

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 4/48

H01M 4/02

H01M 4/04 H01M 10/36

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94107863.9

[45] 授权公告日 2002 年 3 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 1081393C

[22] 申请日 1994.7.14 [24] 颁证日 2002.3.20

[21] 申请号 94107863.9

[30] 优先权

[32]1993.7.15 [33]JP [31]175198/93

[32]1993.12.27 [33]JP [31]330242/93

[32]1994.5.12 [33]JP [31]098379/94

[73] 专利权人 住友化学工业株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 佐藤朋友 中根坚次 西田裕纪

[56] 参考文献

US 4567031A 1986.1.28 C01D15/00

审查员 刘玉华

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 陈季壮

权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 用于锂二次电池的负极材料和制备氧化
锂镍的方法以及锂二次电池

[57] 摘要

本发明提供了一种含有氧化锂镍,并具有优良的充
放电性的锂二次电池的负极材料,制备氧化锂镍的方
法,和锂二次电池。也就是说,用于锂二次电池的负极
材料含有具有 α -NaFeO₂ 结构的氧化锂镍,在第一次充
放电时库仑效率为 80% 或以上;制备氧化锂镍的方法包
括在硝酸锂溶液中分散镍化合物,然后蒸掉溶剂,得到硝
酸锂和镍化合物的混合物,然后在含氧气氛下煅烧该混
合物。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权利要求书

1. 一种用于锂二次电池的负极材料，它含有具有 α -NaFeO₂结构的氧化锂镍，在第一次充电和放电时其库仑效率为80%或以上。

2. 按照权利要求1所述的负极材料，它在第一次充电和放电时显示出85%或以上的库仑效率。

3. 一种制备具有 α -NaFeO₂结构的氧化锂镍的方法，所述氧化锂镍在第一次充放电时库仑效率为80%或以上，该方法包括在硝酸锂溶液中分散至少一种选自氧化镍、碳酸镍和氢氧化镍的物质，然后蒸掉溶剂得到硝酸锂和镍化合物的混合物，以及在含氧气氛下煅烧混合物。

4. 按照权利要求3所述的方法，其中用于硝酸锂溶液的溶剂是选自水和醇的至少一种。

5. 按照权利要求4所述的方法，其中用于硝酸锂溶液的溶剂是水。

6. 按照权利要求3所述的方法，其中镍化合物的平均粒径为100 μ m或以下。

7. 按照权利要求6所述的方法，其中镍化合物的平均粒径为50 μ m或以下。

8. 按照权利要求3所述的方法，其中镍化合物的比表面积为1m²/g或以下。

9. 按照权利要求3所述的方法，其中当镍化合物分散在硝酸

锂溶液中时，将镍化合物装入真空容器中，容器抽真空，然后将硝酸锂溶液加到镍化合物中，用硝酸锂溶液真空浸渍镍化合物。

10. 按照权利要求 3 所述的方法，其中硝酸锂和至少一种选自氧化镍、碳酸镍和氢氧化镍的物质的混合比为 $1.0 \leq \text{Li/Ni} \leq 1.1$ 。

11. 按照权利要求 3 所述的方法，其中煅烧气氛是氧气。

12. 按照权利要求 11 所述的方法，其中在氧气流中进行煅烧。

13. 按照权利要求 3 所述的方法，其中在低于硝酸锂的熔点温度下，将硝酸锂和镍化合物的混合粉末在煅烧前进行干燥。

14. 按照权利要求 3 所述的方法，其中于 $350 - 800^\circ\text{C}$ 进行煅烧。

15. 按照权利要求 14 所述的方法，其中于 $600 - 750^\circ\text{C}$ 进行煅烧。

16. 一种具有包括锂金属、锂合金或一种可掺杂或不掺杂锂的材料的正极、包括可掺杂或不掺杂离子的材料的负极、和液体或固体电解质的锂二次电池，其特征在于负极含有具有 $\alpha - \text{NaFeO}_2$ 结构的氧化锂镍，在第一次充电和放电时，其库仑效率为 80% 或以上。

17. 按照权利要求 16 所述的锂二次电池，其中负极含有氧化锂镍，其库仑效率为 85% 或以上。

说 明 书

用于锂二次电池的负极材料 和制备氧化锂镍的方法以及 锂二次电池

本发明涉及用于含有氧化锂镍的锂二次电池的负极材料，制备为复合氧化物的含锂二氧化镍的方法，以及锂二次电池。

具有六方晶系的 α - NaFeO_2 结构的氧化锂钴(以下有时缩略为“氧化锂钴”)是一种具有这样的结构的化合物，其中锂离子和钴离子以与氧离子紧密填充的垂直方向交替和规则地排列在诸层中。由于这种结构，诸层中的锂离子的扩散比较容易，且锂离子可电化学掺杂或不掺杂。利用这种特性，氧化锂钴已实际用作某些随身听和摄像机电源的锂二次电池的负极材料。此外，期望将来锂二次电池为连续发电的高效小型二次电池和用作电动汽车或用于负载均衡的贮电设备的电源。因此，正在研究氧化锂钴有待用作锂二次电池的负极材料。

另一方面，也以知道具有六方晶系的 α - NaFeO_2 结构的氧化锂镍(以下有时缩略为“氧化锂镍”，*Lithiated nickel dioxide*)作为性质与氧化锂钴相同的物质，但氧化锂镍更为适用，因其原料成本低

且来源丰富。不过,由于它很难合成,因此主要对氧化锂镍进行研究。

难以合成氧化锂镍的一个原因是当在超过 800°C 高温进行煅烧时,其中锂离子和镍离子不规则排列的所谓岩盐微区(以下有时称为“岩盐区”)显著混入产品中。这种岩盐微区(domain)不仅不能对充放电有贡献,而且在锂离子从氧化锂镍排出时,还妨碍了发生可逆结构改变。所以,如果岩盐微区混入氧化锂镍中,则所得二次电池就不可能具有足够的放电能力(容量)。

已经知道,如果为避免混入岩盐微区而在 800°C 以下进行煅烧,则可能发生镍替代锂的位置。据信,这是因为锂化合物如用作原料的碳酸锂的分解反应和扩散为速率控制步骤,因此延缓了供镍。据说,锂位置存在镍有碍锂离子的扩散,对充/放电性不利。在此情况下,样品的 Li/Ni 比低于 1。该比值与起始放电能力之间的关系已做研究,据报道,随着 Li/Ni 比的增大,放电能力增大[Arai 等人, *Lecture No. 1A11, The 33rd Battery Symposium*, 日本(1992)]。

因此,当旨在用作锂二次电池的负极材料时,希望获得不含有对充放电无贡献且妨碍发生可逆充放电的岩盐微区且在锂位置含有尽可能少量的镍(存在镍对锂离子的扩散不利)的氧化锂镍,即希望获得具有层状结构和定比组成的 LiNiO_2 。

作为一种尝试,已提出使用氧化锂(Li_2O),它要求在制备氧化锂镍之前锂化合物不分解(N. Bronger 等人, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 333, 188(1964));和使用过氧化锂(Li_2O_2)[Sugano 等人,

Lecture No. 1G20 in the 60th Meeting of the Electrochemical Society of Japan(1933)」。不过,这些方法中的原料很难得到,而且以后易与空气中的二氧化碳或水反应,因此不能在空气中处理。

此外,JP-A 2-40861公开了一种获得 $\text{Li}_y\text{Ni}_2-y\text{O}_2$ (y 是0.84-1.2)的方法,即混合氢氧化锂和氧化镍粉末并在600-800℃空气中煅烧混合物。但是,按照该专利公开的内容,当采用此方法获得的 $\text{Li}_y\text{Ni}_2-y\text{O}_2$ 用作锂二次电池的负极材料时,在进行充/放电试验情况下(在最大充电电压 $V_{\max}=4.25\text{V}$ 和最小放电电压 $V_{\min}=3\text{V}$ 时恒电流为 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$)重复充放电循环,其容量下降。也就是说,从该专利公开的附图可见,循环特性不良,第30次放电容量仅为第5次放电的约60%。因此,作为锂二次电池的负极材料的产品性能仍不充分。

再者,据报道,通过使作为锂化合物的硝酸锂与碳酸镍或氢氧化镍粉末混合并于750℃氧气中煅烧混合物15小时得到氧化锂镍进行充放电试验时(于 $V_{\max}=4.2\text{V}$ 且 $V_{\min}=2.5\text{V}$ 时恒电流为 $0.17\text{mA}/\text{cm}^2$)显示了约 $160\text{mAh}/\text{g}$ 放电容量,而且在第二次和后面的充放电时显示了优良的库仑效率 $E(99.3\%)$ 。不过,没有对第一次效率做特别报道,虽然提出大大低于第二次或后面的效率[Ozuki 等人, Lecture No. 1A07 in the 33rd Battery Symposium, 日本(1992)]。

另一已知方法包括在氢氧化锂水溶液中分散氢氧化镍粉末,通过喷干法在氢氧化镍粉的表面上析出氢氧化锂,然后在空气中于600°C煅烧粉末4小时(J. R. Dahn 等人, *Solid State Ionics*, 44, 87(1990))。由于采用这种方法得到的产物含有少量的氢氧化锂和碳酸锂,产品必须用水清洗。在清洗步骤中,一部分氧化锂镍的锂离子被氢离子(H^+)置换。因此,氧化锂镍必须在空气中600°C进一步煅烧1小时以除去水形式的氢离子。因此,该方法包括非常复杂的步骤且工业化效率不高。

由此可见,在用于锂二次电池时显示优良的充/放电特性的含氧化锂镍的负极材料尚未由传统方法制备出。

本发明的目的是提供用于具有优良的充/放电特性的锂二次电池的负极材料的、具有 $\alpha-NaFeO_2$ 型结构的氧化锂镍,及其制备方法和锂二次电池。

本发明人做了深入研究后发现,当通过在硝酸锂溶液中分散镍化合物,然后干燥该分散体由此使硝酸锂和镍化合物混合,然后再煅烧该混合物得到的氧化锂镍用作锂二次电池的负极时,在第一次充电显示80%或以上的库仑效率。结果,完成了本发明。

也就是说,本发明包括以下诸发明。

(1)一种用于锂二次电池的负极材料,它含有具有 $\alpha-NaFeO_2$ 结构的氧化锂镍(Lithiated nickel dioxide),其特征在于第一次充电和放电的库仑效率(coulomb efficiency)为80%或以上。

(2)一种制备上述(1)的氧化锂镍的方法,其特征在于在硝酸锂溶液中分散镍化合物,挥发溶剂得到硝酸锂和镍化合物的混合物和在含氧气氛中煅烧混合物。

(3)一种具有包括锂金属、锂合金或一种可掺杂或不掺杂锂的材料的正极,包括一种可掺杂或不掺杂锂离子的材料的负极,以及一种液体或固体电解质的锂二次电池,其中负极含有上述(1)的氧化锂镍。

含有本发明的氧化锂镍的锂二次电池用的负极材料和制备本发明氧化锂镍的方法将在以下做更详细的说明。

充电和放电的库仑效率 E 由下式定义:

$$E = (\text{放电容量}) / (\text{充电容量}) \times 100$$

$$= (\text{放电电流} \times \text{放电时间}) / (\text{充电电流} \times \text{充电时间}) \times 100(\%)$$

当氧化锂镍用作锂二次电池的负极材料时,一个问题是第一次充放电的库仑效率远低于 100%,即存在所谓的不可逆性,且第一次充放电的库仑效率为 80%或以上尚未获得。

含有本发明氧化锂镍的负极材料的特征是第一次充放电的库仑效率为 80%或以上,最好 85%或以上。此外,含有本发明氧化锂镍的负极材料的特征在于第二次和以后充放电的效率为 99%或以上且循环工况的损失很小。

下面,更详细地介绍本发明的锂二次电池。

本发明的锂二次电池的负极含有上述本发明的氧化锂镍作为活

性物。负极的例子有含有氧化锂镍、碳质物质作导电稀释剂、热塑性树脂作粘合剂，等等的负极。碳质物质包括天然石墨、人造石墨、焦炭，等等。热塑性树脂包括聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯，等等。

就本发明的锂二次电池的正极而言，可以使用锂金属、锂合金或其中可掺杂或不掺杂锂离子的材料。可掺杂锂或不掺杂锂的材料包括例如碳质物质，如天然石墨、人造石墨、焦炭、热解炭、炭黑、碳纤维和有机聚合物化合物的煅烧产物。碳质物质的形状可以是薄片、球体、纤维或细粉聚集体的任何一种，需要的话，可加入热塑性树脂作为粘合剂。热塑性树脂包括聚偏氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯，等等。

本发明锂二次电池的电解质可以是已知的物质，选自包括其中溶有锂盐的有机溶剂的非水性液体电解质。就锂盐来说，可以提到 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低级脂族羧酸的锂盐、 LiAlCl_4 ，等等。这些锂盐既可单独使用，也可以两种或多种混合物的形式使用。就有机溶剂而言，可提到碳酸盐，如碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯和碳酸二乙酯，醚，如 1,2-二甲氧基乙烷、1,3-二甲氧基丙烷、四氢呋喃和 2-甲基四氢呋喃，酯，如甲酸甲酯、乙酸甲酸和 γ -丁内酯，腈，如乙腈和丁腈，酰胺，如 N,N -二甲基甲酰胺和 N,N -二甲基乙酰胺，甲氨酸酯，如 3-甲基-2-噁唑烷酮，以及含硫化合物，如环丁砜、二甲亚砜和 1,3-丙烷磺酸内酯。通常，它们以两种或多种的混合物形式

使用。其中,优选含甲氨酸酯类的混合溶剂,更优选环甲氨酸酯和非环甲氨酸酯的混合溶剂或环甲氨酸酯和醚的混合溶剂。作为固体电解质,可提到聚合物电解质,如聚环氧乙烷型和含聚有机硅氧烷分支和聚氧化烯分支中至少一种的聚合物化合物以及硫醚型无机化合物的电解质,如 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 和 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 和含硫醚的物质,如 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 和 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_2\text{SO}_4$ 。此外,也可以用所谓凝胶型电解质,包括载带非水性液体电解质的聚合物。

本发明锂二次电池的形状不受限制,可以是纸形、币形、圆柱形和棱形/矩形中任何一种。

用作原料的硝酸锂最好具有高纯度。粒径没有特别限制,因为硝酸锂先制成溶液,再与镍化合物混合。

用于分散硝酸锂的溶剂的例子有水和醇如乙醇。特别优选水。并不限于这些溶剂,也可以使用能溶解硝酸锂的其它有机溶剂。如果溶剂中存在二氧化碳,可以制成几乎不溶的碳酸锂。所以,在制备硝酸锂溶液之前,进行脱羧基反应,但这种操作并不是必不可少的。

就准备分散在硝酸锂溶液中的镍化合物来说,可以使用氧化镍、碳酸镍、氢氧化镍,等等。氧化镍的例子有一氧化镍(NiO)、三氧化二镍(Ni_2O_3)和四氧化三镍(Ni_3O_4)。三氧化二镍和四氧化三镍包括它们的水合化合物。

镍化合物最好具有高纯度。此外,考虑到其分散性以及硝酸锂

在其表面上沉淀，镍化合物的平均颗粒尺寸最好 $100\mu\text{m}$ 或以下、更好 $50\mu\text{m}$ 或以下。镍化合物最好具有 $1\text{m}^2/\text{g}$ 或以上的比表面积。

当镍化合物分散在硝酸锂溶液中时，最好将镍化合物装入真空容器中，并将该容器抽真空，之后，将硝酸锂溶液加到真空中，用硝酸锂溶液浸渍镍化合物。因此，硝酸锂溶液渗入镍化合物的孔中，将它们进行更均匀的混合。通过煅烧由此得到的混合物得到的氧化锂镍在放电容量方面与未经真空渍浸得到的氧化锂镍相同，但样品中放电容量的变异(*variation*)降低。

硝酸锂和镍化合物的混合比可以是化学计量组成比 $\text{Li}/\text{Ni}=1$ ，但优选为 $1.0 \leq \text{Li}/\text{Ni} \leq 1.1$ 。当该比值低于 1.0 时，如果硝酸锂溶液有损失的话，则所得复合氧化物缺少锂。当该比值超过 1.1 时，当产品在煅烧后在空气中处理并在样品中维持高比例时未反应的锂组分形成碳酸锂，从而降低了放电容量。

可使用旋转蒸发器或喷干器蒸发硝酸锂溶液(其中分散了镍化合物)的溶剂。另外，也可使用所谓喷雾热解设备，包括喷干器和同时进行干燥和煅烧的竖直煅烧炉的组合物。

所用的煅烧气氛是含氧气氛。这种气氛的例子是含惰性气体和氧气的混合气以及含氧气氛如空气。优选氧分压较高的煅烧气氛。这种煅烧最好在氧中进行，更好在氧气流中进行。

此外，在煅烧之前，优选干燥硝酸锂和镍化合物的混合粉末。不过，最好不在硝酸锂的熔点以上干燥混合物，因为可能发生相分

离。以此方式煅烧混合物得到的氧化锂镍在放电容量方面与不经干燥步骤得到的氧化锂镍的相同,只是样品中放电容量的变异降低。

煅烧温度最好是 350—800°C,更好是 600—750°C。如果干燥温度高于 800°C,混入岩盐微区增加,这是不希望的。如果干燥温度低于 350°C,制备氧化锂镍的反应几乎不能进行,这也是不希望的。

煅烧时间优选 2 小时或更长,更优选 5 小时或更长。

在本发明方法中,不必在煅烧后清洗氧化锂镍粉,但如果需要,也可加入清洗步骤和后序热处理步骤或单独的热处理步骤。

以下非限制性实施例更详细地说明了本发明。

除非另外注明,以下述方式制备电极。即,88wt.%氧化锂镍活性物、6wt.%乙炔黑(商标 *Denka Black* 50%压制产品,*Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha* 产)导电烯释剂和 6wt.%氟聚合物(商标 *Teflon 30-J*,*Du Pont-Mitsui Fluorochemicals Co. Ltd.* 产)粘合剂与水一起进行捏合,制备糊状物。将这种糊状物涂覆在 #200 不锈钢筛作为电流收集器并于 150°C 真空干燥 8 小时。

实施例 1

将 7.23g 硝酸锂(特别试剂级 *Wako Pure Chemical Industrie Ltd.* 产)溶于 100g 乙醇(特别试剂级,*Wako Pure Chemical Industries Ltd.* 产),往溶液中再加入 12.54g 碳酸镍($\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 试剂级,*Wako Pure Chemical*

Industries, Ltd. 产)并均匀分散。之后,用旋转蒸发器蒸掉乙醇。用玛瑙制得的研钵轻微研磨所得混合粉末,然后引入具有氧化铝芯管的管形炉中并在 $50\text{cm}^3/\text{分}$ 的氧气流中于 700°C 煅烧 15 小时。用粉末 X-射线衍射法证实,所得氧化锂镍粉具有 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构。

将氧化锂镍粉加工成电极。用该电极,通过以 $1\text{mol}/\text{升}$ 的浓度将过氯酸锂溶于碳酸亚丙酯(PC)和 1,2-二甲氧基乙烷(DME)的混合物(1:1)制得的溶液作液体电解质、聚丙烯微孔膜作隔离剂和金属锂作反电极(正极)来制备板型电池。

于室温,在最大充电电压 $V_{\text{max}}=4.2\text{V}$ 和最小放电电压 $V_{\text{min}}=2.5\text{V}$,恒电流 $0.17\text{mA}/\text{cm}^2$ 下,对电池进行充放电试验。表 1 示出了第 1 次—第 5 次充电和放电时的库仑效率和放电容量。第一次充放电的库仑效率为 89%。

实施例 2

将 10.85g 硝酸锂(特殊试剂级, Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 产)溶于 150g 乙醇(特别试剂, Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 产),往溶液中再加入 12.41g 倍半氧化镍(EP 级, Nacalai Tesque, Inc. 产)并充分分散。之后,以实施例 1 同样方式,用旋转蒸发器蒸掉乙醇,所得混合粉末在 $50\text{厘米}^3/\text{分}$ 氧气流中于 700°C 煅烧 15 小时。用粉末 X-射线衍射法证实,所得氧化锂镍粉末具有 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构。

以实施例 1 的同样方式,用氧化锂镍粉制备板型电池。于室温,

在 $V_{max}=4.2V$ 且 $V_{min}=2.5V$ 的恒电流 $0.17mA/cm^2$ 下,对电池进行充放电试验。表 1 示出了第 1 次—第 5 次充放电的库仑效率和放电容量。

第 1 次充放电的库仑效率为 89%。

实施例 3

将 7.23g 硝酸锂(特别试剂级, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) 溶于 10g 纯水,往溶液中再加入 12.54g 碳酸镍($NiCO_3 \cdot 2Ni(OH)_2 \cdot 4H_2O$, 试剂级, Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 产)并充分搅拌。之后,以实施例 1 同样方式,用旋转蒸发器蒸掉水,并将所得混合粉末在 50 厘米³/分的氧气流中于 700°C 煅烧 15 小时。用粉末 X-射线衍射法证实,所得氧化锂镍具有 $\alpha-NaFeO_2$ 结构。

以实施例 1 同样方式,用氧化锂镍粉制备板型电池。在 $V_{max}=4.2V$ 和 $V_{min}=2.5V$ 的恒电流 $0.17mA/cm^2$ 下,对电池进行充放电试验。表 1 示出了第 1 次—第 5 次充放电的库仑效率和放电容量。第 1 次充放电的库仑效率为 86%。

比较例 1

将 15.46g 硝酸锂(特别试剂级, Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 产)和 25.71g 碳酸镍($NiCO_3 \cdot 2Ni(OH)_2 \cdot 4H_2O$, 试剂级, Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 产)在用玛瑙制成的研钵中混合,之后,将混合物引入具有氧化铝芯管的管形炉中,在

50cm³/分的氧气流中于750℃煅烧15小时。用粉末X-射线衍射法证实,所得氧化锂镍具有 α -NaFeO₂型结构。

以实施例1同样方式,用氧化锂镍粉制备板型电池。在 $V_{max}=4.2V$ 和 $V_{min}=2.5V$ 的恒电流0.17mA/cm²下,对电池进行充放电试验。表1示出了第1次—第5次充放电的库仑效率和放电容量。第1次充放电的库仑效率为79%。

表 1

		1	2	3	4	5
实施例 1	放电容量 mAh/g	164	166	166	165	164
	库仑效率%	89	99	99	99	99
实施例 2	放电容量 mAh/g	171	172	171	170	169
	库仑效率%	89	99	99	99	99
实施例 3	放电容量 mAh/g	166	168	168	169	167
	库仑效率%	86	99	99	100	99
比较例 1	放电容量 mAh/g	151	149	148	147	148
	库仑效率%	79	98	98	98	99

用廉价和资源丰富的镍化合物制备含本发明氧化锂镍的负极材料。因此,从材料的成本看,本发明的负极材料优于用贵的钴化合物制得的含氧化锂钴的负极材料。此外,当它们用作在非水性溶剂体系中进行电化学掺杂或不掺杂锂离子的锂二次电池的负极材料时,这类电池在第1次充放电时显示出80%或以上的库仑效率并具有优良的充放/电性。所以,本发明的工业价值显著很高。