

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2023-540135  
(P2023-540135A)

(43)公表日 令和5年9月21日(2023.9.21)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 M 4/525(2010.01)	H 0 1 M 4/525	5 H 0 5 0
H 0 1 M 4/36 (2006.01)	H 0 1 M 4/36	C
H 0 1 M 4/58 (2010.01)	H 0 1 M 4/58	
H 0 1 M 4/485(2010.01)	H 0 1 M 4/485	
H 0 1 M 4/505(2010.01)	H 0 1 M 4/505	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全61頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2023-515388(P2023-515388)  
 (86)(22)出願日 令和3年9月8日(2021.9.8)  
 (85)翻訳文提出日 令和5年4月28日(2023.4.28)  
 (86)国際出願番号 PCT/US2021/049528  
 (87)国際公開番号 WO2022/056039  
 (87)国際公開日 令和4年3月17日(2022.3.17)  
 (31)優先権主張番号 63/075,800  
 (32)優先日 令和2年9月8日(2020.9.8)  
 (33)優先権主張国・地域又は機関 米国(US)  
 (31)優先権主張番号 63/161,388  
 (32)優先日 令和3年3月15日(2021.3.15)  
 (33)優先権主張国・地域又は機関 米国(US)  
 (31)優先権主張番号 63/170,321

最終頁に続く

(71)出願人 520474211  
 クwantumスケープ バッテリー, イン  
 コーポレイテッド  
 アメリカ合衆国, カリフォルニア州 9  
 5 1 1 0, サンノゼ, テクノロジード  
 ライブ 1 7 3 0  
 (74)代理人 100079108  
 弁理士 稲葉 良幸  
 (74)代理人 100109346  
 弁理士 大貫 敏史  
 (74)代理人 100117189  
 弁理士 江口 昭彦  
 (74)代理人 100134120  
 弁理士 内藤 和彦  
 (72)発明者 ユー, チェンフェン

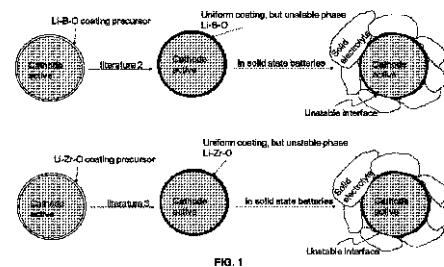
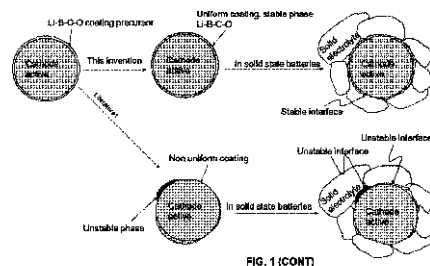
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 カソードコーティング

(57)【要約】

本明細書で提供されるのは、リチウムを含み、任意選択的にホウ素も含む溶液によって、カソード活物質をコーティングするための新しいプロセスである。また、本明細書で提供されるのは、炭酸リチウム及びホウ酸リチウムを含むコーティングを有する新しいカソード活物質である。また、本明細書で提供されるのは、高電圧でカソード活物質の安定性を増大する1つ又は2つのコーティングを有する新しいカソード活物質である。いくつかの例では、コーティングのうち1つは  $Li_xZr_yO_z$  で、 $0 < x < 1.6$ 、 $0 < y < 1.0$ 、及び  $2 < z < 1.2$  であり、 $Li_xP_yO_z$  で、 $0.6 < x < 1.5$ 、 $0 < y < 1.4$ 、及び  $2.0 < z < 3.7$  であり、又は  $Li_xZr_y(PO_4)_z$  で、 $0.05 < x < 1.5$ 、 $1 < y < 3$ 、及び  $2.0 < z < 4.0$  である。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

カソード活物質と、  
 前記カソード活物質に接触したコーティングと、を備える組成物であって、  
 前記コーティングは、リチウム、炭素、酸素、ジルコニウム、リン、又はそれらの組み合わせを含み、  
 前記コーティングは x 線回折パターン分析に基づいて非晶質であり、  
 前記コーティングは透過電子顕微鏡 (TEM) 分析に基づく結晶性ドメインを含む、  
 組成物。

## 【請求項 2】

前記コーティングは以下の化学式を有する、  
 $Li_x Zr_y O_z$ 、ここで、 $0 < x < 1.6$ 、 $0.2 < y < 1.0$ 、及び  $2 < z < 1.2$  である、  
 $Li_x P_y O_z$ 、ここで、 $0.6 < x < 1.5$ 、 $0.5 < y < 1.4$ 、及び  $2.0 < z < 3.7$  である、  
 $Li_x Zr_y (PO_4)_z$ 、ここで、 $0.05 < x < 1.5$ 、 $1 < y < 3$ 、及び  $2.0 < z < 4.0$  である、又は、  
 $Li_x C_y O_z$ 、ここで、 $0.4 < x < 1.8$ 、 $0.1 < y < 1$ 、及び  $1 < z < 1.8$  である、請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 3】

前記コーティングは、透過電子顕微鏡分析に基づく前記結晶性ドメインに加えて TEM 分析に基づく非晶質ドメインを更に含む、請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

## 【請求項 4】

前記結晶性ドメインは前記カソード活物質に接触している、請求項 3 に記載の組成物。

## 【請求項 5】

前記非晶質ドメインは前記カソード活物質に接触していない、請求項 4 に記載の組成物。

## 【請求項 6】

前記コーティングは TEM 分析によって決定される厚さ T を有し、 $1 \text{ nm} < T < 20 \text{ nm}$  である、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の組成物。

## 【請求項 7】

T は約 1 nm、約 5 nm、又は約 10 nm である、請求項 6 に記載の組成物。

## 【請求項 8】

前記コーティング結晶性ドメインは、TEM 分析によって決定される前記カソード活物質の結晶性ドメインと格子整合しない、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の組成物。

## 【請求項 9】

前記コーティングに接触した第 2 のコーティングを更に備える、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の組成物。

## 【請求項 10】

前記第 2 のコーティングは前記コーティングの前記化学式と同じでない化学式を有する、請求項 9 に記載の組成物。

## 【請求項 11】

前記第 2 のコーティングは以下の化学式を有する、  
 $Li_x B_y O_z$ 、ここで、 $0.2 < x < 0.75$ 、 $0.5 < y < 1.6$ 、及び  $1.5 < z < 2.6$  である、又は、  
 $Li_x In_y Cl_z$ 、ここで、 $2 < x < 4$ 、 $0 < y < 2$ 、及び  $5 < z < 7$  である、請求項 9 から 10 のいずれか一項に記載の組成物。

## 【請求項 12】

前記第 2 のコーティングは TEM 分析によって決定される非晶質である、請求項 9 から 11 のいずれか一項に記載の組成物。

10

20

30

40

50

## 【請求項 13】

前記第2のコーティングはTEM分析によって決定される結晶質である、請求項9から11のいずれか一項に記載の組成物。

## 【請求項 14】

前記第2のコーティングは $Li_3BO_3$ である、請求項9から13のいずれか一項に記載の組成物。

## 【請求項 15】

前記コーティングは $Li_3InCl_6$ である、請求項9から13のいずれか一項に記載の組成物。

## 【請求項 16】

前記第1のコーティングは $Li_xZr_yO_z$ であり、 $0 < x < 1.6$ 、 $0.2 < y < 1.0$ 、及び $2 < z < 1.2$ である、請求項9から13のいずれか一項に記載の組成物。

10

## 【請求項 17】

前記第1のコーティングはリチウムジルコニウム酸化物である、請求項16に記載の組成物。

## 【請求項 18】

前記第1のコーティングは $Li_2ZrO_3$ である、請求項16又は17に記載の組成物。

## 【請求項 19】

前記第1のコーティングは $Li_xP_yO_z$ であり、 $0.6 < x < 1.5$ 、 $0.5 < y < 1.4$ 、及び $2.0 < z < 3.7$ である、請求項1から18のいずれか一項に記載の組成物。

20

## 【請求項 20】

前記第1のコーティングは $Li_3(PO_4)$ である、請求項19に記載の組成物。

## 【請求項 21】

前記第1のコーティングは $Li_xZr_y(PO_4)_z$ であり、 $0.05 < x < 1.5$ 、 $1 < y < 3$ 、及び $2.0 < z < 4.0$ である、請求項1から10のいずれか一項に記載の組成物。

## 【請求項 22】

前記第1のコーティングは $LiZr_2(PO_4)_3$ である、請求項21に記載の組成物。

30

## 【請求項 23】

前記コーティング若しくは前記第2のコーティング、又はそれら双方は、 $Li_2CO_3$ 、 $Li_3BO_3$ 、 $Li_3B_{11}O_{18}$ 、 $Li_2ZrO_3$ 、 $Li_3PO_4$ 、 $Li_2SO_4$ 、 $LiNbO_3$ 、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 、 $LiTi_2(PO_4)_3$ 、 $LiZr_2(PO_4)_3$ 、 $LiOH$ 、 $LiF$ 、 $Li_4ZrF_8$ 、 $Li_3Zr_4F_{19}$ 、 $Li_3TiF_6$ 、 $LiAlF_4$ 、 $LiYF_4$ 、 $LiNbF_6$ 、 $ZrO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrF_4$ 、 $AlF_3$ 、 $TiF_4$ 、 $YF_3$ 、 $NbF_5$ 、及びこれらの組み合わせから成る群から選択された要素を更に含む、請求項1から10のいずれか一項に記載の組成物。

## 【請求項 24】

前記カソード活物質は、 $LiMPO_4$  ( $M = Fe, Ni, Co, Mn$ ) ;  $Li_xTi_yO_z$ 、ここで $x$ は $0 \sim 8$ 、 $y$ は $1 \sim 12$ 、 $z$ は $1 \sim 24$  ;  $LiMn_{2-a}Ni_aO_4$ 、ここで $a$ は $0 \sim 2$  ; ニッケルコバルトアルミニウム酸化物 ;  $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ 、ここで $x + y + z = 1$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、及び $0 < z < 1$  ; 及び、 $LiNi_xCo_yAl_zO_2$ 、ここで $x + y + z = 1$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、及び $0 < z < 1$ 、から選択される、請求項1から23のいずれか一項に記載の組成物。

40

## 【請求項 25】

前記カソード活物質は $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ であり、 $x + y + z = 1$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、及び $0 < z < 1$ である、請求項24に記載の組成物。

## 【請求項 26】

50

前記カソード活物質は  $LiNi_xMn_yCo_zO_2$  であり、 $x$  は 0.8、 $y$  は 0.1、 $z$  は 0.1 である、請求項 24 に記載の組成物。

【請求項 27】

前記カソード活物質は  $LiNi_xMn_yCo_zO_2$  であり、 $x$  は 0.6、 $y$  は 0.2、 $z$  は 0.2 である、請求項 24 に記載の組成物。

【請求項 28】

前記カソード活物質は  $LiNi_xMn_yCo_zO_2$  であり、 $x$  は 0.5、 $y$  は 0.3、 $z$  は 0.2 である、請求項 24 に記載の組成物。

【請求項 29】

前記カソード活物質は  $LiNi_xMn_yCo_zO_2$  であり、 $x$  は  $1/3$ 、 $y$  は  $1/3$ 、 $z$  は  $1/3$  である、請求項 24 に記載の組成物。

10

【請求項 30】

前記カソード活物質は、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiCoO_2$ 、 $Li(NiCoMn)O_2$ 、及び  $Li(NiCoAl)O_2$  から選択される、請求項 24 に記載の組成物。

【請求項 31】

請求項 1 から 30 のいずれか一項に記載の前記コーティングされたカソード活物質を含む固体カソード。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

(関連出願の相互参照)

【0001】 本出願は、2020年9月8日に出願された「CATHODE COATING」と題する米国仮特許出願 63/075,800号、2021年3月15日に出願された「CATHODE COATING」と題する米国仮特許出願第 63/161,388号、2021年4月2日に出願された「CATHODE COATING」と題する米国仮特許出願第 63/170,321号、及び、2021年4月9日に出願された「CATHODE COATING」と題する米国仮特許出願第 63/173,184号の優先権及び利益を主張する。これらの各出願の全内容は、あらゆる目的のため、援用により全体的に本願に含まれる。

【0002】

30

【0002】 本開示は、リチウムイオン ( $Li^+$ ) を可逆的に貯蔵するための充電式リチウムバッテリーのカソード (すなわち正極) に有用であるカソード活物質のための化学コーティングに関する。

【背景技術】

【0003】

【0003】 現在、充電式リチウムバッテリーの分野では、高電圧 (例えばリチウム金属に対して 4.2V) 及び/又は高温 (例えば 60 ) で安定しているカソード活物質に対するニーズが満たされていない。不安定性は、バッテリーが保管されている場合、又は使用されている場合、又はそれらの双方の場合で、バッテリーの内部抵抗を増大させる傾向がある。

【0004】

40

【0004】 固体電解質材料は、高電圧又は高温において安定しない傾向がある。固体電解質材料は、カソード活物質と反応し得る。また、カソード活物質は、高電圧又は高温に暴露されると酸化し得る。これらは、バッテリー性能劣化の理由の例である。一部の研究者は、この酸化を防ぐため、カソード活物質を  $LiNbO_3$ 、 $Li_2ZrO_3$ 、及び  $LiTaO_3$  でコーティングしようと試みた。例えば、US 2016/0156021 A1号、US 2019/0044146 A1号、及び US 9,692,041 B2号を参照のこと。また、Chem. Mater. 2018, 30, 22, 8190-8200 (doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b03321)、Adv. Energy Mater. 2020, 1903778 (doi.org/10.1002/aenm.201903778)、及び、Journal of Power Sour

50

ces Volume 248、2014年2月15日、943~950ページ(doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.10.005)も参照のこと。しかしながら、以前報告されたこれらのコーティングは、安定性が低かった及び/又は他の欠点があった。例えば、(Li/Li<sup>+</sup>に対して)4.2Vの高さの電位では、充電状態でこれらのコーティングの内部抵抗が急速に増大した。これら及び他の理由から、以前報告されたこれらのコーティングはいくつかの点で劣っている。

【0005】

[0005] 本明細書に記載されるのは、関連分野におけるこの問題及びその他の問題に対する解決策である。

【発明の概要】

【0006】

[0006] 本明細書に記載されるのは、カソード活物質と、カソード活物質に接触したコーティングと、を備える組成物である。コーティングは、リチウム、酸素、ジルコニウム、リン、又はそれらの組み合わせから選択された要素(member)を含み、コーティングはx線回折パターン分析に基づいて非晶質であり、コーティングは透過電子顕微鏡(TEM)分析に基づいて結晶性ドメインを含む。

【0007】

[0007] 本明細書に記載されるのは、カソード活物質と、カソード活物質に接触したコーティングとを備える、コーティングされたカソード活物質である。コーティングは、2θでCu(Kα)放射を用いて測定された場合、少なくとも21.4°、30.3°、及び31.7°(±0.5°)(2θ)にピークを有するx線粉末回折(XRD)パターンを有するものとして特徴付けられる。31.7°(2θ)のピークに対する30.3°(2θ)のピークのピーク強度比(k)は、1より大きいか又は2より小さい。

【0008】

[0008] 本明細書に記載されるのは、カソード活物質を含むコーティングされたカソード活物質である。カソード活物質は第1のコーティング及び第2のコーティングを含み、第1のコーティングはLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を含み、第2のコーティングは、Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>、Li<sub>3</sub>B<sub>11</sub>O<sub>18</sub>、Li<sub>x</sub>B<sub>y</sub>O<sub>z</sub>、又はこれらの組み合わせを含む。第1のコーティングはカソード活物質に接触し、第2のコーティングは第1のコーティングに接触している。式Li<sub>x</sub>B<sub>y</sub>O<sub>z</sub>において、xは0.2以上から0.75以下であり、yは0.5以上から1.6以下であり、zは1.5以上から2.6以下である。これは同様に、Li<sub>x</sub>B<sub>y</sub>O<sub>z</sub>(0.2 ≤ x ≤ 0.75、0.5 ≤ y ≤ 1.6、1.5 ≤ z ≤ 2.6)とも書かれる。

【0009】

[0009] また、本明細書に記載されるのは、コーティングされたカソード活物質を作製するプロセスである。このプロセスは、カソード活物質をLiOHの溶液でコーティングするステップと、カソード活物質をコーティングしている溶液から溶媒を除去して第1の材料を提供するステップと、乾燥空気条件下で第1の材料を加熱して、加熱された第1の材料を形成するステップと、加熱された第1の材料をLiOHの溶液及びホウ素源でコーティングして第2の材料を形成するステップと、第2の材料を加熱してコーティングされたカソード活物質を形成するステップと、を含む。

【0010】

[0010] また、本明細書に記載されるのは、コーティングされたカソード活物質を作製するプロセスである。このプロセスは、カソード活物質をLiOHの溶液及びホウ素源でコーティングするステップと、カソード活物質をコーティングしている溶液から溶媒を除去してコーティングされたカソード活物質を提供するステップと、乾燥空気条件下でコーティングされたカソード活物質を加熱してコーティングされたカソード活物質を形成するステップと、を含む。

【0011】

[0011] また、本明細書に記載されるのは、カソード活物質と、カソード活物質に接触したコーティングとを備える、コーティングされたカソード活物質である。コーティング

10

20

30

40

50

は、 $25^\circ$  で Cu (K $\alpha$ ) 放射を用いて測定された場合、少なくとも  $26.2^\circ$  及び  $27.4^\circ$  ( $\pm 0.5^\circ$ ) ( $2\theta$ ) にピークを有する X 線粉末回折 (XRD) パターンを有するものとして特徴付けられる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】[0012] 本開示の特定の態様と以前公開された文書とのいくつかの相違を示す概略図である。

【図2】[0013] 実施例 A、B、C、D、及び比較例 E の X 線粉末回折パターンである。

【図3】[0014] 実施例 14 の安定性試験の試験結果である。

【図4】[0015] 実施例 14 及び 15 で試験されたバッテリーセルの面積比抵抗 (R) の変化をまとめたプロットである。 10

【図5】[0016] 実施例 3 からの走査電子顕微鏡画像を示す。

【図6】[0017] 実施例 11 で調製された結晶 LZO コーティングの X 線回折 (XRD) パターンを示す。

【図7】[0018] 実施例 15 で調製された非晶質 LZO コーティングの X 線回折パターンを示す。

【図8】[0019] 実施例 15 の LZO コーティング活物質の透過電子顕微鏡 (TEM) 画像を示す。

【発明を実施するための形態】

【0013】

[0020] 本明細書に記載されるのは、カソード活物質のためのコーティングである。いくつかの例で、カソード活物質は 1 つのコーティングを有する。他の例では、カソード活物質は 2 つのコーティングを有する。特定の例では、1 つのコーティングを備えるカソード活物質は、XRD で決定される結晶性コーティングを有する。別の例では、1 つのコーティングを備えるカソード活物質は、XRD で決定される非晶質コーティングを有する。いくつかの例で、カソード活物質上のコーティングは、リチウム、ホウ素、酸素、又はそれらの組み合わせを含有する。いくつかの他の例では、カソード活物質上のコーティングは、リチウム、ホウ素、炭素、酸素、又はそれらの組み合わせを含有する。いくつかの他の例では、カソード活物質上のコーティングは、リチウム、酸素、ジルコニウム、リン、又はそれらの組み合わせを含有する。これらのコーティングのうちいくつかは、バッテリー性能劣化の理由として言及された前述の酸化反応を防止又は遅延させることができる。本明細書で記載される、新たに開示されるコーティングされたカソード活物質は、バッテリーで使用される場合、より安定したバッテリーを提供することができる。 30

【0014】

定義

[0021] 本明細書で用いられる場合、「約」という用語は、例えば  $15\% w/w$  のように、ある数を定性化する (qualify) 場合、定性化された数を指すと共に、任意選択的に、定性化された数を中心としてその数の  $\pm 10\%$  を含む範囲内に含まれる数を指す。例えば、約  $15\% w/w$  は、 $15\% w/w$  と、 $13.5\% w/w$ 、 $14\% w/w$ 、 $14.5\% w/w$ 、 $15.5\% w/w$ 、 $16\% w/w$ 、又は  $16.5\% w/w$  を含む。例えば、「約 75」は、75 と、68、69、70、71、72、73、74、75、76、77、78、79、80、81、82、又は 83 を含む。 40

【0015】

[0022] 本明細書で用いられる場合、「から成る群から選択された」は、その群からの単一の要素、その群からの 2 つ以上の要素、又はその群からの複数の要素の組み合わせを指す。A、B、及び C から成る群から選択された要素は、例えば、A のみ、B のみ、又は C のみ、並びに、A と B、A と C、B と C、並びに、A と B と C を含む。

【0016】

[0023] 本明細書で用いられる場合、「乾燥空気」という言葉は、湿度量が低減した空 50

気を指す。乾燥空気はクリーンルーム内で供給され得る。乾燥空気は、 $-70$  未満の露点を有するものとして特徴付けられる。

【0017】

【0024】 本明細書で用いられる場合、「カソード活物質」という言葉は、リチウムイオンをインターカレーションするか又はリチウムイオンと可逆的に反応することができる材料を指す。例として、 $\text{LiMPO}_4$  ( $M = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$ )、 $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$  ( $x$  は  $0 \sim 8$ 、 $y$  は  $1 \sim 12$ 、 $z$  は  $1 \sim 24$ )、 $\text{LiMn}_2\text{aNi}_a\text{O}_4$  ( $a$  は  $0 \sim 2$ )、ニッケルコバルトアルミニウム酸化物、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  ( $x + y + z = 1$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、及び  $0 < z < 1$ )、及び、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$  ( $x + y + z = 1$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、及び  $0 < z < 1$ ) が含まれる。これらの式において、 $x$ 、 $y$ 、及び  $z$  は、式が電荷中性であるように選択される。 10

【0018】

【0025】 本明細書で用いられる場合、「少なくとも～にピークを有する x 線粉末回折 (XRD) パターンを有するものとして特徴付けられる」という言葉は、実施例の技法に従って x 線粉末回折を用いて材料を分析した場合、サンプルが、少なくとも言及された XRD ピークを有すること、また他のピークも有し得ることが観察されることを意味する。ピークは XRD パターン中の高強度の場所であり、これは、XRD で分析されている材料に x 線が入射した場合に観察される XRD パターンを誘発する結晶単位格子の d 間隔 (格子間隔) を示す。 20

【0019】

【0026】 本明細書で用いられる場合、「 $31.7$  度 ( $2\theta$ ) のピークに対する  $30.3$  度 ( $2\theta$ ) のピークのピーク強度比 ( $k$ ) は  $1$  より大きい又は  $2$  より小さい」という言葉は、 $31.7$  度 ( $2\theta$ ) のピーク強度に対する  $30.3$  度 ( $2\theta$ ) の XRD ピーク強度 ( $I$ ) の比が、 $k = I(30.3) / I(31.7)$  であることを示す。 20

【0020】

【0027】 本明細書で用いられる場合、「固体カソード」という言葉は、液相電解質を含まないカソードを指す。本明細書で用いられる場合、「カソード」及び「アノード」という用語はバッテリーの電極を指す。多くの場合、カソード及びアノードは、関連分野ではそれぞれ正極及び負極と呼ばれる。 $\text{Li}$  二次バッテリーの充電サイクル中、 $\text{Li}$  イオンはカソードから離れ、電解質を通してアノードまで移動する。充電サイクル中、電子はカソードから離れ、外部回路を通してアノードまで移動する。 $\text{Li}$  二次バッテリーの放電サイクル中、 $\text{Li}$  イオンはアノードから電解質を通してカソードへ移動する。放電サイクル中、電子はアノードから離れ、外部回路を通してカソードへ移動する。本明細書で用いられる場合、「正極」という言葉は、例えば  $\text{Li}^+$  のような正イオンがバッテリーの放電中に伝導するか、流れるか、又は移動して近付いていく二次バッテリー内の電極を指す。「負極」という言葉は、例えば  $\text{Li}^+$  のような正イオンがバッテリーの放電中に流れるか又は移動して遠ざかっていく二次バッテリー内の電極を指す。 $\text{Li}$ -金属電極及び変換化学物、インターカレーション化学物質、又は組み合わせ変換/インターカレーション化学物質を含む電極 (すなわち、例えば  $\text{NiF}_x$ 、 $\text{NCA}$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  [NMC]、又は  $\text{LiNi}_x\text{Al}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  [NCA] ( $x + y + z = 1$ ) のようなカソード活物質) から構成されるバッテリーでは、変換化学物質、インターカレーション化学物質、又は組み合わせ変換/インターカレーション化学物質材料を有する電極を正電極と呼ぶ。いくつかの用途では、正極の代わりにカソードが用いられ、負極の代わりにアノードが用いられる。 $\text{Li}$  二次バッテリーが充電される場合、 $\text{Li}$  イオンは正極 (例えば  $\text{NiF}_x$ 、NMC、NCA) から負極 (例えば  $\text{Li}$ -金属) の方へ移動する。 $\text{Li}$  二次バッテリーが放電される場合、 $\text{Li}$  イオンは負極から正極の方へ移動する。 30 40

【0021】

【0028】 本明細書で用いられる場合、「固体セパレータ」という言葉は、電子に対して実質的に絶縁性であり (例えば、リチウムイオン伝導率は電子伝導率の少なくとも  $10^3$  倍であり、多くの場合は少なくとも  $10^6$  倍である)、電気化学セル内で正極と負極との 50

間の物理的バリア又はスペーサとして作用する  $Li^+$  イオン伝導材料を指す。

【0022】

[0029] 本明細書で用いられる場合、「LPSI」という用語は、 $Li$ 、 $P$ 、 $S$ 、及び  $I$  を含むリチウム伝導電解質を指す。より一般的には、 $aLi_2S + bP_2S_y + cLiX$  を含むと理解される。ここで、 $X = Cl$ 、 $Br$ 、及び  $/$  又は  $I$  であり、 $y = 3 \sim 5$  であり、 $a/b = 2.5 \sim 4.5$  であり、 $(a+b)/c = -0.5 \sim 1.5$  である。

【0023】

[0030] 本明細書で用いられる場合、「LSTPS」は、式  $Li_aMP_bS_c$  によって特徴付けられる材料を指す。ここで、 $M$  は  $Si$ 、 $Ge$ 、 $Sn$ 、及び  $/$  又は  $Al$  であり、 $2 < a < 8$ 、 $0.5 < b < 2.5$ 、 $4 < c < 12$  である。「LSPS」は、式  $Li_aSiP_bS_c$  によって特徴付けられる電解質材料を指す。ここで、 $2 < a < 8$ 、 $0.5 < b < 2.5$ 、 $4 < c < 12$  である。LSPS は、式  $Li_aSiP_bS_c$  によって特徴付けられる電解質材料を指す。ここで、 $2 < a < 8$ 、 $0.5 < b < 2.5$ 、 $4 < c < 12$ 、 $d < 3$  である。例示的な LSTPS 材料は、例えば、2014年5月15日に出願され、2014年11月20日にWO2014/186634号として公開された、国際特許出願第PCT/US14/38283号「SOLID STATE CATHOLYTE OR ELECTROLYTE FOR BATTERY USING  $Li_aMP_bS_c$  ( $M = Si, Ge, AND/OR Sn$ )」に見出される。これは援用により全体が本願に含まれる。例示的な LSTPS 材料は、例えば、2015年2月10日に出願され、2015年6月18日に特許出願公開第2015/0171465号として公開された、米国特許出願第14/618,979号に見出される。これは援用により全体が本願に含まれる。 $M$  が  $Sn$  及び  $Si$  である場合、双方が存在する。本明細書で用いられる場合、「LSTPSO」は、 $O$  がドーピングされているか又は  $O$  を有する LSTPS を指す。いくつかの例で、「LSTPSO」は、酸素含有量が  $0.01 \sim 10$  原子%である LSTPS 材料である。「LSPS」は、 $Li$ 、 $Si$ 、 $P$ 、及び  $S$  化学成分を有する電解質材料を指す。本明細書で用いられる場合、「LSTPS」は、 $Li$ 、 $Si$ 、 $P$ 、 $Sn$ 、及び  $S$  化学成分を有する電解質材料を指す。本明細書で用いられる場合、「LSPSO」は、 $O$  がドーピングされているか又は  $O$  を有する LSPS を指す。いくつかの例で、「LSPSO」は、酸素含有量が  $0.01 \sim 10$  原子%である LSPS 材料である。本明細書で用いられる場合、「LATP」は、 $Li$ 、 $As$ 、 $Sn$ 、及び  $P$  化学成分を有する電解質材料を指す。本明細書で用いられる場合、「LAGP」は、 $Li$ 、 $As$ 、 $Ge$ 、及び  $P$  化学成分を有する電解質材料を指す。本明細書で用いられる場合、「LSTPSO」は、式  $Li_aMP_bS_cO_d$  によって特徴付けられる陰極液 (catholyte) 材料を指す。ここで、 $M$  は  $Si$ 、 $Ge$ 、 $Sn$ 、及び  $/$  又は  $Al$  であり、 $2 < a < 8$ 、 $0.5 < b < 2.5$ 、 $4 < c < 12$ 、 $d < 3$  である。「LSTPSO」は、上記で定義され、酸素ドーピングが  $0.1 \sim 10$  原子%である LSTPS を指す。LPSO は、上記で定義され、酸素ドーピングが  $0.1 \sim 10$  原子%である LPS を指す。

【0024】

[0031] 本明細書で用いられる場合、「LTS」は、 $Li_2S - SnS_2$ 、 $Li_2S - SnS$ 、 $Li - S - Sn$  として記載され得るリチウムスズ硫化物化合物、及び  $/$  又は、本質的に  $Li$ 、 $S$ 、及び  $Sn$  から成る陰極液を指す。この化合物は  $Li_xSnySz$  とすることができ、ここで、 $0.25 < x < 0.65$ 、 $0.05 < y < 0.2$ 、及び  $0.25 < z < 0.65$  である。いくつかの例で、LTS は  $Li_2S$  と  $SnS_2$  の混合物であり、比は  $80:20$ 、 $75:25$ 、 $70:30$ 、 $2:1$ 、又は  $1:1$  モル比である。LTS は、最大で  $10$  原子%の酸素を含み得る。LTS は、 $Bi$ 、 $Sb$ 、 $As$ 、 $P$ 、 $B$ 、 $Al$ 、 $Ge$ 、 $Ga$ 、及び  $/$  又は  $In$  がドーピングされ得る。本明細書で用いられる場合、「LATS」は、上記で使用されるような、ヒ素 ( $As$ ) を更に含む LTS を指す。

【0025】

[0032] 本明細書で用いられる場合、「アニーリング」という言葉は、例えば乾燥空気のような制御された雰囲気内で、例えば  $100$  から  $400$  で、又は例えば  $100$ 、

150、200、250、300、又は350 で材料を加熱することを指す。

【0026】

[0033] 本明細書で用いられる場合、「高電圧で安定している」という言葉は、材料（例えばコーティングされたカソード活物質）が、高電圧（Li金属に対して4.2V以上）に少なくとも3日間保持された場合、材料のイオン伝導率又は抵抗を実質的に又は大幅に劣化させるような反応が生じないことを指す。本明細書では、イオン伝導率又は抵抗の実質的な又は大幅な劣化は、1桁以上のイオン伝導率の低減又は抵抗の増大である。本明細書で用いられる場合、「高電圧」という用語は、リチウム金属に対して（すなわちLiに対して）少なくとも4.2Vを意味する。また、高電圧は、例えば4.3V、4.4V、4.5V、4.6V、4.7V、4.8V、4.9V、5.0V、又はそれ以上の高電圧を指すことができる。

10

【0027】

[0034] 本明細書で用いられる場合、高電圧は、特段の記載がない限り、リチウム金属基準電極（0Vである）に対して4.2V以上を意味する。

【0028】

[0035] 本明細書で用いられる場合、「高温で安定している」という言葉は、材料（例えばコーティングされたカソード活物質）が、高温（60以上）に少なくとも3日間保持された場合、材料のイオン伝導率又は抵抗を実質的に又は大幅に劣化させるような反応が生じないことを指す。

【0029】

20

[0036] 本明細書で用いられる場合、面積比抵抗（ASR: area-specific resistance）は、特段の記載がない限り、Arbin又はBiologicの器具を用いて電気化学サイクリングによって測定される。

【0030】

[0037] 本明細書で用いられる場合、イオン伝導率は、当技術分野において既知の電気インピーダンス分光法によって測定される。

【0031】

[0038] 本明細書では、「Li-B-C-O」という用語は、実験式 $Li_{(3-x)}B_{(1-x)}C_xO_3$ （ $0 < x < 0.65$ ）を有することができ、結晶 $Li_2CO_3$ と等構造である（isostuctural）材料を指す。いくつかの例で、Li-B-C-OのXRDパターンは、メジャー相（major phase）内にマイナー相（minor phase）が分布している固溶体の形成を示す。

30

【0032】

[0039] 本明細書で用いられる場合、「LZO」という用語は、 $Li_2ZrO_3$ 、 $ZrO_2$ 、又はそれらの組み合わせを指す。LZOは、結晶性、非晶質、又はそれらの組み合わせとすることができる。例えばLZOは、結晶 $ZrO_2$ 又は非晶質 $Li_2ZrO_3$ を含み得る。例えば、LZOは $ZrO_2$ を含み得る。例えば、LZOは $Li_2ZrO_3$ を含み得る。

【0033】

組成物

40

[0040] 特定の例で、本明細書に記載されるのは、カソード活物質と、カソード活物質に接触したコーティングと、を備える組成物である。コーティングは、リチウム、酸素、ジルコニウム、リン、又はそれらの組み合わせから選択された要素を含み、コーティングは透過電子顕微鏡（TEM）分析に基づいて結晶性ドメインを含む。

【0034】

[0041] これらの例のいくつかにおいて、本明細書に記載されるのは、カソード活物質と、カソード活物質に接触したコーティングと、を備える組成物である。コーティングは、リチウム、酸素、ジルコニウム、リン、又はそれらの組み合わせから選択された要素を含み、コーティングはx線回折パターン分析に基づいて非晶質であり、コーティングは透過電子顕微鏡（TEM）分析に基づいて結晶性ドメインを含む。図8に一例が示されてい

50

る。図 8 では、NMC 活物質上のコーティングは、TEM によって決定される結晶秩序を有する。この結晶秩序は NMC 活物質に隣接している。また、図 8 は、このコーティングに対する非晶質成分を示す。図 8 では、結晶成分と非晶質成分の双方が標示されている。非晶質成分は結晶成分を取り囲む。図 7 で証明されるように、コーティングを XRD で分析した場合、明確に定義された高強度 XRD ピークが存在しないので、コーティングは非晶質のように見える。

【0035】

[0042] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは以下の化学式を有する。 $Li_xZr_yO_z$ 、ここで、 $0 < x < 1.6$ 、 $0 < y < 1.0$ 、及び  $2 < z < 1.2$  である、

10

$Li_xP_yO_z$ 、ここで、 $0 < x < 1.5$ 、 $0 < y < 1.4$ 、及び  $2 < z < 3.7$  である、

$Li_xZr_y(PO_4)_z$ 、ここで、 $0 < x < 1.5$ 、 $1 < y < 3$ 、及び  $2 < z < 4.0$  である、又は、

$Li_xC_yO_z$ 、ここで、 $0 < x < 1.8$ 、 $0 < y < 1$ 、及び  $1 < z < 1.8$  である。

【0036】

[0043] 特定の例では、コーティングは  $Li_xZr_yO_z$  であり、 $0 < x < 1.6$ 、 $0 < y < 1.0$ 、及び  $2 < z < 1.2$  である。

【0037】

20

[0044] 他の特定の例では、コーティングは  $Li_xP_yO_z$  であり、 $0 < x < 1.5$ 、 $0 < y < 1.4$ 、及び  $2 < z < 3.7$  である。

【0038】

[0045] 更に別の例では、コーティングは  $Li_xZr_y(PO_4)_z$  であり、 $0 < x < 1.5$ 、 $1 < y < 3$ 、及び  $2 < z < 4.0$  である。

【0039】

[0046] 更に別の例では、コーティングは  $Li_xC_yO_z$  であり、 $0 < x < 1.8$ 、 $0 < y < 1$ 、及び  $1 < z < 1.8$  である。

【0040】

[0047] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは更に、透過電子顕微鏡分析に基づく結晶性ドメインに加えて、TEM 分析に基づく非晶質ドメインを含む。

30

【0041】

[0048] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、結晶性ドメインはカソード活物質に接触している。

【0042】

[0049] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、非晶質ドメインはカソード活物質に接触していない。

【0043】

[0050] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは、TEM 分析によって決定される厚さ  $T$  を有し、 $1 \text{ nm} < T < 20 \text{ nm}$  である。

40

【0044】

[0051] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、 $T$  は約  $1 \text{ nm}$ 、約  $5 \text{ nm}$ 、又は約  $10 \text{ nm}$  である。前述のいずれかを含むいくつかの例で、 $T$  は  $1 \text{ nm}$  である。前述のいずれかを含むいくつかの例で、 $T$  は  $2 \text{ nm}$  である。前述のいずれかを含むいくつかの例で、 $T$  は  $3 \text{ nm}$  である。前述のいずれかを含むいくつかの例で、 $T$  は  $4 \text{ nm}$  である。前述のいずれかを含むいくつかの例で、 $T$  は  $5 \text{ nm}$  である。前述のいずれかを含むいくつかの例で、 $T$  は  $6 \text{ nm}$  である。前述のいずれかを含むいくつかの例で、 $T$  は  $7 \text{ nm}$  である。前述のいずれかを含むいくつかの例で、 $T$  は  $8 \text{ nm}$  である。前述のいずれかを含むいくつかの例で、 $T$  は  $9 \text{ nm}$  である。前述のいずれかを含むいくつかの例で、 $T$  は  $10 \text{ nm}$  である。

【0045】

50

[0052] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティング結晶性ドメインは、TEM分析で決定されるように、カソード活物質の結晶性ドメインと格子整合しない。

【0046】

[0053] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、組成物は更に、コーティングに接触した第2のコーティングを含む。

【0047】

[0054] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、第2のコーティングは、コーティングの化学式と同じでない化学式を有する。

【0048】

[0055] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、第2のコーティングは以下の化学式を有する。

$L i_x B y O_z$ 、ここで、 $0.2 < x < 0.75$ 、 $0.5 < y < 1.6$ 、及び $1.5 < z < 2.6$ である、又は

$L i_x I n y C l_z$ 、ここで、 $2 < x < 4$ 、 $0 < y < 2$ 、及び $5 < z < 7$ である。

【0049】

[0056] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、第2のコーティングは、TEM分析で決定される非晶質である。

【0050】

[0057] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、第2のコーティングは、TEM分析で決定される結晶質である。

【0051】

[0058] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、第2のコーティングは $L i_3 B O_3$ である。

【0052】

[0059] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは $L i_3 I n C l_6$ である。

【0053】

[0060] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、第1のコーティングは $L i_x Z r y O_z$ であり、 $0 < x < 1.6$ 、 $0.2 < y < 1.0$ 、及び $2 < z < 1.2$ である。

【0054】

[0061] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、第1のコーティングはリチウムジルコニウム酸化物である。

【0055】

[0062] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、第1のコーティングは $L i_2 Z r O_3$ である。

【0056】

[0063] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、第1のコーティングは $L i_x P y O_z$ であり、 $0.6 < x < 1.5$ 、 $0.5 < y < 1.4$ 、及び $2.0 < z < 3.7$ である。

【0057】

[0064] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、第1のコーティングは $L i_3 ( P O_4 )$ である。

【0058】

[0065] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、第1のコーティングは $L i_x Z r y ( P O_4 )_z$ であり、 $0.05 < x < 1.5$ 、 $1 < y < 3$ 、及び $2.0 < z < 4.0$ である。

【0059】

[0066] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、第1のコーティングは $L i Z r_2 ( P O_4 )_3$ である。

【0060】

[0067] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティング、又は第2のコーティン

10

20

30

40

50

グ、又はそれら双方は、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{B}_{11}\text{O}_{18}$ 、 $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{Li}_4\text{ZrF}_8$ 、 $\text{Li}_3\text{Zr}_4\text{F}_{19}$ 、 $\text{Li}_3\text{TiF}_6$ 、 $\text{LiAlF}_4$ 、 $\text{LiYF}_4$ 、 $\text{LiNbF}_6$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrF}_4$ 、 $\text{AlF}_3$ 、 $\text{TiF}_4$ 、 $\text{YF}_3$ 、 $\text{NbF}_5$ 、及びこれらの組み合わせから成る群から選択された要素を更に含む。

【0061】

[0068] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、カソード活物質は、 $\text{LiMPO}_4$  ( $M = \text{Fe}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Mn}$ )、 $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$  ( $x$ は0~8、 $y$ は1~12、 $z$ は1~24)、 $\text{LiMn}_2\text{aNi}_a\text{O}_4$  ( $a$ は0~2)、ニッケルコバルトアルミニウム酸化物、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  ( $x+y+z=1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、及び $0 \leq z \leq 1$ )、及び、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$  ( $x+y+z=1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、及び $0 \leq z \leq 1$ )から選択される。

10

【0062】

[0069] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、カソード活物質は $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ であり、 $x+y+z=1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、及び $0 \leq z \leq 1$ である。

【0063】

[0070] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、カソード活物質は $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ であり、 $x$ は0.8、 $y$ は0.1、 $z$ は0.1である。

【0064】

[0071] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、カソード活物質は $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ であり、 $x$ は0.6、 $y$ は0.2、 $z$ は0.2である。

20

【0065】

[0072] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、カソード活物質は $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ であり、 $x$ は0.5、 $y$ は0.3、 $z$ は0.2である。

【0066】

[0073] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、カソード活物質は $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ であり、 $x$ は $1/3$ 、 $y$ は $1/3$ 、 $z$ は $1/3$ である。

【0067】

[0074] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、カソード活物質は、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ 、及び $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$ から選択される。

30

【0068】

[0075] いくつかの例で、本明細書に記載されるのは、本明細書で記載されるコーティングされたカソード活物質を含む固体カソードである。

【0069】

[0076] いくつかの例で、本明細書に記載されるのは、カソード活物質と、カソード活物質に接触したコーティングとを備える、コーティングされたカソード活物質である。コーティングは、 $2\theta$ で $\text{Cu}(K\alpha)$ 放射を用いて測定された場合、少なくとも $21.4^\circ$ 、 $30.3^\circ$ 、及び $31.7^\circ$  ( $\pm 0.5^\circ$ ) ( $2\theta$ )にピークを有するx線粉末回折(XRD)パターンを有するものとして特徴付けられる。 $31.7^\circ$  ( $2\theta$ )のピークに対する $30.3^\circ$  ( $2\theta$ )のピークのピーク強度比( $k$ )は、1より大きいか又は2より小さい。

40

【0070】

[0077] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、 $k$ は1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、又は1.9である。前述のいずれかを含むいくつかの例で、 $k$ は1.1である。前述のいずれかを含むいくつかの例で、 $k$ は1.2である。前述のいずれかを含むいくつかの例で、 $k$ は1.3である。前述のいずれかを含むいくつかの例で、 $k$ は1.4である。前述のいずれかを含むいくつかの例で、 $k$ は1.5である。前述のいずれかを含むいくつかの例で、 $k$ は1.6である。前述のいずれかを含むいく

50

つかの例で、 $k$ は1.7である。前述のいずれかを含むいくつかの例で、 $k$ は1.8である。前述のいずれかを含むいくつかの例で、 $k$ は1.9である。

【0071】

[0078] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは $Li(3-x)B(1-x)C_xO_3$ を含み、 $0 < x < 0.65$ である。いくつかの例で、 $x$ は0.01である。いくつかの例で、 $x$ は0.05である。いくつかの例で、 $x$ は0.10である。いくつかの例で、 $x$ は0.15である。いくつかの例で、 $x$ は0.20である。いくつかの例で、 $x$ は0.25である。いくつかの例で、 $x$ は0.30である。いくつかの例で、 $x$ は0.35である。いくつかの例で、 $x$ は0.4である。いくつかの例で、 $x$ は0.45である。いくつかの例で、 $x$ は0.5である。いくつかの例で、 $x$ は0.55である。いくつかの例で、 $x$ は0.6である。いくつかの例で、 $x$ は0.65未満である。 10

【0072】

[0079] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは、 $Li_xByO_z$ を含むかもしくは更に含み、 $0.2 < x < 0.75$ 、 $0.5 < y < 1.6$ 、及び $1.5 < z < 2.6$ であり、 $Li_xZryO_z$ を含むかもしくは更に含み、 $0 < x < 1.6$ 、 $0.2 < y < 1.0$ 、及び $2 < z < 1.2$ であり、 $Li_xPyO_z$ を含むかもしくは更に含み、 $0.6 < x < 1.5$ 、 $0.5 < y < 1.4$ 、及び $2.0 < z < 3.7$ であり、 $Li_xNbyO_z$ を含むかもしくは更に含み、 $0.5 < x < 1.5$ 、 $0.5 < y < 1.5$ 、及び $2 < z < 4$ であり、 $Li_xTiyO_z$ を含むかもしくは更に含み、 $0 < x < 1.6$ 、 $0.2 < y < 1.0$ 、及び $2 < z < 1.2$ であり、 $Li_xTiyPwO_z$ を含むかもしくは更に含み、 $0 < x < 2$ 、 $1 < y < 3$ 、 $1 < w < 4$ 、及び $2 < z < 20$ であり、 $Li_xZryPwO_z$ を含むかしくは更に含み、 $0 < x < 2$ 、 $1 < y < 3$ 、 $1 < w < 4$ 、及び $2 < z < 20$ であり、 $Li_xZryFz$ を含むかしくは更に含み、 $0.2 < x < 0.75$ 、 $0.25 < y < 0.8$ 、及び $1.75 < z < 3.4$ であり、 $Li_xTiyFz$ を含むかしくは更に含み、 $0.2 < x < 0.75$ 、 $0.25 < y < 0.8$ 、及び $1.75 < z < 3.4$ であり、 $Li_xAl_yFz$ を含むかしくは更に含み、 $0.4 < x < 0.8$ 、 $0.2 < y < 0.6$ 、及び $1.4 < z < 2.2$ であり、 $Li_xY_yFz$ を含むかしくは更に含み、 $0.4 < x < 0.8$ 、 $0.2 < y < 0.6$ 、及び $1.4 < z < 2.2$ であり、 $Li_xNbyFz$ を含むかしくは更に含み、 $0.2 < x < 0.8$ 、 $0.2 < y < 0.8$ 、及び $1.8 < z < 4.2$ であり、 $Li_xIn_yCl_z$ を含むかしくは更に含み、 $0.5 < x < 1$ 、 $0 < y < 0.5$ 、及び $1 < z < 2$ であり、 $Li_xAl_yCl_z$ を含むかしくは更に含み、 $0.5 < x < 1$ 、 $0 < y < 0.5$ 、及び $1 < z < 2$ であり、 $Li_xY_yCl_z$ を含むかしくは更に含み、 $0.5 < x < 1$ 、 $0 < y < 0.5$ 、及び $1 < z < 2$ であり、 $Li_xFeyCl_z$ を含むかしくは更に含み、 $0.5 < x < 1$ 、 $0 < y < 0.5$ 、及び $1 < z < 2$ であり、 $Li_xZryCl_z$ を含むかしくは更に含み、 $0.2 < x < 0.75$ 、 $0.25 < y < 0.8$ 、及び $1.75 < z < 3.4$ であり、 $Li_xGe_yPwO_z$ を含むかしくは更に含み、 $0 < x < 2$ 、 $1 < y < 3$ 、 $1 < w < 4$ 、及び $2 < z < 20$ であり、 $Li_xSnyPwO_z$ を含むかしくは更に含み、 $0 < x < 2$ 、 $1 < y < 3$ 、 $1 < w < 4$ 、及び $2 < z < 20$ であり、又は、これらの組み合わせを含むかしくは更に含む。 20 30 40

【0073】

[0080] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、本明細書に掲載されているのは、コーティングされたカソード活物質であり、コーティングは $Li(3-x)B(1-x)C_xO_3$ を含み、 $0 < x < 0.65$ である。 40

【0074】

[0081] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは、 $Li_xByO_z$ を含むか又は更に含み、 $0.2 < x < 0.75$ 、 $0.5 < y < 1.6$ 、及び $1.5 < z < 2.6$ である。

【0075】

[0082] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは、 $Li_xZryO_z$ を含むか又は更に含み、 $0 < x < 1.6$ 、 $0.2 < y < 1.0$ 、及び $2 < z < 1.2$ である 50

。

## 【0076】

[0083] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは、 $Li_x P_y O_z$ を含むか又は更に含み、 $0.6 \leq x \leq 1.5$ 、 $0.5 \leq y \leq 1.4$ 、及び $2.0 \leq z \leq 3.7$ である。

## 【0077】

[0084] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは、 $Li_x Nb_y O_z$ を含むか又は更に含み、 $0.5 \leq x \leq 1.5$ 、 $0.5 \leq y \leq 1.5$ 、及び $2 \leq z \leq 4$ である。

。

## 【0078】

[0085] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは、 $Li_x Ti_y O_z$ を含むか又は更に含み、 $0 \leq x \leq 1.6$ 、 $0.2 \leq y \leq 1.0$ 、及び $2 \leq z \leq 1.2$ である。

。

## 【0079】

[0086] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは、 $Li_x Ti_y P_w O_z$ を含むか又は更に含み、 $0 \leq x \leq 2$ 、 $1 \leq y \leq 3$ 、 $1 \leq w \leq 4$ 、及び $2 \leq z \leq 20$ である。

。

## 【0080】

[0087] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは、 $Li_x Zr_y P_w O_z$ を含むか又は更に含み、 $0 \leq x \leq 2$ 、 $1 \leq y \leq 3$ 、 $1 \leq w \leq 4$ 、及び $2 \leq z \leq 20$ である。

。

## 【0081】

[0088] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは、 $Li_x Zr_y F_z$ を含むか又は更に含み、 $0.2 \leq x \leq 0.75$ 、 $0.25 \leq y \leq 0.8$ 、及び $1.75 \leq z \leq 3.4$ である。

## 【0082】

[0089] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは、 $Li_x Ti_y F_z$ を含むか又は更に含み、 $0.2 \leq x \leq 0.75$ 、 $0.25 \leq y \leq 0.8$ 、及び $1.75 \leq z \leq 3.4$ である。

## 【0083】

[0090] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは、 $Li_x Al_y F_z$ を含むか又は更に含み、 $0.4 \leq x \leq 0.8$ 、 $0.2 \leq y \leq 0.6$ 、及び $1.4 \leq z \leq 2.2$ である。

## 【0084】

[0091] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは、 $Li_x Y_y F_z$ を含むか又は更に含み、 $0.4 \leq x \leq 0.8$ 、 $0.2 \leq y \leq 0.6$ 、及び $1.4 \leq z \leq 2.2$ である。

## 【0085】

[0092] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは、 $Li_x Nb_y F_z$ を含むか又は更に含み、 $0.2 \leq x \leq 0.8$ 、 $0.2 \leq y \leq 0.8$ 、及び $1.8 \leq z \leq 4.2$ である。

## 【0086】

[0093] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは、 $Li_x In_y Cl_z$ を含むか又は更に含み、 $0.5 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、及び $1 \leq z \leq 2$ である。

## 【0087】

[0094] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは、 $Li_x Al_y Cl_z$ を含むか又は更に含み、 $0.5 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、及び $1 \leq z \leq 2$ である。

## 【0088】

[0095] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは、 $Li_x Y_y Cl_z$ を含むか又は更に含み、 $0.5 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、及び $1 \leq z \leq 2$ である。

10

20

30

40

50

## 【0089】

[0096] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは、 $Li_x Fe_y Cl_z$  を含むか又は更に含み、 $0.5 < x < 1$ 、 $0 < y < 0.5$ 、及び  $1 < z < 2$  である。

## 【0090】

[0097] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは、 $Li_x Zr_y Cl_z$  を含むか又は更に含み、 $0.2 < x < 0.75$ 、 $0.25 < y < 0.8$ 、及び  $1.75 < z < 3.4$  である。

## 【0091】

[0098] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは、 $Li_x Ge_y P_w O_z$  を含むか又は更に含み、 $0 < x < 2$ 、 $1 < y < 3$ 、 $1 < w < 4$ 、及び  $2 < z < 20$  である。

## 【0092】

[0099] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは、 $Li_x Sn_y P_w O_z$  を含むか又は更に含み、 $0 < x < 2$ 、 $1 < y < 3$ 、 $1 < w < 4$ 、及び  $2 < z < 20$  である。

## 【0093】

[0100] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは、 $Li_2CO_3$ 、 $Li_3BO_3$ 、 $Li_3B_{11}O_{18}$ 、 $Li_2ZrO_3$ 、 $Li_3PO_4$ 、 $Li_2SO_4$ 、 $LiNbO_3$ 、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 、 $LiTi_2(PO_4)_3$ 、 $LiZr_2(PO_4)_3$ 、 $LiOH$ 、 $LiF$ 、 $Li_4ZrF_8$ 、 $Li_3Zr_4F_{19}$ 、 $Li_3TiF_6$ 、 $LiAlF_4$ 、 $LiYF_4$ 、 $LiNbF_6$ 、 $ZrO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrF_4$ 、 $AlF_3$ 、 $TiF_4$ 、 $YF_3$ 、 $NbF_5$ 、又はこれらの組み合わせを含むか又は更に含む。

## 【0094】

[0101] 特に明記しない限り、本明細書における変数は、化学式が電荷中性であるように選択される。

## 【0095】

[0102] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは、 $Li_2CO_3$ 、 $Li_3BO_3$ 、 $Li_3B_{11}O_{18}$ 、 $Li_xByO_z$ 、又はこれらの組み合わせを含む。式  $Li_xByO_z$  において、 $0.2 < x < 0.75$ 、 $0.5 < y < 1.6$ 、及び  $1.5 < z < 2.6$  である。

## 【0096】

[0103] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは、 $Li_2CO_3$ 、 $Li_3BO_3$ 、 $Li_3B_{11}O_{18}$ 、 $Li_xByO_z$ 、 $Li_2ZrO_3$ 、 $Li_3PO_4$ 、 $Li_2SO_4$ 、又はこれらの組み合わせを含む。特定の例では、 $Li_2CO_3$  は活物質に接触している。特定の例では、 $Li_3BO_3$  は活物質に接触している。特定の例では、 $Li_3B_{11}O_{18}$  は活物質に接触している。特定の例では、 $Li_2ZrO_3$  は活物質に接触している。特定の例では、 $Li_3PO_4$  は活物質に接触している。特定の例では、 $Li_2SO_4$  は活物質に接触している。特定の例では、 $Li_xByO_z$  は活物質に接触している。

## 【0097】

[0104] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは、 $Li_2CO_3$ 、 $Li_3BO_3$ 、 $Li_3B_{11}O_{18}$ 、 $Li_2ZrO_3$ 、 $Li_3PO_4$ 、 $Li_2SO_4$ 、 $LiNbO_3$ 、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 、 $LiTi_2(PO_4)_3$ 、 $LiZr_2(PO_4)_3$ 、 $LiOH$ 、 $LiF$ 、 $Li_4ZrF_8$ 、 $Li_3Zr_4F_{19}$ 、 $Li_3TiF_6$ 、 $LiAlF_4$ 、 $LiYF_4$ 、 $LiNbF_6$ 、 $ZrO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrF_4$ 、 $AlF_3$ 、 $TiF_4$ 、 $YF_3$ 、 $NbF_5$ 、又はこれらの組み合わせを含むか又は更に含む。特定の例では、コーティングは  $Li_2CO_3$  を含むか又は更に含む。特定の例では、コーティングは  $Li_3BO_3$  を含むか又は更に含む。特定の例では、コーティングは  $Li_3B_{11}O_{18}$  を含むか又は更に含む。特定の例では、コーティングは  $Li_2ZrO_3$  を含むか又は更に含む。特定の例では、コーティングは  $Li_3PO_4$  を含むか又は更に含む。特定の例では、コーティング

は  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  を含むか又は更に含む。特定の例では、コーティングは  $\text{LiNbO}_3$  を含むか又は更に含む。特定の例では、コーティングは  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  を含むか又は更に含む。特定の例では、コーティングは  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  を含むか又は更に含む。特定の例では、コーティングは  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  を含むか又は更に含む。特定の例では、コーティングは  $\text{LiOH}$  を含むか又は更に含む。特定の例では、コーティングは  $\text{LiF}$  を含むか又は更に含む。特定の例では、コーティングは  $\text{Li}_4\text{ZrF}_8$  を含むか又は更に含む。特定の例では、コーティングは  $\text{Li}_3\text{Zr}_4\text{F}_{19}$  を含むか又は更に含む。特定の例では、コーティングは  $\text{Li}_3\text{TiF}_6$  を含むか又は更に含む。特定の例では、コーティングは  $\text{LiAlF}_4$  を含むか又は更に含む。特定の例では、コーティングは  $\text{LiYF}_4$  を含むか又は更に含む。特定の例では、コーティングは  $\text{LiNbF}_6$  を含むか又は更に含む。特定の例では、コーティングは  $\text{ZrO}_2$  を含むか又は更に含む。特定の例では、コーティングは  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を含むか又は更に含む。特定の例では、コーティングは  $\text{TiO}_2$  を含むか又は更に含む。特定の例では、コーティングは  $\text{ZrF}_4$  を含むか又は更に含む。特定の例では、コーティングは  $\text{AlF}_3$  を含むか又は更に含む。特定の例では、コーティングは  $\text{TiF}_4$  を含むか又は更に含む。特定の例では、コーティングは  $\text{YF}_3$  を含むか又は更に含む。特定の例では、コーティングは  $\text{NbF}_5$  を含むか又は更に含む。

10

20

30

40

50

## 【0098】

【0105】 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは、25 で  $\text{Cu}(\text{K})$  放射を用いて測定された場合、18.9度、21.4度、30.3度、31.7度、33.6度、36.7度、37.2度、39.8度、44.1度、44.9度、及び48.7度(2)にピークを有するx線粉末回折(XRD)パターンを有するものとして特徴付けられる。

## 【0099】

【0106】 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは、25 で  $\text{Cu}(\text{K})$  放射を用いて測定された場合、少なくとも21.4度、30.3度、及び31.7度(2)にピークを有するx線粉末回折(XRD)パターンを有するものとして特徴付けられる。

## 【0100】

【0107】 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは、25 で  $\text{Cu}(\text{K})$  放射を用いて測定された場合、少なくとも21.4度、30.3度、31.7度、33.6度、36.7度、及び37.2度(2)にピークを有するx線粉末回折(XRD)パターンを有するものとして特徴付けられる。

## 【0101】

【0108】 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは、25 で  $\text{Cu}(\text{K})$  放射を用いて測定された場合、少なくとも30.3度、31.7度、33.6度、36.7度、及び37.2度(2)にピークを有するx線粉末回折(XRD)パターンを有するものとして特徴付けられる。

## 【0102】

【0109】 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは、25 で  $\text{Cu}(\text{K})$  放射を用いて測定された場合、少なくとも21.4度、30.3度、31.7度、33.6度、36.7度、37.2度、39.8度、44.1度、44.9度、及び48.7度(2)にピークを有するx線粉末回折(XRD)パターンを有するものとして特徴付けられる。

## 【0103】

【0110】 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは、25 で  $\text{Cu}(\text{K})$  放射を用いて測定された場合、少なくとも21.4度、30.3度、31.7度、33.6度、36.7度、37.2度、及び39.8度(2)にピークを有するx線粉末回折(XRD)パターンを有するものとして特徴付けられる。

## 【0104】

【0111】 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは、25 で  $\text{Cu}(\text{K})$

）放射を用いて測定された場合、少なくとも18.9度、21.4度、30.3度、31.7度、33.6度、36.7度、37.2度、及び39.8度（2θ）にピークを有するX線粉末回折（XRD）パターンを有するものとして特徴付けられる。

【0105】

【0112】 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは、25θでCu（Kα）放射を用いて測定された場合、少なくとも21.4度、30.3度、31.7度、33.6度、36.7度、37.2度、39.8度、44.1度、44.9度、及び48.7度（2θ）にピークを有するX線粉末回折（XRD）パターンを有するものとして特徴付けられる。

【0106】

【0113】 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは、25θでCu（Kα）放射を用いて測定された場合、少なくとも18.9度、21.4度、30.3度、31.7度、33.6度、36.7度、37.2度、39.8度、44.1度、44.9度、及び48.7度（2θ）にピークを有するX線粉末回折（XRD）パターンを有するものとして特徴付けられる。

【0107】

【0114】 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは、実質的に図2で示されるようなX線粉末回折（XRD）パターンを有するものとして特徴付けられる。

【0108】

【0115】 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは、実質的に図2の実施例Dで示されるようなX線粉末回折（XRD）パターンを有するものとして特徴付けられる。

【0109】

【0116】 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは、実質的に図6で示されるようなX線粉末回折（XRD）パターンを有するものとして特徴付けられる。

【0110】

【0117】 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは、実質的に図7で示されるようなX線粉末回折（XRD）パターンを有するものとして特徴付けられる。

【0111】

【0118】 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングはLi<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>及びLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を含み、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>に対するLi<sub>x</sub>ByO<sub>z</sub>のモル比は1より大きい。式Li<sub>x</sub>ByO<sub>z</sub>において、0.2 ≤ x ≤ 0.75、0.5 ≤ y ≤ 1.6、及び1.5 ≤ z ≤ 2.6である。

【0112】

【0119】 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングはLi<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>及びLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を含み、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>に対するLi<sub>x</sub>ByO<sub>z</sub>のモル比は1より大きく、且つ2より小さい。

【0113】

【0120】 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングはLi<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>及びLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を含み、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>に対するLi<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>のモル比は1より大きい。

【0114】

【0121】 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングはLi<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>及びLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を含み、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>に対するLi<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>のモル比は1より大きく、且つ2より小さい。

【0115】

【0122】 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは結晶Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>及び結晶Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を含み、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>に対するLi<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>のモル比は1より大きく、且つ2より小さい。

【0116】

【0123】 前述のいずれかを含むいくつかの例で、カソード活物質は、LiMPO<sub>4</sub>（M

10

20

30

40

50

= Fe、Ni、Co、Mn)、 $Li_xTi_yO_z$  (xは0~8、yは1~12、zは1~24)、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiMn_2aNi_aO_4$  (aは0~2)、 $LiCoO_2$ 、 $Li(NiCoMn)O_2$ 、 $Li(NiCoAl)O_2$ 、及びニッケルコバルトアルミニウム酸化物から選択される。

【0117】

[0124] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、カソード活物質は、 $LiMPO_4$  (M = Fe、Ni、Co、Mn)、 $Li_xTi_yO_z$  (xは0~8、yは1~12、zは1~24)、 $LiMn_2aNi_aO_4$  (aは0~2)、ニッケルコバルトアルミニウム酸化物、 $LiNi_xMn_yCo_zO_2$  (x+y+z=1、0 ≤ x ≤ 1、0 ≤ y ≤ 1、及び0 ≤ z ≤ 1)、及び、 $LiNi_xCo_yAl_zO_2$  (x+y+z=1、0 ≤ x ≤ 1、0 ≤ y ≤ 1、及び0 ≤ z ≤ 1) から選択される。前述のいずれかを含むいくつかの例で、カソード活物質は $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ であり、x+y+z=1、0 ≤ x ≤ 1、0 ≤ y ≤ 1、及び0 ≤ z ≤ 1である。特定の例では、カソード活物質は $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ であり、xは0.8、yは0.1、zは0.1である。他の特定の例では、コーティングされたカソード活物質は $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ であり、xは0.6、yは0.2、zは0.2である。いくつかの例で、コーティングされたカソード活物質は $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ であり、xは0.5、yは0.3、zは0.2である。他のいくつかの例で、コーティングされたカソード活物質は $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ であり、xは1/3、yは1/3、zは1/3である。特定の例において、コーティングされたカソード活物質は、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiCoO_2$ 、 $Li(NiCoMn)O_2$ 、及び $Li(NiCoAl)O_2$ から選択される。

【0118】

[0125] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、カソード活物質は $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ であり、x+y+z=1、0 ≤ x ≤ 1、0 ≤ y ≤ 1、及び0 ≤ z ≤ 1である。特定の例では、カソード活物質中のリチウム量は、バッテリーの充電状態に応じて変動する。例えば、リチウム量は $Li_{0.95~1.1}(Ni_xMn_yCo_z)O_2$ の範囲とすることができ、x、y、及びzは上記で規定された通りである。他の特定の例では、リチウム量は $Li_{0.2~1.1}(Ni_xMn_yCo_z)O_2$ の範囲とすることができ、x、y、及びzは上記で規定された通りである。本明細書では他のリチウム範囲も想定される。

【0119】

[0126] 特に明記しない限り、本明細書における変数は、化学式が電荷中性であるように選択される。

【0120】

[0127] また、本明細書に記載されるのは、カソード活物質を含むコーティングされたカソード活物質である。カソード活物質は第1のコーティング及び第2のコーティングを含み、第1のコーティングは $Li_2CO_3$ を含み、第2のコーティングは、 $Li_3BO_3$ 、 $Li_3B_{11}O_{18}$ 、 $Li_xByO_z$  (0.2 ≤ x ≤ 0.75、0.5 ≤ y ≤ 1.6、及び1.5 ≤ z ≤ 2.6)、又はこれらの組み合わせを含む。第1のコーティングはカソード活物質に接触し、第2のコーティングは第1のコーティングに接触している。

【0121】

[0128] また、本明細書に記載されるのは、カソード活物質を含むコーティングされたカソード活物質である。カソード活物質は第1のコーティング及び第2のコーティングを含み、第1のコーティングは $Li_2CO_3$ を含み、第2のコーティングは、 $Li_xByO_z$  (0.2 ≤ x ≤ 0.75、0.5 ≤ y ≤ 1.6、及び1.5 ≤ z ≤ 2.6)、又はこれらの組み合わせを含む。第1のコーティングはカソード活物質に接触し、第2のコーティングは第1のコーティングに接触している。

【0122】

[0129] また、本明細書に記載されるのは、カソード活物質を含むコーティングされたカソード活物質である。カソード活物質は第1のコーティング及び第2のコーティングを含み、第1のコーティングは $Li_2CO_3$ を含み、第2のコーティングは、 $Li_3BO_3$

、 $\text{Li}_3\text{B}_{11}\text{O}_{18}$ 、又はこれらの組み合わせを含む。第1のコーティングはカソード活物質に接触し、第2のコーティングは第1のコーティングに接触している。

【0123】

[0130] また、本明細書に記載されるのは、カソード活物質を含むコーティングされたカソード活物質である。カソード活物質は第1のコーティング及び第2のコーティングを含み、第1のコーティングは $\text{Li}_2\text{CO}_3$ を含み、第2のコーティングは、 $\text{Li}_x\text{B}_y\text{O}_z$  ( $0.2 < x < 0.75$ 、 $0.5 < y < 1.6$ 、及び $1.5 < z < 2.6$ )、 $\text{Li}_x\text{Zr}_y\text{O}_z$  ( $0 < x < 1.6$ 、 $0.2 < y < 1.0$ 、及び $2 < z < 1.2$ )、 $\text{Li}_x\text{P}_y\text{O}_z$  ( $0.6 < x < 1.5$ 、 $0.5 < y < 1.4$ 、及び $2.0 < z < 3.7$ )、又はこれらの組み合わせを含む。第1のコーティングはカソード活物質に接触し、第2のコーティングは第1のコーティングに接触している。

10

【0124】

[0131] また、本明細書に記載されるのは、カソード活物質を含むコーティングされたカソード活物質である。カソード活物質は第1のコーティング及び第2のコーティングを含み、第1のコーティングは $\text{Li}_2\text{CO}_3$ を含み、第2のコーティングは、 $\text{Li}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{B}_{11}\text{O}_{18}$ 、 $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{B}_y\text{O}_z$  ( $0.2 < x < 0.75$ 、 $0.5 < y < 1.6$ 、及び $1.5 < z < 2.6$ )、又はこれらの組み合わせを含む。第1のコーティングはカソード活物質に接触し、第2のコーティングは第1のコーティングに接触している。

20

【0125】

[0132] また、本明細書に記載されるのは、カソード活物質を含むコーティングされたカソード活物質である。カソード活物質は第1のコーティング及び第2のコーティングを含み、第1のコーティングは $\text{Li}_2\text{CO}_3$ を含み、第2のコーティングは、 $\text{Li}_x\text{B}_y\text{O}_z$  ( $0.2 < x < 0.75$ 、 $0.5 < y < 1.6$ 、及び $1.5 < z < 2.6$ )、 $\text{Li}_x\text{Zr}_y\text{O}_z$  ( $0 < x < 1.6$ 、 $0.2 < y < 1.0$ 、及び $2 < z < 1.2$ )、 $\text{Li}_x\text{P}_y\text{O}_z$  ( $0.6 < x < 1.5$ 、 $0.5 < y < 1.4$ 、及び $2.0 < z < 3.7$ )、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、又はこれらの組み合わせを含む。第1のコーティングはカソード活物質に接触し、第2のコーティングは第1のコーティングに接触している。

【0126】

[0133] また、本明細書に記載されるのは、カソード活物質を含むコーティングされたカソード活物質である。カソード活物質は第1のコーティング及び第2のコーティングを含み、第1のコーティングは $\text{Li}_2\text{CO}_3$ を含み、第2のコーティングは、 $\text{Li}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{B}_{11}\text{O}_{18}$ 、 $\text{LZO}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、又はこれらの組み合わせを含む。第1のコーティングはカソード活物質に接触し、第2のコーティングは第1のコーティングに接触している。

30

【0127】

[0134] また、本明細書に記載されるのは、カソード活物質を含むコーティングされたカソード活物質である。カソード活物質は第1のコーティング及び第2のコーティングを含み、第1のコーティングは $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ を含み、第2のコーティングは、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{B}_{11}\text{O}_{18}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、又はこれらの組み合わせを含む。第1のコーティングはカソード活物質に接触し、第2のコーティングは第1のコーティングに接触している。

40

【0128】

[0135] また、本明細書に記載されるのは、カソード活物質を含むコーティングされたカソード活物質である。カソード活物質は第1のコーティング及び第2のコーティングを含み、第1のコーティングは $\text{LZO}$ を含み、第2のコーティングは、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{B}_{11}\text{O}_{18}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、又はこれらの組み合わせを含む。第1のコーティングはカソード活物質に接触し、第2のコーティングは第1のコーティングに接触している。

【0129】

50

[0136] また、本明細書に記載されるのは、カソード活物質を含むコーティングされたカソード活物質である。カソード活物質は第1のコーティング及び第2のコーティングを含み、第1のコーティングは $Li_2ZrO_3$ を含み、第2のコーティングは $Li_3BO_3$ を含む。第1のコーティングはカソード活物質に接触し、第2のコーティングは第1のコーティングに接触している。

【0130】

[0137] また、本明細書に記載されるのは、カソード活物質を含むコーティングされたカソード活物質である。カソード活物質は第1のコーティング及び第2のコーティングを含み、第1のコーティングは $LZO$ を含み、第2のコーティングは $Li_3BO_3$ を含む。第1のコーティングはカソード活物質に接触し、第2のコーティングは第1のコーティングに接触している。

10

【0131】

[0138] また、本明細書に記載されるのは、カソード活物質を含むコーティングされたカソード活物質である。カソード活物質は第1のコーティング及び第2のコーティングを含み、第1のコーティングは $Li_2CO_3$ を含み、第2のコーティングは、 $Li_xByO_z$  ( $0.2 \leq x \leq 0.75$ 、 $0.5 \leq y \leq 1.6$ 、及び $1.5 \leq z \leq 2.6$ )、 $Li_xZryO_z$  ( $0 \leq x \leq 1.6$ 、 $0.2 \leq y \leq 1.0$ 、及び $2 \leq z \leq 1.2$ )、 $Li_xPyO_z$  ( $0.6 \leq x \leq 1.5$ 、 $0.5 \leq y \leq 1.4$ 、及び $2.0 \leq z \leq 3.7$ )、 $Li_2SO_4$ 、又はこれらの組み合わせを含む。第1のコーティングはカソード活物質に接触し、第2のコーティングは第1のコーティングに接触している。

20

【0132】

[0139] また、本明細書に記載されるのは、カソード活物質を含むコーティングされたカソード活物質である。カソード活物質は第1のコーティング及び第2のコーティングを含み、第1のコーティングは $Li_2Zr_2O_3$ を含み、第2のコーティングは、 $Li_xByO_z$  ( $0.2 \leq x \leq 0.75$ 、 $0.5 \leq y \leq 1.6$ 、及び $1.5 \leq z \leq 2.6$ )、 $Li_xZryO_z$  ( $0 \leq x \leq 1.6$ 、 $0.2 \leq y \leq 1.0$ 、及び $2 \leq z \leq 1.2$ )、 $Li_xPyO_z$  ( $0.6 \leq x \leq 1.5$ 、 $0.5 \leq y \leq 1.4$ 、及び $2.0 \leq z \leq 3.7$ )、 $Li_2SO_4$ 、又はこれらの組み合わせを含む。第1のコーティングはカソード活物質に接触し、第2のコーティングは第1のコーティングに接触している。

30

【0133】

[0140] また、本明細書に記載されるのは、カソード活物質を含むコーティングされたカソード活物質である。カソード活物質は第1のコーティング及び第2のコーティングを含み、第1のコーティングは $LZO$ を含み、第2のコーティングは、 $Li_xByO_z$  ( $0.2 \leq x \leq 0.75$ 、 $0.5 \leq y \leq 1.6$ 、及び $1.5 \leq z \leq 2.6$ )を含む。第1のコーティングはカソード活物質に接触し、第2のコーティングは第1のコーティングに接触している。

【0134】

[0141] また、本明細書に記載されるのは、カソード活物質を含むコーティングされたカソード活物質である。カソード活物質は第1のコーティング及び第2のコーティングを含み、第1のコーティングは $Li_3BO_3$ を含み、第2のコーティングは、 $Li_xByO_z$  ( $0.2 \leq x \leq 0.75$ 、 $0.5 \leq y \leq 1.6$ 、及び $1.5 \leq z \leq 2.6$ )、 $Li_xZryO_z$  ( $0 \leq x \leq 1.6$ 、 $0.2 \leq y \leq 1.0$ 、及び $2 \leq z \leq 1.2$ )、 $Li_xPyO_z$  ( $0.6 \leq x \leq 1.5$ 、 $0.5 \leq y \leq 1.4$ 、及び $2.0 \leq z \leq 3.7$ )、 $Li_2SO_4$ 、又はこれらの組み合わせを含む。第1のコーティングはカソード活物質に接触し、第2のコーティングは第1のコーティングに接触している。

40

【0135】

[0142] また、本明細書に記載されるのは、カソード活物質を含むコーティングされたカソード活物質である。カソード活物質は第1のコーティング及び第2のコーティングを含み、第1のコーティングは、 $Li_xByO_z$  ( $0.2 \leq x \leq 0.75$ 、 $0.5 \leq y \leq 1.6$ 、及び $1.5 \leq z \leq 2.6$ )を含み、第2のコーティングは、 $Li_3BO_3$ 、 $Li_x$

50

$Zr_yO_z$  ( $0 < x < 1.6$ 、 $0.2 < y < 1.0$ 、及び $2 < z < 1.2$ )、 $Li_xP_yO_z$  ( $0.6 < x < 1.5$ 、 $0.5 < y < 1.4$ 、及び $2.0 < z < 3.7$ )、 $Li_2SO_4$ 、又はこれらの組み合わせを含む。第1のコーティングはカソード活物質に接触し、第2のコーティングは第1のコーティングに接触している。

【0136】

【0143】 また、本明細書に記載されるのは、カソード活物質を含むコーティングされたカソード活物質である。カソード活物質は第1のコーティング及び第2のコーティングを含み、第1のコーティングは $Li_3BO_3$ を含み、第2のコーティングは、 $Li_2CO_3$ 、 $Li_2ZrO_3$ 、 $Li_3B_{11}O_{18}$ 、 $Li_3PO_4$ 、 $Li_2SO_4$ 、又はこれらの組み合わせを含む。第1のコーティングはカソード活物質に接触し、第2のコーティングは第1のコーティングに接触している。

10

【0137】

【0144】 また、本明細書に記載されるのは、カソード活物質を含むコーティングされたカソード活物質である。カソード活物質は第1のコーティング及び第2のコーティングを含み、第1のコーティングは $LZO$ を含み、第2のコーティングは $Li_3PO_4$ を含む。第1のコーティングはカソード活物質に接触し、第2のコーティングは第1のコーティングに接触している。

【0138】

【0145】 また、本明細書に記載されるのは、カソード活物質を含むコーティングされたカソード活物質である。カソード活物質は第1のコーティング及び第2のコーティングを含み、第1のコーティングは $Li_2ZrO_3$ を含み、第2のコーティングは $Li_3PO_4$ を含む。第1のコーティングはカソード活物質に接触し、第2のコーティングは第1のコーティングに接触している。

20

【0139】

【0146】 また、本明細書に記載されるのは、カソード活物質を含むコーティングされたカソード活物質である。カソード活物質は第1のコーティング及び第2のコーティングを含み、第1のコーティングは、 $Li_xByO_z$  ( $0.2 < x < 0.75$ 、 $0.5 < y < 1.6$ 、及び $1.5 < z < 2.6$ )を含み、第2のコーティングは $Li_2SO_4$ を含む。第1のコーティングはカソード活物質に接触し、第2のコーティングは第1のコーティングに接触している。

30

【0140】

【0147】 また、本明細書に記載されるのは、カソード活物質を含むコーティングされたカソード活物質である。カソード活物質は第1のコーティング及び第2のコーティングを含み、第1のコーティングは $Li_3BO_3$ を含み、第2のコーティングは $Li_2SO_4$ を含む。第1のコーティングはカソード活物質に接触し、第2のコーティングは第1のコーティングに接触している。

【0141】

【0148】 また、本明細書に記載されるのは、カソード活物質を含むコーティングされたカソード活物質である。カソード活物質は第1のコーティング及び第2のコーティングを含み、第1のコーティングは $Li_2CO_3$ を含み、第2のコーティングは $Li_2SO_4$ を含む。第1のコーティングはカソード活物質に接触し、第2のコーティングは第1のコーティングに接触している。

40

【0142】

【0149】 また、本明細書に記載されるのは、カソード活物質を含むコーティングされたカソード活物質である。カソード活物質はコーティング $LZO$ を含み、コーティングはカソード活物質に接触している。

【0143】

【0150】 また、本明細書に記載されるのは、カソード活物質を含むコーティングされたカソード活物質である。カソード活物質はコーティング $Li_2ZrO_3$ を含み、コーティングはカソード活物質に接触している。

50

## 【0144】

[0151] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、組み合わせられた第1のコーティング及び第2のコーティングにおける $Li_2CO_3$ に対する $Li_3BO_3$ のモル比は1より大きい。

## 【0145】

[0152] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、組み合わせられた第1のコーティング及び第2のコーティングにおける $Li_2CO_3$ に対する $Li_xB_yO_z$  ( $0.2 < x < 0.75$ 、 $0.5 < y < 1.6$ 、及び $1.5 < z < 2.6$ )のモル比は1より大きい。

## 【0146】

[0153] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、組み合わせられた第1のコーティング及び第2のコーティングにおける結晶 $Li_2CO_3$ に対する結晶 $Li_xB_yO_z$  ( $0.2 < x < 0.75$ 、 $0.5 < y < 1.6$ 、及び $1.5 < z < 2.6$ )のモル比は、1より大きく、且つ2より小さい。 10

## 【0147】

[0154] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、組み合わせられた第1のコーティング及び第2のコーティングにおける $Li_2CO_3$ に対する $Li_3BO_3$ のモル比は、1より大きく、且つ2より小さい。

## 【0148】

[0155] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、組み合わせられた第1のコーティング及び第2のコーティングにおける結晶 $Li_2CO_3$ に対する結晶 $Li_3BO_3$ のモル比は、1より大きく、且つ2より小さい。 20

## 【0149】

[0156] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、各コーティングの厚さは約1 nm ~ 50 nmである。これは、カソード活物質が2つのコーティングを有する例で、これら2つのコーティングの各々が1 nm ~ 50 nmの厚さを有し得ることを意味する。各コーティングは他のコーティングと同じ厚さ又は異なる厚さを有し得る。いくつかの例で、2つのコーティングのうち1つは1 nmの厚さを有する。いくつかの例で、2つのコーティングのうち1つは2 nmの厚さを有する。いくつかの例で、2つのコーティングのうち1つは3 nmの厚さを有する。いくつかの例で、2つのコーティングのうち1つは4 nmの厚さを有する。いくつかの例で、2つのコーティングのうち1つは5 nmの厚さを有する。いくつかの例で、2つのコーティングのうち1つは6 nmの厚さを有する。いくつかの例で、2つのコーティングのうち1つは7 nmの厚さを有する。いくつかの例で、2つのコーティングのうち1つは8 nmの厚さを有する。いくつかの例で、2つのコーティングのうち1つは9 nmの厚さを有する。いくつかの例で、2つのコーティングのうち1つは10 nmの厚さを有する。いくつかの例で、2つのコーティングのうち1つは11 nmの厚さを有する。いくつかの例で、2つのコーティングのうち1つは12 nmの厚さを有する。いくつかの例で、2つのコーティングのうち1つは13 nmの厚さを有する。いくつかの例で、2つのコーティングのうち1つは14 nmの厚さを有する。いくつかの例で、2つのコーティングのうち1つは15 nmの厚さを有する。いくつかの例で、2つのコーティングのうち1つは16 nmの厚さを有する。いくつかの例で、2つのコーティングのうち1つは17 nmの厚さを有する。いくつかの例で、2つのコーティングのうち1つは18 nmの厚さを有する。いくつかの例で、2つのコーティングのうち1つは19 nmの厚さを有する。いくつかの例で、2つのコーティングのうち1つは20 nmの厚さを有する。いくつかの例で、2つのコーティングのうち1つは21 nmの厚さを有する。いくつかの例で、2つのコーティングのうち1つは22 nmの厚さを有する。いくつかの例で、2つのコーティングのうち1つは23 nmの厚さを有する。いくつかの例で、2つのコーティングのうち1つは24 nmの厚さを有する。いくつかの例で、2つのコーティングのうち1つは25 nmの厚さを有する。いくつかの例で、2つのコーティングのうち1つは26 nmの厚さを有する。いくつかの例で、2つのコーティングのうち1つは27 nmの厚さを有する。いくつかの例で、2つのコーティングのうち1つは28 nmの厚さを有する。 30 40 50



ものは33 nmの厚さを有する。いくつかの例で、2つのコーティングのうち第2のものは34 nmの厚さを有する。いくつかの例で、2つのコーティングのうち第2のものは35 nmの厚さを有する。いくつかの例で、2つのコーティングのうち第2のものは36 nmの厚さを有する。いくつかの例で、2つのコーティングのうち第2のものは37 nmの厚さを有する。いくつかの例で、2つのコーティングのうち第2のものは38 nmの厚さを有する。いくつかの例で、2つのコーティングのうち第2のものは39 nmの厚さを有する。いくつかの例で、2つのコーティングのうち第2のものは40 nmの厚さを有する。いくつかの例で、2つのコーティングのうち第2のものは41 nmの厚さを有する。いくつかの例で、2つのコーティングのうち第2のものは42 nmの厚さを有する。いくつかの例で、2つのコーティングのうち第2のものは43 nmの厚さを有する。いくつかの例で、2つのコーティングのうち第2のものは44 nmの厚さを有する。いくつかの例で、2つのコーティングのうち第2のものは45 nmの厚さを有する。いくつかの例で、2つのコーティングのうち第2のものは46 nmの厚さを有する。いくつかの例で、2つのコーティングのうち第2のものは47 nmの厚さを有する。いくつかの例で、2つのコーティングのうち第2のものは48 nmの厚さを有する。いくつかの例で、2つのコーティングのうち第2のものは49 nmの厚さを有する。いくつかの例で、2つのコーティングのうち第2のものは50 nmの厚さを有する。

10

## 【0150】

[0157] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは、25 でCu(K)放射を用いて測定された場合、21.4、30.3、及び31.7(±0.5°)(2)にピークを有するx線粉末回折(XRD)パターンを有するものとして特徴付けられる。31.7度(2)のピークに対する30.3度(2)のピークのピーク強度比(k)は、1より大きいか又は2より小さい。

20

## 【0151】

[0158] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは、25 でCu(K)放射を用いて測定された場合、18.9、21.4、30.3、31.7、33.6、36.7、37.2、39.8、44.1、44.9、及び48.7にピークを有するx線粉末回折(XRD)パターンを有するものとして特徴付けられる。

## 【0152】

[0159] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは、25 でCu(K)放射を用いて測定された場合、少なくとも21.4、30.3、及び31.7にピークを有するx線粉末回折(XRD)パターンを有するものとして特徴付けられる。

30

## 【0153】

[0160] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは、25 でCu(K)放射を用いて測定された場合、少なくとも21.4、30.3、31.7、33.6、36.7、及び37.2にピークを有するx線粉末回折(XRD)パターンを有するものとして特徴付けられる。

## 【0154】

[0161] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは、25 でCu(K)放射を用いて測定された場合、少なくとも30.3、31.7、33.6、36.7、及び37.2にピークを有するx線粉末回折(XRD)パターンを有するものとして特徴付けられる。

40

## 【0155】

[0162] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは、25 でCu(K)放射を用いて測定された場合、少なくとも21.4、30.3、31.7、33.6、36.7、37.2、39.8、44.1、44.9、及び48.7にピークを有するx線粉末回折(XRD)パターンを有するものとして特徴付けられる。

## 【0156】

[0163] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは、25 でCu(K)放射を用いて測定された場合、少なくとも21.4、30.3、31.7、33.6、

50

36.7、37.2、及び39.8にピークを有するx線粉末回折(XRD)パターンを有するものとして特徴付けられる。

【0157】

[0164] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは、25でCu(K)放射を用いて測定された場合、少なくとも18.9、21.4、30.3、31.7、33.6、36.7、37.2、及び39.8にピークを有するx線粉末回折(XRD)パターンを有するものとして特徴付けられる。

【0158】

[0165] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは、25でCu(K)放射を用いて測定された場合、少なくとも21.4、30.3、31.7、33.6、36.7、37.2、39.8、44.1、44.9、及び48.7にピークを有するx線粉末回折(XRD)パターンを有するものとして特徴付けられる。

10

【0159】

[0166] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは、25でCu(K)放射を用いて測定された場合、少なくとも18.9、21.4、30.3、31.7、33.6、36.7、37.2、39.8、44.1、44.9、及び48.7にピークを有するx線粉末回折(XRD)パターンを有するものとして特徴付けられる。

【0160】

[0167] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは、実質的に図2で示されるようなx線粉末回折(XRD)パターンを有するものとして特徴付けられる。

20

【0161】

[0168] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは、実質的に図2の実施例Dで示されるようなx線粉末回折(XRD)パターンを有するものとして特徴付けられる。

【0162】

[0169] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは、実質的に図6で示されるようなx線粉末回折(XRD)パターンを有するものとして特徴付けられる。

【0163】

[0170] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは、実質的に図7で示されるようなx線粉末回折(XRD)パターンを有するものとして特徴付けられる。

30

【0164】

[0171] いくつかの例で、いくつかの例で、本明細書に記載されるのは、カソード活物質と、カソード活物質に接触したコーティングとを備える、コーティングされたカソード活物質である。コーティングは、25でCu(K)放射を用いて測定された場合、少なくとも21.4°、30.3°、及び31.7°(±0.5°)(2)にピークを有するx線粉末回折(XRD)パターンを有するものとして特徴付けられる。31.7°(2)のピークに対する30.3度(2)のピークのピーク強度比(k)は、1より大きいか又は2より小さい。任意選択的に、コーティングはLi(3-x)B(1-x)CxO<sub>3</sub>を含み、0 < x < 0.65である。コーティングは、以下のものから選択された要素を含むか又は更に含む。

40

Li<sub>x</sub>B<sub>y</sub>O<sub>z</sub>、ここで、0.2 ≤ x ≤ 0.75、0.5 ≤ y ≤ 1.6、及び1.5 ≤ z ≤ 2.6である、

Li<sub>x</sub>C<sub>y</sub>O<sub>z</sub>、ここで、0.4 ≤ x ≤ 1.8、0.1 ≤ y ≤ 1、及び1 ≤ z ≤ 1.8である、

Li<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>O<sub>z</sub>、ここで、0 ≤ x ≤ 1.6、0.2 ≤ y ≤ 1.0、及び2 ≤ z ≤ 1.2である、

Li<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>z</sub>、ここで、0.05 ≤ x ≤ 1.5、1 ≤ y ≤ 3、及び2.0 ≤ z ≤ 4.0である、

Li<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>、ここで、0.6 ≤ x ≤ 1.5、0.5 ≤ y ≤ 1.4、及び2.0 ≤ z ≤ 3.7である、

50

$\text{Li}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$ 、ここで、 $0.5 \leq x \leq 1.5$ 、 $0.5 \leq y \leq 1.5$ 、及び  $2 \leq z \leq 4$  である、

$\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ 、ここで、 $0 \leq x \leq 1.6$ 、 $0.2 \leq y \leq 1.0$ 、及び  $2 \leq z \leq 1.2$  である、

$\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{P}_w\text{O}_z$ 、ここで、 $0 \leq x \leq 2$ 、 $1 \leq y \leq 3$ 、 $1 \leq w \leq 4$ 、及び  $2 \leq z \leq 20$  である、

$\text{Li}_x\text{Zr}_y\text{P}_w\text{O}_z$ 、ここで、 $0 \leq x \leq 2$ 、 $1 \leq y \leq 3$ 、 $1 \leq w \leq 4$ 、及び  $2 \leq z \leq 20$  である、

$\text{Li}_x\text{Zr}_y\text{F}_z$ 、ここで、 $0.2 \leq x \leq 0.75$ 、 $0.25 \leq y \leq 0.8$ 、及び  $1.75 \leq z \leq 3.4$  である、

$\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{F}_z$ 、ここで、 $0.2 \leq x \leq 0.75$ 、 $0.25 \leq y \leq 0.8$ 、及び  $1.75 \leq z \leq 3.4$  である、

$\text{Li}_x\text{Al}_y\text{F}_z$ 、ここで、 $0.4 \leq x \leq 0.8$ 、 $0.2 \leq y \leq 0.6$ 、及び  $1.4 \leq z \leq 2.2$  である、

$\text{Li}_x\text{Y}_y\text{F}_z$ 、ここで、 $0.4 \leq x \leq 0.8$ 、 $0.2 \leq y \leq 0.6$ 、及び  $1.4 \leq z \leq 2.2$  である、

$\text{Li}_x\text{Nb}_y\text{F}_z$ 、ここで、 $0.2 \leq x \leq 0.8$ 、 $0.2 \leq y \leq 0.8$ 、及び  $1.8 \leq z \leq 4.2$  である、

$\text{Li}_x\text{In}_y\text{Cl}_z$ 、ここで、 $0.5 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、及び  $1 \leq z \leq 2$  である、

$\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Cl}_z$ 、ここで、 $0.5 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、及び  $1 \leq z \leq 2$  である、

$\text{Li}_x\text{Y}_y\text{Cl}_z$ 、ここで、 $0.5 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、及び  $1 \leq z \leq 2$  である、

$\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Cl}_z$ 、ここで、 $0.5 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、及び  $1 \leq z \leq 2$  である、

$\text{Li}_x\text{Zr}_y\text{Cl}_z$ 、ここで、 $0.2 \leq x \leq 0.75$ 、 $0.25 \leq y \leq 0.8$ 、及び  $1.75 \leq z \leq 3.4$  である、

$\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_w\text{O}_z$ 、ここで、 $0 \leq x \leq 2$ 、 $1 \leq y \leq 3$ 、 $1 \leq w \leq 4$ 、及び  $2 \leq z \leq 20$  である、

$\text{Li}_x\text{Sn}_y\text{P}_w\text{O}_z$ 、ここで、 $0 \leq x \leq 2$ 、 $1 \leq y \leq 3$ 、 $1 \leq w \leq 4$ 、及び  $2 \leq z \leq 20$  である、又は

これらの組み合わせ。

#### 【0165】

[0172] いくつかの例で、本明細書に記載されるのは、カソード活物質を含むコーティングされたカソード活物質である。カソード活物質は第1のコーティング及び第2のコーティングを含み、第1のコーティングは $\text{Li}_2\text{CO}_3$ を含み、第1のコーティングはカソード活物質に接触し、第2のコーティングは第1のコーティングに接触している。第2のコーティングは、以下のものから選択された要素を含むか又は更に含む。

$\text{Li}_x\text{B}_y\text{O}_z$ 、ここで、 $0.2 \leq x \leq 0.75$ 、 $0.5 \leq y \leq 1.6$ 、及び  $1.5 \leq z \leq 2.6$  である、

$\text{Li}_x\text{C}_y\text{O}_z$ 、ここで、 $0.4 \leq x \leq 1.8$ 、 $0.1 \leq y \leq 1$ 、及び  $1 \leq z \leq 1.8$  である、

$\text{Li}_x\text{Zr}_y\text{O}_z$ 、ここで、 $0 \leq x \leq 1.6$ 、 $0.2 \leq y \leq 1.0$ 、及び  $2 \leq z \leq 1.2$  である、

$\text{Li}_x\text{P}_y\text{O}_z$ 、ここで、 $0.6 \leq x \leq 1.5$ 、 $0.5 \leq y \leq 1.4$ 、及び  $2.0 \leq z \leq 3.7$  である、

$\text{Li}_x\text{Zr}_y(\text{PO}_4)_z$ 、ここで、 $0.05 \leq x \leq 1.5$ 、 $1 \leq y \leq 3$ 、及び  $2.0 \leq z \leq 4.0$  である、

$\text{Li}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$ 、ここで、 $0.5 \leq x \leq 1.5$ 、 $0.5 \leq y \leq 1.5$ 、及び  $2 \leq z \leq 4$  である、

10

20

30

40

50

4である、

$Li_xTi_yO_z$ 、ここで、 $0 < x < 1.6$ 、 $0 < 2y < 1.0$ 、及び $2 < z < 1.2$ である、

2である、

$Li_xTi_yP_wO_z$ 、ここで、 $0 < x < 2$ 、 $1 < y < 3$ 、 $1 < w < 4$ 、及び $2 < z < 2.0$ である、

20である、

$Li_xZr_yP_wO_z$ 、ここで、 $0 < x < 2$ 、 $1 < y < 3$ 、 $1 < w < 4$ 、及び $2 < z < 2.0$ である、

20である、

$Li_xZr_yF_z$ 、ここで、 $0 < 2x < 0.75$ 、 $0 < 2.5y < 0.8$ 、及び $1 < 7.5z < 3.4$ である、

$Li_xTi_yF_z$ 、ここで、 $0 < 2x < 0.75$ 、 $0 < 2.5y < 0.8$ 、及び $1 < 7.5z < 3.4$ である、

10

$Li_xAl_yF_z$ 、ここで、 $0 < 4x < 0.8$ 、 $0 < 2y < 0.6$ 、及び $1 < 4z < 2.2$ である、

$Li_xY_yF_z$ 、ここで、 $0 < 4x < 0.8$ 、 $0 < 2y < 0.6$ 、及び $1 < 4z < 2.2$ である、

$Li_xNb_yF_z$ 、ここで、 $0 < 2x < 0.8$ 、 $0 < 2y < 0.8$ 、及び $1 < 8z < 4.2$ である、又は

これらの組み合わせ。

【0166】

[0173] いくつかの例で、本明細書に記載されるのは、カソード活物質を含むコーティングされたカソード活物質である。カソード活物質は第1のコーティング及び第2のコーティングを含み、第1のコーティングはカソード活物質に接触し、第2のコーティングは第1のコーティングに接触している。第1のコーティング、第2のコーティング、又はそれら双方は、それぞれ、個々の事例において以下を含む。

20

$Li_xByO_z$ 、ここで、 $0 < 2x < 0.75$ 、 $0 < 5y < 1.6$ 、及び $1 < 5z < 2.6$ である、

$Li_xCyO_z$ 、ここで、 $0 < 4x < 1.8$ 、 $0 < 1y < 1$ 、及び $1 < z < 1.8$ である、

$Li_xZr_yO_z$ 、ここで、 $0 < x < 1.6$ 、 $0 < 2y < 1.0$ 、及び $2 < z < 1.2$ である、

30

$Li_xPyO_z$ 、ここで、 $0 < 6x < 1.5$ 、 $0 < 5y < 1.4$ 、及び $2 < 0z < 3.7$ である、

$Li_xZr_y(PO_4)_z$ 、ここで、 $0 < 0.5x < 1.5$ 、 $1 < y < 3$ 、及び $2 < 0z < 4.0$ である、

$Li_xNb_yO_z$ 、ここで、 $0 < 5x < 1.5$ 、 $0 < 5y < 1.5$ 、及び $2 < z < 4$ である、

$Li_xTi_yO_z$ 、ここで、 $0 < x < 1.6$ 、 $0 < 2y < 1.0$ 、及び $2 < z < 1.2$ である、

$Li_xTi_yP_wO_z$ 、ここで、 $0 < x < 2$ 、 $1 < y < 3$ 、 $1 < w < 4$ 、及び $2 < z < 2.0$ である、

40

$Li_xZr_yP_wO_z$ 、ここで、 $0 < x < 2$ 、 $1 < y < 3$ 、 $1 < w < 4$ 、及び $2 < z < 2.0$ である、

$Li_xZr_yF_z$ 、ここで、 $0 < 2x < 0.75$ 、 $0 < 2.5y < 0.8$ 、及び $1 < 7.5z < 3.4$ である、

$Li_xTi_yF_z$ 、ここで、 $0 < 2x < 0.75$ 、 $0 < 2.5y < 0.8$ 、及び $1 < 7.5z < 3.4$ である、

$Li_xAl_yF_z$ 、ここで、 $0 < 4x < 0.8$ 、 $0 < 2y < 0.6$ 、及び $1 < 4z < 2.2$ である、

$Li_xY_yF_z$ 、ここで、 $0 < 4x < 0.8$ 、 $0 < 2y < 0.6$ 、及び $1 < 4z < 2.2$ である、

50

$\text{Li}_x\text{Nb}_y\text{F}_z$ 、ここで、 $0.2 \leq x \leq 0.8$ 、 $0.2 \leq y \leq 0.8$ 、及び  $1.8 \leq z \leq 4.2$  である、

$\text{Li}_x\text{In}_y\text{Cl}_z$ 、ここで、 $0.5 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、及び  $1 \leq z \leq 2$  である、

$\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Cl}_z$ 、ここで、 $0.5 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、及び  $1 \leq z \leq 2$  である、

$\text{Li}_x\text{Y}_y\text{Cl}_z$ 、ここで、 $0.5 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、及び  $1 \leq z \leq 2$  である、

$\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Cl}_z$ 、ここで、 $0.5 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、及び  $1 \leq z \leq 2$  である、

$\text{Li}_x\text{Zr}_y\text{Cl}_z$ 、ここで、 $0.2 \leq x \leq 0.75$ 、 $0.25 \leq y \leq 0.8$ 、及び  $1.75 \leq z \leq 3.4$  である、

$\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_w\text{O}_z$ 、ここで、 $0 \leq x \leq 2$ 、 $1 \leq y \leq 3$ 、 $1 \leq w \leq 4$ 、及び  $2 \leq z \leq 20$  である、

$\text{Li}_x\text{Sn}_y\text{P}_w\text{O}_z$ 、ここで、 $0 \leq x \leq 2$ 、 $1 \leq y \leq 3$ 、 $1 \leq w \leq 4$ 、及び  $2 \leq z \leq 20$  である、又は

これらの組み合わせ。

#### 【0167】

[0174] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、カソード活物質は、 $\text{LiMPO}_4$  ( $M = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$ )、 $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$  ( $x$  は  $0 \sim 8$ 、 $y$  は  $1 \sim 12$ 、 $z$  は  $1 \sim 24$ )、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_2\text{aNi}_a\text{O}_4$  ( $a$  は  $0 \sim 2$ )、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$ 、及びニッケルコバルトアルミニウム酸化物から選択される。

#### 【0168】

[0175] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、カソード活物質は、コーティング又はコーティング界面において  $\text{Li}(3-x)\text{B}(1-x)\text{C}_x\text{O}_3$  を含み、 $0 < x < 0.65$  である。

#### 【0169】

[0176] 他のいくつかの例で、本明細書に記載されるのは、本明細書で記載されるコーティングされたカソード活物質を含む固体カソードである。

#### 【0170】

[0177] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、固体カソードは、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{Li}_3\text{MO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{Li}_3\text{MO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{LiI}$ 、及び LATS から成る群から選択された固体電解質を含む。ここで、 $M$  は、 $\text{Si}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ga}$ 、及び  $\text{In}$  から成る群から選択された要素である。

#### 【0171】

[0178] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、固体カソードは  $\text{LSTPS}$  又は  $\text{LPSI}$  を含む。

#### 【0172】

[0179] 他のいくつかの例で、本明細書に記載されるのは、本明細書で記載される固体カソードと、固体セパレータと、アノードと、を含むバッテリーである。

#### 【0173】

[0180] また、本明細書に記載されるのは、カソード活物質と、このカソード活物質に接触したコーティングとを含む、コーティングされたカソード活物質である。コーティングは、 $2\theta$  で  $\text{Cu}(K\alpha)$  放射を用いて測定された場合、少なくとも  $26.2^\circ$  及び  $27.4^\circ$  ( $\pm 0.5^\circ$ ) ( $2\theta$ ) にピークを有する x 線粉末回折 (XRD) パターンを有するものとして特徴付けられる。

#### 【0174】

[0181] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、カソード活物質は、 $\text{LiMPO}_4$  ( $M$

10

20

30

40

50

= Fe、Ni、Co、Mn)、 $Li_xTi_yO_z$  (xは0~8、yは1~12、zは1~24)、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiMn_2aNi_aO_4$  (aは0~2)、 $LiCoO_2$ 、 $Li(NiCoMn)O_2$ 、 $Li(NiCoAl)O_2$ 、及びニッケルコバルトアルミニウム酸化物から選択される。

【0175】

[0182] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、カソード活物質は、 $LiMPO_4$  (M = Fe、Ni、Co、Mn)、 $Li_xTi_yO_z$  (xは0~8、yは1~12、zは1~24)、 $LiMn_2aNi_aO_4$  (aは0~2)、ニッケルコバルトアルミニウム酸化物、 $LiNi_xMn_yCo_zO_2$  (x+y+z=1、0 ≤ x ≤ 1、0 ≤ y ≤ 1、及び0 ≤ z ≤ 1)、及び、 $LiNi_xCo_yAl_zO_2$  (x+y+z=1、0 ≤ x ≤ 1、0 ≤ y ≤ 1、及び0 ≤ z ≤ 1) から選択される。前述のいずれかを含むいくつかの例で、カソード活物質は $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ であり、x+y+z=1、0 ≤ x ≤ 1、0 ≤ y ≤ 1、0 ≤ z ≤ 1である。特定の例では、カソード活物質は $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ であり、xは0.8、yは0.1、zは0.1である。他の特定の例では、コーティングされたカソード活物質は $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ であり、xは0.6、yは0.2、zは0.2である。いくつかの他の例では、コーティングされたカソード活物質は $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ であり、xは0.5、yは0.3、zは0.2である。他の例では、コーティングされたカソード活物質は $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ であり、xは1/3、yは1/3、zは1/3である。いくつかの例で、コーティングされたカソード活物質は、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiCoO_2$ 、 $Li(NiCoMn)O_2$ 、及び $Li(NiCoAl)O_2$ から選択される。

【0176】

[0183] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、カソード活物質は、 $LiMPO_4$  (M = Fe、Ni、Co、Mn)、 $Li_xTi_yO_z$  (xは0~8、yは1~12、zは1~24)、 $LiMn_2aNi_aO_4$  (aは0~2)、ニッケルコバルトアルミニウム酸化物、 $LiNi_xMn_yCo_zO_2$  (x+y+z=1、0 ≤ x ≤ 1、0 ≤ y ≤ 1、及び0 ≤ z ≤ 1)、及び、 $LiNi_xCo_yAl_zO_2$  (x+y+z=1、0 ≤ x ≤ 1、0 ≤ y ≤ 1、及び0 ≤ z ≤ 1) から選択される。

【0177】

[0184] 前述のいずれかを含むいくつかの例において、カソード活物質は $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ であり、x+y+z=1、0 ≤ x ≤ 1、0 ≤ y ≤ 1、0 ≤ z ≤ 1である。

【0178】

[0185] 前述のいずれかを含むいくつかの例において、カソード活物質は $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ であり、xは0.8、yは0.1、zは0.1である。

【0179】

[0186] 前述のいずれかを含むいくつかの例において、カソード活物質は $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ であり、xは0.6、yは0.2、zは0.2である。

【0180】

[0187] 前述のいずれかを含むいくつかの例において、カソード活物質は $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ であり、xは0.5、yは0.3、zは0.2である。

【0181】

[0188] 前述のいずれかを含むいくつかの例において、カソード活物質は $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ であり、xは1/3、yは1/3、zは1/3である。

【0182】

[0189] 前述のいずれかを含むいくつかの例において、カソード活物質は、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiCoO_2$ 、 $Li(NiCoMn)O_2$ 、及び $Li(NiCoAl)O_2$ から選択される。

【0183】

[0190] いくつかの例で、本明細書に記載されるのは、カソード活物質を含むコーティングされたカソード活物質である。カソード活物質は第1のコーティング及び第2のコー

ティングを含み、第1のコーティングは $\text{Li}_2\text{CO}_3$ を含み、第2のコーティングは、 $\text{Li}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{B}_{11}\text{O}_{18}$ 、又はこれらの組み合わせを含む。第1のコーティングはカソード活物質に接触し、第2のコーティングは第1のコーティングに接触している。

【0184】

[0191] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、組み合わせられた第1のコーティング及び第2のコーティングにおける $\text{Li}_2\text{CO}_3$ に対する $\text{Li}_3\text{BO}_3$ のモル比は1より大きい。

【0185】

[0192] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、組み合わせられた第1のコーティング及び第2のコーティングにおける $\text{Li}_2\text{CO}_3$ に対する $\text{Li}_3\text{BO}_3$ のモル比は、1より大きく、且つ2より小さい。

10

【0186】

[0193] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、組み合わせられた第1のコーティング及び第2のコーティングにおける結晶 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ に対する結晶 $\text{Li}_3\text{BO}_3$ のモル比は、1より大きく、且つ2より小さい。

【0187】

[0194] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは、25でCu(K)放射を用いて測定された場合、21.4度、30.3度、及び31.7度( $\pm 0.5^\circ$ ) (2)にピークを有するx線粉末回折(XRD)パターンを有するものとして特徴付けられる。31.7度(2)のピークに対する30.3度(2)のピークのピーク強度比(k)は、1より大きい又は2より小さい。

20

【0188】

[0195] いくつかの例で、本明細書に記載されるのは、カソード活物質を含むコーティングされたカソード活物質である。カソード活物質は第1のコーティング及び第2のコーティングを含み、第1のコーティングは $\text{Li}_2\text{CO}_3$ を含み、第2のコーティングは、 $\text{Li}_x\text{Zr}_y\text{O}_z$  ( $0 < x < 1.6$ 、 $0 < y < 1.0$ 、及び $2 < z < 1.2$ )、 $\text{Li}_x\text{P}_y\text{O}_z$  ( $0 < x < 1.5$ 、 $0 < y < 1.4$ 、及び $2 < z < 3.7$ )、又は、 $\text{Li}_x\text{Zr}_y(\text{PO}_4)_z$  ( $0 < x < 1.5$ 、 $1 < y < 3$ 、及び $2 < z < 4 < 0$ )を含む。

【0189】

30

[0196] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、カソード活物質は、 $\text{LiMPO}_4$  ( $M = \text{Fe}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Mn}$ )、 $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$  ( $x$ は0~8、 $y$ は1~12、 $z$ は1~24)、 $\text{LiMn}_2\text{aNi}_a\text{O}_4$  ( $a$ は0~2)、及びニッケルコバルトアルミニウム酸化物から選択される。

【0190】

[0197] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、カソード活物質は $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ であり、 $x + y + z = 1$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ である。

【0191】

[0198] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、カソード活物質は $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ であり、 $x$ は0.8、 $y$ は0.1、 $z$ は0.1である。

40

【0192】

[0199] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、カソード活物質は $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ であり、 $x$ は0.6、 $y$ は0.2、 $z$ は0.2である。

【0193】

[0200] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、カソード活物質は $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ であり、 $x$ は0.5、 $y$ は0.3、 $z$ は0.2である。

【0194】

[0201] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、カソード活物質は $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ であり、 $x$ は1/3、 $y$ は1/3、 $z$ は1/3である。

【0195】

50

[0202] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、カソード活物質は、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ 、及び $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$ から選択される。

【0196】

[0203] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、カソード活物質は、コーティング又はコーティング界面において $\text{Li}(3-x)\text{B}(1-x)\text{C}_x\text{O}_3$ を含み、 $0 < x < 0.65$ である。

【0197】

[0204] 他のいくつかの例で、本明細書に記載されるのは、本明細書で記載されるコーティングされたカソード活物質を含む固体カソードである。

10

【0198】

[0205] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、固体カソードは更に、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{MO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{MO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 、及びLATSから成る群から選択された固体電解質を含む。ここで、Mは、Si、P、Ge、B、Al、Ga、及びInから成る群から選択された要素である。

【0199】

[0206] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、固体カソードはLSTPS又はLPSIを含む。

【0200】

20

[0207] 特定の例において、本明細書に記載されるのは、本明細書に記載された固体カソードと、固体セパレータと、アノードと、を含むバッテリーである。

【0201】

[0208] 特定の例において、本明細書に記載されるのは、カソード活物質と、このカソード活物質に接触したコーティングとを含む、コーティングされたカソード活物質である。コーティングは、 $25^\circ$ でCu(K $\alpha$ )放射を用いて測定された場合、少なくとも $26.2^\circ$ 及び $27.4^\circ$  ( $\pm 0.5^\circ$ ) ( $2\theta$ ) にピークを有するx線粉末回折(XRD)パターンを有するものとして特徴付けられる。

【0202】

[0209] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは $\text{Li}_3\text{BO}_3$ 及び $\text{Li}_2\text{CO}_3$ を含む。

30

【0203】

[0210] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ 及び $\text{Li}_3\text{PO}_4$ を含む。

【0204】

[0211] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、 $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ は活物質に接触している。

【0205】

[0212] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは $\text{Li}_3\text{BO}_3$ 及び $\text{Li}_2\text{SO}_4$ を含む。

40

【0206】

[0213] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、 $\text{Li}_3\text{BO}_3$ は活物質に接触している。

【0207】

[0214] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 及び $\text{Li}_2\text{SO}_4$ を含む。

【0208】

[0215] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ は活物質に接触している。

【0209】

[0216] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ を含む。

【0210】

50

[0217] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、 $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ は活物質に接触している。

【0211】

[0218] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、各コーティングの厚さは約1nm~50nmである。

【0212】

[0219] いくつかの例で、本明細書に記載されるのは、カソード活物質と、このカソード活物質に接触したコーティングとを含む、コーティングされたカソード活物質である。コーティングは、25でCu(K)放射を用いて測定された場合、少なくとも21.4°、30.3°、及び31.7°(±0.5°)(2)にピークを有するx線粉末回折(XRD)パターンを有するものとして特徴付けられる。31.7度(2)のピークに対する30.3度(2)のピークのピーク強度比(k)は、1より大きいか又は2より小さい。任意選択的に、コーティングは $\text{Li}_{(3-x)}\text{B}_{(1-x)}\text{C}_x\text{O}_3$ を含み、 $0 < x < 0.65$ である。コーティングは、以下を含むか又は更に含む。

$\text{Li}_x\text{B}_y\text{O}_z$ 、ここで、 $0.2 \leq x \leq 0.75$ 、 $0.5 \leq y \leq 1.6$ 、及び $1.5 \leq z \leq 2.6$ である、

$\text{Li}_x\text{Zr}_y\text{O}_z$ 、ここで、 $0 \leq x \leq 1.6$ 、 $0.2 \leq y \leq 1.0$ 、及び $2 \leq z \leq 1.2$ である、

$\text{Li}_x\text{Zr}_y(\text{PO}_4)_z$ 、ここで、 $0.05 \leq x \leq 1.5$ 、 $1 \leq y \leq 3$ 、及び $2.0 \leq z \leq 4.0$ である、

$\text{Li}_x\text{P}_y\text{O}_z$ 、ここで、 $0.6 \leq x \leq 1.5$ 、 $0.5 \leq y \leq 1.4$ 、及び $2.0 \leq z \leq 3.7$ である、

$\text{Li}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$ 、ここで、 $0.5 \leq x \leq 1.5$ 、 $0.5 \leq y \leq 1.5$ 、及び $2 \leq z \leq 4$ である、

$\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ 、ここで、 $0 \leq x \leq 1.6$ 、 $0.2 \leq y \leq 1.0$ 、及び $2 \leq z \leq 1.2$ である、

$\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{P}_w\text{O}_z$ 、ここで、 $0 \leq x \leq 2$ 、 $1 \leq y \leq 3$ 、 $1 \leq w \leq 4$ 、及び $2 \leq z \leq 20$ である、

$\text{Li}_x\text{Zr}_y\text{P}_w\text{O}_z$ 、ここで、 $0 \leq x \leq 2$ 、 $1 \leq y \leq 3$ 、 $1 \leq w \leq 4$ 、及び $2 \leq z \leq 20$ である、

$\text{Li}_x\text{Zr}_y\text{F}_z$ 、ここで、 $0.2 \leq x \leq 0.75$ 、 $0.25 \leq y \leq 0.8$ 、及び $1.75 \leq z \leq 3.4$ である、

$\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{F}_z$ 、ここで、 $0.2 \leq x \leq 0.75$ 、 $0.25 \leq y \leq 0.8$ 、及び $1.75 \leq z \leq 3.4$ である、

$\text{Li}_x\text{Al}_y\text{F}_z$ 、ここで、 $0.4 \leq x \leq 0.8$ 、 $0.2 \leq y \leq 0.6$ 、及び $1.4 \leq z \leq 2.2$ である、

$\text{Li}_x\text{Y}_y\text{F}_z$ 、ここで、 $0.4 \leq x \leq 0.8$ 、 $0.2 \leq y \leq 0.6$ 、及び $1.4 \leq z \leq 2.2$ である、

$\text{Li}_x\text{Nb}_y\text{F}_z$ 、ここで、 $0.2 \leq x \leq 0.8$ 、 $0.2 \leq y \leq 0.8$ 、及び $1.8 \leq z \leq 4.2$ である、

$\text{Li}_x\text{In}_y\text{Cl}_z$ 、ここで、 $0.5 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、及び $1 \leq z \leq 2$ である、

$\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Cl}_z$ 、ここで、 $0.5 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、及び $1 \leq z \leq 2$ である、

$\text{Li}_x\text{Y}_y\text{Cl}_z$ 、ここで、 $0.5 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、及び $1 \leq z \leq 2$ である、

$\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Cl}_z$ 、ここで、 $0.5 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、及び $1 \leq z \leq 2$ である、

$\text{Li}_x\text{Zr}_y\text{Cl}_z$ 、ここで、 $0.2 \leq x \leq 0.75$ 、 $0.25 \leq y \leq 0.8$ 、及び $1.75 \leq z \leq 3.4$ である、

10

20

30

40

50

$Li_x Ge_y P_w O_z$ 、ここで、 $0 < x < 2$ 、 $1 < y < 3$ 、 $1 < w < 4$ 、及び  $2 < z < 20$  である、

$Li_x S n_y P_w O_z$ 、ここで、 $0 < x < 2$ 、 $1 < y < 3$ 、 $1 < w < 4$ 、及び  $2 < z < 20$  である、又は

これらの組み合わせ。

#### 【0213】

[0220] いくつかの例で、本明細書に記載されるのは、カソード活物質を含むコーティングされたカソード活物質である。カソード活物質は第1のコーティング及び第2のコーティングを含み、第1のコーティングは  $Li_2CO_3$  を含み、第1のコーティングはカソード活物質に接触し、第2のコーティングは第1のコーティングに接触している。第2のコーティングは以下を含むか更に含む。 10

$Li_x B_y O_z$ 、ここで、 $0.2 < x < 0.75$ 、 $0.5 < y < 1.6$ 、及び  $1.5 < z < 2.6$  である、

$Li_x Z r_y O_z$ 、ここで、 $0 < x < 1.6$ 、 $0.2 < y < 1.0$ 、及び  $2 < z < 1.2$  である、

$Li_x P_y O_z$ 、ここで、 $0.6 < x < 1.5$ 、 $0.5 < y < 1.4$ 、及び  $2.0 < z < 3.7$  である、

$Li_x Z r_y (PO_4)_z$ 、ここで、 $0.05 < x < 1.5$ 、 $1 < y < 3$ 、及び  $2.0 < z < 4.0$  である、

$Li_x N b_y O_z$ 、ここで、 $0.5 < x < 1.5$ 、 $0.5 < y < 1.5$ 、及び  $2 < z < 4$  である、 20

$Li_x T i_y O_z$ 、ここで、 $0 < x < 1.6$ 、 $0.2 < y < 1.0$ 、及び  $2 < z < 1.2$  である、

$Li_x T i_y P_w O_z$ 、ここで、 $0 < x < 2$ 、 $1 < y < 3$ 、 $1 < w < 4$ 、及び  $2 < z < 20$  である、

$Li_x Z r_y P_w O_z$ 、ここで、 $0 < x < 2$ 、 $1 < y < 3$ 、 $1 < w < 4$ 、及び  $2 < z < 20$  である、

$Li_x Z r_y F_z$ 、ここで、 $0.2 < x < 0.75$ 、 $0.25 < y < 0.8$ 、及び  $1.75 < z < 3.4$  である、

$Li_x T i_y F_z$ 、ここで、 $0.2 < x < 0.75$ 、 $0.25 < y < 0.8$ 、及び  $1.75 < z < 3.4$  である、 30

$Li_x A l_y F_z$ 、ここで、 $0.4 < x < 0.8$ 、 $0.2 < y < 0.6$ 、及び  $1.4 < z < 2.2$  である、

$Li_x Y_y F_z$ 、ここで、 $0.4 < x < 0.8$ 、 $0.2 < y < 0.6$ 、及び  $1.4 < z < 2.2$  である、

$Li_x N b_y F_z$ 、ここで、 $0.2 < x < 0.8$ 、 $0.2 < y < 0.8$ 、及び  $1.8 < z < 4.2$  である、又は

これらの組み合わせ。

#### 【0214】

[0221] コーティングされたカソード活物質はカソード活物質を含み、カソード活物質は第1のコーティング及び第2のコーティングを含み、第1のコーティングはカソード活物質に接触し、第2のコーティングは第1のコーティングに接触している。第1のコーティング、第2のコーティング、又はそれら双方は、それぞれ、個々の事例において以下を含む。 40

$Li_x B_y O_z$ 、ここで、 $0.2 < x < 0.75$ 、 $0.5 < y < 1.6$ 、及び  $1.5 < z < 2.6$  である、

$Li_x Z r_y O_z$ 、ここで、 $0 < x < 1.6$ 、 $0.2 < y < 1.0$ 、及び  $2 < z < 1.2$  である、

$Li_x P_y O_z$ 、ここで、 $0.6 < x < 1.5$ 、 $0.5 < y < 1.4$ 、及び  $2.0 < z < 3.7$  である、 50

$\text{Li}_x\text{Zr}_y(\text{PO}_4)_z$ 、ここで、 $0.05 \leq x \leq 1.5$ 、 $1 \leq y \leq 3$ 、及び  $2.0 \leq z \leq 4.0$  である、  
 $\text{Li}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$ 、ここで、 $0.5 \leq x \leq 1.5$ 、 $0.5 \leq y \leq 1.5$ 、及び  $2 \leq z \leq 4$  である、  
 $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ 、ここで、 $0 \leq x \leq 1.6$ 、 $0.2 \leq y \leq 1.0$ 、及び  $2 \leq z \leq 1.2$  である、  
 $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{P}_w\text{O}_z$ 、ここで、 $0 \leq x \leq 2$ 、 $1 \leq y \leq 3$ 、 $1 \leq w \leq 4$ 、及び  $2 \leq z \leq 20$  である、  
 $\text{Li}_x\text{Zr}_y\text{P}_w\text{O}_z$ 、ここで、 $0 \leq x \leq 2$ 、 $1 \leq y \leq 3$ 、 $1 \leq w \leq 4$ 、及び  $2 \leq z \leq 20$  である、  
 $\text{Li}_x\text{Zr}_y\text{F}_z$ 、ここで、 $0.2 \leq x \leq 0.75$ 、 $0.25 \leq y \leq 0.8$ 、及び  $1.75 \leq z \leq 3.4$  である、  
 $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{F}_z$ 、ここで、 $0.2 \leq x \leq 0.75$ 、 $0.25 \leq y \leq 0.8$ 、及び  $1.75 \leq z \leq 3.4$  である、  
 $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{F}_z$ 、ここで、 $0.4 \leq x \leq 0.8$ 、 $0.2 \leq y \leq 0.6$ 、及び  $1.4 \leq z \leq 2.2$  である、  
 $\text{Li}_x\text{Y}_y\text{F}_z$ 、ここで、 $0.4 \leq x \leq 0.8$ 、 $0.2 \leq y \leq 0.6$ 、及び  $1.4 \leq z \leq 2.2$  である、  
 $\text{Li}_x\text{Nb}_y\text{F}_z$ 、ここで、 $0.2 \leq x \leq 0.8$ 、 $0.2 \leq y \leq 0.8$ 、及び  $1.8 \leq z \leq 4.2$  である、  
 $\text{Li}_x\text{In}_y\text{Cl}_z$ 、ここで、 $0.5 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、及び  $1 \leq z \leq 2$  である、  
 $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Cl}_z$ 、ここで、 $0.5 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、及び  $1 \leq z \leq 2$  である、  
 $\text{Li}_x\text{Y}_y\text{Cl}_z$ 、ここで、 $0.5 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、及び  $1 \leq z \leq 2$  である、  
 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Cl}_z$ 、ここで、 $0.5 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、及び  $1 \leq z \leq 2$  である、  
 $\text{Li}_x\text{Zr}_y\text{Cl}_z$ 、ここで、 $0.2 \leq x \leq 0.75$ 、 $0.25 \leq y \leq 0.8$ 、及び  $1.75 \leq z \leq 3.4$  である、  
 $\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_w\text{O}_z$ 、ここで、 $0 \leq x \leq 2$ 、 $1 \leq y \leq 3$ 、 $1 \leq w \leq 4$ 、及び  $2 \leq z \leq 20$  である、  
 $\text{Li}_x\text{Sn}_y\text{P}_w\text{O}_z$ 、ここで、 $0 \leq x \leq 2$ 、 $1 \leq y \leq 3$ 、 $1 \leq w \leq 4$ 、及び  $2 \leq z \leq 20$  である、又は  
 これらの組み合わせ。

【0215】

[0222] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、カソード活物質は、 $\text{LiMPO}_4$  ( $M = \text{Fe}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Mn}$ )、 $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$  ( $x$  は  $0 \sim 8$ 、 $y$  は  $1 \sim 12$ 、 $z$  は  $1 \sim 24$ )、 $\text{LiMn}_2\text{aNi}_a\text{O}_4$  ( $a$  は  $0 \sim 2$ )、ニッケルコバルトアルミニウム酸化物、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  ( $x + y + z = 1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、及び  $0 \leq z \leq 1$ )、及び、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$  ( $x + y + z = 1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、及び  $0 \leq z \leq 1$ ) から選択される。

【0216】

[0223] 前述のいずれかを含むいくつかの例において、カソード活物質は  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  であり、 $x + y + z = 1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、及び  $0 \leq z \leq 1$  である。

【0217】

[0224] 前述のいずれかを含むいくつかの例において、カソード活物質は  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  であり、 $x$  は  $0.8$ 、 $y$  は  $0.1$ 、 $z$  は  $0.1$  である。

【0218】

10

20

30

40

50

[0225] 前述のいずれかを含むいくつかの例において、カソード活物質は  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  であり、 $x$  は 0.6、 $y$  は 0.2、 $z$  は 0.2 である。

【0219】

[0226] 前述のいずれかを含むいくつかの例において、カソード活物質は  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  であり、 $x$  は 0.5、 $y$  は 0.3、 $z$  は 0.2 である。

【0220】

[0227] 前述のいずれかを含むいくつかの例において、カソード活物質は  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  であり、 $x$  は  $1/3$ 、 $y$  は  $1/3$ 、 $z$  は  $1/3$  である。

【0221】

[0228] 前述のいずれかを含むいくつかの例において、カソード活物質は、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{Li(NiCoMn)O}_2$ 、及び  $\text{Li(NiCoAl)O}_2$  から選択される。

10

【0222】

作製プロセス

[0229] 図 1 は、本明細書に開示される特定の新しい方法及び組成物と以下の引例中のものとの相違のいくつかを示す。文献 1 は、Chem. Mater. 2018, 30, 22, 8190-8200 (<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b03321>) である。文献 2 は、Adv. Energy Mater. 2020, 1903778 (<https://doi.org/10.1002/aenm.201903778>) である。文献 3 は、Journal of Power Sources Volume 248, 2014年2月15日, 943~950 ページ (<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.10.005>) である。

20

【0223】

[0230] 本明細書に開示されるいくつかによって、いっそう均一なカソード活物質被覆率が得られる。この結果、カソード活物質と、カソード活物質と共にカソードに含まれる固体電解質との間に、より安定した界面が生じる。

【0224】

[0231] また、本明細書に記載されるのは、コーティングされたカソード活物質を作製するプロセスである。このプロセスは、カソード活物質を  $\text{LiOH}$  の溶液でコーティングするステップと、カソード活物質をコーティングしている溶液から溶媒を除去して第 1 の材料を提供するステップと、乾燥空気条件下で第 1 の材料をアニーリングして、アニーリングされた第 1 の材料を形成するステップと、アニーリングされた第 1 の材料を  $\text{LiOH}$  の溶液及びホウ素源でコーティングして第 2 の材料を形成するステップと、第 2 の材料をアニーリングしてコーティングされたカソード活物質を形成するステップと、を含む。

30

【0225】

[0232] また、本明細書に記載されるのは、コーティングされたカソード活物質を作製するプロセスである。このプロセスは、カソード活物質を  $\text{LiOH}$  の溶液及びホウ素源でコーティングするステップと、カソード活物質をコーティングしている溶液から溶媒を除去してコーティングされたカソード活物質を提供するステップと、乾燥空気条件下でコーティングされたカソード活物質をアニーリングしてコーティングされたカソード活物質を形成するステップと、を含む。

40

【0226】

[0233] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、ホウ素源は、限定されないが、 $\text{H}_3\text{BO}_3$  を含む。前述のいずれかを含むいくつかの例で、ホウ素源は、限定されないが、メタノールに可溶であるホウ素含有化合物を含む。

【0227】

[0234] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、 $\text{LiOH}$  源は、限定されないが、 $\text{LiOH}$  を含む。前述のいずれかを含むいくつかの例で、 $\text{LiOH}$  源は、限定されないが、メタノールに可溶であるリチウム含有化合物を含む。

50

## 【0228】

[0235] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは、25 でCu (K)放射を用いて測定された場合、18.9、21.4、30.3、31.7、33.6、36.7、37.2、39.8、44.1、44.9、及び48.7にピークを有するx線粉末回折(XRD)パターンを有するものとして特徴付けられる。

## 【0229】

[0236] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは、25 でCu (K)放射を用いて測定された場合、少なくとも21.4、30.3、及び31.7にピークを有するx線粉末回折(XRD)パターンを有するものとして特徴付けられる。

## 【0230】

[0237] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは、25 でCu (K)放射を用いて測定された場合、少なくとも21.4、30.3、31.7、33.6、36.7、及び37.2にピークを有するx線粉末回折(XRD)パターンを有するものとして特徴付けられる。

## 【0231】

[0238] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは、25 でCu (K)放射を用いて測定された場合、少なくとも30.3、31.7、33.6、36.7、及び37.2にピークを有するx線粉末回折(XRD)パターンを有するものとして特徴付けられる。

## 【0232】

[0239] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは、25 でCu (K)放射を用いて測定された場合、少なくとも21.4、30.3、31.7、33.6、36.7、37.2、39.8、44.1、44.9、及び48.7にピークを有するx線粉末回折(XRD)パターンを有するものとして特徴付けられる。

## 【0233】

[0240] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは、25 でCu (K)放射を用いて測定された場合、少なくとも21.4、30.3、31.7、33.6、36.7、37.2、及び39.8にピークを有するx線粉末回折(XRD)パターンを有するものとして特徴付けられる。

## 【0234】

[0241] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは、25 でCu (K)放射を用いて測定された場合、少なくとも18.9、21.4、30.3、31.7、33.6、36.7、37.2、及び39.8にピークを有するx線粉末回折(XRD)パターンを有するものとして特徴付けられる。

## 【0235】

[0242] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは、25 でCu (K)放射を用いて測定された場合、少なくとも21.4、30.3、31.7、33.6、36.7、37.2、39.8、44.1、44.9、及び48.7にピークを有するx線粉末回折(XRD)パターンを有するものとして特徴付けられる。

## 【0236】

[0243] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは、25 でCu (K)放射を用いて測定された場合、少なくとも18.9、21.4、30.3、31.7、33.6、36.7、37.2、39.8、44.1、44.9、及び48.7にピークを有するx線粉末回折(XRD)パターンを有するものとして特徴付けられる。

## 【0237】

[0244] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは、実質的に図2で示されるようなx線粉末回折(XRD)パターンを有するものとして特徴付けられる。

## 【0238】

[0245] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、コーティングは、実質的に図2の実施例Dで示されるようなx線粉末回折(XRD)パターンを有するものとして特徴付けられ

10

20

30

40

50

る。

【0239】

[0246] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、アニーリングは、少なくとも10分間、最高で350の温度で行われる。

【0240】

[0247] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、アニーリングは、少なくとも10分間、最高で350の温度で行われる。

【0241】

[0248] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、溶媒はメタノールである。

【0242】

[0249] 特定の例で、本明細書に記載されるのは、コーティングされたカソード活物質を作製するプロセスである。このプロセスは、カソード活物質をLiOHの溶液でコーティングする動作と、カソード活物質をコーティングしている溶液から溶媒を除去して第1の材料を提供する動作と、乾燥空気条件下で第1の材料を加熱して、加熱された第1の材料を形成する動作と、加熱された第1の材料をLiOHの溶液及びホウ素源でコーティングして第2の材料を形成する動作と、第2の材料を加熱してコーティングされたカソード活物質を形成する動作と、を含む。

【0243】

[0250] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、カソード活物質は、 $LiMPO_4$  ( $M = Fe, Ni, Co, Mn$ )、 $Li_xTi_yO_z$  ( $x$ は0~8、 $y$ は1~12、 $z$ は1~24)、 $LiMn_2aNi_aO_4$  ( $a$ は0~2)、ニッケルコバルトアルミニウム酸化物、 $LiNi_xMn_yCo_zO_2$  ( $x+y+z=1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、及び $0 \leq z \leq 1$ )、及び、 $LiNi_xCo_yAl_zO_2$  ( $x+y+z=1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、及び $0 \leq z \leq 1$ )から選択される。

【0244】

[0251] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、カソード活物質は $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ であり、 $x+y+z=1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ である。

【0245】

[0252] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、カソード活物質は $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ であり、 $x$ は0.8、 $y$ は0.1、 $z$ は0.1である。

【0246】

[0253] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、カソード活物質は $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ であり、 $x$ は0.6、 $y$ は0.2、 $z$ は0.2である。

【0247】

[0254] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、カソード活物質は $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ であり、 $x$ は0.5、 $y$ は0.3、 $z$ は0.2である。

【0248】

[0255] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、カソード活物質は $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ であり、 $x$ は1/3、 $y$ は1/3、 $z$ は1/3である。

【0249】

[0256] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、カソード活物質は、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiCoO_2$ 、 $Li(NiCoMn)O_2$ 、及び $Li(NiCoAl)O_2$ から選択される。

【0250】

[0257] 特定の例で、本明細書に記載されるのは、コーティングされたカソード活物質を作製するプロセスである。このプロセスは、カソード活物質をLiOHの溶液及びホウ素源でコーティングする動作と、カソード活物質をコーティングしている溶液から溶媒を除去して、コーティングされたカソード活物質を提供する動作と、乾燥空気条件下でコーティングされたカソード活物質を加熱してコーティングされたカソード活物質を形成する動作と、を含む。

10

20

30

40

50

## 【0251】

[0258] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、加熱は、少なくとも10分間、最高で350の温度で行われる。

## 【0252】

[0259] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、加熱は、少なくとも10分間、最高で350の温度で行われる。

## 【0253】

[0260] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、溶媒はメタノールである。

## 【0254】

[0261] 前述のいずれかを含むいくつかの例で、カソード活物質は、 $LiMPO_4$  ( $M = Fe, Ni, Co, Mn$ )、 $Li_xTi_yO_z$  ( $x$ は0~8、 $y$ は1~12、 $z$ は1~24)、 $LiMn_2aNi_aO_4$  ( $a$ は0~2)、ニッケルコバルトアルミニウム酸化物、 $LiNi_xMn_yCo_zO_2$  ( $x+y+z=1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、及び $0 \leq z \leq 1$ )、及び、 $LiNi_xCo_yAl_zO_2$  ( $x+y+z=1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、及び $0 \leq z \leq 1$ )から選択される。

10

## 【0255】

[0262] 前述のいずれかを含むいくつかの例において、カソード活物質は $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ であり、 $x+y+z=1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ である。

## 【0256】

[0263] 前述のいずれかを含むいくつかの例において、カソード活物質は $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ であり、 $x$ は0.8、 $y$ は0.1、 $z$ は0.1である。

20

## 【0257】

[0264] 前述のいずれかを含むいくつかの例において、カソード活物質は $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ であり、 $x$ は0.6、 $y$ は0.2、 $z$ は0.2である。

## 【0258】

[0265] 前述のいずれかを含むいくつかの例において、カソード活物質は $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ であり、 $x$ は0.5、 $y$ は0.3、 $z$ は0.2である。

## 【0259】

[0266] 前述のいずれかを含むいくつかの例において、カソード活物質は $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ であり、 $x$ は $1/3$ 、 $y$ は $1/3$ 、 $z$ は $1/3$ である。

30

## 【0260】

[0267] 前述のいずれかを含むいくつかの例において、カソード活物質は、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiCoO_2$ 、 $Li(NiCoMn)O_2$ 、及び $Li(NiCoAl)O_2$ から選択される。

## 【0261】

実施例

[0268] 特段の記載がない限り、試薬、化学物質、及び材料は、市販のものであった。

## 【0262】

[0269] パウチセルコンテナはShowa Denkoから購入した。

## 【0263】

[0270] 使用した電気化学ポテンシオスタットはArbinのポテンシオスタットであった。

40

## 【0264】

[0271] 電気インピーダンス分光法(EIS)は、BiologicのVMP3、VSP、VSP-300、SP-150、又はSP-200を用いて実行した。

## 【0265】

[0272] 電子顕微鏡法は、FEI Quanta SEM、Helios 600i、又はHelios 660FIB-SEMで実行した。

## 【0266】

[0273] 透過電子顕微鏡法は以下のように実行した。

50

## 【0267】

[0274] サンプル調製：Gaイオンソース収束イオンビームを用いて、TEM測定用サンプルを調製した(nanoDUE'T NB5000、Hitachi High-Technologies)。Gaイオンビームから材料表面を保護するため、サンプリングの前に複数の保護層を堆積した。最初に、プラズマコータによって金属層を堆積し、次いで、高真空蒸着及び収束イオンビームによってカーボン保護層及びタングステン層をそれぞれ堆積した。収束イオンビームによって薄切りサンプリングを行った。調製したサンプルをTEMで測定した。

## 【0268】

[0275] TEM測定：電界放出電子顕微鏡(JEM-2100F、JEOL)によって、コーティングしたNMCのTEM画像を取得した。加速電圧は200kVに設定した。電子ビーム半径は約0.7~1nmに設定した。

10

## 【0269】

[0276] 室温(例えば21~23)で、Cu K-放射を用いて、Bruker D8 Advance A25においてX線粉末回折(XRD)を実行した。ソースはCu-K $\alpha$ で、波長が1.54のX線であり、40kV及び25mAである。検出器はLYNXEYE\_XE、PSD開口2.843である。発散スリットは0.6mm、散乱防止(antiscatter)は5.0mm固定である。

## 【0270】

[0277] Retsch PM400遊星ボールミルを用いてミリングを実行した。Fischer Scientificボールテックスキサ、Flaktekスピードスキサ、又はPrimixフィルムミックスホモジナイザを用いて、ミキシングを実行した。

20

## 【0271】

[0278] TQCドロウダウンテーブル上でキャストリング(casting)を実行した。IMCカレンダー上でカレンダー処理を実行した。

## 【0272】

[0279] HoribaのParticaモデル、モデル番号LA-950V2(一般的な用語ではレーザ散乱粒径分布アナライザ)で光散乱を実行した。

## 【0273】

[0280] 特段の記載がない限り、実施例で使用したリチウムニッケルコバルトマンガン酸化物(NMC)はLiNi<sub>0.85</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>であった。

30

## 【0274】

実施例1 Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>でコーティングされ、250でアニーリングされたNMCの調製

## 【0275】

[0281] ステップ1：コーティング溶液の調製

[0282] 0.600gのLiOH(Spectrum Chemical)と0.515gのH<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>(Sigma)を400gのメタノール(Sigma)中で組み合わせることによって、コーティング溶液を調製した。この混合物を、アルゴン(Ar)を充填したグローブボックス(H<sub>2</sub>O<0.1ppm、O<sub>2</sub><0.1ppm)内で、45で12時間攪拌した。

40

## 【0276】

[0283] ステップ2：コーティングステップ

[0284] ステップ1で調製した溶液(400g)に、リチウムニッケルコバルトマンガン酸化物(NMC)粉末(BASFから購入)(40g)を加え、0.5時間攪拌した。攪拌後、ロータリーエバポレータを用いて65で粉末を乾燥させて溶液を除去した。

## 【0277】

[0285] ステップ3：アニーリングステップ

[0286] ステップ2で得た粉末を250で乾燥空気下で1時間加熱した。これにより、コーティングされたカソード材料が得られた。

## 【0278】

50

[0287] コーティングされたカソード材料のXRDパターンについては図2を参照のこと。

【0279】

実施例2  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  及び  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  でコーティングされ、250 でアニーリングされたNMCの調製

【0280】

[0288] ステップ1：コーティング溶液の調製

[0289] 0.07gの $\text{LiOH}$  (Spectrum Chemical) を400gのメタノール (Sigma) に加えることによって、コーティング溶液を調製した。この混合物を、Arを充填したグローブボックス ( $\text{H}_2\text{O} < 0.1 \text{ ppm}$ 、 $\text{O}_2 < 0.1 \text{ ppm}$ ) 内で、45 で12時間撹拌した。

10

【0281】

[0290] ステップ2：コーティングステップ

[0291] ステップ1で調製した溶液 (400g) に、リチウムニッケルコバルトマンガン酸化物 (NMC) 粉末 (BAS Fから購入) (40g) を加え、0.5時間撹拌した。撹拌後、ロータリーエバポレータを用いて65 で粉末を乾燥させて溶液を除去した。

【0282】

[0292] ステップ3：アニーリングステップ

[0293] ステップ2で得た粉末を250 で乾燥空気下で1時間加熱した。これにより、活物質に接触した $\text{Li}_2\text{CO}_3$  の第1のコーティングを有するコーティングされたカソード材料が得られた。

20

【0283】

[0294] また、ステップ1の前駆体溶液から得た粉末を250 で1時間加熱して、そのx線回折パターンを観察できるようにした。

【0284】

[0295] コーティングされたカソード材料のXRDパターンについては図2を参照のこと。

【0285】

[0296] ステップ4：コーティング溶液の調製

[0297] 0.194gの $\text{LiOH}$  (Spectrum Chemical) と0.167gの $\text{H}_3\text{BO}_3$  (Sigma) を400gのメタノール (Sigma) 中で組み合わせることによって、コーティング溶液を調製した。この混合物を、Arを充填したグローブボックス ( $\text{H}_2\text{O} < 0.1 \text{ ppm}$ 、 $\text{O}_2 < 0.1 \text{ ppm}$ ) 内で、45 で12時間撹拌した。

30

【0286】

[0298] ステップ5：コーティングステップ

[0299] ステップ4で調製した溶液 (400g) に、ステップ3からの $\text{Li}_2\text{CO}_3$  コーティングしたリチウムニッケルコバルトマンガン酸化物 (NMC) 粉末 (ステップ3で調製した) (40g) を加え、0.5時間撹拌した。撹拌後、ロータリーエバポレータを用いて65 で粉末を乾燥させて溶液を除去した。

40

【0287】

[0300] ステップ6：アニーリングステップ

[0301] ステップ5で得た粉末を250 で乾燥空気下で1時間加熱した。これにより、活物質に接触した $\text{Li}_2\text{CO}_3$  の第1のコーティングと、この第1のコーティングに接触した $\text{Li}_3\text{BO}_3$  の第2のコーティングとを有する、コーティングされたカソード材料が得られた。

【0288】

[0302] また、ステップ1の前駆体溶液から得た粉末を250 で1時間加熱して、そのx線回折パターンを観察できるようにした。

【0289】

50

[0303] コーティングされたカソード材料のXRDパターンについては図2を参照のこと。

【0290】

実施例3 LZO/Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>でコーティングされ、250℃でアニーリングされたNMCの調製

【0291】

[0304] ステップ1：コーティング溶液の調製

[0305] 0.10gのLiOH(Spectrum Chemical)と0.96mLのジルコニウムブトキシド80%溶液(sigma)を400gのエタノール(Sigma)に加えることによって、コーティング溶液を調製した。この混合物を、Arを充填したグローブボックス(H<sub>2</sub>O<0.1ppm、O<sub>2</sub><0.1ppm)内で、45℃で12時間攪拌した。 10

【0292】

[0306] ステップ2：コーティングステップ

[0307] ステップ1で調製した溶液(400g)に、リチウムニッケルコバルトマンガン酸化物(NMC)粉末(BASFから購入)(40g)を加え、0.5時間攪拌し、その後、DI水(0.11mL)を加えた。溶液を更に1.5時間攪拌した。攪拌後、ロータリーエバポレータを用いて65℃で粉末を乾燥させて溶液を除去した。

【0293】

[0308] ステップ3：アニーリングステップ 20

[0309] ステップ2で得た粉末を375℃でクリーンな乾燥空気下で1時間加熱した。これにより、活物質に接触したLZOの第1のコーティングを有するコーティングされたカソード材料が得られた。

【0294】

[0310] また、ステップ1及び2の前駆体溶液から得た粉末を375℃で1時間加熱して、そのx線回折パターンを観察できるようにした。

【0295】

[0311] ステップ4：コーティング溶液の調製

[0312] 0.285gのLiOH(Spectrum Chemical)と0.25gのH<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>(Sigma)を400gのメタノール(Sigma)中で組み合わせることによって、コーティング溶液を調製した。この混合物を、Arを充填したグローブボックス(H<sub>2</sub>O<0.1ppm、O<sub>2</sub><0.1ppm)内で、45℃で12時間攪拌した。 30

【0296】

[0313] ステップ5：コーティングステップ

[0314] ステップ4で調製した溶液(400g)に、LZO-コーティングしたリチウムニッケルコバルトマンガン酸化物(NMC)粉末(ステップ3で調製した)(40g)を加え、0.5時間攪拌した。攪拌後、ロータリーエバポレータを用いて65℃で粉末を乾燥させて溶液を除去した。

【0297】 40

[0315] ステップ6：アニーリングステップ

[0316] ステップ5で得た粉末を250℃で乾燥空気下で1時間加熱した。これにより、活物質に接触したLZOの第1のコーティングと、この第1のコーティングに接触したLi<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>(LBO)の第2のコーティングとを有する、コーティングされたカソード材料が得られた。

【0298】

[0317] 透過電子顕微鏡は、NMCの上にLZO/LBOの明確な2つの層を示す。図5を参照のこと。

【0299】

実施例4 固相反応を用いてLZO/Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>でコーティングされ、375℃でアニ 50

ーリングされたNMCの調製

【0300】

[0318] ステップ1：コーティング溶液の調製

[0319] 0.10gのLiOH(Spectrum Chemical)と0.96mLのジルコニウムブトキシド80%溶液(sigma)を400gのエタノール(Sigma)に加えることによって、コーティング溶液を調製した。この混合物を、Arを充填したグローブボックス( $H_2O < 0.1 \text{ ppm}$ 、 $O_2 < 0.1 \text{ ppm}$ )内で、45で12時間攪拌した。

【0301】

[0320] ステップ2：コーティングステップ

[0321] ステップ1で調製した溶液(400g)に、リチウムニッケルコバルトマンガン酸化物(NMC)粉末(BASFから購入)(40g)を加え、0.5時間攪拌し、その後、0.11ミリリットル(mL)のDI水を加えた。溶液を更に1.5時間攪拌した。攪拌後、ロータリーエバポレータを用いて65で粉末を乾燥させて溶液を除去した。

10

【0302】

[0322] ステップ3：アニーリングステップ

[0323] ステップ2で得た粉末を375でクリーンな乾燥空気下で1時間加熱した。これにより、活物質に接触したLZOの第1のコーティングを有するコーティングされたカソード材料が得られた。

20

【0303】

[0324] ステップ4：固相反応

[0325] 固相反応によって二次コーティング層を調製した。ステップ3で得た粉末を、Arを充填したグローブボックス内のメノウ乳鉢で、0.173gの $NH_4H_2PO_4$ と10分間混合した。

【0304】

[0326] ステップ5：アニーリングステップ

[0327] ステップ4で得た粉末を250で乾燥空気下で1時間加熱した。これにより、活物質に接触したLZOの第1のコーティングと、この第1のコーティングに接触した $Li_3PO_4$ (LPO)の第2のコーティングとを有する、コーティングされたカソード材料が得られた。

30

【0305】

実施例5 実施例4よりも高い濃度の固相反応を用いてLZO/ $Li_3PO_4$ でコーティングされ、375でアニーリングされたNMCの調製

【0306】

[0328] ステップ1：コーティング溶液の調製

[0329] 0.10gのLiOH(Spectrum Chemical)と0.96mLのジルコニウムブトキシド80%溶液(sigma)を400gのエタノール(Sigma)に加えることによって、コーティング溶液を調製した。この混合物を、Arを充填したグローブボックス( $H_2O < 0.1 \text{ ppm}$ 、 $O_2 < 0.1 \text{ ppm}$ )内で、45で12時間攪拌した。

40

【0307】

[0330] ステップ2：コーティングステップ

[0331] ステップ1で調製した溶液(400g)に、リチウムニッケルコバルトマンガン酸化物(NMC)粉末(BASFから購入)(40g)を加え、0.5時間攪拌し、その後、0.11mLの蒸留水(DI)水を加えた。

【0308】

[0332] 溶液を更に1.5時間攪拌した。攪拌後、ロータリーエバポレータを用いて65で粉末を乾燥させて溶液を除去した。

【0309】

[0333] ステップ3：アニーリングステップ

50

[0334] ステップ2で得た粉末を375 でクリーンな乾燥空気下で1時間加熱した。これにより、活物質に接触したLZOの第1のコーティングを有するコーティングされたカソード材料が得られた。

【0310】

[0335] ステップ4：コーティング溶液の調製

[0336] 固相反応によって二次コーティング層を調製した。ステップ3で得た粉末を、Arを充填したグローブボックス内のメノウ乳鉢で、0.345gのNH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>と10分間混合した。

【0311】

[0337] ステップ5：アニーリングステップ

[0338] ステップ4で得た粉末を250 で乾燥空気下で1時間加熱した。これにより、活物質に接触したLZOの第1のコーティングと、この第1のコーティングに接触したLi<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>の第2のコーティングとを有する、コーティングされたカソード材料が得られた。

10

【0312】

実施例6 Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>/Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>でコーティングされ、250 でアニーリングされたNMCの調製

【0313】

[0339] ステップ1：コーティング溶液の調製

[0340] 0.285gのLiOH(Spectrum Chemical)と0.25gのH<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>(Sigma)を400gのメタノール(Sigma)中で組み合わせることによって、コーティング溶液を調製した。この混合物を、Arを充填したグローブボックス(H<sub>2</sub>O<0.1ppm、O<sub>2</sub><0.1ppm)内で、45 で12時間撹拌した。

20

【0314】

[0341] 溶液に化学量論量の蒸留水を加えた。溶液を乾燥させて粉末前駆体を得た。

【0315】

[0342] ステップ2：コーティングステップ

[0343] ステップ1で調製した溶液(400g)に、リチウムニッケルコバルトマンガン酸化物(NMC)粉末(BASFから購入)(40g)を加え、0.5時間撹拌した。撹拌後、ロータリーエバポレータを用いて65 で粉末を乾燥させて溶液を除去した。

30

【0316】

[0344] ステップ3：アニーリングステップ

[0345] ステップ2で得た粉末を250 でクリーンな乾燥空気下で1時間加熱した。これにより、活物質に接触したLi<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>の第1のコーティングを有するコーティングされたカソード材料が得られた。

【0317】

[0346] ステップ4：コーティング溶液の調製

[0347] 0.02mLのH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(95%、水性)を400gのエタノール(Sigma)に加えることによって、コーティング溶液を調製した。この混合物を、Arを充填したグローブボックス(H<sub>2</sub>O<0.1ppm、O<sub>2</sub><0.1ppm)内で、20 で12時間撹拌した。

40

【0318】

[0348] ステップ5：コーティングステップ

[0349] ステップ4で調製した溶液(400g)に、Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>コーティングしたりチウムニッケルコバルトマンガン酸化物(NMC)粉末(ステップ3で調製した)(40g)を加え、0.5時間撹拌した。撹拌後、ロータリーエバポレータを用いて65 で粉末を乾燥させて溶液を除去した。

【0319】

[0350] ステップ6：アニーリングステップ

50

[0351] ステップ5で得た粉末を250℃で乾燥空気下で1時間加熱した。これにより、活物質に接触した $\text{Li}_3\text{BO}_3$ の第1のコーティングと、この第1のコーティングに接触した $\text{Li}_2\text{SO}_4$ の第2のコーティングとを有する、コーティングされたカソード材料が得られた。

【0320】

実施例7  $\text{Li}_2\text{CO}_3 / \text{Li}_2\text{SO}_4$ でコーティングされ、250℃でアニーリングされたNMCの調製

【0321】

[0352] ステップ1：コーティング溶液の調製

[0353] 0.1gの $\text{LiOH}$  (Spectrum Chemical)を400gのメタノール (Sigma) に組み合わせることによって、コーティング溶液を調製した。この混合物を、Arを充填したグローブボックス ( $\text{H}_2\text{O} < 0.1 \text{ ppm}$ 、 $\text{O}_2 < 0.1 \text{ ppm}$ ) 内で、45℃で12時間撹拌した。 10

【0322】

[0354] 溶液に化学量論量の蒸留水を加えた。溶液を乾燥させて粉末前駆体を得た。

【0323】

[0355] ステップ2：コーティングステップ

[0356] ステップ1で調製した溶液 (400g) に、リチウムニッケルコバルトマンガン酸化物 (NMC) 粉末 (BAS Fから購入) (40g) を加え、0.5時間撹拌した。撹拌後、ロータリーエバポレータを用いて65℃で粉末を乾燥させて溶液を除去した。 20

【0324】

[0357] ステップ3：アニーリングステップ

[0358] ステップ2で得た粉末を250℃でクリーンな乾燥空気下で1時間加熱した。これにより、活物質に接触した $\text{Li}_2\text{CO}_3$ の第1のコーティングを有するコーティングされたカソード材料が得られた。

【0325】

[0359] ステップ4：コーティング溶液の調製

[0360] 0.02mLの $\text{H}_2\text{SO}_4$  (95%、水性)を400gのエタノール (Sigma) に加えることによって、コーティング溶液を調製した。この混合物を、Arを充填したグローブボックス ( $\text{H}_2\text{O} < 0.1 \text{ ppm}$ 、 $\text{O}_2 < 0.1 \text{ ppm}$ ) 内で、20℃で12時間撹拌した。 30

【0326】

[0361] ステップ5：コーティングステップ

[0362] ステップ4で調製した溶液 (400g) に、 $\text{Li}_3\text{BO}_3$ コーティングしたりチウムニッケルコバルトマンガン酸化物 (NMC) 粉末 (ステップ3で調製した) (40g) を加え、0.5時間撹拌した。撹拌後、ロータリーエバポレータを用いて65℃で粉末を乾燥させて溶液を除去した。

【0327】

[0363] ステップ6：アニーリングステップ

[0364] ステップ5で得た粉末を250℃で乾燥空気下で1時間加熱した。これにより、活物質に接触した $\text{Li}_2\text{CO}_3$ の第1のコーティングと、この第1のコーティングに接触した $\text{Li}_2\text{SO}_4$ の第2のコーティングとを有する、コーティングされたカソード材料が得られた。 40

【0328】

実施例8 高濃度で酸処理を用いて $\text{LZO} / \text{Li}_3\text{PO}_4$ でコーティングされ、375℃でアニーリングされたNMCの調製

【0329】

[0365] ステップ1：コーティング溶液の調製

[0366] 0.10gの $\text{LiOH}$  (Spectrum Chemical)と0.96mLのジルコニウムブトキシド80%溶液 (sigma) を400gのエタノール (Sigma) 50

m a ) に加えることによって、コーティング溶液を調製した。この混合物を、Ar を充填したグローブボックス ( $H_2O < 0.1 \text{ ppm}$ 、 $O_2 < 0.1 \text{ ppm}$ ) 内で、45 で 12 時間攪拌した。

【0330】

[0367] 溶液に化学量論量の蒸留水を加えた。溶液を乾燥させて粉末前駆体を得た。

【0331】

[0368] ステップ 2 : コーティングステップ

[0369] ステップ 1 で調製した溶液 (400 g) に、リチウムニッケルコバルトマンガン酸化物 (NMC) 粉末 (BASF から購入) (40 g) を加え、0.5 時間攪拌し、その後、DI 水を 0.11 mL 加えた。溶液を更に 1.5 時間攪拌した。攪拌後、ロータリーエバポレータを用いて 65 で粉末を乾燥させて溶液を除去した。 10

【0332】

[0370] ステップ 3 : アニールステップ

[0371] ステップ 2 で得た粉末を 375 でクリーンな乾燥空気下で 1 時間加熱した。これにより、活物質に接触した LZO の第 1 のコーティングを有するコーティングされたカソード材料が得られた。

【0333】

[0372] ステップ 4 : コーティング溶液の調製

[0373] 0.2 mL の  $H_3PO_4$  (85%、水性) を 400 g のエタノール (Sigma) に加えることによって、コーティング溶液を調製した。この混合物を、Ar を充填したグローブボックス ( $H_2O < 0.1 \text{ ppm}$ 、 $O_2 < 0.1 \text{ ppm}$ ) 内で、20 で 12 時間攪拌した。 20

【0334】

[0374] ステップ 5 : コーティングステップ

[0375] ステップ 4 で調製した溶液 (400 g) に、LZO コーティングしたリチウムニッケルコバルトマンガン酸化物 (NMC) 粉末 (ステップ 3 で調製した) (40 g) を加え、0.5 時間攪拌した。攪拌後、ロータリーエバポレータを用いて 65 で粉末を乾燥させて溶液を除去した。

【0335】

[0376] ステップ 6 : アニールステップ 30

[0377] ステップ 5 で得た粉末を 250 で乾燥空気下で 1 時間加熱した。これにより、活物質に接触した LZO の第 1 のコーティングと、この第 1 のコーティングに接触した  $Li_3PO_4$  の第 2 のコーティングとを有する、コーティングされたカソード材料が得られた。

【0336】

実施例 9 低濃度で酸処理を用いて LZO /  $Li_3PO_4$  でコーティングされ、375 でアニールされた NMC の調製

【0337】

[0378] ステップ 1 : コーティング溶液の調製

[0379] 0.10 g の  $LiOH$  (Spectrum Chemical) と 0.96 mL のジルコニウムブトキシド 80% 溶液 (sigma) を 400 g のエタノール (Sigma) に加えることによって、コーティング溶液を調製した。この混合物を、Ar を充填したグローブボックス ( $H_2O < 0.1 \text{ ppm}$ 、 $O_2 < 0.1 \text{ ppm}$ ) 内で、45 で 12 時間攪拌した。 40

【0338】

[0380] 溶液に化学量論量の蒸留水を加えた。溶液を乾燥させて粉末前駆体を得た。

【0339】

[0381] ステップ 2 : コーティングステップ

[0382] ステップ 1 で調製した溶液 (400 g) に、リチウムニッケルコバルトマンガン酸化物 (NMC) 粉末 (BASF から購入) (40 g) を加え、0.5 時間攪拌し、そ 50

の後、DI水を0.11 mL加えた。溶液を更に1.5時間攪拌した。攪拌後、ロータリーエバポレータを用いて65℃で粉末を乾燥させて溶液を除去した。

【0340】

[0383] ステップ3：アニーリングステップ

[0384] ステップ2で得た粉末を375℃でクリーンな乾燥空気下で1時間加熱した。これにより、活物質に接触したLZOの第1のコーティングを有するコーティングされたカソード材料が得られた。

【0341】

[0385] ステップ4：コーティング溶液の調製

[0386] 0.02 mLの $H_3PO_4$  (85%、水性)を400 gのエタノール (Sigma)に加えることによって、コーティング溶液を調製した。この混合物を、Arを充填したグローブボックス ( $H_2O < 0.1$  ppm、 $O_2 < 0.1$  ppm)内で、20℃で12時間攪拌した。

10

【0342】

[0387] ステップ5：コーティングステップ

[0388] ステップ4で調製した溶液 (400 g)に、LZOコーティングしたリチウムニッケルコバルトマンガン酸化物 (NMC) 粉末 (ステップ3で調製した) (40 g)を加え、0.5時間攪拌した。攪拌後、ロータリーエバポレータを用いて65℃で粉末を乾燥させて溶液を除去した。

【0343】

20

[0389] ステップ6：アニーリングステップ

[0390] ステップ5で得た粉末を250℃で乾燥空気下で1時間加熱した。これにより、活物質に接触したLZOの第1のコーティングと、この第1のコーティングに接触した $Li_3PO_4$ の第2のコーティングとを有する、コーティングされたカソード材料が得られた。

【0344】

実施例10 スプレー乾燥器を用いてLZOでコーティングされ、375℃でアニーリングされたNMCの調製

【0345】

[0391] ステップ1：コーティング溶液の調製

[0392] 19.45 gの $LiOCH_3$ と11.98 gの $Zr(OCH_3)_4$ を781 gのイソプロパノールに加えることによって、コーティング溶液を調製した。この混合物を、Arを充填したグローブボックス ( $H_2O < 0.1$  ppm、 $O_2 < 0.1$  ppm)内で、25℃で12時間攪拌した。

30

【0346】

[0393] ステップ2：コーティングステップ

[0394] ステップ1で調製した溶液 (781 g)に、リチウムニッケルコバルトマンガン酸化物 (NMC) 粉末 (BASFから購入) 500 gを加え、0.5時間攪拌した。

【0347】

[0395] スプレー乾燥法によってコーティングを調製した。コーティング溶液を高温乾燥チャンバ (120℃)内に配置し、噴霧した。これにより、溶液中の溶媒を蒸発させ、固体粒子の形成を可能とした。キャリアガスとして $N_2$ を用いて、コーティング溶液の液体流を噴霧した。コーティング溶液の液体流が生成する粒子は、サイクロンを通り、保持チャンバに収集される。

40

【0348】

[0396] ステップ3：アニーリングステップ

[0397] ステップ2で得た粉末を375℃でクリーンな乾燥空気下で1時間加熱した。これにより、活物質に接触したLZOの第1のコーティングを有するコーティングされたカソード材料が得られた。

【0349】

50

実施例 1 1 L Z O でコーティングされ、3 7 5 でアニーリングされた N M C の調製  
【 0 3 5 0 】

[0398] ステップ 1 : コーティング溶液の調製

[0399] 0 . 3 7 5 g の L i O H と 3 . 5 7 m L のジルコニウムブトキシド ( Z r ( O B u )<sub>4</sub> ) を 1 0 0 0 m L の無水エタノールに加えることによって、コーティング溶液を調製した。この溶液をアルゴン下で室温で一晩攪拌した。

【 0 3 5 1 】

[0400] ステップ 2 : コーティングステップ

[0401] 乾燥室で、ステップ 1 のコーティング溶液に、1 5 0 g のリチウムニッケルコバルトマンガン酸化物 ( N M C ) 粉末 ( B A S F から購入 ) を加えた。得られた混合物を 3 0 分間攪拌した。溶液に 0 . 4 2 5 m L の蒸留水を滴下して、ゾルゲル反応を開始した。反応は攪拌下で 1 時間半以上進行した。攪拌を停止した後、超音波処理水槽を用いて、溶液をデカントし ( d e c a n t e d ) 、6 5 でロータリー蒸発器 ( R o t o v a p ) を用いて活物質を乾燥させた。

【 0 3 5 2 】

[0402] ステップ 3 : アニーリングステップ

[0403] ステップ 2 で得られた粉末を、アルミナ又は石英のるつぼ内でクリーンな乾燥空気を流しながら ( C D A 、 2 5 0 s c c m ) 、3 7 5 で 1 時間加熱した。この結果、活性材料に接触した L Z O を含む第 1 のコーティングを有する、コーティングされたカソード材料が得られた。図 6 に L Z O コーティングの x 線回折パターンが示されている。x 線回折パターンが主に結晶性物質に関する情報を与えると仮定すると、コーティング中には追加の非晶質相が存在し得る。

【 0 3 5 3 】

実施例 1 2 固体電解質の調製

【 0 3 5 4 】

[0404] 第 1 の固体電解質を調製した。L i<sub>10</sub>S i<sub>0.5</sub>S n<sub>0.5</sub>P<sub>2</sub>S<sub>12</sub> ( 以降、「L S T P S」) を湿式粉碎して、約 5 0 n m ~ 5 0 0 n m の d<sub>50</sub> 粒径を有する L S T P S 粒子を生成した。この実施例において、L S T P S は、L i<sub>10</sub>S i<sub>0.5</sub>S n<sub>0.5</sub>P<sub>2</sub>S<sub>12</sub> によって特徴付けられる化合物に関連する。米国特許第 9 , 1 7 2 , 1 1 4 号及び第 1 0 , 5 3 5 , 8 7 8 号を参照のこと。これらの特許は、あらゆる目的のため、援用により全体が本願に含まれる。

【 0 3 5 5 】

[0405] 第 2 の固体電解質を調製した。硫化リチウム ( L i<sub>2</sub>S ) 、五硫化リン ( P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> ) 、及びヨウ化リチウム ( L i I ) を、所定の比で混合した。1 つのサンプルで、硫化リチウム ( L i<sub>2</sub>S ) 、五硫化リン ( P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> ) 、及びヨウ化リチウム ( L i I ) を混合した。L i I : L i<sub>2</sub>S : P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> のモル比は、( 3 ~ 4 ) : ( 0 . 1 ~ 1 ) : ( 0 . 5 ~ 1 . 5 ) であった。この混合物を、ミリング媒体 ( m i l l i n g m e d i a ) で 1 m m ジルコニアミリング媒体を用いて 5 0 0 m L のジルコニアミリングジャーに粉末質量比 > 7 . 5 で加えた。混合物を、遊星ミル ( R e t s c h P M 4 0 0 、 1 5 0 m m 回転半径、1 . 2 速度比) 内で 1 6 ~ 3 6 ( 1 6 ~ 3 2 ) 時間かき混ぜた。

【 0 3 5 6 】

[0406] この手順を、A r を充填したグローブボックス ( H<sub>2</sub>O < 0 . 1 p p m 、O<sub>2</sub> < 0 . 1 p p m ) 内で実行した。

【 0 3 5 7 】

実施例 1 3 バッテリーセルの作製

【 0 3 5 8 】

[0407] A r を充填したグローブボックス ( H<sub>2</sub>O < 0 . 1 p p m 、O<sub>2</sub> < 0 . 1 p p m ) 内でバッテリーセル製造を実行した。

【 0 3 5 9 】

[0408] 実施例 1 ~ 1 1 のうち 1 つからのコーティングされた N M C 材料を、実施例 1

2からの第1の固体電解質と混合することによって、カソード層を作製した。

【0360】

[0409] 前の段落で述べたカソード層と、実施例12からの第2の固体電解質で作製されたセパレータとを用いて、全固体バッテリーを作製した。

【0361】

[0410] カソード層及びセパレータを700MPaで加圧して、これら2つを緻密化して(densify)ペレットタイプのバッテリーにした。カソード層に隣接してアルミニウム電流コレクタを用いた。アノード層に隣接してニッケル電流コレクタを用いた。アノード層はリチウム金属で作製した。バッテリーセルが充電されると、アノードとしての金属リチウムがめっきされた。

【0362】

実施例14 バッテリーの試験

【0363】

[0411] この実施例は、実施例13に従って作製したバッテリーの安定性を試験した。

【0364】

[0412] Arを充填したグローブボックス( $H_2O < 0.1 ppm$ 、 $O_2 < 0.1 ppm$ )内で安定性試験を実行した。

【0365】

[0413]  $0.4 mA/cm^2$ の一定の電流密度及び3V~4.2Vの動作電圧内で、30でバッテリーセルを充電及び放電させた。放電の間、緩和ステップ中の電圧降下を読み取ることにより、バッテリーセルの面積比抵抗(ASR)を取得した。ここで、取得されたASRを $R_1$ と呼ぶ。

【0366】

[0414] 30のサイクルの後、温度を60に上げた。温度を60に安定させた後、 $0.4 mA/cm^2$ の電流密度でバッテリーセルを再び4.2Vに充電した。3日間バッテリーセルを4.2Vに保持し、その後セルを3Vに放電した。

【0367】

[0415] バッテリーセルの温度を30に下げた。3V~4.2Vの間で、 $0.4 mA/cm^2$ の電流密度でバッテリーセルを充填及び放電させた。ここから、ASR( $R_2$ )を決定した。

【0368】

[0416]  $R = R_2 - R_1$ によって安定性を評価した。

【0369】

[0417] 実施例11のコーティングされたカソード活物質を用いて作製したバッテリーを、この実施例で述べたように試験した。このバッテリーは、 $15 cm^2$ の30 dc ASR成長を示した。

【0370】

[0418] 実施例11のコーティングされたカソード活物質を用いて作製したバッテリーを、この実施例で述べたのと同様に、ただし-15で試験した。このバッテリーは、 $590 cm^2$ の-15インピーダンス成長の電気化学インピーダンス分光を示した。また、以下のデータも収集した。

【0371】

【表1】

対照に対する初期ASR<sup>2</sup>の差 対照に対する最終ASR<sup>2</sup>の差 対照に対するASR<sup>2</sup>成長の差

( $\Omega \cdot cm^2$ )

( $\Omega \cdot cm^2$ )

( $\Omega \cdot cm^2$ )

+10

-730

-740

【0372】

実施例15 LZPでコーティングされ、375でアニーリングされたNMCの調製

10

20

30

40

50

## 【0373】

[0001] ステップ1：コーティング溶液の調製

[0002] 0.031gのLiOH (Spectrum Chemical)、1.18 mLのジルコニウムブトキシド80%溶液 (sigma)、及び0.274gのP<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (sigma)を、263gのエタノール (Sigma)に加えることによって、コーティング溶液を調製した。この混合物を、Arを充填したグローブボックス (H<sub>2</sub>O < 0.1 ppm、O<sub>2</sub> < 0.1 ppm)内で、45 で12時間撹拌した。

## 【0374】

[0003] ステップ2：コーティングステップ

[0004] ステップ1で調製した溶液 (263g)に、リチウムニッケルコバルトマンガン酸化物 (NMC) 粉末 (BASFから購入) (50g)を加え、1.5時間撹拌した。撹拌後、ロータリーエバポレータを用いて65 で粉末を乾燥させて溶液を除去した。

10

## 【0375】

[0005] ステップ3：アニーリングステップ

[0006] ステップ2で得た粉末を375 でクリーンな乾燥空気下で1時間加熱した。これにより、活物質に接触したLZPコーティングを有するコーティングされたカソード材料が得られた。ここでは、LZPはLiZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>である。

## 【0376】

[0007] 透過電子顕微鏡は、NMCの上にLZPの明確な2つの層を示す。図8を参照のこと。

20

## 【0377】

実施例16 LZO/Li<sub>3</sub>InCl<sub>6</sub>でコーティングされ、250 でアニーリングされたNMCの調製

## 【0378】

[0008] ステップ1：コーティング溶液の調製

[0009] 0.10gのLiOH (Spectrum Chemical)、及び0.96 mLのジルコニウムブトキシド80%溶液 (sigma)を、400gのエタノール (Sigma)に加えることによって、コーティング溶液を調製した。この混合物を、Arを充填したグローブボックス (H<sub>2</sub>O < 0.1 ppm、O<sub>2</sub> < 0.1 ppm)内で、45 で12時間撹拌した。

30

## 【0379】

[0010] ステップ2：コーティングステップ

[0011] ステップ1で調製した溶液 (400g)に、リチウムニッケルコバルトマンガン酸化物 (NMC) 粉末 (BASFから購入) (40g)を加え、0.5時間撹拌し、その後、脱イオン水 (DI) 水 (0.11 mL)を加えた。溶液を更に1.5時間撹拌した。撹拌後、ロータリーエバポレータを用いて65 で粉末を乾燥させて溶液を除去した。

## 【0380】

[0012] ステップ3：アニーリングステップ

[0013] ステップ2で得た粉末を375 でクリーンな乾燥空気下で1時間加熱した。これにより、活物質に接触したLZOの第1のコーティングを有するコーティングされたカソード材料が得られた。

40

## 【0381】

[0014] ステップ4：コーティング化学物質の調製

[0015] 高エネルギーボールミリング固体合成によって、コーティング化学物質 (Li<sub>3</sub>InCl<sub>6</sub>)を調製した。Arを充填したグローブボックス (H<sub>2</sub>O < 0.1 ppm、O<sub>2</sub> < 0.1 ppm)内で、直径10mmの40のZrO<sub>2</sub>ボールを用いる125 mLのZrO<sub>2</sub>ボールミリングジャーに、1.6956gのLiCl (sigma)及び2.9491gのInCl<sub>3</sub> (sigma)を加えた。この混合物を、emax (Retzsch)を用いて、50 以下の制御された温度で1200 rpmの速度で5時間ミリングした。これにより得られた粉末を、Arを充填したグローブボックス内で収集し、その後、30

50

0 で5時間、Ar内で熱処理した。

【0382】

[0016] ステップ5：コーティング溶液の調製

[0017] 0.3479gの熱処理した $\text{Li}_3\text{InCl}_6$ （ステップ4で調製した）を400gのメタノール（Sigma）に組み合わせることによって、コーティング溶液を調製した。この混合物を周囲空気中で25 で10分間攪拌した。

【0383】

[0018] ステップ6：コーティングステップ

[0019] ステップ5で調製した溶液（400g）に、リチウムニッケルコバルトマンガン酸化物（NMC）粉末（ステップ3で調製した）（25g）を加え、0.5時間攪拌した。攪拌後、ロータリーエバポレータを用いて65 で粉末を乾燥させて溶液を除去した。

10

【0384】

[0020] ステップ7：アニーリングステップ

[0021] ステップ6で得た粉末を250 で真空下で10時間加熱した。これにより、活物質に接触したLZOの第1のコーティングと、この第1のコーティングに接触した $\text{Li}_3\text{InCl}_6$ の第2のコーティングとを有する、コーティングされたカソード材料が得られた。ここでは、LZOは $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ である。

【0385】

実施例17 バッテリーの試験

20

【0386】

[0419] 表1に詳しく示すように、一連のバッテリーセルを調製した。表1は、出発物質の比、コーティングされたカソード活物質の質量、及びアニーリング温度を記載している。

【0387】

30

40

50

【表 2】

表 1

サンプル	NMC wt. (g)	アニーリング温度 (°C)	コーティング溶液の前駆物質							
			LiOH (g)	LiOCH <sub>3</sub> (g)	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (g)	ZrBuOt (g)	Zr(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> (g)	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (g)	85% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 水性 (mL)	95% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 水性 (mL)
実施例 A	40	250	0.600	0	0.515	0	0	0	0	0
実施例 B	80	200	0.600	0	0.515	0	0	0	0	0
実施例 C	40	350	0.600	0	0.515	0	0	0	0	0
実施例 D	40	250	0.07	0	0	0	0	0	0	0
	40	250	0.194	0	0.167	0	0	0	0	0
比較例 E	40	600	0.600	0	0.515	0	0	0	0	0
比較例 F	40	350	0.296	0	2.805	0	0	0	0	0
比較例 G	40	375	0.374	0	0	3.569	0	0	0	0
実施例 3	40	375	0.1	0	0	0.95	0	0	0	0
		250	0.285	0	0.25	0	0	0	0	0
実施例 4	40	375	0.1	0	0	0.95	0	0	0	0
		250	0	0	0	0	0	0.173	0	0
実施例 5	40	375	0.1	0	0	0.95	0	0	0	0
	40	250	0	0	0	0	0	0.345	0	0
実施例 6	40	250	0.285	0	0.25	0	0	0	0	0
	40	250	0	0	0	0	0	0	0	0.02
実施例 7	40	250	0.1	0	0	0	0	0	0	0
	40	250	0	0	0	0	0	0	0	0.02
実施例 8	40	375	0.1	0	0	0.95	0	0	0	0
	40	250	0	0	0	0	0	0	0.2	0
実施例 9	40	375	0.1	0	0	0.95	0	0	0	0
	40	250	0	0	0	0	0	0	0.02	0
実施例 10	500	375	0	19.45	0	0	11.98	0	0	0

10

20

30

## 【0388】

[0420] 上記の表1では、実施例D、3、4、5、6、7、8、9、及び10を、2つの異なる温度で別個に実行した。これは上記の表1において、これらの実施例の隣に2つの行で示されている。

## 【0389】

[0421] ここで、実施例Aと実施例Eとの差はアニーリング温度である。

## 【0390】

[0422] 実施例B Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>を200で加熱した。表1及び実施例1に従って作製した。

40

## 【0391】

[0423] 実施例C Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>を350で加熱した。表1及び実施例1に従って作製した。

## 【0392】

[0424] 実施例D Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>とLi<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>のデュアルコーティングを250で加熱した。表1及び実施例2に従って作製した。

## 【0393】

[0425] 比較例E Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>を600で加熱した。実施例1のように250でなく600で加熱したことを除いて、表1及び実施例1に従って作製した。実施例Eは

50

、Chem. Mater. 2018, 30, 22, 8190-8200 (<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b03321>)における合成の複製である。

【0394】

[0426] 比較例 F  $\text{Li}_3\text{B}_{11}\text{O}_{18}$  を 350 で加熱した。実施例 1 のように 250 でなく 350 で加熱したことを除いて、表 1 及び実施例 1 に従って作製した。実施例 F は、Adv. Energy Mater. 2020, 1903778 (<http://doi.org/10.1002/aenm.201903778>) の複製である。

【0395】

[0427] 比較例 G LZO を 375 で加熱した。表 1 に従って作製し、乾燥空气中で 375 で加熱した。実施例 G は、Journal of Power Sources, Volume 248, 2014 年 2 月 15 日、943~950 ページ (<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.10.005>) の複製である。

10

【0396】

[0428] ここでの結果 (例えば実施例 3) は、LZO 層上に  $\text{LiBO}_3$  層を加えた場合、コーティングされていないカソード活物質に比べて、カソード活物質の安定性が劇的に向上したことを実証している。例えば、比較例 G を参照のこと。

【0397】

[0429] ここでの結果 (例えば実施例 10、スプレー乾燥させた LZO) は、カソード活物質上に LZO をスプレー乾燥させた場合、ゾルゲルコーティング技法と回転蒸発を用いて LZO を塗布した場合に比べて、カソード活物質の安定性が向上したことを実証している。例えば実施例 10 を参照のこと。いくつかの例では、スプレー乾燥器によって、より均一なコーティングが得られる。デュアルコーティングの用途では、スプレー乾燥が有利であり得る。

20

【0398】

[0430] ここでの結果 (例えば実施例 3、8) は、デュアルコーティングの安定性の性能が、これを作製するプロセスに依存することを実証している。

【0399】

安定性試験の結果

30

[0431] 図 3 は、実施例 14 のセルの充電及び放電曲線を示す。

【0400】

[0432] 実施例 A、B、C、及び D は、60 で 3 日間、4.2 V 保持での分極が、比較例のものよりも小さいことを示す。これは、比較例 E、F、及び G に比べて、実施例 A、B、C、及び D の安定性が大きいことを示す。

【0401】

[0433] R は安定性の指標である。

【0402】

[0434] R 値は図 4 に示されている。

【0403】

[0435] セル抵抗値は以下の表 2 にリスト化されている。

40

【0404】

[0436] 実施例 A、B、C、及び D では、R 値は 19 ~ 86 の範囲であった。

【0405】

[0437] 比較例 E、F、及び G では、R 値は 178 ~ 356 の範囲であった。

【0406】

X 線回折 (XRD)

[0438] 実施例 1 のステップ 1 から粉末を取得し、異なる温度で加熱した。

【0407】

[0439] 図 2 は、実施例 A、B、C、D、及び比較例 E の XRD パターンである。

50

## 【0408】

[0440] 比較例 E は、Chem. Mater. 2018, 30, 22, 8190-8200 の  $\text{Li}_3\text{BO}_3 - \text{Li}_2\text{CO}_3$  材料の複製である。Chem. Mater. 2018, 30, 22, 8190-8200 では、材料を 600 で加熱した。この高温により、コーティング層の収縮と非均一な被覆率が生じる。更に、高温アニーリング後に不安定相が観察された。これらの不安定相によって安定性が低くなった。

## 【0409】

[0441] 実施例 A、B、C、及び比較例 E の差は、以下の通りである。

## 【0410】

[0442] 新しい実施形態の主な相のピーク幅は、文献の条件よりも大幅に広い。このピーク幅は、より非晶質の材料及び / 又は低密度の状態を示している。この非晶質材料及び / 又は低密度状態は、均一なコーティングのために好適である。例えば、コーティングが極めて結晶性である場合、コーティングの緻密化が生じる可能性があり、これは被覆率の低下を招く。 10

## 【0411】

[0443] ピーク強度の差は、アニーリング温度と共に変動する。これは、コーティング化学物質における  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  と  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  との比の差に起因する。

## 【0412】

[0444] 30.3 度 (2 ) と 31.7 度 (2 ) のピーク強度比 (k) は以下の通りである。新しい実施形態では  $k = I(30.3) / I(31.7) > 1$  であり、Chem. Mater. 2018, 30, 22, 8190-8200 では  $k < 1$  である。 20

## 【0413】

[0445] k は  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  と  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  との比を示す。k が大きくなればなるほど、 $\text{Li}_3\text{BO}_3$  が多くなる。

## 【0414】

[0446] 実施例 A は、1.85 の k 値を有することが観察された。

## 【0415】

[0447] 実施例 B は、1.25 の k 値を有することが観察された。

## 【0416】

[0448] 実施例 C は、1.27 の k 値を有することが観察された。 30

## 【0417】

[0449] 比較例 E は、0.89 の k 値を有することが観察された。

## 【0418】

[0450] これは、実施例 A、B、及び C では、比較例 E に比べて、より安定した相と良好な被覆率が得られたことを示している。

## 【0419】

[0451] 比較例 F は、Adv. Energy Mater. 2020, 1903778 からの  $\text{Li}_3\text{B}_{11}\text{O}_{18}$  材料を使用した。この材料は、高い ASR を生じる低いリチウム含有量を有する。

## 【0420】

[0452] 比較例 G は、Journal of Power Sources 248, 2014, 943-950 からの  $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZrO}_2$  材料の複製である。Li-Zr-O 系の安定性が低いので、この材料を用いるバッテリーは、充電状態で増大する高い ASR を有することが観察されている。 40

## 【0421】

[0453] 比較例 F 及び G は、実施例 A、B、C、又は D の各々よりも高い R を示す。これは、実施例 A、B、C、又は D よりも安定性が低い  $\text{Li}_3\text{B}_{11}\text{O}_{18}$  及び  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  が原因である可能性が高い。

## 【0422】

[0454] 図 2 を参照すると、識別される主な相は、Li、B、C、及び O を含む相であ 50

る。これは図 2 において、ひし形で示されている。

【0423】

[0455] アニール温度が上昇するにつれて、結晶度は上昇する。

【0424】

[0456] 600 では(比較例 E、Chem. Mater. 2018, 30, 22, 8190-8200 (<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b03321>))に従って作製した)、材料は Li-B-C-O の高結晶質の相であり、2 次相も存在した。

【0425】

[0457] 比較例 E では、安定性試験で低い安定性が示された。これは、2 次相が安定していない可能性があることを示している。結晶度が高すぎると、コーティングの緻密化が生じ(非晶質材料に比べて結晶の密度が高いので)、不均一なコーティングが生じる恐れがある。

10

【0426】

[0458] アニール温度が低下するにつれて、結晶度は低下する。非晶質材料の密度低下は、より均一なコーティングを生じる可能性がある。また、比較例 E に比べ、低いアニール温度では、より少ない 2 次相が観察された。

【0427】

【表 3】

表 2

20

サンプル	R1 / $\Omega\text{cm}^2$	R2 / $\Omega\text{cm}^2$	$\Delta R$ / $\Omega\text{cm}^2$
実施例 A	40	91	51
実施例 B	57	104	47
実施例 C	45	131	86
実施例 D	32	51	19
比較例 E	54	410	356
比較例 F	59	237	178
比較例 G	36	339	303
実施例 3	42	60	18
実施例 4	79	226	147
実施例 5	76	385	309
実施例 6	61	-	-
実施例 7	-	-	-
実施例 8	-	-	-
実施例 9	97	383	286
実施例 10	53	219	166
実施例 15	28	53	25
実施例 16	69	96	27

30

40

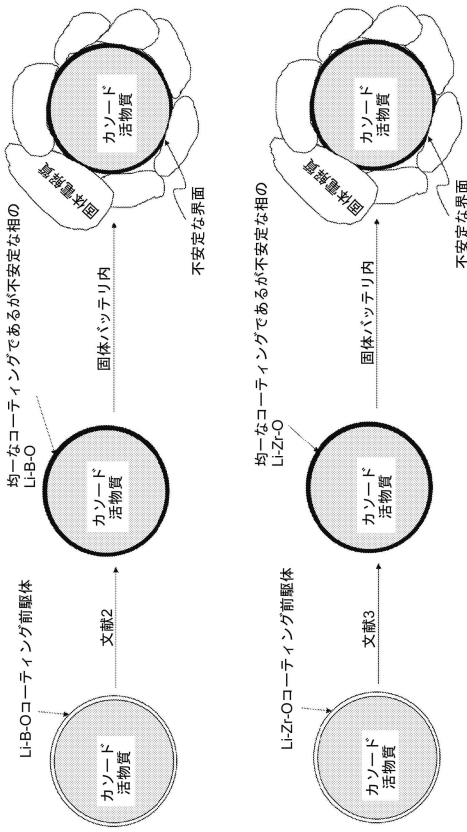
【0428】

[0459] 上述の実施形態及び実施例は、単に例示すること及び非限定的であることを意図している。当業者は、日常の実験を使用して、特定の化合物、材料、及び手順の多数の均等物を認識するか又は把握することができる。全てのそのような均等物は、添付の特許請求の範囲の範囲内にあると見なされ、添付の特許請求の範囲によって包含される。

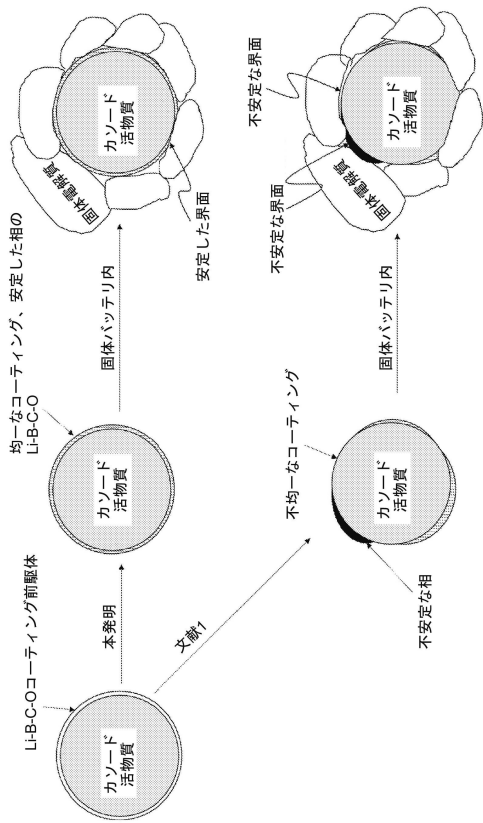
50

【 図 面 】

【 図 1 - 1 】



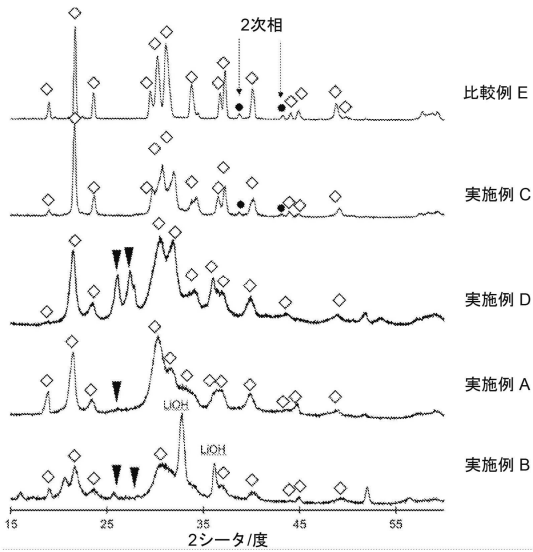
【 図 1 - 2 】



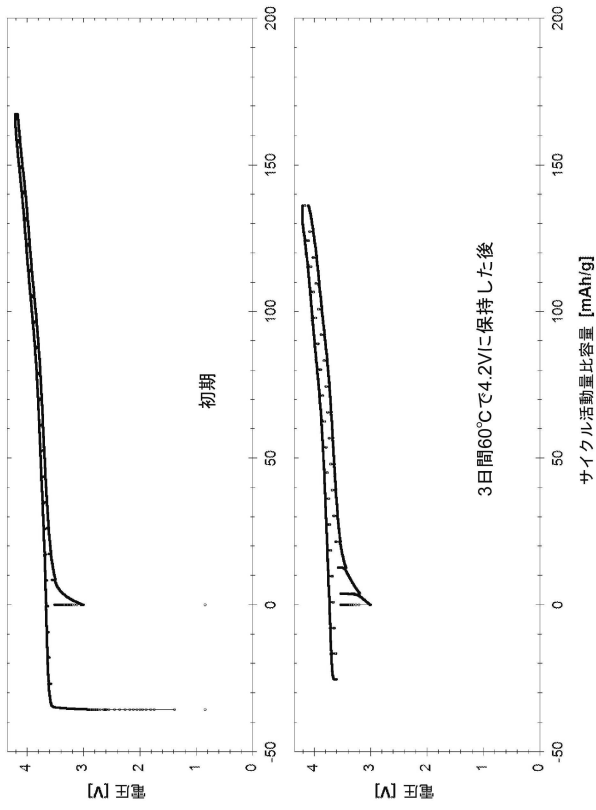
10

20

【 図 2 】



【 図 3 】



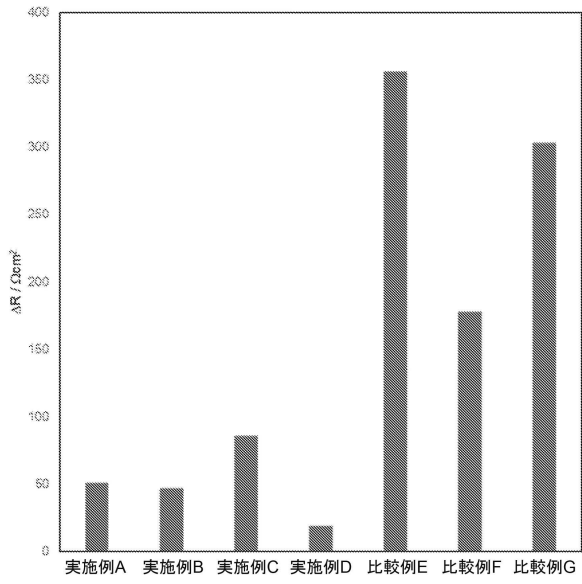
30

40

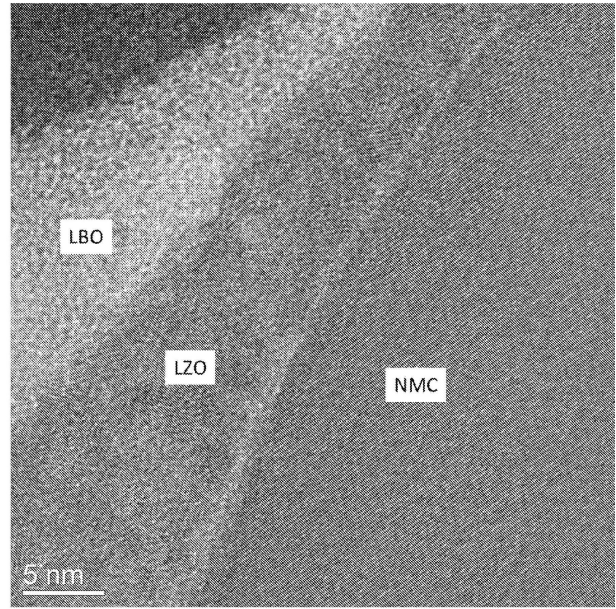
50

【 図 4 】

試験結果 - 安定性試験



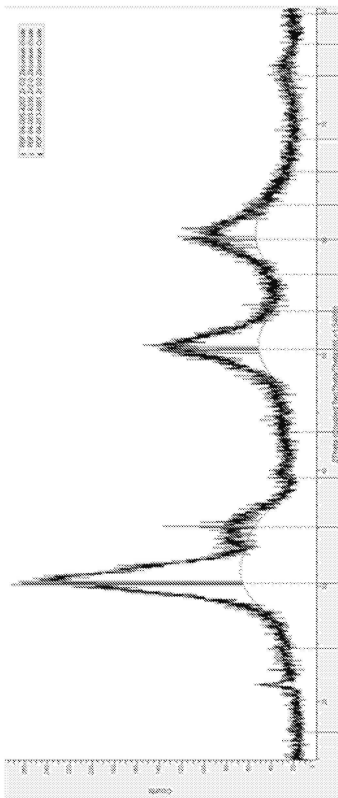
【 図 5 】



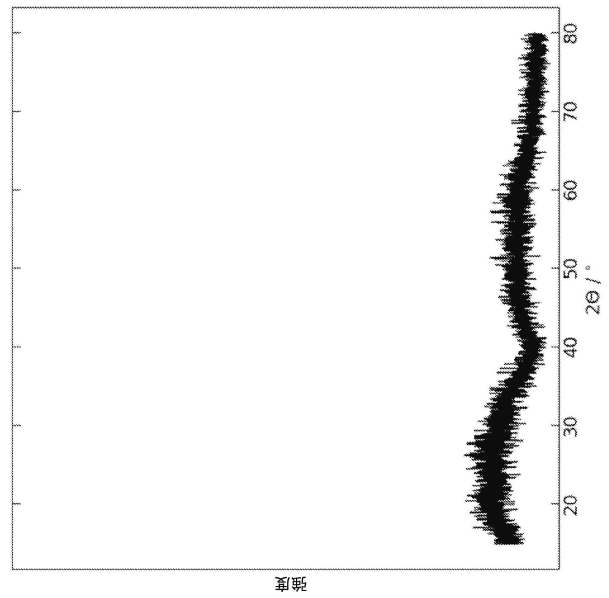
10

20

【 図 6 】



【 図 7 】

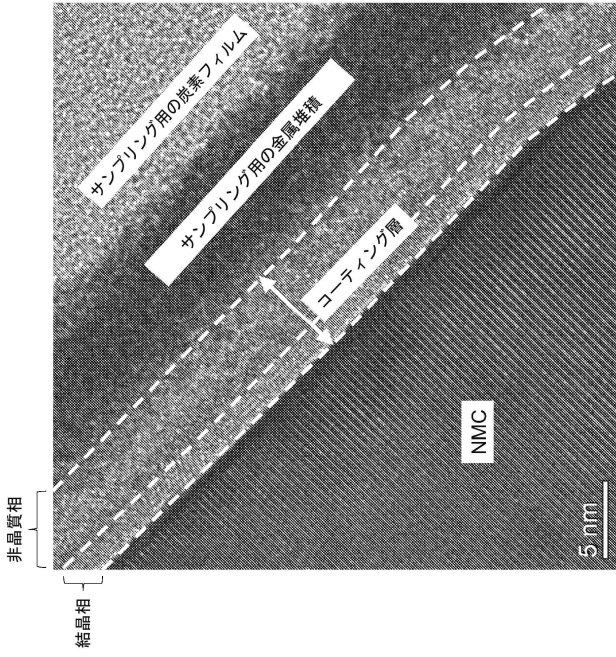


30

40

50

【 図 8 】



10

20

30

40

50

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2021/049528

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. H01M4/131 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ZHANG YA-QIAN ET AL: "Direct Visualization of the Interfacial Degradation of Cathode Coatings in Solid State Batteries: A Combined Experimental and Computational Study", ADVANCED ENERGY MATERIALS, vol. 10, no. 27, 5 July 2020 (2020-07-05), page 1903778, XP055861049, DE ISSN: 1614-6832, DOI: 10.1002/aenm.201903778 Retrieved from the Internet: URL:https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/aenm.201903778>	1-8, 16-18, 24-29,31
Y	abstract, p. 1, p. 3 with figure 2 ----- -/--	9-15
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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		*T* 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  23 November 2021		Date of mailing of the international search report  01/12/2021
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Radeck, Stephanie

2

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

page 1 of 2

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2021/049528

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2016/276658 A1 (CHOI SU AN [KR] ET AL) 22 September 2016 (2016-09-22)	1,2, 19-21, 23-25, 27,30
Y	paragraph [0005] - paragraph [0101] -----	9-15
Y	US 10 141 567 B2 (L&F CO LTD [KR]) 27 November 2018 (2018-11-27) paragraph [0005] - paragraph [0101] -----	9,10
Y	CN 110 137 561 A (CHINA AUTOMOTIVE BATTERY RES INST CO LTD; UNIV WESTERN ONTARIO) 16 August 2019 (2019-08-16) paragraph [0048]; figure 2 -----	11-14
Y	JP 2016 085843 A (TOYOTA IND CORP; KONAN GAKUEN) 19 May 2016 (2016-05-19) paragraph [0043] -----	11-13,15

10

20

30

40

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No  
PCT/US2021/049528

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2016276658 A1	22-09-2016	KR 20150063956 A US 2016276658 A1 WO 2015083900 A1	10-06-2015 22-09-2016 11-06-2015
US 10141567 B2	27-11-2018	KR 20150063955 A US 2016276659 A1 WO 2015083901 A1	10-06-2015 22-09-2016 11-06-2015
CN 110137561 A	16-08-2019	NONE	
JP 2016085843 A	19-05-2016	NONE	

10

20

30

40

## フロントページの続き

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
<b>H 0 1 M</b> 4/131(2010.01)	H 0 1 M 4/131	
<b>H 0 1 M</b> 4/136(2010.01)	H 0 1 M 4/136	
(32)優先日 令和3年4月2日(2021.4.2)		
(33)優先権主張国・地域又は機関 米国(US)		
(31)優先権主張番号 63/173,184		
(32)優先日 令和3年4月9日(2021.4.9)		
(33)優先権主張国・地域又は機関 米国(US)		
(81)指定国・地域 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,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),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,IT,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW アメリカ合衆国, カリフォルニア州 9 5 1 1 0 , サンノゼ, テクノロジー ドライブ 1 7 3 0 , クアンタムスケープ バッテリー, インコーポレイテッド 内		
(72)発明者 スー, ヴァージル アメリカ合衆国, カリフォルニア州 9 5 1 1 0 , サンノゼ, テクノロジー ドライブ 1 7 3 0 , クアンタムスケープ バッテリー, インコーポレイテッド 内		
(72)発明者 ティアン, ヤオセン アメリカ合衆国, カリフォルニア州 9 5 1 1 0 , サンノゼ, テクノロジー ドライブ 1 7 3 0 , クアンタムスケープ バッテリー, インコーポレイテッド 内		
(72)発明者 カトウ, ユキ アメリカ合衆国, カリフォルニア州 9 5 1 1 0 , サンノゼ, テクノロジー ドライブ 1 7 3 0 , クアンタムスケープ バッテリー, インコーポレイテッド 内		
(72)発明者 チャオ, チェン - チー アメリカ合衆国, カリフォルニア州 9 5 1 1 0 , サンノゼ, テクノロジー ドライブ 1 7 3 0 , クアンタムスケープ バッテリー, インコーポレイテッド 内		
F ターム (参考) 5H050 AA12 BA16 BA17 CA01 CA07 CA08 CA09 CB12 EA01 EA12 FA17 FA18 FA19 FA20 HA02 HA04 HA13		