 16 時間処理を行った。粉碎粉末をボールとエタノールから分離、乾燥し粉末を得た。

[0220] (固体電解質シートの作製)

得られたリン酸チタンアルミニウムリチウム粉末を用いて、実施例 22 と同様の方法で固体電解質シートを作製した。

[0221] (正極集電体層用ペースト及び負極集電体層用ペーストの作製)

Li / V が 2.30 のリン酸バナジウムリチウム粉末、 Li / V が 1.80 のリン酸バナジウムリチウム粉末、及び Cu 粉を用いて、実施例 22 と同様の方法で正極集電体層用ペースト及び負極集電体層用ペーストを作製した。

[0222] (活物質層ユニットの作製と積層体の作製)

実施例 22 と同様の方法で、上記の正極活物質層用ペースト並びに正極集電体層用ペーストを用いて正極層ユニットを作製し、負極活物質層用ペースト及び負極集電体層用ペーストを用いて負極層ユニットを作製した。さらに固体電解質層用シート、正極層ユニット、負極層ユニットを用い、実施例 22 と同様の方法で積層体を得た。

[0223] (焼結体の作製)

得られた積層体に脱バインダーを行った後、同時焼成して焼結体を得た。脱バインダーは窒素中 50°C / 時間で焼成温度 700°C まで昇温して、その温度に 10 時間保持し、同時焼成は、窒素中で昇温速度 200°C / 時間で焼成温度 850°C まで昇温して、その温度に 1 時間保持し、焼成後は自然冷却した。同時焼成後の電池外観サイズは、 $3.2\text{ mm} \times 2.5\text{ mm} \times 0.4\text{ mm}$ であった。

[0224] (充放電特性の評価)

得られた積層体は充放電試験器を用い、バネ付けピンで固定するタイプの治具に取り付け充放電容量を測定した。測定条件として、充放電時の電流はいずれも $2 \mu\text{A}$ で行い、電圧は 0V から 1.8V で行った。表4に測定した放電容量を示した。使用に十分な放電特性の閾値は $2.5 \mu\text{Ah}$ である。

[0225] [実施例31]

(正極活物質及び負極活物質の作製)

本実施例においては、正極活物質層用ペースト並びに正極集電体層用ペースト用として、リン酸バナジウムリチウムの Li/V を 2.30 になるように原料の秤量を行い、また、負極活物質層用ペースト並びに正極集電体層用ペースト用として、リン酸バナジウムリチウムの Li/V を 1.80 になるように原料の秤量を行った。これらに対し実施例22と同様の方法を用いてリン酸バナジウムリチウム粉末を作製した。リン酸バナジウムリチウムの組成は ICP を用いて、 Li/V を 2.30 及び 1.80 であることを確認した。また、含有 V 中の 2 価 V の量は XPS を用いて、リン酸バナジウムリチウム中の 2 価の V 量が、 78% 及び 33% であることを確認した。

[0226] (正極活物質層用ペースト及び負極活物質層用ペーストの作製)

Li/V が 2.30 のリン酸バナジウムリチウム粉末、 Li/V が 1.80 のリン酸バナジウムリチウム粉末を用いて、実施例22と同様の方法で正極活物質層用ペースト及び負極活物質層用ペーストを作製した。

[0227] (固体電解質層用ペーストの作製)

固体電解質として用いたリン酸チタンアルミニウムリチウムは、 $\text{Li}_f\text{Al}_g\text{Ti}_h\text{P}_i\text{O}_j$ の組成において、 $f=3.0$ 、 $g=0.1$ 、 $h=2.0$ 、 $i=3.2$ 、 $j=13.65$ になるように秤量を行った。出発原料には Li_2CO_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を用い、エタノールを溶媒としてボールミルで 16 時間湿式混合を行った。出発原料の混合粉末をボールとエタノールから分離し乾燥した後、アルミナ製坩堝中にて、 850°C 、 2 時間大気中で仮焼を行った。その後仮焼粉末を、粉砕のためエタノール中にてボールミル (120rpm / ジルコニアボール) で 16 時間処理を行った。粉砕粉

末をボールとエタノールから分離、乾燥し粉末を得た。

[0228] (固体電解質シートの作製)

得られたリン酸チタンアルミニウムリチウム粉末を用いて、実施例 22 と同様の方法で固体電解質シートを作製した。

[0229] (正極集電体層用ペースト及び負極集電体層用ペーストの作製)

Li/V が 2.30 のリン酸バナジウムリチウム粉末、 Li/V が 1.80 のリン酸バナジウムリチウム粉末、及び Cu 粉を用いて、実施例 22 と同様の方法で正極集電体層用ペースト及び負極集電体層用ペーストを作製した。

[0230] (活物質層ユニットの作製と積層体の作製)

実施例 22 と同様の方法で、上記の正極活物質層用ペースト並びに正極集電体層用ペーストを用いて正極層ユニットを作製し、負極活物質層用ペースト及び負極集電体層用ペーストを用いて負極層ユニットを作製した。さらに固体電解質層用シート、正極層ユニット、負極層ユニットを用い、実施例 22 と同様の方法で積層体を得た。

[0231] (焼結体の作製)

得られた積層体に脱バインダーを行った後、同時焼成して焼結体を得た。脱バインダーは窒素中 $50^\circ\text{C}/\text{時間}$ で焼成温度 700°C まで昇温して、その温度に 10 時間保持し、同時焼成は、窒素中で昇温速度 $200^\circ\text{C}/\text{時間}$ で焼成温度 850°C まで昇温して、その温度に 1 時間保持し、焼成後は自然冷却した。同時焼成後の電池外観サイズは、 $3.2\text{ mm} \times 2.5\text{ mm} \times 0.4\text{ mm}$ であった。

[0232] (充放電特性の評価)

得られた積層体は充放電試験器を用い、バネ付けピンで固定するタイプの治具に取り付け充放電容量を測定した。測定条件として、充放電時の電流はいずれも $2\text{ }\mu\text{A}$ で行い、電圧は 0 V から 1.8 V で行った。表 4 に測定した放電容量を示した。使用に十分な放電特性の閾値は $2.5\text{ }\mu\text{Ah}$ である。

[0233] [実施例 32]

(正極活物質及び負極活物質の作製)

本実施例においては、正極活物質層用ペースト並びに正極集電体層用ペースト用として、リン酸バナジウムリチウムの Li/V を2.30になるように原料の秤量を行い、また、負極活物質層用ペースト並びに正極集電体層用ペースト用として、リン酸バナジウムリチウムの Li/V を1.80になるように原料の秤量を行った。これらに対し実施例22と同様の方法を用いてリン酸バナジウムリチウム粉末を作製した。リン酸バナジウムリチウムの組成はICPを用いて、 Li/V を2.30及び1.80であることを確認した。また、含有V中の2価Vの量はXPSを用いて、リン酸バナジウムリチウム中の2価のV量が、78%及び33%であることを確認した。

[0234] (正極活物質層用ペースト及び負極活物質層用ペーストの作製)

Li/V が2.30のリン酸バナジウムリチウム粉末、 Li/V が1.80のリン酸バナジウムリチウム粉末を用いて、実施例22と同様の方法で正極活物質層用ペースト及び負極活物質層用ペーストを作製した。

[0235] (固体電解質層用ペーストの作製)

固体電解質として用いたリン酸チタンアルミニウムリチウムは、 $Li_fAl_gTi_hP_iO_j$ の組成において、 $f=3.0$ 、 $g=1.0$ 、 $h=1.0$ 、 $i=2.8$ 、 $j=12.0$ になるように秤量を行った。出発原料には Li_2CO_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 $NH_4H_2PO_4$ を用い、エタノールを溶媒としてボールミルで16時間湿式混合を行った。出発原料の混合粉末をボールとエタノールから分離し乾燥した後、アルミナ製坩堝中にて、 $850^\circ C$ 、2時間大気中で仮焼を行った。その後仮焼粉末を、粉砕のためエタノール中にてボールミル(120rpm/ジルコニアボール)で16時間処理を行った。粉砕粉末をボールとエタノールから分離、乾燥し粉末を得た。

[0236] (固体電解質シートの作製)

得られたリン酸チタンアルミニウムリチウム粉末を用いて、実施例22と同様の方法で固体電解質シートを作製した。

[0237] (正極集電体層用ペースト及び負極集電体層用ペーストの作製)

Li/V が2.30のリン酸バナジウムリチウム粉末、 Li/V が1.80

のリン酸バナジウムリチウム粉末、及びCu粉を用いて、実施例22と同様の方法で正極集電体層用ペースト及び負極集電体層用ペーストを作製した。

[0238] (活物質層ユニットの作製と積層体の作製)

実施例22と同様の方法で、上記の正極活物質層用ペースト並びに正極集電体層用ペーストを用いて正極層ユニットを作製し、負極活物質層用ペースト及び負極集電体層用ペーストを用いて負極層ユニットを作製した。さらに固体電解質層用シート、正極層ユニット、負極層ユニットを用い、実施例22と同様の方法で積層体を得た。

[0239] (焼結体の作製)

得られた積層体に脱バインダーを行った後、同時焼成して焼結体を得た。脱バインダーは窒素中50℃/時間で焼成温度700℃まで昇温して、その温度に10時間保持し、同時焼成は、窒素中で昇温速度200℃/時間で焼成温度850℃まで昇温して、その温度に1時間保持し、焼成後は自然冷却した。同時焼成後の電池外観サイズは、3.2mm×2.5mm×0.4mmであった。

[0240] (充放電特性の評価)

得られた積層体は充放電試験器を用い、バネ付けピンで固定するタイプの治具に取り付け充放電容量を測定した。測定条件として、充放電時の電流はいずれも2μAで行い、電圧は0Vから1.8Vで行った。表4に測定した放電容量を示した。使用に十分な放電特性の閾値は2.5μAhである。

[0241] [実施例33]

(正極活物質及び負極活物質の作製)

本実施例においては、正極活物質層用ペースト並びに正極集電体層用ペースト用として、リン酸バナジウムリチウムのLi/Vを2.30になるように原料の秤量を行い、また、負極活物質層用ペースト並びに正極集電体層用ペースト用として、リン酸バナジウムリチウムのLi/Vを1.80になるように原料の秤量を行った。これらに対し実施例22と同様の方法を用いてリン酸バナジウムリチウム粉末を作製した。リン酸バナジウムリチウムの組成

はICPを用いて、 Li/V を2.30及び1.80であることを確認した。また、含有V中の2価Vの量はXPSを用いて、リン酸バナジウムリチウム中の2価のV量が、78%及び33%であることを確認した。

[0242] (正極活物質層用ペースト及び負極活物質層用ペーストの作製)

Li/V が2.30のリン酸バナジウムリチウム粉末、 Li/V が1.80のリン酸バナジウムリチウム粉末を用いて、実施例22と同様の方法で正極活物質層用ペースト及び負極活物質層用ペーストを作製した。

[0243] (固体電解質層用ペーストの作製)

固体電解質として用いたリン酸チタンアルミニウムリチウムは、 $Li_fAl_gTi_hP_iO_j$ の組成において、 $f=3.0$ 、 $g=1.0$ 、 $h=2.0$ 、 $i=3.2$ 、 $j=15.0$ になるように秤量を行った。出発原料には Li_2CO_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 $NH_4H_2PO_4$ を用い、エタノールを溶媒としてボールミルで16時間湿式混合を行った。出発原料の混合粉末をボールとエタノールから分離し乾燥した後、アルミナ製坩堝中にて、850℃、2時間大気中で仮焼を行った。その後仮焼粉末を、粉砕のためエタノール中にてボールミル(120rpm/ジルコニアボール)で16時間処理を行った。粉砕粉末をボールとエタノールから分離、乾燥し粉末を得た。

[0244] (固体電解質シートの作製)

得られたリン酸チタンアルミニウムリチウム粉末を用いて、実施例22と同様の方法で固体電解質シートを作製した。

[0245] (正極集電体層用ペースト及び負極集電体層用ペーストの作製)

Li/V が2.30のリン酸バナジウムリチウム粉末、 Li/V が1.80のリン酸バナジウムリチウム粉末、及びCu粉を用いて、実施例22と同様の方法で正極集電体層用ペースト及び負極集電体層用ペーストを作製した。

[0246] (活物質層ユニットの作製と積層体の作製)

実施例22と同様の方法で、上記の正極活物質層用ペースト並びに正極集電体層用ペーストを用いて正極層ユニットを作製し、負極活物質層用ペースト及び負極集電体層用ペーストを用いて負極層ユニットを作製した。さらに固

体電解質層用シート、正極層ユニット、負極ユニットを用い、実施例 22 と同様の方法で積層体を得た。

[0247] (焼結体の作製)

得られた積層体に脱バインダーを行った後、同時焼成して焼結体を得た。脱バインダーは窒素中 50℃/時間で焼成温度 700℃まで昇温して、その温度に 10 時間保持し、同時焼成は、窒素中で昇温速度 200℃/時間で焼成温度 850℃まで昇温して、その温度に 1 時間保持し、焼成後は自然冷却した。同時焼成後の電池外観サイズは、3.2 mm×2.5 mm×0.4 mm であった。

[0248] (充放電特性の評価)

得られた積層体は充放電試験器を用い、バネ付けピンで固定するタイプの治具に取り付け充放電容量を測定した。測定条件として、充放電時の電流はいずれも 2 μ A で行い、電圧は 0 V から 1.8 V で行った。表 4 に測定した放電容量を示した。使用に十分な放電特性の閾値は 2.5 μ A h である。

[0249] [比較例 14]

(正極活物質及び負極活物質の作製)

本比較例においては、正極活物質層用ペースト並びに正極集電体層用ペースト用として、リン酸バナジウムリチウムの Li/V を 2.60 になるように原料の秤量を行い、また、負極活物質層用ペースト並びに正極集電体層用ペースト用として、リン酸バナジウムリチウムの Li/V を 1.48 になるように原料の秤量を行った。これらに対し実施例 22 と同様の方法を用いてリン酸バナジウムリチウム粉末を作製した。リン酸バナジウムリチウムの組成は ICP を用いて、Li/V を 2.60 及び 1.48 であることを確認した。また、含有 V 中の 2 価 V の量は XPS を用いて、リン酸バナジウムリチウム中の 2 価の V 量が、85% 及び 1% であることを確認した。

[0250] (正極活物質層用ペースト及び負極活物質層用ペーストの作製)

Li/V が 2.60 のリン酸バナジウムリチウム粉末、Li/V が 1.48 のリン酸バナジウムリチウム粉末を用いて、実施例 22 と同様の方法で正極

活物質層用ペースト及び負極活物質層用ペーストを作製した。

[0251] (固体電解質層用ペーストの作製)

固体電解質として用いたリン酸チタンアルミニウムリチウムは、 $\text{Li}_f\text{Al}_g\text{Ti}_h\text{P}_i\text{O}_j$ の組成において、 $f = 1.02$ 、 $g = 0.13$ 、 $h = 1.91$ 、 $i = 3.0$ 、 $j = 12.03$ になるように秤量を行った。出発原料には Li_2CO_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を用い、エタノールを溶媒としてボールミルで16時間湿式混合を行った。出発原料の混合粉末をボールとエタノールから分離し乾燥した後、アルミナ製坩堝中にて、 850°C 、2時間大気中で仮焼を行った。その後仮焼粉末を、粉砕のためエタノール中にてボールミル(120rpm/ジルコニアボール)で16時間処理を行った。粉砕粉末をボールとエタノールから分離、乾燥し粉末を得た。

[0252] (固体電解質シートの作製)

得られたリン酸チタンアルミニウムリチウム粉末を用いて、実施例22と同様の方法で固体電解質シートを作製した。

[0253] (正極集電体層用ペースト及び負極集電体層用ペーストの作製)

Li/V が2.60のリン酸バナジウムリチウム粉末、 Li/V が1.48のリン酸バナジウムリチウム粉末、及びCu粉を用いて、実施例22と同様の方法で正極集電体層用ペースト及び負極集電体層用ペーストを作製した。

[0254] (活物質層ユニットの作製と積層体の作製)

実施例22と同様の方法で、上記の正極活物質層用ペースト並びに正極集電体層用ペーストを用いて正極層ユニットを作製し、負極活物質層用ペースト及び負極集電体層用ペーストを用いて負極層ユニットを作製した。さらに固体電解質層用シート、正極層ユニット、負極層ユニットを用い、実施例22と同様の方法で積層体を得た。

[0255] (焼結体の作製)

得られた積層体に脱バインダーを行った後、同時焼成して焼結体を得た。脱バインダーは窒素中 50°C /時間で焼成温度 700°C まで昇温して、その温度に10時間保持し、同時焼成は、窒素中で昇温速度 200°C /時間で焼成

温度 850℃まで昇温して、その温度に 1 時間保持し、焼成後は自然冷却した。同時焼成後の電池外観サイズは、3.2 mm×2.5 mm×0.4 mm であった。

[0256] (充放電特性の評価)

得られた積層体は充放電試験器を用い、バネ付けピンで固定するタイプの治具に取り付け充放電容量を測定した。測定条件として、充放電時の電流はいずれも 2 μA で行い、電圧は 0 V から 1.8 V で行った。表 4 に測定した放電容量を示した。使用に十分な放電特性の閾値は 2.5 μAh である。

[0257] [比較例 15]

(正極活物質及び負極活物質の作製)

本比較例においては、正極活物質層用ペースト並びに正極集電体層用ペースト用として、リン酸バナジウムリチウムの Li/V を 2.60 になるように原料の秤量を行い、また、負極活物質層用ペースト並びに正極集電体層用ペースト用として、リン酸バナジウムリチウムの Li/V を 1.48 になるように原料の秤量を行った。これらに対し実施例 22 と同様の方法を用いてリン酸バナジウムリチウム粉末を作製した。リン酸バナジウムリチウムの組成は ICP を用いて、 Li/V を 2.60 及び 1.48 であることを確認した。また、含有 V 中の 2 価 V の量は XPS を用いて、リン酸バナジウムリチウム中の 2 価の V 量が、85% 及び 1% であることを確認した。

[0258] (正極活物質層用ペースト及び負極活物質層用ペーストの作製)

Li/V が 2.60 のリン酸バナジウムリチウム粉末、 Li/V が 1.48 のリン酸バナジウムリチウム粉末を用いて、実施例 22 と同様の方法で正極活物質層用ペースト及び負極活物質層用ペーストを作製した。

[0259] (固体電解質層用ペーストの作製)

固体電解質として用いたリン酸チタンアルミニウムリチウムは、 $\text{Li}_f\text{Al}_g\text{Ti}_h\text{P}_i\text{O}_j$ の組成において、 $f = 1.5$ 、 $g = 0.5$ 、 $h = 1.5$ 、 $i = 3.0$ 、 $j = 12.0$ になるように秤量を行った。出発原料には Li_2CO_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を用い、エタノールを溶媒としてボール

ミルで16時間湿式混合を行った。出発原料の混合粉末をボールとエタノールから分離し乾燥した後、アルミナ製坩堝中にて、850℃、2時間大気中で仮焼を行った。その後仮焼粉末を、粉碎のためエタノール中にてボールミル（120rpm／ジルコニアボール）で16時間処理を行った。粉碎粉末をボールとエタノールから分離、乾燥し粉末を得た。

[0260]（固体電解質シートの作製）

得られたリン酸チタンアルミニウムリチウム粉末を用いて、実施例22と同様の方法で固体電解質シートを作製した。

[0261]（正極集電体層用ペースト及び負極集電体層用ペーストの作製）

Li/Vが2.60のリン酸バナジウムリチウム粉末、Li/Vが1.48のリン酸バナジウムリチウム粉末、及びCu粉を用いて、実施例22と同様の方法で正極集電体層用ペースト及び負極集電体層用ペーストを作製した。

[0262]（活物質層ユニットの作製と積層体の作製）

実施例22と同様の方法で、上記の正極活物質層用ペースト並びに正極集電体層用ペーストを用いて正極層ユニットを作製し、負極活物質層用ペースト及び負極集電体層用ペーストを用いて負極層ユニットを作製した。さらに固体電解質層用シート、正極層ユニット、負極層ユニットを用い、実施例22と同様の方法で積層体を得た。

[0263]（焼結体の作製）

得られた積層体に脱バインダーを行った後、同時焼成して焼結体を得た。脱バインダーは窒素中50℃／時間で焼成温度700℃まで昇温して、その温度に10時間保持し、同時焼成は、窒素中で昇温速度200℃／時間で焼成温度850℃まで昇温して、その温度に1時間保持し、焼成後は自然冷却した。同時焼成後の電池外観サイズは、3.2mm×2.5mm×0.4mmであった。

[0264]（充放電特性の評価）

得られた積層体は充放電試験器を用い、バネ付けピンで固定するタイプの治具に取り付け充放電容量を測定した。測定条件として、充放電時の電流はい

ずれも $2 \mu\text{A}$ で行い、電圧は 0V から 1.8V で行った。表 4 に測定した放電容量を示した。使用に十分な放電特性の閾値は $2.5 \mu\text{Ah}$ である。

[0265] [比較例 16]

(正極活物質及び負極活物質の作製)

本比較例においては、正極活物質層用ペースト並びに正極集電体層用ペースト用として、リン酸バナジウムリチウムの Li/V を 2.60 になるように原料の秤量を行い、また、負極活物質層用ペースト並びに正極集電体層用ペースト用として、リン酸バナジウムリチウムの Li/V を 1.48 になるように原料の秤量を行った。これらに対し実施例 22 と同様の方法を用いてリン酸バナジウムリチウム粉末を作製した。リン酸バナジウムリチウムの組成は ICP を用いて、 Li/V を 2.60 及び 1.48 であることを確認した。また、含有 V 中の 2 価 V の量は XPS を用いて、リン酸バナジウムリチウム中の 2 価の V 量が、 85% 及び 1% であることを確認した。

[0266] (正極活物質層用ペースト及び負極活物質層用ペーストの作製)

Li/V が 2.60 のリン酸バナジウムリチウム粉末、 Li/V が 1.48 のリン酸バナジウムリチウム粉末を用いて、実施例 22 と同様の方法で正極活物質層用ペースト及び負極活物質層用ペーストを作製した。

[0267] (固体電解質層用ペーストの作製)

固体電解質として用いたリン酸チタンアルミニウムリチウムは、 $\text{Li}_f\text{Al}_g\text{Ti}_h\text{P}_i\text{O}_j$ の組成において、 $f = 2.0$ 、 $g = 1.0$ 、 $h = 1.0$ 、 $i = 3.0$ 、 $j = 12.0$ になるように秤量を行った。出発原料には Li_2CO_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を用い、エタノールを溶媒としてボールミルで 16 時間湿式混合を行った。出発原料の混合粉末をボールとエタノールから分離し乾燥した後、アルミナ製坩堝中にて、 850°C 、2 時間大気中で仮焼を行った。その後仮焼粉末を、粉砕のためエタノール中にてボールミル (120rpm /ジルコニアボール) で 16 時間処理を行った。粉砕粉末をボールとエタノールから分離、乾燥し粉末を得た。

[0268] (固体電解質シートの作製)

得られたリン酸チタンアルミニウムリチウム粉末を用いて、実施例 22 と同様の方法で固体電解質シートを作製した。

[0269] (正極集電体層用ペースト及び負極集電体層用ペーストの作製)

Li/V が 2.60 のリン酸バナジウムリチウム粉末、Li/V が 1.48 のリン酸バナジウムリチウム粉末、及び Cu 粉を用いて、実施例 22 と同様の方法で正極集電体層用ペースト及び負極集電体層用ペーストを作製した。

[0270] (活物質層ユニットの作製と積層体の作製)

実施例 22 と同様の方法で、上記の正極活物質層用ペースト並びに正極集電体層用ペーストを用いて正極層ユニットを作製し、負極活物質層用ペースト及び負極集電体層用ペーストを用いて負極層ユニットを作製した。さらに固体電解質層用シート、正極層ユニット、負極層ユニットを用い、実施例 22 と同様の方法で積層体を得た。

[0271] (焼結体の作製)

得られた積層体に脱バインダーを行った後、同時焼成して焼結体を得た。脱バインダーは窒素中 50℃/時間で焼成温度 700℃まで昇温して、その温度に 10 時間保持し、同時焼成は、窒素中で昇温速度 200℃/時間で焼成温度 850℃まで昇温して、その温度に 1 時間保持し、焼成後は自然冷却した。同時焼成後の電池外観サイズは、3.2 mm × 2.5 mm × 0.4 mm であった。

[0272] (充放電特性の評価)

得られた積層体は充放電試験器を用い、バネ付けピンで固定するタイプの治具に取り付け充放電容量を測定した。測定条件として、充放電時の電流はいずれも 2 μA で行い、電圧は 0 V から 1.8 V で行った。表 4 に測定した放電容量を示した。使用に十分な放電特性の閾値は 2.5 μAh である。

[0273] [比較例 17]

(正極活物質及び負極活物質の作製)

本比較例においては、正極活物質層用ペースト並びに正極集電体層用ペースト

ト用として、リン酸バナジウムリチウムの Li/V を2.60になるように原料の秤量を行い、また、負極活物質層用ペースト並びに正極集電体層用ペースト用として、リン酸バナジウムリチウムの Li/V を1.48になるように原料の秤量を行った。これらに対し実施例22と同様の方法を用いてリン酸バナジウムリチウム粉末を作製した。リン酸バナジウムリチウムの組成はICPを用いて、 Li/V を2.60及び1.48であることを確認した。また、含有V中の2価Vの量はXPSを用いて、リン酸バナジウムリチウム中の2価のV量が、85%及び1%であることを確認した。

[0274] (正極活物質層用ペースト及び負極活物質層用ペーストの作製)

Li/V が2.60のリン酸バナジウムリチウム粉末、 Li/V が1.48のリン酸バナジウムリチウム粉末を用いて、実施例22と同様の方法で正極活物質層用ペースト及び負極活物質層用ペーストを作製した。

[0275] (固体電解質層用ペーストの作製)

固体電解質として用いたリン酸チタンアルミニウムリチウムは、 $Li_fAl_gTi_hP_iO_j$ の組成において、 $f=0.5$ 、 $g=0.02$ 、 $h=1.0$ 、 $i=2.8$ 、 $j=9.28$ になるように秤量を行った。出発原料には Li_2CO_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 $NH_4H_2PO_4$ を用い、エタノールを溶媒としてボールミルで16時間湿式混合を行った。出発原料の混合粉末をボールとエタノールから分離し乾燥した後、アルミナ製坩堝中にて、850℃、2時間大気中で仮焼を行った。その後仮焼粉末を、粉砕のためエタノール中にてボールミル(120rpm/ジルコニアボール)で16時間処理を行った。粉砕粉末をボールとエタノールから分離、乾燥し粉末を得た。

[0276] (固体電解質シートの作製)

得られたリン酸チタンアルミニウムリチウム粉末を用いて、実施例22と同様の方法で固体電解質シートを作製した。

[0277] (正極集電体層用ペースト及び負極集電体層用ペーストの作製)

Li/V が2.60のリン酸バナジウムリチウム粉末、 Li/V が1.48のリン酸バナジウムリチウム粉末、及びCu粉を用いて、実施例22と同

様の方法で正極集電体層用ペースト及び負極集電体層用ペーストを作製した。

[0278] (活物質層ユニットの作製と積層体の作製)

実施例 22 と同様の方法で、上記の正極活物質層用ペースト並びに正極集電体層用ペーストを用いて正極層ユニットを作製し、負極活物質層用ペースト及び負極集電体層用ペーストを用いて負極層ユニットを作製した。さらに固体電解質層用シート、正極層ユニット、負極層ユニットを用い、実施例 22 と同様の方法で積層体を得た。

[0279] (焼結体の作製)

得られた積層体に脱バインダーを行った後、同時焼成して焼結体を得た。脱バインダーは窒素中 50°C / 時間で焼成温度 700°C まで昇温して、その温度に 10 時間保持し、同時焼成は、窒素中で昇温速度 200°C / 時間で焼成温度 850°C まで昇温して、その温度に 1 時間保持し、焼成後は自然冷却した。同時焼成後の電池外観サイズは、 $3.2\text{ mm} \times 2.5\text{ mm} \times 0.4\text{ mm}$ であった。

[0280] (充放電特性の評価)

得られた積層体は充放電試験器を用い、バネ付けピンで固定するタイプの治具に取り付け充放電容量を測定した。測定条件として、充放電時の電流はいずれも $2\text{ }\mu\text{A}$ で行い、電圧は 0 V から 1.8 V で行った。表 4 に測定した放電容量を示した。使用に十分な放電特性の閾値は $2.5\text{ }\mu\text{Ah}$ である。

[0281] [比較例 18]

(正極活物質及び負極活物質の作製)

本比較例においては、正極活物質層用ペースト並びに正極集電体層用ペースト用として、リン酸バナジウムリチウムの Li / V を 2.60 になるように原料の秤量を行い、また、負極活物質層用ペースト並びに正極集電体層用ペースト用として、リン酸バナジウムリチウムの Li / V を 1.48 になるように原料の秤量を行った。これらに対し実施例 22 と同様の方法を用いてリン酸バナジウムリチウム粉末を作製した。リン酸バナジウムリチウムの組成

はICPを用いて、 Li/V を2.60及び1.48であることを確認した。また、含有V中の2価Vの量はXPSを用いて、リン酸バナジウムリチウム中の2価のV量が、85%及び1%であることを確認した。

[0282] (正極活物質層用ペースト及び負極活物質層用ペーストの作製)

Li/V が2.60のリン酸バナジウムリチウム粉末、 Li/V が1.48のリン酸バナジウムリチウム粉末を用いて、実施例22と同様の方法で正極活物質層用ペースト及び負極活物質層用ペーストを作製した。

[0283] (固体電解質層用ペーストの作製)

固体電解質として用いたリン酸チタンアルミニウムリチウムは、 $Li_fAl_gTi_hP_iO_j$ の組成において、 $f=0.5$ 、 $g=1.0$ 、 $h=2.0$ 、 $i=3.2$ 、 $j=13.75$ になるように秤量を行った。出発原料には Li_2CO_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 $NH_4H_2PO_4$ を用い、エタノールを溶媒としてボールミルで16時間湿式混合を行った。出発原料の混合粉末をボールとエタノールから分離し乾燥した後、アルミナ製坩堝中にて、850℃、2時間大気中で仮焼を行った。その後仮焼粉末を、粉砕のためエタノール中にてボールミル(120rpm/ジルコニアボール)で16時間処理を行った。粉砕粉末をボールとエタノールから分離、乾燥し粉末を得た。

[0284] (固体電解質シートの作製)

得られたリン酸チタンアルミニウムリチウム粉末を用いて、実施例22と同様の方法で固体電解質シートを作製した。

[0285] (正極集電体層用ペースト及び負極集電体層用ペーストの作製)

Li/V が2.60のリン酸バナジウムリチウム粉末、 Li/V が1.48のリン酸バナジウムリチウム粉末、及びCu粉を用いて、実施例22と同様の方法で正極集電体層用ペースト及び負極集電体層用ペーストを作製した。

[0286] (活物質層ユニットの作製と積層体の作製)

実施例22と同様の方法で、上記の正極活物質層用ペースト並びに正極集電体層用ペーストを用いて正極層ユニットを作製し、負極活物質層用ペースト

及び負極集電体層用ペーストを用いて負極層ユニットを作製した。さらに固体電解質層用シート、正極層ユニット、負極層ユニットを用い、実施例 22 と同様の方法で積層体を得た。

[0287] (焼結体の作製)

得られた積層体に脱バインダーを行った後、同時焼成して焼結体を得た。脱バインダーは窒素中 50℃/時間で焼成温度 700℃まで昇温して、その温度に 10 時間保持し、同時焼成は、窒素中で昇温速度 200℃/時間で焼成温度 850℃まで昇温して、その温度に 1 時間保持し、焼成後は自然冷却した。同時焼成後の電池外観サイズは、3.2 mm×2.5 mm×0.4 mm であった。

[0288] (充放電特性の評価)

得られた積層体は充放電試験器を用い、バネ付けピンで固定するタイプの治具に取り付け充放電容量を測定した。測定条件として、充放電時の電流はいずれも 2 μ A で行い、電圧は 0 V から 1.8 V で行った。表 4 に測定した放電容量を示した。使用に十分な放電特性の閾値は 2.5 μ A h である。

[0289] [比較例 19]

(正極活物質及び負極活物質の作製)

本比較例においては、正極活物質層用ペースト並びに正極集電体層用ペースト用として、リン酸バナジウムリチウムの Li/V を 2.60 になるように原料の秤量を行い、また、負極活物質層用ペースト並びに正極集電体層用ペースト用として、リン酸バナジウムリチウムの Li/V を 1.48 になるように原料の秤量を行った。これらに対し実施例 22 と同様の方法を用いてリン酸バナジウムリチウム粉末を作製した。リン酸バナジウムリチウムの組成は ICP を用いて、Li/V を 2.60 及び 1.48 であることを確認した。また、含有 V 中の 2 価 V の量は XPS を用いて、リン酸バナジウムリチウム中の 2 価の V 量が、85% 及び 1% であることを確認した。

[0290] (正極活物質層用ペースト及び負極活物質層用ペーストの作製)

Li/V が 2.60 のリン酸バナジウムリチウム粉末、Li/V が 1.48

のリン酸バナジウムリチウム粉末を用いて、実施例 22 と同様の方法で正極活物質層用ペースト及び負極活物質層用ペーストを作製した。

[0291] (固体電解質層用ペーストの作製)

固体電解質として用いたリン酸チタンアルミニウムリチウムは、 $\text{Li}_f\text{Al}_g\text{Ti}_h\text{P}_i\text{O}_j$ の組成において、 $f = 3.0$ 、 $g = 0.1$ 、 $h = 1.0$ 、 $i = 2.8$ 、 $j = 10.65$ になるように秤量を行った。出発原料には Li_2CO_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を用い、エタノールを溶媒としてボールミルで 16 時間湿式混合を行った。出発原料の混合粉末をボールとエタノールから分離し乾燥した後、アルミナ製坩堝中にて、 850°C 、2 時間大気中で仮焼を行った。その後仮焼粉末を、粉砕のためエタノール中にてボールミル (120 rpm / ジルコニアボール) で 16 時間処理を行った。粉砕粉末をボールとエタノールから分離、乾燥し粉末を得た。

[0292] (固体電解質シートの作製)

得られたリン酸チタンアルミニウムリチウム粉末を用いて、実施例 22 と同様の方法で固体電解質シートを作製した。

[0293] (正極集電体層用ペースト及び負極集電体層用ペーストの作製)

Li/V が 2.60 のリン酸バナジウムリチウム粉末、 Li/V が 1.48 のリン酸バナジウムリチウム粉末、及び Cu 粉を用いて、実施例 22 と同様の方法で正極集電体層用ペースト及び負極集電体層用ペーストを作製した。

[0294] (活物質層ユニットの作製と積層体の作製)

実施例 22 と同様の方法で、上記の正極活物質層用ペースト並びに正極集電体層用ペーストを用いて正極層ユニットを作製し、負極活物質層用ペースト及び負極集電体層用ペーストを用いて負極層ユニットを作製した。さらに固体電解質層用シート、正極層ユニット、負極層ユニットを用い、実施例 22 と同様の方法で積層体を得た。

[0295] (焼結体の作製)

得られた積層体に脱バインダーを行った後、同時焼成して焼結体を得た。脱

バインダーは窒素中 50°C / 時間で焼成温度 700°C まで昇温して、その温度に 10 時間保持し、同時焼成は、窒素中で昇温速度 200°C / 時間で焼成温度 850°C まで昇温して、その温度に 1 時間保持し、焼成後は自然冷却した。同時焼成後の電池外観サイズは、 $3.2\text{ mm} \times 2.5\text{ mm} \times 0.4\text{ mm}$ であった。

[0296] (充放電特性の評価)

得られた積層体は充放電試験器を用い、バネ付けピンで固定するタイプの治具に取り付け充放電容量を測定した。測定条件として、充放電時の電流はいずれも $2\text{ }\mu\text{A}$ で行い、電圧は 0 V から 1.8 V で行った。表 4 に測定した放電容量を示した。使用に十分な放電特性の閾値は $2.5\text{ }\mu\text{Ah}$ である。

[0297] [比較例 20]

(正極活物質及び負極活物質の作製)

本比較例においては、正極活物質層用ペースト並びに正極集電体層用ペースト用として、リン酸バナジウムリチウムの Li/V を 2.60 になるように原料の秤量を行い、また、負極活物質層用ペースト並びに正極集電体層用ペースト用として、リン酸バナジウムリチウムの Li/V を 1.48 になるように原料の秤量を行った。これらに対し実施例 22 と同様の方法を用いてリン酸バナジウムリチウム粉末を作製した。リン酸バナジウムリチウムの組成は ICP を用いて、 Li/V を 2.60 及び 1.48 であることを確認した。また、含有 V 中の 2 価 V の量は XPS を用いて、リン酸バナジウムリチウム中の 2 価の V 量が、85% 及び 1% であることを確認した。

[0298] (正極活物質層用ペースト及び負極活物質層用ペーストの作製)

Li/V が 2.60 のリン酸バナジウムリチウム粉末、 Li/V が 1.48 のリン酸バナジウムリチウム粉末を用いて、実施例 22 と同様の方法で正極活物質層用ペースト及び負極活物質層用ペーストを作製した。

[0299] (固体電解質層用ペーストの作製)

固体電解質として用いたリン酸チタンアルミニウムリチウムは、 $\text{Li}_f\text{Al}_g\text{TihPiOj}$ の組成において、 $f = 3.0$ 、 $g = 1.0$ 、 $h = 2.0$ 、 $i = 3$

． 2、 $j = 15.0$ になるように秤量を行った。出発原料には Li_2CO_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を用い、エタノールを溶媒としてボールミルで 16 時間湿式混合を行った。出発原料の混合粉末をボールとエタノールから分離し乾燥した後、アルミナ製坩堝中にて、 850°C 、2 時間大気中で仮焼を行った。その後仮焼粉末を、粉砕のためエタノール中にてボールミル (120 rpm / ジルコニアボール) で 16 時間処理を行った。粉砕粉末をボールとエタノールから分離、乾燥し粉末を得た。

[0300] (固体電解質シートの作製)

得られたリン酸チタンアルミニウムリチウム粉末を用いて、実施例 22 と同様の方法で固体電解質シートを作製した。

[0301] (正極集電体層用ペースト及び負極集電体層用ペーストの作製)

Li / V が 2.60 のリン酸バナジウムリチウム粉末、 Li / V が 1.48 のリン酸バナジウムリチウム粉末、及び Cu 粉を用いて、実施例 22 と同様の方法で正極集電体層用ペースト及び負極集電体層用ペーストを作製した。

[0302] (活物質層ユニットの作製と積層体の作製)

実施例 22 と同様の方法で、上記の正極活物質層用ペースト並びに正極集電体層用ペーストを用いて正極層ユニットを作製し、負極活物質層用ペースト及び負極集電体層用ペーストを用いて負極層ユニットを作製した。さらに固体電解質層用シート、正極層ユニット、負極層ユニットを用い、実施例 22 と同様の方法で積層体を得た。

[0303] (焼結体の作製)

得られた積層体に脱バインダーを行った後、同時焼成して焼結体を得た。脱バインダーは窒素中 50°C / 時間で焼成温度 700°C まで昇温して、その温度に 10 時間保持し、同時焼成は、窒素中で昇温速度 200°C / 時間で焼成温度 850°C まで昇温して、その温度に 1 時間保持し、焼成後は自然冷却した。同時焼成後の電池外観サイズは、 $3.2\text{ mm} \times 2.5\text{ mm} \times 0.4\text{ mm}$ であった。

[0304] (充放電特性の評価)

得られた積層体は充放電試験器を用い、バネ付けピンで固定するタイプの治具に取り付け充放電容量を測定した。測定条件として、充放電時の電流はいずれも $2 \mu\text{A}$ で行い、電圧は 0 V から 1.8 V で行った。表 4 に測定した放電容量を示した。使用に十分な放電特性の閾値は $2.5 \mu\text{A h}$ である。

[0305] 表 4 からわかるように、リン酸チタンアルミニウムリチウムを固体電解質として用いた全固体電池において、本発明に係る Li / V と 2 価の V を有するリン酸バナジウムリチウムをそれぞれ正極活物質層及び負極活物質層に用いた場合の方が、明らかに高い放電容量が得られていることが分かる。

[0306] [表4]

	正極:Li/V	正極: 2価のV割合(%)	負極:Li/V	負極: 2価のV割合(%)	$\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z\text{P}_w\text{O}_v$					作製電池の放電容量(μAh)
					f	g	h	i	j	
実施例22	2.30	78	1.80	33	1.02	0.13	1.91	3.00	12.03	5.16
実施例23	2.30	78	1.80	33	1.50	0.50	1.50	3.00	12.00	3.95
実施例24	2.30	78	1.80	33	2.00	1.00	1.00	3.00	12.00	2.65
実施例25	2.30	78	1.80	33	2.10	1.10	0.90	3.00	12.00	2.54
実施例26	2.30	78	1.80	33	0.50	0.02	1.00	2.80	9.28	3.10
実施例27	2.30	78	1.80	33	0.50	0.02	2.00	3.20	12.28	3.36
実施例28	2.30	78	1.80	33	0.50	1.00	1.00	2.80	10.75	2.89
実施例29	2.30	78	1.80	33	0.50	1.00	2.00	3.20	13.75	2.61
実施例30	2.30	78	1.80	33	3.00	0.10	1.00	2.80	10.85	2.93
実施例31	2.30	78	1.80	33	3.00	0.10	2.00	3.20	13.85	2.61
実施例32	2.30	78	1.80	33	3.00	1.00	1.00	2.80	12.00	2.80
実施例33	2.30	78	1.80	33	3.00	1.00	2.00	3.20	15.00	2.64
比較例14	2.80	85	1.48	1	1.02	0.13	1.91	3.00	12.03	1.13
比較例15	2.80	85	1.48	1	1.50	0.50	1.50	3.00	12.00	0.86
比較例16	2.80	85	1.48	1	2.00	1.00	1.00	3.00	12.00	0.41
比較例17	2.80	85	1.48	1	0.50	0.02	1.00	2.80	9.40	0.77
比較例18	2.80	85	1.48	1	0.50	1.00	2.00	3.20	13.75	0.65
比較例19	2.80	85	1.48	1	3.00	0.10	1.00	2.80	10.85	0.73
比較例20	2.80	85	1.48	1	3.00	1.00	2.00	3.20	15.00	0.66

産業上の利用可能性

[0307] 以上のように、本発明に係る全固体電池は放電容量の向上に効果がある。

高容量な全固体電池を提供することにより、特に、エレクトロニクス分野で大きく寄与する。

符号の説明

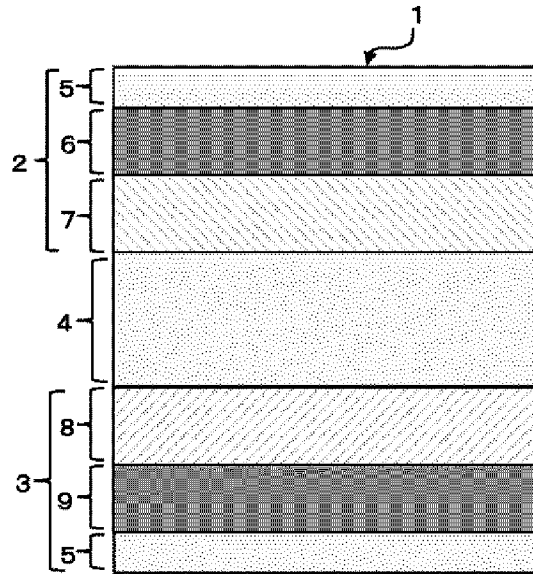
- [0308]
- 1 全固体電池
 - 2 正極層
 - 3 負極層
 - 4 固体電解質層
 - 5 外装層

- 6 正極集電体層
- 7 正極活物質層
- 8 負極活物質層
- 9 負極集電体層

請求の範囲

- [請求項1] 一対の電極層間に固体電解質層を有する全固体電池で、前記一対の電極層を構成する正極活物質層及び負極活物質層は、リン酸バナジウムリチウムを含み、前記リン酸バナジウムリチウムは、 $L i$ と V とを含むポリリン酸化合物を含み、 $1.50 < L i / V \leq 2.30$ を満たし、前記 V に含まれる2価の V の割合が5%から80%であることを特徴とする全固体電池。
- [請求項2] 前記固体電解質層はリン酸チタンアルミニウムリチウムを含むことを特徴とする請求項1に記載の全固体電池。
- [請求項3] 前記正極活物質層に含まれる前記リン酸バナジウムリチウムの $L i / V$ の値が、前記負極活物質層に含まれる前記リン酸バナジウムリチウムの $L i / V$ の値よりも大きいことを特徴とする請求項1～2のいずれかに記載の全固体電池。
- [請求項4] 前記正極活物質層に含まれる前記リン酸バナジウムリチウムは $1.60 \leq L i / V \leq 2.30$ を満たし、かつ V に含まれる2価の V の割合が10%から80%であり、前記負極活物質層に含まれる前記リン酸バナジウムリチウムは $1.50 < L i / V \leq 2.10$ を満たし、かつ V に含まれる2価の V の割合が5%から57%である事を特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の全固体電池。
- [請求項5] 前記固体電解質は $L i_f A l_g T i_h P_i O_j$ を含むことを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の全固体電池。[但し、 f 、 g 、 h 、 i および j は、それぞれ $0.5 \leq f \leq 3.0$ 、 $0.0 < g \leq 1.0$ 、 $1.0 \leq h \leq 2.0$ 、 $2.8 \leq i \leq 3.2$ 、 $9.25 < j \leq 15.0$ を満たす数である。]
- [請求項6] 前記一対の電極層と、前記一対の電極層間に設けられた前記固体電解質層とが、相対密度80%以上であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の全固体二次電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/012971

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M10/0525(2010.01)i, H01B1/06(2006.01)i, H01M4/58(2010.01)i,
H01M10/0562(2010.01)i, H01M10/0585(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. H01M10/05-10/0587, H01M4/00-4/62

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-123389 A (KYUSHU UNIVERSITY, NGK INSULATORS, LTD.) 04 June 2009, entire text (Family: none)	1-6
A	JP 2012-146630 A (UNIVERSITY OF TSUKUBA) 02 August 2012, entire text (Family: none)	1-6
A	JP 2012-238545 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 06 December 2012, entire text (Family: none)	1-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

06 July 2018 (06.07.2018)

Date of mailing of the international search report

17 July 2018 (17.07.2018)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/012971

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016-171068 A (TDK CORPORATION) 23 September 2016, entire text & US 2016/0268629 A1, whole documents & CN 105977527 A	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M10/0525(2010.01)i, H01B1/06(2006.01)i, H01M4/58(2010.01)i, H01M10/0562(2010.01)i,
H01M10/0585(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M10/05-10/0587, H01M4/00-4/62

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2009-123389 A (国立大学法人九州大学、日本碍子株式会社) 2009.06.04, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2012-146630 A (国立大学法人筑波大学) 2012.08.02, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2012-238545 A (トヨタ自動車株式会社) 2012.12.06, 全文 (ファミリーなし)	1-6

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06.07.2018

国際調査報告の発送日

17.07.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

青木 千歌子

4 X

9351

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2016-171068 A (TDK株式会社) 2016.09.23, 全文 & US 2016/0268629 A1, whole documents & CN 105977527 A	1 - 6