

Compréhension des processus de vieillissement des batteries par analyses *operando*

Résumé Les batteries Li-ion font maintenant partie de notre quotidien et il convient de continuer de les améliorer pour les applications plus gourmandes en énergie telles que le développement de la mobilité électrique et le stockage de l'énergie. À ce titre, la description fine des processus réactionnels mis en jeu pendant le cyclage d'une batterie est cruciale, car elle permet de comprendre leur vieillissement afin de mettre en place des stratégies adéquates pour remédier à ce problème. Cependant, les analyses réalisées pendant le cyclage de la batterie, dites *operando*, à développer pour étudier les mécanismes réactionnels sont loin d'être simples. Elles reposent sur une méthodologie et une ingénierie bien spécifiques. Cet article montre les compromis à trouver pour permettre aux analyses de type *operando* d'extraire des informations clés en vue d'un développement optimal des batteries de demain.

Mots-clés Batteries, techniques de caractérisation, *operando*, grands instruments (synchrotron et neutron), électrochimie.

Abstract Understanding the batteries aging processes by *operando* studies

Li-ion batteries are now part of our day-to-day life, and we need to continue improving them for more demanding applications called by the developments of electric mobility and energy storage. Under this respect, a detailed description of the reaction processes occurring during cycling is crucial, as it should enable us to understand how batteries age and help to develop appropriate strategies to buffer this issue. However, the so-called *operando* analyses (carried out during battery cycling) required to investigate the reaction processes are far from trivial and rely on a very specific methodology. This article shows the compromises to be found to enable extracting from *operando* analyses key information allowing an optimal development of future batteries.

Keywords Batteries, advanced characterization techniques, *operando*, large-scale facilities (neutron and synchrotron sources), electrochemistry.

Les batteries de type Li-ion ont littéralement envahi notre quotidien puisqu'elles dominent le marché des systèmes de stockage de l'énergie électrochimique, et que l'on compte facilement *a minima* trois batteries par personne adulte (ordinateur portable, téléphone portable, objet (montre) connecté, etc.) [1]. L'avenir semble d'autant plus prometteur pour les batteries Li-ion si elles contribuent à l'effort mondial contre le réchauffement climatique en jouant un rôle clé pour le stockage des énergies dites renouvelables et l'avènement du véhicule électrique à grande échelle, surtout depuis la mise en place par l'Union européenne d'une interdiction des véhicules thermiques neufs à partir de 2035 [2].

Cependant, ces nouvelles applications demanderont des batteries toujours plus performantes et plus sûres, poussant les chercheurs vers diverses voies d'amélioration. Les recherches s'orientent soit vers des chimies innovantes alternatives [3], soit vers l'élucidation approfondie des processus réactionnels, en particulier des processus de vieillissement, dans l'espoir de trouver des solutions pour prolonger la vie des batteries déjà commercialisées [4]. En effet, depuis quelques années, on voit ces deux lignes de recherche être menées de front afin de répondre au mieux aux enjeux sociétaux. D'un côté, on voit apparaître des chimies différentes de la chimie Li-ion, dite conventionnelle, qui reposent soit sur des éléments plus abondants, par exemple le remplacement du lithium par du sodium, soit sur le remplacement de l'électrolyte liquide organique. Ce dernier est la cause principale des incendies et explosions de batteries car étant organique, il est instable à température élevée en milieu oxydant, ce qui pose de gros problèmes de sécurité par emballage thermique. Le remplacer, pour accroître la sécurité des batteries, reste une priorité

absolue et les recherches s'orientent de plus en plus vers des électrolytes dits solides ininflammables, susceptibles d'améliorer de manière drastique la sécurité des batteries futures [5].

Si les recherches du côté nouvelles chimies vont bon train, une alternative consiste donc à améliorer les batteries déjà commercialisées, en « décortiquant » par une mesure « *operando* » l'intégralité des processus réactionnels se déroulant pendant le cyclage responsable du vieillissement et de la perte de performances [6-8]. L'émergence de techniques de caractérisation de pointe, notamment grâce aux grands instruments que sont les sources synchrotron ou de neutrons, permet d'élucider précisément les processus de vieillissement par une approche multi-échelles (du nanomètre au centimètre) pendant le cyclage même de la batterie. Si ces nouvelles techniques de caractérisation sont prometteuses, le fait de les réaliser en mode *operando* est un avantage incontestable mais est loin d'être trivial [9]. En effet, deux contraintes majeures se posent : la première est imposée par l'outil de caractérisation en tant que tel, qui nécessite l'adaptation de la cellule électrochimique ; la deuxième découle de cette adaptation elle-même. Cette problématique va être explicitée au travers de divers exemples impliquant différents prototypes de batteries.

Augmenter la densité énergétique d'une batterie

Avant de se focaliser sur l'analyse fine des processus réactionnels, il convient de définir les verrous scientifiques, notamment lors de l'utilisation de nouveaux systèmes de stockage. L'un des objectifs, comme nous l'avons vu dans l'introduction, est d'améliorer la densité énergétique des batteries, dont un

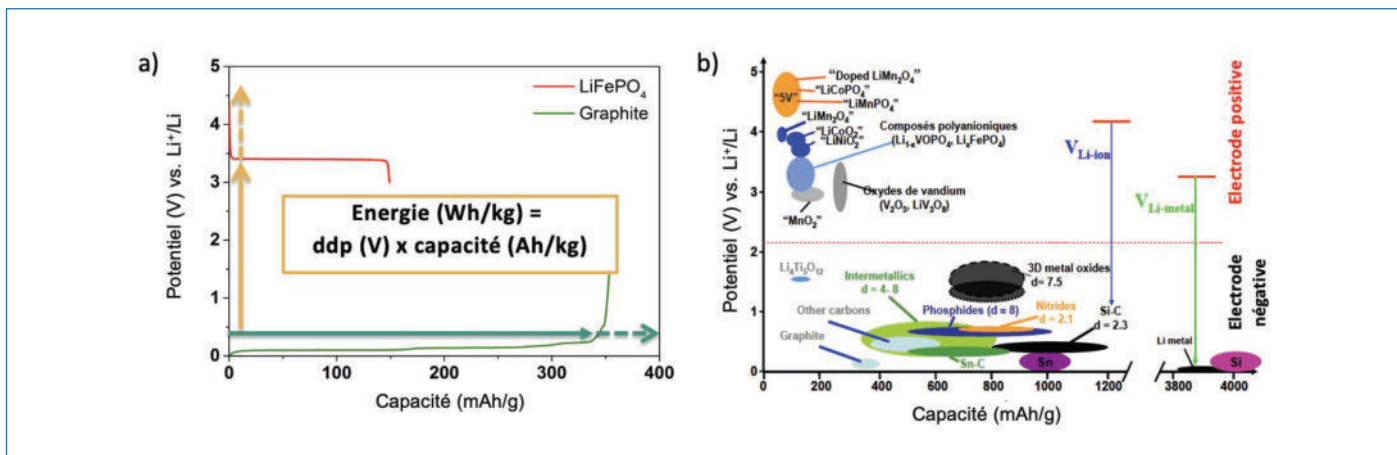


Figure 1 - a) Diagramme de fonctionnement d'une batterie Li-ion classique, utilisant une électrode négative en graphite, une électrode positive en oxyde de cobalt lithié et un électrolyte liquide de type organique. b) Diagramme potentiel électrochimique (vs. Li^+/Li) vs. capacité spécifique (mAh/g) de candidats potentiels comme matériau d'électrode positif ou négatif.

diagramme de fonctionnement de principe est présenté en *figure 1a*. Pour ce faire, il faut changer les matériaux actifs qui sont déjà commercialisés. En effet, la densité d'énergie est le produit de la capacité spécifique de l'électrode limitante par la différence de potentiel des deux électrodes. Il s'agirait donc de remplacer le graphite à l'électrode négative, et un oxyde de métaux de transition lithié (type LiCoO_2 ou $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$) à l'électrode positive.

Comme on peut le voir sur la *figure 1b*, il y a de nombreux candidats pour remplacer les matériaux existants, mais une fois encore, le remplacement d'un matériau actif par un autre n'est pas simple. Prenons l'exemple du graphite : il peut être remplacé par des matériaux qui forment des alliages avec le lithium, notamment le silicium, l'étain, l'antimoine, etc. [10]. Certains éléments d'alliage peuvent réagir avec plusieurs ions Li, ce qui permettrait par exemple de passer d'une capacité spécifique de l'ordre de 372 mAh/g pour le graphite à plus de 3 850 mAh/g pour l'alliage $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$. Si un tel gain en capacité permettrait en principe de répondre à l'objectif, il s'accompagne dans cet exemple d'un changement volumique de la maille initiale de l'ordre de 300 %, source de fortes contraintes mécaniques détritantes pour les cyclages sur le long terme, et donc pour la durée de vie de la batterie.

L'objectif est donc d'utiliser des techniques de caractérisation qui vont permettre de lever les verrous scientifiques. Dans le cas présent, comprendre le processus de gonflement de l'alliage pendant le cyclage peut permettre d'améliorer l'ingénierie de ces matériaux d'alliages si prometteurs.

La tomographie de rayons X pour suivre le gonflement des alliages pendant le cyclage

Cette technique d'imagerie des rayons X permet de sonder en 3D l'intégralité d'une batterie, et grâce au contraste d'absorption de pouvoir différencier la chimie qui est mise en jeu localement en se basant sur un changement de densité. L'analyse est multi-échelles, du nanomètre jusqu'à quelques centimètres, selon la résolution adoptée pour la sonde.

Dans notre exemple, nous avons suivi le mécanisme de lithiation et de délithiation de l'antimoine Sb, qui permet de former avec Li l'alliage Li_3Sb . Les analyses *operando* par tomographie des rayons X nous permettent de comprendre si le gonflement est homogène en 3D, et si des faiblesses peuvent apparaître, comme par exemple des fracturations des particules pendant le cyclage. La contrainte première sur ce genre

d'analyse est de maximiser le signal de l'élément à analyser au sein de la batterie et donc de supprimer tout autre élément, non fonctionnel électrochimiquement, qui pourrait absorber les rayons X et donc amoindrir le signal. En effet, l'absorption est fonction du nombre atomique Z des éléments : plus celui-ci est élevé, plus l'absorption sera importante. Comme dans notre exemple, la batterie n'est pas commerciale, car il s'agit de l'analyse de nouveaux matériaux, son enveloppe (« casing ») n'est pas en métal mais en plastique (densité beaucoup plus faible) afin de maximiser le signal de l'électrode (*figure 2a*). De la même manière, normalement, une batterie de type pile bouton de laboratoire possède un diamètre de l'ordre de 12 à 16 mm ; ce diamètre est trop important et diminue le signal d'analyse et de ce fait, le diamètre de la batterie a été réduit à 3 mm. Finalement, comme le matériau choisi pour l'électrode négative est à base d'antimoine, donc avec un numéro atomique et une densité élevés, ce matériau d'électrode a été dilué dans du noir de carbone et un polymère pour garantir que chaque particule d'antimoine soit suffisamment éloignée de ses voisins.

Cet exemple montre clairement la problématique des analyses *operando* et le compromis à faire entre la conception de la batterie, les contraintes de la ligne de lumière et l'électrochimie de la cellule.

Lors du cyclage de la batterie et grâce au contraste d'absorption offert par la tomographie X, on peut non seulement suivre l'évolution du changement de la taille de la particule pendant le processus d'alliage (de Sb à Li_3Sb), mais aussi le changement de densité lié à la réaction de Sb avec Li (*figure 2b*), la couleur rouge correspondant à des densités élevées ($\rho > 6$), la couleur jaune à des densités intermédiaires (ρ compris entre 3 et 6), et la couleur bleue à des densités très faibles ($\rho < 2$). Pendant les premières heures de la lithiation, les changements volumiques sont à peine perceptibles (image 1, *figure 2b*), les particules sont rouges (très denses) et leur surface tend vers la couleur jaune, signature d'un oxyde natif. Vers la fin de la lithiation (image 2, *figure 2b*), on peut clairement voir que la densité de la particule a diminué, signe que les particules d'antimoine forment un alliage avec le lithium, et les premières fractures, causées par le changement volumique, apparaissent. Sur la dernière image en fin de lithiation (image 3, *figure 2b*), toutes les particules ont une densité plus faible que celle du départ, indiquant la conversion entière de Sb en Li_3Sb . De nombreuses fractures apparaissent sur les particules indiquant que le changement volumique de l'ordre

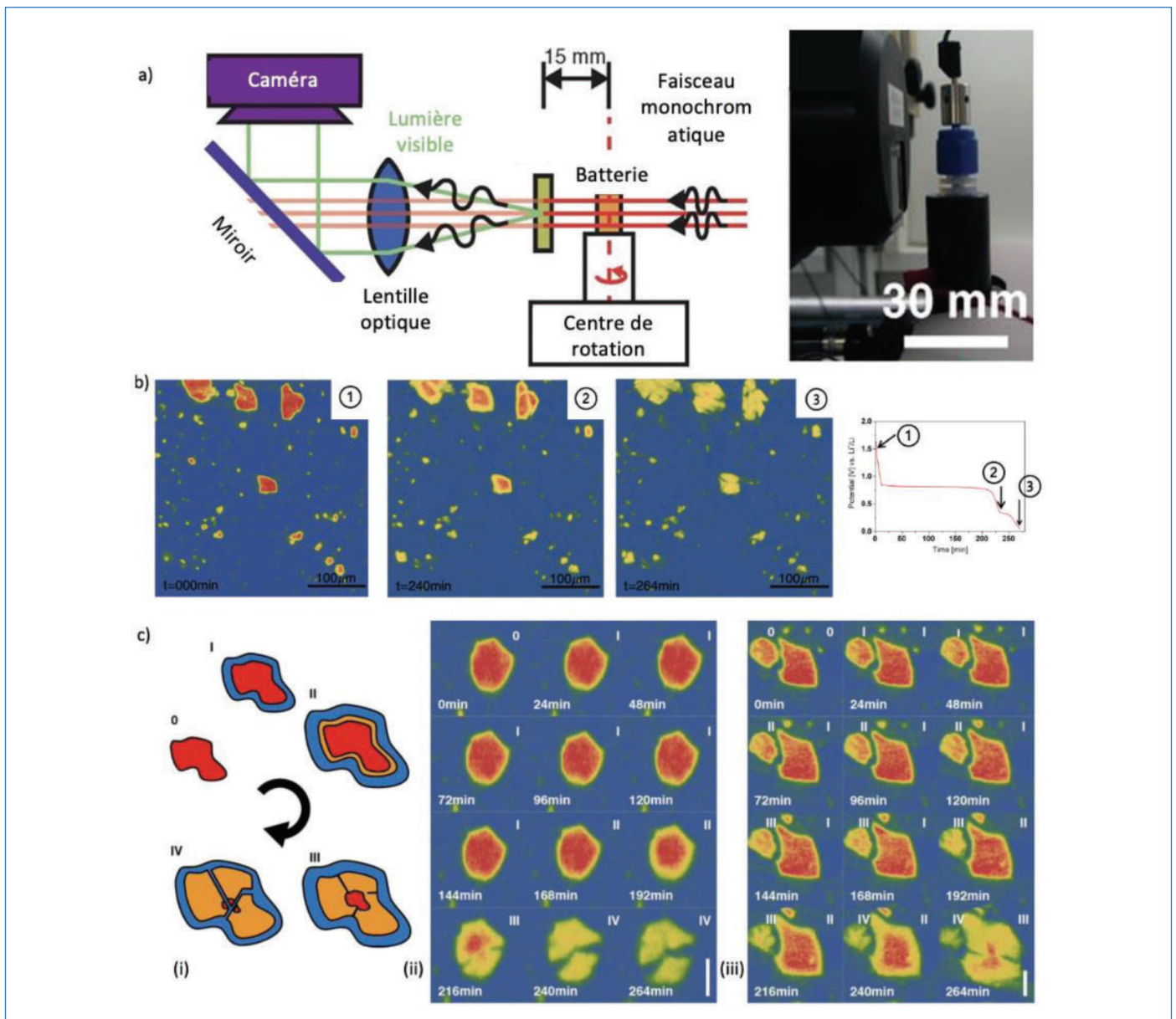


Figure 2 - a) Image montrant la conception de la cellule sur la ligne de lumière de tomographie des rayons X (résolution de l'ordre de $1 \mu\text{m}$). b) Premier cycle de charge de la batterie sous le faisceau montrant les changements de volume et de densité des particules d'antimoine au fur et à mesure de la lithiation. c) Analyse fine de plusieurs particules en fonction de leur taille, montrant le phénomène de lithiation type « cœur-coquille » : (i) comportement des particules ayant un diamètre inférieur à $20 \mu\text{m}$; (ii) comportement des particules ayant un diamètre supérieur à $30 \mu\text{m}$. (Figure adaptée de [11]).

de 300 % n'est pas anodin et crée de nombreuses contraintes mécaniques qui conduisent au vieillissement prématuré de la batterie. De manière logique, la lithiation procède par un mécanisme de type « cœur-coquille », à savoir le Li commence à réagir avec la surface de la particule (donc commence par la lithiation de l'oxyde), puis le Li se propage de plus en plus vers le cœur de la particule, comme on peut le voir sur le schéma (i) de la figure 2c.

Si la tomographie des rayons X permet de suivre, en mode *operando*, le mécanisme de formation de l'alliage et aussi l'impact du changement volumique créant des contraintes mécaniques, cette approche permet aussi de communiquer des informations cruciales sur la taille de particules à utiliser pour améliorer les propriétés en cyclage. En effet, comme on peut le voir sur la figure 2b (ii et iii), les particules de diamètre inférieur à $20 \mu\text{m}$ réagissent avec un mécanisme « cœur-coquille » et fracturent au maximum de la lithiation avec le cœur de la particule ayant réagi en intégralité ; ce qui n'est pas le cas des particules avec un diamètre supérieur à $30 \mu\text{m}$, dont

le cœur reste intact. Ce comportement peut poser problème, car à cause des fractures mécaniques de la particule active, celle-ci risque de se retrouver déconnectée du réseau de percolation électronique, ceci engendrant des pertes de capacité spécifique.

L'analyse *operando* du cyclage des matériaux alliages sous faisceau de tomographie X a donc permis de déterminer l'impact du changement d'une électrode conventionnelle par une électrode type alliage et de guider les recherches vers l'importance de l'ingénierie d'électrode, et en particulier la taille des particules à développer, un sujet encore plus important pour les batteries tout-solide [12].

Diffraction des neutrons sur des cellules pseudo commerciales

Chaque analyse *operando* repose sur un principe scientifique différent, et donc la méthodologie qui en découle doit s'adapter également à de nouvelles contraintes. Les neutrons

[7], à la différence des rayons X, développent une interaction faible avec la matière, ce qui signifie que pour avoir un rapport signal sur bruit correct, il faut une grande quantité de matériaux à sonder, ce qui est généralement incompatible avec une belle signature électrochimique. En effet, si une électrode se retrouve être très fortement concentrée (grammée), les chemins de percolation ioniques et électroniques ne sont plus optimisés, rendant le cyclage beaucoup plus difficile et peu réaliste par rapport à une batterie commerciale [13]. Il faut donc que la conception de la cellule électrochimique tienne compte de cette restriction. Une question qui peut se poser légitimement est : pourquoi avons-nous besoin des mesures de diffraction aux neutrons ? Tout simplement parce que le neutron interagit avec le noyau des atomes, contrairement aux rayons X qui sont sensibles au nuage électronique de l'atome. En d'autres termes, on se réfère à la section efficace de diffusion des éléments donnant lieu à la longueur de diffusion. La section efficace neutronique d'un noyau caractérise la probabilité qu'un neutron d'interagir avec ce noyau. Ainsi, le lithium est plus « visible » en diffraction des neutrons qu'en diffraction des rayons X, de même pour l'hydrogène qui est plus facilement différencié de son isotope le deutérium, en raison de leur différente longueur de diffusion [14].

Dans la recherche sur les batteries Li-ion, les neutrons peuvent donc fournir des informations précieuses. Dans notre cas, nous nous sommes intéressés aux futures générations de batteries qui pourraient utiliser des matériaux d'électrodes positives dits à haut potentiel, la génération des matériaux 5 V et parmi eux, le matériau spinelle de type $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. Ce matériau (appelé LMNO dans ce qui suit), bien que prometteur, a une fenêtre de potentiel électrochimique comprise entre 3,5 V vs. Li^+/Li et 4,9 V vs. Li^+/Li , ce qui est malheureusement en dehors de la fenêtre de stabilité de la plupart des électrolytes liquides/organiques qui commencent à se décomposer entre 4,2 V et 4,3 V vs. Li^+/Li [15].

Ces réactions de décomposition d'électrolytes engendrent de nombreux problèmes qui endommagent les matériaux actifs (à l'électrode positive mais aussi à l'électrode négative), réduisent la durée de vie de la batterie et conduisent à des relargages de gaz, au sein de la batterie, lesquels peuvent conduire à des problèmes de sécurité. Il convient donc d'étudier l'étendue des dommages subis par les matériaux d'électrodes en étant le plus proche possible d'un système commercial pour répliquer au mieux les mécanismes de dégradation. Pour ce faire, nous avons étudié une cellule dite complète (spinelle vs. graphite) grâce à une analyse *operando* par diffraction neutronique, nous permettant ainsi de suivre le taux de Li au sein de la batterie et de voir si les matériaux actifs subissent des dégradations structurales au cours du premier cycle, mais aussi sur le centième [16]. Le problème ici, c'est que dans une cellule complète, il y a beaucoup d'éléments et que chacun d'entre eux va diffracter, ce qui représente beaucoup de phases à analyser et rend beaucoup plus complexe l'analyse fine, et aussi qu'il y a beaucoup d'hydrogène venant de l'électrolyte, du liant et du séparateur, ce qui va bruyamment le diffractogramme, car l'hydrogène est un élément très visible aux neutrons ; *a contrario* son isotope, le deutérium, est indétectable.

Pour pallier ces nombreux problèmes, nous avons complètement repensé le design de la cellule de façon à alléger le nombre de phases en présence (figure 3a). Ainsi, l'enveloppe externe de la batterie (« casing ») et les collecteurs de courant

sont du même métal, l'électrolyte a été deutéré pour enlever un maximum d'hydrogène, le taux de liant a été considérablement réduit, et enfin le séparateur a lui-même été adapté en vue de réduire une fois encore la présence d'hydrogène dans le faisceau. Ce faisant et comme on peut le voir sur la figure 3b, le signal de la cellule que nous avons optimisée est nettement amélioré par rapport à un système commercial classique, permettant une analyse plus fine des diffractogrammes de neutrons [16].

Comme on peut le voir sur la figure 3c, pendant l'analyse *operando*, on peut suivre simultanément l'oxydation du matériau spinelle avec les différents changements de phases qui correspondent à un changement du potentiel électrochimique, avec l'oxydation de Ni^{2+} en Ni^{4+} (déterminée par des analyses complémentaires en spectroscopie d'absorption des rayons X) et la lithiation du graphite (de C_6 à LiC_6 en passant par LiC_{12}) utilisé ici comme contre électrode. À la fin du premier cycle, l'analyse de type Rietveld révèle 7 % de Li en moins au sein de l'électrode spinelle sans avoir subi de dommage structurel. Cette dernière information clé nous indique que si le dommage n'est pas structurel, alors ces 7 % de Li ont été perdus en raison des décompositions de l'électrolyte (perte en Li identifiée par spectroscopie de masse), un phénomène bien connu dans la littérature pour les électrodes positives à haut potentiel. Au centième cycle (figure 3d), le phénomène observé au premier cycle s'est amplifié car il est maintenant impossible de former du LiC_6 tant il manque de Li au sein de la cellule, ce qui se voit également sur les capacités obtenues en cyclage, puisque la moitié a été perdue en cent cycles ou au cours d'un cyclage rapide [17].

Une fois encore, cette étude montre la puissance des analyses *operando* qui permettent de suivre l'évolution du taux de lithium au sein de l'électrode positive et négative, mais aussi de comprendre les phénomènes de dégradation et à quel potentiel ceux-ci interviennent pendant le cyclage. Ici, nous avons montré la difficulté de mettre en place de telles études car il faut repenser l'intégralité du design de la cellule électrochimique en fonction des contraintes imposées.

Bien que les approches *operando* soient des techniques très puissantes, il reste un certain nombre de contraintes à surmonter, par des voies à ce jour encore débattues.

Quelles sont les contraintes des techniques *operando* ?

Une des problématiques récurrentes quand on parle des techniques *operando* est l'impact du faisceau sur les données recueillies [18-19]. En effet, très souvent lors de l'acquisition des données, il n'est pas rare de voir des processus électrochimiques modifiés par le faisceau, alors que la réponse électrochimique globale obtenue par la cellule est celle attendue. Si on réalise une cartographie, on se rend assez facilement compte que la zone sous illumination a été comme « freinée », comme si le processus électrochimique n'avait pas encore eu lieu ou n'était pas encore finalisé, ou pire encore s'il réagissait de manière opposée (réduction d'un métal de transition alors que l'oxydation de celui-ci est en cours). Ce processus d'impact du faisceau (« beam damage ») est encore à ce jour mal compris, et des études sont nécessaires pour mieux le décrire et le limiter au maximum, car si le processus électrochimique est détérioré par le faisceau, l'interprétation donnée peut être faussée.

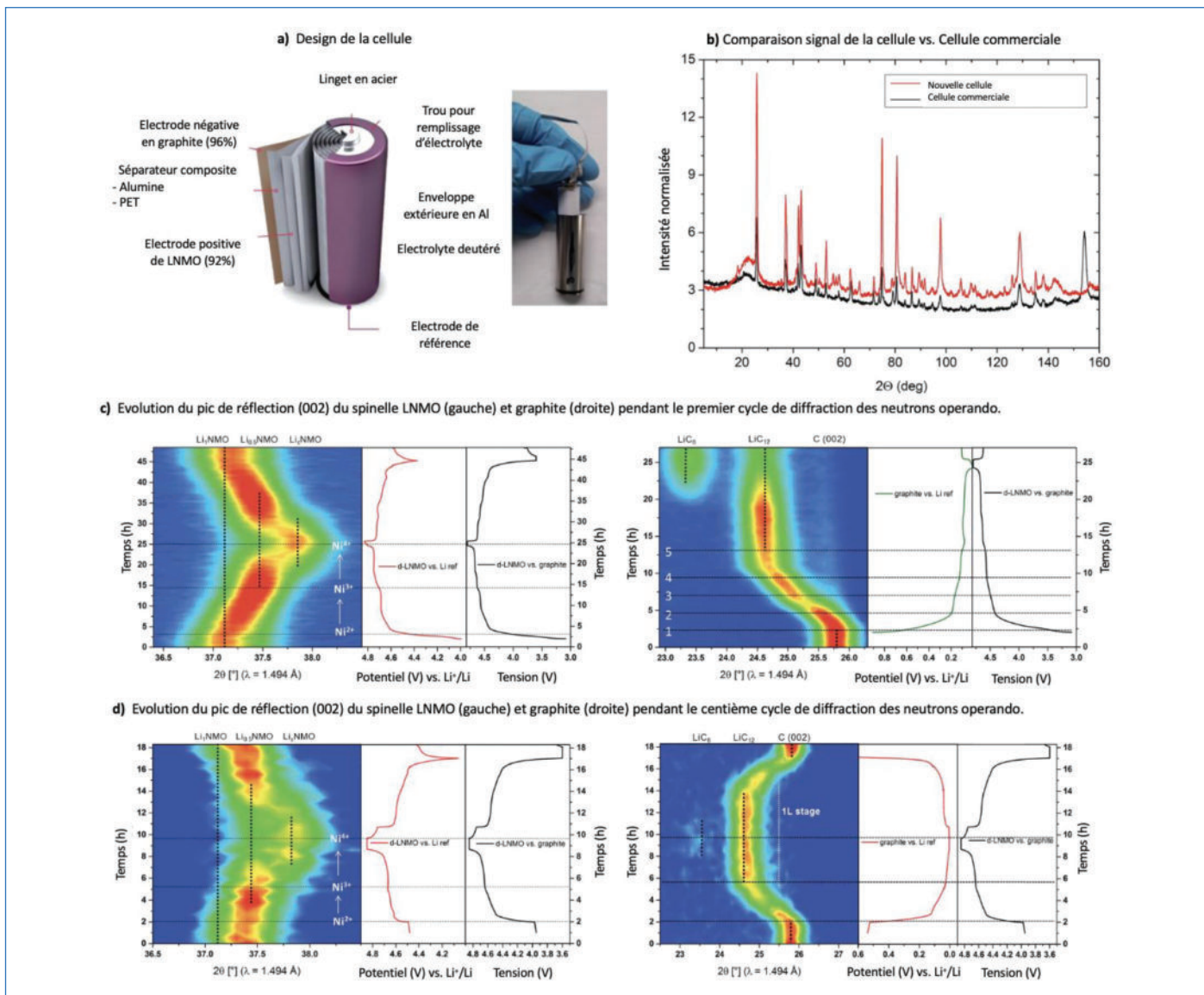


Figure 3 - a) Design de la cellule optimisée pour la diffraction des neutrons. b) Comparaison des diffractogrammes des neutrons obtenus avec le design de la cellule et un design commercial. c) Représentation de type contour plot pour suivre l'évolution du pic de Bragg (002) du spinelle $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO) et du graphite pendant le premier cycle corrélé à la signature électrochimique. d) Même présentation mais après cent cycles. (Figure adaptée de [16]).

Le deuxième aspect dont il faut avoir pleinement conscience est la grande quantité de données de caractérisation générées par diverses techniques à différentes échelles, devant être corrélées aux informations électrochimiques collectées au cours du fonctionnement des cellules. Il n'est pas rare pendant une expérience de type *operando*, surtout sur des données de type tomographie, de générer plusieurs téraoctets de données et donc les approches conventionnelles (un spectre à la fois) pour traiter ces données ne fonctionnent plus [20]. Il en est de même pour les techniques plus classiques comme la diffraction des rayons X au synchrotron, où il est commun de collecter plus de 200 000 diffractogrammes pour une expérience *operando*. Il faut donc développer des algorithmes spécifiques, comme par exemple des routines en langage Python ou autre pour dégrossir les données. Enfin, une autre question récurrente dans le domaine des analyses *operando* est la portée des analyses et des conclusions que l'on en tire. En effet, nous avons vu que bien souvent, nous devons adapter la cellule aux contraintes de la technique pour améliorer le signal à collecter. Cependant, ces changements interrogent par rapport à une cellule commerciale : peut-on vraiment extrapoler les données acquises

pendant un cycle *operando* à une vraie batterie ? [21]. La réponse à cette question n'est pas triviale. Il faut se rappeler au moment du design de la batterie que les caractéristiques électrochimiques doivent être les plus fidèles possible par rapport à celles obtenues en cellule prototype, et que des protocoles doivent être mis en place pour faciliter les comparaisons entre laboratoires et vis-à-vis des batteries commerciales.

Mais alors, comment faire des mesures *operando* ?

La patience est le maître-mot quand il s'agit de mener à bien des mesures de type *operando*. En effet, comme démontré tout au long de cet article, ces mesures ne sont pas triviales et le développement d'une cellule électrochimique spécifique répondant aux critères exigeants des lignes de lumière ou des équipements de laboratoire peut prendre plusieurs longs mois, voire une année. Ce temps de développement est normal, tout comme les échecs qui auront lieu les premiers mois des expériences *operando* (cellule peu étanche, signature électrochimique de qualité médiocre, données des expériences peu fiables, etc.). La persévérance permet donc

de mener à bien des expériences de type *operando* et d'obtenir des données pouvant servir à améliorer les batteries sur le long terme, que celles-ci soient déjà commerciales, en cours de développement ou à l'échelle de prototype de laboratoire. Bien évidemment, des études peuvent être menées directement sur des batteries commerciales, celles-ci ayant des performances électrochimiques optimisées. En revanche, ces batteries manquent de flexibilité pour s'adapter aux critères de la technique de caractérisation.

Quels défis attendent les techniques *operando* ?

L'analyse poussée des batteries Li-ion *operando* au moyen de techniques de pointe est devenue un aspect incontournable de la recherche tant ces analyses apportent des informations précieuses pour comprendre puis tenter de surmonter les limitations de ces batteries. Cependant, ces approches ne sont pas simples à mettre en place. Pour que ces études aient du sens et puissent apporter des réponses pertinentes sur les processus réactionnels mis en jeu, il s'agit de maîtriser une complexité accrue de conception des cellules tout en conservant la réponse électrochimique attendue. De nombreux autres défis attendent ces analyses *operando*, notamment l'avènement des nouvelles technologies telles que les batteries tout-solide dont les interfaces dites cachées (« buried interface ») représentent un défi de taille tant elles sont difficiles d'accès, mais aussi le recours aux lignes de lumière synchrotron de dernière génération (telles que développées à l'ESRF à Grenoble). Ces dernières permettent de collecter des données encore plus résolues en temps et en espace, donc génèrent des volumes de données à traiter encore plus grands. En contrepartie, ces puissants moyens d'analyse seront des atouts pour élucider les problèmes inédits que ne manqueront pas de soulever les développements futurs de la chimie des batteries.

L'auteure remercie toutes les personnes qui ont contribué de loin ou de près au développement de techniques operando pour la caractérisation des batteries.

- [1] M. Winter, B. Barnett, K. Xu, Before Li-ion batteries, *Chem. Rev.*, **2018**, 118(23), p. 11433-456.
 [2] J. Deng *et al.*, Electric vehicles batteries: requirements and challenges, *Joule*, **2020**, 4(3), p. 511-515.
 [3] K. Kubota *et al.*, Towards K-ion and Na-ion batteries as "beyond Li-ion", *Chem. Rec.*, **2018**, 18(4), p. 459-479.
 [4] H. Li, S. Guo, H. Zhou, In-situ/operando characterization techniques in lithium-ion batteries and beyond, *J. Energy Chem.*, **2021**, 59, p. 191-211.
 [5] J. Janek, W.G. Zeier, Challenges in speeding up solid-state battery development, *Nat. Energy*, **2023**, 8(3), p. 230-240.

- [6] A.P. Black *et al.*, Synchrotron radiation based operando characterization of battery materials, *Chem. Sci.*, **2023**, 14(7), p. 1641-65.
 [7] H. Wang *et al.*, In operando neutron scattering multiple-scale studies of lithium-ion batteries, *Small*, **2022**, 18(19), p. 2107491.
 [8] M. Teusner, J. Mata, N. Sharma, Small angle neutron scattering and its application in battery systems, *Curr. Opin. Electrochem.*, **2022**, 34, p. 100990.
 [9] J. Maibach *et al.*, Toward operando characterization of interphases in batteries, *ACS Mater. Lett.*, **2023**, 5(9), p. 2431-44.
 [10] M.T. McDowell *et al.*, Understanding the lithiation of silicon and other alloying anodes for lithium-ion batteries, *Adv. Mater.*, **2013**, 25(36), p. 4966-85.
 [11] C. Villevieille *et al.*, Influence of conversion material morphology on electrochemistry studied with operando X-ray tomography and diffraction, *Adv. Mater.*, **2015**, 27(10), p. 1676-81.
 [12] L.R. Mangani, C. Villevieille, Mechanical vs. chemical stability of sulphide-based solid-state batteries. Which one is the biggest challenge to tackle? Overview of solid-state batteries and hybrid solid state batteries, *J. Mater. Chem. A*, **2020**, 8(20), p. 10150-167.
 [13] M. Bianchini *et al.*, A new null matrix electrochemical cell for Rietveld refinements of in-situ or operando neutron powder diffraction data, *J. Electrochem. Soc.*, **2013**, 160(11), p. A2176-83.
 [14] L. Boulet-Roblin *et al.*, Operando neutron powder diffraction using cylindrical cell design: the case of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ vs graphite, *J. Phys. Chem. C*, **2016**, 120(31), p. 17268-273.
 [15] M. He *et al.*, Effects of solvent, lithium salt, and temperature on stability of carbonate-based electrolytes for 5.0 V LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, **2016**, 163(2), p. A83-A89.
 [16] L. Boulet-Roblin *et al.*, Crystal structure evolution via operando neutron diffraction during long-term cycling of a customized 5 V full Li-ion cylindrical cell LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ vs. Graphite, *J. Mater. Chem. A*, **2017**, 5(48), p. 25574-582.
 [17] D. Sheptyakov *et al.*, Stroboscopic neutron diffraction applied to fast time-resolved operando studies on Li-ion batteries (d-LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ vs. graphite). *J. Mater. Chem. A*, **2020**, 8, p. 1288-97.
 [18] T. Jousseume *et al.*, How beam damage can skew synchrotron operando studies of batteries, *ACS Energy Lett.*, **2023**, 8(8), p. 3323-29.
 [19] C. Arble *et al.*, Radiation damage of liquid electrolyte during focused X-ray beam photoelectron spectroscopy, *Surf. Sci.*, **2020**, 697, 121608.
 [20] D. Atkins *et al.*, Accelerating battery characterization using neutron and synchrotron techniques: toward a multi-modal and multi-scale standardized experimental workflow, *Adv. Energy Mater.*, **2022**, 12(17), 2102694.
 [21] L. Blondeau *et al.*, Are operando measurements of rechargeable batteries always reliable? An example of beam effect with a Mg battery, *Anal. Chem.*, **2022**, 94(27), p. 9683-89.

Claire VILLEVIEILLE,

Directrice de recherche au CNRS, Université Grenoble Alpes, Université Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, Grenoble.



Claire VILLEVIEILLE a reçu le Prix Chercheur confirmé 2022 de l'interdivision SCF Énergie.

* Claire.villevieille@grenoble-inp.fr



Société Chimique de France
**INTERDIVISION
 ENERGIE**

Journée de l'interdivision Énergie 25 octobre 2023

CEA Marcoule (Auditorium de l'ICSM)

Au programme : Catalyse hétérogène, synthèse d'ammoniac, électrocatalyse moléculaire, métallo-enzymes, caractérisation *operando* de catalyseurs pour piles à combustible, énergie circulaire...

Les prix de l'interdivision 2023 seront remis lors de cette journée.

Inscrivez-vous vite auprès des organisateurs !

• michael.carboni@cea.fr ; frederic.jaouen@umontpellier.fr ; philippe.moisy@cea.fr