

# TỔNG HỢP HỆ GỒM $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ VÀ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ DÙNG LÀM CHẤT DẪN ION TRONG PIN LI-ION RẮN

CHU VĂN GIÁP, CAO NHẬT QUANG, BẠCH VÂN, NGUYỄN THỊ LUYÊN,  
BÙI TRƯỜNG CHINH, HOÀNG TRỌNG QUYẾT

## TÓM TẮT:

Hệ gồm  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  và  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  dùng làm chất dẫn ion trong pin Li-ion rắn đã được tổng hợp từ các nguyên liệu đầu gồm  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  và  $\text{ZrO}_2$ , bằng phương pháp phản ứng pha rắn ở điều kiện môi trường không khí, nhiệt độ nung  $900^\circ\text{C}$ , thời gian lưu 3 giờ. Thành phần pha của mẫu gốm được đặc trưng bằng phương pháp nhiễu xạ Röntgen (XRD). Kết quả cho thấy  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  và  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  tạo thành có độ tinh khiết cao, có tiềm năng ứng dụng làm chất dẫn trong pin Li-ion rắn.

**Từ khóa:** pin Li-ion rắn, chất dẫn ion, gốm:  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  and  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ .

## I. MỞ ĐẦU

Ngày nay trên thế giới đang xây dựng các nhà máy năng lượng tái tạo, sản xuất xe điện (EV) và thực hiện nhiều sáng chế khác. Các sáng kiến này đều cần các thiết bị lưu trữ năng lượng. Pin Li-ion là thiết bị lưu trữ năng lượng được sử dụng phổ biến nhất vì những ưu điểm vượt trội như khả năng trữ năng lượng, thời gian sử dụng dài, khả năng tự xả thấp và trọng lượng nhẹ [1, 2]. Pin Li-ion có cấu tạo bao gồm cực dương (cathode), cực âm (anode) và chất dẫn ion (electrolyte). Electrolyte đóng vai trò quan trọng trong quyết định hiệu suất của pin Li-ion. Electrolyte có thể là dạng lỏng, electrolyte polymer, electrolyte ion và electrolyte rắn. Electrolyte lỏng đã và đang được sử dụng rộng rãi do có độ dẫn ion cao (lên đến  $10^{-2}$  S/cm). Tuy nhiên nó có thể phản ứng với các điện cực tạo ra lớp giao diện điện ly rắn (SEI) làm giảm hiệu suất của pin và gây ra các vấn đề về an toàn cháy nổ [3]. Electrolyte dạng polymer có độ dẫn ion từ  $10^{-4}$  đến  $10^{-8}$  S/cm [4] và có mật độ năng lượng riêng cao nhưng cũng có các hạn chế giống electrolyte lỏng. Electrolyte ion có sự ổn định điện hóa và nhiệt tốt và có thể tái chế nhưng độ dẫn ion kém [5]. Electrolyte rắn có nhiều ưu điểm như bền hóa học với điện cực kim loại Li, bền nhiệt tốt, thế điện hóa cao ( $> 5$  V) và đặc biệt là an toàn cháy nổ và thân thiện với môi trường. Với những ưu điểm như trên, electrolyte rắn đã và đang trở thành đối tượng quan tâm của các nhà nghiên cứu với mục đích thay thế electrolyte lỏng và các loại khác.

## II. TỔNG QUAN

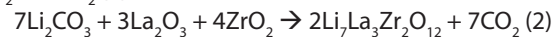
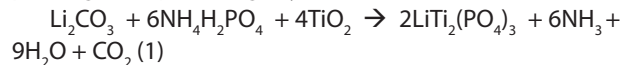
Electrolyte rắn gồm hai loại hữu cơ và vô cơ. Electrolyte rắn hữu cơ là các electrolytes dạng lỏng có nguồn gốc hữu cơ được gel hóa, đáp ứng được yêu cầu về độ dẫn

ion, nhưng các yêu cầu về dẫn điện, bền hóa và bền nhiệt không được cải thiện. Các electrolyte rắn dạng vô cơ tốt hơn rất nhiều, mật độ năng lượng cao, bền hóa và bền nhiệt. Các electrolyte rắn dạng vô cơ bao gồm ba loại gốm, thủy tinh và thủy tinh - gốm [6]. Trong đó electrolyte dạng gốm được nghiên cứu nhiều nhất do dễ tổng hợp và dễ tạo hình. Gốm electrolyte rắn được phân thành 9 nhóm: nasicon, garnet, perovskite, lisenon, lipon,  $\text{Li}_3\text{N}$ , sulfide, argyrodite và anti-perovskite [7] và đã có rất nhiều nghiên cứu [8, 9, 10, 11, 12]. Trong 9 nhóm electrolyte vô cơ, 2 loại là nasicon và garnet đang được chú ý nghiên cứu. Họ electrolyte gốm nasicon rất có triển vọng làm electrolyte rắn nhờ tính chất cách điện tốt và độ dẫn ion cao. Gốm nasicon hứa hẹn nhất để sản xuất pin Li-ion rắn là  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  (lithium titan photphat -LTP). Ở nhiệt độ phòng, độ dẫn ion lithium của vật liệu này khá thấp ( $10^{-7}$  S/cm), nhưng có thể tăng lên do sự thay thế một phần titan bởi các cation hóa trị ba hoặc năm [13].  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  nhờ cấu trúc gồm các bát diện  $\text{TiO}_6$  và tứ diện  $\text{PO}_4$ , cung cấp một số vị trí cho các hạt mang điện chuyển động và số lượng lớn các hợp chất có thể kết tinh trong loại cấu trúc này, các ion lithium có thể di chuyển qua các khoảng trống trong khung này làm cho độ dẫn điện cao. Năng lượng hoạt hoá khuếch tán là 0,41 eV và sự thay thế các nguyên tử Ti dẫn đến sự thay đổi cấu trúc và sự khuếch tán của các ion Li [14]. Họ electrolyte gốm garnet cũng rất được quan tâm nhờ có độ ổn định hóa học cao, có khả năng chống lại tác động của các chất oxy hóa và axit, đồng thời có khả năng chống lại sự phân hủy và độ dẫn điện tử thấp. Một đại diện tiêu biểu của nhóm garnet là  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZO). Trong cấu trúc của  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , La chiếm giữ vị trí trung tâm của thập diện  $\text{LaO}_8$  liên kết phối trí với 8 nguyên tử oxy, Zr nằm ở trung

tâm của bát diện  $ZrO_6$  liên kết phối trí với 6 nguyên tử oxy. Gồm  $Li_7La_3Zr_2O_{12}$  tồn tại ở 3 dạng thù hình khác nhau. Ở nhiệt độ cao  $Li_7La_3Zr_2O_{12}$  tồn tại ở dạng lập phương (cubic) các tâm lithium phân bố không theo trật tự. Khi nhiệt độ thấp hơn,  $Li_7La_3Zr_2O_{12}$  tồn tại vẫn ở dạng lập phương các tâm lithium phân bố theo trật tự nhất định. Ở nhiệt độ thấp,  $Li_7La_3Zr_2O_{12}$  tồn tại ở dạng trực thoi (tetragonal). Một ô mạng cơ sở  $Li_7La_3Zr_2O_{12}$  dạng lập phương có số các bát diện (120 tâm) lớn hơn nhiều lần  $Li_7La_3Zr_2O_{12}$  ở dạng tứ phương (56 tâm), nhờ vậy độ dẫn ion Li của  $Li_7La_3Zr_2O_{12}$  ở dạng lập phương lớn hơn nhiều lần độ dẫn ion Li của  $Li_7La_3Zr_2O_{12}$  ở dạng tứ phương. Theo Ramakumar và cộng sự thì trong các chất điện ly kiểu garnet, LLZO có độ dẫn ion cao nhất tương ứng với năng lượng hoạt hóa thấp nhất [11]. Ở nhiệt độ 33°C,  $Li_7La_3Zr_2O_{12}$  thể hiện độ dẫn ion là  $5 \times 10^{-4}$  S/cm với năng lượng hoạt hóa là 0,32 eV [11].

Có rất nhiều phương pháp để tổng hợp electrolytes rắn dùng trong pin Li-ion như phương pháp phản ứng pha rắn, phương pháp sol-gel, phương pháp Pechini, phương pháp phun xạ từ trường và phương pháp lắng đọng xung laser. Phương pháp được sử dụng phổ biến nhất là phương pháp phản ứng pha rắn vì chi phí thấp và quy trình đơn giản. Trong phương pháp phản ứng pha rắn, vật liệu ban đầu được nghiền và nung ở chế độ thích hợp để thu được vật liệu electrolyte rắn ở dạng bột. Bột này được đem đi tạo hình sau đó được nung lại để thu được tấm electrolyte rắn có độ xít đặc cao dùng để chế tạo pin Li-ion rắn. LLZO lần đầu được tổng hợp bằng phương pháp phản ứng pha rắn bởi Murugan và cộng sự vào năm 2007, nhiệt độ nung là

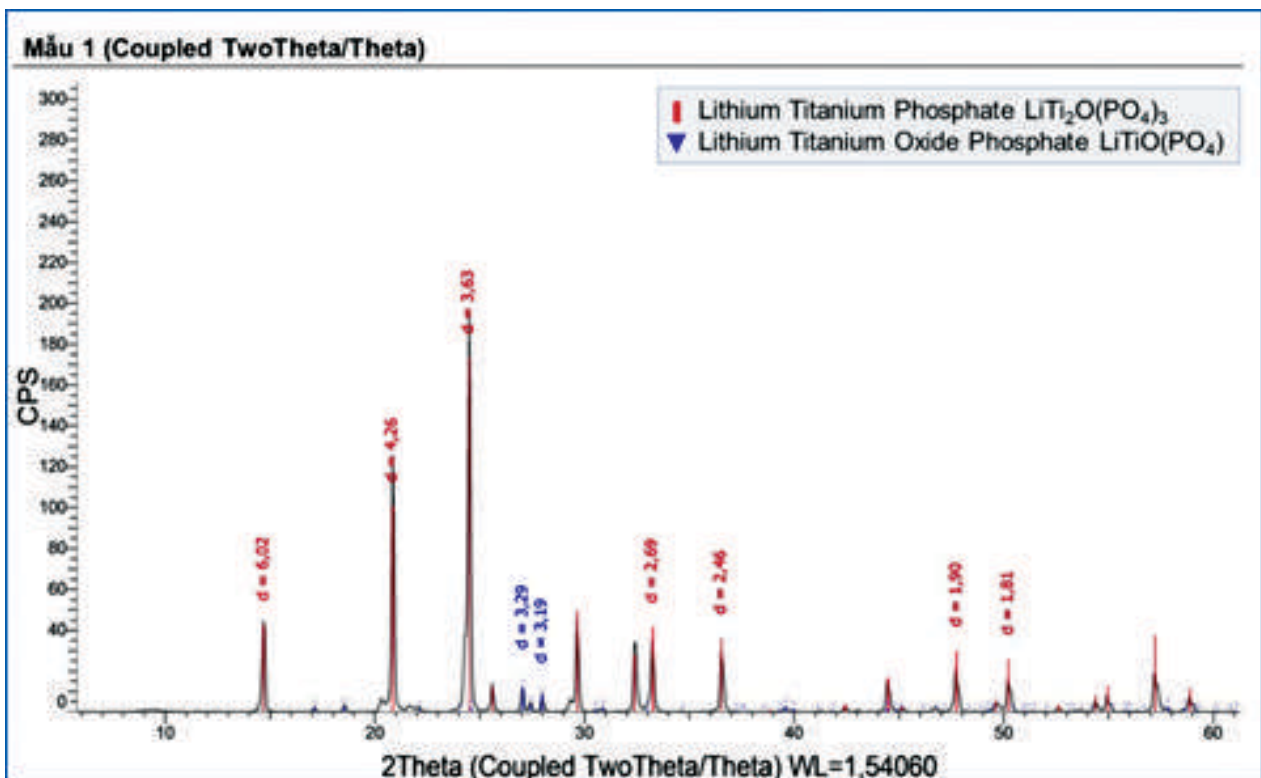
1230°C trong 36 giờ [15]. Sau năm 2007, nhiều tác giả sử dụng phương pháp này để tổng hợp chất điện phân rắn cho pin [16, 17, 18]. Năm 2015, các tác giả tổng hợp LATP bằng phương pháp phản ứng pha rắn ở 900° trong 4 giờ và độ dẫn ion cao nhất là  $3,07 \times 10^{-4}$  S/cm [19]. Năm 2019, Guanghua Liu và cộng sự công bố nghiên cứu tổng hợp chất điện phân rắn  $Li_7La_3Zr_2O_{12}$  bằng phương pháp phản ứng pha rắn gồm hai bước, kết quả nghiên cứu cho thấy điều kiện nung để thu được bột LLZO có độ tinh khiết cao 950°C [20]. Bài báo này sử dụng phương pháp phản ứng pha rắn để tổng hợp hai hệ gồm  $LiTi_2(PO_4)_3$  và  $Li_7La_3Zr_2O_{12}$  phương trình phản ứng xảy ra như sau:



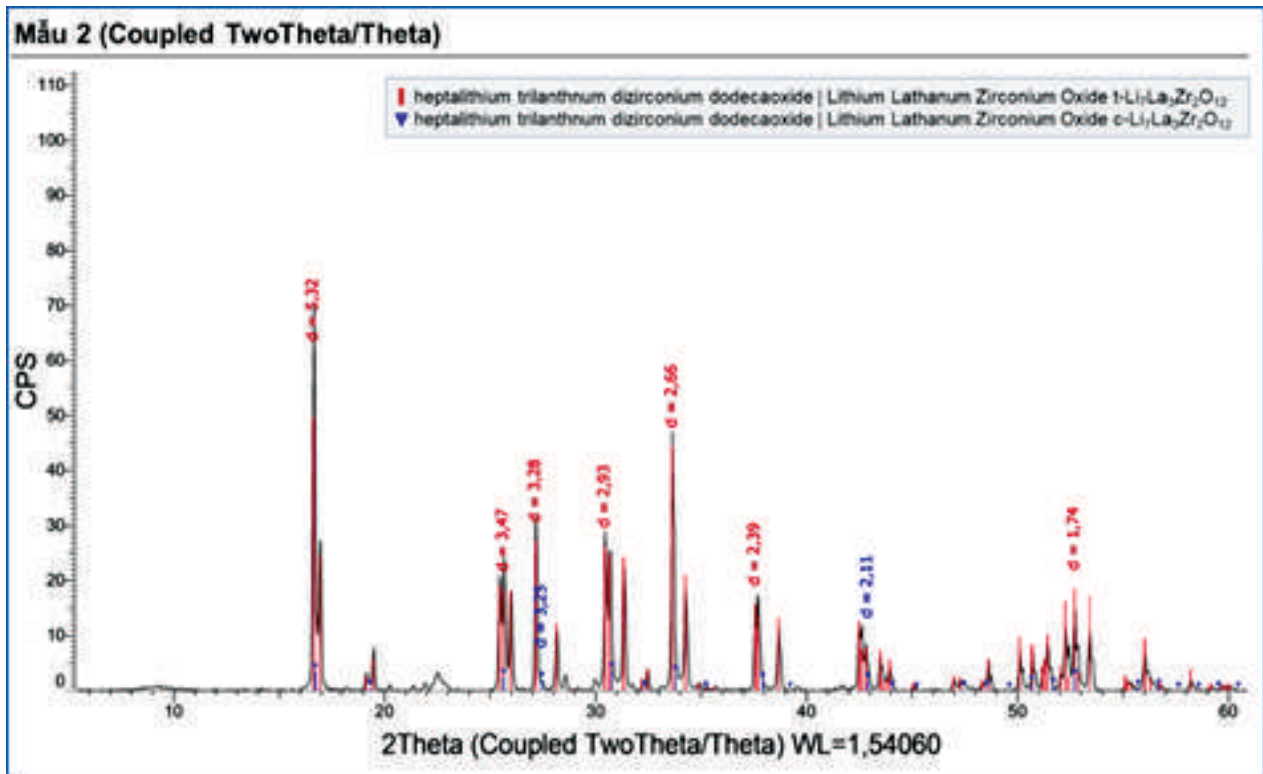
Như vậy,  $LiTi_2(PO_4)_3$  và  $Li_7La_3Zr_2O_{12}$  (LLZO) đều có những ưu điểm và hạn chế riêng. Tuy nhiên, với khả năng dẫn ion tốt và độ bền cao, chúng đã trở thành những vật liệu tiềm năng cho ứng dụng trong các pin Li-ion. Nghiên cứu tổng hợp và biến tính của hai hệ gốm này làm chất dẫn ion sử dụng trong chế tạo pin Li-ion rắn để phát triển nguồn năng lượng mới và giảm thải carbon là cần thiết.

### III. THỰC NGHIỆM

*Vật liệu và thiết bị:* Nguyên liệu đầu để tổng hợp  $LiTi_2(PO_4)_3$  và  $Li_7La_3Zr_2O_{12}$  gồm: Lithium cacbonat ( $Li_2CO_3 \geq 98,0\%$ ; Xilong Scientific Co.,Ltd), ammonium dihydrogen phosphate ( $NH_4H_2PO_4 \geq 98,0\%$ ; Guangdong Guanghua Sci-Tech Co.,Ltd), titanium (IV) oxide ( $TiO_2 \geq 98,0\%$ ; Xilong Scientific Co.,Ltd), Lanthanium (III) oxide ( $La_2O_3 \geq 99,99\%$ ;



Hình 1. Giải đồ XRD của hệ gốm  $LiTi_2(PO_4)_3$



Hình 2. Giải đồ XRD của hệ gồm Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>

Shanghai Zhanyun Chemical Co., Ltd), zirconium oxide (ZrO<sub>2</sub> ≥ 99,9%; US Research Nanomaterials, Inc). Mẫu sau khi được tổng hợp đem phân tích đánh giá thành phần khoáng bằng phương pháp nhiễu xạ tia X trên thiết bị D2 Phaser Bruker.

**Quy trình thí nghiệm:** Mẫu LTP (Mẫu 1) được tổng hợp từ các nguyên liệu bao gồm: Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub>. Các nguyên liệu được trộn đều theo tỷ lệ phần mol 1:6:4 như phương trình phản ứng (1), nghiền bằng cối mã nã trong 1 giờ. Mẫu sau đó được nung bằng lò điện ở 900°C trong thời gian 3 giờ. Sau nung, mẫu được nghiền nhỏ đến khi thu được cỡ hạt dưới 63 μm bằng cối mã nã, sản phẩm thu được đánh dấu làm Mẫu 1. Mẫu được phân tích trên máy quang phổ nhiễu xạ tia X: D2 Phaser-Bruker và sử dụng thư viện ICDD PDF-2 2019 để xác định thành phần pha. Mẫu LLZO (Mẫu 2) được tổng hợp các nguyên liệu gồm Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>. Các nguyên liệu được trộn đều với tỷ lệ phần mol 7:3:4 theo phương trình phản ứng (2). Mẫu được nghiền, nung và phân tích giống như Mẫu 1.

#### IV. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Kết quả phân tích XRD (Hình 1) cho thấy thành phần pha chính là lithium titanium phosphate- LiTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (ICDDPDF:00-066-0871) cấu trúc tinh thể lục phương, nhóm không gian R-3c với các thông số ô mạng chính a và c lần lượt có giá trị là 8.51183Å và 20.84637Å. Trong mẫu cũng phát hiện lượng nhỏ lithium titanium oxide phosphate- LiTiO(PO<sub>4</sub>) (ICDDPDF:01-077-0789) xuất hiện như một sản phẩm phụ của quá trình tổng hợp. Theo [21],

sự có mặt một lượng nhỏ LiTiO(PO<sub>4</sub>) không ảnh hưởng đến độ dẫn ion của LTP, trái lại bổ sung LiTiO(PO<sub>4</sub>) khiến mẫu có mật độ được cải thiện và cấu trúc vi mô đồng nhất hơn. Các kết quả này tương đồng với nghiên cứu của W.Li và các cộng sự [22] về thành phần pha (LiTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> và LiTiO(PO<sub>4</sub>). Ô mạng của pha tinh thể chính LiTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> của Mẫu 1 thu được có giá trị nhỏ hơn so với công trình [22]. Nguyên nhân có thể do sự khác biệt trong thành phần và phương pháp tổng hợp vật liệu: ở nghiên cứu này hỗn hợp nguyên liệu được nung một lần tại 900°C trong khi các tác giả [22] ngoài việc bổ sung SiO<sub>2</sub> trong thành phần nguyên liệu ban đầu, hỗn hợp phối liệu được nung 2 lần ở các nhiệt độ lần lượt là 700°C và 900°C.

Kết quả phân tích XRD (Hình 2) cho thấy hệ tinh thể Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> tồn tại chủ yếu ở dạng trục thoi (tetragonal) (ICDD PDF:01-080-6140), thông số ô mạng chính a và c lần lượt có giá trị là 13.1189Å và 12.6701 Å. Tỷ lệ c/a của tinh thể t-Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> thu được theo tính toán là 0.9657 cho thấy dạng cấu trúc của t-LLZO này đã gần với dạng cấu trúc của c-LLZO. Tỷ lệ c/a này so với công trình [23] (c/a = 0.9641) tuy không có nhiều sự sai khác nhưng ở đây t-LLZO đã được hình thành ở nhiệt độ thấp hơn (900°C) khi so với [23] là 1040°C và có bổ sung một hàm lượng Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nhất định ngoài tỷ lệ phản ứng. Kết quả phân tích XRD cũng cho thấy ở nhiệt độ nung này (900°C) đã bắt đầu có sự hình thành Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> với cấu trúc lập phương (cubic) (ICDD PDF:01-080-9103) có thông số a là 12.9827 Å. Tuy nhiên, theo các tác giả [24, 25] sự hình thành c-LLZO chỉ thực sự rõ rệt khi nhiệt độ nung >1130°C.

## V. KẾT LUẬN VÀ HƯỚNG NGHIÊN CỨU TIẾP THEO

Hai hệ gồm  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  và  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  đã được tổng hợp thành công với độ tinh khiết cao bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Trong mẫu 1 và 2 của nghiên cứu đều phát

hiện các pha chính là  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  và  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ . Để hai hệ gồm  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  và  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  đạt độ dẫn ion như mong muốn và đáp ứng yêu cầu chế tạo pin Li-ion cần được tiếp tục nghiên cứu. Các nghiên cứu theo hướng: xác định các điều kiện tổng hợp, đánh giá độ dẫn ion và chế thử pin Li-ion rắn từ các hệ gồm tổng hợp được ❖

### Lời cảm ơn

Các tác giả bài báo chân thành cảm ơn PGS.TS Nguyễn Trần Hùng, Viện Hóa học - Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự đã giúp đỡ trong việc tiếp cận nội dung nghiên cứu, phân tích và góp ý trong quá trình thực hiện bài báo.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Tarascon, J.-M.; Armand, M., "Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries," *Nature*, vol. 4, no. 9, p. 359–367, 2001.
- [2] Scrosati, B.; Hassoun, J.; Sun, Y.-K., "Lithium-ion batteries. A look into the future. *Energy Environ. Sci.* 2011, 4, 3287–3295," *Energy and Environmental Science*, vol. 4, pp. 3287–3295, 2011.
- [3] Sloop, S.E.; Pugh, J.K.; Wang, S.; Kerr, J.B.; Kinoshita, K., "Chemical Reactivity of PF 5 and LiPF6 in Ethylene Carbonate/Dimethyl Carbonate Solutions," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 4, no. 4, p. A42–A44, 2001.
- [4] Song, J.; Wang, Y.; Wan, C., "Review of gel-type polymer electrolytes for lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 77, no. 2, p. 183–197, 1999.
- [5] Sato, T.; Maruo, T.; Marukane, S.; Takagi, K., "Ionic liquids containing carbonate solvent as electrolytes for lithium ion cells," *Journal of Power Sources*, vol. 138, no. 1-2, pp. 253–261, 2004.
- [6] Annan Chen, Conghang Qu, Yusheng Shi and Feifei Shi, "Manufacturing Strategies for Solid Electrolyte in Batteries," *Frontiers in Energy Research*, vol. 8, pp. 1–19, 2020.
- [7] Feng Zheng, Masashi Kotobuki, Shufeng Song, Man On Lai, Li Lu, "Review on solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 389, p. 198–213, 2018.
- [8] Gregory, D.H.; O'Meara, P.M.; Gordon, A.G.; Hodges, J.P.; Short, S.; Jorgensen, J.D., "Structure of Lithium Nitride and Transition-Metal-Doped Derivatives,  $\text{Li}_3\text{-x-yMxN}$  (M = Ni, Cu): A Powder Neutron Diffraction Study," *ChemInform*, vol. 14, no. 5, p. 2063–2070, 2002.
- [9] Golub, A.; Shumilova, I.; Zubavichus, Y.; Slovokhotov, Y.; Novikov, Y.; Marie, A.; Danot, M., "From single-layer dispersions of molybdenum disulfide towards ternary metal sulfides: Incorporating copper and silver into a  $\text{MoS}_2$  matrix," *Solid State Ionics*, vol. 122, pp. 137–144, 1999.
- [10] Kanno, R.; Murayama, M., "Lithium Ionic Conductor Thio-LISICON: The  $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2\text{-P}_2\text{S}_5$  System," *The Electrochemical Society*, vol. 148, p. A742–A746, 2001.
- [11] Ramakumar, S.; Janani, N.; Murugan, R., "Influence of lithium concentration on the structure and  $\text{Li}^+$  transport properties of cubic phase lithium garnets," *Dalton Transactions*, vol. 44, no. 2, p. 539–552, 2015.
- [12] M. Catti, "Local structure of the  $\text{Li}_{1/8}\text{La}_5/8\text{TiO}_3$  (LLTO) ionic conductor by theoretical simulations," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 117, p. 012008, 2008.
- [13] Bucharsky, E.C., Schell, K.G., Hintennach, A., and Hoffmann, M.J., "Preparation and characterization of sol–gel derived high lithium ion conductive NZP-type ceramics  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ," *Solid State Ionics*, vol. 274, pp. 77–82, 2015.
- [14] Britta Lang, Benedikt Ziebarth, Christian Elsässer, "Lithium Ion Conduction in  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  and Related Compounds Based on the NASICON Structure: A First-Principles Study," *Chemistry of Materials*, vol. 27, no. 12, p. 5040–5048, 2015.
- [15] Ramaswamy Murugan, Venkataraman Thangadurai, Werner Weppner, "Fast lithium ion conduction in garnet-type  $\text{Li}_7(\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12})$ ," *Angewandte Chemie*, vol. 46, no. 41, pp. 7778–7781, 2007.
- [16] Fangzhou Song, Masayoshi Uematsu, Takeshi Yabutsuka, Takeshi Yao, Shigeomi Takai, "Synthesis and Characterization of Lithium-Ion Conductive LAMP-LiPO4 Composites Using  $\text{La}_2\text{O}_3$  Nano-Powder," *Materials (Basel)*, vol. 14, no. 13, p. 3502, 2021.
- [17] Thomas E. Ashton, Peter J. Baker, Yiana S. Shakespeare, Daniel Commandeur, Jawwad A. Darr, "Phase Evolution and Li Diffusion in LAMP Solid-State Electrolyte Synthesized via a Direct Heat-Cycling Method," *Advanced Research*, vol. 3, no. 8, p. 2200017, 2022.
- [18] Zhuo-bing Xiao, Ming-you Ma, Xian-ming Wu, Ze-qiang HE, "Thin-film lithium-ion battery derived from  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_0.3\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  sintered pellet," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 16, no. 2, pp. 281–285, 2006.
- [19] H.L. He, X.M. Wu, Siuzo Chen, Q.C. Ding, S.B. Chen, "Synthesis and characterization of li-ion solid-state electrolyte  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_0.3\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ ," *Rengong Jingti Xuebao/Journal of Synthetic Crystals*, vol. 44, no. 1, pp. 195–199, 2015.
- [20] Guanghua Liu, Tianjun Li, Yan Xing, Wei Pan, "Synthesis of  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  Solid Electrolyte by Solid Phase Sintering Method," *Materials Science and Engineering*, vol. 678, p. 012150, 2019.
- [21] Thomas Hupfer, E.C. Bucharsky (Dr.), K.G. Schell (Dr.), M.J. Hoffmann (Prof. Dr.), "Influence of the secondary phase  $\text{LiTiOPO}_4$  on the properties of  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0; 0.3$ )," *Solid State Ionics*, vol. 302, pp. 49–53, 2017.
- [22] W. Li, M. Wang, Z. H. Li, X. F. Shang, H. Wang, Y. W. Wang, Y. B. Xu, "Synthesis and characterization of inorganic solid electrolytes of  $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  and  $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  systems," *Russian Journal of Electrochemistry*, vol. 43, no. 11, p. 1279–1283, 2007.
- [23] Junji Awaka, Norihito Kijima, Hiroshi Hayakawa, Junji Akimoto, "Synthesis and structure analysis of tetragonal  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  with the garnet-related type structure," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 182, no. 8, pp. 2046–2052, 2009.

[24] Junji Awaka, Norihito Kijima, Hiroshi Hayakawa, Junji Akimoto, "Synthesis and structure analysis of tetragonal  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  with the garnet-related type structure," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 182, no. 8, pp. 2046-2052, 2009.

[25] Buschmann, Henrik; Dölle, Janis; Berendts, Stefan; Kuhn, Alexander; Bottke, Patrick; Wilkening, Martin; Heitjans, Paul; Senyshyn, Anatoliy; Ehrenberg, Helmut; Lotnyk, Andriy; Duppel, Viola; Kienle, Lorenz; Janek, Jürgen, "Structure and dynamics of the fast lithium ion conductor " $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ,"" *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 13, no. 43, p. 19378, 2011.

Ngày nhận bài: 2/4/2024; Ngày phản biện đánh giá và sửa chữa: 10/4/2024; Ngày chấp nhận đăng bài: 15/4/2024

Phản biện: TS. Nguyễn Thành Đông – Đại học Bách khoa Hà Nội

Thông tin tác giả:

**CHU VĂN GIÁP, CAO NHẬT QUANG, BẠCH VÂN, NGUYỄN THỊ LUYÊN, BÙI TRƯỜNG CHINH, HOÀNG TRỌNG QUYẾT**

**Viện Nghiên cứu Sành sứ Thủy Tinh Công nghiệp**

## SYNTHESIS OF CERAMICS: $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ AND $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ FOR USING AS ELECTROLYTE TO PREPARE LI-ION SOLID BATTERY

**CHU VAN GIAP, CAO NHAT QUANG, BACH VAN, NGUYEN THI LUYEN,  
BUI TRUONG TRINH, HOANG TRONG QUYET**

### ABSTRACT

Ceramics:  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  and  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  as ion conductors in manufacturing solid li-ion batteries were synthesized and characterized. The solid phase reaction method was used to synthesize  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  and  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ . Samples were calcined in the atmospheric environment at  $900^\circ\text{C}$  for 3 hours. Röntgen diffraction (XRD) technique was used to characterize the samples. The results showed that the synthesis samples of  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  and  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  had high purity and started to form  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  crystals with a cubic structure

**Key words:** Li-ion solid battery, electrolyte, ceramics:  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  and  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$

## Bến Tre đẩy nhanh tiến độ chuyển giao Trung tâm dứa Đồng Gò về tỉnh quản lý

Ngày 5/4, đoàn công tác của Bộ Công Thương đã có buổi làm việc với Sở Công Thương tỉnh Bến Tre về việc giải quyết một số nội dung liên quan đến việc chuyển giao Trung tâm dứa Đồng Gò về tỉnh Bến Tre.

Tham gia buổi làm việc có lãnh đạo Vụ Khoa học và Công nghệ Bộ Công Thương, Viện trưởng Viện Nghiên cứu Dầu và Cây có dầu, đại diện Trung tâm dứa Đồng Gò và các phòng chức năng của Viện Nghiên cứu Dầu và Cây có dầu, cùng các cơ quan chức năng của tỉnh Bến Tre.

Tại buổi làm việc, đại diện Sở Công Thương tỉnh Bến Tre đã báo cáo những thông tin chính trong quá trình xây dựng Đề án để chuyển giao Trung tâm dứa Đồng Gò về tỉnh Bến Tre quản lý, khai thác. Bên cạnh đó, Trường Đại học Cần Thơ trình bày tóm tắt Đề án phát triển Trung tâm dứa Đồng Gò theo hướng trở thành Trung tâm nghiên cứu, phát triển dứa mang tầm quốc gia về nghiên cứu, bảo tồn, phát triển giống dứa chất lượng cao trực thuộc Tỉnh.

Để việc chuyển giao Trung tâm dứa Đồng Gò về tỉnh



Các đại biểu trong đoàn công tác của Bộ Công Thương

Bến Tre quản lý đúng quy định của pháp luật và có căn cứ trình Thủ tướng Chính phủ, Đoàn công tác Bộ Công Thương đề nghị tỉnh Bến Tre cần căn cứ các quy định tại Nghị định số 120/2020/NĐ-CP của Chính phủ Quy định về thành lập, tổ chức lại, giải thể đơn vị sự nghiệp công lập.