

# Estudio de la conductividad del sistema amorfo $\text{Li}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3\text{-P}_2\text{S}_5$

Z. Nagamedianova y E.M. Sánchez

Laboratorio de Investigación del Vidrio, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León,  
e-mail: info\_labiv@yahoo.com

Recibido el 5 de enero de 2006; aceptado el 27 de abril de 2007

Existe un gran interés hacia los vidrios sulfuros debido a la alta conductividad inherente del ion litio en estos compuestos, dada la polarizabilidad del ion sulfuro. En el presente trabajo se presenta un estudio sistemático de la conductividad del sistema vítreo  $\text{Li}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3\text{-P}_2\text{S}_5$  y se discute su posible aplicación en baterías de estado sólido. La síntesis de vidrios fue realizada por el método de fusión-templado y su amorficidad fue confirmada mediante el uso de difracción de rayos X (DRX), microscopía y calorimetría diferencial de barrido (CDB). La conductividad de estos vidrios fue analizada por medio de espectroscopia de impedancia (EI). La conductividad iónica de las muestras alcanzó valores del orden de  $\mu\text{S/cm}$  a temperatura ambiente, que permite ubicarlos como electrolitos sólidos de litio. Además, se reportan los valores de energía de activación y factor preexponencial de acuerdo al modelo de conductividad lineal tipo Arrhenius y por otro lado se ajustaron los datos de impedancia con un modelo de circuito equivalente del tipo  $\text{R(RQ)(RQ)}$ . Los resultados son comparables a otros tiovidrios de litio basados en  $\text{P}_2\text{S}_5$ ,  $\text{SiS}_2$ ,  $\text{GeS}_2$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$  etc. Aunque las conductividades iónicas obtenidas no son suficientes para aplicaciones en baterías tradicionales, estos nuevos vidrios podrían ser utilizados en microbaterías de estado sólido de litio en forma de las películas delgadas.

*Descriptores:* Baterías de litio; conductores iónicos sólidos; vidrios sulfuros; espectroscopía de impedancia.

There is a great interest in sulfide glasses because of their high lithium ion conductivity. This work presents the study of new glasses based on  $\text{Li}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3\text{-P}_2\text{S}_5$  system which are ionic lithium conductors with possible application in solid state batteries of lithium. The synthesis of glasses has been performed by classical quenching technique and glassy nature was confirmed by various techniques as X-Ray Diffraction (XRD), Microscopy and Differential Scanning Calorimetry (DSC). Conductivities have been determined by Impedance Spectroscopy (IS). Some compositions of high lithium content have presented ionic conductivities close to  $10^{-6}$  S/cm at room temperature that permits to consider them as solid lithium conductors. In addition, the values of activation energy,  $E_a$ , pre-exponential factors,  $g\sigma_0$ , and circuit equivalent model  $\text{R(RQ)(RQ)}$  were reported. The results are comparable to those ones of other lithium glasses based on  $\text{P}_2\text{S}_5$ ,  $\text{SiS}_2$ ,  $\text{GeS}_2$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$  etc. Despite ionic conductivities are insufficient for application on common batteries, those new glasses based on  $\text{Li}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3$  and prepared as thin films could be used on solid state microbatteries of lithium.

*Keywords:* Lithium batteries; solid ionic conductors; sulfide glasses; impedance spectroscopy.

PACS: 82.47.-a; 82.47.Aa

## 1. Introducción

En los últimos años se presenta un gran interés por el estudio de los sólidos conductores iónicos, cuya aplicación 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, altos potenciales y bajas descargas, lo que resulta en sus aplicaciones exitosas en telefonía móvil y computadoras portátiles principalmente. Observamos en la Fig. 1 un gráfico de la densidad energética ( $\text{W-H-Kg}^{-1}$ ) vs. la densidad específica ( $\text{W-H-dm}^{-3}$ ) construida originalmente por Tarascon [1], que nos indica claramente las diferencias en contenido energético entre las principales baterías secundarias (recargables) que existen actualmente y donde observamos cómo el bajo peso equivalente (6.9 g/eq) del litio implica un alto contenido energético por peso y volumen infiriéndole su característica deseable de portabilidad. 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 [2].

Las baterías secundarias de litio están constituidas por un cátodo de intercalación ( $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_x\text{VO}_4$ ), un

ánodo sólido (litio metálico o  $\text{Li}_x\text{C}$ , entre otros) y un electrolito líquido como conductor de iones litio (generalmente una sal orgánica de litio disuelta en un solvente aprótico) con la capacidad de realizar un buen contacto con los electrodos. Sin embargo, también existen desventajas importantes, como la formación de dendritas y capas pasivas en la interfase litio/electrolito, corrosión de electrodos, evaporación y des-

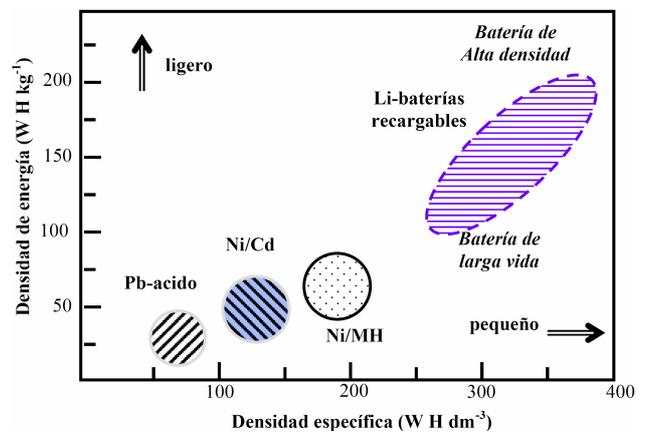


FIGURA 1. Comparación [1] de las densidades energéticas de diferentes baterías recargables.

composición de solventes, los que originan mal funcionamiento de la batería [3]. El uso de electrolitos sólidos es una alternativa viable y podría evitar ese tipo de dificultades.

Existe un gran interés en estudiar la conductividad iónica en materiales vítreos, dado que presentan ventajas significantes ante los conductores sólidos cristalinos, como la conductividad isotrópica, ausencia de fronteras de grano y facilidad de obtención en películas delgadas para fabricación de baterías compactas [4]. De tal suerte que los vidrios con litio han sido estudiados intensivamente durante los últimos años [5-6], y se ha demostrado que las mejores conductividades iónicas de ion litio la presentan los vidrios base sulfuro [7-8], alcanzando valores a temperatura ambiente del orden de mS/cm para los sistemas de  $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  [9] ó  $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$  [10] entre otros. El sistema vítreo  $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{P}_2\text{S}_5$  ha sido estudiado recientemente en nuestro laboratorio [11-12] y en esta contribución reportamos la conductividad en función de la cantidad relativa de  $\text{Li}_2\text{S}$  y asimismo realizamos un ajuste de datos de impedancia utilizando el modelo de circuito eléctrico  $R(RQ)(RQ)$ .

## 2. Condiciones experimentales

### 2.1. Síntesis y determinación de la naturaleza vítrea

Para preparar los vidrios base sulfuro es necesario utilizar altas velocidades de enfriamiento para evitar la cristalización, y por el otro lado, dada la naturaleza higroscópica del  $\text{Li}_2\text{S}$ , es necesario utilizar una atmósfera inerte y seca para evitar la oxidación e hidrolizado de los reactivos y de los productos. Nosotros utilizamos la técnica tradicional de “fusión-templado”, que consiste en fundir cuidadosamente la mezcla de reactivos y templarla (enfriarla rápidamente). Los reactivos utilizados fueron el sulfuro de litio ( $\text{Li}_2\text{S}$ , 99.9 % de pureza), de antimonio ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , 98 % de pureza) y de fósforo ( $\text{P}_2\text{S}_5$ , 99 % de pureza), yoduro de litio anhídrido ( $\text{LiI}$ , 99.93 %) y fosfato de litio ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ), todos de Sigma-Aldrich. Por ser sensibles al aire y a la humedad, el manejo de los reactivos se realizó dentro de una caja seca (con atmósfera de argón). Por ser volátiles y oxidables al calentar, su fusión se realizó con la técnica de tubo de cuarzo sellado en vacío. Previamente los tubos se recubrieron con carbono amorfo (por descomposición pirolítica de acetona) para evitar el ataque de  $\text{Li}_2\text{S}$  al dióxido de silicio. Las cantidades estequiométricas correspondientes a las composiciones del sistema  $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)[y\text{P}_2\text{S}_5-(1-y)\text{Sb}_2\text{S}_3]$  (donde  $x, y$  son porcentajes molares de  $\text{Li}_2\text{S}$  y  $\text{P}_2\text{S}_5$ , respectivamente) se molieron en mortero de ágata y 0.4-1.5 g de la mezcla se sellaron en vacío en un tubo de vidrio de cuarzo. Los tubos sellados con la mezcla de reactivos en el interior se calentaron de 900 a 1100°C durante 30 minutos y se templaron en agua helada o nitrógeno líquido y posteriormente se transfirieron de nuevo a la caja seca para separar el producto.

Se utilizó difracción de rayos X (DRX,  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ , Siemens D5000) para verificar la formación de fase amorfa por la ausencia de los picos de cristalización. Pa-

ra evaluar el comportamiento térmico del material, las muestras fueron analizadas por la técnica de CBD (calorimetría de barrido diferencial Shimadzu DSC-50) bajo atmósfera de Ar a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. La presencia de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) nos permitió concluir la naturaleza vítrea de la muestra. Las temperaturas y entalpías del equipo fueron calibradas por los metales estándar de In, Sn, Pb, Zn y Al (todos de 99.999 % de pureza) y la precisión de las mediciones de temperaturas fue de  $\pm 0.1 \%$ .

### 2.2. Determinación de la conductividad

Las muestras adecuadas para medición de conductividad fueron preparadas en forma de pastillas prensadas y recubiertas por ambos lados con oro depositado en vacío (Pelco SC-7) y las dimensiones de las pastillas fueron de 5 mm de diámetro y de grosores alrededor de 0.5 mm, medidas con exactitud con un microscopio estereoscópico (National Instruments Microscope DC3-420T). Las conductividades eléctricas de las muestras fueron determinadas por espectroscopía de impedancia utilizando un potencióstato/galvanostato PCI4/750 (Gamry Instruments), equipado con un analizador de respuesta a la frecuencia (FRA, por sus siglas en inglés). Los espectros se obtuvieron con un barrido de frecuencias desde 100 kHz hasta 0.2 Hz aplicando el voltaje sinusoidal de baja amplitud de 10 mV. Para calcular las conductividades a corriente directa ( $\sigma_{CD}$ ) a diferentes temperaturas (en el intervalo 25 ~ 120°C) se utilizó la siguiente ecuación:

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

donde ( $t/A$ ) es el parámetro de la celda,  $R_{CD}$  es la resistencia a corriente directa obtenida de la intersección de la impedancia real ( $Z'$ ) cuando la imaginaria ( $Z''$ ) tiende a cero en el gráfico de Nyquist y  $\sigma_{muestra}$  es la conductividad de la muestra. Las mediciones de impedancia se llevaron a cabo a diferentes temperaturas con una máxima variación de  $\pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Debido a la dificultad del manejo de las muestras higroscópicas de todas las composiciones preparadas para la caracterización electroquímica, fueron escogidas las más representativas y de mayor interés:

- Sistema binario  $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ :  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  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.
- Sistema ternario  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Sb}_2\text{S}_3$ : las composiciones marcadas en el diagrama ternario (Fig. 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 continuidad del aumento del contenido de  $\text{Li}_2\text{S}$  hasta el valor máximo obtenido para 50 % molar.
- Dopado con LiI en el sistema  $y\text{LiI}-(1-y)(\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Sb}_2\text{S}_3)$ , donde  $y = 0.05, 0.10$ ;

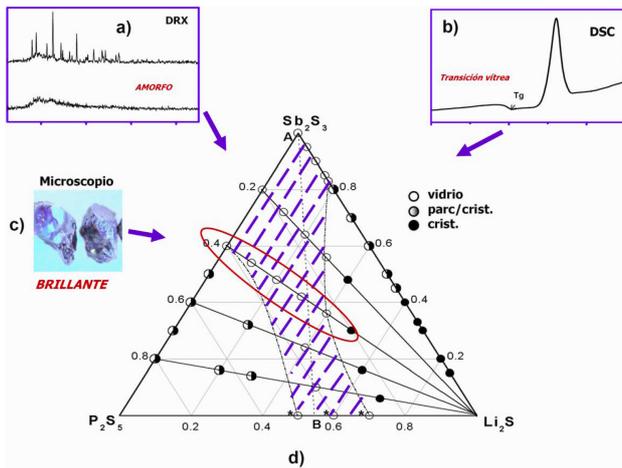


FIGURA 2. Definición de las composiciones vítreas [12] en el sistema  $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{P}_2\text{S}_5$ .

d) Dopado con  $y\text{Li}_3\text{PO}_4-(1-y)(\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Sb}_2\text{S}_3)$ , donde  $y = 0.05, 0.10$ .

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1. Región y naturaleza vítrea del sistema $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{P}_2\text{S}_5$

Tres factores importantes se tomaron en cuenta para determinar si las muestras preparadas fueron vítreas:

- a) Brillantez y homogeneidad.
- b) Ausencia de los picos de cristalización en el difractograma DRX.
- c) Aparición de la temperatura de transición vítrea en el termograma CBD.

En la Fig. 2a se muestra un difractograma típico de una muestra recién templada, junto con el de la misma muestra sometida a un tratamiento térmico adecuado (3 hr. a una temperatura de  $50^\circ\text{C}$  por encima de la transición vítrea) para inducir la cristalización y denotar las diferencias entre los picos agudos por las difracciones del material policristalino a la de una sola banda ancha y difusa de un material no cristalino o amorfo. En la Fig. 2b se muestra, un termograma de la misma muestra donde se indica la pequeña absorción de calor asociado a la transición vítrea y la gran evolución de calor debido al proceso de cristalización. Si a estas dos evidencias le sumamos la apariencia brillante (Fig. 2c) podemos afirmar que hemos logrado una muestra de naturaleza vítrea. Todas las composiciones estudiadas están resumidas en el diagrama ternario (Fig. 2d), donde las composiciones que forman las fases vítreas están anotados como círculos abiertos y donde vemos que la introducción del segundo formador de vidrios  $\text{P}_2\text{S}_5$  ayuda a vitrificar el sistema y conduce al incremento del contenido de  $\text{Li}_2\text{S}$  en vidrios (de 17 % hasta 60 % molar), que es más conveniente para el uso como electrolitos sólidos

en baterías [13]. Teniendo en cuenta estos factores y utilizando condiciones de síntesis mencionadas previamente, se obtuvieron las siguientes regiones vítreas:

$$x\text{Li}_2\text{S} - (1-x)\text{Sb}_2\text{S}_3 - x = 0 - 0.17,$$

vidrios de color gris brillante;

$$y\text{P}_2\text{S}_5 - (1-y)\text{Sb}_2\text{S}_3 - y = 0 - 0.40,$$

vidrios de color violeta;

$$x\text{Li}_2\text{S} - (1-x)[y\text{P}_2\text{S}_5 - (1-y)\text{Sb}_2\text{S}_3]$$

- vidrios de color anaranjado-rojo;

cuando  $y = 0.20, x = 0-0.30$ ;

cuando  $y = 0.40, x = 0-0.50$ ;

cuando  $y = 0.60, x = 0.30-0.60$ ;

cuando  $y = 0.80, x = 0.40-0.60$ .

Los detalles de las difracciones y mediciones térmicas fueron recientemente publicados [11-12].

#### 3.2. Conductividades en el sistema $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{P}_2\text{S}_5$

##### 3.2.1. Sistema binario $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$

El  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  cristalino, el  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y el  $0.1\text{Li}_2\text{S}-0.9\text{Sb}_2\text{S}_3$  vítreos son conductores electrónicos con conductividades específicas bajas. En la Fig. 3 se muestra el plano complejo de impedancia tipo Nyquist ( $-Z''$  vs.  $Z'$ ); se muestra para el  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  vítreo a diferentes temperaturas. Esto se determinó por la forma del semicírculo sin espiga que indica que no existe el bloqueo de los portadores de carga (electrones) en la superficie con el electrodo de oro [14]. La conductividad electrónica presente en el  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  vítreo se reduce drásticamente con la adición de 10% de  $\text{Li}_2\text{S}$  (ver inserto en la Fig. 3); es un comportamiento similar a la adición de  $\text{Li}_2\text{O}$  al sistema vítreo  $\text{TeO}_2-\text{V}_2\text{O}_5$  [15] donde la adición inicial del álcali a un conductor

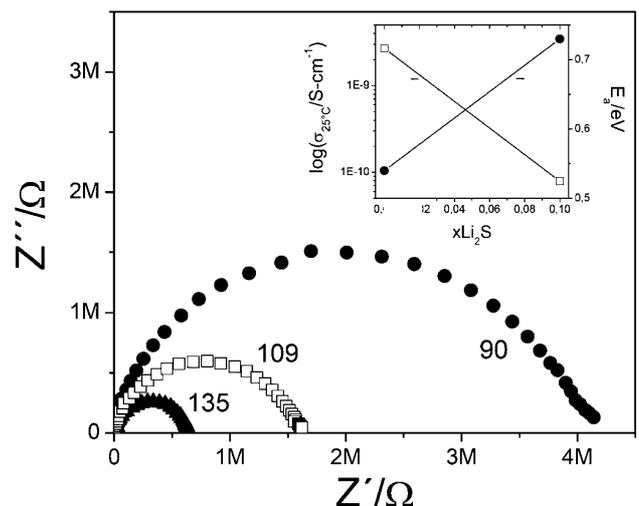


FIGURA 3. Espectro en el plano Nyquist para el conductor electrónico  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  vítreo. En el inserto se indica el efecto de añadir 10% de  $\text{Li}_2\text{S}$  a la conductividad dc y a la energía de activación  $E_a$ .

TABLA I. Resumen de propiedades de transporte eléctrico de  $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5-\text{Sb}_2\text{S}_3$  sistema.

Nº	Composición	x, $\text{Li}_2\text{S}$	y, dop	$\sigma_{DC}, 25^\circ\text{C}$ S/cm	$E_a$ eV	$\log\sigma_w$	Tipo de Nyquist	conductividad
<b><math>x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{Sb}_2\text{S}_3</math></b>								
A0	$\text{Sb}_2\text{S}_3$ crist	0	—	$(5.8\pm 0.2)\cdot 10^{-9}$	$0.66\pm 0.01$	1.89		electrónica
A1	$\text{Sb}_2\text{S}_3$ vítreo	0	—	$(2.7\pm 0.1)\cdot 10^{-9}$	$0.54\pm 0.02$	0.74		
A3	$0.10\text{Li}_2\text{S}-0.90\text{Sb}_2\text{S}_3$	0.10	—	$(7.9\pm 0.2)\cdot 10^{-11}$	$0.73\pm 0.02$	1.19		
<b><math>x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)[0.4\text{P}_2\text{S}_5-0.6\text{Sb}_2\text{S}_3]</math></b>								
D1	$0.1\text{Li}_2\text{S}-0.9[0.4\text{P}_2\text{S}_5-0.6\text{Sb}_2\text{S}_3]$	0.1	—	$(1.3\pm 0.1)\cdot 10^{-9}$	$0.64\pm 0.03$	1.37		electrónica
D2	$0.2\text{Li}_2\text{S}-0.8[0.4\text{P}_2\text{S}_5-0.6\text{Sb}_2\text{S}_3]$	0.2	—	$(7.6\pm 0.3)\cdot 10^{-9}$	$0.69\pm 0.02$	2.75		mixta
D3	$0.3\text{Li}_2\text{S}-0.7[0.4\text{P}_2\text{S}_5-0.6\text{Sb}_2\text{S}_3]$	0.3	—	$(6.1\pm 0.2)\cdot 10^{-8}$	$0.61\pm 0.02$	2.53		iónica
D4	$0.4\text{Li}_2\text{S}-0.6[0.4\text{P}_2\text{S}_5-0.6\text{Sb}_2\text{S}_3]$	0.4	—	$(1.6\pm 0.1)\cdot 10^{-7}$	$0.61\pm 0.03$	2.61		
D5	$0.5\text{Li}_2\text{S}-0.5[0.4\text{P}_2\text{S}_5-0.6\text{Sb}_2\text{S}_3]$	0.5	—	$(4.2\pm 0.1)\cdot 10^{-7}$	$0.58\pm 0.02$	3.10		
<b><math>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]</math></b>								
G2	$0.05\text{LiI}-0.95[\text{D5}]$	0.475	0.05	$(4.1\pm 0.1)\cdot 10^{-7}$	$0.59\pm 0.02$	3.05		iónica
G4	$0.10\text{LiI}-0.90[\text{D5}]$	0.450	0.10	$(5.2\pm 0.3)\cdot 10^{-7}$	$0.55\pm 0.01$	2.10		
<b><math>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]</math></b>								
H1	$0.05\text{Li}_3\text{PO}_4-0.95[\text{D5}]$	0.475	0.05	$(3.7\pm 0.2)\cdot 10^{-7}$	$0.58\pm 0.02$	3.14		iónica
H2	$0.10\text{Li}_3\text{PO}_4-0.90[\text{D5}]$	0.450	0.10	$(8.0\pm 0.4)\cdot 10^{-8}$	$0.63\pm 0.03$	3.06		

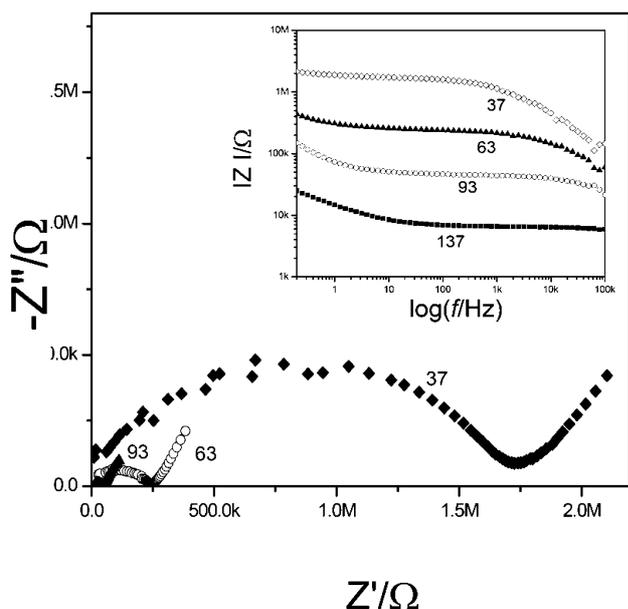


FIGURA 4. Espectro en el plano Nyquist para el vidrio  $0.5\text{Li}_2\text{S}-0.5[0.4\text{P}_2\text{S}_5-0.6\text{Sb}_2\text{S}_3]$  (inserto en el plano de Bode).

electrónico (por efecto de cambio en el estado redox del  $\text{V}^{4+}$  a  $\text{V}^{5+}$ ) reduce la conductividad electrónica y después, a mayores contenidos, presenta un aumento de conductividad debido al incremento substancial de iones litio y por lo tanto cambia el comportamiento de conductor electrónico al de conductor iónico. Los datos de conductividad se encuentran en la Tabla I.

3.2.2. Sistema ternario  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Sb}_2\text{S}_3$

En la Fig. 4 se puede observar unconductividad iónica para el caso del vidrio  $0.5\text{Li}_2\text{S}-0.5[0.4\text{P}_2\text{S}_5-0.6\text{Sb}_2\text{S}_3]$  dado por el semicírculo con aparición de la espiga correspondiente al bloqueo de los iones en los electrodos bloqueantes de oro. En el plano Bode ( $\log|Z|$  vs. frecuencia, Fig. 4, inserto) podemos observar las regiones de valores constantes (“plateau”) que corresponden a la conductividad  $dc$  y las regiones de dispersión (conductividad  $ac$ ), además vemos que la impedancia disminuye en proporción con la temperatura, siendo un comportamiento característico de un buen número de conductores iónicos sólidos.

En la Fig. 5 se presentan las conductividades para el sistema vítreo  $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)[0.4\text{P}_2\text{S}_5-0.6\text{Sb}_2\text{S}_3]$  (donde  $x=0-0.50$ ) en función del recíproco de la temperatura. Así es posible obtener los valores de energía de activación y de factor preexponencial en el caso de dependencia lineal (tipo Arrhenius):

$$\log \sigma = \log \sigma_0 - \frac{1}{\ln 10} \cdot \frac{E_a}{RT}, \tag{2}$$

donde  $E_a$  es la energía de activación para los saltos de iones,  $R$  es la constante de gases y  $T$  es la temperatura absoluta [16]. La gráfica resultante de  $\log \sigma$  contra  $T^{-1}$  proporciona el valor de la energía de activación a partir de la pendiente  $-E_a/R$  y el factor preexponencial, ( $\sigma_w$ ) de la intersección con el eje vertical, que es el valor extrapolado de la conductividad cuando la temperatura tiende al infinito. La dependencia de ambos se encuentra graficadas en los insertos de la Fig., 5 donde se aprecia un decremenmto marcado en la  $E_a$ . Para la mayoría de los vidrios electrolitos los valores de los factores preexpo-

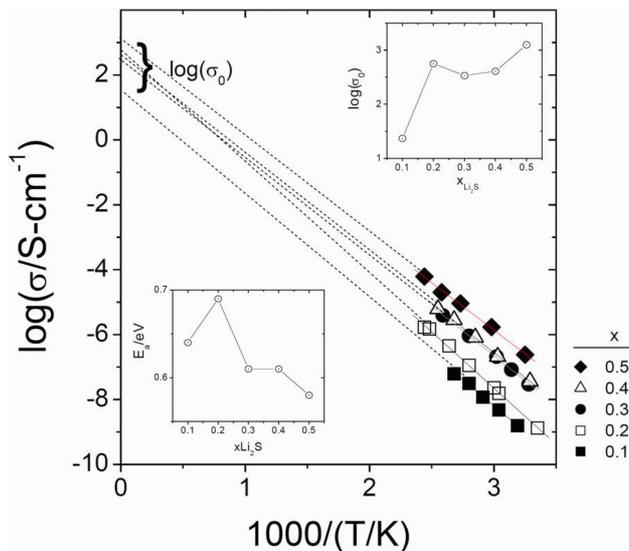


FIGURA 5. Gráfica de Arrhenius para las muestras vítreas del sistema  $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)[0.4\text{P}_2\text{S}_5-0.6\text{Sb}_2\text{S}_3]$  donde  $x=0-0.50$ .

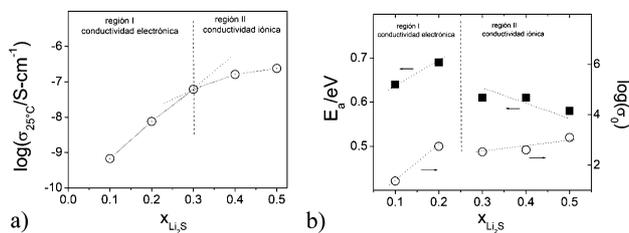


FIGURA 6. Valores de  $\log\sigma_{25^\circ\text{C}}$ ,  $E_a$  y  $\log\sigma_0$  en función de  $x$ ,  $\text{Li}_2\text{S}$  para el sistema vítreo  $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)[0.4\text{P}_2\text{S}_5-0.6\text{Sb}_2\text{S}_3]$ .

nenciales se encuentran entre  $10$  y  $10^3$  S/cm, mientras los valores de la energía de activación están entre  $0.2$  y  $1.0$  eV [16].

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 1) indica que la conductividad específica de las muestras depende en gran medida del contenido de  $\text{Li}_2\text{S}$ :

- a) Aumenta en cuanto el contenido de  $\text{Li}_2\text{S}$  se incrementa, alcanzando el valor máximo a temperatura ambiente  $\sigma_{25^\circ\text{C}} = 4.2 \cdot 10^{-7}$  S/cm para  $x = 0.50$ .
- b) Cambia la naturaleza de conductividad – de electrónica (región I, Fig. 6), 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 (región II, Fig. 6); este cambio se refleja no solamente en las conductividades, sino también en los valores de las energías de activación y en el factor preexponencial.

3.2.3. Dopado del sistema  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Sb}_2\text{S}_3$  con  $\text{LiI}$  y  $\text{Li}_3\text{PO}_4$

En cuanto a los vidrios dopados con  $\text{LiI}$  y  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  (composiciones G2, G4, H1, H2, Tabla I) las conductividades presentadas son de carácter iónico y obedecen la ley de Arrhenius en

función de la temperatura. Sin embargo, el aumento de conductividades no es significativo. Las energías de activación y de factores preexponenciales también son muy similares al vidrio de partida  $0.5\text{Li}_2\text{S}-0.5[0.4\text{P}_2\text{S}_5-0.6\text{Sb}_2\text{S}_3]$ .

Por otro lado, la comparación de las conductividades máximas obtenidas ( $\sim 10^{-7}-10^{-6}$  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 nos permite ubicar 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  $\text{Li}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$  [17]. La energía de activación ( $E_a$ ) de la conductividad iónica del sistema  $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{P}_2\text{S}_5$  es comparable a otros vidrios sulfuros ( $0.3-0.6$  eV), dada la naturaleza desordenada de la estructura vítrea que dispone de numerosos sitios disponibles para el catión litio. Sin embargo, en nuestro sistema la  $E_a$  de cualquier modo es un poco mayor, lo que se refleja en conductividades más bajas. Además, podemos 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.

3.3. Modelación de circuito equivalente R(RQ)(RQ)

Para la composición  $0.5\text{Li}_2\text{S}-0.5[0.4\text{P}_2\text{S}_5-0.6\text{Sb}_2\text{S}_3]$  se realizaron ajustes de los valores de impedancia a un circuito equivalente. Los resultados de la modelación para los datos de diferentes temperaturas ( $25-137^\circ\text{C}$ ) se presentan en la Fig. 7 (plano Nyquist), donde el ajuste se ha realizado con el circuito equivalente  $\text{R}(\text{R}_1\text{Q}_1)(\text{R}_2\text{Q}_2)$ , también reportado para otros conductores iónicos con electrodos bloqueantes [18,19]; donde  $\text{R}_{cables}$  representa la resistencia de los cables de conexión y del portamuestras utilizado (valor fijo de  $26\Omega$ ),  $\text{R}_1\text{Q}_1$  – los procesos de conductividad iónica y polarización dentro del material y  $\text{R}_2\text{Q}_2$  – los procesos del bloqueo de los iones  $\text{Li}^+$  en los electrodos de oro. La Q establece el valor de la capacitancia dispersa que nos habla en buena medida del grado de rugosidad de la superficie de interface. Matemáticamente [20], la impedancia de la capacitancia dispersa es

$$Z_Q = \frac{1}{Y_Q (j\omega)^n}, \tag{3}$$

donde  $n$  es el exponente que nos habla del grado de dispersión de un capacitor ideal (en cuyo caso  $n = 1$ ),  $Y_Q$  tiene el valor numérico de la admitancia a la frecuencia angular  $\omega$  de  $1$  rad/s y en unidades de Siemens- $s^n$ . Los resultados de los ajustes de los valores experimentales respecto al modelo  $\text{R}(\text{QR})(\text{QR})$  se reportan en la Tabla II.

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

$$C = Y_Q^{-1} (\omega_{max})^{n-1} \tag{4}$$

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  $\text{R}(\text{RQ})(\text{RQ})$ .

T, °C	R Ω	Electrolito sólido					Interface electrolito/electrodo					Parámetro de ajuste
		$\text{R}_1^*$ Ω	$\text{R}_1$ Ω	$\text{Y}_1/\text{n}_1$ S	$\omega_{1max}$ rad/s	$\text{C}_1$ F	$\text{R}_2$ Ω	$\text{Y}_2/\text{n}_2$ S	$\omega_{2max}$ rad/s	$\text{C}_2$ F		
24	26	1715 k	<b>1700 k</b>	815 pS 0.704	$2\text{k}\cdot 2\pi$	<b>50.4 pF</b>	60 M	$1.572 \mu\text{S}$ 0.538	$< 1\text{m}\cdot 2\pi$ lim. detec	-	$12.4\cdot 10^{-3}$	
37	26	959 k	<b>950 k</b>	655 pS 0.722	$5.0\text{k}\cdot 2\pi$	<b>37.5 pF</b>	150 M	$1.614 \mu\text{S}$ 0.548	$< 1\text{m}\cdot 2\pi$ lim. detec	-	$8.63\cdot 10^{-3}$	
63	26	238 k	<b>238 k</b>	2.090 nS 0.675	$15.1\text{k}\cdot 2\pi$	<b>51.2 pF</b>	10 M	$3.644 \mu\text{S}$ 0.590	$< 1\text{m}\cdot 2\pi$ lim. detec	-	$3.28\cdot 10^{-3}$	
93	26	44.3 k	<b>45.47 k</b>	3.311 nS 0.674	$88.0\text{k} - 2\pi$	<b>44.5 pF</b>	1.460 M	$7.31 \mu\text{S}$ 0.672	$4.63\text{m}\cdot 2\pi$	23.3 μF	$0.786\cdot 10^{-3}$	
137	26	6.495 k	<b>6.395 k</b>	1.023 nS 0.783	$640\text{k}\cdot 2\pi$	<b>37.7 pF</b>	0.069 M	$35.63 \mu\text{S}$ 0.553	$34.5\text{m}\cdot 2\pi$	70.6 μF	$0.126\cdot 10^{-3}$	

$\text{R}_1^*$  - los valores de resistencia del electrolito obtenidos por la intersección del semicírculo con el eje real  $Z'$

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

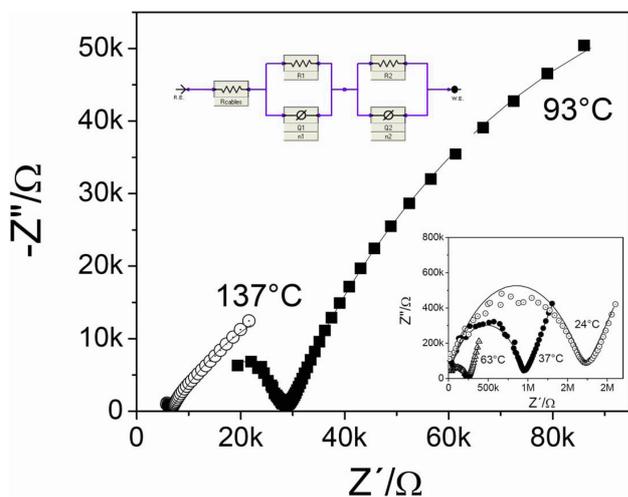


FIGURA 7. Gráficas Nyquist para  $0.5\text{Li}_2\text{S}-0.5[0.4\text{P}_2\text{S}_5-0.6\text{Sb}_2\text{S}_3]$  vidrio a distintas temperaturas con ajustes (líneas sólidas) al modelo  $\text{R}(\text{R}_1\text{Q}_1)(\text{R}_2\text{Q}_2)$  (mostrado).

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 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. 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  $\text{R}$ ,  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{Y}_1/\text{n}_1$  y  $\text{Y}_2/\text{n}_2$  al programa de simulación. En el trabajo presente se utilizó el software comercial *ZSimpWin* con el intervalo de frecuencias permitido de  $1\text{mHz} - 1\text{MHz}$ . De esta manera se obtuvieron los valores calculados de  $\omega_{xmax}^{**}$  a  $137^\circ\text{C}$ ,  $\omega_{ymax}^{**}$  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 analizamos la Tabla II y comparamos los valores de  $\text{R}_1$  obtenidos por el ajuste del modelo y  $\text{R}_1^*$  (por la intersección del semicírculo con el eje real  $Z'$ ) podemos ver buena concordancia, lo que indica que el primer semicírculo se debe en gran medida a los procesos del transporte iónico dentro del material. Por otro lado, tanto los valores de capacitancia  $\text{C}_1$  como  $\text{C}_2$  están en los intervalos esperados [del orden de pF para los granos ( $\text{C}_1$ ), nF para las fronteras de grano y  $\mu\text{F}$  para las interfases bloqueantes de los electrodos ( $\text{C}_2$ )]. Podemos ver cómo la naturaleza vítrea del electrolito se refleja por la ausencia de los efectos del bloqueo en las fronteras de grano en el material. En cuanto a los parámetros  $\text{n}_1$  y  $\text{n}_2$  podemos notar que son prácticamente estables para cada uno de los procesos (dentro del material  $\text{n}_1 \sim 0.7$ , y para la interfase  $\text{n}_2 \sim 0.6$  que son valores similares a los reportados en la Ref. 19).

#### 4. Conclusiones

En este trabajo se han analizado las conductividades del sistema  $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{P}_2\text{S}_5$ , observándose dos regiones de distinta naturaleza: electrónica y iónica, asimismo se observó un ligero aumento en la conductividad iónica al añadirse  $\text{LiI}$  o  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ . La conductividad iónica de las muestras alcanzó valores hasta  $10^{-6}\text{ S/cm}$  a temperatura ambiente, lo que permite ubicarlos como electrolitos sólidos de litio, pero 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. La modelación de los resultados de impedancia al circuito equivalente  $\text{R}(\text{RQ})(\text{RQ})$  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. Además, se pudieron calcular los valores de resistencias y capacitancias correspondientes, tanto al material como a la interfase del electrolito/electrodo. 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,  $\sigma_0$ .

## 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 NSF-CONACYT 35998U, CONACYT 46919 y del Programa PAICYT-UANL.

- 
1. J.M. Tarascon y M. Armand, *Nature* **414** (2001) 359.
  2. M.S. Whittingham, *Chem. Rev.* **104** (2004) 4271.
  3. D. Aurbach, E. Zinigrad, Y. Cohen y H. Teller, *Solid State Ionics* **148** (2002) 405.
  4. J. Schwenzel, V. Thangadurai and W. Weppner, *Journal of Power Sources* **154** (2006) 232.
  5. C. A. Angell, *Solid State Ionics* **105** (1998) 15.
  6. M. Duclot y J.-L. Souquet, *J. of Power Sources* **97-98** (2001) 610.
  7. D. Ravaine, *J. of Non-Cryst. Solids* **73** (1985) 287.
  8. J.H. Kennedy, Z. Zhang y H. Eckert, *J. of Non-Cryst. Solids* **123** (1990) 328.
  9. J.-P.R. Malugani y G. Robert, *Solid State Ionics* **1** (1980) 519.
  10. H. Eckert, Z. Zhang y J.H. Kennedy, *Journal of Non-Crystalline Solids* **107** (1989) 271.
  11. Z. Nagamedianova y E. Sánchez, *J. Non-Cryst. Solids* **311** (2002) 1.
  12. Z. Nagamedianova y E. Sánchez, *J. Non-Cryst. Solids* **329** (2003) 13.
  13. Z. Zhang y J.H. Kennedy, *Solid State Ionics* **38** (1990) 217.
  14. P.G. Bruce, *Solid State Electrochemistry* (Cambridge University Press, 1995).
  15. E. Sanchez y C.A. Angell, *MRS Symp. Proc.* **548** (1999) 461.
  16. A. West, *Solid State Chemistry and its Applications* (Wiley, 1987).
  17. M.C.R. Shastry, M. Menetrier y A. Levasseur, *Solid State Comm.* **85** (1993) 887.
  18. C. León, *Relajación de la conductividad eléctrica en conductores iónicos cristalinos*, Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid (1997).
  19. Y.-J. Shin, M.-H. Park y S. Yoon, *Bull. Korean Chem. Soc.* **21** (2000) 1141.
  20. E. Barsoukov y J.R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy 2<sup>nd</sup>* (Ed. Wiley-Interscience, 2005).