

RESUM

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

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

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

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

RESUMEN

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

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

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

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

ABSTRACT

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

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

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

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