

CAPÍTOL 2:

Tècniques Experimentals

En aquest capítol es fa una descripció de les tècniques experimentals emprades per a la síntesi i la caracterització tant cristal·loquímica com electroquímica dels compostos objecte d'estudi en aquesta Tesi Doctoral.

A excepció dels casos on s'indiqui específicament, el treball ha estat realitzat a l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC).

2.1.- SÍNTESI DE LES MOSTRES.

2.1.1.- *Reactius.*

El nitrur de liti (Li_3N), l'òxid de liti (Li_2O , 97%), el peròxid de liti (Li_2O_2 , 90%), el manganès metall (Mn, 99+%), els òxids de manganès (MnO , 99%, i MnO_2 , 99.99%), el nitrur de titani (TiN , 99.9%) i el nitrur de crom (Cr_2N) s'han adquirit a Sigma-Aldrich Co. El titani metall (Ti, 99.4%) ha estat proveït per Alfa-Aesar. El nitrur de manganès (Mn_xN , $x = 3.1$, barreja comercial de $\text{Mn}_6\text{N}_{2.58}$ i Mn_4N , 99.9%), així com l'acer inoxidable (99.5%) i el titani metall (99.6+%) utilitzats per a construir les navetes que contenen els reactius durant les síntesis s'han adquirit a Goodfellow Ltd. Finalment, el gas nitrogen és subministrat per Carburos Metálicos i té una puresa del 99.9995%. Malgrat això, abans de

l'entrada al forn es fa passar a través d'un purificador de gasos Supelco (Sigma-Aldrich Co.) del tipus dels emprats habitualment en cromatografia de gasos per tal d'eliminar-ne les traces d'aigua i diòxid de carboni.

2.1.2.- Procediment de síntesi.

Totes les síntesis descrites en aquesta Tesi s'han dut a terme per reacció en estat sòlid tractant una barreja homogènia de reactius a temperatures elevades i sota un flux controlat de nitrogen gas (100 cm³/min). En tots els casos s'ha emprat nitrur de liti com a font de liti en la reacció. El metall de transició s'ha afegit a la barreja, generalment, en estat elemental o emprant el corresponent nitrur binari. L'òxid de liti ha estat la font d'oxigen més habitualment emprada per a la obtenció d'oxinitrurs, tot i que també s'han fet assaigs emprant peròxid de liti o òxids binaris del metall de transició.

Normalment, s'ha partit de les proporcions de reactius adequades per a obtenir aproximadament 1 g de producte final. Les pèrdues per evaporació que pateix el nitrur de liti quan es tracta a altes temperatures han fet necessari l'ús d'un excés d'aquest reactiu en grau variable segons la temperatura de síntesi. Els reactius s'han homogeneïtzat per mòlta en un morter d'àngata i la barreja de reacció s'ha comprimit en una pastilla de 13 mm a una pressió de 5 Tm. Aquesta pastilla s'ha col·locat sobre una naveta d'acer inoxidable o de titani segons si les temperatures de síntesi són inferiors o superiors, respectivament, a 800°C. Les reaccions s'han dut a terme en un forn tubular Chesa a temperatures d'entre 550°C i 950°C, assolides mitjançant una velocitat d'escalfament de 200°C/h. Els temps de reacció han estat d'entre 3 i 12 h, i el refredament final també s'ha fet a 200°C/h.

Com que els productes sintetitzats al llarg d'aquesta Tesi, així com alguns dels reactius emprats, són, en major o menor grau, sensibles a l'aire i/o la humitat, totes les tasques de preparació de mostres s'han realitzat en atmosfera controlada i inert a dins d'una caixa seca Labconco model 50700 sota atmosfera

d'argó. Aquesta disposa d'un sistema de recirculació del gas a través d'un tamís molecular i d'un llit de partícules de coure que permet l'eliminació de les traces d'aigua i oxigen.

2.2.- ANÀLISI DE LA COMPOSICIÓ.

Totes les anàlisis presentades en aquesta memòria han estat realitzades en els Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona.

2.2.1.- Espectroscòpia d'Absorció Atòmica en Flama (FAAS).

Aquesta tècnica ha estat emprada per determinar els continguts en liti i manganès en les mostres descrites als capítols 5 i 6. La preparació d'aquestes s'ha dut a terme seguint dues metodologies diferents, segons el catió a analitzar:

1. Dissolució en àcid per a la determinació de Li: s'ha procedit a la dissolució de 100 mg de sòlid en 50 ml d'una dissolució d'àcid clorhídric aproximadament 6 M enrasant a 250 ml amb aigua desionitzada (R = 18 MT). També s'ha preparat un blanc amb HCl diluït en la mateixa concentració final que en les dissolucions a analitzar (aproximadament 1.2 M).
2. Dissolució per "fusió alcalina" per a la determinació de Mn: es traslladen 50 mg de sòlid a un gresol de zirconi mitjançant cinc extraccions amb 1 ml de NaOH 20%, evaporant després a sequedat. S'addicionen 0.5 g de Na₂O₂ i es fon la barreja tractant-la en una mufla a 450°C durant 10 minuts. S'extreu la massa fosa del gresol mitjançant una solució de HNO₃ en aigua desionitzada, i s'obté un precipitat que es pot dissoldre escalfant-lo en una barreja de HCl i H₂O₂. La dissolució resultant es porta

a 250 ml amb aigua desionitzada. Com en el cas anterior, es prepara també un blanc.

Les anàlisis s'han dut a terme emprant un espectròmetre Unicam PU 9200X amb corrector de deuteri. El calibrat s'ha realitzat emprant sis patrons preparats amb HCl 1% i 1500 ppm de potassi com a corrector d'ionització. Totes les mostres s'han diluït 1/125 en aquest mateix medi prèviament a l'anàlisi.

2.2.2.- Espectroscòpia d'Emissió Òptica de Plasma Acoblat Inductivament (ICP-OES).

L'ICP-OES ha estat la tècnica analítica emprada per a la determinació dels continguts en liti i titani, i liti i crom de les mostres estudiades en els capítols 3 i 4, respectivament, que es van preparar de manera idèntica a la descrita per a l'anàlisi de liti en l'apartat anterior. Totes les mesures han estat realitzades en un espectròmetre multicanal Perkin Elmer model Optima 3200 RL, en condicions estàndard. El calibrat s'ha dut a terme amb cinc patrons preparats amb HNO₃ 1%. Les mostres s'han diluït 1/10 i 1/20 per duplicat en aquest mateix medi prèviament a l'anàlisi.

2.2.3.- Anàlisi del contingut en nitrogen, carboni i hidrogen.

La determinació d'aquests elements s'ha realitzat en un analitzador elemental Carlo Erba Instruments, model EA 1108, emprant 1.000 mg del compost pesat en una microbalança i afegint-hi estany en pols per a facilitar la piròlisi i combustió. Malauradament, el laboratori on es troba l'aparell no està equipat amb una caixa seca, motiu pel qual aquesta pesada no s'ha pogut realitzar en atmosfera inerta. Tot i això, s'ha intentat realitzar tota la manipulació escurçant al màxim el temps d'exposició a l'aire. Com que les mostres analitzades no contenen, a priori, ni carboni ni hidrogen, el valor del contingut en aquests dos elements resultant de l'anàlisi ens ha servit com a indicació del grau de descomposició que han patit al llarg de la manipulació.

2.2.4.- Anàlisi per fusió en atmosfera de gas inert.

Aquesta tècnica s'ha emprat per a intentar determinar el contingut en nitrogen i oxigen de les mostres sintetitzades. L'analitzador utilitzat ha estat un LECO TC 436, disponible al Laboratoire de Verres et Céramiques de la Université de Rennes 1 (França). Malauradament, la tècnica dóna lloc a errors sistemàtics importants en mostres que contenen percentatges comparables de nitrogen i oxigen, especialment en el cas del primer. Això, unit al fet que, com en el cas anterior, no és possible la pesada de les mostres sota atmosfera inerta, ha fet que s'hagi pogut emprar únicament com a estimació del contingut en oxigen del $\text{Li}_{10}\text{CrN}_4\text{O}_2$ i el $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$, descrits, respectivament, en els capítols 4 i 6 d'aquesta Tesi Doctoral.

2.3.- ANÀLISI TERMOGRAVIMÈTRICA (ATG).

En un principi, es va pensar en l'ús d'aquesta tècnica per tal de determinar el contingut en nitrogen dels compostos descrits en aquesta memòria a partir del seu guany de pes en ésser tractats tèrmicament en atmosfera d'oxigen. La metodologia treball seguida més habitualment ha consistit a escalfar 40 mg de mostra a $2^\circ\text{C}/\text{min}$ fins a 700°C , temperatura a la qual tot el producte s'ha oxidat completament, segons es pot deduir per l'estabilització del pes observada. Totes les anàlisis han estat realitzades en una termobalança Perkin Elmer TGA7, de sensibilitat $0,1 \mu\text{g}$., emprant gresols d'alúmina sinteritzada, i sota flux d'oxigen (Carburos Metálicos, 99.995%).

A la pràctica, la reactivitat dels nitrurs i oxinitrurs estudiats ha mostrat ser prou complexa com per a dificultar enormement aquest estudi, ja que en alguns casos ha resultat molt complicat determinar inequívocament els productes finals de la reacció química que té lloc en realitzar el tractament, com

passa en el cas del $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ (capítol 6) i del $\text{Li}_{10}\text{Cr}_2\text{N}_4\text{O}_2$ i el $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$ (capítol 4). Així, aquesta estimació només ha estat possible en el cas del Li_7MnN_4 , descrit en el capítol 5. D'altra banda, les fases sintetitzades en el sistema Li-Ti-N-O presenten un comportament particular en ésser escalfats en atmosfera d'oxigen, fet que ha estat motiu de discussió en l'apartat 3.2.4.

2.4.- TÈCNIQUES DE CARACTERITZACIÓ ESTRUCTURAL.

2.4.1.- Difracció de Raigs X (DRX) de pols.

La Difracció de Raigs X de pols ens ha permès el seguiment de les reaccions i la caracterització primària de les fases obtingudes, així com la comprovació de la seva puresa. L'anàlisi de tipus qualitatiu de les fases presents en les mostres s'ha dut a terme amb el programa DRXWin [1], emprant com a base de dades els fitxers JCPDS del Powder Diffraction File (PDF). Aquests difractogrames també s'han emprat per calcular el paràmetre de cel·la dels productes presents mitjançant els programes FullProf [2] i Celref (veure <http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/lmgp-laugier-bochu>).

Els difractòmetres emprats per a les mesures de rutina han estat un Rigaku D/MAX-RC (generador RU 200-B) i un Siemens D-5000, tots dos amb radiació Cu-K ζ ($\zeta = 1.5418 \text{ \AA}$). Els difractogrames s'han pres en el rang de 2χ de 5° a 90° amb un pas de 0.02° i una velocitat de $4^\circ/\text{min}$. A causa de la sensibilitat a l'aire dels compostos estudiats, la preparació de les mostres s'ha realitzat dintre de la caixa seca, i els portamostres emprats s'han cobert amb una finestra de Kapton[®]. Malauradament, aquest material genera un senyal a baixos angles (Fig. 2.1) que limita la informació que es pot extreure en aquesta zona dels difractogrames resultants.

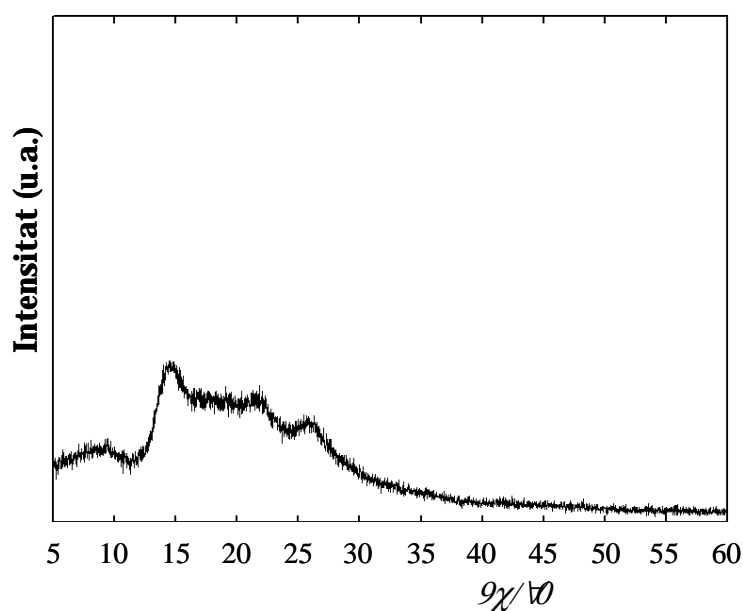


Fig. 2.1: Diffractograma de Raigs X d'un portamostres cobert amb una finestra de Kapton™.

Quan s'ha requerit l'obtenció de diffractogrames de millor qualitat, la mostra s'ha introduït en capil·lars de vidre de 0.3 mm de diàmetre (Hilgenberg GmbH) que s'han segellat sota argó i mesurat en un difractòmetre de pols INEL CPS-120 disponible en els Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona. Aquest està equipat amb un monocromador de Ge(111) que dona lloc a una radiació de Cu-K ζ_1 ($\zeta = 1.540598 \text{ \AA}$). El rang angular (2γ) estudiat ha estat d'entre 0.3° i 114.7° i el pas de mesura, de 0.03° .

2.4.2.- Difracció de Neutrons (DN) de pols.

Aquesta ha estat la tècnica emprada per a l'adquisició de dades que permetessin l'afinament de l'estructura dels compostos estudiats en aquesta Tesi Doctoral, ja que permet obtenir informació més acurada que la DRX quan la mostra conté gran quantitat d'àtoms lleugers.

Les mostres en pols s'han mesurat en dos difractòmetres diferents a l'Institut Laue-Langevin (ILL) de Grenoble (França): el D20 i el D2B. El D20 pot operar a $\zeta = 1.3045 \text{ \AA}$, emprant un monocromador de Cu(200), i a 2.4178 \AA , emprant un monocromador de grafit pirolític (HOPG(002)). Els diffractogrames presos amb aquest aparell han cobert, segons l'experiment, els dominis

angulars d'entre 0.01° i 157.8° , i d'entre 10° i 140° , sempre amb un pas de 0.1° . El difractòmetre D2B permet treballar amb una més gran varietat de longituds d'ona (des de 1.051 \AA a 3.152 \AA) segons la orientació del monocromador de Ge(hkl). En el nostre cas aquesta ha estat de $\zeta = 1.5940 \text{ \AA}$ i s'han pres dades en el domini angular que va de -7.5° a 159.5° amb un pas de 0.05° .

L'afinament de les estructures cristal·lines a partir de les dades de Difracció de Neutrons de pols s'ha realitzat mitjançant el mètode Rietveld fent servir el programa FullProf [2].

2.4.3.- Difracció d'Electrons amb Selecció d'Àrea (SAED).

L'estudi per Difracció d'Electrons es duu a terme en un Microscopi Electrònic de Transmissió. La preparació de les mostres s'ha realitzat, sempre dintre de la caixa seca, dispersant una petita quantitat de la pols del compost que s'ha d'estudiar en hexà anhidre fent servir un morter d'àgata. Una gota d'aquesta dispersió s'ha dipositat sobre una reixeta d'alumini recoberta de carboni que s'ha introduït en el portamostres del microscopi.

L'estudi de SAED s'ha basat en el **mètode de la rotació** (Fig. 2.2). Aquest consisteix en la selecció de diferents microcristalls orientats de manera que un dels plans recíprocs de la xarxa cristal·lina, a^*b^* , a^*c^* o b^*c^* , s'observi dins del marge angular del microscopi. Posteriorment, s'inclinen aquests cristalls en dues direccions mantenint sempre un dels eixos cristal·logràfics recíprocs, de manera que es van observant els diferents plans de la cel·la recíproca que corresponen a diferents angles d'inclinació.

A partir de les fotografies d'aquests plans es pot construir una projecció en dues dimensions de la cel·la recíproca en un pla perpendicular a l'eix mantingut en girar, i es poden indexar les reflexions observades. La reconstrucció de dues projeccions 2D diferents permet la determinació de les extincions sistemàtiques de la xarxa cristal·lina, mentre que els paràmetres de

cel·la aproximats poden ésser mesurats directament sobre les fotografies dels plans a^*b^* , a^*c^* o b^*c^* .

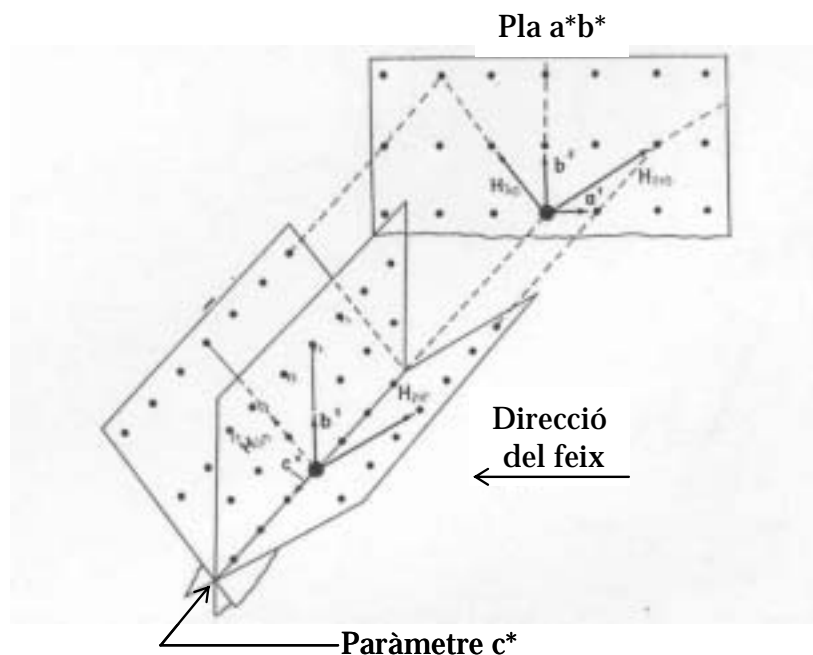


Fig. 2.2: Representació esquemàtica del mètode de la rotació per a la reconstrucció de la xarxa recíproca mitjançant Difracció d'Electrons amb Selecció d'Àrea.

Al llarg d'aquesta Tesi, s'han emprat dos microscopis electrònics de transmissió diferents per a realitzar els estudis de SAED: un JEOL JEM-1210 amb una tensió d'acceleració de 120 kV ($\zeta = 0.03348 \text{ \AA}$), equipat amb un portamostres EM-31030 de doble inclinació de $\partial 30^\circ$ en la direcció x i $\partial 20^\circ$ en la direcció y; i un Philips CM30 amb una tensió d'acceleració de 300 kV fent servir un portamostres refrigerat amb nitrogen líquid per alentir la descomposició de les mostres sota el feix d'electrons. Aquest darrer aparell es troba disponible a l'Institut des Matériaux-Jean Rouxel de Nantes (França).

2.4.4.- Microscòpia Electrònica d'Alta Resolució (HREM).

Per a aquest estudi s'ha seguit la mateixa metodologia de preparació de les mostres descrita en el cas de la Difracció d'Electrons, i s'ha fet servir un microscopi electrònic Hitachi H9000 NAR disponible a l'Institut des Matériaux-Jean Rouxel de Nantes (França), que opera a 300kV, i té una resolució de

Scherzer de 1.8 Å. Algunes de les imatges obtingudes han estat filtrades mitjançant el programa CRISP [3] per tal de millorar-ne el contrast experimental, mentre que per a l'obtenció d'imatges simulades s'ha utilitzat el programa MacTempas (V. 1.70, Roar Kilaas, Berkeley).

2.5.- TÈCNiques ESPECTROSCÒPIQUES.

2.5.1.- Espectroscòpia de Dispersió d'Energia de Raigs X (XEDS).

La XEDS és una tècnica que es basa a enregistrar, mitjançant un detector de silici, el nombre i l'energia dels fotons de raigs X emesos per una mostra a causa de la incidència d'un feix molt fi d'electrons sobre ella. Les línies d'emissió són característiques dels diferents elements que conté la mostra i, per tant, en permeten una anàlisi qualitativa o, fins i tot, semiquantitativa.

Per a la preparació de les mostres s'ha seguit el mateix protocol que en el cas de la Difracció d'Electrons. L'analitzador utilitzat en aquest treball és de la marca Kevex, està acoblat al microscopi Philips CM30 de l'Institut des Matériaux-Jean Rouxel de Nantes (França) i permet la detecció d'elements de nombre atòmic superior a 5.

2.5.2.- Espectroscòpia d'Absorció de Raigs X (XAS).

Aquesta tècnica permet obtenir informació sobre l'entorn local dels àtoms que conté la mostra mitjançant la seva irradiació amb raigs X generats en una font de sincrotró. Els fotons de raigs X exciten electrons de les capes més internes de l'àtom. La informació obtinguda varia segons la regió de l'espectre que analitzem. L'espectroscòpia EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) permet determinar el nombre i el tipus d'àtoms existents en l'entorn de coordinació de l'element irradiat, així com també la distància a la qual es

troben. D'altra banda, l'espectroscòpia XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) proporciona informació sobre l'estat d'oxidació de l'element i permet tenir una indicació del tipus de coordinació que presenta.

Les mesures en el llinar K del manganès s'han dut a terme en la línia BM29 de la European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) de Grenoble (França), emprant un monocromador de cristall doble de Si(311) amb una resolució estimada de $\pm E/E=5 \times 10^{-5}$. L'espectre d'absorció ha estat pres a temperatura ambient en mode de transmissió emprant cambres d'ionització com detectors.

Les mesures s'han realitzat sobre pastilles de 13 mm de diàmetre realitzades compactant a 5 Tm una barreja de 30-40 mg nitrur de bor i 15 mg del producte per analitzar. Aquestes pastilles s'han preparat dins d'una caixa seca i s'han segellat sota argó en bosses de plàstic per tal d'evitar la degradació dels compostos al llarg de l'experiment.

Els espectres d'EXAFS, $\theta(k)$ en funció del vector d'ones k , s'han obtingut a partir d'una sostracció del senyal de fons (absorció atòmica) en el rang de 2 a 12 \AA^{-1} . La informació sobre l'entorn de coordinació s'ha obtingut a partir d'un ajust per mínims quadrats de la transformada de Fourier del senyal EXAFS ($k^3 \times \text{FT}$) en l'espai de R entre 0.9 y 5 \AA , emprant el paquet de programes Feff8.10 [4]. En les dues primeres esferes de coordinació (fins 2.5 \AA) s'han considerat només senyals de dispersió simple a dos cossos, Mn-N i Mn-Li, mentre que més enllà d'aquestes s'han considerat tant els senyals de dispersió simple com múltiple (a tres cossos).

Els espectres de XANES de les mostres estudiades s'han mesurat simultàniament al d'una làmina de manganès metall, que s'ha emprat per fer el calibrat d'energia, i l'extracció de dades s'ha fet seguint procediments estàndards [5]. L'estimació de l'estat d'oxidació del manganès s'ha realitzat per comparació amb els espectres de diversos òxids de manganès com el MnO (Mn(II)), el Mn_2O_3 (Mn(III)) i el MnO_2 (Mn(IV)), tots ells comercials, així com

també del Na_3MnO_4 (Mn(V)), preparat a 700°C a partir de Na_2O i MnO_2 seguint el procediment de síntesi descrit a [6].

2.5.3.- Ressonància Magnètica Nuclear de ${}^6\text{Li}$ amb Rotació a l'Angle Màgic (RMN-MAS).

La RMN-MAS s'ha emprat per a obtenir informació sobre l'entorn de coordinació del liti en els compostos estudiats.

Les mostres per mesurar han estat introduïdes en rotors estancs de 2 i 3.2 mm sota argó dintre d'una caixa seca. Els experiments s'han dut a terme en un espectròmetre Chemagnetics CMX-200 de $B_0 = 4.7$ T a la freqüència pròpia del ${}^6\text{Li}$ (29.4549 Hz). L'adquisició dels espectres es realitza fent girar el rotor a freqüències τ_r , d'entre 15 i 47 MHz segons el tipus de mesura, i amb una seqüència d'eco sincronitzada amb el gir del rotor, definida com a $\phi/2-\vartheta\phi-\vartheta$ adquisició, on $\vartheta = 1/\tau_r$. S'han aplicat polsos magnètics d'amplitud $\phi/2$ i 2.7 σ s de durada, separats entre si per temps de relaxació de 0.2 s. S'ha emprat LiCl 1 M com a referència a 0 ppm. L'adquisició dels espectres a temperatura variable, entre 25°C i 230°C , s'ha dut a terme emprant un muntatge específic per a aquest tipus d'experiments proveït també per Chemagnetics.

Aquest treball ha estat realitzat al Chemistry Department de la State University of New York a Stony Brook (Estats Units).

2.6.- MESURES DE SUSCEPTIBILITAT MAGNÈTICA.

La susceptibilitat magnètica del Li_7MnN_4 i del $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ s'ha mesurat entre 5K i 300K en un magnetòmetre SQUID Quantum Design sota un camp magnètic aplicat de 20000 G. En tots dos casos, la representació de la inversa de la susceptibilitat magnètica (θ) respecte la temperatura (en K) s'ha pogut ajustar a una llei de Curie-Weiss per sobre de 100-150 K:

$$\theta \mid \frac{C}{T 2 \chi} \heartsuit \frac{1}{\theta} \mid \frac{\chi}{C} 2 \frac{1}{C} T$$

El valor de C obtingut a partir d'aquest ajust permet el càlcul del moment magnètic efectiu (σ_{ef}) del producte mitjançant la fórmula:

$$\sigma_{\text{ef}} \mid \sqrt{8C}$$

Aquest valor pot donar una indicació de l'estat d'oxidació del metall de transició en el compost per comparació amb el moment magnètic teòric suposant una contribució *spin only*:

$$\sigma_{\text{ef,teòr}} \mid \sqrt{n(n+1)}$$

2.7.- TÈCNIQUES DE CARACTERITZACIÓ ELECTROQUÍMICA.

Els assaigs electroquímics dels compostos descrits en aquesta Tesi Doctoral s'han realitzat en cel·les a dos elèctrodes de tipus SwagelokTM [7] de 13 mm de diàmetre, un esquema de les quals es presenta en la figura 2.3. Aquestes cel·les estan fetes d'acer inoxidable, i contenen una làmina de MylarTM que aïlla les parets internes del cos de la cel·la, i unes fèrules de nylon que, en una doble funció, garanteixen que el muntatge sigui estanc i aïllen els pistons d'acer.

L'elèctrode positiu s'ha preparat barrejant pols del compost que s'ha d'estudiar amb un 15% en massa de carbó SP (amablement cedit per MMM, Bèlgica), el qual s'utilitza com a additiu per a millorar la conductivitat electrònica de la matèria activa. En cada cel·la d'assaig s'han emprat típicament entre 10 i 15 mg de mostra. El separador està format per dues peces de filtre de microfibrilles (Whatman) impregnades d'electròlit (solució de LiPF₆ 1 M en una barreja 1 : 1 d'EC : DMC, Merck), mentre que com a elèctrode negatiu s'empra

un disc de liti metall (Li, 99.9%, adquirit a Sigma-Aldrich Co. en forma de cinta de 0.38 mm de gruix i 23 mm d'ample) adherit a un disc de níquel. El muntatge de les cel·les s'ha dut a terme dintre de la caixa seca degut a la sensibilitat a l'aire tant dels productes estudiats com del liti metall emprat com a contraelèctrode. Els assaigs electroquímics s'han realitzat emprant un potenciostat tipus MacPile IITM (BioLogic Science Instr., Claix, França).

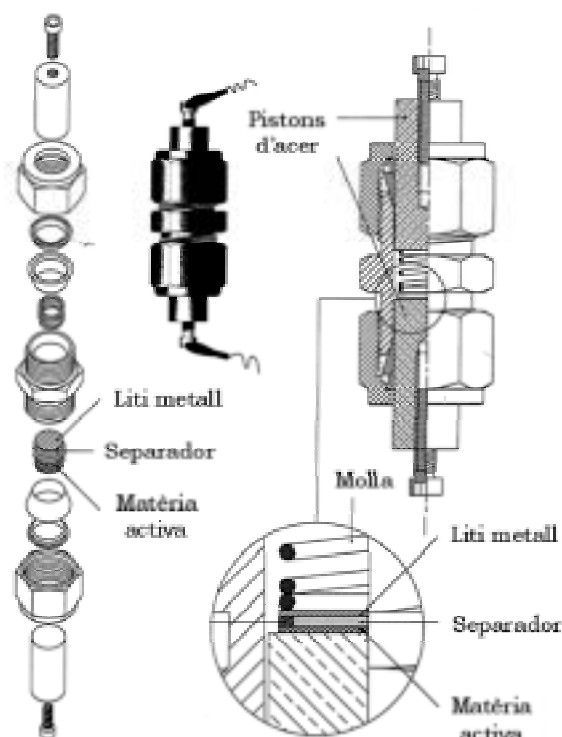


Fig. 2.3: Esquema d'una cel·la electroquímica de tipus SwagelokTM.

2.7.1.- Assaigs en mode galvanostat.

El protocol de treball més habitual s'ha basat en l'aplicació d'un corrent constant i el seguiment del potencial de la cel·la en funció del temps. A partir d'aquestes dades pot calcular-se la càrrega obtinguda i, tenint en compte la massa de producte emprada en la preparació de l'elèctrode, també la capacitat electroquímica i el grau d'intercalació de liti.

La intensitat aplicada es dona en aquesta memòria com a Q/t ("t" en hores). Els experiments s'han realitzat a règims de $C/10$, $C/15$ i $C/20$, on C equival a la càrrega corresponent a la intercalació o desintercalació d'un ió liti per fórmula unitat.

Per a una anàlisi acurada de les dades obtingudes en aquests estudis ha calgut tenir en compte que el carbó SP també reacciona amb el liti a 0.8 V, donant lloc a una capacitat que correspondria a aproximadament 1.3 mols de liti intercalats, suposant una fórmula Li_xC_6 per al compost reduït, de la qual només el 50% és reversible (fig. 2.4).

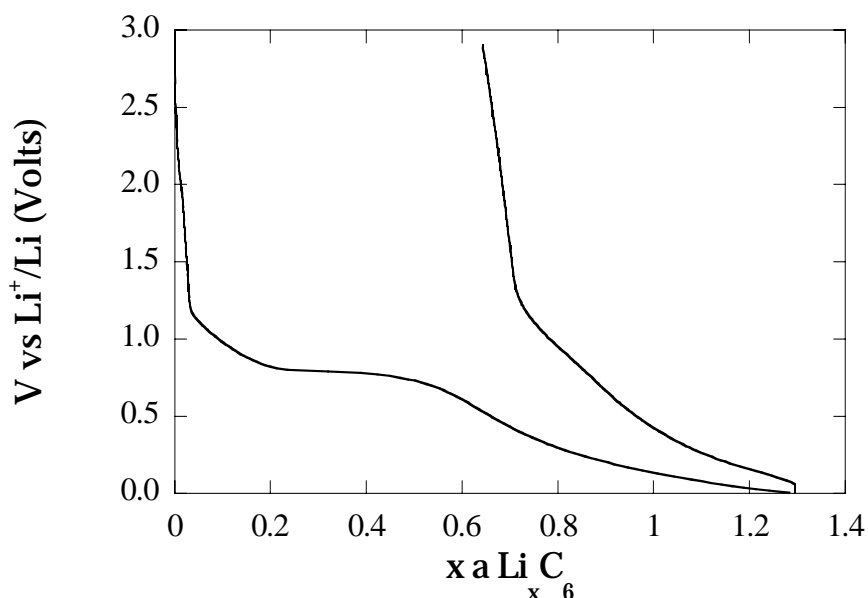


Fig. 2.4: Perfil voltatge-composició de la reducció fins a 0 V i la posterior oxidació fins a 2.9 V, en mode galvanostat a $C/20$, d'un elèctrode contenint únicament carbó SP, emprant liti metall com a contraelèctrode.

Les mostres per als estudis de Difracció de Neutrons i RMN-MAS de 6Li *ex situ* s'han preparat electroquímicament en mode galvanostat emprant una cel·la de tipus SwagelokTM de 25 mm de diàmetre que ha permès de preparar una quantitat superior de producte (250 mg). Un cop assolida la composició desitjada en cada cas, s'ha obert la cel·la i s'ha recuperat el material d'elèctrode, el qual s'ha rentat amb carbonat de dimetil anhidre (DMC, Sigma-Aldrich Co., 99+%) i s'ha mantingut segellat sota argó en un vial de vidre fins la realització de l'experiment.

2.7.2.- Assaigs en mode potenciostat.

Els assaigs en mode potenciostat s'han dut a terme mitjançant la Tècnica de Titulació Potenciostàtica Intermitent (PITT). Aquesta permet, en general, resoldre els diferents processos redox que puguin tenir lloc i determinar si aquests són monofàsics (homogenis) o bifàsics (heterogenis) [8]. El protocol de mesura consisteix a incrementar gradualment el potencial de l'elèctrode mitjançant passos que, en el nostre cas, han estat de 5 o 10 mV, de durada limitada a un temps definit o bé fins l'assoliment d'un valor de corrent mínim establert expressat en termes de Q/t . En els nostres experiments, aquest valor mínim ha estat l'equivalent a un règim galvanostat de C/300. Com més baixos són l'amplitud del pas i el límit de corrent, més properes a l'equilibri seran les condicions de realització de l'experiment.

2.8.- DIFRACCIÓ DE RAIGS X *IN SITU*.

Aquesta tècnica ens ha permès seguir l'evolució en temps real del difractograma d'un compost al llarg del procés d'intercalació/desintercalació electroquímica de liti utilitzant una cel·la especialment dissenyada per a aquesta finalitat (Fig. 2.5) [9], que està equipada amb una finestra de beril·li que permet el pas de la radiació de raigs X. La resta de components d'aquesta cel·la són els ja descrits per a les cel·les d'assaig de tipus SwagelokTM. La cel·la s'ha col·locat en el difractòmetre i s'ha connectat a un potenciostat MacPile. En els estudis preliminars s'han pres difractogrames successius de 2 hores durant el procés d'intercalació o desintercalació electroquímica en un interval de 2χ que va, en general, de 30° a 60° . D'altra banda, en estudis més acurats s'ha mantingut la cel·la en circuit obert mentre ha tingut lloc l'adquisició del difractograma per tal

d'evitar induir canvis en els compostos estudiats. Aquestes adquisicions s'han realitzat típicament durant 4 h en un interval de 2χ escollit de manera que contingués les reflexions més significatives dels productes analitzats.

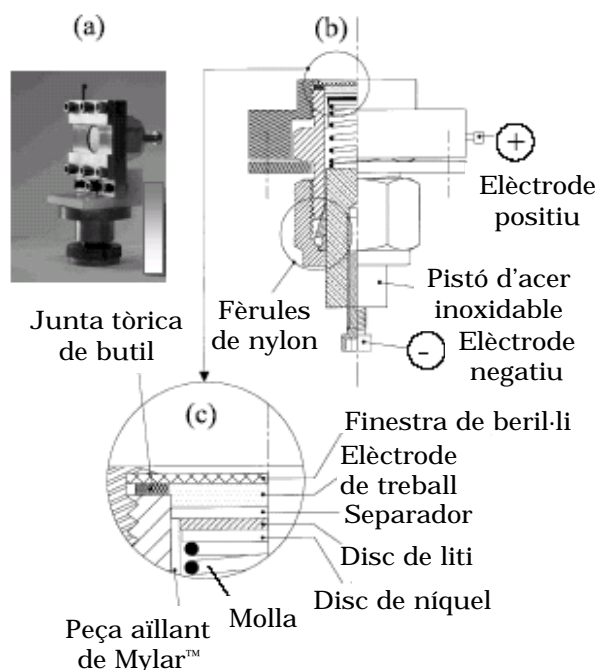


Fig. 2.5: Cel·la emprada en els experiments de Difracció de Raigs X *in situ* realitzats emprant el difractòmetre Scintag PAD V [9].

Els estudis per difracció de raigs X *in situ* han estat realitzats al Laboratoire de Réactivité et de Chimie des Solides de la Université de Picardie-Jules Verne d'Amiens (França), emprant dos difractòmetres diferents: un Scintag PAD V (radiació de $\text{CuK}\zeta$, $\zeta = 1.5418 \text{ \AA}$) i un Bruker D8 (radiació de $\text{CoK}\zeta_1$, $\zeta = 1.7903 \text{ \AA}$), cadascun amb una cel·la específica adaptada a la geometria de l'aparell.

BIBLIOGRAFIA

1. Primo, V., *DRXWin & CreaFit 2.0: Graphical and Analytical Tools for Powder XRD Patterns*. Powder Diffr., 1999. **14**. p. 70-73.
2. Rodríguez-Carvajal, J., *Recent Advances in Magnetic Structure Determination by Neutron Powder Diffraction*. Physica B, 1993. **192**. p. 55-69.
3. Hovmoller, S., *CRISP - Crystallographic Image-Processing on a Personal-Computer*. Ultramicroscopy, 1992. **41**. p. 121-135.
4. Stern, E.A., Newville, H., Ravel, B., Yaroby, Y., Haskel, D., *The UWXAFS Analysis Package - Philosophy and Details*. Physica B, 1995. **209**. p. 117-120.
5. Koningsberger, D.C. Prins, R., *X-Ray Absorption Principles, Application Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*. 1988, New York: John Wiley.
6. Olazcuaga, R., Le Flem, G., Hagenmuller, P., *Mise en Évidence du Chrome ou du Manganèse au Degré d Oxydation +V dans Quelques Nouveaux Composés Oxygenés*. Rev. Chim. Min., 1976. **13**. p. 2-23.
7. Guyomard, D. Tarascon, J.M., *Li Metal-Free Rechargeable LiMn₂O₄/Carbon Cells - Their Understanding and Optimization*. J. Electrochem. Soc., 1992. **139**. p. 937-948.
8. Thompson, A.H., *Electrochemical Potential Spectroscopy: A New Electrochemical Measurement*. J. Electrochem. Soc., 1979. **126**. p. 608-616.
9. Morcrette, M., Chabre, Y., Vaughan, G., Amatucci, G., Leriche, J.-B., Patoux, S., Masquelier, C., Tarascon, J.-M., *In-situ X-ray Diffraction Techniques as a Powerful Tool to Study Battery Electrode Materials*. Electrochim. Acta, 2002. **47**. p. 3137-3149.

CAPÍTOL 3:

Estudis en el sistema

Li-Ti-N-O

Com ja hem esmentat en el capítol d'Introducció d'aquesta memòria, el titani és un element lleuger i de baixa toxicitat que, a més, pot presentar diferents estats d'oxidació. Aquestes característiques van contribuir a què, en el seu moment, el TiS_2 fos un dels primers compostos investigats com a material d'elèctrode positiu en bateries recarregables de liti.

Pel que fa als nitrurs i oxinitrurs de titani i liti, els primers estudis en el sistema Li-Ti-N-O foren realitzats per Robert Juza als anys 50 [1] i donaren lloc a la síntesi del Li_5TiN_3 a partir de barreges dels corresponents nitrurs binaris tractades a temperatures de 1040 i 1080°C durant 1 h sota flux d'amoniac. Aquest nitrur presenta una superestructura cúbica de tipus antifluorita amb grup d'espai $Ia\bar{3}$ i paràmetre de cel·la $a = 9.70 \text{ \AA}$, producte de l'ordenament dels ions liti i titani en les posicions tetraèdriques de la xarxa cristal·lina. Juza va realitzar també una sèrie d'experiments sota nitrogen o amoniac a temperatures d'entre 1000 i 1100°C durant 1 o 2 h, a partir d'una barreja de reacció que, a més de nitrur de liti i nitrur de titani, contenia també Li_2O i/o TiO_2 . Aquests experiments van donar lloc a una sèrie de fases en una dissolució sòlida que va formular com a $\text{Li}_5\text{TiN}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{O}$ ($0.5 \leq x \leq 5.2$). En els productes obtinguts per a $x = 0.5$ i $x = 0.9$ s'observaven pics de superestructura similars als del nitrur ternari, tot i que el paràmetre de cel·la era inferior (9.64 \AA i 9.60 \AA , respectivament), mentre que, per a valors superiors de "x", aquests no eren visibles, fet que era indicatiu

d'una estructura de tipus antifluorita amb desordre aniònic i catiònic. El paràmetre de cel·la d'aquesta fase disminuïa en augmentar el contingut en oxigen: $a = 4.77 \text{ \AA}$ per a $x = 1.6$, $a = 4.76 \text{ \AA}$ per a $x = 2.0$, i $a = 4.70 \text{ \AA}$ per a $x = 5.2$, tot i que aquesta darrera mostra contenia impureses de TiN. En base a aquestes dades, Juza va proposar que el sistema $\text{Li}_5\text{TiN}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{O}$ seguia la llei de Vegard i que hi havia un canvi estructural progressiu en passar de la fase inicial amb ordre catiònic a la fase totalment desordenada per a $x \geq 1.6$. Juza va descriure una tendència similar en altres sistemes de tipus Li-M-N-O amb $M = \text{Cr}, \text{Mo}$ [2], i V [3]; i, posteriorment, Niewa *et al* van reproduir els seus resultats en el sistema Li-V-N-O, a partir de reaccions entre òxid de liti i $\eta\text{-Li}_7\text{VN}_4$ [4].

Malauradament, en l'estudi de $\text{Li}_5\text{TiN}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{O}$ existeixen incoherències entre les composicions de les barreges de reactius de partida i les dels productes de reacció finals, ja que, si bé seria consistent que la relació Li : Ti pogués disminuir degut a la volatilització de nitrur de liti, les composicions descrites en l'estudi de Juza implicarien en alguns casos el contrari. Aquest fet ens va portar a realitzar l'estudi que exposem tot seguit i que té el doble objectiu de re-investigar el sistema Li-Ti-N-O i avaluar les prestacions en una bateria de liti dels productes preparats.

3.1.- SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ CRISTAL·LOQUÍMICA DE FASES EN EL SISTEMA Li-Ti-N-O.

3.1.1.- Procediment de síntesi.

Per tal de realitzar un estudi sistemàtic, totes les reaccions s'han dut a terme en condicions similars, sota flux de nitrogen, emprant Li_3N i titani metall o TiN com a reactius de partida, i afegint Li_2O a la barreja en el cas de la síntesi d'oxinitrurs. Inicialment, s'ha fixat la relació molar O : Ti inicial a 2 : 1 i s'han

realitzat assaigs de reacció a diferents temperatures i amb diferents relacions molars Li : Ti de partida.

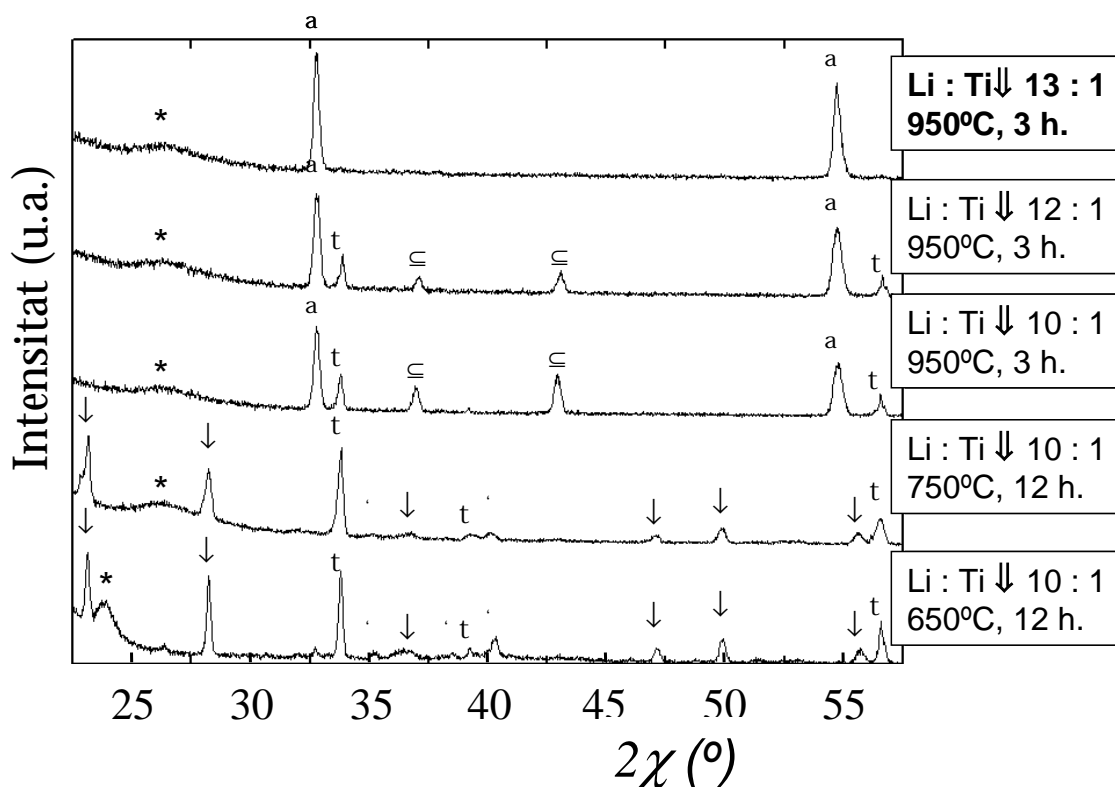


Fig. 3.1: Difractogrames de raigs X dels productes de les síntesis realitzades emprant una relació molar O : Ti de 2 : 1 i les diferents condicions de reacció especificades. ^a : Li-Ti-N-O; ↓ : Li₃N; t : Li₂O; · : Ti; ⊔ : TiN; * : pics deguts al portamostres.

Els difractogrames de raigs X dels productes obtinguts a temperatures inferiors a 950°C indiquen que no hi ha reacció, ja que només presenten els pics resultants dels reactius, fins i tot per a temps de tractament llargs (12 h, veure figura 3.1). En canvi, els assaigs de síntesi realitzats a aquesta temperatura permeten l'obtenció de la fase d'estructura antifluorita desordenada "LiTiNO" ja per a un temps de reacció de 3 h. Tanmateix, treballar a 950°C comporta la necessitat d'afegir gran quantitat de Li₃N en excés a la barreja de reactius de partida, fins a una relació molar Li₃N : Ti(o TiN) de 3 : 1, per tal de compensar-ne les pèrdues per volatilització. Els assaigs de síntesi realitzats ens han permès constatar que, tot i que tant si empràvem titani metall com TiN com a font de titani s'obtenien els mateixos productes, la menor mida de partícula del darrer comporta una millor homogeneïtzació dels reactius. Finalment, convé comentar

que les pastilles extretes del forn sempre tenien una escorça negra de TiN que les recobria i que es desprenia fàcilment, fet que ha permès eliminar-les.

Un cop realitzats els assaigs descrits es decidí fixar la temperatura (950°C) i el temps de reacció (3 h), així com també la relació molar $\text{Li}_3\text{N} : \text{TiN}$ de partida (3 : 1) i dur a terme noves reaccions fent variar el contingut en oxigen de la barreja de reacció per tal d'obtenir diverses fases en el sistema Li-Ti-N-O anàlogues a les descrites per Juza a [1]. En el nostre cas, l'únic reactiu emprat com a font d'oxigen ha estat el Li_2O i s'han preparat sis mostres afegint, respectivament, 0 (mostra I), 0.5 (mostra II), 1 (mostra III), 1.5 (mostra IV), 2 (mostra V) i 3 (mostra VI) mols de Li_2O a la barreja de reacció per cada mol de TiN. Els difractogrames dels productes resultants d'aquestes síntesis es mostren a la figura 3.2. La mostra I, preparada sense Li_2O , presenta les mateixes reflexions i relacions d'intensitat entre elles que el nitrur ternari Li_5TiN_3 (fitxa PDF #740160). En la mostra II s'observen les mateixes reflexions, però els pics que corresponen a la subcel·la de tipus antifuorita simple presenten major intensitat. Finalment, aquests darrers pics són els únics que s'observen en les mostres III-VI. La mostra IV conté també petites impureses de TiN, mentre que en la VI s'observa una quantitat apreciable de Li_2O , fet que semblaria indicar que s'ha assolit el límit de dissolució sòlida.

Tots els productes resultants d'aquestes síntesis presenten una elevada sensibilitat a l'aire, ja que descomponen per a donar lloc a una barreja de Li_4TiO_4 i Li_2O .

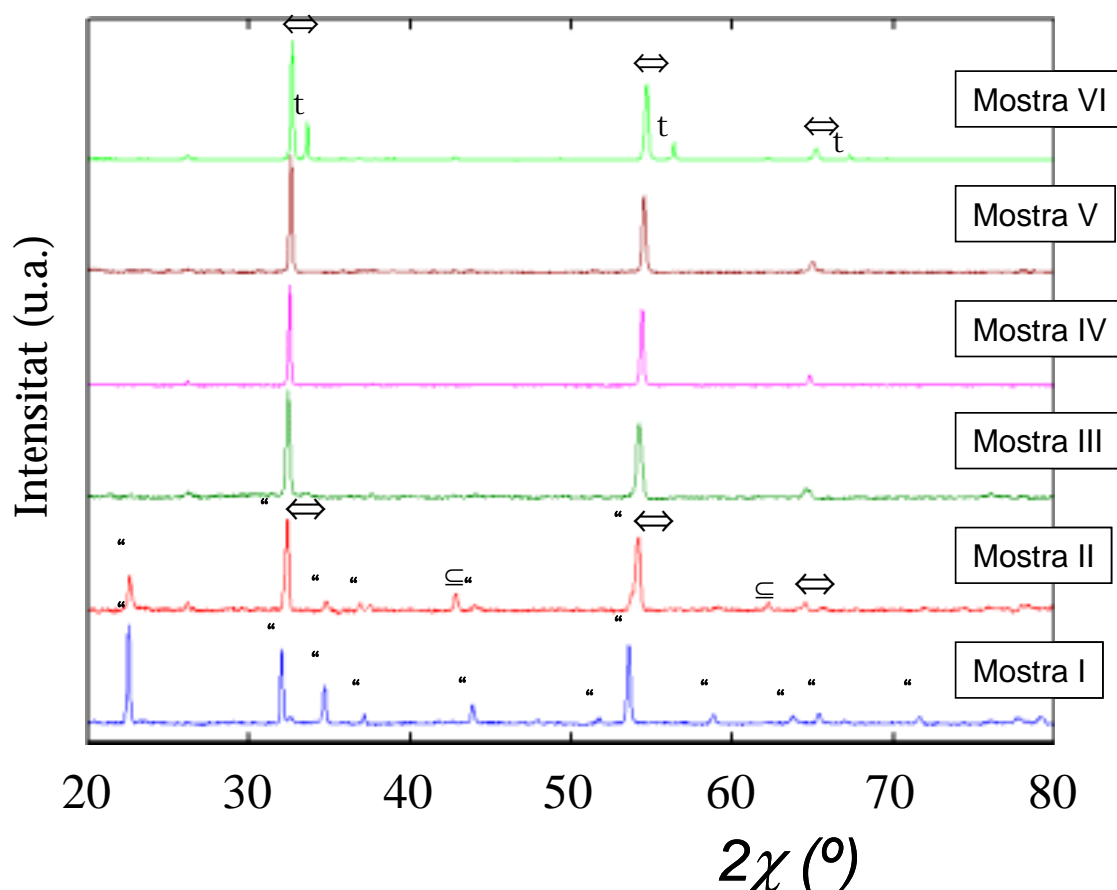


Fig. 3.2: Difractogrames de raigs X de pols de les mostres preparades en el sistema Li-Ti-N-O.
 \leftrightarrow fase desordenada $\text{Li}_5\text{TiN}_3\text{-xLi}_2\text{O}$; " : Li_5TiN_3 ; t : Li_2O ; \subseteq : TiN.

3.1.2.- Evolució cromàtica de les mostres en variar el contingut d'oxigen.

Com es pot veure clarament a la figura 3.3, la sèrie de mostres I-VI presenta un canvi gradual de color, passant d'un vermell ataronjat molt intens per al Li_5TiN_3 (mostra I) al color verd pàl·lid de les mostres V i VI. La causa més probable d'aquest canvi de color és la variació en el contingut d'oxigen de les mostres. En general, i degut al major caràcter covalent de l'enllaç metall-nitrogen, la diferència d'energia entre el darrer nivell ocupat i el primer desocupat és menor en el cas dels nitrurs que en el cas dels òxids i sovint cau en el rang de l'espectre visible, fet que es manifesta en colors més intensos en el cas dels primers. Així doncs, la gradació cromàtica observada en la sèrie de mostres I-VI seria consistent amb el progressiu augment del seu contingut en oxigen a causa de l'addició d'una major quantitat de Li_2O en la barreja de reactius de

partida. Per altra banda, la semblança de colors entre les mostres V i VI indicaria que el seu contingut en oxigen també és proper, fet que estaria d'acord amb què la presència d'impureses de Li_2O en el difractograma de la darrera fossin a causa que aquest reactiu es trobi en excés en la reacció.



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 TiO_2 .

3.1.3.- Anàlisi de l'estequiometria.

S'han analitzat els continguts en liti i titani de les mostres de major puresa, és a dir, la I, la III i la V, mitjançant ICP-OES. En dissoldre les mostres s'ha observat l'existència d'una petita quantitat de partícules de TiN en suspensió que no s'havia detectat prèviament per Difracció de Raigs X de pols i que s'eliminà per filtració abans de dur a terme les anàlisis. L'existència d'aquesta impuresa comporta un error en els valors de percentatge en massa obtinguts per a cada element que es cancel·la en calcular la relació molar $\text{Li} : \text{Ti}$, la qual pot, consegüentment, considerar-se significativa.

Els resultats de les anàlisis indiquen que la mostra I presenta una relació Li : Ti de 5.3(3) : 1, la qual és coherent amb el fet que l'única fase present al difractograma de raigs X sigui el nitrur ternari Li_5TiN_3 . La relació Li : Ti en la mostra III és de 7.3(4) : 1, resultat que concorda amb el fet que la síntesi d'aquesta mostra s'ha fet a partir d'una barreja de reactius que contenia les mateixes proporcions de Li_3N i TiN que l'emprada per sintetitzar la mostra I més un mol addicional de Li_2O per mol de TiN . Així doncs, si, en similitud amb el nitrur ternari, aquesta fase conté Ti (IV), però no presenta vacants catióniques en la seva estructura, podria formular-se com a $\text{Li}_7\text{TiN}_3\text{O}$. Finalment, la mostra V té una relació Li : Ti de 9.9(2) : 1, sensiblement més alta que l'esperada de l'addició de dos mols de Li_2O per mol de TiN a la barreja de reactius emprada per a la síntesi de la mostra I. Si suposem que el titani es troba com a Ti (IV) i que la fase obtinguda no conté vacants en l'estructura, la seva composició seria $\text{Li}_{10}\text{TiN}_3\text{O}_{2.5}$, que suposaria una relació O : Ti major que la de partida. Aquest menor contingut en titani seria consistent amb què la quantitat relativa de TiN present en l'escorça fos superior en aquest cas degut a variacions en el grau de volatilització de nitrur de liti en funció de la composició global de la barreja de reacció. Aquestes podrien ser també les causes de les discrepàncies entre les composicions inicials i finals en les síntesis realitzades per Juza a [1].

L'anàlisi del contingut en nitrogen, carboni i hidrogen d'aquestes mostres mitjançant anàlisi elemental dona com a resultat elevats continguts en carboni i hidrogen. Això indica clarament que les mostres han descompost durant la pesada, fet que és consistent amb l'obtenció de percentatges en nitrogen sistemàticament més baixos que els esperats i que, malauradament, no poden considerar-se significatius.

3.1.4.- Estudi per Anàlisi TermoGravimètrica (ATG).

S'ha intentat dur a terme una estimació del contingut en nitrogen de les mostres I a V mitjançant Anàlisi TermoGravimètrica sota atmosfera d'oxigen.

Els termogrames obtinguts en escalfar aquestes mostres fins a 700°C a 2°C/min es mostren en les figures 3.4, 3.5 i 3.6.

Totes les mostres presenten un guany de pes al final del tractament, fet consistent amb el procés d'oxidació que pateixen. L'existència d'un pic en la representació de l'evolució de la temperatura respecte al temps és indicatiu del marcat caràcter exotèrmic d'aquest procés.

Els difractogrames dels residus de les anàlisis són similars en tots els casos i mostren únicament la presència de Li_4TiO_4 i de Li_2O . Així doncs, la reacció que sembla tenir lloc en escalfar aquestes mostres sota atmosfera d'oxigen és:



on $x_I = 0$ per a la mostra I, $x_{III} = 1$ per a la III, i $x_V = 2.5$ per a la V.

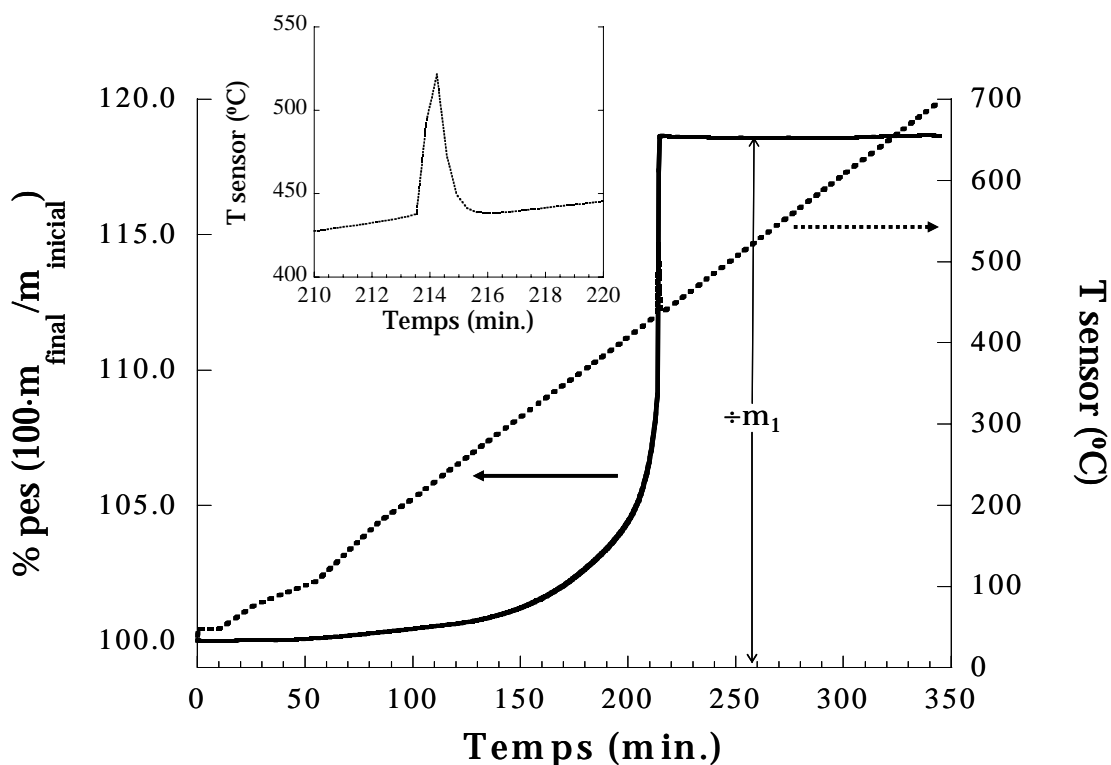


Fig. 3.4: Percentatge de pes guanyat (línia contínua) per la mostra I en ésser escalfada a 2°C/min. fins a 700°C sota atmosfera d'oxigen. La línia discontinua mostra l'evolució de la temperatura amb el temps. Es presenta també una ampliació d'aquesta on s'aprecia el pic resultant del fet que el procés té caràcter exotèrmic.

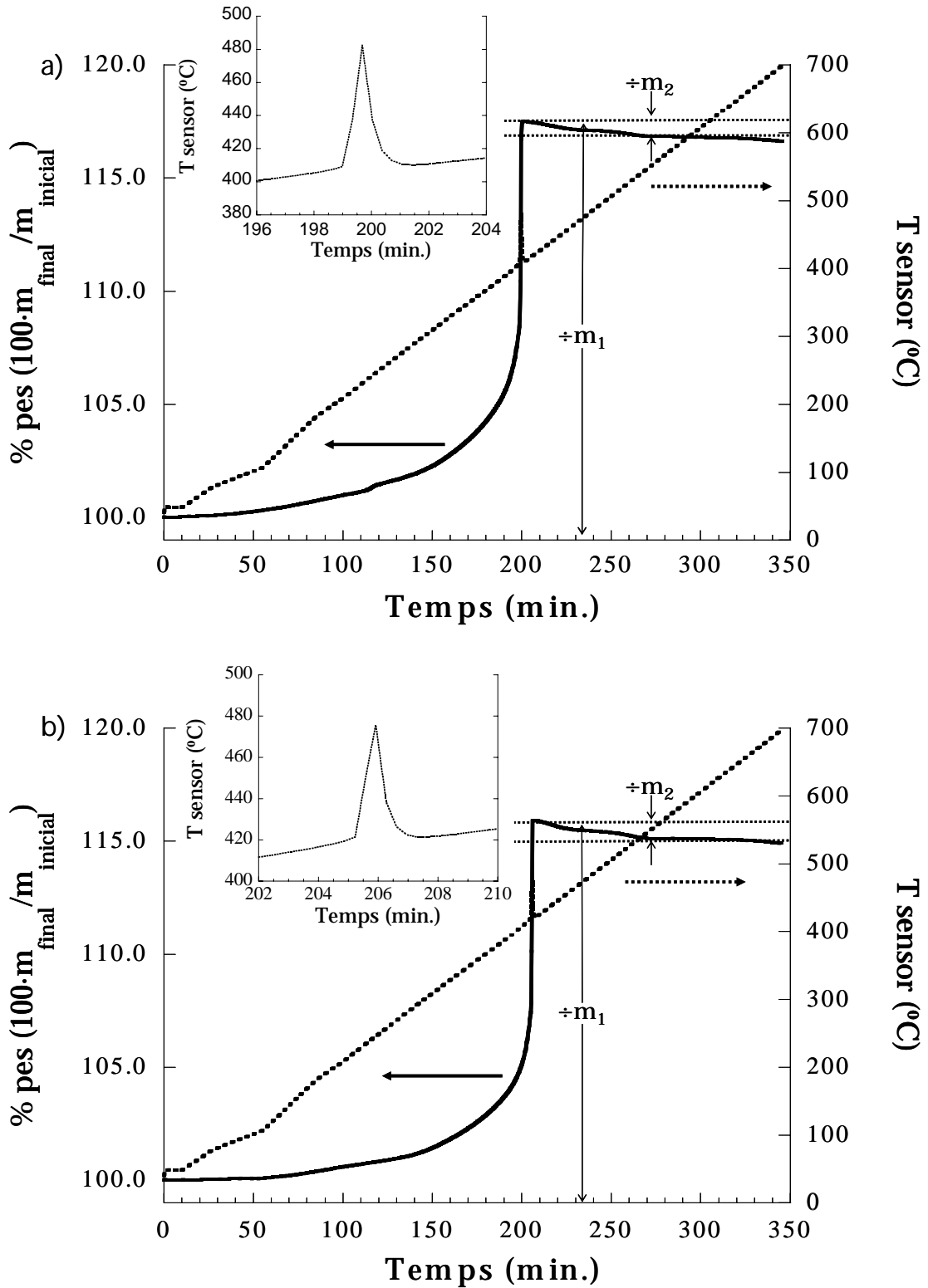


Fig. 3.5: Percentatge de pes guanyat (línia contínua) en escalfar a 2°C/min. fins a 700°C sota atmosfera d'oxigen les mostres a) II i b) III. La línia discontinua mostra l'evolució de la temperatura amb el temps. Es presenta també una ampliació d'aquesta on s'aprecia el pic resultant del fet que el procés té caràcter exotèrmic.

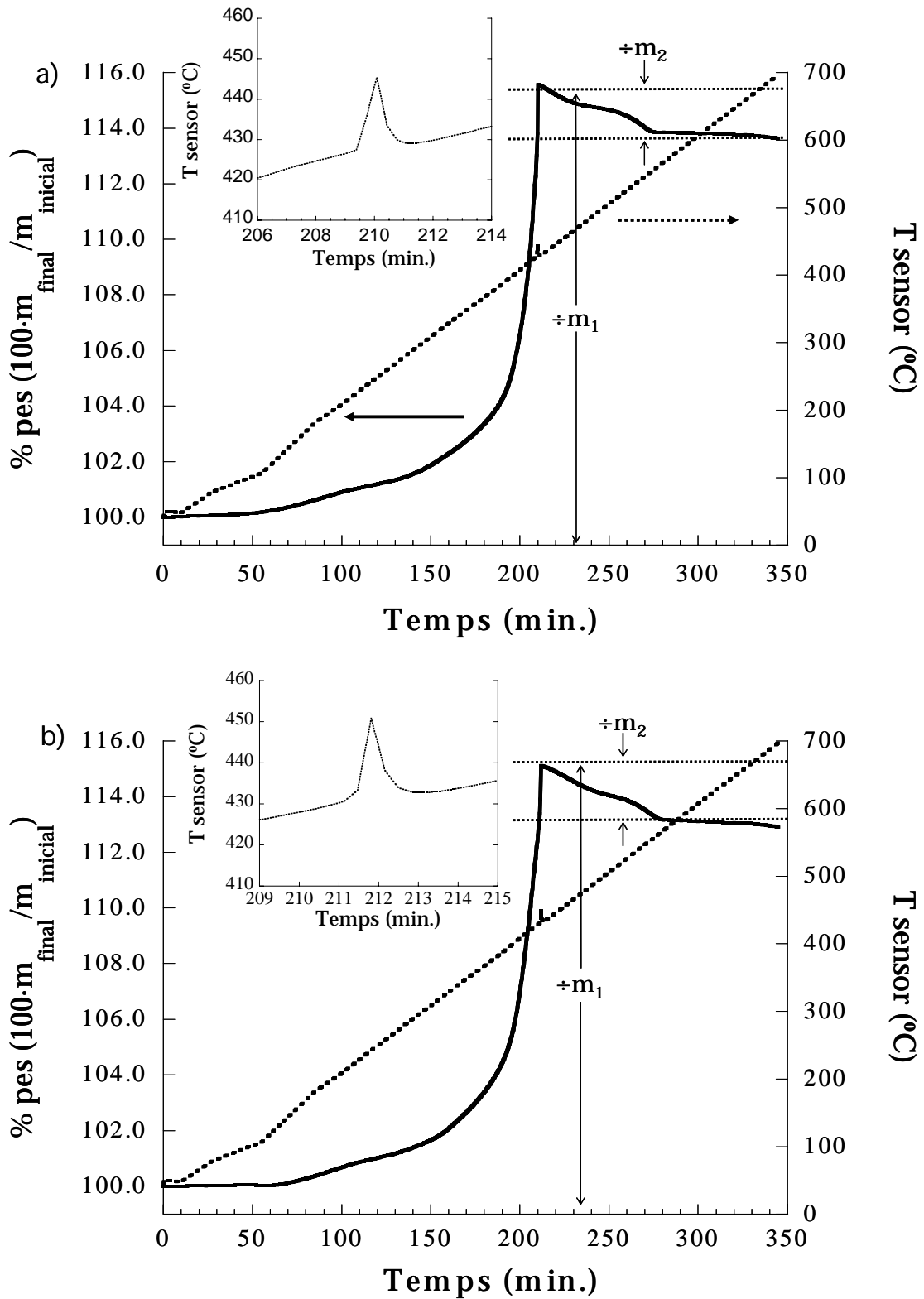


Fig. 3.6: Percentatge de pes guanyat (línia contínua) en escalfar a $2^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ fins a 700°C sota atmosfera d'oxigen les mostres a) IV i b) V. La línia discontinua mostra l'evolució de la temperatura amb el temps. Es presenta també una ampliació d'aquesta on s'aprecia el pic resultant del fet que el procés té caràcter exotèrmic.

Tanmateix, els guanys de pes màxims en les mostres I i III (18.66% i 15.92% respectivament, Taula 3.1) són sensiblement inferiors als que caldria esperar per a una composició Li_5TiN_3 (24.0%) i $\text{Li}_7\text{TiN}_3\text{O}$ (19.4%), fet que només podria explicar-se suposant que durant el tractament tèrmic tingui lloc una volatilització de liti. Tot i això, el fet que per a la mostra V el guany de pes màxim (15.10%) sigui proper l'esperat per al $\text{Li}_{10}\text{TiN}_3\text{O}_{2.5}$ (15.0%) fa que aquesta hipòtesi sigui poc plausible.

La temperatura a la qual té lloc la reacció d'oxidació en les mostres II a V augmenta amb el contingut en oxigen de la mostra, passant de 405°C en la mostra II a un valor de 426°C en la mostra V. Tot i això aquests valors són inferiors a l'observat per a la mostra I, que no conté oxigen.

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.

Mostra	T_{Onset}	$\div m_1$	$\div m_2$
I	433°C	18.66%	0%
II	405°C	17.47%	0.89%
III	416°C	15.92%	1.02%
IV	423°C	15.57%	1.96%
V	426°C	15.10%	2.20%

Curiosament, també en el cas de les mostres II a V el guany de pes màxim ($\div m_1$) no s'observa a 700°C, sinó a temperatures properes a 400°C, a partir de les quals té lloc una pèrdua addicional de pes ($\div m_2$) que augmenta amb el contingut en oxigen de les mostres (Taula 3.1). Una explicació a aquestes pèrdues al llarg del tractament sota atmosfera d'oxigen podria venir, un cop més, de la volatilització de l'òxid de liti produïda en la reacció d'oxidació. Tot i això, l'estabilització final del pes a temperatures superiors als 600°C contradiu aquesta suposició.

D'altra banda, diversos autors han descrit comportaments similars en estudis termogravimètrics amb altres oxinitrurs ternaris [5-8]. En aquests casos, l'anàlisi per Espectroscòpia Raman i per Espectroscòpia Fotoelectrònica de Raigs X (XPS) dels productes obtinguts aturant el tractament en el valor màxim de pes posà de manifest la presència d'espècies dinitrogen en el compost. Així doncs, la reacció d'oxidació produïda podria explicar-se per la formació d'un adducte metaestable d'aquestes espècies amb l'òxid final, el qual descompondria en escalfar perdent les molècules de nitrogen i donant lloc al producte final. Si suposem que en el cas de les mostres I a V té lloc un procés similar, caldria esperar que Δm_2 fos més gran en les mostres amb major contingut en nitrogen, que és justament l'evolució inversa de l'observada experimentalment (Taula 3.1). En conseqüència, no sembla que aquesta formació d'un adducte metaestable pugui ser l'explicació al comportament observat. Tot i això, estudis per Espectroscòpia Raman que puguin descartar definitivament aquesta hipòtesi es troben en curs en el moment d'escriptura d'aquest treball.

3.1.5.- Seguiment per Difracció de Raigs X de pols de l'evolució del paràmetre de cel·la.

Com ja s'ha descrit en l'apartat 3.1.1, la mostra I presenta un difractograma de raigs X que coincideix amb el del Li_5TiN_3 (Fig. 3.2), i en la mostra II s'observen encara les reflexions de la superestructura, tot i que les corresponents a la subcel·la antifluorita simple són més intenses. Per altra banda, en la resta de mostres només s'observen els pics corresponents a una cel·la antifluorita simple molt similar a la del Li_2O . Aquests es desplacen progressivament cap a angles majors en augmentar el contingut en oxigen, fet que és consistent amb la disminució del paràmetre de cel·la amb "x" en $\text{Li}_5\text{TiN}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{O}$ descrita per Juza[1].

Els paràmetres de cel·la de les mostres II a VI es presenten en la figura 3.7 en funció del contingut de Li_2O en la barreja de reacció. A efectes comparatius, també s'ha inclòs a la figura el valor corresponent a la subcel·la antifluorita ($a'/2$) de la mostra I.

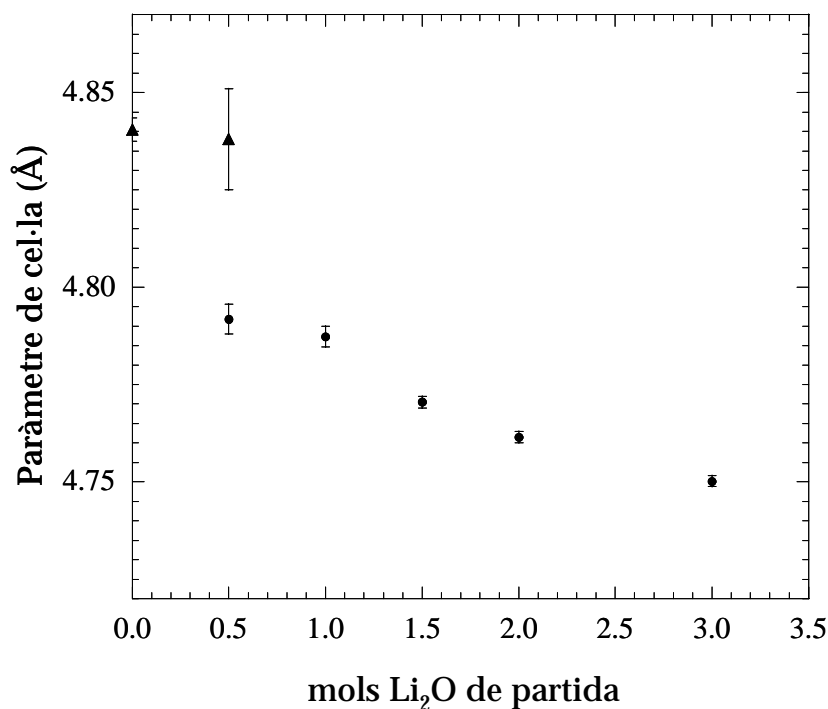


Fig. 3.7: Evolució del paràmetre de cel·la de les fases presents en les mostres I a VI en funció del contingut en Li_2O de la barreja de reactius emprada en la seva síntesi. \circ antifluorita simple; \triangle : Li_5TiN_3 ($a'/2$).

Si analitzem amb detall la reflexió a $53.5^\circ 2\theta$ veiem que aquesta presenta una espalla a l'esquerra en la mostra II (Fig. 3.8). La determinació del paràmetre de cel·la considerant únicament les reflexions corresponents a la subcel·la antifluorita simple (pics a aproximadament 32° , 54° i 68°), dona com a resultat $a = 4.792(4)$ Å, mentre que en considerar les reflexions que corresponen a una superestructura cúbica, el paràmetre de cel·la és, dintre de l'error experimental, el mateix que en la mostra I ($a'/2 = 4.84$ Å). Aquest fet sembla una indicació clara que la mostra II és una barreja de dues fases: el Li_5TiN_3 i una fase amb estructura de tipus antifluorita i desordre catiònic i aniònic.

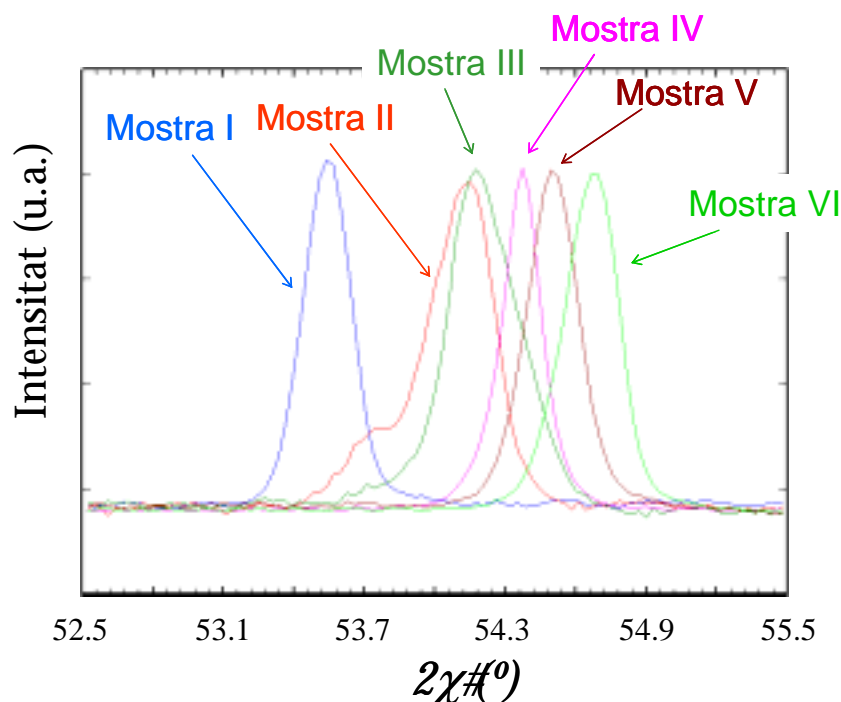


Fig. 3.8: Ampliació en la regió $52.5 \leq 2\theta \leq 55.5$ dels difractograms de raigs X de pols de les mostres I a VI.

Aquests resultats contrasten amb els descrits per Juza en els seus estudis en aquest sistema [1] i per Niewa *et al.* en les fases de composició $\text{Li}_7\text{VN}_4 \cdot x\text{Li}_2\text{O}$ [4], els quals proposen l'existència d'una dissolució sòlida a partir de $x = 0$ i un progressiu desordre de l'estructura. Per tal de confirmar si la mostra II contenia dues fases, com semblen indicar les dades de Difracció de Raigs X de pols, o només una, es va intentar realitzar un estudi per Difracció d'Electrons. Malauradament, no va ser possible d'extreure'n cap conclusió perquè els cristalls descomponen gairebé instantàniament sota el feix d'electrons.

Pel que fa a les mostres III a VI, les quals només contenen la fase amb desordre estructural, s'observa una disminució gradual del paràmetre de cel·la des de $a = 4.792(4) \text{ \AA}$ en la mostra II, a $a = 4.750(10) \text{ \AA}$ en la mostra VI (Fig. 3.7). Aquest fet és degut a la introducció d'oxigen en l'estructura, ja que el radi iònic de l'anió òxid és menor que el del nitrur[9]. Els valors de paràmetre de cel·la de les mostres IV, que correspondria a $\text{Li}_5\text{TiN}_3 \cdot 1.5\text{Li}_2\text{O}$ ($a = 4.770(15) \text{ \AA}$), i V, que correspondria a $\text{Li}_5\text{TiN}_3 \cdot 2\text{Li}_2\text{O}$ ($a = 4.761(14) \text{ \AA}$), són, com era d'esperar, molt propers als obtinguts per Juza per al $\text{Li}_5\text{TiN}_3 \cdot 1.6\text{Li}_2\text{O}$, $a = 4.77 \text{ \AA}$, i per al

$\text{Li}_5\text{TiN}_3 \cdot 2\text{Li}_2\text{O}$, $a = 4.76 \text{ \AA}$. El fet que la mostra VI contingui quantitats apreciables de Li_2O indicaria, com ja s'ha esmentat, que aquest no ha reaccionat perquè s'ha assolit el límit de la dissolució sòlida $\text{Li}_5\text{TiN}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{O}$.

Així doncs, la totalitat dels resultats obtinguts ens porta a pensar que, contràriament a allò que proposà Juza, el rang de solució sòlida entre Li_5TiN_3 i Li_2O és relativament estret, i que les mostres II i VI es troben fora d'aquest.

3.2.- CARACTERITZACIÓ ELECTROQUÍMICA DE LES MOSTRES I i V.

Per tal de veure si les mostres I (Li_5TiN_3) i V ($\text{Li}_{10}\text{TiN}_3\text{O}_{2.5}$) podien donar lloc a algun tipus de reacció amb liti, se n'ha estudiat el comportament en una cel·la electroquímica emprant liti com a contraelèctrode.

Quan reduïm aquestes mostres fins a 0 V (Fig. 3.9), només s'obté una capacitat que resulta de la reacció del liti amb el carbó SP afegit com a conductor electrònic a la barreja d'elèctrode (veure figura 2.4 a l'apartat 2.7.1 d'aquesta memòria). Així doncs, no es pot intercalar liti electroquímicament en aquests compostos, fet que és coherent amb la manca de vacants catióniques, ni tampoc té lloc cap mena de reacció de conversió. Els assaigs de desintercalació de liti per oxidació d'aquestes mostres també han estat infructuosos, tal i com calia esperar en compostos que contenen titani en el seu estat d'oxidació més elevat.

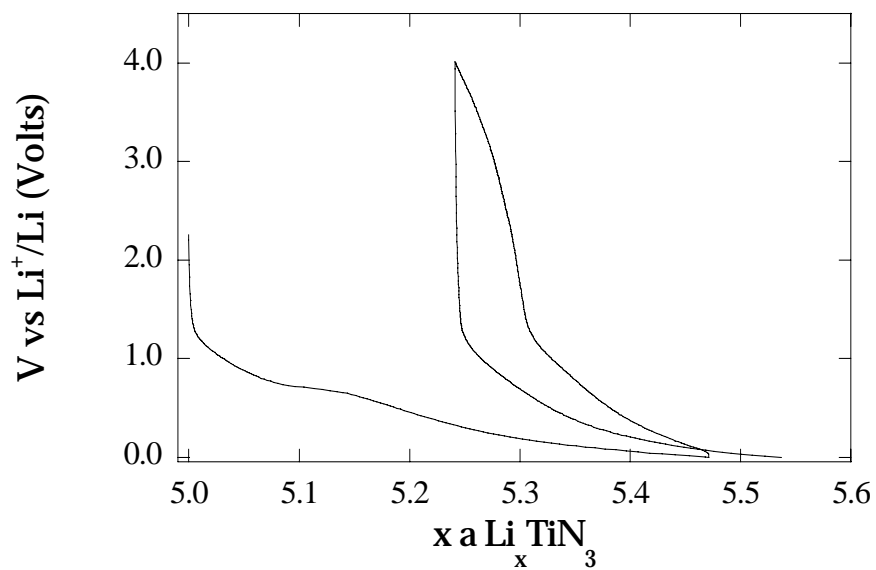


Fig. 3.9: Perfil voltatge-composició entre 0.0 i 4.0 V respecte a Li^+/Li^0 , en mode galvanostat a $C/10$, d un elèctrode preparat amb la mostra I, emprant liti metall com a contraelèctrode.

BIBLIOGRAFIA

1. 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.
2. 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.
3. Juza, R., Uphoff, W., Gieren, W., Über Mischkristalle, die ein Zweifach un ein Dreifach Geladenes Anion Enthalten. Z. Anorg. Allg. Chem., 1957. **292**. p. 71-81.
4. Niewa, R., Zhrebtsov, D., Hu, Z., Polymorphism of Heptalithium Nitridovanadate(V) $Li_7[VN_4]$. Inorg. Chem., 2003. **42**. p. 2538-2544.
5. Le Gendre, L., Marchand, R., Laurent, Y., A New Class of Inorganic Compounds Containing Dinitrogen-Metal Bonds. J. Eur. Ceram. Soc., 1997. **17**. p. 1813-1818.
6. Le Gendre, L. Marchand, R., Raman Scattering Investigations of Dinitrogen Entities in Oxidized $LaTiO_2N$ Perovskite. Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 1997. **34**. p. 973-982.
7. Clarke, S.J., Michie, C.W., Rosseinsky, M.J., Structure of Zr_2ON_2 by Neutron Powder Diffraction: the Absence of Nitride-Oxide Ordering. J. Solid State Chem., 1999. **146**. p. 399-405.
8. Clarke, S.J., Michie, C.W., Rosseinsky, M.J., New Zirconium Titanium Oxynitrides Obtained by Ammonolysis of Zirconium Titanate. Chem. Mater., 2000. **12**.
9. Shannon, R.D., Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. Acta Cryst., 1976. **A32**. p. 751-767.

CAPÍTOL 4:

Estudis en el sistema

Li-Cr-N-O

La revisió bibliogràfica realitzada a l'inici d'aquesta Tesi Doctoral ha posat de manifest l'existència de l'oxinitrur $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$, que presenta dues vacants catióniques per fórmula unitat en la seva estructura. Tot i que la toxicitat del crom dificultaria una possible aplicació final, es va decidir estudiar el sistema Li-Cr-N-O en general, i aquest compost en particular, per tal de veure si és possible la intercalació electroquímica de liti en les vacants catióniques que donaria lloc a una capacitat d'aproximadament 160 mAh/g.

Els primers en posar de manifest l'existència de fases en el sistema Li-Cr-N-O van ser, com en el cas del sistema Li-Ti-N-O, l'alemany Robert Juza i els seus col·laboradors[1]. Mitjançant barreges de nitrur de liti i crom metàl·lic van obtenir, tot i que sempre contaminat amb una mica d'oxigen, el que formularen com Li_9CrN_5 , un nitrur amb una superestructura de tipus antifulorita amb els ions liti i crom ordenats en les posicions tetraèdriques de la xarxa cristal·lina. Afegint oxigen a la barreja de reacció en forma de Li_2O o de Cr_2O_3 , també van sintetitzar tota una sèrie de membres d'una dissolució sòlida també d'estructura antifulorita, que formularen com a " $(1-n)/5\text{Li}_9\text{CrN}_5 \cdot n\text{Li}_2\text{O}$ ". Com en el cas de $\text{Li}_5\text{TiN}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{O}$, observaren una disminució de la intensitat de les reflexions de superestructura i l'augment de les de la subcel·la antifulorita simple en augmentar el contingut en Li_2O . Un membre d'aquesta dissolució sòlida, per al qual es proposà una estequiometria $\text{Li}_9\text{CrN}_5 \cdot 4.5\text{Li}_2\text{O}$, fou descrit posteriorment

per Barker *et al.* als anys 80 [2],. Tanmateix, les condicions de reacció que descriuen i la manca d'anàlisis químiques rigoroses fan pensar que van obtenir mostres amb diferent composició que, en realitat, correspondrien a diferents membres de la dissolució sòlida proposada per Juza *et al.* Finalment, Gudat *et al.*, després d'una sèrie de reaccions entre Li_3N fos i crom metall o el seu corresponent nitrur, van obtenir monocristalls de composició Li_6CrN_4 , els quals van fer reaccionar, al seu torn, amb Li_3N en un eutèctic LiCl-KCl , obtenint $\text{Li}_{15}\text{Cr}_2\text{N}_9$ i $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$ com a productes [3]. Aquests compostos presenten superestructures de tipus antifluorita a causa de l'ordenament dels cations, i els anions en el cas del darrer. A més, la relació cations : anions en tots ells és menor que 2 : 1, fet que indica la presència d'una vacant per fórmula unitat en l'estructura del Li_6CrN_4 , i de dues en el cas dels altres dos compostos. Aquests autors, després d'intents infructuosos de preparar la fase " Li_9CrN_5 " descrita per Juza, conclouen que aquesta podria ser, realment, una barreja contenint $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$ com a fase majoritària i un membre de la dissolució sòlida " $(1-n)/5\text{Li}_9\text{CrN}_5 \cdot n\text{Li}_2\text{O}$ " amb estructura antifluorita simple en menor quantitat. Aquesta controvèrsia ens ha portat a realitzar un estudi sistemàtic del sistema Li-Cr-N-O, per tal d'analitzar, com a objectiu final, la possible intercalació de liti en els productes obtinguts.

4.1.- ASSAIGS DE SÍNTESI EN EL SISTEMA Li-Cr-N-O.

S'han dut a terme una sèrie d'assaigs de síntesi en estat sòlid sota nitrogen a diferents temperatures i temps de reacció emprant Li_3N , Cr_2N i Li_2O en diverses relacions molars, com a productes de partida i fent variar tant el temps com la temperatura de reacció (Fig. 4.1).

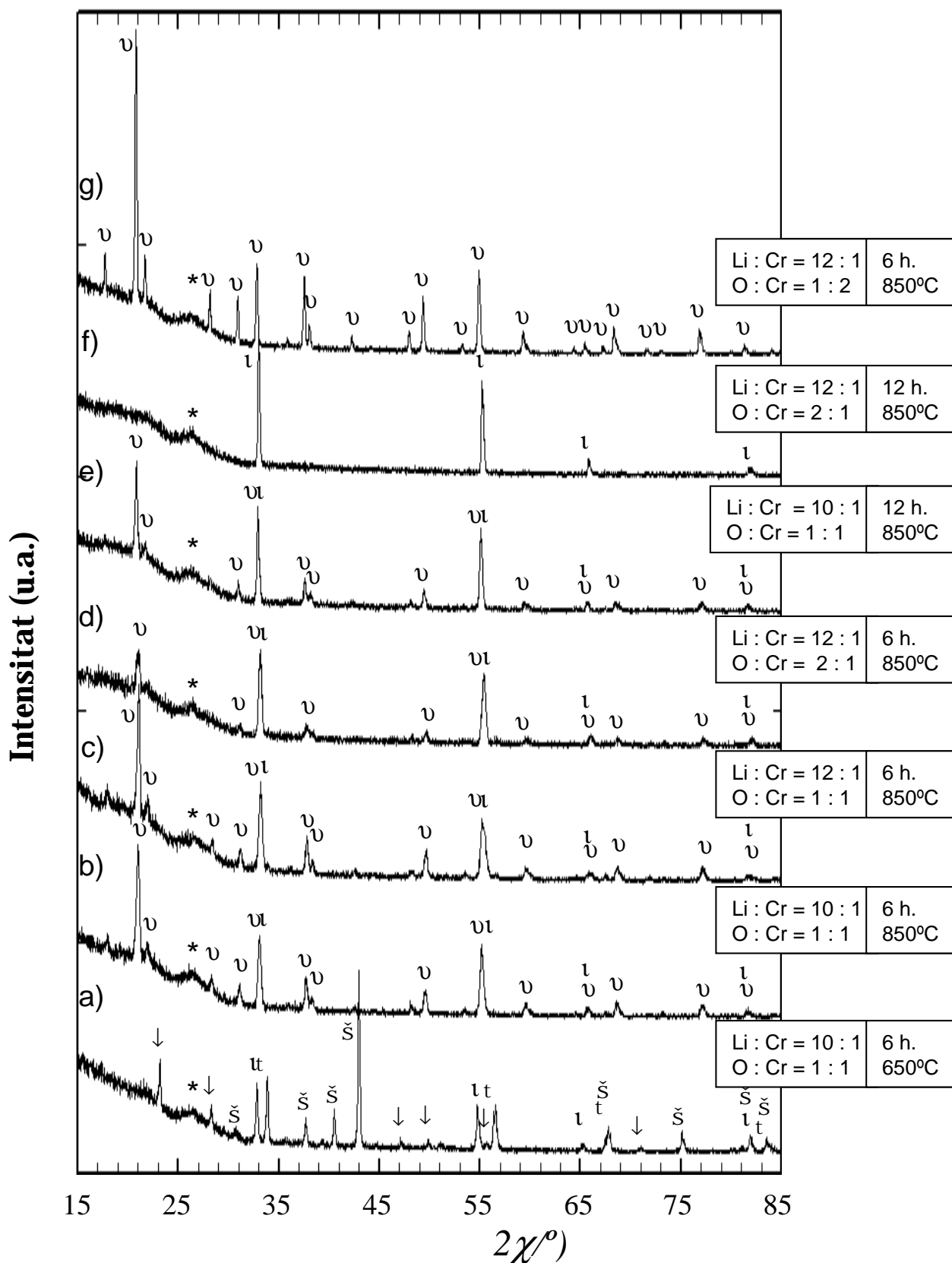


Fig. 4.1: Difractogrames de raigs X dels productes de les reaccions en diferents condicions de temperatura, temps i relació molar de reactius. ι : $\text{Li}_{10}\text{CrN}_4\text{O}_2$; \circ : $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$; \downarrow : Li_3N ; t : Li_2O ; \check{s} : Cr_2N ; *: pic que resultà de la finestra de KaptonTM del portamostres.

S'han realitzat experiments a temperatures d'entre 650°C i 850°C i s'ha observat que, per sota de 850°C, fos quin fos el temps de reacció, aquesta sempre és incompleta, ja que el difractograma de raigs X mostra encara la presència majoritària dels reactius de partida (Fig. 4.1 a)). Les reaccions realitzades a 850°C donen com a resultat barreges d'un compost les reflexions del qual concorden perfectament a les de l'oxinitrur amb estructura de tipus antilfluorita i ordre catiónic i aniónic, $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$ (fitxa PDF #791125), i d'un compost amb estructura de tipus antilfluorita simple i difractograma de raigs X similar al del $\text{Li}_9\text{CrN}_5\cdot 4.5\text{Li}_2\text{O}$ (fitxa PDF #370499). Aquest darrer s'ha formulat com $\text{Li}_{10}\text{CrN}_4\text{O}_2$ en base les anàlisis presentades a l'apartat 4.4 d'aquest capítol (Fig. 4.1 b)-e)). Les proporcions relatives d'ambdós compostos depenen de les relacions molars Li : Cr i O : Cr en la barreja de reactius, així com també del temps de reacció.

L'efecte del temps de reacció pot deduir-se de la comparació dels difractogrames dels productes de la reacció a 850°C durant 6 i 12 h emprant relacions molars de partida Li : Cr de 10 : 1 i O : Cr de 1 : 1 (Fig. 4.1 b) i e), respectivament). Els resultats indiquen una disminució de la proporció de fase ordenada, $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$, en augmentar el temps de tractament. Aquest fet podria ser indicatiu d'una cinètica de formació més ràpida però menor estabilitat termodinàmica d'aquesta fase respecte la desordenada, $\text{Li}_{10}\text{CrN}_4\text{O}_2$.

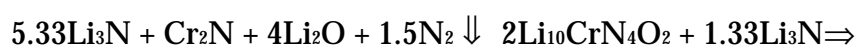
Per altra banda, s'ha estudiat també l'efecte de variar la relació Li : Cr de partida. Els difractogrames de dues mostres preparades després d'un tractament de 6 h a 850°C, amb relacions Li : Cr de 10 : 1 i 12 : 1 (Fig. 4.1 b) i c), respectivament) són molt semblants, i en ambdós s'observa la presència d'ambdues fases en proporcions aparentment similars.

En canvi, les variacions en la relació O : Cr inicial han resultat tenir una influència molt gran en les quantitats relatives dels dos productes. Si comparem els difractogrames els productes obtinguts a tres síntesis realitzades a 850°C durant 6 h i amb diferents relacions O : Cr de partida (1 : 1 a Fig. 4.1 c), 2 : 1 a

Fig. 4.1 d), i 1 : 2 a 4.1 g)) observem que, quan aquesta augmenta, la proporció de $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$ en la barreja final disminueix respecte la de $\text{Li}_{10}\text{CrN}_4\text{O}_2$, fet consistent amb el major contingut en oxigen d'aquest darrer. Convé remarcar la dificultat de determinar les condicions de síntesi per a preparar el $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$ pur, ja que, degut a la relació estructural entre ambdós compostos, les reflexions (111) i (220) del $\text{Li}_{10}\text{CrN}_4\text{O}_2$ (veure apartat 4.3.2) apareixen superposades amb les (003) i (300) del $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$ (veure apartat 4.4.1) en el difractograma de raigs X. Malgrat tot, sembla que la fase ordenada pura pot obtenir-se quan es fa un tractament a 850°C durant 6 h d'una barreja de reactius amb una relació Li : Cr de 12 : 1 i una O : Cr de 2 : 1, és a dir, amb proporcions molars $\text{Li}_3\text{N} : \text{Li}_2\text{O} : \text{Cr}_2\text{N}$ de 7.33 : 1 : 1. Així, en aquest cas, el color del producte final és marró clar i la reacció és:



Al seu torn, El $\text{Li}_{10}\text{CrN}_4\text{O}_2$ s'obté com a fase única tractant a 850°C durant 12 h una barreja de reactius amb relacions molars Li : Cr de 12 : 1 i O : Cr de 2 : 1, o el que és equivalent, $\text{Li}_3\text{N} : \text{Li}_2\text{O} : \text{Cr}_2\text{N}$ de 5.33 : 4 : 1. El color del producte és marró fosc i la reacció que té lloc és:



Anàlogament a com s'ha fet en el capítol anterior és interessant també comparar els nostres resultats amb els obtinguts per Juza als anys 60 [1]. Tractant barreges del que ell va formular com a " Li_9CrN_5 " i proporcions variables de Li_2O a 800°C durant 24-48 h, va arribar a preparar la dissolució sòlida " $(1-n)/5\text{Li}_9\text{CrN}_5 \cdot n\text{Li}_2\text{O}$ " ($0 \leq n \leq 0.5$). La zona de composició explorada per nosaltres és molt més estreta, però existeixen punts comuns en ambdós casos. Per exemple, les mostres corresponents a $n_1 = 0.1$ i $n_2 = 0.17$ presenten una

relació Li : Cr és de 9.5-10 : 1, i la O : Cr és de 0.5-1 : 1. Aquests valors són propers als de les mostres preparades en aquest treball a partir de relacions Li : Cr de 10 : 1 i O : Cr de 1 : 1 (Fig. 4.1 b) i e)). El paràmetre de cel·la de la fase desordenada en aquestes mostres oscil·la entre 4.71(1) i 4.69(1) Å, valors que són anàlegs als descrits per Juza. D'altra banda, el compost "Li₉CrN₅·4.5Li₂O" descrit per Barker *et al.* [2] correspondria a n – 0.5 segons la formulació de Juza, i s'obtingué com a fase majoritària tractant barreges de Li₃N i de Cr₂O₃ a 710°C durant 24 h, però sempre amb impureses dels reactius de partida. El paràmetre de cel·la d'aquest compost és de 4.72 Å, apreciablement major que el proposat per Juza per a la mateixa composició (a – 4.67 Å). Aquesta diferència és segurament resultat d'una menor volatilització de liti al llarg del tractament en el cas de Barker degut a l'ús d'una temperatura més baixa, fet que resultaria en composicions apreciablement diferents del producte final.

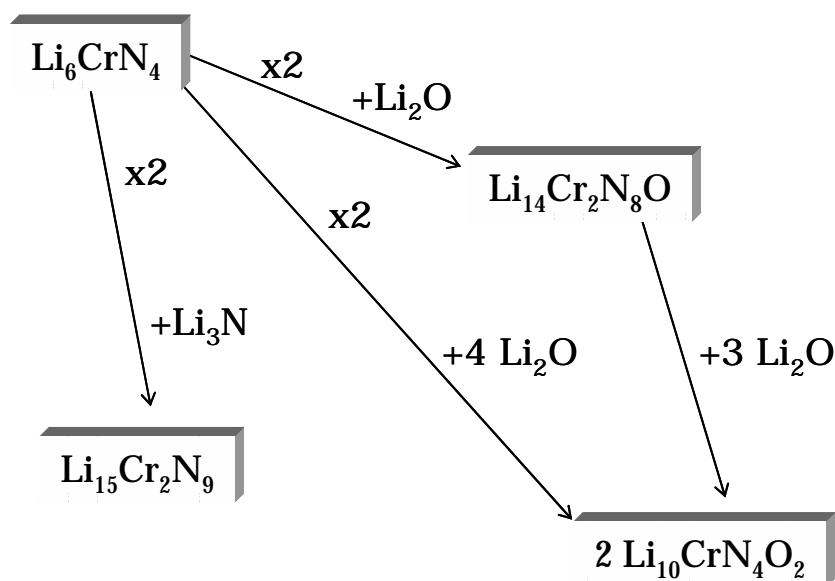


Fig. 4.2: Relació formal entre les diverses fases descrites en el sistema Li-Cr-N-O.

Curiosament, prenent com a base el compost Li₆CrN₄, podem rescriure les fórmules dels altres nitrurs i oxinitrurs descrits per Gudat *et al.* a [3] i de la fase desordenada obtinguda en aquest treball (Fig. 4.2), com 2Li₆CrN₄·Li₂O (Li₁₄Cr₂N₈O), 2Li₆CrN₄·Li₃N (Li₁₅Cr₂N₉), i Li₆CrN₄·2Li₂O (Li₁₀CrN₄O₂), posant de relleu la seva relació química formal. Tot i això, els intents de preparar el

Li_6CrN_4 per reacció en estat sòlid per tal de veure si era possible de sintetitzar tota la família de compostos a partir del primer han estat infructuosos.

4.2.- ANÀLISI DE L'ESTABILITAT A L'AIRE.

Per tal d'avaluar l'estabilitat a l'aire d'ambdós compostos, se n'ha deixat una petita porció de cadascun en atmosfera de laboratori. Un canvi de color ja es fa patent després de tres hores en aquestes condicions, especialment en el cas del $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$, que ha perdut la seva coloració marró clara per una verd-groc (Fig. 4.3). El $\text{Li}_{10}\text{CrN}_4\text{O}_2$ mostra un color proper a l'inicial, però amb una tonalitat més apagada. Al cap d'un dia, ambdues mostres presenten un color verd-groc, amb una tonalitat més groguenca en el cas del $\text{Li}_{10}\text{CrN}_4\text{O}_2$.

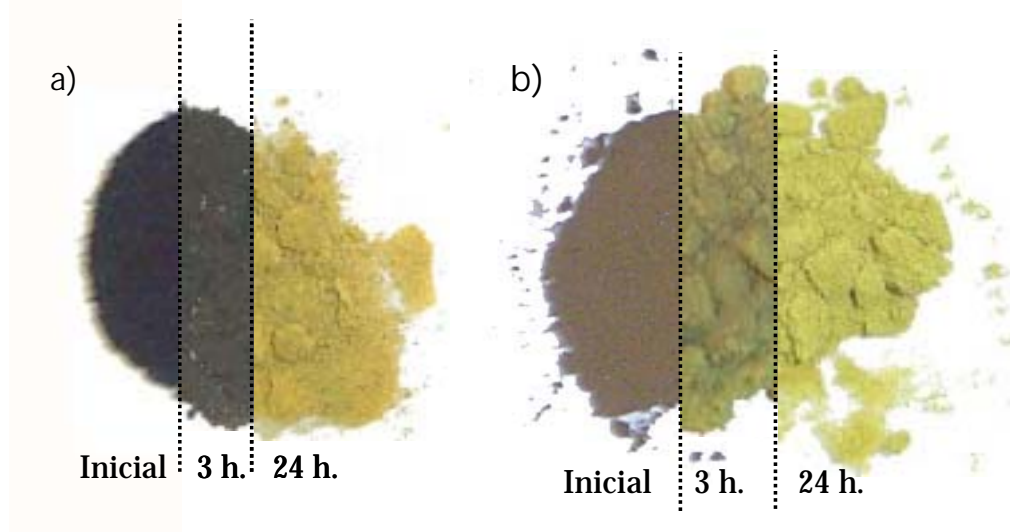


Fig. 4.3: : Evolució amb el temps de dues mostres de a) $\text{Li}_{10}\text{CrN}_4\text{O}_2$ i b) $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$, guardades sota atmosfera de laboratori.

L'anàlisi per Difracció de Raigs X dels productes de descomposició de les dues mostres indica la presència de Li_2CO_3 i $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ com a fases majoritàries. Tanmateix, altres pics de menor intensitat ens fan intuir la presència de diversos òxids de crom, però aquests presenten una cristal·linitat molt baixa i són difícils d'identificar inequívocament.

Arribem, doncs, a la conclusió que ambdues mostres es degraden a l'aire, com ja apunten els anteriors estudis en el sistema Li-Cr-N-O [1-3]. Tot i això, els resultats d'aquest experiment indiquen que la sensibilitat a l'aire del $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$ és més alta que la del $\text{Li}_{10}\text{CrN}_4\text{O}_2$, que també conté un major tant per cent d'oxigen (15.3% O respecte a 4.9% O). Aquest fet seria, doncs, coherent amb la hipòtesi descrita en el capítol 1 d'aquest treball, on hem proposat que la introducció d'oxigen en els compostos nitrurats pot millorar la seva estabilitat a l'aire.

4.3.- CARACTERITZACIÓ DE LA FASE $\text{Li}_{10}\text{CrN}_4\text{O}_2$.

4.3.1.- Anàlisi de l'estequiometria.

Els resultats de l'anàlisi per Espectroscòpia d'Emissió Òptica de Plasma Acoblat Inductivament (ICP-OES) prèvia dissolució en àcid clorhídric del compost indiquen que el contingut en liti en el $\text{Li}_{10}\text{CrN}_4\text{O}_2$ és del 31.9(3)%, mentre que el de crom és del 23.5(2)%. A partir d'aquests valors pot calcular-se una relació molar Li : Cr de 10.17(18) : 1.

Per altra banda, els continguts en nitrogen i en oxigen analitzats per la tècnica de fusió en gas inert són, respectivament, del 22.59(4)% i del 12.6(4)%. En conseqüència, les corresponents relacions molars són N : Cr de 3.57(3) : 1 i O : Cr de 1.71(10) : 1.

La suma dels quatre percentatges obtinguts pels diferents elements presents en el compost dóna aproximadament un 91% de matèria. Això és segurament causat per un error important en la determinació dels continguts de nitrogen i oxigen degut al fet que la manipulació de les mostres no s'ha pogut fer en atmosfera inerta, la qual cosa en pot haver propiciat la descomposició parcial. A més, com s'ha descrit en l'apartat 2.2.4 d'aquesta memòria, la tècnica

emprada dona lloc a errors sistemàtics quan els percentatges de nitrogen i oxigen són comparables.

Barker *et al.* demostren la presència de crom en el seu estat d'oxidació més elevat (Cr(VI)) en el "Li₉CrN₅·4.5Li₂O" dissolent aquest compost en aigua i mesurant el seu espectre d'UltraViolat Visible (UV-VIS) [2]. En el nostre cas, el producte també dona la coloració groga característica dels anions CrO₄²⁻ en ésser dissolt en aigua, fet que indicaria que també conté Cr(VI). Tenint en compte això i la relació Li : Cr resultant de l'anàlisi per ICP, la fórmula del compost hauria d'ésser Li₁₀CrN_xO_{8-1.5x} i presentaria 5-x vacants catióniques en l'estructura. D'altra banda, un error per defecte dels resultats de les anàlisis realitzades indicaria també que $x > 3.6$ i $8-1.5x > 1.7$, de manera que $x < 4.2$. Això implicaria que la mostra conté vacants catióniques en l'estructura, fet consistent amb què electroquímicament pot intercalar-s'hi liti, tal com es descriu en l'apartat 4.3.3. Considerant totes aquestes dades i tenint en compte també que el compost es prepara a partir d'una barreja de reactius amb relació O : Cr de 2 : 1, sembla clar que la fórmula aproximada del compost és Li₁₀CrN₄O₂, fet que implica l'existència d'una vacant catiónica per fórmula unitat en l'estructura.

4.3.2.- Caracterització estructural.

El difractograma de raigs X del Li₁₀CrN₄O₂ és consistent amb una cel·la cúbica de tipus antifluorita simple amb grup espacial Fm $\bar{3}$ m, i un paràmetre de cel·la de 4.70465(9) Å (Fig. 4.4). Aquest fet indicaria, a priori, que els àtoms de liti i crom, i els de nitrogen i oxigen es troben, respectivament, desordenats en les posicions catióniques i aniòniques de la xarxa cristal·lina. Convé recalcar, emperò, que, partint de dades de raigs X, no és possible descartar totalment l'existència de pics de superestructura d'intensitat molt feble. Per a obtenir una informació més completa sobre l'estructura cristal·lina del Li₁₀CrN₄O₂ s'han dut a terme estudis per Difracció d'Electrons, mentre que, en el moment de la

redacció d'aquest informe, es troba també en curs l'anàlisi estructural per Difracció de Neutrons de pols.

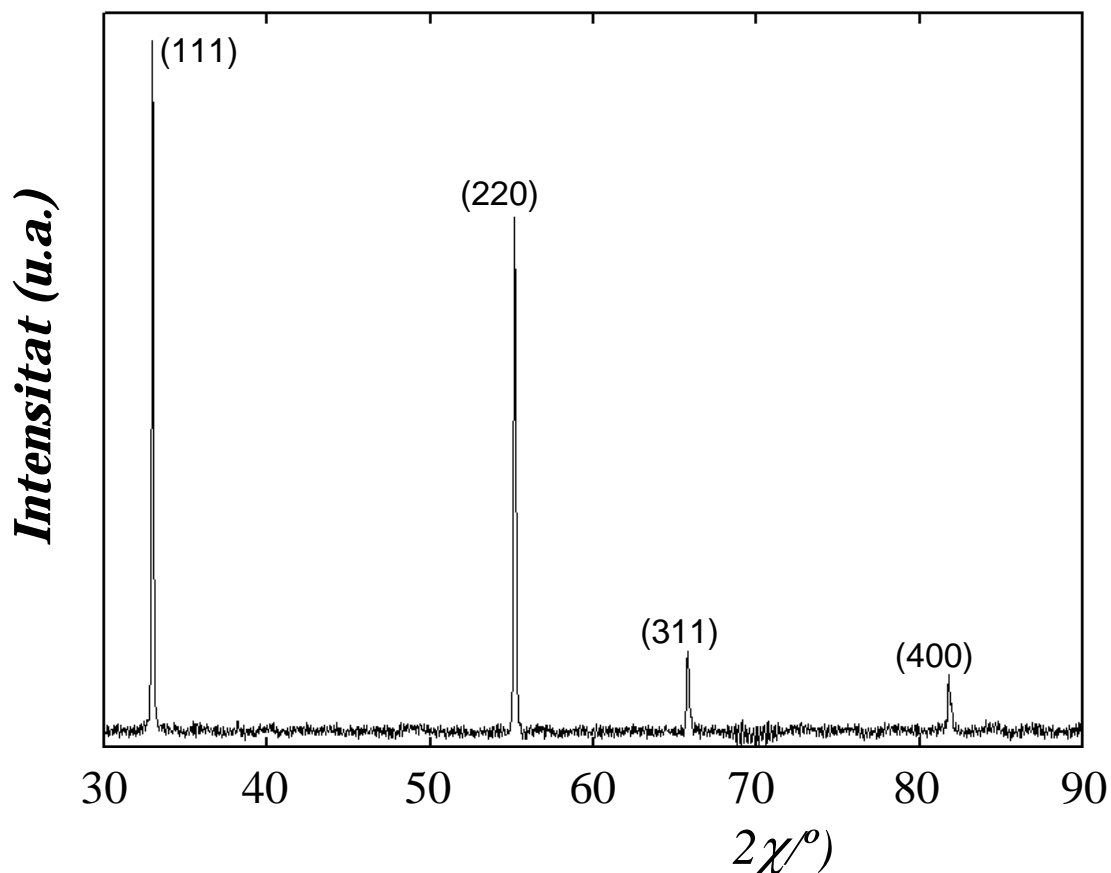


Fig. 4.4: Difractograma de raigs X de pols del $\text{Li}_{10}\text{CrN}_4\text{O}_2$. Es mostra la indexació corresponent al grup d'espai $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$.

L'estudi mitjançant Difracció d'Electrons amb Selecció d'Àrea ens ha servit tant per verificar l'homogeneïtat de la mostra com per confirmar que les extincions sistemàtiques observades en la xarxa recíproca eren consistents amb el grup d'espai $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$.

Tot i que els cristalls descomponen sota el feix d'electrons, realitzant l'estudi amb nivells d'irradiació baixos s'ha pogut alentir aquest procés i obtenir fotos de difracció d'electrons (veure, per exemple, les corresponents als eixos de zona $[001]$ i $[010]$ a la figura 4.5) que ens han permès de fer una reconstrucció de la xarxa recíproca i determinar les següents condicions de reflexió:

$$\notin \text{ hkl quan } h+k = 2n, k+l = 2n \text{ i } h+l = 2n.$$

∄ $0kl$ quan $k = 2n$ i $l=2n$.

∄ hhl quan $h+l = 2n$

∄ $00l$ quan $l = 2n$.

Aquestes corresponen al símbol d'extinció $F\bar{3}$, compatible amb els grups espacials $F23$, $Fm\bar{3}$, $F432$, $F\bar{4}3m$ i $Fm\bar{3}m$, i que seria consistent amb una estructura antifluorita simple com indicaven les dades de Difracció de Raigs X de pols.

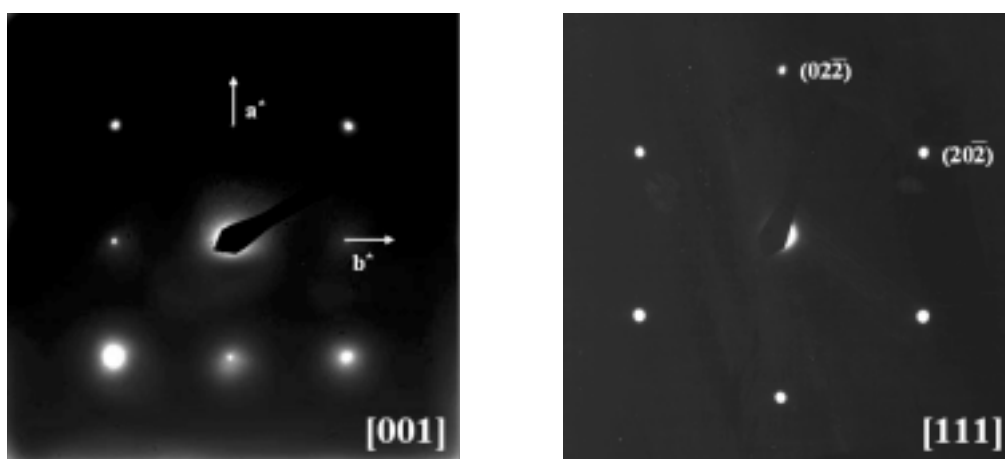


Fig. 4.5: Fotografies de Difracció d Electrons de $Li_{10}CrN_4O_2$ corresponents als eixos de zona $[001]$ i $[111]$.

4.3.3.- Caracterització electroquímica en una bateria de liti.

Els primers experiments de desintercalació/intercalació de liti van estar destinats a conèixer el comportament d'aquest compost en una àmplia finestra de potencial, de 3.5 a 0 V respecte Li^+/Li^0 . Quan el compost és oxidat fins a 3.5 V a un règim de C/15, s'assoleix una capacitat inicial de 99 mAh/g, l'equivalent a extreure poc més de 0.75 mols de liti per fórmula unitat del compost (Fig. 4.6). Com que el $Li_{10}CrN_4O_2$ conté Cr(VI) és impossible que aquesta capacitat sigui resultat d'un procés de desintercalació clàssic amb una corresponent oxidació del metall de transició. El difractograma del compost oxidat no presenta cap pic, fet que indica que ha tingut lloc una amorfització de la mostra, en un fenomen similar a l'observat en els nitrurs ternaris en la família $Li_{3-x}M_xN$ ($M = Fe$ [4], Co , Ni , Cu [5-8]).

Si, un cop oxidat, es redueix el compost fins a 0 V, s'obté una capacitat de 313 mAh/g, equivalents a aproximadament 2.45 mols de liti bescanviats. Al llarg d'aquesta corba de reducció observem la "signatura" produïda per la reacció del liti amb el carbó SP afegit com a conductor i que, per tant, contribueix a la capacitat observada. Si fem un seguiment de la capacitat tant en oxidació com en reducció al llarg de diversos cicles oxidació-reducció, veiem que aquesta es manté, amb algunes fluctuacions, constant després de 10 cicles (Fig. 4.6), fet que indicaria una certa reversibilitat dels processos redox que tenen lloc en l'elèctrode.

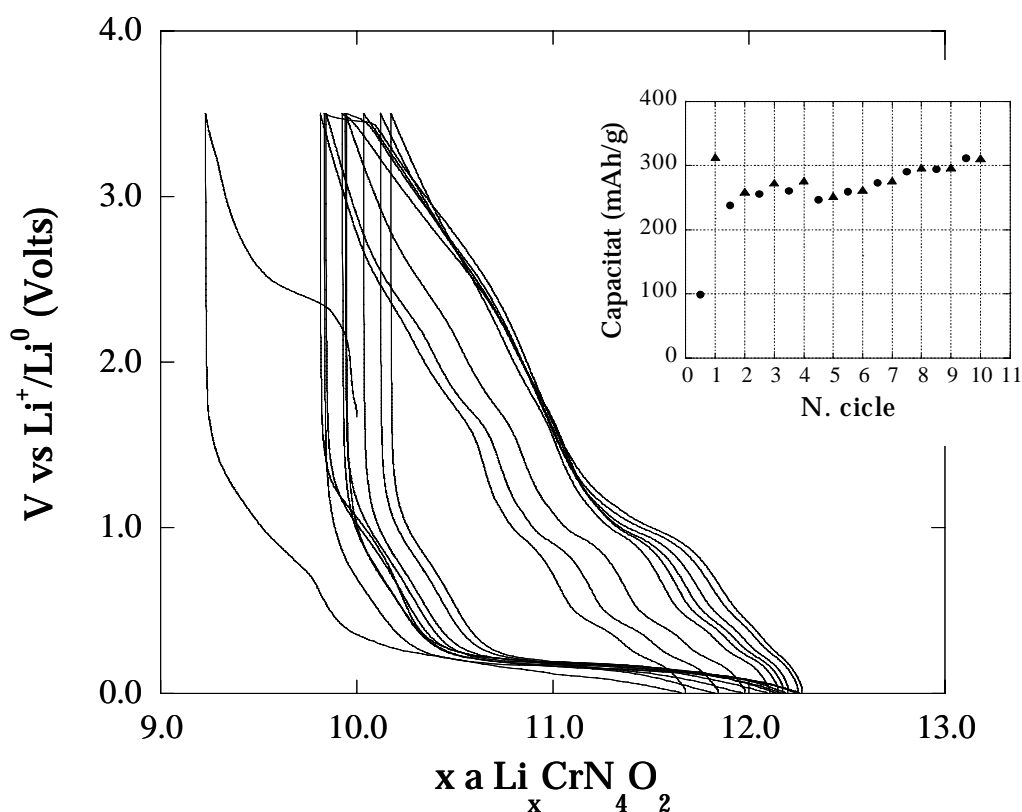


Fig. 4.6: Perfil voltatge-composició entre 3.5 i 0 V respecte a Li^+/Li^0 , en mode galvanostat a C/15, d un elèctrode preparat amb $\text{Li}_{10}\text{CrN}_4\text{O}_2$ emprant liti metall com a contraelèctrode. La figura mostra també l'evolució de la capacitat específica amb el nombre de cicles. Δ : capacitat en oxidació; \bullet : capacitat en reducció.

En reduir el $\text{Li}_{10}\text{CrN}_4\text{O}_2$ fins a 0 V sense oxidació prèvia per tal d'intercalar liti en les vacants catióniques de l'estructura, s'obté una capacitat d'aproximadament 191 mAh/g, que correspondria aproximadament a 1.5 mols de liti intercalats (Fig. 4.7). Com en el cas anterior, la petita "espatlla" que presenta la corba a 0.8 V és indicativa de la contribució per part del carbó SP a la capacitat global. L'existència d'aquesta reacció entre el liti i l'additiu conductor afegit al material d'elèctrode és també l'origen de la pèrdua de capacitat del 17% que s'observa entre el primer i el segon cicle (1.8 V). En canvi, aquesta és de poc més del 1% entre els cicles 2 i 65 (Fig. 4.8), fet que és indicatiu de l'elevada reversibilitat d'aquest procés.

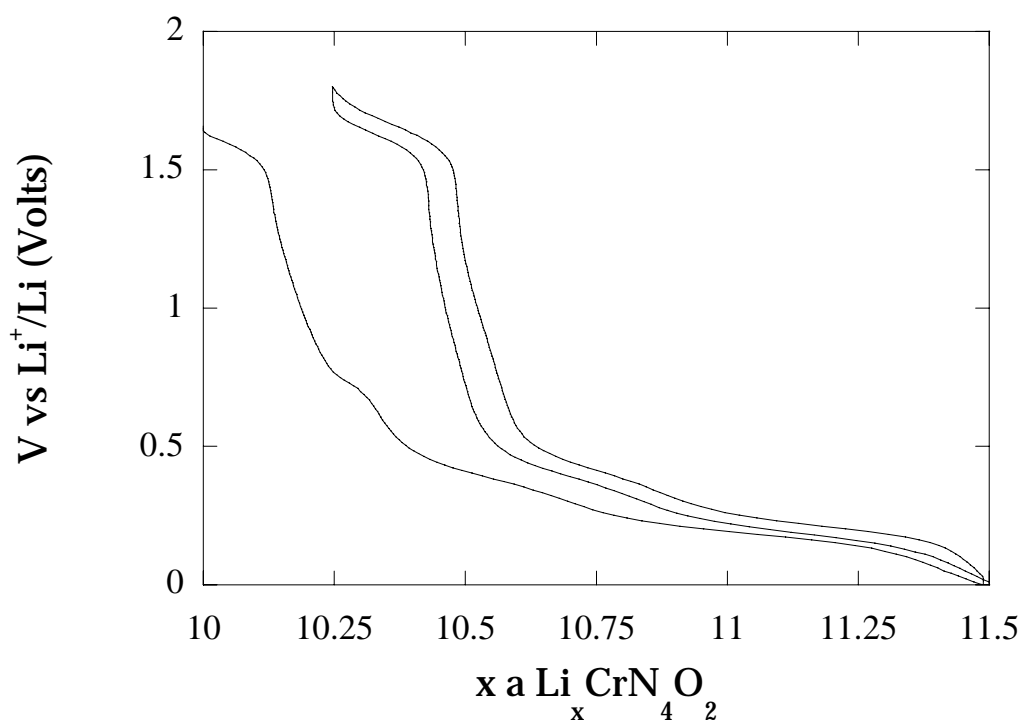


Fig. 4.7: Representació dels dos primers cicles del perfil voltatge-composició dels dos primers cicles de reducció-oxidació entre 0 i 1.8 V respecte a Li^+/Li^0 , en mode galvanostat a C/15, d'un elèctrode preparat amb $\text{Li}_{10}\text{CrN}_4\text{O}_2$ emprant liti metall com a contraelèctrode.

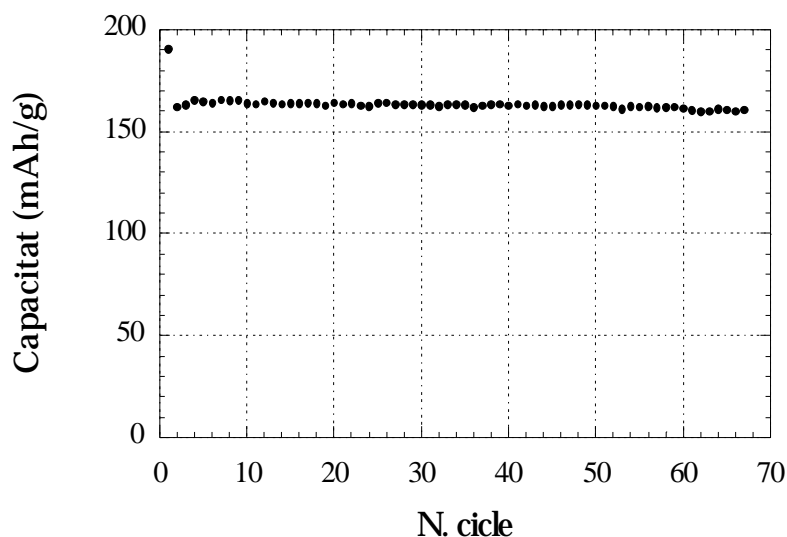


Fig. 4.8: Evolució de la capacitat amb el nombre de cicles en una finestra de treball de 0 V – 1.8 V respecte a Li^+/Li^0 , en mode galvanostat a C/15, d'un elèctrode preparat amb $\text{Li}_{10}\text{CrN}_4\text{O}_2$ emprant liti metall com a contraelèctrode. S'aprecia la pèrdua irreversible entre el primer i segon cicle a causa del carbó SP emprat com a additiu conductor electrònic en l'elèctrode de treball.

Tot i que la capacitat específica és massa baixa per a l'aplicació pràctica del $\text{Li}_{10}\text{CrN}_4\text{O}_2$, que, d'altra banda, estaria impossibilitada per l'elevada toxicitat del crom, el fet que presenti una retenció molt alta de la capacitat en ciclatge obre perspectives interessants en el camp de la recerca de compostos nitrurats basats en altres metalls de transició com a materials d'elèctrode negatiu en una bateria de liti i representa l'assoliment d'un dels objectius centrals d'aquesta Tesi Doctoral.

4.3.4.- Estudi per Difracció de Raigs X *in situ* de la reducció electroquímica del $\text{Li}_{10}\text{CrN}_4\text{O}_2$.

La variació del voltatge respecte a la composició que es mostra a la figura 4.7 és consistent amb un mecanisme d'intercalació-desintercalació de liti de tipus monofàsic (veure apèndix 2). En fer un estudi per Difracció de Raigs X *in situ* al llarg de la reducció del $\text{Li}_{10}\text{CrN}_4\text{O}_2$, observem, efectivament, un desplaçament de la posició dels seus pics cap a valors de 2χ més baixos (Fig. 4.9 a)) sense que apareguin reflexions addicionals que puguin ser associades a una nova fase, fet totalment consistent amb la formació d'una dissolució sòlida.

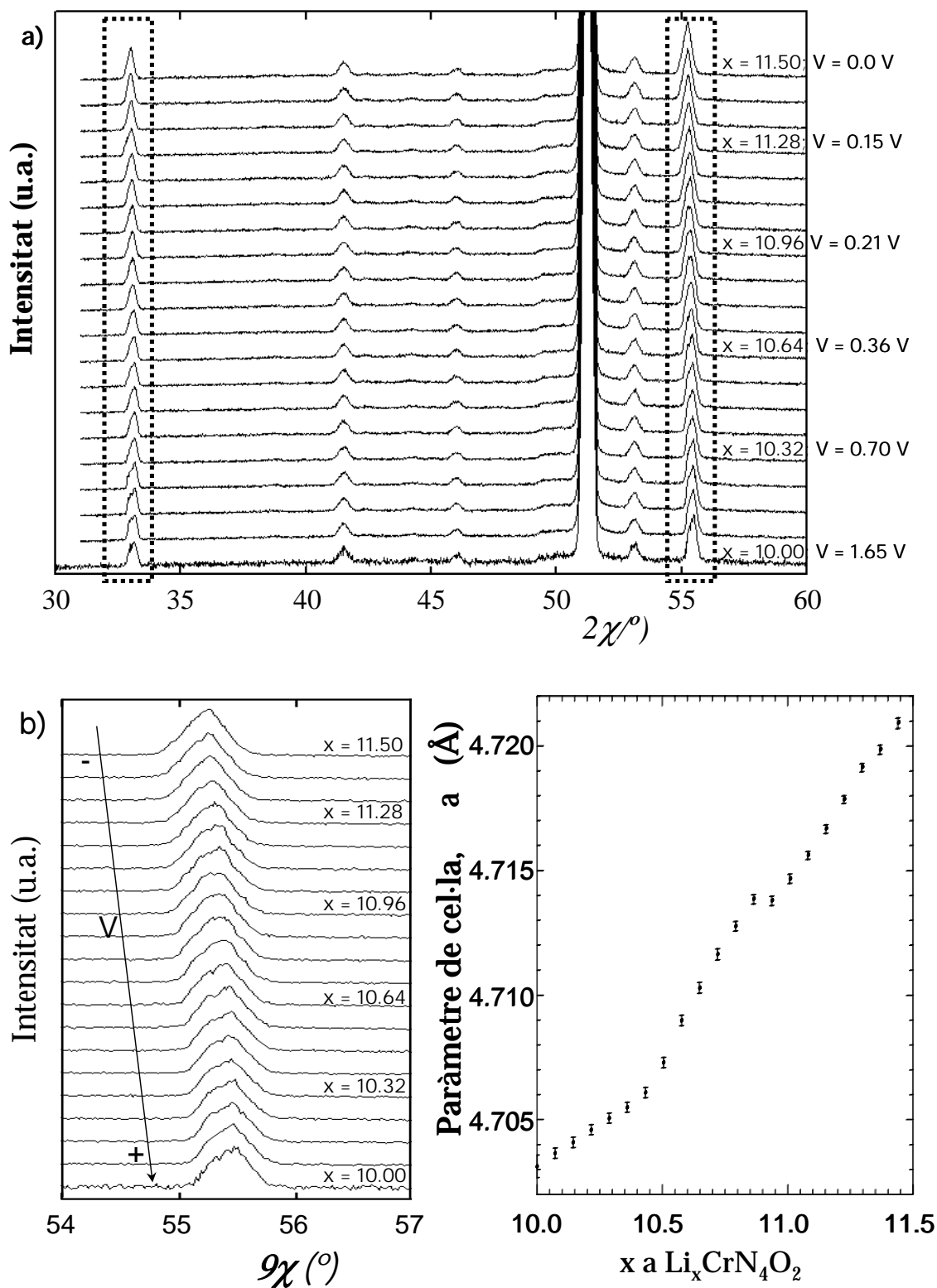


Fig. 4.9: Difractogrames de raigs X presos *in situ* durant la intercalació de liti en el $\text{Li}_{10}\text{CrN}_4\text{O}_2$. L'experiment s'ha realitzat en mode galvanostat a C/15. S'especifica el contingut en liti i el valor de potencial en difractogrames seleccionats. a) Evolució dels difractogrames 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 resultat de la cel·la de mesura. b) Posició de la reflexió (220) del $\text{Li}_x\text{CrN}_4\text{O}_2$ en funció de x i evolució del paràmetre de cel·la.

El paràmetre de cel·la augmenta amb el contingut en liti, fins a assolir un valor final de 4.72 Å (Fig. 4.9 b)), que implica un guany de volum del 3.8% en la cel·la unitat. L'evolució més lenta observada al principi de la reducció ($x < 10.5$) es produeix perquè l'escala en "x" no està corregida i en aquesta regió el procés d'intercalació en el $\text{Li}_{10}\text{CrN}_4\text{O}_2$ és simultani a la reacció del liti amb el carbó SP. D'altra banda, el fet que no s'observi canvi en el paràmetre de cel·la del compost en l'interval $10.8 \Omega \times \Omega 10.9$ podria estar associat a una petita regió bifàsica, però les dades disponibles no permeten afirmar-ho amb seguretat. Així doncs, caldria realitzar més experiments per esclarir aquest aspecte.

4.4.- CARACTERITZACIÓ DE LA FASE $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$.

4.4.1.- Estructura cristal·lina.

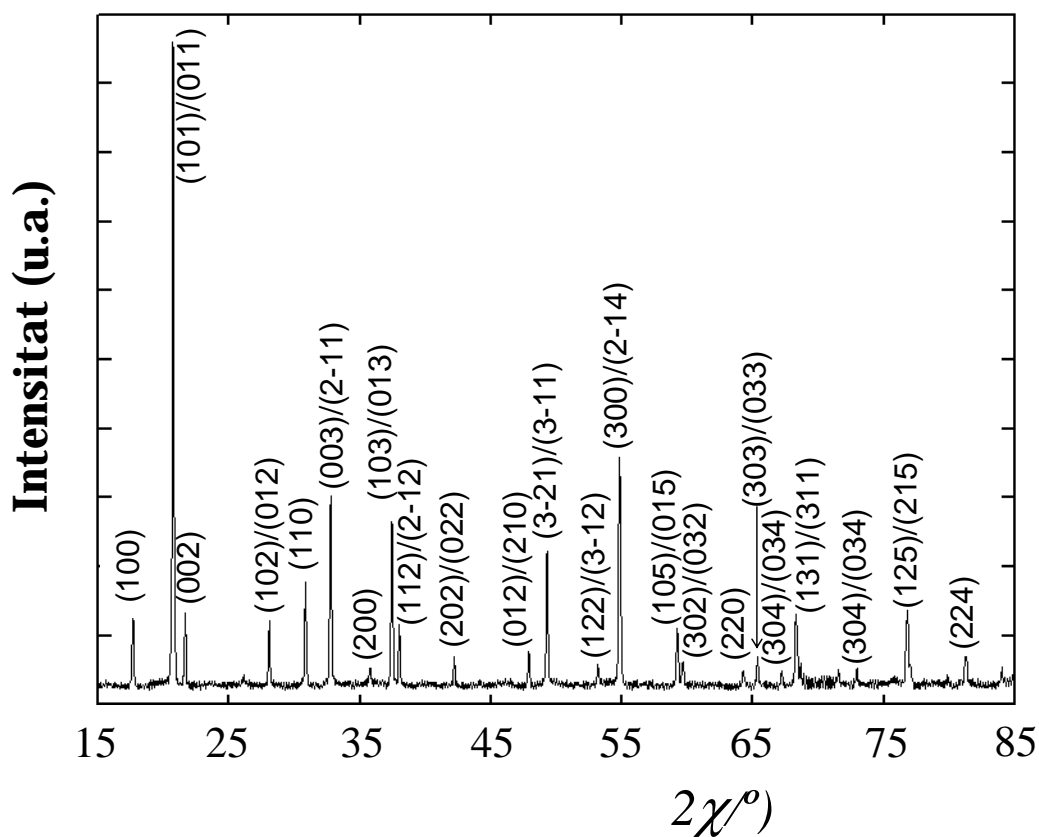


Fig. 4.10: Diffractograma de raigs X de pols del $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$. Es mostra la indexació corresponent al grup d'espai P3.

El diagrama de difracció de raigs X de pols (Fig. 4.10) de la fase ordenada obtinguda en les síntesis descrites a l'apartat 4.1 coincideix amb el simulat a partir de l'estructura del $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$ determinada per Gudat *et al*[3] prenent dades de Difracció de Raigs X de monocristall.

S'ha dut a terme un estudi per Difracció d'Electrons per tal de verificar l'homogeneïtat de la mostra i descartar la presència d'impureses de $\text{Li}_{10}\text{CrN}_4\text{O}_2$ difícils de detectar per Difracció de Raigs X de pols. Tot i que els cristalls descomponen sota el feix d'electrons després de temps d'exposició llargs, es va poder realitzar una reconstrucció completa de la xarxa recíproca que és coherent amb una cel·la trigonal amb simetria hexagonal i un símbol d'extinció $P\bar{3}$. A la figura 4.11 es presenten els plans cristal·logràfics més significatius.

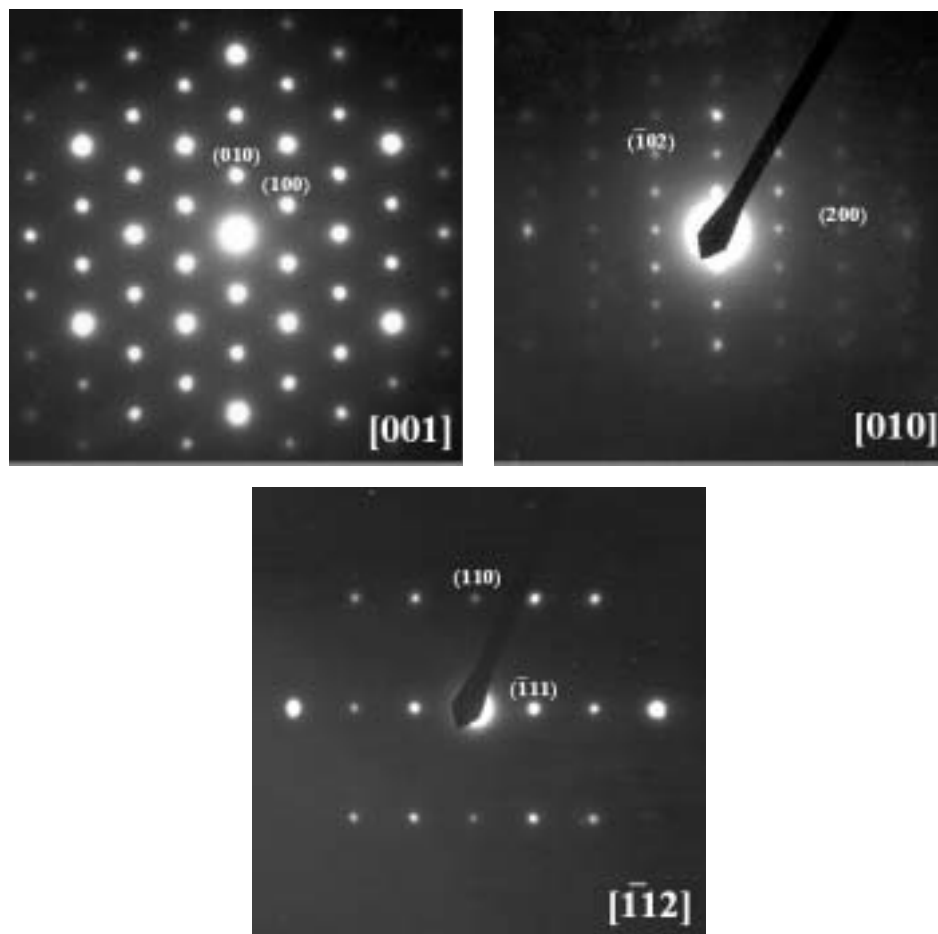


Fig. 4.11: Fotografies de Difracció d'Electrons de $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$ corresponents als eixos de zona $[001]$, $[010]$ i $[1\bar{1}2]$.

Aquest símbol d'extinció és compatible amb els grups espacials $P3$, $P\bar{3}$, $P321$, $P3m1$, $P312$, $P31m$ i $P\bar{3}1m$. Els valors dels paràmetres de cel·la mesurats són aproximadament $a = 5.8 \text{ \AA}$ i $c = 8.3 \text{ \AA}$. Així doncs, els resultats d'aquest estudi són consistents amb el grup d'espai $P\bar{3}$ i els paràmetres de cel·la $a = 5.79 \text{ \AA}$ i $c = 8.26 \text{ \AA}$ descrits per Gudat *et al.* per al $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$ [3].

En paral·lel a aquests estudis, es va decidir realitzar un afinament Rietveld de l'estructura cristal·lina a partir de dades de Difracció de Neutrons de pols (Fig. 4.12), per tal de confirmar definitivament que la fase ordenada sintetitzada en pols era la mateixa que Gudat preparà en forma de monocristall.

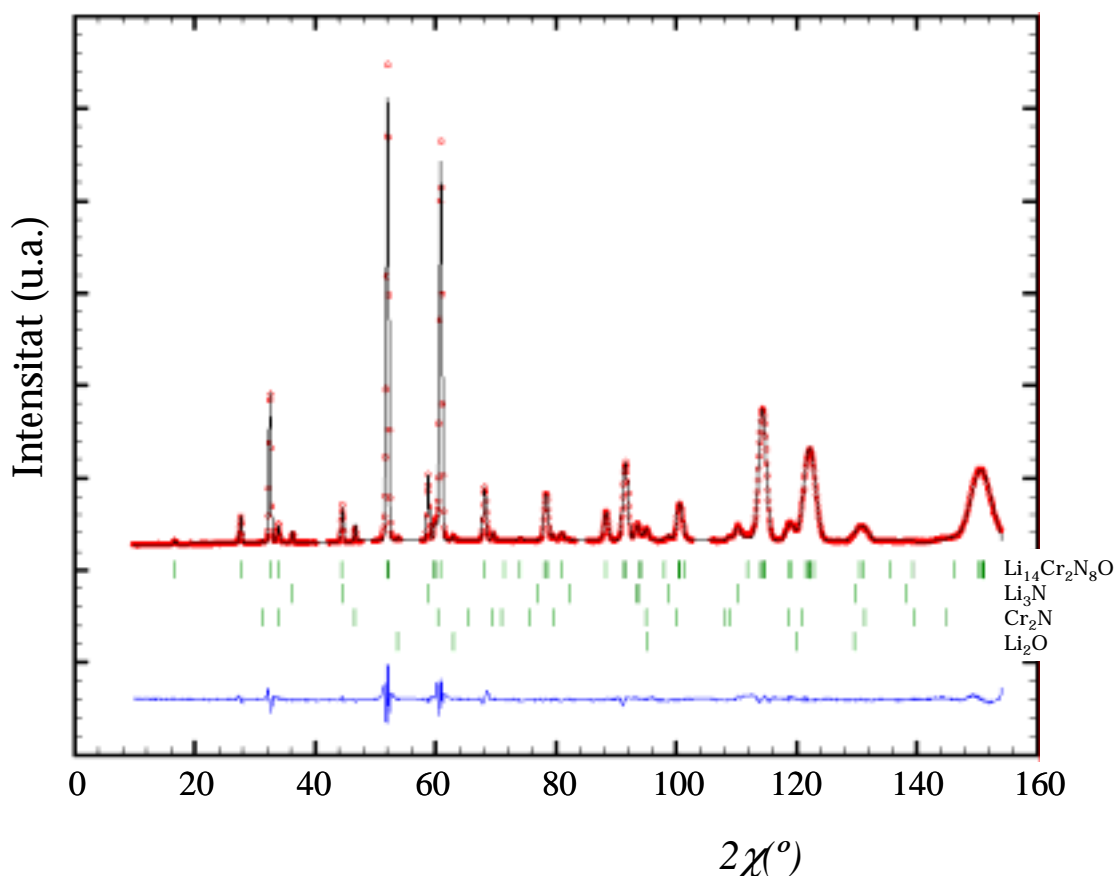


Fig. 4.12: Difractograma de neutrons de pols del $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$ (dades preses al difractòmetre D20 de l'ILL, $\zeta = 2.417 \text{ \AA}$) i resultats de l'afinament Rietveld prenent com a model la cel·la amb grup espacial $P\bar{3}$ descrita per Gudat *et al.* [3]: difractograma 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).

El grup espacial $P\bar{3}$ va permetre la correcta indexació de la majoria de les reflexions presents en el difractograma. Tanmateix, es va observar una sèrie de pics que romanien sense indexar que són resultat d'impureses dels reactius de partida que no s'observaren en el corresponent difractograma de raigs X. Els pics a 53.7° i a 62.9° corresponen a Li_2O , els observats a 36.2° , 44.4° , 58.6° , 81.9° , 93.2° , 98.8° i 110.2° corresponen a Li_3N i els que apareixen a 31.2° , 46.6° , 60.4° , 69.4° , 79.4° , 94.9° i 104.6° són deguts a Cr_2N . Les estructures cristal·lines d'aquests tres compostos han estat incloses com a fases addicionals a l'afinament Rietveld.

Pel que fa als pics observats a 41.6° , 48.9° , 54.7° , 84.5° i 104.0° , no se n'ha pogut trobar un origen inequívoc. Així doncs, a efectes pràctics, s'han exclòs de l'afinament les zones on apareixen, tot i que en aquesta zona també apareixen dos petits pics corresponents a la fase estudiada. Els pics a 41.6° i a 48.9° corresponen a les reflexions més intenses del Li_2CN_2 [9] mentre que la resta podrien ésser resultat de la presència d'imida de liti, Li_2NH [10]. La presència d'impureses d'aquests compostos en la mostra podria tenir el seu origen en la reacció amb Li_3N de petites quantitats d'hidrogen i de carboni presents en la barreja inicial.

Els resultats de l'afinament realitzat emprant l'estructura del $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$ determinada per Gudat *et al* com a model estructural es mostren a la Taula 4.1. Aquestes indiquen que el compost presenta, doncs, una superestructura de l'antifluorita amb grup d'espai $P\bar{3}$ i paràmetres de cel·la, $a = 5.8332(2) \text{ \AA}$ i $c = 8.2793(5) \text{ \AA}$, valors molt propers als resultats per afinament de Difracció de Raigs X de monocristall [3]. La seva cel·la unitat, la qual es representa a la figura 4.13, presenta ordenació tant de cations com d'anions en la seva estructura i dues vacants per cel·la unitat en la posició $(1/3, 2/3, 0.74)$.

Taula 4.1: Resum dels resultats de l'afinament Rietveld del $\text{Li}_4\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$ (veure apèndix 1) a partir del difractograma de difracció de neutrons del difractòmetre D20 de l'ILL.

Grup espacial: $P\bar{3}$

Paràmetres de cel·la: $a = 5.8332(2) \text{ \AA}$, $c = 8.2793(5) \text{ \AA}$.

$Z = 1$

Àtom	Posició	x	y	z	$B_{\text{iso}} (\text{Å}^2)$	Ocupació
Li1	$6g$	0.923(3)	0.311(3)	0.0956(14)	1.39(4)	1.0000
Li2	$6g$	0.375(5)	0.337(5)	0.4286(19)	1.39(4)	1.0000
Li3	$2c$	0	0	0.239(7)	1.39(4)	0.3333
Cr	$2d$	1/3	2/3	0.252(2)	0.5(2)	0.3333
N1	$6g$	0.0626(7)	0.6927(7)	0.1652(6)	3.17(13)	1.0000
N2	$2d$	1/3	2/3	0.4619(11)	1.8(2)	0.3333
O	$2c$	0	0	1/2	1.5(5)	0.1667

Reflexions independents: 83

Paràmetres afinats: 17

Factors d'acord:

$R_p = 1.93$

$R_{wp} = 2.87$

$R_{\text{Bragg}} = 1.56$

$\theta^2 = 7.50$

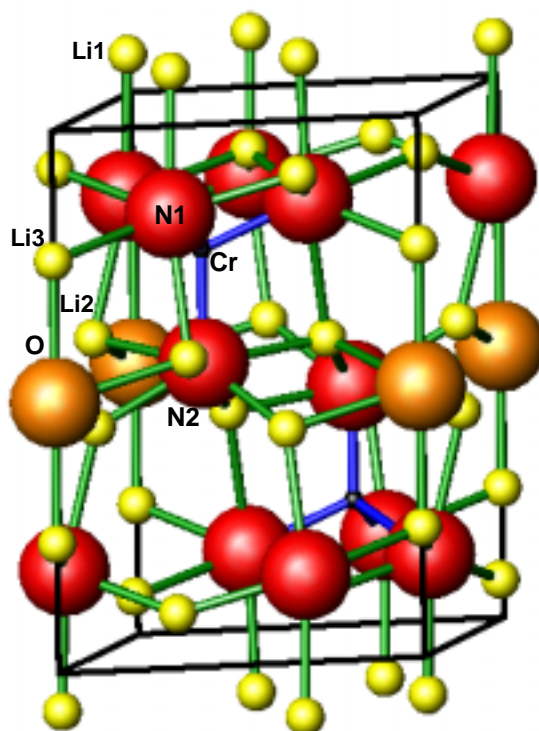


Fig. 4.13: Representació de la cel·la unitat del $\text{Li}_4\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$. Li : Cr ; N ; O .

Malauradament, l'afinament dels factors d'ocupació de les diferents posicions cristal·logràfiques no ha estat possible a causa del gran coeficient d'absorció de la radiació de neutrons d'aquest element¹. Així doncs, s'han fixat les ocupacions als valors teòrics i s'ha analitzat la possibilitat de l'existència d'àtoms de nitrogen en la posició de l'oxigen i viceversa. Els resultats dels corresponents afinaments indiquen que aquesta no es produeix i que, per tant, la fase ordenada correspon efectivament a $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$.

L'afinament Rietveld prenent dades de Difracció de Neutrons de pols també ha permès el càlcul de distàncies i angles d'enllaç en el compost, i la seva comparació amb els obtinguts per Gudat *et al.* [3] (Taules 4.2 i 4.3). Els resultats són globalment comparables, però existeixen certes discrepàncies en algun valor, com, per exemple, en la distància Li2-N1 (2.242(17) Å vs. 2.057(8) Å) o en les distàncies Li2-O (2.17(3) Å vs. 2.097(8) Å) i Li3-O (2.16(6) Å vs. 2.058(16) Å). Aquestes deficiències poden ser produïdes per l'efecte de l'alt coeficient d'absorció de la radiació de neutrons per part de liti. En general, emperò, els valors són propers i podem considerar que els resultats del nostre afinament són coherents amb els del realitzat per Gudat *et al.* amb dades de Difracció de Raigs X de monocristall.

Tant els àtoms de liti com els de crom presenten coordinació tetraèdrica, però el seu entorn de coordinació no és exactament igual, ja que els àtoms d'oxigen es troben enllaçats exclusivament a àtoms de liti, i, per tant, els de crom estan coordinats únicament per àtoms de nitrogen. Tot i que els corresponents valors d'angle d'enllaç no s'expliciten en la taula 4.2, l'entorn de coordinació dels anions és diferent per a l'anió òxid i el nitrur, ja que el primer presenta una coordinació cúbica típica de les estructures de tipus antifluorita, mentre que el segon té nombre de coordinació 7 degut a l'existència d'una vacant catiònica en la seva esfera de coordinació.

¹ $\omega_{\text{abs, Li}} = 70.5$; $\omega_{\text{abs, Cr}} = 3.05$; $\omega_{\text{abs, N}} = 1.90$; $\omega_{\text{abs, O}} = 0.00019$ [11].

Taula 4.2: Angles d'enllaç anió-catió-anió seleccionats determinats a partir de l'afinament Rietveld de dades de Difracció de Neutrons del $\text{Li}_4\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$, i comparació amb els obtinguts per Difracció de Raigs X de monocristall [3].

Angle	Difr. neutrons de pols	Difr. raigs X monocristall
N1-Cr-N1	105.4(5)∇	109.5(1)∇
N1-Cr-N2	113.3(8)∇	109.4(1)∇
N1-Li1-N1	86.3(7)∇	85.5(4)∇
N1-Li1-N1	103.0(7)∇	106.6(4)∇
N1-Li1-N1	106.5(6)∇	109.0(4)∇
N1-Li1-N1	109.7(8)∇	111.8(6)∇
N1-Li1-N1	137.9(7)∇	133.7(5)∇
N1-Li2-N2	130.6(11)∇	133.3(6)∇
N2-Li2-N2	117.3(12)∇	109.4(4)∇
N1-Li2-O	105.6(11)∇	109.6(4)∇
N2-Li2-O	110.9(12)∇	106.3(5)∇
N1-Li3-N1	111.8(7)∇	110.2(4)∇
N1-Li3-O	107.0(17)∇	108.7(4)∇

Taula 4.3: Distàncies d'enllaç seleccionades (en Å) determinades a partir de l'afinament Rietveld de dades de Difracció de Neutrons del $\text{Li}_4\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$, i comparació amb les obtingudes per Difracció de Raigs X de monocristall [3].

Distància	Difr. neutrons de pols	Difr. raigs X monocristall
Cr-N1	1.808(8)	1.767(6)
Cr-N2	1.741(19)	1,749(5)
Li1-N1	2.036(15)	2.049(10)
Li1-N1	2.068(16)	2.066(11)
Li1-N1	2.161(12)	2.145(12)
Li1-N1	2.17(2)	
Li2-N1	2.242(17)	2.057(8)
Li2-N2	1.93(3)	2.096(12)
Li2-N2	2.08(3)	2.119(13)
Li2-O	2.17(3)	2.097(8)
Li3-N1	2.092(18)	2.117(8)
Li3-O	2.16(6)	2.058(16)

Els valors de distàncies d'enllaç són, en la majoria de casos, consistents amb la suma de radis iònics. Segons les taules de Shannon [12], el Li⁺ i el Cr(VI) en coordinació tetraèdrica presenten un radi de 0.59 Å i de 0.26 Å. En el cas dels anions O²⁻, els quals es troben en coordinació cúbica, el radi iònic és de 1.42 Å, però, malauradament, l'únic valor tabulat per a l'anió N³⁻ correspon a una coordinació tetraèdrica (1.46 Å). Per altra banda, també disposem de les taules de Baur de radis de diferents elements calculats a partir de nitrurs [13] i no de calcogenurs o halurs, com en el cas de Shannon. Aquestes són, emperò, més limitades i només hi apareixen els valors per al Li⁺ en coordinació tetraèdrica (0.62 Å, valor molt proper al que dona Shannon) i el N³⁻ en coordinació cúbica (1.54 Å), que és propera a la que presenta aquest anió en el compost estudiat.

El valor mitjà de la distància Cr-N (1.79(3) Å) correspon aproximadament a la suma de radis iònics dels dos elements prenent el valor del radi de Cr(VI) segons Shannon i el del N³⁻ segons Baur (1.80 Å). A més, resulta comparable amb el que obtenen Gudat *et al* en el Li₁₅Cr₂N₉ (\bar{d} (Cr-N) = 1.770(14) Å) [3], que també conté Cr(VI) en coordinació tetraèdrica.

La distància Li-N mitjana en el Li₁₄Cr₂N₈O (\bar{d} (Li-N) = 2.10(8) Å) és, com ja hem dit, propera a l'obtinguda per Gudat *et al* (\bar{d} (Li-N) = 2.10(3) Å), però lleugerament inferior a la que s'obté sumant els valors de radis iònics tabulats per Baur (2.16 Å). Tot i això, pot considerar-se un valor relativament raonable a la vista de les distàncies Li-N descrites per a altres oxinitrurs i nitrurs d'estructura de tipus antifuorita ordenada, com el Li₁₆TaN₈O (\bar{d} (Li-N) = 2.18(9) Å) [14] o el Li₁₆NbN₈O (\bar{d} (Li-N) = 2.16(10) Å) [15]; o com el v-Li₇VN₄ (\bar{d} (Li-N) = 2.12(11) Å) [16], el Li₇MnN₄ (\bar{d} (Li-N) = 2.11(6) Å, veure capítol 5 i [17]), el Li₇TaN₄ (\bar{d} (Li-N) = 2.17(6) Å) [18], i el Li₃FeN₂ (\bar{d} (Li-N) = 2.14(3) Å) [19].

Pel que fa als valors de les distàncies Li-O (2.16(6) i 2.17(3) Å), aquests resulten més alts que el calculat segons els radis tabulats per Shannon: 0.59 Å (Li⁺) + 1.42 Å (O²⁻) = 2.01 Å, així com respecte al que presenta l'òxid binari Li₂O (2.00 Å), també amb estructura de tipus antifuorita, els quals sí són similars als

trobats per Gudat *et al.* ($\bar{d}(\text{Li-O}) = 2.07(2) \text{ \AA}$) per a aquest mateix compost. Així doncs, aquesta anomalia també és resultat de l'efecte en les dades experimentals de l'alta absorció de la radiació de neutrons per part del liti.

Finalment, convé remarcar que els tetràedres $[\text{CrN}_4]$ presenten, en general, una major regularitat i una geometria més propera a la ideal que els $[\text{LiN}_{4-x}\text{O}_x]$, fenomen que també ha estat posat de manifest en altres oxinitrurs de liti i metall de transició descrits a la bibliografia, com el $\text{Li}_{16}\text{Nb}_2\text{N}_8\text{O}$ [15] i el $\text{Li}_{16}\text{Ta}_2\text{N}_8\text{O}$ [14].

4.4.2.- Assaigs d'intercalació electroquímica de liti en el $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$.

Donat que el $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$ presenta dues vacants catióniques per fórmula unitat i crom en un estat d'oxidació formal Cr (VI), s'ha intentat intercalar-hi liti per reducció electroquímica, anàlogament a com s'ha mostrat en el cas del $\text{Li}_{10}\text{CrN}_4\text{O}_2$. Els resultats d'aquests experiments semblen indicar que, efectivament, la intercalació és possible, ja que en reduir el compost fins prop de 0 V s'obté una capacitat de 151.3 mAh/g, que correspondria a 1.9 mols de liti (Fig. 4.14), tot i que una part d'aquesta capacitat es deu a la reacció amb el carbó SP emprat com a additiu conductor. En oxidar el compost fins el voltatge inicial (aproximadament 2 V *vs.* Li^+/Li^0) s'obté una capacitat molt inferior. Això indicaria que aquesta hipotètica intercalació en les vacants del $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$ és pràcticament irreversible, a diferència del que succeeix en el cas del $\text{Li}_{10}\text{CrN}_4\text{O}_2$.

Si s'intenta oxidar el producte més enllà de 2.0 V, s'observa un *plateau* a 2.2 V. La capacitat obtinguda al final d'aquest *plateau* és d'aproximadament 640 mAh/g, però el procés sembla irreversible. Donat que el crom es troba en el seu estat d'oxidació més alt, és evident que aquest procés d'oxidació no pot tenir lloc mitjançant un mecanisme clàssic de desintercalació. Aquest comportament resulta anàleg a l'observat en el cas del $\text{Li}_{10}\text{CrN}_4\text{O}_2$ o al que s'ha descrit per als nitrurs ternaris de la família $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ ($\text{M} = \text{Fe}$ [4], Co , Ni , Cu [5-8]), tot i que en aquest darrer cas la capacitat específica obtinguda sí que és reversible.

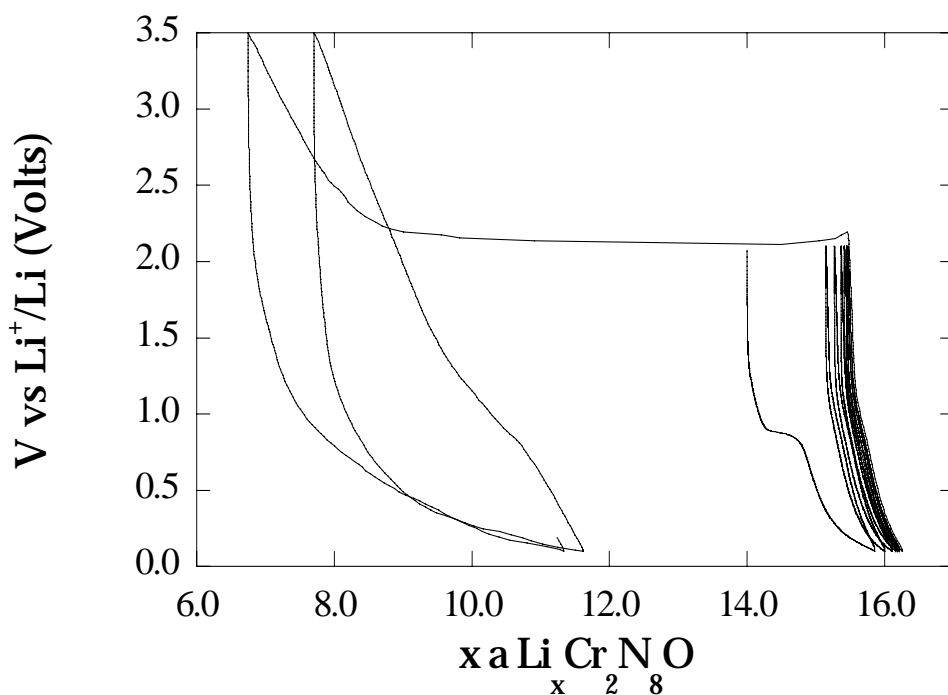


Fig. 4.14: Perfil voltatge-composició entre 0 i 3.5 V respecte a Li^+/Li^0 , en mode galvanostat a C/20, d'un elèctrode preparat amb $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$ emprant liti metall com a contraelèctrode.

4.4.3.- Estudi per Difracció de Raigs X *in situ*.

L'estudi per Difracció de Raigs X *in situ* de la reducció del $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$ fins a 0 V mostra que, sorprenentment, no hi ha cap mena de canvi en els difractograms en quant a posició o intensitat de les reflexions del compost, i no s'observa tampoc l'aparició de pics addicionals associats a la formació de noves fases cristal·lines (Fig. 4.15). Aquest fet indica clarament que la intercalació de liti en les vacants catióniques de l'estructura del $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$ no té lloc, de manera que la capacitat electroquímica observada en la primera reducció del compost ha d'ésser forçosament a causa d'un altre fenomen en el qual aquest compost no intervé. Una possible hipòtesi seria que fos originada per la formació d'una Interfase d'Electròlit Sòlid (SEI), fet que estaria d'acord amb què fos irreversible. Ara bé, tot i que aquest fenomen està ben documentat en el cas del carbó, fins ara no ha estat mai descrit per a compostos nitrurats ni s'ha observat en altres compostos estudiats al llarg d'aquesta Tesi Doctoral.

Malauradament, no es disposa actualment de cap evidència experimental que pugui confirmar o desmentir aquesta hipòtesi.

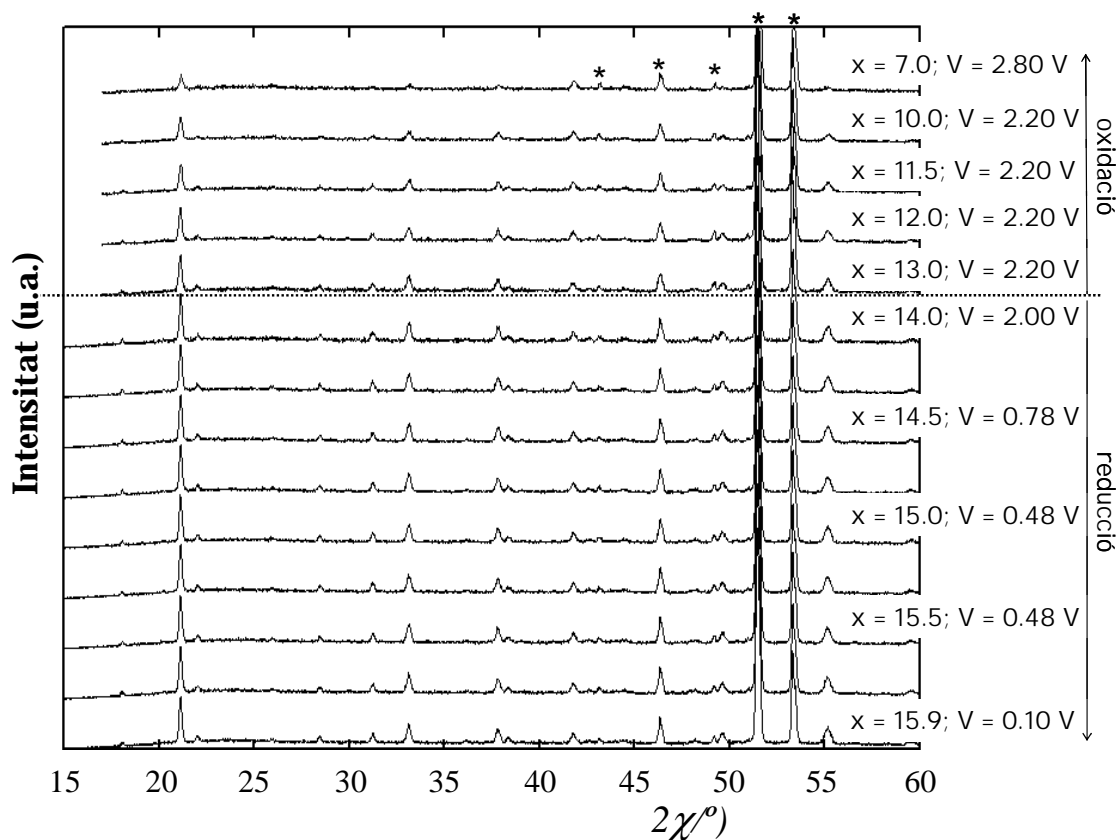


Fig. 4.15: Evolució dels difractograms de raigs X en reduir fins a 0 V, i en oxidar fins a 3.5 V un elèctrode preparat amb $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$. L'experiment s'ha realitzat en mode galvanostat a C/20. Els pics marcats amb * es deuen a la finestra de beril·li de la cel·la de mesura.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

D'altra banda, també s'ha fet un seguiment per Difracció de Raigs X *in situ* del procés que té lloc durant el *plateau* a 2.2 V observat en oxidar el $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$ (Fig. 4.15). Els difractograms obtinguts mostren una pèrdua d'intensitat progressiva de les reflexions del $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$, la posició de les quals no varia al llarg del procés, fins a arribar a la seva total desaparició a voltatges per sobre de 3 V sense que s'observi l'aparició d'altres pics associats a la formació d'una nova fase cristal·lina. Així doncs, durant aquest *plateau* sembla tenir lloc la formació d'una fase amorfa, en un procés bifàsic (veure apèndix 2) que resultaria coherent amb el fet que el potencial romangui constant mentre aquest es produeix (Fig. 4.14). Tot i que no es mostra en la figura, en reduir el

compost amorf no s'observa la recuperació de la cristal·linitat, fet que confirma la irreversibilitat d'aquest procés d'amorfització. Com ja s'ha esmentat abans, aquest fenomen és anàleg a l'observat en el cas del $\text{Li}_{10}\text{CrN}_4\text{O}_2$ o el descrit en els nitrurs ternaris de la família $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ ($\text{M} = \text{Fe}$ [4], Co , Ni , Cu [5-8]).

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).

Amb l'objectiu de trobar una explicació a la manca d'intercalació de liti en les vacants catióniques del $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$, s'ha dut a terme el càlcul de la seva estructura electrònica així com dels canvis que s'hi produeixen en introduir àtoms de liti addicional en la posició cristal·logràfica vacant. Aquests càlculs s'han realitzat mitjançant la Teoria Funcional de Densitat (DFT) amb orbitals atòmics numèrics. Aquest mètode està dissenyat per càlculs *ab initio* eficients en sistemes complexos i ha estat implementat en el codi SIESTA [20]. També s'ha dut a terme un càlcul de valències d'enllaç per tal d'obtenir, en espai real, superfícies isoenergètiques resultants d'afegir un Li^+ a l'estructura. Aquests tipus de càlcul s'utilitza habitualment en cristal·loquímica degut a la seva simplicitat i aplicabilitat en compostos inorgànics amb enllaços iònics, covalents o intermedis, i dona informació sobre els possibles camins de difusió de liti que poden existir en l'estructura del compost.

La figura 4.16 mostra la densitat d'estats (DOS) de l'estructura electrònica optimitzada del $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$ calculada mitjançant DFT, així com la seva projecció sobre les posicions de Li, Cr, N i O. En el nivell de Fermi, corresponent a $e = 0$, s'observa un espaiat d'energia que indica un caràcter semiconductor per al compost.

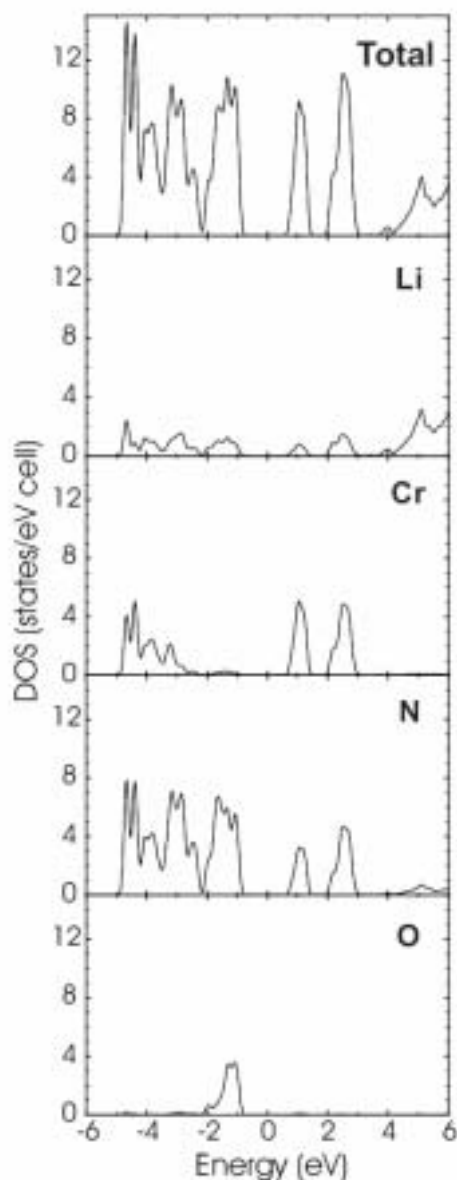


Fig. 4.16: Densitat d'Estats total i projectada (Li, Cr, N i O) per a l estructura optimitzada del $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$. El nivell de Fermi es situa al $e = 0$ eV.

Els nivells energètics buits de més baixa energia en el $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$ estan centrats a 1 i 2.5 eV i tenen una marcada contribució del crom i del nitrogen, que es troben a distància d'enllaç en la xarxa cristal·lina del compost. En el cas dels orbitals del crom, els orbitals *d* buits també estan centrats a aquests valors d'energia i es troben desdoblats en dues bandes amb una relació d'àrea de 2 : 3 que és consistent amb la coordinació tetraèdrica del metall. La important contribució a aquests nivells electrònics tant per part dels àtoms de crom com dels de nitrogen és indicativa del fort encavalcament entre els seus orbitals

originat per un caràcter marcadament covalent d'aquest enllaç. La població d'encavalcament calculada per l'enllaç Cr-N és de +0.385, coherent amb aquest tipus d'interacció covalent entre ambdós elements.

D'altra banda, el càlcul de les poblacions d'encavalcament per als enllaços Li-O/N dona valors que van de +0.100 a 0.130, i que confirmen l'existència d'aquests enllaços. La conseqüència d'aquesta interacció és una contribució dels orbitals del liti als nivells energètics ocupats en la fase estudiada, tal com s'observa en el diagrama de Densitats d'Estat. Els valors obtinguts en calcular la càrrega dels àtoms de liti seguint el mètode de Mulliken són d'entre +0.36 i +0.43, i denoten també un caràcter covalent no negligible als enllaços Li-N i Li-O. En conclusió, podem descriure l'estructura del $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$ com una xarxa tridimensional formada per tetràedres $[\text{CrN}_4]^{6-}$ connectats entre si per ions Li^+ i O^{2-} . Les interaccions resultants són majoritàriament iòniques, però tenen un caràcter covalent no menyspreable. Aquesta descripció es consistent amb el fet que sovint s'anomeni *nitruometalats de liti* a aquest tipus de compostos.

En un intent de trobar una explicació a la impossibilitat d'intercalar liti electroquímicament en el $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$, s'han analitzat els canvis que produiria sobre l'estructura electrònica la introducció de liti en la posició cristal·logràfica vacant, de coordenades (1/3, 2/3, 0.74). Per tal de dur a terme aquests càlculs es va optimitzar, primerament, l'energia de l'estructura del $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$ i es va calcular el valor d'energia d'estabilització per a cada posició cristal·logràfica de liti (veure taula 4.1 i figura 4.13). L'energia d'estabilització associada a la posició Li1 és de 4.39 eV; per a la posició Li2 és de 4.10 eV; mentre que per a la posició Li3 és de 4.09 eV. Posteriorment, es va seguir el mateix procediment amb la hipotètica estructura resultant d'introduir àtoms de liti en les vacants, " $\text{Li}_{16}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$ ". L'energia d'estabilització associada a aquest procés és de 1.03 eV, valor que és unes quatre vegades més petit que el de les posicions Li1, Li2 i Li3,

i que indica que l'ocupació d'aquesta posició cristal·logràfica estarà molt feblement afavorida respecte a les ja ocupades.

Una explicació a aquest fenomen es troba considerant les distàncies Li-Li generades en col·locar àtoms de liti en les vacants. En l'estructura optimitzada pel "Li₁₆Cr₂N₈O" existeixen sis distàncies Li-Li d'entre 2.41 i 2.48 Å, les quals són massa curtes, ja que, segons estudis recents [21], les repulsions de càrregues que pateixen aquests cations a distàncies fins i tot més grans que les obtingudes suposen una forta inestabilització del sistema. Aquest fet es veu compensat lleugerament per unes distàncies Li-N també petites (entre 2.25 i 2.34 Å), però no prou com per afavorir la col·locació d'un àtom de liti en aquesta posició.

D'altra banda, convé també analitzar l'efecte sobre l'estructura electrònica del Li₁₄Cr₂N₈O de la introducció d'electrons associada a la intercalació de liti. Habitualment, es considera que els dos nivells energètics buits de més baixa energia, situats a 1 eV i corresponents a nivells de la subunitat tetraèdrica [CrN₄]⁶⁻ (Fig. 4.16) són no enllaçants. Tanmateix, això només és cert si els anions que formen l'entorn tetraèdric estan enllaçats amb els orbitals *d* del crom mitjançant una interacció ω . En aquest cas, emperò, si es té en compte el notable caràcter covalent de l'enllaç, cal considerar que aquests orbitals són considerablement anti-enllaçants. En intercalar àtoms de liti addicionals a l'estructura, els electrons transferits omplirien aquests nivells energètics i produirien una disminució de l'ordre d'enllaç Cr-N, és a dir, un afebliment acompanyat d'un augment de la corresponent distància interatòmica fins a 1.86-1.87 Å, valor considerablement superior a l'existent en el Li₁₄Cr₂N₈O (1.79(3) Å). A més, les poblacions d'encavalcament disminuirien un 13%, de +0.386 a +0.334, fet que posa de manifest encara més clarament l'afebliment de l'enllaç i la conseqüent inestabilització de la coordinació tetraèdrica i de l'estructura del Li₁₄Cr₂N₈O.

Els resultats dels càlculs de Suma de Valències d'Enllaç (BVS) també permeten concloure que la posició corresponent a aquestes vacants està

desafavorida, però, a més, demostren que aquest no és l'únic factor que impedeix la intercalació de liti en les vacants del $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$. Perquè aquesta sigui possible, no només es requereix una posició lliure i energèticament afavorida, sinó també un camí de difusió favorable per als ions liti. Els càlculs realitzats indiquen que aquest camí de difusió (Fig 4.17) implicaria superar una barrera energètica extremadament alta, de l'ordre de 2.5 unitats de valència². Per tant, el transport de liti d'una vacant a l'altra és molt poc favorable, fet que és coherent amb l'observat experimentalment.

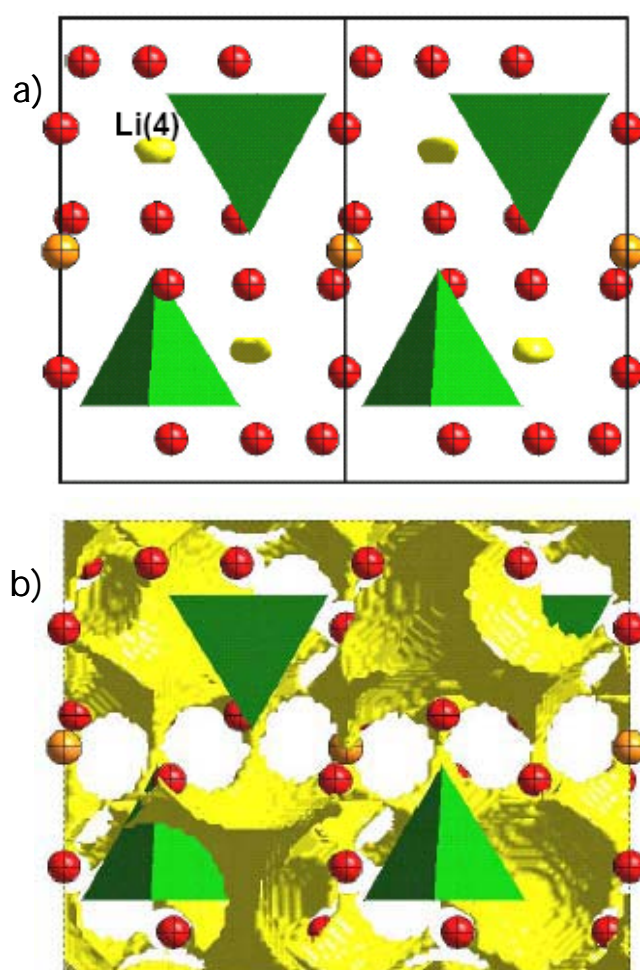


Fig. 4.17: Superfícies isoenergètiques resultants dels càlculs de BVS sobre el $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$. Es representen dues cel·les unitats orientades en el pla *ac*. $[\text{CrN}_4]^{6-}$: tetràedres verds; Li^+ : el·lipsoides vermelles; O^{2-} : el·lipsoides taronges. a) mínim 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.

² Per a més informació sobre la definició de les unitats de valència d'enllaç, així com de les fórmules emprades per a fer el càlcul de superfícies d'energia, veure [22] i <http://kristall.uni-mki.gwdg.de/softBV/>.

En conclusió, doncs, sembla clar que la intercalació de liti addicional en el $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$ resulta impedida per les repulsions Li-Li i la desestabilització energètica dels tetràedres d'enllaç $[\text{CrN}_4]^{6-}$ que generaria, així com per la manca d'un camí de difusió per als ions liti que sigui energèticament favorable.

BIBLIOGRAFIA

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. Down, M.G., Haley, M.J., Hubberstey, P., Pulham, R.J., Thunder, A.E., *Solutions of Lithium Salts in Liquid Lithium: Preparation and X-Ray Crystal Structure of the Dilithium Salt of Carbodi-imide (Cyanamide)*. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1978. **1978**. p. 1407-1411.
10. Juza, R. Opp, K., *Zur Kenntnis des Lithiumimides*. Z. Anorg. Allg. Chem., 1951. **266**. p. 325-330.
11. Rauch, H. Waschkowski, W., *Neutron Scattering Lengths*, in *Neutron Data Booklet*, A.-J. Dianoux and G. Lander, Editors. 2003, Institut Laue Langevin: Grenoble.
12. Shannon, R.D., *Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides*. Acta Cryst., 1976. **A32**. p. 751-767.
13. Baur, W.H., *Effective Ionic Radii in Nitrides*. Cryst. Rev. 1, 1987. p. 59-73.
14. Wachsmann, C., Brokamp, T., Jacobs, H., *Darstellung und Struktur eines Neuen Nitridoxides mit Lithium und Tantal: $Li_{16}Ta_2N_8O$* . J. Alloys Comp., 1992. **185**. p. 109-119.
15. Chen, X.Z. Eick, H.A., *Crystal Structure of the Oxidenitride, $Li_{16}Nb_2N_8O$* . J. Solid State Chem., 1996. **127**. p. 19-24.
16. Niewa, R., Zherebtsov, D., Hu, Z., *Polymorphism of Heptalithium Nitridovanadate(V) $Li_7[VN_4]$* . Inorg. Chem., 2003. **42**. p. 2538-2544.
17. 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.
18. Wachsmann, C. Jacobs, H., *Darstellung und Struktur des Lithiumnitridotantalats (V) Li_7TaN_4* . J. Alloys Comp., 1992. **190**. p. 113-116.

19. Gudat, A., Kniep, R., Rabenau, A., *Li₃FeN₂, a Ternary Nitride with (FeN^{B^{3-4/2}) Chains: Crystal Structure and Magnetic Properties}*. J. Less-Common Met., 1990. **16**. p. 31-36.
20. Soler, J.M., Artacho, E., Gale, J.D., García, A., Junquera, J., Ordejón, P., Sánchez-Portal, D., *The SIESTA Method for Ab initio Order-N Materials Simulation*. J. Phys. : Condens. Matter, 2002. **14**. p. 2745-2779.
21. Adams, S. Swenson, J., J. of Physics: Condensed Matter, Enviat.
22. Adams, S., Moretzki, O., Canadell, E., *Global Instability Index Optimizations for the Localization of Mobile Protons*. Solid State Ionics, 2004. **168**. p. 281-290.