

การศึกษาสถานะการสังเคราะห์สารกลุ่มการเนตด้วยวิธีปฏิกิริยาในสถานะของแข็งสำหรับการประยุกต์ใช้เป็น ตัวนำไอออน

OPTIMIZATION OF GARNET-TYPE COMPOUND SYNTHESIS USING SOLID-STATE REACTION METHOD FOR ION-CONDUCTIVE APPLICATIONS

บุศรินทร์ เดชอุดม¹, ณัฐพล เล่าห์รอดพันธุ์², วีรินทร์ดา ทะปะละ¹, จิราภรณ์ กิติกุล¹, มาโนชย์ ถนอมวัฒน์¹ และ เพชรลดา กันทาดี^{1,*}
Bussarin Detudom¹, Nattapol Laorodphan², Weerinradah Tapala¹, Jiraporn Kitikul¹, Manoch Tanomwat¹ and
Phetlada Kunthadee^{1,*}

¹ สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ เชียงใหม่ 50290 ประเทศไทย

² สาขาวิชาวิศวกรรมเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ เชียงใหม่ 50290 ประเทศไทย

* ผู้นิพนธ์ประสานงาน: ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เพชรลดา กันทาดี อีเมล: phetlada@mju.ac.th

บทคัดย่อ:

การเนต (Garnet) เป็นสารประกอบที่มีสูตรทั่วไปเป็น $Li_{5+x}A_3B_2O_{12}$ โดยที่ A มักเป็น La^{3+} , Y^{3+} ส่วน B มักเป็น Zr^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , Hf^{4+} มีคุณสมบัติเป็นตัวนำไอออนที่ดีจึงนิยมใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ในแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนชนิดของแข็ง ในงานวิจัยนี้สนใจสังเคราะห์สารที่มีสูตรเป็น $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZO) โดยใช้วิธีปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง จากสารตั้งต้นได้แก่ ลิเทียมคาร์บอเนต (Li_2CO_3) แลนทานัมออกไซด์ (La_2O_3) และเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ (ZrO_2) นำมาบดและผสมโดยแปรผันเวลาในการบดเป็น 4, 6 และ 8 ชั่วโมง ผลการวิเคราะห์ความเสถียรทางความร้อนด้วยเทคนิค TG-DSC พบการลดลงของน้ำหนักในช่วงอุณหภูมิ 348-356, 418-455, 620-825 และ 825-1050 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นช่วงที่สารตั้งต้นทำปฏิกิริยากัน จากนั้นน้ำหนักจะเริ่มคงที่แสดงถึงการเกิดผลิตภัณฑ์จึงเลือกอุณหภูมิเผาแคลไซน์ที่ 1000 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง ตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD พบเฟสเตตระโกนัลของ LLZO ที่เวลาการบด 8 ชั่วโมงและเผาแคลไซน์ ส่วนผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR พบว่าหมู่ฟังก์ชันของคาร์บอเนตหายไปเกือบหมดหลังเผาแคลไซน์รวมทั้งเกิดการเลื่อนตำแหน่งของพันธะโลหะ-ออกซิเจน นำไปอัดเม็ดเพื่อวัดความต้านทาน จากนั้นนำเม็ดของสารตัวอย่างไปเผาผนึกที่อุณหภูมิสูงขึ้นเท่ากับ 1150 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง เพื่อให้ได้เฟสคิวบิกของ LLZO ที่มีการนำไอออนสูงกว่าเฟสเตตระโกนัล

คำสำคัญ : การเนต วิธีปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง LLZO ตัวนำไอออน

Abstract:

Garnet-type compounds with the general formula $Li_{5+x}A_3B_2O_{12}$ (where A is typically La^{3+} or Y^{3+} , and B is commonly Zr^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , or Hf^{4+}) are widely used as solid electrolytes in all-solid-state lithium-ion batteries due to their excellent ion conductivity. This study focuses on the synthesis of $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZO) garnet-type oxide via a solid-state reaction method using precursor materials: lithium carbonate (Li_2CO_3), lanthanum oxide (La_2O_3), and zirconium dioxide (ZrO_2), which were ground and mixed by varying the grinding time to 4, 6, and 8 hours. The thermal stability analysis using TG-DSC technique found weight loss in the temperature ranges of 348-356, 418-455, 620-825, and 825-1050°C, indicating the stepwise reactions between precursors, then the formation of final product with constant weight. The calcination temperature of 1000°C for 6 h was therefore chosen for the next experiments. XRD results showed the tetragonal phase of LLZO at a grinding time of 8h with the calcination. Vibrational modes of carbonate group almost disappeared in FTIR spectra after calcination, along with the shift of metal-oxygen bands. The synthesized products were pelletized for an impedance test. The prepared pellets were then sintered at higher temperature of 1150°C for 12h to obtain the cubic LLZO with higher ionic conductivity compared to tetragonal LLZO.

Keywords: Garnet, Solid-state reaction method, LLZO, ion conductor