

Nom et prénom	Etablissement	Grade	Qualité
FILALI Mohammed	Faculté des Sciences Dhar EL Mahraz, Fès	PES	Président
BIH Lahcen	Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers, Meknès	PES	Rapporteur & Examineur
FAIK Abdessamad	Université Mohammed VI Polytechnique, Ben Guérir	PES	Rapporteur & Examineur
LEMZIOUKA Hamane	Faculté des Sciences Dhar EL Mahraz, Fès	MCH	Rapporteur & Examineur
BOUJEMAA Jaber	Centre National pour la Recherche Scientifique et Technique, Rabat	PES	Examineur
TAHIRI Abdellah	Faculté des Sciences Dhar EL Mahraz, Fès	MCH	Examineur
RJEB Abdelilah	Faculté des Sciences Dhar EL Mahraz, Fès	PES	Expert
NAJI Mohamed	Faculté des Sciences Dhar EL Mahraz, Fès	MCH	Directeur de thèse



Résumé :

Les électrolytes solides de type pérovskite ABO_3 déficitaires en site A contenant des ions lithium, de formule $Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$ (LLTO) sont très intéressants en raison de leurs applications potentielles dans les batteries tout-solide. Des échantillons de titanate de lithium et de lanthane $Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$ ($3x=0.1, 0.3$ et 0.5), ont été préparés par la voie sol-gel. L'analyse structurale a montré que les pérovskites LLTO sont d'une grande pureté, la structure de ces matériaux passe de l'orthorhombique à tétragonale lorsque le taux de lithium augmente, et la taille des grains et des cristallites est inversement proportionnelle à la bande interdite. L'analyse Raman a confirmé la nature désordonnée de la matrice LLTO lors de l'insertion de cations de lithium. Les conductivités ioniques maximales des grains et des joints de grains à température ambiante sont obtenues pour $Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$. L'augmentation de la conductivité ionique a été attribuée aux contributions de la symétrie du réseau, de la teneur en Li^+ et de la morphologie des céramiques. Afin de mettre en évidence la relation entre composition - microstructure - conductivité ionique, nous avons synthétisé une série de $Li_{0.5}La_{0.5-x}Ce_xTiO_3$ ($x=0, 1, 2, 3, 4$, et 5%) en utilisant la méthode sol-gel. L'analyse structurale a montré que tous les échantillons cristallisent dans une structure pérovskite tétragonale avec l'énergie de gap la plus faible est obtenue pour $x=0.01$ de Ce^{3+} , cette composition particulière présente une taille de grain moyenne de $2.026\mu m$ et la densité relative la plus élevée. Les conductivités ioniques maximales de grains et de joints de grains obtenus à température ambiante pour $x=0.01$, sont de l'ordre de $1.949 \times 10^{-3} S/cm$ et $1.671 \times 10^{-6} S/cm$, respectivement, ce qui est un ordre de grandeur plus élevé que celui du $Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$ pur, grâce à la densité relative plus élevée et à la taille des grains optimale. De plus, en vue de souligner l'effet du verre borophosphate de lithium $Li_2O-B_2O_3-P_2O_5$ (LBP) sur la pérovskite $Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$ en termes de morphologie et de propriétés électriques. Les composites $(1-x) Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3 - x \{47Li_2O-30B_2O_3-23P_2O_5\}$ ($x=0, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5$ et 3%) ont été préparés par voie solide (mélange des poudres céramique et verre). L'analyse structurale a confirmé que, les échantillons présentent une structure pérovskite tétragonale. La conductivité ionique totale maximale a été obtenue pour l'échantillon contenant 0.5% de verre LBP, montrant une conductivité presque trois fois supérieure à celle du LLTO pur. Les facteurs influençant la conductivité ionique ne sont pas seulement la morphologie et la taille des grains, et l'énergie d'activation, mais aussi la teneur en lithium, et les effets entropiques contribuant la facilité ou la difficulté avec laquelle l'ion Li^+ peut migrer dans l'électrolyte solide LLTO.

Mots-clés:

Pérovskite; LLTO; Batteries tout-solide; Sol-gel; Électrolyte solide; Dopage au cérium; Conductivité ionique; Microstructure; Verre; Composite.

Elaboration and characterization of solid electrolyte materials based on LLTO, cerium-doped LLTO and ceramic-glass composites for Li-ion batteries

Abstract:

Li-ion solid electrolytes with lacunar A-site perovskite (ABO_3) structure, of the formula $Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$ (LLTO) are very interesting due to their potential applications in all-solid-state batteries. The samples of lithium lanthanum titanate $Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$ ($3x=0.1, 0.3$ and 0.5), were prepared by the sol-gel method. The structural analysis showed that LLTO perovskites are of high purity. As the lithium content increases, these structures shift from orthorhombic to tetragonal space group, and the grain and crystallite sizes are inversely proportional to the bandgap. The Raman analysis confirmed the disordered nature of the LLTO matrix when lithium cations were inserted. The maximum ionic conductivities of grains and grain boundaries at room temperature are obtained for $Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$. The increase in conductivity was attributed to the contributions of lattice symmetry, Li^+ content and ceramic morphology. To highlight the relationship between composition - microstructure - ionic conductivity, we synthesized a series of $Li_{0.5}La_{0.5-x}Ce_xTiO_3$ ($x=0, 1, 2, 3, 4$, and 5%) using the sol-gel method. The structural analysis showed that all samples crystallize in a tetragonal perovskite structure with the lowest gap energy obtained for $x=0.01$ of Ce^{3+} , this particular composition has an average grain size of $2.026\mu m$ and the highest relative density. The maximum grain and grain boundary ionic conductivities obtained at room temperature for $x=0.01$, which is an order of magnitude higher than that of pure $Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$, thanks to the highest relative density and optimum grain size. In addition, to highlight the effect of lithium borophosphate glass $Li_2O-B_2O_3-P_2O_5$ (LBP) on $Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$ perovskite in terms of morphology and electrical properties. Composites $(1-x) Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3 - x \{47Li_2O-30B_2O_3-23P_2O_5\}$ ($x=0, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5$ and 3%) were prepared by solid-state route (mixture of powders of ceramic and glass). The structural analysis confirmed that the samples have a tetragonal perovskite structure. The maximum total ionic conductivity was obtained for the sample containing 0.5% LBP glass, showing a conductivity nearly three times higher than that of pure LLTO. The factors influencing ionic conductivity are not only grain morphology and size, and activation energy, but also lithium content, and entropic effects contributing to the ease or difficulty with which the Li^+ ion can migrate into the LLTO solid electrolyte.

Keywords:

Perovskite; LLTO; All-solid-state batteries; Sol-gel; Solid electrolyte; Cerium doping; Ionic conductivity; Microstructure; Glass; Composite.