



**“NITRURS I OXINITRURS DE METALLS DE TRANSICIÓ
AMB ESTRUCTURA ANTIFLUORITA:
SÍNTESI, CARACTERITZACIÓ I APLICACIÓ EN BATERIES DE
LITI”**

Memòria presentada per

Jordi Cabana Jiménez

Per a optar al títol de Doctor en Ciència de Materials

Bellaterra, juliol de 2004

EUROPEAN THESIS



Antifluorite-type Transition Metal Nitrides and Oxynitrides: Synthesis, Characterization and Application in Lithium Batteries

Presented in the Institut de Ciència de Materials de Barcelona (Catalonia, Spain)

by Jordi Cabana Jiménez

Reviewer: Roger Marchand

Laboratoire de Verres et Céramiques, Université de Rennes 1 (FRANCE)

Reviewer: Erik Maria Kelder

Delft department of Chemical Technology (DelftChemTech), Delft University of Technology (NETHERLANDS)

President: Daniel Beltrán Porter

Departament de Química Inorgànica, Universitat de València (SPAIN)

Secretary: Joan Francesc Piniella Febrer

Departament de Geologia, Universitat Autònoma de Barcelona (Catalonia, SPAIN)

Member: Dominique Larcher

Laboratoire de Réactivité et de Chimie des Solides (LRCS), Université de Picardie (FRANCE)

Member: Duncan H. Gregory

School of Chemistry, University of Nottingham (UNITED KINGDOM)

Member: José Luís Tirado Coello

Departamento de Química Inorgànica, Universidad de Córdoba (SPAIN)

**M^a ROSA PALACÍN PEIRÓ, Científica Titular de l'Institut de
Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC)**

CERTIFICA

Que en Jordi Cabana Jiménez, llicenciat en Ciències Químiques, ha realitzat, sota la seva direcció, el treball que porta per títol “NITRURS I OXINITRURS DE METALLS DE TRANSICIÓ AMB ESTRUCTURA ANTIFLUORITA: SÍNTESI, CARACTERITZACIÓ I APLICACIÓ EN BATERIES DE LITI”, el qual queda recollit en aquesta memòria per a optar al grau de Doctor en Ciència de Materials.

I per a què així consti, signa el present certificat.

Bellaterra, a 10 de juny de 2004

Dra. M^a Rosa Palacín Peiró

AGRAÏMENTS

El moment d'omplir aquestes pàgines és aquell en el qual t'adones del temps que ha passat des que vas començar la teva Tesi Doctoral. Aquell en el qual veus tota la feina que s'ha dut a terme, i les enriquidores experiències que has viscut al llarg d'aquests anys. I ho fas amb el gust d'haver aconseguit fer allò que t'agrada, ajudat per gent fabulosa, a la qual tinc el plaer d'agrair tot seguit el seu suport per a fer que aquesta memòria estigui ara en les teves mans.

Aquesta Tesi Doctoral ha arribat a ser el que és gràcies, indubtablement, a la doctora Maria Rosa Palacín Peiró (Institut de Ciència de Materials de Barcelona, ICMAB). Costa trobar les paraules per agrair-li la seva dedicació, el seu excel·lent criteri a l'hora d'orientar aquest treball... i la seva amistat! Ha estat per a mi un honor que em triés per a ser el seu "primer doctorand". GRÀCIES ROSA!

Per altra banda, voldria agrair als doctors Daniel Beltrán, Dominique Larcher, Duncan H. Gregory, José Luís Tirado i Joan Francesc Piniella i a les doctores Amparo Fuertes i Eugènia Estop que hagin accedit a formar part del Tribunal que avaluarà aquest treball. A més, voldria fer constar la meva gratitud als doctors Roger Marchand i Erik M. Kelder per permetre que pugui optar a la Menció Europea de Doctorat. Finalment, m'agradaria fer palès el meu reconeixement vers el doctor Jaume Casabó, tutor d'aquesta Tesi Doctoral.

Em sento molt afortunat de poder dir que durant aquests quatre anys de feina he pogut col·laborar amb gent del més elevat nivell científic. Aquestes col·laboracions han enriquit aquest treball i han permès millorar el meu coneixement de multitud d'aspectes de la Química i la Ciència de Materials. En concret, voldria agrair a la doctora Gwenaëlle Rousse, de la Université Pierre et Marie Curie (París, França), i al doctor Chris Ling, de l'Institut Laue-Langevin (Grenoble, França) el seu suport en les mesures de Difracció de Neutrons i la realització dels afinaments Rietveld. També vull fer extensiu aquest agraïment a la doctora Gloria Subías-Peruga, del Instituto de Ciencia de Materiales de

Aragón (Saragossa, Espanya) pel seu treball de XAS; al doctor Benjamín Martínez i a la Judith Oró, de l'ICMAB, per les mesures de susceptibilitat magnètica i pel suport en els estudis per Difracció d'Electrons, respectivament; i als doctors Roger Marchand i Laurent Le Gendre, del Laboratoire de Verres et Céramiques (Rennes, França), per les anàlisis de contingut en oxigen de les mostres. El Gerard Tobías (ICMAB), i els doctors Enric Canadell (ICMAB) i Stephan Adams, de la Universitat Göttingen (Alemanya), tenen la meua gratitud pels seus càlculs d'estructura electrònica i BVS.

També voldria fer arribar el meu reconeixement a en Damien Gautier, un mooolt jove investigador que va donar un impuls definitiu al treball en el sistema Li-Ti-N-O. Espero que la seva vida científica, que encara ha de començar, sigui llarga i fructífera.

C'est avec plaisir que je peux dire que j'ai passé de très bons moments au Laboratoire de Réactivité et de Chimie des Solides (Amiens, France), où j'ai fait toutes les manip de DRX *in situ* que l'on trouve dans ce travail. Je voudrais bien remercier le Prof. Jean-Marie Tarascon pour son accueil, et le Dr. Dominique Larcher pour son aide. Je n'oublie pas les personnes avec qui j'ai passé des « vachement » (mooh!) bons moments là-bas: Fanny (la petite française du nord), Isabelle, Nicolas, Raphaël, Aline, Xavier, Charles, Juliette...

Les études de Microscopie Electronique en Transmission ont été faits a l'Institut Jean Rouxel (Nantes, France), et je veux remercier le Dr. Mayte Caldés et le Dr. Anne-Marie Marie pour leur aide, ainsi qu'à Anthony, Fréd, Vincent et Annabelle pour leur amitié.

To end up with, I would like to kindly thank Prof. Clare P. Grey for accepting me at the State University of New York (Stony Brook, USA). The NMR studies where carried out there with the precious help of Dr. Nicolas Dupré, with whom I spent a great time. I would also like to thank all the people I met along my stay in January 2004 (Julien, Anto, Bruno, Greta, Hilaria, Claude... too long to mention everybody!).

Si algú creu que l'objectiu de totes aquestes estades ha estat fugir del meu lloc de treball a l'ICMAB, està molt equivocacat. En el grup de

Química de l'Estat Sòlid es reuneixen tots els ingredients per a què la feina es faci i es faci molt bé. És per això que voldria agrair a l'Amparo, el Pedro i la Nieves (espero que em disculpeu que sigui col·loquial), els altres tres "jefes", l'estar sempre disponibles per compartir els seus grans coneixements científics. El dia a dia és més agradable gràcies al seu ajut i al de la resta de companys: Montse (ja són 8 anys!!), David, Gerard, Belén, Judith, Corina, Mónica, Barbora, Christophe i Julien, als quals agraeixo els magnífics moments que he passat aquests quatre anys. I no m'oblido dels que, com jo, han passat pel grup: Karina, Eva, Juan Antonio, Roberto i tota la colla de visitants d'arreu d'Europa.

Però l'ICMAB encara és més. Encara hi ha més gent que fa que sigui, segur, un dels centres amb més "bon rotllo" i on és més fàcil de treballar de Catalunya. Vull recordar especialment a les nostres "germanetes adoptives" (Gemma, Anna i Júlia), i als químics camuflats de físics (Andrea, Óscar i David), però no m'oblido de TOTA la resta de personal que treballa en aquest institut i que col·labora a què tot tiri endavant. Gràcies a tots!!

Per acabar aquesta secció, que se m'està eternitzant, per variar, vull fer arribar el més afectuós dels agraïments als no-científics, a aquells que formen part de les 24 h de la meva vida, però amb els quals tinc una relació molt diferent. Gràcies als "precaris": Teresa, María, Maria José, Oriol, Txus, Laia i Ceci, per ser tan solidaris. Gràcies, Manolo, per descobrir-me la química. Gràcies, Gemma, per atrevir-te a llegir i revisar lingüísticament aquesta Tesi, i per les tardes de turisme parisí. Gràcies, Àlex, David, Juan i Sara per la vostra amistat sincera. I un GRÀCIES, en majúscules, a vosaltres, pare, mare i germaneta, pel vostre amor, per la vostra comprensió i per haver-me ajudat a ser millor persona i a què pugui dur a terme la il·lusió d'aquesta Tesi Doctoral.

Només espero no haver-me deixat a ningú... Per si de cas, A TOTS, PER TOT, moltisssssssssssimes gràcies!!!!!!!

RESUM

La recerca de nous materials que millorin les prestacions actuals de les bateries d'ió liti, d'ús habitual en dispositius d'electrònica portàtil, ha sofert un impuls en els darrers anys. En el cas de l'elèctrode negatiu, s'han descrit recentment compostos que podrien ser candidats a substituir el carbó, l'alternativa comercial. D'entre aquests, trobem els nitrurs de metalls de transició, els quals, emperò, presenten el gran inconvenient de ser sensibles a l'aire. Al llarg d'aquest treball, es mostra per primer cop l'aplicació d'oxinitrurs de metalls de transició com a elèctrodes negatius, amb resultats molt interessants. Aquests han mostrat ser, en general, més estables sota atmosfera de laboratori.

Diversos nitrurs i oxinitrurs de titani, crom o manganès d'estructura antifluorita han estat preparats mitjançant una reacció en estat sòlid sota nitrogen. S'han escalfat barreges de nitrur de liti, el metall de transició o el seu nitrur binari, a més d'òxid de liti en el cas dels oxinitrurs, a temperatures d'entre 650 i 950°C.

S'ha intentat intercalar i desintercalar liti en tots aquests compostos, obtenint-se valors de capacitat interessants en el cas del $\text{Li}_{10}\text{CrN}_4\text{O}_2$ (160 mAh/g), del Li_7MnN_4 (340 mAh/g), i del $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ (310 mAh/g). En el cas d'aquest darrer, les nostres investigacions han donat lloc a una patent que es troba en fase d'extensió a grau europeu.

Els resultats presentats al llarg d'aquesta Tesi Doctoral mostren que tant els nitrurs com els oxinitrurs de metalls de transició i liti constitueixen una alternativa prometedora com a materials d'elèctrode negatiu en bateries d'ió liti.

RESUMEN

La búsqueda de nuevos materiales que mejoren las prestaciones actuales de las baterías de ión litio, de uso habitual en dispositivos d'electrónica portátil, ha sufrido un impulso en los últimos años. En el caso del electrodo negativo, se han descrito recientemente compuestos que podrían ser candidatos a sustituir el carbón, la alternativa comercial. Entre éstos se encuentran los nitruros de metales de transición, los cuales, sin embargo, tienen el gran inconveniente de ser sensibles al aire. A lo largo de este trabajo, se presenta, por primera vez, la aplicación de oxinitruros de metales de transición como electrodos negativos, con resultados harto interesantes. Éstos han mostrado ser, por lo general, más estables bajo atmósfera de laboratorio.

Se han preparado varios nitruros y oxinitruros de titanio, cromo o manganeso de estructura antifluorita, siguiendo una reacción en estado sólido bajo nitrógeno. Se han tratado mezclas de nitruro de litio, el metal de transición o su correspondiente nitruro binario, además de óxido de litio en el caso de los oxinitruros, a temperaturas entre 650 y 950°C.

Se ha intentado intercalar y desintercalar litio en todos estos compuestos, obteniéndose valores de capacidad interesantes en el caso del $\text{Li}_{10}\text{CrN}_4\text{O}_2$ (160 mAh/g), del Li_7MnN_4 (340 mAh/g), y del $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ (310 mAh/g). En el caso de este último, nuestra investigación ha llevado a la publicación de una patente que se encuentra en fase de extensión a grado europeo.

Los resultados presentados a lo largo de esta Tesis Doctoral demuestran que tanto los nitruros como los oxinitruros de metales de transición y litio constituyen una prometedora alternativa como materiales de electrodo negativo en baterías de ión litio.

ABSTRACT

Much work has been devoted in the last years to the search for new materials that improve the current performances of lithium ion batteries, widely used in portable electronic devices nowadays. Concerning the negative electrode, several candidates to substitute carbon, the commercial option, have been proposed recently. Among these, we can find transition metal nitrides, whose major drawback is the fact that they are air and moisture sensitive. Along this work we will present, for the first time ever, the application of transition metal oxynitrides as negative electrodes, with very interesting results. Generally speaking, these compounds have shown higher stability under ambient atmosphere.

We prepared several titanium, chromium or manganese nitrides and oxynitrides with antiferite-type structure, by means of a solid state reaction under nitrogen. Homogeneous mixtures of lithium nitride, the transition metal or its corresponding nitride, and, in the case of the oxynitride synthesis, lithium oxide, have been treated at temperatures between 650 and 950°C.

We tried to intercalate and deintercalate lithium in all these compounds, and we obtained interesting capacity values in the case of $\text{Li}_{10}\text{CrN}_4\text{O}_2$ (160 mAh/g), Li_7MnN_4 (340 mAh/g), and $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ (310 mAh/g). In this latter case, our investigations resulted in the publication of patent which is currently under process of extension to European degree.

The results presented along this PhD report show that both lithium transition metal nitrides and oxynitrides are worth exploring in the search for alternative negative electrode materials in a lithium ion battery.

Als meus pares

A la meva germana

A la Rosa

*“Per la ignorància ens equivoquem,
i per les equivocacions aprenem”*

Proverbi romà



*“La frase més excitant que es pot sentir en ciència,
la que anuncia nous descobriments,
no és ‘¡Eureka!’, sinó ‘Oh! És curiós ...’.”*

Isaac Asimov



Índex de Continguts

ÍNDEX DE CONTINGUTS

CAPÍTOL 1: INTRODUCCIÓ.....	<u>PÀG. 1</u>
1.1. LES BATERIES: INTRODUCCIÓ HISTÒRICA I PANORAMA ACTUAL.....	Pàg. 3
1.1.1. Les bateries de liti.	Pàg. 8
1.1.2. Materials d'elèctrode negatiu per bateries d'ió liti.	Pàg. 11
1.1.2.1. <i>El carbó grafit: l'opció comercial.</i>	Pàg. 11
1.1.2.2. <i>Els aliatges amb liti.</i>	Pàg. 12
1.1.2.3. <i>Els Òxids d'Estany Compostos (TCOs).</i>	Pàg. 13
1.1.2.4. <i>Els vanadats de metall de transició.</i>	Pàg. 13
1.1.2.5. <i>Els òxids binaris de metall de transició.</i>	Pàg. 13
1.1.2.6. <i>Els pnicturs de metall de transició.</i>	Pàg. 14
1.2. ELS NITRURS DE METALLS DE TRANSICIÓ.....	Pàg. 16
1.2.1. Els nitrurs ternaris amb metalls de transició.	Pàg. 17
1.2.1.1. <i>Els nitrurs de fórmula M'-M-N.</i>	Pàg. 18
1.2.1.2. <i>Els nitrurs de fórmula A-M-N.</i>	Pàg. 18
1.2.2. Els oxinitrurs quaternaris amb metalls de transició.	Pàg. 23
1.2.2.1. <i>Els oxinitrurs de fórmula M'-M-N-O.</i>	Pàg. 24
1.2.2.2. <i>Els oxinitrurs de fórmula A-M-N-O.</i>	Pàg. 24
1.3. ELS NITRURS AMB METALLS DE TRANSICIÓ COM A ELÈCTRODES NEGATIUS EN BATERIES DE LITI.....	Pàg. 26
1.4. OBJECTIUS D'AQUEST TREBALL.....	Pàg. 29
<u>BIBLIOGRAFIA</u>	<u>Pàg. 30</u>

CAPÍTOL 2: TÈCNiques EXPERIMENTALS..... PÀG. 41

2.1. SÍNTESI DE LES MOSTRES.....	Pàg. 43
2.1.1. Reactius.	Pàg. 43
2.1.2. Procediment de síntesi.	Pàg. 44
2.2. ANÀLISI DE LA COMPOSICIÓ.....	Pàg. 45
2.2.1. Espectroscòpia d’Absorció Atòmica en Flama (FAAS).	Pàg. 45
2.2.2. Espectroscòpia d’Emissió Òptica de Plasma Acoblat Inductivament (ICP-OES).	Pàg. 46
2.2.3. Anàlisi del contingut en nitrogen, carboni i hidrogen.	Pàg. 46
2.2.4. Anàlisi per fusió en atmosfera de gas inert.	Pàg. 47
2.3. ANÀLISI TERMOGRAVIMÈTRICA (ATG).....	Pàg. 47
2.4. TÈCNiques DE CARACTERITZACIÓ ESTRUCTURAL.....	Pàg. 48
2.4.1. Difracció de Raigs X (DRX) de pols.	Pàg. 48
2.4.2. Difracció de Neutrons (DN) de pols.	Pàg. 49
2.4.3. Difracció d’Electrons amb Selecció d’Àrea (SAED).	Pàg. 50
2.4.4. Microscòpia Electrònica d’Alta Resolució (HREM).	Pàg. 51
2.5. TÈCNiques ESPECTROSCÒPIQUES.....	Pàg. 52
2.5.1. Espectroscòpia de Dispersió d’Energia de Raigs X (XEDS).	Pàg. 52
2.5.2. Espectroscòpia d’Absorció de Raigs X (XAS).	Pàg. 52
2.5.3. Ressonància Magnètica Nuclear de ⁶ Li amb Rotació a l’Angle Màgic (RMN-MAS).	Pàg. 54
2.6. MESURES DE SUSCEPTIBILITAT MAGNÈTICA.....	Pàg. 54
2.7. TÈCNiques DE CARACTERITZACIÓ ELECTROQUÍMICA.....	Pàg. 55
2.7.1. Assaigs en mode galvanostat.	Pàg. 56

2.7.2. Assaigs en mode potenciostat.	Pàg. 58
2.8. DIFRACCIÓ DE RAIGS X <i>IN SITU</i>.....	Pàg. 58
<u>BIBLIOGRAFIA</u>	<u>Pàg. 60</u>

CAPÍTOL 3: ESTUDIS EN EL SISTEMA Li-Ti-N-O..... PÀG. 61

3.1. SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ CRISTAL·LOQUÍMICA	
DE FASES EN EL SISTEMA Li-Ti-N-O.....	Pàg. 64
3.1.1. Procediment de síntesi.	Pàg. 64
3.1.2. Evolució cromàtica de les mostres amb el contingut d'oxigen.	Pàg. 67
3.1.3. Anàlisi de l'estequiometria.	Pàg. 68
3.1.4. Estudi per Anàlisi TermoGravimètrica (ATG).	Pàg. 69
3.1.5. Seguiment per Difracció de Raigs X de pols de l'evolució del paràmetre de cel·la.	Pàg. 74
3.2. CARACTERITZACIÓ ELECTROQUÍMICA DE LES	
MOSTRES I i VI.....	Pàg. 77
<u>BIBLIOGRAFIA</u>	<u>Pàg. 79</u>

CAPÍTOL 4: ESTUDIS EN EL SISTEMA Li-Cr-N-O..... PÀG. 81

4.1. ASSAIGS DE SÍNTESI EN EL SISTEMA Li-Cr-N-O.....	Pàg. 84
4.2. ANÀLISI DE L'ESTABILITAT A L'AIRE.....	Pàg. 89

4.3. CARACTERITZACIÓ DE LA FASE $\text{Li}_{10}\text{CrN}_4\text{O}_2$.....	Pàg. 90
4.3.1. Anàlisi de l'estequiometria.	Pàg. 90
4.3.2. Caracterització estructural.	Pàg. 91
4.3.3. Caracterització electroquímica en una bateria de liti.	Pàg. 93
4.3.4. Estudi per Difracció de Raigs X <i>in situ</i> de la reducció electroquímica del $\text{Li}_{10}\text{CrN}_4\text{O}_2$.	Pàg. 96
4.4. CARACTERITZACIÓ DE LA FASE $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$.....	Pàg. 98
4.4.1. Estructura cristal·lina.	Pàg. 98
4.4.2. Assaigs d'intercalació electroquímica de liti en el $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$.	Pàg. 106
4.4.3. Estudi per Difracció de Raigs X <i>in situ</i> .	Pàg. 107
4.4.4. Càlcul de l'estructura electrònica i dels efectes de l'ocupació de les vacants cristal·logràfiques del $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$ mitjançant Teoria Funcional de Densitat (DFT) i Suma de Valències d'Enllaç (BVS).	Pàg. 109
<u>BIBLIOGRAFIA</u>	<u>Pàg. 115</u>

CAPÍTOL 5: ESTUDIS EN EL SISTEMA Li-Mn-N-O (I):

EL NITRUR TERNARI Li_7MnN_4 **PÀG. 117**

5.1. SÍNTESI DEL COMPOST Li_7MnN_4	Pàg. 121
5.2. ESTUDI DE L'ESTABILITAT A L'AIRE	Pàg. 122

5.3. ANÀLISI DE LA COMPOSICIÓ.....	Pàg. 124
5.3.1. Anàlisi del contingut en liti, manganès i nitrogen.	Pàg. 124
5.3.2. Estimació del contingut de nitrogen per Anàlisi TermoGravimètrica (ATG).	Pàg. 125
5.3.3. Anàlisi qualitativa del contingut aniònic del Li_7MnN_4 per Espectroscòpia de Dispersió d'Energia de Raigs X (XEDS).	Pàg. 127
5.4. MESURA DE LA SUSCEPTIBILITAT MAGNÈTICA DEL Li_7MnN_4.....	Pàg. 128
5.5. CARACTERITZACIÓ ESTRUCTURAL DEL Li_7MnN_4 PER DIFRACCIÓ DE POLS.....	Pàg. 129
5.6. ESTUDI DELS ENTORNS LOCALS DEL LITI I EL MANGANÈS EN EL Li_7MnN_4.....	Pàg. 136
5.6.1. Estudi de l'entorn químic del manganès per espectroscòpia EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure).	Pàg. 136
5.6.2. Estudi de l'entorn químic del liti per Ressonància Magnètica Nuclear de ^6Li amb Rotació a l'Angle Màgic (RMN-MAS).	Pàg. 138
5.7. CARACTERITZACIÓ ELECTROQUÍMICA DEL Li_7MnN_4.....	Pàg. 143
5.8. SEGUIMENT DELS CANVIS ESTRUCTURALS EN DESINTERCALAR / INTERCALAR LITI DEL Li_7MnN_4.....	Pàg. 147
5.8.1. Estudi per DRX <i>in situ</i> .	Pàg. 148
5.8.2. Estudi per RMN-MAS de ^6Li <i>ex situ</i> .	Pàg. 151
5.8.3. Estudi per Difracció de Neutrons <i>ex situ</i> .	Pàg. 153
<u>BIBLIOGRAFIA</u>	<u>Pàg. 161</u>

CAPÍTOL 6: ESTUDIS EN EL SISTEMA Li-Mn-N-O

(II): NOUS OXINITRURS..... PÀG. 163

6.1. SÍNTESI DE FASES EN EL SISTEMA Li-Mn-N-O.	Pàg. 165
6.1.1. Síntesi emprant òxid de liti com a font d'oxigen.	Pàg. 166
6.1.2. Assaigs emprant peròxid de liti com a font d'oxigen.	Pàg. 170
6.1.3. Assaigs emprant òxids de manganès com a font d'oxigen.	Pàg. 170
6.2. ANÀLISI DE L'ESTABILITAT A L'AIRE.....	Pàg. 172
6.3. ANÀLISI DE LA COMPOSICIÓ.....	Pàg. 174
6.4. MESURA DE LA SUSCEPTIBILITAT MAGNÈTICA DEL Li_{7.9}MnN_{3.2}O_{1.6}.....	Pàg. 175
6.5. ESTUDI DEL Li_{7.9}MnN_{3.2}O_{1.6} PER ESPECTROSCÒPIA XANES (<i>X-Ray Absorption in the Near Edge Structure</i>)	Pàg. 176
6.6. SEGUIMENT PER DIFRACCIÓ DE RAIGS X DE POLS DE L'EVOLUCIÓ DEL PARÀMETRE DE CEL·LA EN VARIAR EL CONTINGUT EN OXIGEN DE LES MOSTRES.....	Pàg. 180
6.7. CARACTERITZACIÓ ESTRUCTURAL DEL Li_{7.9}MnN_{3.2}O_{1.6}..	Pàg. 181
6.7.1. Difracció d'Electrons amb Selecció d'Àrea.	Pàg. 181
6.7.2. Microscòpia Electrònica d'Alta Resolució (HREM).	Pàg. 185
6.7.3. Difracció de Neutrons de pols.	Pàg. 186
6.7.3.1. <i>Afinament Rietveld partint d'una cel·la cúbica amb grup espacial $Fm\bar{3}m$.</i>	Pàg. 186
6.7.3.2. <i>Ajust de perfil considerant una cel·la incommensurable trigonal amb simetria hexagonal.</i>	Pàg. 191

6.8. ESTUDI DEL $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ PER RESSONÀNCIA MAGNÈTICA NUCLEAR DE ${}^6\text{Li}$ AMB ROTACIÓ A L'ANGLE MÀGIC (RMN-MAS).....	Pàg. 194
6.9. CARACTERITZACIÓ ELECTROQUÍMICA DEL $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ I DEL $\text{Li}_{12.1}\text{MnN}_{3.6}\text{O}_{3.1}$.....	Pàg. 204
6.10. SEGUIMENT DELS CANVIS ESTRUCTURALS EN DESINTERCALAR / INTERCALAR LITI DEL $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$.....	Pàg. 210
6.10.1. Estudi per DRX <i>in situ</i> .	Pàg. 210
6.10.2. Estudi per RMN-MAS de ${}^6\text{Li}$ <i>ex situ</i> .	Pàg. 213
6.10.3. Estudi per Difracció de Neutrons <i>ex situ</i> .	Pàg. 215
<u>BIBLIOGRAFIA</u>	<u>Pàg. 218</u>
<u>CONCLUSIONS</u>.....	<u>PÀG. 221</u>
<u>APÈNDIXS</u>.....	<u>PÀG. 227</u>
DEFINICIÓ DELS FACTORS D'ACORD D'UN AFINAMENT PEL MÈTODE RIETVELD (PROGRAMA FULLPROF).....	Pàg. 229
MECANISMES D'INTERCALACIÓ ELECTROQUÍMICA.....	Pàg. 231

Índex de Taules

ÍNDIX DE TAULES

- Taula 3.1:** Resultats dels experiments d'ATG sota atmosfera d'oxigen per a les mostres I a V. T_{Onset} correspon a la temperatura a la qual té lloc el procés d'oxidació en cada mostra..... Pàg. 73
- Taula 4.1:** Resum dels resultats de l'afinament Rietveld del $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$ a partir del difractograma de difracció de neutrons del difractòmetre D20 de l'ILL..... Pàg. 102
- Taula 4.2:** Angles d'enllaç anió-catió-anió seleccionats determinats a partir de l'afinament Rietveld de dades de Difracció de Neutrons del $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$, i comparació amb els obtinguts per Difracció de Raigs X de monocristall. Pàg. 104
- Taula 4.3:** Distàncies d'enllaç seleccionades (en Å) determinades a partir de l'afinament Rietveld de dades de Difracció de Neutrons del $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$, i comparació amb les obtingudes per Difracció de Raigs X de monocristall.....Pàg. 104
- Taula 5.1:** Resum dels resultats de l'afinament Rietveld del Li_7MnN_4 combinant els difractograms de difracció de neutrons dels difractòmetres D20 i D2B de l'ILL.....Pàg. 131
- Taula 5.2:** Distàncies d'enllaç seleccionades (en Å) determinades a partir de l'afinament Rietveld de dades de Difracció de Neutrons del Li_7MnN_4 , i comparació amb les obtingudes per Difracció de Raigs X de monocristall..... Pàg. 133
- Taula 5.3:** Angles d'enllaç anió-catió-anió seleccionats determinats a partir de l'afinament Rietveld de dades de Difracció de Neutrons del Li_7MnN_4 , i comparació amb els obtinguts per Difracció de Raigs X de monocristall..... Pàg. 134

Taula 5.4: Angles d'enllaç catió-anió-catió seleccionats determinats a partir de l'afinament Rietveld de dades de difracció de neutrons del Li_7MnN_4 , i comparació amb els obtinguts per difracció de raigs X de monocristall..... Pàg. 135

Taula 5.5: Paràmetres EXAFS afinats per a les dues primeres capes de coordinació. N: número de coordinació; R: distància d'enllaç; ω^2 : factor de Debye-Waller..... Pàg. 137

Taula 5.6: Desplaçaments químics observats en l'espectre RMN-MAS de ^6Li del Li_7MnN_4 i assignació a les posicions cristal·logràfiques de liti presents en el compost..... Pàg. 140

Taula 6.1: Resum dels resultats de l'afinament Rietveld del $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ mitjançant dades de difracció de neutrons del difractòmetre D20 de l'ILL..... Pàg. 190

Taula 6.2: Comparació de les relacions molars i el nombre de vacants catióniques de quatre oxinitrurs de liti i metall de transició, d'estructura relacionada amb la modulació estructural proposada en el text..... Pàg. 193

Taula 6.3: Distribució de probabilitats de trobar n àtoms de nitrogen i m àtoms de manganès en la primera i segona esfera de coordinació d'un àtom de liti qualsevol en l'estructura del $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ Pàg. 201

Índex de Figures

ÍNDIX DE FIGURES

CAPÍTOL 1: INTRODUCCIÓ

- Fig. 1.1:** Representació de la pila Daniell, on s'assenyalen els diversos constituents d'una cel·la electroquímica..... Pàg. 4
- Fig. 1.2:** La cel·la de Bagdad (500 a.C.) i secció transversal on es mostren les diferents parts.....Pàg. 6
- Fig. 1.3:** Alessandro Volta (1745-1827), inventor de la primera pila elèctrica (dreta), la qual, avui en dia, porta el seu nom..... Pàg. 6
- Fig. 1.4:** Comparació dels diferents tipus de bateries secundàries en funció de la seva densitat d'energia gravimètrica i volumètrica..... Pàg. 8
- Fig. 1.5:** Representació esquemàtica de la bateria d'ió liti de Sony Corp.. Pàg. 10
- Fig. 1.6:** Estructura cristal·lina del nitrur CaNiN en el qual el níquel es troba en coordinació lineal..... Pàg. 20
- Fig. 1.7:** Estructura cristal·lina dels nitrurs NaMN₂ (M = Nb, Ta), de tipus delafossita. Les capes d'octàedres MN₆ (en gris) s'apilen de forma que els àtoms de sodi també es troben en coordinació octaèdrica..... Pàg. 20
- Fig. 1.8:** Estructura del η-Li₇VN₄, que presenta una superestructura derivada de l'antifluorita. S'indiquen els tetràedres [VN₄]..... Pàg. 22
- Fig. 1.9:** Estructura dels compostos Li_{3-x}M_xN (M = Co, Ni, Cu, Mn, Fe). De color blanc, els enllaços Li-N que conformen els plans [Li₂N]. De color taronja, els enllaços Li/M-N, que connecten aquests plans.....Pàg. 22
- Fig. 1.10:** Estructura cristal·lina del Li₁₆Nb₂N₈O, que presenta una superestructura de tipus antifluorita amb una distribució ordenada de cations i anions. S'indiquen els tetràedres [LiN_{4-x}O_x] en groc, i els [NbN₄], en blau..... Pàg. 26

CAPÍTOL 2: TÈCNiques EXPERIMENTALS

- Fig. 2.1:** Difractograma de Raigs X d'un portamostres cobert amb una finestra de Kapton™ Pàg. 49
- Fig. 2.2:** Representació esquemàtica del mètode de la rotació per a la reconstrucció de la xarxa recíproca mitjançant Difracció d'Electrons amb Selecció d'Àrea.....Pàg. 51
- Fig. 2.3:** Esquema d'una cel·la electroquímica de tipus Swagelok™ Pàg. 56
- Fig. 2.4:** Perfil voltatge-composició de la reducció fins a 0 V i la posterior oxidació fins a 2.9 V, en mode galvanostat a C/20, d'un elèctrode contenint únicament carbó SP, emprant liti metall com a contraelèctrode.....Pàg. 57
- Fig. 2.5:** Cel·la emprada per a la Difracció de Raigs X *in situ* emprant el difractòmetre Scintag PAD V.....Pàg. 59

CAPÍTOL 3: ESTUDIS EN EL SISTEMA Li-Ti-N-O

- Fig. 3.1:** Difractogrames de raigs X dels productes de les síntesis realitzades emprant una relació molar O : Ti de 2 : 1 i les diferents condicions de reacció especificades. ^a : Li-Ti-N-O; ↓ : Li₃N; t : Li₂O; ' : Ti; ⊚ : TiN; *: pics deguts al portamostres.....Pàg. 65
- Fig. 3.2:** Difractogrames de raigs X de pols de les mostres preparades en el sistema Li-Ti-N-O. ⇔ fase desordenada Li₅TiN₃·xLi₂O; “ : Li₅TiN₃; t : Li₂O; ⊚ : TiN.....Pàg. 67
- Fig. 3.3:** Evolució del color en la sèrie de mostres I a VI, preparades amb un contingut creixent d'oxigen en la barreja de reacció. A efectes comparatius, s'inclou el TiO₂..... Pàg. 68

- Fig. 3.4:** Percentatge de pes guanyat (línia contínua) per la mostra I en ésser escalfada a 2°C/min. fins a 700°C sota atmosfera d'oxigen. La línia discontinua mostra l'evolució de la temperatura amb el temps. Es presenta també una ampliació d'aquesta on s'aprecia el pic degut a què el procés té caràcter exotèrmic..... Pàg. 70
- Fig. 3.5:** Percentatge de pes guanyat (línia contínua) en escalfar a 2°C/min. fins a 700°C sota atmosfera d'oxigen les mostres a) II i b) III. La línia discontinua mostra l'evolució de la temperatura amb el temps. Es presenta també una ampliació d'aquesta on s'aprecia el pic degut a què el procés té caràcter exotèrmic..... Pàg. 71
- Fig. 3.6:** Percentatge de pes guanyat (línia contínua) en escalfar a 2°C/min. fins a 700°C sota atmosfera d'oxigen les mostres a) IV i b) V. La línia discontinua mostra l'evolució de la temperatura amb el temps. Es presenta també una ampliació d'aquesta on s'aprecia el pic degut a què el procés té caràcter exotèrmic..... Pàg. 72
- Fig. 3.7:** Evolució del paràmetre de cel·la de les fases presents en les mostres I a VI en funció del contingut en Li₂O de la barreja de reactius emprada en la seva síntesi. ϵ : antilfluorita simple; t : Li₅TiN₃ ($a'/2$)..... Pàg. 75
- Fig. 3.8:** Ampliació en la regió 52.5° 2θ 55.5° dels difractogrames de raigs X de pols de les mostres I a VI..... Pàg. 76
- Fig. 3.9:** Perfil voltatge-composició entre 0.0 i 4.0 V respecte Li⁺/Li⁰, en mode galvanostat a C/10, d'un elèctrode preparat amb la mostra I, emprant liti metall com a contraelèctrode..... Pàg. 78

CAPÍTOL 4: ESTUDIS EN EL SISTEMA Li-Cr-N-O

- Fig. 4.1:** Difractogrames de raigs X dels productes de les reaccions en diferents condicions de temperatura, temps i relació molar de reactius. ι : $\text{Li}_{10}\text{CrN}_4\text{O}_2$; \circ : $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$; \downarrow : Li_3N ; t : Li_2O ; $\check{\text{s}}$: Cr_2N ; *: pic degut a la finestra de KaptonTM del portamostres..... Pàg. 85
- Fig. 4.2:** Relació formal entre les diverses fases descrites en el sistema Li-Cr-N-O.....Pàg. 88
- Fig. 4.3:** Evolució amb el temps de dues mostres de a) $\text{Li}_{10}\text{CrN}_4\text{O}_2$ i b) $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$, guardades sota atmosfera de laboratori.....Pàg. 89
- Fig. 4.4:** Difractograma de raigs X de pols del $\text{Li}_{10}\text{CrN}_4\text{O}_2$. Es mostra la indexació corresponent al grup d'espai $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$Pàg. 92
- Fig. 4.5:** Fotografies de Difracció d'Electrons de $\text{Li}_{10}\text{CrN}_4\text{O}_2$ corresponents als eixos de zona [001] i [010]..... Pàg. 93
- Fig. 4.6:** Perfil voltatge-composició entre 3.5 i 0 V respecte Li^+/Li^0 , en mode galvanostat a C/15, d'un elèctrode preparat amb $\text{Li}_{10}\text{CrN}_4\text{O}_2$ emprant liti metall com a contraelèctrode. La figura mostra també l'evolució de la capacitat específica amb el nombre de cicles. \ominus : capacitat en oxidació; t : capacitat en reducció..... Pàg. 94
- Fig. 4.7:** Representació dels dos primers cicles del perfil voltatge-composició entre 0 i 1.8 V respecte Li^+/Li^0 , en mode galvanostat a C/15, d'un elèctrode preparat amb $\text{Li}_{10}\text{CrN}_4\text{O}_2$ emprant liti metall com a contraelèctrode.....Pàg. 95
- Fig. 4.8:** Evolució de la capacitat amb el nombre de cicles en una finestra de treball de 0 V – 1.8 V respecte Li^+/Li^0 , en mode galvanostat a C/15, d'un elèctrode preparat amb $\text{Li}_{10}\text{CrN}_4\text{O}_2$ emprant liti metall com a contraelèctrode. S'aprecia la pèrdua irreversible entre el primer i segon cicle deguda al carbó SP emprat com a additiu conductor electrònic en l'elèctrode de treball..... Pàg. 96

- Fig. 4.9:** Difractogrames de raigs X presos *in situ* durant la intercalació de liti en el $\text{Li}_{10}\text{CrN}_4\text{O}_2$. L'experiment s'ha realitzat en mode galvanostat a C/15. S'especifica el contingut en liti i el valor de potencial en difractogrames seleccionats. a) Evolució dels difractogrames de raigs X del $\text{Li}_x\text{CrN}_4\text{O}_2$ en funció de x. Els pics corresponents a la mostra apareixen requadrats. La resta són produïts per la cel·la de mesura. b) Posició de la reflexió (220) del $\text{Li}_x\text{CrN}_4\text{O}_2$ respecte x i evolució del paràmetre de cel·la..... Pàg. 97
- Fig. 4.10:** Difractograma de raigs X de pols del $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$. Es mostra la indexació corresponent al grup d'espai $P\bar{3}$ Pàg. 98
- Fig. 4.11:** Fotografies de Difracció d'Electrons de $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$ corresponents als eixos de zona [001], [010] i $[1\bar{1}2]$ Pàg. 99
- Fig. 4.12:** Difractograma de neutrons de pols del $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$ (dades preses al difractòmetre D20 de l'ILL, $\zeta = 2.417 \text{ \AA}$) i resultats de l'afinament Rietveld prenent com a model la cel·la amb grup espacial $P\bar{3}$ descrita per Gudat *et al.*: difractograma experimental (punts), difractograma calculat (línia contínua), diferència yobs-ycalc (línia inferior) i reflexions de Bragg, per ordre, de dalt a baix, del $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$ i de les impureses Li_3N , Cr_2N i Li_2O (línies verticals). Les zones excloses corresponen a una impuresa desconeguda (veure text)..... Pàg. 100
- Fig. 4.13:** Representació de la cel·la unitat del $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$Pàg. 102
- Fig. 4.14:** Perfil voltatge-composició entre 0 i 3.5 V respecte Li^+/Li^0 , en mode galvanostat a C/20, d'un elèctrode preparat amb $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$ emprant liti metall com a contraelèctrode..... Pàg. 107

Fig. 4.15: Evolució dels difractogrames de raigs X en reduir fins a 0 V, i en oxidar fins a 3.5 V un elèctrode preparat amb $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$. L'experiment s'ha realitzat en mode galvanostat a C/20. Els pics marcats amb * es deuen a la finestra de beril·li de la cel·la de mesura. S'especifica el contingut en liti nominal segons la fórmula $\text{Li}_x\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$ i el valor de potencial en difractogrames seleccionats..... Pàg. 108

Fig. 4.16: Densitat d'Estats total i projectada (Li, Cr, N i O) per a l'estructura optimitzada del $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$. El nivell de Fermi es situa al $e=0$ eV..... Pàg. 110

Fig. 4.17: Superfícies isoenergètiques resultants dels càlculs de BVS sobre el $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$. Es representen dues cel·les unitats orientades en el pla *ac*. $[\text{CrN}_4]^{6-}$: tetràedres verds; Li^+ : el·lipsoides vermelles; O^{2-} : el·lipsoides taronges. a) mínim energètic (0.9 unitats de valència) per a les vacants cristal·logràfiques (Li(4)); b) camí de difusió del liti dintre de l'estructura, associat a una energia de 2.5 unitats de valència..... Pàg. 113

CAPÍTOL 5: ESTUDIS EN EL SISTEMA Li-Mn-N-O(I): EL NITRUR TERNARI Li_7MnN_4

Fig. 5.1: Difractogrames de raigs X dels productes de les síntesis a diferents temps de reacció emprant una barreja de reactius de Li_3N i Mn_xN en relació màssica 1.43 : 1. X: Mn_4N ; ?: fase desconeguda; t : Li_2O ; *: pic degut a la finestra de Kapton del portamostres. Els pics no marcats corresponen al Li_7MnN_4Pàg. 122

Fig. 5.2: Difractogrames de raigs X de Li_7MnN_4 presos després de mantenir les mostres durant diferents períodes de temps: a) en atmosfera seca (dessecador), i b) en atmosfera humida (de laboratori). > : Mn_2O_3 ; \leftrightarrow MnO_2 ; d : MnO ; \cup : Li_2CO_3 ; \downarrow : LiOHPàg. 123

- Fig. 5.3:** Percentatge de pes guanyat (línia contínua) pel Li_7MnN_4 en ésser escalfat a $2^\circ\text{C}/\text{min}$ fins a 700°C sota atmosfera d'oxigen. La línia discontinua mostra l'evolució de la temperatura amb el temps. Es presenta també una ampliació d'aquesta on s'aprecia el pic degut a que el procés té caràcter exotèrmic.....Pàg. 125
- Fig. 5.4:** Percentatge de pes guanyat (línia contínua) pel Li_7MnN_4 escalfat a 435°C durant 12 h sota atmosfera d'oxigen. La línia discontinua mostra l'evolució de la temperatura amb el temps.....Pàg. 126
- Fig. 5.5:** Exemple d'espectre de XEDS d'un cristall de Li_7MnN_4 . Es marquen els pics corresponents al nitrogen i l'oxigen.....Pàg. 127
- Fig. 5.6:** Representació de la inversa de la susceptibilitat magnètica del Li_7MnN_4 , mesurada a $H = 20000$ G, respecte la temperatura, i ajust a la llei de Curie-Weiss de les dades corresponents a temperatures superiors a 150KPàg. 128
- Fig. 5.7:** Difractograma de raigs X de pols del Li_7MnN_4 . Es mostra la indexació corresponent al grup d'espai $P\bar{4}3n$ Pàg. 129
- Fig. 5.8:** Difractograma de neutrons de pols del Li_7MnN_4 (dades del difractòmetre D2B de l'ILL, $\zeta = 1.594 \text{ \AA}$) i resultats de l'afinament Rietveld considerant una cel·la amb grup espacial $P\bar{4}3n$ i paràmetre de cel·la $a = 9.5548(3) \text{ \AA}$: difractograma experimental (punts), difractograma calculat (línia contínua), diferència yobs-ycalc (línia inferior) i reflexions de Bragg (línies verticals)..... Pàg. 130
- Fig. 5.9:** Representació de la cel·la unitat del Li_7MnN_4Pàg. 132
- Fig. 5.10:** Ajust per mínims quadrats de a) el senyal EXAFS; b) el mòdul de la transformada de Fourier del senyal EXAFS. Línia contínua: dades experimentals. Línia discontinua: resultat de l'ajust..... Pàg. 137

- Fig. 5.11:** Espectre de RMN-MAS de ${}^6\text{Li}$ del Li_7MnN_4 adquirit a temperatura ambient amb una velocitat de rotació de 35 kHz. S'indiquen els desplaçaments químics de les ressonàncies principals, mentre que s'assenyalen amb un * les bandes laterals de rotació..... Pàg. 138
- Fig. 5.12:** Espectres de RMN-MAS de ${}^6\text{Li}$ del Li_7MnN_4 adquirits a diferents temperatures amb una velocitat de rotació d aproximadament 9 kHz.....Pàg. 139
- Fig. 5.13:** Espectres de RMN MAS de ${}^6\text{Li}$ en 2D del Li_7MnN_4 adquirits amb una velocitat de rotació d aproximadament 35 kHz. S'assignen les ressonàncies en 1D a les corresponents posicions cristal·logràfiques del liti..... Pàg. 143
- Fig. 5.14:** Perfil voltatge-composició de la oxidació fins a 4 V respecte Li^+/Li^0 , en mode galvanostat a C/10, d'un elèctrode preparat amb Li_7MnN_4 emprant liti metall com a contraelèctrode..... Pàg. 144
- Fig. 5.15:** Perfil voltatge-composició entre 2.2 i 0 V respecte Li^+/Li^0 , en mode galvanostat a C/10, d'un elèctrode preparat amb Li_7MnN_4 emprant liti metall com a contraelèctrode..... Pàg. 144
- Fig. 5.16:** Primer cicle del perfil voltatge-composició entre 1.6 i 0 V respecte Li^+/Li^0 , en mode galvanostat a C/10, d'un elèctrode preparat amb Li_7MnN_4 emprant liti metall com a contraelèctrode..... Pàg. 145
- Fig. 5.17:** Evolució del contingut en liti i de la intensitat entre 1.15 i 1.35 V respecte Li^+/Li^0 en el primer cicle d'un elèctrode preparat amb Li_7MnN_4 , i ampliació de la finestra entre 1.25 i 1.35 V. Dades obtingudes mitjançant PITT (veure text) aplicant salts de 5 mV limitats en durada a valors de corrent menors als equivalents a un règim C/300 en mode galvanostat, o un cop transcorregudes 24 h..... Pàg. 146

- Fig. 5.18:** Evolució de la capacitat amb el nombre de cicles en una finestra de treball de 1.6 V - 0 V respecte Li^+/Li^0 , en mode galvanostat a C/10, d'un elèctrode preparat amb Li_7MnN_4 emprant liti metall com a contraelèctrode. S'aprecia la pèrdua irreversible entre el primer i segon cicle deguda al carbó SP emprat com a additiu conductor electrònic en l'elèctrode de treball.....Pàg. 147
- Fig. 5.19:** Difractogrames de raigs X (mesurats amb radiació $\text{CoK}\zeta_1$, $\zeta = 1.7903 \text{ \AA}$) de Li_xMnN_4 en desintercalar liti fins a un potencial de 1.8 V respecte Li^+/Li^0 en mode galvanostat a C/10. S'indiquen els pics corresponents al beril·li de la finestra de la cel·la de mesura.....Pàg. 149
- Fig. 5.20:** Evolució del paràmetre de cel·la de les dues fases presents al llarg de la desintercalació reversible de liti del Li_7MnN_4 (punts).Els triangles corresponen a la dissolució sòlida $\text{Li}_{7-y}\text{MnN}_4$Pàg. 150
- Fig. 5.21:** Espectres de RMN-MAS de ^6Li ex situ del Li_xMnN_4 adquirits una velocitat de rotació d'aproximadament 35 kHz..... Pàg. 152
- Fig. 5.22:** Composició formal de les mostres mesurades per Difracció de Neutrons *ex situ*, assenyalada sobre el perfil voltatge-composició del Li_7MnN_4Pàg. 153
- Fig. 5.23:** Difractogrames de neutrons *ex situ* del Li_7MnN_4 a diferents punts de la oxidació (dades del difractòmetre D20 a l'ILL, $\zeta = 1.295 \text{ \AA}$): A i C corresponen $V = 1.18 \text{ V}$ i composició nominal $\text{Li}_{6.4}\text{MnN}_4$; B correspon a $V = 1.6 \text{ V}$ i composició nominal $\text{Li}_{5.6}\text{MnN}_4$; i D correspon a un cicle oxidació-reducció complet, és a dir, $V = 1.1 \text{ V}$ i composició nominal Li_7MnN_4 . S'indiquen les reflexions principals i els pics deguts al portamostres (\Leftrightarrow) i al carbó SP (*)......Pàg. 154

Fig. 5.24: Simulació dels difractogrames de neutrons del Li_7MnN_4 (sense vacants) i la fase desintercalada $\text{Li}_{7-y}\text{MnN}_4$ ($y=0.75$) assignant vacants de liti en les diferents posicions cristal·logràfiques corresponents. a) Simulació sense incloure els efectes del fons ni l'amplada de pic experimentals, ni les reflexions degudes a una contaminació de la radiació de neutrons per $\zeta/2$; b) Simulació tenint en compte aquesta sèrie de factors experimentals..... Pàg. 157

Fig. 5.25: Ampliació corresponent al domini angular $10^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ dels difractogrames de neutrons *ex situ* experimentals de les mostres A, B, C i D, i comparació amb el del Li_7MnN_4 (per obtenir el difractograma complet, veure apartat 5.5). S'indiquen les reflexions analitzades en el text, i el pic degut al portamostres (\Leftrightarrow)..... Pàg. 158

CAPÍTOL 6: ESTUDIS EN EL SISTEMA Li-Mn-N-O(II): NOUS OXINITRURS

Fig. 6.1: Difractogrames de raigs X dels productes de síntesi a diferents temperatures partint de la relació màssica $\text{Li}_3\text{N} : \text{Li}_2\text{O} : \text{Mn}_x\text{N}$ de 2.81 : 1.96 : 1. El temps de reacció és de 6 hores per tots els casos. \cdot : Mn_4N ; t : Li_2O ; \Leftrightarrow Li_7MnN_4 ; $*$: pic degut a la finestra de KaptonTM del portamostres; 3 : impuresa d'origen desconegut. Els pics no marcats corresponen a l'oxinitrur "LiMnNO"..... Pàg. 167

Fig. 6.2: Difractogrames de raigs X dels productes de síntesi a diferents temps de reacció partint de la relació màssica $\text{Li}_3\text{N} : \text{Li}_2\text{O} : \text{Mn}_x\text{N}$ de 2.81 : 1.96 : 1. \cdot : Mn_4N ; t : Li_2O ; \Leftrightarrow Li_7MnN_4 ; \gg : $(\text{Li}, \text{Mn})_2\text{N}$; $*$: pic degut a la finestra de KaptonTM del portamostres. Els pics no marcats corresponen a l'oxinitrur "LiMnNO"..... Pàg. 168

- Fig. 6.3:** Difractogrames de raigs X de pols del Li_7MnN_4 i de les mostres preparades en el sistema Li-Mn-N-O. \leftrightarrow Li_7MnN_4 ; t : Li_2O . ³ : impuresa d'origen desconegut. Els pics no marcats corresponen a l'oxinitrur "LiMnNO"..... Pàg. 169
- Fig. 6.4:** Difractogrames de raigs X de la mostra II després de diferents períodes de temps d'exposició les mostres: a) en atmosfera seca (dessecador), i b) en atmosfera humida (de laboratori). > : Mn_2O_3 ; \leftrightarrow MnO_2 ; d : MnO ; #: Li_2CO_3 ; *: $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ Pàg. 173
- Fig. 6.5:** Representació de la inversa de la susceptibilitat magnètica del $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$, mesurada a $H = 5000$ G, respecte la temperatura, i ajust a la llei de Curie-Weiss de les dades per sobre de 150K..... Pàg. 175
- Fig. 6.6:** Espectres normalitzats de XANES en el llinard K del manganès del Li_7MnN_4 i $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ a temperatura ambient, i comparació amb el del manganès metall i el de diversos òxids binaris i ternaris que contenen manganès en diversos estats d'oxidació formals. Es marquen com a A, B i C, els tres pics comentats en el text..... Pàg. 177
- Fig. 6.7:** Primera derivada dels espectres de XANES normalitzats mostrats a la figura 6.6..... Pàg. 179
- Fig. 6.8:** Evolució del paràmetre de cel·la de les fases presents en les mostres I a III en funció del contingut en Li_2O de la barreja de reactius emprada en la seva síntesi. A mode comparatiu, s'inclou també el paràmetre de cel·la del Li_7MnN_4 . \notin fase desordenada; t : Li_7MnN_4 (a'/2) Pàg. 181
- Fig. 6.9:** Fotografies de Difracció d'Electrons de $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ corresponents als eixos de zona [100], [110] i [111], preses a un voltatge de 120 kV..... Pàg. 182
- Fig. 6.10:** Fotografies de Difracció d'Electrons de $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ corresponents als eixos de zona [110] i [111], preses a baixa temperatura a un voltatge de 300 kV en un Philips CM30. S'indiquen les línies addicionals i les reflexions satèl·lit en els plans corresponents.. Pàg. 183

- Fig. 6.11:** Pla amb eix de zona [111] obtingut per Difracció d'Electrons de $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ a baixa temperatura, indexat segons una cel·la trigonal amb grup d'espai $R\bar{3}$. L'eix de zona que resulta d'aquesta indexació és el [001]. Els símbols $[hkl]_c$ indiquen la indexació segons la cel·la cúbica amb grup espacial $Fm\bar{3}m$Pàg. 184
- Fig. 6.12:** Imatge de HREM corresponent al pla amb eix de zona $[110]_{\text{cúbic}}$ del $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$Pàg. 185
- Fig. 6.13:** Imatges de HREM filtrada i calculada, corresponents al pla amb eix de zona $[110]_{\text{cúbic}}$ del $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$. S'indiquen en la imatge filtrada les línies difoses observades per Difracció d'Electrons.....Pàg. 186
- Fig. 6.14:** Difractograma de neutrons de pols del $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ (pres al difractòmetre D20 de l'ILL de Grenoble, $\zeta = 1.295 \text{ \AA}$) i resultats de l'afinament Rietveld prenent una cel·la amb grup espacial $Fm\bar{3}m$: punts experimentals (punts vermells), difractograma calculat (línia contínua), diferència $y_{\text{obs}}-y_{\text{calc}}$ (línia inferior) i reflexions de Bragg (línies verticals). S'han exclòs les zones corresponents als pics no indexables amb aquesta cel·la (veure text)..... Pàg. 187
- Fig. 6.15:** Ampliació de dues zones seleccionades del difractograma de neutrons de pols del $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ (dades del difractòmetre D20 de l'ILL de Grenoble, $\zeta = 1.295 \text{ \AA}$) on s'indiquen els quatre pics no indexables amb el grup espacial $Fm\bar{3}m$ Pàg. 188
- Fig. 6.16:** Representació de la cel·la unitat del $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ considerant una cel·la amb desordre estructural..... Pàg. 189

- Fig. 6.17:** Difractograma de neutrons de pols del $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ i resultats de l'ajust prenent una cel·la amb grup espacial $R\bar{3}$ i vectors de modulació $q^* = 0.19 \cdot a^*(b^*)$ i $q'^* = 0.5 \cdot c^*$: punts experimentals (punts vermells), difractograma calculat (línia contínua), diferència $y_{\text{obs}} - y_{\text{calc}}$ (línia inferior) i reflexions de Bragg (línies verticals, filera superior). S'ha ampliat la zona corresponents als pics I, II, III i IV..... Pàg. 192
- Fig. 6.18:** Espectre de RMN-MAS de ^6Li del $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ mesurat a una velocitat de rotació de 35 kHz. S'assenyalen les resonàncies principals del compost. El pic a 0 ppm s'associa a una impuresa diamagnètica..... Pàg. 195
- Fig. 6.19:** Espectres de RMN-MAS de ^6Li del $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ adquirits a diferents temperatures amb una velocitat de rotació d'aproximadament 9 kHz..... Pàg. 196
- Fig. 6.20:** Segona esfera de coordinació d'un àtom de liti dins de l'estructura del $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$. ' : àtom de liti central; ' : cations a distància d_1 ; ' : cations a distància $d_2 = 2 \cdot d_1$; ' : cations a distància $d_3 = 3 \cdot d_1$ Pàg. 199
- Fig. 6.21:** Simulació de l'espectre de RMN-MAS del $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ tenint en compte únicament les configuracions amb enllaços Li-N-Mn i la seva probabilitat..... Pàg. 202
- Fig. 6.22:** Simulació de l'espectre de RMN-MAS del $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ afegint la contribució de les probabilitats de les configuracions amb enllaços Li-O-Mn, i Li-N-Li/Li-O-Li..... Pàg. 203
- Fig. 6.23:** Perfil voltatge-composició entre 4 i 0 V respecte Li^+/Li^0 , en mode galvanostat a C/10, d'un elèctrode preparat amb $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ emprant liti metall com a contraelèctrode i evolució de la capacitat específica amb el nombre de cicles..... Pàg. 205

- Fig. 6.24:** Perfil voltatge-composició entre 2.2 i 0 V respecte Li^+/Li^0 , en mode galvanostat a C/10, d'un elèctrode preparat amb $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ emprant liti metall com a contraelèctrode i evolució de la capacitat específica amb el nombre de cicles.....Pàg. 206
- Fig. 6.25:** Perfil voltatge-composició entre 1.9 i 0 V respecte Li^+/Li^0 , en mode galvanostat a C/10, d'un elèctrode preparat amb $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ emprant liti metall com a contraelèctrode. Es mostren únicament dos cicles per raons de claredat..... Pàg. 207
- Fig. 6.26:** Evolució del contingut en liti i de la intensitat en el primer cicle d'un elèctrode preparat amb $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ en un experiment de PITT (veure text) aplicant salts de 10 mV limitats en durada a l'assoliment d'un valor de corrent mínim corresponent a un règim galvanostat de C/300. Es mostra també una ampliació de les dades entre 1.1 i 1.3 V respecte Li^+/Li^0Pàg. 208
- Fig. 6.27:** Evolució de la capacitat amb el nombre de cicles en una finestra de treball de 1.9 V - 0 V respecte Li^+/Li^0 , en mode galvanostat a C/10, d'un elèctrode preparat amb $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ (rodones) i $\text{Li}_{12.1}\text{MnN}_{3.6}\text{O}_{3.1}$ (triangles) emprant liti metall com a contraelèctrode. S'aprecia la pèrdua irreversible entre el primer i segon cicle deguda al carbó SP.....Pàg. 208
- Fig. 6.28:** Evolució dels difractogrames de raigs X del $\text{Li}_x\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ en variar x. L'experiment s'ha realitzat en mode galvanostat a C/10. Els pics corresponents a la mostra apareixen requadrats. La resta són produïts per la cel·la de mesura. S'especifica el contingut en liti en difractogrames seleccionats..... Pàg. 211
- Fig. 6.29:** Posició de la reflexió (220) del $\text{Li}_x\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ respecte x (radiació de $\text{CoK}\zeta_1$, $\zeta = 1.7903 \text{ \AA}$) i evolució del paràmetre de cel·la. L'experiment s'ha realitzat en oxidació en mode galvanostat a C/10 i s'ha aturat a 2.1 V respecte Li^+/Li^0Pàg. 212

- Fig. 6.30:** Posició de la reflexió (220) del $\text{Li}_x\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ respecte x i evolució del paràmetre de cel·la. L'experiment s'ha realitzat en reducció en mode galvanostat a $C/10$ i s'ha aturat a 0 V respecte Li^+/Li^0 . L'estabilització aparent del paràmetre de cel·la observada a l'inici de l'experiment és deguda a la intercalació inicial en el carbó SP.....Pàg. 213
- Fig. 6.31:** Espectres de RMN-MAS de ^6Li *ex situ* del $\text{Li}_x\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ adquirits una velocitat de rotació d aproximadament 35 kHz Pàg. 214
- Fig. 6.32:** Composició formal de les mostres mesurades per Difracció de Neutrons *ex situ*, assenyalada sobre el perfil voltatge-composició del $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ respecte Li^+/Li^0Pàg. 215
- Fig. 6.33:** Difractogrames de neutrons *ex situ* del $\text{Li}_{7.9-x}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ en diferents estadis de l'oxidació (dades del difractòmetre D20 de l'ILL, $\zeta = 1.295\text{ \AA}$). La mostra A correspon a $V = 1.18\text{ V}$ i composició formal $\text{Li}_{7.6}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$; B correspon a $V = 1.25\text{ V}$ i composició formal $\text{Li}_{7.4}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$; i C a $V = 1.9\text{ V}$ i composició formal $\text{Li}_{6.6}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$. També es presenta el difractograma del $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ inicial, així com una ampliació del domini angular en el qual s'observen les reflexions (311) i (222).....Pàg. 216
- Fig. 6.34:** Evolució durant la desintercalació de liti del $\text{Li}_{7.9-x}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$, de la posició dels pics no indexables amb una cel·la cúbica $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$Pàg. 217

APÈNDIX: MECANISMES D'INTERCALACIÓ ELECTROQUÍMICA

- Fig. A2.1:** Evolució del voltatge amb la composició al llarg d un procés monofàsic en un experiment en mode galvanostat..... Pàg. 232
- Fig. A2.2:** Evolució de la intensitat en funció del temps al llarg d'un procés monofàsic en un experiment de PITT..... Pàg. 233

- Fig. A2.3:** Evolució del voltatge amb la composició al llarg d'un procés bifàsic en un experiment en mode galvanostat..... Pàg. 234
- Fig. A2.4:** Evolució de la intensitat en funció del temps al llarg d'un procés bifàsic en un experiment de PITT. S'observa el pic d'intensitat associat al progrés de la transformació de fase..... Pàg. 234

CAPÍTOL 1:

Introducció

1.1.- LES BATERIES: INTRODUCCIÓ HISTÒRICA I PANORAMA ACTUAL [1, 2].

La societat de principis de segle XXI se sustenta en els impressionants avenços tecnològics del segle XX, els quals han millorat la nostra qualitat de vida. Però aquests avenços han vingut acompanyats de sempre creixents demandes d'energia. Curiosament, la font d'energia majoritària, el petroli, no és il·limitada i, de retruc, produeix una sèrie de residus gasosos que estan contaminant l'aire que respirem i estan ajudant a l'escalfament global del nostre planeta. Per tant, necessitem noves fonts d'energia més netes i amb una perspectiva menys limitada de temps de vida, així com també assolir un millor aprofitament de la que generem. Actualment, les alternatives més prometedores es basen en les fonts renovables (el vent, el sol, la biomassa...), mentre que l'ús de dispositius d'emmagatzematge d'energia en sembla el complement ideal. I quan es parla d'emmagatzematge d'energia, és inevitable dirigir el pensament cap a un concepte: BATERIA.

Estrictament parlant, una *bateria* és el resultat del muntatge, en sèrie o en paral·lel, de diverses cel·les electroquímiques. Malgrat tot, és molt habitual, com és el cas en aquesta memòria, emprar el terme *bateria* quan ens referim a una única d'aquestes cel·les.

Una cel·la electroquímica consta de tres parts diferenciades, que poden observar-se a la figura 1.1:

1. Ànode: és l'elèctrode on es du a terme el procés d'oxidació. S'hi alliberen electrons.
2. Càtode: és l'elèctrode on es du a terme el procés de reducció. S'hi capten electrons.
3. Electròlit: és el medi a través del qual es produeix el transport dels ions cap als elèctrodes, i que serveix per a mantenir l'electroneutralitat durant la reacció. Tot i que el més normal és que sigui un solvent líquid que conté sals dissociades, l'avenç tecnològic actual ha permès que cada cop sigui més habitual trobar electròlits sòlids o polimèrics.

En alguns muntatges cal evitar el contacte entre elèctrodes mitjançant un separador, que no és més que un material porós i aïllant que permet el pas dels ions.

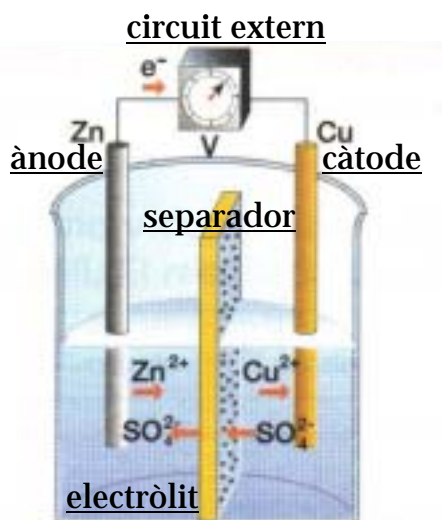


Fig. 1.1: Representació de la pila Daniell, on s'assenyalen els diversos constituents d'una cel·la electroquímica.

Quan es connecten els dos elèctrodes mitjançant un circuit extern, té lloc una reacció redox espontània, anomenada de **descàrrega**, que produeix un pas de corrent per aquest, que pot ser aprofitat per l'usuari. Al mateix temps, té lloc el pas d'ions a través del separador, el qual manté l'electroneutralitat del sistema. Si aquesta reacció és irreversible, parlem de **bateries primàries** o piles.

En canvi, els dispositius en els quals la reacció es pot revertir aplicant un corrent extern es coneixen com a **bateries secundàries** o recarregables.

L'energia emmagatzemada es pot quantificar respecte al pes ($W \cdot h \cdot kg^{-1}$), o bé respecte al volum ($W \cdot h \cdot l^{-1}$), i és funció del potencial de treball (V) de la bateria i de la seva capacitat específica ($A \cdot h \cdot kg^{-1}$), que, al seu torn, estan determinats per les reaccions químiques que hi tenen lloc.

D'entre les bateries recarregables comercialitzades actualment cal destacar les bateries de plom-àcid, d'aplicació en el motor d'engegat dels cotxes; les de níquel, d'aplicacions variades que van des dels sistemes d'alimentació ininterrompuda fins als satèl·lits; o les de liti, d'ús molt estès en sistemes electrònics portàtils i amb perspectives d'aplicació més àmplies de cara al futur. En aquests dispositius, la designació d'ànode i càtode canvia depenent de si s'està en règim de càrrega o de descàrrega, de manera que la nomenclatura correcta és **elèctrode positiu** per l'elèctrode amb potencial a circuit obert major, i **elèctrode negatiu** per aquell amb potencial menor. Així, l'elèctrode positiu actua com a càtode al llarg de la descàrrega de la bateria mentre que l'elèctrode negatiu ho fa en la càrrega.

Tot i que pugui semblar que l'origen de les bateries és relativament recent, estudis arqueològics apunten que els babilonis, en temps propers al 500 a. C., ja disposaven d'aquests dispositius, com demostra la troballa de la coneguda com "*cel·la de Bagdad*", una gerra d'argila de 15 cm que contenia un fil de ferro dins d'un tub de coure i estava segellada amb asfalt (Fig. 1.2). Tot i que el propòsit real d'aquest muntatge no es coneix amb certesa, si s'omplís amb àcid es produiria un corrent d'electrons a un potencial d'aproximadament 2 V que podria haver estat aprofitat en el seu moment per dur a terme electrodeposició de metalls.

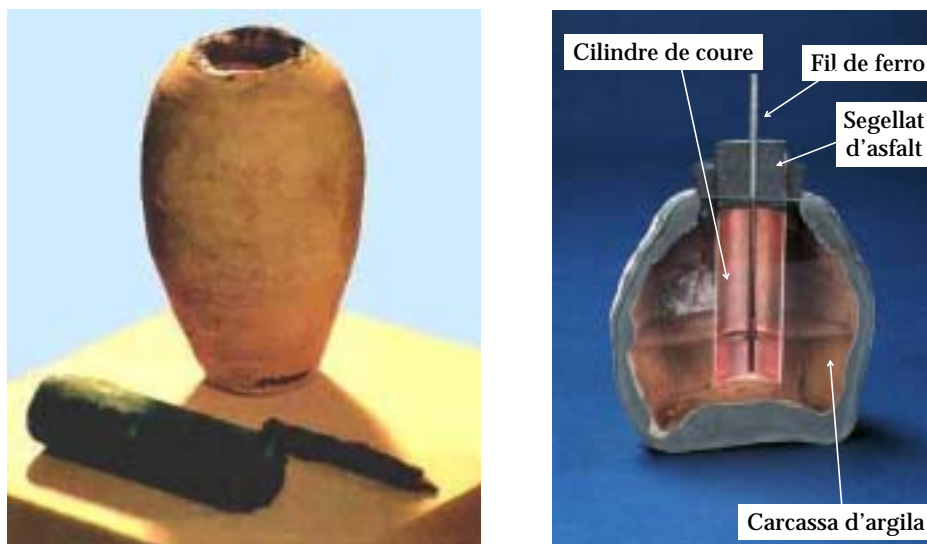


Fig. 1.2: La cel·la de Bagdad (500 a. C.) i secció transversal on es mostren les diferents parts.

Malgrat tot, no va ser fins al segle XVIII que es va establir la base científica d'aquests sistemes. L'any 1780, Galvani va descobrir, en una barreja de ciència i atzar, el fenomen del corrent electroquímic en els seus experiments d'anatomia sobre anques de granota. Però va ser Volta, el 1793, qui ho va interpretar i va proposar una teoria per explicar la producció d'aquest corrent. Set anys més tard, el mateix Volta construï la primera bateria primària coneguda, la qual actualment porta el seu nom, i que consistia en la utilització de parells metàl·lics diferents com Ag-Sn i Cu-Zn, separats per cartró o roba impregnats en una dissolució de NaCl (Fig. 1.3).



Fig. 1.3: Alessandro Volta (1745-1827), inventor de la primera pila elèctrica (dreta), que, avui en dia, porta el seu nom.

El 1801, Davy completà els estudis de Volta descobrint que es podia induir una reacció química aplicant un corrent elèctric (**electròlisi**), i definint els conceptes **força electromotriu, electroquímica i volt** (en honor al pioner en aquest camp científic). Altres termes prou coneguts per nosaltres actualment, com són **electròlit, elèctrode, càtode i ànode**, els devem a Faraday, qui, el 1834, establí la seva llei sobre els principis dels processos electroquímics, fet que es considera el naixement formal de l'electroquímica.

Modificar la tecnologia de la pila de Volta per tal d'obtenir, per exemple, un dipòsit d'un metall, era quelcom interessant des del punt de vista pràctic i econòmic. I això és el que científics com Cruikshank, Daniell (veure esquema de la seva pila a la figura 1.1), Grove o Bunsen van aportar al món de les bateries. Tanmateix, totes aquestes piles eren obertes i estaven plenes d'electròlit, fet que les feia difícils de transportar. Aquest problema va ser solucionat per Leclanché el 1860 mitjançant el disseny d'una pila tancada amb una quantitat d'electròlit limitada, i que es basava en l'ús de zinc i diòxid de manganès com a elèctrodes.

Paral·lelament a aquesta invenció de Leclanché, Planté va dissenyar la primera bateria secundària, precursora de les actuals de tecnologia plom-àcid. La bateria de Planté produïa corrent mitjançant la introducció de dues plaques de plom, separades per una tira de franel·la, en àcid sulfúric en H_2SO_4 . Això provocava la formació de diòxid de plom en l'ànode i esponja de plom en el càtode, en un procés que es podia revertir connectant el sistema a un circuit extern.

Les bateries alcalines apareixen en aquest efervescent panorama quan, l'any 1881, Lalande i Chaperon comencen a emprar KOH o NaOH com a electròlits. Malgrat tot, són Jungner, l'any 1899, amb la patent de la bateria de níquel-cadmi, i Edison, sis anys més tard, amb la patent de la bateria de níquel-ferro, els pioners en l'aplicació de les bateries de níquel emprades encara en l'actualitat.

Així doncs, arribà el segle XX amb la presència al mercat de tota una gamma de dispositius d'acumulació d'energia basats en dues tecnologies bàsiques: níquel-cadmi i plom-àcid. El seu problema principal era la baixa densitat d'energia ($\text{W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ o $\text{W}\cdot\text{h}\cdot\text{l}^{-1}$), inconvenient que fou solucionat amb un nou tipus de bateria basada en un dels elements més lleugers de la taula periòdica: el liti.

1.1.1.- Les bateries de liti.

El liti és un element químic amb una densitat de càrrega de gairebé $1.4\cdot 10^4$ C/g, molt superior als $1.7\cdot 10^3$ C/g del níquel o als $9.5\cdot 10^2$ C/g del plom. Aquesta característica resulta molt interessant des del punt de vista de l'emmagatzematge d'energia, ja que implica que bateries basades en aquest element presentaran valors superiors de densitat d'energia que les de níquel o plom (Fig. 1.4). Avui en dia, les bateries d'ió liti són l'opció més habitual en aparells com ordinadors portàtils o telèfons mòbils. Una mostra de la seva gran implantació en el mercat n'és l'elevada producció, que superarà els 900 milions d'unitats l'any 2002.

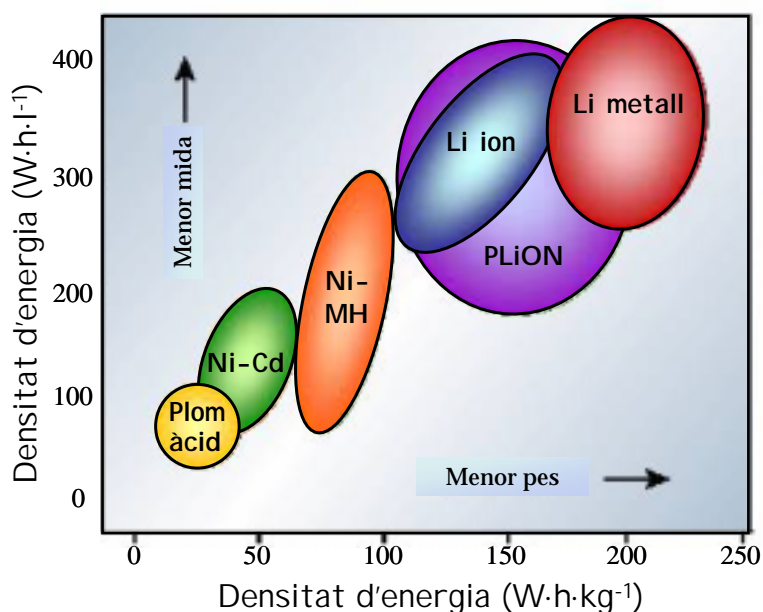


Fig. 1.4: Comparació dels diferents tipus de bateries secundàries en funció de la seva densitat d'energia gravimètrica i volumètrica [3].

Tot i que els primers estudis que parlen de l'aplicació del liti en dispositius d'emmagatzematge d'energia daten de principis del segle XX, les primeres bateries comercials emprant liti metall com a elèctrode negatiu no van aparèixer fins gairebé setanta anys després de les primeres patents de bateries de níquel, o cent vint després de la invenció per part de Planté de la bateria de plom-àcid. Les bones prestacions de les bateries primàries de liti van provocar la seva ràpida incorporació al món de les aplicacions tant militars com civils. Un fenomen important que va impulsar l'interès en aquesta tecnologia va ser l'estudi de la intercalació electroquímica en calcogenurs inorgànics laminars [4]. El resultat fou la patent de les primeres bateries secundàries de liti, entre les quals destaca la proposada per Exxon, composta per un elèctrode positiu de TiS_2 , un negatiu de liti metall i perclorat de liti en dioxolà com a electròlit. Malauradament, un greu problema de seguretat en aquest tipus de muntatges es va manifestar de seguida: la deposició de liti metall en l'elèctrode negatiu al llarg de la càrrega de la bateria dóna lloc a l'aparició de dendrites, les quals, després de pocs cicles, curtcircuiten la bateria i provoquen un greu perill d'explosions.

Una de les vies per a solucionar aquest problema va ser la recerca de materials d'elèctrode negatiu diferents del liti metall. El resultat va ser el naixement, en els anys 80, de les bateries **d'ió liti**, en les quals l'elèctrode negatiu és, com ja ho era en el cas del positiu, un compost que permet la intercalació de liti [5]. En aquestes bateries, els ions liti es desintercalen de l'elèctrode negatiu i s'intercalen al positiu, amb producció de corrent elèctric, durant la descàrrega, mentre que el procés invers té lloc en la càrrega (Fig. 1.5). Per tal d'obtenir bateries amb un voltatge global adient calia, doncs, que els compostos emprats en l'elèctrode positiu intercalessin liti a voltatges elevats, mentre que els utilitzats en l'elèctrode negatiu ho havien de fer a voltatges baixos. Fruit de les investigacions en nous materials per a elèctrode positiu [6, 7] es va aprofundir en el camp dels òxids com a alternativa als sulfurs utilitzats

inicialment. Aquests compostos, d'entre els quals destaquem el LiCoO_2 , el LiNiO_2 o el LiMn_2O_4 , no només donen valors de capacitat notables, sinó que, gràcies a la major ionicitat de l'enllaç M-O (M = metall de transició) respecte al M-S, també intercalen liti a potencials majors que el TiS_2 . La primera bateria d'ió liti arribà finalment al mercat el 1991 (Sony Corp.), i conté carbó grafit en l'elèctrode negatiu, LiCoO_2 en l'elèctrode positiu i una dissolució d'una sal de liti en un solvent orgànic com a electròlit [8] (Fig. 1.5). El potencial (3.6 V) i la densitat d'energia gravimètrica (120-150 Wh/kg) obtinguts en aquestes cel·les són tres vegades més grans que en una bateria de níquel-cadmi.

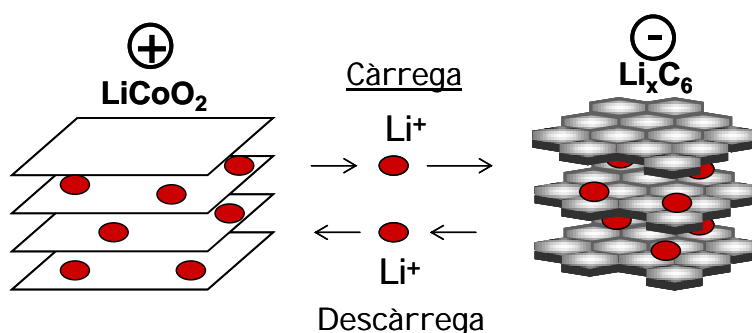


Fig. 1.5: Representació esquemàtica de la bateria d'ió liti de Sony Corp.

Malgrat que les bateries d'ió liti que fem avui en dia encara estan basades en la tecnologia de Sony Corp., els materials d'elèctrode que s'hi utilitzen presenten alguns inconvenients que requereixen ésser solucionats si volem millorar les prestacions globals del sistema. Els principals problemes deriven de l'alt cost i la toxicitat dels compostos de cobalt, així com de la deposició de liti metall observada en l'elèctrode de carbó a règims de càrrega ràpids, i que es produeix a causa del baix potencial de treball que aquest presenta. A més, seria també interessant el desenvolupament de materials alternatius que poguessin donar valors superiors de capacitat que els emprats actualment. Tot això ha fet que la recerca de nous materials d'elèctrode hagi continuat i sigui una línia en la qual actualment s'estan dedicant molts esforços científics [3, 9, 10].

1.1.2.- *Materials d'elèctrode negatiu per a bateries d'ió liti.*

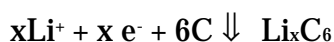
Malgrat que avui en dia totes les bateries d'ió liti comercials empren encara carbó en l'elèctrode negatiu, grans esforços s'han dirigit i s'estan dirigint cap a la recerca de nous materials que donin lloc a voltatges lleugerament superiors i capacitats més elevades [11]. En un principi, la investigació es va centrar tant en altres compostos d'intercalació com en elements susceptibles de formar aliatges amb el liti. Aquesta filosofia va fer descartar de bon principi possibles candidats perquè no presentaven posicions cristal·logràfiques on es pogués intercalar/desintercalar ions liti, o bé perquè la formació d'aliatges no era possible.

Tanmateix, la investigació en materials per a elèctrode negatiu ha donat recentment un tomb en descobrir-se que alguns òxids binaris poden donar lloc a un elevat grau de bescanvi de liti de forma altament reversible mitjançant una reacció química de conversió. Aquest fet ha obert un nou ventall de possibilitats en la recerca en aquest tema i ha comportat l'estudi d'un gran nombre de compostos que anteriorment no s'havien considerat, alguns dels quals han donat resultats molt prometedors.

A continuació, passem a descriure les característiques com a materials d'elèctrode negatiu del carbó, així com d'alguns materials alternatius proposats per substituir-lo.

1.1.2.1.- *El carbó grafit: l'opció comercial.*

Les interessants propietats d'intercalació que presenta el carbó grafit ja eren àmpliament conegudes abans de la comercialització de les bateries de liti i fou per això que es va considerar com a elèctrode negatiu alternatiu al liti metall per a solucionar el problema de la formació de dendrites. La inserció de liti en el grafit té lloc a 0.2 V respecte Li^+/Li^0 , voltatge molt proper al del liti metall, segons la següent reacció:



on $x_{\text{max}} = 1$ [12].

El valor de capacitat específica associada a aquest procés és de 372 mAh/g. La gran reversibilitat de la reacció d'intercalació fa que es puguin realitzar fins a 1200 cicles sense que es produeixin grans pèrdues en rendiment. Tanmateix, durant la primera reducció, el carbó catalitza la descomposició de l'electròlit de manera que els productes de la reacció formen una capa en la superfície de l'elèctrode, coneguda com a SEI (Solid Electrolyte Interphase), que el protegeix, però consumeix entre el 5 i el 15 % de la càrrega.

Diversos estudis han proposat procediments per a augmentar la capacitat del carbó basant-se bé en la modificació de les seves condicions de síntesi o bé en l'augment de la superfície específica i disminució de la mida de partícula mitjançant un tractament mecànic de mòlta. Mitjançant aquests mètodes es poden arribar a assolir capacitats de fins a 450 mAh/g [13, 14].

1.1.2.2.- *Els aliatges amb liti.*

Inicialment, els elements que formen un aliatge directe amb el liti es consideraren materials d'elèctrode negatiu alternatius al liti metall. En aquest cas, tenen lloc reaccions del tipus:



(M = Sn, Si, Al [15])

El principal problema que presenta l'ús d'aquests materials són els grans canvis volumètrics, d'aproximadament el 200%, que suposen aquestes reaccions i que donen lloc a pèrdues dramàtiques de capacitat en ciclatge.

En un intent de solucionar aquest inconvenient es va estudiar l'ús de compostos intermetàl·lics, ja que, en aquest cas, els canvis de volum són menys

pronunciats, de manera que les pèrdues de capacitat que tenen lloc són també menors, tot i que encara considerables. Un exemple n'és el Cu_6Sn_5 , el qual forma Li_2CuSn en intercalar liti, procés que comporta 200 mAh/g de capacitat i un canvi de volum de menys del 60% [16].

1.1.2.3.- Els Òxids d'Estany Compostos (TCOs).

Una altra solució al problema del canvi de volum derivat de la formació d'aliatges vingué de l'assaig del SnO i d'òxids derivats d'aquest, amb fórmula SnM_xO_y ($M = \text{B}^{3+}, \text{P}^{5+}, \text{Al}^{3+}$), com a materials d'elèctrode [17]. La reacció inicial entre el liti i aquest compost dona lloc a la formació d'una matriu inert de Li_2O en la qual es troben disperses partícules d'estany metall, que continua reaccionant amb més liti per a donar lloc a l'aliatge $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$. La capacitat final obtinguda és d'aproximadament 1000 mAh/g, però la formació d'aquesta matriu inert provoca una pèrdua de capacitat de gairebé el 40% en la primera reducció. Tot i això, aquesta té un paper clau en l'estabilitat de l'elèctrode, ja que compensa les tensions causades per les variacions volumètriques derivades de la formació de l'aliatge.

1.1.2.4.- Els vanadats de metall de transició.

Els compostos dins del sistema M-V-O ($M = \text{Fe}, \text{Co}$ o Ni) [18, 19] presenten valors de capacitat elevats de fins a 900 mAh/g entre 0.2 i 1.4 V respecte a Li^+/Li^0 . Si tingués lloc un procés d'intercalació clàssic, aquests valors de capacitat haurien d'implicar la total reducció dels metalls presents en el compost, però l'anàlisi del material reduït indica que aquesta no es produeix. Així doncs, sembla que el camí passa més aviat per una reacció de conversió de la qual encara es tenen poques evidències.

1.1.2.5.- Els òxids binaris de metall de transició [20].

Els òxids de fórmula MO ($M = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Fe}$) amb estructura tipus NaCl constitueixen l'alternativa al carbó proposada més recentment. En

emprar-los com a materials d'elèctrode, donen valors de capacitat de més de 700 mAh/g amb una retenció de capacitat propera al 100% després de 100 cicles.

L'explicació a la reactivitat d'aquests compostos no podia venir de la formació d'un aliatge, ja que aquests no es donen en aquests metalls de transició, ni de la química d'intercalació, ja que l'estructura no presenta posicions cristal·logràfiques vacants. Mitjançant estudis de microscòpia electrònica es demostrà l'existència d'una reacció de conversió entre el liti i l'òxid binari per a donar lloc al metall en estat elemental i Li_2O , com es descriu a continuació en el cas del CoO :



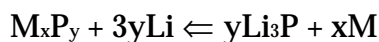
En aquest cas, a diferència del que succeeix en els TCOs, la formació de la matriu d'òxid de liti és altament reversible degut a la mida nanomètrica de les partícules metàl·liques formades, les quals catalitzen la descomposició del Li_2O .

1.1.2.6.- *Els pnicturs de metall de transició.*

Tot i que no està oficialment reconegut per la IUPAC, és habitual donar el nom de "*pnictògens*" als elements del grup XV de la taula periòdica. Dels sis elements que formen aquest grup, l'arsènic, degut a la seva elevada toxicitat, i el bismut, degut a la seva elevada massa, són poc indicats per a formar part de productes emprats com a material d'elèctrode. Pel que fa als elements restants, nitrogen, fòsfor i antimoni, en tots tres casos s'han descrit compostos binaris o ternaris amb propietats adients per a ésser emprats com a material d'elèctrode negatiu en bateries d'ió liti. Els nitrurs foren els primers en estudiar-se i, donat que constitueixen l'objecte d'aquest treball, es descriuran detalladament més endavant en un apartat específic.

Darrerament s'han descrit diversos exemples de fòsfurs binaris i ternaris amb elevades capacitats electroquímiques. Dins del primer grup cal esmentar el

CoP₃ [21, 22], el Cu₃P [23], el CuP₂ [24], el MnP₄ [25] i el FeP₂ [26]. Els tres primers reaccionen amb liti de manera anàloga als òxids binaris, donant lloc a la formació de Li₃P:



Les capacitats obtingudes són també elevades (fins a 1000 mAh/g en el primer cicle) però la reversibilitat és considerablement menor. En el cas del Cu₃P, però, existeixen indicis que aquesta reacció no és directa, sinó que, en un procés similar al ja descrit per al Cu₆Sn₅ [16], primerament té lloc una extrusió de coure de l'estructura per a formar Li₂CuP, el qual ha estat també assajat directament com a material d'elèctrode en una bateria de liti [27]. Un comportament apreciablement diferent s'observa en el cas dels fosfurs binaris amb manganès (MnP₄) o ferro (FeP₂). En aquest cas, la reacció amb liti produeix el trencament reversible dels enllaços P-P en el compost per donar lloc a la formació d'un fosfur ternari.

En el cas dels fosfurs ternaris, les fases més estudiades són de fórmula Li_xMP₄, on M = Ti [28, 29] i V [30] i 7 < x < 9. En aquestes, l'oxidació provoca l'extracció de liti de l'estructura del compost, i en els primers cicles s'obtenen capacitats de l'ordre de 500 mAh/g. Tanmateix, un progressiu procés d'amorfització dificulta el coneixement del mecanisme pel qual aquesta desintercalació es produeix [31].

Els primers assaigs de compostos d'antimoni com a materials d'elèctrode se centraren en el InSb, ja que conté un element que forma un aliatge amb el liti (l'antimoni) i un altre d'inert (l'indi) que podria compensar els canvis de volum inherents a la formació d'aquest aliatge. El mecanisme de reacció amb el liti sembla passar per una etapa inicial d'intercalació reversible en l'estructura del InSb per a formar un compost de fórmula Li₂InSb, i un segon procés que dona lloc a una barreja de Li₃Sb i indi elemental [32]. La transformació suposa una

capacitat de 260 mAh/g, gairebé un 30% més baixa que la del carbó, però el fet que el guany de volum associat a la reacció és inferior al 4.6%, semblava un indicació que l'ús d'aquest tipus de compostos podia solucionar el problema principal per a l'aplicació pràctica dels aliatges.

Un comportament similar ha estat també descrit recentment per al Cu_2Sb [33], el CoSb_3 [34-36], el MnSb i el Mn_2Sb [37]. En canvi, , el CrSb_2 [38], el VSb_2 i el TiSb_2 [39] presenten una reactivitat lleugerament diferent amb el liti, ja que no s'observen evidències de la formació d'un producte d'"intercalació" intermedi, sinó que sembla produir-se una reacció directa de conversió similar a les descrites per als òxids binaris i els fosfurs.

1.2.- ELS NITRURS DE METALLS DE TRANSICIÓ.

Els nitrurs són compostos formats per nitrogen i elements més electropositius que aquest. Malgrat que si hom compara l'abundància relativa del nitrogen i l'oxigen en l'atmosfera, esperaria una tendència diferent, els òxids són els compostos més nombrosos en la superfície de la Terra i, en canvi, es coneix un nombre relativament baix de nitrurs. L'explicació d'aquest fet ve donada per l'elevat cost energètic necessari per a trencar l'enllaç triple $\text{N}\equiv\text{N}$ (941 kJ/mol), molt més alt que el que cal per trencar l'enllaç doble $\text{O}=\text{O}$ (500kJ/mol). Tot i això, actualment, es coneix una gran varietat de nitrurs, des dels que tenen propietats metàl·liques que els acosten als carburs, als de caràcter iònic més similars als òxids, passant per una gamma de compostos covalents, o els que presenten diferent tipus d'enllaç dins del mateix compost.

El desenvolupament de la química de nitrurs tingué un impuls decisiu en els anys 60, gràcies a la dedicació del científic alemany Robert Juza [40, 41]. Posteriorment, aquesta s'ha anat diversificant progressivament, sobretot a partir dels anys 90, gràcies als avenços en les tècniques de manipulació en

atmosfera inert, ja que molts d'aquests compostos presenten una elevada sensibilitat a l'aire i la humitat. Tot i que la cristal·loquímica d'aquesta classe de compostos està molt menys desenvolupada que la dels òxids, ha estat motiu d'anàlisi en un gran nombre d'articles de revisió recents [42-47] i se n'han establert subfamílies d'entre les quals cal destacar els nitrurs binaris, els ternaris, els nitrurosilcats, els nitruhalurs, els carbonitrurs o els oxinitrurs.

Les aplicacions tecnològiques dels nitrurs són variades, especialment en el cas dels de tipus binari formats amb elements dels grups principals de la taula periòdica, els quals ja són emprats en recobriments ceràmics (BN, AlN), en el camp dels semiconductors (GaN, InN) o com a materials amb propietats termomecàniques (Si_3N_4) [48].

Els nitrurs binaris amb metalls de transició també tenen aplicacions nombroses com a additius per a conferir resistència mecànica en eines de tallat d'alta velocitat o com a recobriments decoratius. Cal destacar especialment el TiN, ja que la seva duresa, el seu alt punt de fusió, la seva bona conductivitat tèrmica i electrònica, i la seva resistència a la corrosió el fan atractiu com a contacte entre semiconductors en microelectrònica, així com en recobriments de control de la radiació solar en finestres en zones de climes càlids. A més, el seu color daurat n'ha propiciat també l'ús en el món de la joieria i la rellotgeria. Altres aplicacions més específiques han estat descrites per al Mo_2N (com a catalitzador) i per al Ta_2N (en resistors en capa fina).

1.2.1.- Els nitrurs ternaris amb metalls de transició.

Malgrat que realitzar-ne una classificació no resulta senzill, podem dividir els nitrurs ternaris de metalls de transició (M) en sistemes amb fórmula general tipus $\text{M}'\text{-M-N}$ (M' = metall de transició) i A-M-N (A = metall electropositiu). Convé remarcar que, tot i que algunes de les estructures cristal·lines d'aquests compostos són semblants a d'altres ja descrites en òxids, una gran part d'ells presenten tipus estructurals nous.

1.2.1.1.- Els nitrurs de fórmula M'-M-N.

Els primers compostos descrits en aquesta família s'obtingueren per substitució catiònica en nitrurs binaris com el TiN, el VN, el TaN, el Mn₄N o el Fe₄N [40]. Els nitrurs d'aquest tipus presenten fortes interaccions metall-metall i propietats similars a les dels sistemes metàl·lics. La seva estructura està habitualment formada per empaquetaments dels àtoms dels metalls amb els àtoms de nitrogen situats en posicions intersticials. Aquests compostos es preparen habitualment escalfant barreges dels nitrurs binaris d'ambdós metalls o bé nitrurant-ne els aliatges amb amoníac.

Una via de síntesi proposada més recentment consisteix a fer reaccionar precursors, generalment òxids ternaris o clorurs binaris sota amoníac a temperatures moderades [47]. Les estructures dels productes resultants es diferencien de les descrites anteriorment per presentar caràcter ionocovalent en les interaccions metall-nitrogen. Entre ells cal citar els que tenen fórmula M'MN₂ (M'/M = Cu/Ta [49]; o bé M' = Cr, Mn, Fe, Co, Ni i M = W, Mo [50-57]), d'estructura laminar amb el metall en coordinació trigonal prismàtica, o M'₃M₃N (M'/M = Fe/Mo, Fe/W, Ni/Mo, Co/W) [56, 58-61], amb estructura de tipus ξ -Fe₃W₃C.

1.2.1.2.- Els nitrurs de fórmula A-M-N.

Els compostos d'aquesta família presenten un notable grau d'ionicitat en l'enllaç nitrogen-metall degut a l'efecte inductiu que exerceix l'element electropositiu i que estableix un estat d'oxidació relativament elevat per al metall de transició.

Generalment, aquestes fases es preparen per reacció en estat sòlid a alta temperatura sota nitrogen o bé amoníac (reacció d'**amonòlisi**), a partir de nitrurs binaris, azides i amides, òxids o halurs precursors, o, fins i tot, els mateixos metalls en estat elemental. Quan la síntesi es realitza sota nitrogen, i

per tal de compensar la dificultat de fer reaccionar la molècula N_2 , cal emprar productes de partida que presentin una alta reactivitat, com ara el Li_3N . En canvi, l'amoniac és un gas apreciablement més reactiu, que es dissocia en N_2 i H_2 a temperatures al voltant dels $500^\circ C$ [40]. Aquest fet fa que actui com a agent nitrurant i reductor alhora i, d'altra banda, permeti les síntesis emprant productes de partida poc reactius.

Tot i que són molt poc habituals, s'han descrit a la bibliografia alguns exemples de nitrurs ternaris de lantànids o actínids i metalls de transició com ara el $ThTaN_3$ [62], amb estructura de tipus perovskita, o bé els de fórmula A_2MN_3 ($A = Ce, U, Th$ i $M = Cr, Mn$ [63, 64]), i $Ln_3Cr_{10-x}N_{11}$ ($Ln = La, Ce, Pr$ [65]), on el metall de transició presenta coordinació pla-quadrada i tetraèdrica, respectivament.

Altrament, es coneix un cert nombre de nitrurs ternaris de metalls de transició amb metalls alcalinoterris com el calci, l'estronci i el bari. En aquests compostos, els entorns de coordinació més habituals per al metall de transició són el lineal i el trigonal pla, els quals s'han descrit, respectivament, en els nitrurs de fórmula $ANiN$ (Fig. 1.6, $A = Ca, Sr, Ba$) [66-68] i A_3MN_3 ($A = Ca, Sr, Ba$; $M = V, Cr, Mn, Fe$) [69-72].

Malgrat això, en altres compostos com els de la família A_2MN_3 ($A = Sr, Ba$; $M = V, Nb, Ta$) [73-76], o el Ba_3MN_4 ($M = Mo, W$ [77, 78]) el metall presenta coordinació tetraèdrica, mentre que en els de la família AMN_2 ($A = Sr, Ba$; $M = Ti, Zr, Hf$ [74, 79-81]) la coordinació és de piràmide de base quadrada, i en el $CaTaN_2$ [82] és octaèdrica.

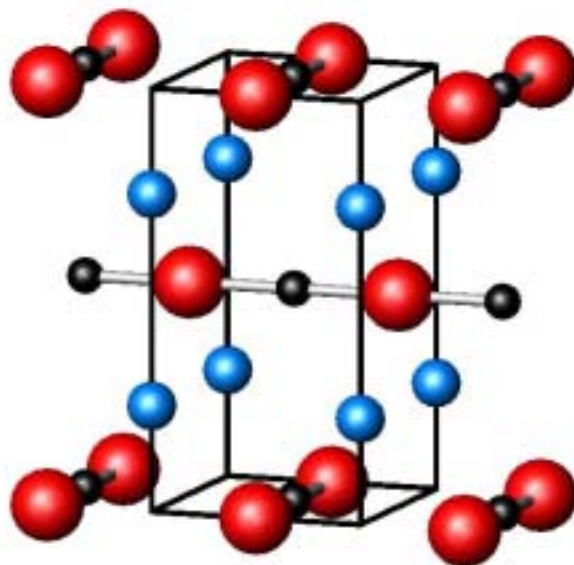


Fig. 1.6: Estructura cristal·lina del nitrur CaNiN , on el níquel es troba en coordinació lineal. Ca ; Ni ; N .

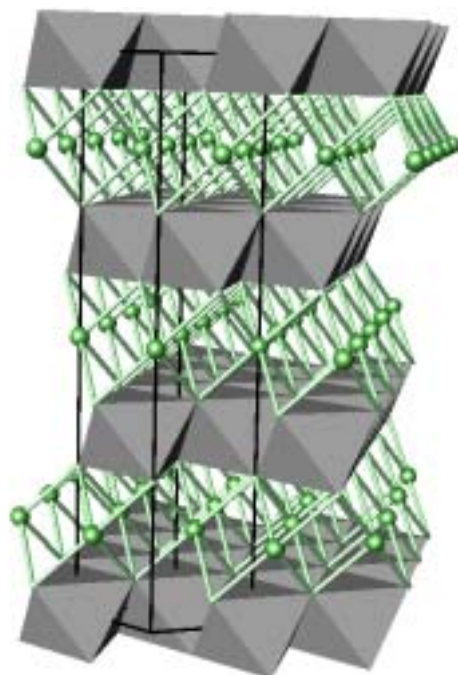


Fig. 1.7: Estructura cristal·lina dels nitrurs NaMN_2 ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$), de tipus delafossita. Les capes d'octàedres MN_6 (en gris) s'apilen de forma que els àtoms de sodi també es troben en coordinació octaèdrica. Na .

La majoria de nitrurs ternaris de metall de transició i metall alcalí coneguts contenen liti, fet degut segurament a què aquest metall és també l'únic del grup en formar un nitrur binari. Tot i això, en els darrers anys s'han desenvolupat mètodes de síntesi emprant amides binàries que han donat lloc a l'obtenció dels primers nitrurs ternaris de metalls de transició del grup V i VI contenint, principalment, sodi, però també potassi, rubidi o, fins i tot, cesi. Aquests compostos es poden dividir en dos subgrups estructurals diferents, segons si la coordinació del metall és octaèdrica, com en els nitrurs de tipus delafossita com ara el NaTaN_2 o el NaNbN_2 [83-85] (Fig. 1.7), o tetraèdrica, com en el cas de les famílies AMN_2 ($A = \text{K, Rb, Cs}$; $M = \text{Nb, Ta}$) [83, 86], o Na_3MN_3 ($M = \text{Mo, W}$) [87-89].

La família més extensa de nitrurs ternaris de metall de transició descrita fins ara és la que conté liti com a element electropositiu. Els exhaustius estudis de Robert Juza als anys 60 en aquestes fases [41] van donar lloc a l'obtenció de compostos amb dos tipus estructurals principals: antifluorita, o bé tipus Li_3N .

Els nitrurs del primer grup presenten una superestructura derivada de l'antifluorita que es deu a l'ordenament del liti i el metall de transició en les posicions tetraèdriques de la xarxa (Fig. 1.8). Entre aquests, cal destacar el Li_5TiN_3 [90], la família Li_7MN_4 ($M = \text{V}$ [91-94], Nb [92, 95], Ta [92, 96] i Mn [91, 97, 98]), la família Li_9MN_5 ($M = \text{Cr, Mo, W}$ [99-101]), i el Li_3FeN_2 [102, 103]. També s'han descrit compostos amb aquest tipus estructural que presenten vacants, ja sigui catióniques (relació cations : anions inferiors a 2 : 1), com ara els nitrurs de fórmula Li_6MN_4 ($M = \text{Cr, Mo, W}$ [104, 105]), el $\text{Li}_{15}[\text{CrN}_4]_2\text{N}$ [104], el $\text{Li}_4\text{Ta}_3\text{N}_3$ [106], i el Li_5ReN_4 [107], o aniòniques (relació cations : anions superiors a 2 : 1), com el $\text{Li}_{24}[\text{MnN}_3]_4\text{N}_2$ [98].

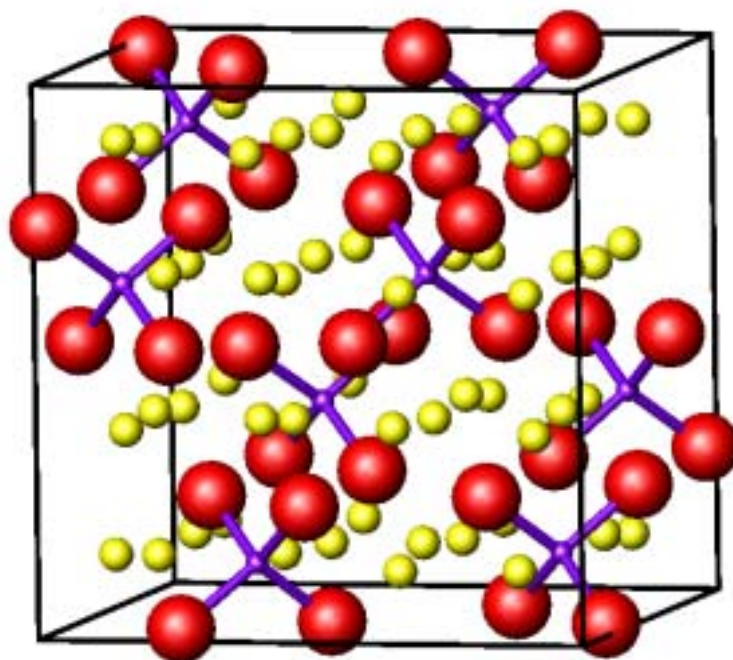


Fig. 1.8: Estructura cristal·lina del η - Li_7VN_4 , que presenta una superestructura derivada de l'antifluorita. S'indiquen els tetràedres $[\text{VN}_4]$. ● : Li; ● : V; ● : N.

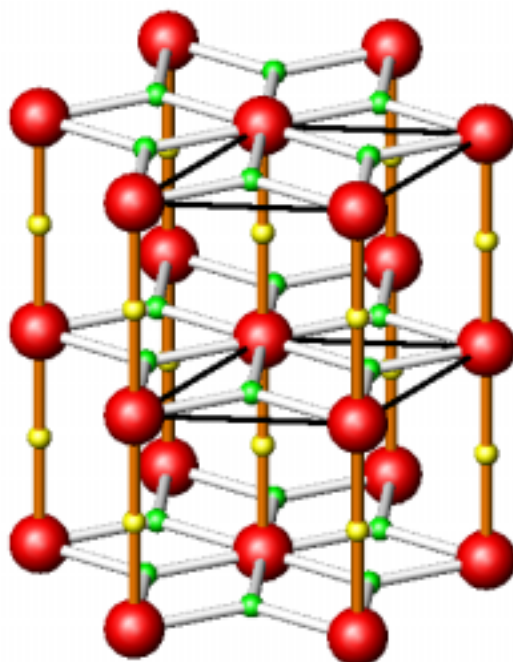


Fig. 1.9: Estructura dels compostos $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Fe}$). De color blanc, els enllaços Li-N que conformen els plans $[\text{Li}_2\text{N}]$. De color taronja, els enllaços Li/M-N, que connecten aquests plans. ● Li; ● Li/M; ● : N.

Els nitrurs ternaris de fórmula $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ [81, 108-113], Mn [98, 114, 115], Fe [115-119]) presenten una estructura derivada del Li_3N , formada per capes $[\text{Li}_2\text{N}]$ en les quals el liti es troba en coordinació trigonal, connectades entre si per àtoms de liti i el metall corresponent en coordinació lineal. La coordinació del nitrogen en aquesta estructura és de tipus bipiràmide hexagonal (Fig. 1.9). El resultat d'estudis de Difracció de Neutrons de pols [81, 111, 112] i d'intercalació electroquímica de liti [120, 121] en aquests compostos indiquen que l'estructura podria presentar petites proporcions de vacants de liti desordenades en les capes $[\text{Li}_2\text{N}]$. Tot i això, posteriors mesures de susceptibilitat magnètica i Espectroscòpia d'Absorció de Raigs X (XAS) no han permès de confirmar aquest fet [113]. En el cas de compostos com els de fórmula $\text{Li}_5[(\text{Li}_{1-x}\text{M}_x)\text{N}]_3$ ($\text{M} = \text{Ni}$ [122, 123], Mn [98]), i el LiNiN [123, 124], en els quals la substitució de liti pel metall de transició en les posicions interplanars és total, la presència de vacants en les capes $[\text{Li}_2\text{N}]$ està plenament confirmada, i el seu ordenament dona lloc a la formació de superestructures. En canvi, en el Li_4FeN_2 [125], la superestructura es deu a l'existència de vacants catióniques en les posicions interplanars.

El desenvolupament dels nitrurs ternaris que ha tingut lloc a partir dels anys 90 ha provocat la diversificació dels tipus estructurals coneguts en el sistema Li-M-N . Així, s'han descrit compostos amb estructura 2H-MoS_2 , com ara els que tenen fórmula LiM_3N_4 ($\text{M} = \text{Ta}$ [126], Nb [127, 128]); derivada de la delafossita, com els de fórmula LiMN_2 ($\text{M} = \text{Mo}$ [129, 130], W [131]); de tipus anti- La_2O_3 , com els de fórmula Li_2MN_2 ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$ [132-134]), de tipus NaCl , com els nitrurs $\text{Li}_{2-x}\text{Ta}_{2+x}\text{N}_4$ [126] i $\text{Li}_2\text{Ta}_3\text{N}_5$ [135]; o bé anti-rutil, com el $(\text{Li},\text{Mn})_2\text{N}$ [136].

1.2.2.- Els oxinitrurs quaternaris amb metalls de transició.

Com ja s'ha esmentat, un dels aspectes més remarcables de la cristal·loquímica de nitrurs és la seva "joventut" comparada, per exemple, amb

la dels òxids. Aquesta encara és més notòria en els cas dels oxinitrurs, ja que, tot i que Juza ja va descriure algunes dissolucions sòlides entre nitrurs ternaris de liti i Li_2O en els anys 60, el nombre d'estudis en aquest camp és molt baix [42]. Curiosament, en alguns casos, aquests compostos s'han obtingut per atzar degut a l'entrada accidental d'oxigen en els sistemes de reacció dissenyats amb la intenció de preparar productes nitrurats lliures d'oxigen. Tot i això, els dos mètodes principals per a la síntesi sistemàtica d'oxinitrurs quaternaris amb metalls de transició són similars als ja descrits en l'apartat anterior per als nitrurs. El primer és l'amonòlisi parcial d'òxids precursors, que, degut al caràcter reductor de l'amoníac, resulta sovint en un estat d'oxidació formal del metall en el producte final més baix que en el precursor. El segon mètode consisteix en escalfar barreges de nitrurs binaris i òxids binaris en atmosfera de nitrogen i permet l'obtenció de compostos en els quals el metall de transició es troba en un estat d'oxidació formal més elevat.

En aquest apartat descriurem els trets més significatius dels oxinitrurs quaternaris amb metall de transició de manera anàloga a com s'ha fet en l'apartat anterior per als nitrurs.

1.2.2.1.- Els oxinitrurs de fórmula $M'-M-N-O$.

Els pocs oxinitrurs amb dos metalls de transició coneguts són dissolucions sòlides com ara $\text{V}_{1-z}\text{Mo}_z(\text{N}_y\text{O}_x)$ i $\text{Cr}_{1-z}\text{Mo}_z(\text{N}_y\text{O}_x)$, [137, 138], amb estructura de tipus NaCl [137, 138], $\text{Zr}_x\text{Ta}_{1-x}\text{N}_{1-x}\text{O}_{1+x}$, [139], d'estructura badeleyita [139], o $\text{Mn}_2(\text{MnTa}_3)\text{N}_{6-x}\text{O}_{2+x}$, [140], d'estructura espinela [140]. Altres exemples descrits són el, el $\text{ZrTiN}_{1.92}\text{O}_{1.23}$ i el $\text{ZrTiN}_{1.06}\text{O}_{1.90}$, amb estructura de tipus bixbita [141].

1.2.2.2.- Els oxinitrurs amb fórmula $A-M-N-O$.

Els oxinitrurs amb un metall de transició i una terra rara són relativament més freqüents que els corresponents nitrurs. Els exemples

coneguts presenten tipus estructurals freqüents en els òxids, com és el cas de l'estructura de tipus scheelita de la família LnWNO_3 ($\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Gd, Dy}$) [142], la de tipus fluorita amb vacants aniòniques de $\text{Ln}_{2.67}\text{W}_{1.33}(\text{N, O, } \infty)_8$ ($\text{Ln} = \text{Nd-Yb, Y}$) [143], la de tipus piroclor amb vacants aniòniques de $\text{Ln}_2\text{Ta}_2\text{N}_2\text{O}_5$ ($\text{Ln} = \text{Nd-Yb, Y}$) [144] o la de tipus perovskita que presenten les famílies $\text{LnWN}_{3-x}\text{O}_x$ [145], LnMNO_2 ($\text{Ln/M} = \text{La/Zr, La/Ti, Nd/Ti}$) [146, 147] i $\text{LnTa}_2\text{N}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La-Dy}$) [146], i el LaNbN_2O [146].

En el cas dels oxinitrurs de metall de transició i metall alcalinoterri, tal com succeeix en el cas dels nitrurs, la coordinació més habitual per al primer és l'octaèdrica, com l'observada en els compostos AMNO_2 ($\text{A} = \text{Ca, Sr, Ba; M} = \text{Nb, Ta}$) [148, 149], $[\text{AO}][\text{ATaNO}_2]$ ($\text{A} = \text{Ca, Sr, Ba}$) [150, 151], $[\text{SrO}][\text{SrNbNO}_{2-x}]_n$ ($n = 1, 2$) [152, 153], $\text{SrMoN}_{0.5}\text{O}_{2.5}$ i el SrWNO_2 [154], tots ells amb estructura de tipus perovskita. Tot i això s'han descrit també compostos amb el metall de transició en coordinació tetraèdrica com ara el $\text{Ba}_3[\text{WNO}_3]_2$ [155] i el $\text{Ba}_2\text{VO}_3\text{N}$ [156].

Precisament la coordinació tetraèdrica és la més freqüent en els oxinitrurs de metall de transició que contenen un alcalí diferent de liti, com el $\text{Na}_3[\text{WNO}_3]$ [157], i els de fórmula $\text{Na}_4[\text{MN}_2\text{O}_2]$ ($\text{M} = \text{Mo, W}$) [158], $\text{A}_6[\text{M}_2\text{N}_4\text{O}_3]$ ($\text{A} = \text{K, Rb, Cs; M} = \text{Mo, W}$) [159, 160], i $\text{A}[\text{OsNO}_3]$ ($\text{A} = \text{K, Rb, Cs}$) [161-163].

En els oxinitrurs de liti i metall de transició poden distingir-se dues famílies estructurals diferenciades. La primera presenta una estructura de tipus NaCl i conté metalls de transició del grup V de la taula periòdica, com ara els de fórmula $\text{Li}_{2-x}\text{M}_{2+x}\text{N}_{4-y}\text{O}_y$ ($\text{M} = \text{V, Nb}$), el $\text{Li}_2\text{Ta}_2\text{N}_{4-y}\text{O}_y$, el $\text{Li}_{1-x}\text{V}_{3+x}\text{N}_{4-y}\text{O}_y$ o bé el $\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_{3-3x}\infty\text{N}_{4-y}\text{O}_y$ [164]. La segona família és la dels oxinitrurs amb estructura de tipus antiferrofluorita com les dissolucions sòlides $\text{Li}_5\text{TiN}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{O}$ [90], $\text{Li}_7\text{VN}_4 \cdot x\text{Li}_2\text{O}$ [92, 94] i $\text{Li}_9\text{MN}_5 \cdot x\text{Li}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Cr, Mo}$) [99, 101], descrites per Juza en els anys 60. Curiosament, i a diferència del que succeïa en el cas dels respectius nitrurs ternaris, els cations i anions es troben desordenats, respectivament, en les posicions tetraèdriques i cúbiques de la xarxa cristal·lina. Més recentment s'han

descriu també compostos amb una superestructura de tipus antifluorita en què tant el liti i el metall de transició corresponent, com el nitrogen i l'oxigen es troben ordenats en la xarxa cristal·lina. És el cas del $\text{Li}_{16}\text{M}_2\text{N}_8\text{O}$ (M = Nb [165, 166], Ta [167]) (Fig. 1.10) i el $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$ [104, 168].

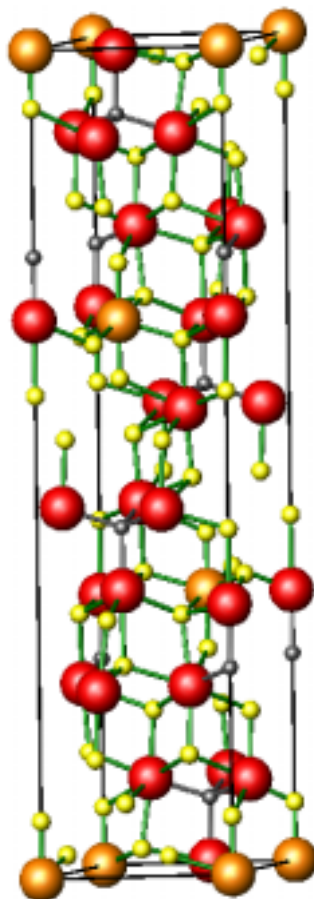


Fig. 1.10: Estructura cristal·lina del $\text{Li}_{16}\text{Nb}_2\text{N}_8\text{O}$, que presenta una superestructura de tipus antifluorita amb una distribució ordenada de cations i anions. S'indiquen els tetraèdres $[\text{LiN}_{4-x}\text{O}_x]$ en verd, i els $[\text{NbN}_4]$, en gris. \bullet : Li; \bullet : Nb; \bullet : N; \bullet : O.

1.3.- ELS NITRURS AMB METALLS DE TRANSICIÓ COM A ELÈCTRODES NEGATIUS EN BATERIES DE LITI.

A banda del treball d'Elder *et al* descrivint l'extracció de liti en el LiMoN_2 [129], compost isoestructural amb el LiCoO_2 , els primers articles que descriuen la possible aplicació de nitrurs amb metalls de transició en bateries de liti els

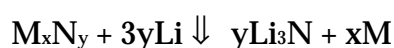
deven a Nishijima i els seus col·laboradors i daten de mitjan dels anys 90. Aquests es centren en fases Li-M-N tant de tipus antifluorita (Li_7MnN_4 [97] i Li_3FeN_2 [169]) com de tipus Li_3N ($\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$, $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) [120, 121].

En els darrers cinc anys, la recerca en aquests darrers s'ha intensificat [170-179], i s'ha ampliat la gamma de compostos assajats amb el $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$ [117]. Les capacitats obtingudes en els nitrurs de la família $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Fe}$), de fins a 750 mAh/g, són massa altes per ser originades únicament per una reacció de desintercalació clàssica. Mitjançant Difracció de Raigs X *in situ* s'observa un fenomen irreversible d'amorfització en la primera oxidació [120, 121, 171, 173]. Tot i això, la capacitat obtinguda sí que és reversible i es manté considerablement estable en ciclatge. Per tal d'obtenir més informació sobre el mecanisme redox d'aquests compostos, diferents grups han dut a terme estudis *ex situ* mitjançant Espectroscòpia de Pèrdua d'Energia d'Electrons (EELS) i d'espectroscòpia EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) en mostres de $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$ parcialment oxidades. Els primers indiquen que la desintercalació produeix un cert nombre de forats electrònics en els orbitals de nitrogen, i demostren l'important paper d'aquest en la reacció [172, 173], mentre els segons permeten de determinar que la posició de liti d'on es desintercala el liti és la intraplana [178].

D'altra banda, l'extracció electroquímica de liti en els nitrurs de tipus antifluorita de la família $\text{Li}_{2x-1}\text{MN}_x$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}$) és altament reversible i té lloc mitjançant un mecanisme de desintercalació/intercalació clàssic, al llarg del qual es formen noves fases amb menor contingut de liti que la inicial. En el cas del Li_7MnN_4 , la capacitat reversible obtinguda és de 310 mAh/g [97], mentre que, en el cas del Li_3FeN_2 és de 260 mAh/g [169].

L'aplicació pràctica dels nitrurs ternaris de liti com a materials d'elèctrode negatiu presenta dos grans inconvenients. El primer d'ells és llur sensibilitat a l'aire, que en dificulta la manipulació. El segon és que es tracta de compostos completament litiats i per tant caldria un procés d'oxidació previ per

tal d'emprar-los front un material d'elèctrode positiu també litiat, com és el cas del LiCoO₂. Curiosament, tots dos problemes es solucionarien amb l'ús de nitrurs binaris com ara el Zn₃N₂ [180], el Cu₃N [181], o el Ge₃N₄ [182], ja que aquests compostos són estables a l'aire i, a més, poden ser emprats com a elèctrode negatiu davant d'un elèctrode positiu litiat. La seva reacció amb liti dóna lloc a un procés de conversió molt similar al que es produeix en els òxids binaris:



En el cas del compost amb zinc, com que aquest element forma aliatges amb el liti, la reacció pot continuar fins a obtenir-se l'aliatge LiZn. Els valors de capacitat descrits en aquests compostos són d'aproximadament 400 mAh/g, tot i que les pèrdues en ciclatge haurien de ser compensades de cara a la seva aplicació pràctica.

L'aproximació emprada en aquest treball per tal de solucionar els inconvenients esmentats per als nitrurs ternaris és totalment diferent i es basa en la introducció d'oxigen en l'estructura, és a dir, en l'estudi d'oxinitrurs de liti i metall de transició. Tot i que fins l'actualitat no s'han realitzat estudis comparatius de l'estabilitat dels nitrurs i els oxinitrurs, intuïtivament, hom pot pensar que la presència d'oxigen en els darrers podria d'alguna manera dotar al compost d'una major estabilitat a l'aire i a la humitat. En aquest sentit, cal destacar que càlculs termoquímics i mesures de les entalpies d'oxidació del Na₃WO₃N i el Na₃WN₃ en presència d'oxigen indiquen que aquests valors són menors per al primer [130], fet que sembla recolzar la nostra hipòtesi.

1.4.- OBJECTIUS D'AQUEST TREBALL.

Com tot just s'ha esmentat, l'objectiu principal d'aquesta Tesi Doctoral ha estat la preparació de nitrurs i oxinitrurs de liti i metalls de transició i l'estudi de les seves prestacions com a materials d'elèctrode en bateries de liti. Per a realitzar aquests estudis hem triat, d'entre les dues famílies estructurals principals existents en el sistema Li-M-N, la dels compostos amb estructura derivada de l'antifluorita, ja que la coordinació cúbica sembla més favorable per als anions òxid que la coordinació en bipiràmide hexagonal que presenta el nitrogen en el tipus estructural Li_3N .

Més concretament, s'han estudiat els sistemes Li-M-N-(O) per $M = \text{Cr}, \text{Ti}, \text{Mn}$, tots ells metalls de transició lleugers amb una rica química redox, fet que, *a priori*, afavoreix l'obtenció de valors més elevats de capacitat específica. L'elecció del crom ha vingut donada pel coneixement previ de compostos amb vacants de liti en la seva estructura, que podrien ésser susceptibles de ser omplertes electroquímicament, mentre que els motius de l'estudi dels sistemes amb manganès i titani han estat la baixa toxicitat i l'assequible cost d'aquests elements, factors importants a tenir en compte de cara a possibles aplicacions pràctiques.

La recerca en tots tres sistemes s'ha dut a terme seguint la mateixa aproximació: a) optimització de les condicions de síntesi en estat sòlid per a l'obtenció de fases pures: temperatura, temps i proporcions dels reactius; b) anàlisi química i caracterització estructural dels nitrurs i oxinitrurs obtinguts; c) estudi de les propietats electroquímiques d'aquests compostos en emprar-los com a materials d'elèctrode en una bateria de liti; i, finalment, d) estudi dels canvis estructurals derivats de la reacció dels productes preparats amb el liti.

BIBLIOGRAFIA

1. Fullera-García, J., *Acumuladores Electroquímicos*. McGraw-Hill de electrotecnologías, ed. J.M. Merino y Azcárraga. Vol. 6. 1994, Madrid: McGraw-Hill/Interamericana de España, S.A. 248.
2. Tuck, C.D.S., *Modern Battery Technology*. Applied Science and Industrial Technology, ed. D.H. Sharp. 1991, Chichester, West Sussex: Ellis Horwood Limited.
3. Tarascon, J.-M. Armand, M., *Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries*. Nature, 2001. **414**. p. 359-367.
4. Whittingham, M.S., *Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry*. Science, 1976. **192**. p. 1126-1127.
5. Scrosati, B., *Insertion Compounds for Lithium Rocking Chair Batteries*, in *Electrochemistry of novel materials*, J. Lipkowsky and P.N. Ross, Editors. 1994, VCH: New York. p. 111-140.
6. Guyomard, D., *Advanced Cathode Materials for Lithium Batteries*, in *New Trends in Electrochemical Technology: Energy Storage Systems for Electronics*, T. Osaka and M. Datta, Editors. 2000, Gordon & Breach Science Publishers. p. 253-350.
7. Bruce, P.G., *Solid-State Chemistry of Lithium Power Sources*. Chem. Commun., 1997. p. 1817-1824.
8. Nagaura, T. Tozawa, K., *Lithium Ion Rechargeable Battery*. Prog. Batteries Solar Cells, 1990. **9**. p. 209.
9. Winter, M., Besenhard, J.O., Spahr, M.E., Nývák, P., *Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries*. Adv. Mater., 1998. **10**. p. 725-763.
10. Thackeray, M.M., Thomas, J.O., Whittingham, M.S., *Science and Applications of Mixed Conductors for Lithium Batteries*. MRS Bull., 2000. **March**. p. 39-46.
11. Tirado, J.L., *Inorganic Materials for the Negative Electrode of Lithium-Ion Batteries: State-of-the-art and Future Prospects*. Mat. Sci. Eng. R, 2003. **40**. p. 103-136.
12. Mohri, M., Yanagisawa, N., Tajima, Y., Tanaka, H., Mitate, T., Nakajima, S., Yoshida, M., Yoshimoto, Y., Suzuki, T., Wada, H., *Rechargeable Lithium Battery Based on Pyrolytic Carbon as a Negative Electrode*. J. Power Sources, 1989. **26**. p. 545-551.
13. Dahn, J.R., Sleigh, A.K., Shi, H., Way, B.M., Weydanz, W.J., Reimers, J.N., Zhong, Q., von Sacken, U., *Carbon and Graphites as Substitutes for the Lithium Anode*, in *Lithium Batteries: New Materials, Developments and Perspectives*, G. Pistoia, Editor. 1994, Elsevier: Amsterdam. p. 1.
14. Disma, F., Aymard, L., Dupont, L., Tarascon, J.-M., *Effect of Mechanical Grinding on the Lithium Intercalation Process in Graphites and Soft Carbons*. J. Electrochem. Soc., 1996. **143**. p. 3959-3972.
15. Rao, B.M.L., Francis, R.W., Christopher, H.A., *Lithium-Aluminium Electrode*. J. Electrochem. Soc., 1977. **124**. p. 1490-1492.
16. Kepler, K.D., Vaughey, J.T., Thackeray, M.M., *$\text{Li}_x\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ($0 < x < 13$): an Intermetallic Insertion Electrode for Rechargeable Lithium Batteries*. Electrochem. Solid State Lett., 1999. **2**. p. 307.
17. Idota, Y., Kubota, T., Matsufuji, A., Maekawa, Y., Miyasaka, T., *Tin-Based Amorphous Oxide: a High Capacity Lithium-ion Storage Material*. Science, 1997. **276**. p. 1395-1397.

18. Idota, Y., *Nonaqueous Secondary Battery*. Eur. Patent No. 0 567 149 A1 (1993).
19. Sigala, C., Guyomard, D., Piffard, Y., Tournoux, M., *Synthèse et Performance de Nouveaux Matériaux d'Électrode Négative pour Batteries Rocking Chair au Lithium: $Li_{1-x}MVO_4$ ($1 < x < 8$; $M = Co, Ni, Cd, Zn$)*. C. R. Acad. Sci. Paris, 1995. **320**. p. 523-529.
20. Poizot, P., Laruelle, S., Grugeon, S., Dupont, L., Tarascon, J.-M., *Nano-Sized Transition-Metal Oxides as Negative-Electrode Materials for Lithium-ion Batteries*. Nature, 2000. **407**. p. 496-499.
21. Alcántara, R., Tirado, J.L., Jumas, J.C., Monconduit, L., Olivier-Fourcade, J., *Electrochemical Reaction of Lithium with CoP_3* . J. Power Sources, 2002. **109**. p. 308-312.
22. Pralong, V., Souza, D.C.S., Leung, K.T., Nazar, L.F., *Reversible Lithium Uptake by CoP_3 at Low Potential: Role of the Anion*. Electrochem. Commun., 2002. **4**. p. 516-520.
23. Pfeiffer, H., Tancret, F., Bichat, M.-P., Monconduit, L., Favier, F., Brousse, T., *Air Stable Copper Phosphide (Cu_3P): a Possible Negative Electrode Material for Lithium Batteries*. Electrochem. Commun., 2004. **6**. p. 263-267.
24. Wang, K., Yang, J., Xie, J., Wang, B., Wen, Z., *Electrochemical Reactions of Lithium with CuP_2 and $Li_{1.75}Cu_{1.25}P_2$ Synthesized by Ballmilling*. Electrochem. Commun., 2003. **5**. p. 480-483.
25. Souza, D.C.S., Pralong, V., Jacobson, A.J., Nazar, L.F., *A Reversible Solid-State Crystalline Transformation in a Metal Phosphide Induced by Redox Chemistry*. Science, 2002. **296**. p. 2012-2015.
26. Silva, D.C.C., Crosnier, O., Ouvrard, G., Greedan, J., Safa-Sefat, A., Nazar, L.F., *Reversible Lithium Uptake by FeP_2* . Electrochem. Solid State Lett., 2003. **6**. p. A162-A165.
27. Crosnier, O., Mounsey, C., Subramanya Herle, P., Taylor, N., Nazar, L.F., *Crystal Structure and Electrochemical Behavior of Li_2CuP : a Surprising Reversible Crystalline-Amorphous Transformation*. Chem. Mater., 2003. **15**. p. 1890-1892.
28. Gillot, F., Bichat, M.-P., Favier, F., Morcrette, M., Tarascon, J.-M., Monconduit, L., *Ball Milling Synthesis of Li_xTiP_4 : Improvement of the Electrochemical Performances*. Ionics, 2003. **9**. p. 71-76.
29. Gillot, F., Bichat, M.-P., Favier, F., Morcrette, M., Doublet, M.-L., Monconduit, L., *The Li_xMPn_4 ($M/Pn = Ti/P, V/As$): New Negative Electrode Materials for Lithium Ion Rechargeable Batteries*. Electrochim. Acta, 2004. **49**. p. 2325-2332.
30. Doublet, M.L., Lemoigno, F., Gillot, F., Monconduit, L., *The Li_xVPn_4 Ternary Phases ($P = P, As$): Rigid Networks for Lithium Intercalation/Deintercalation*. Chem. Mater., 2002. **14**. p. 4126-4133.
31. Bichat, M.-P., Gillot, F., Monconduit, L., Favier, F., Morcrette, M., Lemoigno, F., Doublet, M.-L., *Redox-Induced Structural Change in Anode Materials Based on Tetrahedral (MPn_4)^x Transition Metal Pnictides*. Chem. Mater., 2004. **16**. p. 1002-1013.
32. Vaughey, J.T., O Hara, J., Thackeray, M.M., *Intermetallic Insertion Electrodes with a Zinc Blende-Type Structure for Li Batteries: A Study of Li_xInSb ($0 < x < 3$)*. Electrochem. Solid State Lett., 2000. **3**. p. 13-16.

33. Fransson, L.M.L., Vaughey, J.T., Benedek, R., Edström, K., Thomas, J.O., Thackeray, M.M., Phase Transitions in Lithiated Cu_2Sb Anodes for Lithium Batteries: an in situ X-Ray Diffraction Study. Electrochem. Commun., 2001. **3**. p. 317-323.
34. Alcántara, R., Fernández-Madrigal, F.J., Lavela, P., Tirado, J.L., Jumas, J.C., Olivier-Fourcade, J., Electrochemical Reaction of Lithium with the $CoSb_3$ skutterudite. J. Mater. Chem., 1999. **9**. p. 2517-2521.
35. Tarascon, J.-M., Morcrette, M., Dupont, L., Chabre, Y., Payen, C., Larcher, D., Pralong, V., On the Electrochemical Reactivity Mechanism of $CoSb_3$ vs. Lithium. J. Electrochem. Soc., 2003. **150**. p. A732-A741.
36. Devos, I., Womes, M., Heilemann, M., Olivier-Fourcade, J., Jumas, J.-C., Tirado, J.L., Lithium Insertion Mechanism in $CoSb_3$ Analysed by ^{121}Sb Mössbauer Spectrometry, X-ray Absorption Spectroscopy and Electronic Structure Calculations. J. Mater. Chem., 2004. **14**. p. 1759-1767.
37. Fransson, L.M.L., Vaughey, J.T., Edström, K., Thackeray, M.M., Structural Transformations in Intermetallic Electrodes for Lithium Batteries. J. Electrochem. Soc., 2003. **150**. p. A86-A91.
38. Fernández-Madrigal, F.J., Lavela, P., Pérez-Vicente, C., Tirado, J.L., Electrochemical Reactions of Polycrystalline $CrSb_2$ in Lithium Batteries. J. Electroanal. Chem., 2001. **501**. p. 205-209.
39. Larcher, D., Beaulieu, L.Y., Mao, O., George, A.E., Dahn, J.R., Study of the Reaction of Lithium with Isostructural A_2B and Various A_xB Alloys. J. Electrochem. Soc., 2000. **147**. p. 1703-1708.
40. Juza, R., Nitrides of Metals of the First Transition Series. Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1966. **9**. p. 81-131.
41. Juza, R., Langer, K., Benda, K.V., Ternary Nitrides, Phosphides, and Arsenides of Lithium. Angew. Chem., 1968. **7**. p. 360-370.
42. Marchand, R., Laurent, Y., Guyader, J., LHaridon, P., Verdier, P., Nitrides and Oxynitrides: Preparation, Crystal Chemistry and Properties. J. Eur. Ceram. Soc., 1991. **8**. p. 197-213.
43. Brese, N.E. O Keeffe, M., Crystal Chemistry of Inorganic Nitrides, in *Structure and bonding*, M.J. Clark, Editor. 1992, Springer Verlag: Berlin. p. 307-378.
44. DiSalvo, F.J. Clarke, S.J., Ternary Nitrides: a Rapidly Growing Class of New Materials. Curr. Opin. Solid State Mater. Sci., 1995. **1**. p. 241-249.
45. Niewa, R. Jacobs, H., Group V and VI Alkali Nitridometalates: a Growing Class of Compounds with Structures Related to Silicate Chemistry. Chem. Rev., 1996. **96**. p. 2053-2062.
46. Gregory, D.H., Structural Families in Nitride Chemistry. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1999. p. 259-270.
47. Niewa, R. DiSalvo, F.J., Recent Developments in Nitride Chemistry. Chem. Mater., 1998. **10**. p. 2733-2752.
48. Oyama, S.T., Crystal Structure and Chemical Reactivity of Transition Metal Carbides and Nitrides. J. Solid State Chem., 1992. **96**. p. 442-445.
49. Zachwieja, U. Jacobs, H., $CuTaN_2$, a Copper(I)-Tantalum (V)-Nitride with Delafossite Structure. Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 1991. **28**. p. 1055-1062.
50. Bem, D.S. zur Loye, H.C., Synthesis of the New Ternary Transition-Metal Nitride $FeWN_2$ Via Ammonolysis of a Solid-State Oxide Precursor. J. Solid State Chem., 1993. **104**. p. 467-469.

51. Bem, D.S., Lampe-Önnerud, C.M., Olsen, H.P., zur Loye, H.C., *Synthesis and Structure of Two New Ternary Nitrides: FeWN₂ and MnMoN₂*. Inorg. Chem., 1996. **35**. p. 581-585.
52. Subramanya Herle, P., Vasanthacharya, N.Y., Hedge, M.S., Gopalakrishnan, J., *Synthesis of New Transition-metal Nitrides, MWN₂ (M=Mn, Co, Ni)*. J. Alloys Comp., 1995. **217**. p. 22-24.
53. Grins, J., Käll, P.-O., Svensson, G., *Synthesis and Structural Characterization of MnWN₂ Prepared by Ammonolysis of MnWO₄*. J. Mater. Chem., 1995. **5**. p. 571-575.
54. Houmes, J.D., Deo, S., zur Loye, H.C., *Synthesis and Characterization of the New Ternary Nitride (Fe_{0.8}W_{0.2})WN₂*. J. Solid State Chem., 1997. **131**. p. 374-378.
55. Bem, D.S., Olsen, H.P., zur Loye, H.C., *Synthesis and Electronic and Magnetic Characterization of the Ternary Nitride (Fe_{0.8}Mo_{0.2})MoN₂*. Chem. Mater., 1995. **7**. p. 1824-1828.
56. Weil, K.S. Kumta, P.N., *Synthesis of Ternary Transition Metal Nitrides Using Chemically Complexed Precursors*. Mater. Sci. Eng., 1996. **B38**. p. 109-117.
57. Weil, K.S. Kumta, P.N., *Chemical synthesis and structural investigation of a new ternary nitride, CrWN₂*. J. Solid State Chem., 1997. **128**. p. 185-190.
58. Panda, R.N. Gajbhiye, N.S., *Electronic and Magnetic Properties of Fe₃Mo₃N*. J. Alloys Comp., 1997. **256**. p. 102-107.
59. Bem, D.S., Gibson, C.P., zur Loye, H.C., *Synthesis of Intermetallic Nitrides by Solid-State Precursor Reduction*. Chem. Mater., 1993. **5**. p. 397-399.
60. Weil, K.S. Kumta, P.N., *Fe₃W₃N: a Rietveld Refinement Using X-ray Powder Diffraction*. Acta Cryst. C, 1997. **53**. p. 1745-1748.
61. Weil, K.S. Kumta, P.N., *Synthesis and Structural Investigation of a New Ternary Transition Metal Nitride, Co₃W₃N*. J. Alloys Comp., 1998. **265**. p. 96-103.
62. Brese, N.E. DiSalvo, F.J., *Synthesis of the First Thorium-containing Nitride Perovskite, TaThN₃*. J. Solid State Chem., 1995. **120**. p. 378-380.
63. Benz, R. Zachariasen, W.H., *Crystal Structures of Th₂CrN₃, Th₂MnN₃, U₂CrN₃ and U₂MnN₃*. J. Nucl. Mater., 1970. **37**. p. 109-113.
64. Niewa, R., Vajenine, G.V., DiSalvo, F.J., Luo, H., Yelon, W.B., *Unusual Bonding in Ternary Nitrides: Preparation, Structure and Properties of Ce₂MnN₃*. Z. Naturforsch. B, 1998. **53**. p. 63-74.
65. Broll, S. Jeitschko, W., *The Ternary Rare Earth Chromium Nitrides Ce₂CrN₃ and LnCr_{10-x}N₁₁ with Ln = La, Ce, Pr*. Z. Naturforsch. B, 1995. **50**. p. 905-912.
66. Chern, M.Y. DiSalvo, F.J., *Synthesis, Structure, Electric and Magnetic Properties of CaNiN*. J. Solid State Chem., 1990. **88**. p. 459-464.
67. Gudat, A., Haag, S., Kniep, R., Rabenau, A., *On the Crystal Structure of BaNiN, a Low Valency Nitridonniccolate(I)*. J. Less-Common Met., 1990. **159**. p. L29-L31.
68. Yamamoto, T., Kikkawa, S., Kanamaru, F., *Preparation, Crystal Structure, and Properties of a New Double Metal Nitride, SrNiN, and of Ca_{1-x}Sr_xNiN (0<x<0.5) Solid Solutions*. J. Solid State Chem., 1995. **115**. p. 353-359.
69. Vennos, D.A. DiSalvo, F.J., *Synthesis and Characterization of a New Ternary Nitride Ca₃VN₃*. J. Solid State Chem., 1992. **98**. p. 318-322.
70. Vennos, D.A., Badding, M.E., DiSalvo, F.J., *Synthesis, Structure, and Properties of a New Ternary Metal Nitride, Ca₃CrN₃*. Inorg. Chem., 1990. **29**. p. 4059-4062.
71. Tennstedt, A., Röhr, C., Kniep, R., *Ca₃[MnN₃], ein neues Nitridomanganat(III): Anionen [Mn^{III}N₃]⁶⁻ mit C_{2v}-Symmetrie*. Z. Naturforsch. B, 1993. **48**. p. 1831-1834.

72. Yamamoto, T., Kikkawa, S., Kanamaru, F., *A New Compound, Ca_3CoN_3 , with a Trigonal Planar $[\text{CoN}_3]^{6-}$ Anion*. J. Solid State Chem., 1990. **119**. p. 161-163.
73. Gregory, D.H., Barker, M.G., Edwards, P.P., Siddons, D.J., *Synthesis and Structure of Sr_2VN_3 and Ba_2VN_3 , Two New Nitridovanadates*. Inorg. Chem., 1995. **34**. p. 3912-3916.
74. Seeger, O., Hofmann, M., Strähle, J., Laval, J.P., Frit, B., *Synthesis and Structure of $\text{Ba}[\text{ZrN}_2]$ and $\text{Ba}_2[\text{NbN}_3]$* . Z. Anorg. Allg. Chem., 1994. **620**. p. 2008-2013.
75. Helmlinger, F.K.-J., Höhn, P., Kniep, R., *$\text{Ba}_2[\text{Ta}_2\text{N}_3]$ and $\text{Sr}_2[\text{Ta}_2\text{N}_3]$ - Isotypic Nitridotantalates(V) with Tetrahedral Chains 1-infinity $[\text{Ta}_2\text{N}_2\text{N}_2]^{4-}$* . Z. Naturforsch. B, 1993. **48**. p. 1015-1018.
76. Chen, X.Z., Eick, H.A., Lasocha, W., *Synthesis and Structural Characterization of Sr_2NbN_3 and BaThN_2* . J. Solid State Chem., 1998. **138**. p. 297-301.
77. Gudat, A., Hohn, P., Kniep, R., Rabenau, A., *The Crystal-Structures of the Isotypic Compounds $\text{Ba}_3[\text{MoN}_4]$ and $\text{Ba}_3[\text{WN}_4]$* . Z. Naturforsch. B, 1991. **46**. p. 566-572.
78. Franzesconi, M.G., Barker, M.G., Cooke, P.A., Blake, A.J., *Preparation and Structural Characterisation of the Trigonal Nitridometalate Ba_3MoN_4* . J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2000. **2000**. p. 1709-1713.
79. Gregory, D.H., Barker, M.G., Edwards, P.P., Slaski, M., Siddons, D.J., *Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of the New Ternary Nitride BaHfN_2 and of the $\text{BaHf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{N}_2$ Solid Solution*. J. Solid State Chem., 1998. **137**. p. 62-70.
80. Gregory, D.H., Barker, M.G., Edwards, P.P., Siddons, D.J., *Synthesis and Structure of the New Ternary Nitride SrTiN_2* . Inorg. Chem., 1998. **37**. p. 3775-3778.
81. Gregory, D.H., O'Meara, P.M., Gordon, A.G., Siddons, D.J., Blake, A.J., Barker, M.G., Hamor, T.A., Edwards, P.P., *Layered Ternary Transition Metal Nitrides: Synthesis, Structure and Physical Properties*. J. Alloys Comp., 2001. **317-318**. p. 237-244.
82. Balbarin, V., van Dover, R.B., DiSalvo, F.J., *The High Temperature Preparation and Property Measurements of CaTaN_2 : a Ternary Superconducting Nitride*. J. Phys. Chem. Solids, 1996. **57**. p. 1919-1927.
83. Jacobs, H. von Pinkowski, E., *Synthesis of Ternary Alkali-Metal Nitrides - Compounds with Tantalum, MTaN_2 ($M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ and Cs)*. J. Less-Common Met., 1989. **146**. p. 147-160.
84. Rauch, P.E. DiSalvo, F.J., *Ambient Pressure Synthesis of Ternary Group(V) Nitrides*. J. Solid State Chem., 1992. **100**. p. 160-165.
85. Jacobs, H. Hellman, B., *Synthesis and Structure of a Sodium Niobium(V) Nitride, NaNbN_2* . J. Alloys Comp., 1993. **191**. p. 51-52.
86. Jacobs, H. Hellmann, B., *Synthesis and Structure of a Cesium Niobium(V) Nitride, CsNbN_2* . J. Alloys Comp., 1993. **191**. p. 277-278.
87. Ostermann, D., Zachwieja, U., Jacobs, H., *Sodium Nitrido Metallates, Na_3MN_3 , of Molybdenum(VI) and Tungsten(VI) with $[\text{CrO}_2\text{O}_{2/2}]$ Isosteric $[\text{MoN}_2\text{N}_{2/2}]^{3-}$ Chains*. J. Alloys Comp., 1992. **190**. p. 137-140.
88. Rauch, P.E., DiSalvo, F.J., Brese, N.E., Partin, D.E., O'Keffe, M., *Synthesis and Neutron-Diffraction Study of Na_3WN_3 and Na_3MoN_3* . J. Solid State Chem., 1994. **110**. p. 162-166.
89. Jacobs, H. Niewa, R., *Synthesis and Crystal-Structure of a Sodium Nitrido Tungstate (VI), Na_3WN_3* . J. Solid State Chem., 1994. **31**. p. 105-113.

90. Juza, R., Weber, H.H., Meyer-Simon, E., *Über Ternäre Nitride und Oxonitride von Elementen der 4. Gruppe*. Z. Anorg. Allg. Chem., 1953. **273**. p. 48-64.
91. Juza, R., Anschütz, E., Puff, H., *Die Struktur von Li_7VN_4 und Li_7MnN_4* . Angew. Chem., 1959. **71**. p. 161.
92. Juza, R., Gieren, W., Haug, J., *Herstellung und Eigenschaften der Ternären Nitride von Vanadin, Niob und Tantal der Zusammensetzung Li_7MeN_4* . Z. Anorg. Allg. Chem., 1959. **300**. p. 61-71.
93. Niewa, R., Kniep, R., *Redetermination of the Crystal Structure of Heptalithium Tetranitridovanadate(V), $Li_7[VN_4]$* . Z. Kristallogr. NCS, 2001. **216**. p. 5-6.
94. Niewa, R., Zharebtsov, D., Hu, Z., *Polymorphism of Heptalithium Nitridovanadate(V) $Li_7[VN_4]$* . Inorg. Chem., 2003. **42**. p. 2538-2544.
95. Vennos, D.A. DiSalvo, F.J., *Structure of Lithium Niobium Nitride*. Acta Cryst. C, 1992. **48**. p. 610-612.
96. Wachsmann, C. Jacobs, H., *Darstellung und Struktur des Lithiumnitridotantalats (V) Li_7TaN_4* . J. Alloys Comp., 1992. **190**. p. 113-116.
97. Nishijima, M., Takodoro, N., Takeda, Y., Imanishi, N., Yamamoto, O., *Li Deintercalation-Intercalation Reaction and Structural Change in Lithium Transition Metal Nitride, Li_7MnN_4* . J. Electrochem. Soc., 1994. **141**. p. 2966-2971.
98. Niewa, R., Wagner, F.R., Schnelle, W., Hochrein, O., Kniep, R., *$Li_{24}[MnN_3]_3N_2$ and $Li_5[(Li_{1-x}Mn_x)N]_3$, Two Intermediates in the Decomposition Process of $Li_7[MnN_4]$ to $Li_2[(Li_{1-x}Mn_x)N]$: an Experimental and Theoretical Study*. Inorg. Chem., 2001. **40**. p. 5215-5222.
99. Juza, R. Haug, J., *Herstellung und Eigenschaften der Ternären Nitride von Chrom, Molybdän und Wolfram der Zusammensetzung Li_9MeN_5* . Z. Anorg. Allg. Chem., 1961. **309**. p. 276-282.
100. Barker, M.G. Frankham, S.A., *The Effects of Carbon and Nitrogen on the Corrosion Resistance of Type 316 Stainless Steel to Liquid Lithium*. J. Nucl. Mater., 1982. **107**. p. 218-221.
101. Barker, M.G., Hubberstey, P., Dadd, A.T., Frankham, S.A., *The Interaction of Chromium with Nitrogen Dissolved in Liquid Lithium*. J. Nucl. Mater., 1983. **114**. p. 143-149.
102. Fromont, M., *Préparation et Étude du Nitrure Double de Lithium et de Fer Li_3FeN_2* . Rev. Chim. Min., 1967. **4**. p. 447-463.
103. Gudat, A., Kniep, R., Rabenau, A., *Li_3FeN_2 , a Ternary Nitride with $(FeN^{3-4/2})$ Chains: Crystal Structure and Magnetic Properties*. J. Less-Common Met., 1990. **16**. p. 31-36.
104. Gudat, A., Haag, S., Kniep, R., Rabenau, A., *Ternäre Nitride des Lithiums mit den Elementen Cr, Mo und W*. Z. Naturforsch. B., 1990. **45**. p. 111-120.
105. Zainullina, V.M., Zhukov, V.P., Tamm, V.H., *The Electronic Structure, Chemical Bonding and Ionic Conductivity of Li_6MoN_4 and Li_6WN_4* . Mendeleev Commun., 2001. p. 131-132.
106. Niewa, R., Zharebtsov, D.A., Borrmann, H., Kniep, R., *Preparation and Crystal Structure of $Li_4[TaN_3]$* . Z. Anorg. Allg. Chem., 2002. **628**. p. 2505-2508.
107. Chaushli, A., Jacobs, H., Weisser, U., Strähle, J., *Li_5ReN_4 , ein lithium-nitridorhenat (VII) mit anti-flussspat-Überstruktur*. Z. Anorg. Allg. Chem., 2000. **626**. p. 1909-1914.

108. Sachsze, W. Juza, R., *Über Mischkristalle der Zusammensetzung $(Li,Co)_3N$, $(Li,Ni)_3N$ und $(Li,Cu)_3N$* . Z. Anorg. Chem., 1949. **259**. p. 279-290.
109. Weller, M.T., Dann, S.E., Henry, P.F., Currie, D.B., *Synthesis of Novel Inorganic Structures Under Unusual High Pressure Gas and Hydrothermal Conditions*. J. Mater. Chem., 1999. **9**. p. 283-287.
110. Martemyanov, N.A., Tamm, V.K., Obrosova, V.P., Martemyanova, Z.S., *Electric and Magnetic Properties of $Li_{3-x}Co_xN$ Solid Solutions*. Inorg. Mater., 1995. **31**. p. 65-68.
111. Gordon, A.G., Gregory, D.H., Blake, A.J., Weston, D.P., Jones, M.O., *Ternary lithium nitridocuprates, $Li_{3-x-y}Cu_xN$: crystal growth, bulk synthesis, structure and magnetic properties*. Int. J. Inorg. Mat., 2001. **3**. p. 973-981.
112. Gregory, D.H., O'Meara, P.M., Gordon, A.G., Hodges, J.P., Short, S., Jorgensen, J.D., *Structure of Lithium Nitride and Transition-Metal Doped Derivatives, $Li_{3-x}M_xN$ ($M = Ni, Cu$): A Powder Neutron Diffraction Study*. Chem. Mater., 2002. **14**. p. 2063-2070.
113. Niewa, R., Huang, Z.-L., Schnelle, W., Hu, Z., Kniep, R., *Preparation, Crystallographic, Spectroscopic and Magnetic Characterization of Low-Valency Nitridometalates $Li_2[(Li_{1-x}M_x)N]$ with $M = Cu, Ni$* . Z. Anorg. Allg. Chem., 2003. **629**. p. 1778-1786.
114. Klatyk, J. Kniep, R., *Crystal Structure of Dilithium (nitridolithiate/manganate(I)), $Li_2[(Li_{1-x}Mn_x)N]$, $x=0,73$* . Z. Kristallogr. NCS, 1999. **214**. p. 445-446.
115. Niewa, R., Hu, Z., Kniep, R., *Mn and Fe K-edge XAS Spectra of Manganese and Iron Nitrido Compounds*. Eur. J. Inorg. Chem., 2003. **2003**. p. 1632-1634.
116. Klatyk, J. Kniep, R., *Crystal Structure of Dilithium (nitridolithiate/ferrate), $Li_2[Li_{1-x}Fe_x]N]$, $x = 0,63$* . Z. Kristallogr. NCS, 1999. **214**. p. 447-448.
117. Rowsell, J.L.C., Pralong, V., Nazar, L.F., *Layered Lithium Iron Nitride: A Promising Anode Material for Li-Ion Batteries*. J. Am. Chem. Soc., 2001. **123**. p. 8598-8599.
118. Klatyk, J., Schnelle, W., Wagner, F.R., Niewa, R., Novák, P., Kniep, R., Waldeck, M., Ksenofontov, V., Gütlich, P., *Large Orbital Moments and Internal Magnetic Fields in Lithium Nitridoferrate (I)*. Phys. Rev. Lett., 2002. **88**. p. 207202 - 1-4.
119. Ksenofontov, V., Reiman, S., Waldeck, M., Niewa, R., Gütlich, P., *In situ - High Temperature Mössbauer Spectroscopy of Iron Nitrides and Nitridoferrates*. Z. Anorg. Allg. Chem., 2003. **629**. p. 1787-1794.
120. Nishijima, M., Kagohashi, T., Imanishi, M., Takeda, Y., Yamamoto, O., Kondo, S., *Synthesis and Electrochemical Studies of a New Anode Material, $Li_{3-x}Co_xN$* . Solid State Ionics, 1996. **83**. p. 107-111.
121. Nishijima, M., Kagokashi, T., Takeda, Y., Imanishi, M., Yamamoto, O., *Electrochemical Studies of a New Anode Material, $Li_{3-x}M_xN$ ($M=Co, Ni, Cu$)*. J. Power Sources, 1997. **68**. p. 510-514.
122. Klatyk, J., Höhn, P., Kniep, R., *Crystal Structure of Pentolithium Tris[nitridolithiate/niccolate], $Li_5[(Li_{1-x}Ni_x)N]_3$* . Z. Kristallogr. - NCS, 1998. **213**. p. 31.
123. Barker, M.G., Blake, A.J., Edwards, P.P., Gregory, D.H., Hamor, T.A., Siddons, D.J., Smith, S.E., *Novel Layered Lithium Nitridonickelates; Effect of Li Vacancy Concentration on N Co-ordination Geometry and Ni Oxidation State*. Chem. Commun., 1999. p. 1187-1188.

124. Stoeva, Z., Gomez, R., Gordon, A.G., Allan, M., Gregory, D.H., Hix, G.B., Titman, J.J., Fast Lithium Ion Diffusion in the Ternary Layered Nitridometalate LiNiN . J. Am. Chem. Soc., 2004. **126**. p. 4066-4067.
125. Gudat, A., Kniep, R., Rabenau, A., $\text{Li}_4(\text{FeN}_2)$: A Nitridoferrate (II) with Anions Isosteric with CO_2 . A Defect Variant of the Li_3N Type Structure. Angew. Chem. Int. Ed. Eng., 1991. **30**. p. 199-200.
126. Brokamp, T. Jacobs, H., Darstellung und Struktur einiger Gemischtvalenter ternärer Tantalnitride mit Lithium und Magnesium. J. Alloys Comp., 1992. **183**. p. 325-344.
127. Tessier, F., Assabaa, R., Marchand, R., Mixed Valent Niobium Nitrides and Oxynitrides Resulting from Ammonolysis of Alkaline Niobates. J. Alloys Comp., 1997. **262-263**. p. 512-515.
128. Tessier, F., Marchand, R., Laurent, Y., Preparation of Transition Metal Nitrides Using Unusual Routes. J. Eur. Ceram. Soc., 1997. **17**. p. 1825-1829.
129. Elder, S.H., Doerrer, L.H., DiSalvo, F.J., Parise, J.B., Guyomard, D., Tarascon, J.-M., LiMoN_2 : the First Metallic Layered Nitride. Chem. Mater., 1992. **4**. p. 928-937.
130. Elder, S.H., DiSalvo, F.J., Topor, L., Navrotsky, A., Thermodynamics of Ternary Nitride Formation by Ammonolysis: Application to LiMoN_2 , Na_3WN_3 , and $\text{Na}_3\text{WO}_3\text{N}$. Chem. Mater., 1993. **5**. p. 1545-1553.
131. Subramanya Herle, P., Hedge, M.S., Vasanthacharya, N.Y., Golapakrishnan, J., Subbanna, G.N., Synthesis, Structure, and Properties of LiWN_2 . J. Solid State Chem., 1994. **112**. p. 208-210.
132. Palisaar, A.P. Juza, R., Ternary Nitrides of Zirconium, Thorium and Uranium. Z. Anorg. Allg. Chem., 1971. **384**. p. 1-4.
133. Barker, M.G. Alexander, I.C., Reactions of Lithium Nitride with Cerium, Thorium, and Hafnium - Formation of Li_2CeN_2 , $\text{Ce}_2\text{N}_2\text{O}$, Li_2ThN_2 , and Li_2HfN_2 . J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1974. p. 2166-2170.
134. Niewa, R., Jacobs, H., Mayer, H.M., Reevaluation of the Crystal-Structure of Lithium Zirconium Nitride, Li_2ZrN_2 , by Neutron Powder Diffraction. Z. Kristallogr., 1995. **210**. p. 513-515.
135. Brokamp, T. Jacobs, H., Synthese und Kristallstruktur eines Gemischvalenten Lithium-tantalnitrids $\text{Li}_2\text{Ta}_3\text{N}_5$. J. Alloys Comp., 1991. **176**. p. 47-60.
136. Niewa, R., DiSalvo, F.J., Yang, D.-K., Zax, D.B., Luo, H., Yelon, W.B., Synthesis, Crystal Structure and Properties of a Lithium Manganese Nitride, $(\text{Li,Mn})_2\text{N}$. J. Alloys Comp., 1998. **266**. p. 32-38.
137. El-Himri, A., Cairols, M., Alconchel, S., Sapiña, F., Ibáñez, R., Beltrán, D., Beltrán, A., Freeze-Dried Precursor-Based Synthesis of New Vanadium-Molybdenum Oxynitrides. J. Mater. Chem., 1999. **9**. p. 3167-3171.
138. El-Himri, A., Sapiña, F., Ibáñez, R., Beltrán, A., Synthesis of New Vanadium-Chromium and Chromium-Molybdenum Oxynitrides by Direct Ammonolysis of Freeze-Dried Precursors. J. Mater. Chem., 2000. **10**. p. 2537-2541.
139. Grins, J., Kall, P.O., Svensson, G., Phases in the $\text{Zr}_x\text{Ta}_{1-x}(\text{O,N})_y$ System, Formed by Ammonolysis of Zr-Ta Gels - Preparation of a Baddeleyite-Type Solid-Solution Phase $\text{Zr}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_{1+x}\text{N}_{1-x}$, $0 < x < 1$. J. Mater. Chem., 1994. **4**. p. 1293-1301.
140. Grins, J., Käll, P.O., Svensson, G., Synthesis, Structure and Magnetic Susceptibility of the Oxynitride Spinel $\text{Mn}_2(\text{MnTa}_3)\text{N}_{6-1}\text{O}_{2+1}$, $0 < 1 < 1$. J. Solid State Chem., 1995. **117**. p. 48-54.

141. Clarke, S.J., Michie, C.W., Rosseinsky, M.J., *New Zirconium Titanium Oxynitrides Obtained by Ammonolysis of Zirconium Titanate*. Chem. Mater., 2000. **12**.
142. Antoine, P., Marchand, R., Laurent, Y., *Oxynitrides with Scheelite Structure Type in the Systems Lanthanide-Tungsten-Oxygen-Nitrogen*. Rev. Int. Hautes Tempér. Réfract., 1987. **24**. p. 43-46.
143. Marchand, R., Antoine, P., Laurent, Y., *Préparation et Caractérisation d'Oxynitrides $Ln_2W(O,N)_{6-x}$ à Structure Fluorine Déficitaire*. J. Solid State Chem., 1993. **107**. p. 34-38.
144. Pors, F., Marchand, R., Laurent, Y., *New Family of Pyrochlores - the Oxynitrides $Ln_2Ta_2O_5N_2$ - Preparation and Crystallographic Analysis*. J. Solid State Chem., 1993. **107**. p. 39-42.
145. Antoine, P., Marchand, R., Laurent, Y., *On the electrical properties of the perovskites $LnWO_xN_{3-x}$* . Mater. Res. Bull., 1988. **23**. p. 953-957.
146. Marchand, R., Pors, F., Laurent, Y., *New Perovskite-Type Oxynitrides ABO_2N ($A = \text{Lanthanide}$, $B = \text{Ti}$) and $ABON_2$ ($A = \text{Lanthanide}$, $B = \text{Ta or Nb}$)*. Ann. Chim. Fr., 1991. **16**. p. 553-560.
147. Clarke, S.J., Guinot, B.P., Michie, C.W., Calmont, M.J.C., Rosseinsky, M.J., *Oxynitride Perovskites: Synthesis and Structures of $LaZrO_2N$, $NdTiO_2N$, and $LaTiO_2N$ and Comparison with Oxide Perovskites*. Chem. Mater., 2002. **14**. p. 288-294.
148. Marchand, R., Pors, F., Laurent, Y., *Elaboration and Characterization of New Oxynitrides with a Perovskite Structure*. Rev. Int. Hautes Tempér. Réfract., 1986. **23**. p. 11-15.
149. Pors, F., Marchand, R., Laurent, Y., Bacher, P., Roult, G., *Structural Study of $BaTaO_2N$ and $BaNbO_2N$ Oxynitrided Perovskites*. Mater. Res. Bull., 1988. **23**. p. 1447-1450.
150. Pors, F., Marchand, R., Laurent, Y., *Nouveaux Oxynitrides A_2TaO_3N ($A = \text{Alcalinoterreux}$) de Type Structural K_2NiF_4* . Ann. Chim. Fr., 1991. **16**. p. 547-551.
151. Diot, N., Marchand, R., Haines, J., Léger, J.M., Macaudière, P., S.Hull, *Crystal Structure determination of the oxynitride Sr_2TaO_3N* . J. Solid State Chem., 1999. **146**. p. 390-393.
152. Tobías, G., Oró-Solé, J., Beltrán-Porter, D., Fuertes, A., *New Family of Ruddlesden-Popper Strontium Niobium Oxynitrides: $(SrO)(SrNbO_{2-x}N)_n$ ($n = 1, 2$)*. Inorg. Chem., 2001. **40**. p. 6867-6869.
153. Tobías, G., Oró-Solé, J., Beltrán-Porter, D., Fuertes, A., *Synthesis and Crystal Structure of Novel Ruddlesden-Popper Strontium Niobium Nitrides*. Crystal Eng., 2002. **5**. p. 479-485.
154. Fawcett, I.D., Ramanujachary, K.V., Greenblatt, M., *Synthesis, Structure and Properties of the Oxynitrides $SrWO_2N$ and $SrMoO_{2.5}N_{0.5}$* . Mater. Res. Bull., 1997. **32**. p. 1565-1570.
155. Subramanya Herle, P., Hedge, M.S., Subbanna, G.N., *Synthesis and Structure of a New Oxynitride $Ba_3W_2O_6N_2$* . J. Mater. Chem., 1997. **7**. p. 2121-2126.
156. Clarke, S.J., Chalker, P.R., Holman, J., Michie, C.W., Puyet, M., Rosseinsky, M.J., *A First Transition Series Pseudotetrahedral Oxynitride Anion: Synthesis and Characterization of Ba_2VO_3N* . J. Am. Chem. Soc., 2002. **124**. p. 3337-3342.

157. Elder, S.H., DiSalvo, F.J., Parise, J.B., Hriljac, J.A., Richardson, J.W., Jr., *The synthesis and structural characterization of Na₃WO₃N*. J. Solid State Chem., 1994. **108**. p. 73-79.
158. Ostermann, D., Jacobs, H., Harbrecht, B., *Sodium Oxonitridometallates(VI) of Molybdenum and Tungsten, Na₄M₂N₂ (M = Mo, W)*. Z. Anorg. Allg. Chem., 1993. **619**. p. 1277-1282.
159. Monz, M., Ostermann, D., Jacobs, H., *Synthesis and Structure of a Potassium Nitridotungstenate (K₆W₂N₄O₃), a Potassium Digermanate*. J. Alloys Comp., 1993. **200**. p. 211-215.
160. Niewa, R. Jacobs, H., *Synthesis and Crystal-Structure of Alkali-Metal Oxo Nitrido Dimetallates(VI), A₆[M₂N₄O₃] (A=K, Rb, Cs, M=Mo, W)*. J. Alloys Comp., 1995. **217**. p. 38-43.
161. Laurent, Y., Pastuszak, R., L Haridon, P., Marchand, R., *Study of Potassium Nitrurotrioxoosmate(VIII) - a Structure of Scheelite Type*. Acta Cryst. B, 1982. **38**. p. 914-916.
162. L Haridon, P., Pastuszak, R., Laurent, Y., *Crystal-Structure of RbOsO₃N - a New CsReO₄-Type Compound*. Rev. Int. Hautes Tempér. Réfract., 1982. **43**. p. 29-32.
163. Pastuszak, R., L Haridon, P., Marchand, R., Laurent, Y., *Structure of Cesium Nitruroxoosmate(VIII), CsOsO₃N - Comparison with BaSO₄*. Acta Cryst. B, 1982. **38**. p. 1427-1430.
164. Assabaa-Boultif, R., Marchand, R., Laurent, Y., *Mixed-valence Vanadium, Niobium and Tantalum in new series of NaCl-type Lithium/V_B element oxynitrides*. Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 1995. **32**. p. 1101-1113.
165. Chen, X.Z. Eick, H.A., *Crystal Structure of the Oxidenitride, Li₁₆Nb₂N₈O*. J. Solid State Chem., 1996. **127**. p. 19-24.
166. Wachsmann, C. Jacobs, H., *Crystal Structure of Hexadecalithium Bis(tetranitrido niobate(V)) Oxide, Li₁₆[NbN₄]₂O*. Z. Kristallogr., 1996. **211**. p. 477.
167. Wachsmann, C., Brokamp, T., Jacobs, H., *Dartellung und Struktur Eines Neuen Nitridoxides mit Lithium und Tantal: Li₁₆Ta₂N₈O*. J. Alloys Comp., 1992. **185**. p. 109-119.
168. Akhmetzyanov, T.M., Obrosof, V.P., Batalov, N.N., Plaksin, S.V., Martemyanova, Z.S., Tamm, V.K., *Electrical Properties of the Solid Electrolyte Li₁₄Cr₂N₈O*. Russian J. Electrochem., 1993. **29**. p. 1187-1188.
169. Nishijima, M., Takeda, Y., Imanishi, N., Yamamoto, O., *Li Deintercalation and Structural Change in the Lithium Transition Metal Nitride Li₃FeN₂*. J. Solid State Chem., 1994. **113**. p. 205-210.
170. Shodai, T., Okada, S., Tobishima, S., Yamaki, J., *Study of Li_{3-x}M_xN (M: Co, Ni or Cu) System for Use as Anode Material for Material in Lithium Rechargeable Cells*. Solid State Ionics, 1996. **86-88**. p. 785-789.
171. Shodai, T., Okada, S., Tobishima, S., Yamaki, J., *Anode Performance of a New Layered Nitride Li_{3-x}Co_xN (x = 0,2 - 0,6)*. J. Power Sources, 1997. **68**. p. 515-518.
172. Suzuki, S., Shodai, T., Yamaki, J., *Electron Energy Loss Spectroscopy of Li_{2.6-x}Co_{0.4}N (x = 0.0 and 1.6)*. J. Phys. Chem. Solids, 1998. **59**. p. 331-336.
173. Shodai, T., Sakurai, Y., Suzuki, S., *Reaction Mechanisms of Li_{2.6}Co_{0.4}N Anode Material*. Solid State Ionics, 1999. **122**. p. 85-93.

174. Takeda, Y., Nishijima, M., Yamahata, M., Takeda, K., Imanishi, N., Yamamoto, O., *Lithium Secondary Batteries Using a Lithium Cobalt Nitride, $Li_{2.6}Co_{0.4}N$, as the Anode*. Solid State Ionics, 2000. **130**. p. 61-69.
175. Yang, J., Takeda, Y., Imanishi, N., Yamamoto, O., *Tin-Containing Anode Materials in Combination with $Li_{2.6}Co_{0.4}N$ for Irreversibility Compensation*. J. Electrochem. Soc., 2000. **147**. p. 1671-1676.
176. Yang, J., Takeda, Y., Imanishi, N., Yamamoto, O., *Novel Composite Anodes Based on Nano-oxides and $Li_{2.6}Co_{0.4}N$ for Lithium ion Batteries*. Electrochim. Acta, 2001. **46**. p. 2659-2664.
177. Yang, J., Takeda, Y., Imanishi, N., Xie, J.Y., Yamamoto, O., *Morphology Modification and Irreversibility Compensation for SnO Anodes*. J. Power Sources, 2001. **97-98**. p. 216-218.
178. Kim, T.Y., Kim, M.G., Lee, J.M., Kang, T., Sohn, H.-J., *Local Structural Variations of $Li_{2.6}Co_{0.4}N$ during the First Charge and Discharge*. Electrochem. Solid-State Lett., 2002. **5**. p. A103-A106.
179. Wang, K., Yang, J., Xie, J., Zhang, S., *Electrochemical Studies of Ternary and Quadruple Lithium Metal Nitrides Synthesized by Ballmilling*. Solid State Ionics, 2003. **160**. p. 69-73.
180. Pereira, N., Klein, L.C., Amatucci, G.G., *The Electrochemistry of Zn_3N_2 and $LiZnN$* . J. Electrochem. Soc., 2002. **149**. p. 262-271.
181. Pereira, N., Dupont, L., Tarascon, J.M., Klein, L.C., Amatucci, G.G., *Electrochemistry of Cu_3N with Lithium*. J. Electrochem. Soc., 2003. **150**. p. A1273-A1280.
182. Pereira, N., Balasubramanian, M., Dupont, L., McBreen, J., Klein, L.C., Amatucci, G.G., *The Electrochemistry of Germanium Nitride with Lithium*. J. Electrochem. Soc., 2003. **150**. p. A1118-A1128.