

6.9.- CARACTERITZACIÓ ELECTROQUÍMICA DEL $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ I DEL $\text{Li}_{12.1}\text{MnN}_{3.6}\text{O}_{3.1}$.

Els primers experiments electroquímics que s'han realitzat emprant aquests nous compostos han tingut per objectiu assajar la seva possible electroactivitat, i s'han dut a terme en una finestra de potencial gran (entre 0 i 4 V respecte Li^+/Li^0). Aquests primers assaigs s'han iniciat en oxidació per veure si es podia extreure liti del compost de manera anàloga a com succeeix en el Li_7MnN_4 (veure capítol 5 d'aquest treball i [22, 23]). Els resultats obtinguts indiquen un comportament similar per ambdós compostos, pel que es presenten només les corbes electroquímiques corresponents al $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$. A la figura 6.23 es pot comprovar que, com el cas del Li_7MnN_4 , l'oxidació del compost dóna lloc a una elevada capacitat electroquímica (aproximadament 950 mAh/g). En iniciar aquest procés de desintercalació, el voltatge augmenta progressivament fins a assolir una estequiometria formal $\text{Li}_{6.4}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$. Després, s'observa un *plateau* de potencial a 2.15 V que es prolonga fins a l'extracció formal de 5 mols de liti per fórmula unitat, moment a partir del qual el potencial torna a augmentar gradualment fins a assolir el voltatge final de 4 V. Com en el cas del Li_7MnN_4 , el $\text{Li}_{10}\text{CrN}_4\text{O}_2$ i el $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$, l'estequiometria final és fictícia, ja que és impossible oxidar el manganès més enllà de l'estat d'oxidació Mn(VII). Així doncs, com ja s'ha comentat anteriorment per a la resta de compostos estudiats, és evident que l'oxidació dels oxinitrurs de liti i manganès no comporta un fenomen de desintercalació clàssic de liti.

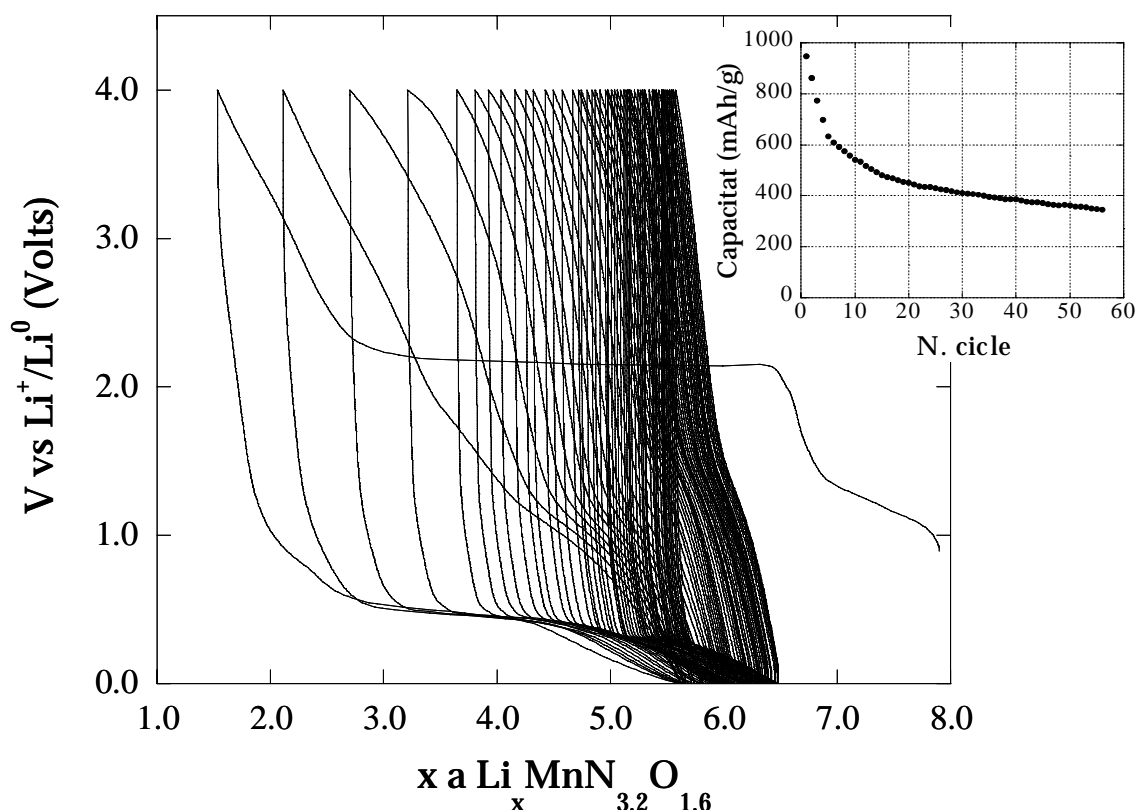


Fig. 6.23: Perfil voltatge-composició entre 4 i 0 V respecte a Li^+/Li^0 , en mode galvanostatat a C/10, d'un elèctrode preparat amb $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ emprant lití metall com a contraelèctrode i evolució de la capacitat específica amb el nombre de cicles.

En canviar el signe de la intensitat i reduir el compost per intentar tornar al punt de partida, l'evolució del voltatge i de la composició del compost que s'observa indiquen que el procés no és reversible. A més, en realitzar diversos cicles d'oxidació-reducció, s'observa una disminució de la capacitat que supera el 62% després del 50è cicle, en un comportament similar al ja descrit en el cas del $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$ i el Li_7MnN_4 . Si hom limita el potencial superior a 2.2 V, s'observa que la capacitat en la primera extracció és de 437.2 mAh/g, però el procés que té lloc durant el *plateau* a 2.15 V és també poc reversible (Fig. 6.24), ja que el 63% d'aquesta capacitat es perd després de 50 cicles. El comportament observat és totalment anàleg al del Li_7MnN_4 , que presenta un *plateau* de potencial a 1.8 V amb les mateixes característiques (veure apartat 5.7 del capítol 5).

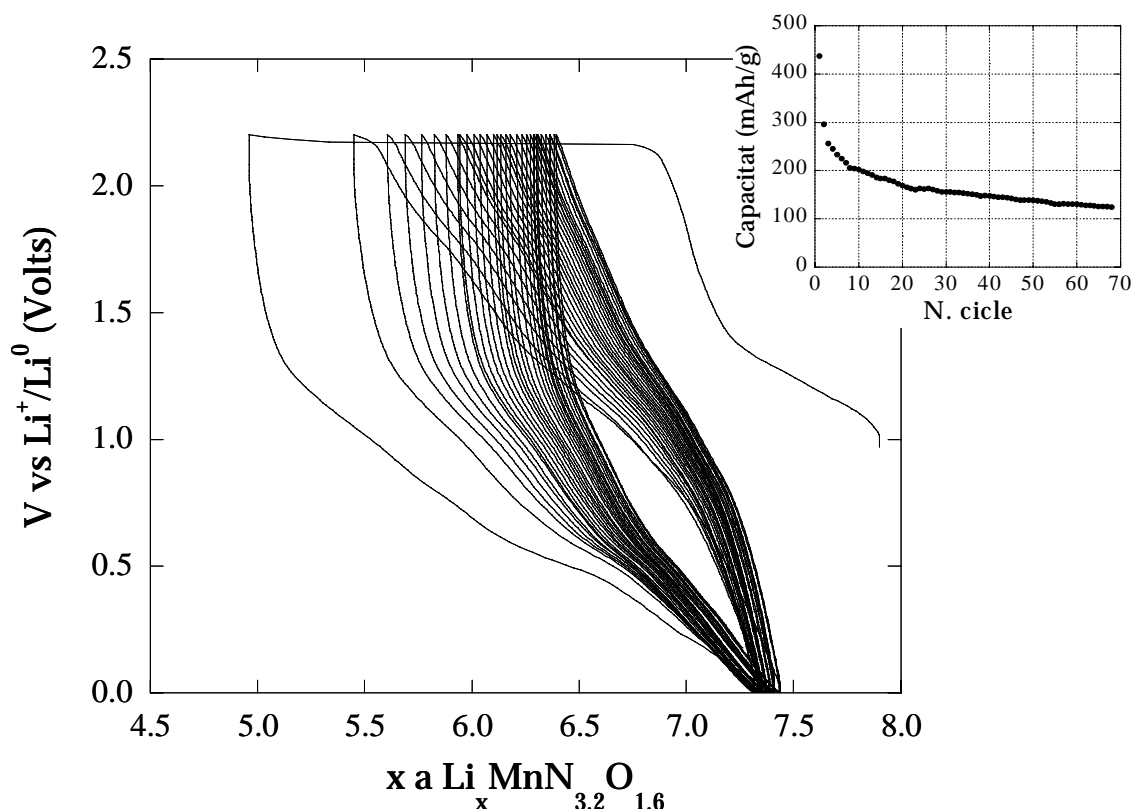


Fig. 6.24: Perfil voltatge-composició entre 2.2 i 0 V respecte a Li^+/Li^0 , en mode galvanostat a C/10, d'un elèctrode preparat amb $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ emprant liti metall com a contraelèctrode i evolució de la capacitat específica amb el nombre de cicles.

Finalment, s'ha limitat el potencial en oxidació a 1.9 V (Fig. 6.25). En aquest cas, s'observa un comportament totalment reversible. Es pot extreure i re-intercalar liti de l'estructura del producte, i, si durant la reducció el límit del potencial es manté a 0 V, té lloc una intercalació de liti addicional respecte a la composició inicial. Aquesta capacitat afegida, que també es pot obtenir reduint el compost de partida, es pot relacionar directament amb la presència de vacants catióniques que ha estat posada de manifest en relacionar l'estructura del compost amb la seva estequiometria. Malgrat tot, no es pot atribuir completament al producte estudiat, ja que observem la "signatura" a 0.8 V derivada de la presència de carbó SP en la barreja activa. La capacitat total és de 347 mAh/g en el $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ i de 239 mAh/g en el $\text{Li}_{12.1}\text{MnN}_{3.6}\text{O}_{3.1}$.

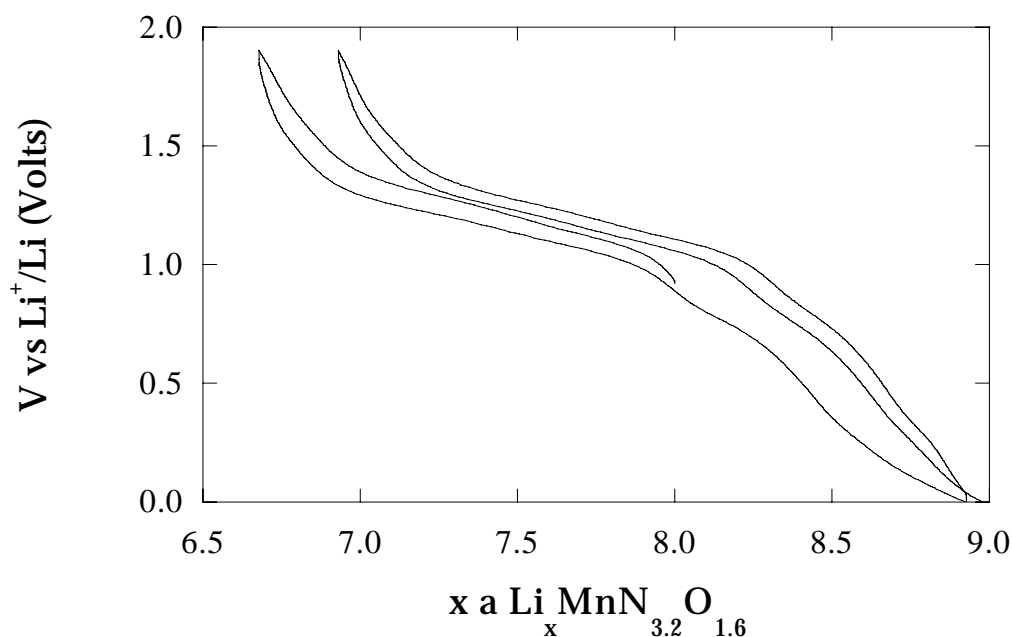


Fig. 6.25: Perfil voltatge-composició entre 1.9 i 0 V respecte a Li^+/Li^0 en mode galvanostat a C/10, d'un elèctrode preparat amb $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ emprant liti metall com a contraelèctrode. Es mostren únicament dos cicles per raons de claredat.

En un principi, la forma d'aquestes corbes, en les quals el voltatge segueix un comportament quasi lineal respecte la composició, és ja una primera indicació que, al llarg del cicle de càrrega-descàrrega, el procés que té lloc és de tipus monofàsic (veure apèndix 2), donant lloc a dissolucions sòlides que podem formular, respectivament, com a $\text{Li}_{7.9+x}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ i $\text{Li}_{12.1+x}\text{MnN}_{3.6}\text{O}_{3.1}$. Assaigs en mode potencioestat (Potentiostatic Intermittent Titration Technique, PITT) sobre el $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ ratifiquen aquesta predicció. La variació de la intensitat en els diferents passos de potencial segueix l'equació de Cottrell, que correspon a processos controlats per difusió (Fig. 6.26), i no s'observa cap mena de resposta en forma de campana que es pugui relacionar a alguna regió bifàsica, com sí que passava en el Li_7MnN_4 (veure figura 5.17).

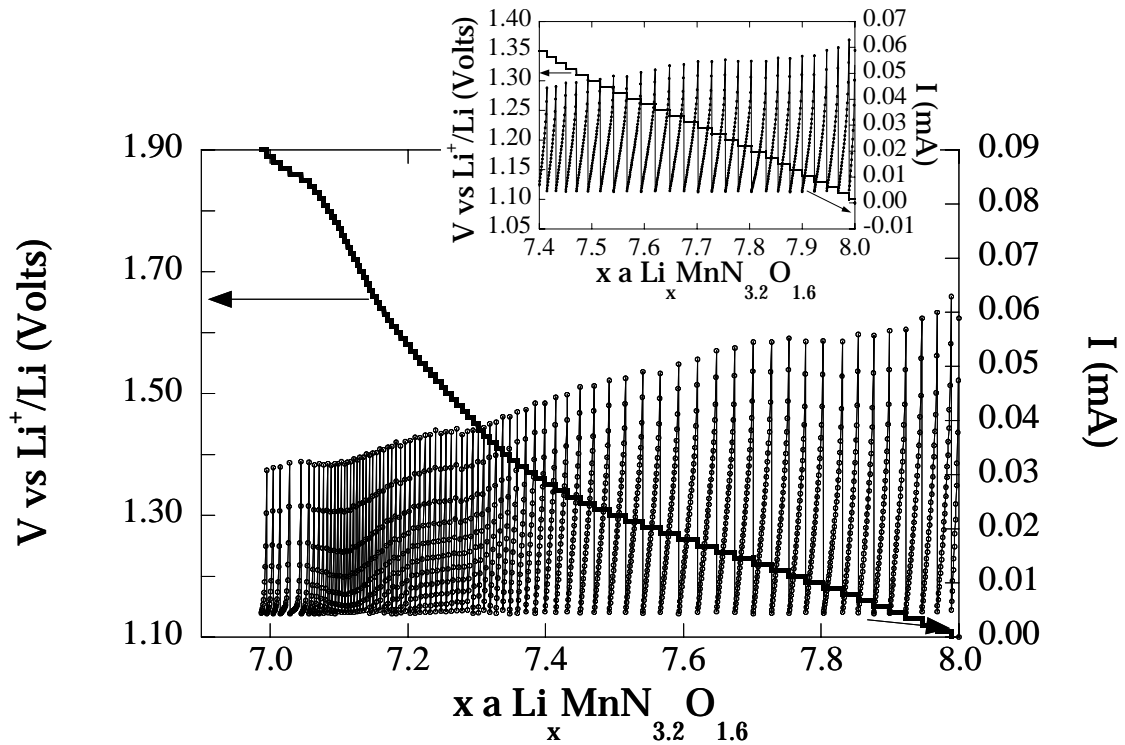


Fig. 6.26: Evolució del contingut en liti i de la intensitat en el primer cicle d'un elèctrode preparat amb $\text{Li}_{7.9}\text{Mn}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ en un experiment de PITT (veure text) aplicant salts de 10 mV limitats en durada a l'assoliment d'un valor de corrent mínim corresponent a un règim galvanostat de C/300. Es mostra també una ampliació de les dades entre 1.1 i 1.3 V respecte a Li^+/Li^0 .

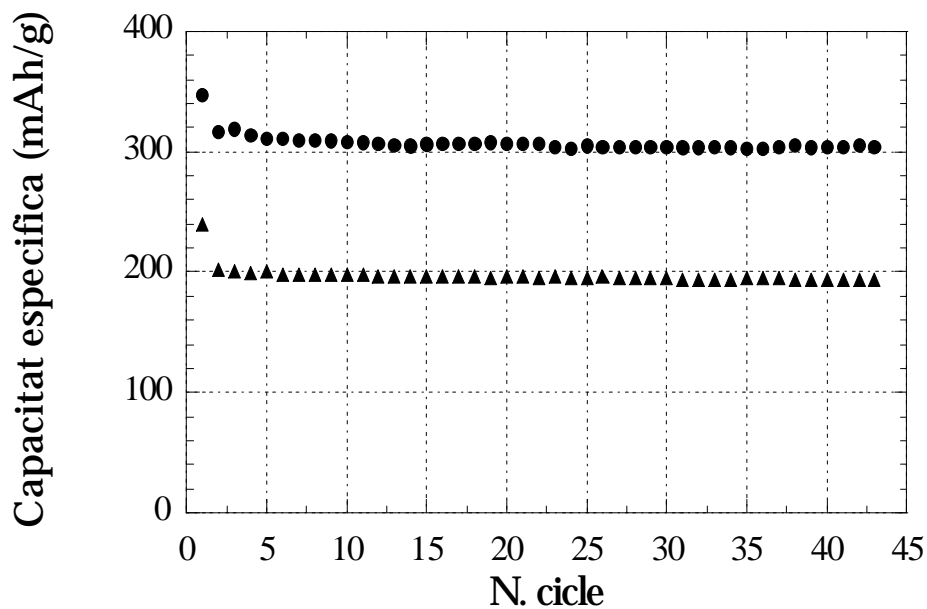


Fig. 6.27: Evolució de la capacitat amb el nombre de cicles en una finestra de treball de 1.9 V - 0 V respecte a Li^+/Li^0 , en mode galvanostat a C/10, d'un elèctrode preparat amb $\text{Li}_{7.9}\text{Mn}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ (rodones) i $\text{Li}_{12.1}\text{Mn}_{3.6}\text{O}_{3.1}$ (triangles) emprant liti metall com a contraelèctrode. S'aprecia la pèrdua irreversible entre el primer i segon cicle deguda al carbó SP.

Quan es duen a terme diversos cicles redox a la finestra de potencial de 1.9 V-0 V, s'observa un alt grau de reversibilitat tant en el $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ com en el $\text{Li}_{12.1}\text{MnN}_{3.6}\text{O}_{3.1}$ (Fig. 6.27). Tanmateix, es produeix una petita pèrdua entre el primer i el segon cicle que es relaciona, com el cas dels altres compostos estudiats al llarg d'aquest treball, amb la reacció irreversible de liti amb el carbó SP. Apart d'aquesta pèrdua, la capacitat específica d'ambdós compostos només disminueix aproximadament un 4% entre els cicles 2 i 40.

Contrastant les dades obtingudes pel $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ amb les presentades anteriorment pel Li_7MnN_4 (veure figura 5.18 del capítol anterior) observem que, si bé els valors absoluts de capacitat específica són inicialment superiors per al nitrur, al cap de 35 cicles, la tendència s'ha invertit i és l'oxinitrur el que presenta millors prestacions, ja que la pèrdua en capacitat en ciclatge és menor per a aquest darrer. En el cas del $\text{Li}_{12.1}\text{MnN}_{3.6}\text{O}_{3.1}$, tot i que el valor de capacitat és notablement inferior a la d'ambdós compostos, la pèrdua de capacitat en ciclatge també és molt més baixa que la del nitrur ternari.

La causa de la millor ciclabilitat dels oxinitrurs obtinguts respecte al corresponent nitrur ternari podria ser la diferència en el mecanisme de desintercalació de liti entre ambdós compostos. Com s'ha exposat en el capítol 5, el nitrur presenta dos processos diferents en la desintecalació-intercalació de liti, el primer d'ells bifàsic i, el segon, monofàsic. Per la seva banda, l'oxinitrur forma una dissolució sòlida al llarg de tot el procés d'oxidació-reducció, fet que ha estat confirmat tant per Difracció de Raigs X *in situ* com per Difracció de Neutrons *ex situ* (veure apartats 6.10.1 i 6.10.3, respectivament). Per tant, mentre les partícules de $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ pateixen un canvi de volum gradual al llarg d'aquest procés, en el cas del Li_7MnN_4 , la transformació de fase inicial implica un canvi de volum brusc que implica majors tensions i, a la llarga, pot produir la degradació de l'elèctrode. En conclusió, la presència d'oxigen en el compost no només sembla afavorir l'estabilitat d'aquest, sinó que també millora les seves

prestacions electroquímiques a través d'un canvi en el mecanisme d'extracció de liti.

Un avantatge addicional que presenta el $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$, a més de què els seus valors de capacitat són comparables als del carbó grafit, és que els processos electroquímics tenen lloc a voltatges més alts respecte a Li^+/Li^0 , fet que evitaria la deposició de liti metall sobre la superfície de l'elèctrode a règims de càrrega elevats. Aquest conjunt de característiques fan d'aquest compost en particular, i dels oxinitrurs de metalls de transició i liti en general, una alternativa interessant com a material d'elèctrode negatiu per a bateries de liti [4].

6.10.- SEGUIMENT DELS CANVIS ESTRUCTURALS EN DESINTERCALAR / INTERCALAR LITI DEL $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$.

6.10.1.- *Estudi per DRX in situ.*

Els difractogrames de raigs X obtinguts en els primers estadis de la desintercalació de liti en el $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ no mostren l'aparició de nous pics que puguin estar associats a la formació de noves fases cristal·lines. En canvi, sí que es fa patent un desplaçament vers angles majors dels pics que corresponen a la fase de partida (Fig. 6.28). Aquest fet implica un encongiment de la cel·la unitat del compost en extreure liti, fet que confirma la formació d'una dissolució sòlida al llarg del procés electroquímic que té lloc entre 0 i 1.9 V, que pot ésser formulada com a $\text{Li}_{7.9-x}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$. Al gràfic 6.29 es pot veure més clarament el desplaçament dels pics i es representa també l'evolució del paràmetre de cel·la al llarg de l'oxidació del producte. Aquest minva fins arribar a una disminució de volum del 3.2% quan el voltatge és de 1.9 V, en un punt de composició aproximada $\text{Li}_{6.6}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$

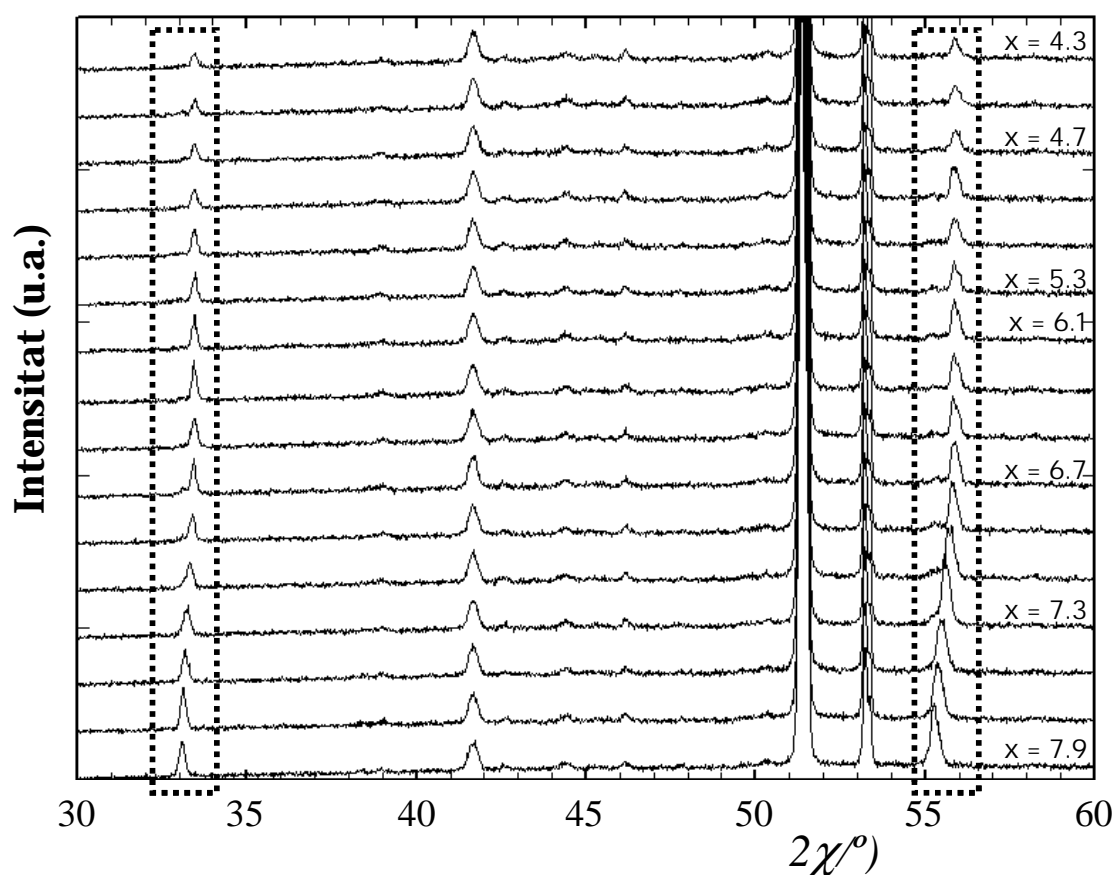


Fig. 6.28: Evolució dels difractogrames de raigs X del $\text{Li}_x\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ en variar x . L'experiment s'ha realitzat en mode galvanostat a C/10. Els pics corresponents a la mostra apareixen requadrats. La resta són produïts per la cel·la de mesura. S'especifica el contingut en liti en difractogrames seleccionats.

Si portem el sistema més enllà d'aquest potencial, no s'observa cap desplaçament extra de les reflexions del compost, sinó una disminució progressiva de la seva intensitat fins a arribar a la seva total desaparició. Aquest comportament és un senyal inequívoc d'un procés progressiu d'amorfització de la mostra. La coexistència entre la fase amorfa produïda i la fase cristal·lina amb menor contingut en liti que la inicial està totalment d'acord amb l'existència del *plateau* de potencial a 2.15 V observat en les corbes electroquímiques en mode galvanostat (Fig. 6.24).

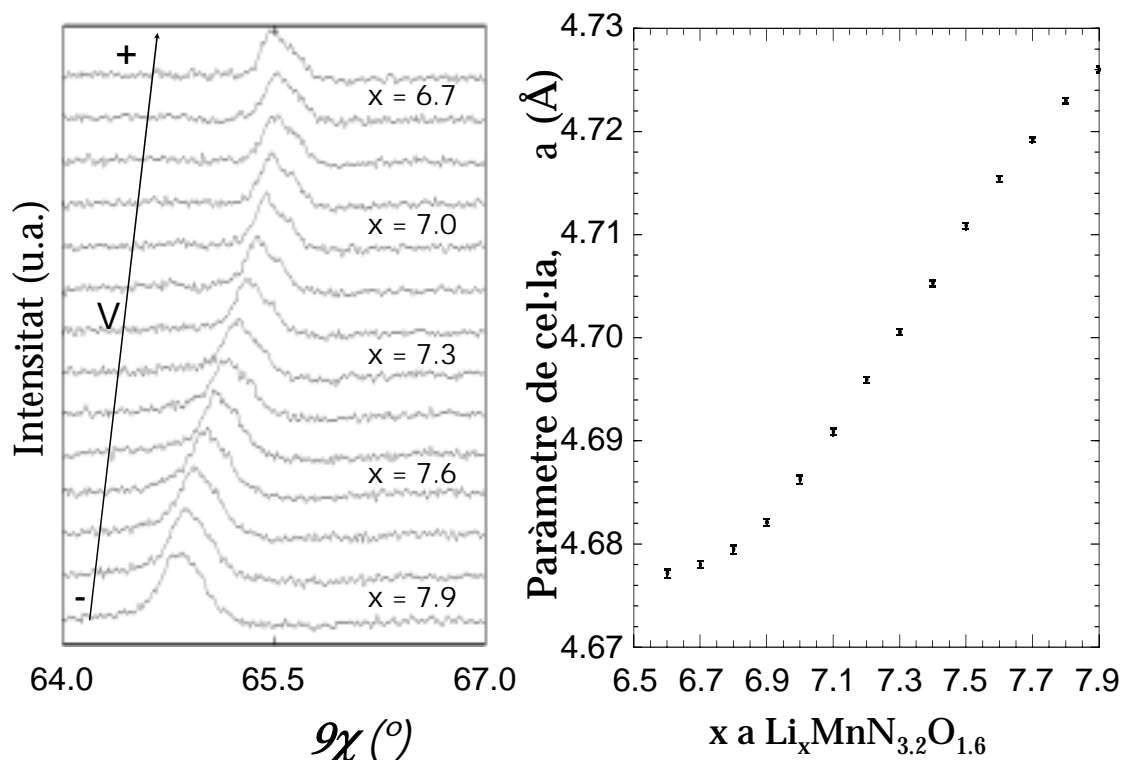


Fig. 6.29: Posició de la reflexió (220) del $\text{Li}_x\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ respecte x (radiació de $\text{CoK}\zeta_1$, $\zeta = 1.7903$ Å) i evolució del paràmetre de cel·la. L'experiment s'ha realitzat en oxidació en mode galvanostat a C/10 i s'ha aturat a 2.1 V respecte Li^+/Li^0 .

Si el potencial en oxidació es limita a 1.9 V, voltatge fins on els canvis produïts són completament reversibles, i es procedeix a la posterior reducció del compost fins a 0 V, les seves reflexions es desplacen de nou a valors de 2χ menors, fins a assolir el punt de partida. En continuar el procés de reducció i intercalar liti en les vacants de l'estructura no s'observa l'aparició de nous pics, sinó que els ja existents segueixen evolucionant cap a l'esquerra en el difractograma, és a dir, cap a valors més grans de paràmetre de cel·la (Fig. 6.30). Així doncs, en reduir el compost continua el procés monofàsic per a formar $\text{Li}_{7.9+x}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$.

Com a conseqüència d'aquesta intercalació, doncs, el paràmetre de cel·la augmenta. La seva estabilització a l'inici de la reducció és només aparent i es pot relacionar amb la capacitat obtinguda a 0.8 V producte de la reacció de liti amb el carbó SP emprat com a additiu conductor. Un cop finalitzada aquesta reacció, té lloc la intercalació real en l'oxinitrur i el seu paràmetre de cel·la creix

gradualment. Al final de la reducció, a 0 V, la cel·la unitat del compost ha augmentat un 0.7% en volum. Així doncs, el canvi global de volum de la cel·la unitat al llarg de tot el procés de desintercalació/intercalació és del 3.9%.

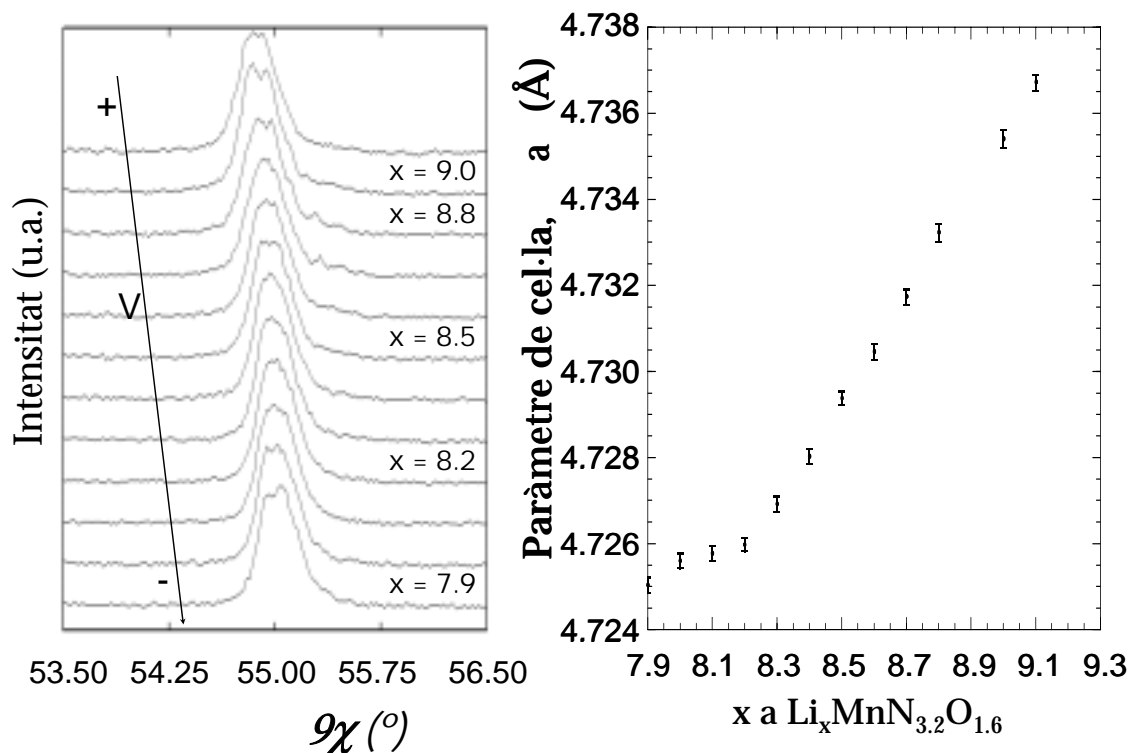


Fig. 6.30: Posició de la reflexió (220) del $\text{Li}_x\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ respecte x i evolució del paràmetre de cel·la. L'experiment s'ha realitzat en reducció en mode galvanostat a C/10 i s'ha aturat a 0 V respecte Li⁺/Li⁰. L'estabilització aparent del paràmetre de cel·la observada a l'inici de l'experiment es deu a la intercalació inicial en el carbó SP.

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

Donat que, com s'ha descrit en l'apartat 6.8, mitjançant RMN es poden diferenciar els diferents entorns dels àtoms de liti en el $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$, s'ha comparat l'espectre de la fase de partida amb els d'una mostra oxidada fins a 1.18 V, amb composició $\text{Li}_{7.6}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$, i una altra oxidada fins a 1.9 V, amb composició $\text{Li}_{6.6}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ (mostres A i C a la figura 6.32). L'objectiu ha estat veure si la desintercalació de liti està especialment afavorida en algun entorn local específic.

En analitzar l'espectre de la mostra A (Fig. 6.31), veiem que el primer efecte de la desintercalació de liti és la desaparició de gran part de les

ressonàncies inicials del $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ per a donar lloc a un augment de la ressonància a 0 ppm i a un nou pic molt ample centrat a 136 ppm. En la mostra C, aquest darrer ha desaparegut i només s'observa el pic a 0 ppm. Així doncs, en procedir a la desintercalació de liti de l'estructura del $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ es produeix un fenomen de coalescència de pics similar al que té lloc en el Li_7MnN_4 (veure apartat 5.8.2 del capítol anterior).

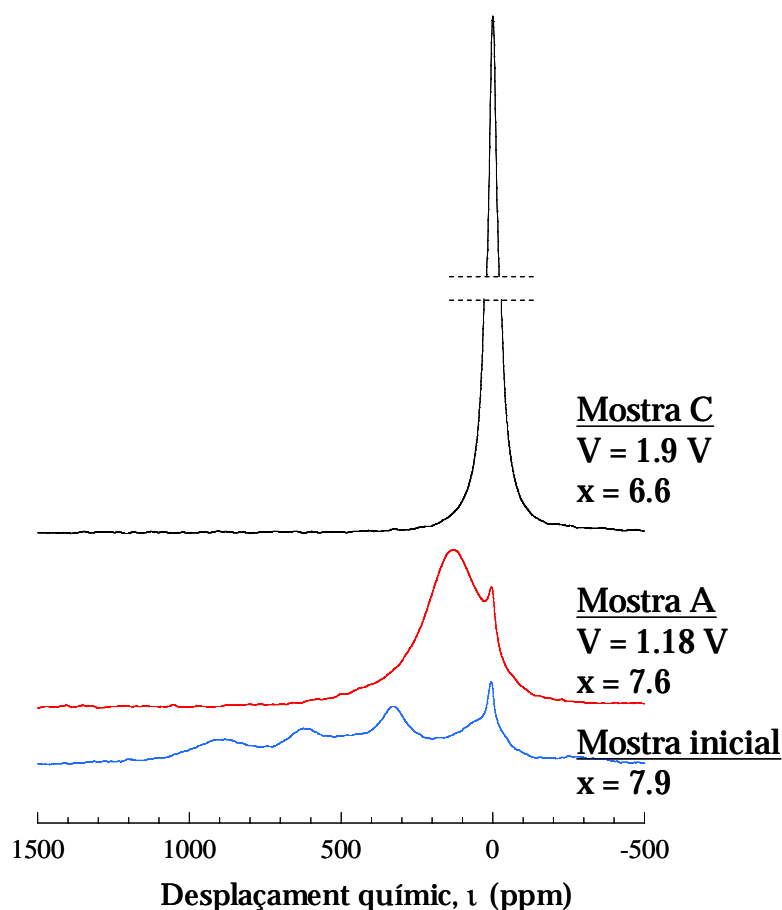


Fig. 6.31: Espectres de RMN-MAS de ${}^6\text{Li}$ *ex situ* del $\text{Li}_x\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ adquirits una velocitat de rotació d aproximadament 35 kHz.

El creixement del pic a 0 ppm es relaciona directament amb un augment del diamagnetisme degut a l'extracció d'electrons inherent a la desintercalació, i, també com en el cas del nitrur ternari, la causa més probable és un afebliment del "contacte" entre liti i manganès a través d'un afebliment de l'enllaç Mn-N/O, i, per tant, de la interacció Li-N/O-Mn.

Per altra banda, la coalescència de pics observada, fenomen anàleg a l'observat en el capítol anterior per al Li_7MnN_4 , és segurament també producte

d'un ràpid intercanvi entre les posicions de liti que generen les ressonàncies. Aquest intercanvi seria resultat de què l'extracció de liti de l'estructura del $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ deixa lliures prou posicions cristal·logràfiques perquè els àtoms de liti restants difonguin entre elles a una velocitat massa alta per a la resolució temporal de la RMN.

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

En paral·lel a l'estudi realitzat per Difracció de Raigs X *in situ* i RMN *ex situ* s'han analitzat els canvis estructurals produïts en desintercalar o intercalar liti del $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ mitjançant Difracció de Neutrons *ex situ*, de manera anàloga a com s'ha fet en el cas del Li_7MnN_4 (veure apartat 5.8.3 del capítol anterior) Aquest treball ha servit, a més, per a intentar determinar si els pics del difractograma que no són indexables amb una cel·la cúbica de grup d'espai $\text{Fm}\bar{3}m$ varien la seva posició durant el procés electroquímic de bescanvi de liti, i, en conseqüència, determinar si són producte d'impureses o de la modulació estructural proposada en base als estudis de Microscòpia Electrònica.

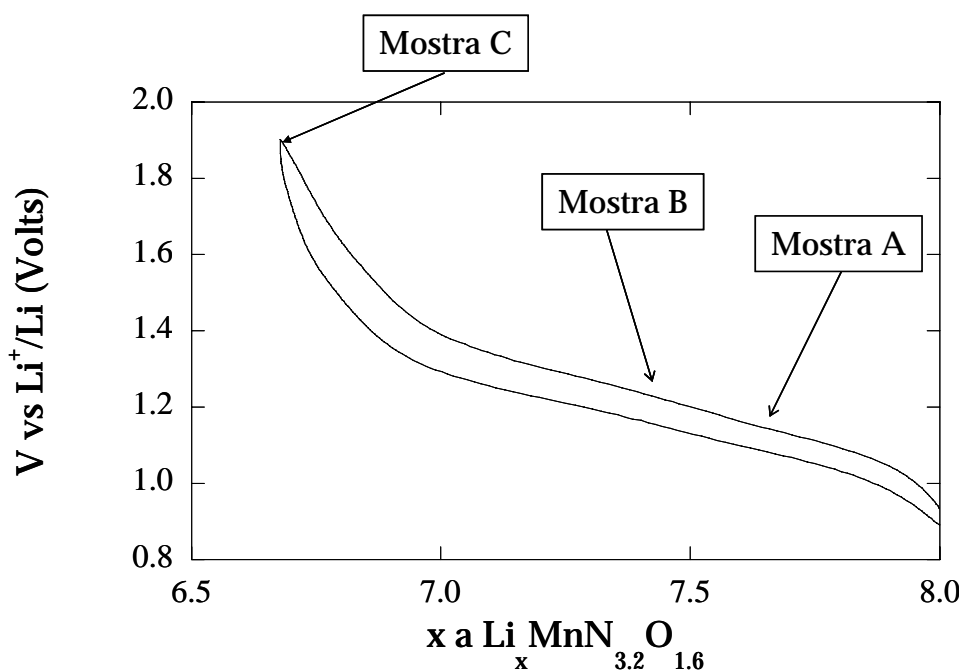


Fig. 6.32: Composició formal de les mostres mesurades per Difracció de Neutrons *ex situ*, assenyalada sobre el perfil voltatge-composició del $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ respecte a Li^+/Li^0 .

Les mostres analitzades, A, B i C, corresponen a $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ oxidat fins a 1.18, 1.25 i 1.9 V respectivament, essent les seves composicions formals $\text{Li}_{7.6}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$, $\text{Li}_{7.4}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ i $\text{Li}_{6.6}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ (Fig. 6.32). Les mostres A i C són les mateixes que han estat estudiades per RMN.

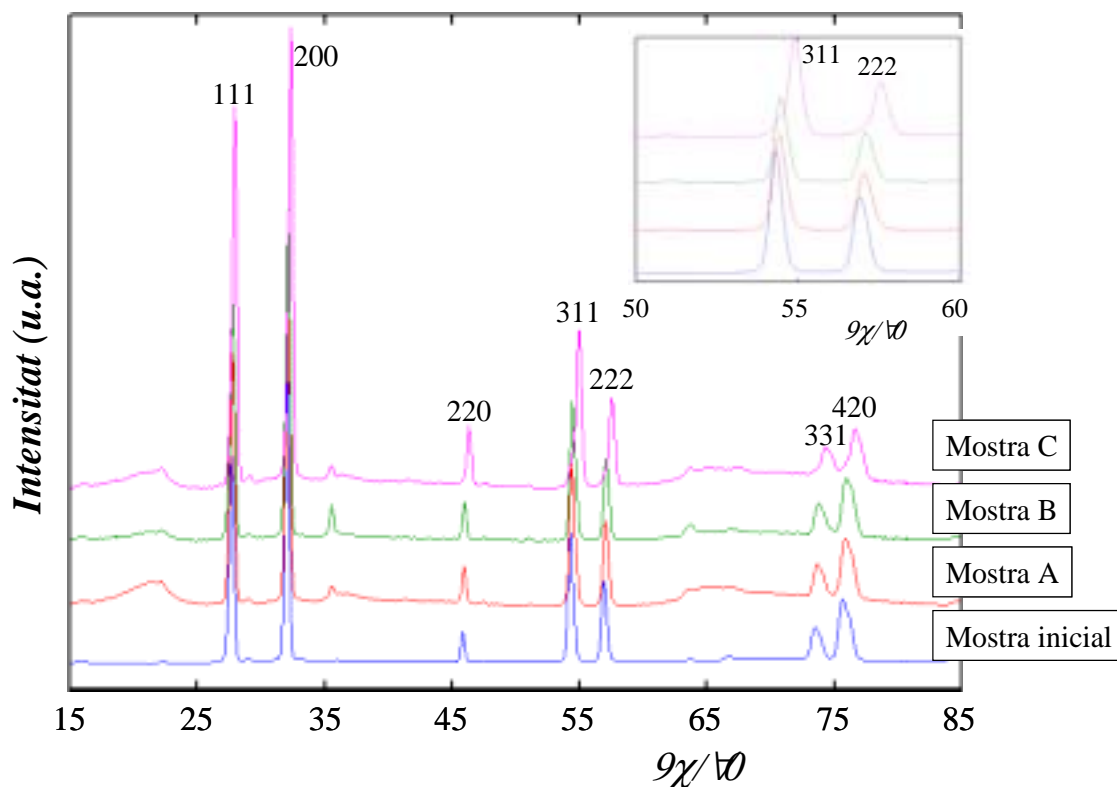


Fig. 6.33: Difractogrames de neutrons *ex situ* del $\text{Li}_{7.9-x}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ en diferents estadis de l'oxidació (dades del difractòmetre D20 de l'ILL, $\zeta = 1.295 \text{ \AA}$). La mostra A correspon a $V = 1.18 \text{ V}$ i composició formal $\text{Li}_{7.6}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$; B correspon a $V = 1.25 \text{ V}$ i composició formal $\text{Li}_{7.4}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$; i C a $V = 1.9 \text{ V}$ i composició formal $\text{Li}_{6.6}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$. També es presenta el difractograma del $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ inicial, així com una ampliació del domini angular en el qual s'observen les reflexions (311) i (222).

De l'anàlisi de la sèrie de difractogrames obtinguts per a les mostres A, B i C (Fig. 6.33) es dedueix que, com en el cas dels estudis realitzats per DRX *in situ*, no hi ha aparició de pics extrems, i les reflexions principals del $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ evolucionen cap a valors de 2χ majors (paràmetre de cel·la menor) en augmentar el grau d'oxidació, fet consistent amb la formació d'una dissolució sòlida $\text{Li}_{7.9-x}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$.

L'evolució dels 4 pics no indexables (I, II, III i IV a la figura 6.15) amb la cel·la cúbica amb grup espacial $\text{Fm}\bar{3}m$ s'ha analitzat separatament (Fig. 6.34).

La posició d'aquests pics, tot i ésser difícil de determinar a causa de la seva baixa intensitat, pot representar-se respecte al contingut formal en liti. En fer-ho, s'observa que la posició del pic I no varia significativament, de manera que el seu origen més probable és la presència d'una petita quantitat d'impuresa de Li_2CN_2 , que presenta el pic més intens en aquesta posició.

D'altra banda, la posició dels pics II, III i IV sembla desplaçar-se gradualment cap a angles majors en disminuir el contingut en liti, fet que sembla indicar clarament que es deuen al $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ i derivats de la modulació estructural observada per Microscòpia Electrònica de Transmissió, la qual, com ja s'ha esmentat, és molt probablement originada per una ordenació parcial de vacants, cations i anions en la seva xarxa cristal·lina.

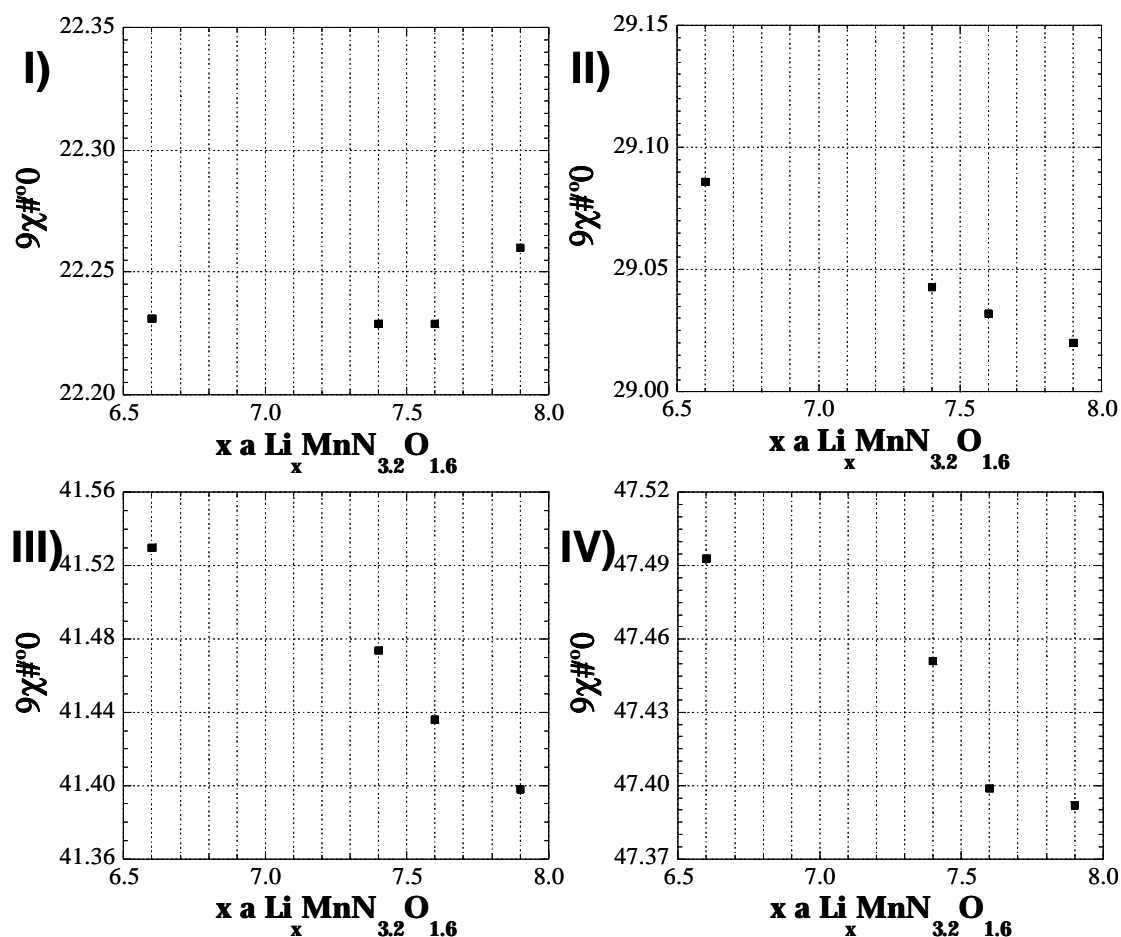


Fig. 6.34: Evolució durant la desintercalació de liti del $\text{Li}_{7.9-x}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$, de la posició dels pics no indexables amb una cel·la cúbica $\text{Fm}\bar{3}m$.

BIBLIOGRAFIA

1. Cabana, J., Rouse, G., Fuertes, A., Palacín, M.R., *The First Lithium Manganese Oxynitride, $Li_{7.9}MnN_{5.7}O_7$: Preparation and Use as Electrode Material in Lithium Batteries*. J. Mater. Chem., 2003. **13**. p. 2402-2404.
2. Cabana, J., Rouse, G., Palacín, M.R. *Lithium Manganese Nitride and Oxynitride: Alternative Electrode Materials for Lithium Batteries*. in *New Trends in Intercalation Compounds for Energy Storage and Conversion*, C. Julien, K. Zaghib, and J. Prakash, Editors. 2003. PV2003-20, The Electrochemical Society Proceeding Series: Paris. p. 139-146.
3. Cabana, J., Dupré, N., Grey, C.P., Caldés, M.T., Subias-Peruga, G., Marie, A.M., Palacín, M.R., Enviat.
4. Palacín, M.R., Cabana, J., Fuertes, A., *Producto $Li_xMnN_{5-y}O_y$, su obtención y su uso como electrodo en baterías recargables de litio*. PCT Application No. ES03/00249 (2002).
5. Juza, R., Anschütz, E., Puff, H., *Die Struktur von Li_7VN_4 und Li_7MnN_4* . Angew. Chem., 1959. **71**. p. 161.
6. Juza, R. Gieren, W., *Über ein ternäres nitrid des vanadins der Oxydationsstufe V*. Naturwissenschaften, 1956. **10**. p. 225-226.
7. 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.
8. 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, $(Li,Mn)_2N$* . J. Alloys Comp., 1998. **266**. p. 32-38.
9. Hart, W.A. Beumel, O.F., *Lithium and Its Compounds*, in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, J.C. Bailar, et al., Editors. 1973, Pergamon Press: Oxford.
10. Barker, M.G., Hubberstey, P., Dadd, A.T., Frankham, S.A., *The Interaction of Chromium with Nitrogen Dissolved in Liquid Lithium*. J. Nucl. Mater., 1983. **114**. p. 143-149.
11. Belli, M., Scafati, A., Bianconi, A., Mobilio, S., Palladino, L., Reale, A., Burattini, E., *X-Ray Absorption Near Edge Structures (XANES) in Simple and Complex Mn Compounds*. Solid State Commun., 1980. **35**. p. 355-361.
12. Hu, Z., Kaindl, G., Meyer, G., *X-ray Absorption Near-Edge Structure at the L_{I-III} Thresholds of Pr, Nd, Sm and Dy Compounds with Unusual Valences*. J. Alloys Comp., 1997. **246**. p. 186-192.
13. Niewa, R., Huang, Z.-L., Schnelle, W., Hu, Z., Kniep, R., *Preparation, Crystallographic, Spectroscopic and Magnetic Characterization of Low-Valency Nitridometalates $Li_2[(Li_{1-x}M_x)N]$ with $M = Cu, Ni$* . Z. Anorg. Allg. Chem., 2003. **629**. p. 1778-1786.
14. Niewa, R., Hu, Z., Kniep, R., *Mn and Fe K-edge XAS Spectra of Manganese and Iron Nitrido Compounds*. Eur. J. Inorg. Chem., 2003. **2003**. p. 1632-1634.
15. 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.

16. Zintl, E., Harder, A., Dauth, B., Gitterstruktur der Oxyde, Sulfide, Selenide und Telluride des Lithiums, Natriums und Kaliums. Z. Electrochem., 1934. **40**. p. 588-593.
17. Shannon, R.D., Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. Acta Cryst., 1976. **A32**. p. 751-767.
18. 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.
19. 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.
20. Wachsmann, C. Jacobs, H., Crystal Structure of Hexadecalithium Bis(tetranitrido niobate(V)) Oxide, $Li_{16}[NbN_4]_2O$. Z. Kristallogr., 1996. **211**. p. 477.
21. 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.
22. 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.
23. Suzuki, S. Shodai, T., Electronic structure and electrochemical properties of electrode material $Li_{7-x}MnN_4$. Solid State Ionics, 1999. **116**. p. 1-9.

CONCLUSIONS

Al llarg d'aquest treball s'ha descrit la preparació i estudi de nitrurs i oxinitrurs de liti i metalls de transició, se n'ha estudiat el comportament electroquímic de cara a la seva possible aplicació com a elèctrodes negatius en bateries de liti, i s'ha proposat per primer cop l'ús d'oxinitrurs ternaris per a aquesta aplicació. En concret, s'han estudiat els sistemes Li-M-N-O (M = Ti, Cr, Mn). Els resultats més significatius obtinguts es descriuen a continuació:

- J S'ha sintetitzat el Li_5TiN_3 , així com diversos membres de la dissolució sòlida $\text{Li}_5\text{TiN}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{O}$, mitjançant el tractament a 950°C durant 3 h d'una barreja de nitrur de liti, nitrur de titani i quantitats variables d'òxid de liti. Per a valors baixos de "x" els difractogrames semblen indicar la presència de dues fases, el Li_5TiN_3 i una fase de tipus antilfluorita desordenada. El paràmetre de cel·la d'aquesta darrera disminueix en augmentar el contingut en oxigen. Els nitrurs i oxinitrurs investigats en el sistema Li-Ti-N-O no han mostrat electroactivitat respecte al liti.

- J Els assaigs de síntesi en el sistema Li-Cr-N-O han permès la síntesi del $\text{Li}_{10}\text{CrN}_4\text{O}_2$ i del $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$ a 850°C a partir de diferents proporcions de nitrur de liti, nitrur de crom i òxid de liti. El $\text{Li}_{10}\text{CrN}_4\text{O}_2$ presenta una estructura cúbica desordenada de tipus antilfluorita amb una vacant

catiònica per fórmula unitat (grup d'espai $Fm\bar{3}m$, $a = 4.70465(9)$ Å), mentre que el $Li_{14}Cr_2N_8O$ presenta una superestructura trigonal de tipus antifluorita (grup d'espai $R\bar{3}$ i paràmetres de cel·la, $a = 5.8332(2)$ Å i $c = 8.2793(5)$ Å) i conté dues vacants catiòniques per fórmula unitat.

- J En intercalar liti electroquímicament a les vacants del $Li_{10}CrN_4O_2$ s'obté una capacitat específica de 160 mAh/g que ha resultat ser altament reversible (menys de l'1% de pèrdua entre els cicles 2 i 65). El mecanisme d'intercalació i posterior desintercalació de liti és monofàsic. La intercalació de liti en el $Li_{14}Cr_2N_8O$ no ha estat possible. Els càlculs mitjançant DFT i BVS han permès de demostrar que aquesta no està energèticament afavorida.
- J S'ha preparat el Li_7MnN_4 i s'ha realitzat un afinament Rietveld de la seva estructura a partir de dades de Difracció de Neutrons de pols, que ha millorat els resultats anteriors emprant Difracció de Raigs X de pols. Aquest compost presenta una superestructura cúbica de tipus antifluorita amb grup d'espai $P\bar{4}3n$ i paràmetre de cel·la 9.5548(3) Å. Els entorns locals del liti i el manganès s'han estudiat mitjançant espectroscòpia EXAFS i RMN-MAS de 6Li i són consistents amb l'estructura proposada. Els experiments de RMN en 2D indiquen que existeix un camí de difusió que connecta les posicions $Li1\downarrow Li5\downarrow Li4\downarrow Li3$ de l'estructura.
- J El Li_7MnN_4 es pot oxidar entre 1.6 i 0 V fins a una composició formal $Li_{5.6}MnN_4$, donant lloc a una capacitat de 340 mAh/g. En realitzar diversos cicles d'oxidació-reducció s'observa una pèrdua de capacitat del 14% entre els cicles 2 i 50. S'han estudiat els canvis estructurals que tenen lloc al llarg d'aquest procés redox mitjançant Difracció de Raigs X *in situ* i Difracció de Neutrons *ex situ*. L'extracció de liti en aquest nitrur té lloc mitjançant dos processos consecutius: el primer és bifàsic i comporta la

formació d'una nova fase amb paràmetre de cel·la $a = 9.4636(7)$ Å, mentre que el segon és monofàsic. L'estudi per RMN-MAS de ${}^6\text{Li}$ *ex situ* sembla indicar una alta mobilitat dels ions liti en aquesta nova fase formada.

- J S'han sintetitzat els primers oxinitrurs de liti i manganès coneguts a 750°C i a partir de barreges de nitrur de liti, nitrur de manganès i òxid de liti. Aquests presenten una millor estabilitat a l'aire que el Li_7MnN_4 . Estudis preliminars per Difracció d'Electrons i de Neutrons de pols indicaven, en un principi, que el $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ presentava una estructura cúbica desordenada de tipus antiferroita (grup $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, $a = 4.7252(1)$ Å) amb vacants catióniques. Tanmateix, a partir d'un estudi per Difracció d'Electrons a baixa temperatura i per Microscòpia Electrònica d'Alta Resolució s'ha pogut determinar que, en concret, presenta una superestructura modulada incommensurable amb grup d'espai $\text{R}\bar{3}$, vectors de modulació $q^* = 0.19 \cdot a^*$, $q^* = 0.19 \cdot b^*$ i $q'^* = 0.5 \cdot c^*$ i paràmetres de cel·la $a = 3.34$ Å i $c = 8.4$ Å.
- J Els assaigs electroquímics emprant $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ i $\text{Li}_{12.1}\text{MnN}_{3.6}\text{O}_{3.1}$ com a materials d'elèctrode indiquen que aquests presenten, respectivament, una capacitat de 310 mAh/g i de 200 mAh/g, amb una pèrdua de capacitat inferior al 4% entre els cicles 2 i 40. Els estudis mitjançant Difracció de Raigs X *in situ* i Difracció de Neutrons *ex situ* indiquen que el $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ segueix un comportament de dissolució sòlida al llarg de tot el procés de desintercalació/intercalació de liti.
- J El fet que el $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ presenti tant una major estabilitat a l'aire com una menor pèrdua de capacitat en ciclatge que el Li_7MnN_4 indica que l'estudi d'oxinitrurs de liti i metall de transició com a alternativa als nitrurs és prometedora des del punt de vista de l'aplicació com a materials d'elèctrode negatiu en bateries d'ió liti.

APÈNDIXS

DEFINICIÓ DELS FACTORS D'ACORD D'UN AFINAMENT PEL MÈTODE RIETVELD (PROGRAMA FULLPROF)

La qualitat de l'acord entre els perfils observat i calculat per afinament mitjançant el Mètode Rietveld es mesura mitjançant una sèrie de factors que definim a continuació:

Factor de perfil:

$$R_p = 100 \times \frac{\sum |Y_{i,obs} - Y_{i,calc}|}{\sum |Y_{i,obs}|}$$

Factor de perfil ponderat:

$$R_{wp} = 100 \times \sqrt{\frac{\sum w_i |Y_{i,obs} - Y_{i,calc}|^2}{\sum w_i |Y_{i,obs}|^2}}$$

on Y_i representa el nombre de comptes per segon (c.p.s) de cada punt. D'altra banda, la comparació de R_{wp} amb el factor R esperat (R_e) ens dóna una estimació de la bondat de l'ajust:

Factor de perfil ponderat esperat:

$$R_e = 100 \times \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum w_i |Y_{i,obs}|^2}}$$

Factor txi-quadrat reduït:

$$\theta^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_e} \right)^2$$

on $(N-P+C)$ és el nombre de graus de llibertat en realitzar l'afinament. N és el nombre de punts experimentals, P és el nombre de paràmetres afinats i C és el nombre de restriccions imposades en dur a terme l'afinament.

MECANISMES D'INTERCALACIÓ ELECTROQUÍMICA[1, 2]

La intercalació electroquímica d'una espècie catiònica, C^+ , o aniònica, A^- , en una estructura hoste, H , es pot definir, respectivament, segons les següents reaccions:



o



i pot tenir lloc mitjançant dos tipus de mecanismes ben diferenciats, que descrivim a continuació:

A2.1.- El mecanisme monofàsic (o homogeni).

Quan la intercalació té lloc mitjançant un fenomen estadístic d'ocupació ja sigui de posicions intersticials o de posicions cristal·logràfiques vacants, té lloc la formació d'una **dissolució sòlida**. La difusió de liti en aquesta estructura seguirà la primera llei de Fick, que relaciona el flux de matèria (J) amb coeficient de difusió (D) i el gradient de concentració (dc/dx) segons:

$$J = -D \cdot dc/dx$$

En aquest cas, quan es duen a terme experiments electroquímics en mode galvanostat s'observa una variació constant del voltatge amb el contingut en l'espècie intercalada (Fig. A2.1).

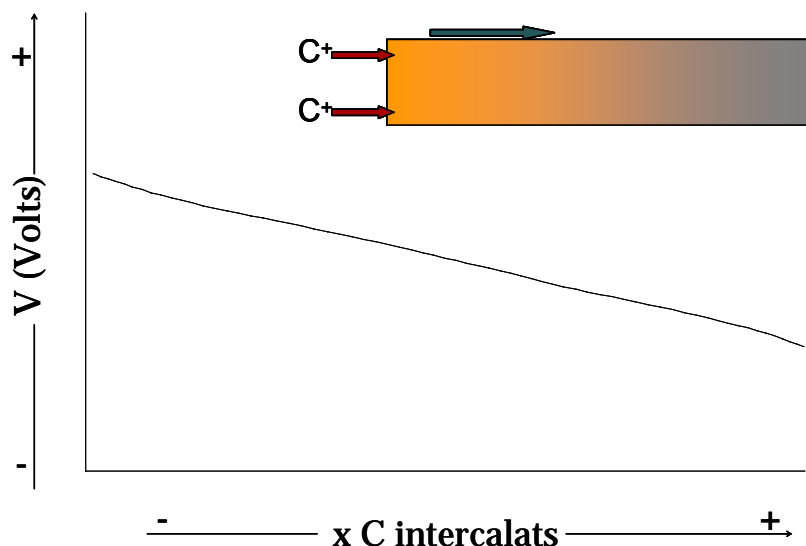


Fig. A2.1: Evolució del voltatge amb la composició al llarg d un procés monofàsic en un experiment en mode galvanostat.

D'altra banda, en el cas d'emprar la Tècnica de Titulació Potenciostàtica Intermitent (PITT, veure apartat 2.7.2), la qual permet seguir l'evolució del corrent en funció del temps a un potencial constant, la intensitat varia amb el temps en cada pas de potencial segons l'equació de Cottrell per a una aproximació de temps curts:

$$I(t) = F \cdot S \cdot \Delta x \cdot (D/\phi)^{1/2} \cdot t^{-1/2}$$

on F = constant de Faraday, S = superfície activa, Δx = variació de concentració associat al salt de potencial ΔV , D = coeficient de difusió i t = durada del pas de potencial. L'efecte visual és una disminució progressiva del corrent amb $1/t^{1/2}$ al llarg del pas a potencial constant fins al valor límit fixat en l'experiment (Fig. A2.2).

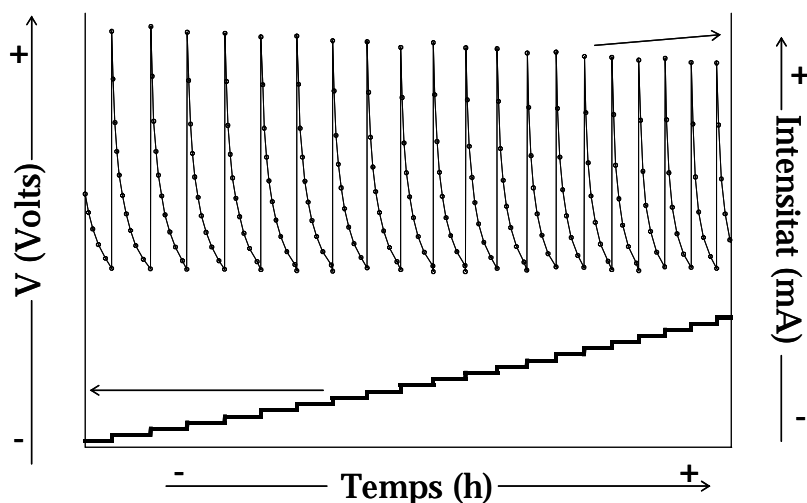


Fig. A2.2: Evolució de la intensitat en funció del temps al llarg d'un procés monofàsic en un experiment de PITT.

A2.2.- El mecanisme bifàsic (o heterogeni).

Quan la intercalació indueix fortes concentracions locals de l'espècie intercalada degut a la seva interacció amb l'estructura hoste, es dona la formació d'una nova fase (η) en detriment de la inicial (ζ). La intercalació provoca un augment gradual de la quantitat de fase η i la conseqüent disminució de la quantitat de fase ζ amb un desplaçament del **front de bifasatge**.

En aquest cas, la difusió de l'espècie intercalada en el material d'elèctrode no segueix la primera llei de Fick, sinó que depèn tant dels coeficients de difusió en ambdues fases, D_ζ i D_η , com de la velocitat d'avanç del front de bifasatge, $v_{\zeta\eta}$ (Fig. A2.3).

Quan té lloc aquest tipus de procés, el potencial no varia amb el grau d'intercalació en els experiments en mode galvanostat, ja que totes dues fases són presents en l'elèctrode de treball.

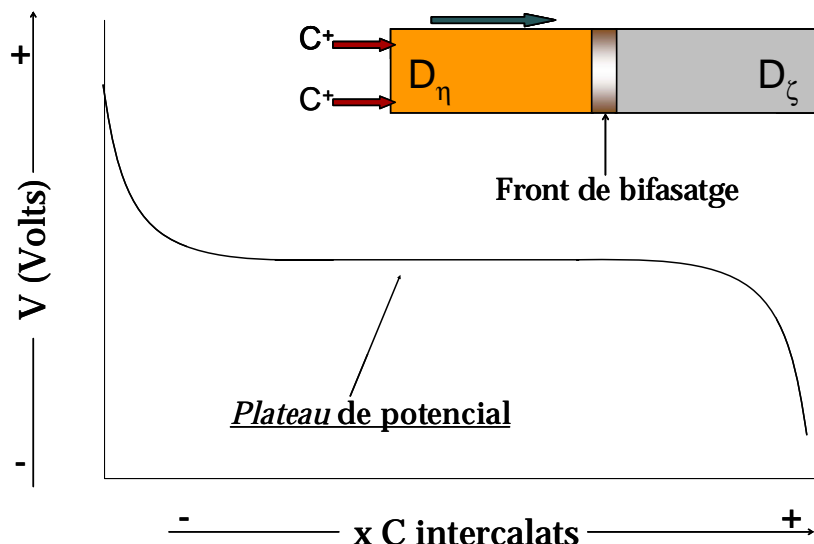


Fig. A2.3: Evolució del voltatge amb la composició al llarg d un procés bifàsic en un experiment en mode galvanostat.

En el cas de la Tècnica de Titulació Potenciostàtica Intermitent, si existeixen processos bifàsics, la variació de la intensitat al llarg d'un pas a potencial constant presenta un patró que no segueix la llei de Cottrell ($I \propto 1/t^{1/2}$). A més, si impossem una variació del potencial mitjançant passos de curta durada, el valor del corrent al final del pas augmenta a l'inici de la transformació de fase fins a assolir un màxim, a partir del qual torna a disminuir, al mateix temps que la transformació de fase arriba a la seva fi (Fig. A2.4).

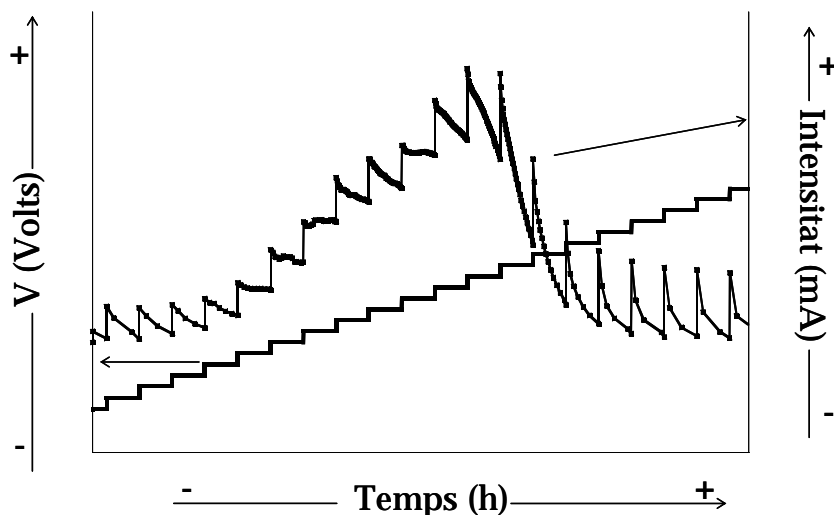


Fig. A2.4: Evolució de la intensitat en funció del temps al llarg d'un procés bifàsic en un experiment de PITT. S'observa el pic d'intensitat associat al progrés de la transformació de fase.

Si la durada del pas no ve limitada en temps, sinó únicament per un valor d'intensitat mínima, l'evolució del corrent, després d'una lleugera disminució inicial, donarà lloc a una forma en campana al llarg del pas que és característica d'aquest tipus de processos.

BIBLIOGRAFIA

1. Armand, M.B. *Intercalation electrodes*. in *Materials for Advanced Batteries*. 1980. Plenum Press: New York. p. 145-161
2. Chabre, Y., *Electrochemical Spectroscopy and In-situ Diffraction Studies of Intercalation Compounds*, in *Chemical Physics of Intercalation II*, P. Bernier, et al., Editors. 1993, Plenum Press: New York. p. 181-192.