



**Desarrollo de un electrolito sólido a base de sulfuros para aplicación en baterías ion  
litio de estado sólido**

Sara Giraldo Montoya

Tesis de maestría presentada para optar al título de Magíster en Ingeniería de Materiales

Asesor

Jorge Andrés Calderón Gutiérrez, Doctor (PhD) en Ingeniería de Materiales

Universidad de Antioquia  
Facultad de Ingeniería

Maestría en Ingeniería de Materiales

Medellín, Antioquia, Colombia

2022

<b>Cita</b>	(Sara Giraldo Montoya, 2022)
<b>Referencia</b>	Giraldo Montoya, S. (2022). <i>Desarrollo de un electrolito sólido a base de sulfuros para aplicación en baterías ion litio de estado sólido</i> [Tesis de maestría]. Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia.
<b>Estilo APA 7 (2020)</b>	



Maestría en Ingeniería de Materiales, Cohorte XI.

Grupo de Investigación Centro de Investigación, Innovación y Desarrollo de Materiales (CIDEMAT).

Sede de Investigación Universitaria (SIU).



Seleccione biblioteca, CRAI o centro de documentación UdeA (A-Z)

**Repositorio Institucional:** <http://bibliotecadigital.udea.edu.co>

Universidad de Antioquia - [www.udea.edu.co](http://www.udea.edu.co)

**Rector:** John Jairo Arboleda Céspedes.

**Decano/Director:** Jesús Francisco Vargas Bonilla.

**Jefe departamento:** Francisco Javier Herrera Builes.

El contenido de esta obra corresponde al derecho de expresión de los autores y no compromete el pensamiento institucional de la Universidad de Antioquia ni desata su responsabilidad frente a terceros. Los autores asumen la responsabilidad por los derechos de autor y conexos.

*“Lo importante es no dejar de cuestionar. La curiosidad tiene su propia razón de existir”*  
(A. Einstein)

## **Agradecimientos**

A mi familia por su apoyo incondicional, principalmente, a mi madre por ser mi pilar.

A mi tutor, el profesor Jorge Andrés Calderón antes que nada por la oportunidad y después por sus enseñanzas, comprensión y esfuerzo para lograr sacar adelante este estudio.

A los profesores Kiyoharu Tadanaga, Carolina Rosero y Akira Miura por su hospitalidad durante la pasantía en laboratorio en la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería en Hokkaido University (Sapporo - Japón). Especialmente, por sus enseñanzas en el campo de las baterías de estado sólido.

A todos los integrantes del centro de Investigación, innovación y desarrollo- CIDEMAT, por todas sus enseñanzas en todos los aspectos de la vida y por ser una familia.

Agradezco el apoyo económico brindado por el Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación – COLCIENCIAS a través de su programa de formación Doctorados nacionales con apoyo a estudiantes de maestría y a la Universidad de Antioquia con su programa de becas para estudiantes de maestría.

## Resumen

Las baterías de iones de litio han sido ampliamente utilizadas como fuentes de energía; son uno de los tipos más populares de baterías recargables para dispositivos electrónicos portátiles. Sin embargo, las baterías recargables de litio convencionales usan electrolitos líquidos orgánicos generando graves problemas de seguridad. Para eliminar los peligros de inflamabilidad y fugas, los electrolitos líquidos orgánicos se reemplazan con electrolitos sólidos inorgánicos. Esto da lugar a las baterías de iones de litio de estado sólido (ASSB). Se han investigado varios tipos de electrolitos sólidos, incluidos los del tipo de sulfuro en los sistemas  $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$  (LPS) que exhiben una alta conductividad iónica. La cristalización de los vidrios  $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$  aporta buena flexibilidad y conductividad iónica. La síntesis en fase líquida de estos materiales permite abordar temas cruciales para las baterías de próxima generación como lo son el escalado, con la obtención de rutas químicas compatibles con procesos industriales.

Para el desarrollo de este trabajo, se propuso la incorporación de nuevas funcionalidades para electrolitos de tipo sulfuro (SSE), mediante la adición de dopantes, como el zirconato de litio y el sulfuro de molibdeno, que brindaran mayor estabilidad química y electroquímica al material. El desarrollo se hizo alrededor del factor más relevante para estos materiales como lo es el tratamiento térmico que permite la precipitación de fases metaestables de conductividades iónicas deseables, como la fase beta  $\text{Li}_3\text{PS}_4$ . Se evaluó también el efecto de la concentración del dopante en el material. Durante la evaluación de los materiales se encontró que para el dopaje con zirconato de litio no se alcanza una reacción completa cuando este está en una relación de 1 y 3%, pero si puede ser prometedor para una relación del 5%. La conductividad iónica prácticamente permanece constante, pese a la incorporación del dopante. De manera similar sucedió en el dopaje con el sulfuro de molibdeno, encontrándose que la conductividad iónica logra mantenerse en el orden de magnitud de  $10^{-4}$  S/cm. Aceptable para este tipo de materiales.

En el estudio del tratamiento térmico se evaluaron tres temperaturas claves alrededor de la precipitación de fases metaestables. Se logró identificar que a 260°C precipitan fases termodinámicamente estables y que las mejores condiciones para lograr una mayor conductividad iónica y mayor precipitación de la fase beta  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  están dadas para un tratamiento a 220°C por 3 horas.

### *Abstract*

Lithium-ion batteries have been widely used as power sources; they are one of the most popular types of rechargeable batteries for portable electronic devices. However, conventional rechargeable lithium-ion batteries use organic liquid electrolytes, creating serious safety concerns. To eliminate flammability and leakage hazards, organic liquid electrolytes are replaced with inorganic solid electrolytes. This gives rise to solid-state lithium-ion batteries (ASSB). Several types of solid electrolytes have been investigated, including sulfide-type electrolytes in  $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$  (LPS) systems that exhibit high ionic conductivity. Crystallization of  $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$  glasses provides good flexibility and ionic conductivity. The liquid-phase synthesis of these materials allows addressing crucial issues for next-generation batteries such as scaling, with the obtaining of chemical routes compatible with industrial processes.

For the development of this work, the incorporation of new functionalities for sulfide-type electrolytes (SSE) was proposed, through the addition of dopants, like lithium zirconate and molybdenum sulfide, that provide greater chemical and electrochemical stability. The development was done around the most relevant factor for these materials, which is the thermal treatment that allows the precipitation of metastable phases of desirable ionic conductivities, such as the beta phase  $\text{Li}_3\text{PS}_4$ . The effect of the dopant concentration in the material was also evaluated. The evaluation of the materials found that for doping with lithium zirconate a complete reaction is not achieved when this is in a ratio of 1 and 3%, but it can be promising for a ratio of 5%. Although in neither case does it increase the ionic conductivity. For molybdenum sulfide, there is also no improvement in the electrochemical

response, however, it manages to remain in the order of magnitude of  $10^{-4}$  S/cm. Acceptable for this type of materials.

In the heat treatment study, three key temperatures around the precipitation of metastable phases were evaluated. It was identified that at 260°C thermodynamically stable phases precipitate and that the best conditions for higher ionic conductivity and higher precipitation of the beta phase  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  are given for a treatment at 220°C for 3 hours.

**Keywords:** Ion Lithium Battery, All Solid-State lithium-ion Batteries, Sulfide Solid Electrolytes.

# Contenido

<b>1</b>	<b>Introducción.....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Estado del arte.....</b>	<b>3</b>
2.1	Baterías.....	3
2.2	Baterías ion litio .....	4
2.3	Electrolitos. ....	9
	<i>Electrolitos líquidos.....</i>	<i>9</i>
	<i>Electrolitos sólidos .....</i>	<i>10</i>
2.4	Electrolitos sólidos tipo sulfuro.....	14
2.5	Uso de dopantes en electrolitos sólidos.....	22
<b>3</b>	<b>Hipótesis.....</b>	<b>24</b>
<b>4</b>	<b>Objetivos .....</b>	<b>24</b>
4.1	Objetivo general .....	24
4.2	Objetivos específicos.....	24
<b>5</b>	<b>Métodos y condiciones experimentales .....</b>	<b>25</b>
5.1	Síntesis .....	25
	<i>Electrolito sólido base <math>75\text{Li}_2\text{S} \cdot 25\text{P}_2\text{S}_5</math>. ....</i>	<i>27</i>
5.2	Estudio de la relación entre la concentración de precursores y dopantes en los materiales compuestos.....	28
5.3	Estudio de la influencia del tratamiento térmico en la conductividad iónica del material compuesto. ....	29
5.4	Caracterización electroquímica del electrolito: Espectroscopia de impedancia electroquímica.....	31
5.5	Caracterización estructural: Difracción de rayos X.....	32
<b>6</b>	<b>Resultados y análisis.....</b>	<b>33</b>
6.1	Caracterización estructural.....	33
	<i>Conclusiones parciales de la caracterización estructural .....</i>	<i>40</i>
6.2	Caracterización electroquímica del SSE .....	40
	<i>Efecto del dopaje con <math>\text{MoS}_2</math> en la conductividad del electrolito sólido .....</i>	<i>45</i>
	<i>Efecto del dopaje con <math>\text{Li}_2\text{ZrO}_3</math> en la conductividad del electrolito sólido.....</i>	<i>51</i>

	<i>Conclusiones parciales del efecto de la adición de dopantes al material base en la conductividad iónica del material</i> .....	54
6.3	<i>Efecto de la temperatura en la EIS</i> .....	55
<b>7</b>	<b>Conclusiones generales</b> .....	<b>58</b>
<b>8</b>	<b>Trabajos futuros</b> .....	<b>59</b>
<b>9</b>	<b>Bibliografía</b> .....	<b>60</b>

## Lista de Figuras

<i>Figura 1.</i>	Esquema del principio de funcionamiento de una batería ion-Li: En el electrodo positivo las esferas rojas corresponden a átomos de oxígeno, las blancas a Cobalto (u otros metales de transición) y las negras a litio.....	5
<i>Figura 2.</i>	Ilustración esquemática de las clasificaciones de las baterías de iones de litio predominantes[13].....	8
<i>Figura 3.</i>	Esquema de una ASSB con dos electrodos compuestos y un separador de electrolito sólido [15]. .....	8
<i>Figura 4.</i>	Conductividad iónica total de conductores de iones de litio en estado sólido a temperatura ambiente [22]. .....	14
<i>Figura 5.</i>	Esquema de la ruta de síntesis llevada a cabo para la obtención de los electrolitos sólidos. ....	26
<i>Figura 6.</i>	Reactor de atmósfera controlada para síntesis de compuestos base sulfuros. ....	28
<i>Figura 7.</i>	Diseño experimental para la concentración de los materiales obtenidos mediante el dopaje con MoS <sub>2</sub> y Li <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> .....	29
<i>Figura 8.</i>	Diagrama de fase de estructura local. ....	30
<i>Figura 9.</i>	Diseño experimental para el tratamiento térmico de los materiales obtenidos mediante el dopaje con MoS <sub>2</sub> y Li <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> . ....	31
<i>Figura 10.</i>	Celda Swagelok de dos electrodos empleada en los ensayos electroquímicos EIS. ....	32
<i>Figura 11.</i>	Patrones de DRX de los materiales de referencia LPS. ....	36
<i>Figura 12.</i>	Patrones de DRX de materiales dopados con MoS <sub>2</sub> . ....	38
<i>Figura 13.</i>	Patrones de DRX de los materiales dopados con Li <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> .....	39
<i>Figura 14.</i>	Celda empleada en los ensayos electroquímicos EIS. ....	42
<i>Figura 15.</i>	Diagrama de Nyquist del material LPS-1 a diferentes presiones aplicadas en la celda electroquímica. ....	43
<i>Figura 16.</i>	Diagramas de Nyquist del material de estudio LPS-1 a diferentes tiempos. ....	44
<i>Figura 17.</i>	Diagramas de conductividad de los materiales LPS dopados con MoS <sub>2</sub> en función del tiempo y la temperatura de tratamiento térmico. a) conductividad iónica a 220°C. b) conductividad iónica a 240°C. c) conductividad iónica a 260°C. d) conductividad iónica para un tratamiento	

térmico (TT) de 1 hora. e) conductividad iónica para un TT de 2 horas. f) conductividad iónica para un TT de 3 horas. ....	47
<b>Figura 18.</b> Comparativo de los diagramas de Nyquist los materiales dopados con MoS <sub>2</sub> con tratamiento térmico a 220°C a diferentes tiempos. ....	49
<b>Figura 19.</b> Comparativo de los diagramas de Nyquist los materiales dopados con MoS <sub>2</sub> con tratamiento térmico a 240°C a diferentes tiempos. ....	50
<b>Figura 20.</b> Comparativo de los diagramas de Nyquist los materiales dopados con MoS <sub>2</sub> con tratamiento térmico a 260°C a diferentes tiempos. ....	51
<b>Figura 21.</b> Comparativo de los diagramas de Nyquist los materiales dopados con Li <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> con las diferentes condiciones tratamiento térmico para a) una concentración de 1% del dopante Li <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> , b) 3% de Li <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> y c) 5% de Li <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> . ....	53
<b>Figura 22.</b> Dependencia de la conductividad iónica con la temperatura del electrolito sólido LPS dopando con MoS <sub>2</sub> a) Gráfico de Arrhenius, b) Diagrama de Nyquist a diferentes temperaturas....	57
<b>Figura 23.</b> Dependencia de la conductividad iónica con la temperatura del electrolito sólido LPS dopando con Li <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> a) Gráfico de Arrhenius, b) Diagrama de Nyquist a diferentes temperaturas.	57

## Lista de tablas

<b>Tabla 1.</b> Conductividad iónica reportada en la literatura para los SE más comunes del sistema LPS. ....	21
<b>Tabla 2.</b> Parámetros de red usados para el refinamiento de los DRX obtenidos y cantidad de fases presentes para diferentes materiales representativos. Representados en las Figuras 11,12 y 13.....	35
<b>Tabla 3.</b> Conductividad iónica del material base de estudio LPS-1 a diferentes tiempos. ....	44
<b>Tabla 4.</b> Conductividad iónica de los diferentes materiales LPS obtenidos con el dopante MoS <sub>2</sub> a las condiciones propuestas en la metodología. ....	48
<b>Tabla 5.</b> Conductividad iónica de los diferentes materiales obtenidos con el dopante Li <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> a las condiciones propuestas en la metodología. ....	54

## Lista de abreviaturas

LIB	Batería de ion litio
ASSB	Batería de estado sólido
SE	Electrolito sólido
OLE	Electrolito líquido orgánico
SSE	Electrolito sólido de sulfuro
ISE	Electrolito sólido inorgánico
Li <sub>2</sub> S	Sulfuro de litio
P <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	Pentasulfuro de fósforo
LPS	Sulfuros de vidrios ternarios Li – P – S
Li <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub>	Zirconato de litio
MoS <sub>2</sub>	Sulfuro de Molibdeno
DRX	Difracción de rayos X.
EIS	Espectroscopía de impedancia electroquímica

# 1 Introducción

En la actualidad, el acceso a la energía se ha vuelto vital para el progreso tanto de las personas como de la economía, es por esto que factores como el incremento poblacional y las necesidades tecnológicas han generado un aumento en el consumo de energía eléctrica. La energía eléctrica proviene en su mayoría, de fuentes no renovables a base de combustibles fósiles; en las últimas tres décadas más del 80% de la energía que utilizamos se produjo a partir de estos; con lo anterior, la implementación excesiva de tecnologías para la generación y posterior suministro de energía ha ocasionado un fuerte impacto ambiental. El efecto invernadero, la lluvia ácida y el calentamiento global son las más destacadas consecuencias de este fenómeno. Debido a lo planteado, se ha vuelto una prioridad la investigación e innovación en energías limpias como las renovables, baterías, hidrógeno, bioenergía y captura, utilización y almacenamiento de carbono. Para satisfacer las necesidades es importante tener en cuenta que tanto la generación como el consumo de electricidad no son constantes y esto hace necesario el desarrollo en tecnologías de almacenamiento de mayor capacidad para fuentes intermitentes con el fin de poder emplear energía en cualquier momento, inclusive, en zonas no interconectadas [1], [2].

Los sistemas de almacenamiento de energía proporcionan una amplia gama de enfoques tecnológicos. Para ayudar a comprender los diversos enfoques que se están implementando actualmente la asociación de almacenamiento de energía ha creado las siguientes categorías: baterías de estado sólido, almacenadores electroquímicos incluidas baterías y condensadores químicos avanzados; baterías de flujo, donde la energía se almacena directamente en la solución del electrolito para una vida útil más larga; volantes, los cuales constan de dispositivos mecánicos que aprovechan la energía de rotación para suministrar electricidad instantánea; almacenamiento de energía de aire comprimido; almacenadores térmicos, con captura de calor y frío para crear energía a pedido y sistemas hidroeléctricos, creación de depósitos de energía a gran escala usando agua [3], [4].

Dentro de las baterías de estado sólido, los almacenadores electroquímicos, presentan una ventaja frente a los otros tipos de almacenamiento debido a su portabilidad. Por ejemplo, el

almacenamiento de energía química en baterías recargables de iones de litio, las cuales ofrecen la mayor densidad de energía volumétrica y gravimétrica entre las fuentes electroquímicas actualmente utilizadas. Desde su comercialización por Sony Corporation a principios de la década de 1990, las baterías de iones de litio se han utilizado ampliamente como fuentes de energía para dispositivos portátiles como computadoras, teléfonos móviles y cámaras digitales y recientemente, estas baterías se han usado intensamente como una tecnología de almacenamiento de energía para vehículos eléctricos y subestaciones [5]. Entre otros, el desarrollo de la industria automotriz eléctrica conduce a una búsqueda intensiva en la mejora de baterías de iones de litio para obtener una alta densidad de energía con capacidad de entregar altas corrientes [6].

Algunos avances han permitido, por ejemplo, la presentación en 2017 de Chevy Bolt y Tesla Model 3 los cuales marcan una nueva era para la industria automotriz. Ambos autos tienen más de 200 millas de alcance con una sola carga y son asequibles. Esto contribuirá a mejorar la calidad del aire, relacionado con la reducción de emisiones de dióxido de carbono. Este progreso se debe principalmente a las mejoras en el diseño de baterías de iones de litio en términos de capacidad de energía [7].

A pesar del gran avance, existen múltiples aspectos por mejorar en estos sistemas. En las baterías de iones de litio los electrodos, cátodo y ánodo, deciden en gran medida el rendimiento electroquímico, por ende, han sido ampliamente estudiados. Inicialmente las investigaciones se centraban en estos materiales activos y de hecho hoy día hay múltiples trabajos centrados en estos. Espinelas y olivinas son algunos de los más notorios en cuanto a cátodos; aleaciones de silicio, estaño y aluminio en cuanto a ánodos [5]. Por otra parte, las baterías convencionales usan electrolitos líquidos de naturaleza orgánica (OLE, por sus siglas en inglés) que son buenos conductores de los iones litio, pero, cuentan con una baja estabilidad química y física. Para eliminar los riesgos de seguridad por inflamabilidad y fugas y superar otros obstáculos referentes al uso de OLEs se ha implementado el uso de electrolitos sólidos (SEs, por sus siglas en inglés). Además, los SEs pueden proveer a las baterías de otras características importantes como una ventana electroquímica más amplia y un mayor rango de temperatura de trabajo [8].

En la actualidad, uno de los campos de investigación más activos en el campo de las LIBs es el desarrollo de SEs eficientes. Debido a que tanto la conductividad iónica como la eficiencia del dispositivo dependen del electrolito y éste delimita las aplicaciones de las mismas.

La fabricación de una batería a partir de celdas electroquímicas que utilicen un SE, bien sea vítreo, sólido cristalino o sólido polimérico podría también evitar el cortocircuito de las celdas bloqueando el crecimiento dendrítico de litio hacia el electrodo positivo, evitaría problemas de co-intercalación del disolvente, la estabilidad electroquímica sería en algunos casos más amplia que la de los electrolitos líquidos probados hasta ahora, sobre todo a potenciales muy bajos, y se evitarían problemas de disolución o degradación del material activo. No obstante, el uso de SE introduce limitaciones importantes. Por ejemplo, se debe tener en cuenta que los OLEs tienen altas conductividades iónicas a temperatura ambiente del orden de  $10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ .

Dentro de los posibles materiales para la construcción de SEs se han considerado polímeros, óxidos y sulfuros, siendo los últimos, los materiales más prometedores por su mayor conductividad de iones litio debido a la mayor polarizabilidad de los aniones sulfuro. Sin embargo, los sulfuros sufren de baja estabilidad en el ambiente, ya que al entrar en contacto con la humedad generan sulfuro de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}$ ) un compuesto que degrada el electrolito, y con ello la funcionalidad de la batería [9]. Se ha reportado el uso de aditivos adecuados para ayudar a obtener una mayor conductividad iónica que permita aumentar la densidad de corriente y mejorar la estabilidad química de estos materiales.

## **2 Estado del arte**

### **2.1 Baterías**

Las baterías son dispositivos electroquímicos que convierten la energía química en energía eléctrica [10], es decir, son almacenadores de energía eléctrica en forma de energía química cuyo almacenamiento se da en los componentes activos de la batería (electrodos). Para su

funcionamiento se hace necesario introducir un voltaje al sistema. Los dos electrodos poseen potenciales químicos diferentes, fijados y determinados por la química de cada uno. Cuando los electrodos se conectan por medio de un circuito externo a un dispositivo que demanda energía, los electrones circulan de manera espontánea desde el potencial químico más negativo hacia el más positivo. En este proceso, se da también un movimiento iónico que mantiene un balance de carga mientras los electrones fluyen por el circuito externo; esto ocurre a través del electrolito [11].

Las baterías se pueden clasificar de acuerdo a la reversibilidad de sus procesos, cuando la reacción electroquímica es irreversible se trata de una batería primaria, cuando la reacción es reversible se conoce como batería secundaria; éstas últimas tienen como característica principal que son recargables y en el proceso de descarga, al igual que la batería primaria, entrega energía eléctrica a través del circuito exterior utilizando su energía química. Durante el proceso de carga, la energía eléctrica de un suministro externo se transforma en energía química y se almacena en la batería [10]. Las baterías secundarias tienen un uso más eficiente de los recursos y por ende protegen el medio ambiente.

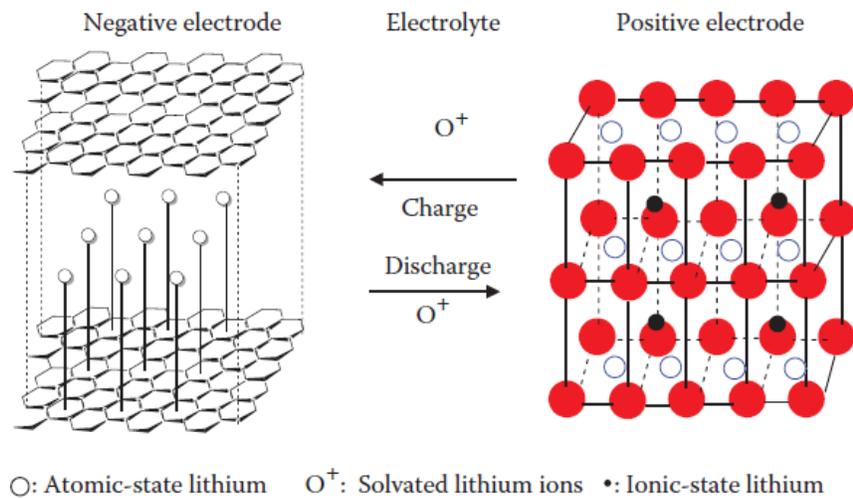
El cátodo, el ánodo y el electrolito, controlan directamente las propiedades físicas y electroquímicas de una batería. En las últimas décadas, la investigación de la batería se centró en los materiales de cátodo y ánodo. Sin embargo, la importancia del electrolito no debe ser abandonada entre otras cosas porque de él depende la vida útil y la seguridad de la batería. Además, la producción total de energía de la batería está directamente relacionada con la influencia de las reacciones secundarias parásitas y eventualmente depende de la elección del electrolito [11].

## **2.2 Baterías ion litio**

Los sistemas de baterías secundarias, especialmente las baterías recargables de iones de litio (LIBs), han evolucionado rápidamente para adaptarse a algunas aplicaciones de almacenamiento de energía. El gran atractivo de la tecnología del litio proviene del hecho de

que el litio es más ligero que los metales implementados en las baterías anteriores a su invención, como el plomo (Pb) y el níquel (Ni). Además, el voltaje de las LIBs también es significativamente más alto porque el litio es el elemento más electropositivo que se encuentra en la naturaleza.

La *Figura 1* ilustra el principio del proceso de carga y descarga en una LIB. Este consiste básicamente en utilizar dos materiales de estructura abierta como electrodos. Durante el proceso de carga, los iones de litio se desintercalan de la estructura del cátodo, liberando un electrón y se intercalan en la estructura del ánodo quien gana el electrón para convertirse en litio en estado atómico. Mientras en la descarga, el litio en estado atómico en el ánodo pierde un electrón para convertirse en ion  $\text{Li}^+$  e intercalarse nuevamente en la red del cátodo, ganando un electrón [1], [10].



**Figura 1.** Esquema del principio de funcionamiento de una batería ion-Li: En el electrodo positivo las esferas rojas corresponden a átomos de oxígeno, las blancas a Cobalto (u otros metales de transición) y las negras a litio [10].

Usualmente, se usan óxidos metálicos para la fabricación de electrodos positivos, los más usados son óxido de cobalto de litio, óxido de litio y níquel, óxido de litio y manganeso, óxido de vanadio, e incluso óxidos de hierro. Las estructuras de estos materiales son principalmente en capas, tipo espinela o tipo olivina. Entre los requisitos más relevantes para su desarrollo estos deben contar con un alto potencial redox, buena conductividad electrónica, estabilidad química y no debe reaccionar con el electrolito en todo el rango de voltaje e idealmente debe ser económico, no tóxico y amigable ambientalmente [10].

Respecto al ánodo, los materiales investigados incluyen materiales de carbono grafítico, carbono amorfo, nitruros, materiales a base de silicio, materiales a base de estaño, nuevas aleaciones, nano-óxidos y otros materiales. No obstante, el litio metálico es el electrodo ideal debido a su alta capacidad específica ( $3860 \text{ mAhg}^{-1}$ ) y baja densidad ( $0,59 \text{ gcm}^{-3}$ ) además, de ser el material con menor potencial electroquímico negativo ( $-3,04 \text{ V}$ ) tomando como referencia el potencial estándar de hidrógeno. A pesar de lo anterior, el litio metálico sufre de crecimiento de dendritas y expansión de volumen infinito durante el ciclo lo que conduce a un rendimiento electroquímico deficiente y a graves problemas de seguridad [12], [13].

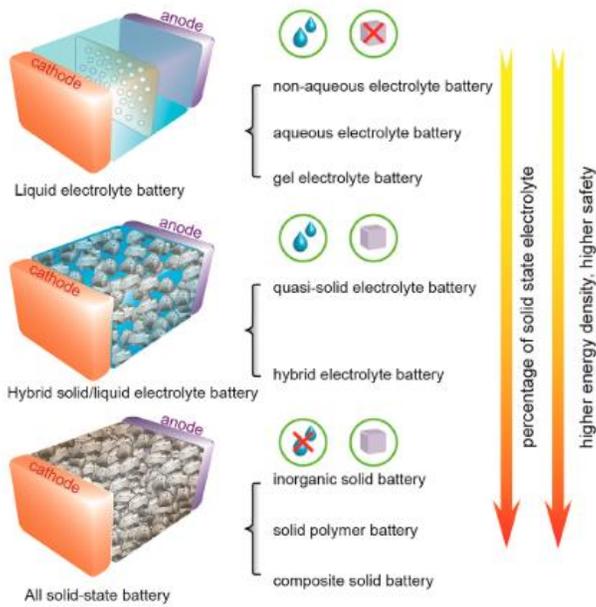
Finalmente, los electrolitos actualmente en uso y en investigación incluyen electrolitos líquidos orgánicos, electrolitos totalmente sólidos y electrolitos poliméricos. Entre las características más relevantes para el uso de un electrolito esta una alta conductividad iónica ( $\approx 10^{-3}, 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ ) en un amplio rango de temperatura, baja conductividad electrónica, amplia ventana electroquímica y estabilidad química [10]. Actualmente, la mayoría de las baterías son a base de OLEs debido a su alta conductividad iónica de hasta  $10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ .

Como las baterías modernas alcanzaron un período de desarrollo de cuello de botella debido a la densidad de energía baja y las preocupaciones de seguridad de los electrolitos inflamables surgen las baterías de estado sólido (SSB, por sus siglas en inglés), las cuales han evidenciado facilidades para la miniaturización y la flexibilidad, por lo tanto, son más adecuados como fuente de alimentación de dispositivos flexibles como baterías penetrables y pantallas flexibles [14].

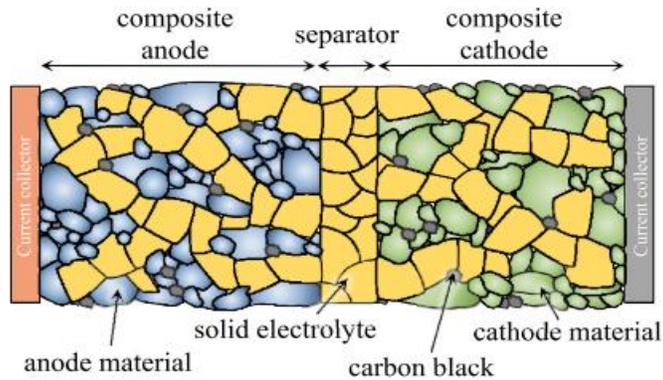
Se hace oportuno comprender que existen SSBs con una pequeña cantidad de electrolito líquido y las cuales algunos artículos definen como baterías “cuasi-sólidas” o “sólidas híbridas”. Dado que las gotas de electrolito líquido marcarán una gran diferencia en el rendimiento de la batería, pueden surgir controversias con tales descripciones. Una clasificación adecuada para baterías según contengan líquido o no, para evitar confusiones se presenta en la *Figura 2*, aquí se clasifican tres tipos de baterías según la cantidad de líquido y el porcentaje de SE en las baterías ensambladas.

El primer tipo de batería es la LIB mostrada en la *Figura 1*. Considera que el transporte de iones ocurre solo en la fase líquida; se tienen en cuenta electrolitos líquidos acuosos y no acuosos. Además, se incluyen aquellas baterías donde se agrega un polímero en gel al electrolito líquido para mejorar la resistencia mecánica. En el segundo tipo se encuentran las baterías híbridas que contienen electrolitos líquidos y de estado sólido. Normalmente, la fase líquida se añade en el lado del cátodo para obtener suficiente contacto entre las partículas del cátodo y el SE. Finalmente, en el tercer tipo están las baterías completas de estado sólido (ASSB-All Solid State Batteries). No hay fase líquida presente en este tipo de batería; los cátodos generalmente se combinan con los SEs para proporcionar canales de transporte iónico, por ejemplo, ASSB inorgánicos, baterías de polímero sólido, ASSB de compuestos polímero/cerámica, etc. Las ASSBs se consideran candidatas prometedoras compatibles con ánodos de metal de litio y su estructura se evidencia en la *Figura 3*.

Las ASSBs se conocen también como baterías de próxima generación donde se espera lograr un gran aumento de la densidad de energía volumétrica, logrando reducir el volumen y el peso de la celda con la integración exitosa del ánodo de litio y materiales de cátodo de alto voltaje. Sin embargo, todavía existen desafíos para el desarrollo de ASSBs de bajo costo y escalables industrialmente.



**Figura 2.** Ilustración esquemática de las clasificaciones de las baterías de iones de litio predominantes [13].



**Figura 3.** Esquema de una ASSB con dos electrodos compuestos y un separador de electrolito sólido [15].

## 2.3 Electrolitos.

Los electrolitos forman una parte esencial del diseño de una batería de alto rendimiento. Pues, los materiales electrolíticos de alto rendimiento tienen una gran influencia en las baterías. Cada tipo de electrolito tiene propiedades únicas, así un mismo electrodo puede funcionar de manera diferente en diferentes sistemas de electrolitos, como resultado, los electrolitos son uno de los componentes más críticos para construir sistemas de almacenamiento de energía de alto rendimiento y se hace necesaria una comprensión de sus propiedades fisicoquímicas para desarrollar sistemas superiores de próxima generación. Además, las características electroquímicas en muchas condiciones de aplicación posibles (por ejemplo, sobrecarga y ambiente de baja temperatura, etc.) son valiosas para aplicar los nuevos sistemas de baterías en aplicaciones prácticas.

### *Electrolitos líquidos*

Las LIBs de última generación utilizan con mayor frecuencia electrolitos líquidos, pero, dado que el potencial del electrodo negativo de las LIBs es cercano al del metal de litio, el electrodo negativo es relativamente activo e inestable en soluciones acuosas. Por lo tanto, se usa un solvente orgánico, no acuoso, como vehículo de iones de litio. La mezcla de un solvente orgánico con una sal de litio constituye el OLE, que, además es un componente importante de los electrolitos tipo polímero en gel [10].

En la actualidad uno de los sistemas más usados es el hexafluorofosfato de litio ( $\text{LiPF}_6$ ) disuelto en solventes orgánicos como carbonato de etileno (EC) y carbonato de dimetilo (DMC) y exhibe una conductividad iónica de aproximadamente  $10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ . Pero, la alta inflamabilidad de los solventes orgánicos (punto de inflamación  $150^\circ\text{C}$  para el EC y  $18^\circ\text{C}$  para el DMC) presenta riesgos de seguridad durante el funcionamiento de una batería. Además, los OLEs se agotan durante los ciclos de carga/descarga, entonces, estas baterías normalmente contienen cantidades adicionales de electrolito para superar el agotamiento durante el ciclo prolongado, lo que aumenta los costos de fabricación [16].

Los electrolitos líquidos son ampliamente usados en dispositivos con requisitos de alto rendimiento debido principalmente a su alta difusividad iónica e interfaces de contacto favorables. Sin embargo, teniendo en cuenta los requisitos críticos de seguridad como la formación de dendritas, la estabilidad térmica, la toxicidad y las propiedades inflamables de los OLEs, la investigación futura debe centrarse en mejorar su estabilidad electroquímica y térmica y el carácter ecológico de estos. También es importante resaltar que se han considerado como candidatos prometedores los electrolitos a base de líquidos iónicos debido su alta estabilidad [11], pero su costo es un problema vital para aplicaciones prácticas.

### ***Electrolitos sólidos***

El nacimiento de la electroquímica de estado sólido basada en compuestos sólidos, conductores iónicos puros, data de finales del siglo XIX y comienzos del XX. Sin embargo, el interés por la implementación de estos materiales no surgió sino hasta la actualidad como consecuencia de la demanda de mayor seguridad, flexibilidad y densidad de energía para dispositivos avanzados de almacenamiento de energía.

En cuanto al mecanismo de transporte de iones en los OLEs el transporte depende del movimiento sincrónico de los cationes y aniones en el medio líquido; mientras que, en los SEs el mecanismo de transporte depende principalmente de la concentración y distribución de los defectos, debido a que los iones migran a través de la red cristalina [17].

La conductividad iónica en los SEs cristalinos está muy limitada por la movilidad de las especies que van a través de los defectos intersticiales, vacancias y los espacios intersticiales de la estructura. La ecuación (1) de Arrhenius es el principal modelo que describe el mecanismo de transporte de iones en los SEs, para la cual la conductividad iónica se representa como:

$$\sigma(T) = \sigma_0 e^{-E_a / K_b T} \quad (\text{Ecu. 1})$$

Donde  $\sigma_0$  se relaciona con el número de portadores de carga,  $E_a$  representa la energía de activación,  $T$  es la temperatura en Kelvin y  $K_b$  es la constante Boltzmann. Una energía de activación ( $E_a$ ) pequeña, genera una mayor conductividad iónica.

Los SEs son conductores de iones únicos con un mayor número de transferencia de  $\text{Li}^+$  (cercano a 1), en comparación con el de los OLEs ( $\approx 0.4-0.5$ ). Dado lo anterior, la conducción de iones de algunos SEs tiene la capacidad de superar la de los OLEs. Para lograr una alta conductividad iónica, un cristal debe cumplir varias condiciones; tener una gran cantidad de iones móviles para conducir, debe haber una gran cantidad de sitios disponibles para que los iones móviles migren, los sitios ocupados y vacíos deben ser energéticamente similares para que los iones móviles no tengan que superar una gran barrera energética para migrar y debe tener canales relativamente abiertos que puedan actuar como vías de conducción [16].

En una ABBS el SE reemplaza tanto el OLE como el separador de las baterías convencionales. Además, de una alta conductividad iónica, los SEs deben cumplir con unos requisitos básicos como una conductividad electrónica despreciable y una amplia ventana de estabilidad electroquímica [10], [18].

Los electrolitos sólidos se pueden clasificar en orgánicos (poliméricos), inorgánicos y compuestos. A su vez, los electrolitos sólidos inorgánicos se pueden dividir en sistemas de óxido y sistemas de sulfuro.

Dentro de las investigaciones previas se puede resaltar que tanto los electrolitos inorgánicos como los poliméricos, sufren de una baja conductividad iónica, en comparación con los OLEs. Sin embargo, gracias a tener una ventana electroquímica más amplia, que los hace más compatibles con ánodos de Litio metálico y cátodos de alto voltaje, el uso de SEs aumenta en gran medida la densidad de energía de las baterías [14].

El electrolito líquido  $\text{LiPF}_6$  en EC/DMC que exhibe una conductividad iónica de  $10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$  a temperatura ambiente. Por otro lado, el SE de oxinitruro de litio y fósforo (LiPON) exhibe una conductividad iónica mucho más baja de  $10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$  [16]. De igual forma, los electrolitos sólidos poliméricos (ESP), aunque, cuentan con excelentes propiedades mecánicas y fácil

preparación [11], también tienen baja conductividad iónica. El óxido de polietileno (PEO), exhibe una conductividad iónica del orden de  $10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$  a temperatura ambiente [19].

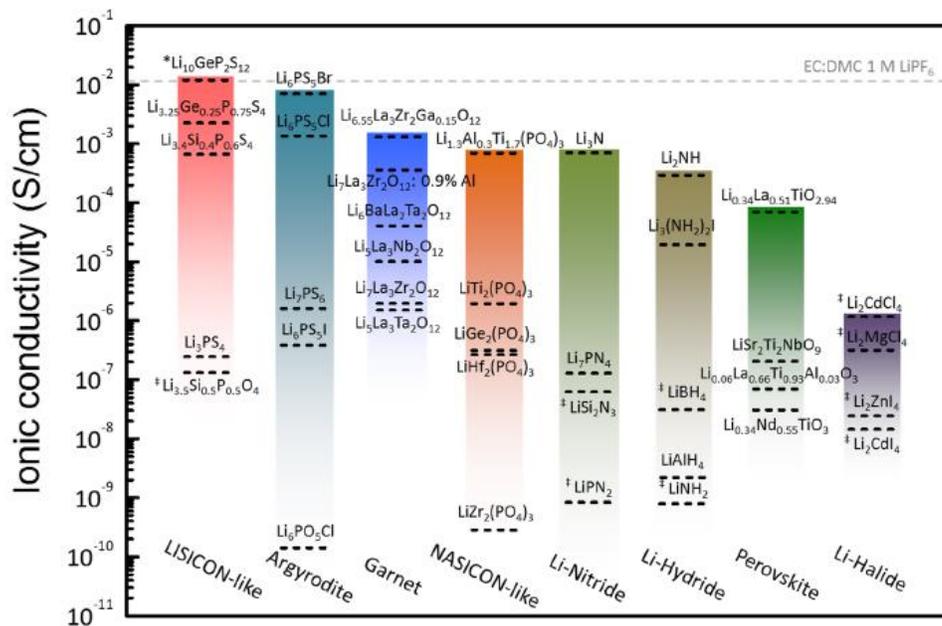
Las disparidades en las propiedades de los SEs inorgánicos y poliméricos llevaron a investigaciones en las cuales se combinan ambos para formar lo que se conoce como electrolitos sólidos compuestos (ESC). La motivación preliminar de esta combinación es tener SEs con mejores propiedades mecánicas y aumentar la compatibilidad interfacial con los materiales activos [20]. Por ejemplo, un caso de éxito lo reportaron X. Yao e investigadores [21], en cual el SE inorgánico  $\text{Li}_6\text{PS}_6\text{Cl}$  combinado con polímero PEO, mostró mejoras en las propiedades mecánicas, mayor conductividad iónica, e inhibición del crecimiento de dendritas en la interfaz con el material activo, además, el ESC fue estable con el ánodo de litio.

A pesar de los esfuerzos realizados y como se evidencia con lo antes mencionado para lograr aplicaciones prácticas exitosas aún se debe hacer un esfuerzo por resolver problemas de baja conductividad iónica, alta resistencia interfacial y baja estabilidad. El uso de polímeros, aunque ha mostrado resultados atractivos sigue presentando problemas de seguridad, es por esto que muchos SEs inorgánicos se han investigado con gran detalle en los últimos años, incluidos NASICON, granate, perovskita, LISICON, LiPON,  $\text{Li}_3\text{N}$ , sulfuro, argirodita y antiperovskita. Una vista general de estos materiales se presenta en la *Figura 4*, allí se comparan de acuerdo a las conductividades iónicas totales a temperatura ambiente y se dividen de acuerdo a las estructuras y composiciones [22].

El análisis de esta figura presenta una serie de familias estructurales con altas conductividades iónicas en el rango de  $10^{-2}$  a  $10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ ; un rasgo importante que se evidencia es que la conductividad de iones de litio dentro de cada familia estructural puede variar mucho, de 5 a 6 órdenes de magnitud. De esto se puede concluir que las conductividades iónicas son altamente sensibles a la composición y la estructura del sólido inorgánico, desafortunadamente, la correlación entre su conductividad iónica y la composición y/o estructura no se comprende completamente; por lo tanto, se deben realizar más estudios en esta área [11], [18], [22].

En la *Figura 4* se muestra una clase de conductores de litio derivados de la familia tio-LISICON ( $\text{Li}_{10}\text{MP}_2\text{S}_{12}$ ; siendo  $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$  o  $\text{Sn}$ ) que cobra interés pues ha demostrado tener una conductividad de iones litio muy alta alcanzando, como se evidencia en la figura, la conductividad del electrolito líquido  $\text{LiPF}_6$  en EC/DMC. El  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ , es un material que ha sido ubicado en la familia estructural similar a LISICON por su similitud química y estructural con los otros compuestos. Sin embargo, aunque este material exhibe hasta  $10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$  en su conductividad iónica, el alto costo de su materia prima (germanio) y la inestabilidad con el metal litio aún limitan su aplicación a gran escala en ASSBs.

En esta figura también se ven avances en los SEs de tipo óxido como las estructuras tipo granate que pueden alcanzar una conductividad iónica en el rango de  $\approx 10^{-3} - 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ . Pero, como se evidencia la conductividad iónica de los SEs de tipo sulfuro, como argirodita y tipo lisicon alcanza valores en un rango de  $\approx 10^{-3} - 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ , que es comparable a los OLEs.



**Figura 4.** Conductividad iónica total de conductores de iones de litio en estado sólido a temperatura ambiente [22].

## 2.4 Electrolitos sólidos tipo sulfuro

Los electrolitos a base de sulfuro con conductividad iónica adecuada, baja resistencia interfacial contra los electrodos y bajo costo de procesamiento son uno de los materiales de SEs inorgánicos más prometedores que podrían habilitar las ASSBs. Esta familia de materiales es bastante amplia y todavía se están realizando muchas investigaciones para su mejora.

Los átomos de azufre, a diferencia de los de oxígeno, tienen una menor electronegatividad que implica menor energía de unión a los iones litio, lo que hace que los iones  $\text{Li}^+$  tengan mayor movilidad con el anión sulfuro que con el anión oxido. Además de eso, el azufre tiene un radio atómico más grande que crea canales más espaciosos para la conducción de  $\text{Li}^+$  en la red cristalina [23]. También, los materiales de sulfuro son más maleables. Se pueden

empaquetar densamente mediante prensado en frío, generando mayor contacto y disminuyendo la resistencia al límite de grano [16]. Por lo antes mencionado, este tipo de electrolitos tienen la bondad de ser más fáciles de llevar a gran escala en comparación con SEs de tipo óxidos.

Los electrolitos sólidos de sulfuro (SSEs- Sulfide Solid Electrolytes) se clasifican en varios subgrupos de acuerdo con sus composiciones químicas: tiofosfatos, sulfuros de vidrios ternarios Li – P – S (LPS) y sus derivados, tio-LISICON y compuestos similares,  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  (LGPS) y compuestos similares; tiofosfatos de haluro o argirodita,  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$  (X = haluro); sulfuro sin fósforo y electrolitos de sulfuros vítreos [24].

El conductor superiónico LGPS como se mencionó anteriormente tiene un elevado precio de la fuente de Ge que limita su aplicación a gran escala y también el átomo de germanio es una especie electroactiva por lo que disminuye la estabilidad del SSE respecto al electrodo de litio [12]. Debido a esto, recientemente, mediante un método de dopaje con Si y Cl, se trabajó en un material de composición  $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$  que mostró una conductividad iónica de  $2.5 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$  a temperatura ambiente; este sistema aún se encuentra en estudio [16].

Materiales como argirodita  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  y sulfuros de vidrio ternario LPS, también tiene conductividades superiores a  $10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ . La combinación de alta conductividad iónica y procesamiento fácil sugiere que los materiales basados en los vidrios ternarios LPS, específicamente aquellos de composición  $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ , son prometedores para baterías de próxima generación.

Como contraparte, los SSEs son sensibles a la humedad. La hidrólisis, por las moléculas de agua en el aire, genera sulfuro de hidrógeno gaseoso ( $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ ) un gas que entre otras características es tóxico, inflamable y odorífero [25].

Estudios previos han mostrado como la variación en la composición de los LPS puede jugar a favor tanto de la conductividad como de la estabilidad en el ambiente. En cuanto a la conductividad iónica esta depende no solo de su orden estructural (cristalino frente a amorfo), sino también de la(s) fase(s) cristalina(s) que precipitan del vidrio madre. De acuerdo con Mizuno e investigadores [26] la formación de fases metaestables superiónicas es un factor

clave para desarrollar SSEs altamente conductores, Por lo general, la cristalización de los vidrios da como resultado una disminución de las conductividades porque precipitan cristales con conductividades bajas. Pero, la mejora de la conductividad en el sistema  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  se logró mediante la precipitación de fases metaestables a través del tratamiento térmico controlado de los vidrios prístinos.

Para el estudio de SEs de base  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  Mizuno e investigadores [26] prepararon tanto vidrios como vitrocerámicos, obteniendo estos últimos por tratamiento térmico de los vidrios prístinos, de composición estequiométrica  $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ . Las conductividades iónicas obtenidas fueron de  $5.4 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$  y  $3.2 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  a temperatura ambiente, respectivamente. Lo anterior evidenció una mayor conductividad iónica para el material vitrocerámico. Entre otros factores, debido a que en contraste con los vidrios madres las vitrocerámicas tienen mejor contacto entre polvos vítreos a causa de un ablandamiento de estos durante el tratamiento térmico.

En el caso del LPS amorfo (relación  $75\text{Li}_2\text{S}:25\text{P}_2\text{S}_5$ ) se ha informado una conductividad iónica de  $3.2 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  a temperatura ambiente y al calentar (hasta  $250^\circ\text{C}$ ), se obtienen conductividades ligeramente superiores, debido a la precipitación de una fase cristalina metaestable [27].

El precursor  $\text{P}_2\text{S}_5$  tiene los poliedros de coordinación  $\text{PS}_4$  que están conectados a otros tres poliedros mediante puentes  $\text{P} - \text{S} - \text{P}$ . La incorporación del modificador de vidrio  $\text{Li}_2\text{S}$  aumenta el contenido de azufre, rompe los puentes e introduce átomos de azufre terminales, con  $\text{Li}^+$  como contraión. Se necesita medio mol de  $\text{Li}_2\text{S}$  para reducir la conectividad de un poliedro de coordinación  $\text{PS}_4$  ( $\text{P} - \text{S} - \text{P} + \text{S} \rightarrow \text{P} - \text{S} + \text{S} - \text{P}$ ). En consecuencia, la relación 3 a 1 en el sistema  $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$ , que equivale a la relación 75:25, corresponde a la fórmula  $\text{Li}_3\text{PS}_4$ , en la que todos los átomos de azufre son terminales y solo deben estar presentes poliedros  $\text{PS}_4^{3-}$  [28].

Es decir, en el sistema binario  $(100-x) \text{Li}_2\text{S} - x\text{P}_2\text{S}_5$ , las composiciones varían de acuerdo a la relación que existe entre los precursores ( $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$ ) y para cada relación de precursores se

obtiene un compuesto cristalino, los más relevantes son:  $\text{Li}_2\text{P}_2\text{S}_6$  (1:1),  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  (3:1),  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  (7:3),  $\text{Li}_7\text{PS}_6$  (7:1) y  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$  (2:1, menos S). Para los anteriores sistemas se tienen los siguientes poliedros de coordinación ortotiofosfato ( $\text{PS}_4^{3-}$ , monómero), pirotiofosfato ( $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ , dímero), metatiodifosfato ( $\text{P}_2\text{S}_6^{2-}$ , dímero) e hipotiodifosfato ( $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ , P-P-dímero) [28].

Las composiciones  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  y  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  se han estudiado ampliamente, debido a que el primero exhibe una buena compatibilidad con el metal de litio, y el segundo demuestra una alta conductividad a temperatura ambiente. Generalmente,  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  se ha considerado como la composición más estable en este tipo de sistemas y posee tres tipos de fases cristalinas, ( $\alpha$ - $\text{Li}_3\text{PS}_4$ ,  $\beta$ - $\text{Li}_3\text{PS}_4$  y  $\gamma$ - $\text{Li}_3\text{PS}_4$ ). Entre estas fases, la fase  $\gamma$ - $\text{Li}_3\text{PS}_4$  muestra la conductividad iónica más baja,  $3 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$  a temperatura ambiente; mientras que la fase  $\beta$ - $\text{Li}_3\text{PS}_4$  tiene la mayor conducción iónica ( $\sim 10^{-4} \text{ S/cm}$ ) [26]. Es de tener en cuenta que al calentar la fase  $\gamma$ - $\text{Li}_3\text{PS}_4$  alrededor de  $195^\circ\text{C}$  esta pasa a la fase de alta conductividad iónica ( $\beta$ - $\text{Li}_3\text{PS}_4$ ) [12]. Una de las razones de los cambios en la conductividad iónica de la estructura del  $\text{Li}_3\text{PS}_4$ , es que en la fase  $\gamma$  el ion litio solo se puede ubicar en los huecos tetraédricos mientras que en la fase  $\beta$  hay dos sitios para iones de litio, tanto octaédricos como tetraédricos. Como resultado, en la fase  $\beta$  se facilita la difusión de los iones litio. Además, de una mejor conductividad iónica con esta fase se espera una disminución en la cantidad de  $\text{H}_2\text{S}$  producido, debido a la dificultad del ion  $\text{PS}_4^{3-}$  para ser hidrolizado [29].

Por su parte, la estructura cristalina de la composición  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  consta de iones  $\text{PS}_4^{3-}$  tetraédricos y  $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$  ditetraédricos, con los iones  $\text{Li}^+$  situados entre ellos. En consecuencia, se tiene una estructura de conducción iónica más alta.

También, el desarrollo de métodos de síntesis para SEs de alta calidad ha sido un tema clave. Actualmente, los métodos de preparación de SSEs se pueden clasificar principalmente en tres categorías: enfriamiento por fusión, molienda mecánica de alta energía y métodos en fase líquida [30]-[32]. La ruta de síntesis empleada tiene generalmente consecuencias sobre la pureza de la fase y el orden local estructural del SSE y se sabe que esto influye en la conductividad iónica de los materiales obtenidos [33].

El enfriamiento rápido de la masa fundida es un método en el que la mezcla de materia prima se calienta a un estado fundido a alta temperatura y luego se enfría rápidamente. Las desventajas de este proceso son: (i) la temperatura requerida para la fusión es alta, (ii) las condiciones de preparación son estrictas y (iii) las impurezas se generan fácilmente durante el proceso de enfriamiento [28].

Referente a la síntesis mecano-química, es un proceso que implica mezclar, pulverizar y amorfizar (lo que no puede lograrse mediante el método de enfriamiento por fusión). Esta característica es favorable debido a que permite obtener directamente polvos finos en condiciones de temperatura ambiente. La obtención de polvos finos de los SSEs es adecuada para lograr un contacto cercano entre el electrolito y el electrodo en su aplicación en ASBBs [34]. Ahora bien, para este tipo de síntesis se debe estudiar el tiempo de molienda, el cual depende del momento de formación de los polvos amorfos. Esta propiedad fue estudiada por T. Yamada y otros investigadores [35] quienes además del tiempo, variaron las cantidades estequiométricas de los precursores ( $\text{Li}_2\text{S}$  y  $\text{P}_2\text{S}_5$ ); debido a que la conductividad iónica del material amorfo aumenta a medida que lo hace la concentración de iones litio, que depende de una mayor cantidad de  $\text{Li}_2\text{S}$ . En este trabajo se identificó que para contenidos del 80% de este precursor se requerían tiempos de molienda de 30 horas, para el 75% del precursor el tiempo óptimo fue de 20 horas y para un porcentaje del 87,5% no se alcanzó la amorfización del polvo con un tiempo de 65 horas de molienda.

Notablemente, el método de molienda es complicado, toda vez que requiere mucho tiempo y las materias primas tienden a adherirse a la superficie de las bolas y el recipiente de molienda, provocando falta de uniformidad en la mezcla y dificultad en la obtención. Como resultado, hay bajo rendimiento en la reacción y es posible obtener impurezas en la muestra [36]. Teniendo en cuenta los requisitos de sellado de contenedores y el volumen limitado de frascos de molienda de bolas, es difícil realizar la producción en masa de SSEs mediante este procedimiento [29], [37].

Recientemente, se ha informado que la síntesis en fase líquida puede ser una forma eficaz para la producción a gran escala de SSEs con costos de energía decrecientes atribuibles a sus condiciones de reacción más suaves [38]. En 2013, Liang y colaboradores [39] sintetizaron

el electrolito  $\beta$ -Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> mediante una reacción química en fase líquida entre Li<sub>2</sub>S y P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> en tetrahidrofurano (THF). Después de eso, se han preparado una serie de electrolitos de sulfuro que incluyen Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> y Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>X (X = Cl, Br, I) mediante esta reacción química en fase líquida. Incluso, la síntesis en fase líquida también brinda la oportunidad de explorar nuevos electrolitos de sulfuros, como Li<sub>7</sub>P<sub>2</sub>S<sub>8</sub>I y Li<sub>4</sub>PS<sub>4</sub>I.

En fase líquida la interacción entre precursores se media con un solvente orgánico y agitación magnética. En el caso de los SEs tipo LPS el solvente ayuda a promover una reacción entre Li<sub>2</sub>S y P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> y proporciona suficiente energía para formar productos finales como Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> y Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>, lo que reduce en gran medida tanto la temperatura de sinterización como el tiempo de síntesis; la preparación del polvo amorfo requiere alrededor de 5 horas incluyendo el tratamiento térmico. Se han utilizado varios disolventes apolares como tetrahidrofurano (THF), acetonitrilo (ACN), dimetilcarbonato (DMC) y 1,2-dimetoxietano (DME) para sintetizar los LPS [40], [41]. Respecto a los disolventes polares, se usan ampliamente como reactivos humectantes, especialmente para los SEs a base de óxido; sin embargo, rara vez se utiliza en baterías de estado sólido a base de sulfuro debido a la alta disolución de materiales de sulfuro en disolventes polares orgánicos [39].

Es importante tener en cuenta que el mecanismo de reacción química del proceso de síntesis en fase líquida aún no se comprende completamente, y también que su conductividad iónica es menor que la obtenida por métodos de estado sólido [36], [42].

Por otra parte, el método de síntesis en fase líquida se puede combinar bien con los procesos de preparación existentes para baterías. Se ha estudiado la implementación de la síntesis en fase líquida como ruta mejorada para la preparación de cátodos compuestos. En los métodos de síntesis convencionales, enfriamiento del material fundido o molienda de alta energía, el tamaño de partícula de los polvos de SE suele ser micrométrica. Un tamaño de partícula tan grande deteriora la proximidad del contacto, así como la homogeneidad de la mezcla cuando los SEs están compuestos con otros componentes en baterías y, en consecuencia, perjudica el rendimiento de los dispositivos [43]. La síntesis de SE de sulfuro en un entorno de reacción líquido brinda la oportunidad de reducir el tamaño de partícula de los polvos de SE.

Se ha reportado así que usando SE preparado por el proceso de molienda se obtiene una distribución no homogénea en el cátodo compuesto. En contraste, el menor tamaño de partícula del SE preparado por fase líquida permite una mejor distribución del mismo entre las partículas de material activo [44]. Al mismo tiempo, la fase líquida permite una mejor incorporación de aditivos (SEs y/o materiales carbonosos) para mejorar la conducción iónica y electrónica del material activo. Estos aditivos, por reacción en estado sólido requieren de una porción considerablemente alta, limitando la densidad total de la batería. En fase líquida es posible formar interfaces más favorables con hasta un 90% del material activo, esto aumentaría la densidad de energía en ASBBs [45].

Normalmente, los precursores insolubles de  $\text{Li}_2\text{S}$  y  $\text{P}_2\text{S}_5$  se dispersan en un disolvente y se agitan para que reaccionen entre sí. Luego, la solución se filtra o se evapora el solvente para recolectar un polvo. Pero, debido a la insolubilidad de los precursores, los residuos o subproductos no deseados pueden precipitar junto con el producto final durante el proceso de filtrado o secado [41].

La síntesis de  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  ha sido mediada por diferentes disolventes orgánicos como N-metilformamida (NMF) [46], acetonitrilo (ACN) [47], tetrahidrofurano (THF) [48] y acetato de etilo [49], y se han obtenido conductividades alrededor de  $10^{-4}$  y  $10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ . El proceso de reacción implica más de 24 h de agitación magnética y posterior tratamiento térmico para obtener  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  estable. La reducción del tiempo durante el proceso de reacción se ha logrado utilizando bolas de zirconio y propionato de etilo o carbonato de dimetilo como disolvente. En este caso, se requirieron 6 horas para el proceso de reacción.

Para la síntesis de la fase cristalina de  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  por fase líquida, usando disolventes como el 1,2-dimetoxietano, ACN y THF. Se han obtenido conductividades iónicas más elevadas del orden de  $10^{-3}$  y  $10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ , pero se requirieron tiempos de reacción de 24 h o incluso más de 3 días. Calpa y colaboradores [40] implementaron el uso de ultrasonido (US) para mediar la reacción y promover la interacción entre los precursores con ACN como solvente y lograron demostrar que con un tiempo de reacción de 30 minutos fue suficiente para producir la formación de unidades  $\text{PS}_4^{3-}$ .

El ACN es un buen candidato como disolvente ya que tiene una presión de vapor baja (13,3 kPa a 25°C) y permite el crecimiento de partículas individuales más pequeñas de alrededor de 2 nm, en comparación, por ejemplo, con el THF que conduce a la obtención de partículas más grandes de alrededor de 10 nm [50].

La *tabla 1*, resume la conductividad iónica informada a temperatura ambiente (RT, room temperature) de los tiofosfatos más comunes; sintetizados en fase líquida (LP, liquid phase) con posterior tratamiento térmico para la obtención de fases metaestables superiónicas (vidrios cerámicos).

*Tabla 1.* Conductividad iónica reportada en la literatura para los SE más comunes del sistema LPS.

Prototipo	Composición	Fase cristalina	Solvente	$\gamma$ (RT) Scm <sup>-1</sup>	E <sub>a</sub> KJmol <sup>-1</sup>
<i>Li<sub>2</sub>S · P<sub>2</sub>S<sub>5</sub></i>	<i>70Li<sub>2</sub>S · 30P<sub>2</sub>S<sub>5</sub></i>	<i>Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub></i>	1,2-dimetoxietano	$2.7 \times 10^{-4}$ [51]	38.0
			THF	$2.3 \times 10^{-4}$ [52]	34.9
			ACN	$1.0 \times 10^{-3}$ [40]	12.8
	<i>75Li<sub>2</sub>S · 25P<sub>2</sub>S<sub>5</sub></i>	<i>Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub></i>	NMF	$2.3 \times 10^{-6}$ [46]	45.0
			Acetato de etilo	$3.3 \times 10^{-4}$ [49]	31.0
			THF	$1.6 \times 10^{-4}$ * [48]	34.4
			ACN	$1.2 \times 10^{-4}$ * [47]	34.7

\*Materiales en nanocapas

## 2.5 Uso de dopantes en electrolitos sólidos.

Idealmente, los aditivos apuntan a resolver propiedades orientadas, como mejorar la estabilidad química y electroquímica o ampliar la ventana de operación. Sin embargo, se sugiere que el número y la cantidad de aditivo se mantengan lo más pequeños posible, ya que la presencia de aditivos puede causar algunas reacciones secundarias impredecibles y complejas y agrega costos adicionales.

Los aditivos son el tercer componente vital para un electrolito funcional, que está idealmente diseñado para abordar las deficiencias de los electrolitos primarios, mediante la adición de una pequeña cantidad (generalmente menos del 5% en peso) de productos químicos especiales. Los posibles aditivos para baterías de próxima generación todavía están en progreso [11].

La sustitución a diferencia del dopaje ya se ha reportado en la literatura, principalmente la sustitución elemental. Por ejemplo, la sustitución del átomo de fósforo (P) por átomos de germanio (Ge), para formar cristales del tipo LGPS.

Muchos resultados de investigación muestran que la modificación por dopaje es un método eficaz para mejorar la conductividad iónica de SSEs. En el sistema  $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ , posterior al dopaje con compuestos elementales con un radio de iones más grande, el material puede producir una distorsión de la red y aumentar el canal de transmisión de iones de litio. Actualmente, los compuestos de dopaje reportados en la literatura incluyen  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  [53],  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  [54],  $\text{Li}_3\text{N}$  [55],  $\text{LiX}$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) [56],  $\text{P}_2\text{O}_5$  [12],  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  [57],  $\text{ZnO}$  [58] y  $\text{MoS}_2$  [59].

También, las sales de litio como haluros de litio, borohidruro de litio ( $\text{LiBH}_4$ ) y orto-oxosales de litio ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ) agregados a vidrios de sulfuro, aumentan la conductividad del orden de  $10^{-4}$  a  $10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  a temperatura ambiente.

Akitoshi Hayashi y demás autores [60] estudiaron el efecto en la estabilidad química, al agregar a un vidrio cerámico  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , lo que obtuvieron fue que el  $\text{H}_2\text{S}$  disminuye

en mayor medida con  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , seguido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , y finalmente con  $\text{ZnO}$ . De igual manera, encontraron que para una composición de  $90\text{Li}_3\text{PS}_4 \cdot 10\text{ZnO}$  la conductividad fue de  $10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ , siendo relativamente alta respecto a las otras composiciones.

Posteriormente, estos mismos autores, realizaron un estudio al agregar de nuevo óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ), pero esta vez con pentóxido de fósforo ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) a un vidrio  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ , lo que obtuvieron fue que el  $\text{P}_2\text{O}_5$  realizaba una sustitución parcial del sulfuro de fósforo ( $\text{P}_2\text{S}_5$ ), lo cual disminuye la velocidad con que se genera sulfuro de hidrógeno, sin embargo, cuando el porcentaje de este óxido aumentaba la conductividad disminuía [61].

Otro fin útil para el uso de dopantes es la disminución de la resistencia entre la interfase electrolito/electrodo, por ejemplo, Penghao e investigadores asociados [54], estudiaron el efecto del zirconato de litio ( $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ) en un vidrio cerámico de composición  $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ , variando la composición del zirconato en el vidrio en 0, 1, 2 y 5 por ciento molar. Este proceso se realizó mediante molienda mecánica, con un posterior tratamiento térmico. Se mostró que el porcentaje óptimo era de 1% molar, y para este porcentaje se obtuvo una conductividad de  $2.9 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  a temperatura ambiente, lo anterior debido a la precipitación de la fase superconductora  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ . Además, se dio una mejora en los rendimientos electroquímicos asociados al dopante, atribuido a un alto coeficiente de difusión de los iones de litio en éste, por esto mismo, lograron disminuir la resistencia entre el electrolito y el electrodo.

### **3 Hipótesis**

Es posible mejorar la conductividad iónica y la estabilidad química de un electrolito sólido de tipo sulfuro mediante la incorporación de aditivos a partir de su síntesis en fase líquida.

### **4 Objetivos**

#### **4.1 Objetivo general**

Desarrollar un electrolito sólido de tipo sulfuro aplicable a baterías ion litio de estado sólido, incorporando aditivos que mejoren la conductividad iónica y la estabilidad química del compuesto.

#### **4.2 Objetivos específicos**

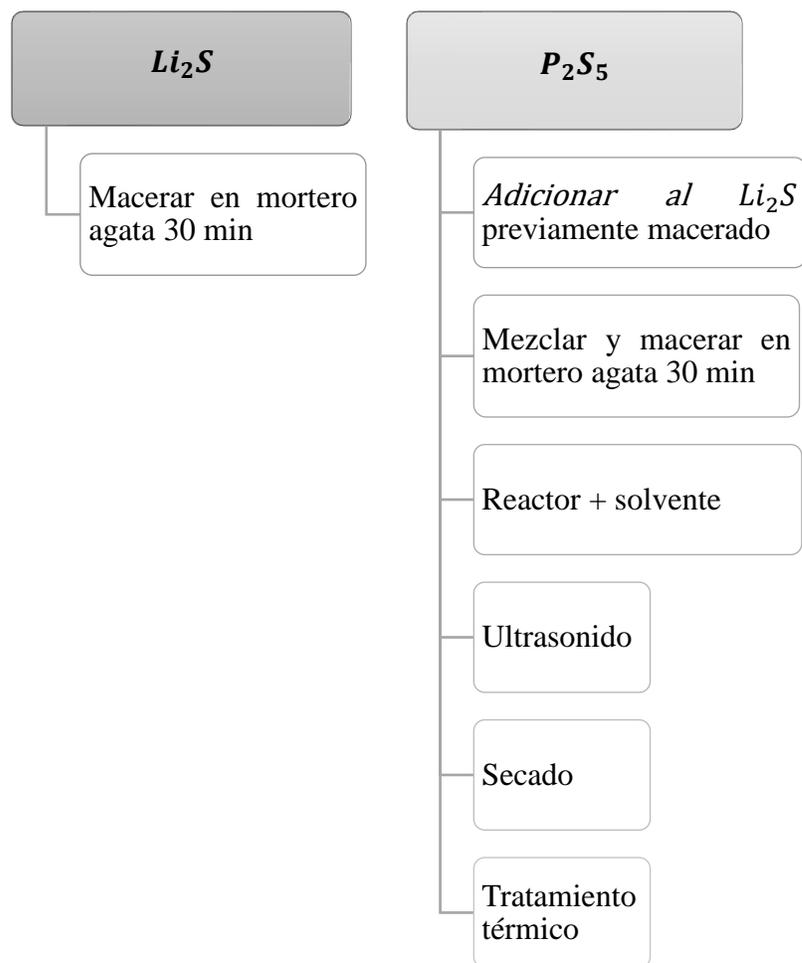
- Obtener la mejor relación entre precursores ( $\text{Li}_2\text{S}$  y  $\text{P}_2\text{S}_5$ ) y dopantes ( $\text{MoS}_2$  y  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ) para lograr la mayor cantidad de fase beta inicial en el material compuesto base.
- Determinar el tratamiento térmico más adecuado para el material compuesto base que permita maximizar la cantidad de fase beta y reduzca la cantidad de precursores y de fase gamma indeseados.
- Obtener un aumento en la conductividad iónica y en la estabilidad química del compuesto optimizando la conformación del electrolito sólido a partir del material desarrollado.

## 5 Métodos y condiciones experimentales

### 5.1 Síntesis

Se han realizado numerosos trabajos con el fin de superar de manera efectiva los inconvenientes ante la aplicación práctica de ASSB basadas en sulfuros. La síntesis en fase líquida es una forma efectiva para la producción a gran escala de SSE con nanomorfología. Además, esta metodología permite generar un proceso en solución de electrodos compuestos que minimiza los problemas interfaciales relacionados con los materiales activos en este tipo de baterías. La elección del solvente parte de la premisa de que no parece haber un disolvente ideal que disuelva completamente los materiales de partida y/o productos sin inducir reacciones no deseadas (lo que dificulta el aislamiento de los productos). Sin embargo y de acuerdo con el estado del arte, se encontró que uno de los solventes más eficientes para el proceso es el acetonitrilo (ACN) quien solvata adecuadamente los precursores y permite la obtención asertiva de la fase buscada. La metodología para la síntesis está basada en el trabajo de investigación realizado por Calpa e investigadores asociados [50] con variaciones estequiométricas ( $75\text{Li}_2\text{S}:25\text{P}_2\text{S}_5$ ) de acuerdo con el cristal deseado ( $\text{Li}_3\text{PS}_4$ ) siguiendo la ruta que se muestra en la *Figura 5*.

Los precursores deben ser previamente acondicionados para lograr un tamaño de partícula similar que mejore la interacción entre ellos en el solvente orgánico, esto se hace ya teniendo en cuenta la relación estequiométrica deseada. De acuerdo con la literatura, el solvente (ACN) se deben adicionar 20 mL por cada gramo de mezcla de los precursores. El tiempo de reacción en el ultrasonido (US) es de 30 minutos a una temperatura de 60°C. El proceso de secado se llevó a cabo a una temperatura de 100°C y el tratamiento térmico fue uno de los factores a evaluar de acuerdo con el material sintetizado.



**Figura 5.** Esquema de la ruta de síntesis llevada a cabo para la obtención de los electrolitos sólidos.

Debido a que los sulfuros son sensibles al ambiente el proceso debe ser llevado a cabo en atmósfera controlada. Para esto se realizaron los pasos que así lo permitían en una cámara de guantes con atmósfera de argón. La síntesis por su parte se hizo en un reactor diseñado para este propósito como se muestra en la *Figura 6*.

Previo a la reacción los precursores ( $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{P}_2\text{S}_5$ ) son macerados con el fin de obtener un mismo tamaño de partícula que mejore la interacción entre los mismos. Inicialmente se

macera por 30 minutos el sulfuro de litio, luego, se adiciona el pentasulfuro de fósforo para macerar la mezcla por 30 minutos más.

En términos generales, se realizó una reacción en suspensión con acetonitrilo (ACN) como solvente, a 60 °C y asistida por ultrasonido (US), a partir de los precursores sulfato de litio ( $\text{Li}_2\text{S}$ ) y pentasulfuro de fósforo ( $\text{P}_2\text{S}_5$ ); sustratos de alta pureza y en presentación en polvo; para la obtención de un sistema binario de tipo  $(100-x) \text{Li}_2\text{S}-x\text{P}_2\text{S}_5$ , con  $x = 25$ . Posterior a esto, para la obtención de la fase metaestable, se realizó un tratamiento térmico. Finalmente, se dopó la estructura base obtenida con  $\text{MoS}_2$  o  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ .

### **Electrolito sólido base $75\text{Li}_2\text{S} \cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$ .**

Los electrolitos sólidos fueron preparados usando  $\text{Li}_2\text{S}$  (99.98%) y  $\text{P}_2\text{S}_5$  (99%) en solución con acetonitrilo (ACN) anhidro, marca *Sigma Aldrich*. La solución fue llevada a ultrasonido por 30 minutos a 60°C y una frecuencia de 42 KHz. Se realizó el secado del solvente en vacío a una temperatura de 100°C durante 4 horas. Finalmente, se llevó a cabo el tratamiento térmico a 220°C para la obtención del vidrio cerámico.

### ***Electrolito sólido dopado.***

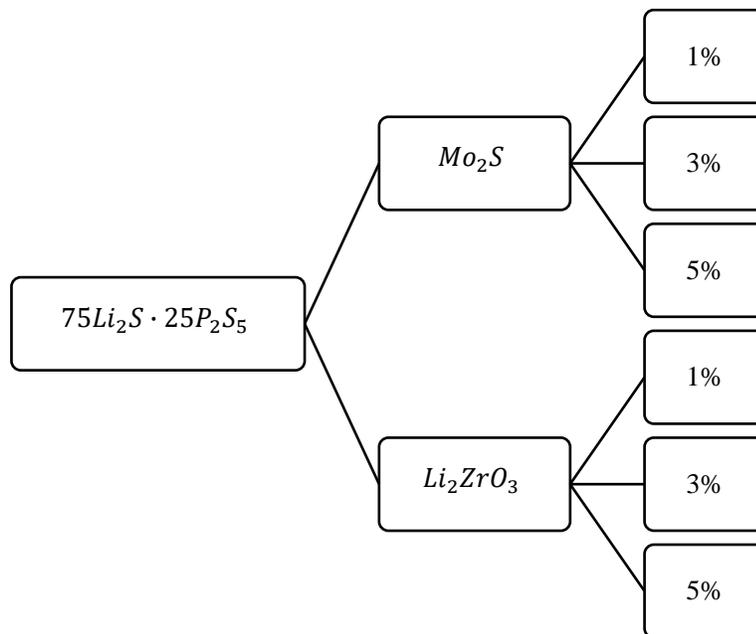
Los electrolitos fueron preparados partiendo de los precursores,  $\text{Li}_2\text{S}$  y  $\text{P}_2\text{S}_5$ , con cada uno de los dopantes,  $\text{MoS}_2$  o  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , en solución con ACN. Las soluciones fueron agitadas a 1200 rpm durante una hora y luego llevadas a ultrasonido por 30 minutos a una temperatura de 60 °C y una frecuencia de 42 KHz. Un posterior calentamiento a una temperatura de 100 °C aplicando vacío al sistema durante 4 horas se utilizó para secar el solvente. Para la obtención del vidrio cerámico se realizó un tratamiento térmico de acuerdo con el esquema de la *Figura 8*.



*Figura 6.* Reactor de atmósfera controlada para síntesis de compuestos base sulfuros.

## **5.2 Estudio de la relación entre la concentración de precursores y dopantes en los materiales compuestos.**

Como se expuso anteriormente, investigaciones sugieren que el exceso de dopantes puede llevar a un efecto opuesto del buscado, es por esto que se decidió dopar con un máximo de 5%. El esquema en la *Figura 7*, muestra cuales fueron las concentraciones objetivo para este estudio.



**Figura 7.** Diseño experimental para la concentración de los materiales obtenidos mediante el dopaje con  $\text{MoS}_2$  y  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ .

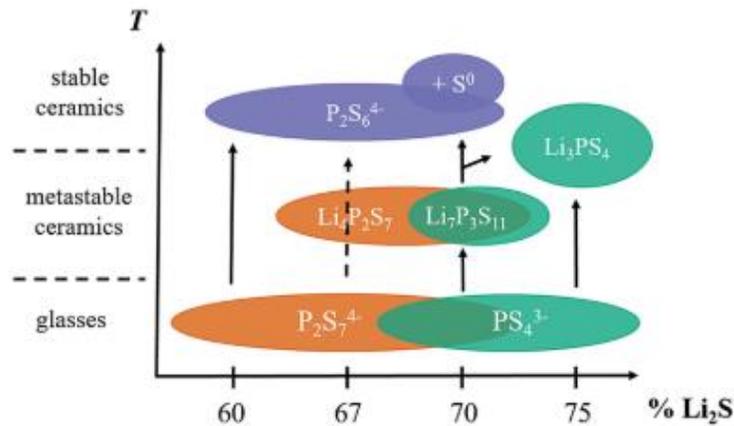
### 5.3 Estudio de la influencia del tratamiento térmico en la conductividad iónica del material compuesto.

La influencia de la estructura local de los vidrios LPS sobre la conductividad de iones de litio aún no se comprende bien. Sin embargo, se ha identificado que la formación de una fase metaestable es la que conlleva a mayores conductividades iónicas. Como se informó anteriormente la formación de estas fases se da con el tratamiento térmico de los vidrios madres. Los vidrios conformados en su mayoría por unidades de ortotiofosfato ( $\text{PS}_4^{3-}$ ) muestran la conductividad de iones litio más alta, la energía de activación más baja y tienen una resistencia térmica muy favorable a la descomposición.

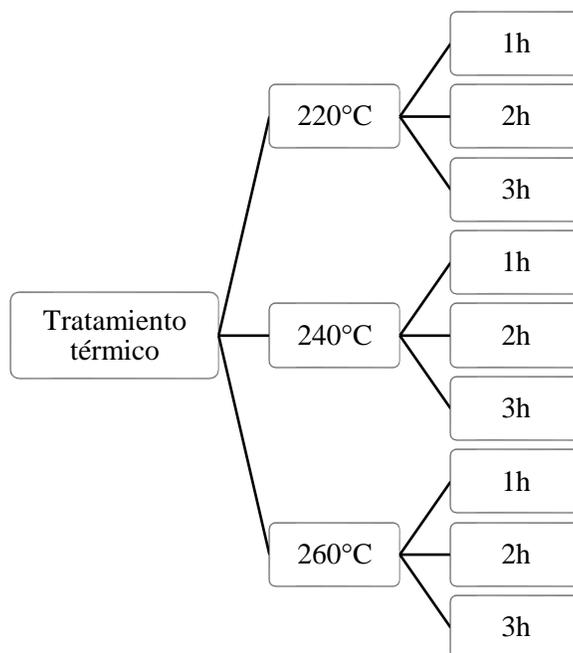
Dietrich e investigadores [28] propusieron un diagrama de estabilidad estructural local de los vidrios LPS (*Figura 8*) de acuerdo con los espectros Raman y la resonancia magnética nuclear del fósforo ( $^{31}\text{P}$  MAS NMR). En este diagrama ellos tuvieron en cuenta los cambios

en la coordinación local de la formación de unidades de tiofosfato y las diferentes fases cristalinas que ocurren durante la cristalización a temperaturas más altas para las diferentes composiciones, así, esta figura evidencia que para las diferentes relaciones estequiométricas a elevadas temperaturas (280°C) se obtiene azufre y  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ ; lo que deteriora la conducción de litio en el SSE. Pero el vidrio 75:25 LPS que consta de ortotiofosfatos resiste la reducción a hipotiodifosfato. Por otro lado, entre las tres estructuras cristalinas de  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  ( $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\sigma$ ) se ha informado que solo la fase  $\beta$  es estable a temperaturas superiores a 160°C [62].

En cuanto al tiempo del tratamiento el estado del arte nos mostró que la mayoría de los ensayos se hacen a una o dos horas, para garantizar que este tiempo es suficiente se realizó un diseño de hasta 3 horas como se puede ver en la *Figura 9*.



**Figura 8.** Diagrama de fase de estructura local.



**Figura 9.** Diseño experimental para el tratamiento térmico de los materiales obtenidos mediante el dopaje con  $\text{MoS}_2$  y  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ .

## **5.4 Caracterización electroquímica del electrolito:**

### **Espectroscopia de impedancia electroquímica**

La evaluación de la conductividad iónica del electrolito se realizó mediante un estudio del material por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) utilizando una celda Swagelock de dos electrodos de acero inoxidable como colectores de corriente, ver *Figura 10*. El polvo de los materiales sintetizados se prensó en frío entre las dos terminales de 13 mm de diámetro a una presión de 380 MPa. Las mediciones de EIS se llevaron a cabo en un rango de frecuencias de 1 MHz a 100 mHz con una amplitud de perturbación de 30 mV. Todas las celdas se ensamblaron bajo atmósfera de argón en una cámara de guantes MBraun con concentraciones de oxígeno y humedad menores o iguales a 0.5 ppm. Los experimentos

fueron llevados a cabo en un potenciostato Zhaner IM6 controlado con el software **NOVA 1.11**.

Para cada electrolito, los ensayos de impedancia (EIS) se hicieron por triplicado.



*Figura 10.* Celda Swagelok de dos electrodos empleada en los ensayos electroquímicos EIS.

## **5.5 Caracterización estructural: Difracción de rayos X**

Lo primero que tendremos en cuenta para la caracterización estructural de los materiales trabajados es que se trata de una tarea dispendiosa. Como ya se explicó, estos materiales son lábiles al contacto con la humedad y por ende toda caracterización requiere un holder que permita llevar la muestra en atmósfera inerte. Por tal motivo, la única caracterización que pudimos realizar de manera adecuada fue difracción de Rayos X (DRX), donde se implementó un soporte sellado con una película de Mylar para la protección de las muestras.

La identificación de la fase de los materiales se realizó entonces a través del análisis del difractograma obtenido por difracción de rayos X (DRX). Los patrones de DRX se realizaron con un equipo de referencia Rigaku MiniFlex600, con un barrido de  $2\theta$  entre 10 y 40. Los

patrones fueron analizados en el software High Score Plus. Todas las muestras se prepararon bajo atmósfera de argón en una cámara de guantes MBraun con concentraciones de oxígeno y humedad menores o iguales a 0.5 ppm.

## 6 Resultados y análisis

### 6.1 Caracterización estructural.

Cada uno de los electrolitos obtenidos fue analizado con el programa High Score Plus. El ángulo  $2\Theta$  para el protector Mylar es de 25.766, de acuerdo con esto los refinamientos se hicieron tomando este pico y corrigiendo los ángulos a partir del mismo.

La caracterización mediante DRX nos permitió determinar si existía o no la fase de interés ( $\text{Li}_3\text{PS}_4$ -  $\beta$ ) como se estableció en los objetivos. Sin embargo, se debe tener en cuenta que para vidrios LPS esta técnica no es muy precisa para la cuantificación de las fases debido a la naturaleza amorfa de estos sólidos; por esta misma razón y como se puede ver en las *Figuras* de la 11 a la 13, el pico más intenso corresponde a Mylar y los demás picos dispersan el haz incidente de forma que se obtienen picos anchos y poco definidos.

Los parámetros del refinamiento y de red se presentan en la *tabla 2*, donde, no se tienen en cuenta todos los materiales sintetizados sino a una muestra representativa que nos va a ayudar a entender que pasó con cada uno de los procesos propuestos. En *tabla 2* los materiales denominados LPS, corresponden al material base  $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$ ; los MoS son los materiales dopados con disulfuro de molibdeno, allí el número seguido corresponde a la concentración, bien sea 1 o 3%, MoS1 y MoS3 respectivamente y los datos seguidos después del guion corresponden a la temperatura y tiempo del tratamiento térmico, por ejemplo 220-3h, 220°C por 3 horas. Finalmente, LZO son los electrolitos dopados con zirconato de litio, igual a los

materiales MoS, se indica la concentración del dopante y las características del tratamiento térmico.

Para los materiales sintetizados como referencia (LPS), se tienen dos espectros en la *Figura 11*, el material nombrado LPS-1 demuestra que el material deseado no ha sido obtenido, a pesar de que la relación estequiométrica 75:25 sugiere la obtención de  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  para este primer intento de la síntesis el resultado obtenido mayoritario fue el cristal  $\text{P}_2\text{S}_7$  el cual es una fase de descomposición aislante. Para hacer un primer acercamiento a este método de síntesis se plantean las siguientes situaciones como posibles factores que afecten la obtención del cristal deseado. Una reacción incompleta demostrada con un 17% de la fase del vidrio precursor  $\text{Li}_2\text{S}$ . Esto debido quizá a que no hay una distribución heterogénea controlada y por ende los reactivos se vuelven un cuello de botella potencial en la síntesis.

Para una segunda oportunidad de síntesis, el material LPS-2, mostró una mejoría significativa con un 47% de la fase beta ( $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ ). Pero, persiste la presencia del precursor de litio y se obtuvo también fósforo (P), una fase impura de baja conductividad. De acuerdo a esto, no se presentan más espectros porque la mayor obtención de la fase beta se dio en este material. Asimismo, se debe tener en cuenta que el material con mayor conductividad iónica obtenido fue este.

Una de las primeras observaciones que resalta a la hora de la caracterización estructural es que a pesar de que se siguió de manera estricta un procedimiento para la obtención única de la fase conductora  $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ , dicha fase aparece en poca cantidad en las síntesis realizadas por vía líquida. Al observar picos de difracción correspondientes a otras fases o impurezas, se podría decir que la viabilidad del método de síntesis por fase líquida es aún baja. Por ejemplo, el modificador de vidrio  $\text{Li}_2\text{S}$  no puede incorporarse a la fase amorfa dando como resultado un compuesto de la fase amorfa (buscada) más el  $\text{Li}_2\text{S}$  cristalino. A pesar de esto, se obtuvieron valores de conductividad realmente cercanos a los reportados [51], [52] (como se verá en la próxima sección). Esto indica que no se halló un soporte para que este comportamiento sea atribuido a la fase beta del cristal  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  pues, la intensidad de esta fase es débil y los picos de difracción son discretos.

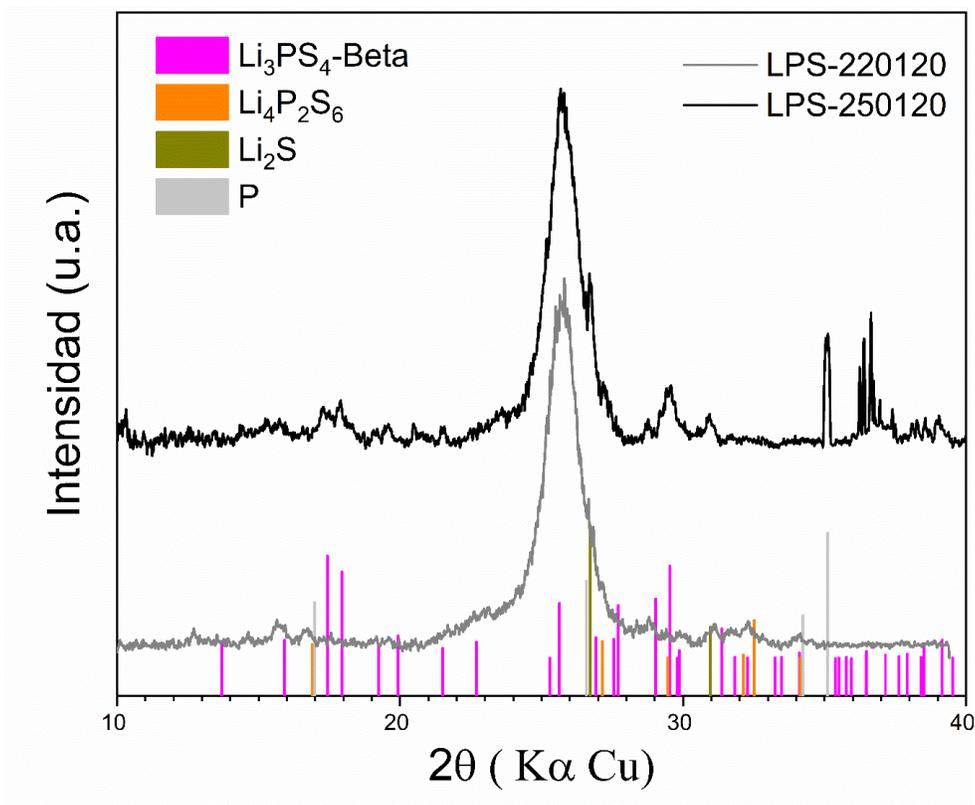
Las investigaciones en Asia, que han sido pioneras en este tipo síntesis en materiales de tipo sulfuro, han sugerido en diferentes instancias que la falta de fases reportadas para las diferentes estequiometrias puede deberse a la precipitación de fases aún desconocidas y por esto se hace importante seguir investigando la vía húmeda para SSE.

Es importante destacar que una caracterización por Raman podría mostrarnos cuales son las unidades formadas lo que daría pie a saber los complejos formados durante la reacción y así podríamos especular acerca de los cristales que pueden precipitar. Esta caracterización se intentó realizar constantemente, sin embargo, ningún holder permitió una lectura adecuada.

**Tabla 2.** Parámetros de red usados para el refinamiento de los DRX obtenidos y cantidad de fases presentes para diferentes materiales representativos. Representados en las *Figuras 11, 12 y 13*.

SSE	Bondad del ajuste	Fases							Parámetros de red				Tamaño de cristal / Å (221)
		$\beta$ -Li <sub>3</sub> PS <sub>4</sub> (%)	Li <sub>2</sub> S (%)	LiMoS <sub>2</sub> (%)	SZr <sub>0.75</sub>	Li <sub>4</sub> P <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	P <sub>2</sub> S <sub>7</sub>	P	a / Å	b / Å	c / Å	V / Å <sup>3</sup>	
<b>LPS 220120</b>	0.74	0	19			7	74						
<b>LPS 250120</b>	1.44	47	23					30	13.07(3)	8.19(2)	6.19(2)	662.82	128.37
<b>MoS1-220-3h</b>	0.99	70	26	4					12.89(4)	8.21(3)	6.11(1)	646.77	139.61
<b>MoS3-220-1h</b>	1.08	68	18	14					12.83(3)	8.203(9)	6.133(9)	645.41	83.10
<b>MoS3-220-2h</b>	1.57	71	25	4					12.90(3)	8.22(1)	6.12(1)	648.76	108.64

<b>MoS3- 220-3h</b>	0.70	62.6	30.3	7.1					12.84(3)	8.20(2)	6.11(1)	643.92	224.86
<b>LZ01- 260-3h</b>	0.76		6.1		1	42.4	22.2						
<b>LZ05- 220-3h</b>	0.73	74	26						12.93(3)	8.25(2)	6.12(1)	653.37	108.90



*Figura 11.* Patrones de DRX de los materiales de referencia LPS.

El uso de dopantes puede tener varios objetivos, uno de ellos puede ser el inducir los cambios topológicos en los canales de difusión. El uso de un dopante con un ion común puede inducir defectos puntuales de iones intersticiales ampliando así los canales de difusión. Uno de los objetivos de este trabajo es llenar las lagunas de conocimiento existentes sobre el papel de los dopantes en la cinética de la difusión de  $\text{Li}^+$  en los SSE. Un aditivo de interés podría ser un sulfuro de un metal de transición típico estratificado, pues este tipo de estructuras unidas por fuerzas de van der Waals, permiten la intercalación de iones  $\text{Li}^+$ . El disulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ) es un ejemplo de esto.

Los resultados de la difracción de rayos X (XRD) para estos materiales mostraron que la precipitación de la fase buscada ( $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ ) se dio tanto para concentraciones de 1 como 3% del dopante  $\text{MoS}_2$ , ambas para un tratamiento térmico a  $220^\circ\text{C}$ , como se muestra en la *Figura 12*. Esto sugiere una mayor estabilidad en el material, debido a que la presencia de iones  $\text{Li}^+$  y  $\text{PS}_4^{3-}$  no exhiben cambios estructurales importantes en la exposición con el aire [29].

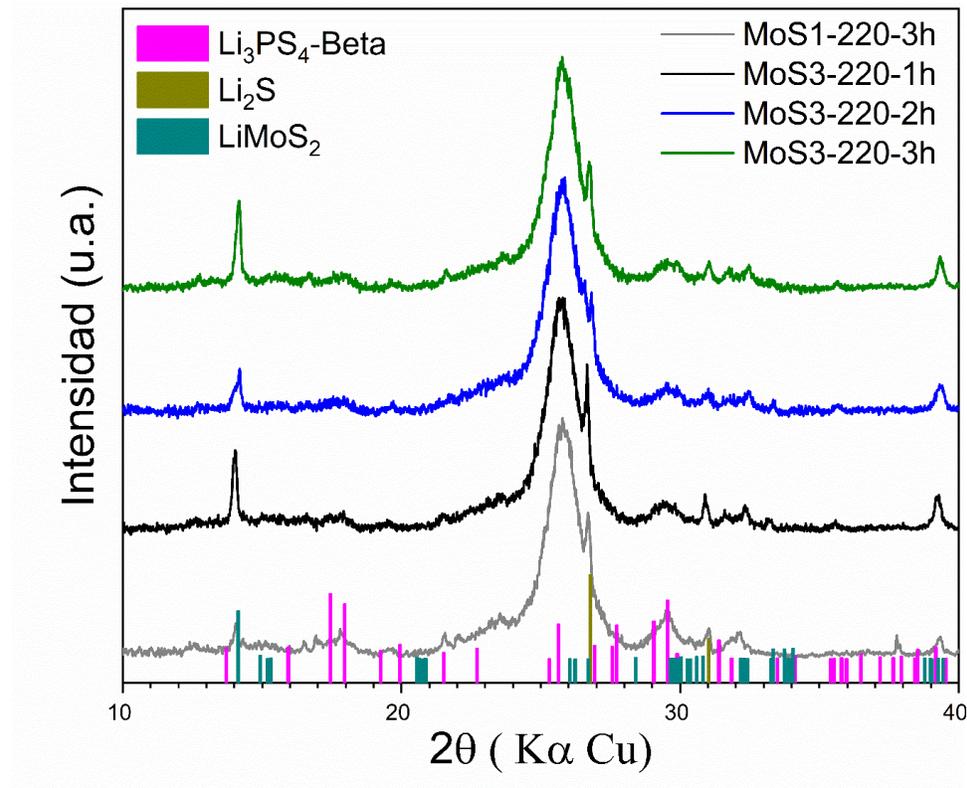
A pesar de lo anterior, para todos los tiempos del TT las muestras obtenidas mostraron la presencia de  $\text{Li}_2\text{S}$  remanente. Pese a ello, estos materiales mostraron conductividades iónicas relativamente altas, aunque, no superan el valor obtenido para los materiales de referencia, como se verá más adelante. Los valores de conductividad de los materiales dopados con  $\text{MoS}_2$  si están en el mismo orden de magnitud del material no dopado y sugieren una mejor homogenización y reacción entre los precursores porque la fase representativa es la buscada.

Cuando se trabaja con solventes apolares como el ACN la reacción se da por dispersión de los precursores. Una forma de explicar la permanente aparición del precursor de litio puede ser la disolución parcial de este que luego precipita con la evaporación del medio.

Por otra parte, una fase que aparece en todos estos materiales dopados con  $\text{MoS}_2$  es  $\text{LiMoS}_2$ , la cual no parece afectar significativamente la conductividad. Pues, aunque varía de un 4 a un 14% en estos materiales la conductividad para todos ellos es relativamente igual.

Un factor que si puede llegar a ser determinante es el tamaño del cristal. De los 4 mejores materiales con disulfuro de molibdeno que son los que se presentan en la *tabla 2* y *Figura 12*, el de mejor conductividad iónica fue el que tiene un tamaño alrededor de  $130 \text{ \AA}$ . Valor

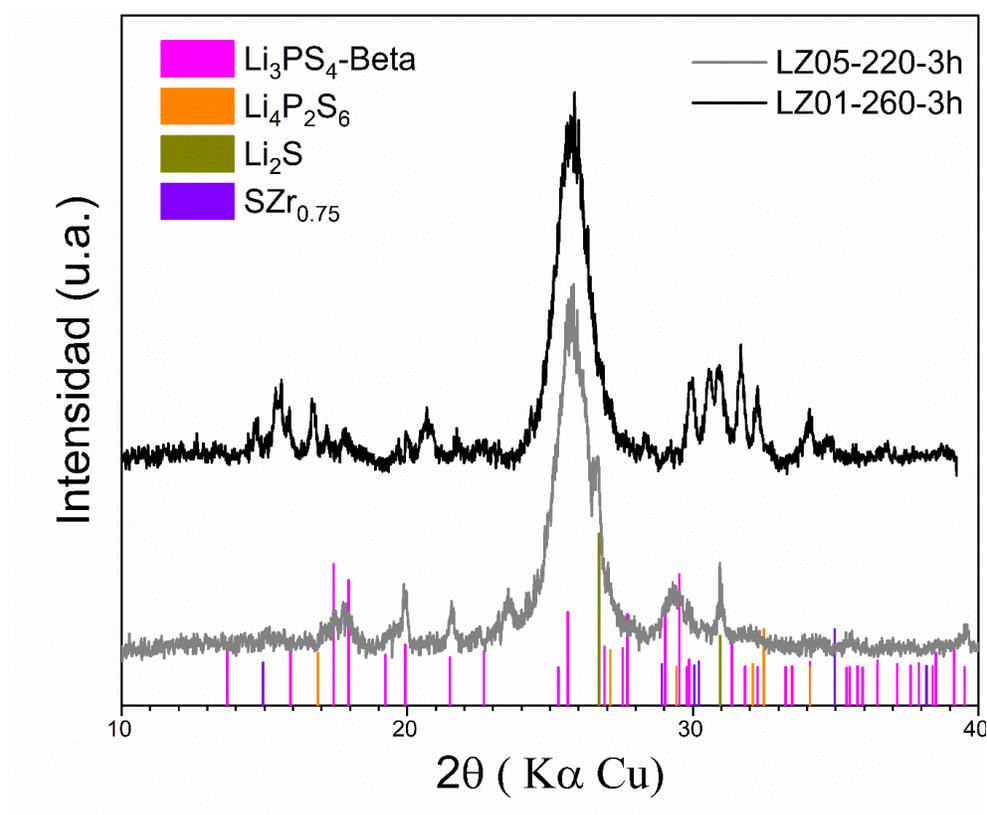
que está cercano también al tamaño del cristal de referencia. Para otros tamaños tanto mayores como menores la conductividad disminuye. Lo anterior puede sugerir que una menor concentración logró una modificación de los canales con una concentración de defectos propicia para una conducción más uniforme y de menor gasto energético.



*Figura 12.* Patrones de DRX de materiales dopados con MoS<sub>2</sub>.

Entre los diversos estudios realizados hasta la fecha, el análisis de las vías de difusión basado en la topología es probablemente el enfoque más común [63]. Es de esperarse que a mayor tamaño en los canales de difusión mayor sea la movilidad del ion Li<sup>+</sup>. La idea de agregar un dopante como el **Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>** es generar una estructura ideal a escala atómica que proporcione un espacio óptimo para la difusión de Li<sup>+</sup>. Sin embargo, para las diferentes concentraciones

de este dopante no se obtuvieron las respuestas deseadas; el único material en el cual precipito la fase deseada fue el de 5% en concentración con un TT a 220°C por 3h como se muestra en la *Figura 13* y en la *tabla 2*. En la *Figura 13* se presenta el difractograma del material con un 1% del dopante, este material fue el que menor conductividad mostró de todos los sintetizados y se debe a alta presencia de la fase  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$  la cual se ha reportado como una fase estable que, como se indicó en el estado del arte, es de baja conductividad. Así mismo sucedió con los demás materiales sintetizados con dicha composición.



*Figura 13.* Patrones de DRX de los materiales dopados con  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ .

### ***Conclusiones parciales de la caracterización estructural***

- Para este trabajo la mayor cantidad de fase beta deseada ( $\beta$ -Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>) se obtuvo para los materiales dopados, específicamente 95(75Li<sub>2</sub>S·25PP<sub>2</sub>S<sub>5</sub>)·5Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y 97(75Li<sub>2</sub>S·25PP<sub>2</sub>S<sub>5</sub>)·3MoS<sub>2</sub>. En dichos materiales la cantidad de  $\beta$ -Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> estuvo alrededor del 70.
- Los materiales dopados con Mo<sub>2</sub>S presentaron una mejor respuesta teniendo la fase  $\beta$ -Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> presente en varios de ellos, la mejor relación estequiométrica fue 97(75Li<sub>2</sub>S·25PP<sub>2</sub>S<sub>5</sub>)·3MoS<sub>2</sub>. No obstante, la diferencia es de un 1% de esta fase respecto a la relación 99(75Li<sub>2</sub>S·25PP<sub>2</sub>S<sub>5</sub>)·1MoS<sub>2</sub>.
- Un tratamiento térmico a 220°C es el ideal para promover la cristalización de la fase  $\beta$ -Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>.

## **6.2 Caracterización electroquímica del SSE**

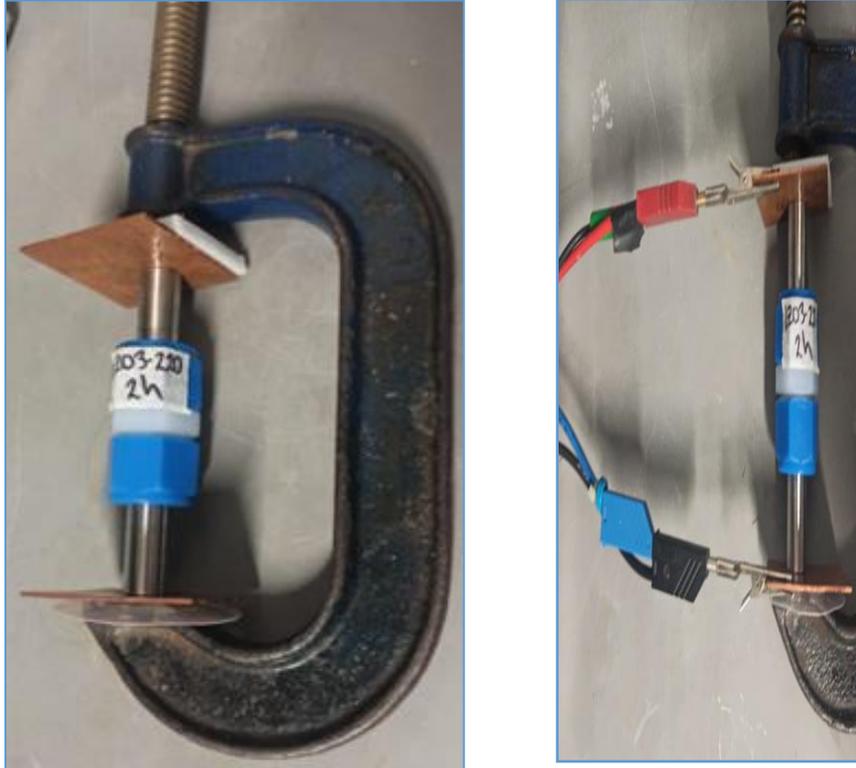
Para conocer la conductividad iónica se analizó la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Donde a partir del diagrama de Nyquist se obtiene el valor de la resistencia ( $R$ ). Debido a que el espectro no exhibe un semicírculo capacitivo a altas frecuencias por la baja resistencia del material es posible hallar el intercepto de  $Z'$  con el eje real obtenido mediante un ajuste lineal y a partir de este dato, con ayuda de la ecuación 2 se obtiene la conductividad de la muestra en estudio:

$$\sigma = \frac{t}{AR} \quad (\text{Ecu. 2})$$

Donde  $t$ , es el espesor de la pastilla del SSE;  $A$ , el área del electrodo y  $R$  es la resistencia tomada de la impedancia mediante la intersección de la parte lineal a bajas frecuencias con el eje real de la impedancia, como se explicó anteriormente.

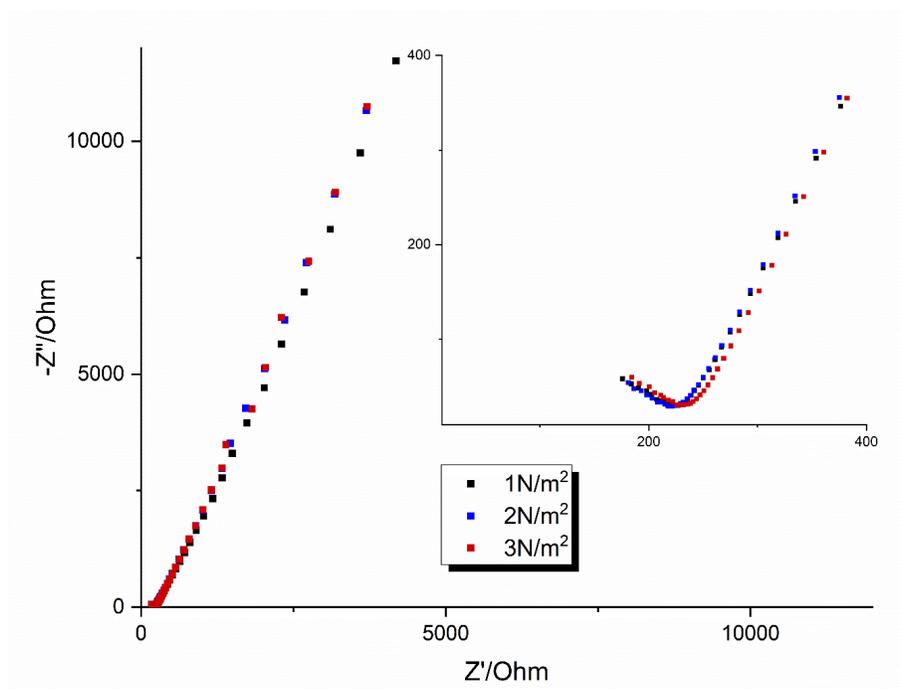
La conductividad iónica total del material se puede aumentar reduciendo la resistencia al límite de grano, lo cual se puede lograr al aumentar la compactación del material. Para ello fue necesario hallar la presión a ser aplicada en la celda electroquímica Swagelok para garantizar una adecuada lectura de la resistividad, que condujera al mayor valor posible de la conductividad iónica y la menor variabilidad en el tiempo para evitar la pérdida de contacto del electrolito con los colectores de corriente. El sistema de presión aplicado a la celda permitió igualmente la posterior extracción de la pastilla del SSE para poder medir su espesor.

Inicialmente se realizó el montaje de una batería con 80 mg del producto y se aplicó una presión de 10 MPa durante 5 minutos por medio de una prensa hidráulica. Con esta cantidad de material y debido a las características físicas del electrolito, al ser un material dúctil, la batería sufrió corto circuito. A partir de diferentes ensayos se determinó que la cantidad óptima del material a usar en la celda es de 120 mg. Con esta cantidad del material y la presión aplicada inicialmente (10 MPa) se ensambló una batería que dio como respuesta una conductividad iónica de  $2,0 \times 10^{-7} S/cm$  para el material LPS-1. Sin embargo, con la ayuda de una prensa en C que permitió mantener la celda electroquímica a una presión constante durante las medidas de EIS, se obtuvo una conductividad de  $3,2 \times 10^{-5} S/cm$  para el mismo material LPS-1, evidenciando así la importancia de un mecanismo externo que ayudase a mantener un contacto apropiado entre la pastilla de electrolito y los colectores de corriente. Este montaje se puede observar en la *Figura 14* y como se puede ver la prensa en C fue aislada con material plástico y se usaron láminas de cobre para realizar la medida. Para garantizar una presión constante durante las medidas EIS se adaptó un torquímetro a la prensa en C. Con la ayuda del torquímetro se realizó un estudio de la conductividad iónica del material aplicando diferentes presiones a la celda. En la *Figura 15* se presentan los diagramas de impedancia tipo Nyquist de pastillas de un mismo material de electrolito sólido aplicando diferentes presiones.



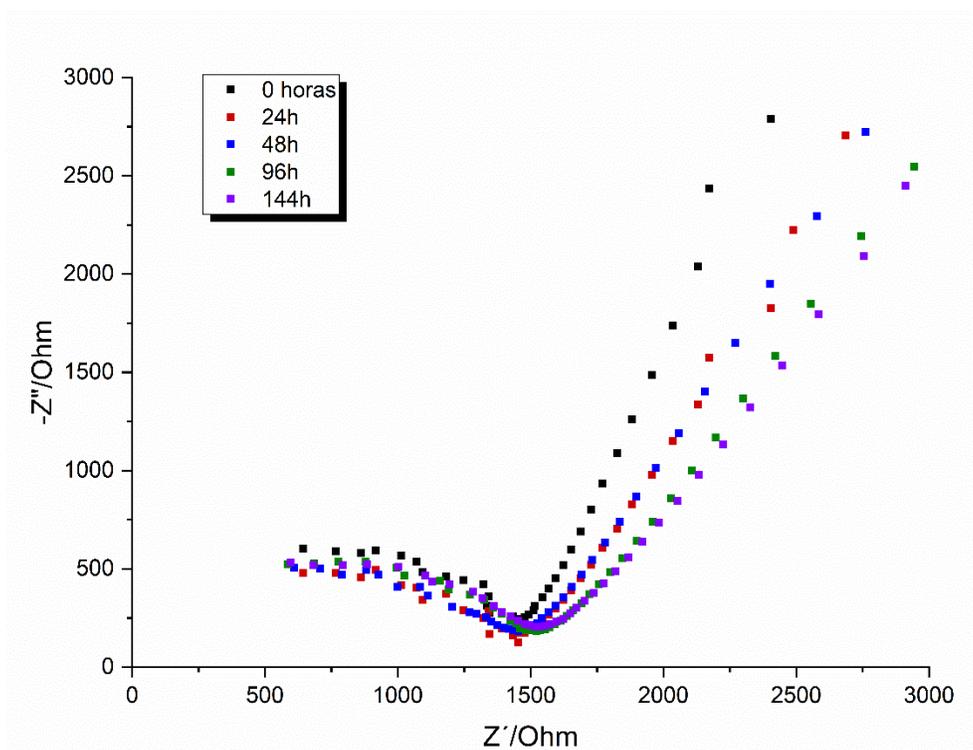
*Figura 14.* Celda empleada en los ensayos electroquímicos EIS.

Se puede ver que cuando se aumenta la presión de 1 a 3 N/m<sup>2</sup> no hay cambios significativos en la impedancia y por lo tanto en la conductividad del material. Pero, cuando la presión fue de 4 N/m<sup>2</sup> no fue posible hallar la conductividad iónica del material debido a que hubo deformación de las placas de cobre, es importante resaltar que la pastilla del electrolito se mantuvo intacta.



**Figura 15.** Diagrama de Nyquist del material LPS-1 a diferentes presiones aplicadas en la celda electroquímica.

Con la información obtenida se definió el proceso para el ensamblaje de la batería con el SSE. Se tomaron 120 mg del material de estudio en la celda Swagelok donde se aplica una presión inicial de 10 MPa con prensa hidráulica. Seguidamente, se retira la batería de la cámara de guantes y se pone en la prensa en C con los respectivos colectores “auxiliares” de cobre y aislados de la prensa. Finalmente, con el torquímetro se aplica y se mide una presión de 1 N/m<sup>2</sup>; ello permite hacer lecturas de impedancia que se mantienen constantes en el tiempo, con muy poca variabilidad, como se aprecia en la *Figura 16*. En la *tabla 3* se presentan las medidas de conductividad iónica halladas a partir de los diagramas de impedancia obtenidos a diferentes tiempos de ensayo.



**Figura 16.** Diagramas de Nyquist del material de estudio LPS-1 a diferentes tiempos.

**Tabla 3.** Conductividad iónica del material base de estudio LPS-1 a diferentes tiempos.

<b>Tiempo (h)</b>	<b>Conductividad iónica (S/cm)</b>
0	$3,2 \times 10^{-5}$
24	$3,2 \times 10^{-5}$
48	$3,0 \times 10^{-5}$
96	$3,0 \times 10^{-5}$
144	$3,0 \times 10^{-5}$

### *Efecto del dopaje con MoS<sub>2</sub> en la conductividad del electrolito sólido*

El MoS<sub>2</sub> tiene una capacidad de 670 mAh/g, buena estabilidad química y baja toxicidad, por lo cual ha sido principalmente estudiado como material activo catódico. Sin embargo, su uso como material de cátodo ha estado limitado por la gran resistencia interfacial entre este compuesto y el electrolito sólido. No obstante, se ha reportado el uso de síntesis en solución para electrodos compuestos con MoS<sub>2</sub> como material activo con una capa de electrolito Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> satisfactoriamente creada en la superficie de las partículas de MoS<sub>2</sub> [64]. Lo que sugiere una alta compatibilidad de ambos compuestos.

Asimismo, el dopaje con MoS<sub>2</sub> en el LPS ya fue pensado para aplicación en baterías litio-azufre, pero mediante síntesis en estado sólido. Un electrolito vitrocerámico Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> dopado con MoS<sub>2</sub> preparado en un molino de bolas de alta energía, más un recocido ya ha sido reportado y exhibe una alta conductividad iónica de  $4.8 \times 10^{-3}$  S/cm a temperatura ambiente, y una amplia ventana electroquímica de hasta 5 V (frente a Li /Li<sup>+</sup>) para baterías litio azufre (Li-S) [65]. Es por ello que llama la atención este dopante, pues, se espera no pierda su actividad en el paso de síntesis mecánica en estado sólido a síntesis en fase líquida.

En general, los iones migran a lo largo del canal de difusión que puede neutralizar su propia carga eléctrica y reducir así la energía del sistema. Entonces, además de los cambios topológicos en los canales de difusión, los materiales dopantes pueden alterar las estructuras electrónicas, especialmente la densidad de carga de los electrones. Se desea entonces que el MoS<sub>2</sub> no modifique la estructura electrónica del SSE, debido al anión común (S<sup>2-</sup>). Además, por su estabilidad puede llegar a suprimir reacciones indeseables en la superficie del electrolito.

La forma más efectiva de evidenciar las mejoras en la estabilidad es haciendo un estudio que permita evidenciar que se ha reducido la cantidad de H<sub>2</sub>S producto de la descomposición del material; también haría falta a futuro ensayar los materiales en una semi-celda que podría mostrar que con la estabilidad del material y debido a la presencia de MoS<sub>2</sub> las reacciones indeseables en la interfaz se podrían suprimir. Sin embargo, por la dificultad de llevar todos

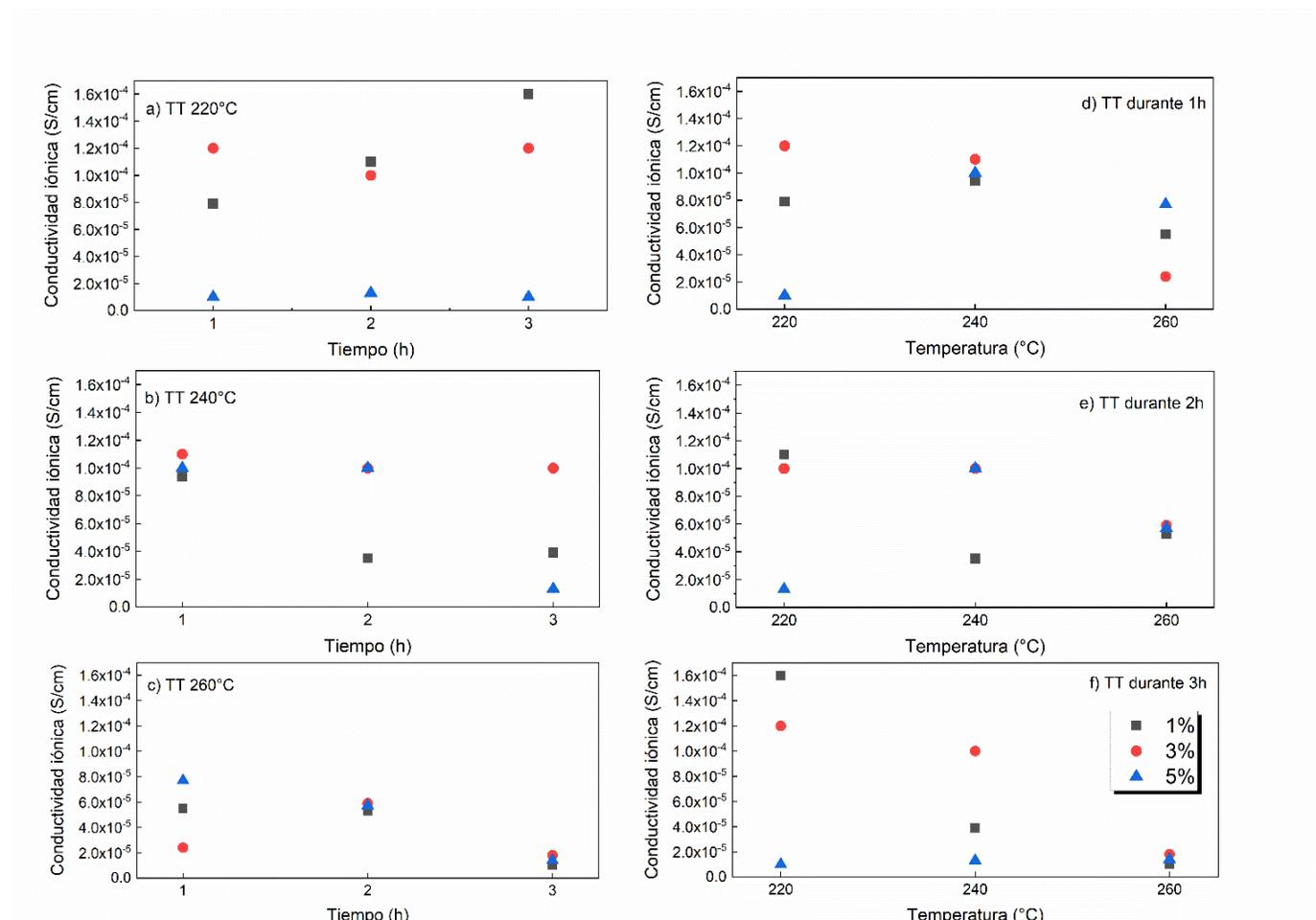
estos estudios y como un primer acercamiento a la posibilidad de emplear este dopante se decidió hacer solo un análisis del comportamiento de la conductividad iónica que es quizá la característica más importante de un SE. Si el hecho de emplear el MoS<sub>2</sub> no equivalía a un gran sacrificio en la conductividad se pensaría en hacer los análisis antes mencionados.

En la *Figura 17* se presentan las gráficas de conductividad en función del tiempo y la temperatura de tratamiento térmico (TT) para el material LPS dopado con MoS<sub>2</sub> sintetizado con las mismas condiciones del material base, pero a diferentes concentraciones del dopante y bajo un cuidadoso estudio de la influencia del tratamiento térmico en el producto final. En la *tabla 4* se enlistan las conductividades iónicas obtenidas para el material.

En las *Figuras 17a)* hasta *17c)* se presenta la variación de la conductividad iónica en función del tiempo de tratamiento térmico para cada una de las temperaturas y porcentajes de dopante evaluados. A la temperatura de 220 °C, *Figura 17a)*, se observa el aumento de conductividad con el aumento del tiempo de TT solo para la muestra dopada con 1% de MoS<sub>2</sub>. Los materiales con 2% y 3% de dopante no exhibieron cambios importantes en la conductividad. A las temperaturas de TT de 240 °C y 260 °C, *Figuras 17b)* y *17c)* se observó una disminución de la conductividad con el aumento del tiempo de tratamiento para los materiales dopados con 1% y 5% de MoS<sub>2</sub>; mientras que para el material con 3% de dopante no se presentaron cambios significativos en la conductividad a dichas temperaturas de TT. En las *Figuras 17d)* a *17f)* se presenta la variación de la conductividad en función de la temperatura de TT para los diferentes tiempos de TT y porcentajes de dopante evaluados. Para todos los tiempos de TT se observó que el aumento de la temperatura produce una disminución de la conductividad en los materiales dopados con 1% y 3% de MoS<sub>2</sub>; mientras que en el material con 5% de dopante se observó un aumento de la conductividad con el aumento de la temperatura de TT para los tiempos de TT de 1h y 2h. Para 3h de TT la conductividad no presentó cambios importantes con la temperatura en dicho material.

En términos generales, las conductividades de los materiales evaluados presentaron cambios alrededor de 10<sup>-5</sup> S/cm. Las mayores conductividades iónicas de los materiales dopados con MoS<sub>2</sub> se consiguen en una temperatura de TT de 220 °C. El material con la mayor conductividad iónica fue el obtenido con 1% de MoS<sub>2</sub> tratado térmicamente durante 3h a 220

°C, el cual exhibió una conductividad de  $1,6 \times 10^{-4}$  S/cm, cercana a la del material base LPS ( $3,9 \times 10^{-4}$  S/cm) e igualmente cercana a la conductividad reportada para electrolitos sólidos de similar composición [51], [52]. Este resultado es coherente con los resultados obtenidos de DRX y caracterización estructural, al observarse que dicho material presentó uno de los mayores contenidos de la fase conductora  $\beta$ - $\text{Li}_3\text{PS}_4$  entre los materiales dopados con  $\text{MoS}_2$ , al presentar 70% de dicha fase.



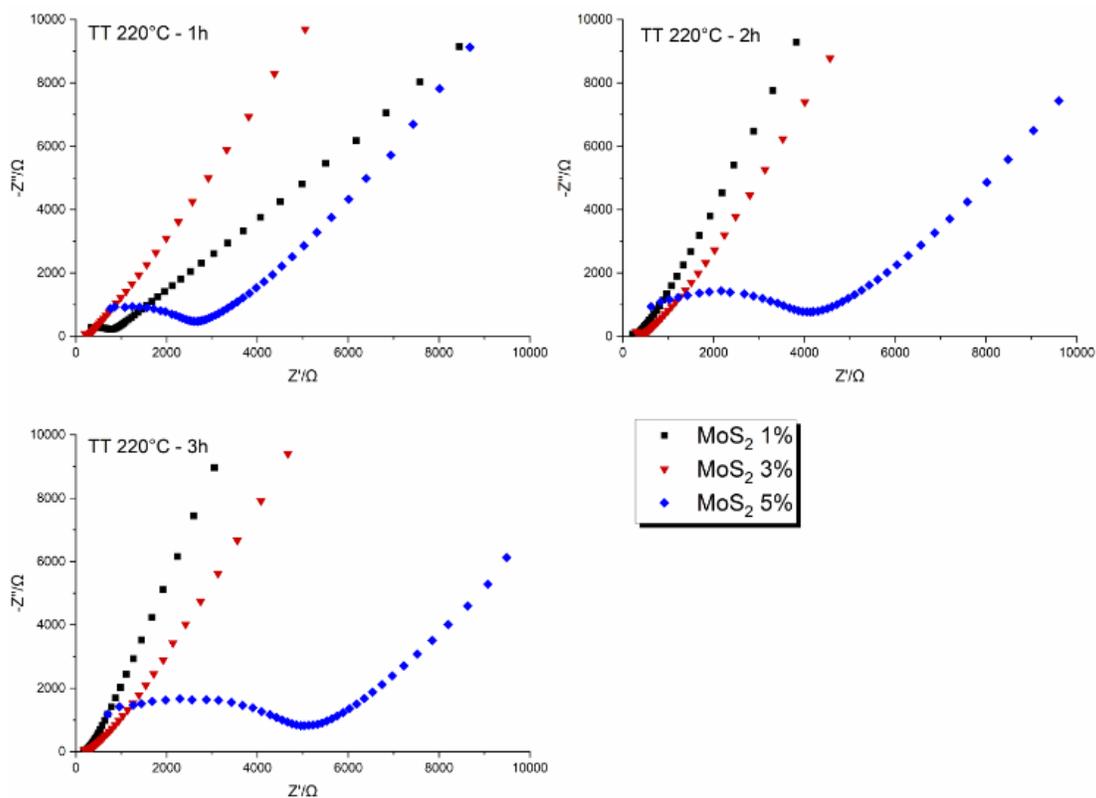
**Figura 17.** Diagramas de conductividad de los materiales LPS dopados con  $\text{MoS}_2$  en función del tiempo y la temperatura de tratamiento térmico. a) conductividad iónica a 220°C. b) conductividad iónica a 240°C. c) conductividad iónica a 260°C. d) conductividad iónica para un tratamiento térmico

(TT) de 1 hora. e) conductividad iónica para un TT de 2 horas. f) conductividad iónica para un TT de 3 horas.

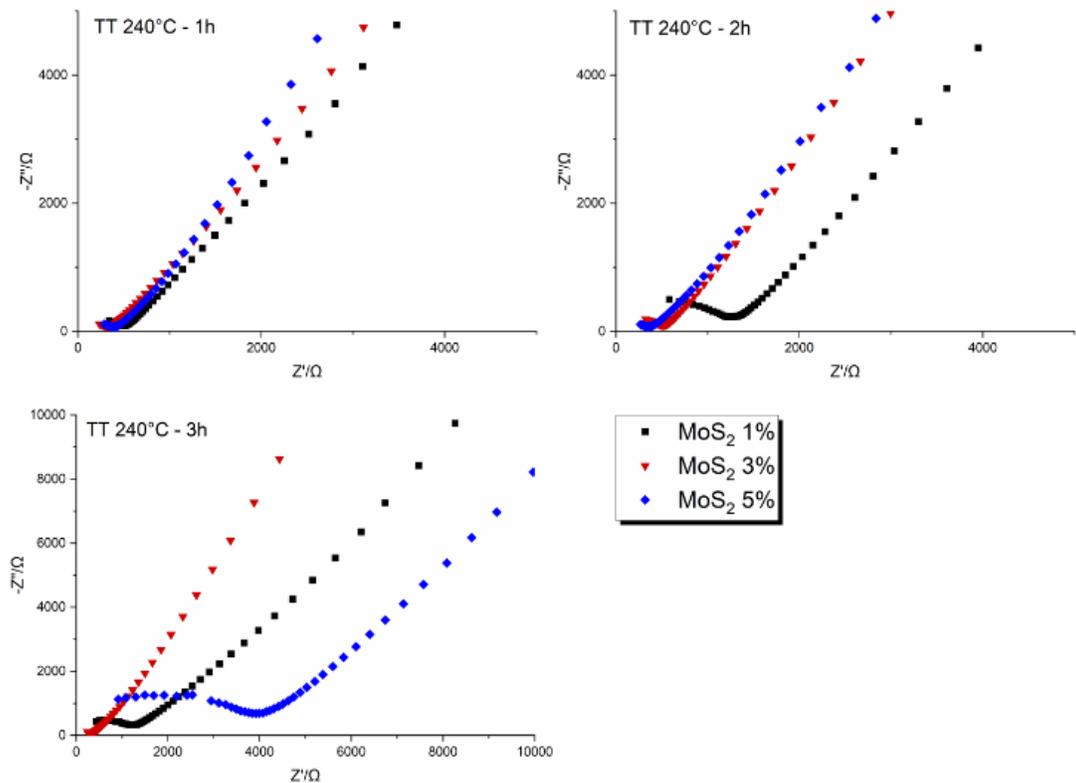
**Tabla 4.** Conductividad iónica de los diferentes materiales LPS obtenidos con el dopante MoS<sub>2</sub> a las condiciones propuestas en la metodología.

Tratamiento térmico		Conductividad iónica (S/cm)		
Temperatura (°C)	Tiempo (h)	MoS <sub>2</sub> 1%	MoS <sub>2</sub> 3%	MoS <sub>2</sub> 5%
220	1	$7,9 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-5}$
	2	$1,1 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-5}$
	3	$1,6 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-5}$
240	1	$9,4 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$
	2	$3,5 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$
	3	$3,9 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-5}$
260	1	$5,5 \times 10^{-5}$	$2,4 \times 10^{-5}$	$7,7 \times 10^{-5}$
	2	$5,3 \times 10^{-5}$	$5,9 \times 10^{-5}$	$5,7 \times 10^{-5}$
	3	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,8 \times 10^{-5}$	$1,4 \times 10^{-5}$

Los diagramas de impedancia electroquímica tipo Nyquist permiten ver de una forma fácil los comportamientos de las conductividades obtenidas. Como se explicó en el capítulo 6,2, la conductividad de las muestras se determinó a partir de la resistencia eléctrica obtenida de la intersección de la parte lineal del diagrama de impedancia a bajas frecuencias con el eje real y con la ayuda de la Ec 2. En la *Figura 18* evidenciamos que la concentración al 5% no tiene una buena conductividad iónica respecto a sus contrapartes de 1 y 3% para un tratamiento térmico de 220°C y de la *Figura 19* se observa que el mejor comportamiento para los tratamientos a 240°C es para un tiempo de una hora.

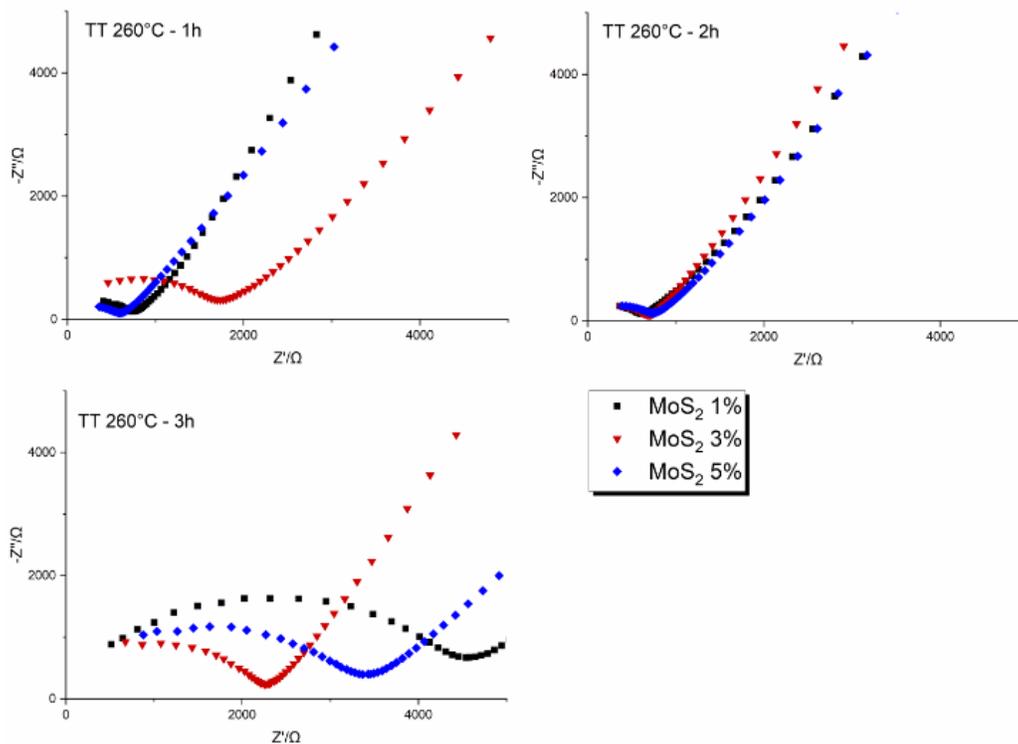


*Figura 18.* Comparativo de los diagramas de Nyquist los materiales dopados con MoS<sub>2</sub> con tratamiento térmico (TT) a 220°C a diferentes tiempos.



**Figura 19.** Comparativo de los diagramas de Nyquist los materiales dopados con MoS<sub>2</sub> con tratamiento térmico (TT) a 240°C a diferentes tiempos.

Finalmente, en la *Figura 20* pudimos constatar que a 260°C se forman arcos capacitivos que nos indica la presencia de un material con mayor resistencia, esto se confirma con los datos de la *tabla 4*, donde ningún material tratado a esta temperatura superó una conductividad iónica de  $10^{-5}$  S/cm.



**Figura 20.** Comparativo de los diagramas de Nyquist los materiales dopados con MoS<sub>2</sub> con tratamiento térmico (TT) a 260°C a diferentes tiempos.

### ***Efecto del dopaje con Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> en la conductividad del electrolito sólido***

Debido a la función de expansión de los canales de difusión de iones de litio, es importante explorar los efectos de dopaje de diferentes compuestos en SSE para mejorar sus propiedades electroquímicas. Así, pensando en la topología del material, sabiendo que el transporte iónico en un sólido se origina en el desorden atómico, la estructura del defecto puede ser esencial.

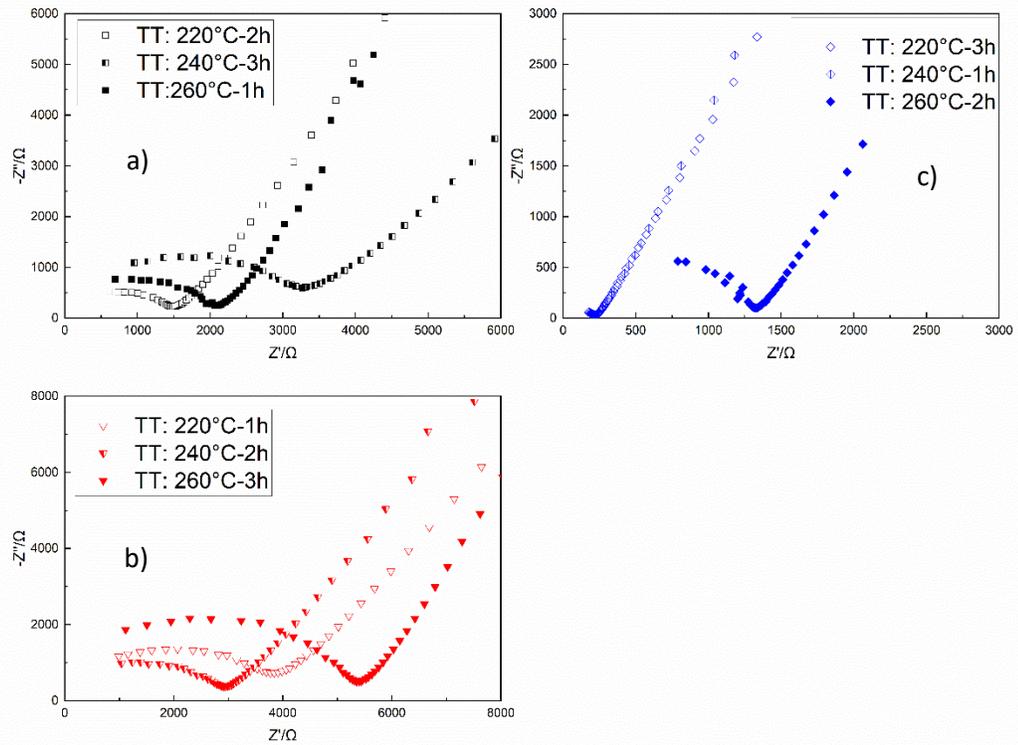
Hay reportes que concluyen que la combinación de dos especies de aniones es efectiva para aumentar la conductividad de los vidrios, por el “efecto de anión mixto” [66]. De igual forma, la adición de sales de litio es útil para mejorar la conductividad de los vidrios debido al

aumento de la concentración de litio y la disminución de la energía de activación para la conducción.

Se esperaría entonces que el dopaje con el zirconato de litio ( $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ), que es un compuesto con alta conductividad y de mayor tamaño aniónico, ampliara los canales de difusión aumentando así la conductividad iónica.

Con el fin de disminuir los tiempos del estudio, respecto al dopante  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , se realizó un diseño experimental fraccionado para ver cómo afectan los diferentes factores la respuesta, en conductividad iónica, respecto a este dopante. Los ensayos y sus respuestas se encuentran tabulados en la *tabla 5* y para analizar los datos obtenidos tenemos los diagramas de impedancia electroquímica tipo Nyquist presentados en la *Figura 21*. Como en este caso se evalúan las mismas concentraciones (1%, 3% y 5%) y temperaturas de tratamiento térmico (220°C, 240°C y 260°C) pero no todos los tiempos, esta figura resume los efectos y se divide de acuerdo con las concentraciones, negro para el 1%, rojo para el 3% y azul para el 5% de zirconato de litio. En los diagramas de impedancia puede observarse que las muestras dopadas con 1% y 3% de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  exhiben mayores arcos capacitivos y mayores resistencias a las diferentes temperaturas y tiempos de tratamiento térmico que el material dopado con 5% de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ . Las resistencias observadas en el material dopado con 5% de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  son un orden de magnitud inferiores a las observadas en los materiales dopados con 1% y 3%. Es de esperarse entonces que dicho material exhiba las mayores conductividades iónicas.

De acuerdo con los datos de la *tabla 5*, los mayores valores de conductividad iónica (del orden de  $10^{-4}$ ) fueron obtenidos para la concentración de 5%  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ . El mayor valor de conductividad obtenido fue de  $1,9 \times 10^{-4}$  S/cm, correspondiente al material con 5%  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  tratado térmicamente por 3h a 220 °C. Este resultado es coherente con lo obtenido en la caracterización estructural por DRX, en la cual solo en dicho material entre los dopados con  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  se obtuvo la fase conductora ( $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ ) en los vidrios cerámicos.



**Figura 21.** Comparativo de los diagramas de Nyquist para materiales dopados con  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  a diferentes condiciones de tratamiento térmico. a) una concentración de 1% del dopante  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , b) 3% de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  y c) 5% de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ .

**Tabla 5.** Conductividad iónica de los diferentes materiales obtenidos con el dopante  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  a las condiciones propuestas en la metodología.

Concentración $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$	Tratamiento térmico		Conductividad iónica (S/cm)
	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Tiempo (h)	
1%	220	1	$1,3 \times 10^{-5}$
	240	2	$1,7 \times 10^{-5}$
	260	3	$7,4 \times 10^{-6}$
3%	220	2	$2,4 \times 10^{-5}$
	240	3	$1,0 \times 10^{-5}$
	260	1	$1,9 \times 10^{-5}$
5%	220	3	$1,9 \times 10^{-4}$
	240	1	$1,4 \times 10^{-4}$
	260	2	$2,5 \times 10^{-5}$

***Conclusiones parciales del efecto de la adición de dopantes al material base en la conductividad iónica del material***

- En el material dopado con  $\text{MoS}_2$  el aumento de la temperatura produce una disminución en la conductividad en concentraciones de dopante de 1% y 3% para todos los tiempos de tratamiento térmico; mientras que en el material con 5% de  $\text{MoS}_2$  la conductividad aumenta con el aumento de la temperatura.

- El material con la mayor conductividad iónica fue el obtenido con 1% de MoS<sub>2</sub> tratado térmicamente durante 3h a 220 °C, el cual exhibió una conductividad de  $1,6 \times 10^{-4}$  S/cm, cercana a la del material base LPS ( $3,9 \times 10^{-4}$  S/cm).
- En los materiales dopados con zirconato de litio los mayores valores de conductividad iónica (del orden de  $10^{-4}$ ) se obtienen para la concentración de 5% tratado térmicamente por 3h a 220 °C.
- Los materiales dopados con MoS<sub>2</sub> y Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> que exhibieron las mayores conductividades iónicas presentaron igualmente los mayores porcentajes de la fase conductora  $\beta$ -Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> en su estructura.
- El dopaje del material base LPS con MoS<sub>2</sub> y Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> en las condiciones evaluadas de concentración de dopante, temperaturas y tiempos de tratamiento térmico no produjo un aumento en la conductividad del material.

### ***6.3 Efecto de la temperatura en la EIS***

En las *Figuras 22 y 23* se muestran los diagramas de impedancia electroquímica tipo Nyquist de los SSEs **97(75Li<sub>2</sub>S · 25P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>)3MoS<sub>2</sub>** y **95(75Li<sub>2</sub>S · 25P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>)5Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>**, respectivamente, en un intervalo de temperatura de entre 30 y 90°C. Es importante aclarar que estos materiales fueron seleccionados para estos ensayos, sin embargo, es importante aclarar que no son los de mayor conductividad iónica. Las conductividades iónicas fueron de  $1,1 \times 10^{-4}$  S/cm para el material dopado con sulfuro de molibdeno y de  $1,4 \times 10^{-4}$  S/cm para el dopado con zirconato de litio.

En la *Figura 22b*) se puede apreciar que el arco capacitivo del diagrama de impedancia disminuye con la temperatura, por lo que se espera haya un aumento de la conductividad iónica del material con el incremento de la temperatura. Una situación similar se parecía para el material dopado con zirconato de litio, *Figura 23b*). En las *Figuras 22a*) y *23a*) se observa que la conductividad iónica de los electrolitos sólidos se ajusta a la ecuación de Arrhenius, *ecuación 2*, donde E<sub>a</sub> es la energía de activación, T es la temperatura absoluta, k es la

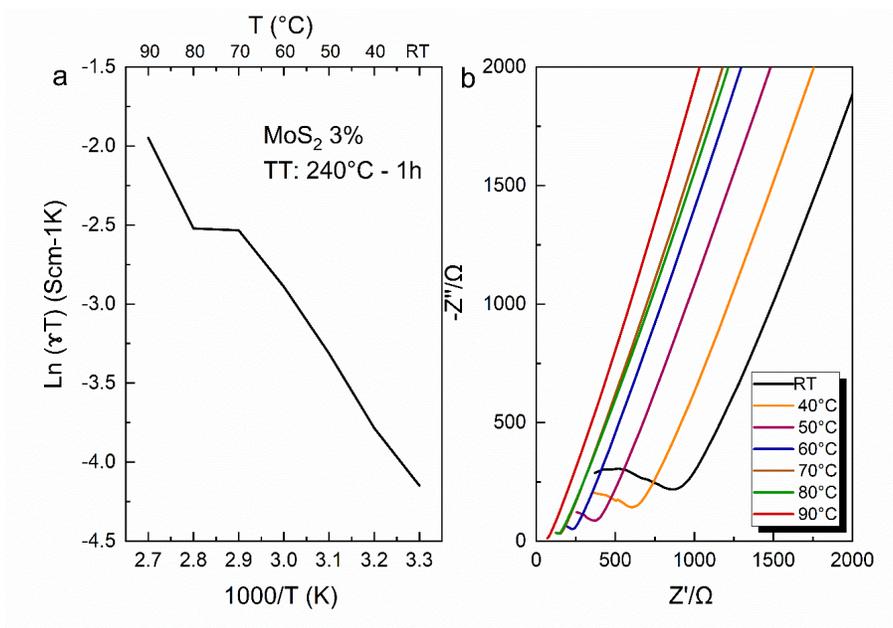
constante de Boltzmann y A es el factor preexponencial. La conductividad aumenta de manera exponencial con la temperatura, pudiéndose determinar la activación térmica del proceso mediante una ecuación de tipo Arrhenius:

$$\sigma = A \exp(-E_a/KT)$$

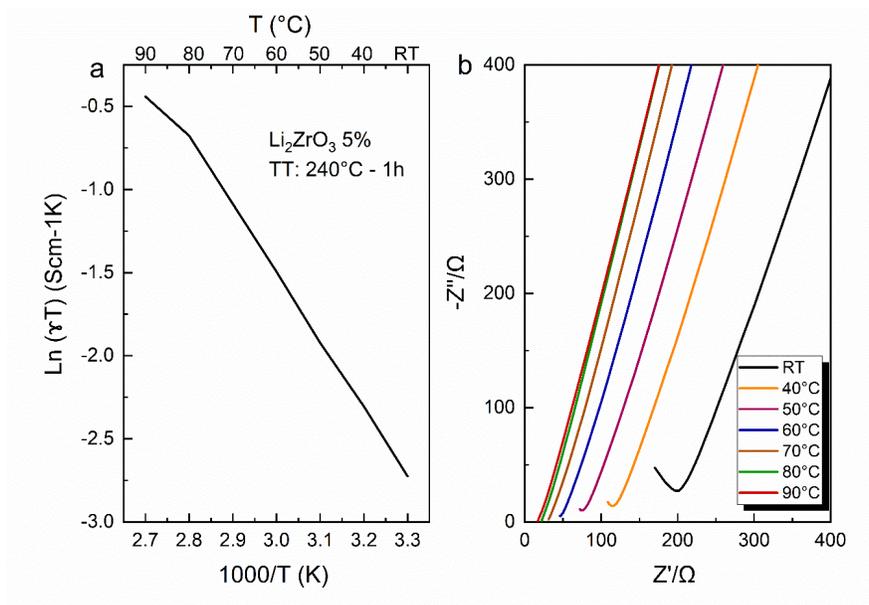
Al realizar los ajustes de estas medidas entre 30 y 70°C, rango en el cual hubo un comportamiento lineal, se puede obtener la energía de activación del proceso ( $E_a$ ). La pendiente de la recta de ajuste resultó en la energía de activación ( $E_a$ ) de  $6 \times 10^{-13}$  kJ/mol para ambos materiales evaluados.

Pudo observarse que con el aumento de la temperatura se origina una disminución en la impedancia en ambos materiales, indicando que la conductividad iónica de los electrolitos es un proceso térmicamente activo. Aumentando la movilidad iónica del  $\text{Li}^+$  e indicando que el mecanismo de conducción de los iones litio es un proceso activado térmicamente. Este comportamiento de tipo Arrhenius, parece indicar también que el electrolito exhibe un mecanismo de transporte simple (sin transiciones de fase) en el intervalo de temperatura estudiado. Este comportamiento es bueno dado que la aplicación a la que van dirigidos estos materiales (baterías) está habitualmente entre la temperatura ambiente y 60°C.

Lo que indica que la modificación afecta la cinética de la reacción de transferencia de iones de litio en el electrolito.



**Figura 22.** Dependencia de la conductividad iónica con la temperatura del electrolito sólido LPS dopando con MoS<sub>2</sub> a) Gráfico de Arrhenius, b) Diagrama de Nyquist a diferentes temperaturas.



**Figura 23.** Dependencia de la conductividad iónica con la temperatura del electrolito sólido LPS dopando con Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> a) Gráfico de Arrhenius, b) Diagrama de Nyquist a diferentes temperaturas.

## 7 Conclusiones generales

- En los reportes que se tienen de la síntesis por molienda, al ser uno de los métodos más estudiados, se había identificado para cada relación estequiométrica un cristal obtenido, sin embargo, en fase líquida esa relación estequiométrica no se conserva adecuadamente y se pueden estar obteniendo otras fases metaestables conductoras.
- Se lograron sintetizar SSE, por síntesis húmeda, aplicables a baterías de estado sólido de próxima generación con una conductividad iónica de  $10^{-4}$  S/cm. La mejor relación precursores-dopantes para una mayor precipitación de la fase beta son  $99(75\text{Li}_2\text{S}\cdot 25\text{P}_2\text{S}_5)\cdot 1\text{Mo}_2\text{S}$ ,  $97(75\text{Li}_2\text{S}\cdot 25\text{P}_2\text{S}_5)\cdot 3\text{Mo}_2\text{S}$  y  $95(75\text{Li}_2\text{S}\cdot 25\text{P}_2\text{S}_5)\cdot 5\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  con conductividades de  $1,6\times 10^{-4}$ ,  $1,2\times 10^{-4}$  y  $1,9\times 10^{-4}$  S/cm, respectivamente. Sin embargo, no se logró mejorar la respuesta del material de referencia  $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$  sin dopar que fue de  $3,99\times 10^{-4}$  S/cm.
- En esta tesis de maestría se buscó contribuir al conocimiento del comportamiento químico y electroquímico de los SSE tipo LPS al ser dopados. Con este estudio se identificó que para la síntesis es necesario además del uso de ultrasonido como promotor de la reacción el uso de agitación previa para homogenizar el sistema y en el estudio del tratamiento térmico, se logró establecer que la mejor respuesta estructural y electroquímicamente se da para una temperatura de  $220^\circ\text{C}$  con un tiempo 3h para ambos dopantes.

## 8 Trabajos futuros

Muchas tecnologías prometedoras, a escala de laboratorio, podrían ayudar a dar forma al mercado energético futuro directamente (mediante su implementación) o indirectamente (fomentando la innovación en tecnologías energéticas relacionadas). Hacer uso de un método de síntesis en fase líquida es un gran avance hacia la implementación de ABBSs como se vio con el estado del arte, pero el uso de dopantes que mejoren las cualidades de los materiales es aún relevante. Una investigación como la que se hizo muestra la importancia de profundizar en los ya tan implementados aditivos en las baterías de última generación para así lograr un avance como el de dichas baterías y lograr la implementación segura y eficiente de los SSEs en ABBSs.

- Una caracterización más detallada del material en todos los aspectos mostró ser muy relevante y para ellos sin duda se requiere implementar tecnologías que permitan el uso de holders en cada una de las técnicas. Esto sería un desarrollo importante para el avance de la investigación en baterías de próxima generación en nuestro país.
- Para comprender satisfactoriamente el proceso de formación de fases metaestables que permitan el aumento de la conductividad iónica es necesario completar con análisis térmico para evidenciar la formación de los poliedros a medida que se lleva a cabo el tratamiento térmico.
- Es necesaria la implementación de los materiales en baterías con materiales activos de ánodos y cátodos para ver su comportamiento. La conductividad iónica es solo el principio, y su evaluación en semi-celdas ayudaría en el proceso de entender también la estabilidad química del material sintetizado.
- Se hace importante además la implementación de metodologías de caracterización más avanzadas como el análisis de función de distribución de pares de sincrotrón o la difracción de polvo de neutrones para dilucidar la estructura cristalina y las posibles vías de difusión de del ion  $\text{Li}^+$  en las estructuras obtenidas.

## 9 Bibliografía.

- [1] C. Julien, A. Mauger, A. Vijn, and K. Zaghib, *Lithium Batteries Science and Technology*, vol. 45, no. 2. 2016.
- [2] IEA, “Today in the lab - Tomorrow in energy?,” Paris, 2020.
- [3] Energy Storage Association, “Flywheels | Energy Storage Association,” *Energy Storage Technologies*, 2018. [Online]. Available: <http://energystorage.org/energy-storage/energy-storage-technologies>.
- [4] D. S. Kourkoumpas, G. Benekos, N. Nikolopoulos, S. Karellas, P. Grammelis, and E. Kakaras, “A review of key environmental and energy performance indicators for the case of renewable energy systems when integrated with storage solutions,” *Appl. Energy*, vol. 231, no. September, pp. 380–398, 2018.
- [5] L. Zhou *et al.*, “Recent Developments on and Prospects for Electrode Materials with Hierarchical Structures for Lithium-Ion Batteries,” *Adv. Energy Mater.*, 2017.
- [6] D. Baster, P. Paziak, M. Zi, G. Wazny, and J. Molenda, “LiNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.4-z</sub>Ti<sub>z</sub>O<sub>2</sub> - New cathode materials for Li-ion batteries,” vol. 320, no. March, pp. 118–125, 2018.
- [7] J. Zhu, T. Wierzbicki, and W. Li, “A review of safety-focused mechanical modeling of commercial lithium-ion batteries,” *Journal of Power Sources*. 2018.
- [8] T. Matsuyama, R. Takano, K. Tadanaga, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, “Fabrication of all-solid-state lithium secondary batteries with amorphous TiS<sub>4</sub> positive electrodes and Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> solid electrolytes,” vol. 285, pp. 122–125, 2016.
- [9] A. Sakuda, H. Kitaura, A. Hayashi, K. Tadanaga, and M. Tatsumisago, “Modification of Interface Between LiCoO<sub>2</sub> Electrode and Li<sub>2</sub>S – P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> Solid Electrolyte Using Li<sub>2</sub>O – SiO<sub>2</sub> Glassy Layers,” pp. 27–32, 2009.
- [10] T. van R. Yuping Wu, Xiangyun Yuan, Shiyong Zhao, *Lithium Ion Batteries Fundamentals and Applications*. 2015.
- [11] J. Zhang, X. Yao, R. K. Misra, Q. Cai, and Y. Zhao, “Progress in electrolytes for beyond-

- lithium-ion batteries,” *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 44, pp. 237–257, 2020.
- [12] Y. Tao, S. Chen, D. Liu, G. Peng, X. Yao, and X. Xu, “Lithium Superionic Conducting Oxysulfide Solid Electrolyte with Excellent Stability against Lithium Metal for All-Solid-State Cells,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, no. 2, pp. A96–A101, 2016.
- [13] R. Chen, Q. Li, X. Yu, L. Chen, and H. Li, “Approaching Practically Accessible Solid-State Batteries : Stability Issues Related to Solid Electrolytes and Interfaces,” 2019.
- [14] F. Lv *et al.*, “Challenges and development of composite solid-state electrolytes for high-performance lithium ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 441, no. September, 2019.
- [15] P. Braun, C. Uhlmann, M. Weiss, A. Weber, and E. Ivers-Tiffée, “Assessment of all-solid-state lithium-ion batteries,” *J. Power Sources*, 2018.
- [16] Q. Zhang, D. Cao, Y. Ma, A. Natan, P. Aurora, and H. Zhu, “Sulfide-Based Solid-State Electrolytes: Synthesis, Stability, and Potential for All-Solid-State Batteries,” *Adv. Mater.*, vol. 31, no. 44, pp. 1–42, 2019.
- [17] L. Liang *et al.*, “Sur-/interfacial regulation in all-solid-state rechargeable Li-ion batteries based on inorganic solid-state electrolytes: advances and perspectives,” *Mater. Horizons*, vol. 6, no. 5, pp. 871–910, 2019.
- [18] F. Zheng, M. Kotobuki, S. Song, M. O. Lai, and L. Lu, “Review on solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries,” *J. Power Sources*, 2018.
- [19] H. Zhang *et al.*, “Single lithium-ion conducting solid polymer electrolytes: Advances and perspectives,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46, no. 3, pp. 797–815, 2017.
- [20] D. Cai *et al.*, “A highly ion-conductive three-dimensional LLZAO-PEO/LiTFSI solid electrolyte for high-performance solid-state batteries,” *Chem. Eng. J.*, vol. 394, p. 124993, 2020.
- [21] X. Yao *et al.*, “All-solid-state lithium batteries with inorganic solid electrolytes: Review of fundamental science,” *Chinese Phys. B*, vol. 25, no. 1, p. 018802, Jan. 2016.
- [22] J. C. Bachman *et al.*, “Inorganic Solid-State Electrolytes for Lithium Batteries: Mechanisms and Properties Governing Ion Conduction,” *Chem. Rev.*, vol. 116, no. 1, pp. 140–162, 2016.
- [23] M. J. Kim *et al.*, “Facile fabrication of solution-processed solid-electrolytes for high-energy-

- density all-solid-state-batteries by enhanced interfacial contact,” *Sci. Rep.*, vol. 10, no. 1, pp. 1–11, 2020.
- [24] Z. Ma, H. Xue, and S. Guo, “Recent achievements on sulfide-type solid electrolytes : crystal structures and electrochemical performance,” 2017.
- [25] H. Muramatsu, A. Hayashi, T. Ohtomo, S. Hama, and M. Tatsumisago, “Structural change of Li<sub>2</sub>S–P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> sulfide solid electrolytes in the atmosphere,” *Solid State Ionics*, vol. 182, no. 1, pp. 116–119, 2011.
- [26] F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga, and M. Tatsumisago, “High lithium ion conducting glass-ceramics in the system Li<sub>2</sub>S–P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>,” *Solid State Ionics*, vol. 177, no. 26-32 SPEC. ISS., pp. 2721–2725, 2006.
- [27] R. Garcia-mendez, J. G. Smith, J. C. Neufeind, D. J. Siegel, and J. Sakamoto, “Correlating Macro and Atomic Structure with Elastic Properties and Ionic Transport of Glassy Li<sub>2</sub>S–P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> ( LPS ) Solid Electrolyte for Solid-State Li Metal Batteries,” vol. 5, pp. 1–13, 2020.
- [28] C. Dietrich *et al.*, “Lithium ion conductivity in Li<sub>2</sub>S–P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> glasses-building units and local structure evolution during the crystallization of superionic conductors Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>, Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> and Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>7</sub>,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 34, pp. 18111–18119, 2017.
- [29] H. Muramatsu, A. Hayashi, T. Ohtomo, S. Hama, and M. Tatsumisago, “Structural change of Li<sub>2</sub>S–P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> sulfide solid electrolytes in the atmosphere,” *Solid State Ionics*, vol. 182, no. 1, pp. 116–119, 2011.
- [30] K. Minami, F. Mizuno, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, “Lithium ion conductivity of the Li<sub>2</sub>S – P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> glass-based electrolytes prepared by the melt quenching method,” vol. 178, pp. 837–841, 2007.
- [31] A. Hayashi, S. Hama, H. Morimoto, M. Tatsumisago, and T. Minami, “Preparation of Li<sub>2</sub>S–P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> Amorphous Solid Electrolytes by Mechanical Milling,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 84, no. 2, pp. 477–79, 2004.
- [32] A. Miura *et al.*, “Liquid-phase syntheses of sulfide electrolytes for all-solid-state lithium battery,” *Nat. Rev. Chem.*, vol. 3, no. March 2019, pp. 189–198, 2019.
- [33] L. R. Mangani and C. Villevieille, “Mechanical vs. chemical stability of sulphide-based solid-

state- batteries. Which one is the biggest challenge to tackle? Overview of solid-state batteries and hybrid solid state batteries.,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 8, no. 20, 28 May 2020, pp. 10150–10167, 2020.

- [34] A. Hayashi, S. Hama, F. Mizuno, K. Tadanaga, T. Minami, and M. Tatsumisago, “Characterization of Li<sub>2</sub>S–P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> glass-ceramics as a solid electrolyte for lithium secondary batteries,” vol. 175, pp. 683–686, 2004.
- [35] U. Ulissi, M. Agostini, S. Ito, Y. Aihara, and J. Hassoun, “All solid-state battery using layered oxide cathode, lithium-carbon composite anode and thio-LISICON electrolyte,” *Solid State Ionics*, vol. 296, pp. 13–17, 2016.
- [36] Z. Wang, Y. Jiang, J. Wu, Y. Jiang, S. Huang, and B. Zhao, “Reaction mechanism of Li<sub>2</sub>S–P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> system in acetonitrile based on wet chemical synthesis of Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> solid electrolyte,” *Chem. Eng. J.*, vol. 393, no. November 2019, p. 124706, 2020.
- [37] S. Choi, S. Lee, J. Park, W. T. Nichols, and D. Shin, “Facile synthesis of Li<sub>2</sub>S–P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> glass-ceramics electrolyte with micron range particles for all-solid-state batteries via a low-temperature solution technique (LTST),” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 444, pp. 10–14, 2018.
- [38] J. Xu, L. Liu, N. Yao, F. Wu, H. Li, and L. Chen, “Materials Today Nano Liquid-involved synthesis and processing of sulfide-based solid electrolytes, electrodes, and all-solid-state batteries,” vol. 8, 2019.
- [39] Y. Hong, L. I. U. Jia, L. U. Yang, Z. Chenzi, C. Xinbing, and N. A. N. Haoxiong, “Toward Practical All-solid-state Batteries with Sulfide Electrolyte : A Review,” vol. 36, no. 2019, pp. 377–385, 2020.
- [40] M. Calpa, N. C. Rosero-Navarro, A. Miura, and K. Tadanaga, “Preparation of sulfide solid electrolytes in the Li<sub>2</sub>S–P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> system by a liquid phase process,” *Inorg. Chem. Front.*, vol. 5, no. 2, pp. 501–508, 2018.
- [41] H. Lim *et al.*, “Designing solution chemistries for the low-temperature synthesis of sulfide-based solid electrolytes,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, pp. 8091–8096, 2016.
- [48] Z. Liu *et al.*, “Anomalous High Ionic Conductivity of Nanoporous β-Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>,” *J. Am. Chem.*

*Soc.*, vol. 135, no. 3, pp. 975–978, 2013.

- [49] N. H. H. Phuc, M. Totani, K. Morikawa, H. Muto, and A. Matsuda, “Preparation of Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> solid electrolyte using ethyl acetate as synthetic medium,” *Solid State Ionics*, vol. 288, pp. 240–243, 2016.
- [50] M. Calpa, N. C. Rosero-Navarro, A. Miura, and K. Tadanaga, “Instantaneous preparation of high lithium-ion conducting sulfide solid electrolyte Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> by a liquid phase process,” *RSC Adv.*, vol. 7, no. 73, pp. 46499–46504, 2017.
- [51] S. Ito, M. Nakakita, Y. Aihara, T. Uehara, and N. Machida, “A synthesis of crystalline Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> solid electrolyte from,” *J. Power Sources*, vol. 271, pp. 342–345, 2014.
- [52] R. C. Xu, X. H. Xia, Z. J. Yao, X. L. Wang, C. D. Gu, and J. P. Tu, “Preparation of Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> glass-ceramic electrolyte by dissolution-evaporation method for all-solid-state lithium ion batteries,” *Electrochim. Acta*, vol. 219, pp. 235–240, 2016.
- [53] B. Huang, X. Yao, Z. Huang, Y. Guan, Y. Jin, and X. Xu, “Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-doped Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> glass-ceramic electrolytes with enhanced lithium ion conductivities and application in all-solid-state batteries,” *J. Power Sources*, vol. 284, pp. 206–211, 2015.
- [54] P. Lu, F. Ding, Z. Xu, J. Liu, X. Liu, and Q. Xu, “Study on (100-x)(70Li<sub>2</sub>S-30P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>)-xLi<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> glass-ceramic electrolyte for all-solid-state lithium-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 356, pp. 163–171, 2017.
- [55] A. Fukushima, A. Hayashi, H. Yamamura, and M. Tatsumisago, “Mechanochemical synthesis of high lithium ion conducting solid electrolytes in a Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>-Li<sub>3</sub>N system,” *Solid State Ionics*, vol. 304, pp. 85–89, 2017.
- [56] S. Ujiie, T. Inagaki, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, “Conductivity of 70Li<sub>2</sub>S·30P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> glasses and glass-ceramics added with lithium halides,” *Solid State Ionics*, vol. 263, pp. 57–61, 2014.
- [57] D. Xie *et al.*, “High ion conductive Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-doped B-Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> with excellent stability against Li for all-solid-state lithium batteries,” *J. Power Sources*, vol. 389, no. January, pp. 140–147, 2018.
- [58] G. Liu *et al.*, “High air-stability and superior lithium ion conduction of Li<sub>3</sub>+3xP<sub>1</sub>-xZn<sub>x</sub>S<sub>4</sub>-

- xOx by aliovalent substitution of ZnO for all-solid-state lithium batteries,” *Energy Storage Mater.*, vol. 17, no. July, pp. 266–274, 2019.
- [59] R. C. Xu, X. H. Xia, X. L. Wang, Y. Xia, and J. P. Tu, “Tailored Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> glass-ceramic electrolyte by MoS<sub>2</sub> doping, possessing high ionic conductivity for all-solid-state lithium-sulfur batteries,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 6, pp. 2829–2834, 2017.
- [60] A. Hayashi, H. Muramatsu, T. Ohtomo, S. Hama, and M. Tatsumisago, “Improvement of chemical stability of Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> glass electrolytes by adding MxOy (M = Fe, Zn, and Bi) nanoparticles,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 21, p. 6320, 2013.
- [61] A. Hayashi, H. Muramatsu, T. Ohtomo, S. Hama, and M. Tatsumisago, “Improved chemical stability and cyclability in Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZnO composite electrolytes for all-solid-state rechargeable lithium batteries,” *J. Alloys Compd.*, vol. 591, pp. 247–250, 2014.
- [62] N. H. H. Phuc, T. Maeda, T. Yamamoto, H. Muto, and A. Matsuda, “Preparation of Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>–Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Solid Electrolytes by Liquid-Phase Shaking for All-Solid-State Batteries,” *Electron. Mater.*, vol. 2, no. 1, pp. 39–48, 2021.
- [63] Y. Choi and J. Lee, “Electronic and mechanistic origins of the superionic conductivity of sulfide-based solid electrolytes,” *J. Power Sources*, vol. 415, no. October 2018, pp. 189–196, 2019.
- [64] R. C. Xu *et al.*, “Rational coating of Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> solid electrolyte on MoS<sub>2</sub> electrode for all-solid-state lithium ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 374, no. October 2017, pp. 107–112, 2018.
- [65] R. C. Xu, X. H. Xia, S. H. Li, S. Z. Zhang, X. L. Wang, and J. P. Tu, “All-solid-state lithium-sulfur batteries based on a newly designed Li<sub>7</sub>P<sub>2.9</sub>Mn<sub>0.1</sub>S<sub>10.7</sub>I<sub>0.3</sub> superionic conductor,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 13, pp. 6310–6317, 2017.
- [66] M. Eom, S. Choi, S. Son, L. Choi, C. Park, and D. Shin, “Enhancement of lithium ion conductivity by doping Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> in Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> glass-ceramics electrolytes for all-solid-state batteries,” *J. Power Sources*, vol. 331, pp. 26–31, 2016.