



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119384734 A

(43) 申请公布日 2025. 01. 28

(21) 申请号 202380046582.4

(22) 申请日 2023.06.13

(30) 优先权数据

2022-104645 2022.06.29 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.12.12

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/021859 2023.06.13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/004626 JA 2024.01.04

(71) 申请人 松下知识产权经营株式会社

地址 日本

(72) 发明人 青木良宪 地藤大造 藤谷尚也

井之上胜哉 小笠原毅

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.

H01M 4/525 (2010.01)

C01G 53/50 (2025.01)

C01G 53/506 (2025.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/505 (2010.01)

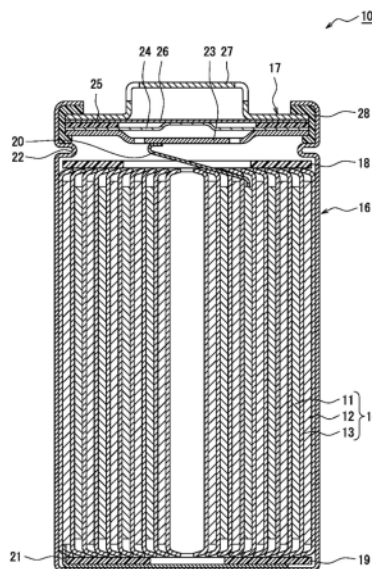
权利要求书1页 说明书12页 附图1页

(54) 发明名称

非水电解质二次电池用正极活性物质、非水电解质二次电池用正极活性物质的制造方法和非水电解质二次电池

(57) 摘要

提供能减少反应电阻的正极活性物质。该非水电解质二次电池中所含的正极活性物质包含锂过渡金属复合氧化物,锂过渡金属复合氧化物含有规定量的Ni、Ca、P和Me(Me为选自由B、Al、Si、Ti、Mn、Fe、Co、Sr、Zr、Nb、Mo、Sn、W和Bi组成的组中的至少1种元素),锂过渡金属复合氧化物包含一次颗粒聚集而形成的二次颗粒,在包括二次颗粒的表面在内的一次颗粒的表面存在含有Ca和P的表面修饰层。



1. 一种非水电解质二次电池用正极活性物质,其包含锂过渡金属复合氧化物,所述锂过渡金属复合氧化物含有Ni、Ca、P和Me,Me为选自由B、Al、Si、Ti、Mn、Fe、Co、Sr、Zr、Nb、Mo、Sn、W和Bi组成的组中的至少1种元素,

所述锂过渡金属复合氧化物中的Ni的比率相对于除Li之外的金属元素的总摩尔数为75摩尔%以上且95摩尔%以下,

所述锂过渡金属复合氧化物中的Ca的比率相对于除Li之外的金属元素的总摩尔数超过0摩尔%且为2摩尔%以下,

所述锂过渡金属复合氧化物中的P的比率相对于除Li之外的金属元素的总摩尔数超过0摩尔%且为2摩尔%以下,

所述锂过渡金属复合氧化物中的Me的比率相对于除Li之外的金属元素的总摩尔数为2摩尔%以上且低于25摩尔%,

所述锂过渡金属复合氧化物包含一次颗粒聚集而形成的二次颗粒,在包括所述二次颗粒的表面在内的所述一次颗粒的表面存在含有Ca和P的表面修饰层。

2. 根据权利要求1所述的非水电解质二次电池用正极活性物质,其中,

所述锂过渡金属复合氧化物具有层状结构,

所述层状结构的Li层中存在的Li以外的金属元素的比率相对于所述锂过渡金属复合氧化物中的除Li之外的金属元素的总摩尔数为8摩尔%以下。

3. 根据权利要求1所述的非水电解质二次电池用正极活性物质,其中,

由基于X射线衍射的X射线衍射谱图的(104)面的衍射峰的半值宽度、根据谢勒公式而算出的所述锂过渡金属复合氧化物的微晶尺寸s为 $300\text{\AA} \leq s \leq 700\text{\AA}$ 。

4. 根据权利要求1所述的非水电解质二次电池用正极活性物质,其中,

基于X射线衍射的X射线衍射谱图的(003)面的衍射峰的半值宽度m相对于(110)面的衍射峰的半值宽度n之比 m/n 为 $0.75 \leq m/n \leq 0.85$ 。

5. 一种非水电解质二次电池用正极活性物质的制造方法,其包括如下步骤:

将至少含有Ni的金属氧化物与Li原料与Ca原料与P原料混合而得到混合物的步骤;和,将所述混合物进行烧成的步骤。

6. 一种非水电解质二次电池,其具备:包含权利要求1~4中任一项所述的非水电解质二次电池用正极活性物质的正极、负极和非水电解质。

非水电解质二次电池用正极活性物质、非水电解质二次电池 用正极活性物质的制造方法和非水电解质二次电池

技术领域

[0001] 本公开涉及非水电解质二次电池用正极活性物质、非水电解质二次电池用正极活性物质的制造方法和非水电解质二次电池。

背景技术

[0002] 一直以来,已知镍酸锂(LiNiO₂)具有高的能量密度,通过将Ni的一部分置换为Co、Al、Mn等,从而可以改善可靠性等电池特性。

[0003] 专利文献1中公开了,在含有Ni、Mn、Co和Sr的锂过渡金属复合氧化物的表面形成有包含Li₃PO₄的氧化物涂覆层的正极活性物质。专利文献1中记载了:通过使用该正极活性物质,从而二次电池的充放电循环特性改善。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本专利第6749973号公报

发明内容

[0007] 然而,Ni的含有率高的锂过渡金属复合氧化物容易与非水电解质引起副反应,因此,二次电池的反应电阻有时变大。专利文献1中记载的技术中,关于电池的反应电阻的抑制,未进行研究,尚存在改善的余地。

[0008] 本公开的目的在于,提供能减少电池的反应电阻的正极活性物质。

[0009] 作为本公开的一方式的非水电解质二次电池用正极活性物质的特征在于,包含锂过渡金属复合氧化物,锂过渡金属复合氧化物含有Ni、Ca、P和Me(Me为选自B、Al、Si、Ti、Mn、Fe、Co、Sr、Zr、Nb、Mo、Sn、W和Bi组成的组中的至少1种元素),锂过渡金属复合氧化物中的Ni的比率相对于除Li之外的金属元素的总摩尔数为75摩尔%以上且95摩尔%以下,锂过渡金属复合氧化物中的Ca的比率相对于除Li之外的金属元素的总摩尔数超过0摩尔%且为2摩尔%以下,锂过渡金属复合氧化物中的P的比率相对于除Li之外的金属元素的总摩尔数超过0摩尔%且为2摩尔%以下,锂过渡金属复合氧化物中的Me的比率相对于除Li之外的金属元素的总摩尔数为2摩尔%以上且低于25摩尔%,锂过渡金属复合氧化物包含一次颗粒聚集而形成的二次颗粒,在包括二次颗粒的表面在内的一次颗粒的表面存在含有Ca和P的表面修饰层。

[0010] 作为本公开的一方式的非水电解质二次电池用正极活性物质的制造方法的特征在于,包括如下步骤:将至少含有Ni的金属氧化物与Li原料与Ca原料与P原料混合而得到混合物的步骤;和,将混合物进行烧成的步骤。

[0011] 作为本公开的一方式的非水电解质二次电池的特征在于,具备:包含上述非水电解质二次电池用正极活性物质的正极、负极和非水电解质。

[0012] 根据作为本公开的一方式的非水电解质二次电池用正极活性物质,能减少电池的

反应电阻,因此,可以得到高功率的非水电解质二次电池。另外,根据作为本公开的一方式的非水电解质二次电池用正极活性物质的制造方法,可以制作该非水电解质二次电池用正极活性物质。

附图说明

[0013] 图1为作为实施方式的一例的非水电解质二次电池的纵向剖视图。

具体实施方式

[0014] 锂过渡金属复合氧化物的层状结构中存在Ni等的过渡金属层和Li层, Li层中存在的Li离子可逆地出入,由此,电池的充放电反应进行。通常已知以Ni为主成分的锂过渡金属复合氧化物作为高容量的正极活性物质。然而,使用了这种锂过渡金属复合氧化物的二次电池与非水电解质容易引起副反应,电池的反应电阻有时变大。

[0015] 从改善充放电循环特性的观点出发,专利文献1公开了在含有Ni、Mn、Co和Sr的锂过渡金属复合氧化物的表面形成有包含 Li_3PO_4 的氧化物涂覆层的正极活性物质。然而,专利文献1中,关于电池的反应电阻的抑制,未进行研究。

[0016] 本发明人等为了解决上述课题而进行了深入研究,结果发现:通过在构成锂过渡金属复合氧化物的一次颗粒的表面形成含有Ca和P的表面修饰层,从而能减少电池的反应电阻。推测根据表面修饰层中含有的Ca与P的协同效应,产生保护锂过渡金属复合氧化物免受非水电解质的影响,和发生电子的相互作用所产生的锂过渡金属复合氧化物的表面状态的变化,电池的反应电阻被抑制。

[0017] 以下,对本公开的非水电解质二次电池的实施方式的一例详细进行说明。以下,示例卷绕型的电极体收纳于圆筒形的外壳体而成的圆筒形电池,但电极体不限于卷绕型,也可以为多个正极与多个负极隔着分隔件交替地层叠各1张而成的层叠型。另外,外壳体不限于圆筒形,例如可以为方型、硬币形等,也可以为由包含金属层和树脂层的层压片构成的电池外壳。

[0018] 图1为作为实施方式的一例的圆筒形的二次电池10的轴向剖视图。如图1所示,二次电池10具备:卷绕型的电极体14、电解液和用于收纳电极体14和电解质的外壳体16。电极体14包含正极11、负极12和分隔件13,具有正极11与负极12隔着分隔件13以螺旋状卷绕而成的卷绕结构。外壳体16为轴向一侧开口的有底圆筒形状的金属制容器,且外壳体16的开口由封口体17阻塞。以下,为了便于说明,将电池的封口体17侧作为上方、外壳体16的底部侧作为下方。

[0019] 构成电极体14的正极11、负极12和分隔件13均为矩形形状的长条体,且通过沿长度方向以螺旋状卷绕从而沿电极体14的径向交替地层叠。分隔件13使正极11和负极12相互隔离。负极12以比正极11还大一圈的尺寸形成以防止锂的析出。即,负极12以在长度方向和宽度方向上比正极11还长地形成。2张分隔件13以至少比正极11还大一圈的尺寸形成,例如以夹持正极11的方式配置。电极体14具备通过焊接等连接于正极11的正极引线20、和通过焊接等连接于负极12的负极引线21。电极体14中,正极11和负极12的长度方向成为卷绕方向,正极11和负极12的宽度方向成为轴向。即,正极11和负极12的宽度方向的端面形成电极体14的轴向的端面。

[0020] 在电极体14的上下分别配置有绝缘板18、19。图1所示的例子中,正极引线20通过绝缘板18的贯通孔向封口体17侧延伸,负极引线21通过绝缘板19的外侧向外壳体16的底部侧延伸。正极引线20通过焊接等连接于封口体17的内部端子板23的下表面,与内部端子板23电连接的封口体17的顶板即盖27成为正极端子。负极引线21通过焊接等连接于外壳体16的底部内表面,外壳体16成为负极端子。

[0021] 在外壳体16与封口体17之间设有垫片28,以确保电池内部的密闭性。在外壳体16上形成有侧面的一部分向内侧鼓凸的、用于支撑封口体17的沟槽部22。沟槽部22优选沿外壳体16的圆周方向以环状形成,由其上表面支撑封口体17。封口体17由沟槽部22和对封口体17嵌紧的外壳体16的开口端部被固定在外壳体16的上部。

[0022] 封口体17具有从电极体14侧起依次层叠有内部端子板23、下阀体24、绝缘构件25、上阀体26和盖27的结构。构成封口体17的各构件例如具有圆板形状或环形状,除绝缘构件25之外的各构件彼此电连接。下阀体24与上阀体26在各自的中央部连接,在各自的周缘部之间夹设有绝缘构件25。由于异常放热而电池的内压上升时,下阀体24以将上阀体26向盖27侧上推的方式发生变形而断裂,从而下阀体24与上阀体26之间的电流通路被阻断。内压进一步上升时,上阀体26断裂,气体从盖27的开口部被排出。

[0023] 以下,对构成二次电池10的正极11、负极12、分隔件13和非水电解质、特别是对正极11进行详述。

[0024] [正极]

[0025] 正极11例如具有正极集电体、和形成于正极集电体的表面的正极合剂层。正极合剂层优选形成于正极集电体的两面。正极集电体中,可以使用铝、铝合金等在正极11的电位范围内稳定的金属的箔、在表层配置有该金属的薄膜等。正极集电体的厚度例如为 $10\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ 。

[0026] 正极合剂层例如包含正极活性物质、导电剂和粘结剂。正极合剂层的厚度例如在正极集电体的单侧为 $10\mu\text{m} \sim 150\mu\text{m}$ 。正极11例如可以如下制作:在正极集电体的表面涂布包含正极活性物质、导电剂等正极合剂浆料,使涂膜干燥后,进行压延,在正极集电体的两面形成正极合剂层,从而可以制作。

[0027] 作为正极合剂层中所含的导电剂,例如可以举出炭黑(CB)、乙炔黑(AB)、科琴黑、碳纳米管(CNT)、石墨烯、石墨等碳系颗粒等。它们可以单独使用,也可以组合2种以上而使用。

[0028] 作为正极合剂层中所含的粘结剂,例如可以举出聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯(PVDF)等氟系树脂、聚酰亚胺系树脂、丙烯酸类树脂、聚烯烃系树脂、聚丙烯腈(PAN)等。它们可以单独使用1种,也可以组合2种以上而使用。

[0029] 正极合剂层中所含的正极活性物质包含锂过渡金属复合氧化物。锂过渡金属复合氧化物含有Ni、Ca、P和Me(Me为选自由B、Al、Si、Ti、Mn、Fe、Co、Sr、Zr、Nb、Mo、Sn、W和Bi组成的组中的至少1种元素)。

[0030] 锂过渡金属复合氧化物中的Ni的比率相对于除Li之外的金属元素的总摩尔数为75摩尔%以上且95摩尔%以下。从兼顾高容量化与结构的稳定化的观点出发,Ni的比率优选为该范围。Ni的比率优选80摩尔%以上、更优选85摩尔%以上。

[0031] 锂过渡金属复合氧化物中的Ca的比率相对于除Li之外的金属元素的总摩尔数超

过0摩尔%且为2摩尔%以下。通过使该比率的Ca与P共存,从而可以体现表面修饰层的效果。Ca的比率优选0.01摩尔%以上、更优选0.05摩尔%以上、进一步优选0.2摩尔%以上。另外,锂过渡金属复合氧化物通过含有Ca,从而可以抑制二次电池10的充放电重复所导致的电池容量的降低。

[0032] 锂过渡金属复合氧化物中的P的比率相对于除Li之外的金属元素的总摩尔数超过0摩尔%且为2摩尔%以下。通过使该比率的P与Ca共存,从而可以体现表面修饰层的效果。Ca的比率优选0.01摩尔%以上、更优选0.05摩尔%以上、进一步优选0.2摩尔%以上。另外,锂过渡金属复合氧化物通过含有P,从而可以改善二次电池10的安全性。

[0033] 锂过渡金属复合氧化物中的Me的比率相对于除Li之外的金属元素的总摩尔数为2摩尔%以上且低于25摩尔%。从兼顾高容量化与结构的稳定化的观点出发,Me的比率优选为该范围。Me的比率优选2摩尔%~24摩尔%、更优选5摩尔%~20摩尔%。

[0034] 锂过渡金属复合氧化物例如为通式 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Ca}_y\text{P}_z\text{Me}_w\text{O}_{2-b}$ (式中, $0.8 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.75 \leq x \leq 0.95$ 、 $0 < y \leq 0.02$ 、 $0 < z \leq 0.02$ 、 $2 \leq w < 0.25$ 、 $0 \leq b \leq 0.05$ 、 $x+y+z+w=1$,Me为选自B、Al、Si、Ti、Mn、Fe、Co、Sr、Zr、Nb、Mo、Sn、W和Bi组成的组中的至少1种元素)所示的复合氧化物。锂过渡金属复合氧化物中含有的金属元素的比率例如可以利用电感耦合等离子体发射光谱分析装置(ICP-AES)而测定。

[0035] 锂过渡金属复合氧化物中,P的比率z相对于Ca的比率y之比 z/y 优选 $0.1 \leq z/y \leq 5$ 、更优选 $0.25 \leq z/y \leq 4$ 、进一步优选 $0.5 \leq z/y \leq 2$ 。由此,表面修饰层的效果变得更明显。

[0036] 锂过渡金属复合氧化物包含一次颗粒聚集而形成的二次颗粒。一次颗粒的粒径例如为 $0.02\mu\text{m} \sim 2\mu\text{m}$ 。对于一次颗粒的粒径,在由扫描电子显微镜(SEM)观察到的颗粒图像中作为外接圆的直径来测定。二次颗粒的平均粒径例如为 $2\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ 。此处,平均粒径是指体积基准的中值粒径(D50)。D50是指,在体积基准的粒度分布中频率的累积从粒径小者起成为50%的粒径,也被称为中位直径。二次颗粒的粒度分布可以用激光衍射式的粒度分布测定装置(例如MicrotracBEL Corp.制、MT3000II)、以水为分散介质进行测定。

[0037] 在包括二次颗粒的表面在内的一次颗粒的表面存在含有Ca和P的表面修饰层。由此,可以抑制一次颗粒与非水电解质之间的副反应,能减少电池的反应电阻。表面修饰层中的Ca和P的存在例如可以用能量色散型X射线能谱法(TEM-EDX)来确认。

[0038] 表面修饰层例如可以包含含有Ca的化合物和含有P的化合物,可以包含含有Ca和P的化合物。另外,表面修饰层可以包含含有Ca的化合物、含有P的化合物、以及含有Ca和P的化合物。这些化合物可以均匀地分散于锂过渡金属复合氧化物的包括二次颗粒的表面在内的一次颗粒的整个表面,也可以存在于一部分。这些化合物例如为氧化物。

[0039] Ca和P可以存在于表面修饰层中、和一次颗粒的表面附近30nm。由此,减少电池的反应电阻的效果变得更明显。

[0040] 从电池的高容量化和电池的功率特性改善的观点出发,由基于X射线衍射的X射线衍射谱图的(104)面的衍射峰的半值宽度、根据谢勒公式而算出的锂过渡金属复合氧化物的微晶尺寸s优选 $300\text{\AA} \leq s \leq 700\text{\AA}$ 。

[0041] X射线衍射谱图使用粉末X射线衍射装置(Rigaku Corporation制、商品名“RINT-TTR”、射线源Cu-K α)、通过基于以下的条件的粉末X射线衍射法而得到。

[0042] 测定范围:15-120°

[0043] 扫描速度:4°/分钟

[0044] 解析范围:30-120°

[0045] 背景:B-样条

[0046] 曲线函数:分割型伪Voigt函数

[0047] 约束条件:Li (3a)+Ni (3a) =1

[0048] Ni (3a)+Ni (3b) = α (α 为各自的Ni含有比率)

[0049] ICSD No.:98-009-4814

[0050] 谢勒公式用下式表示。下式中,s为微晶尺寸、 λ 为X射线的波长、B为(104)面的衍射峰的半值宽度、 θ 为衍射角(rad)、K为谢勒常数。本实施方式中,K设为0.9。

[0051] $s = K\lambda / B \cos\theta$

[0052] 锂过渡金属复合氧化物可以具有层状结构。作为锂过渡金属复合氧化物的层状结构,例如可以举出属于空间群R-3m的层状结构、属于空间群C2/m的层状结构等。从高容量化、晶体结构的稳定性的观点出发,锂过渡金属复合氧化物优选具有属于空间群R-3m的层状结构。锂过渡金属复合氧化物的层状结构可以包含过渡金属层和Li层。

[0053] 锂过渡金属复合氧化物的层状结构中,存在于Li层的Li以外的金属元素的比率相对于锂过渡金属复合氧化物中的除Li之外的金属元素的总摩尔数为8摩尔%以下。Li层中的Li以外的金属元素的比率超过8摩尔%的情况下,Li层中的Li离子的扩散性降低,电池容量有时降低。存在于Li层的Li以外的金属元素主要为Ni,但也可以包含其他金属元素。Li层中的Li以外的金属元素的比率例如为0.1摩尔%以上。

[0054] 层状结构的Li层中存在的Li以外的金属元素的比率由锂过渡金属复合氧化物的上述基于X射线衍射测定的X射线衍射谱图的Rietveld解析结果而得到。X射线衍射谱图的Rietveld解析中可以使用例如属于Rietveld解析软件的PDXL2(Rigaku Corporation)。

[0055] 锂过渡金属复合氧化物优选的是,上述基于X射线衍射的X射线衍射谱图的(003)面的衍射峰的半值宽度m相对于(110)面的衍射峰的半值宽度n之比m/n为 $0.75 \leq m/n \leq 0.85$ 。如果为该范围,则可以形成使层状结构在面方向上具有适度的应变的状态,因此,可以得到高容量且充放电循环特性得到改善的电池。m/n低于0.75的情况下,层状结构的应变过大,层状结构变脆。另外,m/n超过0.85的情况下,电池容量降低。

[0056] 正极合剂层除上述本实施方式的正极活性物质以外也可以包含其他正极活性物质。作为其他正极活性物质,例如可以举出不含有Ca和P的锂过渡金属复合氧化物。

[0057] 接着,对本实施方式的正极活性物质的制造方法的一例进行说明。正极活性物质的制造方法例如具备如下步骤:将至少包含Ni的复合氧化物与Li原料与Ca原料与P原料混合而得到混合物的步骤;和,将该混合物进行烧成而得到正极活性物质的步骤。

[0058] 至少含有Ni的金属氧化物可以如下制作:在搅拌调整了pH的溶液的反应槽中,分别滴加含有Ni、Co、Al、Mn等的金属盐的溶液和氢氧化钠等碱溶液,将pH调节至碱性(例如8.5~12.5),从而使复合氢氧化物析出(共沉淀),对该金属氢氧化物进行热处理,由此可以制作。烧成温度没有特别限制,例如为250°C~600°C的范围。

[0059] 接着,通过将至少含有Ni的金属氧化物与Li原料与Ca原料与P的原料进行混合,从而得到混合物。作为Li的原料,例如可以举出Li₂CO₃、LiOH、Li₂O₂、Li₂O、LiNO₃、LiNO₂、Li₂SO₄、LiOH·H₂O、LiH、LiF等。作为Ca的原料,可以举出Ca(OH)₂、CaHPO₄、Ca(H₂PO₄)₂、Ca₃(PO₄)₂、

CaO、CaCO₃、CaSO₄、Ca(NO₃)₂、CaCl₂、CaAlO₄等。作为P的原料,可以举出P₂O₅、CaHPO₄、Ca(H₂PO₄)₂、Ca₃(PO₄)₂等。需要说明的是,CaHPO₄、Ca(H₂PO₄)₂和Ca₃(PO₄)₂为能添加Ca和P的原料。另外,混合时,可以将Me原料混合。作为混合时添加的Me原料,可以举出Sr(OH)₂、SrCO₃、ZrO₂、Nb₂O₅、Nb₂O₅·nH₂O、TiO₂、Ti(OH)₄、SiO、SiO₂、Li₂MoO₄、MoO₃、H₂MoO₄、WO₃、Li₂WO₄、Al(OH)₂、Al₂O₃、Al₂(SO₄)₃、Al(NO₃)₃等。

[0060] 通过将上述混合物烧成,从而得到作为正极活性物质的锂过渡金属复合氧化物。混合物例如如下进行烧成:在氧气浓度60%以上的氧气气流中进行,将氧气气流的流量在每10cm³烧成炉中设为0.1L/分钟~4L/分钟的范围或在每1kg混合物中设为1L/分钟以上,从而进行烧成。烧成条件下的、第一设定温度被设定在450°C以下,第一设定温度的保持时间为0小时以上且8小时以下的范围,450°C以下的升温速度为超过1.5°C/分钟且为6.0°C/分钟以下的范围。第二设定温度被设定在450°C以上且680°C以下,第二设定温度的保持时间为0小时以上且8小时以下的范围,450°C以上且680°C以下的升温速度为超过1.0°C/分钟且为4.5°C/分钟以下的范围。另外,是达到最高温度为690°C以上且900°C以下的范围。从超过680°C至达到最高温度的升温速度例如可以设为0.1°C/分钟~3.5°C/分钟。另外,达到最高温度的保持时间可以为1小时以上且10小时以下。另外,该烧成工序可以为多阶段烧成,只要为上述限定的范围内即可,可以在每个温度区域中设定多个。例如,通过变更第一设定温度、第二设定温度、直至最高达到的各升温速度、各保持时间,从而锂过渡金属复合氧化物的结晶性发生变化,可以调整半值宽度之比m/n的值。

[0061] 制作好的锂过渡金属复合氧化物之后可以经过水洗干燥工序、热处理工序。水洗干燥工序可以以公知的方法和条件进行。需要说明的是,可以在水洗后的滤饼状组合中或在热处理工序时添加Me原料。热处理工序例如在真空中、氧气气流中、大气中、在150°C~600°C的温度下进行。作为水洗后或热处理工序时添加的Me原料,例如可以举出氧化钨(WO₃)、钨酸锂(Li₂WO₄、Li₄WO₅、Li₆W₂O₉)、硼酸(H₃BO₃)、硼酸锂(Li₂B₄O₇、Li₃BO₃、LiB₃O₅、LiBO₂)、氧化铝(Al₂O₃)、硫酸铝(Al₂(SO₄)₃)等。

[0062] [负极]

[0063] 负极12例如具有负极集电体、和形成于负极集电体的表面的负极合剂层。负极合剂层优选形成于负极集电体的两面。负极集电体中可以使用铜、铜合金等在负极12的电位范围内稳定的金属的箔、在表层配置有该金属的薄膜等。负极集电体的厚度例如为5μm~30μm。负极合剂层例如包含负极活性物质和粘结剂。负极合剂层的厚度例如在负极集电体的单侧为10μm~150μm。负极12例如可以如下制作:在负极集电体的表面涂布包含负极活性物质、粘结剂等的负极合剂浆料,使涂膜干燥后,进行压延,在负极集电体的两面形成负极合剂层,从而可以制作。

[0064] 作为负极合剂层中所含的负极活性物质,只要可以可逆地吸储、释放锂离子就没有特别限定,通常使用石墨等碳材料。石墨可以为鳞片状石墨、块状石墨、土状石墨等天然石墨、块状人造石墨、石墨化中间相碳微珠等人造石墨中的任意者。另外,作为负极活性物质,可以使用Si、Sn等与Li合金化的金属、包含Si、Sn等的金属化合物、锂钛复合氧化物等。另外,可以使用在这些上设有碳覆膜者。例如可以将SiO_x(0.5≤x≤1.6)所示的含Si化合物、或Li_{2y}SiO_(2+y)(0<y<2)所示的硅酸锂相中分散有Si的微粒的含Si化合物等与石墨并用。

[0065] 作为负极合剂层中所含的粘结剂,例如可以举出苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)、腈-丁

二烯橡胶 (NBR)、羧甲基纤维素 (CMC) 或其盐、聚丙烯酸 (PAA) 或其盐 (可以为 PAA-Na、PAA-K 等、以及部分中和型的盐)、聚乙烯醇 (PVA) 等。它们可以单独使用 1 种, 也可以组合 2 种以上而使用。

[0066] [分隔件]

[0067] 分隔件 13 中使用例如具有离子透过性和绝缘性的多孔片。作为多孔片的具体例, 可以举出微多孔薄膜、机织布、无纺布等。作为分隔件的材质, 适合的是, 聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃、纤维素等。分隔件 13 可以为单层结构, 也可以具有层叠结构。另外, 在分隔件 13 的表面可以设置芳族聚酰胺树脂等耐热性高的树脂层、包含无机化合物的填料的填料层。

[0068] [非水电解质]

[0069] 非水电解质例如包含非水溶剂、和溶解于非水溶剂的电解质盐。非水溶剂中例如可以使用酯类、醚类、乙腈等腈类、二甲基甲酰胺等酰胺类、和它们的 2 种以上的混合溶剂等。非水溶剂可以含有将这些溶剂的氢原子的至少一部分用氟等卤素原子取代而成的卤素取代物。作为卤素取代物, 可以举出氟代碳酸亚乙酯 (FEC) 等氟代环状碳酸酯、氟代链状碳酸酯、氟代丙酸甲酯 (FMP) 等氟代链状羧酸酯等。

[0070] 作为上述酯类的例子, 可以举出碳酸亚乙酯 (EC)、碳酸亚丙酯 (PC)、碳酸亚丁酯等环状碳酸酯、碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸甲乙酯 (EMC)、碳酸二乙酯 (DEC)、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯、碳酸甲基异丙酯等链状碳酸酯、 γ -丁内酯 (GBL)、 γ -戊内酯 (GVL) 等环状羧酸酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯 (MP)、丙酸乙酯等链状羧酸酯等。

[0071] 作为上述醚类的例子, 可以举出 1,3-二氧戊环、4-甲基-1,3-二氧戊环、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、环氧丙烷、1,2-环氧丁烷、1,3-二氧杂环己烷、1,4-二氧杂环己烷、1,3,5-三氧杂环己烷、呋喃、2-甲基呋喃、1,8-桉树脑、冠醚等环状醚、1,2-二甲氧基乙烷、二乙醚、二丙醚、二异丙醚、二丁醚、二己醚、乙基乙烯醚、丁基乙烯醚、甲基苯醚、乙基苯醚、丁基苯醚、戊基苯醚、甲氧基甲苯、苄基乙醚、二苯醚、二苄醚、邻二甲氧基苯、1,2-二乙氧基乙烷、1,2-二丁氧基乙烷、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇二丁醚、1,1-二甲氧基甲烷、1,1-二乙氧基乙烷、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚等链状醚等。

[0072] 电解质盐优选为锂盐。作为锂盐的例子, 可以举出 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSCN 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}(\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_4)$ 、 $\text{LiPF}_{6-x}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_x$ ($1 < x < 6$, n 为 1 或 2)、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、氯硼烷锂、低级脂肪族羧酸锂、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Li}(\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_2)$ 等硼酸盐类、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$ ($\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2$) { m 为 0 以上的整数} 等酰亚胺盐类等。锂盐可以单独使用 1 种, 也可以混合多种而使用。这些中, 从离子传导性、电化学稳定性等的观点出发, 优选使用 LiPF_6 。锂盐的浓度例如相对于每 1L 非水溶剂为 0.5 摩尔 ~ 2 摩尔。另外, 可以进一步添加碳酸亚乙烯酯、丙磺酸内酯系添加剂。

[0073] 实施例

[0074] 以下, 根据实施例和比较例对本公开进一步进行说明, 但本公开不限于以下的实施例。

[0075] <实施例 1-1>

[0076] [正极活性物质的制作]

[0077] 将通过共沉淀法而得到的 $[\text{Ni}_{0.94}\text{Mn}_{0.02}\text{Al}_{0.04}](\text{OH})_2$ 所示的复合氢氧化物在 500°C 下烧成 8 小时, 得到金属氧化物 ($\text{Ni}_{0.94}\text{Mn}_{0.02}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$)。接着, 以相对于 Ni、Mn 和 Al 的总量而言

的Ca和P的摩尔比分别成为0.5摩尔%的方式,将上述金属氧化物和 CaHPO_4 混合,进而,以相对于Ni、Mn、Al、Ca和P的总量而言的Li的摩尔比成为103摩尔%的方式,将氢氧化锂一水合物($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)混合,得到混合物。使该混合物在氧气浓度95%的氧气气流下(相对于每1kg混合物为3L/分钟的流量),将该混合物以升温速度 $4^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 从室温升温至 400°C 后,以升温速度 $2^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 从 400°C 升温至 650°C 。之后,以升温速度 $1^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 从 650°C 升温至 700°C 后,保持6小时,得到锂过渡金属复合氧化物。对于该锂过渡金属复合氧化物,进行水洗、干燥,得到实施例1-1的正极活性物质。需要说明的是,利用TEM-EDX,确认了在正极活性物质的表面存在含有Ca和P的表面修饰层。

[0078] 利用ICP发射光谱分析装置(Thermo Fisher Scientific制、iCAP6300),测定得到的正极活性物质,结果确认了后述的表1所示的元素作为除Li、O之外的元素。另外,利用TEM-EDX,可以确认在包括二次颗粒的表面在内的一次颗粒的表面存在Ca和P。

[0079] [正极的制作]

[0080] 将95质量份的上述正极活性物质与3质量份的乙炔黑(AB)与2质量份的聚偏二氟乙烯(PVDF)混合,进一步加入适量的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),制备正极合剂浆料。接着,将正极合剂浆料涂布于由铝箔形成的正极集电体的两面,使涂膜干燥后,利用压延辊对涂膜进行压延,切成规定的电极尺寸,制作正极。需要说明的是,在正极的一部分设有正极集电体的表面露出的露出部。

[0081] [非水电解质的制备]

[0082] 将碳酸亚乙酯(EC)与碳酸甲乙酯(EMC)与碳酸二甲酯(DMC)以3:3:4的体积比混合。使六氟化磷酸锂(LiPF_6)以成为1.2摩尔/升的浓度的方式溶解于该混合溶剂,制备非水电解质。

[0083] [试验电池单元的制作]

[0084] 分别在正极的露出部安装正极引线、在作为负极的Li金属箔安装负极引线,隔着聚烯烃制的分隔件将正极与负极卷绕成螺旋状后,沿径向进行加压成型,制作扁平状的卷绕型电极体。将该电极体收纳于由铝层压片构成的外壳体内,注入上述非水电解质后,将外壳体的开口部密封,得到试验电池单元。

[0085] [反应电阻的评价]

[0086] 在环境温度 25°C 下,对于试验电池单元,以电流值0.2C进行恒定电流充电直至4.3V后,以4.3V进行恒定电压充电直至成为电流值0.01C。然后,以电流值0.2C进行恒定电流放电直至电池单元电压成为2.5V。之后,再次以电流值0.2C进行恒定电流充电直至电池单元电压成为4.3V,之后,以4.3V进行恒定电压充电直至电流值成为0.01C。接着,用交流阻抗测定器,测定试验电池单元的20kHz~0.01Hz的交流阻抗。由得到的测定数据,描绘柯尔-柯尔图(Cole-Cole plot),由10Hz~0.1Hz之间的圆弧的大小,求出反应电阻。

[0087] <比较例1-1>

[0088] 正极活性物质的制作中,未混合P原料,以相对于Ni、Mn和Al的总量而言的Ca的摩尔比成为0.5摩尔%的方式,混合上述金属氧化物和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,除此之外,与实施例1-1同样地制作试验电池单元并进行评价。

[0089] <比较例1-2>

[0090] 正极活性物质的制作中,未混合Ca原料,以相对于Ni、Mn和Al的总量而言的P的摩

尔比成为0.5摩尔%的方式,混合上述金属氧化物和 P_2O_5 ,以及将该混合物以升温速度 $5^{\circ}C/$ 分钟从室温升温至 $650^{\circ}C$,以升温速度 $4^{\circ}C/$ 分钟从 $650^{\circ}C$ 升温至 $700^{\circ}C$ 后,保持6小时,除此之外,与实施例1-1同样地制作试验电池单元并进行评价。

[0091] <比较例1-3>

[0092] 正极活性物质的制作中,将金属氧化物的组成变更为 $Ni_{0.94}Mn_{0.02}Al_{0.04}O_2$,混合物制作时未混合Ca原料和P原料,以及以相对于Ni、Mn和Al的总量而言的Ca和P的摩尔比分别成为1摩尔%的方式,正极制作时混合 $Ca(OH)_2$ 和 Li_3PO_4 ,除此之外,与实施例1-1同样地制作试验电池单元并进行评价。

[0093] <比较例1-4>

[0094] 正极活性物质的制作中,将金属氧化物的组成变更为 $Ni_{0.94}Mn_{0.02}Al_{0.04}O_2$,混合物制作时未混合Ca原料和P原料,以相对于Ni、Mn和Al的总量而言的Sr的比率成为1摩尔%的方式,混合 $Sr(OH)_2$,以及以相对于Ni、Mn和Al的总量而言的P的摩尔比成为1摩尔%的方式,正极制作时混合 Li_3PO_4 ,除此之外,与实施例1-1同样地制作试验电池单元并进行评价。

[0095] <实施例2-1>

[0096] 如以下制作正极活性物质,除此之外,与实施例1-1同样地制作试验电池单元并进行评价。

[0097] (1)将通过共沉淀法而得到的 $[Ni_{0.89}Co_{0.02}Mn_{0.09}] (OH)_2$ 所示的复合氢氧化物在 $400^{\circ}C$ 下烧成8小时,得到金属氧化物($Ni_{0.89}Co_{0.02}Mn_{0.09}O_2$)。接着,以相对于Ni、Co和Mn的总量而言的Ca和P的摩尔比分别成为0.25摩尔%的方式,混合上述金属氧化物和 $CaHPO_4$,进一步以相对于Ni、Co、Mn、Ca和P的总量而言的Li的摩尔比成为105摩尔%的方式,混合氢氧化锂一水合物($LiOH \cdot H_2O$),得到混合物。使该混合物在氧气浓度95%的氧气气流下(相对于每1kg混合物为2L/分钟的流量),将该混合物以升温速度 $4^{\circ}C/$ 分钟从室温升温至 $400^{\circ}C$ 后,在 $400^{\circ}C$ 下保持4小时后,以升温速度 $3^{\circ}C/$ 分钟从 $400^{\circ}C$ 升温至 $680^{\circ}C$ 。之后,以升温速度 $0.5^{\circ}C/$ 分钟从 $680^{\circ}C$ 升温至 $750^{\circ}C$ 后,保持4小时,得到锂过渡金属复合氧化物。对于该锂过渡金属复合氧化物,进行水洗、干燥,得到实施例2-1的正极活性物质。

[0098] <实施例2-2>

[0099] 正极活性物质的制作中,将金属氧化物的组成变更为 $Ni_{0.93}Co_{0.02}Al_{0.05}O_2$,以相对于Ni、Co和Al的总量而言的Ca和P的摩尔比分别成为1.5摩尔%、Ti的摩尔比成为1摩尔%的方式,混合上述金属氧化物、 $CaHPO_4$ 和 TiO_2 ,以相对于Ni、Co、Al、Ca、P和Ti的总量而言的Li的摩尔比成为102摩尔%的方式,混合氢氧化锂一水合物($LiOH \cdot H_2O$),以及以升温速度 $0.5^{\circ}C/$ 分钟从 $680^{\circ}C$ 升温至 $720^{\circ}C$ 后,保持3小时,除此之外,与实施例2-1同样地制作试验电池单元并进行评价。

[0100] <实施例2-3>

[0101] 正极活性物质的制作中,将金属氧化物的组成变更为 $Ni_{0.90}Co_{0.05}Mn_{0.05}O_2$,以相对于Ni、Co和Mn的总量而言的Ca和P的摩尔比分别成为0.25摩尔%、Zr的摩尔比成为0.5摩尔%的方式,混合上述金属氧化物、 $CaHPO_4$ 和 ZrO_2 ,以及使该混合物在氧气浓度95%的氧气气流下、以相对于每1kg混合物为6L/分钟的流量进行烧成,除此之外,与实施例2-1同样地制作试验电池单元并进行评价。

[0102] <比较例2-1>

[0103] 正极活性物质的制作中,混合物制作时不混合Ca原料和P原料,以相对于Ni、Co和Mn的总量而言的Zr的比率成为1摩尔%的方式,混合 ZrO_2 ,除此之外,与实施例2-1同样地制作试验电池单元并进行评价。

[0104] <实施例3-1>

[0105] 如以下制作正极活性物质,除此之外,与实施例1-1同样地制作试验电池单元并进行评价。

[0106] (1)将通过共沉淀法而得到的 $[Ni_{0.82}Co_{0.08}Mn_{0.10}] (OH)_2$ 所示的复合氢氧化物在400℃下烧成8小时,得到金属氧化物($Ni_{0.82}Co_{0.08}Mn_{0.10}O_2$)。接着,以相对于Ni、Co和Mn的总量而言的Ca的摩尔比成为0.5摩尔%、P的摩尔比成为1摩尔%、Si的摩尔比成为0.5摩尔%的方式,混合上述金属氧化物、 $Ca (H_2PO_4)_2$ 和SiO,进一步以相对于Ni、Co、Mn、Ca、P和Si的总量而言的Li的摩尔比成为105摩尔%的方式,混合氢氧化锂一水合物($LiOH \cdot H_2O$),得到混合物。使该混合物在氧气浓度90%的氧气气流下(相对于每1kg混合物为5L/分钟的流量),将该混合物以升温速度2℃/分钟、从室温升温至400℃后,以升温速度1.5℃/分钟从400℃升温至650℃后,在650℃下保持2小时。之后,以升温速度1℃/分钟从650℃升温至780℃后,保持4小时,得到锂过渡金属复合氧化物。对于该锂过渡金属复合氧化物,进行水洗、干燥,得到实施例3-1的正极活性物质。

[0107] <实施例3-2>

[0108] 正极活性物质的制作中,以相对于Ni、Co和Mn的总量而言的Ca的摩尔比成为1.5摩尔%、P的摩尔比成为1摩尔%、Mo的摩尔比成为0.5摩尔%的方式,混合上述金属氧化物、 $Ca_3 (PO_4)_2$ 和 Li_2MoO_4 ,以相对于Ni、Co和Mn的总量而言的B的摩尔比成为1摩尔%的方式,以及在锂过渡金属复合氧化物中混合 H_3BO_4 ,在氧气气流中、以400℃进行热处理,得到正极活性物质,除此之外,与实施例3-1同样地制作试验电池单元并进行评价。

[0109] <实施例3-3>

[0110] 正极活性物质的制作中,以相对于Ni、Co和Mn的总量而言的Ca的摩尔比成为0.5摩尔%、P的摩尔比成为0.25摩尔%、Sr的摩尔比成为0.25摩尔%、W的摩尔比成为0.5摩尔%的方式,混合上述金属氧化物、 $CaHPO_4$ 、 $Sr (OH)_2$ 和 WO_3 ,除此之外,与实施例3-1同样地制作试验电池单元并进行评价。

[0111] <实施例3-4>

[0112] 正极活性物质的制作中,将金属氧化物的组成变更为 $Ni_{0.84}Co_{0.08}Mn_{0.08}O_2$,以相对于Ni、Co和Mn的总量而言的Ca和P的摩尔比分别成为1.75摩尔%的方式,混合上述金属氧化物、 $Ca (OH)_2$ 和 Li_3PO_4 ,使该混合物在氧气浓度95%的氧气气流下、以相对于每1kg混合物为0.8L/分钟的流量进行烧成,以及以升温速度1℃/分钟从650℃升温至780℃后,保持8小时,除此之外,与实施例3-1同样地制作试验电池单元并进行评价。

[0113] <比较例3-1>

[0114] 正极活性物质的制作中,混合物制作时未混合Ca原料和P原料,除此之外,与实施例3-1同样地制作试验电池单元并进行评价。

[0115] 将实施例和比较例的试验电池单元的评价结果分开示于表1~3。另外,表1~3中一并示出正极活性物质的组成、一次颗粒表面的Ca和P的有无、Li层中的Li以外的金属元素的比率、微晶尺寸s和半值宽度之比m/n。表1中,比较例1-1以外的试验电池单元的反应电阻

是将比较例1-1的试验电池单元的反应电阻设为100而相对地表示的。另外,表2~3中,实施例的反应电阻是将比较例的试验电池单元的反应电阻设为100而相对地表示的。

[0116] [表1]

	正极活性物质的组成				一次颗粒表面的Ca和P的存在	Li层中的Li以外的金属元素的比率[摩尔%]	微晶尺寸s [Å]	半值宽度之比 m/n	电池电阻
	Ni	Ca	P	Me					
[0117] 实施例 1-1	93	0.5	0.5	Mn 2 Al 4	有	2.6	402	0.76	71
比较例 1-1	93.5	0.5	0	Mn 2 Al 4	有	4.2	369	0.76	100
比较例 1-2	93.5	0	0.5	Mn 2 Al 4	有	5.5	507	0.71	116
比较例 1-3	93	1	1	Mn 3 Al 2	无	3.1	395	0.81	108
比较例 1-4	93	0	1	Mn 3 Al 2 Sr 1	无	3.4	346	0.79	105

[0118] [表2]

	正极活性物质的组成				一次颗粒表面的Ca和P的存在	Li层中的Li以外的金属元素的比率[摩尔%]	微晶尺寸s [Å]	半值宽度之比 m/n	电池电阻
	Ni	Ca	P	Me					
[0119] 实施例 2-1	88	0.25	0.25	Co 2 Mn 9 Nb 0.5	有	5.9	404	0.75	67
实施例 2-2	89	1.5	1.5	Co 2 Al 5 Ti 1	有	3.3	373	0.79	60
实施例 2-3	89	0.25	0.25	Co 5 Mn 5 Zr 0.5	有	2.0	528	0.77	57
比较例 2-1	88	0	0	Co 2 Mn 9 Zr 1	无	3.7	483	0.80	100

[0120] [表3]

	正极活性物质的组成				一次颗粒表面的Ca和P的存在	Li层中的Li以外的金属元素的比率[摩尔%]	微晶尺寸s [Å]	半值宽度之比 m/n	电池电阻
	Ni	Ca	P	Me					
[0121] 实施例 3-1	80	0.5	1	Co 8 Mn 10 Si 0.5	有	1.5	448	0.83	88
实施例 3-2	78	1.5	1	Co 8 Mn 10 B 1 Mo 0.5	有	1.7	460	0.76	69
实施例 3-3	80.5	0.5	0.25	Co 8 Mn 10 Sr 0.25 W 0.5	有	3.4	503	0.79	67
实施例 3-4	80.5	1.75	1.75	Co 8 Mn 8	有	0.9	662	0.72	94
比较例 3-1	82	0	0	Co 8 Mn 10	无	2.5	532	0.77	100

[0122] 表1~3中,实施例的试验电池单元与比较例的试验电池单元相比,反应电阻得到减少。由此可知,通过在构成作为正极活性物质的锂过渡金属复合氧化物的一次颗粒的表面形成含有Ca和P的表面修饰层,从而可以抑制反应电阻。

[0123] 通过以下的实施方式,对本公开进一步进行说明。

[0124] 构成1:

[0125] 一种非水电解质二次电池用正极活性物质,其包含锂过渡金属复合氧化物,

[0126] 前述锂过渡金属复合氧化物含有Ni、Ca、P和Me (Me为选自由B、Al、Si、Ti、Mn、Fe、Co、Sr、Zr、Nb、Mo、Sn、W和Bi组成的组中的至少1种元素),

[0127] 前述锂过渡金属复合氧化物中的Ni的比率相对于除Li之外的金属元素的总摩尔

数为75摩尔%以上且95摩尔%以下，

[0128] 前述锂过渡金属复合氧化物中的Ca的比率相对于除Li之外的金属元素的总摩尔数超过0摩尔%且为2摩尔%以下，

[0129] 前述锂过渡金属复合氧化物中的P的比率相对于除Li之外的金属元素的总摩尔数超过0摩尔%且为2摩尔%以下，

[0130] 前述锂过渡金属复合氧化物中的Me的比率相对于除Li之外的金属元素的总摩尔数为2摩尔%以上且低于25摩尔%，

[0131] 前述锂过渡金属复合氧化物包含一次颗粒聚集而形成的二次颗粒，

[0132] 在包括前述二次颗粒的表面在内的前述一次颗粒的表面存在含有Ca和P的表面修饰层。

[0133] 构成2：

[0134] 根据构成1所述的非水电解质二次电池用正极活性物质，其中，

[0135] 前述锂过渡金属复合氧化物具有层状结构，

[0136] 前述层状结构的Li层中存在的Li以外的金属元素的比率相对于前述锂过渡金属复合氧化物中的除Li之外的金属元素的总摩尔数为8摩尔%以下。

[0137] 构成3：

[0138] 根据构成1或2所述的非水电解质二次电池用正极活性物质，其中，

[0139] 由基于X射线衍射的X射线衍射谱图的(104)面的衍射峰的半值宽度、根据谢勒公式而算出的前述锂过渡金属复合氧化物的微晶尺寸s为

[0140] $300\text{\AA} \leq s \leq 700\text{\AA}$ 。

[0141] 构成4：

[0142] 根据构成1~3中任一者所述的非水电解质二次电池用正极活性物质，其中，

[0143] 基于X射线衍射的X射线衍射谱图的(003)面的衍射峰的半值宽度m相对于(110)面的衍射峰的半值宽度n之比 m/n 为 $0.75 \leq m/n \leq 0.85$ 。

[0144] 构成5：

[0145] 一种非水电解质二次电池用正极活性物质的制造方法，其包括如下步骤：

[0146] 将至少含有Ni的金属氧化物与Li原料与Ca原料与P原料混合而得到混合物的步骤；和，

[0147] 将前述混合物进行烧成的步骤。

[0148] 构成6：

[0149] 一种非水电解质二次电池，其具备：包含构成1~4中任一者所述的非水电解质二次电池用正极活性物质的正极、负极和非水电解质。

[0150] 附图标记说明

[0151] 10二次电池、11正极、12负极、13分隔件、14电极体、16外壳体、17封口体、18、19绝缘板、20正极引线、21负极引线、22沟槽部、23内部端子板、24下阀体、25绝缘构件、26上阀体、27盖、28垫片。

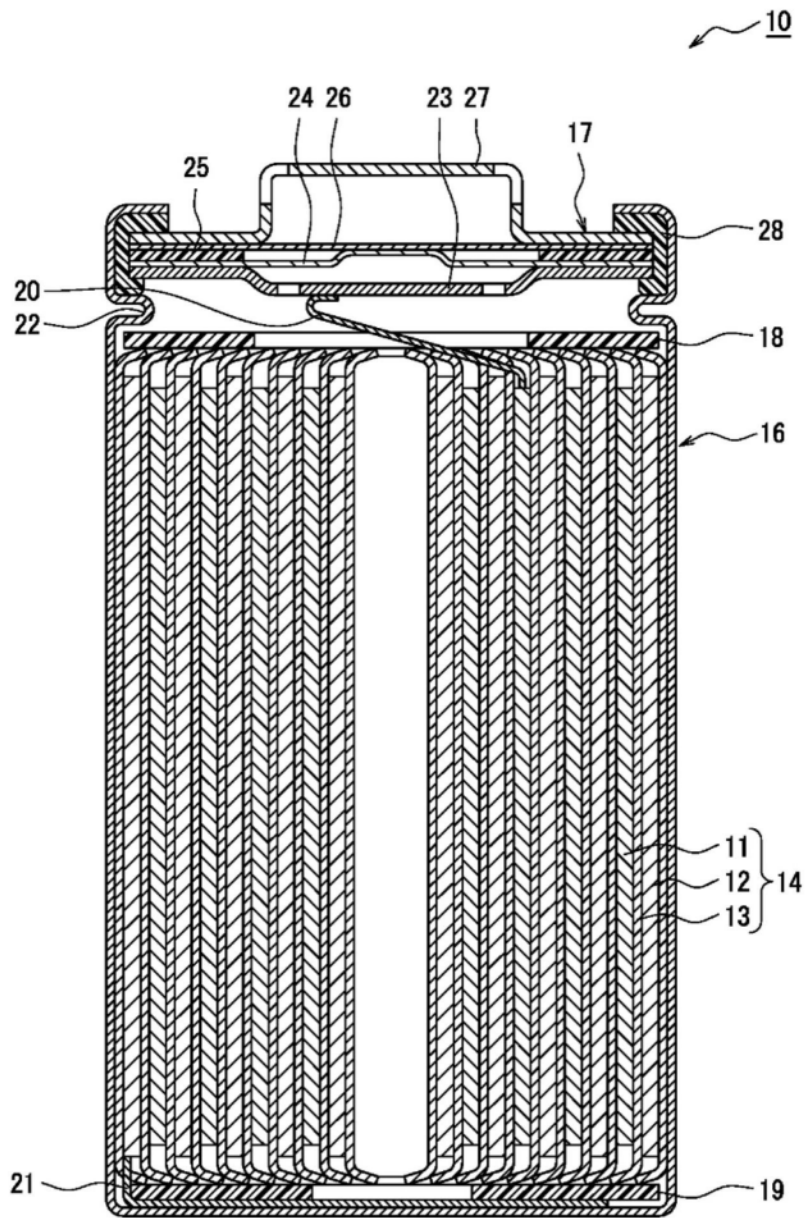


图1