

# Nuevos vidrios del sistema $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{P}_2\text{S}_5$ para aplicación en microbaterías de litio

Zoulfia Nagamedianova, Eduardo Maximiano Sánchez Cervantes  
Facultad de Ciencias Químicas, UANL  
info\_labiv@yahoo.com

## RESUMEN

Actualmente existe un gran interés hacia los vidrios sulfuros debido a la alta conductividad promovida por el ión litio. En el presente trabajo se expone un estudio sobre los nuevos vidrios basados en el sistema  $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$  que son conductores iónicos de litio con posible aplicación en las baterías de estado sólido. La síntesis de vidrios fue realizada por el método de fusión-templado. Y su formación fue confirmada mediante difracción de rayos X (DRX) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Se llevó a cabo análisis de espectroscopía de impedancia para evaluar sus conductividades. La conductividad iónica alcanzó valores hasta  $10^{-6}$  S/cm a temperatura ambiente que permite ubicarlos como conductores sólidos para posibles aplicaciones en microbaterías. Además, se reportaron los valores de energía de activación,  $E_a$ , los factores preexponenciales,  $\sigma_0$ , y el modelo del circuito equivalente  $R(RQ)(RQ)$ .

## PALABRAS CLAVE

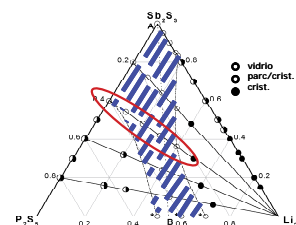
Baterías de litio, conductores iónicos sólidos, vidrios sulfuros, espectroscopía de impedancia.

## ABSTRACT

There is a great interest in sulfide glasses because of their high lithium ion conductivity. This work presents the study of the new glasses based on  $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$  system which are the ionic lithium conductors with possible application in solid state batteries. The synthesis of glasses was performed by classical quenching technique, and their formation was confirmed by X-ray diffraction (DRX), and differential scanning calorimetry (DSC). Conductivity of the samples was determined by impedance spectroscopy. Ionic conductivity was as high as  $10^{-6}$  S/cm at room temperature, which permits to consider them as solid conductors that could be applied for microbatteries. In addition, the values of activation energy,  $E_a$ , pre-exponential factors,  $\sigma_0$ , and circuit equivalent model  $R(RQ)(RQ)$  were reported.

## KEYWORDS

Lithium batteries, solid ionic conductors, sulfide glasses, impedance spectroscopy.



## INTRODUCCIÓN

En los últimos años se presenta un gran interés por el estudio de los sólidos conductores iónicos, la aplicación de los cuales como electrolitos en las baterías de estado sólido es de suma importancia tecnológica. Las baterías de litio tienen una posición importante en el mercado debido a sus características destacables, como alta densidad energética (figura 1), altos potenciales y bajas descargas, lo que resulta en sus aplicaciones exitosas en equipos portátiles como celulares y “laptops”.<sup>1</sup> Hoy en día, continúa la investigación y el desarrollo de nuevos materiales, diseños y métodos de fabricación para las baterías de litio con objeto de mejorar sus características técnicas.

Entre las tareas actuales la búsqueda de un buen electrolito sólido de litio es muy importante. Las baterías convencionales de litio contienen un electrolito líquido (generalmente una solución orgánica de sal de litio) que proporciona buenos contactos con los electrodos sólidos y altas conductividades iónicas, sin embargo, también tiene desventajas importantes como la formación de dendritas y capas pasivas en la interfase electrodo/electrolito, corrosión de los electrodos, evaporación y descomposición de solventes, los que originan mal funcionamiento de la batería.<sup>2</sup> El uso de un conductor iónico sólido como electrolito podría evitar ese tipo de dificultades.

La mayor parte del estudio de la conductividad iónica en sólidos durante los últimos años se ha realizado sobre materiales vítreos, lo que se debe a que los materiales amorfos presentan ventajas ante los conductores sólidos cristalinos, como la isotropía de la conductividad iónica, la ausencia de las fronteras de grano y facilidad de obtención en película delgada para fabricación de baterías compactas.<sup>3</sup> De tal suerte que los vidrios con litio han sido estudiados intensivamente durante los últimos 20 años, y se ha demostrado que las mejores conductividades iónicas de ion litio se presentan en los vidrios sulfuros,<sup>4</sup> alcanzando valores a temperatura ambiente hasta  $10^{-3}$  S/cm para el sistema de  $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ <sup>5</sup> ó  $1.78 \cdot 10^{-3}$  S/cm para el sistema de  $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ <sup>6</sup> entre otros. En esta contribución se reporta la formación de vidrios en el sistema  $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$  y su caracterización térmica, estructural y electroquímica.

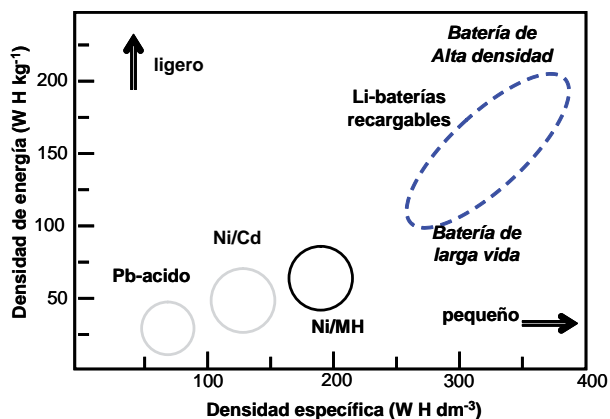


Fig. 1. Comparación de las densidades energéticas de diferentes baterías recargables.

## CONDICIONES EXPERIMENTALES

### Síntesis de los vidrios

Para preparar los vidrios sulfuros se utilizan varias metodologías, la mayoría de las cuales se caracterizan, por un lado, por altas velocidades de enfriamiento, debido a que muchos de ellos tienden a una fácil cristalización, y por el otro lado, por la necesidad de controlar una atmósfera inerte y seca para evitar la oxidación e hidrolizado de los reactivos y de los productos. Se utiliza la técnica tradicional de “fusión-templado” que consiste en fundir la mezcla de reactivos y templarla (enfriarla rápidamente) en un agente frío, por ejemplo, agua helada o nitrógeno líquido.

Los reactivos utilizados fueron los sulfuros de litio ( $\text{Li}_2\text{S}$ , 99.9%), de antimonio ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , 98%) y de fósforo ( $\text{P}_2\text{S}_5$ , 99%), yoduro de litio anhídrido ( $\text{LiI}$ , 99.93%) y fosfato de litio ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ).

El manejo de los reactivos se realizó con la técnica de tubo de cuarzo sellado en vacío y recubierto con carbono amorfo.<sup>7,8</sup> Los tubos sellados con la mezcla de reactivos en el interior se calentaron entre 900-1100°C durante períodos entre una media y una hora y se templaron en nitrógeno líquido.

Para determinar la naturaleza vítrea de las muestras preparadas se emplearon tres técnicas complementarias:

- Microscopio Estereoscópico (ME), para observación de la apariencia brillante de las muestras vítreas;

- b) Difracción de Rayos X (DRX) para definir la estructura amorfa ( $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ );
- c) Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) para determinar la temperatura de transición vítrea que fue el criterio más importante para definir si la muestra era un vidrio.

Las composiciones vítreas están reportadas en el diagrama ternario presentado en la figura 2.

### Caracterización de la conductividad por EIS

Las conductividades eléctricas de las muestras fueron determinadas mediante Espectroscopía de Impedancias (EIS), (por sus siglas en inglés), utilizando un Potenciostato PCI 4/750 equipado con un circuito de Análisis de Respuesta por Frecuencias (FRA, por sus siglas en inglés) el cual fue controlado con una computadora utilizando el paquete de software EIS-300 (Gamry Instruments). Los espectros se obtuvieron con un barrido de frecuencias desde 100 kHz hasta 0.2 Hz aplicando el voltaje alterno de baja amplitud de 10mV a las muestras presionadas en forma de pastilla circular delgada recubiertas de oro y en la atmósfera de  $\text{N}_2$  (figura 3). Las dimensiones de las pastillas fueron de 5 mm de diámetro y alrededor de 0.5 mm de espesor, medidas

con exactitud con el microscopio estereoscópico para calcular el parámetro de la celda,  $K = t/A$ , donde  $t$  es el espesor y  $A$  es el área de la pastilla.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Conductividad electrónica e iónica

Las composiciones preparadas, para la caracterización electroquímica que fueron escogidas, son:

- a)  $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$  sistema binario, 3 muestras:  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  puro, cristalino y vítreo, que en su forma cristalina se reporta como un semiconductor y  $0.10\text{Li}_2\text{S}-0.90\text{Sb}_2\text{S}_3$ , el vidrio más estable del sistema binario;
- b)  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Sb}_2\text{S}_3$  sistema ternario: las composiciones circuladas en el diagrama ternario (figura 2) correspondientes a  $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)[0.4\text{P}_2\text{S}_5-0.6\text{Sb}_2\text{S}_3]$ ,  $x=0-0.50$ , debido a la continuidad del aumento del contenido de  $\text{Li}_2\text{S}$  hasta el valor máximo obtenido para 50% molar;
- c)  $y\text{LiI}-(1-y)(\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Sb}_2\text{S}_3)$  sistema dopado,  $y = 0.05, 0.10$ ;
- d)  $y\text{Li}_3\text{PO}_4-(1-y)(\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Sb}_2\text{S}_3)$  sistema dopado,  $y = 0.05, 0.10$ .

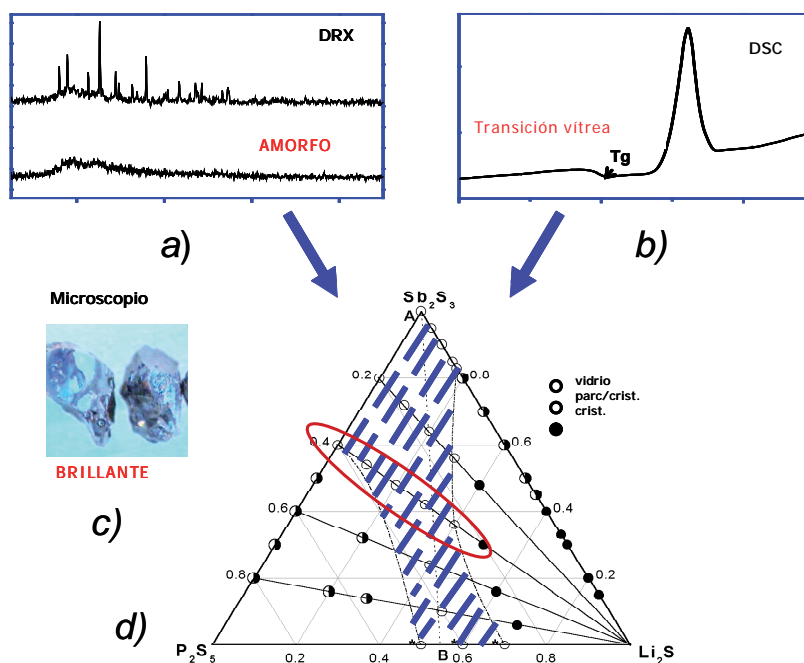


Fig. 2. Definición de las composiciones vítreas en el sistema  $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{P}_2\text{S}_5$ : a) Mediante difracción de rayos X; b) Mediante análisis térmico DSC; y c) Mediante microscopía estereoscópica; d) Diagrama ternario de las muestras analizadas.

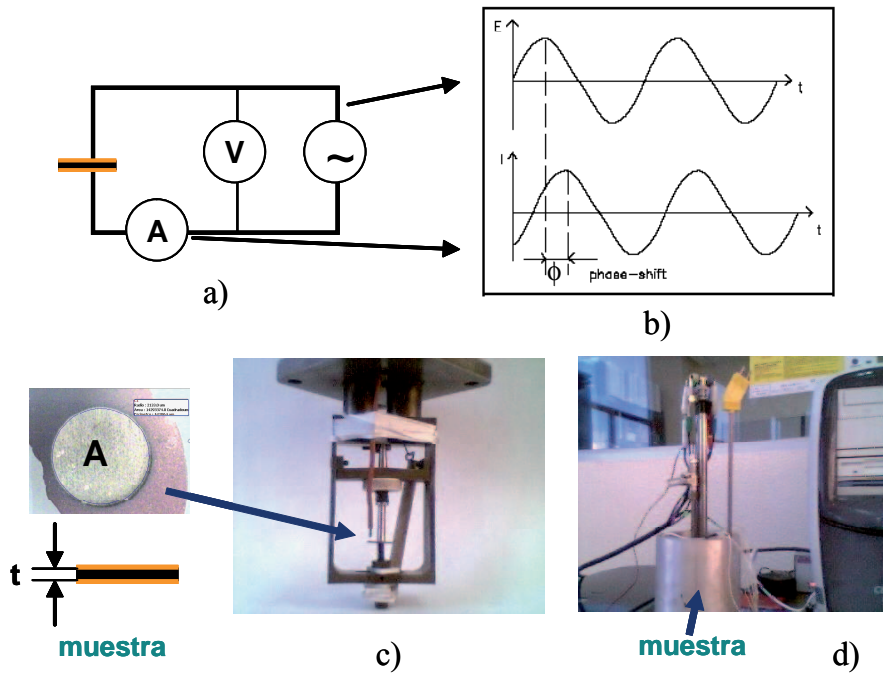


Fig. 3. Esquema de la medición de conductividad mediante la técnica EIS: a) Esquema de medición de señales alternas de voltaje y corriente; b) Voltajes y corrientes alternas; c) Colocación de muestra en la celda de medición; d) Medición de impedancias.

El análisis de los espectros CA de las muestras estudiadas en el plano complejo de impedancia Nyquist (figura 4) permitió:

- a) observar dos tipos de conductividad: electrónica como para  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  puro (figura 4a) e iónica como para el caso de vidrio  $0.5\text{Li}_2\text{S}-0.5[0.4\text{P}_2\text{S}_5-0.6\text{Sb}_2\text{S}_3]$  (figura 4b). Esto se determinó por la forma de gráfica: un semicírculo sin espiga indica que no existe el bloqueo de los portadores de carga en la superficie con el electrodo de oro que es el caso de los electrones; y un semicírculo con aparición de la espiga corresponde al bloqueo de los iones en los electrodos bloqueantes de oro;
- b) calcular las conductividades CD a diferentes temperaturas (en el intervalo  $25^\circ\text{C} - \sim 120^\circ\text{C}$ ),  $\sigma_{CD}(T)$ , mediante la fórmula:

$$\sigma_{CD} = \frac{t}{A} \cdot \frac{1}{R_{CD}} \quad (1)$$

donde  $t/A$  es el parámetro de la celda,  $R_{CD}$  es la resistencia óhmica de la muestra que se determinó por intersección del semicírculo en el plano complejo de impedancias,  $Z' - Z''$ , con el eje real  $Z'$ . El resumen de los estudios EIS se presenta en la tabla I.

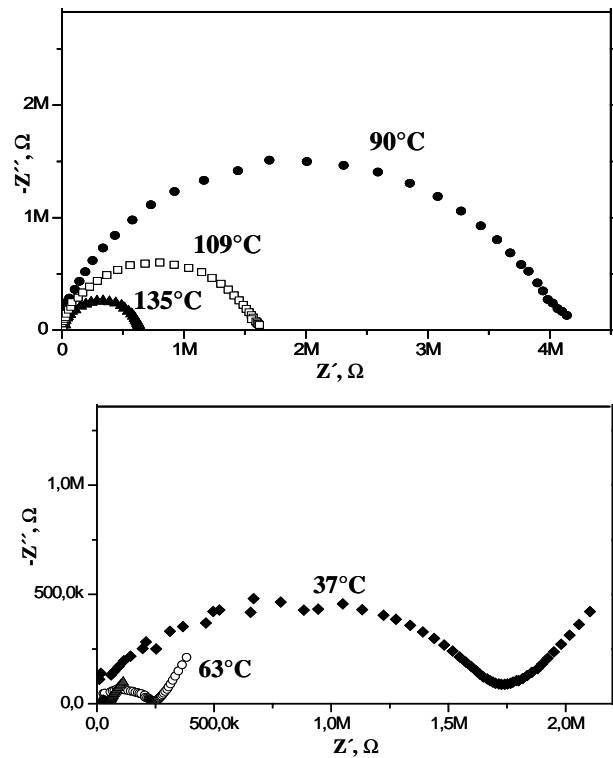


Fig. 4. Espectro CA en el plano Nyquist para: a) Conductor electrónico  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  vítreo; b) Conductor iónico  $0.5\text{Li}_2\text{S}-0.5[0.4\text{P}_2\text{S}_5-0.6\text{Sb}_2\text{S}_3]$  vítreo.

Tabla I. Resumen de propiedades de transporte eléctrico.

N°	Composición	x, Li <sub>2</sub> S	y, dop	$\sigma_{DC}^{\prime}$ 25°C S/cm	E <sub>a</sub> eV	log $\sigma_0$	Tipo Nyquist
A0	$x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{Sb}_2\text{S}_3$	0	-	$(5.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-9}$	$0.66 \pm 0.01$	1.89	((
A1	$\text{Sb}_2\text{S}_3$ crist	0	-	$(2.7 \pm 0.1) \cdot 10^{-9}$	$0.54 \pm 0.02$	0.74	
A3	$\text{Sb}_2\text{S}_3$ vítreo $0.10\text{Li}_2\text{S}-0.90\text{Sb}_2\text{S}_3$	0.10	-	$(7.9 \pm 0.2) \cdot 10^{-11}$	$0.73 \pm 0.02$	1.19	
D1	$x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)[0.4\text{P}_2\text{S}_5-0.6\text{Sb}_2\text{S}_3]$	0.1	-	$(1.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-9}$	$0.64 \pm 0.03$	1.37	((
D2	$0.1\text{Li}_2\text{S}-0.9[0.4\text{P}_2\text{S}_5-0.6\text{Sb}_2\text{S}_3]$	0.2	-	$(7.6 \pm 0.3) \cdot 10^{-9}$	$0.69 \pm 0.02$	2.75	
D3	$0.2\text{Li}_2\text{S}-0.8[0.4\text{P}_2\text{S}_5-0.6\text{Sb}_2\text{S}_3]$	0.3	-	$(6.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-8}$	$0.61 \pm 0.02$	2.53	
D4	$0.3\text{Li}_2\text{S}-0.7[0.4\text{P}_2\text{S}_5-0.6\text{Sb}_2\text{S}_3]$	0.4	-	$(1.6 \pm 0.1) \cdot 10^{-7}$	$0.61 \pm 0.03$	2.61	
D5	$0.4\text{Li}_2\text{S}-0.6[0.4\text{P}_2\text{S}_5-0.6\text{Sb}_2\text{S}_3]$ $0.5\text{Li}_2\text{S}-0.5[0.4\text{P}_2\text{S}_5-0.6\text{Sb}_2\text{S}_3]$	0.5	-	$(4.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-7}$	$0.58 \pm 0.02$	3.10	
G2	$y\text{LiI}-(1-y)[0.5\text{Li}_2\text{S}-0.2\text{P}_2\text{S}_5-0.3\text{Sb}_2\text{S}_3]$	0.475	0.05	$(4.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-7}$	$0.59 \pm 0.02$	3.05	))
G4	$0.05\text{LiI}-0.95[\text{D5}]$ $0.10\text{LiI}-0.90[\text{D5}]$	0.450	0.10	$(5.2 \pm 0.3) \cdot 10^{-7}$	$0.55 \pm 0.01$	2.10	
H1	$y\text{Li}_3\text{PO}_4-(1-y)[0.5\text{Li}_2\text{S}-0.2\text{P}_2\text{S}_5-0.3\text{Sb}_2\text{S}_3]$	0.475	0.05	$(3.7 \pm 0.2) \cdot 10^{-7}$	$0.58 \pm 0.02$	3.14	))
H2	$0.05\text{Li}_3\text{PO}_4-0.95[\text{D5}]$ $0.10\text{Li}_3\text{PO}_4-0.90[\text{D5}]$	0.450	0.10	$(8.0 \pm 0.4) \cdot 10^{-8}$	$0.63 \pm 0.03$	3.06	

### Efecto de la temperatura sobre la conductividad

El análisis de las conductividades en función de la temperatura permitió determinar que todas las muestras estudiadas presentan el comportamiento lineal de tipo Arrhenius, lo cual permitió calcular los valores de energía de activación (pendiente de las gráficas,  $-E_a/R$ ) y de factores preexponenciales ( $\log \sigma_0$ , cuando  $10^3/T \rightarrow 0$ ) resumidos en la misma tabla I.

Por un lado se puede ver que el  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  cristalino, el  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  vidrio, y el  $0.1\text{Li}_2\text{S}-0.9\text{Sb}_2\text{S}_3$  vidrio son unos conductores electrónicos con las conductividades específicas bajas. Por otro lado vemos que la conductividad electrónica presente en  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  cristalino y vítreo se reduce drásticamente con la adición de 10% de  $\text{Li}_2\text{S}$ . Este comportamiento se esperaba debido a los reportes previos de otros sistemas<sup>14</sup> donde la adición de los iones a un conductor electrónico reduce al inicio la conductividad y después a más altos contenidos del ión presenta un aumento de conductividad debido al movimiento de los iones.

El análisis de las mediciones de impedancias de  $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)[0.4\text{P}_2\text{S}_5-0.6\text{Sb}_2\text{S}_3]$  (composiciones D1-D5, tabla I) indica que la conductividad específica de las muestras depende en gran medida del contenido de  $\text{Li}_2\text{S}$ :

- Aumenta en cuanto el contenido de  $\text{Li}_2\text{S}$  aumenta alcanzando el valor máximo a temperatura ambiente  $\sigma_{25^\circ\text{C}} = 4.2 \cdot 10^{-7}$  S/cm para  $x = 0.50$ .
- Cambia la naturaleza de conductividad – de electrónica, cuando el contenido de  $\text{Li}_2\text{S}$  es 10%-20% molar, a iónica a mayores cantidades de sulfuro de litio en el vidrio, 30%-50% molar; este cambio se refleja no solamente en las conductividades, sino también en los valores de energías de activación y en los factores preexponenciales.

En cuanto a los vidrios dopados con LiI y  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  (composiciones G2, G4, H1, H2) las conductividades presentadas son de carácter iónico y obedecen la ley de Arrhenius en función de las temperaturas. Sin embargo, el aumento de conductividad no es significativo. Las energías de activación y de factores

preexponenciales también son muy similares al vidrio de partida  $0.5\text{Li}_2\text{S}-0.5[0.4\text{P}_2\text{S}_5-0.6\text{Sb}_2\text{S}_3]$  (tabla I).

Por otro lado, la comparación de las conductividades máximas obtenidas  $\sim 10^{-7}-10^{-6}\text{ S/cm}$  para el sistema  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Sb}_2\text{S}_3$  no son tan altas como para otros sistemas que son conductores iónicos rápidos. Esto permite ubicar a los vidrios obtenidos con 40% y 50% de  $\text{Li}_2\text{S}$  dentro de la clase de conductores iónicos de litio medianos similares al sistema de  $\text{Li}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$ .<sup>11</sup> Al comparar las energías de activación se puede notar que las  $E_a$ 's del  $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{P}_2\text{S}_5$  son del orden de las de los otros vidrios sulfuros (0.3–0.6 eV), lo que se justifica por la naturaleza de las estructuras desordenadas de los vidrios que disponen de los numerosos sitios disponibles para los cationes alcalinos. Sin embargo, se nota que en el sistema estudiado las energías de activación son un poco mayores, lo que se refleja en las conductividades más bajas de los vidrios estudiados. Además, se puede ver que la tendencia de la disminución de  $E_a$  con el aumento de los iones móviles es similar a los demás

sistemas, aunque estos cambios no son muy fuertes lo que indica que el mecanismo de conducción es independiente de la concentración de los cationes en los intervalos reportados.<sup>10</sup>

### Modelado de circuito equivalente $R(RQ)(RQ)$

Se realizó el modelado de un circuito equivalente, para la composición  $0.5\text{Li}_2\text{S}-0.5[0.4\text{P}_2\text{S}_5-0.6\text{Sb}_2\text{S}_3]$ . Los resultados del modelado para los datos de diferentes temperaturas (25–137°C) se presentan en la figura 5 (plano Nyquist) donde el ajuste se ha realizado con el circuito equivalente  $R(R_1Q_1)(R_2Q_2)$  en paralelo, también reportado para otros conductores iónicos con electrodos bloqueantes,<sup>12, 13</sup> donde  $R$  representa la resistencia interna del equipo de medición EIS (valor fijo de  $26\ \Omega$ ),  $R_1Q_1$  – los procesos de conductividad iónica y polarización dentro del material y  $R_2Q_2$  – los procesos del bloqueo de los iones  $\text{Li}^+$  en los electrodos de oro. Los resultados de ajuste – los valores  $R$ ,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $Y_1/n_1$  y  $Y_2/n_2$  se reportan en la tabla II.

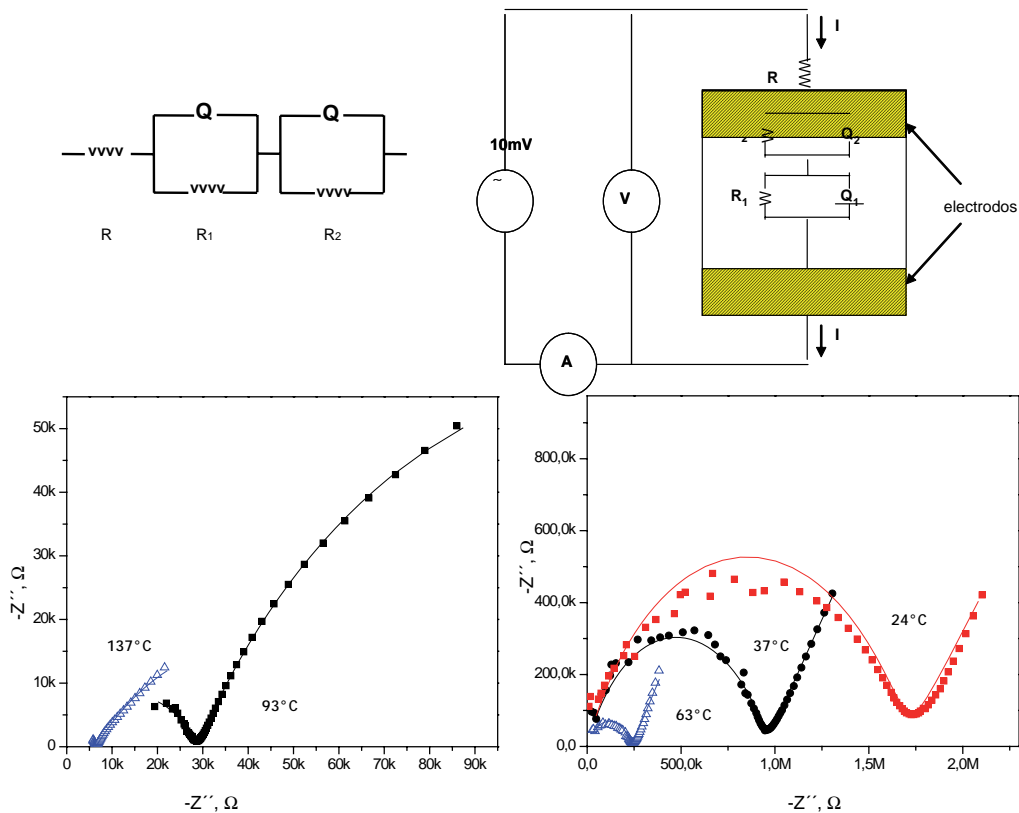


Fig. 5. Gráficas Nyquist para  $0.5\text{Li}_2\text{S}-0.5[0.4\text{P}_2\text{S}_5-0.6\text{Sb}_2\text{S}_3]$  vidrio a distintas temperaturas con ajustes (líneas sólidas) al modelo  $R(R_1Q_1)(R_2Q_2)$ .

Tabla II. Parámetros de ajuste de  $0.5\text{Li}_2\text{S}-0.2\text{P}_2\text{S}_5-0.3\text{Sb}_2\text{S}_3$  vidrio al circuito equivalente  $R(\text{RQ})(\text{RQ})$ .

$T, ^\circ\text{C}$	$R$ $\Omega$	$R_1^*$ $\Omega$	$R_1$ $\Omega$	$R_2$ $\Omega$	$Y_1/n_1$ S	$\omega_{1\text{max}}$ rad/s	$C_1$ F	$Y_2/n_2$ S	$\omega_{2\text{max}}$ rad/s	$C_2$ F	Parámetro de ajuste
24	26	1715 k	1700 k	60 M	815 pS 0.704	$2k.2\pi$	50.4 pF	$1.572 \mu\text{S}$ 0.538	$< 1\text{m} . 2\pi$ lim. detec	-	$12.4 \cdot 10^{-3}$
37	26	959 k	950 k	150 M	655 pS 0.722	$5.0 k.2\pi$	37.5 pF	$1.614 \mu\text{S}$ 0.548	$< 1\text{m} . 2\pi$ lim. detec	-	$8.63 \cdot 10^{-3}$
63	26	238 k	238 k	10 M	2.090 nS 0.675	$15.1k.2\pi$	51.2 pF	$3.644 \mu\text{S}$ 0.590	$< 1\text{m} . 2\pi$ lim. detec	-	$3.28 \cdot 10^{-3}$
93	26	44.3 k	45.47 k	1.460 M	3.311 nS 0.674	$88.0 k - 2\pi$	44.5 pF	$7.31 \mu\text{S}$ 0.672	$4.63\text{m}^* . 2\pi$	23.3 $\mu\text{F}$	$0.786 \cdot 10^{-3}$
	26	6.495 k	6.395 k	0.069 M	1.023 nS 0.783	$640k^* . 2\pi$	37.7 pF	$35.63 \mu\text{S}$ 0.553	$34.5\text{m}^* . 2\pi$	70.6 $\mu\text{F}$	$0.126 \cdot 10^{-3}$

$R_1^*$  - los valores de resistencia del electrolito obtenidos por la intersección del semicírculo con el eje real  $Z'$ .

$\omega_{\text{max}}^{**}$  - los valores simulados en ZDemo con los parámetros de ajuste en el intervalo teórico de  $f=1\text{mHz}-1\text{MHz}$ .

A partir de los valores de  $Y_1/n_1$ ,  $Y_2/n_2$  y las frecuencias correspondientes al máximo de semicírculos  $\omega_{1\text{max}}$  se calcularon los valores de capacitancia correspondientes al electrolito  $C_1$  por la fórmula:

$$C = Q_0(\omega_{\text{max}})^{n-1} \quad (2)$$

Sin embargo, a la temperatura de  $137^\circ\text{C}$  podemos ver que el primer semicírculo no aparece debido al intervalo limitado de frecuencias utilizado en el trabajo,  $0.2\text{ Hz}-100\text{ kHz}$ . Por el otro lado, las espigas inclinadas a frecuencias bajas que aparecen por el bloqueo de los iones también pueden verse como el inicio de semicírculos grandes.<sup>12</sup> Para poder calcular los valores de capacitancia correspondientes a estos semicírculos incompletos se utilizó la simulación de la respuesta del sistema en un intervalo teórico de frecuencias más amplio para completar los

semicírculos; esto se obtiene al alimentar los parámetros de ajuste  $R$ ,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $Y_1/n_1$  y  $Y_2/n_2$  al programa de simulación. En el trabajo presente se utilizó el software ZDemo con el intervalo de frecuencias permitido de  $1\text{mHz} - 1\text{MHz}$ . De esta manera se obtuvieron los valores teóricos  $\omega_{1\text{max}}^{**}$  a  $137^\circ\text{C}$ ,  $\omega_{2\text{max}}^{**}$  a  $137$  y  $93^\circ\text{C}$ , lo que permitió calcular las capacitancias correspondientes a las del electrolito y de la interfase electrodo/muestra a temperaturas altas.

Si se analiza la tabla II y se comparan los valores de  $R_1$  obtenidos por el ajuste del modelo y  $R_1^*$  - por la intersección del semicírculo con el eje real  $Z'$ , podemos ver bastante buena concordancia lo que indica que el primer semicírculo se debe en gran medida a los procesos del transporte iónico dentro del material. Por el otro lado, tanto los valores de capacitancia  $C_1$ , como  $C_2$  están en los intervalos

esperados – del orden de pF para los granos ( $C_1$ ), nF para las fronteras de grano y  $\mu$  F para las interfases bloqueantes de los electrodos ( $C_2$ ).<sup>14</sup> Podemos ver como la naturaleza vítrea del electrolito se refleja por ausencia de los efectos del bloqueo en las fronteras de grano en el material. En cuanto a los parámetros  $n_1$  y  $n_2$  podemos notar que son prácticamente estables para cada uno de los procesos – dentro del material  $n_1 \sim 0.7$ , y para la interfase  $n_2 \sim 0.6$  que son valores similares a los reportados en la bibliografía.<sup>12</sup>

## CONCLUSIONES

En este trabajo se ha estudiado la formación de nuevos vidrios en base del sistema  $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$  y se han analizado las conductividades de los vidrios obtenidos.

- 1) Utilizando técnicas poco comunes se logró preparar nuevos vidrios sulfuros en base  $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$  que no se habían reportado antes, y, de este modo, ampliar el área de conocimiento de los vidrios calcogenuros:
  - a) Se sintetizaron vidrios binarios de  $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$  con bajo contenido de litio (0–17% molar), composiciones de mayor contenido de litio se encontraron parcialmente cristalinos;
  - b) Se obtuvo una variedad de vidrios ternarios  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Sb}_2\text{S}_3$  con los contenidos más altos de litio, hasta 50% molar de  $\text{Li}_2\text{S}$ ;
  - c) Se vitrificaron las composiciones de  $0.5\text{Li}_2\text{S}-0.2\text{P}_2\text{S}_5-0.3\text{Sb}_2\text{S}_3$  dopado con sales de litio,  $\text{LiI}$  y  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , alcanzando en suma hasta 60-70% molar del contenido de litio en los vidrios basados en sulfuro de antimonio.
- 2) Se determinaron las conductividades de las muestras vítreas por la técnica de Espectroscopía de Impedancia que fueron de distinta naturaleza: electrónica y iónica. La conductividad iónica de las muestras alcanzó valores hasta  $10^{-6}$  S/cm a temperatura ambiente que permite ubicarlas como electrolitos sólidos de litio, los que no se pueden utilizar en la fabricación de las baterías convencionales de litio, sin embargo, pueden ser considerados como candidatos a ser utilizados en las microbaterías de litio donde se preparan en forma de película delgada.

- 3) El modelado de los resultados de impedancia al circuito equivalente  $R(RQ)(RQ)$  para la composición  $0.5\text{Li}_2\text{S}-0.2\text{P}_2\text{S}_5-0.3\text{Sb}_2\text{S}_3$  permitió separar los procesos que ocurren dentro de la muestra durante las mediciones (caída óhmica por la resistencia de la celda-portamuestras con cables, bloqueo de carga en la interfase electrodo/material y transferencia de carga a través del material) siendo este último de nuestro interés. Además, fue posible calcular los valores de resistencias y capacitancias correspondientes tanto al material, como a la interfase del electrolito/electrodo.
- 4) Se encontró que la dependencia de las conductividades está en función exponencial con la temperatura en concordancia con un proceso del tipo Arrhenius y a partir de este modelo se reportaron los valores de energía de activación,  $E_a$  y los factores preexponenciales,  $\sigma_0$ .
- 5) Los resultados de mediciones eléctricas se compararon con los de otros vidrios sulfuros de litio basados en  $\text{P}_2\text{S}_5$ ,  $\text{SiS}_2$ ,  $\text{GeS}_2$ ,  $\text{B}_2\text{S}_3$  y  $\text{As}_2\text{S}_3$ , los que presentan un amplio intervalo de conductividades iónicas a temperatura ambiente ( $10^{-7}-10^{-3}$  S/cm), sin embargo, hasta la fecha solamente uno de ellos, basado en  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ , llegó a ser aplicado en las baterías convencionales por lo difícil de obtener buenas conductividades iónicas en los materiales sólidos. En cuanto a los vidrios  $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ , estudios previos muestran una semejanza estructural con el sistema  $\text{Li}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$ <sup>11</sup> y en este trabajo se ha encontrado que las propiedades eléctricas y térmicas también son similares, corroborando de este modo con la investigación estructural.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su agradecimiento al National Science Foundation y al Consejo Nacional de Ciencias y Tecnología por el apoyo recibido para la realización de esta investigación a través de los proyectos CONACYT 46919, NSF-CONACYT 35998U y del Programa PAICYT-UANL.



## REFERENCIAS

1. Ph. Knauth and H.L. Tuller, Solid-state ionics: roots, status and future prospects. *J. Am. Ceram. Soc.* 85 [7] (2002) 1654-1680.
2. M. Duclot and J.-L. Souquet, Glassy materials for lithium batteries: electrochemical properties and devices performances. *J. of Power Sources* 97-98 (2001) 610-615.
3. D. Ravaine, Ionic transport properties in glasses. *J. of Non-Cryst. Solids* 73 (1985) 287-303.
4. J.H. Kennedy, Z. Zhang and H. Eckert, Ionically conductive sulfide-based lithium glasses. *J. of Non-Cryst. Solids* 123 (1990) 328-338.
5. J.-P. R. Malugani and G. Robert, Preparation and electrical properties of the  $0.37\text{Li}_2\text{S}-0.18\text{P}_2\text{S}_5-0.45\text{LiI}$ . *Solid State Ionics* 1 (1980) 519-523.
6. J. H. Kennedy, S. Sahami, S.W. Shea and Z. Zhang, Preparation and conductivity measurements of  $\text{SiS}_2-\text{Li}_2\text{S}$  glasses doped with  $\text{LiBr}$  and  $\text{LiCl}$ . *Solid State Ionics* 18/19 (1986) 368-371.
7. Z. Nagamedianova and E. Sánchez, Preparation and characterization of novel  $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$  and  $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{P}_2\text{S}_5$  glassy systems *J. Non-Cryst. Solids.* 329 (2003) 13-16.
8. Z. Nagamedianova and E. Sánchez, Preparation and thermal properties of novel  $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$  glassy system. *J. Non-Cryst. Solids.* 311(1) (2002) 1-9.
9. Z. Nagamedianova and E. Sánchez, Espectroscopia de impedancia electroquímica de nuevos sistemas vítreos  $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$  y  $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{P}_2\text{S}_5$ . *Memorias de XIX Congreso Nacional de la SMEQ, CE12* (2004) 1-12.
10. Z. Zhang and J. H. Kennedy, Synthesis and characterization of the  $\text{B}_2\text{S}_3-\text{Li}_2\text{S}$ , the  $\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{S}$  and the  $\text{B}_2\text{S}_3-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{S}$  glass systems. *Solid State Ionics* 38 (1990) 217-224.
11. M.C.R. Shastry, M. Menetrier and A. Levasseur, Thermal and electrical properties of new glasses in the binary  $\text{Li}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$  system. *Solid State Comm.* 85 (1993) 887-889.
12. C. León, Relajación de la conductividad eléctrica en conductores iónicos cristalinos. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid (1997).
13. Y.-J. Shin, M.-H. Park and S. Yoon, Preparation and ionic conductivities of tunnel-type oxides  $\text{Na}_{0.8}\text{M}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Co}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}$ ). *Bull. Korean Chem. Soc.* 21 (2000) 1141-1143.
14. A. Huanosta, Electrolitos sólidos: características, aplicaciones y una técnica de análisis. *Rev. Mex. Física.* 38 (1992) 677-689.

