

UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE  
Faculté de génie  
Département de génie chimique et biotechnologique

# SYNTHÈSE DE TITANATES DE LITHIUM NANOSTRUCTURÉS PAR PLASMA INDUCTIF POUR LES BATTERIES LITHIUM-ION

Mémoire de maîtrise  
Spécialité : génie chimique

François QUESNEL

Jury : Gervais SOUCY  
Jocelyn VEILLEUX  
Bernard MARCOS



*À tous ceux qui m'ont inspiré et supporté dans mes travaux, mais particulièrement, à Ruzena, aux membres du groupe de recherche et aux professionnels de l'Université de Sherbrooke et de l'IREQ m'ayant appuyé dans ce projet*

# Résumé

Le marché des accumulateurs lithium-ion est en expansion. Cette croissance repose partiellement sur la multiplication des niches d'utilisation et l'amélioration constante de leurs performances. En raison de leur durabilité exceptionnelle, de leur faible coût, de leur haute densité de puissance et de leur fiabilité, les anodes basées sur les titanates de lithium, et plus particulièrement le spinelle  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , présentent une alternative d'intérêt aux matériaux classiques d'anodes en carbone pour de multiples applications. Leur utilisation sous forme de nanomatériaux permet d'augmenter significativement la puissance disponible par unité de poids. Ces nanomatériaux ne sont typiquement pas contraints dans une direction particulière (nanofils, nanoplaquettes), car ces formes impliquent une tension de surface plus importante et requièrent donc généralement un mécanisme de synthèse dédié. Or, ces nanostructures permettent des réductions supplémentaires dans les dimensions caractéristiques de diffusion et de conduction, maximisant ainsi la puissance disponible, tout en affectant les propriétés habituellement intrinsèques des matériaux. Par ailleurs, les réacteurs continus reposant sur la technologie du plasma thermique inductif constituent une voie de synthèse démontrée afin de générer des volumes importants de matériaux nanostructurés. Il s'avère donc pertinent d'évaluer leur potentiel dans la production de titanates de lithium nanostructurés.

La pureté des titanates de lithium est difficile à jauger. Les techniques de quantification habituelles reposent sur la fluorescence ou la diffraction en rayons X, auxquelles le lithium élémentaire se prête peu ou pas. Afin de quantifier les nombreuses phases ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ,  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) identifiées dans les échantillons produits par plasma, un raffinement de Rietveld fut développé et validé. La présence de  $\gamma\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  fut identifiée, et la calorimétrie en balayage différentiel fut explorée comme outil permettant d'identifier et de quantifier la présence de  $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ . Différentes proportions entre les phases produites et différents types de morphologies furent observés en fonction des conditions d'opération du plasma. Ainsi, des conditions de trempe réductrice et d'ensemencement en  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  nanométrique semblent favoriser l'émergence de nanomorphologies en nanofils (associés à  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) et en nanoplaquette (associées à  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ). De plus, l'ensemencement et les recuits augmentèrent significativement le rendement en la phase spinelle  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  recherchée. Les recuits sur les poudres synthétisées par plasma indiquèrent que la décomposition du  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  produit du  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , du  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  et du  $\text{TiO}_2$  (rutile). Afin d'approfondir l'investigation de ces réactions de décomposition, les paramètres cristallins du  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  et du  $\gamma\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  furent définis à haute température. Des mesures continues en diffraction en rayon X à haute température furent réalisées lors de recuits de poudres synthétisées par plasma, ainsi que sur des mélanges de  $\text{TiO}_2$  anatase et de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Celles-ci indiquent la production d'un intermédiaire  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  à partir de l'anatase et du carbonate, sa décomposition en  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  et  $\text{TiO}_2$  (rutile) sur toute la plage de température étudiée, et en  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  et  $\text{TiO}_2$  (rutile) à des températures inférieures à  $700^\circ\text{C}$ .

**Mots-clés :** Plasma thermique à induction, synthèse de titanates de lithium, cinétiques de recuit, raffinement de Rietveld

# Table des matières

Résumé .....	i
Table des matières .....	ii
Liste des figures.....	iv
Liste des acronymes.....	vii
1. Introduction .....	1
1.1 Mise en contexte et problématique .....	1
1.2 Définition du projet de recherche .....	1
1.3 Objectifs du projet de recherche .....	2
1.4 Contributions originales.....	4
1.5 Plan du document.....	5
2. État de l'art et cadre de référence.....	7
2.1 Les anodes de titanates de lithium .....	7
2.2 Thermodynamique et dynamiques favorisant les impuretés.....	9
2.3 Caractéristiques du spinelle $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .....	12
2.4 Avenues pour l'amélioration du LTO.....	14
2.5 Revue des techniques de synthèse du LTO .....	18
2.6 Synthèse par plasma inductif .....	21
2.7 Propriété intellectuelle .....	25
3. Méthodologie .....	26
3.1 Montage expérimental .....	26
3.2 Préparation des intrants.....	27
3.3 Conditions expérimentales.....	29
3.4 Techniques de caractérisation .....	31
3.4.1 Diffraction de rayons X (DRX) .....	31
3.4.1.1 Raffinement de Rietveld .....	32
3.4.1.2 Mesure continue à température élevée.....	32
3.4.2 Microscope électronique à balayage (MEB).....	33
3.4.3 Mesure de surface spécifique par absorption d'azote (BET).....	33
3.4.4 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) .....	33
3.4.5 Spectroscopie Raman.....	33
3.4.6 Conductivité électrique .....	34
4. Développement des techniques de caractérisation .....	35
4.1 Avant-propos .....	35
4.2 Title .....	37
4.3 Abstract .....	37
4.4 Introduction.....	37
4.5 Materials and methods .....	39
4.6 Results.....	40

4.7 Discussion.....	44
4.8 Summary and conclusions .....	47
4.9 Acknowledgments.....	48
5. Production de nanostructures par synthèse plasma dans une atmosphère réductrice .....	49
5.1 Avant-propos .....	49
5.2 Titre et résumé français.....	50
5.3 Title .....	51
5.4 Abstract .....	51
5.5 Introduction.....	52
5.6 Materials and methods .....	53
5.7 Results.....	55
5.8 Discussion.....	59
5.9 Conclusion .....	62
5.10 Acknowledgments .....	62
6. Sur l'influence d'intermédiaires de réaction lors des recuits produisant du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et une quantité variable de rutile .....	63
6.1 Avant-propos .....	63
6.2 Titre et résumé français.....	64
6.3 Title .....	65
6.4 Abstract .....	65
6.5 Introduction.....	65
6.6 Materials and methods .....	67
6.7 Results.....	68
6.8 Discussion.....	76
6.9 Conclusion .....	77
6.10 Acknowledgments.....	78
7. Informations complémentaires.....	79
8. Conclusion.....	80
8.1 Sommaire et contributions aux connaissances.....	80
8.2 Travaux futurs .....	81
Liste des références .....	83

# Liste des figures

Figure 2.1	Capacité électrochimique de certains titanates de lithium .....	8
Figure 2.2	Diagramme de phases compilé par Mergos et al.....	10
Figure 2.3	Capacité calorifique du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ à proximité du zéro absolu.....	11
Figure 2.4	Capacité en fonction de la vitesse de charge en C et de la taille des particules ...	15
Figure 2.5	Comparaison entre la capacité du LTO (150 nm) et du LFP (25 nm) enrobé .....	16
	contre le lithium métallique.....	
Figure 2.6	Modélisation numérique du profil thermique dans un réacteur plasma similaire ....	
	à celui utilisé lors de ce projet.....	22
Figure 3.1	Réacteur et systèmes de filtration et récupération des poudres .....	27
Figure 3.2	Image au MEB de l'intrant de $\text{TiO}_2$ (anatase) (gauche) et de $\text{TiO}_2$ (rutile).....	
	(droite).....	28
Figure 3.3	Image au MEB de la poudre basée sur l'anatase suite au broyage .....	28
Figure 3.4	Image au MEB montrant l'agglomération et l'évolution de la surface des.....	
	particules suite au recuit .....	30
Figure 4.1	Experimental setup.....	39
Figure 4.2	View at (a) 1500 X and (b) 100 000 X of Test A (R). .....	40
Figure 4.3	XRD patterns of the material from the test A (F); as produced, as milled and .....	
	after annealing at $800^\circ\text{C}$ .....	41
Figure 4.4	Crystallite size in sample from test A collected in the filters. ....	43
Figure 4.5	DSC measurement of phase transformation in the sample A (R).....	44
Figure 4.6	Residuals from the Rietveld refinements, from the sample A (F), as produced...45	
Figure 5.1	Schematic of the thermal plasma chamber.....	53
Figure 5.2	Phase diagram of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ in 66 kPa helium dilution .....	55
Figure 5.3	Test A in neutral gases displaying rounds particles.....	56
Figure 5.4	Nanowires (a) produced in Test C and directional growths on spherical.....	
	particle (b) in Test G.....	57
Figure 5.5	Outgrowth on particle (a) in Test G, nanoplatelets (b) in Test H and.....	
	surface structures on particles (c) in Test G .....	57
Figure 5.6	Powder diffractogram from Test H.....	58
Figure 5.7	Powder electrical conductivity .....	59
Figure 5.8	Coalescence phenomenon in Test H.....	60
Figure 5.12	Variation of the specific surface area according to the concentration in.....	
	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel according to variable experimental factors.....	60
Figure 6.1	Gibbs free energy from the annealing reaction of $\text{Li}_2\text{CO}_3$ and $\text{TiO}_2$ (anatase) .....	
	by products .....	68
Figure 6.2	Anatase reagent precursor .....	69
Figure 6.3	Morphology of the plasma-generated powder .....	69
Figure 6.4	Results from annealing solid $\text{Li}_2\text{CO}_3$ and Anatase at $800^\circ\text{C}$ .....	70
Figure 6.5	$\gamma\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ unit-cell thermal expansion .....	70
Figure 6.6	$\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ unit-cell thermal expansion .....	71
Figure 6.7	Decomposition of $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ at $600^\circ\text{C}$ (●), $650^\circ\text{C}$ (□), $700^\circ\text{C}$ (▲), $750^\circ\text{C}$ (■), .....	
	$800^\circ\text{C}$ (—) .....	72
Figure 6.8	Decomposition rate $k$ ( $\text{min}^{-1}$ ) of $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ as a function of temperature .....	72
Figure 6.9	First annealing measurement of the plasma powder. Comparison in-between .....	

	measured $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ( $\blacktriangle$ ) and equivalent cumulative $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ yield from.....	
	measurements and maximum ramsdellite decomposition ( $\bullet$ ).....	73
Figure 6.10	Conversion of anatase reagent to rutile as a function of conversion yield.....	
	( $1-\alpha$ ) according to JMAK model, at 600 °C ( $\blacksquare$ ), 650 °C ( $\blacktriangle$ ) and 700 °C ( $\bullet$ ).....	74
Figure 6.11	Rutile crystallite growth at 650°C, in the stoichiometric ratio of $\text{TiO}_2$ (anatase) ....	
	( $\bullet$ ), $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ( $\blacktriangle$ ) and $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ( $\blacksquare$ ) .....	75
Figure 6.12	Time dependent $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel mass fraction according to the .....	
	$\text{Li}_2\text{CO}_3$ and $\text{TiO}_2$ annealing temperature (650°C ( $\blacksquare$ ), 650°C ( $\bullet$ ), 800°C ( $\blacktriangle$ )).....	
	and stoichiometric ratio of $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (white) or $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (black).....	75
Figure 6.13	Annealing of plasma powder at 800 °C for a duration of 90 min .....	77
Figure 7.1	Coloration des échantillons pour DRX, provenant de matériel fritté (a), de .....	
	matériel recueilli dans les filtres (b) ou dans le réacteur (c) .....	79



## Liste des tableaux

Tableau 2.1	Conductivité électrique et ionique des titanates de lithium .....	9
Tableau 2.2	Quelques techniques de synthèse et taille des particules associées .....	19
Tableau 3.1	Série d'expériences avec l'anatase.....	31
Tableau 3.2	Série d'expériences avec le rutile .....	31
Tableau 4.1	Stoichiometry of the feedstock .....	39
Tableau 4.2	Quantification of test A through the Rietveld method. ....	41
Tableau 4.3	Quantification of test B through the Rietveld method. ....	42
Tableau 4.4	Consecutive absolute errors in quantification. ....	43
Tableau 4.5	Phase transition from $\beta$ -Li <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> to $\gamma$ -Li <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> by Differential Scanning Calorimetry .....	44
Tableau 4.6	Comparative results in % $\beta$ -Li <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> between DSC and XRD.....	47
Tableau 5.1	Experimental conditions .....	54
Tableau 5.2	Rietveld refinement results on the tests filter samples (wt %). ....	58
Tableau 6.1	Thermal expansion coefficients .....	71
Tableau 6.2	Extrapolated crystalline cell parameters at 1100°C .....	76

## Liste des acronymes

C :	Vitesse de charge en multiples de la capacité de charge totale par heure
DRX :	Diffraction de rayons X
DTA :	Analyse thermo différentielle
DSC :	Calorimétrie différentielle à balayage
EELS :	Spectroscopie par perte d'énergie d'électrons
LFP :	Lithium de Fer Phosphate $\text{LiFePO}_4$
LTO :	Spinelle $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$
MEB-EDS :	Microscopie électronique à balayage – Spectroscopie en dispersion d'énergie
TEM :	Microscopie en transmission d'électrons
TGA :	Thermogravimétrie
SEI :	Interphase entre le solide et l'électrolyte
USD :	Dollars américains
VLS :	Mécanisme de croissance Vapeur-Liquide-Solide

# 1. Introduction

## 1.1 Mise en contexte et problématique

Les batteries lithium-ion se sont imposées sur le marché des accumulateurs électriques en raison de leur haute densité d'énergie massique et volumique, occupant ainsi près de 75% du marché mondial des batteries rechargeables [Yoshio *et al.*, 2009]. Le marché pour ce type de batteries est toujours en croissance rapide, avec un chiffre d'affaires total ayant progressé de 5,4 milliards de USD en 2000 à 11,6 milliards de USD en 2010, et ce, principalement en raison de leur utilisation dans les appareils mobiles, tels les téléphones portables et les outils. Certaines projections anticipent un chiffre d'affaires pour les applications mobiles atteignant 22 milliards de USD en 2020 [Newswire, 2013]. Sur un même horizon temporel, les marchés émergents des transports et des systèmes d'entreposage d'énergie pourraient atteindre respectivement 33 et 64 milliards de dollars annuellement pour les batteries lithium-ion [Kim *et al.*, 2012].

Ces marchés ont des attentes relativement à la capacité de puissance, aux coûts, à la durée de vie et la capacité d'accumulation d'énergie qui est partiellement déterminée par les matériaux utilisés dans les électrodes. Ceux-ci font donc l'objet de recherche et d'avancées constantes. Le projet suivant se propose donc de développer un procédé de synthèse plasma de titanates de lithium, destinés à l'anode de batteries de puissance. Ce type d'anode est en développement continu dans les laboratoires de l'Institut de la Recherche en Énergie du Québec d'Hydro-Québec (IREQ) depuis maintenant plus d'une décennie et a permis le développement de multiples produits d'intérêt commercial [Zaghib *et al.*, 2011].

## 1.2 Définition du projet de recherche

Ce projet s'inscrit dans un partenariat de recherche avec l'IREQ comportant d'ailleurs d'autres volets sur d'autres systèmes réactionnels présentant un potentiel en puissance ou en capacité. Cette entente vise à créer des synergies en misant sur l'expertise développée à l'Université de Sherbrooke dans la synthèse de nanomatériaux par plasma inductif [Kim *et al.*, 2007] et leur

caractérisation, afin de produire des nanomorphologies exclusives optimisant des caractéristiques recherchées dans les matériaux de batteries. La morphologie, les structures et les impuretés de ces matériaux peuvent avoir une influence marquée sur leur fonctionnalisation dans un contexte électrochimique. Un procédé de production basé sur le plasma inductif permet en effet d'obtenir des conditions particulières d'ionisation et de refroidissement extrêmement rapide, permettant ainsi la production de structures et de propriétés potentiellement inédites.

Par ailleurs, plusieurs types de nanomatériaux sont déjà couramment utilisés dans les batteries commerciales. Toutefois, la préparation et la manipulation de ces poudres posent régulièrement des problèmes d'agglomération, de fluidité et d'interactions chimiques. Or, il est possible de projeter les poudres produites par plasma [Major *et al.*, 2016], permettant des approches différentes dans la manufacture des électrodes, contournant ainsi certaines des embuches typiques. De plus, les contaminants provenant des substrats de réactions sont limités par la pureté du milieu réactionnel, ce qui s'avère un problème moindre en milieu gazeux. Dans ce contexte, les coûts engendrés par le plasma peuvent potentiellement être récupérés lors de la manufacture des films des électrodes.

Ce projet de recherche vise donc à produire des nanomorphologies de titanates de lithium possédant des propriétés potentiellement inédites, dans un réacteur en plasma continu.

### **1.3 Objectifs du projet de recherche**

Les titanates de lithium forment une classe de matériaux d'intérêt, en raison de leur faible coût, de leur durabilité, de la constance de leur voltage sécuritaire et de leur fonctionnalisation sans SEI (solid-electrolyte interface) facilitant leur usage à des tailles nanométriques. Une quantité significative de recherche leur fut consacrée. Celle-ci décrit, entre autres, leurs caractéristiques, des avenues technologiques améliorant leurs performances et une variété imposante de techniques de synthèses [Yang *et al.*, 2009]. Les titanates de lithium performant particulièrement bien sous la forme de nanostructures, en raison, entre autres, de leur faible conductivité électrique bénéficiant particulièrement des faibles distances caractéristiques de diffusion et de

leur bonne stabilité chimique permettant une surface spécifique élevée. Les spécificités de ces structures ont toutefois une influence marquée sur la performance électrochimique des matériaux.

Au regard des succès notables obtenus par l'approche nanotechnologique, très peu de ressources furent consacrées à la voie de synthèse par plasma inductif [Grabis et al., 2007, Chang et al 2014]. Ceci apparaît comme une opportunité de développement technologique, cette technique ayant fait ses preuves dans la synthèse de nanomorphologies complexes [Lavoie, 1997; Kim et al., 2007]. Toutefois, l'essentiel des nanomorphologies de titanates de lithium n'ayant pas été produit par des procédés aisément transposables au plasma inductif, la littérature est très mince en termes de piste menant à des nanostructures autres que des particules, autrement favorisées par la minimisation de la tension de surface. Bien que des nanotubes présenteraient une avancée critique, il est aussi intéressant de noter que des nanoplaquettes ou des nanofils peuvent présenter des capacités équivalentes ou supérieures [Kim et Cho, 2007] aux nanotubes [Soon et al., 2009]. Par analogie à ce qui fut fait pour les nanotubes de carbones, un mécanisme en croissance vapeur-liquide-solide (VLS) fut testée. Celui-ci repose sur des températures élevées, une forte dilution et des atmosphères réductrices. Afin de confirmer ou d'infirmer ce mécanisme, les sources de titanates furent variées. De même, l'influence de la nature du plasma et des gradients du potentiel réducteur à oxydant de ces gaz furent étudiés. Ces gaz présentent par ailleurs le potentiel d'augmenter la conductivité électrique du matériel produit.

Ce projet vise donc à explorer un procédé permettant de produire un matériel d'anode. À cette fin, la phase spinelle  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  présente des propriétés électrochimiques d'un intérêt distinctif. Un aspect du projet consiste donc à optimiser la prévalence de cette phase, par modification du procédé de synthèse plasma, ou par des recuits ultérieurs. De manière complémentaire, l'influence de la barrière énergétique à la nucléation du spinelle  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  à partir des produits du plasma fut évaluée par l'addition de faible fraction d'ensemencement solide en spinelle.

## 1.4 Contributions originales

Ces travaux présentent des avancées dans la caractérisation de ce type de matériaux, et ce, spécialement en présence de multiples phases, incluant certaines stables qu'à haute température. Ils démontrent la pertinence, les limitations et l'efficacité du raffinement de Rietveld à identifier les proportions de phases, les tailles des cristallites, ainsi que la présence de croissances orientées selon les axes cristallographiques. Ce faisant, cette étude confirme la transformation allotropique du  $\beta$ - $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  en  $\gamma$ - $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  dans les titanates de lithium comme une alternative exploitable par technique de calorimétrie différentielle, afin de quantifier le  $\beta$ - $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  dans le spinelle  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , une opération autrement ardue en raison de la forte similarité de leur patron de diffraction.

De plus, ce projet constitue la troisième instance de production de titanates de lithium produits directement par plasma inductif répertorié dans la littérature, et la seule n'opérant pas dans des conditions exclusivement oxydantes. Ce faisant, des nanomorphologies en plaquette et en structure filaire furent obtenues de manière reproductible pour la première fois en conditions plasma, en l'absence de support de croissance ou de flux catalytique. Des conditions réductrices furent identifiées comme promouvant ces structures. De plus, ce système complexe d'oxydes pseudo binaires s'avéra sensible aux effets auto catalytiques engendrés par la présence d'ensemencement dans l'alimentation solide.

Des indications fournies par les simulations thermodynamiques impliquent la présence d'oxyde non stœchiométrique  $\text{TiO}_{2-x}$  lors du refroidissement rapide, qui peuvent soutenir des croissances liquide solide et offrent une explication pour les hautes conductivités électriques atteintes sous ces conditions.

Ces analyses ont aussi mis à jour la présence probable d'un intermédiaire s'apparentant à la ramsdellite  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  lors que la production de spinelle  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  par recuit, engendrant une quantité de  $\text{TiO}_2$  (rutile) plus difficile à recuire par la suite. Des pistes techniques afin de réduire cet effet sont proposées, en analysant les mécanismes sous-tendant la présence et la décomposition de la ramsdellite.

## 1.5 Plan du document

L'état de l'art concernant les titanates de lithium, leur utilisation dans les anodes de batteries, leurs propriétés thermodynamiques, les caractéristiques du  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  et les approches utilisées pour le produire et l'améliorer sont abordées. Les techniques de synthèse plasma sont aussi survolées afin d'établir la base théorique du projet. Une courte revue des brevets pertinents est aussi établie.

La méthodologie utilisée est ensuite exposée. Le montage expérimental est décrit, de même que la préparation des intrants y étant alimentés. Les conditions expérimentales sont décrites. Les diverses techniques de caractérisation, leur fonctionnement et les objectifs poursuivis sont abordés, de même que l'étendue de leurs résultats. Ainsi, la diffraction de rayons X couplée à un raffinement de Rietveld fut le principal outil d'identification et de quantification des phases en présence, alors que le microscope électronique à balayage (MEB) fut le principal outil de caractérisation des morphologies. Des mesures complémentaires de surface spécifique par absorption d'azote (BET), de calorimétrie différentielle à balayage (DSC), de spectroscopie Raman, de conductivité électrique et de spectroscopie d'absorption atomique de flamme (FAAS) furent aussi effectuées.

Les principaux résultats sont exposés dans l'article de conférence et les deux articles de journaux scientifiques. L'article de conférence au TMS s'articule autour des résultats obtenus en plasma d'argon et d'hélium, développe le raffinement de Rietveld utilisé et supporté par des bilans de masse effectués en conditions de recuits, et par l'identification et la quantification de transformation de la phase  $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  en  $\gamma\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  à haute température en DSC. Le premier article de journal investigate la production de nanomorphologies limitées dimensionnellement (plaquettes et fils) en présence de plasma utilisant l'hydrogène, et possédant donc une nature réductrice. Cet article tire profit de la thermodynamique, de la modélisation d'anisotropie dans l'élargissement des pics de diffraction et de mesures de surface spécifique (BET) pour tenter d'identifier les mécanismes menant à la formation des structures observées au MEB. Le dernier article de journal tire profit des résultats de recuits des poudres plasma pour investiguer la présence et la nature d'intermédiaire en ramsdellite  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , de même que ses cinétiques de

décomposition en  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  et rutile. Afin de maximiser la précision et la pertinence de ces résultats, les paramètres cristallins de  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  et  $\gamma\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  furent établis sur la plage de  $25^\circ\text{C}$  à  $800^\circ\text{C}$  correspondant à un recuit typique.

Ce mémoire se conclut finalement en soulignant les contributions scientifiques les plus significatives et en établissant certains des développements futurs pouvant en découler.

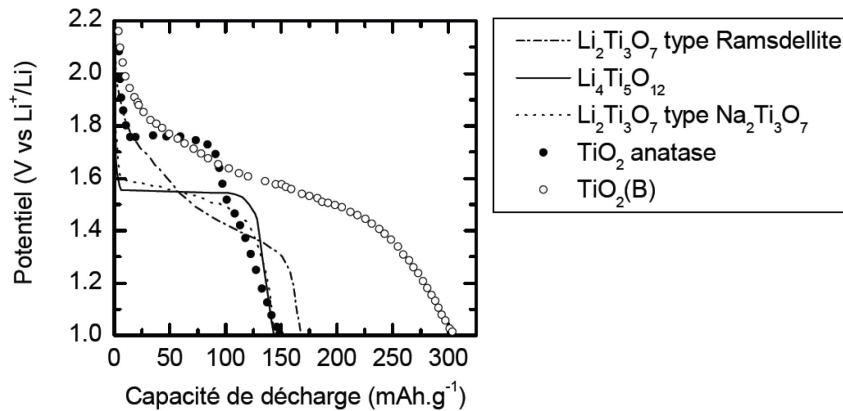


## 2. État de l'art et cadre de référence

### 2.1 Les anodes de titanates de lithium

Les titanates de lithium constituent une classe de matériaux générant un intérêt important dans la communauté de recherche des batteries lithium-ion, mais ils ont aussi été investigués comme matériel de couverture générateur de tritium dans les réacteurs à fusion nucléaire [Hoshino *et al.*, 2009; Mandal *et al.*, 2012] et pour leur potentiel en tant que superconducteurs [Johnston *et al.*, 1973]. Cette recherche est partiellement motivée par leur faible coût, leur faible toxicité, leurs caractéristiques électrochimiques et la grande disponibilité du titane (9<sup>e</sup> élément en abondance dans la croûte terrestre). Par ailleurs, le Québec est un producteur de dioxyde de titane d'importance à l'échelle mondiale et se positionne actuellement comme producteur de lithium.

Ainsi, le  $\text{TiO}_2$  comporte onze variétés allotropiques, les plus courantes étant l'anatase (tétraogonal), la brookite (orthorhombique) et le rutil (cubique centré), qui sont couramment retrouvées à l'état naturel dans différents minéraux, tels l'ilménite et le susnommé rutil. Ces allotropes peuvent accueillir des ions lithium par électrochimie, ce qui engendre une réduction du titane de  $4^+$  à  $3^+$  avec un potentiel typiquement situé entre 1,2 V et 2 V. Certains composés de lithium et de titanes sont aussi couramment utilisés, tout particulièrement le  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , le  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  et le  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Dans tous les cas et tel qu'illustré dans la figure 1, leur capacité d'accumulation d'énergie ne permet pas de gain significatif en densité massique d'énergie par rapport au carbone qui, avec une capacité théorique de  $372 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , constitue présentement le principal type d'anode utilisé dans les batteries lithium-ion.



**Figure 2.1 Capacité électrochimique de certains titanates de lithium [Beuvier, 2009]**

L'intérêt de cette classe de matériel se situe donc principalement au niveau de la sécurité, de la durabilité et de la densité en puissance. Les batteries lithium-ion sont notables pour leur dégagement gazeux, la décomposition de l'électrolyte et leur auto-ignition par emballement, ce qui limite leur utilisation dans certains contextes sensibles, tel que l'aéronautique. La plus faible différence de potentiel entre la cathode et les titanates de lithium et leur utilisation sur une plage de voltage électrochimique limitée diminuent grandement les possibilités de tels évènements, entre autres, en limitant les risques de placage de lithium métallique [Yoshio *et al.*, 2009]. La durabilité démontrée de certains de ces composés provient de la très faible expansion lors de l'intercalation du lithium, ce qui limite au maximum les contraintes mécaniques [Panero *et al.*, 2001]. Finalement, ces matériaux présentent souvent plusieurs plans de diffusion pour les ions  $\text{Li}^+$ , de même que la possibilité d'adopter des configurations nanométriques complexes, tels des nanotubes [Kasuga *et al.*, 1998], ce qui maximise leur interface et diminue la taille caractéristique de diffusion, deux éléments cruciaux dans une batterie de puissance. De ces matériaux, le spinelle  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (souvent abrégé LTO) présente un intérêt tout particulier, car il performe exceptionnellement bien selon ces trois caractéristiques [Yang *et al.*, 2009].

Tel qu'illustré dans le Tableau 2.1, les différents titanates de lithium ont des propriétés électrochimiques variant par plusieurs ordres de grandeur. Leur fonctionnalisation peut donc être affectée par des quantités marginales d'impuretés en des phases conjointes [Ronci *et al.*, 2002; Scharner *et al.*, 1997].

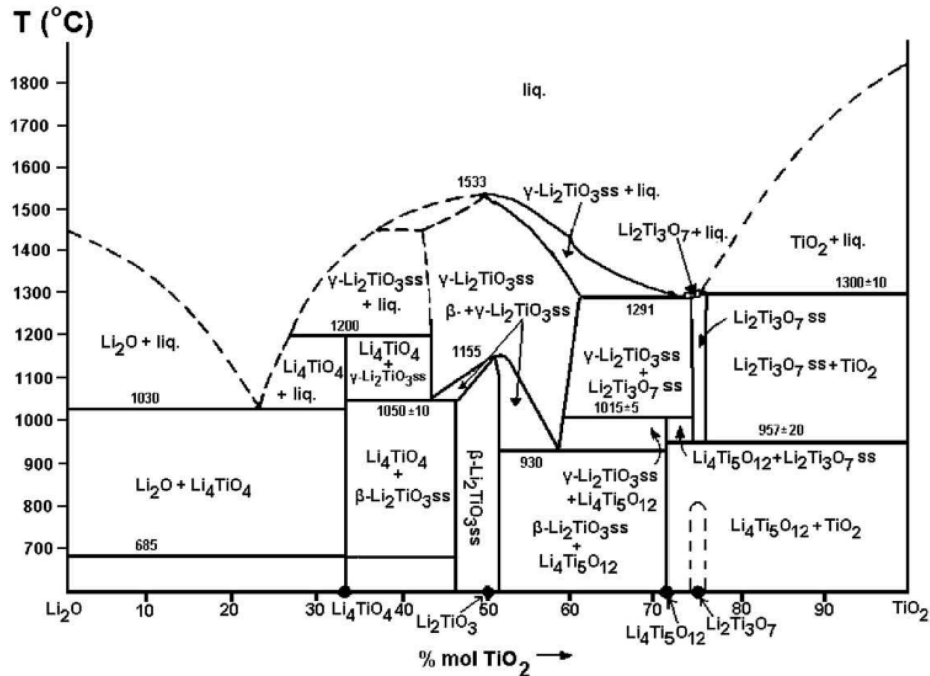
**Tableau 2.3 Conductivité électrique et ionique des titanates de lithium**

	$\lambda$ Ionique (S/cm)	$\sigma$ Électronique (S/cm)	Référence
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$3 \cdot 10^{-8}$	$10^{-13}$	[Chen <i>et al.</i> , 2001; Vitiņš <i>et al.</i> , 2002]
$\text{Li}_2\text{TiO}_3$	$10^{-13}$	$2 \cdot 10^{-7}$	[Vitiņš <i>et al.</i> , 2002]
$\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	$10^{-4}$ (anisotropique)	$3 \cdot 10^{-9}$	[Bohnke <i>et al.</i> , 2002; Hayashi et Hatano, 1994]

## 2.2 Thermodynamique et dynamiques favorisant les impuretés

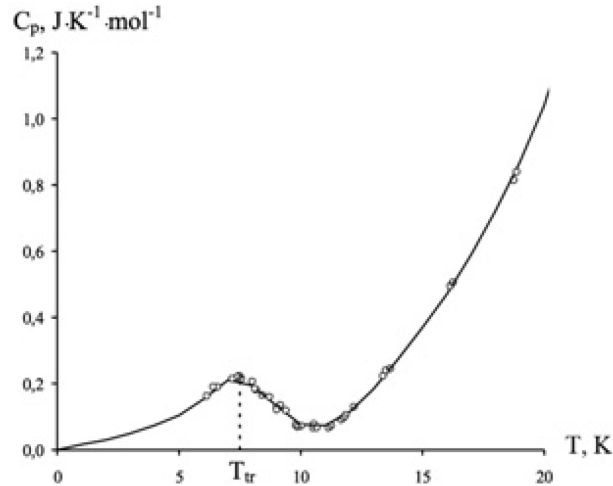
Plusieurs sources de contamination ont été proposées afin d'expliquer les impuretés observées dans les anodes de spinelle  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Systématiquement, on peut noter qu'une réaction de cuisson incomplète peut laisser des traces d'anatase, rutile et  $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  [Shen *et al.*, 2014]. De manière complémentaire, un excès en lithium est généralement utilisé afin de mitiger sa volatilité aux températures utilisées lors de la cuisson, ce qui engendre couramment une fraction de  $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  [Gu *et al.*, 2014], alors qu'une température plus élevée et un manque de lithium peut induire de la ramsdellite  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ . Des variantes de  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  sont aussi possibles, soit le  $\alpha\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  métastable à une température inférieure à  $300^\circ\text{C}$  ou le  $\gamma\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  à une température supérieure à  $930^\circ\text{C}$  [Kleykamp, 2002; Kolotyркиn *et al.*, 1981; Ogihara et Kodera, 2013]. De manière alternative, il fut démontré que la surface des nanoparticules de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  est habituellement riche en  $\text{Li}_2\text{O}$ , ce qui engendre une certaine réactivité avec le  $\text{CO}_2$  et l'humidité présente dans l'air [Gao *et al.*, 2014]. De manière complémentaire, il fut documenté qu'une couche de quelques nanomètres de  $\alpha\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  se forme à la surface des particules de spinelle lors de la lithiation [Kitta *et al.*, 2012].

Le diagramme complet des mélanges pseudobinaires  $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2$  fut compilé par Mergos et est présenté en figure 2.2 [Mergos et Dervos, 2009].



**Figure 2.2** Diagramme de phases compilé par Mergos et al. [Mergos et Dervos, 2009]

Celui-ci ne concorde pas complètement avec les données thermodynamiques disponibles dans la littérature [Kleykamp, 2002; Knyazev *et al.*, 2013; Kolotyркиn *et al.*, 1981]. Particulièrement, l'évaluation de l'entropie aux conditions standards constitue une source d'incertitude importante dans les sources plus anciennes, partiellement en raison d'une anomalie dans la capacité calorifique aux alentours de 8 Kelvin, tel qu'identifiable en figure 2.3, qui semble associée au caractère supraconducteur de plusieurs titanates de lithium à ces températures, aucune déformation particulière de la maille cristalline n'y étant associée [Knyazev *et al.*, 2013; Ronci *et al.*, 2002]. La volatilité significative du lithium [Kleykamp, 2002] complexifie aussi l'évaluation des propriétés thermodynamique à haute température.



**Figure 2.3 Capacité calorifique du  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  à proximité du zéro absolu [Knyazev et al., 2013]**

De plus, l'expansion thermique relativement importante de cette classe de matériaux, avec des coefficients linéaires  $\alpha$  entre  $1\text{-}2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  [Kleykamp, 2002; Knyazev *et al.*, 2013; Kolotyarkin *et al.*, 1981; Tsubone *et al.*, 1994], combinée aux importants écarts de températures, affaiblit les hypothèses de calculs d'entropie reposant sur  $C_p$  en négligeant la variation de volume, tel qu'illustré dans l'équation 2.1 et tel qu'il est généralement supposé pour les solides et liquides par la plupart des logiciels de simulation thermodynamique, incluant Factsage.

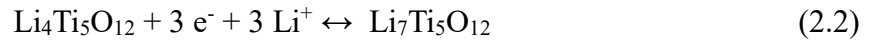
$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV \approx \frac{1}{T}dU \approx \frac{C_V}{T}dT \approx \frac{C_P}{T}dT \text{ si } dV \approx 0 \quad (2.1)$$

Ce diagramme est aussi mis en doute relativement à la stabilité thermodynamique réelle du spinelle à température pièce. En effet, il fut trouvé qu'aucun spinelle n'était formé lorsque la température de recuit était inférieure à  $650^\circ\text{C}$ , et ce, par des techniques aussi variées que le suivi en DRX durant la cuisson [Shen *et al.*, 2014] et par dépôt par ablation laser [Hirayama *et al.*, 2011]. Par ailleurs, une variété de phases plus exotiques furent aussi rapportées, tels un  $\text{Li}_4\text{Ti}_2\text{O}_6$  [Tarakina *et al.*, 2010] et la phase  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  hexagonale [Mikkelsen, 1980; Tsubone *et al.*, 1992].

De plus, il est pertinent de rappeler que les structures nanométriques constituées d'un matériel possèdent souvent des propriétés qui divergent significativement des structures macroscopiques de même composition chimique [Dash *et al.*, 2014].

## 2.3 Caractéristiques du spinelle $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Le spinelle  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  présente une structure cubique à face centrée ayant des canaux de diffusion pour les ions lithium dans les trois dimensions et se transforme suite à la lithiation en une structure dite « rock salt », où les mailles sont de forme cubique à faces centrées pour les deux ions principaux.



Cette intercalation implique une capacité théorique de  $175 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  avec une courbe électrochimique se distinguant par un potentiel constant de 1,55 V versus le lithium métallique sur l'essentiel de la plage de chargement et déchargement. Cet état semble associé à la formation d'une deuxième phase lors de l'intercalation avec des indications d'un léger précurseur en intercalation continue [Ronci *et al.*, 2002; Scharner *et al.*, 1999], de manière analogue aux plateaux démontrés par le spinelle  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Dès les premières avancées dans l'investigation de ce matériel comme anode, les mesures de la diffusion électrochimique de  $2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$  [Zaghib *et al.*, 1999] laissèrent entendre un bon potentiel pour une anode de batterie de puissance, soit un ordre de grandeur plus rapide que dans les électrodes de carbone classiques. Ceci s'explique partiellement par la diffusion chimique tridimensionnelle dans le LTO, contrairement à une diffusion essentiellement planaire dans le carbone. Les constantes de conduction ionique relatées par la littérature varient toutefois par plusieurs ordres de grandeur, soit d'environ  $10^{-9} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  à  $2 \times 10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Ainsi, cette valeur est sensible aux méthodes de préparation des échantillons, aux caractéristiques des cristallites, à la température et aux techniques de mesure. La conductivité ionique du matériel étant bonne, la puissance fournie est souvent limitée par la faible conductivité électrique du LTO, celui-ci étant un isolant. Les mesures en sont encore une fois variées, en partie en raison de la conductivité électrique élevée de la forme  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , évaluée à  $10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  [Scharner *et al.*, 1999]. Ainsi, la conductivité électrique de la forme non lithiatée a été mesurée à maintes reprises comme inférieure à  $10^{-13} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  [Chen *et al.*, 2001]. Le LTO souffre donc d'une piètre conductivité électronique, avec des valeurs mesurées en présence d'air à  $1 \times 10^{-9} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  et estimée comme ionique à près de 97% [Wolfenstine et Allen, 2008]. Les conductivités électrique et ionique, tout comme la

capacité de charge complète, varieront fortement selon les impuretés, la température, la cristallinité et la présence de dislocations dans l'échantillon. On note ainsi que des valeurs de conductivité électrique de  $3 \times 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  ont été reportées lorsque l'échantillon est préparé sous une atmosphère réductrice d'hydrogène et d'argon [Weibel *et al.*, 2006; Wolfenstine *et al.*, 2006; Wolfenstine et Allen, 2008], ce qui est supposé être un effet secondaire de la déficience en oxygène. Wolfenstine cite aussi que le voltage élevé limite les risques de plaquer du lithium métallique.

De plus, ce matériel offre une excellente durabilité en raison de la très faible variation volumique lors de l'insertion, avec une variation de paramètre de maille inférieure à 1% durant et après l'insertion d'ions lithium, d'où l'expression consacrée de « zero strain insertion » [Ohzuku, 1995; Panero *et al.*, 2001; Zaghbi *et al.*, 1999]. Ceci contribue à la durabilité exceptionnelle de certains produits développés avec ce matériel, atteignant ainsi 95% de rétention de la capacité de charge après 30 000 cycles à 5 C [Zaghbi *et al.*, 2011].

Un autre facteur crucial contribuant grandement à la capacité en puissance de ce matériel est l'absence de dépôt d'une interphase entre l'électrolyte et le solide (SEI) par la réduction de l'électrolyte lors de la première lithiation, car le voltage appliqué dépasse 1 volt [Yi *et al.*, 2013; Yuan *et al.*, 2009]. Le SEI viendrait en effet présenter une résistance supplémentaire au courant ionique, tel qu'observé dans les électrodes de carbone, et entraînerait ainsi une perte d'énergie irréversible. Par ailleurs, il fut identifié [Kitta *et al.*, 2012] à partir de surface monocristalline plate l'apparition lors de la première insertion et extraction de lithium d'un réseau d'aspérités de surface ayant un diamètre de l'ordre de 20 nm associé à une diminution de près de la moitié de la résistance au transfert à l'interface, ce qui est aussi en partie associé à une surface spécifique évaluée comme approximativement 10% plus élevée par rapport à une surface cristalline plate. De plus, des observations par TEM et EELS indiquent une couche de  $\alpha\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  de quelques nanomètres d'épaisseur, spéculée comme produite autant lors de la phase d'insertion que d'extraction et résultant de l'absorption d'oxygène gazeux dissous dans l'électrolyte. Cette couche serait responsable de l'essentiel de la diminution de la résistance au transfert [Kitta *et al.*, 2012].

## 2.4 Avenues pour l'amélioration du LTO

Comme mentionné, les principaux facteurs techniques limitant dans l'utilisation du LTO sont la conductivité électrique et ionique, ce matériel étant destiné à des batteries de puissance, particulièrement sécuritaires et durables. Plusieurs approches ont été utilisées afin d'améliorer ces caractéristiques, soit le dopage, les enrobages, la diminution de la taille des particules et la formation de composites.

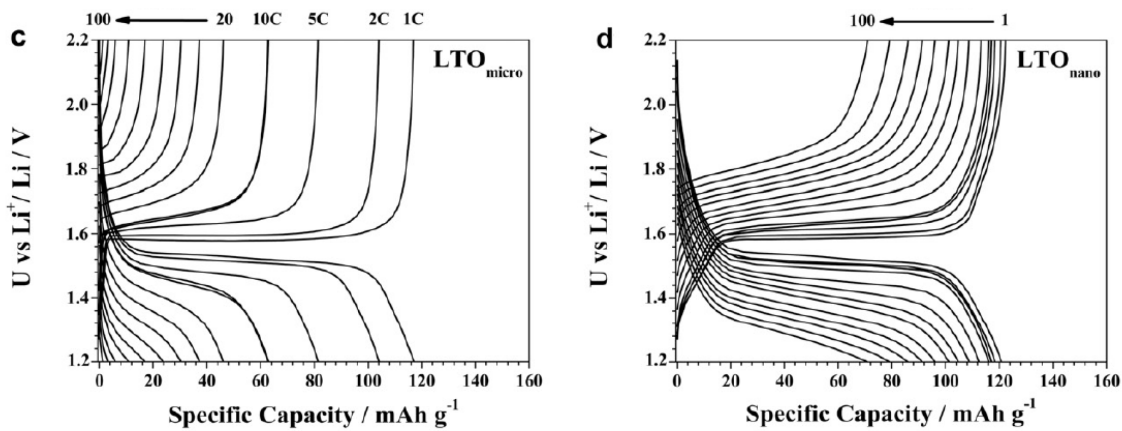
Une des voies les plus explorées afin de minimiser ces limitations fut l'addition d'ions, qui forment une deuxième phase ou se substituent dans les sites du titane, de l'oxygène ou du lithium, afin de doper la conductivité électronique, par un mécanisme d'excitons engendrés par des défauts dans la structure cristalline et parfois un changement du  $Ti^{4+}$  vers le  $Ti^{3+}$ . On note ainsi nombre d'études sur l'addition d'ions  $Mg^{2+}$ ,  $Ni^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Mo^{4+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $Ta^{5+}$ ,  $F^-$  et  $Br^-$  [Yi *et al.*, 2010]. Quoique ces résultats soient intéressants, ils ont déjà été bien explorés et ont parfois un effet délétère sur la durabilité des électrodes ou leur capacité. Par ailleurs, la technique de synthèse par plasma permet de travailler entièrement en milieu réducteur pour toute la croissance des particules. Ceci devrait permettre de moduler le nombre de dislocations engendrées par des déficiences en oxygène et donc de doper la conductivité électrique intrinsèque de manière très importante selon la même dynamique d'excitons par couple de charges positive et négative [Wolfenstine *et al.*, 2006]. C'est d'ailleurs une particularité du procédé plasma que le profil de la concentration en oxygène soit modulable durant la croissance sur tout le volume de la particule.

Une des techniques les plus utilisées pour augmenter la conductivité électrique des électrodes est l'enrobage, généralement à partir de carbone, qui permet d'atteindre des conductivités de l'ordre de  $0.1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  [Dominko *et al.*, 2007]. Différents alliages ont aussi été utilisés pour l'enrobage, entre autres, l'argent et le dioxyde d'étain [Yi *et al.*, 2010]. Bien que cette technique permette aussi de diminuer significativement la polarisation des particules, un tel enrobage engendre généralement la création d'une interface entre le solide et l'électrolyte (SEI), ce qui diminue significativement la conductivité ionique et donc la capacité en puissance. De manière complémentaire, le LTO est aussi considéré comme matériel d'enrobage, étant donné l'absence



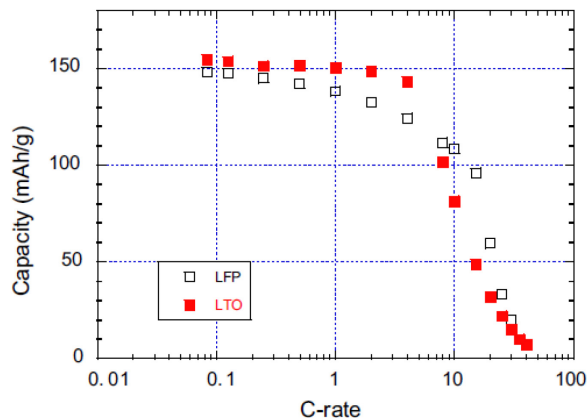
de SEI [Yi *et al.*, 2010] .

Une autre approche d'importance ayant permis d'atteindre certains des résultats les plus prometteurs consiste en la réduction de la taille des particules, originellement de l'ordre du micromètre, vers l'ordre du nanomètre. Ce faisant et en assumant une particule approximativement sphérique, la surface spécifique est augmentée de manière approximativement inversement proportionnelle au rayon, alors que la distance caractéristique de diffusion diminue linéairement avec ledit rayon. Une restriction dimensionnelle (ex : nanofils, nanotubes, nanoplaquette), diminue de manière supplémentaire la taille de diffusion caractéristique. Ainsi, à haute puissance, les matériaux nanostructurés, qui possèdent malencontreusement typiquement une cristallinité imparfaite et un certain nombre de défauts, s'avèrent des candidats supérieurs, limitant ainsi la polarisation des particules et la résistance à la diffusion (observée sur la figure 2.4 telle que la différence entre le chargement et la décharge dans ce cas spécifique) [Bresser *et al.*, 2012].



**Figure 2.4 Capacité en fonction de la vitesse de charge en C et de la taille des particules [Bresser *et al.*, 2012]**

Toutefois, cette approche présente ses limites, la capacité effective du LTO à haute puissance devant être équilibrée avec la chute de la densité énergétique apparente accompagnant la diminution de la taille des particules. Un optimum pour le LFP fut ainsi évalué par l'IREQ à 25 nm, avec les performances présentées dans la figure 2.5 [Zaghib *et al.*, 2011], où le LTO à un diamètre caractéristique de 150 nm.



**Figure 2.5 Comparaison entre la capacité du LTO (150 nm) et du LFP (25 nm) enrobé contre le lithium métallique [Zaghib et al., 2011]**

La réduction de la taille des particules apparaît induire de la compétition entre la réduction de la distance caractéristique de diffusion et la réduction du coefficient de diffusion. La réduction du coefficient de diffusion apparaît liée au paramètre de maille très légèrement plus petit à très basse taille ( $\leq 10$  nm) et aux interactions plus importantes entre ions  $\text{Li}^+$  au sein de la particule. L'épaisseur optimale des structures apparaît donc être aux alentours de 20-80 nm [Kavana *et al.*, 2003].

Une approche complémentaire est l'utilisation de nanomorphologies plus complexes, tels les nanofilms, les nanofils et les nanotubes. Ceux-ci permettent de minimiser la distance de diffusion tout en bénéficiant d'effets de confinement quantique sur une (film), deux (tubes et fils) ou trois (points, sphères) dimensions. En pratique, ces effets vont typiquement modifier les propriétés des matériaux, tels le pouvoir calorifique, la conductivité électrique et thermique [Poole et Owens, 2003], etc. Ces structures permettent aussi souvent de conserver une meilleure densité énergétique apparente d'électrode vis-à-vis des formes sphéroïdales de dimension similaire. En raison de l'intérêt important suscité par le LTO et de la flexibilité morphologique du  $\text{TiO}_2$ , différentes variations de ces morphologies ont été produites. Les nanofils et nanotubes sont généralement, mais non exclusivement, produits par l'ajout de lithium par substitution ou diffusion en phase solide de nanostructures formées par le dioxyde de titane, alors que les films sont principalement produits par dépôt. Les nanofils présentent une excellente capacité à haute

puissance, de l'ordre de  $150 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  à 10 C [Kim et Cho, 2007], soit une capacité à priori supérieure à ce qui fut documenté pour les tubes, avec  $145 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  à 2 C [Soon *et al.*, 2009]. Les films présentent des propriétés intéressantes, car en fonction de leur orientation cristallographique, ils semblent pouvoir posséder une capacité beaucoup plus élevée [Hirayama *et al.*, 2011] et une conductivité beaucoup plus élevée lorsque produits dans une atmosphère réductrice [Kumatani *et al.*, 2012]. Toutefois, aucune information rigoureuse sur leur potentiel en puissance élevée ne fut rapportée dans les publications identifiées. Par ailleurs, le LTO étant un supraconducteur [Ronci *et al.*, 2002] à très basse température, la présence démontrée de nanomorphologies fournit une occasion exceptionnelle d'étude de l'interrelation entre ces deux états, soit le confinement directionnel et la supraconductivité. Ceci ne semble pas avoir été examiné pour ce matériel.

La dernière stratégie d'importance explorée est l'utilisation de matériaux composites, et particulièrement, celle de composition mélangeant le LTO et le graphène. L'objectif poursuivi est généralement d'augmenter la conductivité électrique et la surface de contact entre les particules. Malheureusement, la présence de carbone engendre la formation de SEI, réduisant d'autant le potentiel en puissance et limitant l'utilisation optimale du graphène à quelques points de pourcentage massique [Shi *et al.*, 2011]. Une stratégie cohérente est donc l'incorporation du graphène dans les particules, et fut suivie avec des résultats très probants lorsque le graphène se trouve à l'intérieur d'un enrobage de LTO, avec des capacités à 10 C de l'ordre de  $155 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , ou  $140 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  à 20 C et une excellente durabilité [Tang *et al.*, 2012]. Ceci constitue les meilleures performances en haute puissance identifiées pour le LTO dans la littérature, et donc la référence à atteindre ou dépasser. De plus, ceci permettrait de dépasser les limitations à très haute puissance posées par le LTO dans la batterie LTO/LFP de référence [Zaghib *et al.*, 2011].

## 2.5 Revue des techniques de synthèse du LTO

Le LTO est principalement produit par diffusion à l'état solide de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  dans le  $\text{TiO}_2$  (anatase). Celui-ci est réalisé à haute température, habituellement analysée comme optimale entre  $700^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$  [Shin *et al.*, 2012; Yuan *et al.*, 2009]. Le contrôle de la taille finale des particules est principalement effectué en ajustant la taille initiale des particules de  $\text{TiO}_2$  et le délai de traitement. Une étape préalable de broyage à haute énergie est donc souvent incluse, bien que celle-ci diminue la cristallinité [Shin *et al.*, 2012]. Les tailles des particules sont donc habituellement comparables à celles obtenues par broyage, soit typiquement de l'ordre de la dizaine de nanomètres au micron [Zaghib *et al.*, 1999]. Cette technique de diffusion à haute température est aussi couramment utilisée en traitement secondaire pour parfaire la cristallinité et la pureté de la phase spinelle, avec comme effet secondaire typique une agglomération des particules.

Ce premier procédé s'avérant économique, une importante fraction des avancées récentes concernant les techniques de synthèse visait soit le perfectionnement de la forme cristalline, la diminution de la taille des particules ou la production de nanomorphologies. On dénote ainsi des techniques de sels fondus et de flux pour l'amélioration de la cristallisation, qui ont des effets particulièrement marqués en augmentant la température et la quantité de sels utilisés [Kataoka *et al.*, 2008].

Les techniques de production de nanoparticules sont principalement inspirées de mélange d'acétate de lithium ou d'hydroxyde de lithium et d'alcoolates dispendieux [Li *et al.*, 2005] tels le butoxide de titane [Guang-Yin Liu *et al.*, 2012] et l'isopropoxide de titane [Zhang *et al.*, 2011] en milieu généralement aqueux et par méthode sol-gel, mais aussi de manière hydrothermale, par combustion, par atomisation, etc. Certaines approches reposent sur l'interface entre des phases immiscibles, les agents contenant le titane et le lithium étant solubles dans des phases différentes; la taille des émulsions et les caractéristiques de l'interface permettent donc de moduler les tailles de particules obtenues [Guang-Yin Liu *et al.*, 2012; Huang et Jiang, 2008]. Ces diverses techniques permettent d'obtenir des particules nanométriques, certaines aussi petites que 5 nanomètres, mais elles requièrent un temps de réaction habituellement compté en

dizaines d’heures à des températures modérément élevées de 100°C à 500°C. D’autres techniques plus exotiques et moins explorées existent aussi, reposant, entre autres, sur un chauffage aux micro-ondes [Li *et al.*, 2007b] ou au plasma inductif [Grabis *et al.*, 2007] et permettant un temps de traitement beaucoup plus court. Le tableau 2.4 offre un aperçu de quelques techniques, précurseurs et tailles de particules associées.

**Tableau 2.4 Quelques techniques de synthèse et taille des particules associées [Raja *et al.*, 2009]**

Method	Solvent medium	Precursor	Particle size (nm)
Sol-gel	Ethanol	Tetrabutyl titanate, triethanolamine and lithium acetate	223–264
	Isopropyl alcohol	Lithium ethoxide, titanium isopropoxide and polyethylene glycol	4–5
		Tetrabutyl titanate, lithium acetate and acetate acid	100
Spray drying	Water	Lithium hydroxide and anatase titanium oxide	700
Hydrothermal	Ethanol	Hydrogen, titanate nanotubes/nanowires, lithium hydroxide	10
Emulsion-gel	Acetonitrile	Titaniumtetrakisopropoxide, hydroxypropyl cellulose, lithium hydroxide and <i>n</i> -octanol	450

Tel que mentionné précédemment, différentes nanomorphologies ont aussi été synthétisées et testées pour leurs propriétés électrochimiques. Ceci a typiquement été fait en tirant profit de la formation de nanotubes de titane par traitement hydrothermal en présence de NaOH [Kasuga *et al.*, 1998]. La dynamique généralement acceptée de formation de ces tubes est basée sur une délamination du TiO<sub>2</sub> suivant l’addition d’ion sodium sur l’oxygène, ce qui engendre un rayon de courbure et un enroulement, la forme du tube étant plus ou moins complétée par une polymérisation d’oxyde de titane. Cependant, la dynamique de délamination n’est qu’une explication partielle du phénomène puisque la taille des nanotubes obtenus peut dépasser significativement la taille cristalline des particules d’origine [Morgan *et al.*, 2007]. Ces résultats permirent, par ailleurs, de démontrer qu’une taille cristalline plus fine et une phase en anatase réagissent plus rapidement qu’une phase rutile. De manière complémentaire, on peut démontrer par des analogues du LTO, où le lithium est substitué par du sodium, que la délamination est importante [Beuvier, 2009; Kasuga, 2006]. Ce mécanisme est aussi supporté par la production de nanofils lorsque la complétion de la réaction est augmentée, soit par une augmentation du temps ou de la température de la réaction. Basés sur ce mécanisme, suivi d’une hydrogénation par acide et d’une substitution de l’hydrogène par le lithium, différents procédés proposent des nanotubes ou des nanofils de LTO [Soon *et al.*, 2009]. Ces procédés peuvent aussi tirer profit

des nanotubes synthétisés en forêt par le procédé d'anodisation de feuille de titane métallique en présence de fluor [Ghikov *et al.*, 2005; Zhao *et al.*, 2005]. De manière complémentaire, il est utile de mentionner les procédés de synthèse de films de TiO<sub>2</sub> par dépôt chimique en phase vapeur.

Il est pertinent de souligner l'existence de procédés basés sur le laser pulsé pour l'obtention directe de films nanométrique de LTO, [Hirayama *et al.*, 2011], de procédés couvrant des structures préexistantes qui conservent la morphologie de celles-ci [Tang *et al.*, 2012] et de procédés hydrothermaux assistés de micro-ondes. [Liu *et al.*, 2012]. Le procédé hydrothermal assisté de micro-ondes s'avère particulièrement intéressant en raison des morphologies produites à basse température (130°C), avec une forme en chou-fleur où s'entremêlent des feuillets d'une dizaine de nanomètres d'épaisseur. Ceci semble indiquer que les ondes électromagnétiques, qui diminuent fortement le temps de réaction, de 12 heures à 20 minutes, diminuent aussi la température de cristallisation et orientent préférentiellement la croissance vers les extrémités des feuillets lorsque la dilution et la température sont appropriées. Par ailleurs, la capacité atteinte par cette technique est très élevée, très proche de la capacité théorique de 175 mAh·g<sup>-1</sup>, avec une valeur initiale mesurée à 176.7 mAh·g<sup>-1</sup> expliquée par des modifications de surface [Hirayama *et al.*, 2011; Kitta *et al.*, 2012] et suivie par une bonne conservation de la capacité lors de multiples cycles de charge. Les tests de croissance par ablation laser pulsé sont aussi particulièrement intéressants, puisqu'ils génèrent une plume plasma pouvant permettre l'identification préliminaire de conditions opératoires pour des procédés en plasma inductif. Les travaux ainsi réalisés [Hirayama *et al.*, 2011] identifient la plage de température de substrat optimale pour la croissance de monocristaux entre 923 K et 1023 K, une température plus élevée résultant plutôt en des polycristaux. Cette plage de température correspond d'ailleurs approximativement à la transformation de l'anatase en rutile. L'influence de la pression partielle d'oxygène  $y$  est aussi mentionnée, celle-ci favorisant la cristallisation. Il y fut trouvé dans ce contexte qu'une pression partielle de 3.3 Pa était optimale, en raison de l'inhibition de la plume de plasma par une plus haute concentration. Il fut aussi trouvé qu'un ratio de lithium de 30% en excès était préférable dans ce procédé pulsé, ce qui s'explique aisément par la plus haute volatilité du lithium vis-à-vis le titane dans un contexte de production en lot. Finalement, l'orientation cristalline  $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$  fut identifiée comme préférable,

celle-ci fournissant une capacité totale atteignant près de  $250 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  à 0,4 C et présentant le premier plateau typique à 1,55 V. Ceci semble rejoindre les résultats en conditions de faible voltage permettant le remplissage de lacunes restantes par le lithium sur la plage  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  à  $\text{Li}_{8.5}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  obtenus ailleurs [Jiang *et al.*, 2013] pour une capacité maximale théorique totale de  $293 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ . Des effets relatifs au support, en  $\text{SrTiO}_3$  dopé au niobium, sont aussi possibles [Augustyn *et al.*, 2013].

De manière supplémentaire, on peut aussi noter que la littérature indique que le LTO est blanc en cas normal, gris, violet ou bleu foncé lorsque déficient en oxygène ou lorsque d'autres manques induisent des formes  $\text{Ti}^{3+}$ , gris lorsque contaminé au carbone et bleu clair lorsque déficient en lithium [Ohzuku, 1995; Wolfenstine et Allen, 2008; Yuan *et al.*, 2009].

## 2.6 Synthèse par plasma inductif

### 2.6.1 Système de synthèse

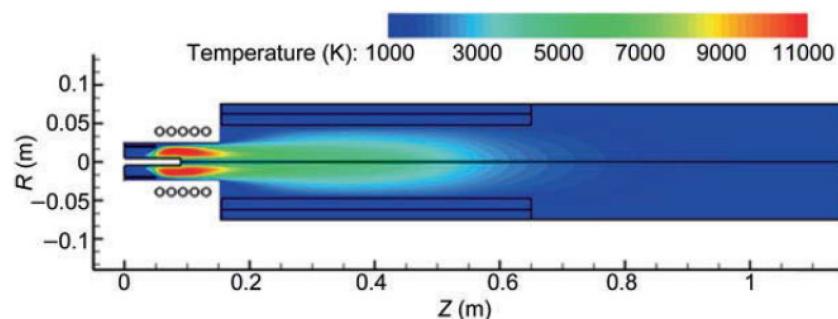
Les limitations et possibilités techniques du système de réacteur à plasma inductif et du système en place doivent aussi être considérées. Celui-ci peut être défini comme une torche à plasma thermique induit par un champ magnétique alternant en radiofréquences. Ce plasma est considéré être thermique, en ce que la vitesse des particules, et donc la température, des électrons est similaire à celle des ions. De plus, il est confiné dans une gaine gazeuse, lui permettant ainsi d'atteindre des températures de plusieurs milliers de degrés, suivi d'une trempe très rapide lors du mélange des gaz.

Particulièrement, différents paramètres opératoires peuvent être modifiés afin d'atteindre les conditions opératoires souhaitées. De manière générale, la composition et la forme des intrants sont les premiers éléments à considérer, la granulométrie et la phase d'injection étant cruciales. Le système actuel utilise une injection sous phase solide supportée par un gaz porteur. Afin de tenir compte et contrer la recirculation dans la torche, l'injection coaxiale avec la direction de l'écoulement du plasma doit se faire avec suffisamment de vitesse pour pénétrer le plasma, qui possède une haute viscosité. Le temps de résidence moyen typique est de l'ordre de 10-20 ms.

Les particules injectées sont alors principalement chauffées par convection et radiation, et les pertes thermiques sont essentiellement radiatives. L'efficacité énergétique de ce type de torche est de l'ordre de 10% à 15% [Boulos, 1991].

Le type d'injection, parallèlement à l'écoulement du plasma (coaxial) ou perpendiculairement (radial), influencera la dynamique de mélange; le plasma étant en écoulement laminaire, une injection radiale à contrecourant provenant de la sortie de la torche permet un mélange beaucoup plus rapide et turbulent, avec une sortie de la plume généralement accélérée [Soucy *et al.*, 1994a; Soucy *et al.*, 1994b].

Le type de gaz de gainage utilisé aura quant à lui un impact sur le mélange et la forme de la plume, mais aussi sur la puissance accessible. Par exemple, l'hélium constituant un bien meilleur conducteur thermique que l'argon, la puissance disponible sera limitée afin d'éviter des dommages potentiels au système. [Aubretton *et al.*, 2004; Murphy, 1997; Spolaore *et al.*, 2001]. Les gaz diatomiques possèdent de plus une capacité calorifique plus importante que les gaz nobles, mais l'hydrogène a aussi comme particularité d'augmenter significativement la conductivité thermique des gaz sur la plage de température utile. De manière complémentaire, une première indication des conditions opératoires utilisées peut être estimée par les modélisations faites précédemment sur le même système, en conditions de production de nanotubes de carbones, avec un réfractaire de graphite et un mélange argon-hélium, tel qu'illustré dans la figure 2.6 [Kim *et al.*, 2009].



**Figure 2.6 Modélisation numérique du profil thermique dans un réacteur plasma similaire à celui utilisé lors de ce projet [Kim *et al.*, 2009]**

Certains effets peuvent aussi être indirects, par exemple, l'hélium est reconnu pour fournir des



sites de croissance métallique. Finalement, l'ajout de réfractaire et la diminution des pertes radiatives associées, la géométrie du réacteur ou la présence de gaz de refroidissement au réacteur conditionnent la vitesse de refroidissement des gaz s'y trouvant et s'en échappant. Une vitesse de refroidissement plus lente permettra, entre autres, d'augmenter le temps de croissance et donc d'obtenir des particules de plus grande taille [Li *et al.*, 2007a; Schreuders *et al.*, 2006].

## 2.6.2 Application aux titanates de lithium

Tel que mentionné précédemment, seulement deux articles sur la production de LTO par plasma furent trouvés [Grabis *et al.*, 2007, Chang *et al.*, 2014]. L'équipe de Grabis utilisa des particules de  $\text{TiO}_2$  et de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  de moins de  $80\ \mu\text{m}$  et avec une alimentation de  $5\ \text{à}\ 20\ \text{g}\cdot\text{min}^{-1}$  limitée par la vaporisation du titane, des particules de  $60\ \text{à}\ 120\ \text{nm}$  possédant une taille moyenne de cristallite de  $62\ \text{nm}$  ont été obtenues dans un plasma d'air refroidi dans un milieu d'air. Elles contenaient cependant des impuretés de  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ,  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  (non identifié), d'anatase et de rutile, qui disparaissaient toutefois avec un traitement thermique secondaire approprié. Cet article ne documente pas de tests électrochimiques. L'équipe de Chang utilisa quant à elle un jet de plasma DC basé sur  $\text{O}_2$  et  $\text{N}_2$  pour chauffer une solution aqueuse de  $\text{TiO}_2$  dissout et de  $\text{LiOH}$  ayant été nébulisé en sphéroïdes de  $1\ \text{à}\ 8\ \mu\text{m}$ . Ces céramiques ne furent pas vaporisées, et les structures obtenues sont des sphères de tailles similaires aux gouttelettes, en structures vidées ou pas. En ajustant les quantités de gaz, une meilleure cristallinité fut obtenue, mais les résultats des tests électrochimiques furent décevants, avec une capacité maximale de  $140\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  et de piètres performances à haute puissance. Ainsi, les plasmas utilisés par ces deux équipes sont tous deux à base d' $\text{O}_2$  et  $\text{N}_2$ . Il est réaliste de supposer que le plasma dans le système expérimental du laboratoire des plasmas permettra une meilleure vaporisation, le plasma d'argon nécessitant une enthalpie moindre que le plasma d'air pour atteindre des températures plus élevées. Des conditions réductrices sont aussi possibles, ce qui ne fut pas testé précédemment.

Au regard de la faiblesse de la littérature sur le sujet, il apparaît pertinent d'explorer la production de dioxyde de titane dans les réacteurs à plasma inductif. Le  $\text{TiO}_2$  possédant des points de fusion et de vaporisation significativement plus élevés que le  $\text{Li}_2\text{O}$ , ce système fournit, entre autres, des informations pertinentes sur la nucléation et la croissance des particules. Il est

d'ailleurs pertinent de noter que le lithium tend à rester plus longtemps dans le plasma et dans la phase gazeuse, en raison de son ionisation aisée, de son rapport de charge ionisé par unité de masse élevé et de son bas point de vaporisation.

Partant de sources de titane variées, tels le tetrabutoxide de titane [Li *et al.*, 2007a], le carbure de titane [Li et Ishigaki, 2001; Li et Ishigaki, 2002] et le nitrure de titane [Oh, 2004], différents tests utilisèrent une oxygénation directe pour l'obtention de dioxyde de titane. Certains phénomènes ont été constamment identifiés, indépendamment de l'intrant. Ainsi, un refroidissement rapide favorise la phase anatase au détriment du rutile, dans des proportions démontrées pouvant atteindre 93% [Li *et al.*, 2007a]. Par ailleurs, la phase anatase fut aussi favorisée par une pression partielle en oxygène plus importante, la phase rutile pouvant de même être favorisée par une présence d'hydrogène étant donné son effet réducteur. Il fut d'ailleurs montré par spectroscopie Raman [Oh, 2004] qu'il est possible d'induire des déficiences en oxygène dans le matériel final par l'hydrogène. Le taux d'oxygène et la vitesse de refroidissement permettent d'expliquer en partie la légère différence de taille des cristaux observée entre les deux phases lors de ces expériences, la phase rutile observée étant en moyenne de taille plus importante [Li *et al.*, 2006]. De manière complémentaire, des tests effectués en Corée en dépôt chimique en phase vapeur assisté par un plasma d'un film de TiO<sub>2</sub> [Jang *et al.*, 2009] supportent ces résultats et permirent d'identifier la présence d'hydrogène comme promouvant une taille cristalline plus importante pour l'anatase, de même qu'une plus grande irrégularité de surface dans le produit final. Il est intéressant de noter que la configuration utilisée par le laboratoire de Tsukaba [Li et Ishigaki, 2001; Li et Ishigaki, 2002, Li *et al.*, 2006 Li *et al.*, 2007a, Oh, 2004] permet d'atteindre des tailles aussi fines que 20 nm lorsque facilitée par l'injection de gaz de refroidissement, avec des limites supérieures de tailles nanométriques de l'ordre de 60 nm. L'injection d'un jet de refroidissement à contrecourant s'est montrée plus performante qu'une injection radiale en raison du profil de mélange, et l'hélium est plus performant que l'argon, en raison de sa conductivité thermique plus élevée. Toutefois, les intrants solides, soient le carbure de titane et le nitrure de titane, furent injectés avec des granulométries relativement élevées (~28µm) et ne démontrèrent qu'une vaporisation partielle. S'en suivit une distribution bimodale de taille de particules, comportant des morphologies en sphères pleines, vidées ou éclatées dans la fraction partiellement vaporisée. Il est aussi

intéressant de noter que des nanofils d'alcalins de titane ont été produits par exposition à un plasma d'air, les sels alcalins chlorés agissant alors comme un agent fluxant catalysant la croissance [Kumar *et al.*, 2011].

## 2.7 Propriété intellectuelle

Afin d'assurer une diffusion maximale des découvertes tout en protégeant les propriétés intellectuelles possédant un potentiel commercial significatif, il est d'intérêt de répertorier les brevets adjacents au sujet.

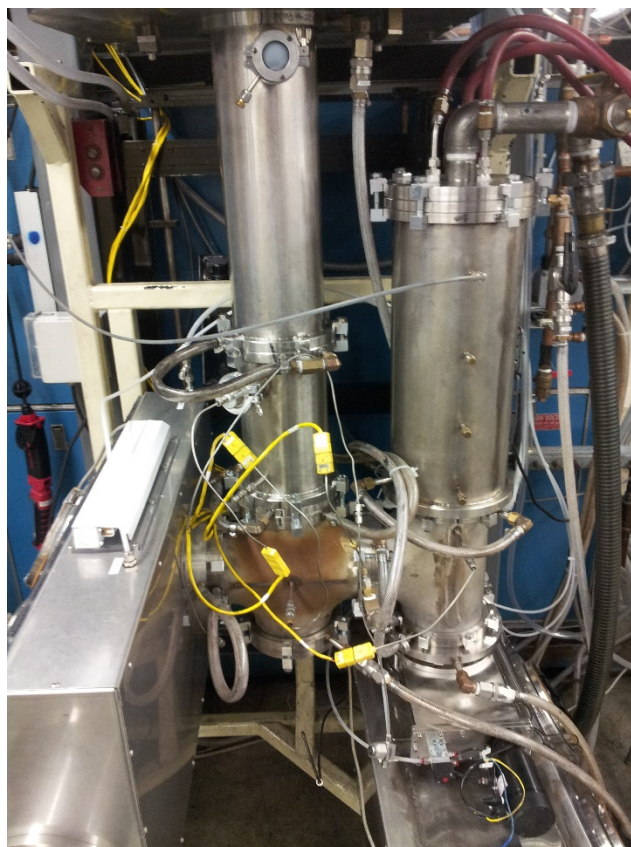
En s'intéressant particulièrement aux procédés par plasma, il semble important de noter le brevet de l'IREQ sur le dépôt d'électrodes multicouches, incluant la projection plasma [Zaghib, K. *et al.*, 2007]. Ce brevet est comparable à d'autres technologies, incluant le brevet de Muffoletto et al. [Muffoletto, B.C. *et al.*, 1997]. Ces dépôts peuvent subir un traitement plasma secondaire, entre autres, afin de sceller les électrodes [Takeda, Y *et al.*, 2012]. Un dopage de la conductivité électrique des électrodes par plasma est aussi possible en intégrant des éléments dopants en post traitement [Zhuxiao P., *et al.*, 2012].

Relativement aux nanomorphologies, il est intéressant de noter que l'enrobage de précurseur  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  par une couche de carbone dans un plasma fut breveté [Richard, M., 2011]. De plus, la production de distributions monomodales par plasma peut répondre à certaines spécifications granulométriques d'intérêt [Holzapfel, M. *et al.*, 2008]. De même, des nanofils produits en surface d'un métal par une atmosphère plasma oxydante [Sunkara, M. K. *et al.*, 2006] ou par la croissance à partir de sels alcalins [Sunkara, M. K. *et al.*, 2011] furent documentés pour des oxydes de titane  $\text{TiO}_2$  et des titanates de lithium non décrits.

## **3. Méthodologie**

### **3.1 Montage expérimental**

Le parcours de synthèse dans le réacteur plasma passe par cinq étapes principales : le doseur de poudre, sa fluidisation par un gaz porteur, le passage dans la plume de la torche plasma, la trempe dans le réacteur et la séparation des poudres dans les filtres métalliques. Le doseur est un modèle K-Tron, composé d'une enceinte hermétique malaxée et d'un système de contrôle électronique du moteur modulant l'injection, ou non, au moyen des données fournies par mesures du poids résiduel. Cette poudre est injectée perpendiculairement dans un flot de gaz la maintenant essentiellement en suspension, en raison de son faible diamètre aérodynamique, jusqu'à l'injection dans la torche plasma. L'injection axiale se fait au moyen d'une sonde refroidie à l'eau, alors que le gaz porteur perce la structure visqueuse de plasma, maintenue en position par le champ inductif généré dans la bobine de la torche. Bien que le temps de résidence dans la plume plasma soit de l'ordre de quelques dizaines de millisecondes, les températures extrêmes présentes permettent la vaporisation de la plupart des matériaux possédant un rayon dans les dizaines de microns. Suivant la plume plasma, la chute de pression rapide combinée au mélange avec les gaz de gaine et les pertes radiatives vers les parois métalliques du réacteur qui sont refroidies à l'eau engendrent une trempe très rapide. La séparation inertielle, parfois favorisée par les charges électrostatiques des particules et des effets thermophorétiques, dépose une partie des particules sur les parois du réacteur et des conduits menant aux filtres. L'installation expérimentale est identifiable en figure 3.1.



**Figure 3.1 Réacteur et système de filtration et de récupération des poudres**

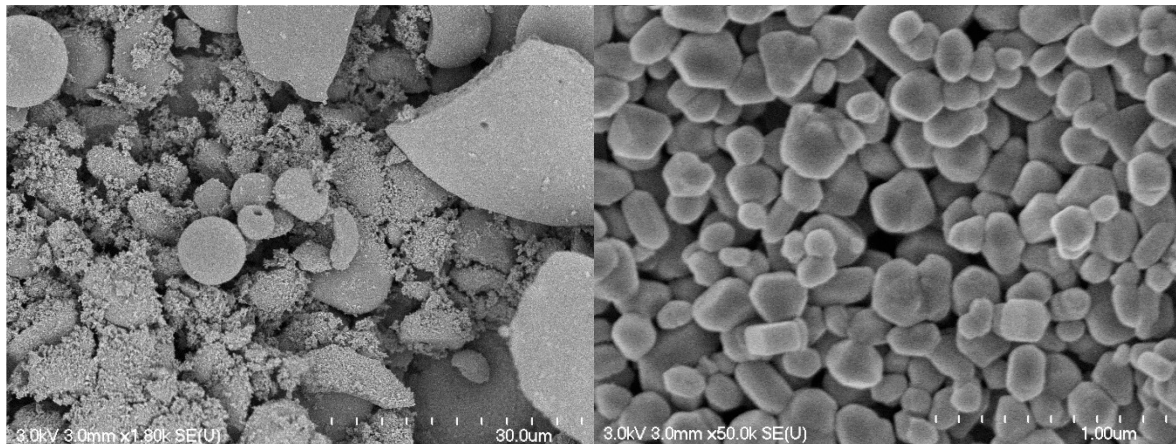
Ces poudres sont ensuite récupérées par inversion des flots de gaz dans les filtres, mais elles sont aussi présentes sur les surfaces du réacteur et des conduits menant aux filtres. Afin de limiter l'exposition des nanoparticules à l'oxygène, ainsi que l'exposition du système respiratoire aux particules nanométriques, les opérations de nettoyage se déroulent en bonne partie à partir de deux boîtes à gants dont l'atmosphère peut être substituée par de l'argon.

### **3.2 Préparation des intrants**

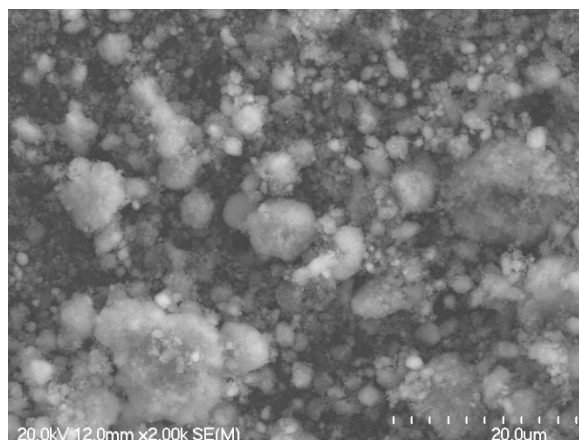
Trois étapes principales de préparation des poudres furent suivies, soit un broyage, un mélange et un tamisage. Celles-ci visaient à assurer l'homogénéité et à contrôler la granulométrie des intrants.

Le broyage conjoint ne fut nécessaire que lors de l'utilisation de l'anatase comme source de

titane. Cette source de titane était composée d'agglomération micrométrique de particules d'environ 40 nm, tel qu'illustré en figure 3.2. Ces agglomérations atteignant des tailles pouvant excéder 100  $\mu\text{m}$ , il fut nécessaire de les broyer afin de maximiser les phénomènes de liquéfaction, vaporisation et diffusion dans le plasma. Ceci fut réalisé sous forme sèche, par lot inférieur à une dizaine de grammes dans un broyeur à bille, suivant un mélange avec le carbonate de lithium. La structure obtenue est illustrée en figure 3.3. Une finition au mortier et pilon s'avérait parfois nécessaire pour atteindre les cibles de distribution granulométrique. Cette étape de broyage ne fut pas nécessaire dans le cas du rutile, celui-ci ayant une distribution nanométrique régulière.



**Figure 3.2 Image au MEB de l'intrant de  $\text{TiO}_2$  (anatase) (gauche) et de  $\text{TiO}_2$  (rutile) (droite)**



**Figure 3.3 Image au MEB de la poudre basée sur l'anatase suite au broyage**

Le mélange des poudres débutait par leur séchage dans l'autoclave à 110°C. Celles-ci étaient

ensuite mélangées par rotation, puis tamisées conjointement, dans les 24 heures précédant le test plasma. Les poudres humides sont typiquement difficiles à tamiser, et ce, de manière encore plus prononcée pour les plus petites granulométries. Un pinceau fut utilisé pour les tamis les plus petits, les pores de ceux-ci s'encomrant rapidement. Le court délai précédant le test plasma visait à limiter le temps de repos des poudres, car il a été démontré qu'un délai important pouvait mener à des agglomérations et ségrégations de particules dans certaines poudres multiphasique. [Vachon Lachance, 2014]. Une vérification de la qualité et de la constance du mélange fut effectuée en collectant de multiples échantillons à la sortie du distributeur de poudre du montage plasma. Ces échantillons ont été traités à la température de recuit, afin de mesurer la perte de masse relative à la décomposition du carbonate, permettant ainsi de valider la technique utilisée quant à la qualité du mélange et la constance de sa composition lors d'un test plasma.

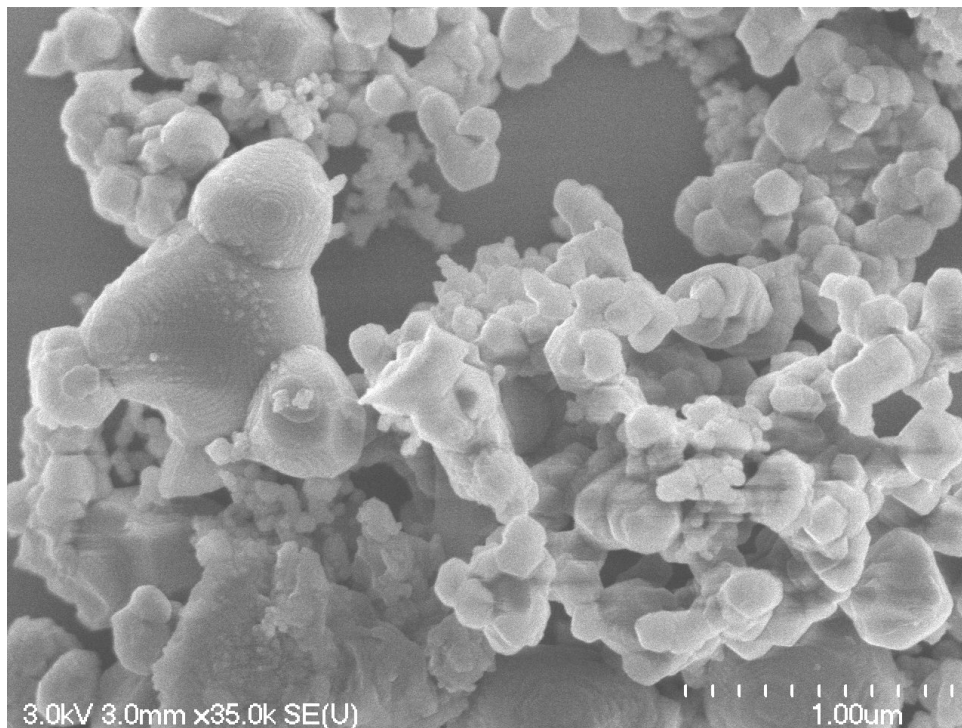
### 3.3 Conditions expérimentales

Au regard de la faiblesse de la littérature sur la synthèse de titanate de lithium à partir de vapeurs, qu'elles proviennent de plasma ou non, et en raison des difficultés d'analyse des conditions *in situ*, les séries de tests furent conçues selon une approche exploratoire. Deux mécanismes principaux furent explorés, soient la lithiation de particules de titane à très haute température et la coprécipitation de titanates de lithium. De plus, la littérature sur les procédés hydrothermaux indiquant que les structures nanométriques déjà identifiées provenaient principalement de mécanismes de délamination et d'enroulement des structures cristallines du titane lors de réaction d'oxydo-réduction par des groupements hydroxyles, il fut choisi d'explorer un dopage en groupements hydroxyles dans le contexte plasma.

Le carbonate de lithium ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) possédant un point de vaporisation et de décomposition relativement bas ( $1310^\circ\text{C}$ ), les mécanismes de mélange furent explorés en modifiant la source de titane. En effet, la phase anatase est plus susceptible à la lithiation que la phase rutile. La qualité de la vaporisation fut quant à elle modulée par la taille des particules, passant d'agglomérations micrométriques de particules nanométriques (40 nm) dans le cas de l'anatase, à des particules individuelles d'environ 200 nm dans le cas du rutile. Les sources de réactif

hydroxyle sont quant à elles relatives à la source de lithium (LiOH), ou à la présence d'hydrogène dans les gaz plasmagènes.

En vertu des résultats affichant des rendements décevants en  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , différentes approches furent testées afin de promouvoir cette phase. Premièrement, les ratios de lithium furent modifiés. Deuxièmement, les conditions de trempes furent modifiées. Troisièmement, les conditions d'oxydo-réduction furent modifiées. Quatrièmement, l'ensemencement des intrants solides en  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  fut testé, comme promoteur à la nucléation et donc à la croissance de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Dans tous les cas, un post-traitement en recuit permet d'obtenir une pureté plus élevée, limitée ultimement seulement par le ratio stœchiométrique du matériel, la conservation des nanostructures et la taille de cristallite maximale acceptable. Ces modifications des structures suite à un recuit sont observables en figure 3.4.



**Figure 3.4 Image au MEB montrant l'agglomération et l'évolution de la surface des particules suite au recuit**

Au total, 18 expériences plasma furent ainsi réalisées. La puissance nominale fut fixe à 40 kW, à une fréquence de 3 MHz. Seul le premier test fut réalisé avec un débit d'eau de refroidissement



inférieur à 7 slpm dans le réacteur, tous les autres furent réalisés au débit maximal de 11.5 slpm dans le réacteur, environ 3.5 slpm dans la sonde. De plus, tous les tests sont réalisés en absence de réfractaire. Les conditions expérimentales sont détaillées dans les tableaux 3.1 et 3.2.

**Tableau 3.1 Série d'expériences avec l'anatase**

	Test	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Solide	Débit (g/min)	4	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	Ratio Li:Ti	0.8	0.8	1	1	0.8	0.8	0.8	1	0.8	0.9
Gaz central	Ar (slpm)	30	30	30	27	30	30	30	30	27	27
Gaz de gaine	Ar (slpm)	0	0	0	75	0	0	0	0	75	75
	He (slpm)	150	150	150	0	150	150	150	150	0	0
	H <sub>2</sub> (slpm)	0	0	0	10	0	1.5	0	0	10	10
	Informations additionnelles	1 <sup>er</sup> test LiOH									

Certains tests avec le rutile explorèrent quant à eux l'influence chimique de l'hydrogène ou de l'oxygène dans le flot de gaz alimentant les poudres.

**Tableau 3.2 Série d'expérience avec le rutile**

	Test	11	12	13	14	15	16	17	18
Solide	Débit (g/min)	3.7	0.85	1.5	1.8	1.5	2	3.7	3.7
	Ratio Li:Ti	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.66	0.8	0.8
Gaz central	Ar (slpm)	25	27	27	27	27	27	25	25
Gaz de gaine	Ar (slpm)	75	0	0	0	0	0	75	75
	He (slpm)	0	150	150	150	150	150	0	0
	H <sub>2</sub> (slpm)	10	0	0	0	0	0	10	10
	Informations additionnelles			Ar	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	0.3%	3%
				Inverse	Intrant	Intrant	Intrant	Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>

## 3.4 Techniques de caractérisation

### 3.4.1 Diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X repose sur les phénomènes d'addition constructive ou destructive des ondes lorsqu'elles traversent un solide présentant une structure répétitive régulière, telle que leurs structures cristallines. Celles-ci dépendant autant de la nature de la structure que de celle

des atomes, elle peut être utilisée pour identifier et quantifier différents composés. Les mesures présentées dans ce mémoire ont été réalisées avec un appareil PANalytical X'Pert PRO possédant un détecteur PIXcel et fonctionnant sous une source de rayons X correspondant à la longueur d'onde Cu K $\alpha$ . Cette source opérait à 40 kV et 50 mA, sous une configuration de Bragg-Brentano, et un angle d'opération  $2\theta$  situé entre 10 et 100 degrés. Le pas de mesure était de 0,013°. Les poudres préparées étaient nivelées dans le porte-échantillon au moyen de lame et de lamelles de verre.

### **3.4.1.1 Raffinement de Rietveld**

Le raffinement de Rietveld repose sur la simulation et l'ajustement de l'aire des pics de diffraction par un programme informatique, dans le cas présent, MDI Jade 2010. Cette simulation converge selon une méthode des moindres carrés appliquée successivement aux paramètres d'influence, ce qui permet d'établir la visibilité relative des différents composés, auquel un facteur d'intensité de référence (RIR) relatif à un standard de corindon (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) est apposé, afin d'en permettre la quantification. La forme de ces pics est aussi indicative de plusieurs facteurs, tels la longueur de cohérence cristallite, la présence de tensions et la présence d'imperfections cristallines. Afin d'exploiter ces données au maximum, il est utile d'effectuer préalablement une calibration avec standard, dans ce cas-ci, du LaB<sub>6</sub>. Celui-ci ne présentant pratiquement pas d'élargissement naturel de ses pics en diffraction, les erreurs instrumentales, autant en positionnement qu'en élargissement des pics, peuvent être corrigées par le logiciel. Des mesures avancées, telles que l'élargissement anisotropique des pics découlant de structures nanocristallines, deviennent alors possibles.

### **3.4.1.2 Mesure continue à température élevée**

L'appareil présent au centre de caractérisation de matériaux (CCM) possède aussi un module XRK 900 Anton Parr permettant d'effectuer des mesures à haute température, avec des atmosphères de nature variée. Celui-ci fut utilisé afin de faire des mesures de réaction *in situ* et des mesures de dilatation thermique des composants.

### **3.4.2 Microscope électronique à balayage (MEB)**

Les échantillons furent dispersés dans un médium liquide, d'abord de l'éthanol, puis du propan-2-ol, lorsqu'il apparut possible que l'éthanol pouvait potentiellement absorber certains composants, tout particulièrement le  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , certains tests en sédimentation indiquant une disparité d'environ 1% dans le bilan massique. Ceux-ci furent ensuite métallisés. L'appareil utilisé fut un Hitachi S-4700 possédant une source à émission de champ.

### **3.4.3 Mesure de surface spécifique par absorption d'azote (BET)**

Cette technique de mesure repose sur la théorie de Brunauer–Emmett–Teller (BET) et l'absorption d'un gaz non réactif, ici l'azote, par une surface libre à sa température de condensation. Cette absorption se déroule dans des conditions isothermes, à 77 K, en variant la pression partielle à partir d'un vide poussé. L'absorption de la première monocouche atomique de gaz est alors proportionnelle à la surface disponible et agit comme précurseur aux couches suivantes.

### **3.4.4 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)**

Cette approche repose sur la latence induite par la capacité calorifique d'un échantillon à induire un décalage de température vis-à-vis un échantillon vide lors d'une rampe de température prédéfinie. Cette technique, lorsque calibrée avec des standards, permet aussi d'évaluer les enthalpies de réaction ou de changement de phase. Dans le cadre de ce projet, elle fut utilisée sous atmosphère d'azote, sous une rampe de 10 °C/min dans un appareil DSC 404 F3 Pegasus de Netzsch. Plusieurs réactions secondaires furent observées, incluant la volatilisation d'une partie du lithium, affectant ainsi le signal.

### **3.4.5 Spectroscopie Raman**

Les mesures en spectroscopie Raman furent réalisées par l'IREQ. Cette technique repose sur la dispersion rendue inélastique par les vibrations atomiques d'une lumière monochromatique fournie par un laser. Ceci permet d'identifier les liens chimiques, et donc, les molécules.

### **3.4.6 Conductivité électrique**

Les mesures de conductivité furent réalisées par l'IREQ, sur 1 g de matériel suivant des incréments de 20 kN dans un appareil Mitsubishi Chemical Analystech adjoint à un lecteur MCP-HT450. Ces mesures simulent un film, tel qu'utilisé dans une batterie. En faisant varier la force appliquée, cet appareil mesure la difficulté relative à établir un contact entre les particules, et à ainsi créer des chemins préférentiels pour le courant électrique.

## 4. Développement des techniques de caractérisation

### 4.1 Avant-propos

#### Auteurs :

François Quesnel : Département de génie chimique et de génie biotechnologique,  
Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec, Canada

Gervais Soucy : Département de génie chimique et de génie biotechnologique,  
Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec, Canada

Jocelyn Veilleux : Département de génie chimique et de génie biotechnologique,  
Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec, Canada

Pierre Hovington : IREQ (Institut de recherche en électricité du Québec)  
Varenes, Québec, Canada

Wen Zhu : IREQ (Institut de recherche en électricité du Québec)  
Varenes, Québec, Canada

Karim Zaghib : IREQ (Institut de recherche en électricité du Québec)  
Varenes, Québec, Canada

#### État de l'acceptation :

Soumis le 30 septembre 2014, révisé et accepté le 29 octobre 2014, publié le 15 mars 2015

#### Journal :

The Minerals, Metals and Materials Society, Characterization of Minerals, Metals and Materials Symposium

#### Référence :

Quesnel, F., Soucy, G., Veilleux, J., Hovington, P., Zhu, W. and Zaghib, K. (2015) Characterization of the phase composition of nanosized lithium titanates synthesized by inductive thermal plasma, in Characterization of Minerals, Metals and Materials 2015 (ed John S. Charpenter), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA. p. 393-400

**Contribution au mémoire :**

Cette section contient les premiers résultats concernant les tests plasma et leurs recuits. En utilisant les recuits comme source de variation des phases pour une stœchiométrie à variation définie, le raffinement de Rietveld fut ajusté, confirmant ainsi les phases identifiées et en permettant une quantification dans les échantillons produits. Ces valeurs sont supportées par une analyse en DSC, qui est explorée comme un outil d'identification et de quantification des traces de  $\beta$ - $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  dans le spinelle  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Ce faisant, une réaction de décomposition de la ramsdellite  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  en  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  et  $\text{TiO}_2$  (rutile) est identifiée, et un aperçu des cinétiques de réaction est établi.

**Traduction française du titre :**

Caractérisation des phases de titanates de lithium nanométriques produites par plasma thermique inductif

**Traduction française du résumé :**

Les propriétés des anodes de titanates de lithium destinées aux batteries Li-ion sont hautement dépendantes de leurs constituants secondaires. Bien que la phase principale y soit habituellement composée de spinelle  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , la production, l'utilisation et le vieillissement du matériel peut engendrer des composés comportant des stœchiométries différentes. Ceux-ci sont régulièrement sous-représentés en DRX en raison des problèmes de superposition des signaux et de la différence d'intensité relative importante entre la réflexion par les différents éléments, et ce, tout particulièrement dans le cas du lithium et du titane. Des échantillons de titanates de lithium ont été produits par plasma thermique en raison de leur mélange intrinsèque d'une multitude de phases, ainsi que de leur taille représentative des matériaux fonctionnels. Ces échantillons furent caractérisés par microscope électronique à balayage (MEB) et par diffraction des rayons X (DRX). Un modèle de Rietveld fut validé par des bilans de masses effectués lors de recuits. La calorimétrie différentielle en balayage (DSC) est aussi introduite comme un outil d'identification, de validation et de quantification de phases.

## 4.2 Title

### **Characterization of the phase composition of nanosized lithium titanates synthesized by inductive thermal plasma**

Keywords: Lithium titanates, inductive thermal plasma, Rietveld refinement,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , Li-ion batteries, X-Ray Diffraction (XRD), Differential Scanning Calorimetry (DSC)

## 4.3 Abstract

The properties of lithium titanates anodes in Li-ion batteries are highly dependent on their secondary constituents. While their main phase is usually constituted of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , significant quantity of lithium titanates compounds of various stoichiometry are often present, due to either the processing, usage or aging of the material. These may go underreported, as many of these spectrums overlap or display low signal in X-ray diffraction (XRD). Samples of nanosized lithium titanates synthesized by inductive plasma were characterized by XRD and scanning electron microscopy (SEM), as they provide a regular yet typical crystallite size and shape including multiple phases. A Rietveld refinement was developed to extract the composition of these samples. Mass balance through further annealing and differential scanning calorimetry (DSC) enthalpy measurements from phase transformations were also used as identification and validation techniques.

## 4.4 Introduction

Lithium titanates have been studied as candidates for Li-ion anode material over the last two decades.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  has demonstrated exceptional durability and safety features due to some of its rare characteristics such as the negligible strain during lithium insertion and its flat voltage profile [Zaghib *et al.*, 2011]. Furthermore, the lack of a standard solid electrolyte interface (SEI) eases its use in nano sized format and power intensive applications. However, the full description of such material and their impurities can prove difficult.

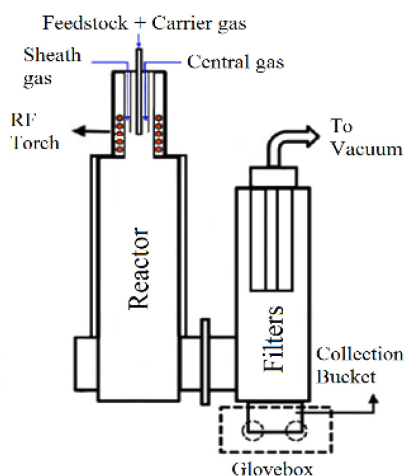
The coexistence of multiple compounds in pseudo-binary mixtures restricts the characterization enabled by elemental analysis. The characterization of lithium titanates presents additional complexity, as many allotropes are present, the diffraction patterns of many major compounds overlap significantly and lithium presents both a weak response to X-rays and some volatility at annealing temperatures. The Rietveld method represents an interesting approach to solve these issues, should it be proven to be effective under these specific constraints.

The  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  spinel is typically produced by the annealing of  $\text{TiO}_2$  (anatase) and  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  [Shen *et al.*, 2014]. Depending on the temperature, the annealing duration, the stoichiometry and the quality of mixing in the reagents, some  $\text{TiO}_2$  (anatase),  $\text{TiO}_2$  (rutile),  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  and  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  may be present. Furthermore, aging reactions in-between the water or  $\text{CO}_2$  present in air and the lithium rich surface of nanoparticles have been documented [Gao *et al.*, 2014]. Even trace amount of these impurities can have significant impact on the functionalization of the material, as their electrical and ionic conductivities vary by many orders of magnitude [Vītiņš *et al.*, 2002]. Pure crystals of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  spinel have been grown using flux [Kataoka *et al.*, 2008] and pulsed laser deposition [Hirayama *et al.*, 2011]. This determined that a plasma plume precursor can allow for a very high crystallinity while inductive plasma has also been demonstrated for the production of various lithium titanates nanoparticles in air plasma [Grabis *et al.*, 2007]. Hereby is presented the first report of nanoparticles of lithium titanates produced in an argon and helium plasma, which displays fairly regular shape and an intrinsic mixing. This type of plasma requires less energy than air plasma to achieve extremely high temperature, which could allow for better energy efficiency [Boulos, 1991], while the variety and mixing achieved should help identify any blending and secondary effects. The product was characterized by SEM, DSC and XRD, to which Rietveld refinement was applied and validated through annealing. The effect of ball milling was also tested, as it constitutes a way to ensure proper mixing, yet it may distort the relative intensity of peaks, which represents one of the main ways to distinguish in-between  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  and  $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  in the diffraction pattern [De Stefano *et al.*, 2000]. Hereby are also disclosed some of the first analysis towards the application of DSC as a high sensitivity tool in the identification of  $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  in  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anodes.



## 4.5 Materials and methods

The exhaust from a 50 kW plasma torch (PS-50, TEKNA Plasma Systems) was injected in a water cooled reactor and filtering apparatus, as illustrated in Figure 4.1. These were operated under 40 kW, 66 kPa, with helium as the sheath gas and argon as the central and powder carrying gas. The solid reagents were TiO<sub>2</sub> (anatase) 99.9% and Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 99.9%, ball milled and sieved together and fed axially at 6 g/min.



**Figure 4.1 Experimental setup.**

The material was kept under inert atmosphere to contain undesirable reactions. X-Ray diffraction was conducted using an X'pert Pro MRD device, under a Bragg-Brentano configuration with a CuK<sub>α</sub> source. The Jade 10 software was employed for the Rietveld refinement. SEM imagery was completed with a metallized ethanol dispersion and a Hitachi S-4700 device, while the differential scanning calorimetry was completed under nitrogen atmosphere and a 10 °C/min heating ramp on a DSC 404 F3 Pegasus from Netzsch. The Table 4.1 identifies the plasma production runs.

**Table 4.1 Stoichiometry of the feedstock.**

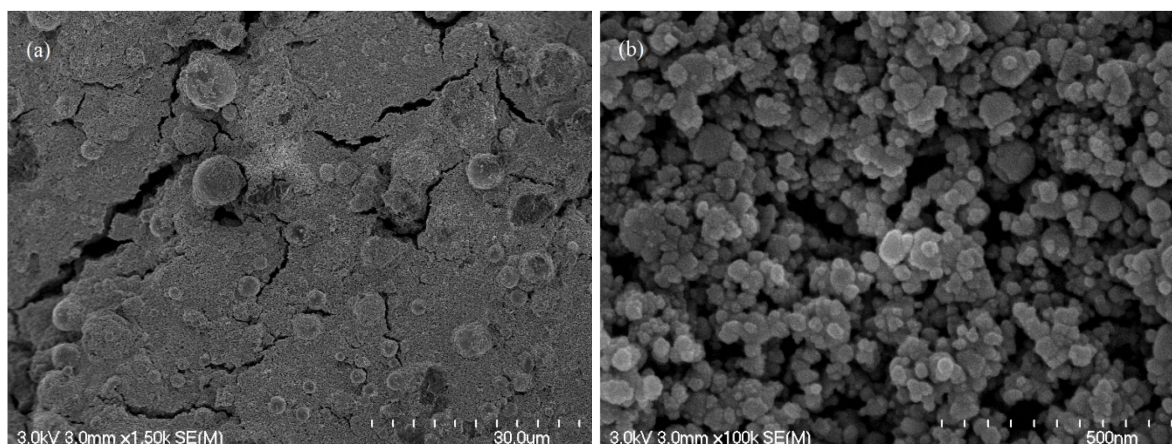
Identification of the test	Molar Ratio Li:Ti
A	0,8
B	1

The samples were ball milled for one and a half minute at a 30 Hz frequency in a Retsch MM300

device. Following a typical procedure, annealing was realized in air at 800°C.

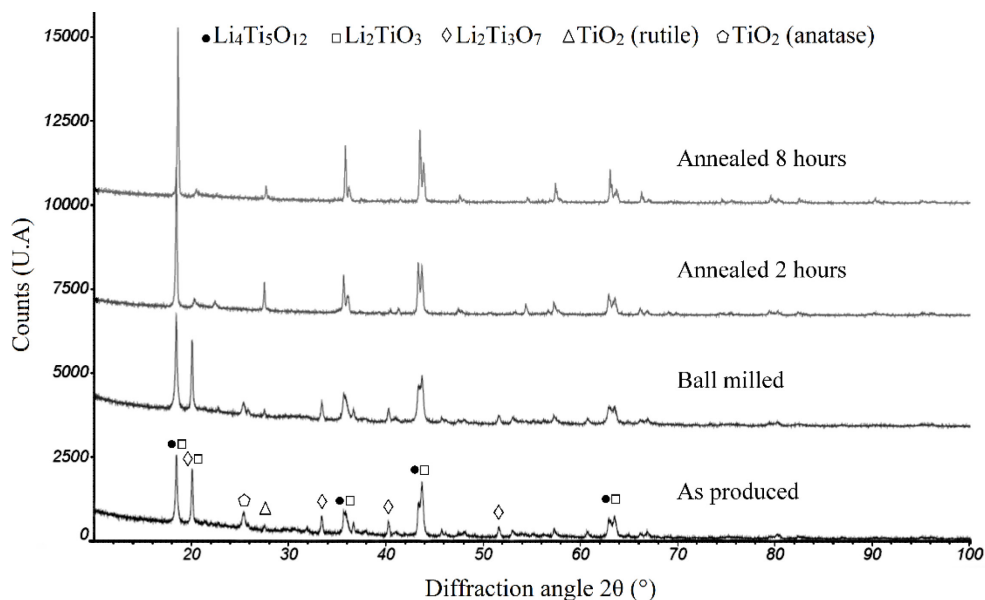
## 4.6 Results

The produced material was sampled on the reactor walls (R) and in the filters (F) in tests A and B. The SEM imagery indicated a bimodal distribution, composed of nano sized, partly agglomerated and mostly spherical particles, ranging mostly from 20 nm to 100 nm. The presence of some residual partially vaporized spheres in the micrometers range was also noticed.



**Figure 4.2 View at (a) 1500 X and (b) 100 000 X of Test A (R).**

X-ray diffraction was then realized on four samples throughout four steps of processing: as produced, ball milled and annealed 2h and 8h. To minimize any sampling error, the same small specimen of material was followed throughout the processing for each sampled area. This small size also minimized the thermal inertia, but increased the relative volatility. Some partial results are shown in figure 4.3.



**Figure 4.3 XRD patterns of the material from the test A (F); as produced, as milled and after annealing at 800°C.**

These patterns were treated through the Rietveld refinement developed for that application. The main results are listed in table 4.2 and 4.3 and demonstrated how some reactions took place within the annealing process.

**Table 4.2 Quantification of test A through the Rietveld method.**

% Compound	Test A (Reactor walls)				Test A (Filters)			
	Original	Milled	2h	8h	Original	Milled	2h	8h
Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	22,1	22,8	62,6	84,6	17,2	20,5	47,9	62,6
Li <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub>	25,4	26,4	19,3	6,8	40,0	43,0	40,6	32,1
Li <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	36,6	38,3	0,6	0	25	24,8	0	0
TiO <sub>2</sub> (rutile)	3,4	3,8	17,5	8,6	1,9	2,3	11,5	5,3
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	7,9	4,8	0	0	7,8	4,6	0	0
TiO <sub>2</sub> (anatase)	4,7	3,8	0	0	8,1	4,8	0	0
Residual (%)	12,94	11,72	13,13	13,66	12,36	10,81	13,68	13,70
E.s.d. (%)	6,01	4,11	6,06	6,00	6,07	4,05	5,60	5,96

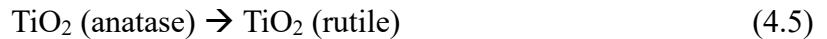
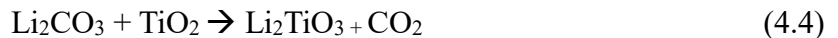
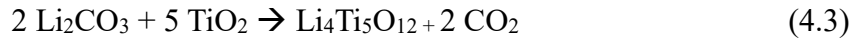
**Table 4.3 Quantification of test B through the Rietveld method.**

% Compound	Test B (Reactor walls)				Test B (Filters)			
	Original	Milled	2h	8h	Original	Milled	2h	8h
Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	27,7	29,1	46,0	56,5	28,6	29,8	44,1	53,8
Li <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub>	42,6	41,0	39,3	32,8	48,3	50,2	49,1	42,8
Li <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	23,5	24,1	0	0	12,3	13	0	0
TiO <sub>2</sub> (rutile)	1,2	1,5	14,7	10,7	0,7	0,8	6,8	3,3
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5,1	4,4	0	0	6,9	4,6	0	0
TiO <sub>2</sub> (anatase)	0	0	0	0	3,1	1,6	0	0
Residual (%)	13,55	11,64	13,76	13,49	11,68	10,84	14,76	15,50
E.s.d. (%)	6,01	4,17	6,02	5,97	5,92	4,05	5,64	6,01

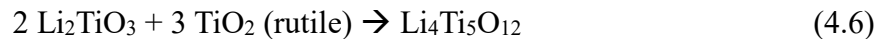
As illustrated in tables 4.2 and 4.3, the ramsdellite was quickly consumed at 800°C, in a way that mainly appeared to correspond macroscopically to the following equations.



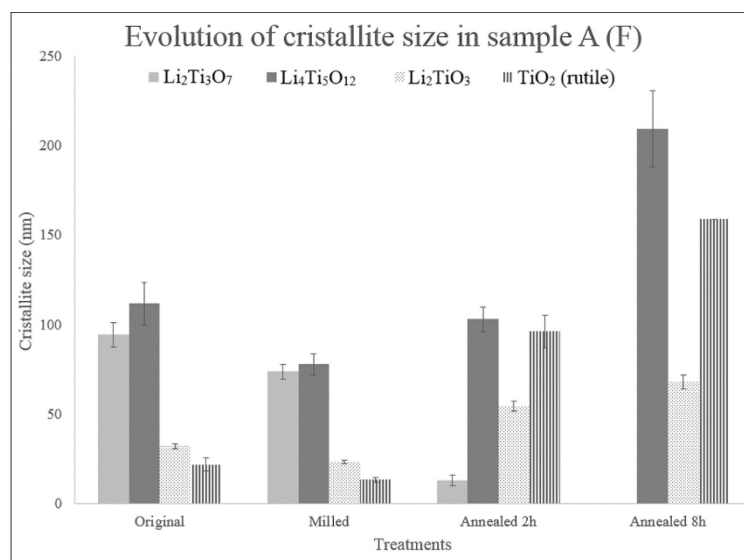
Similarly, the lithium carbonate reacted readily and the titanium oxide was subject to the phase transition from anatase to rutile [Shen *et al.*, 2014].



The final reaction [Shen *et al.*, 2014] appeared to be significantly slower under these conditions.



These are supported by the evolution of the crystallite size, which also illustrated a lower crystallite size after milling for all phases. This quantification, based on Scherrer's equation, is illustrated in Figure 4.4. The error was estimated by the estimated standard deviation (e.s.d.), and it showcases that the effects are significant.



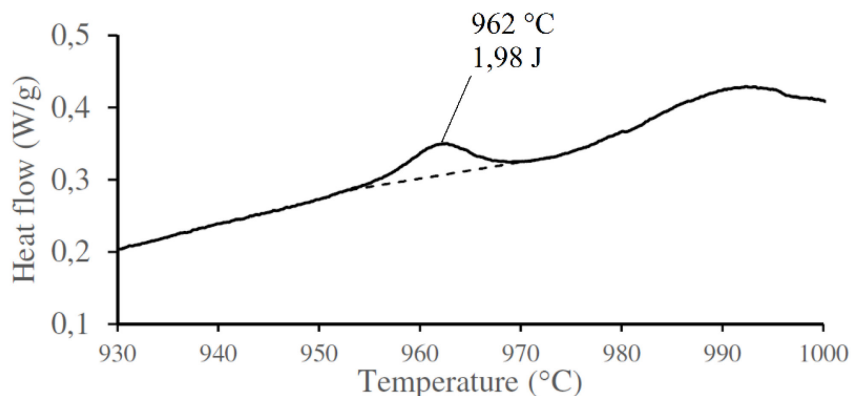
**Figure 4.4 Crystallite size in sample from test A collected in the filters**

Mass balance was conducted on the treated sample to establish a true error evaluation to be compared with the e.s.d. evaluated by the software, as shown in table 4.4.

**Table 4.4 Consecutive absolute errors in quantification**

Indicator	Milling	Annealed 2h	Annealed 8h
Averaged weight loss (%)	N/A	5.41	0.58
Consecutive averaged measured error (% Li <sub>2</sub> O)	-0.35	0.84	-0.11
Consecutive sample standard deviation (% Li <sub>2</sub> O)	0.48	1.84	0.44
Combined Software e.s.d. (% Li <sub>2</sub> O)	0.31	0.28	0.30
P-value of the error estimates (F-test)	0.40	0.00034	0.43

The enthalpy of phase transition from  $\beta$ -Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> to  $\gamma$ -Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> was also evaluated through subtraction of a linear background, as it presented clear and relatively symmetrical peaks.



**Figure 4.5 DSC measurement of phase transformation in the sample A (R)**

This was computed with the enthalpy of phase transformation approximated from the equations proposed by Kleykamp [Kleykamp, 2002]. These evaluations are summarised in table 4.5.

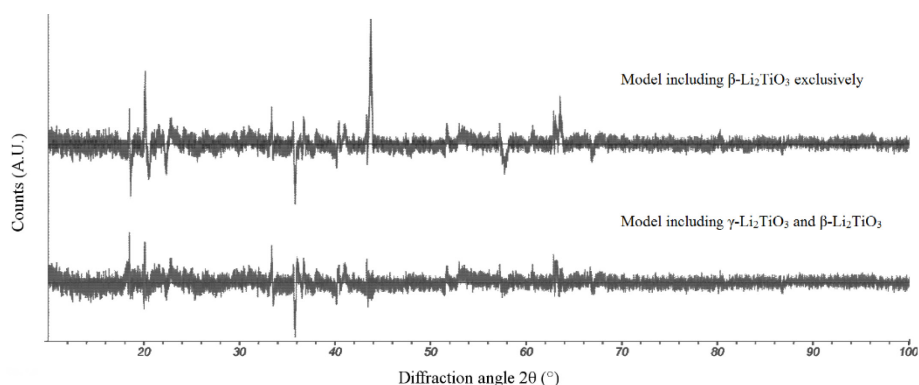
**Table 4.5 Phase transition from  $\beta$ -Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> to  $\gamma$ -Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> by Differential Scanning Calorimetry**

Sample	Median temperature (°C)	Enthalpy (J·g <sup>-1</sup> )	Equivalence in $\beta$ -Li <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub>
Test A (R)	962	2,0	1,9 %
Test A (F)	963	22,6	21,8 %
Test B (R)	964	15,8	15,3 %
Test B (F)	966	14,2	13,7 %

## 4.7 Discussion

The analysis of plasma synthesized material presents a significant advantage in its spheroidal shape, which restrains the probability of preferential orientation and permits a regular packing. Notably, Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> and rutile have been shown to display preferential orientation [Vītiņš *et al.*, 2002]. Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> has also been grown according to a few orientations [Hirayama *et al.*, 2011]. Furthermore, the absence of amorphous humps is coherent with the high crystallinity expected from the plasma process. This improves the anticipated precision from the mass balance approach and facilitates the deconvolution by the Rietveld method, as the number of meaningful parameters is diminished. Yet, an extra level of care had to be taken in the selection of potentially interdependent variables, as they easily led to instability in the algorithm due to critical points representing false minimums. This composition appears particularly susceptible to errors resulting from averaged position values in-between Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> and Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, correlation between

displacement and asymmetry and induced enlargement of smaller peaks with significant redundancy. Despite that, the composition quantification of table 4.4 depicts an underestimated error following the first annealing, which may be the consequence of unquantified lithium-rich phases, such as  $\text{Li}_2\text{O}$ .



**Figure 4.6 Residuals from the Rietveld refinements, from the sample A (F), as produced**

Some confusion remains in relation to the  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  allotropes. While thermodynamics implies that  $\gamma\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ , and possibly  $\alpha\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ , may have been present at the synthesis point, these would have been exposed to temperatures mostly ranging from  $300^\circ\text{C}$  to  $900^\circ\text{C}$  inside the reactor for the duration of the production run. This may have been sufficient to complete their transformation. As illustrated in Figure 4.6, limiting the Rietveld model to the presence of  $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  generated indications of high temperature  $\gamma\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  in the residual XRD pattern, but these were not conclusive. The  $\gamma\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  presents a pattern essentially covered by the  $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  phase, in which the minor diverging peaks present redundancy with other phases, and as such, the residual pattern can possibly be partly explained by preferred orientation and anisotropic broadening. Moreover, a two-phase model generates a diminution in residual, but is actually detrimental to the mass balance error measured. That statistical improvement is indeed partly related to an external phenomenon. It has been documented [Dash *et al.*, 2014] that  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  generated at high temperature presents a large atypical asymmetric peak at  $2\theta$  angles between  $20^\circ$  and  $25^\circ$ . This pattern is visible in the samples collected. It is also worth noting that running the refinement with both  $\beta$  and  $\gamma$  phases returns a similar total amount of  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , hence it cannot be discarded on the basis of the lithium mass balance. In the interest of a thorough investigation, the presence of the low temperature hexagonal  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  phase was scrutinized, nonetheless it

was not identified.

The limited milling applied appears to have little effect over the measured composition from the X-ray diffraction, as it displays a level of variability in the Rietveld quantification within the range expected from the technique. That variability does present a pattern, as milling appears to lower the refined measurement over the quantity of the precursor materials  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  and anatase by an average of about 30%. Residual precursor materials are expected to be the result of partial vaporization and to be coarser than the bulk of the material. These should present a diameter under  $80\ \mu\text{m}$  as a result of sieving, but may be larger than  $10\ \mu\text{m}$ , as a result of the agglomeration of the soft lithium carbonate during grinding of the feedstock. This is not ideal as particles over  $10\ \mu\text{m}$  have been shown to induce micro absorption [De Stefano *et al.*, 2000]. It would be reasonable to assume that the higher apparent density observed after the milling increases the relative visibility of the nano sized phase, as they varied in a similar proportion. This is supported by the data on the crystallite size, for it appears improbable that such short milling induced such important reduction in crystallite size.

Differential scanning calorimetry did confirm the presence of  $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ , but the analysis engendered some significant margin of error. The phase transition can be partial and only occurs in presence of a  $\text{TiO}_2$  rich phase, as the  $\beta$ -monoclinic phase possesses a low solid solubility and is otherwise stable until  $1155^\circ\text{C}$ . Some of the error margin may come from the deconvolution of the data, due to the slower kinetics of some reactions. These reactions also prove restricting, as some may consume or produce  $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ , which explains part of the discrepancies observed in Table 4.6. However, it proves fortunate that the decompositions of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  in  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  and  $\gamma\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  is among these slower reactions [Laumann *et al.*, 2011], as some of these reactions share a similar temperature point with the monoclinic to cubic transition. Moreover, as the nanosized materials often present a high interstitial porosity, they may exhibit very low thermal conductivity, which can offset significantly the measured peaks.



**Table 4.6 Comparative results in %  $\beta$ -Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> between DSC and XRD.**

Sample	DSC	Two phases Rietveld
Test A (R)	1,9	8,9
Test A (F)	21,8	16,0
Test B (R)	15,3	13,2
Test B (F)	13,7	21,0

Some marginal error was induced by the decomposition of Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and, to a lesser extent, by the vaporization of lithium. Additionally, the uncertainty on the referenced transition enthalpy is fairly important. Yet, it still appears that the DSC constitutes a very useful tool to detect the frequent impurities of  $\beta$ -Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>, as the method presents a high sensibility and this phase would usually be associated to Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> and TiO<sub>2</sub> (rutile), as a result from the kinetics of annealing.

## 4.8 Summary and conclusions

The Rietveld method can enable a proper quantification of lithium titanates, yet the usual approach for error estimation does sometimes underestimate the effective deviation. While distinction between Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> and Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> can be achieved to some level of accuracy, the distinction in-between allotropes of Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> presents additional challenges in complex blends of lithium titanates. Limited ball milling of the plasma-produced sample was shown to have limited effect, relative to a higher apparent density and a proportionally reduced representation of the larger particles in the sample, while the volatility of Li<sub>2</sub>O during annealing was shown to potentially have some significant effects.

DSC was demonstrated under a marked diversity of impurities as a powerful tool to identify the presence of  $\beta$ -Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>, as the distinctive peak from the phase transformation from  $\beta$ -Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> to  $\gamma$ -Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> is well marked, but further analysis would be required to improve its quantitative potential.

## **4.9 Acknowledgments**

This research was enabled by the financial support of the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and the Institut de Recherche en Électricité du Québec (IREQ). Special thanks are addressed to André Bilodeau for his contribution in the operation of the plasma reactor.

# 5. Production de nanostructures par synthèse plasma dans une atmosphère réductrice

## 5.1 Avant-propos

### Auteurs :

François Quesnel : Département de génie chimique et de génie biotechnologique,  
Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec, Canada

Gervais Soucy : Département de génie chimique et de génie biotechnologique,  
Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec, Canada

Jocelyn Veilleux : Département de génie chimique et de génie biotechnologique,  
Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec, Canada

Pierre Hovington : IREQ (Institut de recherche en électricité du Québec)  
Varenes, Québec, Canada

Wen Zhu : IREQ (Institut de recherche en électricité du Québec)  
Varenes, Québec, Canada

Karim Zaghib : IREQ (Institut de recherche en électricité du Québec)  
Varenes, Québec, Canada

### État de l'acceptation :

Soumis le 4 mai 2016, accepté pour publication le 26 juillet 2016

### Journal :

Chemical Engineering Journal

### Référence :

Quesnel, F., Soucy, G., Veilleux, J., Hovington, P., Zhu, W. and Zaghib, K. (2016) Nanowires and nanostructures of lithium titanate synthesized in a continuous thermal plasma reactor, Chemical Engineering Journal, DOI: 10.1016/j.cej.2016.07.095

### **Contribution au mémoire :**

Cette section présente certains des résultats les plus intéressants dans la génération par plasma de titanates de lithium destinés aux batteries, car les résultats rencontrent l'objectif de production de nanomorphologie de titanates de lithium par plasma. Des matériaux de titanates de lithium possédant des morphologies de types nanofils, nanofeuillets et nanoparticules ont été produits. De plus, cette section expose ce qui peut être déduit des mécanismes de formation des titanates de lithium à partir des techniques de caractérisation, soit la présence d'intermédiaires liquides de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  sur des plages de température permettant des croissances à partir de gouttelettes liquides agissant comme catalyseurs de croissance directionnelle selon un mécanisme vapeur-liquide-solide (VLS) à partir de phase non-stœchiométriques de  $\text{TiO}_{2-x}$ . Il apparaît toutefois qu'un dépôt anisotropique des vapeurs en raison des transferts de charges des particules ionisées peut aussi être un mécanisme significatif dans la production de nanofils associés au  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  et de nanoplaquettes associées au  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ .

## **5.2 Titre et résumé français**

### **Traduction française du titre :**

Nanofils et matériaux nanostructurés de titanates de lithium synthétisés dans un réacteur plasma à production continue

### **Traduction française du résumé :**

Des titanates de lithium furent synthétisés à partir d'intrants solides dans un réacteur tubulaire continu contenant un plasma thermique. Plusieurs types de morphologies furent observés, tels que des nanoparticules, des nanofeuillets et des nanofils. Les mécanismes de formation de ces morphologies furent investigués par des variations dans les ratios stœchiométriques des intrants, par la nature chimique des gaz plasmagènes, ainsi que par l'addition de faibles quantités d'ensemencement solide dans les intrants. Une caractérisation des poudres ainsi synthétisées fut réalisée au moyen d'un microscope électronique à balayage (MEB), de mesures de conductivité électrique, de mesures de surface spécifiques (BET), ainsi que de mesures en diffraction des rayons X (XRD) couplées à un raffinement de Rietveld permettant de quantifier les fractions

massiques des différentes phases. La présence d'ensemencement améliorerait significativement le rendement dans la phaseensemencée, en conséquence de la présence résiduelle de cette phase et de la diminution de la barrière énergétique à sa nucléation en découlant. Une évaluation thermodynamique est présentée en support aux mécanismes et conditions observés.

## 5.3 Title

### **Nanowires and nanostructures of lithium titanate synthesized in a continuous thermal plasma reactor**

Keywords: Lithium titanates, inductive thermal plasma,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , nanowires

## 5.4 Abstract

Lithium titanates were synthesized from solid reagents injected into a radiofrequency inductive thermal plasma in a continuous tubular reactor. Various types of nanomorphologies were synthesized, including nanoparticles, nanowires and nanoplatelets. Their formation mechanism was investigated by varying the reagents chemical ratio, the nature of the plasma gases and the inclusion of an autocatalytic effect induced by solid seed materials. Scanning Electron Microscopy (SEM), electrical conductivity measurements, nitrogen surface absorption (BET) and X-ray diffraction (XRD) combined with a Rietveld refinement were used to quantify the phase composition and to characterize the materials. The yield in nanowires and nanoplatelets was observed to be qualitatively increased by a reducing plasma sheath gas composition containing hydrogen. Moreover, reducing plasma conditions correlated with drastically faster treatment to achieve improved electrical conductivity. It was also shown that the addition of solid nanosized seed material in the reagents significantly improved the yield of the desired phase following what is expected to be an incomplete atomization of its molecular bonds. Thermodynamic calculations are presented to support the reaction conditions and mechanisms observed.

## 5.5 Introduction

Many lithium titanates have a structure that provides high diffusivity and significant storage capacity for lithium and hydrogen. Their remarkable characteristics motivated numerous longstanding investigations to examine their use in electrochemical cells [Zachachristiansen *et al.*, 1990] and plasma blanket material in fusion reactors [Hoshino *et al.*, 2009]. While some varieties also display superconductivity near absolute zero [Johnston *et al.*, 1973; Kumatani *et al.*, 2012], further enhancement of the standard conductive properties under ambient conditions are possible by the minimized physical barriers obtained with low-dimensional shapes.

Among this group of compounds, the spinel  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  is an attractive candidate for the anode in lithium-ion batteries, because of its flat voltage profile and extremely limited expansion during lithium insertion [Ohzuku *et al.*, 1995]. These characteristics allowed for comparative gain in durability and safety [Zaghib *et al.*, 2011]. Furthermore, this material does not form a typical solid electrolyte interface (SEI) that would significantly limit its maximal effective specific area [Kitta *et al.*, 2012].

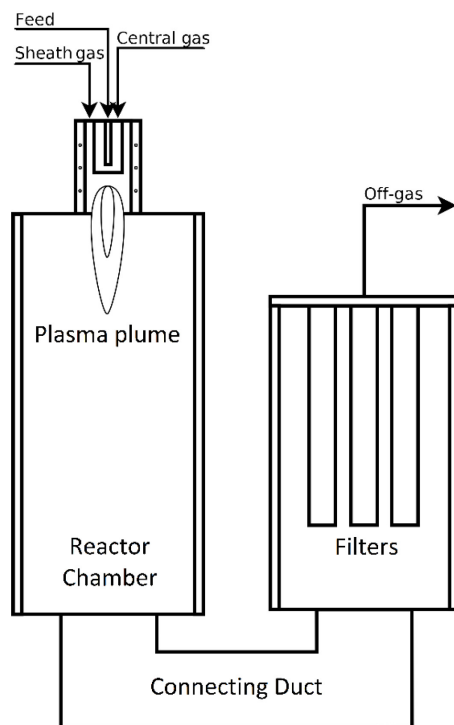
Other researchers have synthesized nanostructures of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  by post treatment of  $\text{TiO}_2$  nanostructures [Kim et Cho, 2007; Li *et al.*, 2005], directional growth through alkali chloride fluxes [Kumar *et al.*, 2011] or pulsed laser deposition (PLD) film growth on substrate [Hirayama *et al.*, 2011; Kumatani *et al.*, 2012]. These films can have high purity, and low oxygen pressure was correlated with improved electrical conductivity, which was attributed to trace amounts of  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  and the presence of mixed  $\text{Ti}^{3+}$  and  $\text{Ti}^{4+}$  valences. In addition, exposure to a reducing atmosphere [Wolfenstine *et al.*, 2006], high-energy electron bombardment of lithium titanates and high-temperature processing [Vitiņš *et al.*, 2002] were used to improve their electrical conductivity. These techniques offer a significant advancement because pure  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  is an electrical insulator with a reported conductivity of  $10^{-13} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  by the four point method [Chen *et al.*, 2001].

Continuous inductive plasma processing allows facile scale-up and increased throughput compared to these sequential techniques. Furthermore, this approach was used to generate blends of lithium titanates nanoparticles in an  $\text{N}_2\text{-O}_2$ -based oxidizing plasma [Chang *et al.*,

2014; Grabis *et al.*, 2007]. Faster quenching is obtained by using a central plasma gas composed of argon (lower specific enthalpy) with a quick mixing gas sheath composed of either the relatively chemically inactive helium (high specific enthalpy) or from a reducing blend of argon and hydrogen (higher thermal conductivity) [Boulos, 1991; Murphy *et al.*, 2008]. Moreover, smaller  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  crystallite size was observed at reduced oxygen pressure [Hirayama *et al.*, 2011], and the  $\text{CO}_2$  generation from some reagents can be used to mitigate the reducing effect of  $\text{H}_2$  in some products [Oh et Ishigaki, 2004]. Because plasma ionized particles are further prone to dendritic growth [Levchenko *et al.*, 2006], this study aimed to explore the production of nanomorphologies of lithium titanates from solid feedstocks through a reducing plasma route.

## 5.6 Materials and methods

A Tekna Plasma Systems PL-50 inductive thermal plasma torch was operated at 3 MHz, 40 kW and 66 kPa under an average of  $30.7 \text{ L min}^{-1}$  combined central and feed gas of argon and variable sheath gas. These gases were then quenched into a water-cooled reactor for resulting solids to be recuperated into filters, as illustrated in Fig. 5.1.



**Fig. 5.1 Schematic of the thermal plasma chamber**

Two types of feedstock were used for this experiment, both based on  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (99%) combined

with either microsized agglomeration of 40 nm TiO<sub>2</sub> anatase (99.9%) or narrowly distributed 200 nm TiO<sub>2</sub> rutile (99%). Both reagents were mixed and sieved together at 80 μm, but the mixtures based on anatase were also milled beforehand to achieve this size specification. Incremental factors of reducing gas concentration, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> to TiO<sub>2</sub> ratio and Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> seed material were investigated, according to the conditions specified in Table 5.1.

**Table 5.1 Experimental conditions**

Test	TiO <sub>2</sub> source	Feed rate (g min <sup>-1</sup> )	Sheath gas (L min <sup>-1</sup> )	Molar Li:Ti	Seed (wt %)
A	Anatase	6	150 He	0.8	0
B	Anatase	6	150 He - 1.5 H <sub>2</sub>	0.8	0
C	Anatase	6	75 Ar - 10 H <sub>2</sub>	0.8	0
D	Anatase	6	75 Ar - 10 H <sub>2</sub>	0.9	0
E	Anatase	6	75 Ar - 10 H <sub>2</sub>	1	0
F	Rutile	3.7	75 Ar - 10 H <sub>2</sub>	0.8	0
G	Rutile	3.7	75 Ar - 10 H <sub>2</sub>	0.8	0.3
H	Rutile	3.7	75 Ar - 10 H <sub>2</sub>	0.8	3

X-ray diffraction (XRD) measurements were carried out on a PANalytical X'Pert PRO device with a PIXcel detector using a Bragg-Brentano configuration. A CuK<sub>α</sub> source under 40 kV and 50 mA was employed with a step size of 0.013°. The results were analysed by Rietveld refinement in MDI Jade 2010 according to calibration with a LaB<sub>6</sub> standard and validated by mass balance analysis accounting for the lithium volatility under successive annealing. The measurements fit well with the PDF cards Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (04-016-2284), β-Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> (01-077-8280), γ-Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> (01-080-7159), Li<sub>2.38</sub>Ti<sub>3.34</sub>O<sub>8</sub> (01-080-2742), TiO<sub>2</sub> (Anatase) (98-000-0081), TiO<sub>2</sub> (Rutile) (98-000-0375) and Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (98-000-0473). The morphologies were examined with a field emission gun scanning electron microscope (FEG-SEM) model Hitachi S-4700 and the specific surface area was determined by the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method. Electrical resistance measurements were conducted on 1 g of material under up to 20 kN incremental pressure with a Mitsubishi Chemical Analytech instrument using a MCP-HT450 reader.

The thermodynamic equilibrium state of the system was evaluated with the FactPSBase databases in the FactSage 6.4 Software, which is based on JANAF thermochemical data. Some data on lithium titanates from previous literature [Knyazev *et al.*, 2013; Kolotytkin *et al.*, 1981,



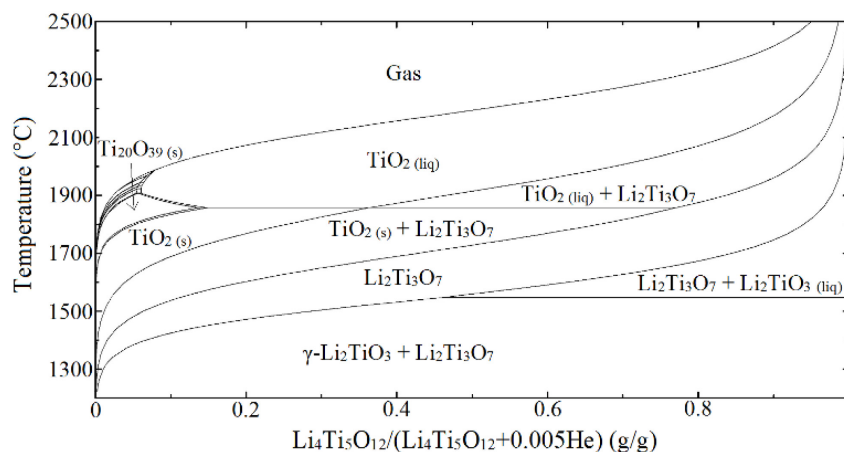
## 5.7 Results

### 5.7.1 Samples collection

The products were sampled in the off-gas filters and kept under argon atmosphere. Some material was deposited in the tubing and reactor, and their phase composition was comparable to the samples analysed in the filters, with some indications of partial inertial separation of coarse particles in gas flow deflections. A progressive compositional variation was observed in the reactor section, known to be prone to a recirculation counter flow, with  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  being mainly concentrated closest to the torch. This may also have been promoted by the explosive decomposition of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . The total amount of recovered material accounted for an average of 58% of the injected feed, or 69% when correcting for the  $\text{CO}_2$  loss. The predominant color of the powders was white, with a slight blue tint to a dark blue coloration. The air-annealed samples were white, but X-ray bombardment during XRD data acquisition quickly induced a dark discoloration on the target.

### 5.7.2 Thermodynamics

The  $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{TiO}_2$  pseudo-binary phase diagram was compiled by Mergos [Mergos et Dervos, 2009]. The thermodynamic calculations (see Fig. 5.2) indicate that solid reagent dilution in helium is lowering the condensation point of the mixture and altering the stability range of various liquid and solid allotropes, which leads to improved yields in phase selectivity.

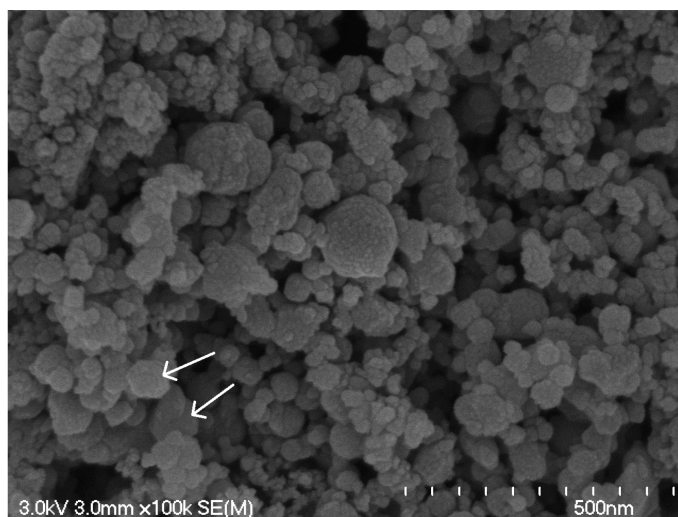


**Fig. 5.2. Phase diagram of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  in 66 kPa helium dilution**

Titanium oxides can present non-stoichiometric compounds under low oxygen pressure and, as expected, Fig. 5.2 illustrates that various non-stoichiometric compounds can be stable under conditions of high temperature, neutral gas atmosphere and dilute reagents [Kim *et al.*, 1998]. For example, in this neutral atmosphere,  $Ti_{20}O_{39}$  has a non-trivial stability range that coexists with liquid phases, and may be a source for Vapor-Liquid-Solid growth. A reducing atmosphere will promote the formation of these oxygen deficient compounds. It should be noted that surface tension was shown to be a significant factor in many systems, including the equilibrium point between  $TiO_2$  (anatase) and  $TiO_2$  (rutile) [Mergos et Dervos, 2009; Zhang et Banfield, 1998]. Yet it is typically left out of population thermodynamics calculations due to its size dependence.

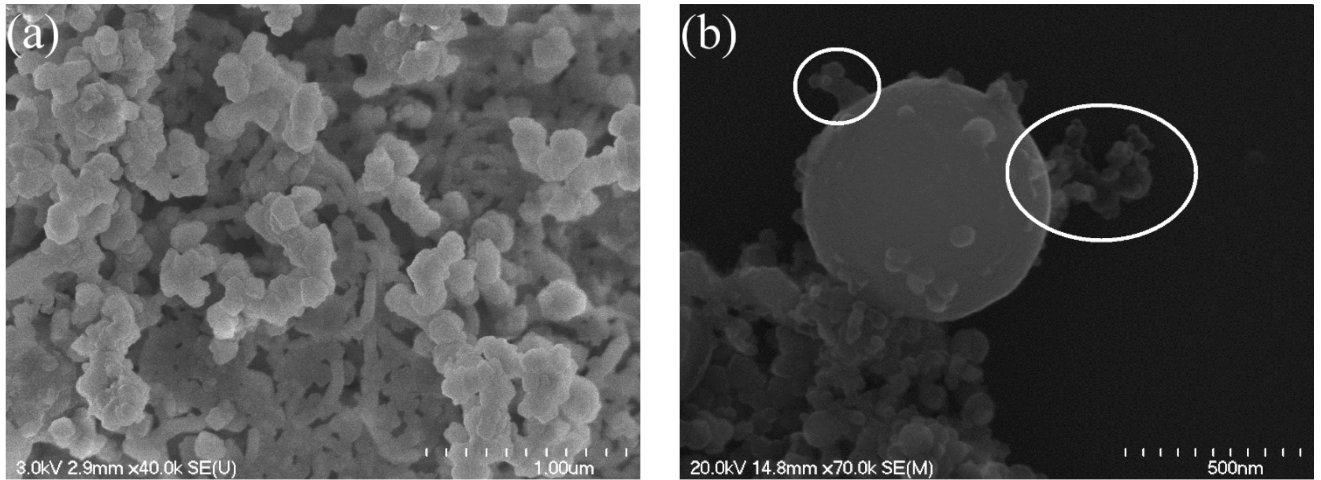
### 5.7.3 Morphologies and compositions

All samples were analysed by SEM, XRD and BET. Specimens based on the anatase feedstock yielded a higher concentration of coarser particles that showed signs of partial vaporization or agglomeration, as expected from the coarser original feedstock. As illustrated in Fig. 5.3, neutral plasma produced mostly spheroidal nanoparticles, with slight inclusion of nanoplatelet structures.



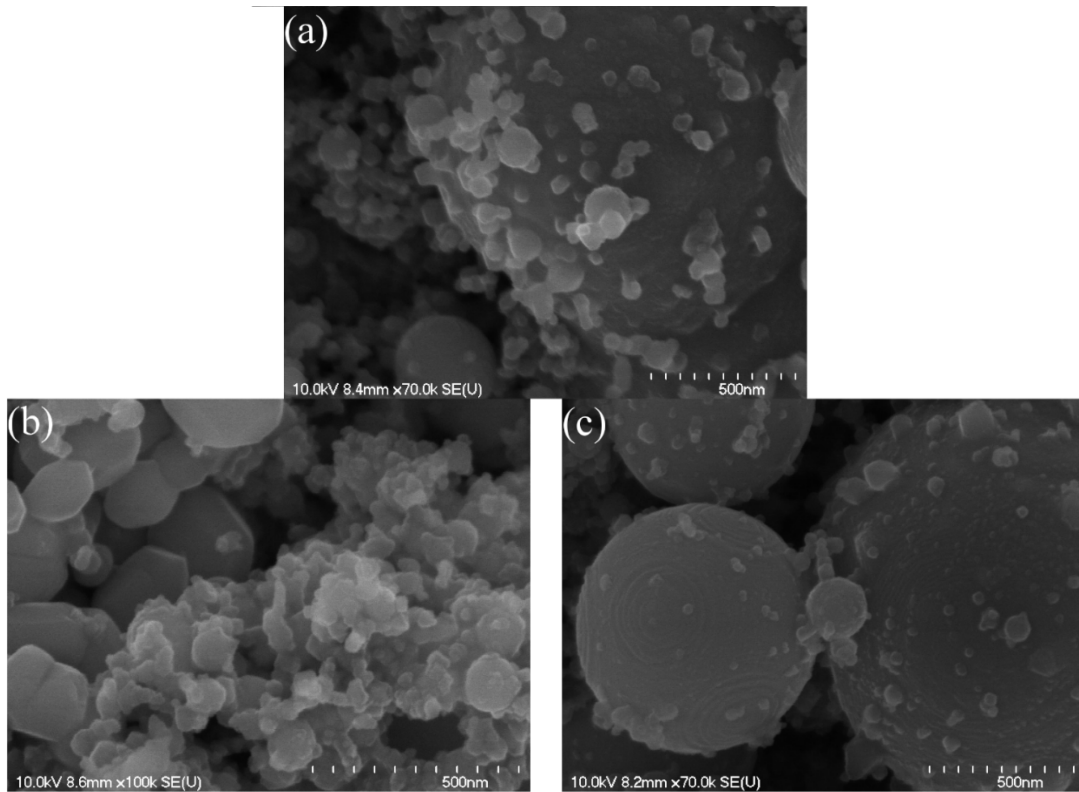
**Fig. 5.3 Test A in neutral gases displaying rounds particles**

Switching the sheath gas from helium to a mixture of argon and hydrogen promoted the production of both individual nanowires and growth on larger particles, as illustrated in Fig. 5.4.



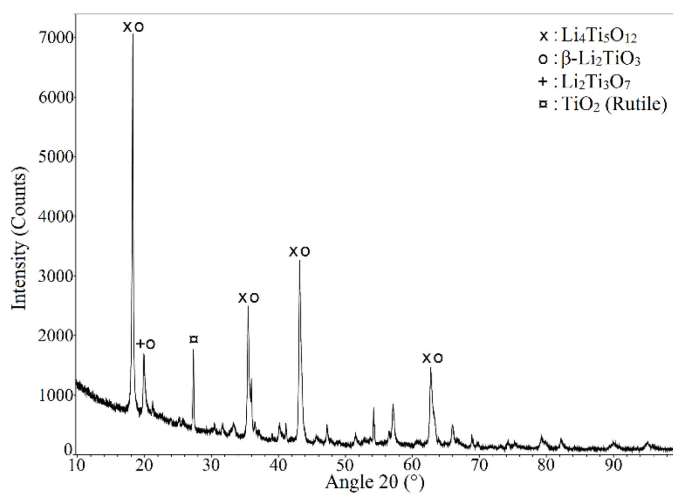
**Fig. 5.4 Nanowires (a) produced in Test C and directional growths on spherical particle (b) in Test G**

The qualitative yield in nanoplatelets, nanowires and growth on larger particles further increased with the presence and addition of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  seed material, concomitant with an increase in the concentration of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , as shown in Fig. 5.5.



**Fig. 5.5 Outgrowth on particle (a) in Test G, nanoplatelets (b) in Test H and surface structures on particles (c) in Test G**

The results of Rietveld refinement analysis in Table 5.2 indicate that the presence of seed material has a significant effect on the yield of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , while Fig. 5.6 shows an original diffractogram. Some effect on the allotropes of  $\text{TiO}_2$  is also postulated, as the hydrogen presence should promote the rutile phase, absent from Tests D and E, while fast quenching should promote anatase, absent from Test G [Li *et al.*, 2007].



**Fig. 5.6 Powder diffractogram from Test H**

**Table 5.2 Rietveld refinement results on the tests filter samples (wt %)**

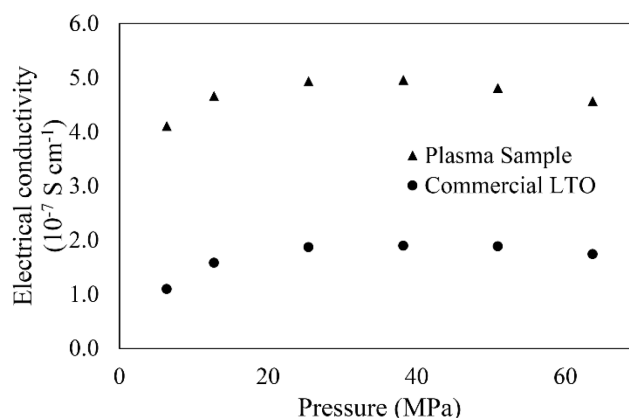
Phase	A	B	C	D	E	F	G	H
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	18.5	14.4	26.5	25.3	19.9	33.8	43.4	50.1
$\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	24.1	15.3	18.0	15.3	11.1	34.8	18.1	16.6
$\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$	15.5	12.5	14.2	23.9	26.7	10.8	17.2	8.3
$\gamma\text{-Li}_2\text{TiO}_3$	30.2	25.1	21.8	24.5	35.7	0	15.5	11.7
$\text{TiO}_2$ (Anatase)	6.1	20.9	13.2	7	3.2	2.6	0	0.9
$\text{TiO}_2$ (Rutile)	1.3	1.8	0.4	0	0	7.7	3.6	7.5
$\text{Li}_2\text{CO}_3$	4.4	10.1	5.9	3.9	3.5	10.3	2.3	4.8

By expansion upon Scherrer's equation, a phase anisotropic peak broadening related to a phase anisotropic dimensional restriction can be represented in a Rietveld refinement [Dutta *et al.*, 2003]. The variables of this refinement shed light on some strong anisotropic broadening of

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , indicating a crystallite expansion according to the (0 0 1) orientation. Moreover,  $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  presented a broadening coherent with a platelet structure, with a (0 1 0) restriction, which implies a growth restricted along the planes of lithium and titanium oxide that is probably driven by relative lithium deprivation of the growth medium.

#### 5.7.4 Electrical resistivity measurements

As shown in Fig. 5.7, plasma synthesized samples displayed improved electrical conductivity at about  $4.5 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ , stable across increasing compressive pressures. This is an enhancement with regards to the  $2 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$  from typical commercial lithium titanate, as expected from the presence of  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  in lithium excess conditions from stoichiometric  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  [Vitiņš *et al.*, 2002]. This has been shown to improve the efficiency and capacity of anodes, while eventually limiting ion diffusivity [Gu *et al.*, 2014], which can be counteracted by the high lithium diffusivity of  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  [Bohnke *et al.*, 2002] and the smaller characteristic length for the diffusion enabled by nanomorphologies. While this increase in electrical conductivity has been linked previously by XPS to the partial reduction of  $\text{Ti}^{4+}$  to  $\text{Ti}^{3+}$  in reducing atmosphere [Wolfenstine *et al.*, 2006], previous results were obtained with treatment times in the tens of hours, while the plasma treated samples were only exposed to such high temperature reducing atmospheres for fractions of seconds in experiences lasting tens of minutes. This higher conductivity also persisted through an oxidizing high temperature air-annealing.

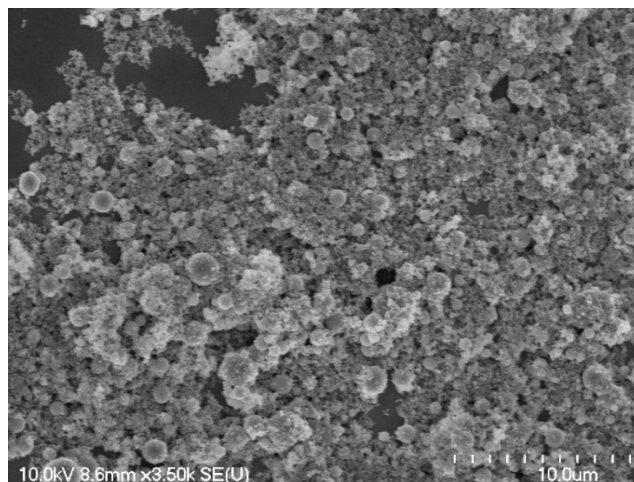


**Fig. 5.7 Powder electrical conductivity**

## 5.8 Discussion

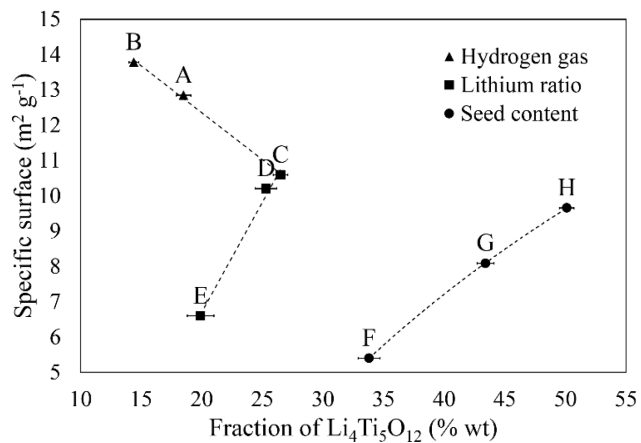
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  was expected to have a relatively short stable range of temperature and concentration,

limited up to about 930°C by the  $\gamma$ - $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  solid solution in  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  [Mergos et Dervos, 2009; Mikkelsen Jr., 1980] and down to about 650°C, where fast quenching from the vapor phase induces anatase and  $\beta$ - $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  [Hirayama *et al.*, 2011]. Both the thermodynamic calculations and morphologies observed are indicative of liquid  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  intermediary. The partly vaporized particles and coalescence of liquid phases limit the specific surface area achieved under these quenching conditions, as shown in Fig. 5.8 and as observed to various degrees in all tested conditions.



**Fig. 5.8 Coalescence phenomenon in Test H**

The specific surface area of the product is positively correlated to its  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  concentration with increase in seed or lithium to titanium stoichiometric ratio, while it appears to be the opposite in the reducing plasma sheath gas, as illustrated in the BET results of Fig. 5.9, in which experimental datasets were separated by type of variable factors.



**Fig. 5.9 Variation of the specific surface area according to the concentration in  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  spinel according to variable experimental factors**

The XRD, BET and SEM measurements were corroborated. Because the specific surface area and  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  phase overall peak broadening did not correlate positively, the reduction in specific area under significant hydrogen concentration was attributed to the qualitative multiplication of non-spheroidal shapes. Moreover, the increase in specific area with increasing proximity to the  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  stoichiometry and increasing seed material content are both concomitant to higher yield in  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  and would be coherent with an increase in longitudinal growth of nanowires, as shown in Fig. 5.5.

Hydrogen appears to play a significant role in the promotion of nanomorphologies, and a mechanism for their growth is proposed. The blue tint of the powder was previously associated with  $\text{Ti}^{4+}$  reduction to  $\text{Ti}^{3+}$  [Hoshino *et al.*, 2004; Ohzuku *et al.*, 1995; Yuan *et al.*, 2009], which is symptomatic of either lithium charging [Scharner *et al.*, 1999] or non-stoichiometric compounds. This is in agreement with the nanowire growth observed that may be driven by a mechanism relying on cation charge, size and mobility, as it appear to be restricted in the (1 1 1) direction, as indicated in the Rietveld refinement and as may be illustrated in the surface structure in Fig. 5.8. Furthermore, the observed nanostructures are concordant with the lateral wave pattern from  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  PLD growth on a (1 1 0) substrate under a rarefied  $\text{O}_2$  atmosphere, as both imply a preferential (0 0 1) growth [Hirayama *et al.*, 2011]. This is further supported by the promotion of surface roughness in plasma deposition of  $\text{TiO}_2$  by hydrogen [Jang *et al.*, 2009]. Additionally, the conductive nature of trace or intermediary structures, from either non-stoichiometric  $\text{TiO}_{2-x}$  compounds or  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ , can facilitate anisotropic growth, especially in the presence of plasma-ionized species [Levchenko *et al.*, 2006].

The significant material loss in the gaseous phase, despite important supersaturation, is symptomatic of a significant energetic barrier to nucleation among the coexisting compounds. Furthermore, it should be noted that residual molecular structures from the feedstock may enable seeding effects to reduce the energetic barrier to nucleation. This provide a mechanism for the improved yield in  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , through autocatalytic reaction in presence of seed material.

Quenching coincides with the mixing of sheath hydrogen in the central gas flow, and faster

nucleation by the seed material allows a longer growth period under reducing conditions. This contributes to both the occurrence and length differential in  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . When the spinel yield increased, a smaller crystallite size for the alternative compounds phases was obtained in the Rietveld refinement, with a notable exception in  $\gamma\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ . The injected material had a stoichiometry close to that of the spinel in all experiments, and the enhanced yield in spinel may have induced gas desaturation, limiting the growth of alternative phases. For  $\gamma\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ , the growth may be mostly temperature driven.

## 5.9 Conclusion

This work has shown that nanowires and nanoplatelets of lithium titanates can grow in a plasma process without the use of a catalyst, classical fluxing agent or fixed substrate. Furthermore, this growth was promoted by the presence of hydrogen. The results indicate that  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  nanowires grow in the preferred orientation (0 0 1). Seeding with small amounts of nanosized  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  promoted a significant increase in phase selectivity. This is attributed to the reduction of the energetic barrier associated with nucleation and this approach should be applicable to other complex systems operating in a continuous settings without fixed growth support.

## 5.10 Acknowledgments

This research was enabled by the financial support from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) [Grant number: RDCPJ 428676-11] and the Institut de Recherche en Électricité du Québec (IREQ).



# 6. Sur l'influence d'intermédiaires de réaction lors des recuits produisant du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et une quantité variable de rutile

## 6.1 Avant-propos

### Auteurs :

- François Quesnel : Département de génie chimique et de génie biotechnologique,  
Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec, Canada
- Gervais Soucy : Département de génie chimique et de génie biotechnologique,  
Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec, Canada
- Jocelyn Veilleux : Département de génie chimique et de génie biotechnologique,  
Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec, Canada
- Pierre Hovington : IREQ (Institut de recherche en électricité du Québec)  
Varenes, Québec, Canada
- Wen Zhu : IREQ (Institut de recherche en électricité du Québec)  
Varenes, Québec, Canada
- Karim Zaghbi : IREQ (Institut de recherche en électricité du Québec)  
Varenes, Québec, Canada

### État de l'acceptation :

Soumis le 7 juin 2016

### Journal :

Heliyon

### Référence :

Quesnel, F., Soucy, G., Veilleux, J., Hovington, P., Zhu, W. and Zaghbi, K. (2016) On the influence of high temperature compounds towards by-products synthesis in the solid state

production of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , in Heliyon

### **Contribution au mémoire :**

Cette section présente certains des résultats concernant les recuits visant la production de spinelle  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , qui constitue la principale phase d'intérêt pour les anodes de batteries. La caractérisation des paramètres cristallins du ramsdellite  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  et du  $\gamma\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  sur la plage de  $25^\circ\text{C}$  à  $800^\circ\text{C}$  a permis d'évaluer la présence de ces phases lors de la réaction de recuit. La quantification des phases par raffinement de Rietveld a permis d'identifier les produits de décomposition du ramsdellite lors de mesures *in situ* à haute température. Deux réactions parallèles se déroulent, une produisant du  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  et du rutile dans les recuits de  $600^\circ\text{C}$  à  $700^\circ\text{C}$ , et une produisant du spinelle  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  et du rutile sur toute la plage de recuit étudiée, de  $600^\circ\text{C}$  à  $800^\circ\text{C}$ . Cet article procure des indications sur comment effectuer le post traitement de poudres générées par plasma. Ces résultats sont généralisables aux techniques classiques de production de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  par recuit à partir de  $\text{TiO}_2$  (anatase) et de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , permettant ainsi de guider l'optimisation des procédés industriels.

## **6.2 Titre et résumé français**

### **Traduction française du titre :**

À propos de la formation d'impuretés de rutile par des voies à haute température lors de la production de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .

### **Traduction française du résumé :**

Les impuretés dans la structure du  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ont souvent une influence majeure dans sa fonctionnalisation dans les anodes de batteries, car les propriétés électrochimiques des divers composés de titanate de lithium varient par plusieurs ordres de grandeur, ouvrant la voie à des effets de percolation importants. Parmi ces divers composés, le  $\text{TiO}_2$  (rutile) peut poser problème dans la synthèse du matériel, car les cinétiques de réactions pour son recuit sont significativement plus lentes qu'avec son allotrope métastable, le  $\text{TiO}_2$  (anatase). L'utilisation de diffraction à rayon X à haute température a permis d'étudier les intermédiaires de la réaction chimique de recuit et de synthèse du  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . À cette fin, l'évolution des paramètres cristallins à haute température de la ramsdellite  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  et de  $\gamma\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  a été quantifiée dans des poudres

synthétisées par plasma inductif. Les réactions de recuits dans ces poudres ont ensuite été comparées aux réactions observées lors de la synthèse à l'état solide à partir de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  et de  $\text{TiO}_2$  (anatase), ce qui indiqua une réaction secondaire de décomposition de la ramsdellite en  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  et  $\text{TiO}_2$  (rutile). Des calculs thermochimiques viennent supporter les résultats observés.

### 6.3 Title

**On the influence of high temperature compounds towards by-products synthesis in the solid state production of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$**

**Keywords:** Lithium titanate,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , solid-state reaction, reaction kinetic, thermal plasma, nanoparticles

### 6.4 Abstract

The impurities in the structure of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode material can influence its electrochemical properties significantly. Among these impurities, the  $\text{TiO}_2$  (rutile) phase can be problematic in the synthesis and processing of the material, as the kinetics for its annealing are significantly slower than that for  $\text{TiO}_2$  (anatase). High-temperature X-Ray Diffraction was used to study the alternative mechanisms in the solid state synthesis of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Samples of nanosized lithium titanates synthesized by inductive plasma were used to characterize the cell parameters of ramsdellite  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  and  $\gamma\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  under an annealing temperature gradient. Annealing of these plasma synthesized samples was compared with the solid-state synthesis from  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  and  $\text{TiO}_2$  (anatase). These revealed some  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  and  $\text{TiO}_2$  (rutile) production pathways through a ramsdellite  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  intermediary.

### 6.5 Introduction

Phase purity is a constant concern in both scientific and industrial studies because even trace amounts of impurities can induce significant percolation effects in a composite matrix. These effects are of particular interest in lithium titanates anodes, as multiple phases can coexist and alter the ionic and electronic conductivity of the mixture, while obtaining a pure component can be demanding. Furthermore, these pseudo-binary  $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2$  mixtures can be challenging to

quantify when they contain many phases simultaneously. Lithium is not observed in typical X-rays elemental characterization and displays low X-rays diffraction signal. Because inhomogeneity in solid mixtures display compositional imbalances that are almost unavoidable at the micro level, an investigation of non-stoichiometric alternative chemical pathways in solid-state reactions may guide further optimization of these production processes.

The electrochemical potential of lithium titanates has been under investigation as Li-ion anode material for over two decades [Zachachristiansen *et al.*, 1990]. This anode material is now in competitive commercial applications [Zaghib *et al.*, 2011]. While numerous approaches were demonstrated to synthesize nano-sized particles of these titanates, they are usually derived through high-energy milling of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  produced from the solid diffusion of  $\text{TiO}_2$  (anatase) and  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  precursors or by diffusion of lithium in titanate nanoparticles. These processes can present negative side effects, such as milling can lower the crystallinity of the material and the incomplete annealing reaction may typically leave some fraction of anatase, rutile or monoclinic  $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  [Shen *et al.*, 2014]. Excess lithium is often used to mitigate the volatility of lithium in that process, with  $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  being the main reported intermediary and residual  $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  being a common side product [Gu *et al.*, 2014; Shen *et al.*, 2014]. While the effect of lithium surplus and deficiency in regards to the spinel stoichiometry has been studied on the final products [Wang *et al.*, 2014], the effects of such non-stoichiometric proportions on the solid state synthesis may contain previously undocumented elements. Notably, high temperature compounds such as  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  ramsdellite and cubic  $\gamma\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  [Kleykamp, 2002; Kolotyркиn *et al.*, 1981; Ogihara et Kodera, 2013] may also offer energetically favorable intermediary in the diffusion of lithium towards  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  stoichiometric equilibrium. However, these compounds undergo quick decomposition at  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  annealing temperature, limiting their maximum concentration. This rapid decomposition reaction had so far limited their cell parameter characterization and their subsequent measurements to some thermal volumetric expansion measurement of  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  [Tsubone *et al.*, 1994] and higher temperature unit-cell measurements [Laumann *et al.*, 2011].

To overcome these limitations, materials synthesized by fast thermal-plasma quenching has the significant advantage of producing both these high-temperature compounds [Chang *et al.*, 2014;

Grabis *et al.*, 2007; Kumatani *et al.*, 2012] with sufficiently well-dispersed boundary contact to allow their reaction to be quantifiable, while not presenting volumetric strain during decomposition. Furthermore, their size, shape and high crystallinity are compatible with their use as anode materials.

In this study, we determined through thermodynamic calculations that alternative pathways in the synthesis for  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  were possible. We then used high-temperature powder X-ray diffraction (XRD) to characterize the high-temperature cell parameters of  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  and  $\gamma\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ . These measurements were applied to study the annealing behavior of typical reagents and plasma generated lithium titanate powders through SEM and *in situ* XRD to establish whether such intermediaries were observed and how they may react under such conditions.

## 6.6 Materials and methods

This report compares the annealing behavior of two types of materials, namely mixtures of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  and  $\text{TiO}_2$  (anatase) and mixed lithium titanates from a thermal plasma treatment. Direct solid-state synthesis used feedstock composed of 10-80  $\mu\text{m}$  agglomerates of  $\text{TiO}_2$  99.9% (anatase) 40 nm particles from Inframat Advanced Materials and 99.9%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  from Sigma-Aldrich, mixed under the stoichiometric ratios of  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  and  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . These materials were milled individually and sieved at 35  $\mu\text{m}$  before being mixed and ball milled together for a short duration. The powders used for the various annealing temperatures were all taken from the same mixed batch to ensure uniform mixing and size. The plasma-generated powder was synthesized using a 3 MHz plasma torch (PS-50, TEKNA Plasma Systems) in conjunction with a water-cooled reactor and gas filtering system. This setup is similar to the one described in previous work [Lamontagne *et al.*, 2014]. This system was operated at 500 Torr, 40 kW, with 4  $\text{L min}^{-1}$  of Ar as carrier gas, 28  $\text{L min}^{-1}$  central Ar gas and 150  $\text{L min}^{-1}$  He sheath gas. The feedstock used were the same reagents, with a Li:Ti molar ratio of 1, ball milled and sieved at 80  $\mu\text{m}$  together and fed to the plasma at 6 g/min. This powder was kept under an Ar atmosphere in a glove box. The conversion of the anatase feedstock into rutile was also investigated.

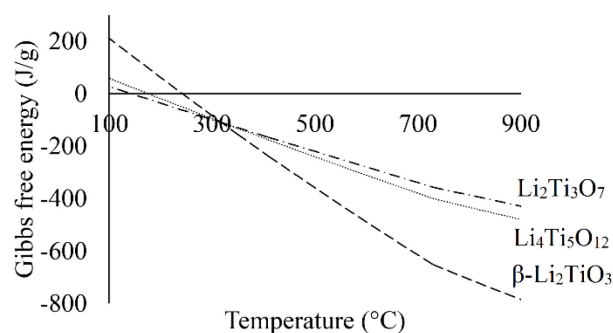
The diffraction patterns were obtained on an X'pert Pro MRD device, from PANalytical, using a  $\text{CuK}_\alpha$  source under a rotating Bragg-Brentano configuration. High-temperature measurements

were conducted *in situ* with a XRK 900 Anton Parr module. The error and instrumental FWHM were estimated with LaB<sub>6</sub>, according to the NIST standard and estimated standard deviation (e.s.d). Rietveld analyses were executed on MDI Jade 10, in which the profiles corresponded well with the Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (04-016-2284),  $\gamma$ -Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> (01-080-7159), Li<sub>2.38</sub>Ti<sub>3.34</sub>O<sub>8</sub> (01-080-2742),  $\beta$ -Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> (01-077-8280), TiO<sub>2</sub> (anatase) (98-000-0081) and TiO<sub>2</sub> (rutile) (98-000-0375) cards. This analysis takes advantage of the high resolution and high purity of the measurement by Kataoka [Kataoka *et al.*, 2008] to maximize the resolution on  $\beta$ -Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>. Furthermore, the thermal expansion of unit-cell parameters of Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> [Knyazev *et al.*, 2013; Laumann *et al.*, 2011], Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> [Omoto *et al.*, 2011], rutile [Rao *et al.*, 1970], anatase [Rao *et al.*, 1970] was already reported. The thermal expansion of the cell parameters of Li<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> and  $\gamma$ -Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> were evaluated at successive temperatures increments up to annealing. The morphology of the powders was characterized in secondary electron mode using a Hitachi S-4700 scanning electron microscope.

## 6.7 Results

### 6.7.1 Thermodynamics

Previous thermochemical characterization of lithium titanates [Knyazev *et al.*, 2013; Kolotyркиn *et al.*, 1981] allowed us to approximate the Gibbs free energy of some pertinent reactions in the FactSage software, as shown in Fig. 6.1. Compounds were inserted and results matched with more recent data [Kleykamp, 2001].

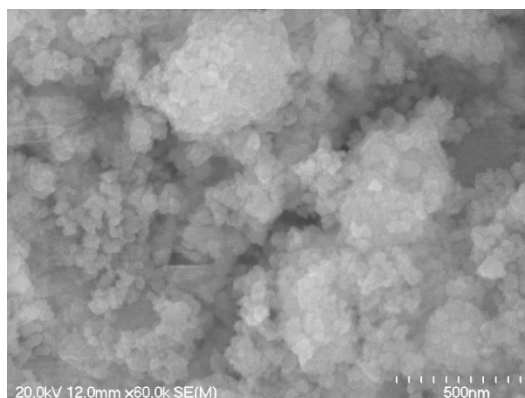


**Fig. 6.1 Gibbs free energy from the annealing reaction of Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> (anatase) by products**

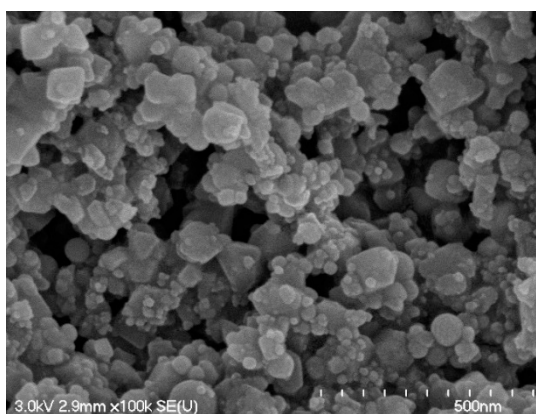
The data also indicated that the  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  ramsdellite may decompose into  $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  and rutile at lower temperatures, with an inflection point around  $700^\circ\text{C}$ , while its decomposition in  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  and rutile occurs up to about  $960^\circ\text{C}$ .

### 6.7.2 Morphology

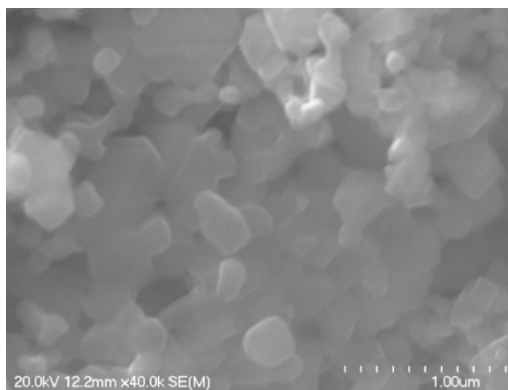
The morphology of the original powders (see Fig. 6.2 and Fig. 6.3) is fairly constant in the annealing process, but some connections between particles were established during the annealing (see Fig. 6.4), reducing the surface energy necessary for the inclusion and formation of new compounds.



**Fig. 6.2 Anatase reagent precursor**



**Fig. 6.3 Morphology of the plasma-generated powder**

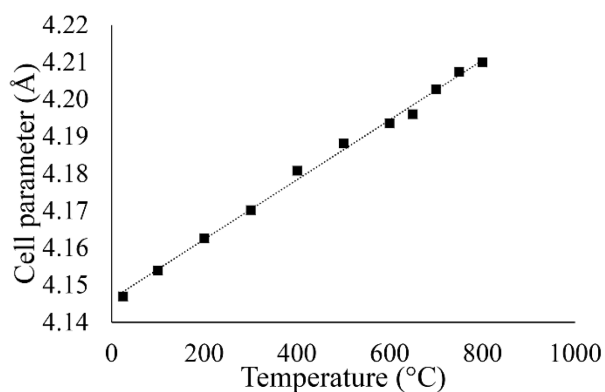


**Fig. 6.4 Results from annealing solid  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  and Anatase at  $800^\circ\text{C}$**

Traces of aluminum in the anatase were also detected in EDX.

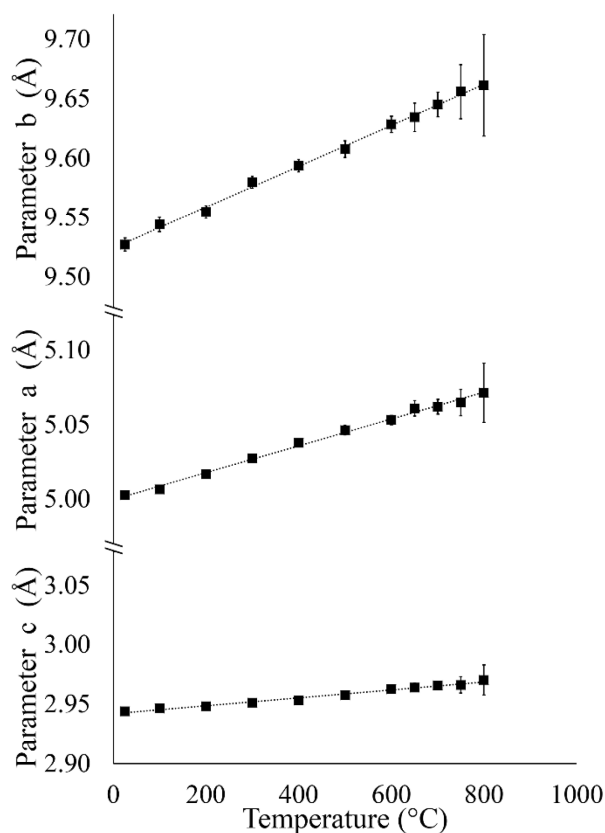
### 6.7.3 Cell parameter

The unit-cell expansion coefficients of  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  and  $\gamma\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  from the plasma synthesized powders were determined by a Rietveld refinement. As shown in Fig. 6.5 and 6.6, the limited numbers of peaks in the  $\gamma\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  pattern resulted in some variability, while the ramsdellite phase parameters display a close fit.



**Fig. 6.5  $\gamma\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  unit-cell thermal expansion**





**Fig.6.6  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  unit-cell thermal expansion**

Linear equations for the thermal expansion of these parameters were extracted over the 25°C to 800°C range and listed in Table 6.1.

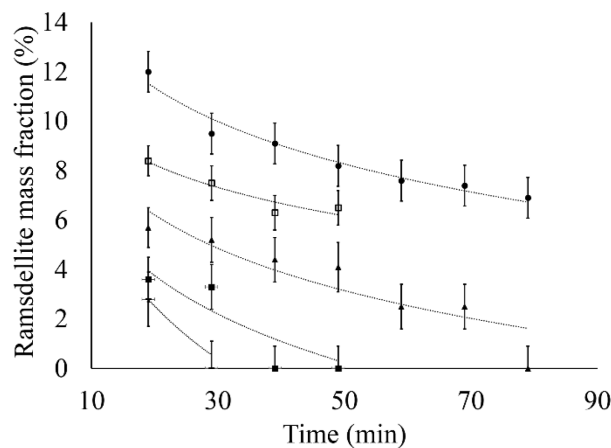
**Table 6.1 Thermal expansion coefficients**

Parameter	Expansion coefficient ( $10^{-5} \cdot \text{Å} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ )
cubic- $\gamma$ - $\text{Li}_2\text{TiO}_3$	8.0402
a- $\text{Li}_{2.38}\text{Ti}_{3.34}\text{O}_8$	9.0203
b- $\text{Li}_{2.38}\text{Ti}_{3.34}\text{O}_8$	17.260
c- $\text{Li}_{2.38}\text{Ti}_{3.34}\text{O}_8$	3.3316

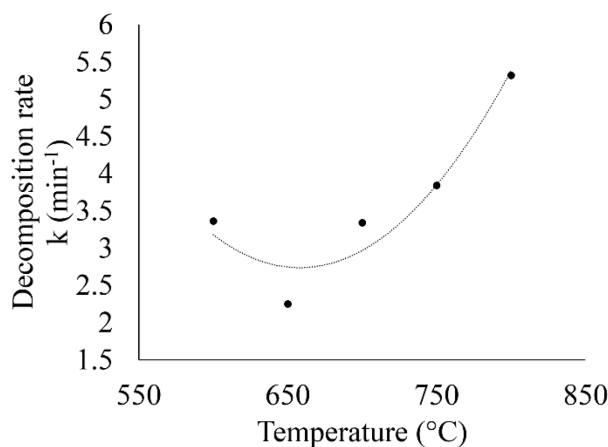
#### 6.7.4 Kinetics of the plasma synthesized powder

The initial reactive period seems to present its own behavior, influenced by the heating ramp, the temperature adjustment delay and the nucleation from the rutile phase. Then, the observed

reaction rate from the decomposition of the ramsdellite in air appear to follow a first order kinetic, as previously identified by Petrov [Petrov et Tsolovski, 1980] and as observed in Fig. 6.7. As shown in Fig. 6.8, the variation in kinetics display an irregularity incoherent with a typical exponential temperature dependent model such as Arrhenius equation in the 600°C to 700°C region.

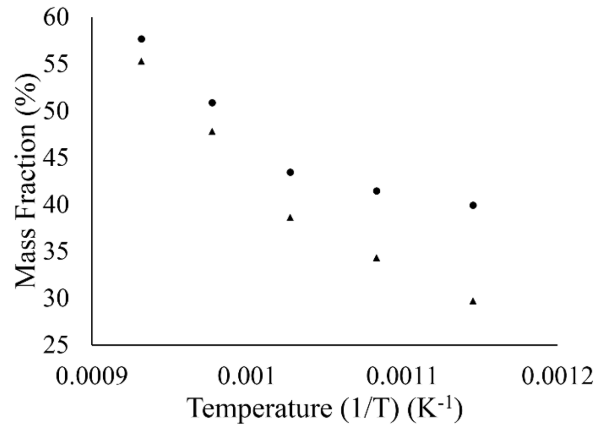


**Fig. 6.7 Decomposition of  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  at 600 °C (●), 650 °C (□), 700 °C (▲), 750 °C (■), 800 °C (○).**



**Fig. 6.8 Decomposition rate  $k$  ( $\text{min}^{-1}$ ) of  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  as a function of temperature**

The first measurements of the annealing process (see Fig. 6.9) indicated that the decomposition of ramsdellite did not produce the expected amount of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  from its full decomposition into spinel and rutile, with an inflexion point around 700°C ( $1/K=0.00103$ ). This is further evident because most of the reactions tend to happen quickly, as would be expected from mainly kinetically driven reactions not being primarily limited by diffusion.



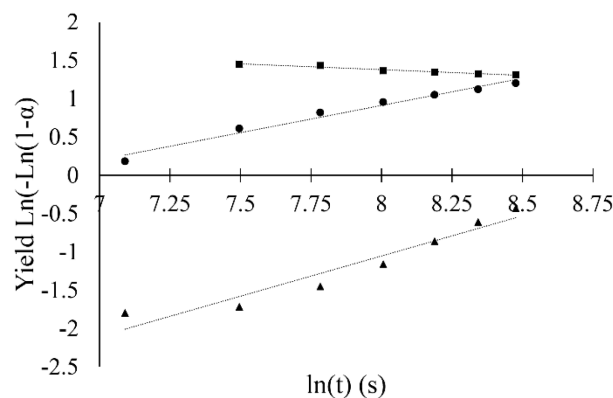
**Fig. 6.9 First annealing measurement of the plasma powder. Comparison in-between measured  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (▲) and equivalent cumulative  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  yield from measurements and maximum ramsdellite decomposition (●)**

The growth of the rutile phase appears to be coherent with a mostly contact surface limited process, as the growth of the crystallite match a logarithmic law, which progressively decrease according to the temperature and is entirely absent at 800°C [Perego *et al.*, 2010].

#### 6.7.5 Kinetics of the anatase powder

A quantitative evaluation of the formation of rutile can be indicative of alternative pathways in the decomposition of high-temperature compounds. More information on the transformation kinetics from the anatase source can improve the understanding of the reaction kinetics. The results in our studies indicated the reaction is quicker than previously reported with anatase [Kordouli *et al.*, 2015; Perego *et al.*, 2010]. The kinetics relationship fits well with the JMAK model, as described in the following equation and seen in Fig. 6.10.

$$\text{Ln}(-\text{Ln}(1-\alpha)) = n \cdot \text{Ln}(k) + n \cdot \text{Ln}(t)$$

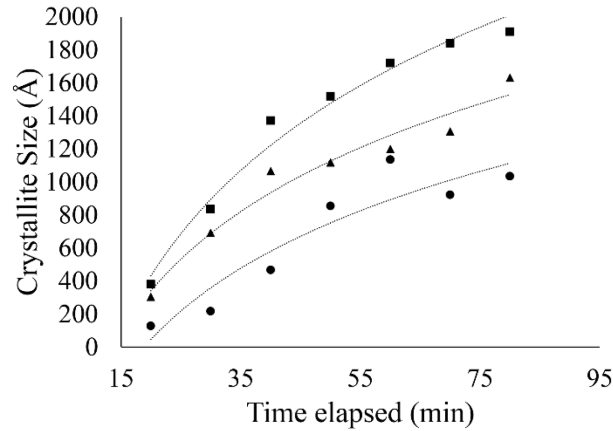


**Fig. 6.10 Conversion of anatase reagent to rutile as a function of conversion yield (1- $\alpha$ ) according to JMAK model, at 600 °C (■), 650 °C (▲) and 700 °C (●)**

An activation energy of 742 kJ mol<sup>-1</sup> was extracted, which is within the high range of reported values, implying a strong barrier to rutile nucleation. The kinetics of the transformation of this material were too quick at 800°C to be accurately measured within the limitation of our apparatus.

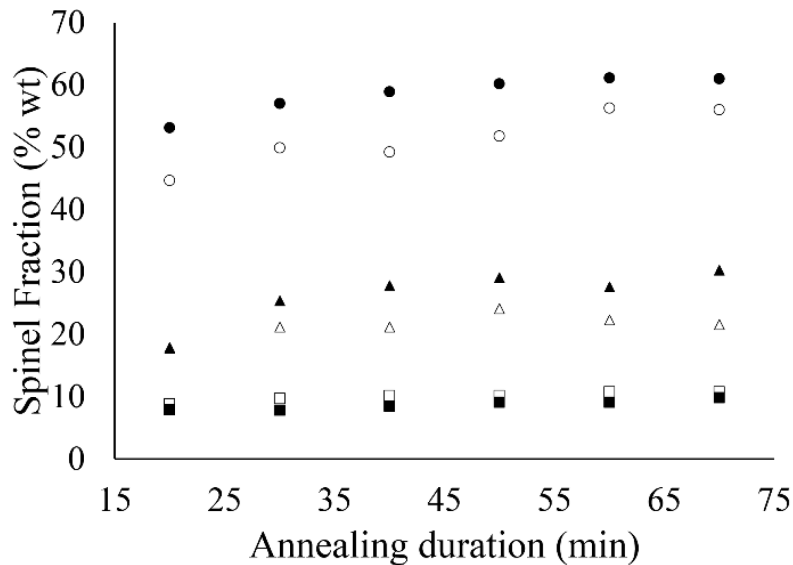
#### 6.7.6 Kinetics of the stoichiometric powders

It was expected and observed that, as an alkali metal, lithium may act as a fluxing agent reducing the required temperature for the transformation to occur [Shin *et al.*, 2012] and producing more rutile. However, the rutile crystallite growth shown in Fig. 6.11 indicates that this effect is most important under the ramsdellite stoichiometry, which presents less lithium. This effect become progressively indistinguishable at higher temperatures, but is indicative of alternative mechanisms.



**Fig. 6.11 Rutile crystallite growth at 650°C, in the stoichiometric ratio of TiO<sub>2</sub> (anatase) (●), Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (▲) and Li<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (■)**

Furthermore, various measurements found irregular indications (< 2.5%) of ramsdellite at irregular interval during the annealing process. This intermediary appears confirmed in the production of spinel, as the powder with the ramsdellite stoichiometry produces more spinel at temperatures less than 700°C (see Fig. 6.12).



**Fig. 6.12 Time dependent Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> spinel mass fraction according to the Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> annealing temperature (650°C (■), 650°C (●), 800°C (▲)) and stoichiometric ratio of Li<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (white) or Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (black)**

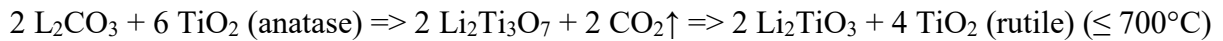
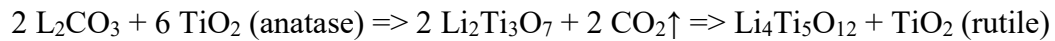
## 6.8 Discussion

The thermal expansion of the cell parameters of  $\gamma$ - $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  and ramsdellite  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  is well described by the linear expansion, which allows relatively accurate extrapolation outside their measured range, as shown in Table 6.2. Furthermore, while previous work [Tsubone *et al*, 1994] showed that solid-state solution of lithium may increase the expansion rate of ramsdellite around the annealing temperature, that effect was not observed, but the overall linear expansion was higher. This points to some deviation from linearity in-between 800°C and 1100°C.

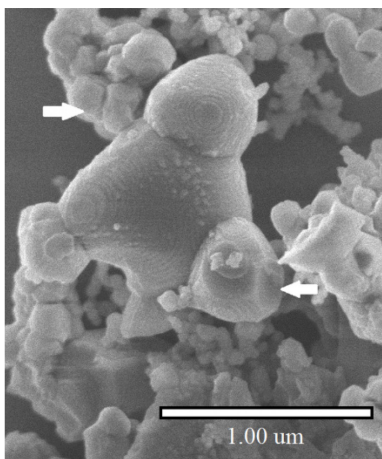
**Table 6.2 Extrapolated crystalline cell parameters at 1100°C**

Parameter	Differential with measured from Laumann & al (%)
Cubic $\gamma$ - $\text{Li}_2\text{TiO}_3$	- 0.219
a- $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	+ 0.016
b- $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	+ 0.045
c- $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	- 0.254

The measured kinetics from decomposition of ramsdellite would be coherent with the extinction of a second pathway around 700°C. Thermochemical calculations indicate that this pathway is likely to be the decomposition of ramsdellite in  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  and rutile. It then follows that the decomposition reaction in  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  allows for additional rutile production.



The SEM image in Fig. 6.13 shows that annealing induces a more planar shape and bonding between the particles.



**Fig. 6.13 Annealing of plasma powder at 800 °C for a duration of 90 min**

Notably, faster annealing overtook rutile crystallite growth at 800°C in the presence of lithium carbonate, despite the increased rutile nucleation. The  $\text{Li}_2\text{O}$  was volatile on the surface, but diffusion from deeper in the sample compensated as annealing continued. Low surface thermal inertia is also responsible for faster apparent annealing.

The presence of  $\gamma\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  was identified continuously during the annealing process, but its high covariance with  $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  and low number of peaks did not permit us to confirm or infirm any pathway conclusively. It was previously shown by successive mass balance that the variation in relative proportion did not significantly affect the quantification of total  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  content [Quesnel *et al.*, 2015].  $\gamma\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  appears to be less susceptible to annealing than  $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ , its presence in both plasma samples and solid diffusion samples is more constant.

## 6.9 Conclusion

*In situ* high-temperature XRD during lithium titanate annealing indicated a pathway involving a short lived ramsdellite intermediary, producing additional rutile and  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  at temperature less than 700°C. Most thermal treatments involve heating up the material, but this step should be swift to achieve higher yields. Our analysis was enabled by new measurements of ramsdellite and  $\gamma\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  in the 25°C to 800°C range, confirming the linear rate of their thermal expansion.

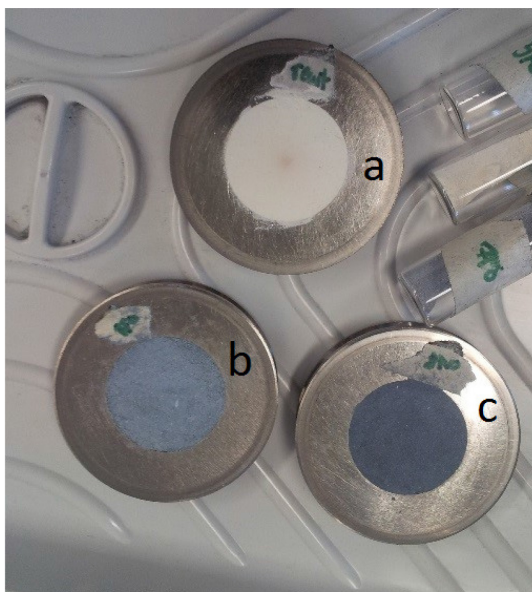
## **6.10 Acknowledgments**

This research was enabled by the financial support of the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) (Grant number: RDCPJ 428676-11) and the Institut de Recherche en Électricité du Québec (IREQ).



## 7. Informations complémentaires

Il apparaissait pertinent de revenir avec un niveau de détail supplémentaire sur certains éléments présents dans les articles. Particulièrement, la couleur et la décoloration des poudres produites. Dans la figure 7.1, on note la couleur blanche des matériaux frittés à l'air (a), avec une décoloration brunâtre suite à l'exposition aux rayons X lors de l'analyse en diffraction.



**Fig. 7.1** Coloration des échantillons pour DRX, provenant de matériel fritté (a), de matériel recueilli dans les filtres (b) ou dans le réacteur (c)

## 8. Conclusion

### 8.1 Sommaire et contributions aux connaissances

Ce projet visait à évaluer le potentiel de la technologie de plasma inductif pour la production de nanomorphologies de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  pouvant posséder un intérêt comme matériel d'anode dans les accumulateurs rechargeables lithium ions. À cette fin, différentes conditions opératoires ont été testées dans un réacteur alimenté par une torche plasma opérée à 40 kW, 3 MHz sous une variété de gaz plasmagènes (Ar, He,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ). De plus, la charge de matériel alimentée fut diversifiée afin d'inclure des précurseurs en  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{TiO}_2$  (anatase) et  $\text{TiO}_2$  (rutile). Afin d'orienter ces travaux de nature exploratoire, des techniques de caractérisation avancées furent employées. Celles-ci indiquèrent diverses nanomorphologies, incluant des nanofils associés au  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .

Tous les tests réalisés produisirent des poudres contenant différentes phases, dans diverses proportions. Un raffinement de Rietveld fut développé afin de quantifier les phases en présence et il fut validé par des recuits successifs combinés à des bilans massiques. Ces derniers furent nécessaires afin de rendre compte de la volatilité non triviale du lithium aux températures de recuit. Ces tests démontraient que les recuits permettent d'améliorer le rendement en  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  des poudres générées par plasma. Par ailleurs, ces tests fournirent aussi une première indication de la décomposition du ramsdellite  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  en  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  et rutile, une réaction n'ayant pas été identifiée dans la littérature sondée. De plus, le recours au DSC permet de renforcer l'hypothèse d'identification de  $\gamma\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ , en identifiant et quantifiant l'impact énergétique de la transition de  $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  à  $\gamma\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  dont l'initiation fut notable à partir de 940-950°C lors d'une rampe de température à 10°C/min. Ces tests indiquèrent aussi que la configuration du raffinement était peu sensible aux effets du broyage.

Des morphologies contraintes dimensionnellement furent produites et semblent promues lorsque le gaz de gainage du plasma fut composé d'un mélange réducteur d'argon et d'hydrogène. Les calculs thermodynamiques effectués semblent indiquer un mécanisme de croissance VLS favorisé par une grande dilution, une faible pression partielle en oxygène et une haute température. La couleur bleutée foncée des échantillons recueillis supporte une déficience en oxygène de certaines phases, telle qu'elle est fortement associée à la forme  $\text{Ti}^{3+}$ . Des

croissances sur particules, des nanofils, ainsi que des nanoplaquettes furent identifiées. L'ensemencement des matières premières solides par une faible fraction de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  s'est traduit en un accroissement important et non linéaire de ces morphologies contraintes dimensionnellement et du rendement en  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  pouvant être attribué à la barrière énergétique à la nucléation de cette phase. Les mesures de surface spécifique et l'élargissement anisotropique des pics en DRX suggèrent aussi que les nanofils sont composés de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , alors que les nanoplaquettes seraient composées de  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ . Il apparaît probable que les plaquettes résultent plutôt d'un mécanisme de dépôt préférentiel, en fonction des concentrations gazeuses du milieu, proportionnellement pauvre en lithium et riche en titane. De manière complémentaire, les poudres produites dans un plasma réducteur présentent une conductivité électrique dopée relativement aux titanates de lithiums commerciaux. Cet effet persiste lors de recuits dans l'air.

Finalement, les mécanismes en cause lors des recuits furent investigués afin d'améliorer le rendement et les produits de telles réactions. Pour ce faire, les paramètres cristallins de  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  et  $\gamma\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  ont été définis entre  $25^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$  par incréments de  $100^\circ\text{C}$ , au moyen de mesures effectuées sur des poudres synthétisées par plasma. Ces poudres sphériques synthétisées par plasma ont ensuite été recuites et comparées à des mélanges entre des poudres de  $\text{TiO}_2$  (anatase) et  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  sous DRX *in situ* lors de recuits à des températures variant entre  $600^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$ , par incréments de  $50^\circ\text{C}$ , selon les rapports stœchiométriques de l'anatase, du ramsdellite et du spinelle. Ceci démontra l'importance du lithium comme agent fluant, accélérant la transformation de l'anatase en rutile. Une faible fraction d'intermédiaire de  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  fut aussi identifiée lors de la réaction entre l'anatase et le carbonate de lithium. Les résultats du XRD *in situ* indiquent que cette fraction se décompose rapidement selon deux avenues, soit en  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , sur toute la plage de température étudiée, ou en  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  et rutile, à des températures inférieures à  $700^\circ\text{C}$ .

## 8.2 Travaux futurs

Ces travaux ont permis de générer des titanates de lithium composés de différentes nanomorphologies. De plus, l'utilisation de recuits fut évaluée afin d'augmenter le rendement en  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Ce projet possédait donc une nature exploratoire, mais son échelle pilote

minimiserait l'ajustement relatif à une transposition à l'échelle industrielle.

Certains des matériaux synthétisés pourraient démontrer des propriétés intéressantes en tant qu'anode à haute puissance. La combinaison d'un amalgame de composés synthétisés à haute température, pouvant présenter des défauts et lacunes augmentant leur conductivité, est combinée à des morphologies maximisant la surface spécifique et minimisant les tailles caractéristiques de diffusion. Il serait pertinent d'effectuer les tests électrochimiques en cellule lithium-ion. Tel que démontré dans les mesures de conductivité électrique, certaines de ces caractéristiques électrique et ionique pourraient persister lors des recuits, ce qui pourrait ouvrir d'autres avenues dans l'amélioration de ces matériaux. D'ailleurs, les courts délais du traitement en plasma réducteur laissent présager que cette avenue pourrait s'avérer pertinente afin d'accélérer les traitements en atmosphère réductrice, tels que ceux effectués sur le  $\text{LiFePO}_4$ .

De manière similaire, certaines approches tentées dans le cadre de ces travaux pourraient être approfondies afin d'élargir leur applicabilité. La caractérisation des nanomorphologies produites et de leur mécanisme de synthèse bénéficierait de l'utilisation de TEM haute définition. L'utilisation du DSC pour le contrôle qualité du matériel, et tout particulièrement la quantification de la phase  $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ , pourrait bénéficier de mesure de l'enthalpie de transformation plus précise, et d'une mise en contexte plus complète.

Finalement, l'ensemencement en précurseurs solides apparaît comme une technique largement applicable à une grande variété de systèmes de composés afin d'augmenter la sélectivité de certaines phases en continu.

## Liste des références

- Alinejad, Y., Shahverdi, A., Faucheux, N. et Soucy, G. (2012). Synthesis of single-walled carbon nanotubes using induction thermal plasma technology with different catalysts: Thermodynamic and experimental studies. Dans *12th High-Tech Plasma Processes Conference, HTPP 2012, June 24, 2012 - June 29*, volume 406. Institute of Physics Publishing, Bologna, Italy
- Aubreton, J., Elchinger, M. F., Rat, V. et Fauchais, P. (2004). Two-temperature transport coefficients in argon-helium thermal plasmas. *Journal of Physics D (Applied Physics)*, volume 37, numéro 1, p. 34-41.
- Augustyn, V., Come, J., Lowe, M. A., Kim, J. W., Taberna, P., Tolbert, S. H., Abruña, H. D., Simon, P. et Dunn, B. (2013). *High-rate electrochemical energy storage through Li(+)-intercalation pseudocapacitance*. Nature Publishing Group, England, 518 p.
- Beuvier, T. (2009). *Des nanotitanates de sodium aux dioxydes de titane : électrode négative à base de TiO<sub>2</sub>(B) anométrique pour accumulateur lithium-ion*. Doctorat, Université de Nantes • 3MPL, Nantes,
- Bohnke, C., Fourquet, J., Randrianantoandro, N., Brousse, T. et Crosnier, O. (2002). Electrochemical insertion of lithium into the ramsdellite-type oxide Li<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>: influence of the Li<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> particle size. *Journal of Solid State Electrochemistry*, volume 6, numéro 6, p. 403-411.
- Boulos, M. I. (1991). Thermal plasma processing. *IEEE Transactions on Plasma Science*, volume 19, numéro 6, p. 1078-1089.
- Bresser, D., Paillard, E., Copley, M., Bishop, P., Winter, M. et Passerini, S. (2012). The importance of "going nano" for high power battery materials. *Journal of Power Sources*, volume 219, p. 217.
- Chang, S.-M., Rodríguez Tolava, E. F., Yang, Y.-J., Li, H.-C., Lee, R.-C., Wu, N.-L. et Hsu, C.-C. (2014) One-Step Fast Synthesis of Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Particles Using an Atmospheric Pressure Plasma Jet. *Journal of the American Ceramic Society*, volume 97, numéro 3, p. 708-712.
- Chen, C. H., Vaughey, J. T., Jansen, A. N., Dees, D. W., Kahaian, A. J., Goacher, T. et Thackeray, M. M. (2001). Studies of Mg-Substituted Li<sub>(4-x)</sub>Mg<sub>(x)</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Spinel Electrodes (0=x=1) for Lithium Batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, volume 148, numéro 1, p. A102.
- Dash, U., Sahoo, S., Chaudhuri, P., Parashar, S. K. S. et Parashar, K. (2014). Electrical properties of bulk and nano Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics: A comparative study. *Journal of Advanced Ceramics*, volume 3, numéro 2, p. 89-97.
- De Stefano, L., De Luca, F., Buccolieri, G. et Plescia, P. (2000). Milling effects upon quantitative determinations of chrysotile asbestos by the reference intensity ratio method. *Powder Diffraction*, volume 15, numéro 01, p. 26-29.
- Dominko, R., Gaberscek, M., Bele, M., Mihailovic, D. et Jamnik, J. (2007). Carbon nanocoatings on active materials for Li-ion batteries. *Journal of the European Ceramic Society*, volume 27, numéro 2-3, p. 909-13.
- Dutta, H., Sahu, P., Pradhan, S. K. et De, M. (2003) Microstructure characterization of polymorphic transformed ball-milled anatase TiO<sub>2</sub> by Rietveld method. *Materials Chemistry and Physics*, volume 77, numéro 1, p. 153-164.

- Esconjauregui, S., Whelan, C. M. et Maex, K. (2009). The reasons why metals catalyze the nucleation and growth of carbon nanotubes and other carbon nanomorphologies. *Carbon*, volume 47, numéro 3, p. 659-69.
- Gao, Y., Wang, Z. et Chen, L. (2014). Stability of spinel  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  in air. *Journal of Power Sources*, volume 245, numéro 0, p. 684-690.
- Ghicov, A., Tsuchiya, H., Macak, J. M. et Schmuki, P. (2005). Titanium oxide nanotubes prepared in phosphate electrolytes. *Electrochemistry Communications*, volume 7, numéro 5, p. 505-509.
- Grabis, J., Orlovs, A. et Rasmane, D. (2007). Nanosized lithium titanates produced by plasma technique. *Journal of Physics: Conference Series*, volume 93, p. 012004.
- Gu, Y., Guo, Z. et Liu, H. (2014). Structure and electrochemical properties of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  with Li excess as an anode electrode material for Li-ion batteries. *Electrochimica Acta*, volume 123, numéro 0, p. 576-581.
- Guang-Yin Liu, Hui-Yuan Wang, Guo-Qiang Liu, Zhi-Zheng Yang, Jin, B. et Qi-Chuan Jiang (2012). Facile synthesis of nanocrystalline  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  by microemulsion and its application as anode material for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, volume 220, p. 84-8.
- Hayashi, S. et Hatano, H. (1994). Ionic Conduction of  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  and  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . *Journal of the Ceramic Society of Japan*, volume 102, numéro 1184, p. 378-382.
- Hirayama, M., Kim, K., Toujigamori, T., Cho, W. et Kanno, R. (2011). Epitaxial growth and electrochemical properties of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  thin-film lithium battery anodes. *Dalton Transactions*, volume 40, numéro 12, p. 2882.
- Holzappel, M., Laumann, A., Bauer, P., Vogler, C., Liang, G. (2008). *Composition nanoparticulaire et méthode pour sa production*. Brevet canadien CA 2706816 A1. Ottawa, Ont.: Office de la propriété intellectuelle du Canada. Consulté le 16 mai 2016, tiré de <http://www.google.com/patents/CA2706816A1?cl=fr>
- Hoshino, T., Kato, K., Natori, Y., Nakamura, M., Sasaki, K., Hayashi, K., Terai, T. et Tatenuma, K. (2009). New synthesis method of advanced lithium titanate with  $\text{Li}_4\text{TiO}_4$  additives for ITER-TBM. *Fusion Engineering and Design*, volume 84, numéro 2-6, p. 956-959.
- Hoshino, T., Kawamura, H., Dokiya, M., Takahashi, Y., Terai, T. et Yamawaki, M. (2004) Non-stoichiometry of  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  under hydrogen atmosphere conditions. *Journal of Nuclear Materials*, volume 329-333, p. 1300-1304.
- Huang, J. et Jiang, Z. (2008). The synthesis of hollow spherical  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  by macroemulsion method and its application in Li-ion batteries. *Electrochemical and Solid-State Letters*, volume 11, numéro 7, p. 116-18.
- Jang, D. S., Lee, H. Y. et Lee, J. J. (2009). The effect of the  $\text{H}_2$  flow rate on the structure and optical properties of  $\text{TiO}_2$  films deposited by inductively coupled plasma assisted chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, volume 517, numéro 14, p. 3967-3970.
- Jiang, S., Zhao, B., Chen, Y., Cai, R. et Shao, Z. (2013).  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  electrodes operated under hurdle conditions and  $\text{SiO}_2$  incorporation effect. *Journal of Power Sources*, volume 238, numéro 0, p. 356-365.
- Johnston, D. C., Prakash, H., Zachariasen, W. H. et Viswanathan, R. (1973). High temperature superconductivity in the  $\text{Li}_{(1+x)}\text{Ti}_{(2-x)}\text{O}$  ternary system. *Materials Research Bulletin*, volume 8, numéro 7, p. 777-784.
- Kasuga, T. (2006). Formation of titanium oxide nanotubes using chemical treatments and their characteristic properties. *Thin Solid Films*, volume 496, numéro 1, p. 141-145.

- Kasuga, T., Hiramatsu, M., Hoson, A., Sekino, T. et Niihara, K. (1998). Formation of Titanium Oxide Nanotube. *Langmuir*, volume 14, numéro 12, p. 3160-3163.
- Kataoka, K., Takahashi, Y., Kijima, N., Akimoto, J. et Ohshima, K. (2008). Single crystal growth and structure refinement of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, volume 69, numéro 5-6, p. 1454-1456.
- Kavana, L., Procházka, J., Spitler, T. M., Kalbáča, M., Zukalová, M., Drezend, T. et Grätzel, M. (2003). Li Insertion into  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (Spinel) Charge Capability vs. Particle Size in Thin-Film Electrodes. *Journal of Electrochemical Society*, volume 150, numéro 7, p. A1000-A1007
- Kim, J. et Cho, J. (2007). Spinel  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  nanowires for high-rate Li-ion intercalation electrode. *Electrochemical and Solid-State Letters*, volume 10, numéro 3, p. A81-A84.
- Kim, K.S., Cota-Sanchez, G., Kingston, C. T., Imris, M., Simard, B. et Soucy, G. (2007). Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by induction thermal plasma. *Journal of Physics D: Applied Physics*, volume 40, numéro 8, p. 2375-2387.
- Kim, K. S., Moradian, A., Mostaghimi, J., Alinejad, Y., Shahverdi, A., Simard, B. et Soucy, G. (2009) Synthesis of single-walled carbon nanotubes by induction thermal plasma. *Nano Research*, volume 2, numéro 10, p. 800-817.
- Kim, M.-H., Baek, S.-B., Paik, U., Nam, S. et Byun, J.-D. (1998) Electrical conductivity and oxygen diffusion in nonstoichiometric  $\text{TiO}_{2-x}$ . *Journal of the Korean Physical Society*, volume 32, n°Suppl., Proceedings of the 9th International Meeting on Ferroelectricity, 1997, Pt. 3, p. S1127-S1130.
- Kim, T., Park, J., Chang, S. K., Choi, S., Ryu, J. H. et Song, H. (2012). The current move of lithium ion batteries towards the next phase. *Advanced Energy Materials*, volume 2, numéro 7, p. 860-872.
- Kitta, M., Akita, T., Maeda, Y. et Kohyama, M. (2012). Study of surface reaction of spinel  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  during the first lithium insertion and extraction processes using atomic force microscopy and analytical transmission electron microscopy. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, volume 28, numéro 33, p. 12384.
- Kleykamp, H. (2001) Enthalpy, heat capacity and enthalpy of transformation of  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ . *Journal of Nuclear Materials*, volume 295, numéro 2-3, p. 244-248.
- Kleykamp, H. (2002). Phase equilibria in the Li-Ti-O system and physical properties of  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ . *Fusion Engineering and Design*, volume 61-62, p. 361-366.
- Knyazev, A. V., Smirnova, N. N., Mączka, M., Knyazeva, S. S. et Letyanina, I. A. (2013). Thermodynamic and spectroscopic properties of spinel with the formula  $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ . *Thermochimica Acta*, volume 559, numéro 0, p. 40-45.
- Kolotykin, V. I., Kesler, Y. A., Gordeyev, I. V., Topor, N. D., Metlin, Y. G. et Tret'yakov, Y. D. (1985) Enthalpy of formation of lithium titanates. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy*, vol. 21, n°4, p. 676-678.
- Kolotykin, V. I., Kessler, J. A., Shchelkotunov, V. A., Gordeyev, I. V., Metlin, Y. G. et Tret'yakov, Y. D. (1981). Heat capacity and thermodynamic properties of ramsdellite,  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , and spinel,  $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ . *Thermochimica Acta*, volume 43, numéro 1, p. 27-33.
- Kordouli, E., Dracopoulos, V., Vaimakis, T., Bourikas, K., Lycourghiotis, A. et Kordulis, C. (2015) Comparative study of phase transition and textural changes upon calcination of two commercial titania samples: A pure anatase and a mixed anatase-rutile. *Journal of Solid State Chemistry*, volume 232, p. 42-49.

- Kumar, V., Kim, J. H., Jasinski, J. B., Clark, E. L. et Sunkara, M. K. (2011) Alkali-Assisted, Atmospheric Plasma Production of Titania Nanowire Powders and Arrays. *Crystal Growth & Design*, volume 11, numéro 7, p. 2913-2919.
- Kumatani, A., Ohsawa, T., Shimizu, R., Takagi, Y., Shiraki, S. et Hitosugi, T. (2012). Growth processes of lithium titanate thin films deposited by using pulsed laser deposition. *Applied Physics Letters*, volume 101, numéro 12, p. 123103.
- Lamontagne, P., Soucy, G., Veilleux, J., Quesnel, F., Hovington, P., Zhu, W. et Zaghbi, K. (2014) Synthesis of silicon nanowires from carbothermic reduction of silica fume in RF thermal plasma. *physica status solidi (a)*, volume 211, numéro 7, p. 1610-1616.
- Laumann, A., Boysen, H., Bremholm, M., Fehr, K. T., Hoelzel, M. et Holzappel, M. (2011). Lithium Migration at High Temperatures in  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Studied by Neutron Diffraction. *Chemistry of Materials*, volume 23, numéro 11, p. 2753-2759.
- Lavoie, M. (1997). *Synthèse de noir de carbone à partir de propane, utilisant un plasma thermique*. Mémoire de maîtrise, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec, Canada
- Levchenko, I., Ostrikov, K., Keidar, M. et Xu, S. (2006) Deterministic nanoassembly: Neutral or plasma route? *Applied Physics Letters*, volume 89, numéro 3, p. 033109/1-033109/3.
- Li, J., Kamiyama, H., Wang, X., Moriyoshi, Y. et Ishigaki, T. (2006).  $\text{TiO}_2$  nanopowders via radio-frequency thermal plasma oxidation of organic liquid precursors: Synthesis and characterization. *Journal of the European Ceramic Society*, volume 26, numéro 4-5, p. 423-428.
- Li, J., Ikeda, M., Ye, R., Moriyoshi, Y. et Ishigaki, T. (2007a). Control of particle size and phase formation of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles synthesized in RF induction plasma. *Journal of Physics D: Applied Physics*, volume 40, numéro 8, p. 2348-2353.
- Li, J., Jin, Y., Zhang, X. et Yang, H. (2007b). Microwave solid-state synthesis of spinel  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  nanocrystallites as anode material for lithium-ion batteries. *Solid State Ionics*, volume 178, numéro 29-30, p. 1590-1594.
- Li, J., Tang, Z. et Zhang, Z. (2005). Controllable formation and electrochemical properties of one-dimensional nanostructured spinel  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . *Electrochemistry Communications*, volume 7, numéro 9, p. 894-899.
- Li, Y. et Ishigaki, T. (2002). Synthesis and structural characterization of titanium oxides and composites by thermal plasma oxidation of titanium carbide. *Thin Solid Films*, volume 407, numéro 1, p. 79-85.
- Li et Ishigaki, T. (2001). Synthesis of Crystalline Micron Spheres of Titanium Dioxide by Thermal Plasma Oxidation of Titanium Carbide. *Chemistry of Materials*, volume 13, numéro 5, p. 1577-1584.
- Liu, J., Verbrugge, M. W., Li, Y., Li, X., Li, R., Yang, J., Geng, D., Wang, D., Sun, X. et Cai, M. (2012). Microwave-assisted hydrothermal synthesis of nanostructured spinel  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  as anode materials for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, volume 63, p. 100-104.
- Mandal, D., Sathiyamoorthy, D. et Vinjamur, M. (2012). Experimental measurement of effective thermal conductivity of packed lithium-titanate pebble bed. *Fusion Engineering and Design*, volume 87, numéro 1, p. 67-76.
- Major, K., Veilleux, J. et Brisard, G. (2016) Lithium Iron Phosphate Powders and Coatings Obtained by Means of Inductively Coupled Thermal Plasma. *Journal of Thermal Spray Technology*, volume 25, numéro 1, p. 357-364.
- Mergos, J. A. et Dervos, C. T. (2009). Structural and dielectric properties of  $\text{Li}_2\text{O}$ -doped  $\text{TiO}_2$ . *Materials Characterization*, volume 60, numéro 8, p. 848-857.



- Mikkelsen Jr., J. C. (1980). Pseudobinary Phase Relations of  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ . *Journal of the American Ceramic Society*, volume 63, numéro 5-6, p. 331-335.
- Morgan, D. L., Waclawik, E. R. et Frost, R. L. (2007). Synthesis and characterisation of titania nanotubes: Effect of phase and crystallite size on nanotube formation. Dans *4th International Conference on Advanced Materials and Processing, ICAMP-4, December 10, 2006 - December 13*, volume 29-30. Trans Tech Publications, Hamilton, New Zealand, p. 211-214.
- Mosqueda, H. A. et Heriberto, P. (2011). Kinetic analysis of the thermal decomposition of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  pellets. *Processing and Application of Ceramics*, volume 5, numéro 4, p. 199-203
- Muffoletto, B.C., Paulot, W.,M., Spaulding, J.E., (1997). *Thermal spray deposited electrode component and method of manufacture*. Demande de brevet américain WO1997036023 A1. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office. Consulté le 16 mai 2016, tiré de [www.google.com/patents/WO1997036023A1?cl=en](http://www.google.com/patents/WO1997036023A1?cl=en)
- Murphy, A. B. (1997). Transport coefficients of helium and argon-helium plasmas. *IEEE Transactions on Plasma Science*, volume 25, numéro 5, p. 809-814.
- Murphy, A. B., Boulos, M. I., Colombo, V., Fauchais, P., Ghedini, E., Gleizes, A., Mostaghimi, J., et al. (2008) Advanced thermal plasma modelling. *High Temperature Material Processes* (Redding, CT, United States), volume 12, numéro 3-4, p. 255-336.
- Newswire, P. (2013). Frost & Sullivan, Global Lithium-ion Market to Double Despite Recent Issues. *PR Newswire US*
- Ogihara, T. et Kodera, T. (2013). Synthesis of  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  Anode Materials by Ultrasonic Spray Pyrolysis and Their Electrochemical Properties. *Materials*, volume 6, numéro 6, p. 2285-2294.
- Oh, S. (2004). Preparation of pure rutile and anatase  $\text{TiO}_2$  nanopowders using RF thermal plasma. *Thin Solid Films*, volume 457, numéro 1, p. 186-191.
- Ohzuku, T., Ueda, A. et Yamamoto, N. (1995) Zero-strain insertion material of  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$  for rechargeable lithium cells. *Journal of the Electrochemical Society*, volume 142, numéro 5, p. 1431-1435.
- Omoto, K., Hashimoto, T., Sasaki, K., Terai, T., Hoshino, T. et Yashima, M. (2011) Structural analysis of  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  by synchrotron X-ray diffraction at high temperature. *Journal of Nuclear Materials*, volume 417, numéro 1-3, p. 692-695.
- Panero, S., Reale, P., Ronci, F., Scrosati, B., Perfetti, P. et Rossi Albertini, V. (2001). Refined, in-situ EDXD structural analysis of the  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$  electrode under lithium insertion-extraction. *Physical Chemistry Chemical Physics*, volume 3, numéro 5, p. 845-847.
- Perego, C., Revel, R., Durupthy, O., Cassaignon, S. et Jolivet, J.-P. (2010) Thermal stability of  $\text{TiO}_2$ -anatase: Impact of nanoparticles morphology on kinetic phase transformation. *Solid State Sciences*, volume 12, numéro 6, p. 989-995.
- Petrov, K. et Tzolovski, I. (1980) On the high temperature spinel-ramsdellite transformation of lithium titanate ( $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ ). *physica status solidi (a)*, volume 58, numéro 1, p. K85-K88.
- Quesnel, F., Soucy, G., Veilleux, J., Hovington, P., Zhu, W. et Zaghbi, K. (2015) Characterization of the Phase Composition of Nanosized Lithium Titanates Synthesized by Inductive Thermal Plasma. In Z. P. and M. Z. J. S. Carpenter, C. Bai, J. P. Escobedo, J.-Y. Hwang, S. Ikhmayies, B. Li, J. Li, S. N. Monteiro (dir.), *Characterization of Minerals, Metals, and Material*. Hoboken, NJ, USA : John Wiley & Sons, Inc.
- Poole, C. P. et Owens, F. J. (2003). *Introduction to nanotechnology*, 1st édition. Wiley - Interscience, USA, 388 p.

- Raja, M., Mahanty, S., Kundu, M. et Basu, R. (2009). Synthesis of nanocrystalline  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  by a novel aqueous combustion technique. *Journal of Alloys and Compounds*, volume 468, numéro 1-2, p. 258-262.
- Rao, K. V. K., Naidu, S. V. N. et Iyengar, L. (1970) Thermal Expansion of Rutile and Anatase. *Journal of the American Ceramic Society*, volume 53, numéro 3, p. 124–126.
- Richard, M. (2011). *Process to make structured particles*. Demande de brevet américain US20110165345 A1. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office. Consulté le 16 mai 2016, tiré de <https://www.google.ch/patents/US20110165345>
- Ronci, F., Reale, P., Scrosati, B., Panero, S., Rossi Albertini, V., Perfetti, P., di Michiel, M. et Merino, J. M. (2002). High-Resolution In-Situ Structural Measurements of the  $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$  "Zero-Strain" Insertion Material. *Journal of Physical Chemistry B*, volume 106, numéro 12, p. 3082-3086.
- Scharner, S., Weppner, W. et Schmid-Beurmann, P. (1997). Cation Distribution in Ordered Spinels of the  $\text{Li}_2\text{O-TiO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  System. *Journal of Solid State Chemistry*, volume 134, numéro 1, p. 170-170.
- Scharner, S., Weppner, W. et Schmid-Beurmann, P. (1999). Evidence of two-phase formation upon lithium insertion into the  $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$  spinel. *Journal of the Electrochemical Society*, volume 146, numéro 3, p. 857-861.
- Schreuders, C., Leparoux, M., Shin, J. et Siegmann, S. (2006). Influence of the quenching process on thermal plasma synthesis of engineered nanoparticles. Dans *2006 AIChE Spring National Meeting - 5th World Congress on Particle Technology, April 23, 2006 - April 27*. American Institute of Chemical Engineers, Orlando, FL, United states, p. Univ. of Pittsburgh School of Eng.; AIChE.
- Shen, Y., Søndergaard, M., Christensen, M., Birgisson, S. et Iversen, B. B. (2014) Solid State Formation Mechanism of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  from an Anatase  $\text{TiO}_2$  Source. *Chemistry of Materials*, volume 26, numéro 12, p. 3679-3686.
- Shi, Y., Wen, L., Li, F. et Hui-Ming Cheng (2011). Nanosized  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /graphene hybrid materials with low polarization for high rate lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, volume 196, numéro 20, p. 8610-17.
- Shin, J.-W., Hong, C.-H. et Yoon, D.-H. (2012) Effects of  $\text{TiO}_2$  Starting Materials on the Solid-State Formation of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . *Journal of the American Ceramic Society*, volume 95, numéro 6, p. 1894-1900.
- Shin, J., Ryu, J., Jeong, J. et Yoon, D. (2012). Effects of post-treatments on the electrochemical properties of solid-state reacted  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ —high energy milling and annealing. *Journal of Electroceramics*, volume 28, numéro 2-3, p. 178-184.
- Soon, C. L., Sang, M. L., Jae, W. L., Jin, B. L., Sang, M. L., Sang, S. H., Hee, C. L. et Hae, J. K. (2009). Spinel  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Nanotubes for Energy Storage Materials. *Journal of Physical Chemistry C*, volume 113, numéro 42, p. 18420-3.
- Soucy, G., Jurewicz, J. W. et Boulos, M. I. (1994a). Mixing study of the induction plasma reactor. I. Axial injection mode. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, volume 14, numéro 1, p. 43-58.
- Soucy, G., Jurewicz, J. W. et Boulos, M. I. (1994b). Mixing study of the induction plasma reactor. II. Radial injection mode. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, volume 14, numéro 1, p. 59-71.
- Spolaore, M., Antoni, V., Bagatin, M., Desideri, M., Fattorini, L., Martines, E., Serianni, G., Tramontin, L. et Vianello, N. (2001). Study of edge plasma properties comparing operation

- in hydrogen and helium in RFX. Dans *Fourteenth International Conference. Plasma-Surface Interactions in Controlled Fusion Devices 14*, volume 290-293. Elsevier, Netherlands, p. 729-32.
- Sunkara, M. K., Vaddiraju, S., Mozetic, M., Cvelbar, U. (2006). *Method for the rapid synthesis of large quantities of metal oxide nanowires at low temperatures*. Brevet américain US 7591897 B2. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office. Consulté le 16 mai 2016, tiré de [www.google.com/patents/US7591897](http://www.google.com/patents/US7591897)
- Sunkara, M. K., Kumar, V., Kim, J. H., Clark, E. L. (2011). *Methods for synthesizing metal oxide nanowires*. Demande de brevet américain US20130017145 A1. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office. Consulté le 16 mai 2016, tiré de [www.google.com/patents/US20130017145](http://www.google.com/patents/US20130017145)
- Takeda, Y., Imanishi, N., Itoh, T., Uno, T., Itsubo, A., Nomura, E., Katoh, S., Okuda, K., (2012). *Method of manufacturing lithium rechargeable battery, method of manufacturing stacked battery, and method of manufacturing complex*. Demande de brevet japonais WO2012077707 A1. Office Japonais des Brevets, Tokyo, Japan. Consulté le 16 mai 2016, tiré de <https://www.google.com/patents/WO2012077707A1?cl=fr>
- Tang, Y., Huang, F., Zhao, W., Liu, Z. et Wan, D. (2012). Synthesis of graphene-supported  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  nanosheets for high rate battery application. *Journal of Materials Chemistry*, volume 22, numéro 22, p. 11257-60.
- Tarakina, N. V., Neder, R. B., Denisova, T. A., Maksimova, L. G., Baklanova, Y. V., Tyutyunik, A. P. et Zubkov, V. G. (2010). Defect crystal structure of new  $\text{TiO}(\text{OH})_2$  hydroxide and related lithium salt  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ . *Dalton Transactions*, volume 39, numéro 35, p. 8168-8176.
- Tsubone, D., Hosoda, T., Igarashi, K. et Shimizu, T. (1994) Synthesis and Thermal Expansion of Lithium Trititanate with Ramsdellite Type Structure. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, volume 102, numéro 1186, p. 541-545.
- Tsubone, D., Iwamoto, M. et Shimizu, T. (1992). Phase Changes in  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ . *Journal of the Ceramic Society of Japan*, volume 100, numéro 1162, p. 791-796.
- Vachon Lachance, E. (2014). Étude paramétrique de l'agglomération des systèmes granulaires pharmaceutiques secs lors de l'étape de mélange. Mémoire de maîtrise, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec, Canada, 140 p.
- Vītiņš, G., Kizāne, G., Lūsis, A. et Tīliks, J. (2002) Electrical conductivity studies in the system  $\text{Li}_2\text{TiO}_3\text{-Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ . *Journal of Solid State Electrochemistry*, volume 6, numéro 5, p. 311-319.
- Wang, Y., Zhou, A., Dai, X., Feng, L., Li, J. et Li, J. (2014) Solid-state synthesis of submicron-sized  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_2\text{TiO}_3$  composites with rich grain boundaries for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, volume 166, p.114-120.
- Weibel, A., Bouchet, R. et Knauth, P. (2006). Electrical properties and defect chemistry of anatase ( $\text{TiO}_2$ ). *Solid State Ionics*, volume 177, numéro 3, p. 229-236.
- Wolfenstine, J. et Allen, J. L. (2008). Electrical conductivity and charge compensation in Ta doped  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . *Journal of Power Sources*, volume 180, numéro 1, p. 582-5.
- Wolfenstine, J., Lee, U. et Allen, J. L. (2006). Electrical conductivity and rate-capability of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  as a function of heat-treatment atmosphere. *Journal of Power Sources*, volume 154, numéro 1, p. 287-289.

- Yang, Z., Choi, D., Kerisit, S., Rosso, K. M., Wang, D., Zhang, J., Graff, G. et Liu, J. (2009). Nanostructures and lithium electrochemical reactivity of lithium titanates and titanium oxides: A review. *Journal of Power Sources*, volume 192, numéro 2, p. 588-598.
- Yi, T., Jiang, L., Shu, J., Yue, C., Zhu, R. et Qiao, H. (2010). Recent development and application of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  as anode material of lithium ion battery. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, volume 71, numéro 9, p. 1236-1242.
- Yi, T., Xie, Y., Zhu, Y., Zhu, R. et Shen, H. (2013). Structural and thermodynamic stability of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode material for lithium-ion battery. *Journal of Power Sources*, volume 222, numéro 0, p. 448-454.
- Yoshio, M., Brodd, R. J. et Kozawa, A. (2009). *Lithium-Ion Batteries*, 1 édition. Springer Science + Media, New York, USA, 452 p.
- Yuan, T., Cai, R., Wang, K., Ran, R., Liu, S. et Shao, Z. (2009). Combustion synthesis of high-performance  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  for secondary Li-ion battery. *Ceramics International*, volume 35, numéro 5, p. 1757-1768.
- Zachachristiansen, B., West, K., Jacobsen, T. et Atlung, S. (1990) Lithium insertion in oxide spinels. *Solid State Ionics*, volume 40-41, p. 580-584.
- Zaghib, K., Petitclerc, M., Charest, P., Guerfi, A., Dontigny, M (2007). Multilayer material, method for making same and use as electrode. Brevet canadien CA2535064A1. Ottawa, Ont.: Office de la propriété intellectuelle du Canada. Consulté le 16 mai 2016, tiré de <http://www.google.com.ar/patents/US8435671>
- Zaghib, K., Dontigny, M., Guerfi, A., Charest, P., Rodrigues, I., Mauger, A. et Julien, C. M. (2011). Safe and fast-charging Li-ion battery with long shelf life for power applications. *Journal of Power Sources*, volume 196, numéro 8, p. 3949-54.
- Zaghib, K., Simoneau, M., Armand, M. et Gauthier, M. (1999). Electrochemical study of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  as negative electrode for Li-ion polymer rechargeable batteries. *Journal of Power Sources*, volume 81-82, p. 300-305.
- Zhang, N., Liu, Z., Yang, T., Liao, C., Wang, Z. et Sun, K. (2011). Facile preparation of nanocrystalline  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  and its high electrochemical performance as anode material for lithium-ion batteries. *Electrochemistry Communications*, volume 13, numéro 6, p. 654-656.
- Zhang, H. et Banfield, J. F. (1998) Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania. *Journal of Materials Chemistry*, volume 8, numéro 9, p. 2073-2076.
- Zhao, J., Wang, X., Chen, R. et Li, L. (2005). Fabrication of titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation. *Solid State Communications*, volume 134, numéro 10, p. 705-710.
- Zhuxiao P., Jiang W., Wu J., Zhang C., Sun C., Pang Z., Zhen H. (2014). *Lithium titanate/titanium black anode material and preparation method thereof*. Brevet chinois CN102496704. Consulté le 16 mai 2016, tiré de <https://www.google.com/patents/CN102496704B?cl=en>