

DOI: 10.13208/j.electrochem.170317

Artical ID:1006-3471(2018)01-0056-07

Cite this: *J. Electrochem.* 2018, 24(1): 56-62

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# 高首效富镍正极材料 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 的合成及电化学性能研究

关小云,洪朝钰,朱建平,王伟立,李益孝,杨 勇\*

(厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室,化学化工学院化学系,福建 厦门 361005)

**摘要:** 采用共沉淀—高温固相烧结的方法合成了富镍正极材料  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (简称 NCM622),通过 X 射线粉末衍射(XRD)/Rietveld 精修法、扫描电子显微镜(SEM)及电化学测试,对不同温度下合成材料的结构、形貌、电化学性能进行表征. 结果表明,800 °C 下 NCM622 阳离子混排程度最低(~1.97%),首周库仑效率高达 92.2%,100 周容量保持率为 81.4%.

**关键词:** 锂离子电池;正极材料; $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ ;首周库仑效率

中图分类号: O646

文献标识码: A

锂离子电池以其高电压、高比能量、长循环寿命和环境友好等优点,广泛应用于各类便携式电子设备<sup>[1-3]</sup>. 随着这类设备对电池工作时间、轻便性等要求的不断提高,对锂离子电池能量密度的要求也越来越高. 相比于传统正极材料如  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  与  $\text{LiFePO}_4$  等<sup>[4]</sup>,富镍正极材料  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ ( $x \geq 0.6$ )的可逆比容量高、成本适中,引起研究者的广泛关注. 综合考虑热稳定性、放电容量及循环性能, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (简称 NCM622)电化学性能较好,成为目前最具发展前景的正极材料<sup>[5-7]</sup>.

目前,富镍正极材料首周库仑效率一般在 86%~89%间,而  $\text{LiCoO}_2$  在 3.0~4.2 V 电压范围内首周库仑效率可达到 95%左右<sup>[8]</sup>. 众所周知,正负极材料的首周库仑效率是设计电池正负极质量配比的关键要素. 提高正极材料的首周库仑效率,可使电池中活性锂的量增加,从而进一步提高电池的能量密度. 富镍材料中 Ni 含量较高,由于镍离子  $\text{Ni}^{2+}$ (~0.69 Å)与锂离子  $\text{Li}^+$ (~0.76 Å)的离子半径接近,因而合成的材料中易存在阳离子( $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ )混排<sup>[9]</sup>,导致其材料的首周库仑效率低,电化学循环稳定性较差. 为提高富镍正极材料的电化学循环稳定性,已有很多研究者分别采用了包覆<sup>[10]</sup>、掺杂<sup>[11]</sup>、合成核壳材料/浓度梯度材料<sup>[12-13]</sup>的方法.

本文采用共沉淀法合成 NCM622 前驱体,改变煅烧温度合成不同温度的材料并进行 XRD、SEM 以及电化学性能表征,从而优化合成条件. 并采用 Rietveld 精修方法考察了  $\text{Ni}^{2+}/\text{Li}^+$  阳离子混排程度与首周库仑效率之间的关系. 研究结果表明,通过控制合适的离子混排,可使 NCM622 材料的首周库仑效率达到 92.2%.

## 1 实验

### 1.1 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 的合成

本文采用共沉淀法制备 NCM622 材料<sup>[14]</sup>. 在 50 °C、 $\text{N}_2$  惰性气氛下,将按化学计量比称取  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  配成的  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  金属离子水溶液和  $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 溶液在持续搅拌下分别同时缓慢地加入  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NH}_4\text{OH}$  溶液中,并保持  $\text{pH} = 11 \pm 0.5$ ;滴加完毕后,陈化 12 h,将混合物进行抽滤、洗涤,并放置于 120 °C 烘箱内干燥 5 h. 然后将前驱体与  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  按  $n(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn}):n(\text{Li}) = 1:1.1$  球磨混合;混合物干燥后在空气中 470 °C 煅烧 5 h,750 °C~900 °C 高温煅烧 15 h,经自然冷却至室温,研磨过筛后得到层状正极材料  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ .

### 1.2 热重分析

本文采用德国 Netzsch 公司生产的 STA 409

收稿日期:2017-03-17,修订日期:2017-04-20 \* 通讯作者, Tel: (86-592)2186337, E-mail: yyang@xmu.edu.cn

国家自然科学基金项目(No. 21233004, No. 21428303)资助

PC 综合热分析仪对与锂盐混合后的前驱体进行差热-热重分析,研究其在加热过程中的热化学反应,从而确定合适的煅烧温度.测试条件:选择高纯氩作为吹扫保护气、空气作为吹扫气,流量分别为  $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,温度测试范围为  $25\text{ }^\circ\text{C}\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ ,升温速率为  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

### 1.3 结构和形貌表征

材料 XRD 测试采用日本理学公司生产的 Rigaku Ultima IV X 射线衍射仪.管电流为  $15 \text{ mA}$ ,管电压为  $35 \text{ kV}$ ,扫描速率为  $2^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ ,测试角度范围为  $10^\circ\sim 80^\circ$ ,并采用 GSAS 软件<sup>[15]</sup>对 XRD 结果进行 Rietveld 精修.材料形貌使用日本 Hitachi 公司生产的 S-4800 型扫描电子显微镜进行观察.

### 1.4 电化学性能测试

将 NMC622 粉末、乙炔黑、PVDF 按照质量比 8:1:1 混合,并加入适量溶剂 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),以  $500 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  的转速球磨混合 3 h.然后涂覆在预处理过的铝片上, $80\text{ }^\circ\text{C}$  真空干燥过夜.以纯金属锂片作对电极,Celgard 2300 多孔复合聚合物膜为隔膜,电解液为  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{LiPF}_6$  溶解于 EC/DMC(体积比 1:1)溶剂,在氩气氛围手套箱内组装成 CR2025 型扣式电池,静置 12 h 后采用武汉金诺公司生产的 CT2001A 充放电系统进行恒电流充放电测试,充放电区间为  $3.0\sim 4.3 \text{ V}$ ,充放电电流为  $1\text{C} = 180 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ ,工作环境温度为  $30\text{ }^\circ\text{C}$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 TG-DSC 分析

图 1 是用  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  作锂盐与  $\text{NCM}(\text{OH})_2(622)$  前驱体粉末混合后的热分析曲线.从图中可以看出, $150\text{ }^\circ\text{C}$  之前 TG 曲线缓慢下降,这个过程是混合物中物理吸附水的失去.在  $150\sim 375\text{ }^\circ\text{C}$  范围之间,存在一个很明显的失重台阶,失重率约为 9.6%,对应的 DSC 曲线也出现吸热峰,该过程对应着前驱体  $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$  氢氧化物分解成为 NCMO 氧化物,对应化学反应: $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  (1).在  $375\sim 640\text{ }^\circ\text{C}$  范围内,碳酸锂在过渡金属离子的催化下逐渐分解成为  $\text{Li}_2\text{O}$ ,失重率约为 10.2%,并且  $\text{Li}_2\text{O}$  与过渡金属氧化物 NCMO 的晶粒界面发生反应,可在 DSC 曲线上观察到对应的吸热峰,对应化学反应: $0.5\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O} + 0.25\text{O}_2 \rightarrow \text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2 + 0.5\text{CO}_2$  (2).在  $707\text{ }^\circ\text{C}$  高温下存在吸热峰,但热重曲线上并不存在任何失重,可认为该阶段发生相转变,材

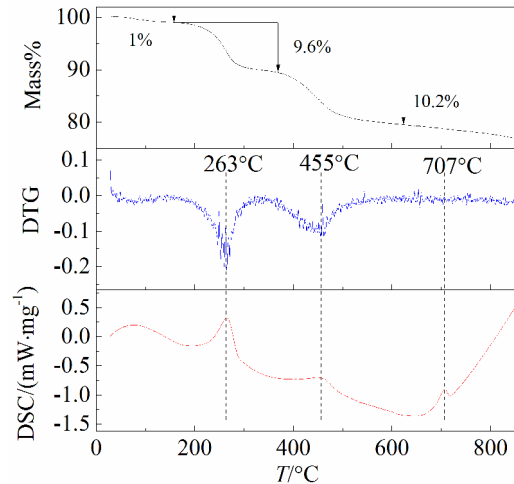


图 1  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  作锂盐与  $\text{NCM}(\text{OH})_2(622)$  前驱体混合后的热分析曲线

Fig. 1 Thermal analysis curves of  $\text{NCM}(\text{OH})_2(622)$  precursor mixed with  $\text{Li}_2\text{CO}_3$

料由类尖晶石相转变为层状相<sup>[16]</sup>.

### 2.2 XRD 分析

锂离子电池正极材料的电化学性能与材料的结晶度和晶粒大小密切相关,而合成过程中高温煅烧温度会影响材料的结晶度及晶粒的团聚.同时,由于  $\text{Li}^+$  与  $\text{Ni}^{2+}$  的半径相近,富镍正极材料在合成过程中易生成非计量比产物即阳离子混排( $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$  混排),而煅烧温度会影响离子的迁移和晶格重组,对阳离子混排程度有着较大影响.因此,研究煅烧温度对材料结构的影响是非常重要的.

图 2 是不同煅烧温度下的 NCM622 的 XRD 谱图.从图中可以看出,不同温度下材料的衍射峰均可归属于  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  六方层状结构 R-3m 空间群,不存在杂质峰,同时(006)/(102)和(108)/(110)分裂峰分裂明显,说明材料的结晶性良好.随着温度的升高,各衍射峰峰型逐渐变窄,说明材料晶粒逐渐增大.此外,当煅烧温度低于  $900\text{ }^\circ\text{C}$  时,(003)/(104)峰强比均大于 1.2;但温度升至  $900\text{ }^\circ\text{C}$  时(003)/(104)峰强比只有 1.04,低于文献所报道  $I_{(003)}/I_{(104)} > 1.2$ <sup>[17]</sup>,说明  $900\text{ }^\circ\text{C}$  下合成的材料层状有序度最差,阳离子混排严重,可能是因为高温下锂盐挥发严重,形成了锂缺陷化合物,大量  $\text{Ni}^{2+}$  进入锂层占据锂位.为深入地认识煅烧温度对材料结构的影响,也为更清楚地了解结构与材料电化学性能之间的关系,采用 Rietveld 结构精修方法对不同温

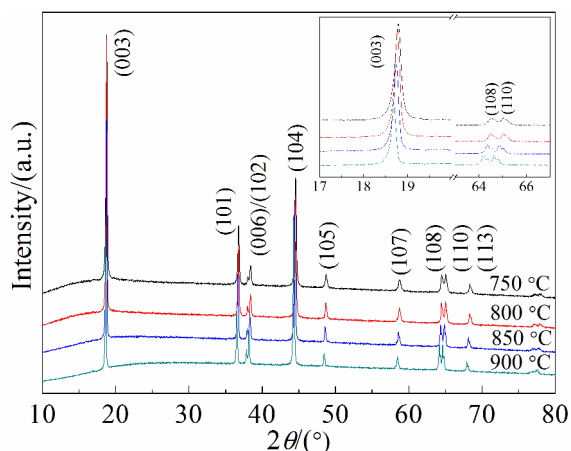


图 2 不同煅烧温度下的  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  的 XRD 谱图  
 Fig. 2 XRD patterns of  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  calcined at different temperatures

度下的 XRD 谱图进行详细分析, 其中精修时采用  $[\text{Li}_{1-z}\text{Ni}^{2+}_z]_3\text{a}[\text{Ni}^{2+}_{1/3-z}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]_3\text{b}[\text{O}_2]_6\text{c}$  离子分布模

型<sup>[18]</sup>. 图 3 是不同煅烧温度下材料 XRD 数据的 Rietveld 精修图, 其精修结果列举在表 1.

表 2 是不同煅烧温度下样品的晶胞参数及阳离子混排程度的 Rietveld 精修结果. 从表中可以看出, 800 °C 下合成的材料晶胞体积最小, 晶胞参数  $c/a$  比值最大, 阳离子混排程度最低, 说明该温度下合成的材料层状结构特征最为明显. 同时, 对比 (003) 及 (108)/(110) 的放大图可知, 800 °C 以上时, 随着温度的升高, (003)、(110) 峰均向低角度偏移, 晶胞参数  $c/a$  逐渐增大, 晶胞体积逐渐增大, 其变化趋势与精修结果相一致, 说明按照该离子分布模型的精修结果可信度较高.

### 2.3 SEM 扫描电镜观测

图 4 是不同煅烧温度下样品的扫描电镜照片. 从图 4 可知, 材料二次颗粒由一次颗粒团聚而成, 颗粒大小不均一. 随着煅烧温度的升高, 材料的一次颗粒粒径逐渐增大, 750 °C 样品为 ~170 nm, 800

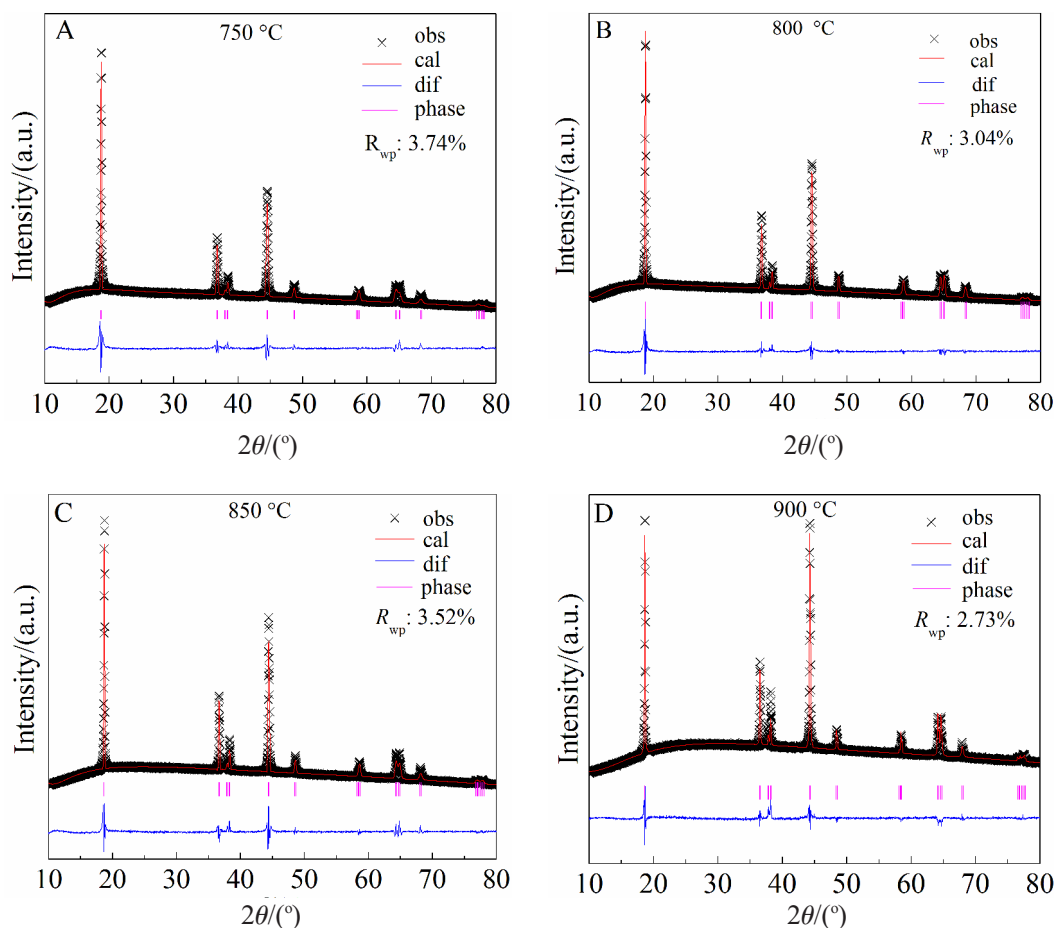


图 3 不同煅烧温度下的 Rietveld 结构精修谱图

Fig. 3 Rietveld refinements of powder XRD patterns for  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  calcined at different temperatures

表 1 不同煅烧温度下的 Rietveld 精修结果

Tab. 1 Summary of Rietveld refinements for  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  calcined at different temperatures

Crystal structure: Rhombohedral						Space group: R-3m					
750 °C	x	y	z	Oc	Ui	800 °C	x	y	z	Oc	Ui
Li	0	0	0	0.9767	0.0287	Li	0	0	0	0.9803	0.0398
Ni1	0	0	0	0.0233	0.0346	Ni1	0	0	0	0.0197	0.0307
Ni2	0	0	0.5	0.5767	0.0346	Ni2	0	0	0.5	0.5803	0.0307
Co	0	0	0.5	0.2	0.0346	Co	0	0	0.5	0.2	0.0307
Mn	0	0	0.5	0.2	0.0346	Mn	0	0	0.5	0.2	0.0307
O	0	0	0.2402	1	0.0341	O	0	0	0.2404	1	0.0301
850 °C	x	y	z	Oc	Ui	900 °C	x	y	z	Oc	Ui
Li	0	0	0	0.9583	0.0041	Li	0	0	0	0.9129	0.0004
Ni1	0	0	0	0.0417	0.0212	Ni1	0	0	0	0.0871	0.0084
Ni2	0	0	0.5	0.5583	0.0212	Ni2	0	0	0.5	0.5129	0.0084
Co	0	0	0.5	0.2	0.0212	Co	0	0	0.5	0.2	0.0084
Mn	0	0	0.5	0.2	0.0212	Mn	0	0	0.5	0.2	0.0084
O	0	0	0.2413	1	0.0308	O	0	0	0.2438	1	0.0167

表 2 不同煅烧温度下样品的晶胞参数,  $I_{(003)}/I_{(104)}$  和离子混排度

Tab. 2 Cell parameters,  $I_{(003)}/I_{(104)}$  and cation disorder of  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  powders calcined at different temperatures

Temp.	$a/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$V/\text{Å}^3$	$c/a$	$I_{(003)}/I_{(104)}$	Li/Ni-d
750 °C	2.8678	14.2134	101.24	4.9562	2.26	2.33%
800 °C	2.8676	14.2146	101.23	4.957	2.24	1.97%
850 °C	2.8746	14.2374	101.89	4.9528	1.62	4.17%
900 °C	2.8828	14.2589	102.62	4.9462	1.04	8.71%

750 °C 样品为 ~ 250 nm, 850 °C 样品为 ~ 340 nm, 900 °C 样品为 ~ 420 nm, 与 XRD 所观察到的结果一致. 750 °C 时, 材料存在许多未团聚的一次颗粒, 材料振实密度低, 比表面较大. 在 800 °C/850 °C, 可看出, 随着温度的升高一次颗粒间接触更紧密, 团聚而成的二次颗粒粒径更大, 更为致密. 但当煅烧温度达到 900 °C 时, 晶粒变大, 团聚而成的二次颗粒形态逐渐瓦解, 基本由 ~ 420 nm 的一次颗粒组成, 材料比表面积变小.

### 2.4 电化学性能

图 5 是不同煅烧温度条件下合成的 NCM622 在 0.5C (90 mA·g<sup>-1</sup>) 电流密度下, 电压范围为 3.0 V ~ 4.3 V 时的电化学性能图. 从图 5A 可以看出, 不同煅烧温度下材料的充电比容量基本相同, 约为 186

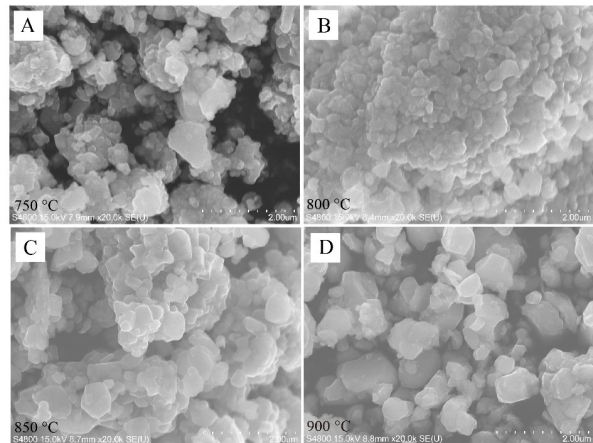


图 4 不同煅烧温度下样品的扫描电镜照片

Fig. 4 SEM images of  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  powders calcined at different temperatures

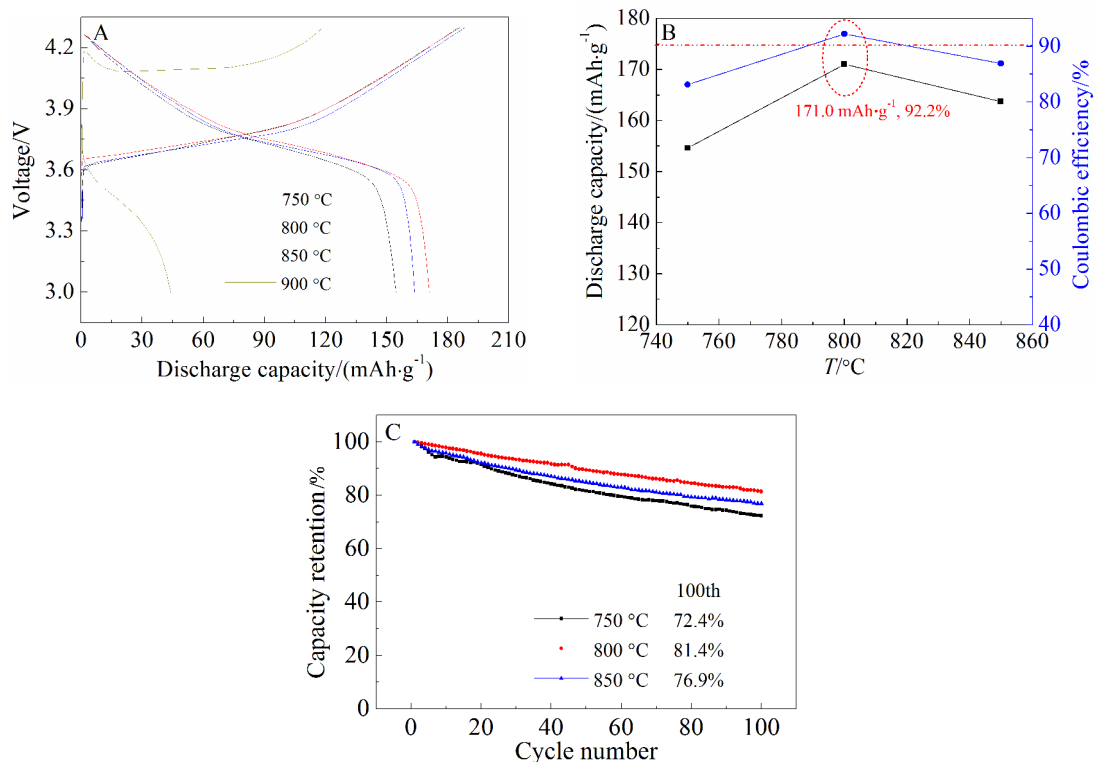


图 5 不同煅烧温度下合成的样品在 0.5C 电流密度下 3 ~ 4.3 V 电压区间的电化学性能图

A. 首周充放电曲线; B. 首周放电比容量及库仑效率; C. 循环性能

Fig. 5 Electrochemical performances of  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  powders calcined at different temperatures in the voltage range of 3.0 ~ 4.3 V measured at a current of 0.5 C

A. Initial charge-discharge curves; B. Initial specific discharge capacity and Coulombic efficiency; C. Cycle performances

$\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ; 放电比容量则表现出显著的差异, 从 750 °C 的  $155 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  增加至 800 °C 的  $171 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 但煅烧温度继续升高, 材料比容量下降, 当煅烧温度为 900 °C 时, 材料基本不具备电化学活性, 推测是因为该温度下样品层状结构有序度差, 阳离子混排程度高(高达 8.7%, 见表 2)。从图 5B 可以看出, 800 °C 下样品首周库仑效率高达 92.2%, 优于目前商业化材料的首效(最高可达 86%~89%<sup>[8]</sup>)。这是由于 800 °C 下阳离子混排程度低, 有利于锂离子脱嵌过程中材料层状结构的保持。同时, 从图 5C 可知 800 °C 煅烧得到材料循环性能最优, 100 周循环后容量保持率为 81.4%, 优于其他煅烧温度下得到的循环性能。而 750 °C 的煅烧温度较低, 材料表面残余碱较多, 充放电过程中副反应较多, 造成首效较低, 仅 81.2%; 850 °C 下, 煅烧温度较高, 锂盐挥发加剧, 3a 锂空位较多, 残余的  $\text{Ni}^{2+}$  容易进入锂层, 使得混排程度加剧; 充放电过程中, 锂离子脱出时位于锂层的  $\text{Ni}^{2+}$  氧化成 3 价或 4 价, 八面体

结构发生局部坍塌, 造成材料结构发生不可逆相变<sup>[19]</sup>, 锂离子难以回嵌, 从而使不可逆容量损失增加, 首周库仑效率降低。

### 3 结 论

采用共沉淀-固相烧结的方法合成一系列的富镍正极材料  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 。研究结果表明, 煅烧温度对材料的结构、形貌及电化学性能均有较大的影响, 其中 800 °C 为最优煅烧温度, 在该温度下合成的材料阳离子混排程度最低( $\sim 1.97\%$ )。  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  材料在 0.5C 电流密度下 3.0 ~ 4.3 V(vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) 电压范围内进行充放电测试时, 首周放电比容量为  $171 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 首周库仑效率高达 92.2%, 100 次循环后容量保持率为 81.4%。这一研究结果对于提高现有商业化正极材料的首周库仑效率具有一定的指导意义。

### 参考文献(References):

[1] Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing

- rechargeable lithium batteries[J]. *Nature*, 2001, 414(6861): 359-367.
- [2] Etacheri V, Marom R, Elazari R, et al. Challenges in the development of advanced Li-ion batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(9): 3243-3262.
- [3] Goodenough J B, Park K S, The Li-ion rechargeable battery: a perspective[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(4): 1167-1176.
- [4] Oh P, Ko M, Myeong S, et al. Cathode materials: a novel surface treatment method and new insight into discharge voltage deterioration for high-performance  $0.4\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-}0.6\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  cathode materials[J]. *Advanced Energy Materials*, 2014, 4(16): 1400631.
- [5] Ngala J K, Chernova N A, Ma M, et al. The synthesis, characterization and electrochemical behavior of the layered  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  compound[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2004, 14(2): 241-220.
- [6] Lee K S, Myung S T, Amine K, et al. Structural and electrochemical properties of layered  $\text{Li}[\text{Ni}_{1-2x}\text{Co}_x\text{Mn}_x]\text{O}_2$  ( $x = 0.1\text{-}0.3$ ) positive electrode materials for Li-ion batteries[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2007, 154(10): A971-A977.
- [7] Noh H J, Youn S, Chong S Y, et al. Comparison of the structural and electrochemical properties of layered  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$  ( $x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$  and  $0.85$ ) cathode material for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 233: 121-130.
- [8] Wang W D(王伟东), Qiu W H(仇卫华), Ding Q Q(丁倩倩), et al. Nickel cobalt manganese based cathode materials for Li-ion batteries technology production and application[M]. Beijing: Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2015: 349-350.
- [9] Liu W, Oh P, Liu X, et al. Nickel-rich layered lithium transition-metal oxide for high-energy lithium-ion batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(15): 4440-4457.
- [10] Wang D, Li X, Wang Z, et al. Multifunctional  $\text{Li}_2\text{O-}2\text{B}_2\text{O}_3$  coating for enhancing high voltage electrochemical performances and thermal stability of layered structured  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  cathode materials for lithium ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 174: 1225-1233.
- [11] Kam K C, Mehta A, Heron J T, et al. Electrochemical and physical properties of Ti substituted layered nickel manganese cobalt oxide (NMC) cathode materials[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2014, 159(8): A1383-A1392.
- [12] Cho Y, Oh P, Cho J. A new type of protective surface layer for high-capacity Ni-based cathode materials: Nanoscaled surface pillaring layer[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(3): 1145-1152.
- [13] Hou P Y, Zhang L Q, Gao X P. A high-energy, full concentration-gradient cathode material with excellent cycle and thermal stability for lithium ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(40): 17130-17138.
- [14] Kim K J, Yong N J, Lee W J, et al. Effects of inorganic salts on the morphological, structural, and electrochemical properties of prepared nickel-rich  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$  [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 268(3): 349-355.
- [15] Toby B H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS [J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2001, 34(2): 210-213.
- [16] Li Y, Xu R, Ren Y, et al. Synthesis of full concentration gradient cathode studied by high energy X-ray diffraction [J]. *Nano Energy*, 2015, 19: 522-531.
- [17] Ju J H, Ryu K S. Synthesis and electrochemical performance of  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})_{0.8}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{0.2}\text{O}_2$  with core-shell structure as cathode material for Li-ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(30): 7985-7992.
- [18] Li J, Zhang Z R, Guo X J, et al. The studies on structural and thermal properties of delithiated  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  ( $0 < x \leq 1$ ) as a cathode material in lithium ion batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2006, 177(17/18): 1509-1516.
- [19] Jung S K, Gwon H, Hong J, et al. Understanding the degradation mechanisms of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  cathode material in lithium ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2014, 4(1): 1300787.

## Synthesis and Electrochemical Properties of Nickel-Rich Cathode Material $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ with High Initial Coulombic Efficiency

GUAN Xiao-yun, HONG Chao-yu, ZHU Jian-ping, WANG Wei-li,  
LI Yi-xiao, YANG Yong\*

*(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, College of Chemistry and  
Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)*

**Abstract:** Nickel-rich cathode materials  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  (NCM622) were synthesized by a co-precipitation-solid state sintering method at different temperatures. The structure, morphology and electrochemical performance of the as-prepared materials were investigated by X-ray powder diffraction (XRD)/Rietveld refinement, scanning electron microscope (SEM) and electrochemical experiments. It is found that NCM622 calcined at 800 °C showed the lowest degree of cation disorder (~ 1.97%) with a high initial Coulombic efficiency of 92.2% and capacity retention of 81.4% after 100 cycles.

**Key words:** lithium-ion battery; cathode material;  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ ; initial Coulombic efficiency