

CAPÍTOL 5:

Estudis en el sistema

Li-Mn-N-O (I): El

nitruir ternari Li_7MnN_4

La síntesi en pols d'aquest compost va ser primerament descrita per Juza *et al.* als anys 60 [1], i va ser reproduïda per Nishijima *et al.* [2] i Suzuki *et al.* [3] als anys 90. Les condicions de síntesi varien lleugerament segons els autors, però en tots els casos s'utilitzà manganès metall o Mn_4N com a font de manganès, barrejat amb una proporció estequiomètrica o un lleuger excés de Li_3N , i escalfant a temperatures d'entre 600 i 700°C durant un temps que va de les 8 a les 12 h. Les reaccions es van dur a terme sota atmosfera de nitrogen, ja sigui pur o amb un petit percentatge d'hidrogen.

Juza també va ser el primer a determinar el valor del paràmetre de cel·la, $a = 9.57(1)$ Å, pel Li_7MnN_4 . Posteriors estudis mitjançant Difracció de Raigs X de pols duts a terme per Nishijima *et al.* en els anys 90 [2] permeteren afinar l'estructura del compost mitjançant el mètode de Rietveld prenent el Li_7PN_4 [4] com a model estructural. Segons aquest estudi, el Li_7MnN_4 presenta una superestructura cúbica de tipus antifluorita amb grup d'espai $P\bar{4}3n$ i paràmetre de cel·la $a = 9.5453(2)$ Å. Malgrat tot, el producte estudiat no era completament pur i això afectà a la qualitat de l'afinament final.

Per altra banda, Niewa *et al.* han obtingut recentment noves fases més pobres en liti sotmetent el Li_7MnN_4 a temperatures elevades [5]: el $\text{Li}_{24}[\text{MnN}_3]_3\text{N}$, el qual presenta una distorsió trigonal de l'estructura antifluorita, i dos compostos amb estructura tipus Li_3N i simetria hexagonal, el

$\text{Li}_5[(\text{Li}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})\text{N}]_3$ i el $\text{Li}_2[(\text{Li}_{0.33}\text{Mn}_{0.67})\text{N}]$. Dintre del sistema Li-Mn-N també s'ha descrit el nitrur $(\text{Li},\text{Mn})_2\text{N}$ [6], el qual presenta una estructura tetragonal de tipus antirutil i es prepara a 720°C sota nitrogen, a partir de barreges de Li_3N i manganès metall amb una relació molar Li : Mn menor que en el cas del Li_7MnN_4 .

Un dels objectius inicials del nostre estudi fou dur a terme una determinació més acurada de l'estructura cristal·lina del Li_7MnN_4 , utilitzant radiació de neutrons en lloc de raigs X. En paral·lel a aquest treball, Niewa *et al* també han dut a terme aquesta redeterminació a partir de dades de Difracció de Raigs X de monocristall [5]. El resultat és la mateixa estructura proposada per Nishijima, però amb un paràmetre de cel·la lleugerament més baix, $a = 9.560(1)$ Å, i petites variacions en les coordenades dels diferents àtoms.

Nishijima i els seus col·laboradors també van ésser els primers a posar de manifest que es pot desintercalar liti de l'estructura del Li_7MnN_4 [2], fet que va provocar la seva patent com a material d'elèctrode negatiu en bateries d'ió liti [7, 8]. A més, van realitzar un estudi per Difracció de Raigs X *in situ* per intentar determinar els canvis estructurals que tenen lloc al llarg de la desintercalació de liti. Més tard, Suzuki *et al.* van dur a terme un estudi *ex situ* de mostres parcialment oxidades mitjançant Espectroscòpia de Pèrdua d'Energia d'Electrons (EELS) [3], en base al qual proposaren que la desintercalació de liti suposa l'extracció d'electrons d'orbitals del nitrogen. En el nostre cas, a més de l'estudi estructural i electroquímic, ens vam plantejar una sèrie d'experiments *ex situ* per Difracció de Neutrons i Ressonància Magnètica Nuclear amb Rotació a l'Angle Màgic de ^6Li amb l'objectiu de completar el coneixement dels canvis estructurals associats al procés de desintercalació/intercalació de liti.

5.1.- SÍNTESI DEL COMPOST Li_7MnN_4 .

Com ja s'ha mencionat, en publicacions prèvies es descriu la síntesi del Li_7MnN_4 en pols partint bé de barreges homogènies de Li_3N i Mn_4N en relacions molars Li : Mn de 7.25 : 1, portades a 600°C i mantenint aquesta temperatura durant 12 h sota atmosfera de 1% H_2 -99% N_2 [2], o bé escalfant una barreja de Li_3N i manganès metall en proporcions estequiomètriques a 700°C durant 8 h sota atmosfera de N_2 [3]. En el nostre cas, s'han assajat tant el Mn_xN ($x=3.1$, barreja comercial de Mn_4N i $\text{Mn}_6\text{N}_{2.58}$) com el manganès metall com a font del metall de transició. Les síntesis emprant aquest darrer donaven lloc a impureses de $(\text{Li},\text{Mn})_2\text{N}$ [6], degut a la presència d'excésos locals de manganès en la barreja de partida, originats per una pitjor homogeneïtzació dels reactius a causa de la major mida de partícula del metall respecte el del nitrur. En conseqüència, es va decidir realitzar les síntesis partint de Mn_xN com a font de manganès. Després de diversos assaigs, la composició de partida òptima per a obtenir Li_7MnN_4 pur ha estat fixada a $\text{Li}_3\text{N} : \text{Mn}_x\text{N}$ en relació màssica 1.43 : 1.

Les primeres reaccions s'han dut a terme a 650°C , realitzant assaigs a diferents temps de reacció (Fig. 5.1). Per a temps inferiors a 6 h, s'ha obtingut el Li_7MnN_4 com a fase majoritària, però contaminat amb petites impureses de Mn_4N , un dels reactius de partida, fet que sembla indicar que la reacció no és completa. En canvi, per a temps de reacció d'entre 6 h i 12 h, el producte final és el nitrur ternari pur. Així, el temps de síntesi emprat habitualment ha estat de 6 h. D'altra banda, per a temps de reacció molt llargs, com ara 132 h, apareixen diversos pics degut a una fase desconeguda. Una explicació a aquest fet pot ser la descomposició del Li_7MnN_4 degut a pèrdues per volatilització de liti, com descriuen Niewa *et al.* Tot i això, la identificació d'aquesta fase no ha estat possible ja que no correspon a cap dels compostos descrits amb menor relació Li : Mn ($\text{Li}_{24}[\text{MnN}_3]_3\text{N}$, $\text{Li}_5[(\text{Li}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})\text{N}]_3$, $\text{Li}_2[(\text{Li}_{0.33}\text{Mn}_{0.67})\text{N}]$ [5] o $(\text{Li},\text{Mn})_2\text{N}$ [6]) ni tampoc a cap òxid o nitrur de liti i manganès conegut.

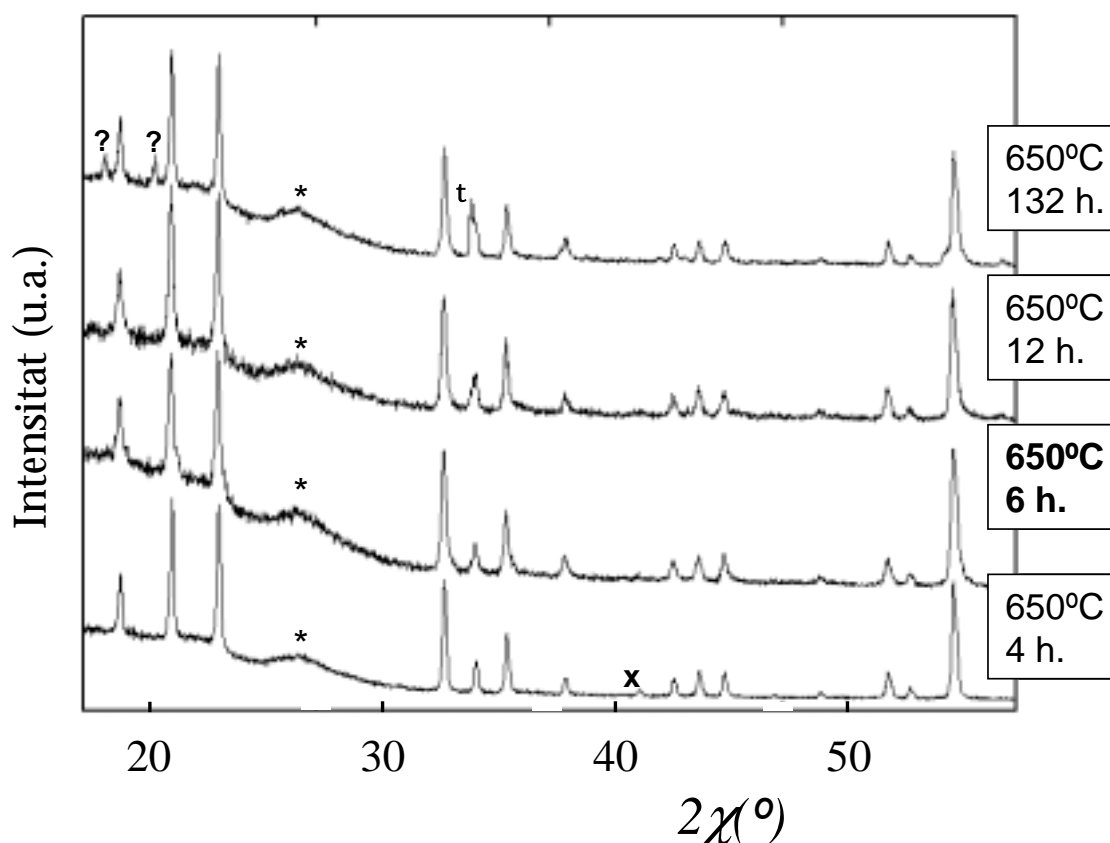


Fig. 5.1: Difractogrames de raigs X dels productes de les síntesis a diferents temps de reacció emprant una barreja de reactius de Li_3N i Mn_xN en relació màssica 1.43 : 1. X: Mn_4N ; ?: fase desconeguda; t : Li_2O ; *: pic degut a la finestra de Kapton del portamostres. Els pics no marcats corresponen al Li_7MnN_4 .

5.2.- ESTUDI DE L'ESTABILITAT A L'AIRE.

Tot i que la inestabilitat a l'aire del Li_7MnN_4 s'havia ja descrit a la bibliografia, amb l'objectiu de comparar l'estabilitat relativa d'aquest compost i l'oxinitrur descrit al capítol següent, s'han mesurat els difractogrames de raigs X de dues mostres després de romandre a l'aire humit (humitat ambient del laboratori) i a l'aire sec (en un dessecador) durant diferents períodes de temps.

El Li_7MnN_4 manifesta més ràpidament signes evidents de descomposició en atmosfera humida que dintre d'un dessecador (Fig. 5.2). Passades dues setmanes d'emmagatzematge en aquestes condicions, la mostra guardada fora del dessecador ja presenta pics importants de LiOH , Li_2CO_3 (degut molt

probablement a la reacció del CO_2 amb el LiOH), MnO i Mn_2O_3 . Per la seva banda, en la mostra guardada en aire sec només s'observen petites impureses de Li_2CO_3 , provenint possiblement de la carbonatació de Li_2O , i de MnO .

L'aspecte dels difractogrames a temps majors, per exemple, dos mesos, empitjora considerablement en el cas de la mostra guardada sota humitat de laboratori, dificultant l'assignació de les fases que hi apareixen. Malgrat això, hi observem un augment general de la proporció de compostos deguts a la descomposició del Li_7MnN_4 , la quantitat present del qual ha disminuït pronunciadament. Pel que fa a la porció emmagatzemada dins del dessecador, encara tenim el nitrur ternari com a component majoritari, augmentant la presència d'òxids de manganès i de Li_2CO_3 .

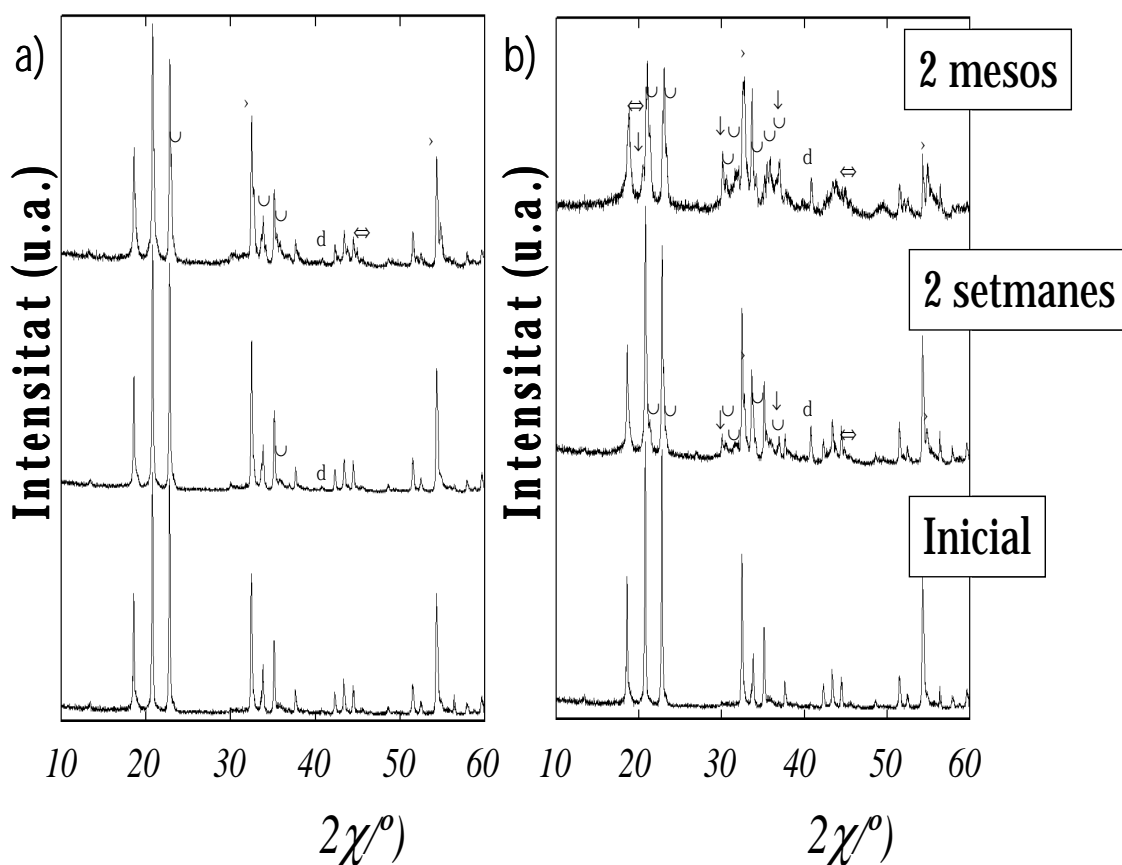


Fig. 5.2: Difractogrames de raigs X de Li_7MnN_4 presos després de mantenir les mostres durant diferents períodes de temps: a) en atmosfera seca (dessecador), i b) en atmosfera humida (de laboratori). > : Mn_2O_3 ; \Leftrightarrow : MnO_2 ; d : MnO ; U: Li_2CO_3 ; ↓: LiOH .

En conclusió, el Li_7MnN_4 és un compost sensible a l'aire, però la descomposició és més ràpida en un ambient humit, fet que indica que la reacció àcid-base produïda per la presència d'aigua és més ràpida que la reacció redox amb l'oxigen atmosfèric.

5.3.- ANÀLISI DE LA COMPOSICIÓ.

5.3.1.- *Anàlisi del contingut en liti, manganès i nitrogen.*

Considerant una estequiometria Li_7MnN_4 , els valors teòrics per al contingut en massa de liti i manganès són, respectivament, 30.5% Li i 34.4% Mn. Després d'assajar diferents metodologies de dissolució de la mostra, s'ha establert un procediment d'anàlisi basat a determinar, per Espectroscòpia d'Absorció Atòmica de Flama (FAAS), el contingut en liti després d'un atac àcid i el de manganès després d'un tractament per fusió alcalina, tal i com es descriu en l'apartat 2.2.1. Els resultats indiquen un contingut en liti del 28.8(2)% i un 32.9(2)% en manganès, valors, ambdós, propers als teòrics, i a partir dels quals es calcula una relació Li : Mn de 6.92(11) : 1, pel que són totalment consistents amb la composició esperada.

D'altra banda, els resultats de l'anàlisi elemental del Li_7MnN_4 són: 29% en nitrogen, 0.6% en carboni i 0.7% en hidrogen. Considerant una estequiometria Li_7MnN_4 , el valor teòric en contingut de nitrogen és del 35%. L'explicació a aquesta diferència rau en la presència tant de carboni com d'hidrogen en la mostra, senyals que, com ja s'ha descrit en altres capítols d'aquesta memòria, són inequívocs de la seva descomposició.

5.3.2.- Estimació del contingut de nitrogen per Anàlisi TermoGravimètrica (ATG).

El tractament tèrmic del Li_7MnN_4 sota atmosfera d'oxigen escalfant-lo a una velocitat de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ fins a 700°C dona com a resultat un guany de pes del 18.5% (Fig. 5.3). El petit pic observat en la gràfica temperatura vs. temps durant l'escalfament està associat a un augment de la temperatura del medi de reacció, ja que aquesta és de caràcter exotèrmic, de manera anàloga de les mostres que en el sistema Li-Ti-N-O descrites al capítol 3 d'aquesta memòria.

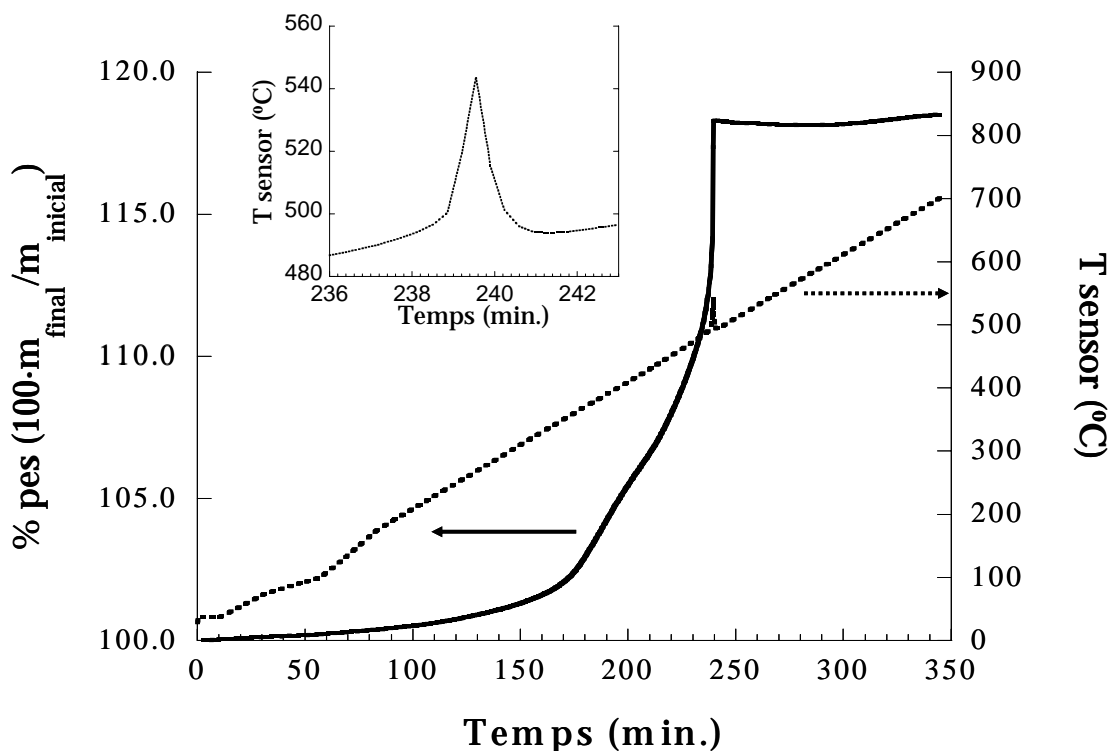


Fig. 5.3: Percentatge de pes guanyat (línia contínua) pel Li_7MnN_4 en ésser escalfat a $2^\circ\text{C}/\text{min}$ fins a 700°C sota atmosfera d'oxigen. La línia discontinua mostra l'evolució de la temperatura amb el temps. Es presenta també una ampliació d'aquesta on s'aprecia el pic degut a que el procés té caràcter exotèrmic.

El càlcul de la derivada de la corba de guany de pes ha permès determinar que la temperatura a la qual té lloc la reacció d'oxidació és 435°C , molt propera a la temperatura d'oxidació del Li_5TiN_3 (veure apartat 3.1.4 del capítol 3). Per tal de treballar en condicions d'equilibri, hem dut a terme una isoterma de 12 h a aquesta temperatura, de manera que tingués lloc la reacció

d'oxidació completa, però, al mateix temps, s'evitessin les pèrdues de pes provocades per la possible volatilització de liti a alta temperatura (Fig. 5.4).

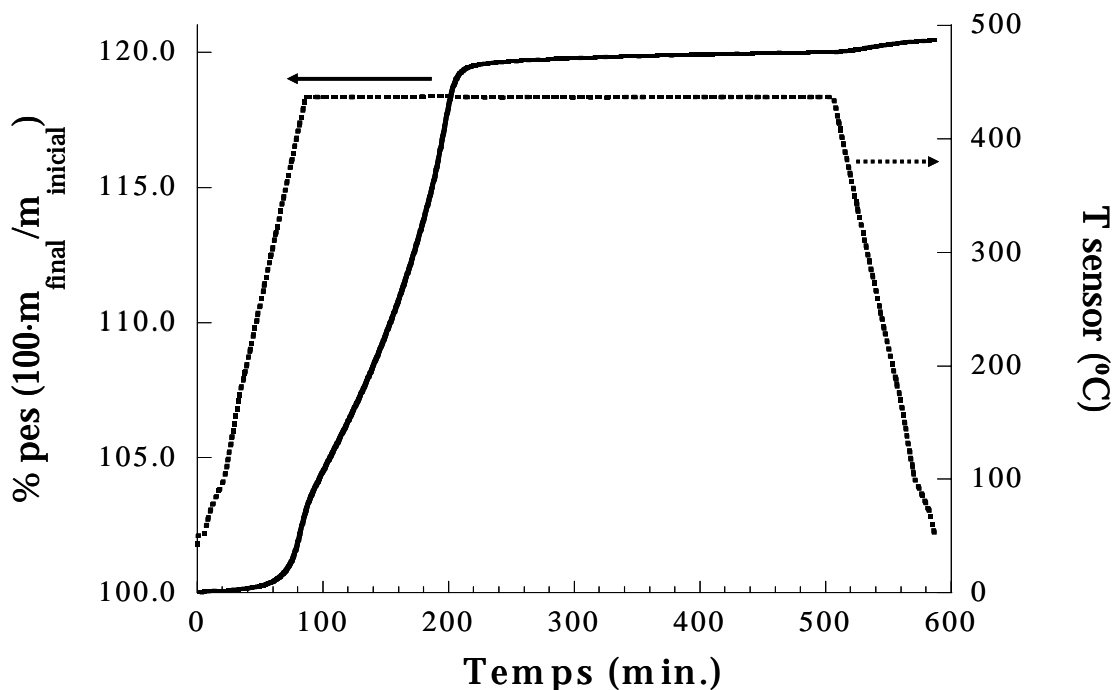


Fig. 5.4: Percentatge de pes guanyat (línia contínua) pel Li_7MnN_4 escalfat a 435°C durant 12 h sota atmosfera d'oxigen. La línia discontinua mostra l'evolució de la temperatura amb el temps.

El valor de guany de pes al final de la isoterma és del 20.3%. L'anàlisi del producte final per Difracció de Raigs X indica que la reacció d'oxidació que té lloc en aquests experiments d'ATG és:



que correspon a un guany de pes teòric també del 20.0%. La concordança dels resultats experimentals amb el valor teòric confirma que el compost estudiat presenta, com s'esperava, una composició Li_7MnN_4 , és a dir, amb un contingut en nitrogen del 35%.

5.3.3.- Anàlisi qualitativa del Li_7MnN_4 per Espectroscòpia de Dispersió d'Energia de Raigs X (XEDS).

En paral·lel amb els estudis d'anàlisi química i ATG, s'han dut a terme anàlisis qualitatives de composició mitjançant XEDS en un microscopi electrònic de transmissió equipat amb un portamostres refrigerat amb nitrogen líquid que permet retardar al màxim la descomposició de la mostra sota el feix d'electrons. L'objectiu d'aquestes anàlisis ha estat, principalment, descartar la presència de petites quantitats d'oxigen en la mostra.

La figura 5.5 mostra l'espectre típic dels cristalls de Li_7MnN_4 analitzats, en els quals els pics de manganès i nitrogen són clarament visibles, així com els associats al carboni i al coure de la reixeta on es dispersa la mostra per a procedir aquests experiments. En canvi, no s'observen en cap cas pics clars que es puguin relacionar a la presència d'oxigen, fet que indica que aquest element no està present en el compost i que és consistent amb una composició Li_7MnN_4 .

Malauradament, tot i les precaucions preses, la ràpida degradació dels cristalls sota el feix d'electrons ha impedit l'estudi de Difracció d'Electrons amb Selecció d'Àrea.

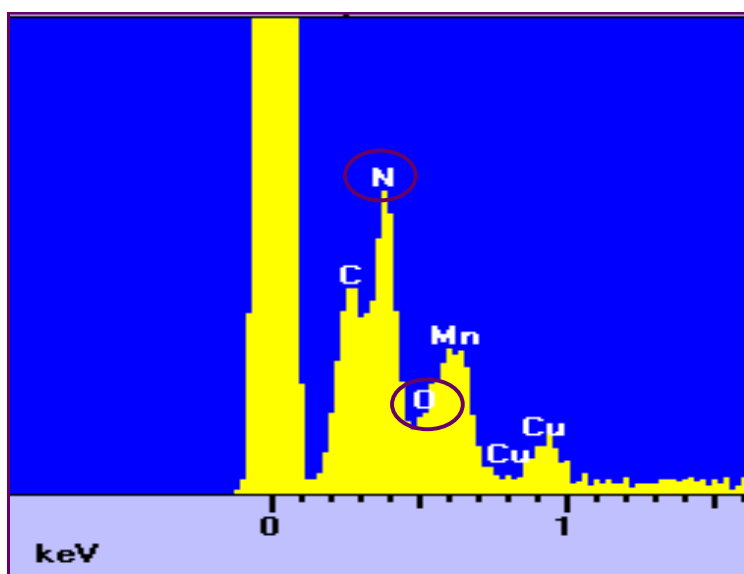


Fig. 5.5: Exemple d'espectre de XEDS d'un cristall de Li_7MnN_4 . Es marquen els pics corresponents al nitrogen i l'oxigen.

5.4.- MESURA DE LA SUSCEPTIBILITAT MAGNÈTICA DEL Li_7MnN_4 .

Per tal de completar l'estudi de les propietats del Li_7MnN_4 s'ha analitzat el comportament magnètic del compost en el rang de temperatura de 5K a 300K aplicant-hi un camp de 20000 G. Al llarg d'aquest interval, s'observa un augment lineal de l'invers de la susceptibilitat magnètica (θ) del compost, fet que indica el seu caràcter paramagnètic. En la figura 5.6 es representa l'invers d'aquesta magnitud respecte a la temperatura.

Si realitzem un ajust dels valors representats corresponents a $T > 150\text{K}$, veiem que aquests s'ajusten correctament a un comportament segons la llei Curie-Weiss, donant lloc a una recta amb els següents paràmetres:

$$\frac{1}{\theta} \mid 29.15 \pm 1.12 T$$

i un factor d'acord, $r = 0.99974$.

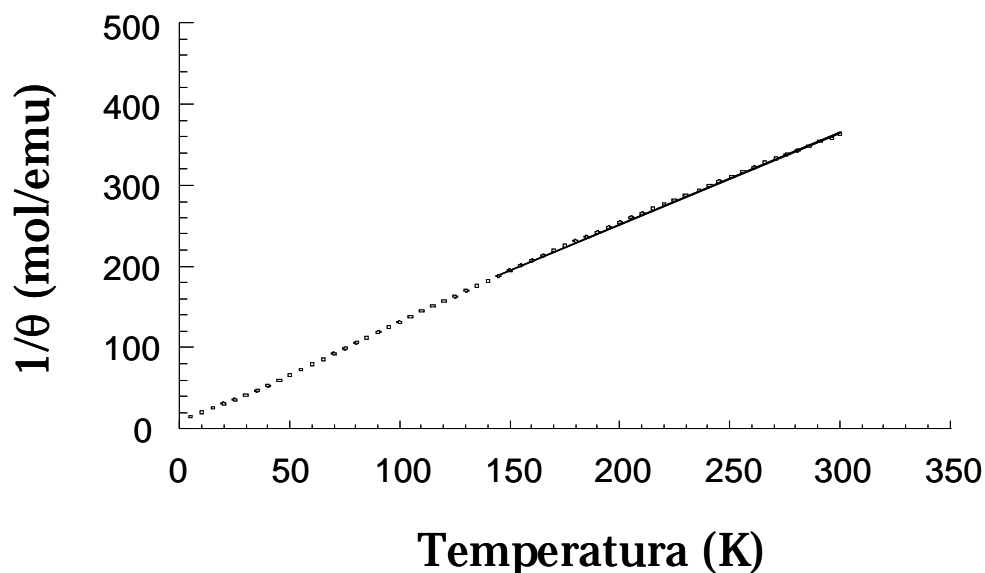


Fig. 5.6: Representació de la inversa de la susceptibilitat magnètica del Li_7MnN_4 , mesurada a $H = 20000\text{ G}$, respecte la temperatura, i ajust a la llei de Curie-Weiss de les dades corresponents a temperatures superiors a 150K.

A partir de la inversa del pendent d'aquesta recta s'ha calculat un moment magnètic efectiu, σ_{ef} , de 2.67 MB. Aquest valor resulta lleugerament

inferior al teòric per a una configuració d^2 , és a dir, estat d'oxidació +5, pel manganès, i suposant únicament una contribució *spin only*: $\sigma_{\text{teòr}} = 2.83$ MB, així com també al presentat per Niewa *et al.* en un estudi paral·lel al nostre ($\sigma_{\text{ef}} = 2.79$ MB) [5].

5.5.- CARACTERITZACIÓ ESTRUCTURAL DEL Li_7MnN_4 PER DIFRACCIÓ DE POLS.

El diagrama de difracció de raigs X de pols de Li_7MnN_4 es presenta en la figura 5.7, indexat segons la superestructura de tipus antilfluorita ordenada amb el grup espacial de simetria determinat per Nishijima [2], el $P\bar{4}3n$.

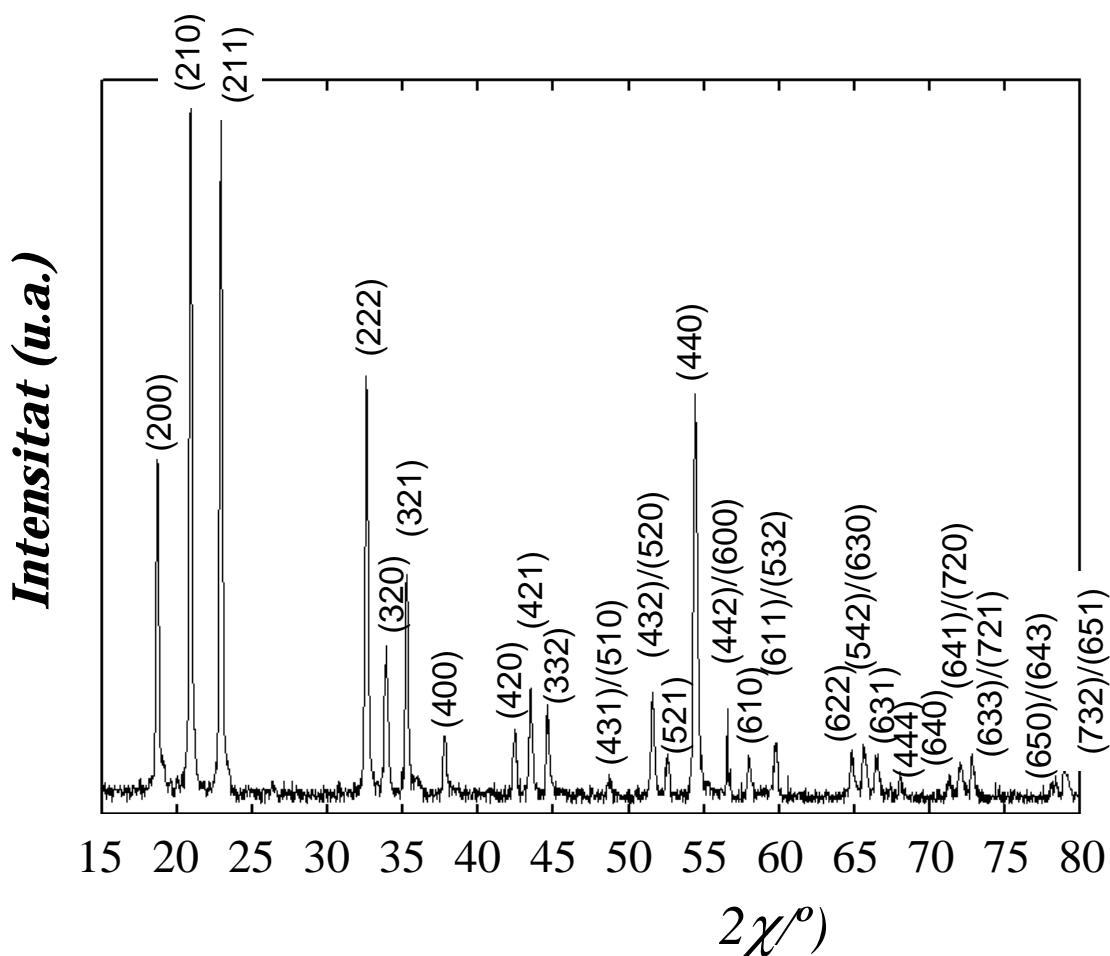


Fig. 5.7: Difractograma de raigs X de pols del Li_7MnN_4 . Es mostra la indexació corresponent al grup d'espai $P\bar{4}3n$.

Com ja hem comentat amb anterioritat, l'afinament estructural d'aquesta fase existent a la bibliografia s'havia realitzat en una mostra amb una quantitat important d'impureses i és poc acurat, ja que ni tan sols descriu els factors d'acord [2]. Amb l'objectiu de millorar la qualitat d'aquesta determinació estructural s'ha dut a terme un afinament de l'estructura a partir de dades de Difracció de Neutrons de pols.

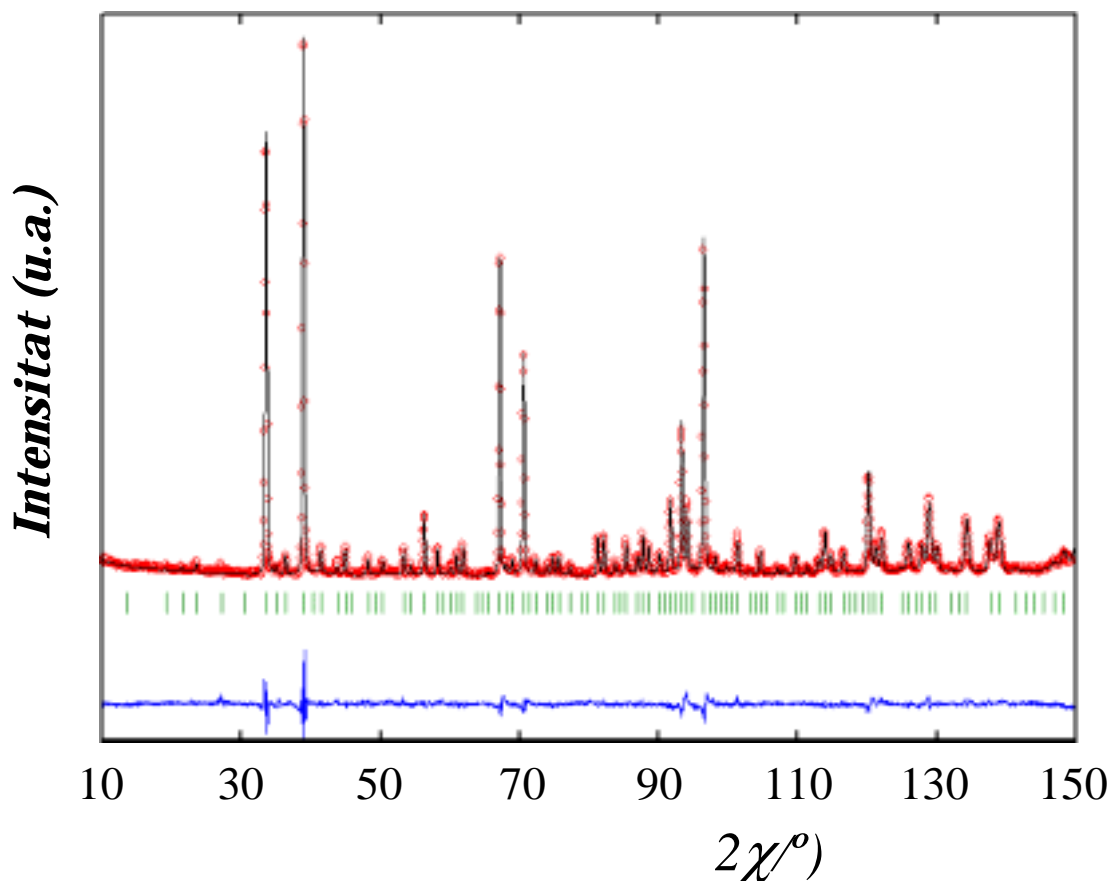


Fig. 5.8: Diffractograma de neutrons de pols del Li_7MnN_4 (dades del difractòmetre D2B de l'ILL, $\zeta = 1.594 \text{ \AA}$) i resultats de l'afinament Rietveld considerant una cel·la amb grup espacial $P43n$ i paràmetre de cel·la $a = 9.5548(3) \text{ \AA}$: diffractograma experimental (punts), diffractograma calculat (línia contínua), diferència yobs-ycalc (línia inferior) i reflexions de Bragg (línies verticals).

Aquest afinament s'ha fet mitjançant el mètode Rietveld combinant els diffractogrames obtinguts en dos difractòmetres diferents a l'Institut Laue-Langevin de Grenoble: el D20 i el D2B, i emprant com a model l'estructura descrita per Nishijima [2]. A la figura 5.8 es mostra el diffractograma experimental corresponent al D2B juntament amb el calculat i la corresponent

diferència entre tots dos. Convé remarcar l'existència d'una contaminació d'un 0.5% de $\zeta/2$ en la radiació de neutrons, la qual ha estat inclosa en l'afinament i comporta l'aparició d'un gran nombre de petites reflexions extres en el difractograma.

El grup d'espai proposat, $P\bar{4}3n$, i el paràmetre cel·la, 9.5548(3) Å, permeten una correcta indexació de totes les reflexions a excepció d'un petit pic a $2\chi - 22.5^\circ$ el qual apareix a angles molt similars a la impuresa també observada en el difractograma de neutrons del $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$ i que, com ja s'ha esmentat en el seu moment, podria ser resultat de l'existència de petites impureses de carboni en els reactius que reaccionarien amb el Li_3N de partida per produir Li_2CN_2 [9].

Taula 5.1: Resum dels resultats de l'afinament Rietveld del Li_7MnN_4 (veure apèndix 1) combinant els difractograms de difracció de neutrons dels difractòmetres D20 i D2B de l'ILL.

Grup espacial: $P\bar{4}3n$

Paràmetre de cel·la: $a = 9.5548(3)$ Å

Z = 8

Àtom	Posició	x	y	z	B _{iso} (Å ²)	Multipl.
Li1	<i>6b</i>	0.0000	1/2	1/2	1.000	6
Li2	<i>6d</i>	1/4	0.0000	1/2	1.000	6
Li3	<i>8e</i>	0.233(3)	0.233(3)	0.233(3)	1.000	8
Li4	<i>24i</i>	0.252(3)	0.236(3)	-0.014(3)	1.000	24
Li5	<i>12f</i>	0.257(5)	0.0000	0.0000	1.000	12
Mn1	<i>6c</i>	1/2	0.0000	1/4	0.500	6
Mn2	<i>2a</i>	0.0000	0.0000	0.0000	0.500	2
N1	<i>24i</i>	0.3582(2)	0.3811(12)	0.1085(6)	0.800	24
N2	<i>8e</i>	0.1095(6)	0.1095(6)	0.1095(6)	0.800	8

Reflexions independents:
177 (D2B)/320 (D20)

Paràm. afinats al darrer cicle: 26

Factors d'acord:

$R_p = 5.01$ (D2B)/4.29 (D20)

$R_{wp} = 6.47$ (D2B)/6.09 (D20)

$R_e = 3.91$ (D2B)/1.79 (D20)

$\theta^2 = 2.74$ (D2B)/11.6 (D20)

Després de l'ajust de perfil preliminar, s'han afinat les posicions atòmiques. Després, s'ha intentat afinar els factors B_{iso} imposant que el seu valor fos igual per a un mateix tipus d'element, però aquests intents han resultat ser infructuosos, pel que s'han fixat als indicats a la Taula 5.1.

Posteriorment, s'ha provat d'afinar les ocupacions per a cada posició. Malauradament, aquest afinament tampoc ha estat possible, fet que ha forçat també a fixar-los als valors indicats a la Taula 5.1. En ambdós casos, l'origen de les dificultats en l'afinament sembla ésser l'alt coeficient d'absorció dels neutrons que presenta el liti, el qual genera un soroll de fons difícil de corregir¹.

L'estructura cristal·lina del Li_7MnN_4 es presenta a la figura 5.9. Els resultats de l'afinament milloren els presentats per Nishijima *et al.* [2], i són comparables als obtinguts per Niewa *et al* mitjançant Difracció de Raigs X de monocristall durant la realització d'aquest treball [5], ja que s'obtenen distàncies i angles d'enllaç similars (Taulas 5.2, 5.3 i 5.4).

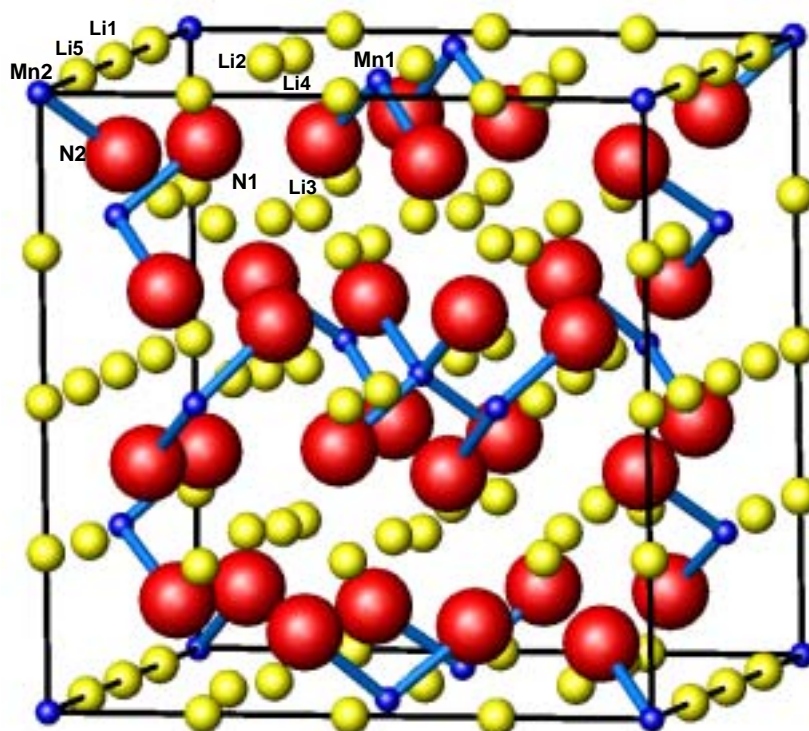


Fig. 5.9: Representació de la cel·la unitària del Li_7MnN_4 . ● : Li; ● : Mn; ● : N.

¹ $\omega_{abs, Li} = 70.5$; $\omega_{abs, Mn} = 13.3$; $\omega_{abs, N} = 1.90$ [10].

Taula 5.2: Distàncies d'enllaç seleccionades (en Å) determinades a partir de l'afinament Rietveld de dades de Difracció de Neutrons del Li_7MnN_4 , i comparació amb les obtingudes per Difracció de Raigs X de monocristall [5].

Distància	Difr. neutrons de pols	Difr. raigs X monocristall
Mn2-N2	4 x 1.808(6)	4 x 1.810(4)
Mn1-N1	4 x 1.852(4)	4 x 1.826(3)
Li5-N2	2 x 2.06(4)	2 x 2.086(5)
Li5-N1	2 x 2.16(3)	2 x 2.164(5)
Li2-N1	4 x 2.121(4)	4 x 2.122(2)
Li1-N1	4 x 2.045(4)	4 x 2.037(2)
Li3-N1	3 x 2.21(3)	3 x 2.220(3)
Li3-N2	1 x 2.05(3)	1 x 2.050(8)
Li4-N1	1 x 2.05(3)	1 x 2.042(6)
Li4-N1	1 x 2.08(3)	1 x 2.096(5)
Li4-N1	1 x 2.14(3)	1 x 2.154(6)
Li4-N2	1 x 2.18(3)	1 x 2.192(6)

El valor mitjà de la distància Li-N (2.11(6) Å, Taula 5.1) en el Li_7MnN_4 és lleugerament inferior a la suma dels valors dels radis iònics d'ambdós elements prenent els valors descrits per Baur (2.16 Å) [11], però propera a la publicada en altres nitrurs i oxinitrurs amb superestructura de tipus antiferroita, com el $\nu\text{-Li}_7\text{VN}_4$ (\bar{d} (Li-N) = 2.12(11) Å) [12], o el $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$ (\bar{d} (Li-N) = 2.10(8) Å).

Pel que fa a la distància Mn-N, el seu valor mitjà (1.83(2) Å) resulta coherent amb la suma dels respectius radis iònics (1.87 Å, prenent el valor de Baur pel nitrur [11] i el de Shannon pel Mn(V) i coordinació tetraèdrica, $r_{\text{Mn(V)}} = 0.33$ Å [13]). El fet que el Li_7MnN_4 sigui l'únic nitrur conegut que conté Mn(V) dificulta la comparació d'aquesta distància amb la d'altres nitrurs ternaris, ja que els únics que es coneixen amb el manganès en coordinació tetraèdrica, el $\text{Ce}_2[\text{MnN}_3]$, el $\text{U}_2[\text{MnN}_3]$ i el $\text{Th}_2[\text{MnN}_3]$ [14, 15], contenen Mn(II). En aquests, la distància Mn-N oscil·la entre 1.84 Å i 2.04 Å, valors lleugerament superiors als obtinguts pel Li_7MnN_4 , fet consistent amb la important diferència en l'estat d'oxidació formal del manganès.

Els valors d'angles d'enllaç (taules 5.3 i 5.4) obtinguts confirmen tant la coordinació cúbica distorsionada pels anions nitrur, com la tetraèdrica pels cations. En el cas d'aquesta darrera, s'observa una tendència a una menor regularitat i major distorsió de la geometria ideal en els tetràedres [LiN₄] que en els [MnN₄]. Aquest mateix fenomen ja ha estat posat de manifest en el capítol anterior d'aquesta memòria, quan hem discutit la geometria dels tetràedres [CrN₄] i [LiN_{4-x}O_x] en el Li₁₄Cr₂N₈O (també descrit a [16]), i ha estat descrit també en altres nitrurs i oxinitrurs d'estructura antifluorita amb diferents metalls de transició, com el v-Li₇VN₄ [12], el Li₇TaN₄ [17], el Li₇NbN₄ [18], o el Li₁₆Nb₂N₈O [19] i el Li₁₆Ta₂N₈O [20].

Taula 5.3: Angles d'enllaç anió-catió-anió seleccionats determinats a partir de l'afinament Rietveld de dades de Difracció de Neutrons del Li₇MnN₄, i comparació amb els obtinguts per Difracció de Raigs X de monocristall [5].

Angle	Difr. neutrons de pols	Difr. raigs X monocristall
N2-Mn2-N2	6 x 109.5(5)∇	6 x 109.47∇
N1-Mn1-N1	4 x 108.3(3)∇	4 x 108.35(6)∇
	2 x 111.9(2)∇	2 x 111.7(1)∇
N1-Li1-N1	2 x 97.3(3)∇	2 x 95.79(15)∇
	2 x 113.1(2)∇	2 x 113.21(12)∇
	2 x 118.8(3)∇	2 x 120.33(10)∇
N1-Li2-N1	2 x 107.1(3)∇	2 x 106.54(9)∇
	4 x 110.7(3)∇	4 x 110.96(4)∇
N1-Li3-N1	3 x 116.7(11)∇	3 x 107.52(18)∇
N1-Li3-N2	3 x 112.1(12)∇	3 x 111.36(17)∇
N1-Li4-N1	1 x 93.3(12)∇	1 x 91.3(3)∇
	1 x 111.6(11)∇	1 x 110.7(2)∇
	1 x 115.2(11)∇	1 x 117.2(3)∇
	1 x 110.3(12)∇	1 x 110.7(2)∇
	1 x 112.0(11)∇	1 x 111.2(2)∇
N1-Li4-N2	1 x 113.0(11)∇	1 x 113.6(2)∇
	1 x 109.1(12)∇	1 x 109.5(3)∇
	2 x 110.6(13)∇	2 x 110.54(9)∇
N1-Li5-N1	2 x 117.2(13)∇	2 x 117.65(8)∇
	1 x 91.4(15)∇	1 x 90.2(4)∇
N2-Li5-N2		

Taula 5.4: Angles d'enllaç catió-anió-catió seleccionats determinats a partir de l'afinament Rietveld de dades de difracció de neutrons del Li_7MnN_4 , i comparació amb els obtinguts per difracció de raigs X de monocristall [5].

Angle	Difr. neutrons de pols	Difr. raigs X monocristall
Li1-N1-Li2	1 x 69.93(14)∇	1 x 70.12(7)∇
Li1-N1-Li3	1 x 171.2(18)∇	1 x 170.08(15)∇
Li1-N1-Li4	1 x 103.8(14)∇	1 x 104.05(16)∇
	1 x 113.7(16)∇	1 x 114.19(16)∇
	1 x 115.6(15)∇	1 x 116.45(16)∇
Li1-N1-Li5	1 x 66.0(9)∇	1 x 65.10(16)∇
Li1-N1-Mn1	1 x 75.42(15)∇	1 x 73.23(7)∇
Li2-N1-Li3	1 x 103.1 (15)∇	1 x 102.71(10)∇
Li2-N1-Li4	1 x 68.0(10)∇	1 x 68.34(15)∇
	1 x 69.2(12)∇	1 x 69.41(15)∇
	1 x 164.1(17)∇	1 x 161.5(2)∇
Li2-N1-Li5	1 x 101.3(8)∇	1 x 100.33(12)∇
Li2-N1-Mn1	1 x 116.29(15)∇	1 x 117.60(10)∇
Li3-N1-Li4	1 x 67.1(16)∇	1 x 66.4(2)∇
	1 x 68.1(16)∇	1 x 67.9(2)∇
	1 x 69.7(17)∇	1 x 68.3(2)∇
Li3-N1-Li5	1 x 111(2)∇	1 x 110.8(2)∇
Li3-N1-Mn1	1 x 113.0(16)∇	1 x 113.57(13)∇
Li4-N1-Li4	1 x 96(2)∇	1 x 93.1(3)∇
	1 x 106(2)∇	1 x 106.28(14)∇
	1 x 118(2)∇	1 x 118.45(12)∇
Li4-N1-Li5	1 x 64.1(14)∇	1 x 63.84(17)∇
	1 x 70(2)∇	1 x 69.75(17)∇
	1 x 169(2)∇	1 x 168.43(19)∇
Li4-N1-Mn1	1 x 78.9(14)∇	1 x 79.41(16)∇
	1 x 79.5(12)∇	1 x 80.88(19)∇
	1 x 174.6(18)∇	1 x 173.30(17)∇
Li5-N1-Mn1	1 x 111.0(19)∇	1 x 110.88(11)∇
Li3-N2-Li4	3 x 68.0(17)∇	3 x 69.21(16)∇
Li3-N2-Li5	3 x 100(2)∇	3 x 99.85(18)∇
Li3-N2-Mn2	1 x 180.0(19)∇	1 x 180.00(15)∇
Li4-N2-Li4	3 x 107(2)∇	3 x 108.12(17)∇

Li4-N2-Li5	3 x 65.1(16)∇ 3 x 69(2)∇ 3 x 168(2)∇	3 x 64.45(16)∇ 3 x 68.43(15)∇ 3 x 168.8(3)∇
Li4-N2-Mn2	3 x 111.9(16)∇	3 x 110.79(16)∇
Li5-N2-Li5	3 x 117(3)∇	3 x 117.14(10)∇
Li5-N2-Mn2	3 x 80(2)∇	3 x 80.15(18)∇

5.6.- ESTUDI DELS ENTORNS LOCALS DEL LITI I EL MANGANÈS EN EL Li_7MnN_4 .

En paral·lel a l'afinament Rietveld de les dades de Difracció de Neutrons s'han realitzat experiments de RMN-MAS de ^6Li i d'espectroscòpia EXAFS en el llindar d'absorció del manganès per tal d'obtenir informació de tipus local sobre la coordinació, respectivament, del liti i el manganès, així com sobre les seves interaccions amb els àtoms del seu entorn.

5.6.1.- *Estudi de l'entorn químic del manganès per espectroscòpia EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure).*

Els ajusts per mínims quadrats tant del senyal EXAFS com de la seva transformada de Fourier (Fig. 5.10) s'han realitzat emprant l'estructura cristal·logràfica del Li_7MnN_4 obtinguda per Difracció de Neutrons de pols com a model, pel que s'han considerat només fenòmens de dispersió simple (a dos cossos) de tipus Mn-N, en el cas de la primera esfera de coordinació, i de tipus Mn-Li, en el cas de la segona.

Els resultats d'aquest afinament (Taula 5.5) per a la primera esfera de coordinació mostren que el manganès presenta una coordinació tetraèdrica i un enllaç Mn-N de 1.825 ± 0.005 Å, valor molt proper a la mitjana de les distàncies Mn-N determinades a partir de l'afinament Rietveld amb dades de Difracció de Neutrons ($1.83(2)$ Å, veure Taula 5.2). En el cas de la segona esfera de

coordinació, trobem sis àtoms de liti a 2.55 ± 0.01 Å de distància. Aquests resultats són coherents amb les dades estructurals de l'apartat 5.5. Segons aquestes, els àtoms en la posició Mn1 presenten quatre cations liti en posició Li4 i dos en posició Li1 a una distància mitjana de $2.45(5)$ Å, mentre els de la posició Mn2 presenten sis cations liti en posició Li5 a una distància de 2.48 Å.

D'altra banda, el tractament de dades també permet afinar els factors de Debye-Waller, que donen una idea de l'agitació tèrmica del corresponent enllaç i del desordre estructural del compost. Aquests són de 0.002 ± 0.0007 Å² per als enllaços Mn-N i de 0.0045 ± 0.0017 Å², valors que són de l'ordre de magnitud esperat per a aquesta estructura.

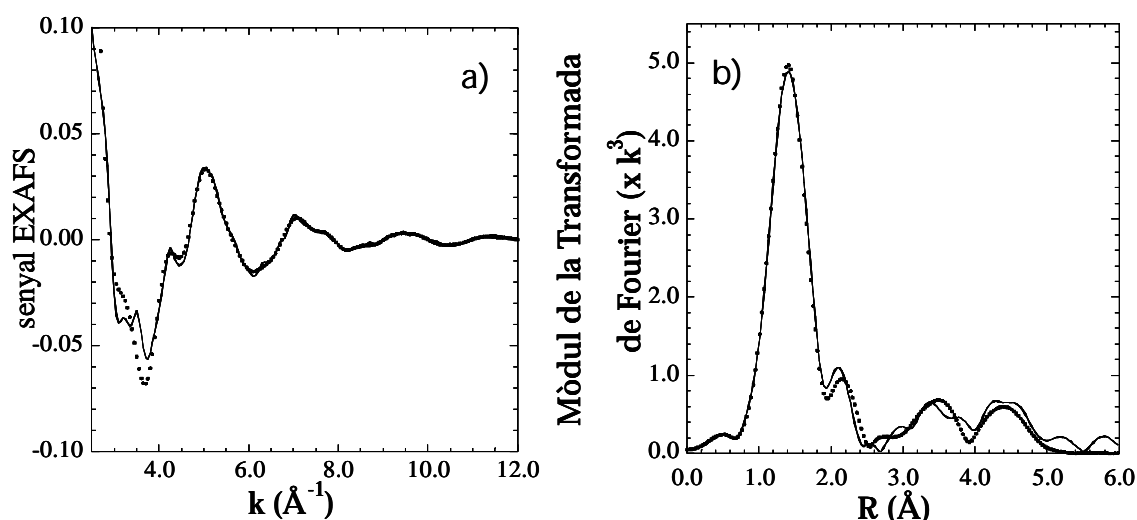


Fig. 5.10: Ajust per mínims quadrats de a) el senyal EXAFS; b) el mòdul de la transformada de Fourier del senyal EXAFS. Línia contínua: dades experimentals. Línia discontinua: resultat de l'ajust.

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

N	Mn-X	R (Å)	ω^2 (Å ²)
4	N	1.825 ± 0.005	0.002 ± 0.0007
6	Li	2.55 ± 0.01	0.0045 ± 0.0017

5.6.2.- Estudi de l'entorn químic del liti per Ressonància Magnètica Nuclear de ${}^6\text{Li}$ amb Rotació a l'Angle Màgic (RMN-MAS).

L'espectre de RMN-MAS del Li_7MnN_4 mostra 6 ressonàncies principals (Fig. 5.11), a desplaçaments químics (τ) de 1333.3 ppm, 1208.3 ppm, 861.1 ppm, 597.2 ppm, 347.2 ppm i 3.7 ppm., respectivament. La resta de pics s'assignen a les anomenades *bandes laterals de rotació*, les quals corresponen a "ecos" de les ressonàncies principals i són fàcils d'identificar perquè la seva posició varia amb la velocitat de rotació de la mostra.

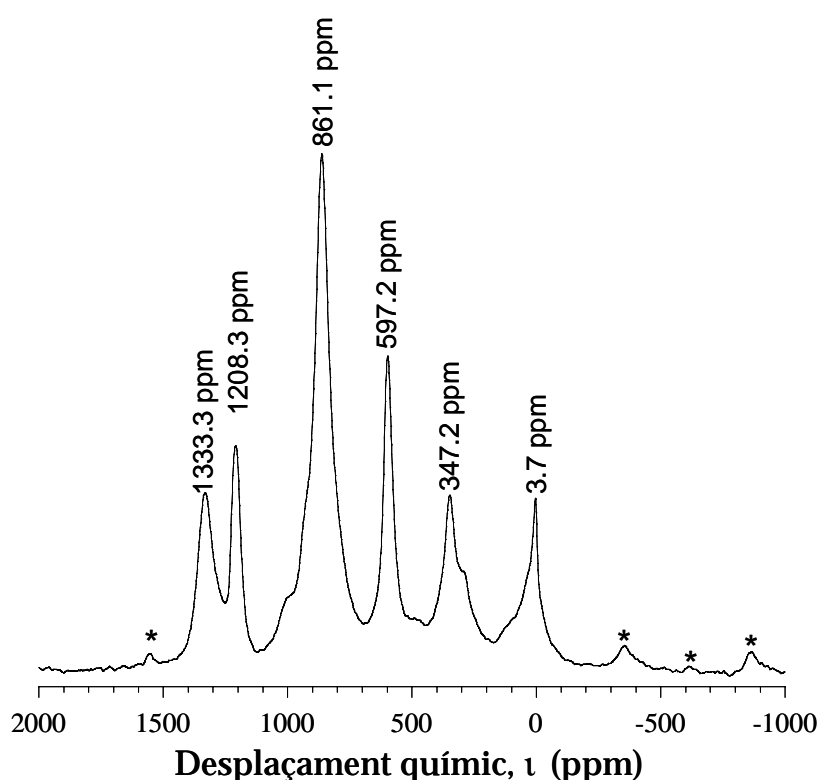


Fig. 5.11: Espectre de RMN-MAS de ${}^6\text{Li}$ del Li_7MnN_4 adquirit a temperatura ambient amb una velocitat de rotació de 35 kHz. S'indiquen els desplaçaments químics de les ressonàncies principals, mentre que s'assenyalen amb un * les bandes laterals de rotació.

Inicialment, no és possible saber si totes les ressonàncies es deuen a una mateixa fase, pel que s'han realitzat adquisicions a diferents temperatures per seguir-ne l'evolució. Quan es duu a terme aquest estudi s'observa que, en augmentar la temperatura tots els pics, tret dels corresponents a desplaçaments químics de 347.2 ppm i 3.7 ppm, coalesceixen progressivament en un de sol centrat a 512.9 ppm (Fig. 5.12). En conseqüència, podem concloure que les

ressonàncies a 1333.3 ppm, 1208.3 ppm, 861.1 ppm i 597.2 ppm pertanyen al Li_7MnN_4 . Per la seva banda, el pic a 347.2 ppm varia la seva posició al llarg de l'experiment, fet que denota el caràcter paramagnètic de Curie del compost que el genera, pel que la seva coalescència sembla previsible a valors de temperatura majors i també es pot atribuir al compost estudiat. Quan refredem novament la mostra fins a 25°C, l'espectre obtingut és idèntic al de partida.

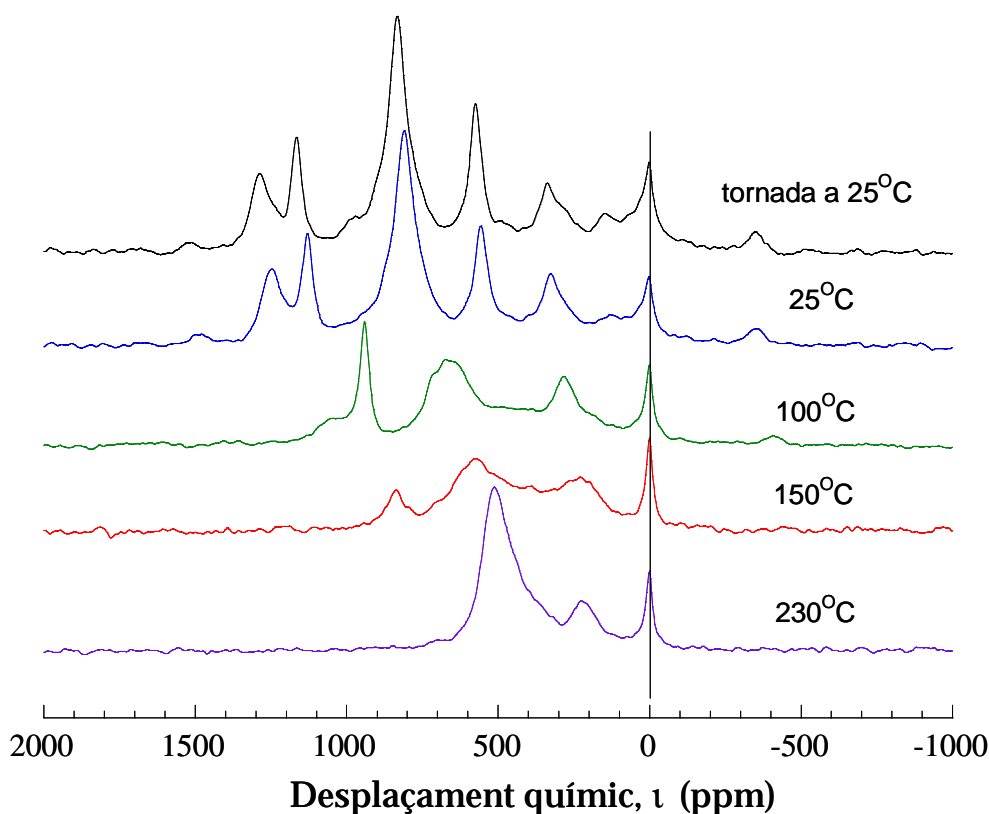


Fig. 5.12: Espectres de RMN-MAS de ${}^6\text{Li}$ del Li_7MnN_4 adquirits a diferents temperatures amb una velocitat de rotació d aproximadament 9 kHz.

La posició de la ressonància propera 0 ppm roman inalterada al llarg de tot el rang de temperatures, fet indicatiu que correspon a una fase diferent. Aquesta absència de variació de la seva posició amb la temperatura, juntament amb el seu desplaçament químic proper al de la referència de LiCl , ens fan concloure que aquesta segona fase té un comportament diamagnètic. És molt probable que la impuresa que genera aquesta reflexió sigui la mateixa que s'observa tant en els difractogrames de neutrons tant del Li_7MnN_4 (apartat 5.5) com del $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$ (apartat 4.4.1 del capítol anterior), i que podria ser Li_2CN_2 .

En conseqüència, sembla clar que el Li_7MnN_4 presenta 5 ressonàncies isotròpiques, cada una corresponent a un entorn químic del liti diferent, fet que és coherent amb la presència de cinc posicions cristal·logràfiques per a aquest element en l'estructura.

Partint de la base que l'àrea de cada pic en RMN és directament proporcional a la quantitat d'àtoms de liti que presenten el corresponent entorn químic, podem fer una primera assignació de cada ressonància a una posició cristal·logràfica contrastant la intensitat dels pics observats i la multiplicitat de les diferents posicions (veure Taula 5.1). Primerament, atribuïm el pic més intens, a 861.1 ppm, a la posició Li4, ja que aquesta és la que presenta a una multiplicitat major, 24. Si normalitzem la seva àrea a aquest valor, la integració de la resta de pics dóna els valors que es mostren a la Taula 5.5. Comparant aquests resultats amb els presentats a la Taula 5.1, podem completar una assignació de tots els pics de manera gairebé unívoca. Així, el següent pic amb major àrea és el corresponent a $\tau = 1333.3$ ppm, i correspondrà a la posició amb el segon valor més gran de multiplicitat, la Li5. La posició Li3, de multiplicitat 8, s'assigna a la ressonància a 597.2 ppm, ja que presenta una àrea normalitzada propera a aquest valor. Arribats a aquest punt, l'assignació no es pot completar perquè hi ha dues posicions amb igual valor de multiplicitat, la Li1 i la Li2, i dos pics, a 347.2 i 1208.3 ppm, amb un valor d'àrea similar.

Taula 5.6: Desplaçaments químics observats en l'espectre RMN-MAS de ^6Li del Li_7MnN_4 i assignació a les posicions cristal·logràfiques de liti presents en el compost (Taula 5.1).

τ (ppm)	Àrea normalitzada	Posició
347.2	6.1	Li1 o Li2
597.2	8.1	Li3
861.1	24	Li4
1208.3	5.6	Li1 o Li2
1333.3	9.0	Li5

Per tal de poder assignar aquests dos pics, cal tenir en compte la geometria al voltant de cada àtom de liti, ja que, per tal que un catió diamagnètic com el liti doni lloc a un desplaçament químic diferent de zero, cal que pateixi acoblaments magnètics amb els àtoms del seu entorn. Així doncs, cal analitzar l'acoblament dels orbitals dels àtoms de manganès de la segona esfera de coordinació amb els dels àtoms de liti a través dels àtoms de nitrogen als quals ambdós estan enllaçats. Els angles d'enllaç Li-N-Mn de valors propers a 90° resulten en una transferència de densitat de spin positiva dels orbitals d del manganès, als p del liti, i, consegüentment, contribuiran positivament al valor de desplaçament químic. Per contra, si aquest angle és proper a 180° la transferència de densitat de spin canvia de signe i, com a resultat, el desplaçament químic se situarà a valors menors. Els angles compresos entre 90° i 180° donaran lloc a un efecte gairebé nul en el desplaçament químic de la corresponent ressonància, degut a la feble transferència de densitat de spin entre els orbitals.

Prenent les dades d'angles d'enllaç detallades a la taula 5.4, veiem, primerament, que la posició cristal·logràfica de liti que presenta major nombre d'angles propers a 90° és la Li5 (tres de 80°). Això concorda perfectament amb el fet que sigui la ressonància que aparegui a desplaçaments químics més grans (1333.3 ppm).

La comparació entre les posicions Li1 i Li4 resulta més difícil. En el primer cas, existeix un sol angle amb Li1-N-Mn de 75.3° d'efecte positiu en el valor de ν , mentre que en el segon hi ha dos angles d'enllaç de 79° i un de 174.6° d'efecte negatiu en ν , i tres de 111.9° d'efecte nul. Com que la diferència en la multiplicitat de les dues posicions és molt gran, resulta senzill resoldre aquest dilema, motiu pel qual assignem la ressonància a 1208.3 ppm a la posició Li1, i la corresponent a 861.1, a la Li4.

La posició Li3 forma un angle de 113° amb N1 i Mn1, i un de 180° amb N2 i Mn2, així que, tot i presentar un comportament paramagnètic que resultarà

en un valor de ρ diferent de zero, la transferència de densitat de spin serà negativa. Aquest fet és coherent amb l'assignació a aquesta posició de la ressonància de $d = 597.2$ ppm realitzada basant-nos en la multiplicitat de la posició cristal·logràfica.

Finalment, la posició Li2 només presenta un sol angle Li-N-Mn de 116.3° . Com hem dit, aquest valor no afavoreix la transferència de spin, pel que es pot considerar que els àtoms de liti en aquesta posició tindran un feble acoblament magnètic o, el que és equivalent, seran els que presentaran un desplaçament químic menor (347.2 ppm).

En conclusió, l'anàlisi combinada de la multiplicitat i la geometria de coordinació de les diferents posicions cristal·logràfiques del liti en el Li_7MnN_4 ens ha permès l'assignació total de les ressonàncies a aquestes posicions.

Com a darrer pas en aquest estudi, s'han dut a terme una sèrie d'experiments de RMN-MAS en 2D, que poden permetre determinar quins entorns de liti estan connectats entre si (Fig. 5.13). La diagonal d'aquest espectre correspon a l'espectre en 1D. Per a l'anàlisi dels resultats cal traçar dues rectes perpendiculars als eixos del gràfic que es creuin sobre alguna de les ressonàncies a les regions fora d'aquesta diagonal. Aquestes rectes connectaran les posicions cristal·logràfiques entre les quals existeix un camí de difusió. A partir d'aquesta anàlisi de les dades, es dedueix que aquest camí existeix entre la posició Li1 i la Li5, entre la Li5 i la Li4, i entre la Li4 i la Li3. El fet que la difusió de liti en l'estructura seguint el camí $\text{Li1} \Downarrow \text{Li5} \Downarrow \text{Li4} \Downarrow \text{Li3}$ sigui possible molt probablement afavoreix la desintercalació/intercalació de liti en l'estructura i està d'acord amb les interessants propietats electroquímiques que presenta aquest compost i que es descriuen en els apartats següents.

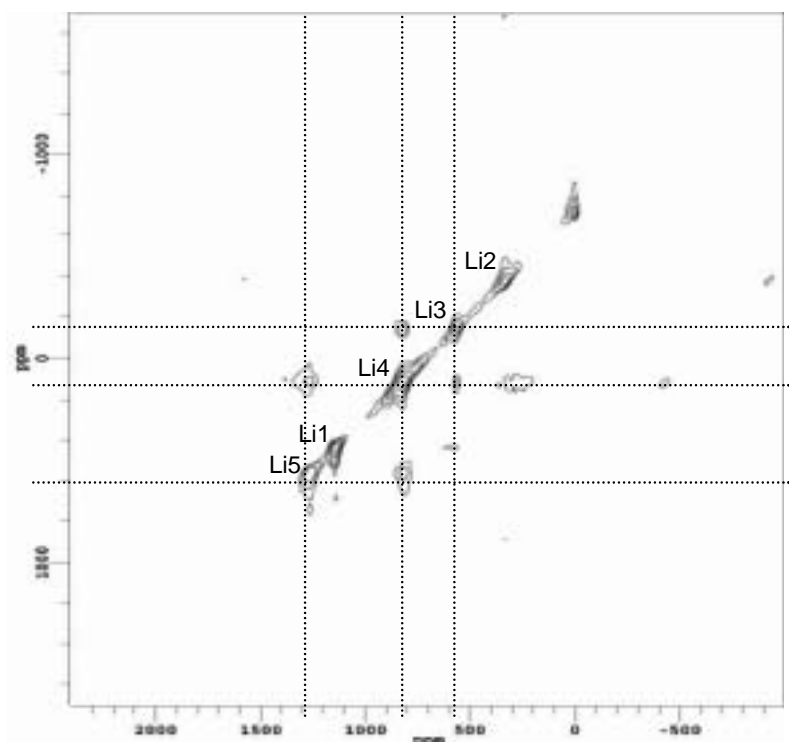


Fig. 5.13: Espectres de RMN MAS de ^6Li en 2D del Li_7MnN_4 adquirits amb una velocitat de rotació d aproximadament 35 kHz. S'assignen les resonàncies en 1D a les corresponents posicions cristal·logràfiques del liti.

5.7.- CARACTERITZACIÓ ELECTROQUÍMICA DEL Li_7MnN_4 .

Els assaigs electroquímics emprant Li_7MnN_4 com a material d'elèctrode descrits a la bibliografia s'han realitzat en una finestra de potencial d'entre 1.7 i 0.8 V [2] o bé d'entre 1.5 i 0.5 V [3] vs. Li^+/Li^0 . En el nostre cas, i per tal de completar l'estudi electroquímic existent, es va decidir ampliar aquest rang realitzant experiments entre 4 i 0 V respecte Li^+/Li^0 .

L'oxidació del Li_7MnN_4 fins a 4 V dona lloc a l'obtenció d'una elevada capacitat de més de 1200 mAh/g (Fig. 5.14). Com en el cas del $\text{Li}_{10}\text{CrN}_4\text{O}_2$ i el $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$, aquests valors són massa alts com per a ésser deguts a una desintercalació de liti segons un mecanisme clàssic i la reacció produïda és, anàlogament a l'observat pel segon, totalment irreversible. Al llarg d'aquest procés s'han observat dos *plateaus*: un a 1.18 V, ja descrit als estudis anteriors; i

un segon a 1.8 V. El fet que el voltatge es mantingui constant amb la composició al llarg d'aquests processos s'associa directament a què ambdós són de tipus bifàsic (veure apèndix 2). En canvi, l'evolució contínua amb la composició del voltatge entre aquests dos *plateaus* indica, a priori, l'existència d'una sola fase en la reacció de desintercalació.

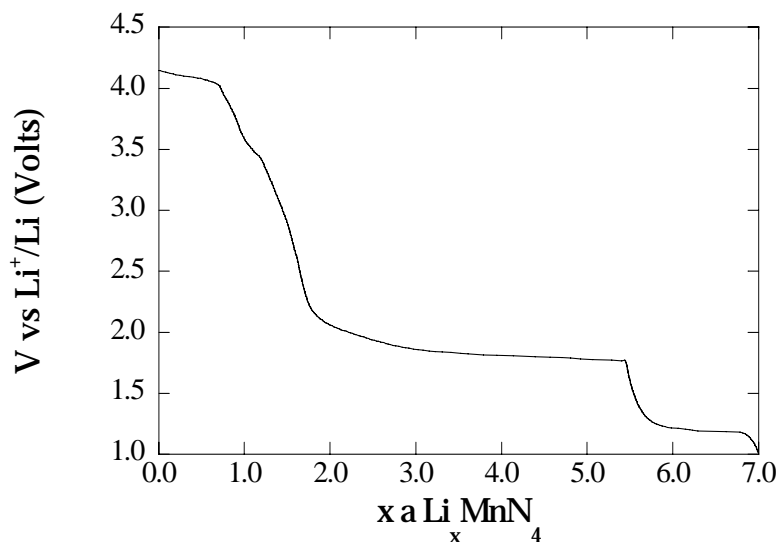


Fig. 5.14: Perfil voltatge-composició de la oxidació fins a 4 V respecte a Li⁺/Li⁰ en mode galvanostat a C/10, d'un elèctrode preparat amb Li₇MnN₄ emprant liti metall com a contraelèctrode.

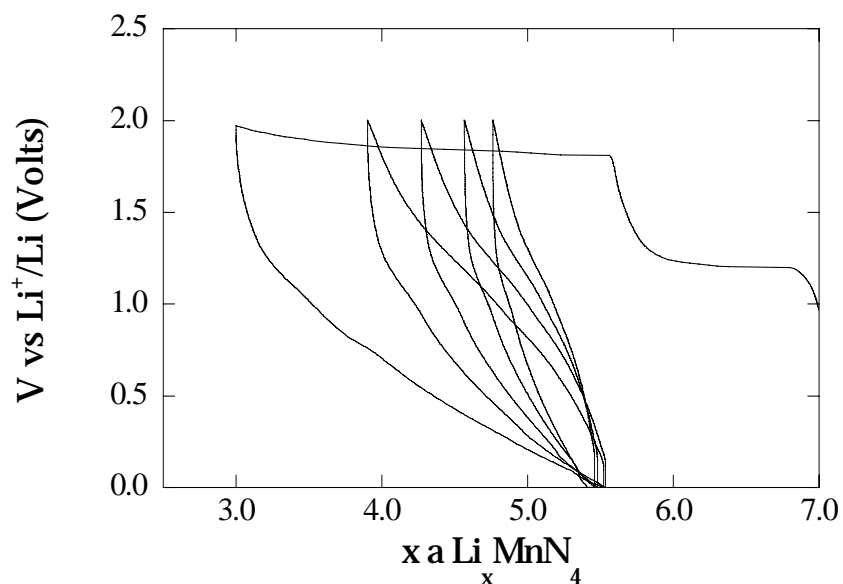


Fig. 5.15: Perfil voltatge-composició entre 2.2 i 0 V respecte a Li⁺/Li⁰ en mode galvanostat a C/10, d'un elèctrode preparat amb Li₇MnN₄ emprant liti metall com a contraelèctrode.

En fer diversos cicles d'oxidació-reducció limitant el voltatge de treball a 2.2 V respecte Li^+/Li^0 hem pogut avaluar la reversibilitat del procés que té lloc a 1.8 V. La forma de la corba resultant indica que, un altre cop, els canvis que tenen lloc a aquest potencial no poden ser revertits. Això es manifesta en una pèrdua de gairebé el 80% de la capacitat inicial després de només cinc cicles (Fig. 5.15).

Finalment, limitant la finestra de potencial entre 1.6 V i 0 V (Fig. 5.16), la desintercalació de liti sí que és reversible i es pot reintercalar tot el liti extret quan es redueix del compost.

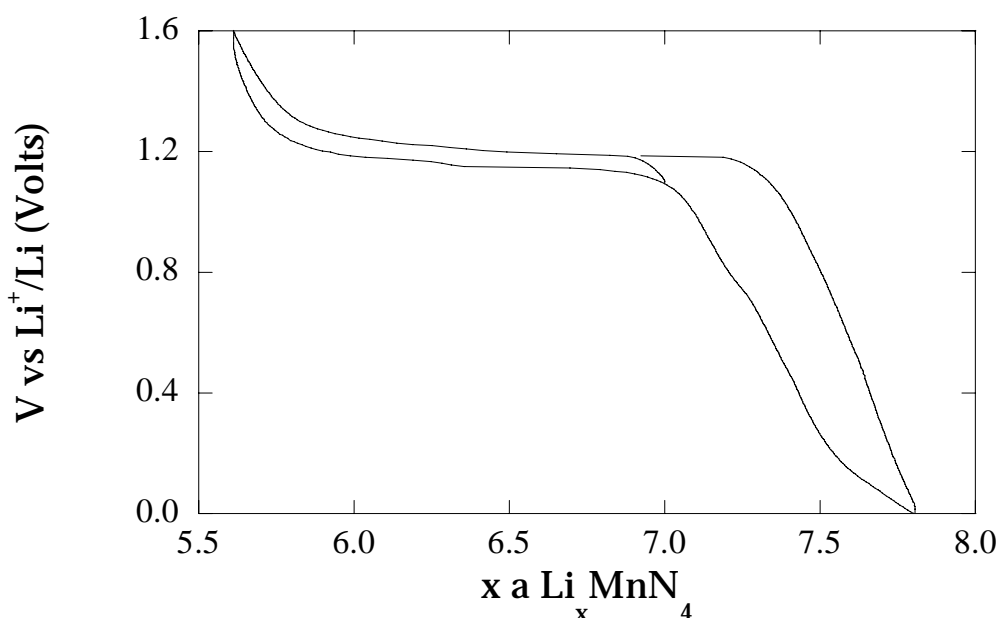


Fig. 5.16: Primer cicle del perfil voltatge-composició entre 1.6 i 0 V respecte a Li^+/Li^0 , en mode galvanostat a C/10, d'un elèctrode preparat amb Li_7MnN_4 emprant liti metall com a contraelèctrode.

D'altra banda, tot i que, degut a l'absència de vacants catióniques en el Li_7MnN_4 , no s'esperava cap mena d'intercalació més enllà de la composició inicial, s'ha fet disminuir el potencial fins a 0 V per tal de veure si té lloc algun tipus de reacció de conversió. La forma de la corba resultant indica que la capacitat obtinguda és bàsicament deguda a la presència de carbó SP que s'utilitza com a additiu conductor en les bateries d'assaig també anàlogament al que s'ha observat en el $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$ i en les mostres assajades en el sistema Li-Ti-

N-O. Això semblaria indicar que en el tipus de nitrurs i oxinitrurs estudiat en aquesta Tesi Doctoral les reaccions de conversió no estan afavorides.

Per tal d'obtenir informació addicional sobre els processos electroquímics reversibles tot just descrits, s'han realitzat experiments en mode potenciostat (Tècnica de Titulació Potenciostàtica Intermitent, PITT) entre 1 i 1.6 V respecte Li^+/Li^0 , incrementant el potencial en 5 mV quan el valor de la intensitat queia per sota del valor corresponent a un règim de C/300 en mode galvanostat o un cop transcorregudes 24 h (Fig. 5.17).

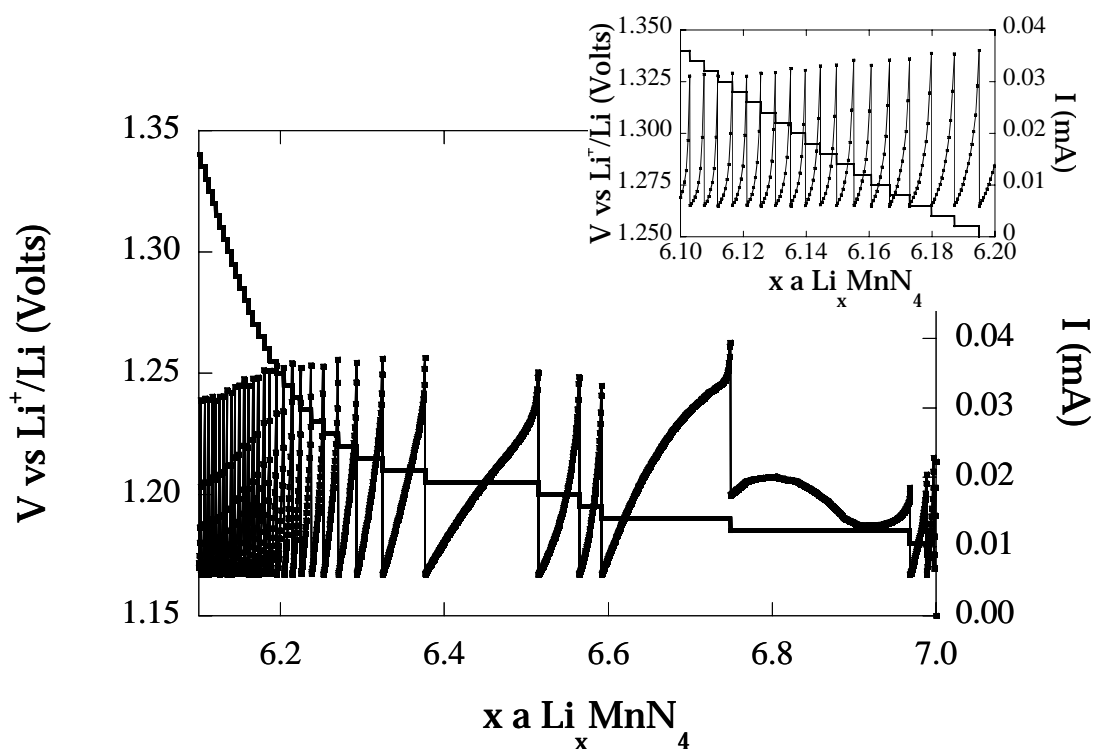


Fig. 5.17: Evolució del contingut en liti i de la intensitat entre 1.15 i 1.35 V respecte a Li^+/Li^0 en el primer cicle d'un elèctrode preparat amb Li_7MnN_4 , i ampliació de la finestra entre 1.25 i 1.35 V. Dades obtingudes mitjançant PITT (veure text) aplicant salts de 5 mV limitats en durada a valors de corrent menors als equivalents a un règim C/300 en mode galvanostat, o un cop transcorregudes 24 h.

La forma en campana de la variació de la intensitat observada a 1.185 i 1.19 V, juntament amb la forma de la caiguda d'aquesta en els passos que van fins a 1.21 V, indica que, en aquest rang, la desintercalació de liti es produeix mitjançant un comportament bifàsic (veure apèndix 2). En canvi, a voltatges superiors a 1.21 V la caiguda de la intensitat varia amb $1/t^{1/2}$ (lleï de Cottrell), fet

indicatiu que el procés que té lloc a partir d'aquest potencial és de tipus monofàsic. Aquests resultats són coherents amb la forma de les corbes electroquímiques voltatge-composició obtingudes en mode galvanostat.

El valor de capacitat després del primer cicle d'oxidació-reducció és de 370 mAh/g, comparable al carbó grafit. En realitzar un segon cicle en aquesta finestra de potencial, s'observa una pèrdua en capacitat de 40 mAh/g, que es deu a la reacció del liti amb el carbó SP. L'alta reversibilitat del sistema es posa de manifest en realitzar diversos cicles més, ja que la retenció de capacitat és relativament alta, amb una pèrdua del 14% entre els cicles 2 i 50 (Fig. 5.18).

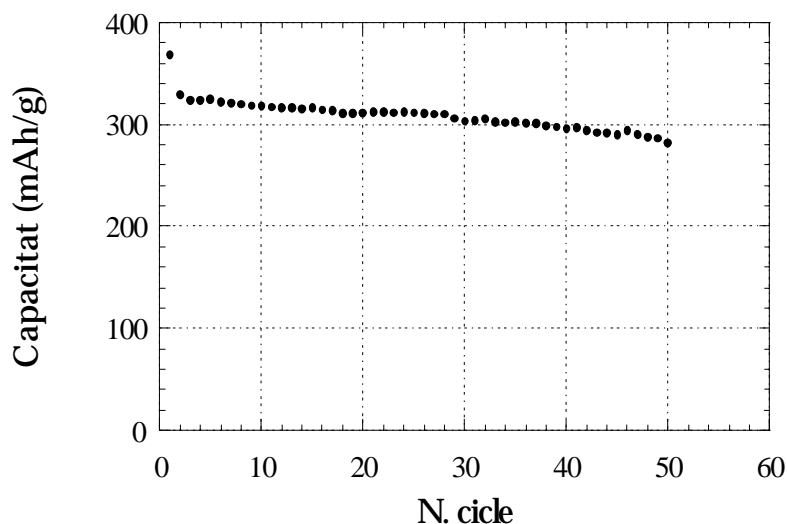


Fig. 5.18: Evolució de la capacitat amb el nombre de cicles en una finestra de treball de 1.6 V - 0 V respecte a Li^+/Li^0 , en mode galvanostat a C/10, d'un elèctrode preparat amb Li_7MnN_4 emprant liti metall com a contraelèctrode. S'aprecia la pèrdua irreversible entre el primer i segon cicle deguda al carbó SP emprat com a additiu conductor electrònic en l'elèctrode de treball.

5.8.- SEGUIMENT DELS CANVIS ESTRUCTURALS EN DESINTERCALAR / INTERCALAR LITI DEL Li_7MnN_4 .

En l'estudi realitzat en 1994, Nishijima *et al.* van dur a terme un estudi per Difracció de Raigs X *in situ* de la desintercalació de liti en el Li_7MnN_4 entre el voltatge inicial i 1.7 V [2]. En aquest, proposen un mecanisme bifàsic pel

plateau a 1.18 V, en el qual es formaria una nova fase, que ells anomenen fase η , amb una cel·la unitat de la mateixa simetria i grup d'espai, però menor paràmetre de cel·la que el Li_7MnN_4 . A partir d'una sèrie d'afinaments Rietveld introduint vacants catiòniques en les diferents posicions de liti, proposen que aquesta desintercalació es produeix en la posició Li1 del compost. Per altra banda, descriuen un comportament de dissolució sòlida de la fase η entre 1.18 i 1.7 V, però sense poder determinar en quina posició cristal·logràfica té lloc la desintercalació de liti.

En el nostre cas, vam decidir fer un seguiment també per Difracció de Raigs X *in situ* de la desintercalació de liti en el compost en un rang de voltatge més ampli per tal de conèixer també quin és el procés que té lloc a 1.8 V. D'altra banda, per tal d'obtenir informació complementària sobre els canvis que es produeixen en extreure liti del Li_7MnN_4 , i intentar determinar clarament de quines posicions cristal·logràfiques es desintercala, s'ha fet un estudi per Difracció de Neutrons. Malauradament, un estudi *in situ* no és possible, ja que els dissolvents orgànics presents en l'electròlit emprat en les bateries d'assaig no poden ser deuterats, pel que resultarien en un fons incoherent elevat degut a l'elevat nombre de protons presents. Així doncs, s'ha realitzat un estudi *ex situ* d'una sèrie de mostres en diferents estadis de la desintercalació. Finalment, s'han dut a terme experiments *ex situ* de RMN-MAS de ^6Li d'aquestes mostres per tal de conèixer els canvis a nivell d'entorn local dels àtoms de liti que tenen lloc durant el procés d'oxidació. En aquest cas, els experiments *in situ* tampoc són possibles, degut a la necessitat de mantenir en continua rotació el portamostres en el qual es fa la mesura.

5.8.1.- Estudi per DRX *in situ*.

L'evolució dels difractograms de raigs X en oxidat el Li_7MnN_4 (Fig. 5.19) és consistent amb els resultats dels experiments electroquímics. Inicialment, observem l'aparició de nous pics a la dreta de cadascuna de les reflexions

corresponents al compost de partida. Aquests augmenten en intensitat en progressar l'oxidació, mentre els corresponents a la fase de partida van disminuint fins a arribar a la completa desaparició a una composició nominal aproximada $\text{Li}_{6.4}\text{MnN}_4$.

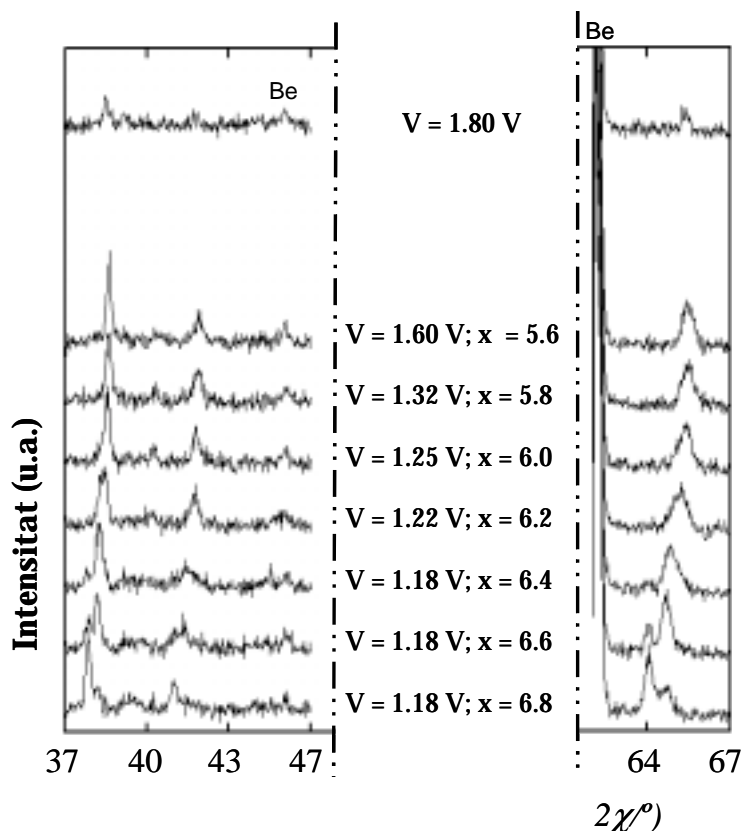


Fig. 5.19: Difractogrames de raigs X (mesurats amb radiació $\text{CoK}\zeta_1$, $\zeta = 1.7903 \text{ \AA}$) de Li_xMnN_4 en desintercalar liti fins a un potencial de 1.8 V respecte Li^+/Li^0 en mode galvanostat a C/10. S'indiquen els pics corresponents al beril·li de la finestra de la cel·la de mesura.

El fet que la nova fase, que anomenarem $\text{Li}_{7-y}\text{MnN}_4$, presenti un difractograma molt similar al del producte plenament litiat indica que aquesta presenta també una superestructura cúbica de tipus antifluorita, però en aquest cas el paràmetre de cel·la és menor. Un ajust de les dades de DRX al final del domini bifàsic permet obtenir un valor aproximat del paràmetre de cel·la per a aquesta fase, $a = 9.4636(7) \text{ \AA}$ (Fig. 5.20), molt proper al proposat per Nishijima *et al.* (9.45 \AA) [2]. Malauradament, la qualitat de les dades de les quals es disposa no permet anar més enllà en la seva determinació estructural, pel que no s'ha

pogut elucidar de quina de les cinc posicions cristal·logràfiques que presenta el Li_7MnN_4 s'extreu el liti durant aquesta reacció.

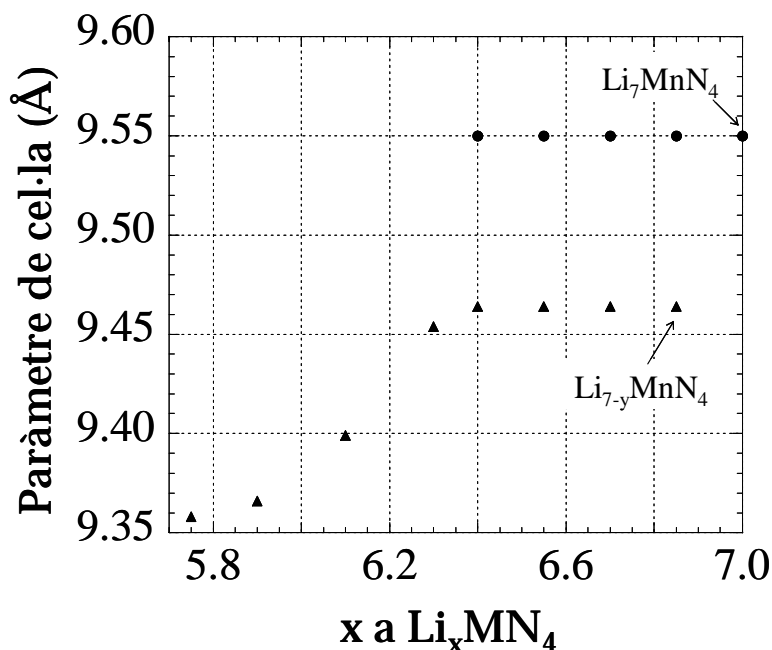


Fig. 5.20: Evolució del paràmetre de cel·la de les dues fases presents al llarg de la desintercalació reversible de liti del Li_7MnN_4 (punts). Els triangles corresponen a la dissolució sòlida $\text{Li}_{7-y}\text{MnN}_4$.

Si es continua el procés d'oxidació després del *plateau* a 1.18 V, s'observa un desplaçament progressiu de les reflexions del compost $\text{Li}_{7-y}\text{MnN}_4$ vers angles majors, sense l'aparició de cap altre pic addicional. Es confirma, doncs, el comportament monofàsic entre 1.18 i 1.6 V deduït dels experiments electroquímics presentats en l'apartat 5.7. A la figura 5.20 es mostra l'evolució del paràmetre de cel·la de la dissolució sòlida formada, el qual, com era d'esperar, va disminuint de forma progressiva fins a un valor final de 9.3581(4) Å. En aquest cas, la qualitat de les dades tampoc ha permès l'afinament estructural. Així doncs, globalment, aquests resultats són similars als descrits per Nishijima *et al.* [2].

Si hom continua l'oxidació fins arribar al *plateau* a 1.8 V respecte Li^+/Li^0 , s'observa una progressiva disminució de la intensitat dels pics fins a la seva total desaparició al final d'aquest *plateau* (Fig. 5.19), fet que indica la formació d'una fase amorfa. Tot i que les dades no es presenten en aquesta memòria, els

difractogrames corresponents a la reducció d'aquesta fase amorfa indiquen que aquest procés d'amorfització és irreversible.

5.8.2.- Estudi per RMN-MAS de ^6Li ex situ.

Donat que cadascuna de les ressonàncies que apareixen en l'espectre de RMN del Li_7MnN_4 s'ha pogut relacionar directament amb una posició cristal·logràfica de liti en la seva estructura, es decidí estudiar algunes mostres parcialment deslitiades preparades electroquímicament (veure apartat 2.7.1 del capítol "Tècniques Experimentals") emprant aquesta tècnica. L'objectiu ha estat intentar obtenir informació addicional de quina és la posició cristal·logràfica on s'introdueixen vacants de liti en oxidar aquest compost. En concret, s'han comparat els espectres de RMN de la mostra inicial amb el de les mostres A, de composició $\text{Li}_{6.4}\text{MnN}_4$ i en la qual ja no hi ha fase inicial, i B, de composició $\text{Li}_{5.6}\text{MnN}_4$, obtingudes en oxidar el Li_7MnN_4 fins a 1.18 V i a 1.6 V, respectivament (Fig. 5.22). L'espectre de la mostra A indica que la desintercalació de liti provoca un augment considerable en intensitat de la ressonància a 0 ppm, que va acompanyada de la desaparició dels pics entre 200 i 1500 ppm, i de l'aparició d'una nova ressonància molt ampla per sota de 500 ppm (Fig. 5.21). En l'espectre de la mostra B la ressonància a 0 ppm és encara més intensa, mentre que el pic de gran amplada gairebé ha desaparegut.

La causa de la desaparició de les cinc ressonàncies observades inicialment i l'aparició d'una de nova de gran amplada podria estar relacionada amb un ràpid intercanvi entre les posicions de liti de la fase $\text{Li}_{6.4}\text{MnN}_4$ a través de les vacants catióniques que es formen en oxidar el compost, de forma que la resolució temporal de la RMN no permetria de diferenciar clarament els diferents entorns que hi presenta el liti. Com ja s'ha esmentat anteriorment, els experiments de RMN-MAS en 2D han permès de determinar que en l'estructura del Li_7MnN_4 ja existeix un possible camí de difusió de liti que connecta les posicions $\text{Li}1 \downarrow \text{Li}5 \downarrow \text{Li}4 \downarrow \text{Li}3$.

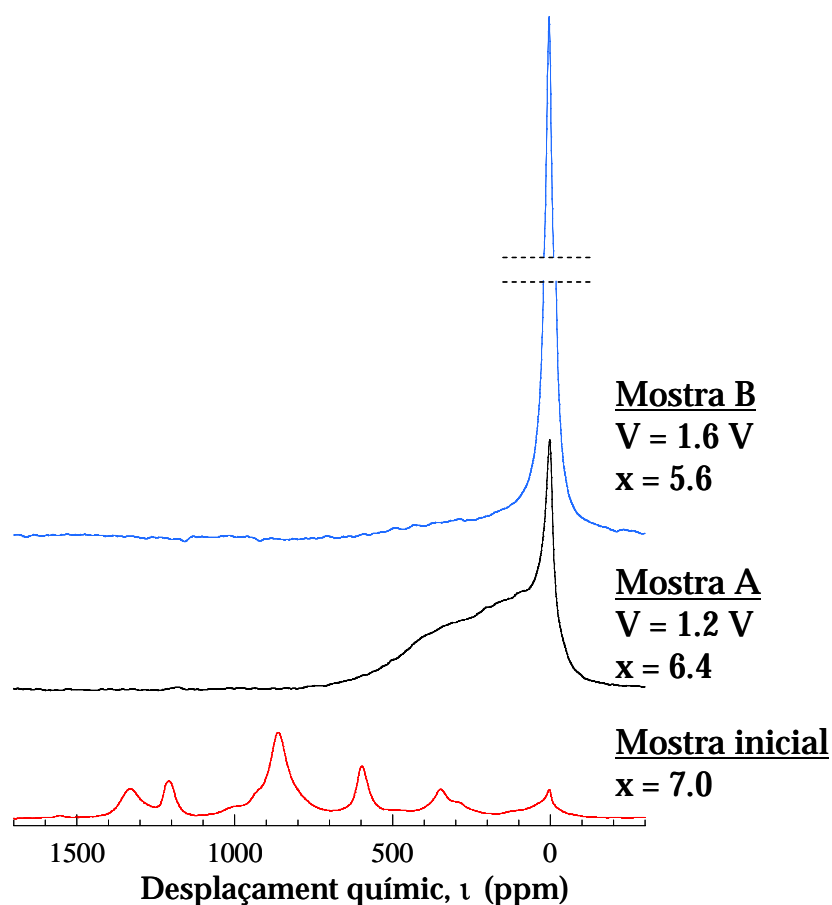


Fig. 5.21: Espectres de RMN-MAS de ${}^6\text{Li}$ ex situ del Li_xMnN_4 adquirits una velocitat de rotació d aproximadament 35 kHz.

D'altra banda, l'augment en intensitat del pic a 0 ppm indica que l'oxidació d'aquest compost fa augmentar el seu caràcter diamagnètic. La causa d'aquest fenomen podria ser un afebliment de l'enllaç Mn-N i, per tant, de l'acoblament magnètic Li-N-Mn. Aquest afebliment seria coherent amb els resultats de l'estudi per Espectroscòpia per Pèrdua d'Energia d'Electrons (EELS) duts a terme per Suzuki *et al.* en el Li_7MnN_4 i el $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$ [3, 21], els quals indiquen que l'extracció de liti d'aquests compostos implica la formació de forats electrònics que es manifesten en l'espectre corresponent al nitrogen, mentre que el del metall roman pràcticament inalterat. Tot això permet concloure que el nivell de Fermi d'aquests compostos té una contribució important tant dels orbitals del metall de transició com del nitrogen, en

analogia al que hem deduït per al $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$ a partir de càlculs *ab initio* de la seva estructura electrònica (apartat 4.4.4 del capítol 4).

5.8.3.- Estudi per Difracció de Neutrons *ex situ*.

Aquest estudi s'ha realitzat sobre quatre mostres corresponents a Li_7MnN_4 en diferents estadis d'oxidació/reducció indicats a la figura 5.22. Les mostres A i C corresponen a una composició nominal $\text{Li}_{6.4}\text{MnN}_4$. La primera s'obté en la primera oxidació del Li_7MnN_4 , mentre la segona ha patit una oxidació total fins al límit reversible, 1.6 V, i després s'ha reduït fins a la composició indicada. La mostra B, amb composició formal $\text{Li}_{5.6}\text{MnN}_4$, correspon a l'oxidació del compost fins a 1.6 V. Finalment, la mostra D és resultat d'oxidar la mostra fins a 1.6 V, i, posteriorment, dur a terme una reducció fins a 1.1 V, punt en el qual s'assoleix, formalment, la composició de partida, Li_7MnN_4 . Les mostres A i B són les mateixes que les descrites en l'apartat anterior i estudiades mitjançant RMN-MAS de ^6Li .

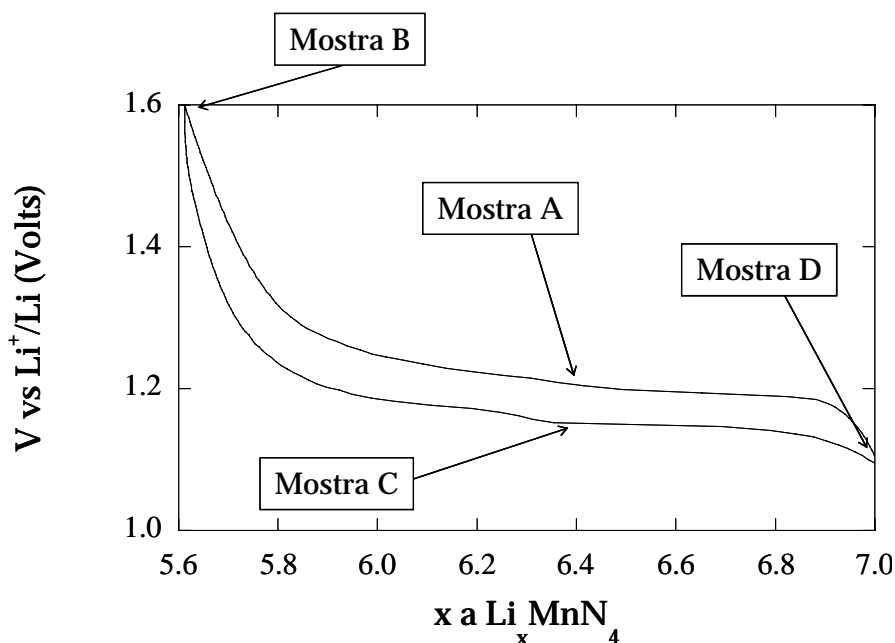


Fig. 5.22: Composició formal de les mostres mesurades per Difracció de Neutrons *ex situ*, assenyalada sobre el perfil voltatge-composició del Li_7MnN_4 .

Els difractograms de neutrons de les mostres A a D es presenten a la figura 5.23. El pic de gran amplitada centrat a $2\chi = 21^\circ$ i marcat amb un asterisc

correspon al carbó SP, mentre que els dos pics a $2\chi = 35.5^\circ$ i 63.5° (assenyalats amb una fletxa) són resultat del portamostres utilitzat.

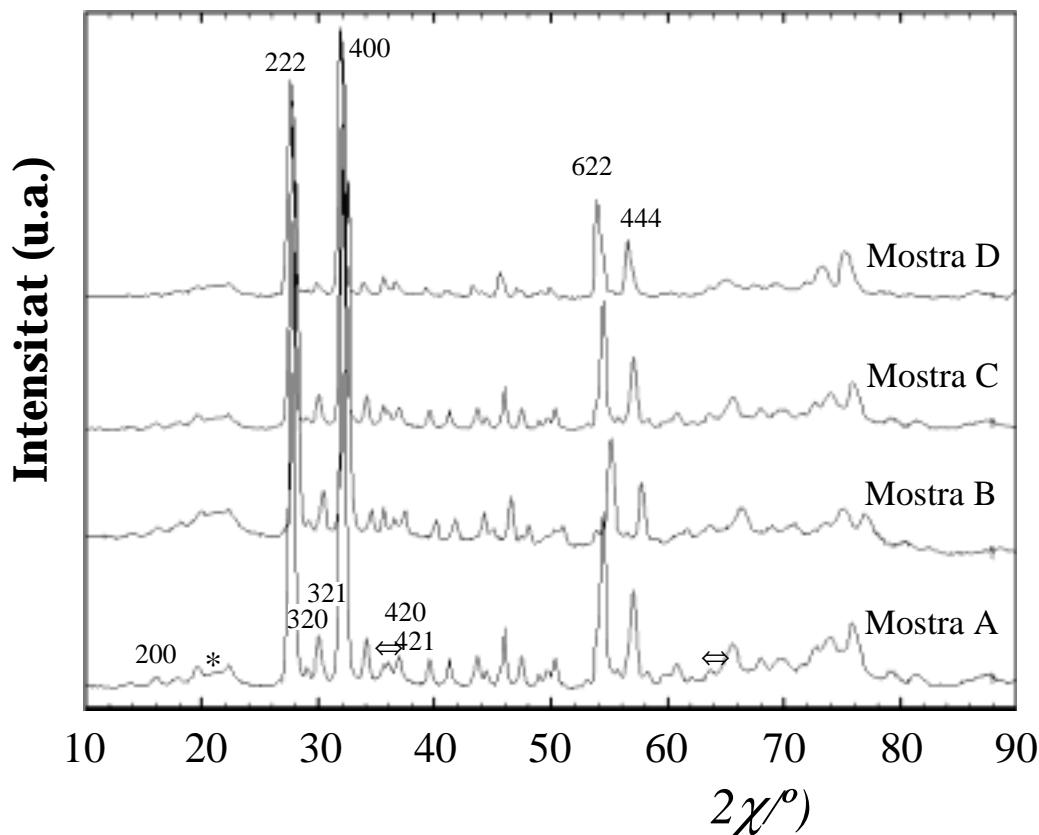


Fig. 5.23: Difractogrames de neutrons *ex situ* del Li_7MnN_4 a diferents punts de l'oxidació (dades del difractòmetre D20 a l'ILL, $\zeta = 1.295 \text{ \AA}$): A i C corresponen $V = 1.18 \text{ V}$ i composició nominal $\text{Li}_{6.4}\text{MnN}_4$; B correspon a $V = 1.6 \text{ V}$ i composició nominal $\text{Li}_{5.6}\text{MnN}_4$; i D correspon a un cicle oxidació-reducció complet, és a dir, $V = 1.1 \text{ V}$ i composició nominal Li_7MnN_4 . S'indiquen les reflexions principals i els pics associats al portamostres (\Leftrightarrow) i al carbó SP (*).

Tal i com calia esperar a la vista dels resultats dels experiments de Difracció de Raigs X *in situ*, els difractogrames de les mostres A i C són molt similars al del Li_7MnN_4 (Fig. 5.23), però presenten els pics desplaçats cap a angles majors. El paràmetre de cel·la de la mostra A és de $9.427(8) \text{ \AA}$, mentre el de la mostra C és de $9.429(6) \text{ \AA}$, del mateix ordre que els obtinguts tant per nosaltres com per Nishijima *et al.* [2] mitjançant Difracció de Raigs X *in situ*.

El difractograma de la mostra B és, també com s'esperava, similar al de les mostres A i C, però amb els pics lleugerament desplaçats a valors de 2χ més alts. El paràmetre de cel·la en aquest cas és de $9.314(7) \text{ \AA}$.

Pel que fa a la mostra D, a priori, esperariem el mateix difractograma i paràmetre de cel·la que a la mostra inicial de Li_7MnN_4 . Tot i això, s'observen petites espatlles a la dreta dels pics i el valor de paràmetre de cel·la és de 9.483(10) Å, menor que el del Li_7MnN_4 . Aquests fets es deuen a què encara tenim restes de la dissolució sòlida $\text{Li}_{7-y}\text{MnN}_4$ en la mostra, ja que, com hem esmentat abans, la composició química deduïda a partir dels experiments electroquímics és només aproximada.

Malauradament, els intents d'afinament pel mètode Rietveld d'aquests difractogrames per tal de veure en quina o quines de les cinc posicions de liti en l'estructura s'introdueixen vacants en intercalar liti han estat infructuosos. Això es deu a què el difractòmetre D20, malgrat que permet obtenir difractogrames d'una certa qualitat emprant petites quantitats de producte, té una resolució menor que altres difractòmetres disponibles a l'ILL, com el D2B, que, per contra, requereixen una quantitat de mostra major.

Tot i això, per tal d'obtenir la màxima informació possible dels difractogrames obtinguts, aquests s'han comparat amb els que s'obtenen per simulació considerant l'extracció de liti de cada una de les cinc posicions cristal·logràfiques de Li_7MnN_4 (veure taula 5.1 i figura 5.9). A efectes pràctics, s'ha fixat, respectivament, una ocupació 0 a les posicions Li1 i Li2, 0.25 a la Li3, 0.75 a la Li4, i 0.5 a la Li5, de manera que la composició formal de la mostra fos $\text{Li}_{6.25}\text{MnN}_4$. En una primera aproximació, s'han fet les simulacions sense tenir en compte el fons ni l'amplada de pic experimentals, ni les reflexions generades per la contaminació per un 0.5% de $\zeta/2$ de la radiació de neutrons descrita en el cas de l'estudi de la mostra inicial. A la vista dels resultats (Fig. 5.24 a)), sembla possible detectar de quina posició cristal·logràfica s'extreuen els àtoms de liti per formar la fase desintercalada, $\text{Li}_{7-y}\text{MnN}_4$. Per començar, la reflexió (110) només seria clarament visible quan les vacants s'introduïssin en les posicions Li1 o Li2, mentre que la (220) només ho seria en variar l'ocupació de la Li1 o la

Li3. Pel que fa a la reflexió (200), la seva intensitat varia clarament en extreure liti de les diferents posicions, essent màxima per a la Li1 i mínima per a la Li3. Finalment, la relació d'intensitats de les parelles de reflexions (320)/(321) i (420)/(421) també permetria dur a terme aquesta diferenciació. Mentre que la primera permet seguir possibles canvis en l'ocupació de la posició Li2, la única en la qual és propera a 1, la segona permet diferenciar entre una extracció de liti de les posicions Li1 o Li2 o bé de la resta de posicions cristal·logràfiques que presenta el liti en el Li_7MnN_4 .

Tanmateix, en incorporar a la simulació tots els factors experimentals, l'anàlisi de les diferències entre els difractogrames és molt més difícil (Fig. 5.24 b)). D'una banda, la contaminació amb un 0.5% de $\zeta/2$ provoca l'aparició de noves reflexions a la zona a baixos angles del difractograma. Així, els pics (222), (400) i (440) resultat de la contaminació per $\zeta/2$ s'observen, respectivament, a $2\chi = 13.5^\circ$, $2\chi = 15.7^\circ$ i $2\chi = 19.4^\circ$ i els dos darrers se superposen amb les reflexions (200) i (220) generades per ζ .

D'altra banda, aquesta situació es veu encara empitjorada en els difractogrames experimentals per la presència de pics que no pertanyen directament a la fase objecte d'estudi (Fig. 5.25). Així, la reflexió (220) queda emmascarada per la petita impuresa que dona lloc a un pic a $2\chi = 22.5^\circ$ la qual ja s'ha observat en el difractograma inicial del Li_7MnN_4 (veure apartat 5.5), i per la presència de pics associats al carbó SP. A més, el pic observat a 35.5° i originat pel portamostres emprat apareix a una posició molt propera a la de la reflexió (420) i s'hi superposa parcialment en alguns casos.

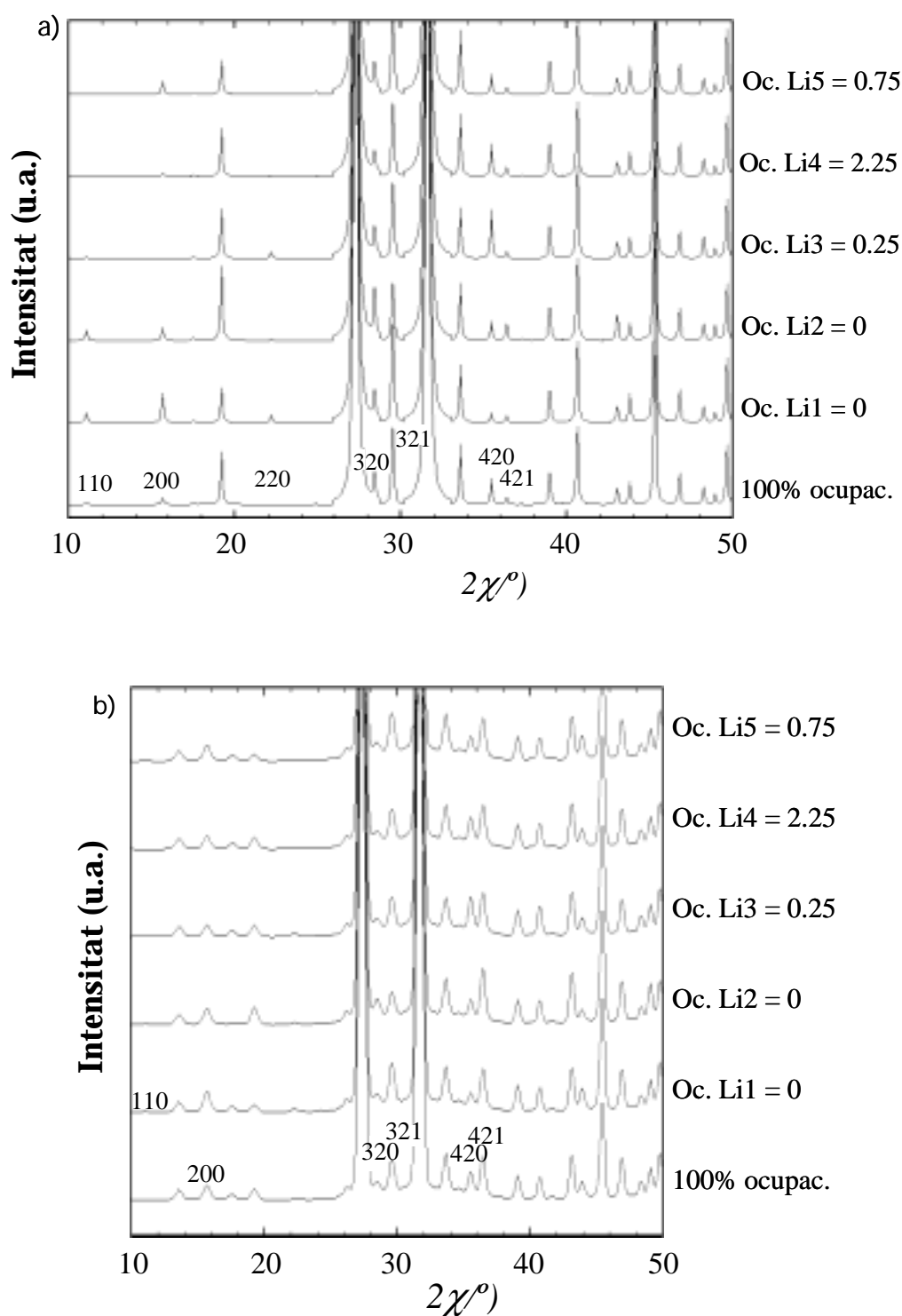


Fig. 5.24: Simulació dels difractogrames de neutrons del Li_7MnN_4 (sense vacants) i la fase desintercalada $\text{Li}_{7-y}\text{MnN}_4$ ($y=0.75$) assignant vacants de liti en les diferents posicions cristal·logràfiques corresponents. a) Simulació sense incloure els efectes del fons ni l'amplada de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

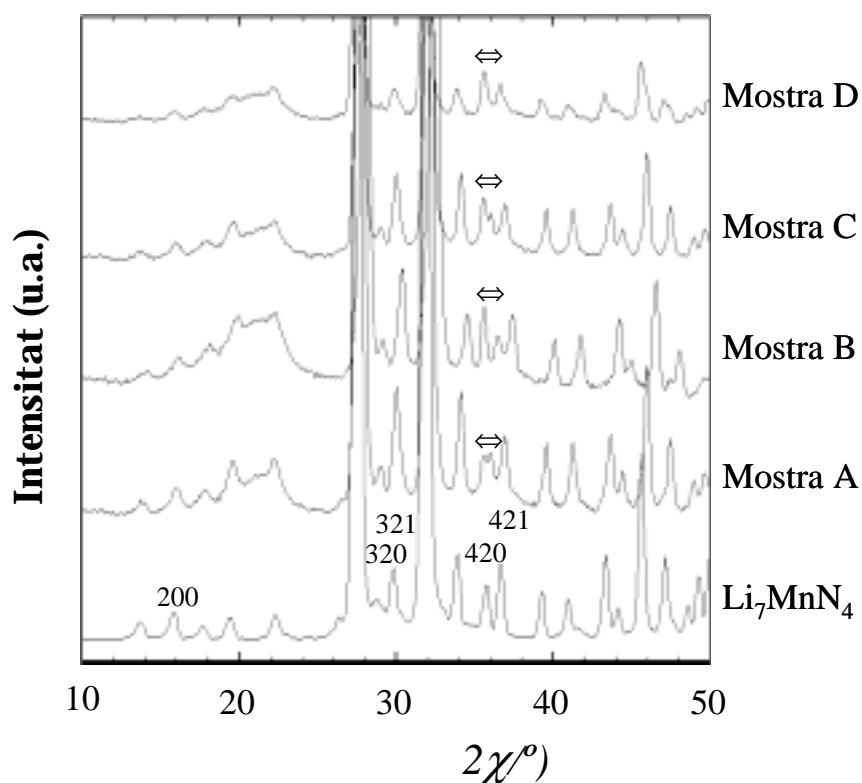


Fig. 5.25: Ampliació corresponent al domini angular $10^\circ < 2\chi < 50^\circ$ dels difractograms de neutrons *ex situ* experimentals de les mostres A, B, C i D, i comparació amb el del Li_7MnN_4 (per obtenir el difractograma complet, veure apartat 5.5). S'indiquen les reflexions analitzades en el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

En conclusió, la comparació dels difractograms experimentals amb els simulats s'haurà de fer basant-nos en la relació d'intensitats entre els pics (320) i (321), tot i que la relació (420)/(421) pot considerar-se també significativa. Si prenem les mostres A i C, i comparem els seus difractograms amb el del Li_7MnN_4 de partida, veiem que la relació (320)/(321) és més gran en la darrera (Fig. 5.24). En el cas de les simulacions, aquest fenomen s'observaria en introduir vacants en qualsevol de les posicions de liti excepte la Li2. D'entre les posicions restants, introduir vacants en la Li3 comportaria una disminució dràstica de la relació (420)/(421), que també tindria lloc, però de manera menys pronunciada, en fer-ho en la posició Li4. Tot i la presència del pic del portamostres, no sembla que aquesta relació variï significativament entre els difractograms de les mostres A i C i el del Li_7MnN_4 , així que també pot descartar-se que les vacants de liti es produeixin en la posició Li3, i sembla també poc probable que ho facin en la Li4. Desafortunadament, no es poden

extreure conclusions més enllà del que acabem d'exposar, pel que les dues situacions que resten com a més probables són les que implicarien l'extracció de liti de les posicions Li1 i Li5. Aquesta conclusió resulta coherent amb el que Nishijima *et al.* van proposar a partir del seu estudi de Difracció de Raigs X *in situ* [2], on afirmen que la posició en la qual s'introdueixen vacants catióniques en extreure liti per donar lloc a la fase $\text{Li}_{7-y}\text{MnN}_4$ ($y = 0.6$) és la Li1.

Pel que fa a la mostra B, s'observa la mateixa tendència que en les dues anteriors. Malgrat tot, cal dir que una ocupació zero en la posició cristal·logràfica Li1 equivaldria únicament a l'existència de $y = 0.75$ vacants per fórmula unitat $\text{Li}_{7-y}\text{MnN}_4$, mentre que aquesta mostra conté $y = 1.4$ vacants de liti, ja que la seva composició formal és $\text{Li}_{5.6}\text{MnN}_4$. Així doncs, si les vacants s'introdueixen en la posició Li1, és evident que existeixen també vacants en una altra posició cristal·logràfica. D'entre aquestes, la que sembla presentar una probabilitat més alta, en base als criteris descrits anteriorment, és la Li5. Una altra possibilitat seria que al llarg de tot el procés reversible de desintercalació s'introduïssin vacants únicament en la posició Li5, de forma que aquesta presentaria una ocupació de 0.75 en les mostres A i C, i de 0 en la mostra B.

L'anàlisi dels entorns de coordinació de les diferents posicions catióniques en el Li_7MnN_4 pot complementar les conclusions extretes a partir de la comparació dels difractogrames de neutrons simulats i experimentals. Com que les distàncies Li-Mn són força diferents depenent de la posició cristal·logràfica, i tenint en compte que distàncies curtes impliquen majors repulsions de càrrega, pot considerar-se que l'extracció de liti estarà més afavorida en les posicions que presentin distàncies Li-Mn menors. Si considerem els valors inferiors a 3.5 Å, el Li1 té dues distàncies Li-Mn de 2.39 Å, el Li5 en té una de 2.48 Å i dues de 3.31 Å, i el Li4, una de 2.48 Å i una de 3.30 Å. Les distàncies Li2-Mn i Li3-Mn són totes més llargues (valors iguals o superiors a 3.38 Å). En conseqüència, sembla que la repulsió electrostàtica serà major per les posicions Li1, Li5 o, fins i tot, Li4, que per la Li2 o la Li3, i que

hauria de ser més fàcil extreure liti de la posició Li1, la mateixa proposada per Nishijima *et al.* [2]. D'altra banda, sembla clar que, un cop buida aquesta posició, el liti s'extrauria preferentment de la posició Li5. En conclusió, els resultats de l'anàlisi dels entorns de coordinació són coherents amb els derivats de la comparació dels difractogrames experimentals i els simulats introduint vacants catióniques, per separat, en les diferents posicions cristal·logràfiques de liti en el Li_7MnN_4 i indiquen que l'extracció de liti podria tenir lloc preferentment en les posicions Li1 i Li5.

BIBLIOGRAFIA

1. Juza, R., Anshütz, E., Puff, H., *Die Struktur von Li_7VN_4 und Li_7MnN_4* . Angew. Chem., 1959. **71**. p. 161.
2. Nishijima, M., Takodoro, N., Takeda, Y., Imanishi, N., Yamamoto, O., *Li Deintercalation-Intercalation Reaction and Structural Change in Lithium Transition Metal Nitride, Li_7MnN_4* . J. Electrochem. Soc., 1994. **141**. p. 2966-2971.
3. Suzuki, S. Shodai, T., *Electronic structure and electrochemical properties of electrode material $\text{Li}_{7-x}\text{MnN}_4$* . Solid State Ionics, 1999. **116**. p. 1-9.
4. Schnick, W. Luecke, J., *Synthesis and Crystal Structure of Lithium Phosphorus Nitride Li_7PN_4 : The First Compound Containing Isolated PN_4 Tetrahedra*. J. Solid State Chem., 1990. **87**. p. 101-106.
5. Niewa, R., Wagner, F.R., Schnelle, W., Hochrein, O., Kniep, R., *$\text{Li}_{24}[\text{MnN}_3]_3\text{N}_2$ and $\text{Li}_5[(\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{N}]_3$, Two Intermediates in the Decomposition Process of $\text{Li}_7[\text{MnN}_4]$ to $\text{Li}_2[(\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{N}]$: an Experimental and Theoretical Study*. Inorg. Chem., 2001. **40**. p. 5215-5222.
6. Niewa, R., DiSalvo, F.J., Yang, D.-K., Zax, D.B., Luo, H., Yelon, W.B., *Synthesis, Crystal Structure and Properties of a Lithium Manganese Nitride, $(\text{Li,Mn})_2\text{N}$* . J. Alloys Comp., 1998. **266**. p. 32-38.
7. Takeito, M., *Nonaqueous secondary battery*. Eur. Patent No. EP0744782 (1996).
8. Shodai, T., Okada, S., Tobishima, S., Yamaki, J., *Negative Electrode Material for Use in Lithium Secondary Batteries and Lithium Secondary Batteries Incorporating this Material*. US patent No. 5,834,139 (1998).
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. Rauch, H. Waschkowski, W., *Neutron Scattering Lengths*, in *Neutron Data Booklet*, A.-J. Dianoux and G. Lander, Editors. 2003, Institut Laue Langevin: Grenoble.
11. Baur, W.H., *Effective Ionic Radii in Nitrides*. Cryst. Rev. 1, 1987. p. 59-73.
12. Niewa, R., Zherebtsov, D., Hu, Z., *Polymorphism of Heptalithium Nitridovanadate(V) $\text{Li}_7[\text{VN}_4]$* . Inorg. Chem., 2003. **42**. p. 2538-2544.
13. Shannon, R.D., *Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides*. Acta Cryst., 1976. **A32**. p. 751-767.
14. Niewa, R., Vajenine, G.V., DiSalvo, F.J., Luo, H., Yelon, W.B., *Unusual Bonding in Ternary Nitrides: Preparation, Structure and Properties of Ce_2MnN_3* . Z. Naturforsch. B, 1998. **53**. p. 63-74.
15. Benz, R. Zachariasen, W.H., *Crystal Structures of Th_2CrN_3 , Th_2MnN_3 , U_2CrN_3 and U_2MnN_3* . J. Nucl. Mater., 1970. **37**. p. 109-113.
16. 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.
17. Wachsmann, C. Jacobs, H., *Darstellung und Struktur des Lithiumnitridotantalats (V) Li_7TaN_4* . J. Alloys Comp., 1992. **190**. p. 113-116.
18. Vennos, D.A. DiSalvo, F.J., *Structure of Lithium Niobium Nitride*. Acta Cryst. C, 1992. **48**. p. 610-612.
19. Chen, X.Z. Eick, H.A., *Crystal Structure of the Oxidenitride, $\text{Li}_{16}\text{Nb}_2\text{N}_8\text{O}$* . J. Solid State Chem., 1996. **127**. p. 19-24.

20. 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.
21. Suzuki, S., Shodai, T., Yamaki, J., *Electron Energy Loss Spectroscopy of $Li_{2.6-x}Co_{0.4}N$ ($x = 0.0$ and 1.6)*. J. Phys. Chem. Solids, 1998. **59**. p. 331-336.