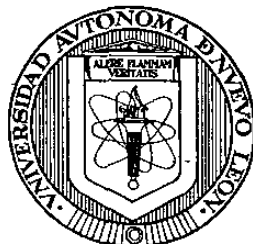


1020154803

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN NUEVO

TIO-SISTEMA VÍTREO $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$

Por

ZOULFIA NAGAMEDIANOVA, 12 1971

**Como requisito parcial para obtener el grado de
DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS
con Especialidad en Ingeniería Cerámica**

Octubre, 2006

1021806

TD
Z5521
FCQ
2006
.N379



FONDO
TESIS

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN NUEVO

TIO-SISTEMA VÍTREO $\text{Li}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3$

Aprobación de la Tesis:

Asesor de la Tesis – Dr. Eduardo M. Sánchez Cervantes

Sub-Director de Estudios de Postgrado – Dr. Juan Manuel Barbarín Castillo

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento al Dr. Eduardo M. Sánchez Cervantes por asesorar mi tesis, por sus consejos y palabras de apoyo que me guiaron a lo largo de este proyecto para culminarlo de la mejor manera.

Gracias a los doctores que formaron parte del Comité de Evaluación de la Tesis: Dr. Juan M. Barbarín Castillo, Dr. Erardo M. Elizondo Villarreal, Dra. Cecilia O. Rodríguez González, Dra. Leonor M. Blanco Jerez, Dra. Ma. Aurora Hernández Benítez y Dra. Ma. Idalia Gómez de la Fuente, por sus valiosas sugerencias e interés en la revisión del presente trabajo. Al maestro y amigo Antonio Montemayor por la redacción de la Tesis. A la Facultad de Ciencias Químicas por permitirme el uso de sus instalaciones y su invaluable ayuda en el desarrollo de este estudio.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, al National Science Foundation y Vitro Corporativo por el apoyo económico recibido a través de los proyectos: CONACYT 28175-U, CONACYT J28162-E, NSF-CONACYB 35998-U y CONACYT-VITRO 600-1-1.

A mi familia y mis amigos por el amor y cariño que me dan fuerza en todas las situaciones adversas y a todas las personas que contribuyeron de una forma u otra en la realización de este trabajo.

RESUMEN

Zoulfia Nagamedianova

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del estudio: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN NUEVO TIO-SISTEMA VÍTREO $\text{Li}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3$

Número de páginas: 111

Candidato para el grado de
Doctor en Ciencias con
Orientación en Ingeniería Cerámica

Área de Estudio: Materiales Cerámicos

Propósito y Método de Estudio: En el presente trabajo se expone un estudio sobre los nuevos vidrios basados en el sistema $\text{Li}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3$ que son conductores iónicos de litio con posible aplicación en las baterías de estado sólido de litio. La síntesis de vidrios fue realizada por el método de fusión-templado. La obtención de los vidrios fue confirmada mediante el uso de varias técnicas, como la Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía y Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB). Una vez sintetizados y caracterizados los vidrios nuevos, éstos fueron analizados por la Espectroscopía de Impedancia para evaluar sus conductividades.

Contribuciones y Conclusiones: Se logró preparar nuevos vidrios sulfuros en base del sistema $\text{Li}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3$, utilizando técnicas poco comunes, y de este modo, ampliar el área de conocimiento de los vidrios calcogenuros. Se realizó el estudio completo de las propiedades térmicas de los vidrios preparados y los resultados se compararon con los reportes de otros tio-sistemas vítreos. Se determinaron las conductividades de las muestras vítreas que fueron de distinta naturaleza: electrónica y iónica. La conductividad iónica de las muestras alcanzó valores hasta 10^{-6} S/cm a 25°C que los permite ubicar como conductores sólidos de litio. Además, se reportaron los valores de energía de activación, E_a , los factores preexponenciales, σ_0 , los índices de desacoplamiento, R_τ y el modelo del circuito equivalente $R(RQ)(RQ)$. Los resultados son comparables a los de otros vidrios de litio basados en P_2S_5 , SiS_2 , GeS_2 , As_2S_3 etc. Aunque las conductividades iónicas obtenidas no son suficientes para aplicaciones en baterías tradicionales, los vidrios nuevos en base de $\text{Li}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3$ en forma de las películas delgadas pueden ser utilizados en microbaterías de estado sólido de litio.

FIRMA DEL ASESOR: _____

Eduardo M. Sánchez Cervantes

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 Electrolitos Sólidos y las Baterías	2
1.2 Baterías Secundarias de Litio	3
1.3 Electrolitos Sólidos de Litio	7
1.4 Vidrios Calcogenuros	12
1.4.1 Definición y Clasificación de Vidrios	12
1.4.2 Sb_2S_3 , Formador Moderado de Vidrios	14
1.4.3 Sistema Binario $Li_2S-Sb_2S_3$	16
1.5 Hipótesis del Trabajo	17
1.6 Objetivos del Trabajo	17
2 MATERIALES Y MÉTODOS	19
2.1 Introducción	19
2.2 Síntesis de Vidrios vía Fusión-Templado	20
2.3 Caracterización de las Muestras	23
2.3.1 Microscopio Estereoscópico	24
2.3.2 Difracción de Rayos X (DRX)	25

Capítulo	Página
2.3.3	Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB) 26
2.3.4	Espectroscopía de Impedancia 28
2.3.4.1	Fundamento de la Técnica 28
2.3.4.2	Interpretación de los Espectros de Impedancia 32
2.3.4.3	Metodología 43
3	DISCUSIÓN DE RESULTADOS 49
3.1	Síntesis de los Vidrios 50
3.1.1	Sistema $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ 50
3.1.2	Sistema $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Sb}_2\text{S}_3$ 54
3.1.3	Sistemas $y\text{LiX}-(1-y)[0.5\text{Li}_2\text{S}-0.5(0.4\text{P}_2\text{S}_5-0.6\text{Sb}_2\text{S}_3)]$ 56
3.2	Difracción de Rayos X (DRX) 59
3.3	Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB) 63
3.4	Espectroscopía de Impedancia 72
3.4.1	Espectros de Impedancia 72
3.4.2	Tipo de Conductividad 79
3.4.3	Efecto de la Temperatura en las Conductividades 82
3.4.3.1	Conductividades Específicas 82
3.4.3.2	Energías de Activación y Factores Preexponenciales 84
3.4.4	Índices de Desacoplamiento, R^*_τ 91
3.4.5	Modelo de Circuito Equivalente 93

Capítulo	Página
4 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	99
4.1 Conclusiones	99
4.2 Recomendaciones	102
BIBLIOGRAFÍA	103

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
I. Características Principales de Baterías Comerciales	2
II. Baterías Comerciales de Litio de Diferentes Electrolitos	6
III. Comparación de los Vidrios Sulfuros	11
IV. Condiciones de la Síntesis de Vidrios $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{Sb}_2\text{S}_3$	51
V. Resumen de Propiedades Térmicas de los Sistemas $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Sb}_2\text{S}_3$	67
VI. Comparación las T_g de los Vidrios de $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Sb}_2\text{S}_3$	69
VII. Resumen de Propiedades de Transporte Eléctrico del Sistema $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Sb}_2\text{S}_3$	81
VIII. Comparación de los Valores de $\sigma_{25^\circ\text{C}}$ y E_a para Sb_2S_3	83
IX. Energías de Activación y Factores Preexponenciales del Sistema $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Sb}_2\text{S}_3$	85
X. Índices de Desacoplamiento de Conductores Iónicos del Sistema $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Sb}_2\text{S}_3$	91
XI. Parámetros de Ajuste del Vidrio $0.5\text{Li}_2\text{S}-0.2\text{P}_2\text{S}_5-0.3\text{Sb}_2\text{S}_3$ al Circuito Equivalente $R(\text{RQ})(\text{RQ})$	95

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1. Capacidad Especifica de Diferentes Tipos de Baterías	3
2. Batería Recargable de Litio	4
3. Problemas de un Electrolito Líquido en una Celda de Litio: a) Pasivación de Ánodo; b) Crecimiento de Dendritas.	5
4. Conductividades de Algunos Li-Conductores en Función de $1/T$	8
5. Estructuras y difractogramas de SiO_2 : a) Cristalino, b) Vidrio	12
6. Modelo de Estructura del Vidrio $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ en Proyección Bidimensional .	14
7. Regiones Vítreas de los Sistemas $\text{MX-Sb}_2\text{S}_3$	15
8. Diagrama de Fases del Sistema Binario $\text{Li}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3$	16
9. Carga de los Reactivos con Li_2S en Tubos de Cuarzo	21
10. Determinación de la Naturaleza Vítreas de una Muestra	23
11. Ejemplo Típico de Curva CDB de una Muestra Vítreas	28
12. Aplicación de Voltaje Alterno y Registro de Corriente Alterna	30
13. Representación de la Impedancia Z^* en el Plano Complejo	31
14. El Plano Complejo de Nyquist de Impedancia	32
15. Comportamiento de Arrhenius Típico para Diferentes Vidrios	33
16. Espectros de Impedancia para la Resistencia y para la Capacitancia	36
17. Espectros de Corriente Alterna CA para un Conductor Iónico: a) sin Fronteras de Grano, b) con Fronteras de Grano	37

Figura	Página
18. Circuito General Equivalente para los Electrolitos Vítreos entre dos Electrodo	38
19. Gráfica de Nyquist para Electrolito/Electrodo Bloqueante: a) Superficie Perfecta; b) Superficie Rugosa	39
20. Efecto de las Irregularidades de la Superficie del Material en los Espectros de Impedancia	40
21. Respuesta Probable de un Sistema real Conductor Iónico/Electrodos	42
22. Observación de Pastillas en el Microscopio: a) con Grieta, b) sin Grieta . .	43
23. Equipo de Instalación de Electrodo de oro (“Sputtering”)	44
24. a) Area A del Recubrimiento de oro y (b) el Grosor t de la Pastilla	45
25. Celda-Portamuestras para las Mediciones de Impedancia	46
26. Gráficas de Bode para Resistencia 100 Ω : a) sin Celda, b) dentro de Celda	46
27. Diagrama-Esquema de Mediciones de Impedancia	48
28. Imágenes del Microscopio de las Muestras $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{Sb}_2\text{S}_3$ (40 x): a) Vidrio, $x = 0.10$; b) Parcialmente Cristalizado, $x=0.20$	51
29. Regiones Vítreas de Diferentes tio-Sistemas	52
30. Diagramas de Fases y Regiones Vítreas de los Sistemas Calcogenuros	53
31. Composiciones Estudiadas del Sistema $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Sb}_2\text{S}_3$	55
32. Imágenes de Microscopía de Algunos Vidrios del Sistema $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Sb}_2\text{S}_3$	55
33. Imágenes de Microscopía de Algunos Vidrios Dopados con LiI y Li_3PO_4	57
34. Difractogramas de Sb_2S_3 de Diferente Grado de Vitricación	59
35. Difractogramas de Vidrios $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{Sb}_2\text{S}_3$, $x = 0-0.17$	60
36. Difractogramas de las Muestras Parcialmente Cristalinas $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{Sb}_2\text{S}_3$, $x = 0.20-0.50$	60

Figura	Página
37. Difractogramas de las Muestras Parcialmente Cristalinas $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{Sb}_2\text{S}_3$, $x = 0.60, 0.70$	61
38. Difractogramas de Vidrios $y\text{P}_2\text{S}_5-(1-y)\text{Sb}_2\text{S}_3$, $x = 0.20$ y 0.40	62
39. Difractogramas de Vidrios $y\text{P}_2\text{S}_5-(1-y)\text{Sb}_2\text{S}_3$, $x = 0, 0.10, 0.30, 0.50$	62
40. Termogramas de Sb_2S_3 de Diferente Grado de Vitrificación	63
41. Termogramas de Vidrios $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{Sb}_2\text{S}_3$, $x = 0-0.17$	65
42. Termogramas de las Muestras Vítreas $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)[0.4\text{P}_2\text{S}_5-0.6\text{Sb}_2\text{S}_3]$, $x=0-0.50$	65
43. Termogramas de las Composiciones Vítreas $y\text{LiI}-(1-y)[0.5\text{Li}_2\text{S}-0.5(0.4\text{P}_2\text{S}_5-0.6\text{Sb}_2\text{S}_3)]$, $y=0-0.15$	66
44. Termogramas de las Muestras Vítreas con dos T_g , $E1$ y $F1$	66
45. Efecto de Li_2S en la T_g para Vidrios Calcogenuros Basados en Diferentes Formadores $M_n\text{S}_m$	70
46. Espectro de Impedancia a Diferentes Temperaturas en el Plano de Bode para Sb_2S_3 Cristalino	73
47. Espectro de Impedancia a Diferentes Temperaturas en el Plano de Bode para Sb_2S_3 Vítreo	73
48. Espectro de Impedancia a Diferentes Temperaturas en el Plano de Bode para $0.1\text{Li}_2\text{S}-0.9\text{Sb}_2\text{S}_3$ vítreo	74
49. Espectro de Impedancia a Diferentes Temperaturas en el Plano de Bode para $0.1\text{Li}_2\text{S}-0.9[0.4\text{P}_2\text{S}_5-0.6\text{Sb}_2\text{S}_3]$ Vítreo	74
50. Espectro de Impedancia a Diferentes Temperaturas en el Plano de Bode para $0.2\text{Li}_2\text{S}-0.8[0.4\text{P}_2\text{S}_5-0.6\text{Sb}_2\text{S}_3]$ Vítreo	75
51. Espectro de Impedancia a Diferentes Temperaturas en el Plano de Bode para $0.3\text{Li}_2\text{S}-0.7[0.4\text{P}_2\text{S}_5-0.6\text{Sb}_2\text{S}_3]$ Vítreo	75
52. Espectro de Impedancia a Diferentes Temperaturas en el Plano de Bode para $0.4\text{Li}_2\text{S}-0.6[0.4\text{P}_2\text{S}_5-0.6\text{Sb}_2\text{S}_3]$ Vítreo	76
53. Espectro de Impedancia a Diferentes Temperaturas en el Plano de Bode para $0.5\text{Li}_2\text{S}-0.5[0.4\text{P}_2\text{S}_5-0.6\text{Sb}_2\text{S}_3]$ Vítreo	76

Figura	Página
54. Espectro de Impedancia a Diferentes Temperaturas en el Plano de Bode para 0.05LiI-0.95[0.5Li ₂ S-0.2P ₂ S ₅ -0.3Sb ₂ S ₃] Vítreo	77
55. Espectro de Impedancia a Diferentes Temperaturas en el Plano de Bode para 0.10LiI-0.90[0.5Li ₂ S-0.2P ₂ S ₅ -0.3Sb ₂ S ₃] Vítreo	77
56. Espectro de Impedancia a Diferentes Temperaturas en el Plano de Bode para 0.05Li ₃ PO ₄ -0.95[0.5Li ₂ S-0.2P ₂ S ₅ -0.3Sb ₂ S ₃] Vítreo	78
57. Espectro de Impedancia a Diferentes Temperaturas en el Plano de Bode para 0.10Li ₃ PO ₄ -0.90[0.5Li ₂ S-0.2P ₂ S ₅ -0.3Sb ₂ S ₃] Vítreo	78
58. Espectro de Impedancia a Diferentes Temperaturas en el Plano de Nyquist para Sb ₂ S ₃ Vítreo de Conductividad Electrónica	80
59. Espectro de Impedancia a Diferentes Temperaturas en el Plano de Nyquist para 0.5Li ₂ S-0.5(0.4P ₂ S ₅ -0.6Sb ₂ S ₃) Vítreo de Conductividad Iónica . . .	80
60. Gráficas de Arrhenius para las Muestras xLi ₂ S-(1-x)Sb ₂ S ₃ , x=0, 0.10	84
61. Gráficas de Arrhenius para las Muestras xLi ₂ S-(1-x)[0.4P ₂ S ₅ -0.6Sb ₂ S ₃], x=0-0.50	84
62. Gráficas de Arrhenius de yLiX-(1-y)[0.5Li ₂ S-0.2P ₂ S ₅ -0.3Sb ₂ S ₃]	85
63. Valores de logσ _{25°C} , E _a y log σ ₀ en Función de x, Li ₂ S para Vidrios xLi ₂ S-(1-x)[0.4P ₂ S ₅ -0.6Sb ₂ S ₃]	86
64. Valores de logσ _{25°C} , E _a y log σ ₀ en Función de x, Li ₂ S para Diferentes Vidrios Calcogenuros de Litio	88
65. Conductividades Iónicas de los Vidrios Calcogenuros en Función de LiI . . .	90
66. R* _τ para Algunos Vidrios en Función de x, Li ₂ S	92
67. Gráficas de Nyquist para 0.5Li ₂ S-0.5[0.4P ₂ S ₅ -0.6Sb ₂ S ₃] Vidrio con Ajustes al Modelo R(R ₁ Q ₁)(R ₂ Q ₂)	94
68. Aplicación del Modelo R(RQ)(RQ) a la Muestra	94
69. Parámetros de Ajuste en Función de Temperaturas: a) Resistencias, b) Capacitancias	97

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

En los últimos años se presenta un gran interés por el estudio de los conductores iónicos sólidos, en los cuales ciertos iones exhiben un transporte iónico rápido. Aunque existen diferentes usos y aplicaciones para estos materiales, tales como sensores electroquímicos, ventanas electrocrómicas, en celdas de combustión de estado sólido, etc. [1-3], la aplicación de ellos como electrolitos en las baterías de estado sólido es de suma importancia tecnológica. La búsqueda de nuevos conductores iónicos de Li^+ con mejores características fue el objetivo principal del presente trabajo.

Los conductores iónicos de litio han sido estudiados intensamente durante los últimos años, y se ha mostrado que unas de las mejores conductividades iónicas de litio se presentan en los vidrios sulfuros. Entre ellos el sistema $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ no ha sido estudiado todavía y dado sus características estructurales y periódicas es muy probable que presente buena conductividad iónica de litios. Por lo tanto, en este trabajo de investigación se reporta la formación de vidrios en el sistema $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ y la caracterización térmica, estructural y de conductividades de las muestras.

1.1 Electrolitos Sólidos y las Baterías

Las baterías son probablemente la forma más importante de almacenamiento de energía eléctrica. Su flexibilidad y facilidad de uso ha proporcionado a las baterías una amplia gama de aplicaciones y se presentan en una variedad de formas y tamaños y de distinta naturaleza química [1-6] (TABLA I).

TABLA I

CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES DE BATERÍAS COMERCIALES [2]

Tipo	Sistema químico	Voltaje nominal V	Energía especif. Wh/kg	Poder especif. W/kg	% descarga	Conserv ^a /años Ciclos ^b	Costo Aprox. \$US/kWh	Aplicaciones
Baterías primarias (no recargables)								
<i>Alcalinas</i>	Zn KOH MnO ₂	1.5	60-90	5-20	<3% por año	3-5 ^a	600	Aparatos de sonido, relojes, telemandos, calculadoras.
<i>Salinas</i>	Zn NH ₄ Cl MnO ₂	1.5	20-60	2-10	<3% por año	1-3 ^a	300	Juguetes, relojes, linternas.
<i>Litio/MnO₂</i>	Li Li ⁺ -sal MnO ₂	1.5-3.5	250-350	10-50	<1% por año	5-10 ^a	1500	Calculadoras, relojes, cámaras fotográficas, aparatos electrónicos.
Baterías secundarias (recargables)								
<i>Pb-ácido</i>	Pb H ₂ SO ₄ PbO ₂	2.0	35	200	4-10% por mes	250-500 ^b	600	Acumuladores de carros, electricidad de emergencia.
<i>Ni-Cd</i>	Cd KOH NiOOH	1.2	40-60	140-220	10-20% por mes	300-700 ^b	750-1500	Máquinas eléctricas, electricidad de emergencia.
<i>NiMH</i>	H ₂ KOH NiOOH	1.2	60	130	30% por mes	300-600 ^b	1500-3000	Cámaras digitales, teléfonos móviles, computadoras.
<i>Li-ion</i>	C Li ⁺ -sal TiS ₂	1.8-3.6	100-150	>200	1-3% por mes	500-1000 ^b	1500-3000	Cámaras digitales, teléfonos móviles, computadoras.

Entre ellas, las baterías recargables de litio tienen una posición importante en el mercado, aunque aparecieron recientemente, en los años noventas del siglo pasado. Debido a sus características muy importantes y destacables, como alta densidad energética (Figura 1 [6]), altos potenciales y bajas descargas, ellas tienen un gran éxito en las aplicaciones para equipos portátiles, como celulares y “laptops” [2]. Otra ventaja muy importante es el largo período de almacenamiento de la energía, además, la tecnología de litio es una de las más versátiles y puede llegar a encontrar aplicaciones comerciales en muy distintos ámbitos [1-7].

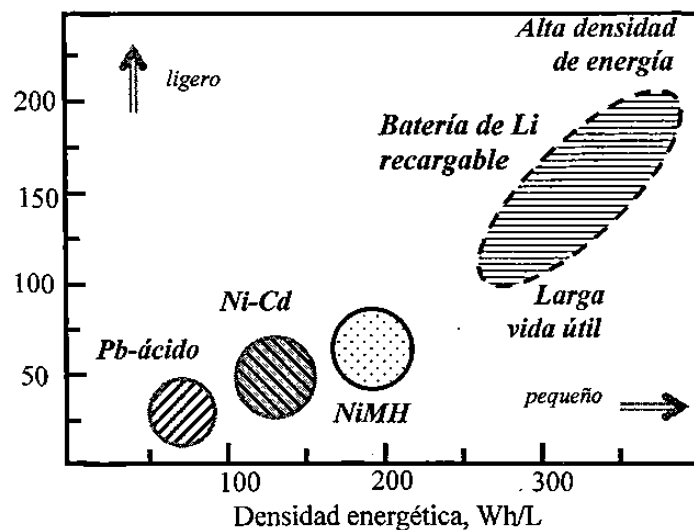


Figura 1. Capacidad específica de diferentes tipos de baterías [6].

1.2 Baterías Secundarias de Litio

Las baterías secundarias de litio han sido investigadas desde diversos ángulos y puntos de vista y muchos materiales nuevos han sido propuestos para poder mejorar su funcionamiento. Una batería recargable de litio se constituye de tres partes [7]:

- 1) el electrodo positivo o cátodo tiene capacidad de intercalar y desintercalar iones de litio en los procesos de descarga y carga de la batería de un modo reversible;
- 2) el electrodo negativo o ánodo proporciona los iones de litio;
- 3) el electrolito que conduce los iones de litio y no conduce los electrones (Figura 2).

Actualmente, las baterías de litio contienen materiales como [6-8]:

- 1) cátodos: TiS_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , LiCoO_2 u otros compuestos de intercalación;
- 2) ánodos: litio, grafito Li_xC_n , coque, aleaciones de Sn, etc.;
- 3) electrolitos: a) líquidos, como sales de litio en solventes orgánicos,
b) poliméricos y sólidos que se encuentran en desarrollo.

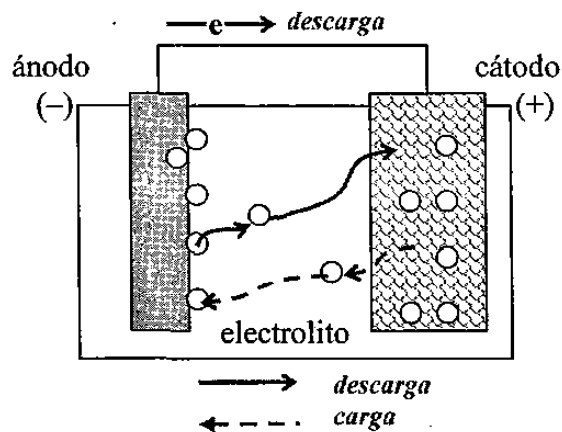


Figura 2. Batería recargable de litio.

Si bien el cátodo y el ánodo son los elementos que determinan el voltaje nominal de operación de una batería, es la cinética de transferencia de carga en la superficie de los electrodos y las propiedades de transporte del electrolito (conductividad iónica, polarizaciones) las que determinan el voltaje real y la eficiencia de descarga de la batería [9]. Por esta razón, es muy **importante estudiar y mejorar las propiedades del electrolito** de una determinada batería para tener buen funcionamiento de la misma.

Las baterías convencionales de Li contienen un electrolito líquido, generalmente una solución orgánica concentrada de sal de litio. El electrolito líquido proporciona buenos contactos con los electrodos sólidos y altas conductividades iónicas, dando como resultado un funcionamiento estable en el intervalo de temperaturas de -20 a $+60^{\circ}\text{C}$. Sin embargo, también provoca desventajas importantes que afectan las características de las baterías, por ejemplo, además del movimiento de los cationes de litio también se mueven los aniones asociados y las moléculas de solvente que llevan a la formación de capas pasivas en la interfase electrodo/electrolito las que aumentan la resistencia interna de batería que se refleja en la disminución de la corriente al momento de la descarga (Figura 3). Además, la corrosión de electrodos, la formación de dendritas, la evaporación y descomposición de solvente debido al proceso de electrólisis durante la recarga, son los que originan el mal funcionamiento de la batería. El uso de un conductor iónico sólido como electrolito podría evitar ese tipo de dificultades [10].

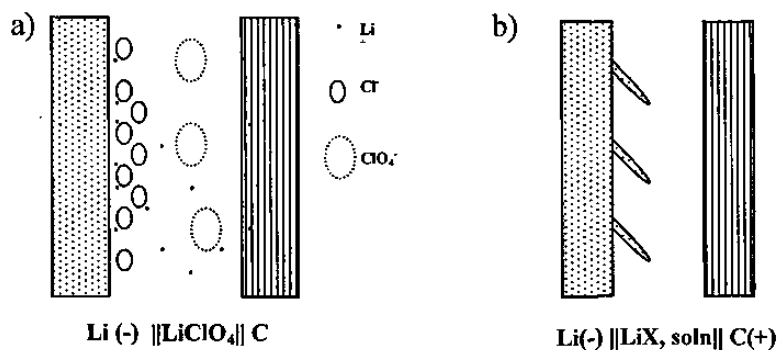


Figura 3. Problemas de un electrolito líquido en una celda de litio:
a) pasivación de ánodo b) crecimiento de dendritas

El desarrollo de baterías donde los electrolitos utilizados son sólidos, se motivó en gran medida por su mejor compatibilidad con el metal litio y la no-formación dendrítica que evita problemas serios de seguridad [6-8, 11]. Actualmente, en el mercado ya

existen baterías de estado sólido de litio que consisten de cátodos de intercalación, ánodos de metal litio y electrolitos sólidos. En la TABLA II se exponen algunas de las baterías recargables de litio de estado sólido y de estado líquido [6]. Si se comparan las características de voltaje y densidades de energía, se puede ver que las baterías de estado sólido son una alternativa viable para poder usar el metal litio como ánodo sin tener los problemas mencionados de los electrolitos líquidos.

TABLA II

BATERÍAS COMERCIALES DE Li DE DIFERENTES ELECTROLITOS [6]

Sistema	Tipo de electrolito	Voltaje, V	Densidad de energía, Wh/kg	Marca
Li-Al/LiCl-KCl/FeS ₂	sólido cristalino	1.6	70	Varta
Li/LiI/I ₂ +piridina	sólido cristalino	2.8	200	CRC, WGL, ETMI
Li/LiI-Al ₂ O ₃ /TiS ₂	sólido cristalino	2.3	520	Duracell
Li/LiClO ₄ -PEO/V ₆ O ₁₃	gel polímero	2.5	200	HQ
Li/LiI-Li ₂ S-P ₂ S ₅ /TiS ₂ <i>vidrio</i>	<i>sólido vítreo</i>	2.8	125-200	<i>UCAR, SAFT, Eveready Battery</i>
Li/LiClO ₄ -PC/TiS ₂	<i>líquido</i>	2.5	140	<i>batería de estado líquido</i>

De este modo se puede ver que la parte electrolítica tiene papel muy significativo en una batería y la **búsqueda de nuevos electrolitos**, en especial, los de estado sólido, es una tarea muy importante para poder mejorar las características de una batería de litio. Por esta razón, la investigación aquí presentada se concentra en la preparación y en la evaluación de conductividades de nuevos electrolitos sólidos de litio.

1.3 Electrolitos Sólidos de Litio

Los electrolitos sólidos son materiales de distinta naturaleza estructural (cristalinos o amorfos) en los cuales un tipo de iones (cationes o aniones) tiene una alta movilidad, lo que determina sus valores altos de conductividad iónica que se comparan con las de los electrolitos líquidos fuertes ($\sigma = 10^{-3}$ – 10^1 S/cm a temperatura ambiente) [12].

La mayoría de los sólidos cristalinos tienen estructuras densamente empaquetadas sin caminos de conducción bien definidos; en consecuencia, las energías de activación en general son mayores de 1 eV y las conductividades específicas son muy bajas. En conductores iónicos, en cambio, existen caminos abiertos de conducción de diferentes tipos: tipo túneles, planos o mallas 3D, y esto se refleja en bajas energías de activación y altas conductividades específicas. Por ejemplo, los compuestos de α -AgI y β -alúmina tienen exceso de sitios disponibles para los iones móviles y bajas energías de activación de 0.1–0.2 eV que proporcionan altas conductividades hasta 10^{-2} –1 S/cm [12-15].

Con la intención de poder incrementar la conductividad iónica se han buscado materiales con estructuras menos ordenadas que pudieran facilitar el movimiento de los iones dentro de su estructura. Esto condujo con mucho éxito hacia los conductores iónicos vítreos con estructuras amorfas, dentro de los cuales podemos destacar los vidrios sulfuros de litio y de plata que generalmente presentan los valores intermedios para energía de activación de 0.3–0.5 eV con conductividades específicas alrededor de 10^{-2} – 10^{-5} S/cm [16].

Se ha investigado una diversidad de electrolitos sólidos de litio dado la gran importancia del desarrollo de las baterías de litio de estado sólido. Dentro del ámbito de los electrolitos sólidos de litio, se pueden distinguir cuatro tipos principales: sólidos cristalinos, vitro-cerámicos, vidrios y electrolitos poliméricos. Las conductividades de algunos de ellos en función de la temperatura están representadas en la Figura 4 [6].

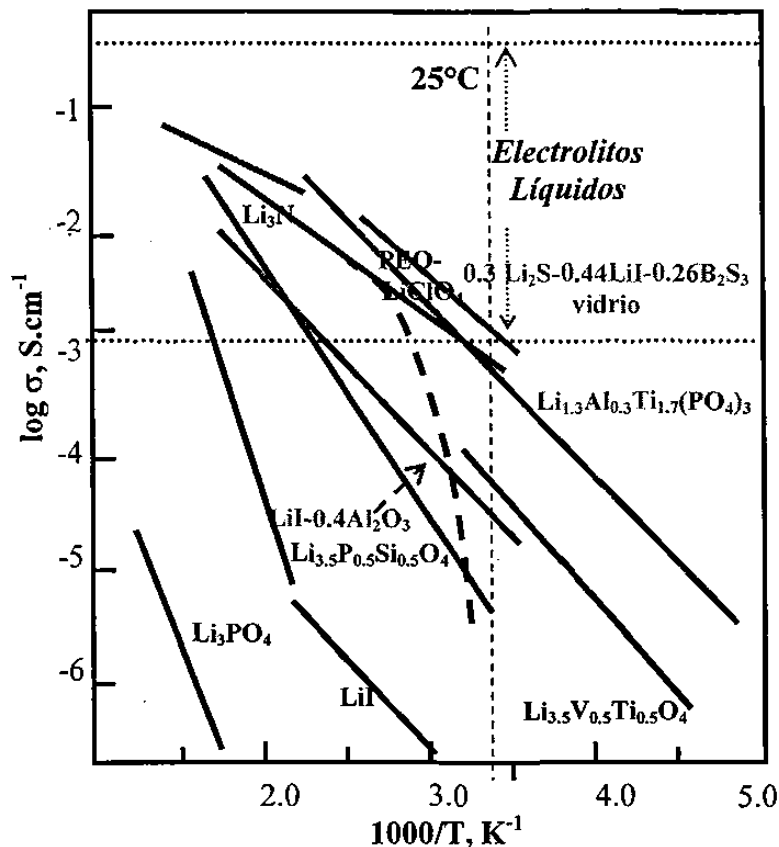


Figura 4. Conductividades de algunos Li-conductores en función de 1/T [6].

Dentro de los sólidos cristalinos se destacan Li₃N monocristalino [17] con 1.2×10^{-3} S/cm a temperatura ambiente, soluciones sólidas de oxi-sales de litio de tipo Li_{3+x}P_{1-x}Si_xO₄ ó Li_{3+x}V_{1-x}Ti_xO₄ con conductividades hasta $\sim 5 \times 10^{-5}$ S/cm a 25°C [18-20], además, los compuestos de tipo LISICON de composiciones similares a

$\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ con conductividades de 7×10^{-4} S/cm siendo casi igual al de Li_3N .

En el área de vitro-cerámicos se puede mencionar los sistemas LISICON parcialmente vitrificadas de $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, $\sigma_{25^\circ\text{C}}=10^{-4}$ S/cm y de $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (M = Al, Ga), con valores del orden de 10^{-3} S/cm [21-23].

Una solución intermedia entre la rigidez de los conductores iónicos cerámicos y la fluidez de las soluciones líquidas, la han constituido los electrolitos poliméricos basados en una matriz polimérica con sales de litio inmersas, de tipo $(\text{PEO})_x \cdot \text{Li-sal}$ [24-26]. Los polímeros de simples poliéteres tienen una amplia ventana de estabilidad electroquímica hasta 4 V y buena compatibilidad con Li-metal lo que lleva a que las baterías poliméricas tengan altas densidades energéticas [6]. Sin embargo, los electrolitos poliméricos no cumplen con el requisito de que el transporte de iones sea solamente por el movimiento de Li^+ , por ejemplo, para los complejos de $(\text{PEO})_x\text{LiClO}_4$ el número de transporte iónico, t_{Li^+} es igual a 0.3–0.5, lo que induce altas autodescargas (hasta 20% al mes) y que el número de ciclos sea más bajo (200-300 para Li-polímero en lugar de 500-1000 de baterías del ion-Li) [6].

Una gran cantidad de los estudios sobre los electrolitos sólidos de litio se ha realizado sobre materiales de propiedades vítreas [27-41] debido a que los materiales amorfos presentan ventajas muy significativas entre los conductores sólidos. Quizás, la más importante, es que la conductividad iónica en vidrios es isotrópica y no presenta los bloqueos en las fronteras de grano como en los materiales policristalinos. Además, la conductividad electrónica, que no es deseable para un electrolito, normalmente es muy

pequeña y las impurezas presentes en el material no pueden aumentar la conductividad electrónica del vidrio que es consecuencia de la estructura desordenada. Algunos vidrios tienen la ventaja adicional de poder obtenerse fácilmente en películas delgadas para la fabricación de baterías compactas. Por otro lado, los electrolitos vítreos parecen ser buenas alternativas a los poliméricos, ya que su estructura completamente rígida ayuda a aumentar el número de transporte de Li hasta los valores de casi la unidad, $t_{Li^+} \sim 1$ [6, 16].

De tal suerte que los vidrios con litio han sido estudiados intensamente durante los últimos 20 años, y se ha demostrado que las mejores conductividades iónicas la presentan los vidrios sulfuros [31-40]. Los electrolitos vítreos de litio se pueden clasificar en dos grupos principales: oxi- y tio-sistemas. Los vidrios óxidos binarios tales como $Li_2O-P_2O_5$, $Li_2O-B_2O_3$, Li_2O-SiO_2 [6] han mostrado conductividades del orden de 10^{-6} S/cm a temperatura ambiente, que no son suficientes para aplicaciones en baterías. Pero durante los estudios de los vidrios óxidos han sido descubiertas las maneras de mejorar la conductividad iónica, las cuales se cumplen para todo tipo de vidrios:

- 1) “efecto co-formador” – cuando la adición de otro formador de vidrio (óxidos de elementos que fácilmente forman una red vítrea, formadores clásicos de vidrio como B_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , GeO_2 , As_2O_3 etc.) frecuentemente mejoraba la conductividad [6], como, por ejemplo, la composición $0.7Li_2O-0.2SiO_2-0.1B_2O_3$ presenta una conductividad 10 veces superior en comparación con los vidrios binarios iniciales;
- 2) “efecto dopante” – efecto similar inducido por sustitución parcial del modificador (en este caso Li_2O , en caso general son los óxidos de metales alcalinos) por una sal de litio que contiene otro anión: LiI , Li_2SO_4 , etc. La conductividad del sistema $LiCl-Li_2O-B_2O_3$ presenta $10^{-3}-10^{-2}$ S/cm a $300^\circ C$ mayores que los del sistema binario respectivo [16].

Por otro lado, todavía mejores conductividades iónicas presentan los tio-sistemas vítreos donde el reemplazo del ión oxígeno por el ión sulfuro (menos electronegativo y más polarizable) incrementa significativamente la conductividad iónica. Los primeros trabajos realizados en esta área fueron hechos por el grupo de Malugani [32] en el sistema $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ obteniendo una asombrosa conductividad de 10^{-3} S/cm a 25°C . En la TABLA III se resumen los trabajos más interesantes en sistemas similares [32-41].

De estos datos se observa que el sistema $\text{Li}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3$ no ha sido estudiado todavía y dado sus características estructurales y periódicas es muy probable que presente propiedades similares, o aún inclusive mejores para aplicaciones en baterías como electrolito sólido. Por lo tanto, en este trabajo de investigación se estudia la posibilidad de formación de vidrios conductores iónicos en el sistema de $\text{Li}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3$.

TABLA III

COMPARACIÓN DE LOS VIDRIOS SULFUROS

Sistema	σ , S/cm	T_g , $^\circ\text{C}$	E_a , eV	Referencia
$\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$	10.0×10^{-4}	125	0.31	[32]
$\text{Li}_2\text{S-GeS}_2$	0.4×10^{-4}	310	0.51	[33]
$\text{Li}_2\text{S-GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$	0.8×10^{-4}	-	0.41	[34]
$\text{LiI-Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3$	5.6×10^{-4}	165	0.34	[35]
$\text{LiI-Li}_2\text{S-SiS}_2$	17.8×10^{-4}	-	0.28	[36]
$\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$	6.9×10^{-4}	-	-	[37]
$\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-SiS}_2$	7.0×10^{-4}	315	0.36	[38]
$\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-B}_2\text{S}_3$	1.4×10^{-4}	196	0.40	[39]
$\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-Al}_2\text{S}_3$	2.7×10^{-4}	254	0.33	[40]
$\text{Li}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$	0.1×10^{-4}	124	0.39	[41]

1.4 Vidrios Calcogenuros

1.4.1 Definición y Clasificación de Vidrios

¿Qué es un vidrio? Aunque la mayoría de las personas relacionan el término de vidrio con materiales transparentes con base en dióxido de silicio, bajo esta denominación queda comprendida una gran variedad de sustancias amorfas tanto inorgánicas, como orgánicas. Muchas de las sustancias que utilizamos en nuestra vida diaria son estructuralmente materiales vítreos; tal es el caso de polímeros, semiconductores, azúcares, etc. El método clásico de formar un vidrio consiste en el enfriamiento brusco de un líquido por debajo de su punto de fusión; lo suficientemente rápido para evitar que la cristalización ocurra [42-44]. Con mayor o menor facilidad, todos los líquidos pueden enfriarse a un estado rígido sin tener oportunidad de cristalizarse, formando de este modo una sustancia sólida con estructura no cristalina (desordenada o amorfa) la que no presenta el orden de largo alcance que se registra por DRX en forma de bandas anchas (Figura 5) [12].

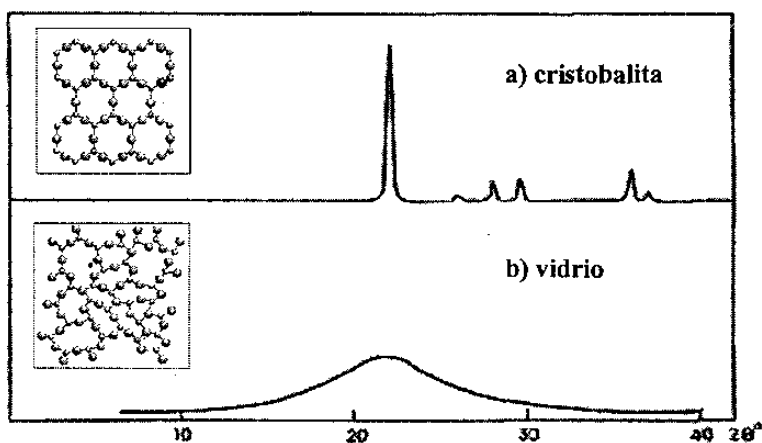


Figura 5. Estructuras y difractogramas de SiO_2 : a) cristalino, b) vidrio [12].

Sin duda, los compuestos más importantes que dan lugar a vidrios tradicionales son los **óxidos**, dentro de cuales podemos distinguir a los formadores de vidrio, tales como SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 , etc., que tienen capacidad de formar vidrios fácilmente, y a los modificadores de vidrio que son los óxidos metálicos, como los alcalinos, alcalinotérreos (Na_2O , Li_2O , CaO) y la alúmina que por sí mismos no tienden a formar vidrios, pero que pueden reaccionar con los primeros formando una fase vítrea continua [42].

Si en lugar de los óxidos, tomamos sulfuros, selenuros o telenuros de los mismos elementos, obtenemos **vidrios calcogenuros**. En los últimos cincuenta años los materiales calcogenuros han constituido una auténtica revolución científica y tecnológica debido a sus aplicaciones en diferentes dominios, como memorias de ordenador, fotorresistencias, xerografía, láseres, así como una excelente transmisión óptica en el infrarrojo (IR) que últimamente se utiliza con éxito en fibras ópticas IR [42, 45]. Además, hace 20 años se ha encontrado que algunos vidrios sulfuros modificados con sales de litio y plata presentan altas conductividades iónicas a temperatura ambiente, desde 10^{-5} hasta 10^{-2} S/cm [32-41]. El presente estudio se basa en la hipótesis que las composiciones de $\text{Li}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3$ puedan formar vidrios que presenten buenas conductividades iónicas de litio.

El modelo clásico de estructura de vidrios se basa en los trabajos de Zachariasen, Warren y Bischoe [46, 47] que han propuesto un modelo en el cual los formadores de vidrio (B_2O_3 , SiO_2 , P_2S_5 , B_2S_3 , GeS_2 ...) forman una red macromolecular de las entidades de tetraedros (SiO_4 , PO_4 , BO_4 ...) o triángulos (BO_3), que forman cadenas entrelazadas compartiendo los vértices o los lados por medio de los átomos de oxígeno o

azufre (puentes). Cuando se introducen los modificadores de vidrio (por ejemplo, Na_2O , Li_2O , Li_2S , Ag_2S ...), estos interactúan fuertemente con la red vítrea, rompiendo las puentes de oxígeno o azufre y formando los enlaces iónicos (Figura 6). El incremento de la cantidad de los modificadores de vidrio conduce a un rompimiento progresivo de los puentes, de esta manera las longitudes de las cadenas macromoleculares disminuyen lo que permite mayor posibilidad de movimiento del catión alcalino, y por ende, mayor conductividad iónica.

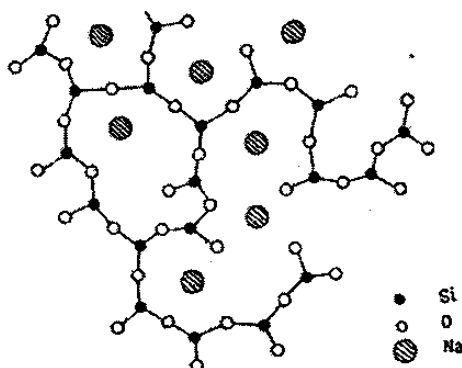


Figura 6. Modelo de estructura del vidrio $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ en proyección bidimensional [47].

1.4.2 Sb_2S_3 , Formador Moderado de Vidrios

Sb_2S_3 cristalino es un material técnicamente importante dado sus propiedades interesantes de fotoconductividad que encuentran diversas aplicaciones en equipos optoelectrónicos y en celdas solares [48]. Esto se debe a su estructura de semiconductor de tipo n con la energía de la banda prohibida 1.63 eV que corresponde a la luz visible de ~ 800 nm. La estructura de Sb_2S_3 cristalino ha sido estudiada con mucho detalle y se reporta como una estructura compleja de capas de tipo ortorrómbico, Pnma [49].

El Sb_2S_3 se considera como un formador de vidrios moderado y por consecuencia es difícil de preparar Sb_2S_3 vítreo puro. Las vitrificaciones de sulfuro de antimonio fueron reportadas en 1969 por el enfriamiento rápido de Sb_2S_3 desde $450\text{-}500^\circ\text{C}$ hasta -198°C con nitrógeno líquido [50] y en 1982 por el enfriamiento más rápido de gotas del fundido (700°C) entre los cilindros rotatorios ($10^3\text{-}10^4$ K/s) [51]. Por otro lado, la introducción de los modificadores de vidrio facilita la formación de vidrios binarios basados en Sb_2S_3 ; la lista de ellos con sus respectivas regiones vítreas se presenta en la Figura 7. Se puede notar que la cantidad de modificador en los vidrios varía dependiendo del sistema: en algunos es de poco contenido (Ti_2S , NaCl , LiF), mientras que en otros las cantidades son medianas o grandes (Ag_2S , AgI , CuI , PbI_2) [52-57].

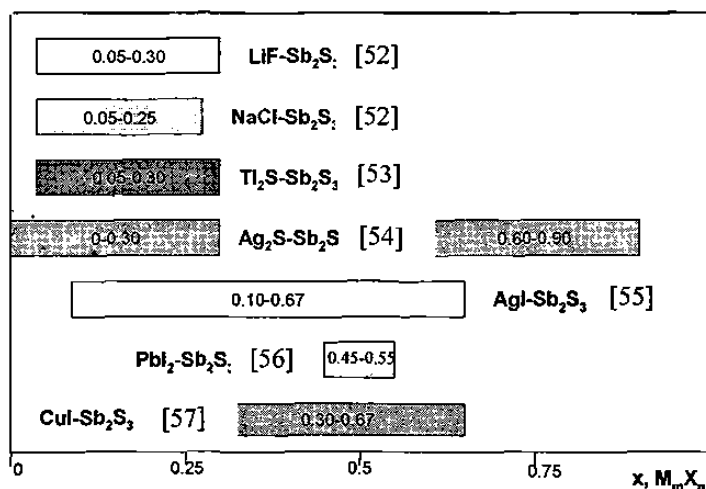


Figura 7. Regiones vítreas de los sistemas $\text{MX-Sb}_2\text{S}_3$.

Todos los vidrios basados en Sb_2S_3 son transparentes en IR-mediano, y en cuanto a las propiedades eléctricas, algunos sistemas se reportan como semiconductores (como es el caso de $\text{Ti}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3$ [53]) y otros resultan ser conductores iónicos rápidos como en el caso de $\text{Ag}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3$, $\text{AgI-Sb}_2\text{S}_3$ -vidrios [54, 55], en los cuales la conductividad iónica de Ag^+ alcanza unos valores muy altos de $\sigma_{25^\circ\text{C}}=60\text{mS/cm}$ [55].

1.4.3 Sistema Binario $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$

Olivier-Fourcade y col. [58] han reportado el diagrama de fases del sistema binario de $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ (Figura 8), donde podemos ver la formación de diferentes estructuras cristalinas en función de la composición. Sin embargo, hasta ahora no ha sido reportada la formación de vidrios en este sistema binario. Basándonos en los antecedentes de la formación de vidrios con Sb_2S_3 -formador y en la teoría de la formación de vidrios en las regiones correspondientes a los eutécticos [42, 59], se podría esperar la formación de vidrios en el sistema $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ bajo los eutécticos correspondientes a las composiciones pobres en Li_2S (región de solución sólida, $x < 50\%$ molar) y ricas de Li_2S ($x > 75\%$ molar). Las composiciones de altos contenidos de Li_2S podrían presentar propiedades de conductividad iónica alta de Li^+ que tendría aplicación en baterías de litio de estado sólido, lo cual, forma parte de los objetivos de la presente tesis.

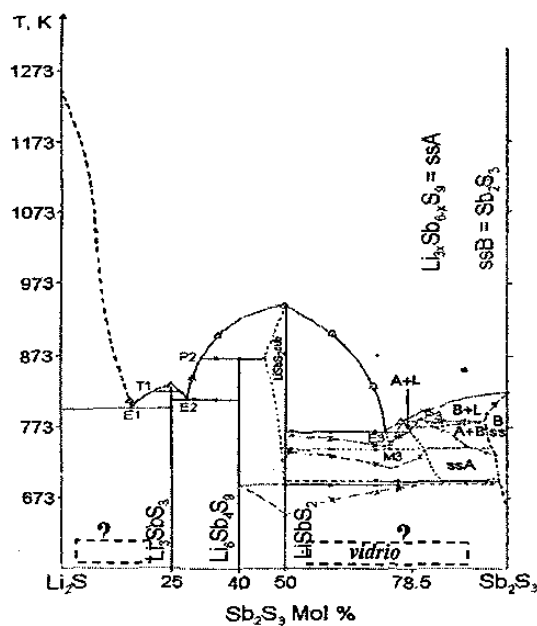


Figura 8. Diagrama de fases del sistema binario $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ [58].

1.5 Hipótesis del Trabajo

Dado que una estructura amorfa favorece la conductividad iónica de un material y que el ion sulfuro es más polarizable que el ion oxígeno, es posible encontrar un nuevo vidrio conductor basado en el sistema $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$.

1.6 Objetivos del Trabajo

En base a estos antecedentes, el objetivo principal de este trabajo es estudiar la formación de vidrios en el sistema $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ y verificar las conductividades de las muestras obtenidas para su posible aplicación en baterías de litio de estado sólido.

Los objetivos particulares son:

- 1) aclarar la posibilidad de formación de vidrios en el sistema $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ utilizando la técnica de preparación “fusión-templado” en diferentes condiciones térmicas;
- 2) verificar la formación de vidrios en el sistema ternario $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Sb}_2\text{S}_3$ donde P_2S_5 es un co-formador de vidrio;
- 3) buscar las condiciones de síntesis de los vidrios cuaternarios $\text{LiX}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Sb}_2\text{S}_3$, donde LiX son las sales de litio, LiI y Li_3PO_4 ;
- 4) identificar las muestras con estructura amorfa por la técnica de Difracción de Rayos X;

- 5) analizar las propiedades térmicas y la estabilidad de vidrios por la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido;
- 6) medir las conductividades de las muestras obtenidas mediante Espectroscopía de Impedancias;
- 7) analizar las propiedades de los electrolitos sólidos de litio obtenidos.

CAPÍTULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Introducción

Este proyecto fue fundamentado en un trabajo intensamente experimental con técnicas poco comunes debido a las propiedades de los reactivos utilizados. Los sulfuros iniciales y la mayoría de los productos son altamente higroscópicos, tóxicos, y además, el sulfuro de litio es un compuesto muy reactivo. Debido a esto, el manejo de los materiales debe de efectuarse con un estricto control de atmósfera utilizando la caja seca de Ar, bolsas de N₂ y técnicas de vacío. El área de los electrolitos sulfuros es un área de investigación bastante interesante y prometedora, pero dado lo difícil de manejar este tipo de materiales, pocos grupos en el mundo lo trabajan [60].

La metodología del trabajo consistió en la síntesis de los vidrios de composiciones de interés y en la posterior caracterización de las muestras preparadas por diversas técnicas, tales como: Microscopio Estereoscópico (ME), Difracción de Rayos X (DRX), Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB) y Espectroscopía de Impedancia. A

continuación se explica detalladamente la realización de cada paso de la experimentación.

2.2 Síntesis de Vidrios vía Fusión-Templado

Una técnica tradicional para la preparación de vidrios calcogenuros es la de templado (“melt-quench”) [60], donde los sulfuros de interés se mezclan íntimamente, después se funden a altas temperaturas (500-1100°C), y posteriormente se enfrían bruscamente (“quench”) llevándolos a temperaturas bajas, como la del agua helada (0°C) o del nitrógeno líquido (-196°C). De tal suerte que se pueden alcanzar altas velocidades de enfriamiento (10^2 - 10^3 °C/s) [60] y de esta manera es posible “congelar” la pseudoestructura del estado líquido atrapada en el estado sólido, siendo esta una de las definiciones del estado vítreo más tradicionales.

Para poder llevar a cabo la técnica de fusión-templado para los sulfuros se necesita controlar la atmósfera como ya se había mencionado. Una de las técnicas más utilizadas es la de sellado en vacío, la que implica cargar los reactivos iniciales a los tubos de cuarzo dentro de la caja seca con atmósfera controlada de argón, generar el vacío y sellar los tubos con flama de oxi-acetileno. De este modo los reactivos mezclados quedan sellados en vacío dentro del tubo y pueden ser calentados en un horno convencional y posteriormente ser enfriados introduciendo el tubo sellado directamente al nitrógeno líquido o agua helada.

Sin embargo, la técnica del sellado en vacío se complica en nuestro caso por la reacción que presenta el Li_2S con las paredes de los tubos de cuarzo a altas temperaturas. En la bibliografía se mencionan dos métodos para evitar esta reacción:

a) uso de un crisol de grafito en el cual se introduce la mezcla de los reactivos y posteriormente éste se coloca dentro de un tubo de cuarzo; método utilizado en la mayoría de los reportes [32-41] (Figura 9a);

b) protección de las paredes de los tubos con la capa de carbono amorfo [39] por descomposición de acetona (Figura 9b).

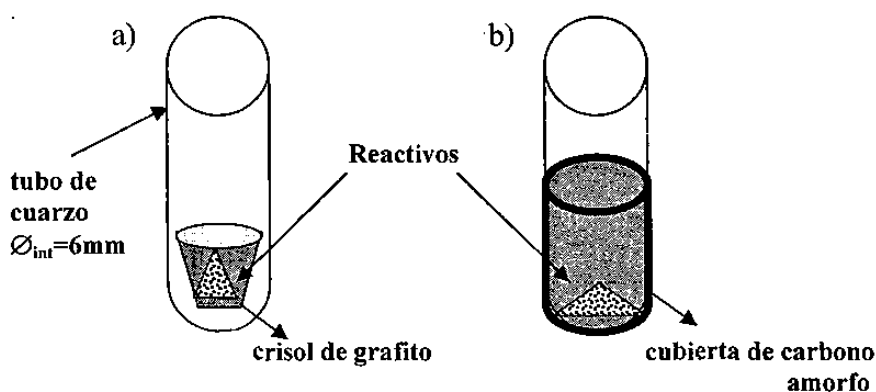


Figura 9. Carga de los reactivos con Li_2S en tubos de cuarzo.

Dado que la descripción del segundo método en la literatura tiene pocos detalles [39], en el trabajo actual se desarrolló una técnica de recubrimiento de carbono amorfo en los tubos de cuarzo, lo que proporcionó la posibilidad de alcanzar velocidades de enfriamiento más altas y un manejo menos complicado de los reactivos en comparación con el primer método. El recubrimiento se logró depositando 7-10 gotas de acetona dentro de los tubos de cuarzo que y calentándolas al rojo vivo con flama de oxi-acetileno (800°C - 1000°C); durante este tratamiento repetitivo la acetona se descomponía en una atmósfera con deficiencia de oxígeno formando capas de carbono amorfo inerte (por

combustión incompleta) en las paredes internas del tubo de cuarzo. Esta capa, al momento de fundir la mezcla, evitó eficazmente el ataque de sulfuro de litio hacia las paredes del tubo de cuarzo.

Para la síntesis de los vidrios de interés se partió de los reactivos siguientes: sulfuro de litio (Li_2S , 98%, Aldrich), sulfuro de antimonio (Sb_2S_3 , 98%, Avocado), sulfuro de fósforo (P_2S_5 , 99%, Aldrich), yoduro de litio anhídrido (LiI , 99.93%, AlfaAesar) y fosfato de litio (Li_3PO_4 , Aldrich). Los reactivos se pesaron en cantidades estequiométricas correspondientes a las composiciones deseadas y se mezclaron utilizando un mortero de ágata dentro de la caja seca de argón durante 15-20 minutos. Después, la mezcla se pasó a un tubo de cuarzo ($\varnothing_{\text{ext}} = 8\text{mm}$, $\varnothing_{\text{int}} = 6\text{mm}$) previamente sellado por un lado y recubierto por dentro con carbono amorfo. El otro lado del tubo se cubrió con una llave de vacío y al sacar el tubo de la caja seca se generó el vacío dentro del tubo durante 30 minutos. Posteriormente, el tubo se cortó con flama de oxi-acetileno y de esta manera la ampolla resultante sellada en vacío con la mezcla de reactivos en el interior estuvo preparada para la fusión y el templado. En el trabajo actual todas fusiones se efectuaron en el intervalo de temperaturas de 900-1000°C (dependiendo de la composición) en un horno de alta temperatura (*CM Inc Rapid Temp Furnace*). El enfriamiento de los fundidos fue hecho con el uso de nitrógeno líquido. Para vitrificar Sb_2S_3 puro fue necesaria la refusión a 1200°C y el templado en nitrógeno líquido. Después del templado, los tubos fueron cuidadosamente quebrados dentro de la caja seca y las muestras sólidas fueron separadas y guardadas en los viales. El tipo de la caracterización siguiente definía la preparación de las muestras obtenidas: en forma de vidrio en volumen ("*bulk*"), en forma molida o en forma de pastillas prensadas.

2.3 Caracterización de las Muestras

La caracterización de las muestras consistió en tres etapas:

- 1) Verificar la naturaleza vítrea de las muestras;
- 2) Definir los parámetros térmicos de los vidrios obtenidos, tales como temperaturas de transición vítrea, de cristalización y de fusión;
- 3) Estudiar las conductividades eléctricas de las muestras seleccionadas.

Para determinar la naturaleza vítrea de las muestras preparadas fueron empleadas tres técnicas que se complementaron entre sí:

- a) Microscopio Estereoscópico (ME), para observar la apariencia de las muestras;
- b) Difracción de Rayos X (DRX) para definir la estructura amorfa de las muestras;
- c) Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB) para determinar la temperatura de transición vítrea que fue el criterio más importante para definir si la muestra era un vidrio (Figura 10).

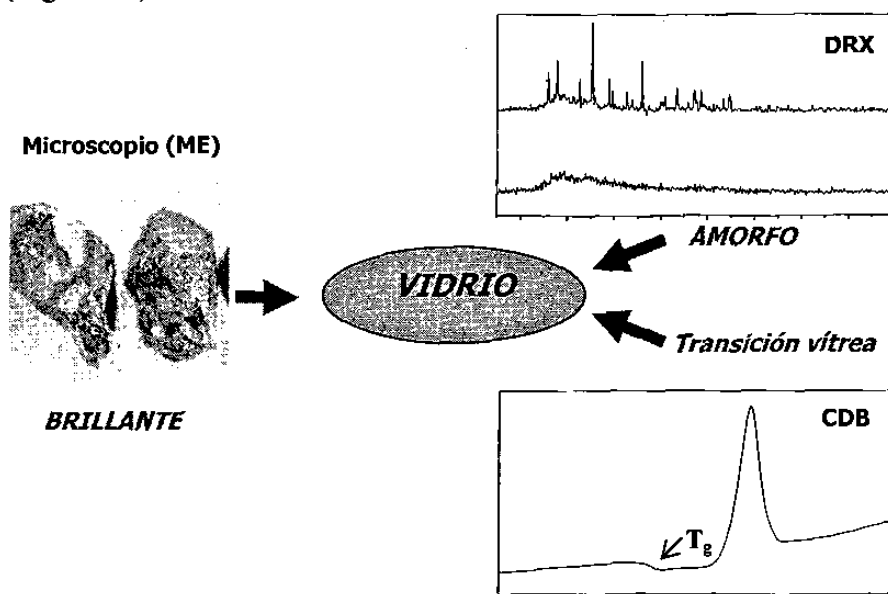


Figura 10. Determinación de la naturaleza vítrea de una muestra.

Además de las temperaturas de transición vítrea, la técnica CDB fue fundamental para registrar otros eventos térmicos en una muestra vítrea cuando esta se calentaba, tales como temperaturas de cristalización y de fusión. Posteriormente, el análisis de estos factores ayudó a definir la estabilidad térmica de los vidrios utilizando el parámetro Hruby [61] (ver sección 2.3.3, pp. 27). Finalmente, las muestras vítreas de interés fueron estudiadas en cuanto a sus propiedades eléctricas, empleando la técnica de Espectroscopia de Impedancia.

2.3.1 Microscopio Estereoscópico (ME)

Los microscopios son equipos que permiten obtener imágenes aumentadas de las especies observadas con la ayuda de la luz y lentes. La combinación de lentes de objeto y ocular permite obtener las imágenes con aumentos de 100 hasta 1000 veces con buena resolución [12]. La diferencia del microscopio estereoscópico de los demás tipos de los microscopios consiste en proporcionar una imagen tri-dimensional de la muestra. Ésto se logra por el uso simultáneo de dos sistemas microscópicos diferentes. Sin embargo, el grado de aumento se reduce hasta 100-120 veces como máximo [62].

El microscopio estereoscópico binocular National DC3-420T (aumentos 10-40x) con cámara digital integrada a una PC, se utilizó para observar las muestras con ayuda del analizador de imágenes (software Motic Images 2000). Dado la naturaleza higroscópica de las muestras, la observación se efectuaba dentro de los viales transparentes de vidrio, encerrados en atmósfera de argón (para evitar el contacto con la humedad del aire). Por otro lado, la observación en el ME de las pastillas preparadas

para el Análisis de Impedancia fue indispensable para poder, por un lado, controlar la calidad de las pastillas: la ausencia de grietas, la uniformidad del recubrimiento de oro (electrodos) y, por otro lado, para poder evaluar los parámetros de la pastilla que fueron necesarios para el cálculo de las conductividades específicas de las muestras. Para efectuar las mediciones de las pastillas, el microscopio fue previamente calibrado utilizando un estándar del objeto circular de diámetro de 2000 μm .

2.3.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Para verificar la formación de estructuras amorfas en las muestras se empleó el método de polvos de Difracción de Rayos X. Esta técnica se basa en la dispersión de las ondas al encontrar un obstáculo del tamaño comparable a la longitud de dicha onda y una interferencia constructiva o destructiva de la radiación dispersada, la cual se llama difracción. Si la muestra analizada tiene una estructura ordenada cristalina, los electrones de los átomos ordenados en los cristales desvían los rayos X a determinados ángulos de incidencia, que se refuerzan en las direcciones que corresponden a la ley de Bragg [12]:

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (1)$$

donde d es la distancia interplanar, θ es el ángulo de incidencia y λ es la longitud de los rayos X. De esta forma, para un material cristalino, obtenemos una serie de picos de intensidad apreciable cuando la orientación del haz incidente y la distancia interplanar satisfagan la condición de Bragg, en cambio, un material amorfo únicamente presenta bandas difusas de difracción (ver Figura 5, pp. 12).

Para este análisis se utilizó un difractómetro D-5000 Siemens en un intervalo de 2θ de 5° a 90° y empleando la radiación monocromática CuK_α ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$). El barrido se realizó sobre las muestras molidas y cubiertas con una película de celofán para evitar el contacto con el aire; todo se depositó en un portamuestras de acero inoxidable.

2.3.3 Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB)

El análisis por calorimetría diferencial de barrido (CDB) es una técnica muy adecuada para la determinación de los procesos exo- o endotérmicos que pueden ocurrir con una muestra durante el calentamiento o enfriamiento, tales como cristalización, fusión, vitrificación, oxidación, etc. En este método, la muestra y el material de referencia (un material inerte como Al_2O_3 o simplemente una cápsula vacía) se someten a un programa de temperaturas controlado. Sin embargo, cuando ocurre una transición en la muestra (la referencia no debe sufrir ningún cambio en el intervalo de temperaturas del estudio), su temperatura va a ser diferente a la de referencia, más alta o más baja, dependiendo del tipo de transición [63], lo que se detecta por el equipo.

El estudio de los eventos térmicos se llevó a cabo en un Calorímetro del Barrido Diferencial DSC-50 Shimadzu del tipo de calorimetría de flujo, conectado con una interfase TA-50 WSI, la cual a su vez estuvo conectada a un microordenador. Para el registro y proceso de datos que se utilizó el software comercial TA-50 WSI de Shimadzu. La calibración de temperaturas y entalpías fueron muy importantes para la obtención de los resultados confiables y reproducibles. Para este fin se utilizaron los

metales estándar de In, Sn, Pb, Zn y Al (de pureza 99.999%) logrando una precisión en las mediciones de temperatura de $\pm 0.1\%$ y en las mediciones de entalpía de $\pm 2\%$. Para análisis térmico, las muestras, en cantidades pequeñas (10-20mg), se confinaron en celdas de Al y se calentaron desde la temperatura ambiente hasta 600°C , con una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, en una atmósfera de argón de grado cromatográfico, con un flujo de $30 \text{ ml}/\text{min}$.

La Figura 11 muestra un ejemplo típico de curva de CDB para un vidrio. En la primera parte se puede observar un desplazamiento vertical debido a una transición de segunda orden con cambio de capacidad calorífica, tal como corresponde a la transición vítrea, que es una característica muy importante de los vidrios. Las temperaturas de transición vítrea, T_g , se determinaron por el punto medio del escalón con el apoyo del software de Shimadzu. Las transformaciones posteriores en forma de picos son de tipo exotérmico (pico hacia arriba) y endotérmico (pico hacia abajo), que corresponden a las transiciones de primera orden; cristalización y fusión de las muestras vítreas respectivamente. Las temperaturas de estas transformaciones se reportaron a partir de las posiciones de los máximos o mínimos de los picos en el termograma.

Para evaluar la estabilidad del vidrio se calculó el parámetro Hrubby, que indica la facilidad de formación de un vidrio; entre más alto está el valor, más estable es el vidrio y menos crítica la velocidad de enfriamiento. El parámetro Hrubby, K_{gl} , se define por la siguiente fórmula [61]:

$$K_{gl} = \frac{T_c - T_g}{T_f - T_c} \quad (2)$$

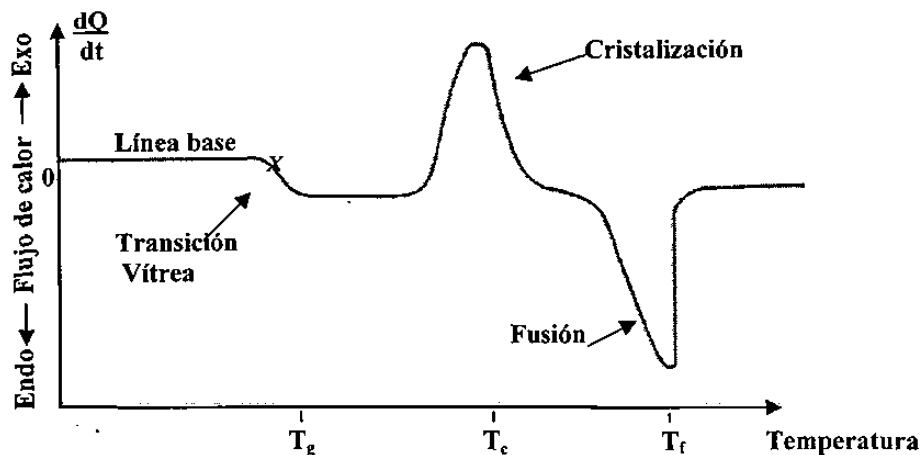


Figura 11. Termograma típico de una muestra vítrea [45].

2.3.4 Espectroscopía de Impedancia

2.3.4.1 Fundamento de la Técnica.

El procedimiento clásico de medir la resistencia de materiales metálicos a corriente directa (CD) no es posible en los conductores iónicos por la diferente naturaleza de los portadores de carga. Al aplicar un campo continuo, los iones se mueven hacia los electrodos bloqueantes (Pt, Au, Ag, etc.) y se acumulan en ellos, puesto que no los pueden atravesar y completar el circuito como los electrones. De esta forma, el campo en el interior de un conductor iónico decae a cero al transcurrir el tiempo de aplicación de un voltaje constante [12].

Para medir la respuesta eléctrica de los materiales conductores iónicos deben usarse campos alternos de frecuencias adecuadas para el proceso de conducción iónica. Si se utiliza una frecuencia lo suficientemente alta como para no dar tiempo suficiente a los iones para bloquearse en los electrodos, pero lo suficientemente baja como para que

el ion esté en un régimen de movimiento a largo alcance, se puede obtener la conductividad a CD del material. Como la respuesta de los iones está térmicamente activada, serán dos variables, la frecuencia y la temperatura, las que intervengan en el estudio de los conductores iónicos. La técnica para medir la respuesta eléctrica de los materiales en función de la frecuencia se denomina Espectroscopía de Impedancia [64], donde el término de Impedancia se da a la resistencia total compleja de la muestra que se debe a diferentes fenómenos, además de la resistencia óhmica del material.

Ha sido la técnica experimental más usada en el estudio de la dinámica de carga de los materiales sólidos, y en los últimos años ha experimentado un desarrollo espectacular, paralelo al desarrollo de la electrónica. Actualmente es la única técnica experimental capaz de obtener la respuesta eléctrica de los materiales en más de 18 órdenes de magnitud en frecuencia conjugando diferentes instrumentos. En los materiales sólidos, que no son metales, diferentes fenómenos pueden aportar a la conductividad total de la muestra, tales como el movimiento de iones, de electrones, vibración de los iones, efectos de polarización etc. que a su vez dependen de la frecuencia del voltaje aplicado. De este modo, el análisis de las conductividades de la muestra a diferentes frecuencias permite seguir la dinámica de los iones dentro del material para el estudio más profundo del transporte de iones con posibilidad de proponer los mecanismos de la conducción iónica en vidrios [65-69].

El principio de la técnica de Espectroscopía de Impedancia es simple y consiste en la aplicación a la muestra de un voltaje sinusoidal $V(t)$ de amplitud V_0 y frecuencia angular $\omega = 2\pi f$ (f es la frecuencia de la señal en Hz):

$$V(t) = V_0 \text{sen}(\omega t) \quad (3)$$

y en medición de la respuesta del material que será la corriente alterna $I(t)$ de amplitud I_0 de la misma frecuencia ω (Figura 12):

$$I(t) = I_0 \text{sen}(\omega t + \theta) \quad (4)$$

donde θ es la diferencia de fase entre el voltaje y la corriente (ángulo de desfase) que se presenta en todos los sistemas que no son puramente resistivos (en los metales, que son resistencias ideales, el ángulo de desfase es igual a cero [64]).

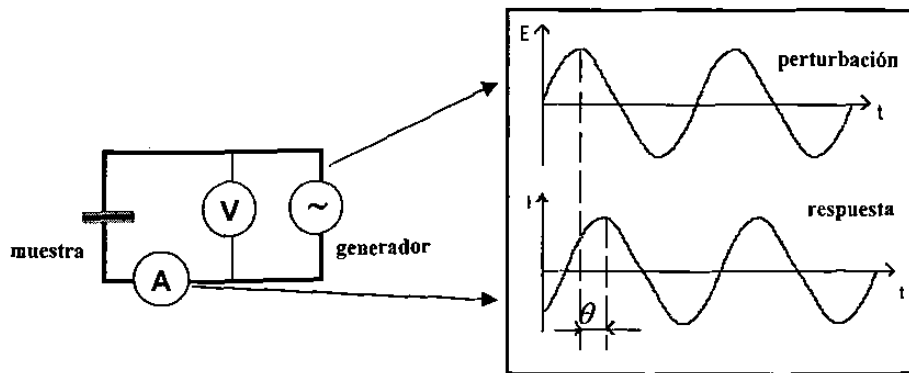


Figura 12. Aplicación de voltaje alterno y registro de corriente alterna.

A partir de los valores del voltaje aplicado y la corriente resultante, la impedancia $Z(\omega)$, se define como:

$$Z(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_0 \text{sen}(\omega t)}{I_0 \text{sen}(\omega t + \theta)} = |Z(\omega)| \frac{\text{sen}(\omega t)}{\text{sen}(\omega t + \theta)} \quad (5)$$

donde el módulo de impedancia $|Z(\omega)| = \frac{V_0}{I_0}$ y el ángulo de desfase $\theta(\omega)$, están en

función de la frecuencia f ($\omega = 2\pi f$), de tal manera que para obtener un espectro de la impedancia basta variar la frecuencia f en el rango deseado [64].

El análisis de los resultados de los voltajes alternos aplicados y las corrientes alternas producidas solamente es posible con el apoyo matemático, que exitosamente se resuelve en términos de números complejos. Un esquema aceptable de presentar y procesar la información experimental de carácter eléctrico, es el formalismo de la impedancia compleja $Z^*(\omega)$, que se define como [64]:

$$Z^*(\omega) = Z' + jZ'' = |Z(\omega)| \cdot (\cos\theta + j\text{sen}\theta) \quad (6)$$

donde Z' es la impedancia real y Z'' es la impedancia imaginaria, el módulo de la impedancia es $|Z(\omega)| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2}$ y el ángulo de desfase es $\theta = \tan^{-1} \frac{Z''}{Z'}$ (Figura 13) [12].

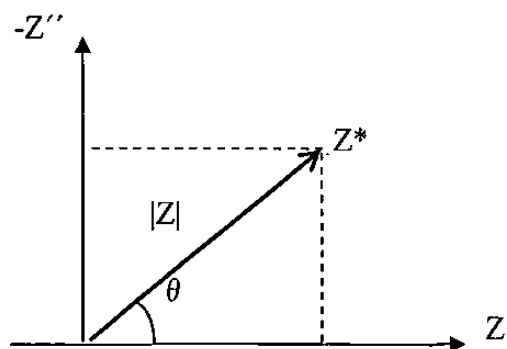


Figura 13. Representación de la impedancia Z^* en el plano complejo.

De esta manera, el formalismo de la impedancia compleja permite presentar los resultados de las mediciones en tres diferentes gráficas comunes:

- la gráfica de Nyquist de impedancia real contra la imaginaria, Z' vs. Z'' ;
- la gráfica de Bode del módulo de la impedancia en función de la frecuencia, $|Z|$ vs. f ;
- la gráfica del ángulo de desfase en función de la frecuencia θ vs. f .

2.3.4.2 Interpretación de los Espectros de Impedancia

La medición de Impedancia en función de temperatura permite obtener varios parámetros que se describen a continuación:

- conductividades específicas a diferentes temperaturas, σ_T , S/cm;
- energías de activación, E_a , eV y factores preexponenciales, σ_0 , S/cm;
- índices de desacoplamiento, R_τ ;
- modelo de circuito equivalente.

a) conductividades específicas

Para los conductores iónicos sólidos, la representación de los valores de la impedancia en el plano complejo de Nyquist ($-Z''$ vs. Z') da como resultado un semicírculo que permite determinar la resistencia activa a corriente directa CD del material, R_{CD} , por la intersección del semicírculo con el eje real Z' [12] (Figura 14). A partir de la resistencia y de los parámetros de la pastilla se calculan las conductividades específicas de las muestras por la fórmula:

$$\sigma_{CD} = \frac{t}{A} \cdot \frac{1}{R_{CD}} \quad (7)$$

donde t es el grosor de la pastilla y A es el área de la pastilla recubierta con electrodos.

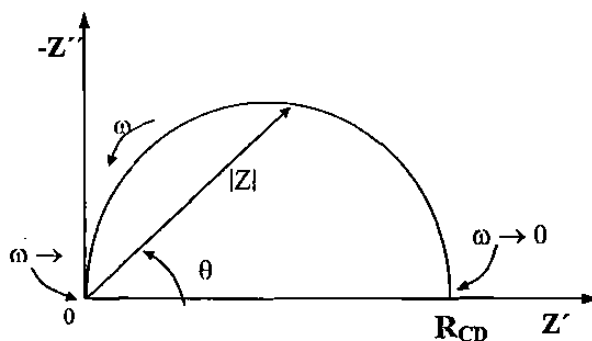


Figura 14. Gráfica de Nyquist de Impedancia [12].

b) energías de activación, E_a y factores preexponenciales, σ_0

Al graficar las conductividades en escala logarítmica en función de las temperaturas, es posible obtener los valores de la energía de activación y del factor preexponencial, sólo si esta dependencia es lineal de tipo de Arrhenius:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (8)$$

donde E_a es la energía de activación para los saltos de iones, R es la constante de gases ($R=8.31441 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$) y T es la temperatura absoluta (K) [13].

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 del factor preexponencial σ_0 en la intersección con el eje vertical, que es el valor extrapolado de la conductividad cuando la temperatura tiende a infinito (Figura 15). Para la mayoría de los vidrios electrolitos los valores de los factores preexponenciales se encuentran entre 10 y 10^3 S/cm , mientras los valores de energía de activación están entre 0.2 y 1.0 eV [16].

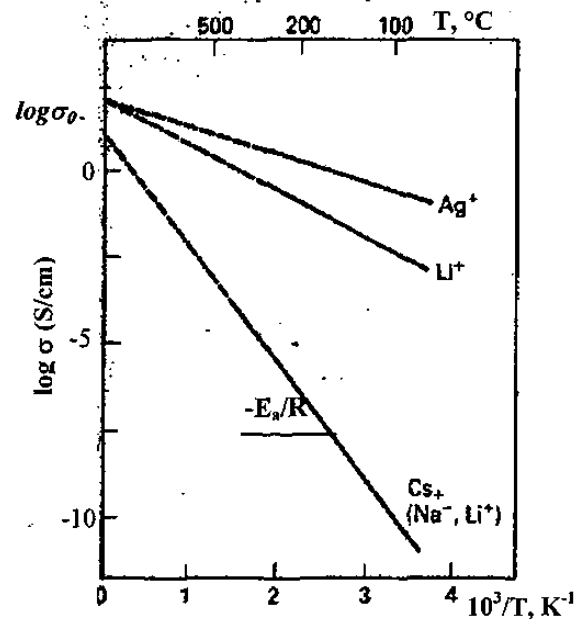


Figura 15. Comportamiento de Arrhenius típico para diferentes vidrios [16].

c) *índices de desacoplamiento, R_τ*

Para las muestras con conductividad iónica de tipo Arrhenius es posible estimar los índices de desacoplamiento propuestos por Angell, R_τ , [70] que permiten de una manera práctica evaluar la movilidad de unos iones con respecto a la matriz estructural formada por los contraiones. El valor de R_τ se define como la razón entre el tiempo de relajación estructural τ_s , con respecto al tiempo de relajación de conductividad, τ_σ [70]:

$$R_\tau = \frac{\tau_s}{\tau_\sigma} \quad (9)$$

donde el tiempo de relajación estructural τ_s es un parámetro muy importante de la teoría de los vidrios, que se define como el tiempo necesario para alcanzar el nuevo equilibrio estructural en un vidrio después de una perturbación (temperatura o presión), en cuanto al tiempo de relajación de la conductividad, τ_σ , se refiere a la velocidad de decaimiento del campo eléctrico en el electrolito causado por el proceso del transporte iónico.

Los dos tipos de tiempos de relajación se pueden evaluar fácilmente a la temperatura de la transición vítrea, T_g , donde $\tau_s \sim 100$ s para todos los vidrios y τ_σ se estima utilizando la relación de Maxwell [70]:

$$\tau_\sigma = \frac{\epsilon_0 \epsilon_\infty}{\sigma} \quad (10)$$

donde ϵ_0 es la constante de permitividad del vacío $\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-14}$ F/cm, ϵ_∞ es la constante dieléctrica instantánea del material (permitividad relativa a una frecuencia infinita) $\epsilon_\infty \sim 12$ y σ es la conductividad del material a corriente directa a una temperatura dada. A partir de las gráficas de Arrhenius se pueden obtener los valores de

conductividades específicas a las temperaturas de transición vítrea por extrapolación lineal. La aplicación de una ecuación que reúne las ecuaciones (19) y (20) permite calcular de una manera sencilla los índices de desacoplamiento que corresponden a la temperatura de transición vítrea, $\log R^*_\tau$ [71]:

$$\log R^*_\tau \sim 14.3 + \log \sigma_{CD}(T_g) \quad (11)$$

d) modelo de circuito equivalente

En base a la respuesta eléctrica del material en función de la frecuencia, es posible proponer un modelo de circuitos eléctricos elaborados con elementos ordinarios de resistencia, R, capacitancia, C, e inductancia, L, que simulen adecuadamente el comportamiento eléctrico del sistema. Aplicar un campo eléctrico al sistema *electrodo|electrolito sólido |electrodo* puede provocar migración de cargas y/o procesos de polarización, tanto en el material como en las interfases electrodo/muestra. De esta manera la respuesta eléctrica de un material sólido puede modelarse con elementos RC, donde la resistencia, R, se asocia con el transporte de carga, mientras que el capacitor, C, representa la polarización de la carga. En los sistemas con un electrolito líquido donde se presentan los procesos de corrosión, además de los elementos R y C, se necesitarán los elementos inductivos L que generalmente se asocian con corrosión [72].

Primeramente vamos a analizar la respuesta del material sin considerar las interfases con los electrodos. Si el voltaje alterno $V(t)=V_0 \text{sen}(\omega t)$ se aplica a un material que presenta solamente resistencia óhmica, como un metal, entonces, la corriente resultante será $I(t)=I_0 \text{sen}(\omega t)$, donde V y I oscilan con la misma frecuencia y están en fase y sus

amplitudes se relacionan con $R=V/I$. Las gráficas típicas de metales en planos de Nyquist y de Bode se muestran en la Figura 16a y el metal se puede representar con un circuito simple R. Si el voltaje alterno $V(t)=V_0 \text{sen}(\omega t)$ se aplica a un material que presenta solamente capacitancia C, como un dieléctrico, entonces, la corriente resultante estará desfasada 90° respecto al voltaje $I(t)=I_0 \text{sen}(\omega t + \pi/2)$. Las gráficas típicas de este comportamiento en planos de Nyquist y de Bode se muestran en la Figura 16b y el material se puede representar con un circuito simple C [73].

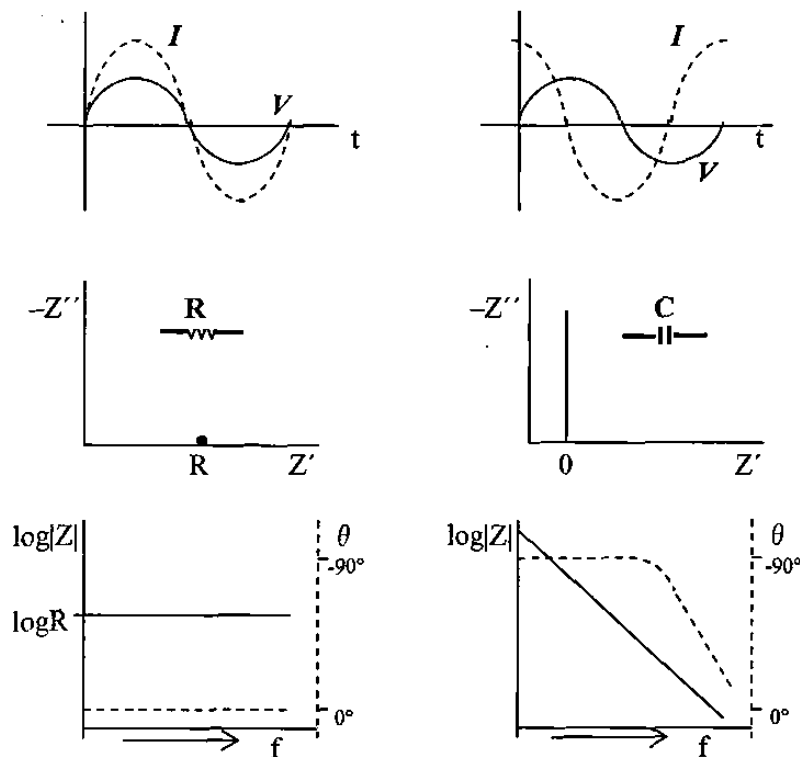


Figura 16. Espectros de impedancia para la resistencia y para la capacitancia.

Sin embargo, en el caso de un conductor iónico ideal la respuesta eléctrica corresponde a un circuito equivalente que consiste en una resistencia y un capacitor ambos en paralelo, donde la resistencia (R_m) representa conductividad óhmica del

material y la capacitancia (C_m) se asocia a los efectos de polarización dentro del mismo. La respuesta graficada en el plano complejo de impedancia muestra un semicírculo ideal (Figura 17a) donde el valor de la resistencia del material se obtiene por la intersección del semicírculo con el eje real de impedancias Z' , mientras que la capacitancia C se calcula a partir de la ecuación [73]:

$$\omega_{\max} \cdot R \cdot C_m = 1 \quad (12)$$

donde R es el diámetro y ω_{\max} es la frecuencia del punto máximo del semicírculo.

Si la muestra de estudio es vítrea o cristalina en forma de monocristal, en el plano complejo de Nyquist aparece solamente un semicírculo. En cambio, para la muestra policristalina aparece un semicírculo adicional a frecuencias más bajas debido al efecto de bloqueo de los iones en las fronteras de grano. En términos de circuitos eléctricos, este proceso se describe por los elementos $R_{fg}C_{fg}$ en paralelo que representan la resistencia de las fronteras de grano al paso de iones y la polarización en esta región. La combinación en serie de los elementos RC de material dentro de granos y de fronteras de grano produce el circuito equivalente de tal muestra (Figura 17b) [74].

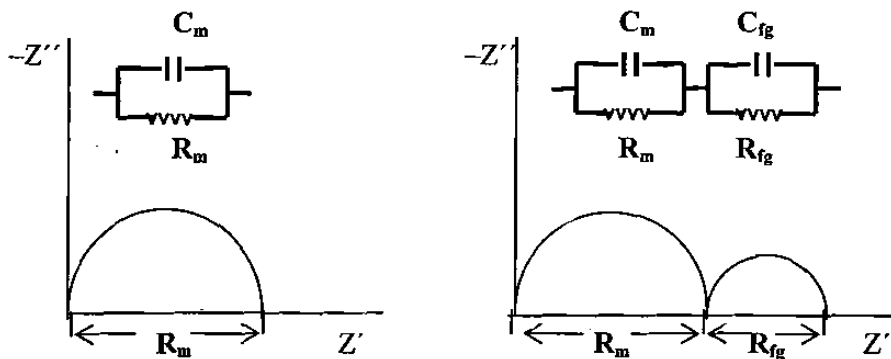


Figura 17. Espectros de corriente alterna CA para un conductor iónico:
 a) sin fronteras de grano, b) con fronteras de grano

Sin embargo, en las mediciones de impedancia la interfase de muestra/electrodo también influye en la respuesta eléctrica del material, la cual depende a su vez del tipo de electrodos que se utilizan para las mediciones. En el caso del estudio de un conductor iónico son posibles tres tipos de electrodos:

- no-bloqueantes (por ejemplo, metal Li – para el conductor iónico de Li^+ , metal Na – para el conductor iónico de Na^+ , etc.);
- bloqueantes – los que no permiten el paso de iones (Au, Ag, Pt etc.);
- de difusión (TiS_2 para el conductor iónico de Li^+) [16].

En cada caso la interfase electrolito-electrodo va a contribuir a la respuesta eléctrica total y debido a que la región de los electrodos se puede describir de manera independiente, esto significa que los elementos correspondientes al material $R_m C_m$ y a la interfase de electrodos pueden conectarse en serie. Un esquema general del circuito equivalente para los tres casos se muestra en la Figura 18, donde cada tipo de electrodo necesita diferentes elementos para la modelación correcta [15].

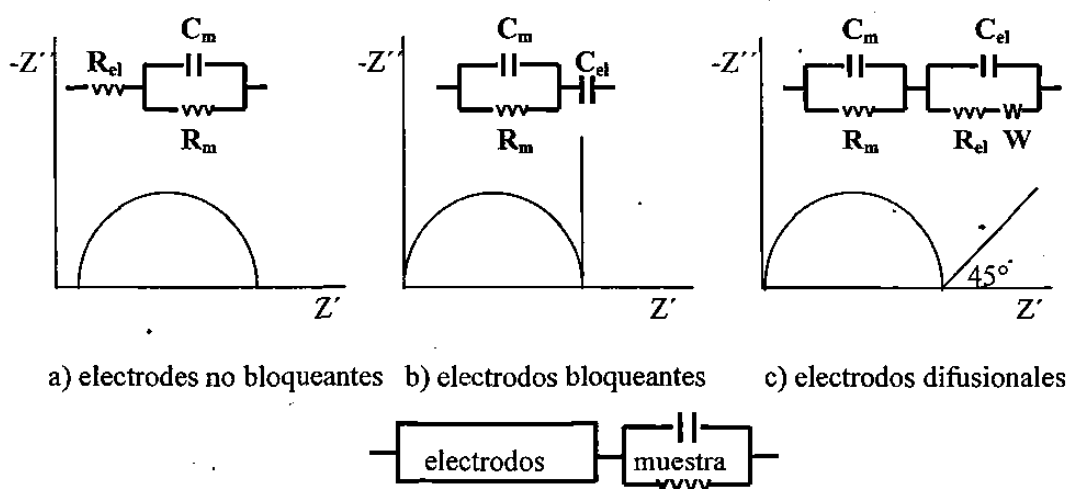


Figura 18. Circuito general equivalente para los electrolitos vítreos entre dos electrodos: a) no-bloqueantes; b) bloqueantes; c) difusionales [15].

Si los electrodos son no-bloqueantes, ellos tienen una resistencia relativamente baja de transferencia de carga (Li^+), R_{tc} , y la respuesta eléctrica es similar a los espectros de la muestra sin electrodos, con el circuito equivalente $R_{el}(R_m C_m)$ (Figura 18a). En el caso de los electrodos bloqueantes, su efecto es meramente capacitivo, debido a la formación de la doble capa de iones bloqueados en la superficie del electrodo, por consecuencia, a bajas frecuencias en el plano de Nyquist aparece una espiga vertical que caracteriza la capacitancia de la doble capa formada y el circuito equivalente es $C_{el}(R_m C_m)$ (Figura 18b). En la práctica, sin embargo, la intersección de la espiga con el eje real no es de 90° , sino menos, que se explica por las irregularidades geométricas de la superficie electrodo/muestra [16] (Figura 19).

Si el electrodo es difusional, el circuito equivalente del electrodo, además de la capacitancia de doble capa C_{dl} , contiene la resistencia Warburg (W) en serie con R_{tc} , elementos típicos para la modelación del proceso de difusión dentro del electrodo [16]. En las gráficas de impedancias, la difusión en el electrodo se observa a bajas frecuencias como una línea con 45° de inclinación (Figura 18c).

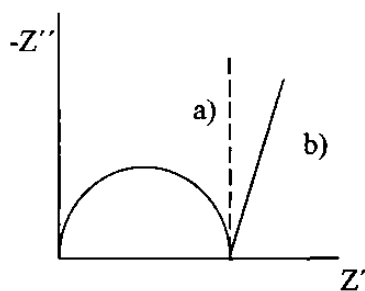
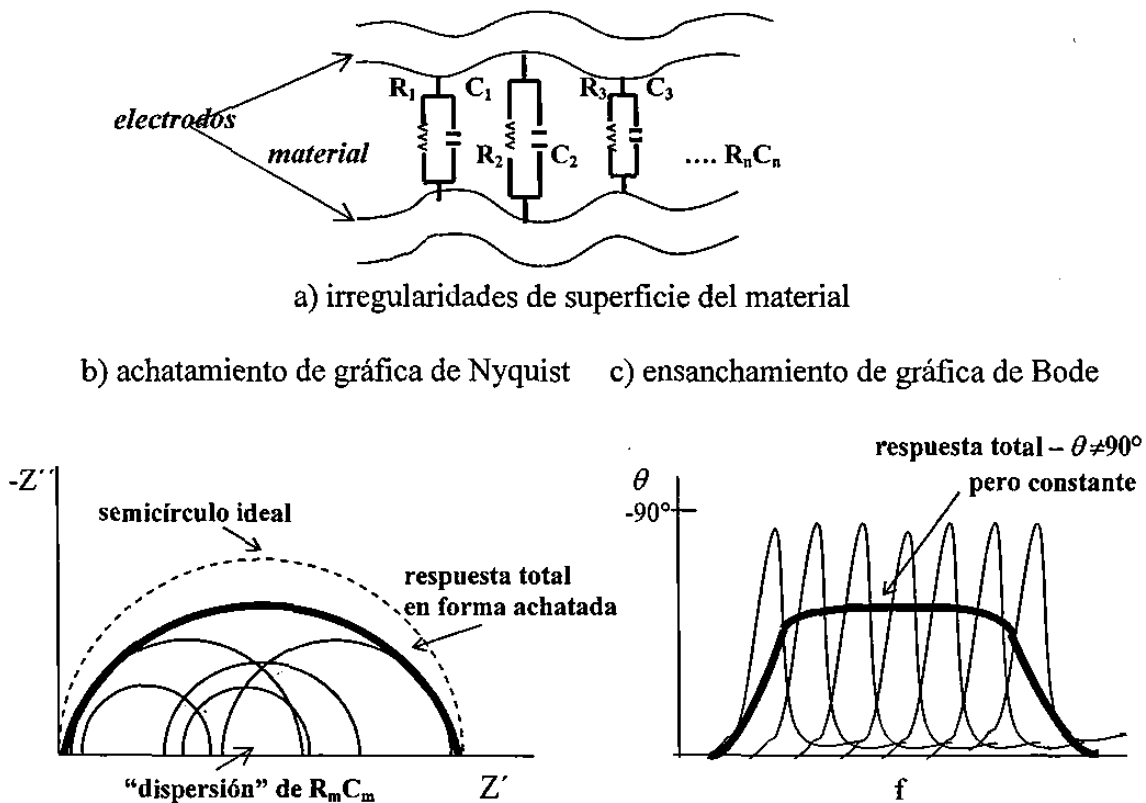


Figura 19. Gráfica Nyquist para electrolito/electrodo bloqueante:
a) superficie perfecta b) superficie rugosa [16].

En el presente trabajo se utilizaron electrodos de oro que son bloqueantes para los iones de litio, pero no son bloqueantes para el paso de los electrones. En consecuencia la

forma de la gráfica de Nyquist, con espiga o sin espiga, puede ayudar a concluir que tipo de portadores de carga son predominantes en el material de estudio, iones o electrones respectivamente.

Sin embargo, para los conductores reales los semicírculos en el plano complejo de impedancia se alejan del comportamiento ideal (los semicírculos son inclinados o achatados). Esto se debe a diferentes imperfecciones del material, tales como la superficie rugosa del material, la porosidad del electrodo y del material, la distribución no uniforme de la corriente etc. [75], lo que resulta en la dispersión de los valores de R_m y C_m que proporciona una repuesta total en forma de círculo achatado en el plano de Nyquist y un ensanchamiento del pico en el plano de Bode para el ángulo de desfase (Figura 20).



Para poder describir este proceso, en lugar del elemento de capacitancia C se utiliza el elemento de fase constante Q^0 con una respuesta eléctrica [76]:

$$\frac{1}{Z} = Y = Q^0 (j\omega)^n \quad (13)$$

donde Q^0 es igual a admitancia (Y) cuando $\omega = 1$ rad/s y n es la constante que indica el grado de la desviación del comportamiento de un capacitor, $0 < n < 1$. Cuando $n=1$, se obtiene la misma ecuación que para un capacitor, donde $Q^0 = C$. Para calcular la capacitancia C correspondiente se utiliza la ecuación [76]:

$$C = Q^0 (\omega_{\max})^{n-1} \quad (14)$$

De esta manera, en el caso de un circuito RC en paralelo aparece un semicírculo ideal, mientras que para un circuito RQ en paralelo, este semicírculo aparece inclinado o achatado. En ambos casos, a partir de la extrapolación hacia el corte del eje real a baja frecuencia, se puede calcular el valor de la conductividad a corriente directa, invirtiendo el valor de Z' en dicho corte.

Existen varios programas de software que permiten encontrar por medio de métodos de ajuste por regresión no lineal, los circuitos eléctricos que mejor describen determinados resultados experimentales. En este trabajo se utilizó el software *Echem Analyst* (Gamry Instruments) con el método de ajuste Levenberg-Marquardt. Sin embargo, un aspecto importante de mencionar, es que en el proceso de ajuste es posible encontrar varias combinaciones de los elementos RC (ó RQ) que produzcan la misma respuesta de impedancia total del sistema, y no siempre es fácil diseñar el circuito adecuado que describa bien el proceso físico que ocurre dentro del sistema [29, 72, 74].

En el caso de un sistema real conductor iónico/electrodos bloqueantes (sistemas del estudio presente) se podría esperar la respuesta eléctrica en el plano de Nyquist en forma de un semicírculo “achataado” con una espiga y con ángulos menores de 90° . La aparición de la espiga se espera por el bloqueo de los iones de Li^+ en los electrodos de oro y el “achataamiento” del semicírculo e inclinación de la espiga por la rugosidad de la superficie de las pastillas de las muestras; además, se podría predecir un desplazamiento horizontal del semicírculo desde el origen debido a la resistencia interna R del equipo de medición de impedancia (Figura 21a).

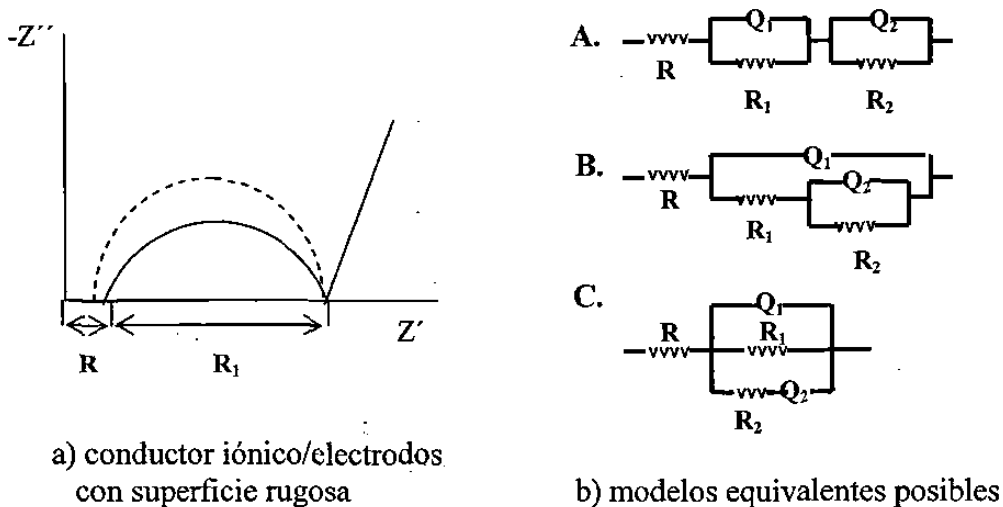


Figura 21. Respuesta probable de un sistema real conductor iónico/electrodos.

En la Figura 21b se muestran 3 circuitos eléctricos matemáticamente equivalentes que podrían producir esta misma respuesta. El problema surge cuando se requiere interpretar el proceso físico en cuestión. En la literatura [15, 29, 77] se ha encontrado que el modelo que mejor describe el sistema de conductor iónico sólido con los electrodos bloqueantes es el modelo A $R(R_1Q_1)(R_2Q_2)$ cuando los elementos RQ , en paralelo, se conectan en serie y donde R representa la resistencia interna del equipo,

R_1Q_1 los procesos del movimiento de iones dentro del material y R_2Q_2 los fenómenos del bloqueo de los iones en los electrodos. Este es el modelo que se utilizó para ajuste de las curvas del conductor iónico del presente trabajo. En cambio, el modelo B, por ejemplo, sería más apropiado a un sistema donde la presencia de los poros dentro del material juega un papel muy importante con los valores de la resistencia y capacitancia altos; de esta manera, la descripción de los poros con R_2Q_2 en serie con la resistencia R_1 del material indica la interconexión de estos parámetros. Por otra parte, no se han encontrado referencias que hagan mención del modelo C para la descripción de algún sistema de conductores iónicos sólidos [64].

2.3.4.3 Metodología

a) Preparación de las pastillas

Las muestras molidas se utilizaron para preparar pastillas utilizando una prensa hidrostática Carver 4350. En condiciones de vacío, se aplicó una presión de 80 kPSI durante 15 minutos al dado de acero de 13 mm de diámetro con el polvo de la muestra en el interior. Para asegurar la obtención de los datos confiables y reproducibles, fue de suma importancia preparar una pastilla sin grietas, con el grosor uniforme y cuidando la atmósfera en cada paso. La calidad de la pastilla se controló por observación en el microscopio estereoscópico, teniendo como objetivo la obtención de una superficie uniforme, sin grietas, sin señales de hidratación y de espesor uniforme (Figura 22).



Figura 22. Observación de pastillas en el microscopio: a) con grieta, b) sin grieta.

b) Instalación de electrodos

Para instalar los electrodos de oro sobre las pastillas de las muestras se utilizó la técnica de depósito por bombardeo de cátodo ("*cathode sputtering*"), en un equipo Pelco SC-7, el cual a su vez estaba dentro de una bolsa de polietileno con presión positiva de N₂ seco para evitar el contacto de las muestras con el aire durante el manejo. Las pastillas fueron introducidas en la cámara de trabajo, colocadas en un pedestal (ánodo, Figura 23) y cubiertas con una arandela de metal que servía como máscara para evitar la depositación del oro en los lados de la pastilla. El procedimiento del recubrimiento consistió en: generación de vacío, purgamiento con gas argón y la aplicación de un voltaje constante de corriente directa suficientemente alto para generar una corriente de 40mA del ánodo (pedestal) al cátodo (lámina de oro) a través del vacío de $\sim 3 \cdot 10^{-5}$ mm Hg durante 60 s.

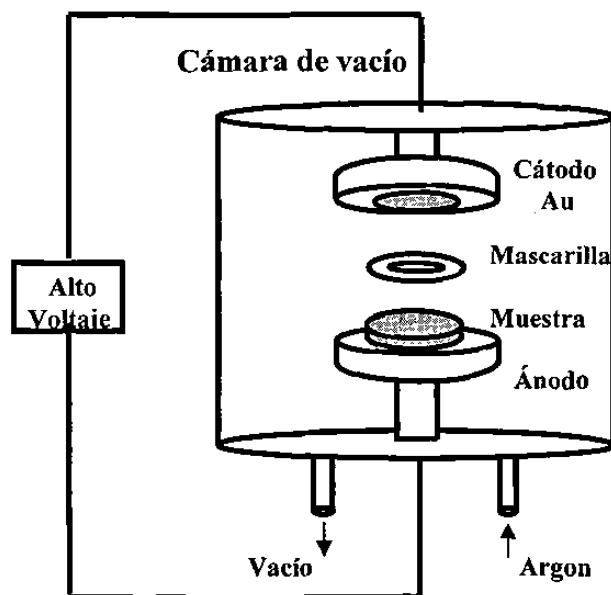


Figura 23. Equipo de instalación de electrodos de oro ("sputtering").

El procedimiento se repitió 3 veces por cada lado, logrando así un recubrimiento uniforme de oro en los dos lados de la pastilla. La calidad y las dimensiones del área A del recubrimiento, asimismo como el grosor de la pastilla t , se registraron en el microscopio estereoscópico (Figura 24). Con estos valores se obtuvo la *constante de celda* $K = t/A$, donde A es el promedio de las áreas de los dos lados de la pastilla recubiertas con oro; esta constante fue necesaria para calcular la conductividad específica de las muestras (ver pp. 32).

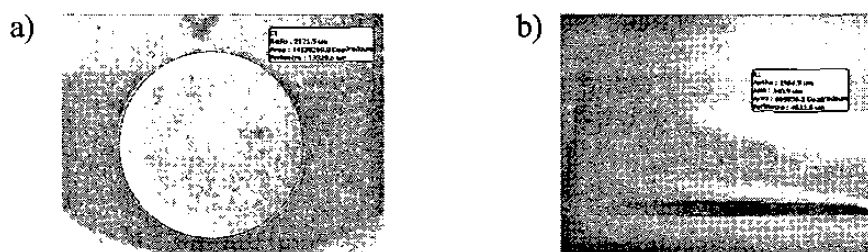


Figura 24. a) Área A del recubrimiento de oro y (b) el grosor t de la pastilla.

c) Celda-portamuestras

Para la medición de la impedancia se utilizó una celda-portamuestras de acero inoxidable (el esquema presentado en la Figura 25), donde la pastilla, recubierta de oro por los dos lados, se colocó entre dos conectores de acero, que a su vez se unieron al cable de cuatro puntos del analizador de impedancias por medio de dos alambres de Pt. La celda contenía la entrada del gas inerte (nitrógeno) y un termopar de tipo T (Omega Engineering) ubicado lo más cerca posible de la muestra sin llegar a tocarla para detectar su temperatura.

La calibración del equipo se hizo con un resistor patrón de 100Ω (Figura 26a). La medición de la resistencia de este patrón dentro de la celda (Figura 26b) indicó que la

resistencia interna de la celda-portamuestras era de 26Ω , de modo que los resultados posteriores de las muestras se corrigieron con esta diferencia.

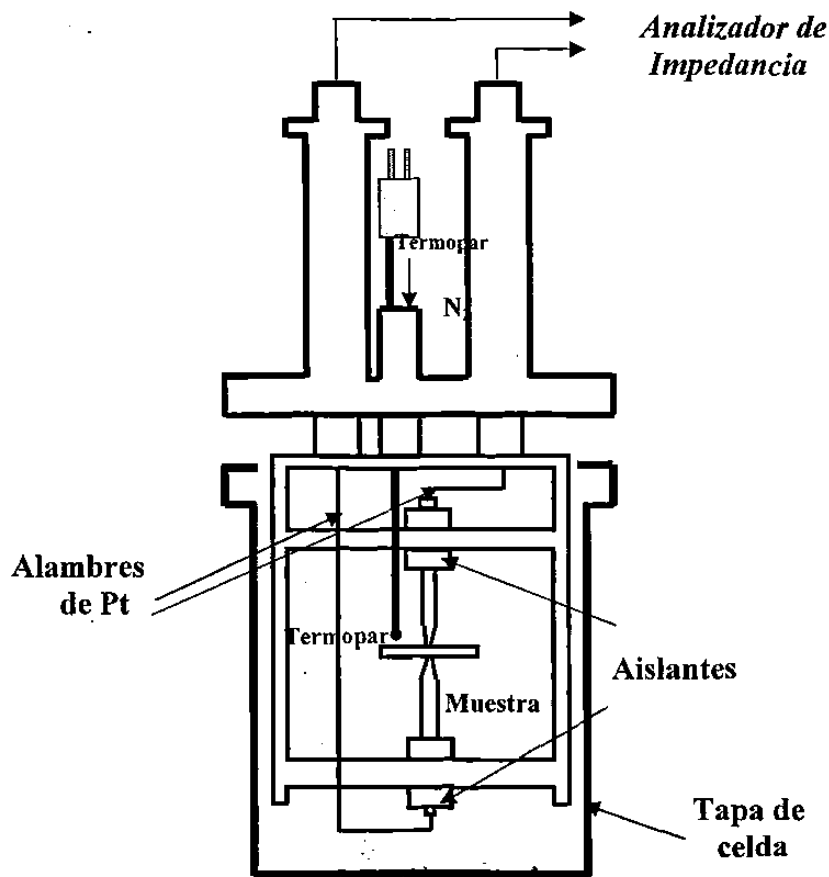


Figura 25. Celda-portamuestras para las mediciones de Impedancia.

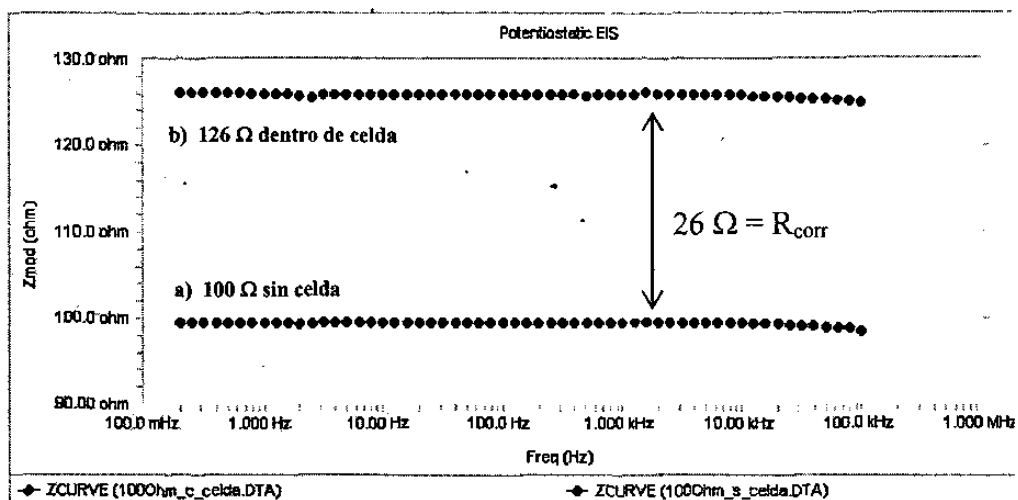


Figura 26. Gráficas de Bode para resistencia 100Ω : a) sin celda, b) dentro de celda.

d) Analizador de Impedancia

El análisis de Impedancia se efectuó 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 a las muestras recubiertas de oro y en una atmósfera de nitrógeno, un voltaje alterno constante y de baja amplitud (10mV).

Para efectuar la medición de la Impedancia, la muestra se colocó dentro de la celda (Figura 25, pp. 46), la que a su vez se introdujo en el bloque-mufla de aluminio, construido en el laboratorio, que permitió calentar las muestras. Esto se logró por medio de las resistencias controladas, donde la temperatura del bloque se registraba con la ayuda de un termopar de tipo K (Omega Engineering). Toda la celda junto con el bloque-mufla se cubrió con una caja de Faraday, que consistió en una caja de cartón forrada por dentro y fuera con papel aluminio. El uso de la caja de Faraday ayudó a aislar la celda-portamuestras de los ruidos de la radiación electromagnética del ambiente, tales como la iluminación de las lámparas, AM/FM ondas de radio, campos electrostáticos de las computadoras etc. [78]. La protección con una caja de Faraday tuvo una importancia crucial al momento de medir las conductividades de las muestras. El diagrama del proceso de la medición de impedancia a diferentes temperaturas en el Analizador de Impedancia se muestra en la Figura 27. Las mediciones a diferentes temperaturas se efectuaron durante el enfriamiento controlado de las muestras que previamente se calentaron hasta 120-150°C.

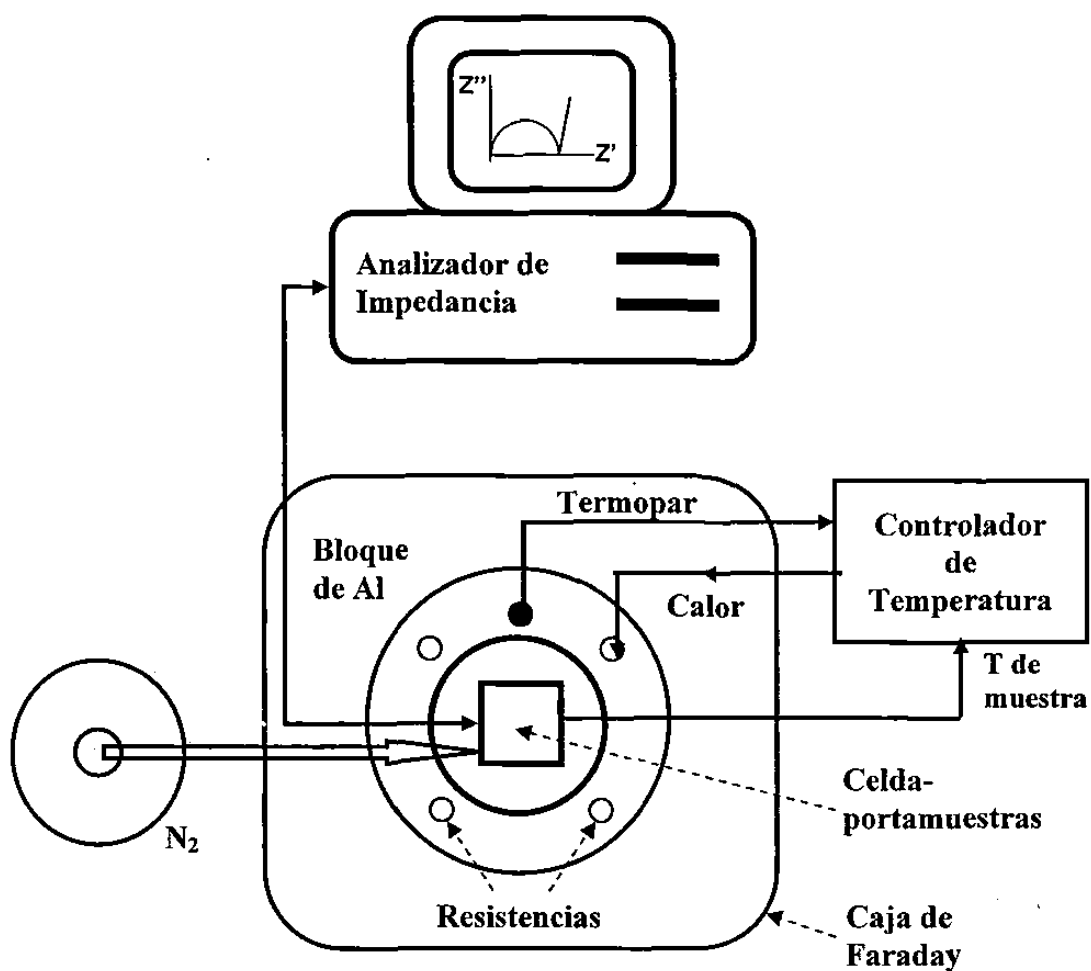


Figura 27. Diagrama del proceso de medición de Impedancia.

CAPÍTULO 3

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo se presentan y se analizan los resultados de la síntesis y caracterización de nuevos vidrios calcogenuros de litio basados en el sistema $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$. Al inicio del capítulo se reportan las condiciones de la síntesis de los nuevos vidrios y se analizan sus regiones vítreas. A continuación se discuten los resultados de Difracción de Rayos X (DRX) y los resultados de la evaluación de las propiedades térmicas (CDB) y conductividades eléctricas de los vidrios obtenidos.

3.1 Síntesis de los Vidrios

Tres factores importantes se tomaron en cuenta para determinar si la muestra era vítrea (Figura 10, página 23):

- a) el aspecto brillante, lo que se registraba por el Microscopio Estereoscópico;
- b) la ausencia de los picos de cristalización en los difractogramas de DRX;
- c) la aparición de la temperatura de transición vítrea en los termogramas CDB.

La síntesis de los vidrios nuevos se inició con el sistema binario $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$, después se estudió el efecto de introducción del segundo formador de vidrio P_2S_5 y se sintetizaron las composiciones de $\text{P}_2\text{S}_5-\text{Sb}_2\text{S}_3$ y de $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Sb}_2\text{S}_3$. Al final se escogió la composición que era más estable (por los resultados del parámetro Hruby) y de mayor contenido de litio: $0.5\text{Li}_2\text{S}-0.5(0.4\text{P}_2\text{S}_5-0.6\text{Sb}_2\text{S}_3)$, y se verificó la formación de vidrios con la adición de las sales de LiI y Li_3PO_4 a la composición escogida. A continuación se describen los resultados de la síntesis de los vidrios correspondientes a cada uno de los sistemas estudiados.

3.1.1 Sistema $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$

Las muestras vítreas de $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{Sb}_2\text{S}_3$, donde $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15$ y 0.17 , fueron obtenidas usando las siguientes condiciones de fusión (TABLA IV) que se reportaron en el artículo [79]. Todas las composiciones se fundieron en pequeñas cantidades a 900°C durante 30 min y se templaron en $\text{N}_2(l)$; sin embargo, para vitrificar el Sb_2S_3 puro se necesitó una refusión adicional a 1200°C durante 5 min.

TABLA IV

CONDICIONES DE LA SÍNTESIS DE VIDRIOS $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{Sb}_2\text{S}_3$

Contenido de Li_2S x , % mol.	Masa de reactivos, m , g	Temperatura de fusión, T_f , °C	Tiempo de fusión, t , min	Templado	Comentarios
0 (Sb_2S_3 puro)	< 0.4	900 1200	30 min 5 min	N_2 (l) N_2 (l)	Refusión para vitrificar
0.05, 0.15, 0.17	< 0.4	900	30 min	N_2 (l)	
0.10	< 1.5	900	30 min	N_2 (l)	Masa de reactivos más grande

Los vidrios preparados de $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{Sb}_2\text{S}_3$ con $x = 0-0.17$ visualmente tuvieron el aspecto uniforme gris brillante, no transparentes y fueron poco higroscópicos (las muestras no cambiaron la apariencia durante 3 días de observación al aire en ME) (Figura 28a). Los intentos de preparar materiales vítreos con más contenido de litio, $x=0.20-0.80$, no fueron eficaces. Aunque se probaron diferentes tratamientos térmicos con fusión y refusión de hasta 1300°C y con el templado en nitrógeno líquido, las muestras resultaron opacas (Figura 28b).

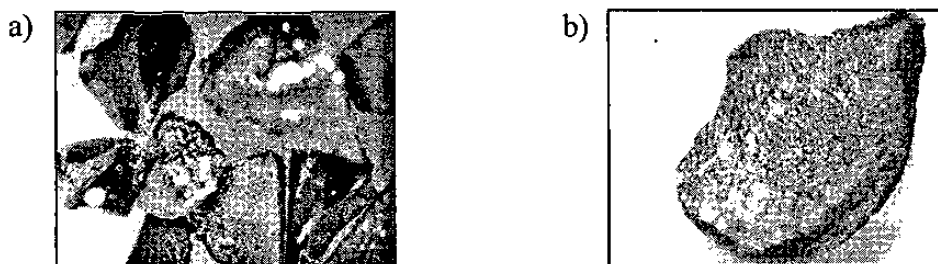


Figura 28. Imágenes de microscopía de las muestras $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{Sb}_2\text{S}_3$ (40 x):
 a) vidrio, $x = 0.10$; b) parcialmente cristalizado, $x=0.20$.

En resumen, se logró la vitrificación de $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ con bajo contenido de sulfuro de litio (0–17% molar), a pesar de que la expectativa era encontrar la región vítrea para contenidos más altos de litio (Figura 8, pp. 16). La región vítrea angosta del sistema $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ se comparó con las regiones de vidrio de otros sistemas binarios reportados anteriormente (Figura 29), que se clasificaron por: 1) formador de vidrio Sb_2S_3 y 2) modificador de vidrio Li_2S .

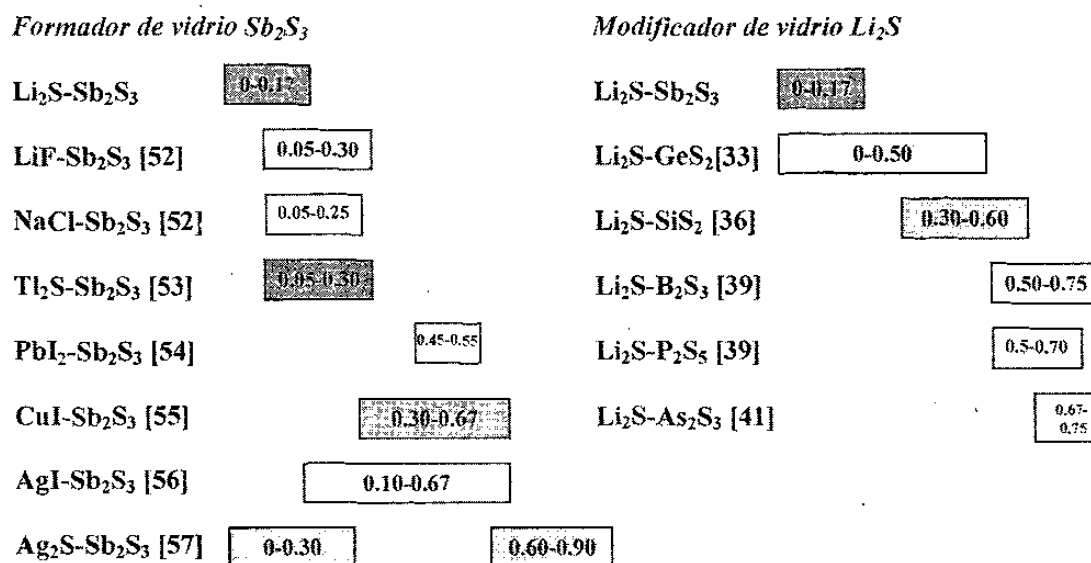


Figura 29. Regiones vítreas de diferentes tio-sistemas.

Por un lado se puede notar que los sistemas $\text{Tl}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ [53], $\text{LiF}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ y $\text{NaCl}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ [52] tienen unas regiones vítreas pequeñas y pobres en Li_2S , similares al sistema estudiado de $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$, lo que indica una tendencia alta a la cristalización en caso de Li_2S , Tl_2S , LiF y NaCl modificadores. En cambio, para el sistema $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ [57] se reportaron dos regiones vítreas y para los casos de los yoduros de metales como los modificadores: $\text{AgI}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ [56], $\text{PbI}_2-\text{Sb}_2\text{S}_3$ [54] y $\text{CuI}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ [55], las regiones vítreas se encontraron en medio de los diagramas de fases de los sistemas.

La posición y el ancho de la región vítrea se relacionan con el tipo de diagrama de fases del sistema. Como se menciona en el trabajo de Jacob y col. [59], la probabilidad de la formación de vidrio aumenta en composiciones correspondientes a bajos puntos de fusión situados por debajo de los puntos eutécticos y disminuye cuando se forman las estructuras cristalinas de altos puntos de fusión. En este sentido, los sistemas con diagramas de fases sencillos y de bajas temperaturas eutécticas optimizan la probabilidad de la formación de vidrios. La comparación de los diagramas de fases de algunos sistemas de Sb_2S_3 con sus respectivos intervalos de formación de vidrio corresponde a esta regla (Figura 29). La formación de muchas fases cristalinas en los sistemas $\text{Tl}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ y $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ en los intervalos de altos contenidos de sulfuro de litio, probablemente sea la causa de la dificultad de vitrificar las composiciones ricas en Li_2S en estos sistemas.

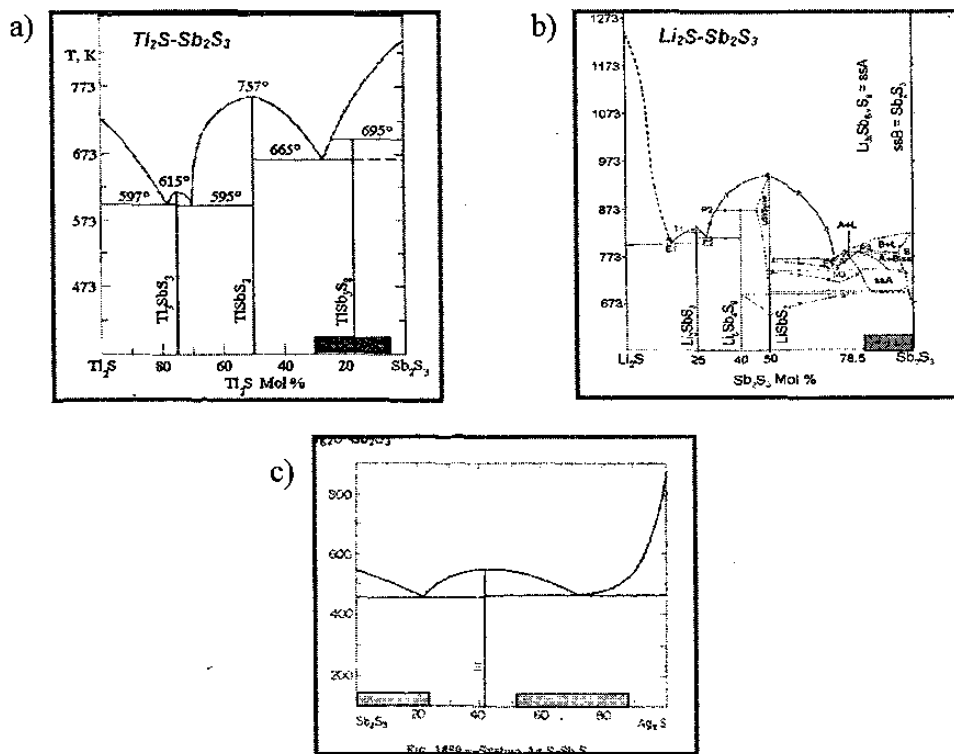


Figura 30. Diagramas de fases y regiones vítreas de los sistemas calcogenuros:
 a) $\text{Tl}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ [80] b) $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ [81] c) $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ [58].

Por otro lado, es interesante comparar la región vítrea del $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ con las de vidrios basados en otros sulfuros, todos modificados con Li_2S (Figura 29, columna derecha, pp. 52). Una diferencia marcada se observa en los intervalos de formación de vidrio de la mayoría de los vidrios sulfuros de alto contenido de litio en contraste con los de bajo contenido de $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ vidrios. Entre los factores que podrían influir en este resultado es, por un lado, la tendencia no tan fuerte del Sb_2S_3 para formar los vidrios, como es el caso de P_2S_5 ó B_2S_3 (ácidos Lewis más fuertes que Sb_2S_3) y, por otro lado, la complejidad de su diagrama de fases.

3.1.2 Sistema $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Sb}_2\text{S}_3$

Dado que los vidrios conductores de litio reportados contienen 50-70% molar de Li_2S [32-41], fue necesario aumentar la cantidad de ión litio en el sistema $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$. Para esto se introdujo el segundo formador de vidrios P_2S_5 por las razones siguientes:

- 1) es un formador de vidrio clásico que facilita la formación de vidrios [42];
- 2) el vidrio $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ es uno de los mejores conductores sólidos de litio hasta ahora conocidos ($\sim 10^{-3}$ S/cm a 25°C) [33];
- 3) los vidrios de P_2S_5 tienen una estabilidad electroquímica alta hacia el ánodo Li_{met} [6].

Teniendo en cuenta estos factores se prepararon los vidrios del sistema ternario $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)[y\text{P}_2\text{S}_5-(1-y)\text{Sb}_2\text{S}_3]$, utilizando la fusión de 0.4 g de reactivos a 900°C durante 30 minutos y el templado en el nitrógeno líquido. Las composiciones vítreas correspondieron a los siguientes intervalos que se reportaron en el artículo [82]:

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

$x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)[y\text{P}_2\text{S}_5-(1-y)\text{Sb}_2\text{S}_3]$ para $y=0.20$, $x=0-0.30$; para $y=0.40$, $x=0-0.50$; para $y=0.60$, $x=0.40-0.50$; para $y=0.80$, $x=0.50$. Todas las composiciones estudiadas están resumidas en el diagrama ternario (Figura 31). Los vidrios preparados visualmente tuvieron un aspecto uniforme brillante, no transparentes, de colores gris-morado a café y fueron muy higroscópicos (Figura 32).

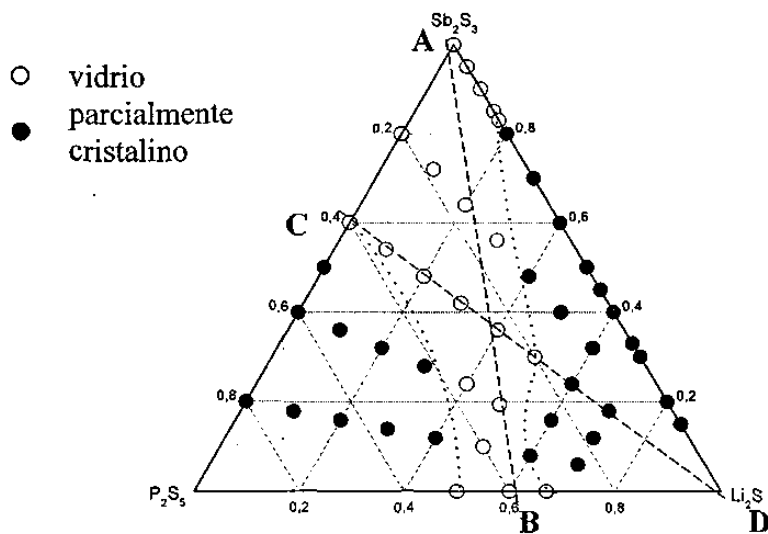
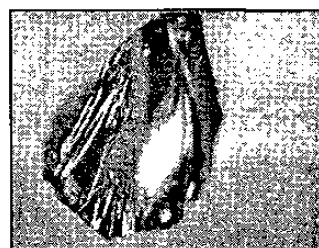


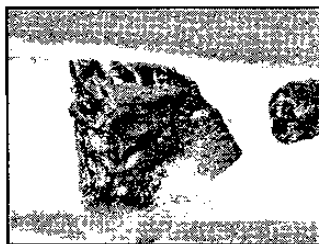
Figura 31. Composiciones estudiadas del sistema $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Sb}_2\text{S}_3$.



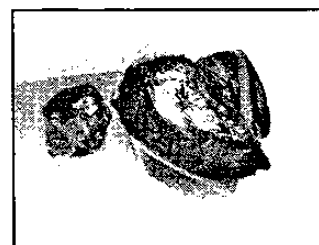
a) $0.2\text{P}_2\text{S}_5-0.8\text{Sb}_2\text{S}_3$



b) $0.4\text{P}_2\text{S}_5-0.6\text{Sb}_2\text{S}_3$



c) $0.1\text{Li}_2\text{S}-0.9[0.2\text{P}_2\text{S}_5-0.8\text{Sb}_2\text{S}_3]$



d) $0.3\text{Li}_2\text{S}-0.7[0.2\text{P}_2\text{S}_5-0.8\text{Sb}_2\text{S}_3]$

Figura 32. Imágenes de microscopía de algunos vidrios del sistema $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Sb}_2\text{S}_3$.

Analizando los resultados de la síntesis, se puede ver que la formación de vidrios en el sistema ternario, $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Sb}_2\text{S}_3$, está favorecida en el centro del diagrama ternario (Figura 31). Además, las composiciones correspondientes a línea CD, $x\text{Li}_2\text{S} - (1-x)[0.4\text{P}_2\text{S}_5-0.6\text{Sb}_2\text{S}_3]$, son las más interesantes desde el punto de vista del incremento continuo de sulfuro de litio desde 0 hasta 50% molar, razón por la cual estas composiciones del sistema ternario fueron escogidas para la medición de las conductividades eléctricas. Resumiendo, vale la pena destacar que la introducción del segundo formador de vidrios P_2S_5 efectivamente ayudó a incrementar el contenido de Li_2S en vidrios (de 17% del sistema binario hasta 50% para el sistema ternario) que son más convenientes para aplicaciones como electrolito sólido.

3.1.3 Sistemas $y\text{LiX}-(1-y)[0.5\text{Li}_2\text{S}-0.5(0.4\text{P}_2\text{S}_5-0.6\text{Sb}_2\text{S}_3)]$

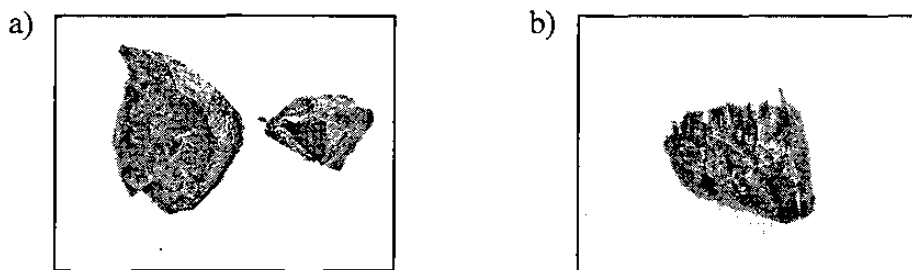
Debido a los reportes del aumento de la conductividad iónica de los vidrios calcogenuros de litio con la adición de halogenuros u oxi-sales de litio, también llamados dopantes, se decidió estudiar la formación de vidrios en el sistema cuaternario $\text{LiX}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Sb}_2\text{S}_3$, donde LiX es un dopante:

- a) LiI, ya que la mayoría de los vidrios iónicos de litio contienen este haluro [32-36];
- b) Li_3PO_4 , debido a que esta sal en sí es un buen conductor iónico de Li^+ a altas temperaturas, además, el contenido de litio crece muy rápido con el aumento de cantidad de la sal (3Li^+) [83].

A su vez, la elección de composición de base fue $0.5\text{Li}_2\text{S}-0.5[0.4\text{P}_2\text{S}_5-0.6\text{Sb}_2\text{S}_3]$, debido a que éste era el de máxima cantidad de litio vitrificado y uno de los vidrios más estables (ver los resultados de CDB, pp. 68).

Las condiciones de la síntesis del sistema cuaternario con LiI y con Li_3PO_4 fueron los mismos que para el vidrio $0.5\text{Li}_2\text{S}-0.2\text{P}_2\text{S}_5-0.3\text{Sb}_2\text{S}_3$: fusión de 0.4 g de reactivos a 900°C durante 30 minutos y el templado en nitrógeno líquido. Las composiciones que se lograron vitrificar correspondieron a bajos contenidos tanto de LiI, como de Li_3PO_4 : para $y\text{LiI}-(1-y)[0.5\text{Li}_2\text{S}-0.2\text{P}_2\text{S}_5-0.3\text{Sb}_2\text{S}_3]$: $y = 0.02, 0.05, 0.07, 0.10, 0.15$ ó sea la región vítrea fue $y = 0-0.15$; para $y\text{Li}_3\text{PO}_4-(1-y)[0.5\text{Li}_2\text{S}-0.2\text{P}_2\text{S}_5-0.3\text{Sb}_2\text{S}_3]$: $y = 0.05$ y 0.10 resultando en una región vítrea limitada de $y = 0-0.10$.

Los vidrios preparados visualmente fueron del aspecto uniforme brillante, no transparentes, de color café para LiI (Figura 33a) y de colores grisáceos para Li_3PO_4 (Figura 33b) y de naturaleza muy higroscópica.



a) $0.05\text{LiI}-0.95(0.5\text{Li}_2\text{S}-0.2\text{P}_2\text{S}_5-0.3\text{Sb}_2\text{S}_3)$ b) $0.05\text{Li}_3\text{PO}_4-0.95(0.5\text{Li}_2\text{S}-0.2\text{P}_2\text{S}_5-0.3\text{Sb}_2\text{S}_3)$

Figura 33. Imágenes de microscopía de algunos vidrios dopados con LiI y Li_3PO_4 .

De este modo, se puede observar que finalmente se logró la vitrificación del sistema $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Sb}_2\text{S}_3$ dopado con sales de litio, LiI y Li_3PO_4 , sin embargo, las cantidades de sales introducidas fueron bajas, hasta 10-15% molar, en comparación con 40-45% molar que se reportaron para otros sistemas calcogenuros [31, 32, 35, 37].

En resumen, se puede destacar una de las aportaciones importantes de este trabajo de investigación: 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 los vidrios calcogenuros:

- 1) se sintetizaron vidrios binarios de $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ con bajo contenido de litio (0-17% molar);
- 2) 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 Li_2S ;
- 3) 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, LiI y Li_3PO_4 , alcanzando en suma hasta 60-70% molar del contenido de litio en los vidrios basados en sulfuro de antimonio.

3.2. Difracción de Rayos X (DRX)

Todas las muestras de apariencia brillante presentaron difractogramas de rayos X sin la presencia de los picos de difracción que indicó la estructura amorfa de los vidrios obtenidos y ayudó a confirmar las regiones vítreas. Algunos de los ejemplos de difractogramas se presentan en las Figuras 34–39, donde también se muestran los patrones de difracción de los compuestos cristalinos correspondientes para comparación.

Por ejemplo, en el caso de Sb_2S_3 puro se observó la influencia de las condiciones de la temperatura de fusión y de tamaño de la muestra en el grado de vitrificación. En la Figura 34 se puede ver la evolución de Sb_2S_3 cristalino hacia la fase vítrea. Aquí, se registró la desaparición continua del pico de reflexión principal a 25° , asimismo como de las reflexiones de 36° , 18° y 16° , a medida que se disminuyó el tamaño de la muestra. Pero aún teniendo una cantidad muy baja de Sb_2S_3 (0.24 g), no se pudo amorfizar la estructura con sólo una fusión, sino fue necesario aplicar la refusión a más alta temperatura para lograr la vitrificación.

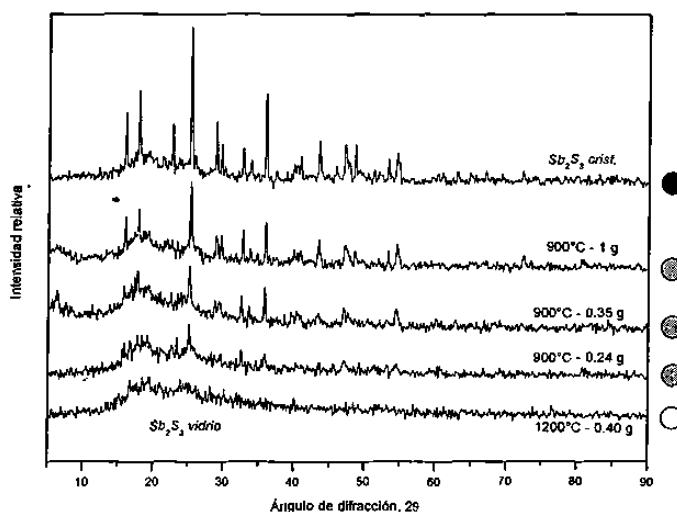


Figura 34. Difractogramas de Sb_2S_3 de diferente grado de vitrificación.

En el ejemplo de las muestras de $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ se puede observar que a bajos contenidos de Li_2S (hasta 17% molar) se registraron las estructuras amorfas (Figura 35), pero al aumentar la cantidad de Li_2S en el sistema se presentó la formación sucesiva de los cristalitas (Figuras 36 y 37), primero de solución sólida $\text{Li}_{0.99}\text{Sb}_{5.67}\text{S}_9$, después de $\gamma\text{-LiSbS}_2$ fase y finalmente de $\text{Li}_6\text{Sb}_4\text{S}_9$ y $\alpha\text{-Li}_3\text{SbS}_3$ fases cristalinas.

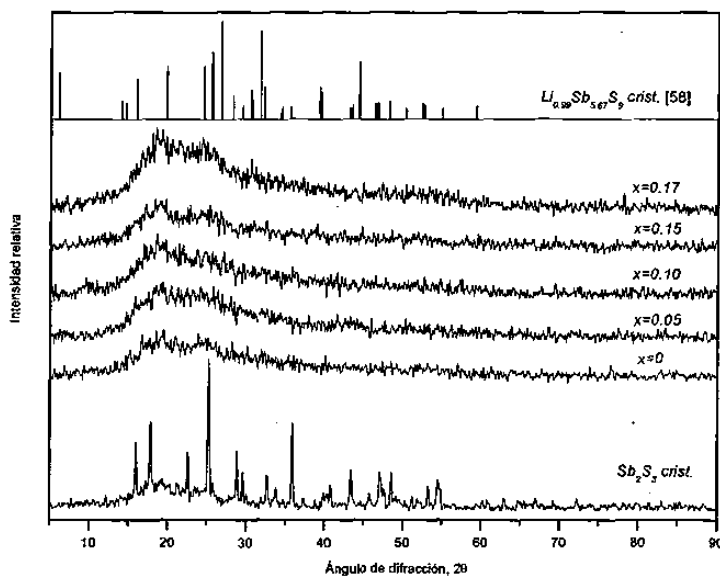


Figura 35. Difractogramas de vidrios $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{Sb}_2\text{S}_3$, $x = 0-0.17$.

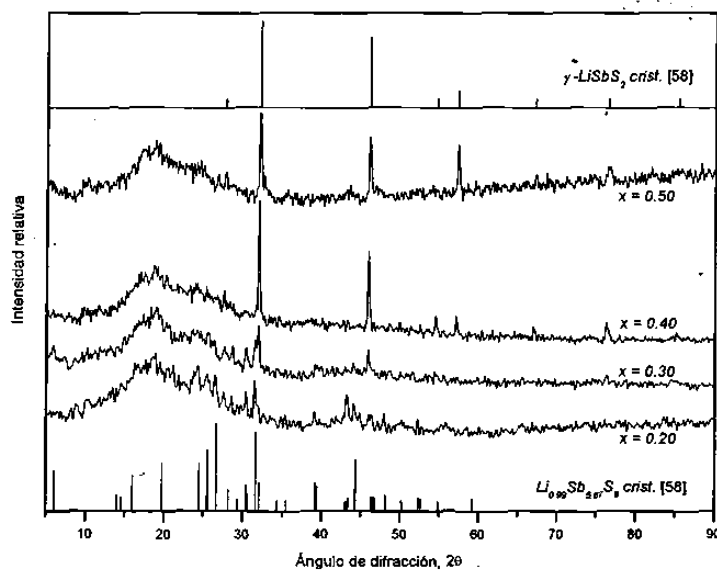


Figura 36. Difractogramas de las muestras parcialmente cristalinas $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{Sb}_2\text{S}_3$, $x = 0.20-0.50$.

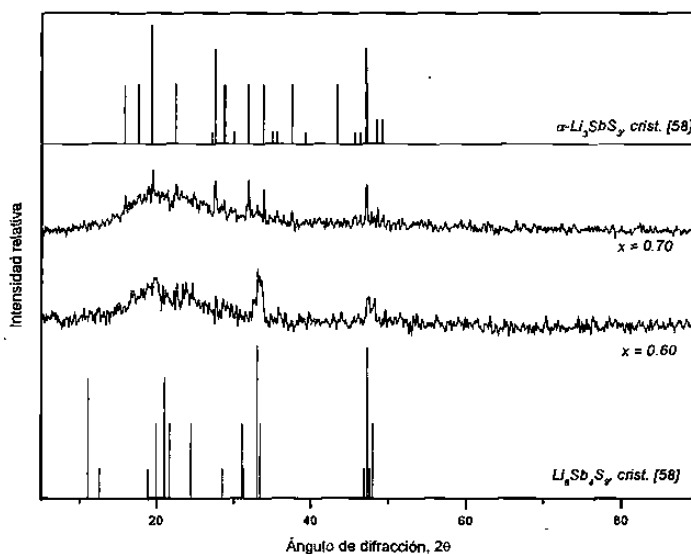


Figura 37. Difractogramas de las muestras parcialmente cristalinas $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{Sb}_2\text{S}_3$, $x = 0.60, 0.70$.

En la Figura 36, para $x=0.20$, los picos de 27° y 32° empiezan a desarrollarse, lo que corresponde a la estructura del $\text{Li}_{0.99}\text{Sb}_{5.67}\text{S}_9$. Cuando $x=0.30$, prevalecen las reflexiones a 32° y 46° lo que indica el cambio de estructura hacia la fase $\gamma\text{-LiSbS}_2$. Las muestras con $x=0.40$ y $x=0.50$ también contienen claramente la fase $\gamma\text{-LiSbS}_2$. En realidad existen tres modificaciones de LiSbS_2 : de baja temperatura $\alpha\text{-LiSbS}_2$, hexagonal $\beta\text{-LiSbS}_2$ y cúbica $\gamma\text{-LiSbS}_2$. De acuerdo al trabajo de Olivier-Fourcade y col. [58], el enfriamiento rápido favorece a la formación de la fase cúbica $\gamma\text{-LiSbS}_2$ (ver diagrama de fases $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$, Figura 8, pp. 16), lo que concuerda con las condiciones de preparación de estas muestras en el presente estudio.

A $x=0.60$ (Figura 37) se puede ver el cambio de patrón y la similitud de las reflexiones a las reportadas para la fase $\text{Li}_6\text{Sb}_4\text{S}_9$, y a $x=0.70$ los picos corresponden al patrón de la estructura $\alpha\text{-Li}_3\text{SbS}_3$. Todos los resultados están de acuerdo con el diagrama de fases de $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ [58] presentado en la Figura 8 (pp.16).

En las Figuras 38 y 39 se presentan algunos ejemplos de los difractogramas de los vidrios ternarios de $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Sb}_2\text{S}_3$, los cuales confirman las estructuras amorfas de las muestras, las cuales forman una región vítrea en el centro del diagrama ternario presentado en la Figura 31 (pp. 55).

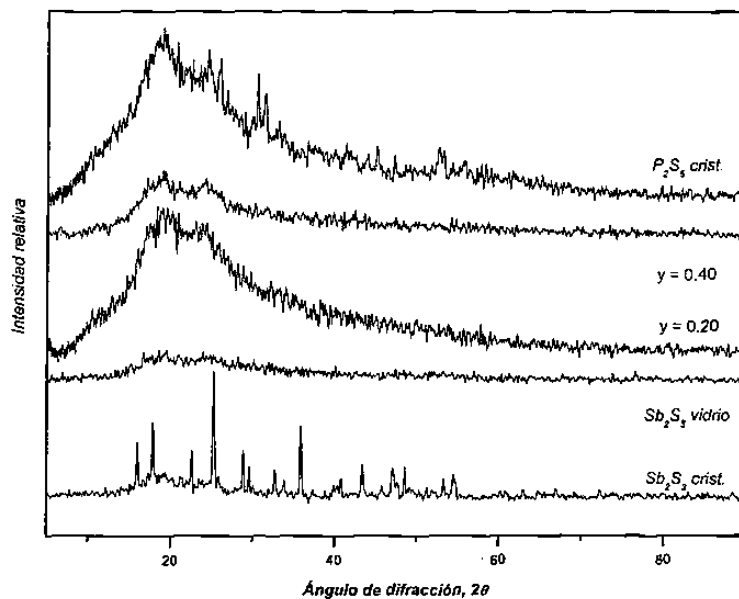


Figura 38. Difractogramas de vidrios $y\text{P}_2\text{S}_5-(1-y)\text{Sb}_2\text{S}_3$, $x=0$, 0.20, 0.40, y de muestras cristalinas P_2S_5 y Sb_2S_3 .

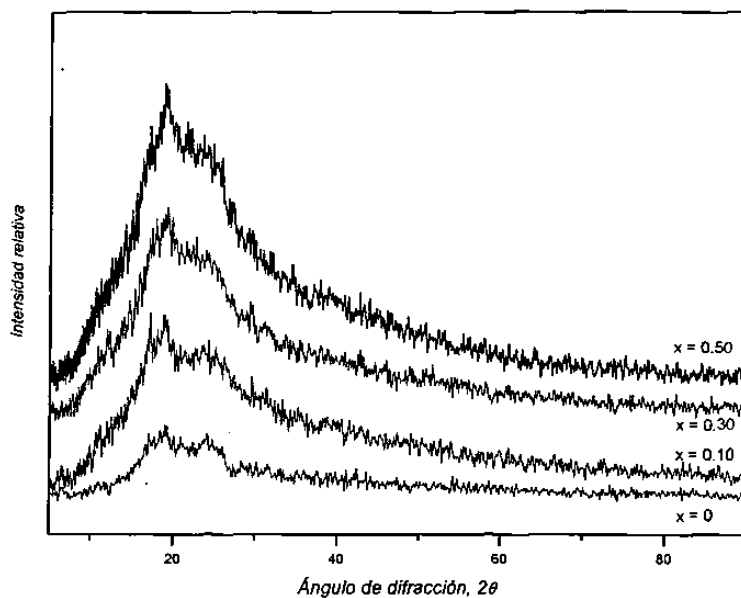


Figura 39. Difractogramas de vidrios $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)[y\text{P}_2\text{S}_5-(1-y)\text{Sb}_2\text{S}_3]$, $x = 0$, 0.10, 0.30, 0.50.

3.3. Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB)

Los termogramas DSC complementaron la información de la DRX y del microscopio. Para las composiciones que no presentaron los picos de reflexiones en los difractogramas y se vieron brillantes al microscopio, se obtuvieron termogramas con transición vítrea, éstas se reconocieron como composiciones vítreas; en cambio, para las composiciones que mostraron picos cristalinos en los difractogramas y se vieron opacas al microscopio, se obtuvieron termogramas sin transición vítrea marcada; estas composiciones se reconocieron como parcialmente cristalinas.

En el ejemplo del Sb_2S_3 se puede observar el efecto de las condiciones de preparación en el grado de vitrificación (Figura 40) donde los valores de entalpía de cristalización (ΔH_c) de las muestras se incrementan y las temperaturas de la transición vítrea T_g disminuyen con la reducción del tamaño de la muestra, lo que indica el aumento del grado de vitrificación.

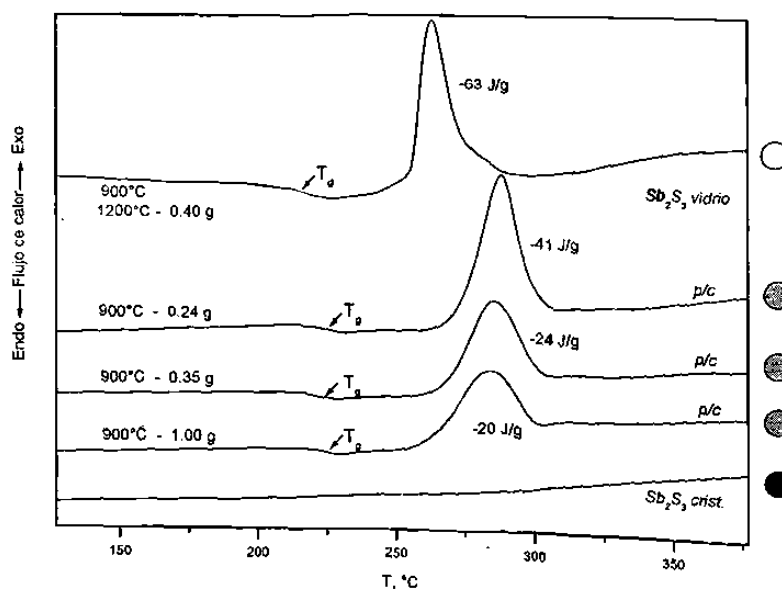


Figura 40. Termogramas de Sb_2S_3 de diferente grado de vitrificación.

Este comportamiento era esperado ya que se conoce que la reducción del tamaño de la muestra ayuda a vitrificar los sistemas difíciles [56]. La temperatura promedio de transición vítrea para el Sb_2S_3 puro encontrada en este trabajo fue $T_g = 218^\circ\text{C}$, que es similar al resultado de Onodera y col. [50] que reportaron una $T_g = 216^\circ\text{C}$.

Todos los termogramas de las muestras vítreas (Figuras 41-44) de los sistemas estudiados presentaron el comportamiento típico de los vidrios: que es el cambio de posición de la línea base al calentar las muestras (alrededor de $200\text{-}250^\circ\text{C}$). El punto medio de este cambio se identificó como la temperatura de transición vítrea, T_g . La mayoría de los vidrios presentaron una sola transición vítrea bien marcada (Figuras 41-43), excepto las composiciones E1 y F1 con dos transiciones vítreas: T_{g1} y T_{g2} (Figura 44). Además, se puede observar que las temperaturas de transiciones vítreas decrecen monótonamente mientras la cantidad de los modificadores (Li_2S , LiI ó Li_3PO_4) se incrementa; este comportamiento es similar a la mayoría de los vidrios sulfuros.

A temperaturas más altas, $250\text{-}350^\circ\text{C}$, se presentaron uno o varios picos exotérmicos correspondientes al proceso de cristalización donde los máximos de estos picos se identificaron como temperaturas de cristalización, T_c . En el intervalo de temperaturas de $450\text{-}550^\circ\text{C}$ los vidrios se fundieron, presentando los picos endotérmicos en los termogramas, las temperaturas de los mínimos se reportaron como las temperaturas de fusión, T_f . El resumen de las propiedades térmicas de todas las composiciones vítreas encontradas está presentado en la TABLA V (pp.68).

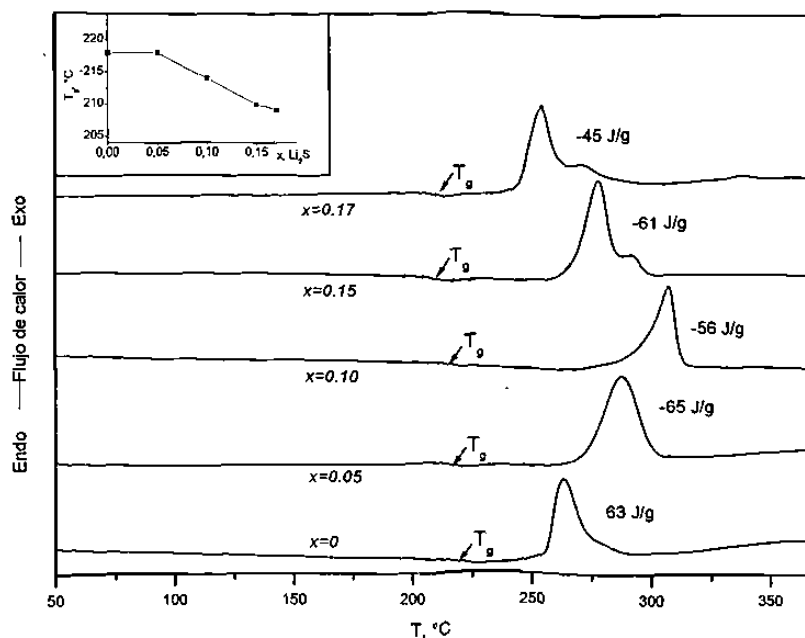


Figura 41. Termogramas de $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{Sb}_2\text{S}_3$ vidrios, $x = 0-0.17$.

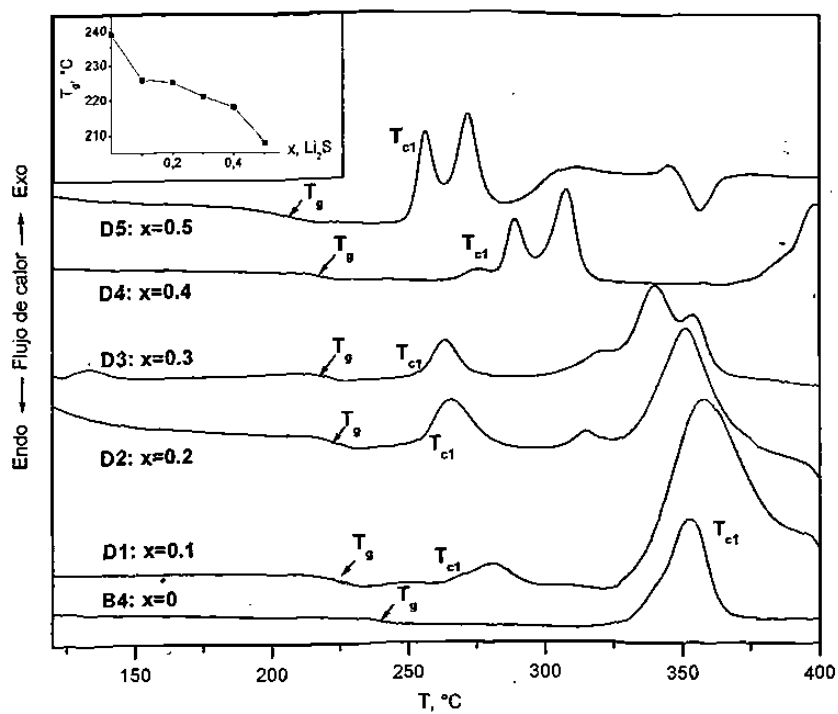


Figura 42. Termogramas de las muestras vítreas $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)[0.4\text{P}_2\text{S}_5-0.6\text{Sb}_2\text{S}_3]$, $x=0-0.50$.

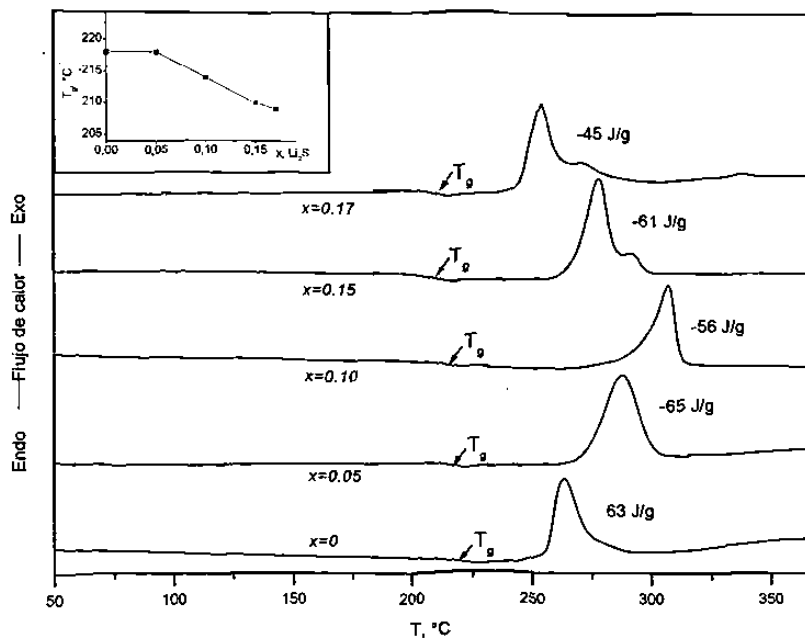


Figura 41. Termogramas de $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{Sb}_2\text{S}_3$ vidrios, $x = 0-0.17$.

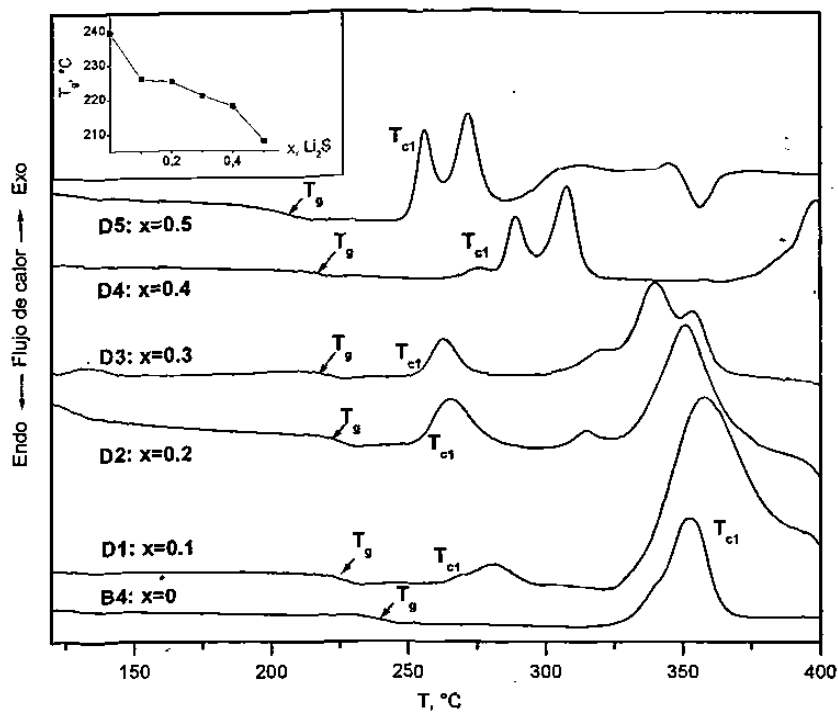


Figura 42. Termogramas de las muestras vítreas $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)[0.4\text{P}_2\text{S}_5-0.6\text{Sb}_2\text{S}_3]$, $x=0-0.50$.

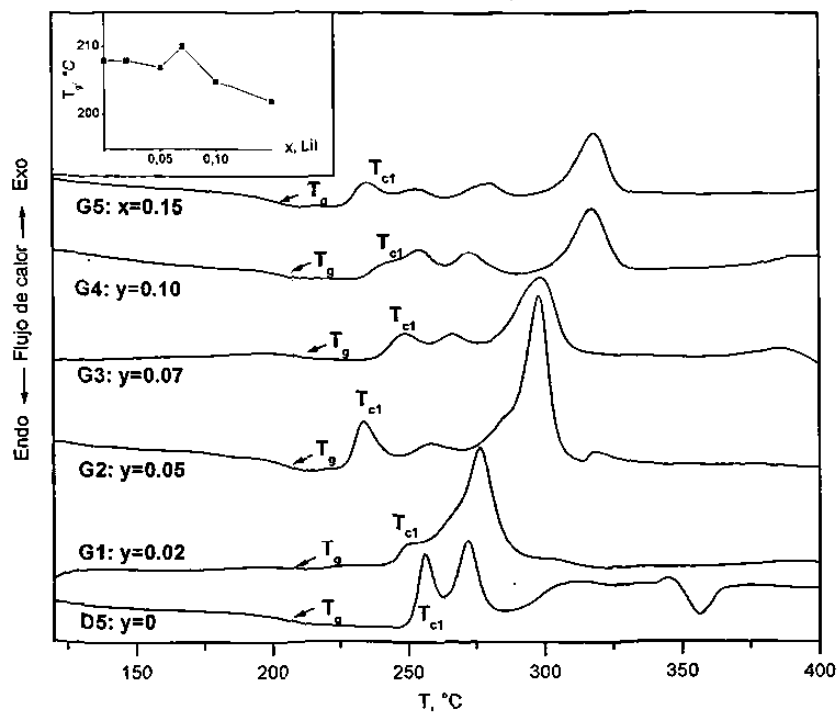


Figura 43. Termogramas de las composiciones vítreas $y\text{LiI}-(1-y)[0.5\text{Li}_2\text{S}-0.5(0.4\text{P}_2\text{S}_5-0.6\text{Sb}_2\text{S}_3)]$, $y=0-0.15$.

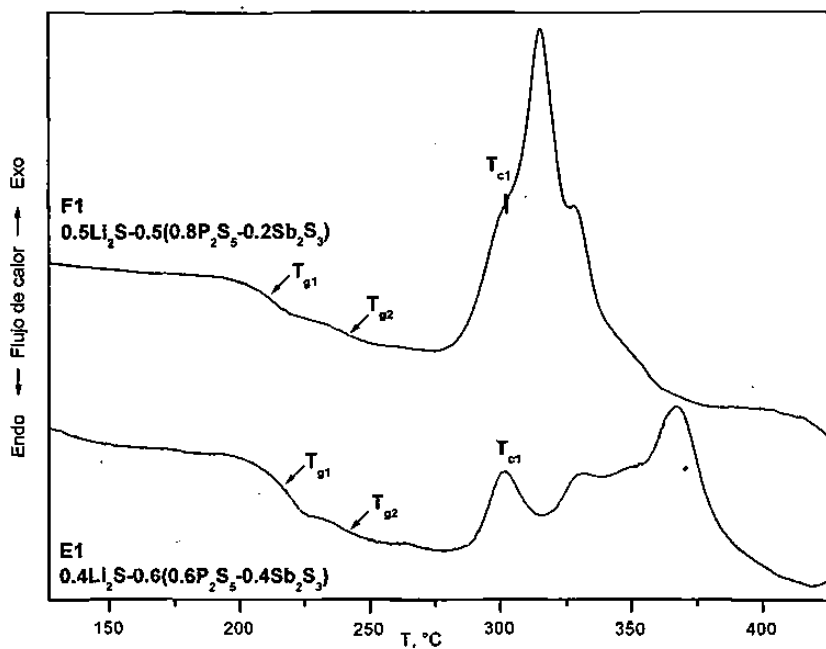


Figura 44. Termogramas de las muestras vítreas con dos T_g, E1 y F1.

TABLA V

**RESUMEN DE PROPIEDADES TÉRMICAS
DE LOS SISTEMAS $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Sb}_2\text{S}_3$**

N°	Composición	x, Li_2S	y, P_2S_5	T_{g1} (°C)	T_{g2} (°C)	T_{Cl} (°C)	ΔT $T_{Cl}-T_{g1}$	ΔT_2 $T_{Cl}-T_{Cl}$	Hruby $\Delta T_1/\Delta T_2$
A1	$x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{Sb}_2\text{S}_3$ sistema binario Sb_2S_3	0	-	218±3	-	263±2	45	240	0.19
A2	0.05 Li_2S -0.95 Sb_2S_3	0.05	-	218±2	-	288±2	69	192	0.36
A3	0.10 Li_2S -0.90 Sb_2S_3	0.10	-	214±1	-	307±1	93	132	0.71
A4	0.15 Li_2S -0.85 Sb_2S_3	0.15	-	210±4	-	278±1 ^{a)}	69	150	0.46
B2	$y\text{P}_2\text{S}_5-(1-y)\text{Sb}_2\text{S}_3$ sistema binario 0.20 P_2S_5 -0.80 Sb_2S_3	-	0.20	235±2	-	356±2	121	90	1.34
B3	0.40 P_2S_5 -0.60 Sb_2S_3	-	0.40	239±3	-	353±2	114	77	1.48
C1	$x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)[y\text{P}_2\text{S}_5-(1-y)\text{Sb}_2\text{S}_3]$ sistema ternario 0.1 Li_2S -0.9[0.2 P_2S_5 -0.8 Sb_2S_3]	0.1	0.2	225±1	-	284±2	59	119	0.50
C2	0.2 Li_2S -0.8[0.2 P_2S_5 -0.8 Sb_2S_3]	0.2	0.2	223±2	-	280±3	57	202	0.28
C3	0.3 Li_2S -0.7[0.2 P_2S_5 -0.8 Sb_2S_3]	0.3	0.2	213±3	-	276±1	64	195	0.33
D1	0.1 Li_2S -0.9[0.4 P_2S_5 -0.6 Sb_2S_3]	0.1	0.4	226±3	-	282±2 ^{a)}	56	126	0.44
D2	0.2 Li_2S -0.8[0.4 P_2S_5 -0.6 Sb_2S_3]	0.2	0.4	225±2	-	264±3 ^{a)}	39	143	0.27
D3	0.3 Li_2S -0.7[0.4 P_2S_5 -0.6 Sb_2S_3]	0.3	0.4	221±3	-	263±2 ^{a)}	42	147	0.29
D4	0.4 Li_2S -0.6[0.4 P_2S_5 -0.6 Sb_2S_3]	0.4	0.4	218±4	-	276±3 ^{a)}	58	144	0.40
D5	0.5 Li_2S -0.5[0.4 P_2S_5 -0.6 Sb_2S_3]	0.5	0.4	208±2	-	256±1 ^{a)}	48	101	0.48
E1	0.4 Li_2S -0.6[0.6 P_2S_5 -0.4 Sb_2S_3]	0.4	0.6	216±4	240±2	302±2 ^{a)}	85	199	0.43
F1	0.5 Li_2S -0.5[0.8 P_2S_5 -0.2 Sb_2S_3]	0.5	0.8	218±3	245±2	304±2 ^{a)}	86	202	0.43
	Sistemas dopados	y, dop	x, Li_2S	T_g (°C)		T_{Cl} (°C)	ΔT_1 $T_{Cl}-T_g$	ΔT_2 $T_{Cl}-T_{Cl}$	Hruby $\Delta T_1/\Delta T_2$
	$y\text{LiI}-(1-y)[\text{D5}]$								
G1	0.02 LiI -0.98 $[\text{D5}]$	0.02	0.5	208±1	-	247±2	39	217	0.18
G2	0.05 LiI -0.95 $[\text{D5}]$	0.05	0.5	207±2	-	234±3	27	222	0.12
G3	0.07 LiI -0.93 $[\text{D5}]$	0.07	0.5	210±3	-	249±1	39	160	0.24
G4	0.10 LiI -0.90 $[\text{D5}]$	0.10	0.5	205±1	-	244±3	39	206	0.19
G5	0.15 LiI -0.85 $[\text{D5}]$	0.15	0.5	202±2	-	235±1	33	218	0.15
	$y\text{Li}_3\text{PO}_4-(1-y)[\text{D5}]$								
H1	0.05 Li_3PO_4 -0.95 $[\text{D5}]$	0.05	0.5	207±2	-	263±2	56	211	0.27
H2	0.10 Li_3PO_4 -0.90 $[\text{D5}]$	0.10	0.5	214±2	-	268±3	54	205	0.26

a) Vidrios que presentaron más de una temperatura de cristalización. Se reporta la temperatura del primer pico.

El análisis de las temperaturas registradas permitió calcular el parámetro Hruby, K_{gl} , que indica la estabilidad vítrea de las muestras (ver Capítulo 2, pp. 27 y TABLA V, pp. 67). Al comparar los valores se puede concluir que la mayor tendencia de la formación de vidrios se presenta en el sistema binario de los dos formadores, para las composiciones $P_2S_5-Sb_2S_3$ (B2 y B3), con valores de $K_{gl} = 1.34-1.48$. Mientras los vidrios con la presencia de Li_2S disminuyen drásticamente este factor, indicando la fuerte tendencia del sulfuro de litio para cristalizar las muestras ($K_{gl} = 0.19-0.71$). El dopado de la composición ternaria con LiI y Li_3PO_4 disminuye la estabilidad vítrea de las muestras aún más ($K_{gl} = 0.12-0.27$).

Sin embargo, si los vidrios de litio se comparan entre sí, se puede ver que la composición binaria de $0.1Li_2S-0.9Sb_2S_3$ (A3) es una de las más estables ($K_{gl} = 0.71$), lo que concuerda con los resultados de la síntesis, donde hemos reportado que el tamaño de la muestra para esta composición fue la más grande de todas (1.5 g comparado con 0.4 g), indicando que la velocidad de enfriamiento no era tan crítica al preparar este vidrio.

Entre las ternarias se destaca la composición $0.5Li_2S-0.5[0.4Sb_2S_3-0.6Sb_2S_3]$ (D5), la cual aunque contiene el máximo de sulfuro de litio que se logró introducir a estos sistemas, presenta uno de los mejores valores de K_{gl} para los vidrios ternarios, 0.48. Esto fue uno de los principales factores para elegir esta composición para el dopado con las sales de litio, LiI y Li_3PO_4 , y para el posterior estudio de conductividades.

Por otro lado, analizando con más detención los resultados de las T_g , se puede ver que la mayoría de los vidrios estudiados se vitrificaron en una sola fase mostrando una sola transición vítrea T_g , pero las muestras E1 y F1 de alto contenido de Li_2S y P_2S_5 mostraron dos transiciones vítreas T_{g1} y T_{g2} (Figura 44, pp. 66). Para explicar la aparición de dos T_g , las temperaturas de transición del sistema ternario $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Sb}_2\text{S}_3$ se estudiaron en un modo diferente; analizando la línea AB (diagrama ternario, Figura 31, pp. 55) que corresponde a composiciones cercanas a $z(0.55\text{Li}_2\text{S}-0.45\text{P}_2\text{S}_5)-(1-z)\text{Sb}_2\text{S}_3$. Estas composiciones se recalcularon y se muestran en la TABLA VI junto con los valores de las temperaturas de transición vítrea T_g .

TABLA VI

COMPARACIÓN DE LAS T_g DE LOS VIDRIOS DE $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Sb}_2\text{S}_3$

Nº	Composición	Li_2S % molar	P_2S_5 % molar	Sb_2S_3 % molar	T_{g1} (K)	T_{g2} (K)
[39]	$0.60\text{Li}_2\text{S}-0.40\text{P}_2\text{S}_5$	0.60 ↑	0.40	0	200	-
[39]	$0.50\text{Li}_2\text{S}-0.50\text{P}_2\text{S}_5$	0.50	0.50 ↑	0	177	-
F1	$0.90(0.56\text{Li}_2\text{S}-0.44\text{P}_2\text{S}_5)-0.10\text{Sb}_2\text{S}_3$	0.50	0.40	0.10	218	245
E1	$0.76(0.53\text{Li}_2\text{S}-0.47\text{P}_2\text{S}_5)-0.24\text{Sb}_2\text{S}_3$	0.40	0.36	0.24	216	240
D3	$0.58(0.52\text{Li}_2\text{S}-0.48\text{P}_2\text{S}_5)-0.42\text{Sb}_2\text{S}_3$	0.30	0.28	0.42	221	-
C2	$0.36(0.56\text{Li}_2\text{S}-0.44\text{P}_2\text{S}_5)-0.64\text{Sb}_2\text{S}_3$	0.20	0.16	0.64	223	-
A3	$0.10\text{Li}_2\text{S}-0.90\text{Sb}_2\text{S}_3$	0.10	0	0.90 ↓	218	-

Si analizamos el efecto de la adición de Sb_2S_3 en el vidrio $0.55\text{Li}_2\text{S}-0.45\text{P}_2\text{S}_5$, se puede ver un aumento inicial de la T_g a 20-30°C con una adición de 10% Sb_2S_3 (F1 en

comparación con vidrios binarios de trabajo [39]), después del cual, el aumento de la presencia de Sb_2S_3 casi no cambia la T_g (E1, D3, C2). Esto sugiere que existe poca interacción entre el Li_2S - P_2S_5 con el Li_2S - Sb_2S_3 lo que finalmente resulta en varias microfases vítreas presentes (con sus correspondientes T_{g1} y T_{g2}) en composiciones ricas en Li_2S y P_2S_5 (E1 y F1). Esta situación se observa también en otros vidrios sulfuros reportados en sistemas de Li_2S - B_2S_3 y Li_2S - P_2S_5 - B_2S_3 [39].

Por otro lado, se puede notar que el contenido del modificador en el vidrio influye en los valores de las T_g . Las muestras vítreas que contenían Li_2S (tipo A, C, D) y LiI (tipo G, TABLA V, pp. 67) presentaron una disminución de la T_g con el aumento del modificador en el sistema (Figuras 41-43, pp. 65, 66), que es una situación típica para los vidrios calcogenuros de litio. En la Figura 45 se comparan las T_g de los vidrios estudiados con algunos ejemplos de las transiciones vítreas de otros vidrios sulfuros modificados con Li_2S .

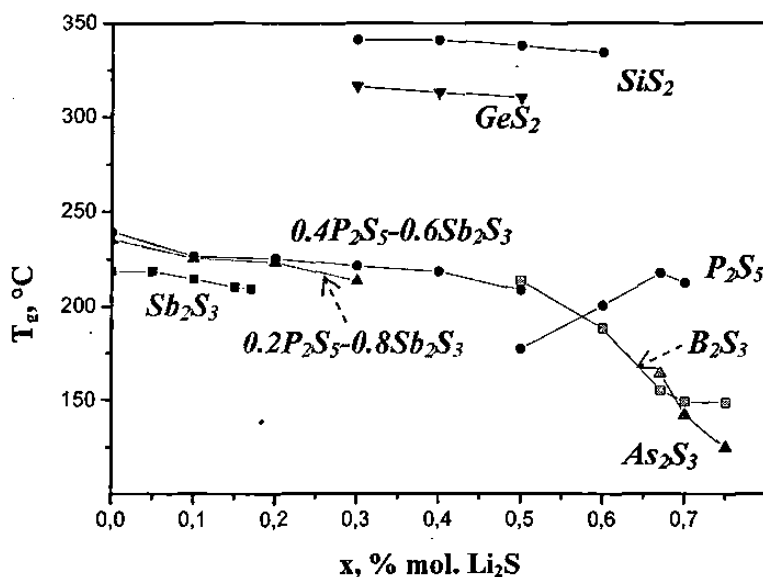


Figura 45. Efecto de Li_2S en la T_g para vidrios calcogenuros basados en diferentes formadores M_nS_m .

Se puede notar que algunos vidrios, como los basados en As_2S_3 [41], B_2S_3 y P_2S_5 [39] demuestran un declive pronunciado de la T_g con el aumento de Li_2S en el sistema, indicando que en estos vidrios el modificador se incorpora a la red vítrea fácilmente, disminuyendo la conectividad total de la red como se demuestra en el trabajo de Boolchand y col. [84]. Este factor estructural podría ser un aporte para las conductividades iónicas altas que presentan estos sistemas. En cambio, en los sistemas estudiados, tanto en el $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$, como en los vidrios ternarios $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Sb}_2\text{S}_3$, se puede notar poca influencia de la adición de Li_2S sobre la temperatura de transición vítrea; una situación similar se observa para otros vidrios basados en GeS_2 [33] y SiS_2 [36]. Es característico para los vidrios con una red interconectada y rígida [84]. Este factor podría ser un obstáculo para el movimiento de los iones de litio al momento de aplicar el voltaje.

En resumen, se puede ver que el Análisis Térmico permitió asegurar la formación de nuevos vidrios calcogenuros en el sistema $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ con unas propiedades térmicas interesantes, además de proporcionar una información valiosa en cuanto a la estabilidad de los vidrios obtenidos.

3.4. Espectroscopía de Impedancia

En esta sección se presentan los resultados de las mediciones de Impedancia de los vidrios sintetizados bajo la aplicación de voltaje alterno con barrido de frecuencias (reportados en los artículos [85-88]). Cabe destacar que debido a la dificultad del manejo de las muestras higroscópicas de todas las composiciones preparadas fueron escogidas las más representativas y de mayor interés:

serie 1) 3 muestras del sistema binario $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$: Sb_2S_3 cristalino, Sb_2S_3 vítreo y $0.10\text{Li}_2\text{S}-0.90\text{Sb}_2\text{S}_3$, siendo este último, el más estable;

serie 2) el sistema ternario $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Sb}_2\text{S}_3$: las composiciones de la línea CD del diagrama ternario correspondientes a $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)[0.4\text{P}_2\text{S}_5-0.6\text{Sb}_2\text{S}_3]$, $x=0-0.50$ (Figura 31, pp. 55), se escogieron debido al aumento continuo de Li_2S hasta el valor máximo obtenido para el sistema ternario (50% molar);

serie 3) los vidrios, LiI y Li_3PO_4 -dopados: $y\text{LiX}-(1-y)(\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Sb}_2\text{S}_3)$, $y=0.05, 0.10$.

3.4.1 Espectros de Impedancia

En las Figuras 46-57 se presentan los espectros de impedancia de las muestras estudiadas en el plano de Bode ($\log|Z|$ - frecuencia), el cual permite graficar en el mismo plano los valores de impedancia medidos a diferentes temperaturas. En todas las gráficas se puede observar que la impedancia crece con la disminución de las temperaturas, además, se presentan las regiones de valores constantes (“plateau”) correspondientes a conductividades CD y las regiones de dispersión características a todos los conductores iónicos sólidos [64-67].

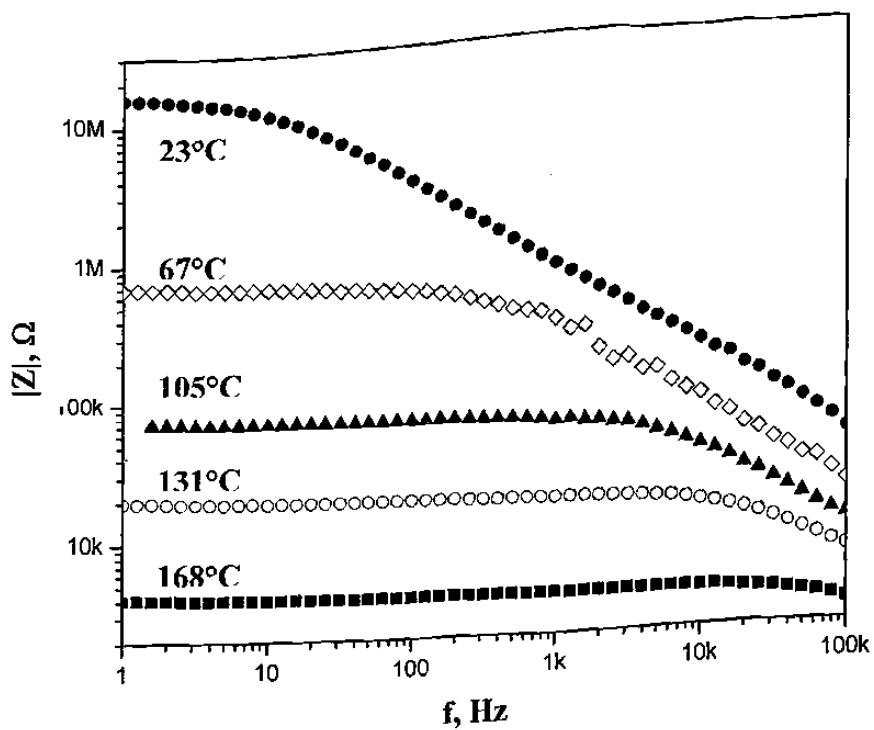


Figura 46. Espectro de impedancia a diferentes temperaturas en el plano de Bode para Sb_2S_3 cristalino.

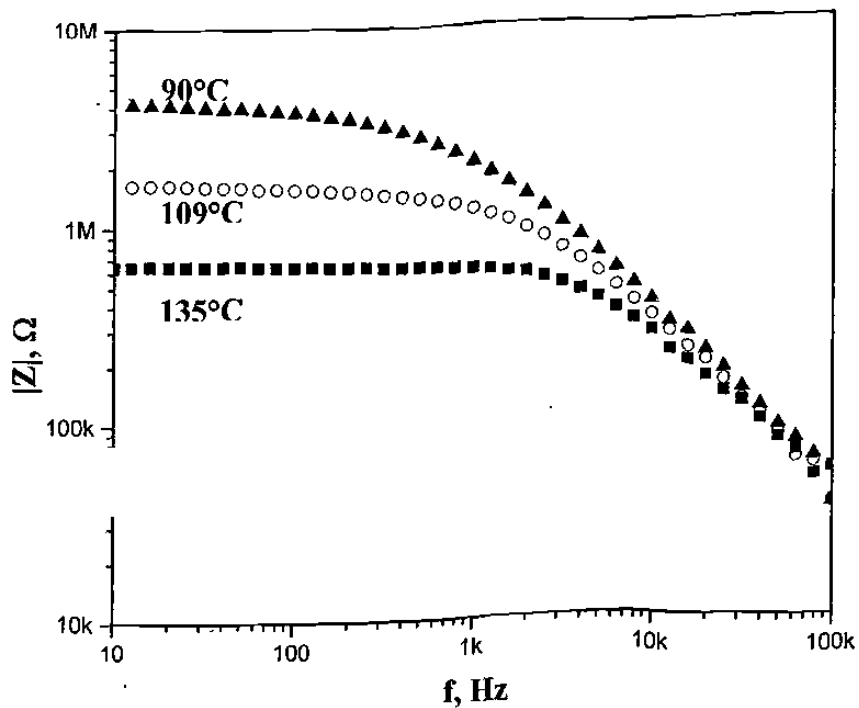


Figura 47. Espectro de impedancia a diferentes temperaturas en el plano de Bode para Sb_2S_3 vítreo.

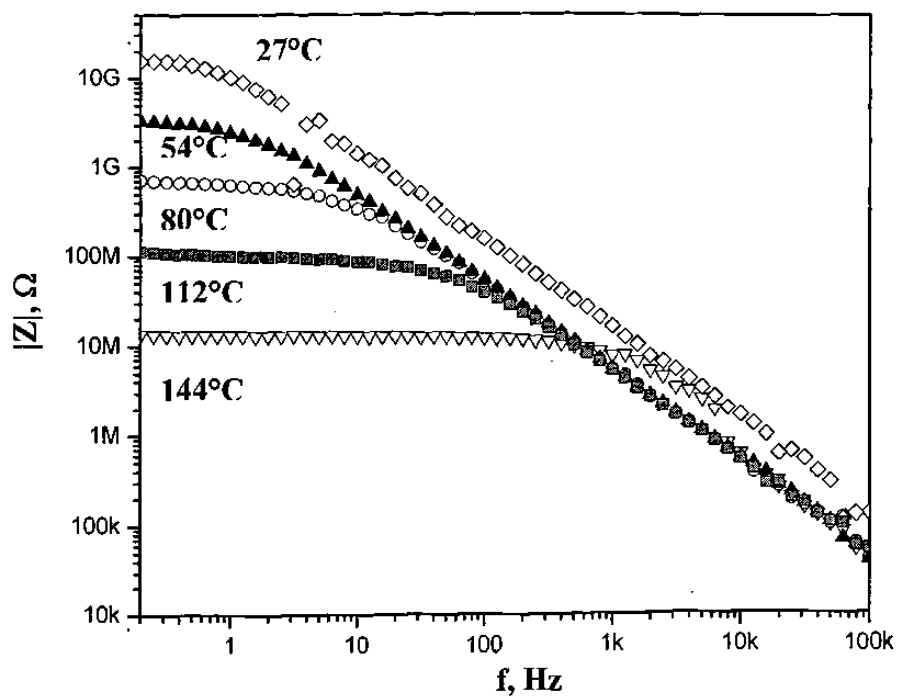


Figura 48. Espectro de impedancia a diferentes temperaturas en el plano de Bode para $0.1\text{Li}_2\text{S}-0.9\text{Sb}_2\text{S}_3$ vítreo.

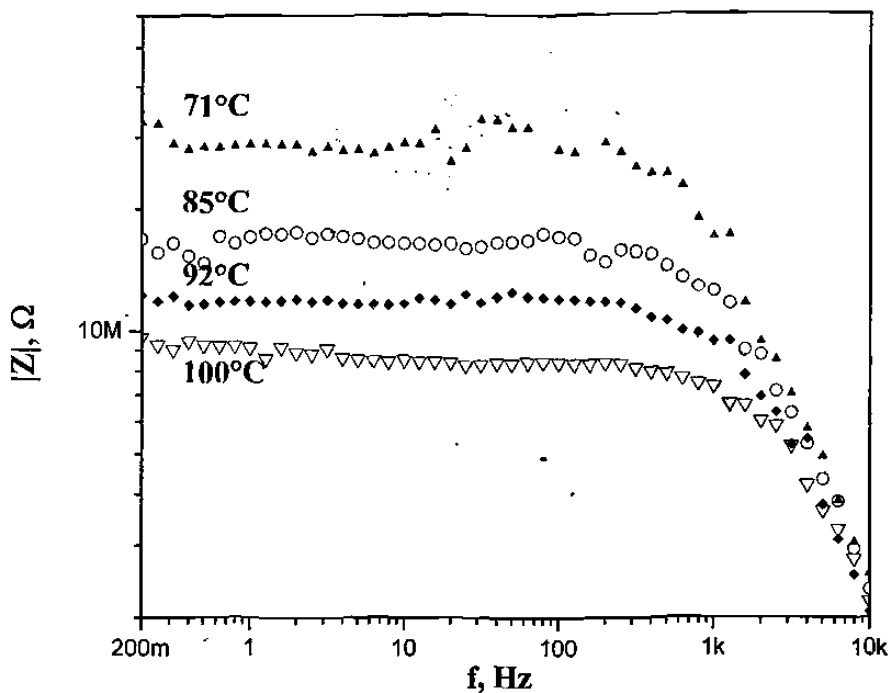


Figura 49. Espectro de Bode a diferentes temperaturas para vidrio $0.1\text{Li}_2\text{S}-0.9[0.4\text{P}_2\text{S}_5-0.6\text{Sb}_2\text{S}_3]$ (la dispersión de los valores se debe a la fragilidad característica a esta composición).

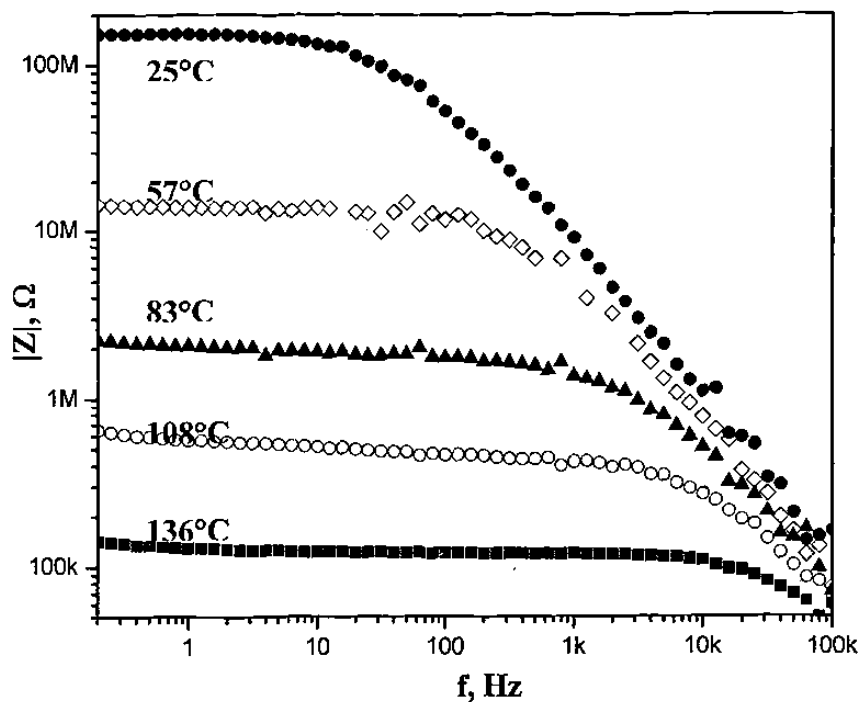


Figura 50. Espectro de impedancia a diferentes temperaturas en el plano de Bode para $0.2\text{Li}_2\text{S}-0.8[0.4\text{P}_2\text{S}_5-0.6\text{Sb}_2\text{S}_3]$ vítreo.

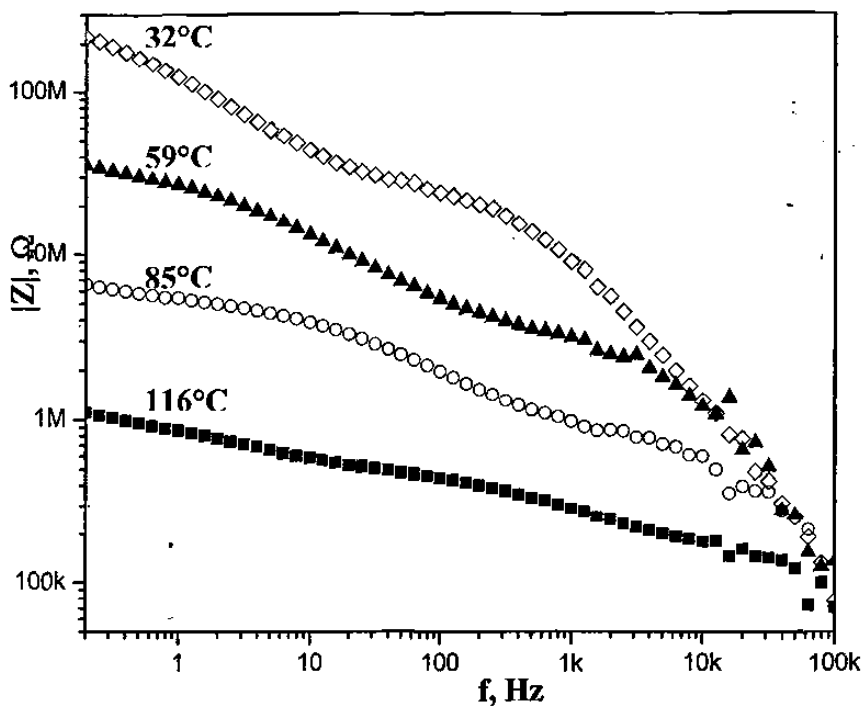


Figura 51. Espectro de impedancia a diferentes temperaturas en el plano de Bode para $0.3\text{Li}_2\text{S}-0.7[0.4\text{P}_2\text{S}_5-0.6\text{Sb}_2\text{S}_3]$ vítreo.

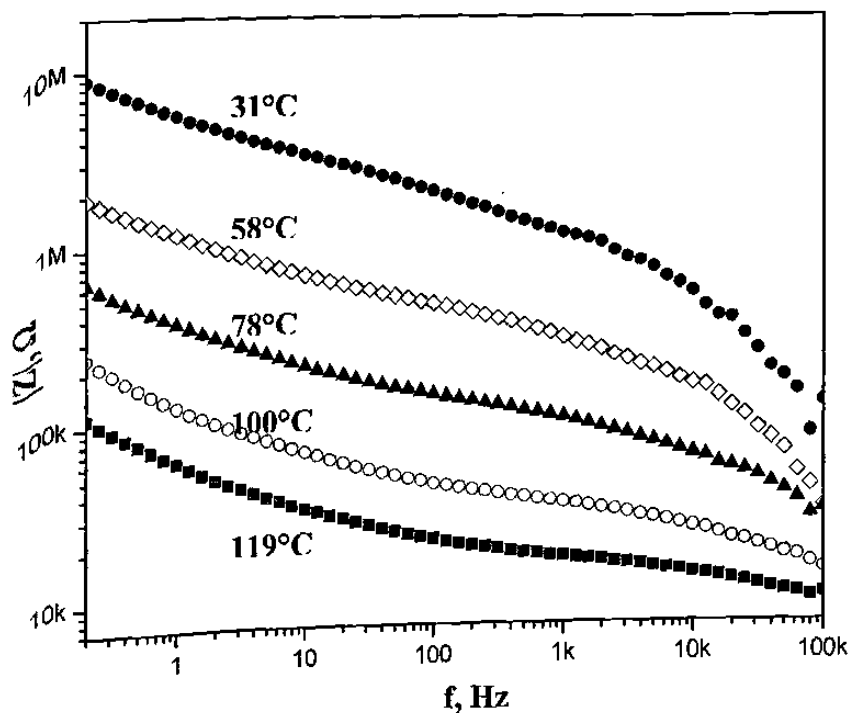


Figura 52. Espectro de impedancia a diferentes temperaturas en el plano de Bode para $0.4\text{Li}_2\text{S}-0.6[0.4\text{P}_2\text{S}_5-0.6\text{Sb}_2\text{S}_3]$ vítreo.

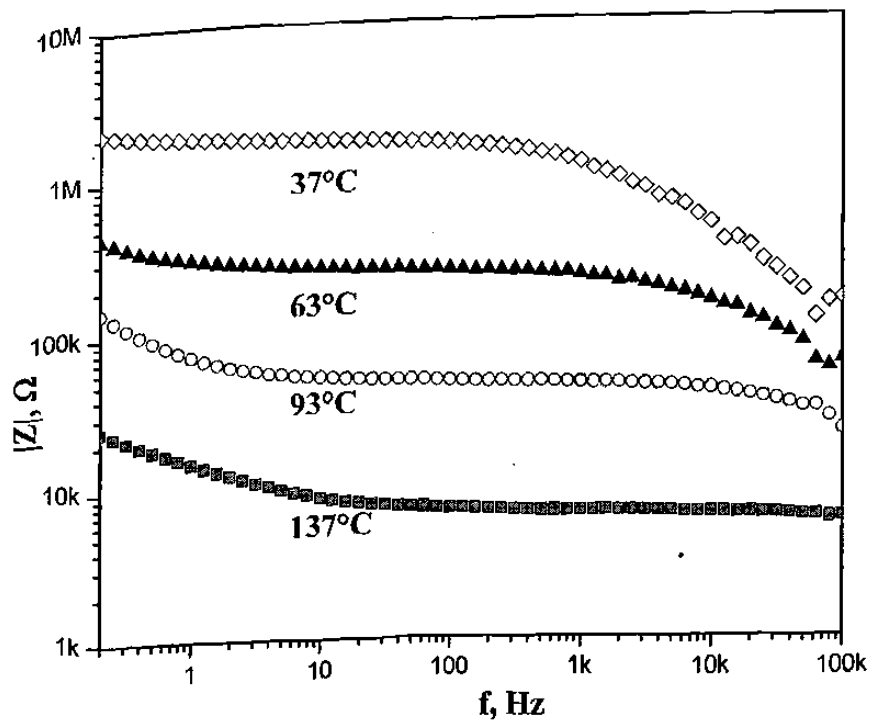


Figura 53. Espectro de impedancia a diferentes temperaturas en el plano de Bode para $0.5\text{Li}_2\text{S}-0.5[0.4\text{P}_2\text{S}_5-0.6\text{Sb}_2\text{S}_3]$ vítreo.

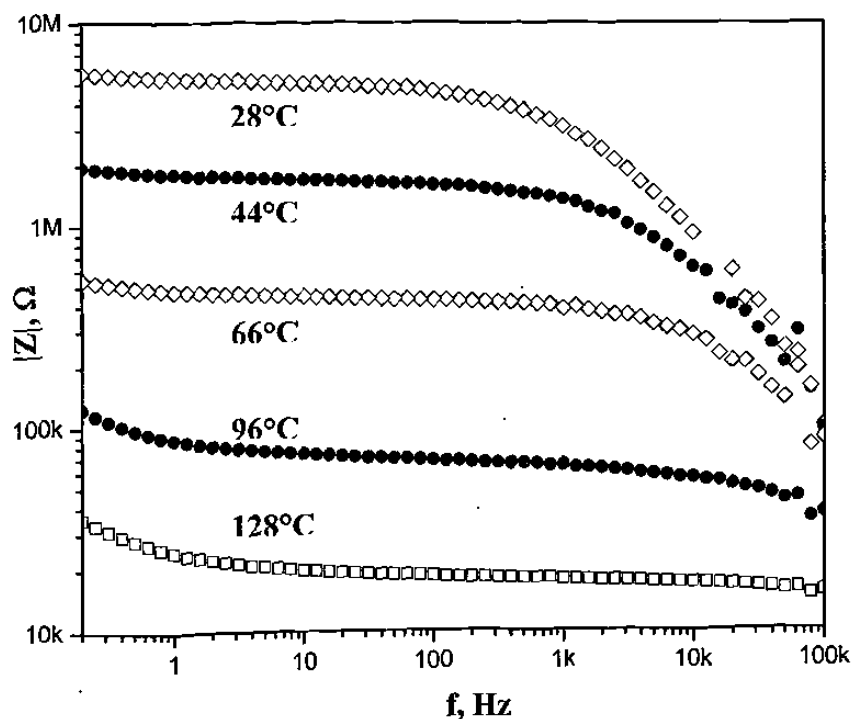


Figura 54. Espectro de impedancia a diferentes temperaturas en el plano de Bode para $0.05\text{LiI}-0.95[0.5\text{Li}_2\text{S}-0.2\text{P}_2\text{S}_5-0.3\text{Sb}_2\text{S}_3]$ vítreo.

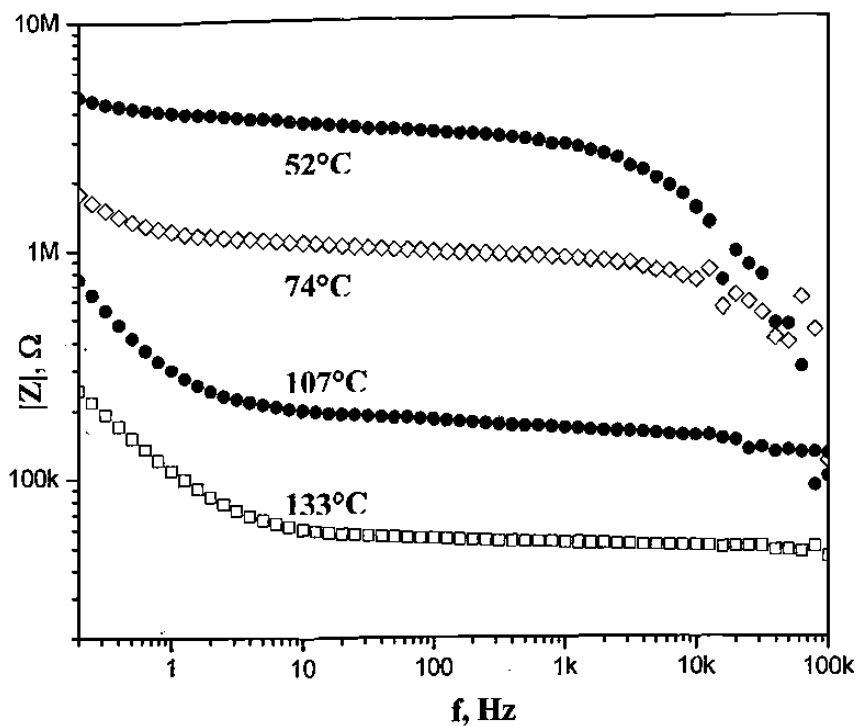


Figura 55. Espectro de impedancia a diferentes temperaturas en el plano de Bode para $0.10\text{LiI}-0.90[0.5\text{Li}_2\text{S}-0.2\text{P}_2\text{S}_5-0.3\text{Sb}_2\text{S}_3]$ vítreo.

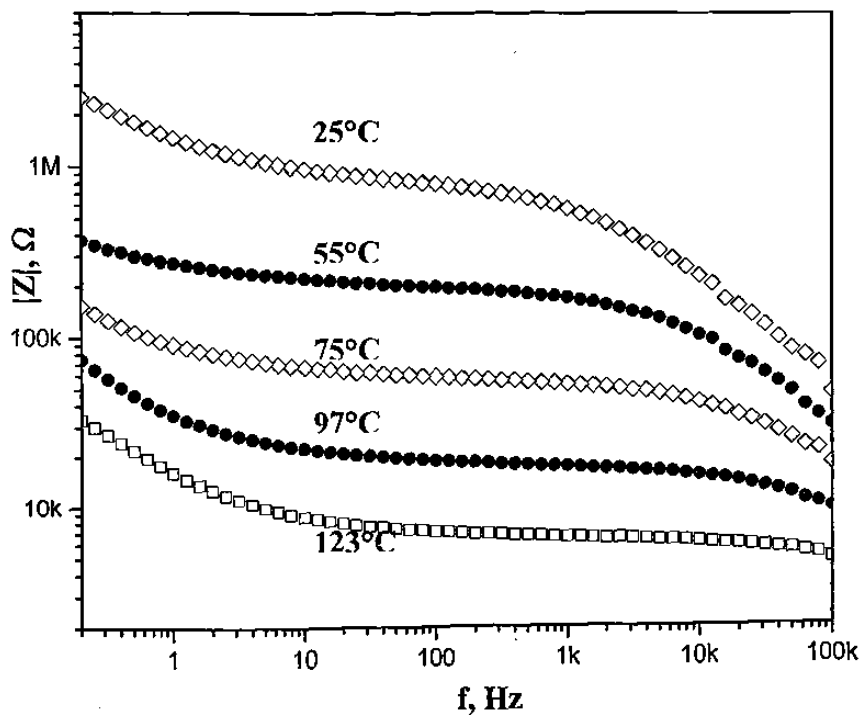


Figura 56. Espectro de impedancia a diferentes temperaturas en el plano de Bode para $0.05\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-}0.95[0.5\text{Li}_2\text{S-}0.2\text{P}_2\text{S}_5\text{-}0.3\text{Sb}_2\text{S}_3]$ vítreo.

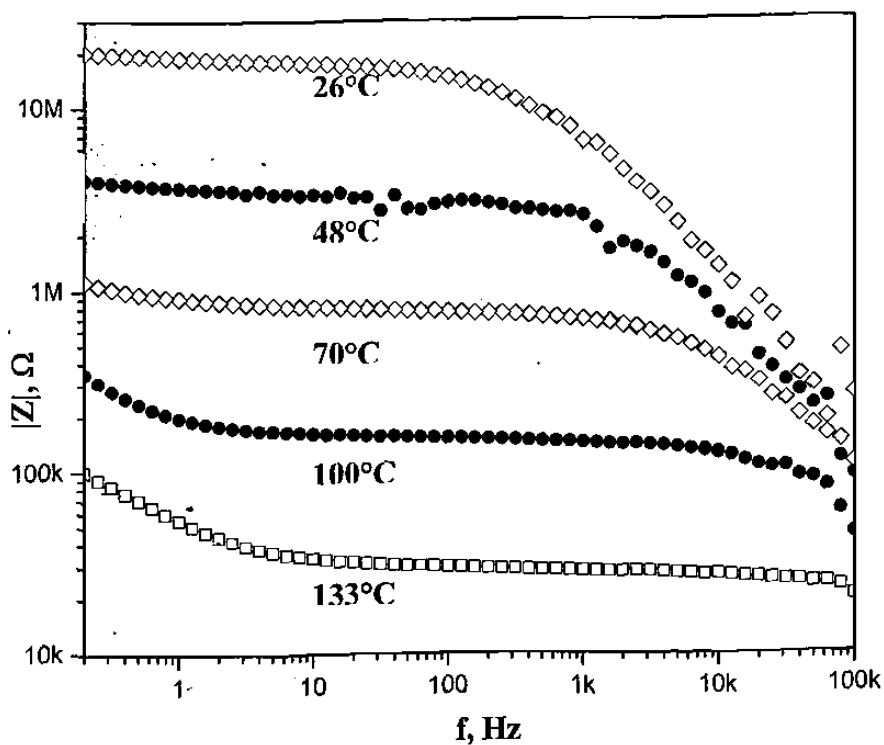


Figura 57. Espectro de impedancia a diferentes temperaturas en el plano de Bode para $0.10\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-}0.90[0.5\text{Li}_2\text{S-}0.2\text{P}_2\text{S}_5\text{-}0.3\text{Sb}_2\text{S}_3]$ vítreo.

El análisis de los espectros de impedancia de las muestras sintetizadas a varias temperaturas permitió obtener la siguiente información:

- a) especular sobre el tipo de conductividad: electrónica y/o iónica;
- b) el efecto de las temperaturas en las conductividades: las conductividades específicas a diferentes temperaturas, σ_T , S/cm; las energías de activación, E_a , eV y los factores preexponenciales, σ_0 , S/cm;
- c) los índices de desacoplamiento, $R^* \tau$;
- d) el modelo del circuito equivalente.

3.4.2 Tipo de Conductividad

El análisis de los espectros de impedancia de las muestras estudiadas en el plano de Nyquist permitió observar el cambio de la conducción electrónica a la conducción iónica, lo que se determinó por la forma de las gráficas. En las Figuras 58 y 59 se puede ver dos tipos de espectros completamente diferentes: 1) un semicírculo cerrado y 2) un semicírculo con espiga, lo que indica la diferente naturaleza del fenómeno del transporte de carga. En el caso del presente estudio se utilizaron los electrodos de oro que bloquean el movimiento de iones, pero permiten el paso de electrones. El semicírculo cerrado que se presentó en todas las muestras con bajo contenido de Li_2S (<20% molar) indica que la conductividad de las muestras es principalmente de carácter electrónico. Para las muestras con mayores cantidades de sulfuro de litio en el vidrio (>30% molar), en la gráfica de Nyquist aparece un semicírculo con espiga a bajas frecuencias. El resumen de las formas de las gráficas de Nyquist en forma esquemática se presenta en la TABLA VII.

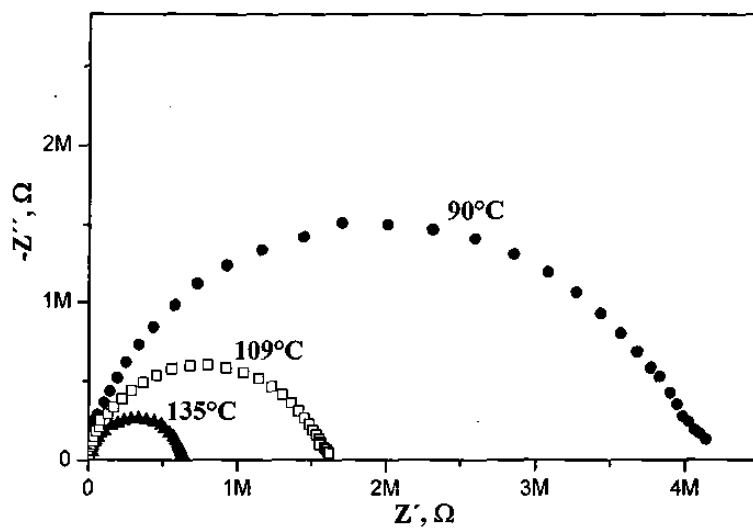


Figura 58. Espectro de impedancia a diferentes temperaturas en el plano de Nyquist para Sb_2S_3 vítreo de conductividad electrónica.

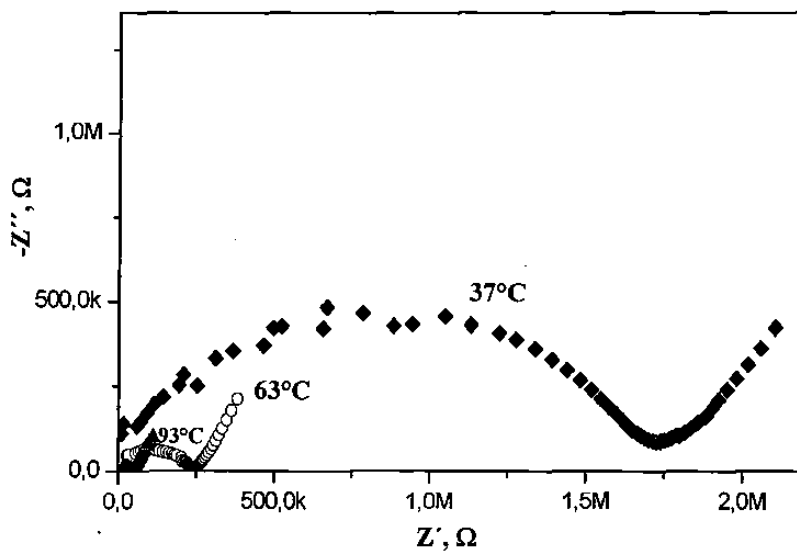






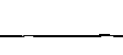







Figura 59. Espectro de impedancia a diferentes temperaturas en el plano de Nyquist para $0.5\text{Li}_2\text{S}-0.5(0.4\text{P}_2\text{S}_5-0.6\text{Sb}_2\text{S}_3)$ de conductividad iónica.

TABLA VII

**RESUMEN DE PROPIEDADES DE TRANSPORTE ELÉCTRICO
DEL SISTEMA $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Sb}_2\text{S}_3$**

N°	Composición	x, Li_2S	y, dop	σ_{CD} , 25°C S/cm	Tipo Nyquist
A0	$x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{Sb}_2\text{S}_3$ sistema binario				
A1	Sb_2S_3 crist	0	-	$(5.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-9}$	
A3	Sb_2S_3 vítreo	0	-	$(2.7 \pm 0.1) \cdot 10^{-9}$	
A3	$0.10\text{Li}_2\text{S}-0.90\text{Sb}_2\text{S}_3$	0.10	-	$(7.9 \pm 0.2) \cdot 10^{-11}$	
	$x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)[0.4\text{P}_2\text{S}_5-0.6\text{Sb}_2\text{S}_3]$ sistema ternario				
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	-	$(1.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-9}$	
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	-	$(7.6 \pm 0.3) \cdot 10^{-9}$	
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	-	$(6.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-8}$	
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	-	$(1.6 \pm 0.1) \cdot 10^{-7}$	
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	-	$(4.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-7}$	
	$y\text{LiI}-$ $(1-y)[0.5\text{Li}_2\text{S}-0.2\text{P}_2\text{S}_5-0.3\text{Sb}_2\text{S}_3]$ sistema dopado				
G2	$0.05\text{LiI}-0.95[\text{D5}]$	0.475	0.05	$(4.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-7}$	
G4	$0.10\text{LiI}-0.90[\text{D5}]$	0.450	0.10	$(5.2 \pm 0.3) \cdot 10^{-7}$	
	$y\text{Li}_3\text{PO}_4-$ $(1-y)[0.5\text{Li}_2\text{S}-0.2\text{P}_2\text{S}_5-0.3\text{Sb}_2\text{S}_3]$ sistema dopado				
H1	$0.05\text{Li}_3\text{PO}_4-0.95[\text{D5}]$	0.475	0.05	$(3.7 \pm 0.2) \cdot 10^{-7}$	
H2	$0.10\text{Li}_3\text{PO}_4-0.90[\text{D5}]$	0.450	0.10	$(8.0 \pm 0.4) \cdot 10^{-8}$	

3.4.3 Efecto de la Temperatura en las Conductividades

3.4.3.1 Conductividades Específicas.

Los valores de las conductividades específicas a diferentes temperaturas (en el intervalo $25^{\circ}\text{C} - \sim 150^{\circ}\text{C}$) se calcularon por la intersección del semicírculo con el eje real Z' en el plano de Nyquist y los valores $\sigma_{25^{\circ}\text{C}}$ se reportan en la TABLA VII (pp. 81).

En general, los resultados indican que:

- a) la conductividad crece con el aumento de temperatura para todas las muestras;
- b) la conductividad iónica aumenta en cuanto el contenido de Li_2S aumenta.

Analizando *la serie I* de las muestras de $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ (TABLA VII), se puede ver por un lado, que el Sb_2S_3 cristalino, el vidrio Sb_2S_3 y el vidrio $0.1\text{Li}_2\text{S}-0.9\text{Sb}_2\text{S}_3$ son unos conductores electrónicos con conductividades específicas bajas. Por otro lado, se nota que la conductividad electrónica presente en el Sb_2S_3 cristalino y vítreo se reduce drásticamente con la adición de 10% de Li_2S . Esto último es un comportamiento esperado debido a los reportes previos de otros sistemas [89, 90] donde la adición de los iones a un conductor electrónico reduce al inicio la conductividad, y después, a más altos contenidos del ion presenta un aumento de conductividad debido al movimiento de iones. Los parámetros obtenidos para el Sb_2S_3 cristalino se compararon con los reportados en la bibliografía, los cuales están de acuerdo entre sí (TABLA VIII).

TABLA VIII

COMPARACIÓN DE LOS VALORES DE $\sigma_{25^\circ\text{C}}$ Y E_a PARA Sb_2S_3

Nuestros resultados			Reportes en bibliografía		
Composición	$\sigma_{25^\circ\text{C}}$, S/cm	E_a , eV	Bibliografía	$\sigma_{25^\circ\text{C}}$, S/cm	E_a , eV
Sb_2S_3 cristalino	$(5.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-9}$	0.66 ± 0.01	Killedar, [91]	$10^{-9} - 10^{-8}$ polvo	0.39-0.78
			Rajpure [92]	$10^{-8} - 10^{-7}$ película	0.865
Sb_2S_3 vidrio	$(2.7 \pm 0.1) \cdot 10^{-9}$	0.54 ± 0.02	—	—	—

El análisis de las mediciones de impedancias de los vidrios $x\text{Li}_2\text{S} - (1-x)[0.4\text{P}_2\text{S}_5 - 0.6\text{Sb}_2\text{S}_3]$ (serie 2, composiciones D1-D5, TABLA VII, pp. 81) indica que la conductividad específica de las muestras depende en gran medida del contenido de Li_2S :

- aumenta con el contenido de Li_2S , alcanzando el valor máximo a para $x = 0.50$, $\sigma_{25^\circ\text{C}} = 4.2 \cdot 10^{-7}$ S/cm;
- cambia la naturaleza de la conductividad: de electrónica, cuando el contenido de Li_2S es menor de 20% molar, a iónica para cantidades mayores de sulfuro de litio en el vidrio, de 30% hasta 50% molar de Li_2S .

El análisis de los resultados obtenidos para vidrios dopados con 5% y 10% de LiI y Li_3PO_4 (serie 3, composiciones G2, G4, H1, H2) indica que el aumento de conductividad iónica no es significativo en comparación con la del vidrio base, $0.5\text{Li}_2\text{S} - 0.2\text{P}_2\text{S}_5 - 0.3\text{Sb}_2\text{S}_3$ (D5, TABLA VII).

3.4.3.2 Energías de Activación y Factores Preexponenciales.

El análisis de las conductividades en función de la temperatura permitió determinar que todas las muestras estudiadas presentan el comportamiento lineal de tipo Arrhenius (Figuras 60-62), lo cual permitió calcular los valores de la 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 TABLA IX (pp. 85).

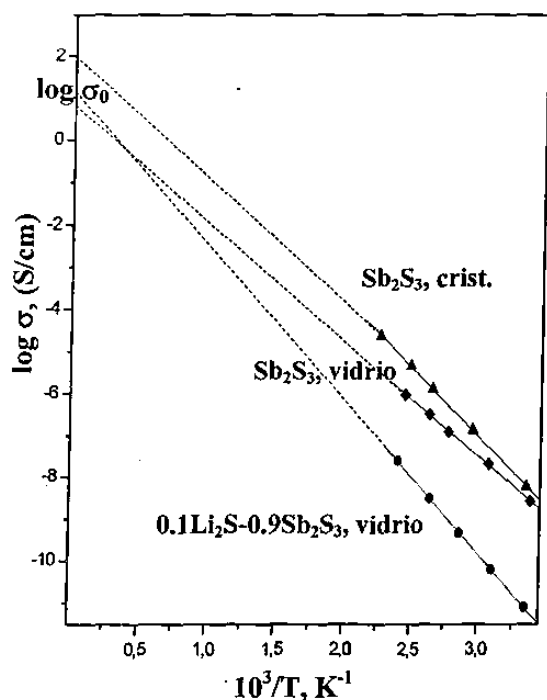


Figura 60. Gráficas de Arrhenius para las muestras $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{Sb}_2\text{S}_3$.

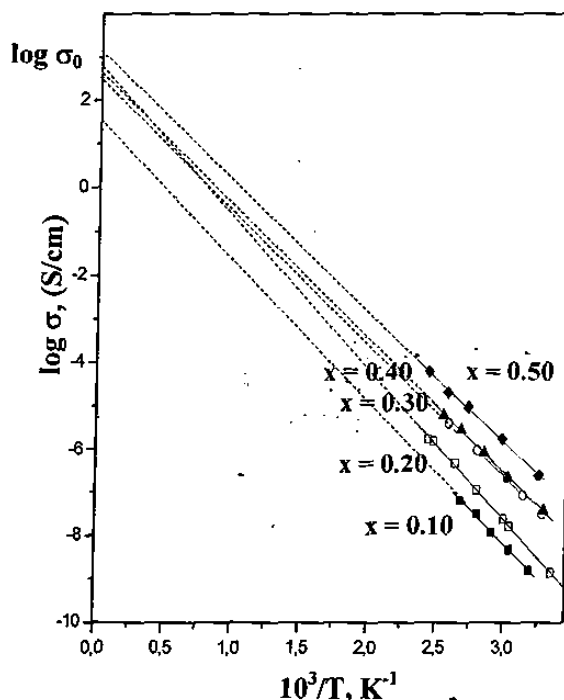


Figura 61. Gráficas de Arrhenius para $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)[0.4\text{P}_2\text{S}_5-0.6\text{Sb}_2\text{S}_3]$.

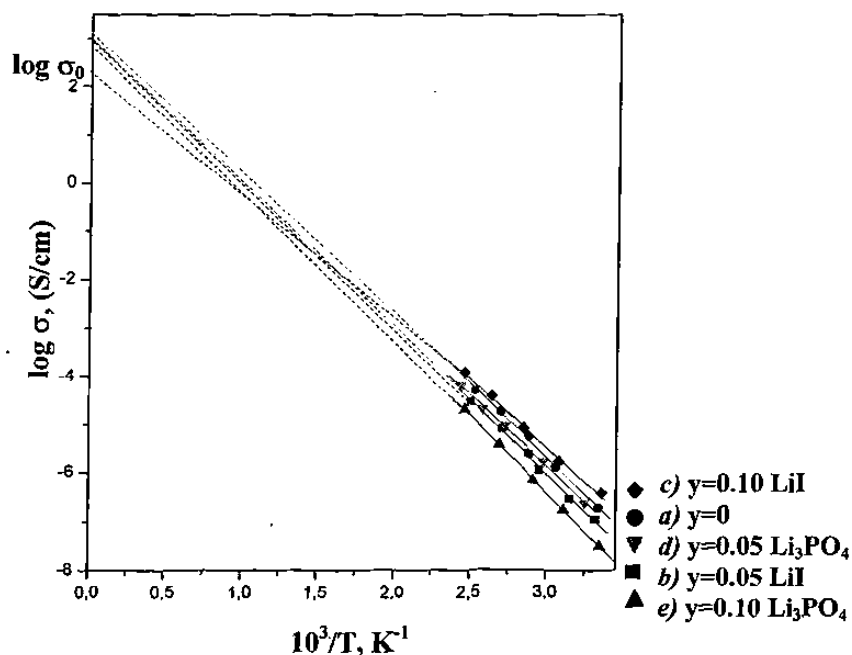


Figura 62. Gráficas de Arrhenius de $y\text{LiX}-(1-y)[0.5\text{Li}_2\text{S}-0.2\text{P}_2\text{S}_5-0.3\text{Sb}_2\text{S}_3]$:
 a) $y=0$, b) $y=0.05$ LiI, c) $y=0.10$ LiI, d) $y=0.05$ Li_3PO_4 , e) $y=0.10$ Li_3PO_4 .

TABLA IX

ENERGÍAS DE ACTIVACIÓN Y FACTORES PREEXPONENCIALES
 DEL SISTEMA $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Sb}_2\text{S}_3$

Nº	Composición	x, Li_2S	y, dop	σ_{CD} , 25°C, S/cm	E_a , eV	$\log \sigma_0$
A0	$x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{Sb}_2\text{S}_3$ Sb ₂ S ₃ crist	0	-	$(5.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-9}$	0.66 ± 0.01	1.89 ± 0.04
A1	Sb ₂ S ₃ vítreo	0	-	$(2.7 \pm 0.1) \cdot 10^{-9}$	0.54 ± 0.02	0.74 ± 0.05
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 ± 0.02	1.19 ± 0.05
$x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)[0.4\text{P}_2\text{S}_5-0.6\text{Sb}_2\text{S}_3]$						
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 ± 0.03	1.37 ± 0.06
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 ± 0.02	2.75 ± 0.07
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 ± 0.02	2.53 ± 0.05
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 ± 0.03	2.61 ± 0.05
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 ± 0.02	3.10 ± 0.03
$y\text{LiI}-(1-y)[0.5\text{Li}_2\text{S}-0.2\text{P}_2\text{S}_5-0.3\text{Sb}_2\text{S}_3]$						
G2	$0.05\text{LiI}-0.95[\text{D5}]$	0.475	0.05	$(4.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-7}$	0.59 ± 0.02	3.05 ± 0.04
G4	$0.10\text{LiI}-0.90[\text{D5}]$	0.450	0.10	$(5.2 \pm 0.3) \cdot 10^{-7}$	0.55 ± 0.01	2.10 ± 0.04
$y\text{Li}_3\text{PO}_4-(1-y)[0.5\text{Li}_2\text{S}-0.2\text{P}_2\text{S}_5-0.3\text{Sb}_2\text{S}_3]$						
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 ± 0.02	3.14 ± 0.05
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 ± 0.03	3.06 ± 0.04

Para las composiciones $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)[0.4\text{P}_2\text{S}_5-0.6\text{Sb}_2\text{S}_3]$, se analizaron los valores de $\sigma_{25^\circ\text{C}}$, E_a y σ_0 en función del contenido de Li_2S (Figura 63). Se puede ver que el aumento del modificador en el sistema estudiado aumenta la conductividad específica (Figura 63a); sin embargo, para el sistema estudiado se distinguen dos regiones con tendencias marcadas que corresponden: a la conductividad electrónica (<20% molar de Li_2S) (región I) y a la conductividad iónica (30%-50% molar de Li_2S) (región II). Esta transición de la conductividad electrónica a la iónica también se observa para los sistemas de $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ [89] y de $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{TeO}_2$ [90], donde los vidrios con altos contenidos de litio se reportan como conductores iónicos de litio.

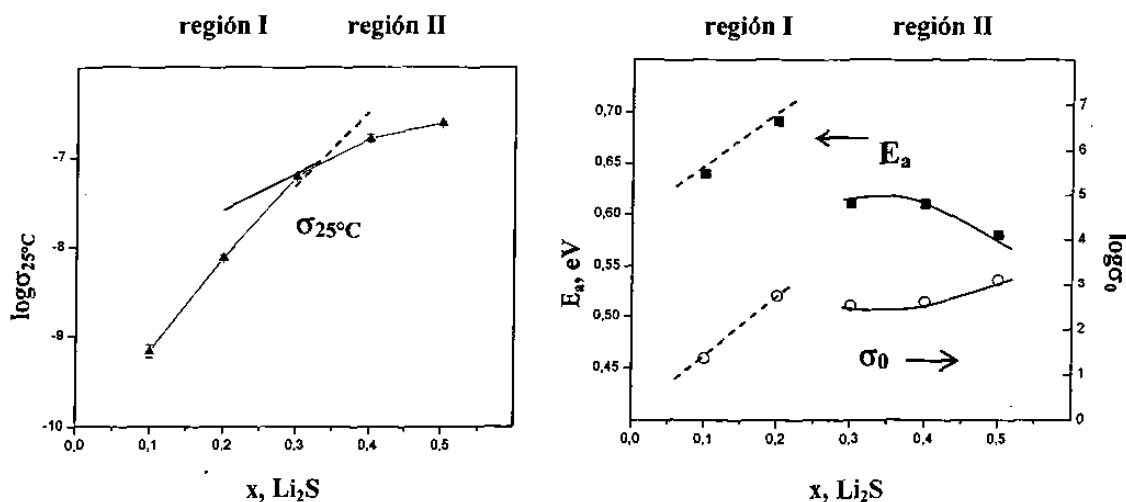


Figura 63. Valores de $\log \sigma_{25^\circ\text{C}}$, E_a y $\log \sigma_0$ en función de x , Li_2S para vidrios $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)[0.4\text{P}_2\text{S}_5-0.6\text{Sb}_2\text{S}_3]$.

En cuanto a las dependencias de la energía de activación y de los factores preexponenciales respecto al contenido, también se marcan dos comportamientos diferentes en los mismos intervalos (Figura 63b), que indican dos mecanismos de conducción diferentes: electrónico e iónico. La disminución de la E_a y aumento del σ_0 proporcionan el efecto sumatorio del aumento de σ en función de x , Li_2S .

Por otro lado, es interesante comparar los parámetros de las composiciones de conductividad iónica, $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)[0.4\text{P}_2\text{S}_5-0.6\text{Sb}_2\text{S}_3]$, $x=0.30-0.50$ (región II) con los reportados para otros sistemas de conductores iónicos sulfuros. En la Figura 64 se muestran las conductividades a temperatura ambiente, energías de activación y los factores preexponenciales de diferentes vidrios calcogenuros de litio. Analizando la gráfica 64a se puede ver que 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 que **permite ubicar los vidrios obtenidos con 40% y 50% de Li_2S dentro de la clase de conductores iónicos de litio medianos** similares al sistema $\text{Li}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$, las conductividades de los cuales extrapoladas a los contenidos más bajos de litio se ubican en la línea de $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{P}_2\text{S}_5$.

Al comparar las energías de activación (Figura 64b) se puede notar que las E_a del sistema $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{P}_2\text{S}_5$ son comparables a las de 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 numerosos sitios 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 observar la disminución de la E_a con el aumento de los iones móviles, que también se reporta para otros sistemas, sin embargo, 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 [39].

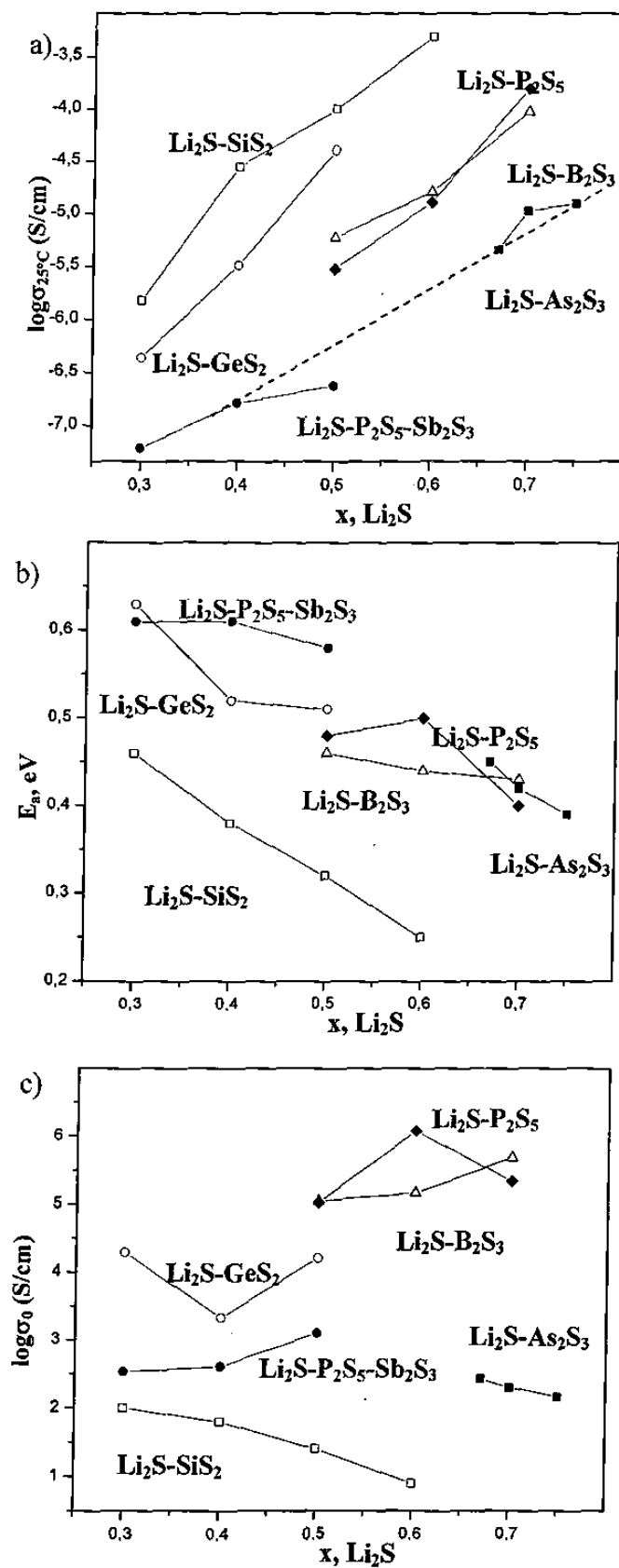


Figura 64. Valores de $\sigma_{25^\circ\text{C}}$, E_a y σ_0 en función del contenido de Li_2S para diferentes vidrios calcogenuros de litio.

En cuanto a los factores preexponenciales mostrados en la Figura 64c, se puede apreciar que los valores para el sistema estudiado se sitúan entre los valores reportados para otros sistemas. Además, se nota que existe una tendencia clara del aumento del σ_0 con el contenido de Li_2S que es similar a los vidrios $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$. Esto es un comportamiento esperado desde el punto de vista de las teorías de la conductividad iónica en vidrios. Por ejemplo, según el modelo de Electrolito Débil la conductividad iónica depende de los siguientes factores [69]:

$$\sigma = \frac{a^2 e^2}{6kT} \cdot f \cdot \sqrt{C_i} \cdot e^{\frac{\Delta S}{2k}} \cdot e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad (15)$$

donde C_i es la concentración del electrolito débil Li_2S , f es la frecuencia de los intentos de los saltos del ion móvil, a es la distancia efectiva del salto, e es la carga del ion móvil y ΔS es la entropía de formación del ion móvil.

Si se compara la expresión (15) con la ecuación de Arrhenius (8) (pp. 34), se obtiene la siguiente expresión para el factor preexponencial:

$$\sigma_0 = \frac{a^2 e^2}{6kT} \cdot f \cdot \sqrt{C_i} \cdot e^{\frac{\Delta S}{2k}} \quad (16)$$

Si se considera que la entropía de formación del ión móvil, ΔS , es prácticamente constante en la región vítrea, y que la distancia entre iones no se cambia mucho (por el cambio no significativo de E_a , aunque se necesitan los estudios estructurales NMR más profundos), entonces el factor preexponencial, σ_0 , depende primordialmente de C_i y f , que a su vez depende del contenido del modificador en el vidrio. Así que el aumento de Li_2S en el sistema tiende a aumentar el factor preexponencial, lo que se observa en los vidrios estudiados.

El análisis de los resultados obtenidos para los sistemas dopados de vidrio $0.5\text{Li}_2\text{S}-0.5[0.4\text{P}_2\text{S}_5-0.6\text{Sb}_2\text{S}_3]$ con 5% y 10% de LiI y Li_3PO_4 indica que las conductividades presentadas son de carácter iónico y obedecen la ley de Arrhenius en función de las temperaturas. Sin embargo, el aumento de las conductividades no es significativo. Las energías de activación y los 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 IX, pp. 85).

La comparación de nuestros resultados con otros sistemas dopados con LiI [6] (Figura 65) indica que la cantidad del aditivo tiene un papel muy importante en el aumento de la conductividad. El poco aumento de conductividad se debe principalmente a la poca cantidad de LiI que se logró introducir al sistema.

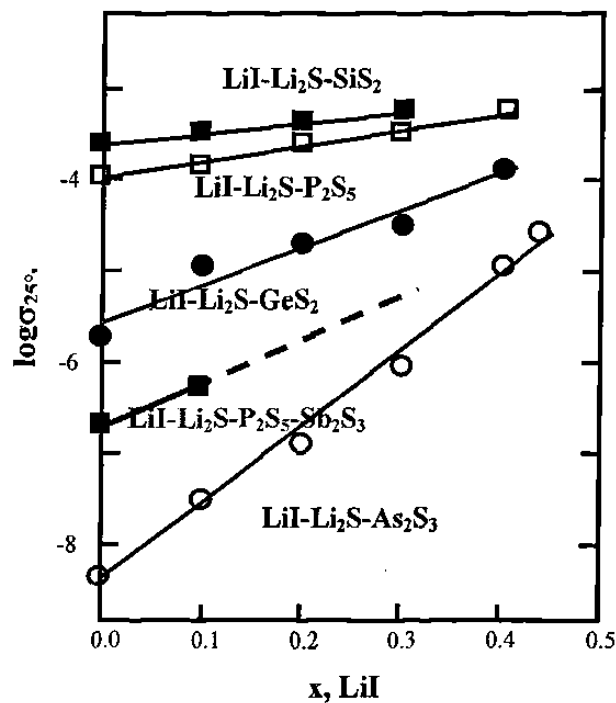


Figura 65. Conductividades iónicas de los vidrios calcogenuros en función de LiI [6].

3.4.4 Índices de Desacoplamiento, R^*_τ

A partir de las gráficas de Arrhenius se extrapolaron los valores de conductividades específicas a temperaturas de transición vítrea para las muestras de conductores iónicos (% $\text{Li}_2\text{S} > 30\%$ molar) que permitieron calcular los valores de sus índices de desacoplamiento, R^*_τ (ecuación 11, pp. 35) que se muestran en la TABLA X junto con algunos índices R^*_τ calculados para otros vidrios sulfuros a partir de los valores de la conductividad y de las T_g reportados [33, 41].

TABLA X

**ÍNDICES DE DESACOPLAMIENTO DE CONDUCTORES IONICOS
DEL SISTEMA $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Sb}_2\text{S}_3$**

N°	Composición	$\sigma_{CD, 25^\circ\text{C}}$ S/cm	T_g , °C	σ_{CD, T_g} , S/cm	$\log \sigma$ T_g	$\log R^*_\tau$	R^*_τ
D3	$x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)[0.4\text{P}_2\text{S}_5-0.6\text{Sb}_2\text{S}_3]$						
	0.3 Li_2S -0.7[0.4 P_2S_5 -0.6 Sb_2S_3]	$6.1 \cdot 10^{-8}$	221	$2.16 \cdot 10^{-4}$	-3.666	10.634	$4.31 \cdot 10^{10}$
D4	0.4 Li_2S -0.6[0.4 P_2S_5 -0.6 Sb_2S_3]	$1.6 \cdot 10^{-7}$	218	$2.42 \cdot 10^{-4}$	-3.616	10.684	$4.83 \cdot 10^{10}$
D5	0.5 Li_2S -0.5[0.4 P_2S_5 -0.6 Sb_2S_3]	$4.2 \cdot 10^{-7}$	208	$5.24 \cdot 10^{-4}$	-3.281	11.019	$1.05 \cdot 10^{11}$
G2	$y\text{LiI}-(1-y)[0.5\text{Li}_2\text{S}-0.2\text{P}_2\text{S}_5-0.3\text{Sb}_2\text{S}_3]$						
	0.05LiI-0.95[D5]	$4.1 \cdot 10^{-7}$	207	$1.96 \cdot 10^{-3}$	-2.707	11.594	$3.93 \cdot 10^{11}$
G4	0.10LiI-0.90[D5]	$5.2 \cdot 10^{-7}$	205	$2.42 \cdot 10^{-4}$	-3.737	10.563	$3.66 \cdot 10^{10}$
H1	$y\text{Li}_3\text{PO}_4-(1-y)[0.5\text{Li}_2\text{S}-0.2\text{P}_2\text{S}_5-0.3\text{Sb}_2\text{S}_3]$						
	0.05 Li_3PO_4 -0.95[D5]	$3.7 \cdot 10^{-7}$	207	$1.07 \cdot 10^{-3}$	-2.971	11.329	$2.13 \cdot 10^{11}$
H2	0.10 Li_3PO_4 -0.90[D5]	$8.0 \cdot 10^{-8}$	214	$3.74 \cdot 10^{-4}$	-3.427	10.873	$7.47 \cdot 10^{10}$
[33]	$x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{GeS}_2$						
	0.3 Li_2S -0.7 GeS_2	$4.4 \cdot 10^{-7}$	316	$7.94 \cdot 10^{-2}$	-1.100	13.200	$1.58 \cdot 10^{13}$
	0.4 Li_2S -0.6 GeS_2	$3.2 \cdot 10^{-6}$	313	$7.21 \cdot 10^{-2}$	-1.142	13.158	$1.44 \cdot 10^{13}$
	0.5 Li_2S -0.5 GeS_2	$4.0 \cdot 10^{-5}$	310	$6.32 \cdot 10^{-1}$	-0.199	14.101	$1.26 \cdot 10^{14}$
[41]	$x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{As}_2\text{S}_3$						
	0.67 Li_2S -0.33 As_2S_3	$4.6 \cdot 10^{-6}$	164	$1.70 \cdot 10^{-3}$	-2.769	11.531	$3.39 \cdot 10^{11}$
	0.70 Li_2S -0.30 As_2S_3	$1.1 \cdot 10^{-5}$	142	$1.58 \cdot 10^{-3}$	-2.800	11.500	$3.16 \cdot 10^{11}$
	0.75 Li_2S -0.25 As_2S_3	$1.3 \cdot 10^{-5}$	124	$1.66 \cdot 10^{-3}$	-2.781	11.519	$3.30 \cdot 10^{11}$

Analizando la TABLA X se puede ver que los vidrios estudiados tienen altos valores del índice de desacoplamiento, aún a las temperaturas de transición vítrea ($\sim 200^\circ\text{C}$), $R^*_\tau \sim 10^{10}-10^{14}$, que es característico para la mayoría de los vidrios iónicos (en comparación, los mejores polímeros iónicos de litio tienen valores más bajos $\sim 10^5-10^7$ [93]). Esto indica que los movimientos de los cationes Li^+ en estos vidrios están fuertemente desacoplados de las relajaciones estructurales a las temperaturas T_g , lo que permite pensar que las conductividades iónicas observadas en estas muestras se deben exclusivamente al movimiento de los iones de Li^+ . Sin embargo, los R^*_τ para los vidrios estudiados no son tan altos como en los casos de los vidrios conductores iónicos rápidos que se caracterizan con los $R^*_\tau \sim 10^{12}-10^{13}$ (ejemplo de $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2$ vidrios en TABLA X y Figura 66); esto concuerda con los valores más bajos de conductividad iónica presentada por los vidrios del presente estudio que son similares mas bien al sistema de $\text{Li}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$, tanto en conductividad como en índices de desacoplamiento. Por otro lado, si analizamos el cambio de los índices de desacoplamiento en función del contenido de Li_2S en los vidrios $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)[0.4\text{P}_2\text{S}_5-0.6\text{Sb}_2\text{S}_3]$ (Figura 67) se puede notar que el R^*_τ crece con más contenido de litio en el sistema que indica el mayor desacoplamiento.

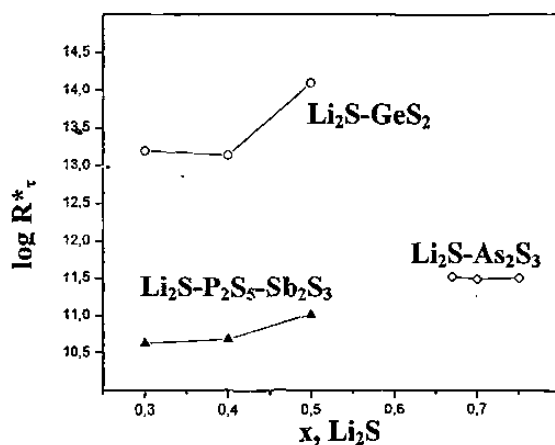


Figura 66. R^*_τ para algunos vidrios en función de x , Li_2S .

3.4.5 Modelo de Circuito Equivalente

Para la composición $0.5\text{Li}_2\text{S}-0.5[0.4\text{P}_2\text{S}_5-0.6\text{Sb}_2\text{S}_3]$ se realizó el modelado de un circuito equivalente. Los resultados del modelado para los datos de diferentes temperaturas (25-137°C) se presentan en la Figura 67 (plano de Nyquist) donde el ajuste se ha realizado con el circuito equivalente $R(R_1Q_1)(R_2Q_2)$ en serie-paralelo. Este modelo permitió separar los procesos que ocurren en la muestra durante las mediciones de impedancia (Figura 68):

- la caída óhmica por la resistencia de la celda-portamuestras con cables (Figura 26, pp. 46), representada por R ;
- el bloqueo de carga en la interfase electrodo/electrolito, donde R_2 es la resistencia de la interfase y Q_2 corresponde a la capacitancia de la doble capa que se forma por los iones Li^+ bloqueados en los electrodos;
- la transferencia de carga a través de la muestra, donde R_1 es la resistencia óhmica del material, siendo esta última de nuestro interés, que nos proporciona la conductividad del material (ver pp. 32) y Q_1 caracteriza la constante dieléctrica del material.

Cabe destacar, que el ajuste similar se logró aplicando otros circuitos matemáticamente equivalentes (Figura 21, pp. 42), pero el circuito reportado explica mejor los procesos que ocurren dentro de la muestra. El mismo modelo $R(RQ)(RQ)$ se utilizó en los trabajos de otros grupos: para los electrolitos sólidos de $\text{Li}_x\text{La}_{\frac{2-x}{3}}\text{TiO}_3$ [29] y de $\text{Na}_{0.8}\text{M}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}\text{O}_4$ [77]. Los resultados del ajuste son los valores R , R_1 , R_2 , Y_1/n_1 y Y_2/n_2 que se reportan en la TABLA XI.

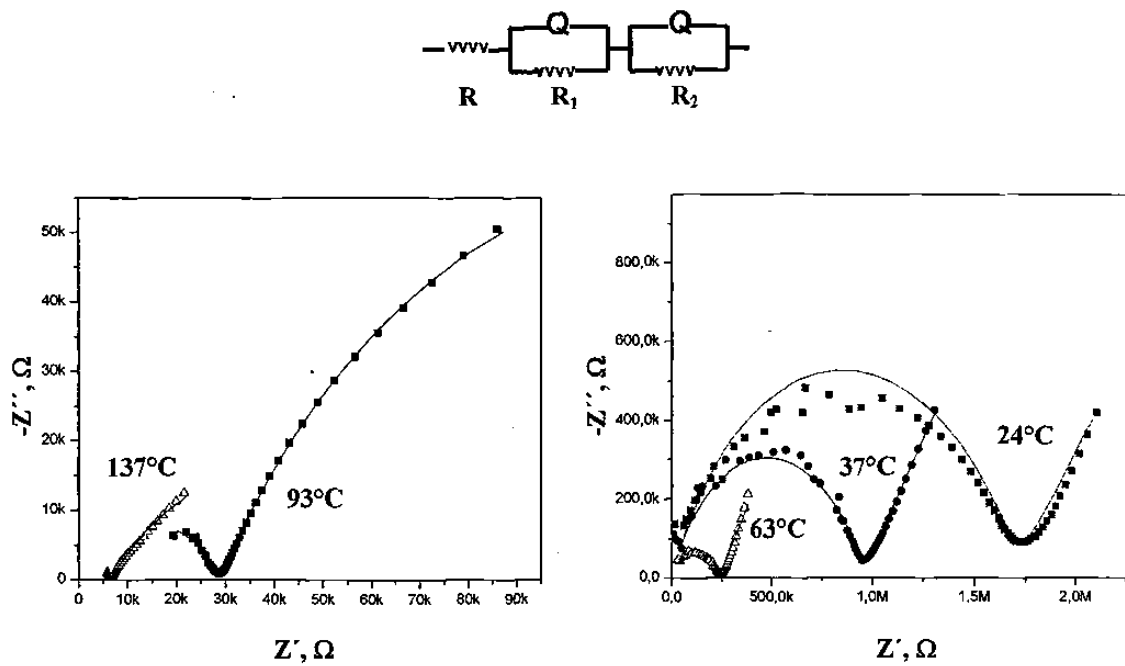


Figura 67. Gráficas de Nyquist para vidrio $0.5\text{Li}_2\text{S}-0.5[0.4\text{P}_2\text{S}_5-0.6\text{Sb}_2\text{S}_3]$ a distintas temperaturas con ajustes (líneas sólidas) al modelo $R(R_1Q_1)(R_2Q_2)$.

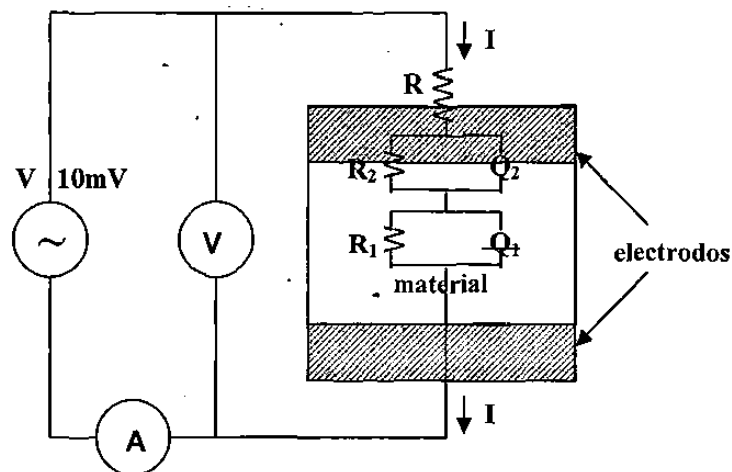


Figura 68. Aplicación del modelo $R(RQ)(RQ)$ a la muestra.

TABLA XI

**PARÁMETROS DE AJUSTE DEL VIDRIO $0.5\text{Li}_2\text{S}-0.2\text{P}_2\text{S}_5-0.3\text{Sb}_2\text{S}_3$
AL CIRCUITO EQUIVALENTE R(RQ)(RQ)**

T, °C	R Ω	R ₁ * Ω	R ₁ Ω	R ₂ Ω	Y ₁ /n ₁ S	ω _{1max} rad/s	C ₁ F	Y ₂ /n ₂ S	ω _{2max} rad/s	C ₂ F	Parametro de ajuste
24	26	1715 k	1700 k	60 M	815 pS 0.704	2k·2π	50.4 pF	1.572 μS 0.538	< 1m·2π lim. detec	-	12.4·10 ⁻³
37	26	959 k	950 k	150 M	655 pS 0.722	5.0 k·2π	37.5 pF	1.614 μS 0.548	< 1m·2π lim. detec	-	8.63·10 ⁻³
63	26	238 k	238 k	10 M	2.090 nS 0.675	15.1k·2π	51.2 pF	3.644 μS 0.590	< 1m·2π lim. detec	-	3.28·10 ⁻³
93	26	44.3 k	45.47 k	1.460 M	3.311 nS 0.674	88.0 k·2π	44.5 pF	7.31 μS 0.672	4.63m ^{**} ·2π	23.3 μF	0.786·10 ⁻³
137	26	6.495 k	6.395 k	0.069 M	1.023 nS 0.783	640k ^{**} ·2π	37.7 pF	35.63 μS 0.553	34.5m ^{**} ·2π	70.6 μF	0.126·10 ⁻³

R₁* - los valores de resistencia del electrolito obtenidos por la intersección del semicírculo con el eje real Z' (utilizados para las ecuaciones de Arrhenius) y R₁ son los valores de resistencia obtenidos por el ajuste al modelo;

ω_{max}^{**} - los valores simulados en ZDemo con los parámetros de ajuste en el intervalo teórico de frecuencias 1mHz-1MHz.

A partir de los valores de Y₁/n₁, Y₂/n₂ y las frecuencias correspondientes al máximo de semicírculos ω_{1max} se calcularon los valores de capacitancia correspondientes al electrolito C₁ por la fórmula (14) (pp. 41). Sin embargo, a la temperatura de 137°C se puede ver que el primer semicírculo no aparece debido al intervalo limitado de frecuencias utilizado en el trabajo, 0.2 Hz–100 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 (Figura 67, pp. 94). 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 presente trabajo se utilizó el software *ZDemo* en el intervalo de frecuencias permitidas de 1mHz–1MHz. De esta manera se obtuvieron los valores teóricos ω_{1max}^{**} a 137°C, ω_{2max}^{**} a 137 y 93°C, lo que permitió calcular las capacitancias correspondientes a la interfase electrodo/muestra, y además, calcular las capacitancias del electrolito y de la interfase electrodo/muestra a temperaturas altas (TABLA XI, pp. 95).

Si se comparan los valores de R_1 (teórico) calculado por el ajuste del modelo y R_1^* (práctico) obtenido por la intersección del semicírculo con el eje real Z' (TABLA XI), se puede ver una concordancia bastante buena, 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 C_1 , como C_2 están en los intervalos esperados para los conductores iónicos sólidos: son del orden de pF para los granos (C_1), nF para las fronteras de grano y μ F para las interfases bloqueantes de los electrodos (C_2) [74]. Se puede apreciar como la naturaleza vítrea del electrolito se refleja por la ausencia del efecto de las fronteras de grano en el material, donde la capacitancia C_1 corresponde a los granos y C_2 a la interfase con los electrodos. En cuanto a los parámetros n_1 y n_2 se nota que son prácticamente estables para cada uno de los procesos (dentro del material $n_1 \sim 0.7$, y para la interfase $n_2 \sim 0.6$) y son valores similares a los reportados en la bibliografía [29].

Al graficar los parámetros obtenidos de resistencias R , R_1 , R_2 y capacitancias C_1 y C_2 en función de las temperaturas (Figura 69), se puede ver que la resistencia tanto del

material R_1 , como de la interfase material-electrodo R_2 , disminuyen con el aumento de las temperaturas, que es un comportamiento esperado por las teorías de conductividad iónica [64-69]. Las capacitancias C_1 se mantienen alrededor de 40-50 pF y las capacitancias C_2 crecen con el aumento de la temperatura, lo que podría indicar un mayor grado de bloqueo de los iones en los electrodos.

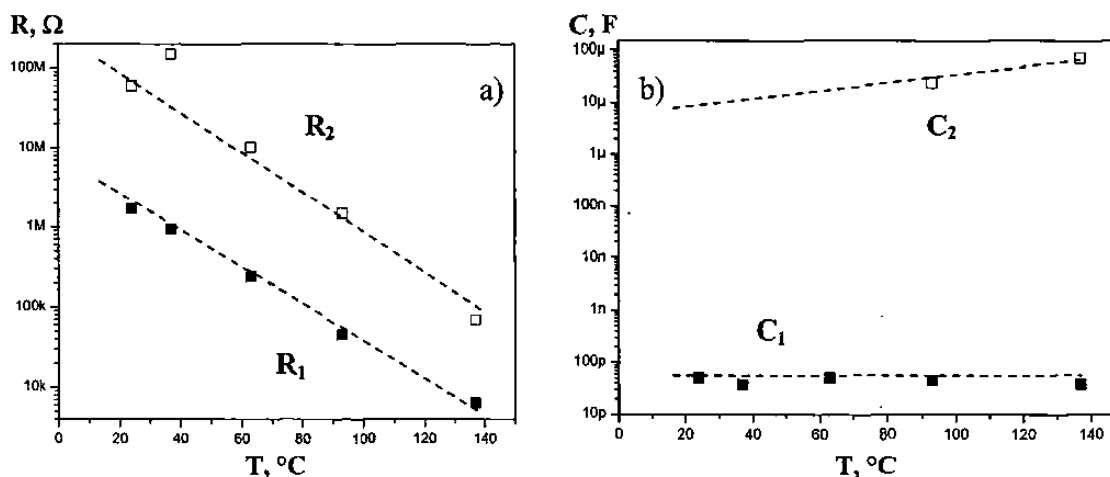


Figura 69. Parámetros de ajuste en función de temperaturas: a) resistencias, b) capacitancias. Las líneas trazadas no son ajuste a ninguna ecuación, sino son guías al ojo para mejor visualización.

De este modo, se puede ver que el modelado al circuito equivalente es una herramienta muy útil para describir el proceso del movimiento de los iones dentro de los sólidos, que en nuestro caso la aplicación del circuito $R(RQ)(RQ)$ a uno de los conductores iónicos sintetizados, permitió separar los procesos que ocurren dentro del material al aplicarle un voltaje alterno (Figura 68), y por otro lado, calcular los valores de resistencias y capacitancias correspondientes a estos procesos. Los buenos parámetros de ajuste de este modelo $R(RQ)(RQ)$, que es uno de los modelos más adecuados a la situación de un electrolito sólido con electrodos bloqueantes [15, 29, 77], indican que los resultados de impedancia obtenidos para las muestras de estudio son confiables.

En resumen, se puede concluir que los vidrios sintetizados en el sistema de $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Sb}_2\text{S}_3$ presentan dos tipos de mecanismos de conducción eléctrica:

- 1) electrónica, con conductividades específicas bajas para las composiciones de bajo contenido de Li_2S (<20% molar);
- 2) iónica, con conductividades específicas medianas (hasta $\sigma_{25^\circ\text{C}} = 5.2 \cdot 10^{-7}$ S/cm) para las composiciones de alto contenido de litio (>30% molar).

A pesar de que los nuevos vidrios de alto contenido de litio son conductores iónicos, las conductividades iónicas presentadas no son suficientes para aplicaciones en baterías convencionales donde se necesitan valores de $\sigma_i > 10^{-2}$ S/cm a temperatura de operación de la celda [27]. Sin embargo, cabe mencionar que la tecnología de películas delgadas permite utilizar los conductores iónicos medianos (hasta $\sigma \sim 10^{-7}$ S/cm) como electrolitos sólidos en la fabricación de microbaterías [30] donde la conductividad iónica no tan alta está balanceada por la geometría favorable de la celda y por su miniaturización. Por lo tanto, los nuevos vidrios sintetizados en base de $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ podrían ser considerados como candidatos a ser utilizados en las microbaterías de litio si se preparan en forma de película delgada [94].

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 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 Li_2S ;
- 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, LiI y Li_3PO_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 los permite ubicar como conductores 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, se pudo 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 , los factores preexponenciales, σ_0 y los valores de los índices de desacoplamiento, R^* , calculados a T_g .

5) Los resultados de mediciones eléctricas se compararon con los de otros vidrios sulfuros de litio basados en P_2S_5 , SiS_2 , GeS_2 , B_2S_3 y As_2S_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 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, 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 $\text{Li}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3$, estudios previos muestran una semejanza estructural con el sistema $\text{Li}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$ [51] y en este trabajo se ha encontrado que las propiedades eléctricas y térmicas también son similares, corroborando de este modo con la investigación estructural.

6) Se realizó el estudio completo de las propiedades térmicas de los vidrios preparados por la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido y se reportaron las estabilidades térmicas de los vidrios. Las regiones vítreas y las transiciones vítreas se analizaron en base de las modificaciones estructurales que podrían ocurrir en la red vítrea de Sb_2S_3 con adición de Li_2S y P_2S_5 y se compararon con sistemas similares.

4.2 Recomendaciones

Los vidrios sintetizados en base del sistema $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ no han sido reportados antes y representan una nueva línea de investigación, donde se podría recomendar tratar de aumentar su conductividad iónica mediante nuevos métodos de preparación y dopaje.

Entre los métodos de preparación la posibilidad de obtención en forma de película delgada por depositado en vapor a partir de los precursores orgánicos permitiría construir las microbaterías de litio para evaluar las propiedades electroquímicas de los nuevos vidrios y su posible aplicación práctica. Por otro lado, se podría buscar la preparación de otras estructuras amorfas tales como:

- a) la combinación de los vidrios sintetizados con polímeros electrolíticos que podría mejorar las conductividades iónicas y las propiedades mecánicas;
- b) la amorfización con la molienda mecánica y preparación de este modo los polvos amorfos en lugar de vidrios que podría aumentar el contenido de litio en las muestras sin inducir la cristalinidad, y por ende, mejorar las conductividades iónicas de litio.

Además, casualmente se ha descubierto que la composición vitro-cerámica de $0.1\text{Li}_2\text{S}-0.9\text{Sb}_2\text{S}_3$ presenta conductividades sorprendentemente altas a temperatura ambiente $\sigma_{25^\circ\text{C}}=2 \cdot 10^{-6}$ S/cm de tipo electrónica (en contraste con la misma composición vítrea $\sigma_{25^\circ\text{C}}=7.9 \cdot 10^{-11}$ S/cm). Se recomienda investigar las composiciones vitro-cerámicas del sistema binario $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{Sb}_2\text{S}_3$, con posibilidad de obtener buenas conductividades iónicas a altos contenidos de litio, $x, \text{Li}_2\text{S} > 0.50$.

BIBLIOGRAFÍA

1. Knauth, Ph., Tuller H.L. Solid-state ionics: roots, status and future prospects. J. Am. Ceram. Soc. 85 [7]: 1654-1680. (2002).
2. Aguado-M., M.A. and Bontoux, L. Nuevas tecnologías para baterías: desarrollos prometedores. The IPTS Report. 36: 366-375. (1999).
<http://www.jrc.es/pages/iptsreport/vol36/spanish/ENE1S366.htm#baterías>.
3. Gómez R., P. Pilas de combustible. Energía sin humos. Rev. Mundo Científico 233: 66-76. (2002).
4. <http://marketsurveys.ru/index.nsf/okonh/articles/s01006903>. Estado del mercado mundial de las baterías eléctricas y acumuladores. (20.08.2002).
5. <http://aktex.ru/rus/statistics/world-market>. Mercado mundial de las baterías. (18.06.2003).
6. Gellings, P.J. and Bouwmeester, H.J.M. The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry. CRC Press. Florida. (1997). pp. 372-404.
7. Casañ P., N. y Gómez R., P. Baterías de litio. La alternativa al plomo y al cadmio. Investigación y Ciencia. Abril: 1-6. (1996).
8. <http://www.postech.ac.kr/mse/ecera/Libatt.html/>. Li-conducting solid electrolyte for battery.
9. Atkins, P. W. Fisicoquímica. Addison Wesley Iberoamericana, S.A. (1991). pp. 298-305.

10. Duclot, M. and Souquet, J.-L. Glassy materials for lithium batteries: electrochemical properties and devices performances. *J. of Power Sources*. 97-98: 610-615. (2001).
11. <http://www.huret.com/news/overviewLibat/> Will lithium-ion batteries power the new millennium?
12. West, A. *Solid State Chemistry and its Applications*. John Wiley & Sons. (1987). pp. 452-497.
13. Smart, L. y Moore, E. *Química del Estado Sólido*. Addison-Wesley Iberoamericana. (1995). pp. 101-125.
14. Sinandana, C. S., Senthil Kumar, P. Theoretical approaches to superionic conductivity. *Bull. Mater. Sci.*, 27 (1): 1-17. (2004).
15. Karthikeyan, A., Vinatier, P. and Levasseur, A. Study of lithium glassy solid electrolyte/electrode interface by impedance analysis. *Bull. Mater. Sci.* 23/3: 179-183. (2000).
16. Bruce, P.G. *Solid State Electrochemistry*. Cambridge University Press. (1995). pp. 74-90.
17. Rabenau, A. Lithium nitride and related materials case study of the use of modern solid state research techniques. *Solid State Ionics*. 6 (4): 277-293. (1982).
18. Hu, Y.-W., Raistrick, I.D. and Huggins, R.A. Ionic conductivity of lithium phosphate doped lithium orthosilicate. *Mater. Research Bull.* 11 (10): 1227-1230. (1976).
19. Chen, L.Q., Wang, L.Z., Che, G.C., Wang, G. and Li, Z.R. Investigation of new lithium ionic conductors $\text{Li}_{3+x}\text{V}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_4$. *Solid State Ionics*. 9/10: 149-152. (1983).
20. Robertson, A.D., West, A.R. and Ritchie, A.G. Review of crystalline lithium-ion conductors suitable for high temperature battery applications. *Solid State Ionics*. 104 (1-2): 1-11. (1997).

21. Fu, J. Superionic conductivity of glass-ceramics in the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$. *Solid State Ionics*. 104: 191-193. (1997).
22. Hosono, H. and Abe, Y. Fast lithium conducting glass-ceramics in the $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ system. *Solid State Ionics*. 44: 293-297. (1991).
23. Xu, X.X., Wen, Z.Y., Gu, Z.H. and Lin, Z.X. High lithium conductivity in $\text{Li}_{1.3}\text{Cr}_{0.3}\text{Ge}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ glass-ceramics. *Mater. Lett.* 58 (27-28): 3428-3431. (2004).
24. Fenton, D.E., Parker, J.M. and Wright, P.V. Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide). *Polymer*. 14: 589-593. (1973).
25. Watanabe, M., Nagano, S., Sanui, K. and Ogata, N. Ion conduction mechanism in network polymers from poly(ethylene oxide) and poly(propylene oxide) containing lithium perchlorate. *Solid State Ionics*. 18/19: 338-342. (1986).
26. Angell, C.A. Fast ion conduction in glasses: the new solid electrolytes. *Reviews of Solid State Science*. 3 (3-4): 465-480. (1989).
27. Ravaine, D. Ionic transport properties in glasses. *J. of Non-Cryst. Solids*. 73: 287-303. (1985).
28. Bunde, A., Funke, K. and Ingram, M.D. Ionic glasses: history and challenges. *Solid State Ionics*. 105: 1-13. (1998).
29. León Y., C. Relajación de la conductividad eléctrica en conductores iónicos cristalinos. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. (1997).
30. Ingram, M.D. and Robertson, A.H. Ion transport in glassy electrolytes. *Solid State Ionics*. 94: 49-54. (1997).
31. Kennedy, J.H., Zhang, Z. and Eckert, H. Ionically conductive sulfide-based lithium glasses. *J. of Non-Cryst. Solids*. 123: 328-338. (1990).

32. Malugani, J.-P. R. and Robert, G. 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: 519-523. (1980).
33. Souquet, J. L., Robinel, E., Barrau, B. and Ribes, M. Glass formation and ionic conduction of the $\text{M}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Ag}$) systems. *Solid State Ionics*. 3/4: 317-321. (1981).
34. Yamashita, M., Yamanaka, H. and Wakabayashi, H. Thin film preparation of the $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Ga}_2\text{S}_3$ glass system by sputtering. *Solid State Ionics*. 89: 299-304. (1996).
35. Menetrier, M., Estournes, C., Levasseur, A. and Rao, K.J. Ionic conduction in $\text{B}_2\text{S}_3-\text{Li}_2\text{S}-\text{LiI}$ glasses. *Solid State Ionics*. 53-56: 1208-1213. (1992).
36. Kennedy, J. H., Sahami, S., Shea, S.W. and Zhang, Z. Preparation and conductivity measurements of $\text{SiS}_2-\text{Li}_2\text{S}$ glasses doped with LiBr and LiCl . *Solid State Ionics*. 18/19: 368-371. (1986).
37. Kondo, S., Takada, K. and Yamamura, Y. New lithium ion conductors based on $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ system. *Solid State Ionics*. 53/56: 1183-86. (1992).
38. Kennedy, J. H. and Zhang, Z. Preparation and electrochemical properties of the $\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{S}$ glass cofomer system. *J. Electrochem. Soc.* 136: 2441-43. (1989).
39. Zhang, Z. and Kennedy, J. H. 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: 217-224. (1990).
40. Kennedy, J. H., Schaupp, C., Eckert, H. and Ribes M. Aluminum substitution in the glass system $0.33[(1-x)\text{P}_2\text{S}_5-x\text{Al}_2\text{S}_3]-0.67\text{Li}_2\text{S}$. *Solid State Ionics*. 45: 21-27. (1991).
41. Shastri, M.C.R., Menetrier, M. and Levasseur, A. 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: 887-889. (1993).

42. Fernández N., J.M. El Vidrio. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid. (1991). pp. 47-54.
43. Ramos R., M. A. Los sistemas complejos en el mundo de la física. Seminario de teoría del caos. Revista N°7. (2001).
<http://www.encuentros-multidisciplinares.org/Revistan%C2%BA7>
44. Martínez, L.M. y Videira, M. Introducción al tema de los vidrios no tradicionales. Química. 56: 57-60. (2001).
<http://www.mty.itesm.mx/die/ddre/transfencia/57/57-III.03.html>
45. Mohamed S. Estudio de los mecanismos de cristalización primaria y eutéctica de aleaciones del sistema Sb_2Se_3 - $GeSe_2$. Tesis doctoral. UAB, España. (1998).
46. Zachariasen, W.H. The atomic arrangement in glass. J. Am. Chem. Soc. 54: 3841-3851. (1932).
47. Warren, B.E., Bischoff, J. J. Fourier analysis of X-ray patterns of soda-silica glasses. Amer. Ceram. Soc. 21 (8): 259-265. (1938).
48. Killedar, V.V., Rajpure, K.Y., Patil, P.S. and Bhosale, C.H. Preparation and characterization of spray deposited Sb_2S_3 thin films from non-aqueous medium. Mater. Chem. and Phys. 59: 237. (1999).
49. Paquete computacional Krystal Maker® y su referencia de Sb_2S_3 estructura: Bayliss, P. and Nowacki, W. Refinement of the crystal structure of stibnite, Sb_2S_3 . Zeitschrift für Kristallographie. 135: 308-315. (1972).
50. Onodera, N., Suga, H. and Seki, S. Glass transition in amorphous precipitates. J. Non-Cryst. Solids. 1: 331-334. (1969).
51. Cervinka, L. and Hruby, A. Structure of amorphous and glassy Sb_2S_3 and its connection with the structure of As_2X_3 arsenic-chalcogenide glasses. J. Non-Cryst. Solids. 48: 231-264. (1982).
52. Zan, L., Huang, L. and Zhang, Ch. New chalcogen halide glasses from the Sb_2S_3 - MX_n system. J. Non-Cryst. Solids. 184: 1-4. (1995).

53. Oliver-Fourcade, J., Bouaza, A., Jumas, J.C. and Maurin, M. Electrical and optical properties of chalcogenide glasses with non-tetrahedral coordination. *J. Non-Cryst. Solids*. 111: 277-284. (1989).
54. Videau, J.-J., Tsobgny, B., Portier, J., Tanguy B. and Hagenmuller, P. Structural approach to antimony thiohalide glasses by IR absorption spectroscopy. *Mat. Res. Bull.* 25: 231-239. (1990).
55. Arif, M., Tolochko O. V. and Blinov, L. N. Glass formation and properties of alloys in the $(\text{Sb}_2\text{A}_3)_{1-x}(\text{CuI})_x$ system. *Glass Phys. and Chem.* 24: 348-349. (1998).
56. Sun, H. W., Tanguy, B., Reau, J.-M., Videau J.-J. and Portier, J. Investigations on glasses in the $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-AgI}$ system. *J. Non-Cryst. Solids*. 99: 222-232. (1988).
57. Sun, H.W., Tanguy, B., Reau, J.-M., Videau J.-J. and Portier, J. New chalcogenide glasses in the Sb-Ag-S system: chemical and electrical properties, structural approach. *Mat. Res. Bull.* 228: 923-933. (1987).
58. Oliver-Fourcade, J., Izghouti, L., Philippot, E., and Maurin, M. Etude du systeme $\text{Li}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3$ par ATD et analyse radiocristallographique. *Rev. Chim. Miner.* 20: 186-195. (1983).
59. Jacob, S., Javornizky, J., Wolf, G.H., Angell, C.A. Oxide ion conducting glasses. Synthetic strategies based on liquid state and solid state routes. *Int. J. of Inorg. Mater.* 3: 241-251. (2001).
60. Seddon, A.B. Chalcogenide glasses: a review of their preparation, properties and applications. *J. Non-Cryst. Solids*. 184: 44-50. (1995).
61. Cabral Jr., A.A., Fredericci, C. and Zanotto, E.D. A test of the Hruby parameter to estimate glass-forming ability. *J. Non-Cryst. Solids*. 219: 182-186. (1997).
62. <http://krogosvet.ru/articles/13/1001369/print.htm>
63. Williard, H.H., Merritt, L.L., Dean, J.A. and Settle, F.A. *Métodos Instrumentales de Análisis*. Compañía Editorial Continental. México. (1990). pp. 629-649.

64. Macdonald, J.R. Impedance spectroscopy. Emphasizing solid materials and systems. John Wiley & Sons. (1987). pp. 1-64.
65. Funke, K. Ion transport in fast ion conductors – spectra and models. *Solids State Ionics*. 94: 27-33. (1997).
66. Ribes, M., Bychkov, E. and Pradel, A. Ion transport in chalcogenide glasses: dynamics and structural studies. *J. of Optoelectronics and Advanced Materials*. 3 (3): 665-674. (2001).
67. Cramer, C., Graeber, R., Ingram, M.D., Saatkamp, T., Wilmer, D. and Funke, K. Complete conductivity spectra of crystalline and glassy fast ion conductors up to far infrared frequencies. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 369: 233-239. (1995).
68. Ingram, M.D., Imrie, C.T., Konidakis, I. And Voss, S. Significance of activation volumes for cation transport in glassy electrolytes. *Phys. Chem. Chem Phys.* 6 (13): 3659-3662. (2004).
69. Ingram, M.D. Towards a theory of ion transport in glass. *Physica A*. 266: 390-399. (1999).
70. Angell, C.A. Fast ion motion in glassy and amorphous materials. *Solid State Ionics*. 9&10: 3-16. (1983).
71. Angell, C.A. The nature of glassforming liquids, the origin of superionics and “tight” vs. “loose” glassy conductors. *Solid State Ionics*. 105: 15-24. (1998).
72. Perea-Bedolla, E., Amano-Toyomoto, E., Huanosta, A. Espectroscopía de impedancias. *Ciencia*. 46: 183-196. (1995).
73. <http://www.gamry.com>
74. Huanosta, A. Electrolitos sólidos: características, aplicaciones y una técnica de análisis. *Rev. Mex. Física*. 38: 677-689. (1992).
75. <http://www.consultrsr.com/resources/eis/cpe3.htm>

76. Hsu, C.S. and Mansfeld, F. Concerning the conversion of the constant phase element parameter Y_0 into a capacitance. *Corrosion*. 57: 747. (2001).
77. Shin, Y.-J., Park, M.-H. and Yoon, S. 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 (11): 1141. (2000).
78. http://www.boltlightningprotection.com/Elemental_Faraday_Cage.htm
79. Nagamedianova, Z. and Sánchez, E. 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):1-9. (2002).
80. Jumas, J.C., Oliver-Fourcade, J., Rey, N. and Philippot, E. Etude du système $\text{Ti}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ par analyse thermique différentielle. *Rev. Chim. Miner.* 22: 651-665. (1985).
81. Phase Equilibria Diagrams. *Phase Diagrams for Ceramics*. The American Ceramic Society I. N° 1889: 196. (1964).
82. Nagamedianova, Z. and Sánchez, E. 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: 13-16. (2003).
83. Kondo S. and Takada, K. New lithium ion conductors based on $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ system. *Solid State Ionics*. 53-56: 1183-1186. (1992).
84. Boolchand, P. and Bresser, W. J. The structural origin of broken chemical order in GeSe_2 glass. *Phil. Mag. B*. 80 (10): 1757. (2000).
85. Nagamedianova, Z. and Sánchez, E. 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*: 1-12. (2004). ISBN 970-9911-01-5.
86. Nagamedianova, Z. and Sánchez, E. Caracterización electroquímica del nuevo sistema vítreo $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{P}_2\text{S}_5$. *Memorias de XX Congreso Nacional de la SMEQ, AEEP21*: 1-14. (2005).

87. Nagamedianova, Z. and Sánchez, E. Electronic to ionic conductivity in the $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{P}_2\text{S}_5$ -system. *Solid State Ionics* (2006). doi:10.1016/j.ssi.2006.09.012.
88. Nagamedianova, Z. and Sánchez, E. Synthesis and characterization of new glasses based on the $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Sb}_2\text{S}_3$ system. Aceptado en *Materials and Manufacturing Processes* para publicación en 2007.
89. Bih, L., Omari, M., Reau, J.-M., Haddad, M., Boudlich, D., Yacoubi A. and Nadiri, A. Electronic and ionic conductivity of glasses inside the $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ system. *Solid State Ionics*. 132: 71-85. (2000).
90. Jayasinghe, G.D.L.K., Dissanayake, M.A.K.L., Bandaranayake, P.W.S.K., Souquet, J.L. and Foscallo, D. Electronic to ionic conductivity of glasses en the $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{TeO}_2$ system. *Solid State Ionics*. 121: 19-23. (1999).
91. Killedar, V.V., Lokhande, C.D. and Bhosale, C.H. Preparation and characterization of spray deposited Sb_2S_3 thin films from non-aqueous medium. *Mater. Chem. and Phys.* 47: 104-107. (1997).
92. Rajpure, K.Y. and Bhosale, C.H. Effect of composition on the structural, optical and electrical properties of sprayed Sb_2S_3 thin films prepared from non-aqueous medium. *J. of Phys. and Chem. of Solids*. 61: 561-568. (2000).
93. Angell, C.A. Mobile ions in amorphous solids. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 43: 693-717. (1992).
94. Nagamedianova, Z., Sánchez, E. Nuevos vidrios del sistema $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{P}_2\text{S}_5$ para aplicaciones en microbaterías de litio. *Ingenierías IX-33*: 8-16. (2006).

RESUMEN AUTOBIOGRAFICO

Zoulfia Nagamedianova

Candidato para el Grado de Doctor en Ciencias

con Especialidad en Ingeniería Cerámica

Tesis: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN NUEVO TIO-SISTEMA
VÍTREO $\text{Li}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3$

Campo de Estudio: Materiales Cerámicos

Biografía:

Datos Personales: Nacida en Angren, Uzbekistán, el 16 de Febrero de 1971, hija de Ajundian Nagamedianov y Zilya Garipova.

Educación: Egresada de la Universidad Estatal de Moscú "Lomonosov", grados obtenidos de Licenciatura y de Maestría en Ciencias Químicas en 1994.

Experiencia Profesional: Investigadora de procesos químicos en VITRO desde 2000 a 2002, traductora ruso-español-inglés de los procesos tecnológicos en AMIGE desde 2005, Maestra de Asignatura de la Universidad Autónoma de Nuevo León desde 2003.

