(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 113474921 A
(43)申请公布日 2021.10.01

(21)申请号 202080016223.0

(22)申请日 2020.02.26

(30)优先权数据
2019-033322 2019.02.26 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2021.08.23

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/007738 2020.02.26

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2020/175552 JA 2020.09.03

(71)申请人 住友金属矿山株式会社
地址 日本东京都

(72)发明人 东间崇洋 小川贵裕 松浦祥之 渔师一臣

(74)专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243
代理人 陈彦 许京文

(51)Int.Cl.
H01M 4/525(2006.01)
C01G 53/00(2006.01)
H01M 4/36(2006.01)
H01M 4/505(2006.01)

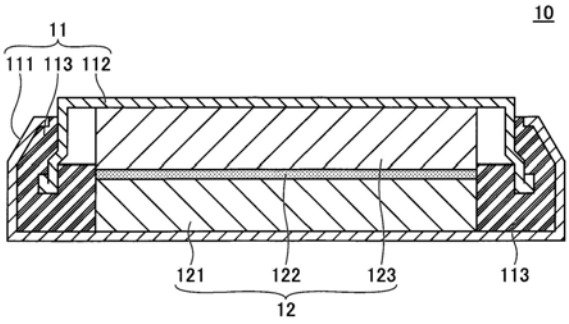
权利要求书1页 说明书14页 附图1页

(54)发明名称

锂离子二次电池用正极活性物质、锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法、锂离子二次电池

(57)摘要

提供一种锂离子二次电池用正极活性物质，其为含有锂金属复合氧化物的锂离子二次电池用正极活性物质，上述锂金属复合氧化物以物质量的比计为Li:Ni:Co:M＝1+a:1-x-y:x:y的比例含有锂(Li)、镍(Ni)、钴(Co)以及元素M(M)(其中，-0.05≤a≤0.50，0≤x≤0.35，0≤y≤0.35，上述元素M为选自Mg、Ca、Al、Si、Fe、Cr、Mn、V、Mo、W、Nb、Ti、Zr中的至少1种元素)，将4.3V(vs.Li^+/Li)充电时的上述锂金属复合氧化物的粒子利用STEM-EDS进行观测的情况下，NiO层的厚度为200nm以下，比表面积为0.7m^2/g以上2.0m^2/g以下。



CN 113474921 A

1.一种锂离子二次电池用正极活性物质,其为含有锂金属复合氧化物的锂离子二次电池用正极活性物质,

所述锂金属复合氧化物以物质量的比计为Li:Ni:Co:M＝1+a:1-x-y:x:y的比例含有锂(Li)、镍(Ni)、钴(Co)以及元素M(M),其中,-0.05≤a≤0.50,0≤x≤0.35,0≤y≤0.35,所述元素M为选自Mg、Ca、Al、Si、Fe、Cr、Mn、V、Mo、W、Nb、Ti、Zr、Ta中的至少1种元素,

将4.3V(vs.Li^+/Li)充电时的所述锂金属复合氧化物的粒子利用STEM-EDS进行观测的情况下,NiO层的厚度为200nm以下,

比表面积为0.7m^2/g以上2.0m^2/g以下。

2.根据权利要求1所述的锂离子二次电池用正极活性物质,

在利用激光衍射散射法的粒度分布中,体积平均粒径(MV)为5μm以上20μm以下。

3.根据权利要求1所述的锂离子二次电池用正极活性物质,

所述元素M均匀地分布于所述锂金属复合氧化物的二次粒子的内部、均匀地被覆所述二次粒子的表面的任一者,或者这两者。

4.一种锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法,其包括下述工序:

干燥工序,将金属复合氢氧化物在105℃以上120℃以下进行加热,获得干燥金属复合氢氧化物;

混合工序,将所述干燥金属复合氢氧化物与锂化合物进行混合,形成锂混合物;以及

烧成工序,将由所述混合工序形成的所述锂混合物在氧化性气氛中,在650℃以上900℃以下的温度进行烧成,

所述金属复合氢氧化物以物质量的比计为Ni:Co:M＝1-x-y:x:y的比例含有镍(Ni)、钴(Co)以及元素M(M),其中,0≤x≤0.35,0≤y≤0.35,所述元素M为选自Mg、Ca、Al、Si、Fe、Cr、Mn、V、Mo、W、Nb、Ti、Zr、Ta中的至少1种元素,

所述烧成工序后获得的锂离子二次电池用正极活性物质的比表面积为0.7m^2/g以上2.0m^2/g以下。

5.一种锂离子二次电池,其具有正极,所述正极包含权利要求1～3中任一项所述的锂离子二次电池用正极活性物质。

锂离子二次电池用正极活性物质、锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法、锂离子二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子二次电池用正极活性物质、锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法、锂离子二次电池。

背景技术

[0002] 近年来，伴随着便携电话、笔记本型个人电脑等便携电子设备的普及，强烈期望具有高能量密度的小型且轻量的非水系电解质二次电池的开发。此外，作为面向电动汽车、各种混合动力汽车、燃料电池汽车等电动车(xEV)的电池，强烈期望容量密度优异的二次电池的开发。

[0003] 作为满足这样的要求的二次电池，具有锂离子二次电池。锂离子二次电池由负极和正极、电解质等构成，负极和正极的活性物质使用了能够将锂脱离和插入的材料。

[0004] 这样的锂离子二次电池目前研究、开发正在积极地进行着，其中，将层状或尖晶石型的锂金属复合氧化物用于正极材料的锂离子二次电池获得4V级的高电压，因此作为具有高能量密度的电池，实用化进行着。

[0005] 作为迄今为止主要提出的材料，可举出合成比较容易的锂钴复合氧化物($LiCoO_2$)、使用了与钴相比便宜的镍的锂镍复合氧化物($LiNiO_2$)、锂镍钴锰复合氧化物($LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$)、使用了锰的锂锰复合氧化物($LiMn_2O_4$)等。

[0006] 为了获得能量密度优异的锂离子二次电池，需要正极活性物质具有高充放电容量。这里，已知为了增加电池容量，增加正极活性物质的镍(Ni)比率是有效的。镍与钴、锰相比，具有低电化学势，有助于充放电的过渡金属价数的变化增加，充放电容量增加。然而，如果提高镍比率，则作为负面作用，热稳定性降低。因此，一直以来研究了提高热稳定性的方法，已知将热稳定性高的正极材，例如锂锰复合氧化物与锂镍复合氧化物混合以确保热稳定性的方法。

[0007] 专利文献1中公开了将具有规定的组成的镍锂复合氧化物与锂锰复合氧化物以80:20～90:10的混合比(质量比)混合而成的正极活性物质。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特开2008-282667号公报

发明内容

[0011] 发明所要解决的课题

[0012] 然而，如专利文献1所公开的正极活性物质那样，在将二组成的粒子进行混合的方法中，存在本质上难以提高能量密度这样的问题。

[0013] 认为这是由于:锂离子二次电池用正极活性物质的热稳定性降低伴随着由充电导致的锂脱离，锂离子二次电池用正极活性物质的结构变得不稳定，在处于充电状态的情况

下,从锂离子二次电池用正极活性物质放出的氧与电解质等所包含的有机物发生发热反应。因此,要求能够抑制处于充电状态的情况下的氧放出的锂离子二次电池用正极活性物质。

[0014] 因此,鉴于上述现有技术所具有的问题,在本发明的一侧面,目的在于提供抑制了充电状态下的氧放出的锂离子二次电池用正极活性物质。

[0015] 用于解决课题的方法

[0016] 为了解决上述课题,根据本发明的一方式,提供一种锂离子二次电池用正极活性物质,其为含有锂金属复合氧化物的锂离子二次电池用正极活性物质,

[0017] 上述锂金属复合氧化物以物质量的比计为Li:Ni:Co:M=1+a:1-x-y:x:y的比例含有锂(Li)、镍(Ni)、钴(Co)以及元素M(M)(其中,-0.05≤a≤0.50,0≤x≤0.35,0≤y≤0.35,上述元素M为选自Mg、Ca、Al、Si、Fe、Cr、Mn、V、Mo、W、Nb、Ti、Zr、Ta中的至少1种元素),

[0018] 将4.3V(vs.Li^+/Li)充电时的上述锂金属复合氧化物的粒子利用STEM-EDS进行观测的情况下,NiO层的厚度为200nm以下,

[0019] 比表面积为0.7m^2/g以上2.0m^2/g以下。

[0020] 发明的效果

[0021] 根据本发明的一方式,能够提供抑制了充电状态下的氧放出的锂离子二次电池用正极活性物质。

附图说明

[0022] 图1为电池评价中规定的2032型纽扣电池的概略截面图。

具体实施方式

[0023] 以下,对于本具体实施方式,参照附图进行说明,本发明并不限制于下述实施方式,能够不脱离本发明的范围,在下述实施方式中施加各种变形和置换。

[0024] [锂离子二次电池用正极活性物质]

[0025] 本实施方式的锂离子二次电池用正极活性物质(以下,也简单地记载为“正极活性物质”)能够含有锂金属复合氧化物。

[0026] 锂金属复合氧化物能够以物质量的比计为Li:Ni:Co:M=1+a:1-x-y:x:y的比例含有锂(Li)、镍(Ni)、钴(Co)以及元素M(M)。然而,上述式中的a、x、y优选分别满足-0.05≤a≤0.50,0≤x≤0.35,0≤y≤0.35。此外,元素M能够采用选自Mg、Ca、Al、Si、Fe、Cr、Mn、V、Mo、W、Nb、Ti、Zr、Ta中的至少1种元素。

[0027] 而且,在将4.3V(vs.Li^+/Li)充电时的锂金属复合氧化物的粒子利用STEM-EDS进行观测的情况下,能够使NiO层的厚度为200nm以下。此外,能够使比表面积为0.7m^2/g以上2.0m^2/g以下。

[0028] 本发明的发明人对于用于制成抑制了充电状态下的氧放出的正极活性物质而作为正极活性物质使用的锂金属复合氧化物的粉体特性、相对于电池的正极电阻的影响,进行了深入研究。

[0029] 其结果发现,有时在充电时的锂金属复合氧化物的粒子表面,形成NiO层(氧化镍层),涉及的NiO层的厚度与从充电时的正极活性物质的氧放出量之间存在相关。进一步,发

现由于电极中的粒子间的电化学反应的不均匀性，由Li过剩地脱离的粒子易于形成NiO层，因此控制粒子特性，使比表面积成为规定的范围，电化学反应均匀地发生，从而抑制氧放出，获得高热稳定性。因此，发现通过抑制所包含的锂金属复合氧化物的粒子表面的NiO层的厚度，制成具有规定的粒子特性的正极活性物质，从而抑制充电状态下的氧放出，提高热稳定，完成发明。

[0030] 本实施方式的正极活性物质如上述那样，能够含有锂金属复合氧化物。本实施方式的正极活性物质也能够由锂金属复合氧化物构成。

[0031] 锂金属复合氧化物能够以物质量的比计为Li:Ni:Co:M＝1+a:1-x-y:x:y的比例含有锂(Li)、镍(Ni)、钴(Co)以及元素M(M)。上述式中的a、x、y优选分别满足-0.05≤a≤0.50，0≤x≤0.35，0≤y≤0.35。

[0032] 表示锂(Li)的过剩量的a的值如上述那样，优选为-0.05以上0.50以下，更优选为0以上0.20以下，进一步优选为0以上0.10以下。

[0033] 通过使a为-0.05以上0.50以下，从而能够使使用涉及的含有锂金属复合氧化物的正极活性物质作为正极材料的二次电池的输出特性和电池容量提高。与此相对，在a的值小于-0.05时，涉及的二次电池的正极电阻变大，因此有不能充分地提高输出特性的担忧。另一方面，如果超过0.50，则有初始放电容量降低，正极电阻变大的担忧。

[0034] 表示钴的含量的x如上述那样，能够设为0以上0.35以下。然而，特别是在提高镍的含量的情况下，x也能够成为例如0以上0.20以下那样，钴的比率降低的方式选择其含量。

[0035] 锂金属复合氧化物在将包含该锂金属复合氧化物的正极活性物质用于二次电池的情况下，为了进一步改善二次电池的耐久性、输出特性，除了上述锂、镍、钴以外，可以含有作为添加元素的元素M。作为元素M，能够使用选自镁(Mg)、钙(Ca)、铝(Al)、硅(Si)、铁(Fe)、铬(Cr)、锰(Mn)、钒(V)、钼(Mo)、钨(W)、铌(Nb)、钛(Ti)、锆(Zr)、钽(Ta)中的1种以上。

[0036] 表示元素M的含量的y的值优选为0以上0.35以下，更优选为0以上0.10以下，进一步优选为0.001以上0.05以下。通过使y的值为0.35以下，从而能够充分地确保有助于Redox反应的金属元素，能够充分地提高电池容量。此外，元素M不添加也可以，因此能够设为0以上。

[0037] 元素M可以均匀地分散于正极活性物质所包含的锂金属复合氧化物的二次粒子内部，也可以被覆锂金属复合氧化物的二次粒子表面。进一步，可以使元素M均匀地分散于锂金属复合氧化物的二次粒子内部之后，被覆锂金属复合氧化物的二次粒子的表面。即，优选元素M均匀地分布于锂金属复合氧化物的二次粒子的内部、或均匀地被覆该二次粒子的表面的任一者，或者这两者。

[0038] 另外，元素M无论以怎样的方式包含于锂金属复合氧化物中，都优选以其添加量满足已经描述的范围的方式进行控制。

[0039] 本实施方式的锂金属复合氧化物能够以例如通式$Li_{1+a}Ni_{1-x-y}Co_xM_yO_{2+z}$来表示。另外，对于上述通式中的a、x、y，由于已经描述，因此这里省略说明。此外，z优选为例如0≤z≤0.10。

[0040] 本实施方式的正极活性物质能够含有一次粒子、多个一次粒子凝集而形成的二次粒子。本实施方式的正极活性物质也能够由多个一次粒子凝集而形成的二次粒子构成。

[0041] 另外，涉及的一次粒子、二次粒子能够采用例如锂金属复合氧化物的粒子。

[0042] 而且，本实施方式的正极活性物质在将4.3V(vs.Li^+/Li)充电时的锂金属复合氧化物的粒子利用STEM-EDS(Scanning Transmission Electron Microscope(扫描型透射电子显微镜)-Energy dispersive X-ray spectrometry(能量分散型X射线分析))进行观测的情况下，NiO层的厚度优选为200nm以下。

[0043] 如已经描述的那样，根据本发明的发明人等的研究，有时在充电时的锂金属复合氧化物的粒子表面，形成NiO层(氧化镍层)，涉及的NiO层的厚度与从充电时的正极活性物质的氧放出量之间存在相关。而且，在将4.3V(vs.Li^+/Li)充电时的锂金属复合氧化物的粒子，具体而言，在将该粒子截面利用STEM-EDS进行观测的情况下，NiO层的厚度为200nm以下的情况下，能够制成充分地抑制了从充电时的正极活性物质的氧放出量的正极活性物质。即，能够制成热稳定性优异的正极活性物质。此外，通过抑制NiO层的厚度，也能够抑制充放电重复时的电阻增加。因此，通过使NiO层的厚度为200nm以下，从而能够特别是提高循环特性。

[0044] 另外，将4.3V(vs.Li^+/Li)充电时的锂金属复合氧化物的粒子利用STEM-EDS进行观测的情况下的NiO层的厚度更优选为100nm以下，进一步优选为50nm以下。

[0045] 关于充电时的锂金属复合氧化物的粒子表面上的NiO层的厚度，能够通过使用了STEM-EDS的观察进行评价。具体而言，使用STEM-EDS，选择其二次粒径比正极活性物质的体积平均粒径小，易于观察NiO层，例如其二次粒径为正极活性物质的体积平均粒径的2/3以下的锂金属复合氧化物的粒子，观察截面结构。而且，能够在该粒子的截面上，从粒子表面朝向中心，沿着直径方向以一定的间隔测定EDS，求出Ni与O的元素浓度之比为相对于1的镍，氧成为0.8以上1.2以下的NiO层的厚度。另外，Ni与O的元素浓度之比(Ni:O)为1:2的层不是NiO层，对于氧放出没有带来影响，因此并不包含于上述NiO层中。

[0046] 本实施方式的正极活性物质的比表面积优选为0.7m^2/g以上2.0m^2/g以下，更优选为0.8m^2/g以上1.95m^2/g以下。

[0047] 通过使正极活性物质的比表面积为上述范围，从而能够充分地增大与电解质的接触面积，能够扩宽Li离子的插层反应发生的反应场。因此，能够降低局部的锂的过剩脱离，特别是抑制氧放出，特别是提高热稳定性。

[0048] 具体而言，通过使正极活性物质的比表面积为0.7m^2/g以上，从而能够充分地确保电化学反应场，抑制局部地锂的脱离变多的粒子产生，提高热稳定性。此外，通过使正极活性物质的比表面积为2.0m^2/g以下，从而能够抑制与电解质的反应性过度地提高，特别是提高热稳定性。

[0049] 另外，正极活性物质的比表面积能够通过利用例如氮气吸附的BET法来测定。

[0050] 本实施方式的正极活性物质所含有的粒子的粒径等没有特别限定，在利用激光衍射散射法的粒度分布中，体积平均粒径(MV)优选为5μm以上20μm以下，更优选为7μm以上20μm以下，进一步优选为7μm以上15μm以下。

[0051] 通过使正极活性物质的体积平均粒径(MV)为上述范围，从而不仅能够增加使用了该正极活性物质的二次电池的每单位体积的电池容量，而且热稳定性、输出特性也能够特别地提高。

[0052] 例如通过使体积平均粒径(MV)为5μm以上，从而能够提高正极活性物质的填充性，增加每单位体积的电池容量。此外，通过使体积平均粒径(MV)为20μm以下，从而能够提高正

极活性物质的反应面积，增加与电解质的界面，因此能够提高输出特性。

[0053] 另外，所谓正极活性物质的体积平均粒径(MV)，是指体积基准平均粒径(MV)，例如，能够由利用激光衍射散射式粒度分析计测定得到的体积累计值来求出。

[0054] 此外，本实施方式的正极活性物质的作为表示粒度分布的宽度的指标的〔(d90-d10)/体积平均粒径〕优选为0.80以上，更优选为0.85以上，进一步优选为0.90以上。

[0055] 通过使上述指标成为0.80以上，从而能够将正极活性物质由粒度分布宽的粒子来构成。这样的正极活性物质的填充性优异，使用了该正极活性物质的二次电池的能量密度优异。

[0056] 上述指标的上限值没有特别限定，例如优选为1.25以下，更优选为1.20以下，进一步优选为1.00以下。

[0057] 除了正极活性物质的已经描述的比表面积以外，通过使粒度分布的宽度为上述范围，从而特别是能够抑制充电时形成NiO层。

[0058] 另外，d10表示累积10％粒径，表示通过激光衍射散射法求得的粒度分布中的体积累计值10％时的粒径。d90表示累积90％粒径，表示通过激光衍射散射法求得的粒度分布中的体积累计值90％时的粒径。

[0059] 此外，对于本实施方式的正极活性物质的振实密度也没有特别限定，能够根据所要求的性能等任意地选择。然而，为了延长便携电子设备的使用时间、电动汽车的行驶距离，锂离子二次电池的高容量化成为重要的课题。另一方面，锂离子二次电池的电极的厚度由于该电池整体的填充、电子传导性的问题，要求为数微米左右。因此，要求不仅使用高容量的物质作为正极活性物质，而且提高正极活性物质的填充性，实现作为锂离子二次电池整体的高容量化。

[0060] 从这样的观点考虑，在本实施方式的正极活性物质中，作为填充性的指标的振实密度优选为2.0g/cm^3以上，更优选为2.2g/cm^3以上。

[0061] 通过使振实密度为2.0g/cm^3以上，从而能够特别是提高填充性，特别是提高锂离子二次电池整体的电池容量。另一方面，振实密度的上限值没有特别限制，通常的制造条件下的上限为3.0g/cm^3左右，因此优选为3.0g/cm^3以下。

[0062] 另外，所谓振实密度，表示基于JIS Z 2504(2012)，将采集于容器的试样粉末100次振荡之后的堆密度，能够使用振荡比重测定仪进行测定。

[0063] [锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法]

[0064] 接下来，对于本实施方式的锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法进行说明。

[0065] 本实施方式的锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法(以下，也简单地记载为“正极活性物质的制造方法”)能够具有以下工序。

[0066] 将金属复合氢氧化物在105℃以上120℃以下进行加热，获得干燥金属复合氢氧化物的干燥工序。

[0067] 将干燥金属复合氢氧化物与锂化合物进行混合，形成锂混合物的混合工序。

[0068] 将由混合工序形成的锂混合物在氧化性气氛中，在650℃以上900℃以下的温度进行烧成的烧成工序。

[0069] 另外，金属复合氢氧化物能够以物质量的比计为Ni:Co:M＝1-x-y:x:y的比例含有

镍(Ni)、钴(Co)以及元素M(M)。然而，上述式中的x、y优选满足0≤x≤0.35，0≤y≤0.35。此外，元素M能够采用选自Mg、Ca、Al、Si、Fe、Cr、Mn、V、Mo、W、Nb、Ti、Zr、Ta中的至少1种元素。

[0070] 此外，能够使烧成工序后获得的正极活性物质其比表面积为0.7m^2/g以上2.0m^2/g以下。

[0071] 以下，各个工序地详细地说明本实施方式的锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法。另外，通过本实施方式的正极活性物质的制造方法，能够制造已经描述的正极活性物质。因此，对于已经说明的事项，省略部分说明。

[0072] (1)干燥工序

[0073] 本实施方式的正极活性物质的制造方法能够具有将金属复合氢氧化物进行加热，制成干燥金属复合氢氧化物的干燥工序。这里，由干燥工序获得的热处理金属复合氢氧化物不仅除去了剩余水分的金属复合氢氧化物，而且通过干燥工序，转化为氧化物的金属复合氧化物、它们的混合物也包含在内。

[0074] 干燥工序中的加热条件没有特别限定，优选将例如金属复合氢氧化物加热至105℃以上120℃以下进行干燥。

[0075] 通过在上述温度进行加热，从而能够将金属复合氢氧化物所含有的剩余水分降低，除去，将直至烧成工序后的残留的水分减少至一定量。因此，能够抑制所得的正极活性物质的组成的偏差。此外，能够将烧成工序后获得的正极活性物质的比表面积调整至所期望的范围。

[0076] 如上述那样，通过在105℃以上进行加热，从而能够充分地除去金属复合氢氧化物内的剩余水分，特别是抑制烧成工序后获得的正极活性物质的组成的偏差。然而，即使在超过120℃，高温下过度地加热，降低水分的效果也没有大的差异，从降低成本的观点考虑，优选为120℃以下。

[0077] 在干燥工序中，只要能够是烧成工序后获得的正极活性物质中的各金属成分的原子数、Li的原子数的比例不产生偏差的程度地除去水分即可，因此不一定需要完全地除去金属复合氢氧化物中的水分。然而，为了使各金属成分的原子数、Li的原子数的比例的偏差更少，优选在110℃以上进行热处理，除去金属复合氢氧化物中的水分的大部分。

[0078] 另外，通过分析预先求出干燥条件下的干燥金属复合氢氧化物所含有的金属成分，确定与锂化合物的混合比，从而能够进一步抑制上述偏差。

[0079] 进行加热的气氛不受特别限制，只要是非还原性气氛即可，优选在能够简便地进行的空气气流中进行。

[0080] 此外，加热时间没有特别限制，从充分地除去金属复合氢氧化物中的剩余水分的观点考虑，优选为至少1小时以上，更优选为5小时以上15小时以下。

[0081] 供于干燥工序的金属复合氢氧化物能够以物质量的比计为Ni:Co:M＝1-x-y:x:y的比例含有镍(Ni)、钴(Co)以及元素M(M)。另外，对于x、y、元素M，已经进行了说明，因此这里省略说明。此外，x、y也能够选取与正极活性物质中说明的x、y同样的更优选的范围。

[0082] 金属复合氢氧化物能够由例如通式：$Ni_{1-x-y}Co_xM_y(OH)_{2+\alpha}$来表示。另外，对于上述式中的x、y，优选满足已经描述的范围。此外，α优选为例如-0.2≤α≤0.2。

[0083] (2)混合工序

[0084] 在混合工序中，如上述那样，能够将干燥金属复合氢氧化物与锂化合物进行混合，

获得锂混合物。

[0085] 在混合工序中，将干燥金属复合氢氧化物与锂化合物进行混合的比例没有特别限定，能够根据制造的正极活性物质所要求的组成等来任意地选择。例如优选以使由混合工序获得的、锂混合物中的锂以外的金属原子，具体而言，镍、钴和元素M的原子数之和(Me)与锂的原子数(Li)之比(Li/Me)成为0.95以上1.5以下的方式将干燥金属复合氢氧化物与锂化合物进行混合。特别是，更优选以使上述Li/Me成为1.0以上1.2以下的方式进行混合，进一步优选以成为1.0以上1.1以下的方式进行混合。

[0086] 这是因为，由于在烧成工序的前后，Li/Me几乎没有变化，因此优选以使由混合工序获得的锂混合物的Li/Me成为目标的正极活性物质的Li/Me的方式，将各原料进行混合。

[0087] 混合工序中供给的锂化合物没有特别限制，从获得的容易性考虑，优选使用选自氢氧化锂、硝酸锂、碳酸锂中的1种以上。特别是如果考虑操作的容易性、品质的稳定性，则更优选使用氢氧化锂或碳酸锂。

[0088] 干燥金属复合氢氧化物与锂化合物优选以不产生微粉的程度进行充分地混合。这是因为如果混合不充分，则有时在各个粒子间，Li/Me产生偏差，不能获得充分的电池特性。另外，混合能够使用通常的混合机。能够使用例如，振动混合机、罗地格混合机、茱莉亚混合机、V型混合机等。

[0089] (3)烧成工序

[0090] 烧成工序为将由混合工序获得的锂混合物在规定条件下烧成，使锂扩散至干燥金属复合氢氧化物中，获得锂金属复合氧化物的工序。

[0091] 另外，烧成工序所使用的炉没有特别限制，只要是能够在大气或氧气气流中将锂混合物进行加热的炉即可。然而，从将炉内的气氛均匀地保持的观点考虑，优选为没有产生气体的电炉，间歇式或连续式的电炉都能够适合使用。关于这一点，对于已经描述的干燥工序、后述的预烧工序所使用的炉也同样。

[0092] 以下，对于烧成工序的适合的烧成条件进行说明。

[0093] (3-1)烧成温度

[0094] 锂混合物的烧成温度优选为650℃以上900℃以下，更优选为650℃以上850℃以下。通过使烧成温度为650℃以上，从而能够使锂充分地扩散至干燥金属复合氢氧化物中，能够抑制剩余的锂、未反应的干燥金属复合氢氧化物的残存。此外，能够提高所得的锂金属复合氧化物的结晶性，因此优选。

[0095] 此外，通过使烧成温度为900℃以下，从而能够抑制锂金属复合氧化物的粒子间激烈地烧结，或引发异常粒生长，抑制不定形的粗大粒子的发生。

[0096] 进一步，通过在上述范围中选择烧成工序中的烧成温度，从而也能够调整所得的正极活性物质的比表面积。

[0097] 烧成工序中的升温速度没有特别限定，优选为例如2℃/分钟以上10℃/分钟以下，更优选为3℃/分钟以上8℃/分钟以下。

[0098] 此外，在烧成工序中，优选在锂化合物的熔点附近的温度暂时停止升温，进行保持，优选在该情况下保持1小时以上5小时以下，更优选保持2小时以上5小时以下。通过在锂化合物的熔点附近的温度暂时停止升温，进行保持，从而能够使干燥金属复合氢氧化物与锂化合物更均匀地反应。

[0099] (3-2)烧成时间

[0100] 在烧成时间中，对于上述烧成温度下的保持时间，也没有特别限定，例如优选为2小时以上，更优选为4小时以上。通过使烧成温度中的烧成温度下的保持时间为2小时以上，从而能够使锂充分地扩散至金属复合氧化物中，抑制剩余的锂、未反应的金属复合氧化物的残存。此外，能够提高所得的锂金属复合氧化物的结晶性，因此优选。

[0101] 另外，烧成时间的上限值没有特别限定，从生产性的观点考虑，优选为48小时以下。

[0102] (3-3)冷却速度

[0103] 另外，对于上述烧成温度下的保持结束后，从烧成温度的冷却速度，也没有特别限定，例如从烧成温度直至200℃的冷却速度优选为2℃/分钟以上10℃/分钟以下，更优选为3℃/分钟以上7℃/分钟以下。通过使冷却速度为上述范围，从而能够确保生产性的同时，更确实地防止匣钵等设备由于骤冷而破损。

[0104] (3-4)烧成气氛

[0105] 烧成时的气氛优选为氧化性气氛，更优选氧浓度为18容量％以上100容量％以下的气氛。这是因为通过使氧浓度为18容量％以上，从而能够特别是提高所得的锂金属复合氧化物的结晶性。另外，氧以外的剩余部分没有特别限定，能够设为例如氮气、稀有气体等非活性气体。此外，涉及的氧以外的剩余部分可以包含二氧化碳、水蒸气等。烧成进一步优选在例如大气或氧气气流中进行。

[0106] 本实施方式的正极活性物质的制造方法除了上述干燥工序、混合工序、烧成工序以外也能够具有任意的工序。例如也能够具有在烧成工序之前将锂混合物进行预烧的预烧工序、在烧成工序之后将获得的锂金属复合氧化物进行粉碎的粉碎工序等。以下，对于这些任意的工序进行说明。

[0107] (4)预烧工序

[0108] 作为锂化合物，在使用氢氧化锂、碳酸锂的情况下，优选在混合工序之后，烧成工序之前，具有将锂混合物进行预烧的预烧工序。

[0109] 预烧工序的预烧温度没有特别限定，优选在比烧成工序中的烧成温度低的温度，并且350℃以上800℃以下进行预烧，更优选在450℃以上780℃以下进行预烧。

[0110] 通过实施预烧工序，从而能够使锂充分地扩散至干燥金属复合氢氧化物中，能够获得更均匀的锂金属复合氧化物。

[0111] 另外，预烧温度下的保持时间优选为1小时以上10小时以下，更优选为3小时以上6小时以下。

[0112] 此外，预烧工序中的气氛与烧成工序同样，优选为氧化性气氛，更优选氧浓度为18容量％以上100容量％以下的气氛。

[0113] (5)粉碎工序

[0114] 通过烧成工序获得的锂金属复合氧化物有时产生凝集或轻度的烧结。在这样的情况下，优选将锂金属复合氧化物的凝集体或烧结体进行粉碎。由此，能够将所得的正极活性物质的平均粒径、粒度分布、比表面积等调整为适合的范围。另外，所谓粉碎，是指对于在烧成时由于二次粒子间的烧结颈缩(necking)等而产生的多个二次粒子形成的凝集体施加机械能，使二次粒子本身几乎没有破坏地分离，解开凝集体的操作。

[0115] 作为粉碎的方法，能够使用公知的方法，例如，能够使用销棒粉碎机、锤磨机等。另外，此时，优选以不破坏二次粒子的方式将粉碎力调整至适当的范围内。此外，在粉碎工序中，也能够进行调整以使所得的正极活性物质的比表面积成为0.7m^2/g以上2.0m^2/g以下。通过将至此所说明的干燥工序、混合工序、烧成工序在已经描述的条件下实施，将粉碎工序中获得的正极活性物质的比表面积设为规定的范围，从而特别是能够抑制将所得的正极活性物质进行充电时形成的NiO层的厚度。

[0116] [锂离子二次电池]

[0117] 本实施方式的锂离子二次电池(以下，也称为“二次电池”。)能够具有包含已经描述的正极活性物质的正极。

[0118] 以下，对于本实施方式的二次电池的一构成例，每个构成要素分别说明。本实施方式的二次电池包含例如正极、负极和非水系电解质，由与一般的锂离子二次电池同样的构成要素来构成。另外，以下所说明的实施方式不过是例示，本实施方式的锂离子二次电池能够以下述实施方式为代表，基于本领域技术人员的知识，以实施了各种变更、改良的方式来实施。此外，二次电池并不特别限定其用途。

[0119] (正极)

[0120] 本实施方式的二次电池所具有的正极能够包含已经描述的正极活性物质。

[0121] 以下说明正极的制造方法的一例。首先，能够将已经描述的正极活性物质(粉末状)、导电材和粘接剂(粘合剂)进行混合以制成正极复合材料，进一步根据需要添加活性炭、粘度调整等目的的溶剂，将其进行混炼以制作正极复合材料糊料。

[0122] 正极复合材料中的各个材料的混合比成为决定锂离子二次电池的性能的要素，因此能够根据用途，进行调整。材料的混合比能够设为与公知的锂离子二次电池的正极同样，例如，在将溶剂除外的正极复合材料的固体成分的总质量设为100质量％的情况下，能够以正极活性物质为60质量％以上95质量％以下，导电材为1质量％以上20质量％以下，粘接剂为1质量％以上20质量％以下的比例来含有。

[0123] 将获得的正极复合材料糊料例如，涂布于铝箔制的集电体的表面，进行干燥以使溶剂飞散，制作片状的正极。也能够根据需要，通过能够提高电极密度的辊压制等进行加压。这样操作而获得的片状的正极能够根据目标的电池裁切成适当的大小等，供于电池的制作。

[0124] 作为导电材，能够使用例如，石墨(天然石墨、人造石墨和膨胀石墨等)、乙炔黑、科琴黑(注册商标)等炭黑系材料等。

[0125] 作为粘接剂(粘合剂)，由于发挥将活性物质粒子连接固定的作用，因此例如，能够使用选自聚1,1-二氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)、氟橡胶、三元乙丙橡胶、苯乙烯丁二烯、纤维素系树脂和聚丙烯酸等中的1种以上。

[0126] 也能够根据需要，使正极活性物质，导电材等分散，将溶解粘接剂的溶剂添加至正极复合材料中。作为溶剂，具体而言，能够使用N-甲基-2-吡咯烷酮等有机溶剂。此外，正极复合材料为了增加双电层容量，也能够添加活性炭。

[0127] 正极的制作方法并不限于上述例示的方法，可以利用其它方法。例如也能够在将正极复合材料压制成型之后，在真空气氛下进行干燥来制造。

[0128] (负极)

[0129] 负极能够使用金属锂、锂合金等。此外，负极可以使用在能够吸留、脱离锂离子的负极活性物质中混合粘接剂，将添加适当的溶剂而制成糊状的负极复合材料涂布于铜等金属箔集电体的表面，进行干燥，根据需要能够提高电极密度地压缩而形成的负极。

[0130] 作为负极活性物质，能够使用例如，天然石墨、人造石墨和酚醛树脂等有机化合物烧成体和焦炭等碳物质的粉状体。在该情况下，作为负极粘接剂，与正极同样，能够使用PVDF等含氟树脂，作为使这些活性物质和粘接剂分散的溶剂，能够使用N-甲基-2-吡咯烷酮等有机溶剂。

[0131] (隔膜)

[0132] 能够在正极与负极之间，根据需要夹入隔膜来配置。隔膜将正极与负极分离，保持电解质，能够使用公知的隔膜，例如，能够使用聚乙烯、聚丙烯等薄的膜，且具有大量微小的孔的膜。

[0133] (非水系电解质)

[0134] 作为非水系电解质，能够使用例如非水系电解液。

[0135] 作为非水系电解液，能够使用例如将作为支持盐的锂盐溶解于有机溶剂的非水系电解液。此外，作为非水系电解液，可以使用离子液体中溶解有锂盐的非水系电解液。另外，所谓离子液体，是指由锂离子以外的阳离子和阴离子构成，即使常温也为液体状的盐。

[0136] 作为有机溶剂，可以单独使用选自碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯和三氟碳酸亚丙酯等环状碳酸酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯和碳酸二丙酯等链状碳酸酯、进一步四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃和二甲氧基乙烷等醚化合物、乙基甲基砜、丁烷磺内酯等硫化合物、磷酸三乙酯、磷酸三辛酯等磷化合物等中的1种，也能够将2种以上混合使用。

[0137] 作为支持盐，能够使用$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiClO_4$、$LiAsF_6$、$LiN(CF_3SO_2)_2$和它们的复合盐等。进一步，非水系电解液可以包含自由基捕获剂、表面活性剂和阻燃剂等。

[0138] 此外，作为非水系电解质，可以使用固体电解质。固体电解质具有能够耐受高电压的性质。作为固体电解质，可举出无机固体电解质、有机固体电解质。

[0139] 作为无机固体电解质，可举出氧化物系固体电解质、硫化物系固体电解质等。

[0140] 作为氧化物系固体电解质，没有特别限定，能够适合使用例如含有氧(O)，并且具有锂离子传导性和电子绝缘性的氧化物系固体电解质。作为氧化物系固体电解质，能够使用例如，选自磷酸锂(Li_3PO_4)、$Li_3PO_4N_X$、$LiBO_2N_X$、$LiNbO_3$、$LiTaO_3$、Li_2SiO_3、Li_4SiO_4-Li_3PO_4、Li_4SiO_4-Li_3VO_4、Li_2O-B_2O_3-P_2O_5、Li_2O-SiO_2、Li_2O-B_2O_3-ZnO、$Li_{1+X}Al_XTi_{2-X}(PO_4)_3$($0\leqslant X\leqslant 1$)、$Li_{1+X}Al_XGe_{2-X}(PO_4)_3$($0\leqslant X\leqslant 1$)、$LiTi_2(PO_4)_3$、$Li_{3X}La_{2/3-X}TiO_3$($0\leqslant X\leqslant 2/3$)、$Li_5La_3Ta_2O_{12}$、$Li_7La_3Zr_2O_{12}$、$Li_6BaLa_2Ta_2O_{12}$、$Li_{3.6}Si_{0.6}P_{0.4}O_4$等中的1种以上。

[0141] 作为硫化物系固体电解质，没有特别限定，能够适合使用例如含有硫(S)，并且具有锂离子传导性和电子绝缘性的硫化物系固体电解质。作为硫化物系固体电解质，可举出例如，Li_2S-P_2S_5、Li_2S-SiS_2、LiI-Li_2S-SiS_2、LiI-Li_2S-P_2S_5、LiI-Li_2S-B_2S_3、Li_3PO_4-Li_2S-Si_2S、Li_3PO_4-Li_2S-SiS_2、$LiPO_4$-Li_2S-SiS、LiI-Li_2S-P_2O_5、LiI-Li_3PO_4-P_2S_5等。

[0142] 另外，作为无机固体电解质，可以使用上述以外的无机固体电解质，能够使用例如，选自Li_3N、LiI、Li_3N-LiI-LiOH等中的1种以上。

[0143] 作为有机固体电解质，如果为显示离子传导性的高分子化合物，就没有特别限定，

能够使用例如，聚氧化乙烯、聚氧化丙烯、它们的共聚物等。此外，有机固体电解质可以包含支持盐(锂盐)。

[0144] (二次电池的形状、构成)

[0145] 如以上那样说明的本实施方式的锂离子二次电池能够采用圆筒形、层叠形等各种形状。在采用任一形状的情况下，如果在本实施方式的二次电池使用非水系电解液作为非水系电解质的情况下，则能够使正极和负极隔着隔膜进行层叠以制成电极体，使非水系电解液含浸于所得的电极体，将正极集电体与外部连通的正极端子之间，以及负极集电体与外部连通的负极端子之间使用集电用引线等进行连接，制成密闭于电池壳体的结构。

[0146] 另外，如已经描述的那样本实施方式的二次电池并不限定于使用非水系电解液作为非水系电解质的方式，也能够采用例如使用了固体的非水系电解质的二次电池，即全固体电池。在采用全固体电池的情况下，正极活性物质以外的构成能够根据需要进行变更。

[0147] 本实施方式的二次电池具备使用了本实施方式的正极活性物质作为正极材料的正极，因此热稳定性优异。而且，即使与以往的使用了由锂镍复合氧化物粒子形成的正极活性物质的二次电池相比，也可以说热稳定性优异。

[0148] 本实施方式的二次电池如上述那样，热稳定性优异，进一步电池容量、输出特性和循环特性优异，能够适合用于以高水平要求这些特性的小型便携电子设备，例如笔记本型个人计算机、便携电话等的电源。此外，本实施方式的二次电池的安全性也优异，不仅能够小型化和高输出化，而且能够简化昂贵的保护电路，因此作为搭载空间受到限制的输送用设备的电源也能够适合利用。

[0149] 实施例

[0150] 以下，通过实施例和比较例，进一步详细地说明本发明，但是本发明并不受这些实施例的任何限定。另外，在以下实施例和比较例中，只要没有特别规定，正极活性物质的制作使用和光纯药工业株式会社制试剂特级的各试样。

[0151] [实施例1]

[0152] (1)正极活性物质的制作

[0153] 将以Ni作为主成分的通式：$Ni_{0.90}Co_{0.07}Al_{0.03}(OH)_2$所示的金属复合氢氧化物在空气(氧浓度：21容量％)气流中，在120℃加热12小时(干燥工序)。由此，获得了上述通式所示的金属复合氢氧化物的干燥物。

[0154] 接下来，将干燥工序后获得的干燥金属复合氢氧化物与氢氧化锂以作为所得的锂混合物中的锂的原子数(Li)与锂以外的金属的原子数(Me)之比的Li/Me成为1.01的方式，进行称量，充分地混合，获得了锂混合物(混合工序)。

[0155] 混合使用了振动混合机装置(Willy A.Bachofen(WAB)公司制TURBULA TypeT2C)。

[0156] 将由混合工序获得的锂混合物在氧(氧浓度：100容量％)气流中，将升温速度设为3℃/分钟，升温直至750℃，在750℃保持6小时，从而进行了烧成。烧成后，将冷却速度设为约4℃/分钟，冷却直至室温(烧成工序)。

[0157] 烧成工序后，获得的正极活性物质产生凝集或轻度的烧结。因此，将该正极活性物质进行粉碎，调整平均粒径和粒度分布(粉碎工序)。

[0158] (2)正极活性物质的评价

[0159] (2-1)组成

[0160] 通过使用了ICP发射光谱分析装置(株式会社岛津制作所制,ICPE-9000)的分析,能够确认所得的正极活性物质由通式:$Li_{1.01}Ni_{0.90}Co_{0.07}Al_{0.03}O_2$所示的锂金属复合氧化物形成。将正极活性物质所含有的锂金属复合氧化物的二次粒子的截面通过SEM-EDS进行了分析,结果能够确认Al均匀地分散于该二次粒子内。对于以下的其它实施例也同样。

[0161] (2-2)体积平均粒径和粒度分布

[0162] 使用激光衍射散射式粒度分析计(MICROTRAC BEL株式会社制,MICROTRAC MT3300EXII),测定正极活性物质的体积平均粒径(MV),并且测定d10和d90,算出作为表示粒度分布的宽度的指标的〔(d90-d10)/体积平均粒径〕。

[0163] 其结果确认体积平均粒径(MV)为11.7μm,〔(d90-d10)/体积平均粒径〕为0.94。

[0164] (2-3)比表面积和振实密度

[0165] 通过流动方式气体吸附法比表面积测定装置(株式会社Mountech制,Macsorb 1200系列),测定比表面积,通过振实设备(株式会社藏持科学器械制作所,KRS-406)测定振实密度。其结果确认比表面积为1.35m^2/g,振实密度为2.79g/cm^3。

[0166] 比表面积通过利用氮气吸附的BET法进行测定。振实密度基于JIS Z2504(2012),测定将采集于容器的试样粉末100次振荡之后的堆密度来求出。

[0167] (3)锂离子二次电池的制作

[0168] 使用获得的正极活性物质,制作2032型纽扣电池。

[0169] 使用图1,对于制作的纽扣电池的构成进行说明。图1示意性示出纽扣电池的截面构成图。

[0170] 如图1所示那样,该纽扣电池10由壳体11、以及收容于该壳体11内的电极12来构成。

[0171] 壳体11具有:中空并且一端被开口的正极罐111,以及该正极罐111的开口部所配置的负极罐112,以将负极罐112配置于正极罐111的开口部,并且在负极罐112与正极罐111之间形成将电极12收容的空间的方式进行构成。

[0172] 电极12由正极121、隔膜122和负极123形成,以该顺序排列地方式层叠,以使正极121与正极罐111的内面接触,负极123与负极罐112的内面接触的方式收容于壳体11。

[0173] 另外,壳体11具备垫圈113,通过该垫圈113,以使正极罐111与负极罐112之间维持电绝缘状态的方式被固定。此外,垫圈113也具有将正极罐111与负极罐112的间隙进行密封,将壳体11内与外部之间进行气密、液密地阻断的功能。

[0174] 如以下那样操作来制作该纽扣电池10。

[0175] 首先,将正极活性物质52.5mg、乙炔黑15mg以及PTEE7.5mg进行混合,以100MPa的压力,压制成型为直径11mm、厚度100μm之后,在真空干燥机中,在120℃干燥12小时,从而制作出正极121。

[0176] 接下来,使用该正极121,将2032型纽扣电池10在露点被控制为-80℃的Ar气氛的手套箱内进行制作。该2032型纽扣电池的负极123使用直径17mm、厚度1mm的锂金属,电解液使用将1M的$LiClO_4$作为支持电解质的碳酸亚乙酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)的等量混合液(富山药品工业株式会社制)。此外,隔膜122使用膜厚25μm的聚乙烯多孔膜。

[0177] (4)锂离子二次电池的评价

[0178] (4-1)初始放电容量

[0179] 制作2032型纽扣电池之后，放置24小时左右，开路电压OCV(OpenCircuit Voltage)稳定之后，将相对于正极的电流密度设为0.1mA/cm^2，进行充电直至截止电压成为4.3V，中止1小时之后，测定放电直至截止电压成为3.0V时的放电容量，进行上述充放电试验，求出初始放电容量。其结果确认初始放电容量为215.3mAh/g。另外，初始放电容量的测定使用了多通道电压/电流发生器(株式会社Advantest制，R6741A)。

[0180] (4-2)热稳定性

[0181] 正极活性物质的热稳定性评价为使正极活性物质成为过充电状态，通过进行加热而放出的氧量的定量来进行。制作上述2032型纽扣电池，以0.2C倍率(rate)CCCV充电(恒流－恒压充电)直至截止电压4.3V。然后，拆卸纽扣电池，以不产生短路的方式小心地仅取出正极，利用DMC(碳酸二甲酯)进行洗涤，干燥。量取大约2mg干燥后的正极活性物质，使用气相色谱质谱分析计(GCMS，岛津制作所，QP-2010plus)，以升温速度5℃/min从室温升温直至450℃。载气使用氦气。测定加热时产生的氧(m/z＝32)的产生行为，由所得的最大氧产生峰高度和峰面积进行氧产生量的半定量，将它们作为热稳定性的评价指标。另外，氧产生量的半定量值为将纯氧气作为标准试样注入至GCMS，将由该测定结果获得的标准曲线外推来算出。而且，算出氧气相对于作为载气的氦气的质量比例，作为氧放出量。其结果确认8.1质量％的氧放出量。

[0182] (4-3)NiO层厚度

[0183] 充电时的正极活性物质粒子中的NiO层厚度的评价与热稳定性试验的情况同样地操作，将上述2032型纽扣电池充电之后，拆卸该纽扣电池，以不产生短路的方式，仅取出正极之后，将正极埋入树脂中，在能够通过聚焦离子束加工进行截面观察的状态的基础上，通过扫描型透射电子显微镜(STEM)(Hitachi High-Tech公司制，HD－2300A)所搭载的能量分散型X射线检测器(EDS)，评价NiO层的厚度。

[0184] 另外，在评价NiO层的厚度时，选择二次粒径成为正极活性物质的体积平均粒径的2/3以下的锂金属复合氧化物粒子。而且，对于该粒子，从粒子表面朝向中心，沿着直径方向以一定的间隔利用EDS进行测定，通过测定Ni:O的原子浓度的比为相对于1的镍，氧成为0.8以上1.2以下的NiO层的、距离粒子表面的厚度，从而求出NiO层的厚度。另外，在选择评价NiO层的厚度的锂金属复合氧化物粒子时，将与锂金属复合氧化物粒子外接的圆的直径设为该锂金属复合氧化物粒子的二次粒径。其结果是NiO层的厚度为40nm。

[0185] 将结果归纳示于表1中。

[0186] [实施例2]

[0187] 以使比表面积成为1.92m^2/g的方式，将烧成温度设为720℃，除此以外，与实施例1同样地操作，获得正极活性物质和二次电池，进行了其评价。将其结果示于表1中。

[0188] [实施例3]

[0189] 以使比表面积成为0.74m^2/g的方式，将烧成温度设为780℃，除此以外，与实施例1同样地操作，获得正极活性物质和二次电池，进行了其评价。将其结果示于表1中。

[0190] [比较例1]

[0191] 以使比表面积成为2.08m^2/g的方式，将烧成温度设为700℃，除此以外，与实施例1同样地操作，获得正极活性物质和二次电池，进行了其评价。将其结果示于表1中。

[0192] [比较例2]

[0193] 以使比表面积成为0.51m^2/g的方式，将烧成温度设为830℃，除此以外，与实施例1同样地操作，获得正极活性物质和二次电池，进行了其评价。将其结果示于表1中。

[0194] [表1]

[0195]

	烧成温度[℃]	NiO层的厚度[nm]	体积平均粒径(MV)[μm]	比表面积[m^2/g]	放电容量[mAh/g]	氧放出量[质量%]	(d90-d10)/体积平均粒径[-]	振实密度[g/cm^3]
实施例1	750	40	11.7	1.35	215.3	8.1	0.94	2.79
实施例2	720	25	11.5	1.92	218.2	5.3	0.98	2.81
实施例3	780	170	12.1	0.74	211.4	9.6	0.96	2.38
比较例1	700	20	11.5	2.08	217.2	18.4	0.94	2.66
比较例2	830	250	11.9	0.51	210.3	15.8	0.93	2.84

[0196] 根据表1所示的结果，能够确认NiO层的厚度为200nm以下，比表面积为0.7m^2/g以上2.0m^2/g以下的实施例1～实施例3中，氧放出量成为10质量%以下，能够充分地抑制充电状态下的氧放出。即，能够确认用于锂离子二次电池时，获得热稳定性优异的正极活性物质。

[0197] 以上利用实施方式和实施例等说明了锂离子二次电池用正极活性物质、锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法、锂离子二次电池，但本发明并不限定于上述实施方式和实施例等。能够在权利要求所记载的本发明的主旨的范围内，进行各种变形、变更。

[0198] 本申请主张基于2019年2月26日向日本特许厅申请的特愿2019-033322号的优先权，将特愿2019-033322号的全部内容援用至本国际申请中。

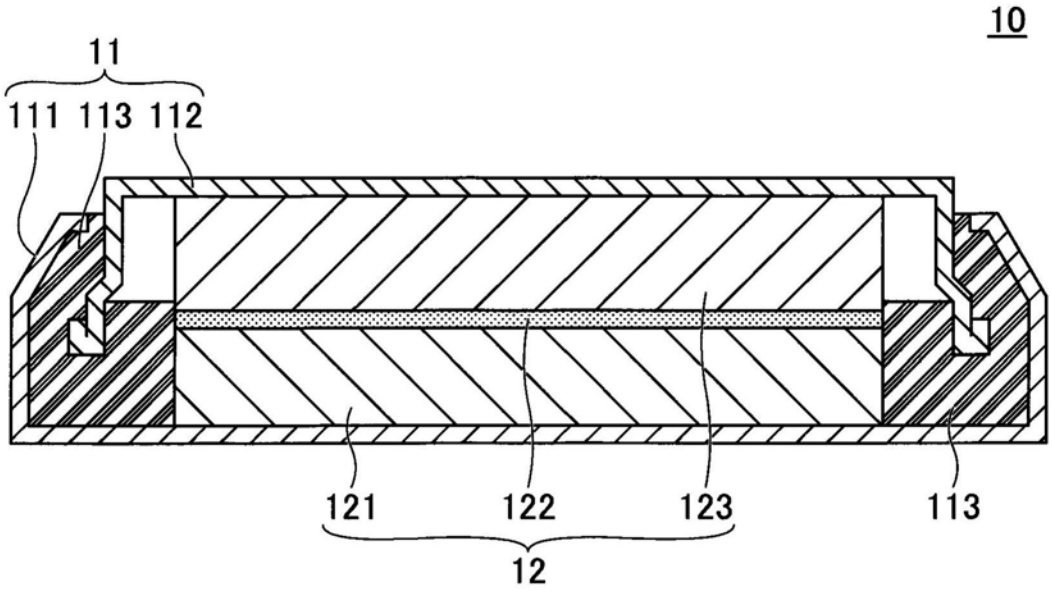


图1