

Caracterización avanzada para superar los nuevos desafíos en el diseño de las baterías de ion-Li

Lisandro J. Giovanetti, Joaquín Silveira, Helen Goitía y Félix G. Requejo

Resumen

Para atender los desafíos actuales en el diseño de baterías basadas en ion Li^+ (LiBs) se requiere de la exploración y desarrollo de nuevos materiales que permitan un rendimiento electroquímico, estabilidad y densidad de almacenamiento acorde a las demandas de energía. Así, es imprescindible comprender, por ejemplo, los mecanismos de desactivación y las limitaciones para el transporte iónico dadas por el almacenamiento de energía no uniforme. Comprender la heterogeneidad de este fenómeno resulta relevante para optimizar el rendimiento de la batería, su capacidad y la posibilidad de mitigar la degradación y las fallas. Para resolver estos desafíos, los recientes avances en instrumentación, a través de los laboratorios de “micro” y “nanosondas”, instalados en laboratorios de sincrotrón de 4ta generación, ofrecen un novedoso y aún poco explorado abordaje para dichos desafíos. Estas herramientas, además, permiten el estudio con especificidad química y de los diversos niveles estructurales, con resolución espacial y en condiciones de operación reales de las baterías (operando).

En este trabajo nos proponemos describir ventajas y potencialidades de las nano y microsondas para la caracterización de electrodos utilizados en baterías de ion Li^+ , para una comprensión más profunda de los mecanismos que gobiernan las actuales limitaciones de este tipo de tecnología para el almacenamiento de energía.

Palabras clave: LiB; cátodos; nanosondas; sincrotrón; caracterización *in situ*.

Abstract

One of the strategies to meet the current demands in the design of batteries based on Li^+ ion requires the exploration and development of new materials to make electrodes that allow electrochemical performance and storage stability and density according to future energy demands. In this context, it is essential to understand, for example, that the deactivation mechanisms and the limitations for ionic transport give rise to a non-uniform energy storage, through the intercalation of the Li^+ ion in the structure of the material. Understanding the heterogeneity of this phenomenon appears relevant to improve the material capacities. Recent advances in instrumentation through “micro” and “nanoprobes” laboratories, installed in 4th generation synchrotron laboratories, offer a novel approach to these challenges. These tools also allow the study with chemical selectivity and in various structural levels, with spatial resolution and under real operating conditions of the batteries (in-operating).

In this work we intend to describe advantages and potentialities of this novel experimental methodology, which appears as an opportunity for the advancement of the characterization of electrodes used in Li^+ ion batteries. These new instrumentation developments will allow a deeper understanding of the mechanisms that govern the current limitations of this type of energy storage technology.

Keywords: LiB; catodes; nanoprobes; synchrotron; *in situ* characterization.

1. Introducción

En la actualidad, se están realizando grandes esfuerzos por parte de la comunidad científico/tecnológica para reducir la emisión de dióxido de carbono, dejando de lado el uso de los combustibles fósiles para volcarse paulatinamente a las energías renovables [1]. En este contexto, uno de los desafíos más relevantes consiste en mejorar significativamente la capacidad de almacenar energía en forma eficiente. En los últimos años, las baterías de iones de Li^+ han sido ampliamente estudiadas debido a su elevada capacidad energética, baja densidad de sus componentes y la reducida histéresis [2]. Sin embargo, la estabilidad química y los rangos de temperatura entre los cuales la batería es estable, son aspectos a mejorar [3]. En consecuencia, se está buscando activamente desarrollar una batería confiable y duradera de alto rendimiento con las características de bajo costo, seguridad superior, alta capacidad específica, alto voltaje de operación y larga vida útil dentro de una amplia gama de temperaturas de trabajo.

Una de las estrategias para atender dichas demandas consiste en explorar, entre otros aspectos, los materiales de los electrodos con mejor rendimiento electroquímico y estabilidad [4,5]. Adicionalmente, resulta necesario comprender los inevitables mecanismos de envejecimiento o desactivación de estos materiales [6]. Por ejemplo, en las arquitecturas de electrodos de batería compuesta, las limitaciones locales en el transporte iónico y electrónico pueden dar lugar a reacciones de almacenamiento de energía no uniformes. La comprensión de dicha heterogeneidad en la reacción es importante para optimizar el rendimiento de la batería, su capacidad y la velocidad de carga, mitigando a la vez su degradación y las fallas.

Para afrontar los desafíos actuales resulta disruptivo poder incorporar los avances en instrumentación científica para la caracterización, donde se destacan los desarrollos de micro y nanosondas, de reciente disponibilidad en laboratorios de sincrotrón de 4ta generación [7,8]. Estos nuevos equipos se destacan por la posibilidad de contar con un alto flujo de fotones coherentes. Esta característica es indispensable para la reconstrucción del espacio real a partir de los datos de difracción (espacio recíproco), disponiendo además de una resolución espacial de pocas decenas de nanómetros. Dichas facilidades permitirán el comienzo de un nuevo abordaje para el estudio de los mecanismos planteados, permitiendo el análisis con especificidad química, resolución espacial y en condiciones de operación de las baterías [9,10,11].

En el presente artículo nos enfocaremos, presentando como ejemplo el estudio de compuestos para el cátodo formados por la familia de las espinelas de Li-NiMnO (LMNO), las diferentes posibilidades técnicas que se encuentran en la actualidad empleando las facilidades implementadas en sincrotrones de cuarta generación y como ellas pueden ser específicamente apropiadas para el abordaje de diferentes problemáticas, tales como el análisis de la morfología, estructura, distorsiones, defectos, características químicas y composición en la escala nanométrica, a la vez que estas características son monitoreadas en condiciones de funcionamiento de la celda.

2. Aspectos a considerar para el estudio estructural y químico de los materiales de cátodo

Con la finalidad de comprender los parámetros estructurales y químicos involucrados en los mecanismos de estabilidad de las espinelas, tipo LNMO, es importante indagar en cada aspecto que interviene durante los procesos de ciclado, de manera que se pueda mejorar el rendimiento para que puedan ser empleadas como material para el cátodo de las LiBs. En las próximas secciones se detallarán tres aspectos que consideramos importantes para obtener información de los procesos de carga y descarga del cátodo. Estos aspectos son: i) tamaño de partícula y tensión en la red cristalina, ii) morfología de las partículas del electrodo y iii) estado de oxidación y ordenamiento interno de la espinela. Esta información es crucial para determinar las propiedades del cátodo en función de su capacidad, estabilidad y rendimiento electroquímico.

2.1. Tamaño de partícula y tensiones de la red cristalina sobre la estabilidad del electrodo

Algunos estudios [12] muestran que, para compuestos altamente estables, como las espinelas de Mn y Fe, la reducción del tamaño de partícula a cierta escala puede mejorar la capacidad electroquímica, ya que se espera que la mayor capacidad provenga de la superficie de las partículas. Para el caso de las estequiometrías correspondientes a cátodos de $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, la estructura cristalina resultante con un tamaño de partícula más pequeño tiene menos resistencia o menos polarización para el proceso de inserción/deserción de litio [13], y por lo tanto exhibe una mejor velocidad de carga. Por otro lado, la estabilidad cíclica de este material mejora cuando su tamaño de partícula pasa de “micro” a “nano” estructurado, ya que hay más espacio disponible entre las partículas más pequeñas para liberar el estrés resultante de la distorsión de Jahn-Teller y evitar la destrucción de partículas del cátodo de $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. Se ha propuesto recientemente la importancia de aliviar la acumulación de tensiones para la estabilidad estructural de las partículas primarias (cristales) que forman las partículas secundarias del cátodo de níquel, lo que proporciona un criterio adicional novedoso para incorporar a la investigación para el desarrollo de cátodos más eficientes y estables [14]. Sin embargo, un tamaño de partícula secundaria demasiado pequeño no es necesariamente beneficioso para la estabilidad del electrodo, especialmente a temperatura elevada. A pesar de que la reducción del tamaño de partículas secundarias y cristalitos es deseable para una mayor capacidad específica y densidad de energía del material activo de la batería, la tensión en los cristales aumenta y es uno de los orígenes de la degradación y disminución de la capacidad de retención de Li en el cátodo [15]. Otros autores han reportado más recientemente [16] que el tamaño de grano del material del electrodo constituye un parámetro significativo para lograr una capacidad alta y estable durante largos ciclos de carga-descarga.

2.2 Morfología de los cristalitos que forman las partículas del electrodo

La importancia del diseño de la morfología para optimizar el transporte del Li y la estabilidad interfacial en la espinela constituyen temas en desarrollo y discusión para la optimización del cátodo. El diseño adecuado de las orientaciones de la superficie de los cristales puede modificar el coeficiente de difusión de Li que afecta directamente la capacidad de carga a mayor velocidad. En efecto, estudios recientes [17] sugieren grandes oportunidades para mejorar el rendimiento de LIBs mediante la optimización de la orientación de la superficie del electrodo. En particular, con un aumento de la proporción de superficies {100} a {111}, se logra gradualmente un rendimiento superior de ciclado a largo plazo, particularmente a temperatura elevada. Un comportamiento interfacial estable, entre el electrodo y el electrolito, en condiciones de alto voltaje de funcionamiento, puede ser favorecido a través de la generación de grandes proporciones de cristales con superficies {100}. La capacidad de carga a alta velocidad está altamente influenciada tanto por la orientación de la superficie de los cristalitos como por el tamaño de las partículas. Las superficies truncadas {100} también pueden mejorar la cinética de transporte de Li.

Por otro lado, la relación Ni/Mn tiene un impacto significativo en el contenido de Mn^{3+} , la pureza de la fase (de sal de roca) y las orientaciones de las caras cristalográficas de los materiales de cátodo basados en LNMO. En particular, se encontró que el contenido de Mn^{3+} , la fase de sal de roca y la cara altamente activa (111) en las espinelas LNMO se puede ajustar a través de la relación Ni/Mn [18]. Con la presencia de un contenido importante de Mn^{3+} se promueve la formación de caras altamente activas, la ausencia de la fase de sal de roca, así como la inhibición del desorden catiónico (para el caso particular de espinelas LNMO dopadas con Cr). En este caso, la rapidez de carga y la estabilidad de la capacidad se mejoran significativamente. Estos resultados muestran el importante efecto sinérgico entre la morfología y la composición para la mejora del rendimiento electroquímico de los materiales de cátodos basados en LNMO.

2.3 Estudio del estado de oxidación y el orden asociado a la estabilidad del electrodo

En la sección anterior ya se ha mencionado que la presencia de un contenido importante de Mn^{3+} promueve la formación de caras altamente activas. Además, se ha mostrado que existe una relación directa entre el rendimiento electroquímico de las espinelas y el contenido de Mn^{3+} [19]. Más aún, es posible un control cuidadoso de la fase desordenada manipulando la cantidad de iones de Mn^{3+} , siendo esta una de las claves para obtener espinelas con alto rendimiento, y proporcionar además evidencias relevantes para comprender la relación entre la estructura y las propiedades de dichos materiales.

Recientemente Haridas et al. [16] mostraron que la presencia de Mn^{3+} afecta el rendimiento de carga-descarga en los ciclos iniciales, al permitir una rápida intercalación de Li debido a la alta conductividad electrónica, como lo demuestran las bajas impedancias detectadas en las celdas de combustible. Se reportó además un efecto sinérgico entre los tamaños de grano más pequeños y el contenido de Mn^{3+} , que consiste en un aumento del rendimiento de la batería en sistemas que utilizan espinelas de LNMO para el cátodo, lo que favorece una menor pérdida de litio en el electrolito y una mayor retención del contenido de Mn^{3+} durante el ciclo.

3. Técnicas para evaluar los aspectos estructurales y químicos para el diseño de baterías de Li

La alta resolución proporcionada por métodos como la microscopía electrónica o la microscopía de fuerza atómica permite estudiar la superficie de los materiales y las partículas primarias (cristales individuales). De forma complementaria, y como un avance significativo para el campo del desarrollo de los materiales para el cátodo en baterías de ion-Li, es posible estudiar los cambios químicos, estructurales, morfológicos y cristalinos de las partículas secundarias (como aglomeraciones de las primeras, y como reservorios reales para el intercambio de Li), ofreciendo una visión del material de la batería desde una perspectiva diferente a través de determinaciones operando con resolución espacial, acorde al tamaño característico del grano.

La tomografía por pictografía de rayos X, espacialmente correlacionada (PXCT) – conocida como X-ray ptychography [20,21], es una técnica de imagen sin lentes que proporciona tomogramas cuantitativos de densidad electrónica del sistema extendido a niveles de resolución espacial difícilmente alcanzables por técnicas microscópicas de rayos X comunes, pudiendo alcanzar entre 35 y 70 nm de resolución. A través de dicha técnica y la microscopía por barrido de difracción de rayos X (SXDM) [22], es posible visualizar directamente cambios morfológicos y cristalinos, y a partir de ello, por ejemplo, las tensiones en los cristales, dentro de partículas secundarias individuales.

3.1 Tamaño de partícula y tensiones de la red cristalina sobre la estabilidad del electrodo

En lo que se refiere a la determinación de los parámetros óptimos referidos al tamaño del cristal, asociados a su vez a la formación de tensiones en la superficie de los cristales, no existe una conclusión definitiva y resulta pertinente enfocar nuevos estudios a través de las nuevas metodologías experimentales. En ese sentido, las capacidades hoy disponibles a través de los sincrotrones de 4ta generación, en particular asociadas a la posibilidad de disponer de radiación coherente, hace hoy posible el diseño de estudios detallados de las tensiones superficiales, con una alta resolución espacial, inclusive en condiciones de operación de la celda (operando), para tener por primera vez una determinación directa de estos parámetros y establecer como ellos afectan las propiedades y estabilidad de los electrodos en la celda LiB.

3.2 Morfología de los cristalitos que forman las partículas del electrodo

Para el estudio de la evolución de la morfología de los cristales y las posibles fases presentes, intentando cuantificar la preponderancia de las mencionadas caras activas para el caso de espinelas de LNMO, resulta conveniente el estudio in situ de los materiales mediante, por ejemplo, XRD. Estos estudios son hoy posibles con una alta resolución espacial (micro y hasta nanométrica) a través de las líneas de micro y nano-foco, que emplean un alto flujo de rayos X para el empleo de diversas técnicas como DRX. Actualmente es posible intentar alcanzar la definición deseada, con alta resolución espacial, de un mapa 2D o 3D (tomografía) con los diagramas de difracción para cada pixel o voxel respectivamente, y a partir de dichos resultados tener información directa sobre la evolución estructural del material en todo su volumen, aún durante los ciclos de carga y descarga de las LiBs. En la figura 1 se ilustra el rango correspondiente a las denominadas partículas primarias y secundarias en el material bajo estudio, y las técnicas experimentales correspondientes asociadas a las diferentes exploraciones experimentales.

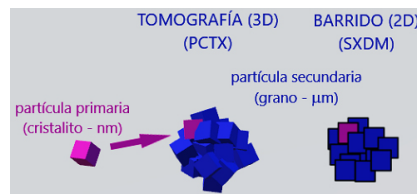


Figura 1. Descripción de las jerarquías de las estructuras de las partículas y sus dimensiones características, junto a las técnicas que se proponen para una caracterización exhaustiva del material.

3.3 Estudio del estado de oxidación y el orden asociado a la estabilidad del electrodo

Al igual que para los parámetros anteriormente mencionados (ver secciones 3.1 y 3.2), las líneas de micro y nanosondas de los sincrotrones de 4ta generación permiten, en principio, el estudio “operando” determinando el estado químico del Mn y el Ni en cada región del material. Esto es posible mediante experimentos de fluorescencia y de absorción de rayos X (XANES) en los bordes K de absorción para ambos elementos. Esta visión directa del estado químico con resolución espacial, en mapas 2D y 3D, brindan información directa en condiciones operando, posibilitando el análisis simultáneo de los aspectos estructurales y químicos, explorando todas las variables en un mismo experimento en condiciones operando.

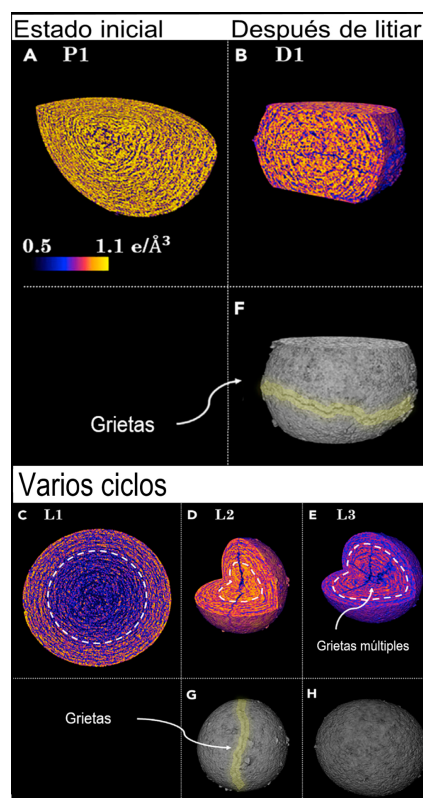


Figura 2. Tomografía computarizada por rayos X (PXCT) para las partículas secundarias (aglomerados de nanopartículas) de LNiMnCoO (A – E). Representación del volumen de partículas (A) antes de ciclar, (B) delitadas y (C – E) ya cicladas. Las grietas originadas en los núcleos de las partículas se pueden ver en (B), (D) y (E). Las figuras F a H muestran el exterior agrietado de las partículas secundarias. Se observan grietas en la superficie de las partículas en (F) y (G) mientras que la partícula en (H) parece estar intacta en la superficie. Para todos los casos se utilizó una escala de color lineal que varía de 0.5 a 1.1 e/Å³ para la densidad electrónica (adaptado de [10]).

4. Resultados preliminares

Si bien no existen en la bibliografía reportes de pictografía de rayos X espacialmente correlacionada (PXCT) en espinelas LNMO en condición “operando”, ciertos artículos ya muestran las capacidades que se pueden alcanzar en los sincrotrones de cuarta generación. E.H.R. Tsai et al. [10] estudiaron partículas secundarias de LNiMnCoO antes de ciclar, delitadas y luego de ciclar, mediante la técnica PXCT. En dicho trabajo reportan una degradación morfológica de las partículas secundarias asociada al tamaño de las mismas.

Esta degradación morfológica podría explicar mecanismos de falla de las baterías. En la Figura 2 se muestran algunos de los resultados del mencionado estudio por PXCT.

Con el fin de dilucidar los mecanismos de degradación, Tsai et al. [10] realizaron un estudio de barrido de difracción de rayos X microscópico (SXDM). La reducción en el brillo que se observa en función del estado de litiación de la Figura 3 (A1) y los recuadros de las Figura 3 (A2 y A3) refleja como la cristalinidad se va reduciendo con los ciclados. Estas partículas mostradas como ejemplo, independientemente del número de ciclos de litiación y diámetro, poseen una estructura núcleo-cáscara que está presente desde el estado inicial reflejado en el cambio color en las partículas mostradas, lo que se refleja en un cambio en la intensidad del pico de difracción asociado. Se observa un pico que domina el azul en la capa más externa (reflexión (003)), el verde en la capa interna (reflexión (104)) y un pico dominante en rojo en el núcleo (reflexión (101)). Este resultado muestra como la estructura cristalina cambia gradualmente en función de la litiación.

Los autores atribuyen esta estructura cristalina de núcleo-cáscara a un desorden en la estructura, y potencialmente al gradiente en concentración de litio desde la cáscara al núcleo. Con la delitaci3n y los ciclos prolongados, la extensi3n espacial del núcleo aumenta ligeramente y, en el caso de alguna de las partículas mostradas, aparecen grietas. Esto es un claro indicio de la degradaci3n del material lo que produce una reducci3n en la capacidad de almacenamiento.

Conclusiones

Para el caso del ejemplo de partículas de LMNO citado, las técnicas de micro y nanoprobos permiten realizar un examen que revela los procesos de degradaci3n morfol3gica, el que permite complementar la compresi3n de los mecanismos que gobiernan las fallas de la baterí. Los tomogramas de PXCT adquiridos sobre las partículas esféricas secundarias, con resoluci3n a nanoescala (35-70 nm) revelan la existencia de una estructura uniforme de capas. Dicha estructura se ve alterada con el envejecimiento en funci3n del tamaí de la partícula. Después de varios ciclos, se observa que las partículas de más de 15 nm de diámetro muestran un aumento de la disminuci3n del material activo cerca del núcleo, mientras que las partículas más pequeñas tienden a estar sujetas a la formaci3n de grietas y a disminuciones de la fase activa cerca de la superficie. Dicha dependencia del envejecimiento con el tamaí ofrece algunas hipótesis sobre los mecanismos en la microescala y sus posibles efectos sobre el rendimiento de la baterí. Para comprender el mecanismo de degradaci3n, los experimentos de SXDM permiten explorar, con una resoluci3n espacial de 1 μm , la relaci3n entre el cambio morfol3gico y el cristalográfico, obteniendo una

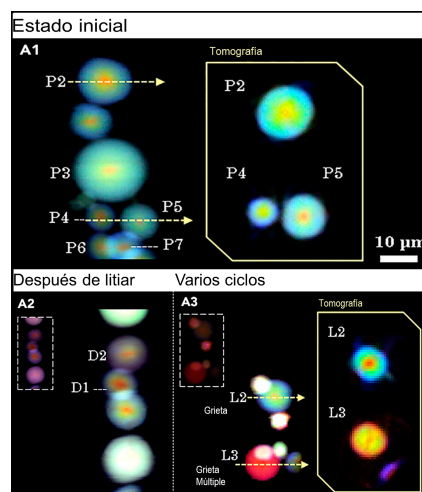


Figura 3. análisis de la cristalinidad de los aglomerados de partículas del cátodo de baterías de ión-Li en la línea microXAS (Swiss Light Source, Suiza). Mapas de intensidad de difracción de rayos X de (A1) las partículas antes de ciclar, (A2) delitadas y (A3) después de varios ciclos. Cada proyección o tomografía proporciona la intensidad normalizada con el mapa de distribución de reflexión Bragg (101) que se muestra en rojo, (104) en verde y (003) en azul. Las líneas discontinuas en las inserciones muestran la normalización con respecto a la muestra sin litiar (A1), mostrando una cristalinidad reducida al ciclar (adaptado de [10]).

correlación entre la extensión espacial de las grietas y el grado de expansión del volumen de la celda unitaria. Mediante los resultados de SXDM se revelan también correlaciones espaciales de la estructura cristalina, del tipo núcleo-cáscara, la que varía con el envejecimiento del material. Dichos estudios brindan una perspectiva diferente sobre las partículas primarias y secundarias, respecto tanto a su morfología como a su estructura cristalina, una conexión que podría conducir a una minuciosa comprensión del mecanismo de envejecimiento, así como también presentar un nuevo método para estudiar los materiales para un desarrollo exhaustivo de las baterías en general.

Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento parcial de la UNLP (Proyecto 11-X790), el CONICET, la ANPCYT (PICT 2017-03944) y al Dr. Darío Ferreira Sánchez, Beamline Scientist at microXAS WLG/221, Paul Scherrer Institut – PSI por compartir los resultados y figuras correspondientes a uno de sus recientes experimentos ya reportados [10] sobre materiales para electrodos de LiB. J.S posee una beca doctoral cofinanciada por Y-TEC/CONICET. HG posee una beca postdoctoral de ANPCYT.

Referencias

- [1] D. Larcher and J.-M. Tarascon, "Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage", *Nature Chemistry*, vol 7, pp. 19-29, 2015
- [2] T. Sasaki, Y. Ukyo, & P. Novák, "Memory effect in a lithium-ion battery", *Nature Mater* vol 12, pp. 569–575, 2013
- [3] K. Liu, Y. Liu, D. Lin, A. Pei, and Y. Cui, "Materials for lithium-ion battery safety", *Science Advances*, vol 4, no. 6, 2018
- [4] T. Kazda *et al*, "Comparative Study of the Properties of High Voltage Spinel Cathode Material Depending on the Method of Synthesis", *ECS Trans.* vol 63, no. 1, pp. 15-21, 2014
- [5] L. Shi, T. Zhao, "Recent advances in inorganic 2D materials and their applications in lithium and sodium batteries", *J. Mater. Chem. A*, vol 5, pp. 3735-3758, 2017
- [6] H. Liu, M. Wolf, K. Karki, Y.-S. Yu, E.A. Stach, J. Cabana, K.W. Chapman, P.J. Chupas, "Intergranular Cracking as a Major Cause of Long-Term Capacity Fading of Layered Cathodes", *NanoLett.* vol 17, no. 6, pp. 3452-3457, 2017
- [7] T.U. Schüllli, S.J. Leake, "X-ray nanobeam diffraction imaging of materials", *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, vol 22, no. 5, pp. 188-201, 2018
- [8] L. Mino, E. Borfecchia, J. Segura-Ruiz, C. Giannini, G. Martinez-Criado, and Carlo Lamberti, "Materials characterization by synchrotron x-ray microprobes and nanoprobe", *Rev. Mod. Phys.* vol 90, no. 2, pp. 025007, 2018
- [9] H. Liu, S. Kazemiabnavi, A. Grenier, G. Vaughan, M. Di Michiel, B.J. Polzin, K. Thornton, K.W. Chapman, and P.J. Chupas, "Quantifying Reaction and Rate Heterogeneity in Battery Electrodes in 3D through Operando X-ray Diffraction Computed Tomography", *ACS Applied Materials & Interfaces* vol 11, no. 20, pp. 18386-18394, 2019
- [10] E.H.R. Tsai, J. Billaud, D.F. Sanchez, J. Ihli, M. Odstroil, M. Holler, D. Grolimund, C. Villavieille, and M. Guizar-Sicairos, "Correlated X-Ray 3D Ptychography and Diffraction Microscopy Visualize Links between Morphology and Crystal Structure of Lithium-Rich Cathode Materials", *iScience*, vol 11, pp. 356–365, 2019
- [11] D. Liu *et al.*, "Review of Recent Development of In Situ/Operando Characterization Techniques for Lithium Battery Research", *Adv. Mater.*, vol 31, pp. 1806620, 2019
- [12] A.A. Al-Tabbakh and N. Kamarulzaman, "Evaluation of the electrochemical capacity of spinel $\text{Li}_{1.0348}\text{Mn}_{1.9152}\text{Fe}_{0.0494}\text{O}_4$ compound from combined X-ray diffraction and particle size distribution measurements", *J. Solid State Electrochem.*, vol 18, pp. 2411-2418, 2014

- [13] L. Xue, X. Li, Y. Liao, L. Xing, M. Xu and W. Li, "Effect of particle size on rate capability and cyclic stability of $\text{LiNi}_0.5\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode for high-voltage lithium ion battery", *J. Solid State Electrochem.*, vol 19, pp. 569-576, 2015
- [14] Y. Su, Q. Zhang, L. Chen, L. Bao, Y. Lu, Q. Shi, J. Wang, S. Chen, F. Wu, "Improved Stability of Layered and Porous Nickel-Rich Cathode Materials by Relieving the Accumulation of Inner Stress", *ChemSusChem*, vol 13, p. 426, 2020
- [15] A.A. Al-Tabbakh, N. Karatepe, A.B. Al-Zubaidi, A. Benchaabane, N.B. Mahmood, "Crystallite size and lattice strain of lithiated spinel material for rechargeable battery by X-ray diffraction peak-broadening analysis", *Int. J. Energy Res.*, vol 43, pp. 1903-1911, 2019
- [16] A. Haridas, A. Jyothirmayi, C. Sharma, and T. Rao, "Synergic effect of nanostructuring and excess Mn^{3+} content in the electrochemical performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Li-ion full-cells", *Journal of Materials Research*, vol 35, pp. 42-50, 2020
- [17] H. Liu, J. Wang, X. Zhang, D. Zhou, X. Qi, B. Qiu, J. Fang, R. Kloepsch, G. Schumacher, Z. Liu, and J. Li, "Morphological Evolution of High-Voltage Spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries: The Critical Effects of Surface Orientations and Particle Size", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol 8, pp. 4661-4675, 2016
- [18] L. Wan, Y. Deng, C. Yang, H. Xu, X. Qin and G. Chen, "Ni/Mn ratio and morphology-dependent crystallographic facet structure and electrochemical properties of the high-voltage spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode material", *RSC Adv.*, vol 5, pp. 25988-25997, 2015
- [19] J. Xiao et al., "High-Performance $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Spinel Controlled by Mn^{3+} Concentration and Site Disorder", *Adv. Mater.*, vol 24, pp. 2109-2116, 2012
- [20] M. Dierolf, A. Menzel, P. Thibault et al., "Ptychographic X-ray computed tomography at the nanoscale", *Nature*, vol 467, pp. 436-439, 2010
- [21] M. Holler, A. Diaz, M. Guizar-Sicairos, P. Karvinen et al., "X-ray ptychographic computed tomography at 16 nm isotropic 3D resolution", *Sci. Rep.*, vol 4, p. 3857, 2014
- [22] S.J. Leake et al., "The Nanodiffraction beamline ID01/ESRF: a microscope for imaging strain and structure", *J. Synchrotron Rad.*, vol 26, no. 2, pp. 571-584, 2019

+ + + + + + + + + + + + + + + + + + +