

## CAPÍTOL 6:

*Estudis en el sistema*

*Li-Mn-N-O (II):*

*Nous oxinitrurs*

L'objectiu de la recerca descrita en aquest capítol ha estat la preparació d'oxinitrurs de liti i manganès per tal d'assolir una més gran estabilitat a l'aire que en el cas del nitrur ternari  $\text{Li}_7\text{MnN}_4$ , tot intentant mantenir unes bones propietats electroquímiques com a material d'elèctrode per a bateries de liti.

Com a resultat d'aquest estudi s'han aconseguit obtenir els primers oxinitrurs de liti i manganès, els quals s'han caracteritzat des d'un punt de vista estructural i electroquímic. Cal destacar el cas del  $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ [1-3], que ha donat lloc a la primera publicació descrivint la possibilitat d'aplicació d'oxinitrurs de liti i metall de transició com a elèctrodes negatius en una bateria d'ió liti i que, donades les seves bones prestacions electroquímiques, ha estat també patentat[4].

### **6.1.- SÍNTESI DE FASES EN EL SISTEMA Li-Mn-N-O.**

En analogia amb els treballs de Juza *et al.* [5-7] i amb l'estudi dut a terme en el sistema Li-Ti-N-O (capítol 3), s'han emprat les condicions de síntesi del  $\text{Li}_7\text{MnN}_4$  com a punt de partida, i s'ha assajat la reacció afegint òxids diversos com a font d'oxigen a la barreja inicial. Descriurem primerament els estudis que han donat lloc a l'obtenció d'aquests oxinitrurs utilitzant  $\text{Li}_2\text{O}$  com a font

d'oxigen, mentre que, posteriorment, es comentaran els resultats dels diferents assaigs realitzats partint d'altres reactius com a font d'oxigen.

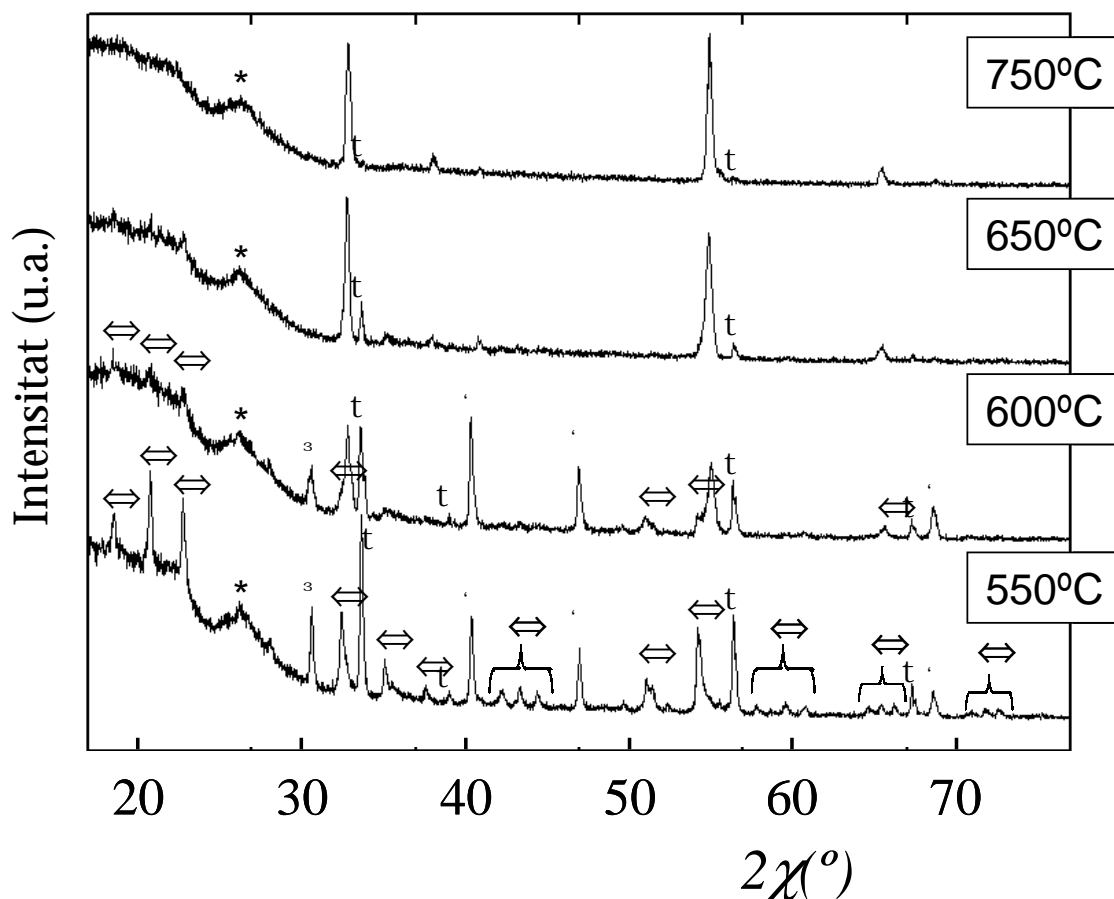
### **6.1.1.- Síntesi emprant òxid de liti com a font d'oxigen.**

Amb l'objectiu de realitzar un estudi sistemàtic, es va decidir dur a terme una sèrie de reaccions sota flux de nitrogen fixant la proporció de nitrur de liti, nitrur de manganès i òxid de liti de partida, fent variar, per separat, la temperatura i el temps de tractament.

La temperatura té un efecte crític en el resultat de la síntesi. A 550°C, s'observa la presència majoritària de  $\text{Li}_7\text{MnN}_4$ ,  $\text{Mn}_4\text{N}$  i  $\text{Li}_2\text{O}$ . Les reflexions (222) i (440) del nitrur ternari, degudes a la subcel·la antifuorita simple, presenten petites espatlles, fet que indicaria, a priori, la presència d'una nova fase amb aquesta estructura que podria correspondre a un nou oxinitrur que anomenarem "LiMnNO" (Fig. 6.1). Es pot observar també un pic important a un valor de  $2\chi - 31^\circ$  el qual correspon al mateix espaiat que el de la fase que s'observava com a impuresa en els difractogrames de neutrons del  $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$  i el  $\text{Li}_7\text{MnN}_4$ , però en quantitats molt superiors. Aquest fet implicaria, emperò, la presència en la mostra de quantitats de carboni massa grans com per a provenir d'impureses en els reactius, i, per tant, no es pot descartar que aquest pic pugui ser resultat d'alguna altra fase diferent i desconeguda. La presència d'una quantitat apreciable d'òxid de liti indica que la reacció resta incompleta, motiu pel qual s'ha dut a terme la mateixa reacció a 600°C. En aquest cas, tot i que la proporció de "LiMnNO" augmenta, resten encara quantitats importants de  $\text{Mn}_4\text{N}$  i  $\text{Li}_2\text{O}$  sense reaccionar, així com de  $\text{Li}_7\text{MnN}_4$ . Si la reacció s'assaja a 650°C, el "LiMnNO" passa a ser la fase majoritària, observant-se una molt petita quantitat de  $\text{Li}_7\text{MnN}_4$ , però la mostra encara conté òxid de liti sense reaccionar. Finalment, s'ha realitzat el tractament a 750°C, la qual ha resultat ser la temperatura òptima per a l'obtenció de l'oxinitrur pur (Fig. 6.1). Com ja s'ha esmentat, el difractograma del compost sintetitzat indica una estructura de

tipus antifluorita simple que presentaria, doncs, desordre de cations i anions en l'estructura.

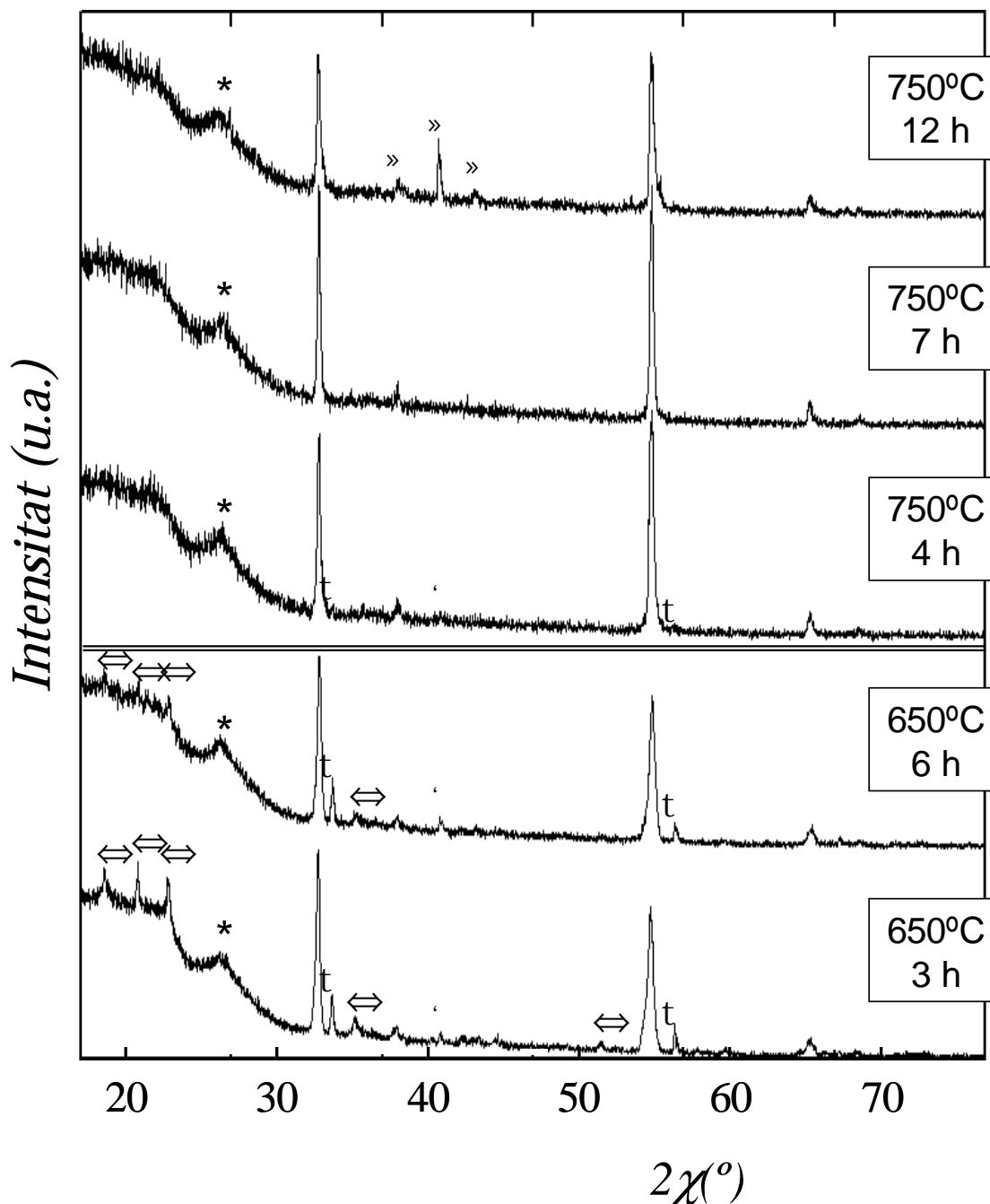
Globalment, l'evolució de la composició del producte de les reaccions descrites fa pensar que el mecanisme d'obtenció del "LiMnNO" passa per la formació del  $\text{Li}_7\text{MnN}_4$  i la seva posterior reacció amb  $\text{Li}_2\text{O}$ , essent la reacció incompleta a temperatures inferiors a  $750^\circ\text{C}$ .



**Fig. 6.1:** Difractogrames de raigs X dels productes de síntesi a diferents temperatures partint de la relació màssica  $\text{Li}_3\text{N} : \text{Li}_2\text{O} : \text{Mn}_x\text{N}$  de 2.81 : 1.96 : 1. El temps de reacció és de 6 hores per tots els casos. · :  $\text{Mn}_4\text{N}$ ; t :  $\text{Li}_2\text{O}$ ; ↔  $\text{Li}_7\text{MnN}_4$ ; \*: pic degut a la finestra de Kapton™ del portamostres; s : impuresa d'origen desconegut. Els pics no marcats corresponen a l'oxinitrur "LiMnNO".

Per tal de determinar l'efecte del temps de reacció, s'han dut a terme una sèrie de tractaments a  $650^\circ\text{C}$  i  $750^\circ\text{C}$  durant temps d'entre 3 i 12 h. Malgrat que les reaccions a  $650^\circ\text{C}$  no donen lloc en cap cas al producte pur, l'evolució dels difractogrames en augmentar el temps de reacció és consistent amb el fet que el

mecanisme d'obtenció del "LiMnNO" passa pel corresponent nitrur i la seva reacció amb Li<sub>2</sub>O (Fig. 6.2).

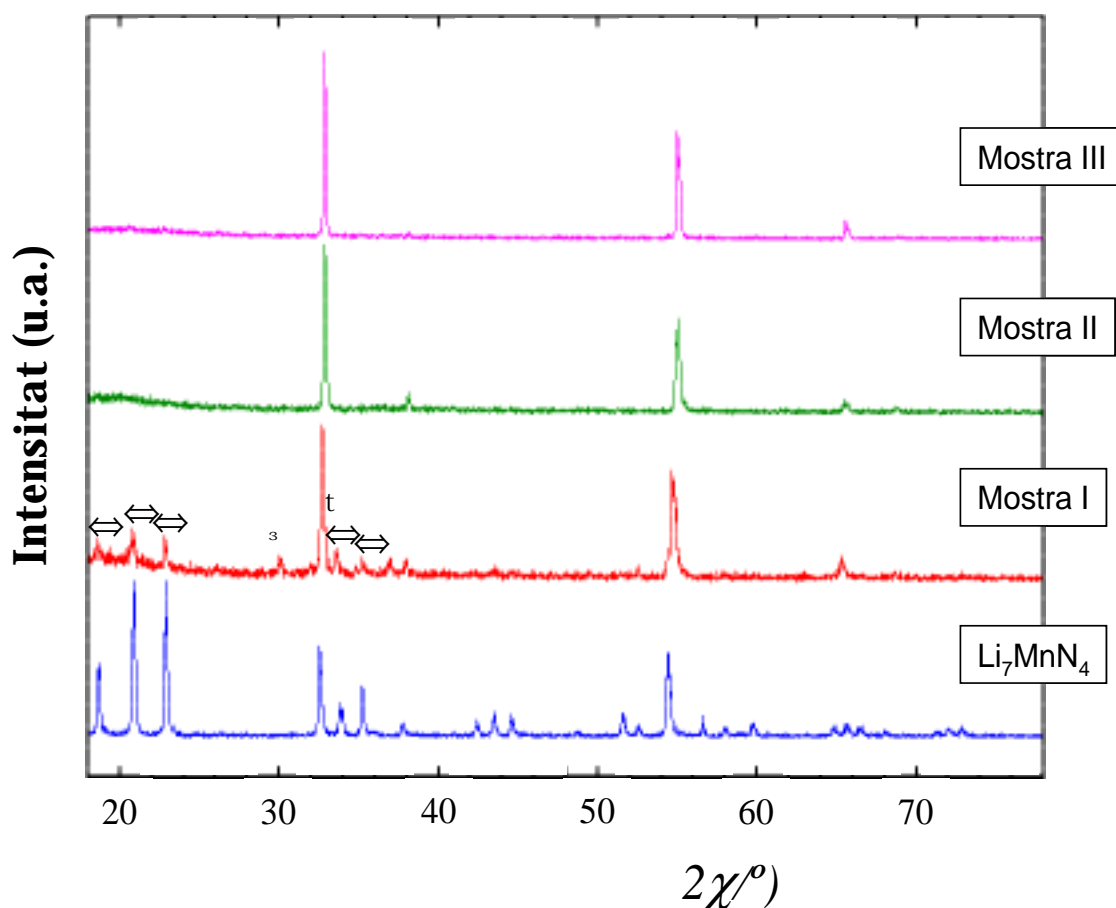


**Fig. 6.2:** Difractogrames de raigs X dels productes de síntesi a diferents temps de reacció partint de la relació massica Li<sub>3</sub>N : Li<sub>2</sub>O : Mn<sub>4</sub>N de 2.81 : 1.96 : 1. ' : Mn<sub>4</sub>N; t : Li<sub>2</sub>O; ↔ Li<sub>7</sub>MnN<sub>4</sub>; » : (Li, Mn)<sub>2</sub>N; \*: pic degut a la finestra de Kapton™ del portamostres. Els pics no marcats corresponen a l'oxinitrur "LiMnNO".

D'altra banda, a 750°C, per a temps de reacció curts s'observa encara la presència de petites quantitats de Li<sub>2</sub>O i Mn<sub>4</sub>N en el producte final, les quals desapareixen en augmentar-lo fins a 7 h. Curiosament, temps de reacció més

llargs tampoc són adequats: tal com s'observa també en la Fig. 6.2, si deixem la barreja al forn durant 12 h, apareixen en el producte de reacció pics corresponent al nitrur ternari  $(\text{Li,Mn})_2\text{N}$  [8]. Això és segurament a causa de la volatilització de liti a causa de tractaments massa llargs.

Per tal de confirmar la hipòtesi que el camí de reacció per a obtenir el "LiMnNO" passa per la formació de  $\text{Li}_7\text{MnN}_4$  i la seva posterior reacció amb  $\text{Li}_2\text{O}$ , s'ha escalfat una barreja d'aquests dos compostos a  $750^\circ\text{C}$  durant 7 h. Tal i com s'esperava, es va obtenir l'oxinitrur, però contaminat amb impureses de  $(\text{Li, Mn})_2\text{N}$  degut potser a la descomposició parcial del  $\text{Li}_7\text{MnN}_4$  en augmentar la temperatura.



**Fig. 6.3: Difractogrames de raigs X de pols del  $\text{Li}_7\text{MnN}_4$  i de les mostres preparades en el sistema Li-Mn-N-O.  $\leftrightarrow\text{Li}_7\text{MnN}_4$ ; t :  $\text{Li}_2\text{O}$ . s : impuresa d'origen desconegut. Els pics no marcats corresponen a l'oxinitrur "LiMnNO".**

Un cop optimitzades les condicions de síntesi, s'ha procedit a preparar tres mostres fent variar la proporció d'òxid de liti en la barreja inicial. Les

relacions màssiques  $\text{Li}_3\text{N} : \text{Mn}_x\text{N} : \text{Li}_2\text{O}$  assajades han estat de 5.57 : 4.02 : 1 (9.4% en massa de  $\text{Li}_2\text{O}$ ) per a la mostra I, de 2.81 : 1.96 : 1 (17.3% en massa de  $\text{Li}_2\text{O}$ ) per a la mostra II i de 1.74 : 0.98 : 1 (26.9% en massa de  $\text{Li}_2\text{O}$ ) per a la mostra III.

En els difractograms de raigs X de les mostres II i III s'observa només la presència només de la fase antifuorita simple (Fig. 6.3). En canvi, la mostra I presenta també reflexions de menor intensitat corresponents a la superestructura de tipus antifuorita del  $\text{Li}_7\text{MnN}_4$ , així com impureses de  $\text{Li}_2\text{O}$  i el pic a  $2\chi - 31^\circ$  ja observat en les primeres síntesis a 550°C i 600°C. Així doncs, els resultats obtinguts en el sistema Li-Mn-N-O són molt similars als descrits en el capítol 3 per al sistema Li-Ti-N-O.

#### **6.1.2.- Assaigs emprant peròxid de liti com a font d'oxigen.**

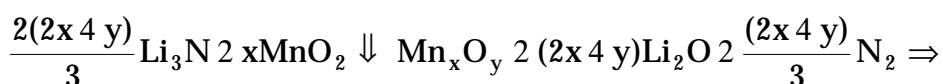
L'alta reactivitat d'aquest compost fa pensar que es pot assolir la síntesi d'oxinitrurs en fer-lo reaccionar amb  $\text{Li}_3\text{N}$  i manganès metall. Tanmateix, cal fer notar també la seva inestabilitat a temperatures sensiblement elevades: el peròxid de liti dismuta a 195°C per a donar  $\text{Li}_2\text{O}$  i  $\text{O}_2$  [9]. Tot i això, s'han dut a terme diversos assaigs de síntesi a 650°C. Els productes obtinguts són barreges de diferents òxids binaris i ternaris de manganès i de liti, sense cap mena d'evidència de presència de compostos amb nitrogen. Això indica que la reacció predominant és la de disproporció, de manera que es produeix prou oxigen gas com per a oxidar el nitrur de liti i impedir l'obtenció d'oxinitrurs.

#### **6.1.3.- Assaigs emprant òxids de manganès com a font d'oxigen.**

El propi Juza ja va proposar l'ús d'òxids binaris de metalls de transició com a font alternativa d'oxigen per a l'obtenció d'oxinitrurs de liti i titani (partint de  $\text{TiO}_2$  [7]) o bé vanadi (partint de  $\text{V}_2\text{O}_5$  [6]), i, fins i tot, va fer síntesis combinades emprant una barreja d'aquests òxids,  $\text{Li}_3\text{N}$  i  $\text{Li}_2\text{O}$ . Més tard, Barker *et al* van descriure la síntesi d'un oxinitrur de liti i crom partint de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [10].

Així doncs, també es s'ha intentat assolir la síntesi d'un oxinitrur de liti i manganès mitjançant la reacció de  $\text{Li}_3\text{N}$  i òxids binaris de manganès.

Degut a l'interès per obtenir compostos amb el metall de transició en un estat d'oxidació elevat, la idea inicial ha estat partir de  $\text{MnO}_2$  per tal d'afavorir aquest fenomen. Malauradament, els resultats han sigut poc satisfactoris, precisament a causa de l'estat d'oxidació del manganès, massa elevat. El  $\text{MnO}_2$  reacciona amb el  $\text{Li}_3\text{N}$  de forma que el metall de transició es redueix i el nitrur s'oxida alliberant  $\text{N}_2$ . Els productes d'aquesta reacció són, bàsicament,  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  i  $\text{MnO}$ , a més de  $\text{Li}_2\text{O}$ . No s'ha observat l'aparició de compostos nitrurats, fet que indica que tot el nitrogen afegit a la barreja en forma de nitrur es desprèn en forma de  $\text{N}_2$  gas. La reacció global es pot, doncs, escriure com:



Per tal d'evitar aquest problema, s'han dut a terme també assaigs de reacció partint de  $\text{MnO}$ . El producte final conté, en aquest cas, "LiMnNO" com a fase majoritària, amb impureses de  $\text{Li}_7\text{MnN}_4$  i  $\text{Li}_2\text{O}$ .

Si comparem aquests experiments amb els realitzats emprant  $\text{Li}_2\text{O}$  com a font d'oxigen, sembla que la forma més senzilla d'obtenir un oxinitrur de liti i manganès pur és partint de l'òxid del metall alcalí a causa de la seva major reactivitat. A més, la reacció a partir de  $\text{Li}_2\text{O}$  permet variar la relació Mn : O de partida, la qual, en el cas del  $\text{MnO}$ , sempre està fixada a 1 : 1 i és la causa més probable de la presència d'impureses en el producte de reacció.



## 6.2.- ANÀLISI DE L'ESTABILITAT A L'AIRE.

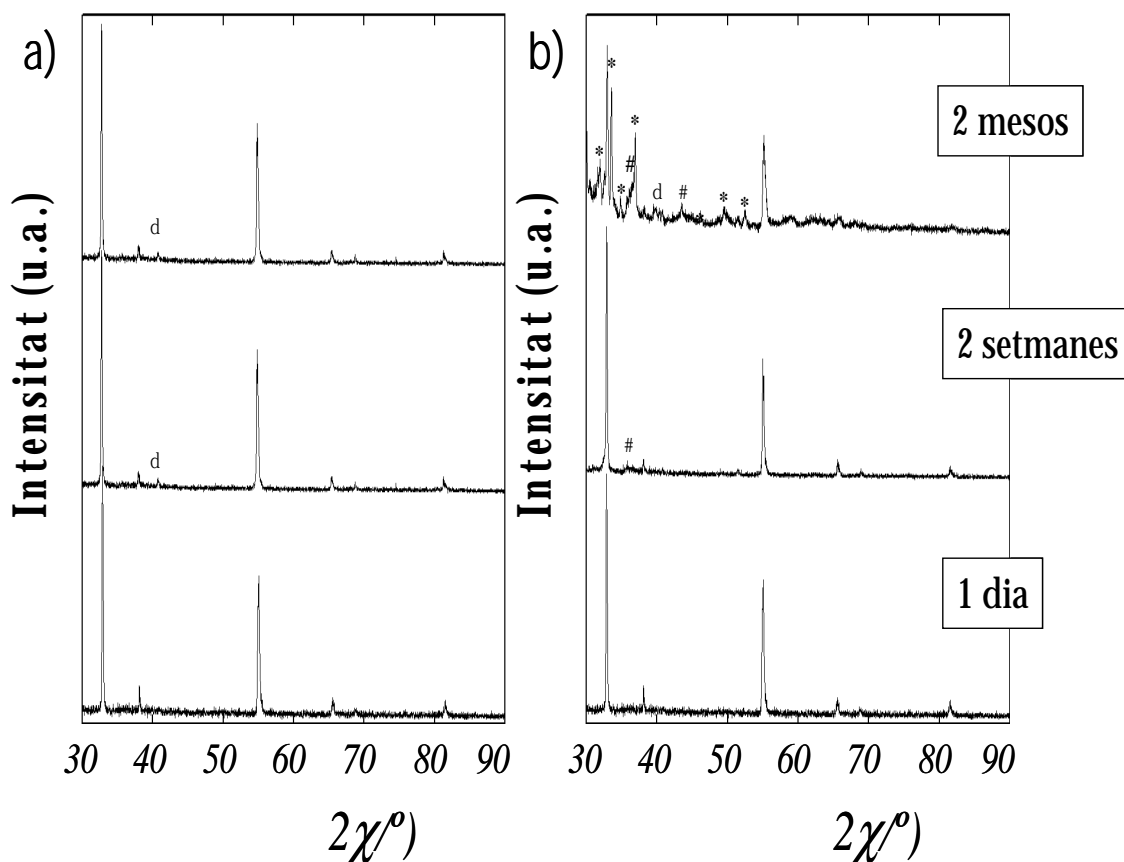
Degut al nostre interès en sintetitzar fases estables a l'aire, hem estudiat l'evolució de la mostra II a l'aire humit i sec, i s'ha comparat amb la del  $\text{Li}_7\text{MnN}_4$  descrita a l'apartat 5.2. Com ja s'ha comentat, els nitrurs i oxinitrurs reaccionen espontàniament amb l'aigua i l'oxigen gas present a l'aire per donar diversos òxids i hidròxids com a productes de descomposició. Per tal d'avaluar els dos efectes per separat, i en analogia a l'estudi realitzat per al nitrur ternari, es va fer un seguiment en el temps de dues porcions de mostra guardades sota l'atmosfera ambient del laboratori i en un dessecador, respectivament.

A la figura 6.4 a) es mostren els difractogrames de raigs X de l'oxinitrur obtinguts després de diferents temps d'emmagatzematge dintre d'un dessecador. Durant els primers dies no s'observa aparició de productes de descomposició. Després de la segona setmana d'exposició comencen a ser visibles els primers pics de  $\text{MnO}$ , els quals es fan una mica més evidents el segon mes, però mostren sempre una intensitat força baixa.

De la comparació d'aquests difractogrames amb els de la figura 5.2 a) del capítol anterior se'n desprèn que l'estabilitat a l'aire sec és sensiblement més gran en el cas de la mostra II que en el  $\text{Li}_7\text{MnN}_4$ .

A la figura 6.4 b) es mostren els difractogrames de raigs X obtinguts després de diferents temps d'emmagatzematge a la humitat ambient del laboratori. Tal com succeeix en el cas del nitrur, el producte descompon més ràpidament que en el cas d'una atmosfera seca: el primer mes ja s'observen clarament els efectes de la humitat i, al cap de dos mesos, el grau de descomposició és apreciable, ja que s'obté  $\text{MnO}$ , juntament amb hidròxid i carbonat de liti. En conclusió, la reacció del compost amb la humitat és, com en el cas del nitrur, més ràpida que la que té lloc amb l'oxigen de l'aire.

Malgrat tot, és també evident que l'estabilitat de la mostra II en aire humit és major que la que presenta el  $\text{Li}_7\text{MnN}_4$  (Fig. 5.2 b)).



**Fig. 6.4:** Difractogrames de raigs X de la mostra II després de diferents períodes de temps d'exposició les mostres: a) en atmosfera seca (dessecador), i b) en atmosfera humida (de laboratori). d :  $\text{MnO}$ ; #:  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ; \*:  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

Així doncs, és evident que, en el cas del sistema Li-Mn-N-O, els oxinitrurs presenten una millor resistència química a l'atac de la humitat i l'oxigen atmosfèrics que els corresponents nitrurs. Així doncs, l'objectiu inicial d'aquest treball de millorar l'estabilitat química de fases nitrurades introduint-hi una quantitat variable d'oxigen ha estat assolit.

### 6.3.- ANÀLISI DE LA COMPOSICIÓ.

Aquestes anàlisis només s'han dut a terme per a les mostres II i III, ja que són les úniques lliures d'impureses.

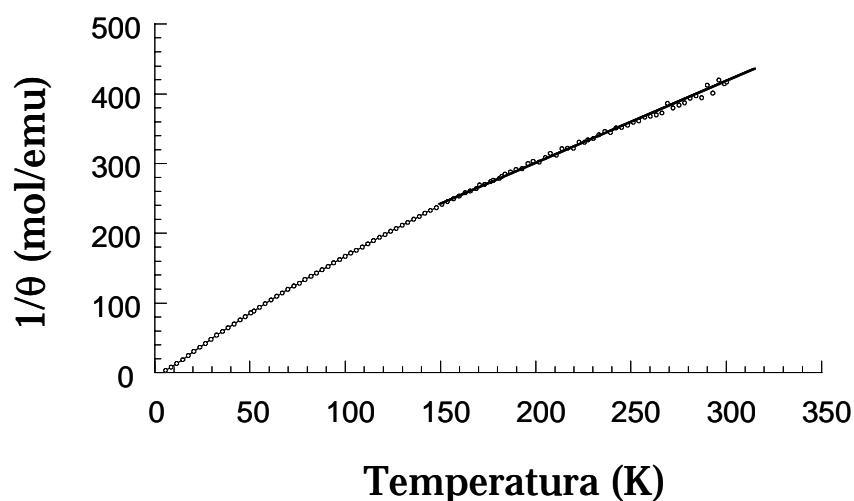
Els continguts en liti i manganès en la mostra II són del 29.9(6)% i el 30.0(4)%, respectivament. El compost presenta, doncs, una relació molar Li : Mn de 7.9(3) : 1. D'altra banda, els continguts en nitrogen i en oxigen són, respectivament, del 24.28(15)% i del 13.9(7)%. Les relacions molars derivades d'aquesta composició són: N : Mn de 3.18(5), i O : Mn de 1.6(1). Tot plegat permet formular la mostra II com  $\text{Li}_{7.9(3)}\text{MnN}_{3.18(5)}\text{O}_{1.6(1)}$ . La relació cations : anions derivada de la composició obtinguda és aproximadament 1.85 : 1, fet que implica la presència de vacants catióniques en la xarxa cristal·lina, com en el cas del  $\text{Li}_{10}\text{CrN}_4\text{O}_2$  i el  $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$ , descrits ambdós en el capítol 4 d'aquesta memòria.

Cal remarcar que la suma dels quatre percentatges obtinguts per als diferents elements dóna aproximadament un 98%, valor que indica que, tenint en compte l'error experimental de les mesures i la dificultat que comporta estudiar la composició d'aquest tipus de mostres, les anàlisis han permès determinar de forma apreciablement correcta la composició del producte. Si suposem un estat d'oxidació formal de +1 pel liti, de -2 per l'oxigen i de -3 pel nitrogen, l'estequiometria del  $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$  implica un estat d'oxidació proper a +5 pel manganès.

Els continguts en liti i en manganès en la mostra III són del 35.2(3)% i el 23.09(13)%, respectivament. El contingut en nitrogen és del 21.1(3)%, però l'aparició de petits percentatges de carboni i hidrogen en els resultats d'aquestes anàlisis no permeten descartar la descomposició parcial de la mostra i, per tant, un contingut en nitrogen lleugerament més alt. Les relacions molars derivades d'aquests resultats són: Li : Mn de 12.1(2) : 1 i N : Mn de 3.59(8). El contingut en oxigen no ha pogut ser analitzat, però l'estimació per diferència

dóna un percentatge aproximat del 20.6%, que correspondria a una relació O : Mn de 3.1 : 1. A partir d'aquests resultats, podem proposar una fórmula  $\text{Li}_{12.1(2)}\text{MnN}_{3.59(8)}\text{O}_{3.1}$  per a la mostra III, la qual seria coherent amb l'augment en la quantitat d'òxid de liti afegida a la barreja de partida. Com en el cas de la mostra II, l'estequiometria obtinguda és consistent amb un estat d'oxidació +5 per al manganès. En aquest cas, la relació cations : anions és de 1.96 : 1, valor lleugerament inferior al corresponent a una cel·la antilfluorita amb totes les posicions plenes i que també obre la possibilitat a l'existència de vacants catióniques en l'estructura, tot i que, aparentment, en menor quantitat que en el cas de la mostra II.

#### 6.4.- MESURA DE LA SUSCEPTIBILITAT MAGNÈTICA DEL $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ .



**Fig. 6.5:** Representació de la inversa de la susceptibilitat magnètica del  $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ , mesurada a  $H = 5000$  G, respecte a la temperatura, i ajust a la llei de Curie-Weiss de les dades per sobre de 150K.

La representació de l'invers de la susceptibilitat magnètica ( $\theta$ ) de  $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$  respecte a la temperatura (Fig. 6.5) ens permet l'ajust dels valors

corresponents a  $T > 150\text{K}$  a una recta seguint la llei de Curie-Weiss amb els següents paràmetres:

$$\frac{1}{\theta} \mid 72.76 \ 2 \ 1.14T$$

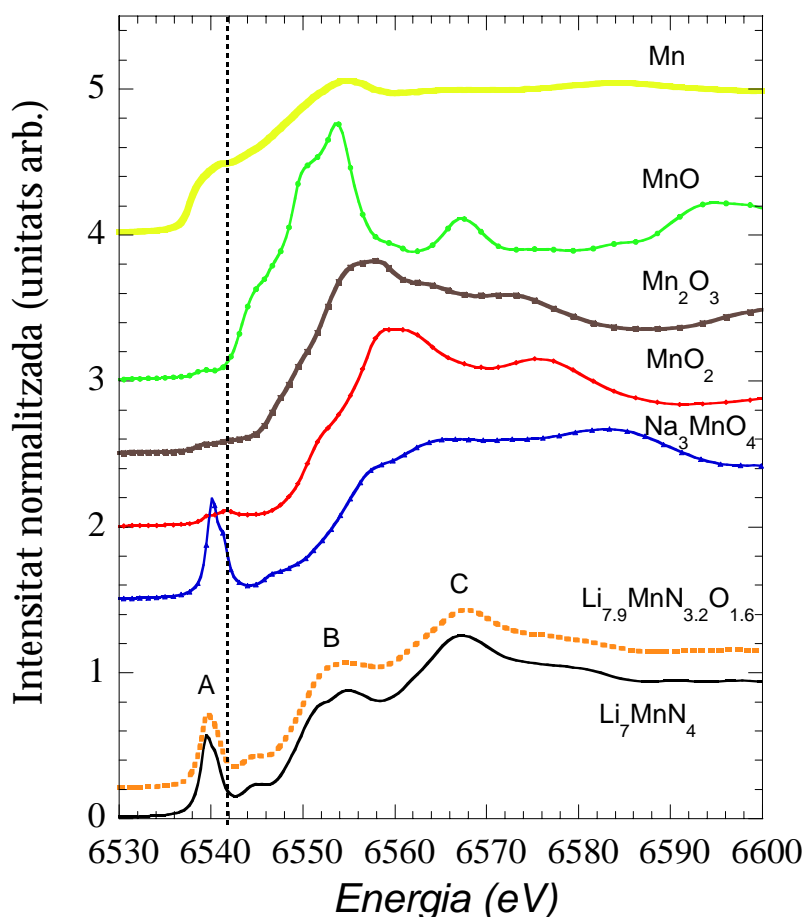
i un factor d'acord,  $r = 0.99816$ .

A partir del pendent de la recta es pot calcular un moment magnètic efectiu,  $\sigma_{\text{ef}}$ , de 2.64 MB, gairebé idèntic a l'obtingut pel  $\text{Li}_7\text{MnN}_4$  (veure apartat 5.4) i relativament proper al valor teòric per al Mn(V) suposant únicament una contribució *spin only*:  $\sigma_{\text{teòr}} = 2.83$  MB. Així doncs, el comportament magnètic resulta coherent amb l'estat d'oxidació del manganès esperat en base a l'estequiometria del compost.

### **6.5.- ESTUDI DEL $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ PER ESPECTROSCÒPIA XANES (*X-Ray Absorption in the Near Edge Structure*).**

En paral·lel amb l'estimació de l'estat d'oxidació del manganès duta a terme a partir del comportament magnètic del compost, i per tal també d'extreure informació sobre l'entorn local del metall de transició, s'ha realitzat un estudi mitjançant espectroscòpia XANES.

Com ja hem comentat en el capítol "Tècniques Experimentals" d'aquesta memòria, aquesta tècnica requereix la comparació de les dades obtingudes amb les corresponents a sistemes ja coneguts. En conseqüència, s'ha comparat l'espectre en el llindar K del manganès normalitzat pel  $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$  amb els diversos compostos emprats com a patrons:  $\text{Li}_7\text{MnN}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{MnO}_4$ , tots dos contenint manganès en estat d'oxidació formal de +5, i els òxids binaris  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  i  $\text{MnO}_2$  (Fig. 6.6). En aquest llindar d'absorció, un electró 1s del metall s'excita a un orbital 4p, donant una transició permesa per dipol i que dona lloc al senyal obtingut.



**Fig. 6.6:** Espectres normalitzats de XANES en el llindar K del manganès del  $\text{Li}_7\text{MnN}_4$  i  $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$  a temperatura ambient, i comparació amb el del manganès metall i el de diversos òxids binaris i ternaris que contenen manganès en diversos estats d'oxidació formals. Es marquen com a A, B i C, els tres pics comentats en el text.

A primera vista, hom pot observar la gran semblança existent entre els espectres del  $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$  i del  $\text{Li}_7\text{MnN}_4$ , fet que indica que tant l'estat d'oxidació com l'entorn local del manganès són molt similars en ambdós compostos.

Les corbes d'absorció obtingudes presenten tres pics clarament resolts. Etiquetem com a A el pic a energies més baixes, sovint anomenat **prepic**. Aquesta denominació rau en el fet que s'observa habitualment uns 10 eV abans del que es coneix com l'estructura principal o **llindar** d'absorció. Correspon a transicions electròniques  $1s \downarrow 3d$  i apareix, en general, en compostos que contenen metalls de transició del primer període de la Taula Periòdica. En aquelles estructures en què l'element estudiat presenta un entorn de

coordinació centre-simètric aquesta transició està prohibida per dipol elèctric (regles de paritat de Laporte), i no s'observa en l'espectre. Per contra, quan el metall presenta un entorn de coordinació no centre-simètric, els estats 4p i 3d d'aquest es barregen. La transició  $1s \downarrow 4p$  sí que està permesa i en forma d'un pic d'intensitat elevada.

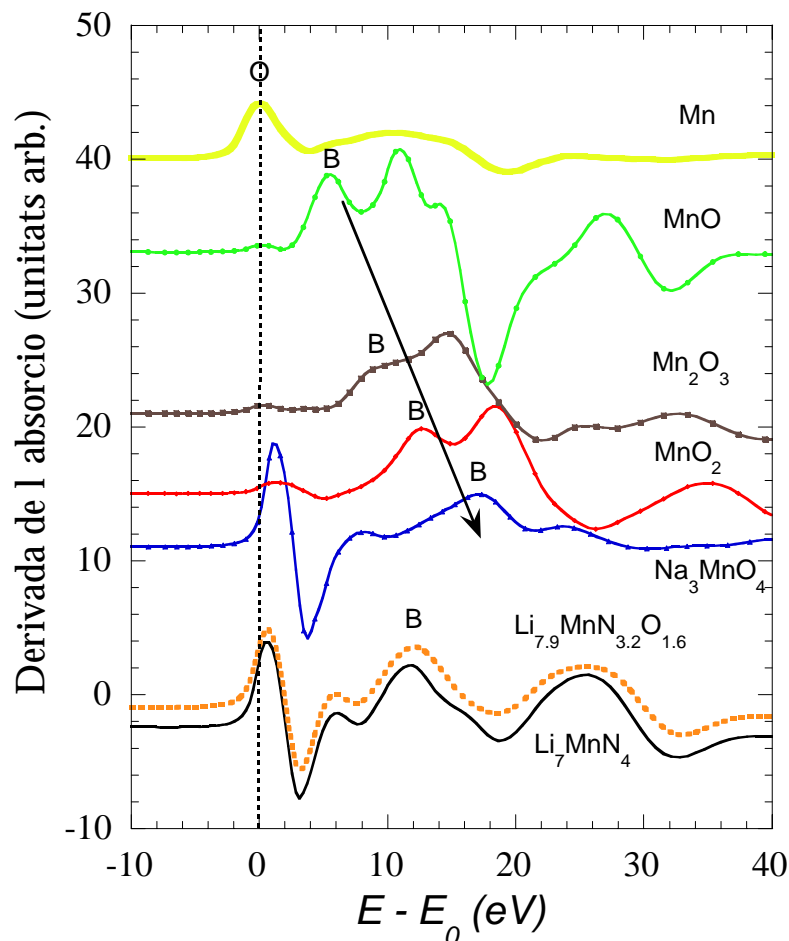
En el llindar d'absorció podem trobar una ressonància principal, que etiquetem com a C, així com una "espatlla" considerablement ben resolta, que anomenem B. Ambdues corresponen a les diferents transicions dipolars  $1s \downarrow 4p$  i la seva forma depèn, altre cop, de l'entorn local de l'element estudiat.

Els òxids binaris de manganès, on aquest es troba en un entorn de simetria octaèdrica, és a dir, centre-simètrica, presenten una molt baixa intensitat del pic A, però aquesta no és nul·la a causa de l'encavalcament important entre els orbitals 2p de l'oxigen i 3d del manganès, el qual afavoreix feblement la transició. En comparació, el pic té una intensitat notablement alta tant per al  $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ , com per al  $\text{Li}_7\text{MnN}_4$  i el  $\text{Na}_3\text{MnO}_4$ . Donat que el manganès es troba en un entorn tetraèdric en els dos darrers compostos, sembla clar que també és així en l'oxinitrur de liti i manganès estudiat, fet que és consistent amb què presenti un difractograma típic d'una estructura antifluorita.

Per la seva banda, la posició relativa dels pics B i C dóna una indicació del grau de covalència d'aquests compostos [11]. En examinar aquests pics en el espectre de la figura 6.6 s'observa que es troben més separats en el  $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$  i el  $\text{Li}_7\text{MnN}_4$  que en l'òxid  $\text{Na}_3\text{MnO}_4$ , que també conté Mn(V). Això és conseqüència de què els compostos amb nitrogen a la seva estructura presenten enllaços més covalents que els òxids corresponents degut a la diferent electronegativitat d'aquest element i l'oxigen.

Les diferències a nivell d'estat d'oxidació que hi ha entre els productes estudiats es fan més evidents en analitzar la derivada de l'espectre (Fig. 6.7). En aquest nou gràfic, s'ha fixat el zero d'energia del fotó en el primer màxim de la

derivada del manganès metall i s'ha seguit el desplaçament de la derivada del pic B respecte aquest en les diferents mostres, a imatge d'altres treballs descrits en la bibliografia [11].



**Fig. 6.7: Primera derivada dels espectres de XANES normalitzats mostrats a la figura 6.6.**

L'evolució cap a valors més alts d'energia d'aquesta derivada en el MnO (Mn(II)), el  $Mn_2O_3$  (Mn(III)), el  $MnO_2$  (Mn(IV)) i el  $Na_3MnO_4$  (Mn(V)) és coherent amb el canvi progressiu en l'estat d'oxidació del metall. En canvi, la posició de la derivada del pic B del  $Li_{7.9}MnN_{3.2}O_{1.6}$  i el  $Li_7MnN_4$  sembla, curiosament, més propera a la que s'obté en un òxid amb Mn(IV) que en el corresponent amb Mn(V). Tanmateix, això no és especialment contradictori, ja que la naturalesa de l'enllaç del metall estudiat amb els anions en la seva primera esfera de coordinació afecta la posició dels pics de XANES [12]. Així doncs, la major covalència d'aquest enllaç en els compostos amb nitrogen fa desplaçar els pics corresponents al llindar d'absorció del manganès cap a valors d'energia



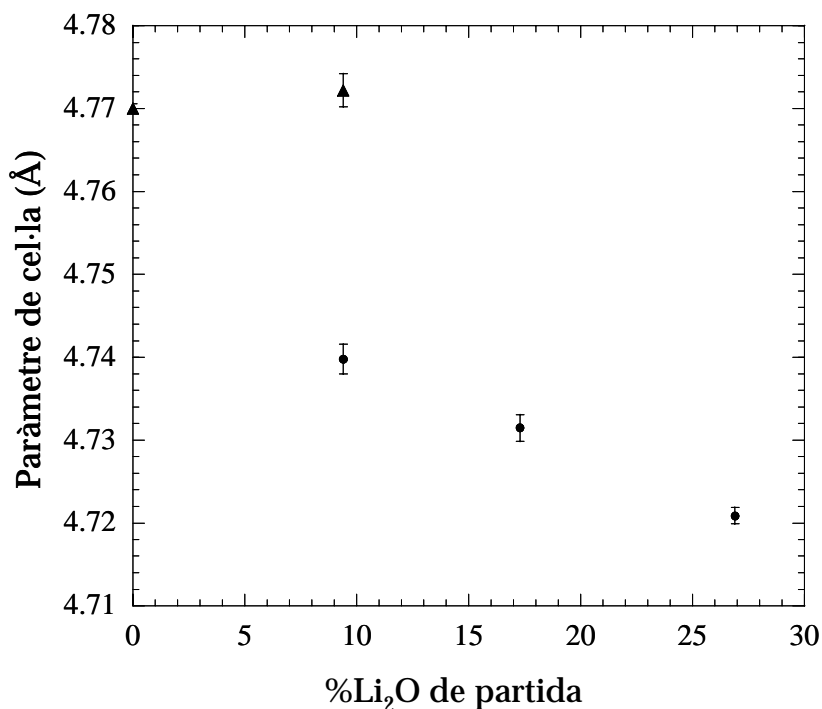
menors. Niewa i col·laboradors han descrit comportaments similars en els seus estudis recents en nitrurs ternaris de liti i metall de transició, com és el cas del  $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}$ ) [13],  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$ , o el mateix  $\text{Li}_7\text{MnN}_4$  [14].

## **6.6.- SEGUIMENT PER DIFRACCIÓ DE RAIGS X DE POLS DE L'EVOLUCIÓ DEL PARÀMETRE DE CEL·LA EN VARIAR EL CONTINGUT EN OXIGEN DE LES MOSTRES.**

El paràmetre de cel·la de les diferents mostres sintetitzades en el sistema Li-Mn-N-O s'ha representat en funció del contingut en òxid de liti de la barreja de reacció (Fig. 6.8), de manera anàloga a com s'ha fet al capítol 3 per a la dissolució sòlida  $\text{Li}_5\text{TiN}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{O}$ . A efectes comparatius, també s'ha inclòs a la figura el valor corresponent a la subcel·la antifluorita del  $\text{Li}_7\text{MnN}_4$  ( $a/2$ ).

Anàlogament al que succeeix en el cas del sistema Li-Ti-N-O, la mostra I presenta una espatlla a l'esquerra en el pic a  $54.7^\circ$  que sembla indicar que aquesta no és monofàsica. Si calculem el paràmetre de cel·la considerant les reflexions que correspondrien a una superestructura cúbica, obtenim un valor que és, dintre de l'error experimental, molt proper al del  $\text{Li}_7\text{MnN}_4$  ( $a/2 = 4.772(2)$  Å). D'altra banda, en prendre només les reflexions que corresponen a la cel·la antifluorita simple, el paràmetre de cel·la és  $a = 4.7398(18)$  Å. Així doncs, a banda de les impureses ja esmentades anteriorment, la mostra I contindria  $\text{Li}_7\text{MnN}_4$  i una fase amb estructura de tipus antifluorita i desordre catiònic i aniònic com el  $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$  (mostra II) i el  $\text{Li}_{12.1}\text{MnN}_{3.6}\text{O}_{3.1}$  (mostra III).

El paràmetre de cel·la de la fase antifluorita desordenada disminueix en augmentar el contingut en oxigen, i, tal i com calia esperar, essent de  $4.7315(16)$  Å en la mostra II i de  $4.7209(10)$  Å en la mostra III.



**Fig. 6.8:** Evolució del paràmetre de cel·la de les fases presents en les mostres I a III en funció del contingut en Li<sub>2</sub>O de la barreja de reactius emprada en la seva síntesi. A mode comparatiu, s'inclou també el paràmetre de cel·la del Li<sub>7</sub>MnN<sub>4</sub>.  $\blacktriangle$  fase desordenada;  $\bullet$  : Li<sub>7</sub>MnN<sub>4</sub> (a'/2).

## 6.7.- CARACTERITZACIÓ ESTRUCTURAL DEL Li<sub>7.9</sub>MnN<sub>3.2</sub>O<sub>1.6</sub>.

L'anàlisi per Difracció de Raigs X de pols d'aquest compost indica, com ja s'ha esmentat, que presenta una estructura de tipus antifluorita simple amb desordre estructural, compatible amb el grup espacial Fm $\bar{3}$ m. Tanmateix, les dades obtingudes amb aquesta tècnica no permeten descartar totalment l'existència de pics de superestructura d'intensitat molt feble. És per això que es va decidir completar la caracterització estructural del compost mitjançant Difracció d'Electrons amb Selecció d'Àrea i de Neutrons de pols.

### 6.7.1.- Difracció d'Electrons amb Selecció d'Àrea.

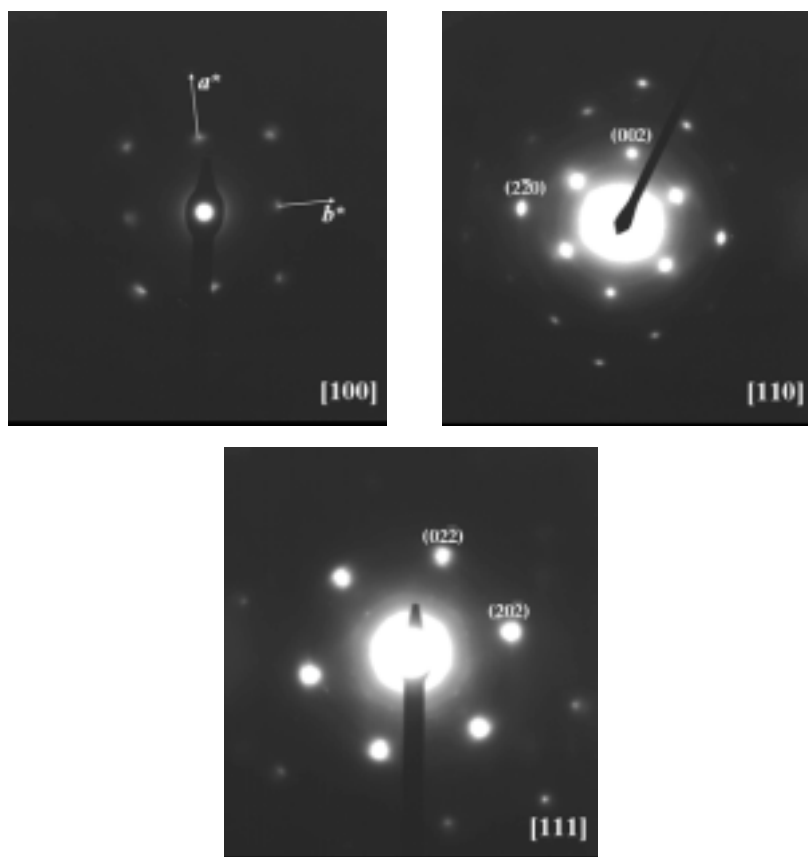
A diferència del que succeïa en el cas del Li<sub>7</sub>MnN<sub>4</sub>, el Li<sub>7.9</sub>MnN<sub>3.2</sub>O<sub>1.6</sub> ha resultat ésser prou estable sota el feix d'electrons com per a poder realitzar una sèrie de fotos de difracció d'electrons en el microscopi (Fig. 6.9), i poder

realitzar una reconstrucció de la seva xarxa recíproca. Malgrat tot, els cristalls descomponen a temps d'exposició elevats i convé operar amb nivells d'irradiació baixos i temps de manipulació el més curts possibles.

La reconstrucció de la xarxa recíproca duta a terme a partir de la totalitat de les fotos obtingudes permet determinar les següents condicions de reflexió:

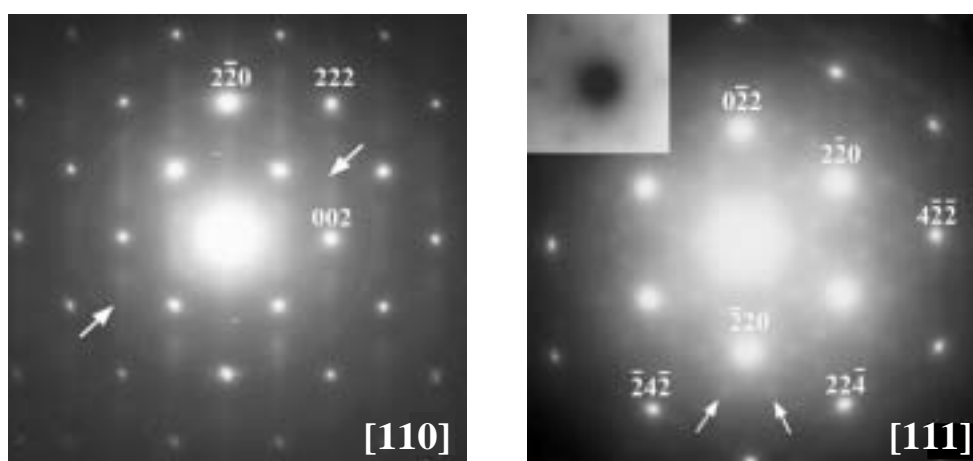
- ∄ hkl quan  $h+k = 2n$ ,  $k+l = 2n$  i  $h+l = 2n$ .
- ∄ 0kl quan  $k = 2n$  i  $l=2n$ .
- ∄ hhl quan  $h+l = 2n$ .
- ∄ 00l quan  $l = 2n$ .

Aquestes condicions corresponen al símbol d'extinció  $F\bar{3}m$  i, per tant, són compatibles amb els grups espacials  $F23$ ,  $Fm\bar{3}$ ,  $F432$ ,  $F\bar{4}3m$  i  $Fm\bar{3}m$ . Això confirmaria, en un principi, l'estructura desordenada deduïda a partir del difractograma de Raigs X.



**Fig. 6.9: Fotografies de Difracció d Electrons de  $Li_{7.9}MnN_{3.2}O_{1.6}$  corresponents als eixos de zona [100], [110] i [111], preses a un voltatge de 120 kV.**

A banda d'aquest estudi, per tal de retardar al màxim la descomposició dels cristalls de  $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ , s'ha mesurat la mostra en un Philips CM30, el qual opera a 300 kV, emprant un portamostres refrigerat amb nitrogen líquid. Les reflexions principals observades a les fotos obtingudes en aquestes condicions (Fig. 6.10) són les descrites anteriorment i, per tant, són consistents amb un grup d'espai  $\text{Fm}\bar{3}m$ . Tot i això, en aquestes fotos es fa notòria la presència de satèl·lits de difracció força febles en el pla amb eix de zona [111] i de línies difoses en el pla amb eix de zona [110], i que no poden ser indexats amb aquest grup d'espai.

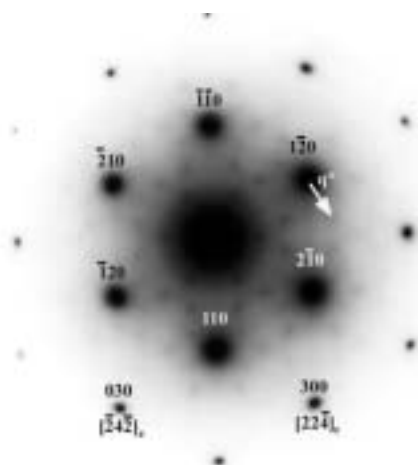


**Fig. 6.10: Fotografies de Difracció d Electrons de  $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$  corresponents als eixos de zona [110] i [111], preses a baixa temperatura a un voltatge de 300 kV en un Philips CM30. S'indiquen les línies addicionals i les reflexions satèl·lit en els plans corresponents.**

L'existència d'aquestes reflexions addicionals en els plans de difracció podria associar-se a la descomposició dels cristalls sota el feix, però s'observen des de l'inici de l'experiment i la seva intensitat no sembla alterar-se amb el pas del temps, a més que no s'observen generalment en treballar sense refrigerar la mostra. Així doncs, semblen més aviat associats a l'existència d'algun tipus d'ordre a curt abast, ja sigui catiònic o aniònic. Les reflexions satèl·lit formant hexàgons al voltant de les reflexions principals en el pla amb eix de zona [111] són compatibles amb l'existència d'una modulació incommensurable definida per un vector  $q$  al llarg de la direcció recíproca  $[11\bar{2}]$  de la cel·la cúbica inicial.

Per raons de simetria, aquesta modulació també apareixeria en les altres direccions equivalents  $[\bar{1}2\bar{1}]$  i  $[\bar{2}11]$ .

Per tal de facilitar la descripció d'aquesta nova estructura modulada, s'ha canviat la definició de la cel·la unitat del compost, de la cúbica amb grup d'espai  $Fm\bar{3}m$  comentada anteriorment, a una hexagonal amb simetria trigonal, grup espacial  $R\bar{3}$  i paràmetres de cel·la  $a = 3.34 \text{ \AA}$  i  $c = 4.09 \text{ \AA}$ . Amb aquesta nova definició, els paràmetres de cel·la recíprocs,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $c^*$ , són paral·lels a les direccions recíproques  $[11\bar{2}]$ ,  $[\bar{1}2\bar{1}]$  i  $[\bar{2}11]$  de la cel·la cúbica, respectivament. Un vector de modulació  $q^* = 0.23 \cdot a^*$ , juntament amb el generat per la simetria trigonal,  $q^* = 0.23 \cdot b^*$ , permet explicar tots els satèl·lits del pla amb eix de zona  $[111]$  (Fig. 6.11).



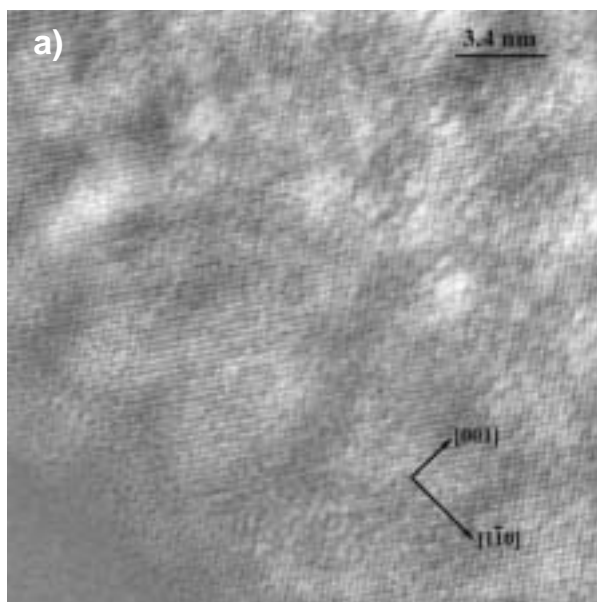
**Fig. 6.11: Pla amb eix de zona  $[111]$  obtingut per Difracció d'Electrons de  $Li_{7.9}MnN_{3.2}O_{1.6}$  a baixa temperatura, indexat segons una cel·la trigonal amb grup d'espai  $R\bar{3}$ . L'eix de zona que resulta d'aquesta indexació és el  $[001]$ . Els símbols  $[hkl]_c$  indiquen la indexació segons la cel·la cúbica amb grup espacial  $Fm\bar{3}m$ .**

D'altra banda, la nova simetria implica que l'eix  $c^*$  deixa de ser equivalent als eixos  $a^*$  i  $b^*$ , i, per tant, caldria també definir un vector de modulació de longitud diferent, corresponent a la direcció  $[\bar{2}11]$ . Malauradament, el portamostres refrigerat emprat no permet la rotació al voltant d'un eix seleccionat. Per tant, no ha estat possible dur a terme una reconstrucció de la xarxa recíproca, ni tampoc l'obtenció de plans que continguessin l'eix  $c^*$ .

### 6.7.2.- Microscòpia Electrònica d'Alta Resolució (HREM).

L'estudi mitjançant aquesta tècnica té com a objectiu obtenir més informació sobre la modulació incommensurable descrita en l'apartat anterior. Aquest s'ha dut a terme en un microscopi d'alta resolució Hitachi H9000NAR, que, malauradament, no ofereix la possibilitat d'utilitzar un portamostres refrigerat. Així doncs, la poca estabilitat dels cristalls de  $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$  sota el feix d'electrons ha dificultat enormement l'obtenció d'imatges de qualitat.

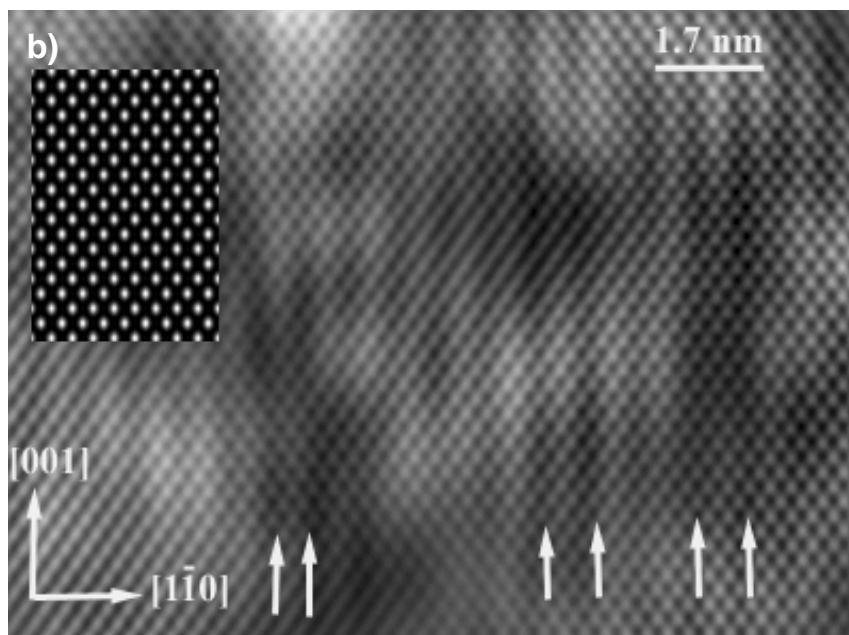
La figura 6.12 mostra la imatge del pla amb eix de zona  $[110]_{\text{cúbic}}$  (és a dir, indexat segons la cel·la cúbica amb grup d'espai  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ):



**Fig. 6.12:** Imatge de HREM corresponent al pla amb eix de zona  $[110]_{\text{cúbic}}$  del  $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ .

En aquesta imatge s'observen línies de contrast més fosc en el pla  $(1\bar{1}0)$ , la periodicitat de les quals està modulada al llarg de la seva direcció  $[110]_{\text{cúbic}}$ . Amb l'objectiu d'analitzar i explicar aquestes línies, s'ha dut a terme una simulació mitjançant el mètode multicapa considerant una estructura de tipus antifluorita ideal amb desordre tant de cations com d'anions. El millor ajust entre les imatges experimental filtrada i calculada es produeix per a un valor de desenfocament de  $-40$  nm i un gruix de  $8$  nm (Fig. 6.13), per al qual el màxim del potencial projectat es manifesta en un enfosquiment del contrast. Tanmateix, aquesta imatge calculada no reproduïx les línies més fosques que

apareixen en les imatges d'alta resolució que semblen, doncs, ésser producte de la modulació incommensurable descrita anteriorment.

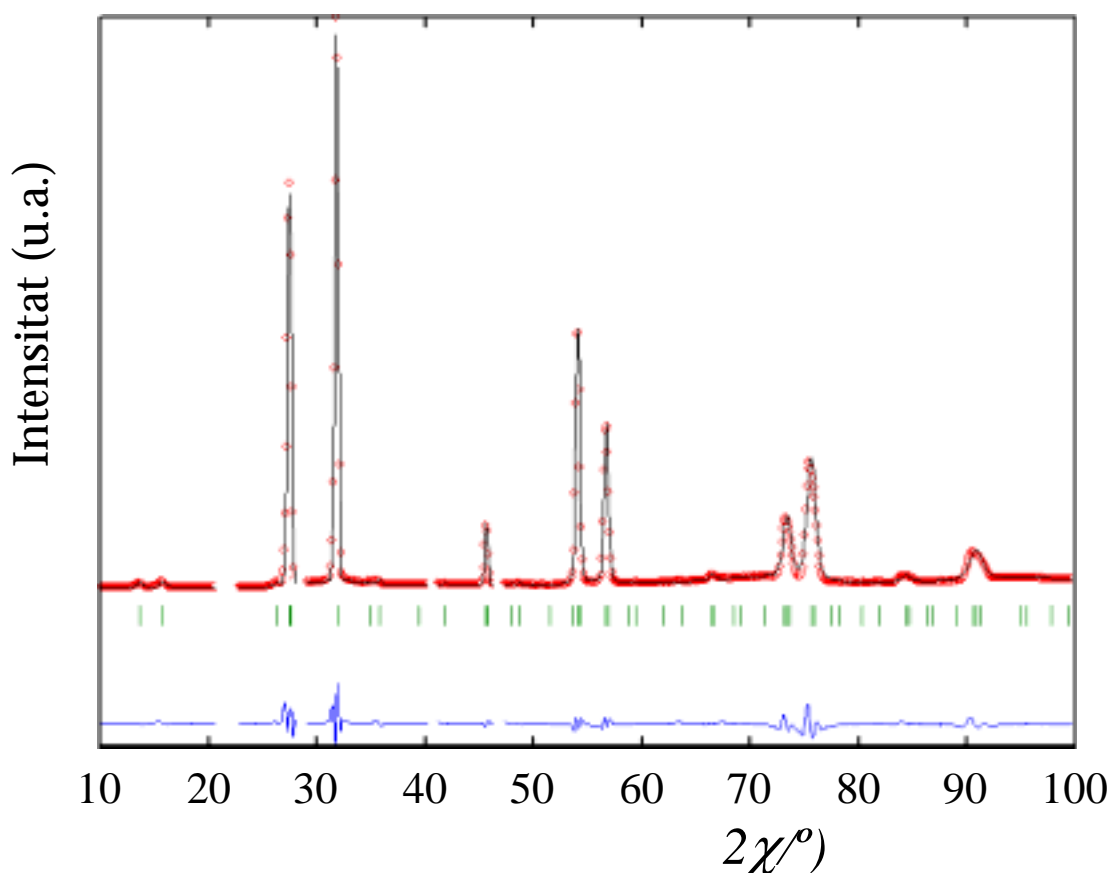


**Fig. 6.13:** Imatges de HREM filtrada i calculada, corresponents al pla amb eix de zona  $[110]_{\text{cúbic}}$  del  $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ . S'indiquen en la imatge filtrada les línies difoses observades per Difracció d'Electrons.

### 6.7.3.- Difracció de Neutrons de pols.

#### 6.7.3.1.- Afinament Rietveld partint d'una cel·la cúbica amb grup espacial $Fm\bar{3}m$ .

L'afinament Rietveld de l'estructura del  $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$  s'ha dut a terme a partir d'un difractograma de difracció de neutrons pres en el difractòmetre D20 de l'Institut Laue Langevin de Grenoble, considerant una cel·la unitat cúbica amb grup d'espai  $Fm\bar{3}m$ , i emprant el  $\text{Li}_2\text{O}$  com a model estructural (Fig. 6.14).

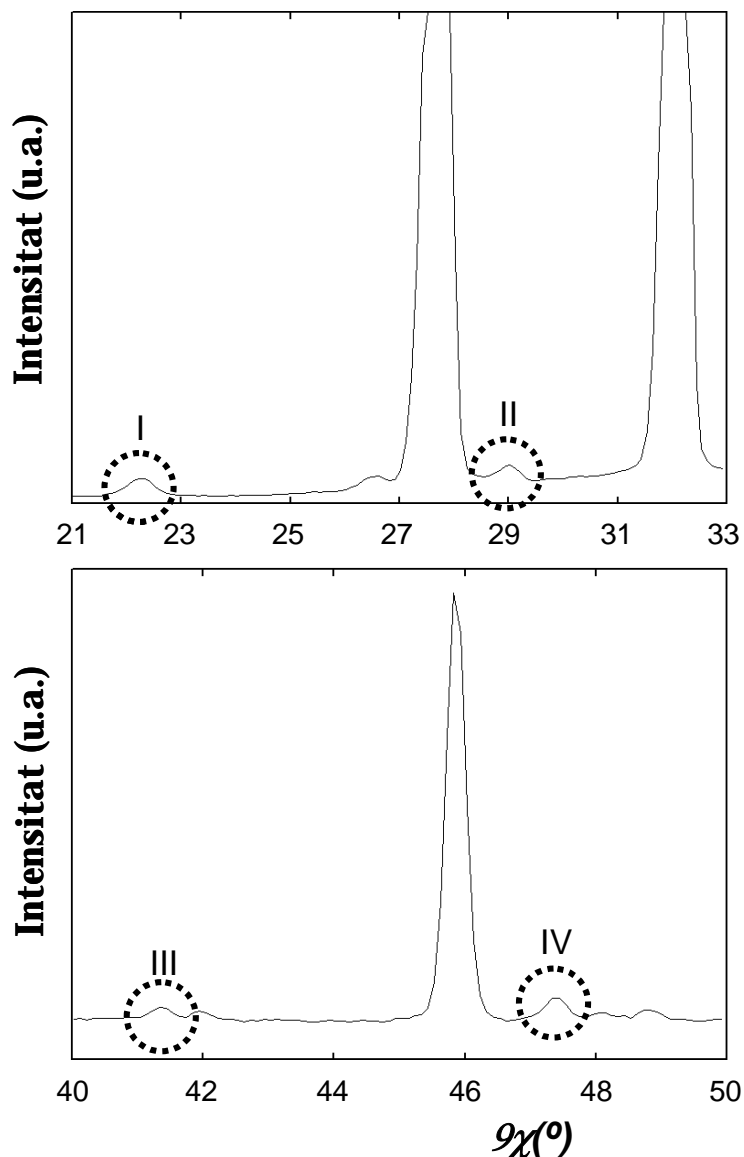


**Fig. 6.14:** Difractograma de neutrons de pols del  $\text{Li}_{7.9}\text{Mn}_{3.2}\text{O}_{1.6}$  (pres al difractòmetre D20 de l'ILL de Grenoble,  $\zeta = 1.295 \text{ \AA}$ ) i resultats de l'afinament Rietveld prenent una cel·la amb grup espacial  $\text{Fm } \bar{3} m$ : punts experimentals (punts vermells), difractograma calculat (línia contínua), diferència  $y_{\text{obs}} - y_{\text{calc}}$  (línia inferior) i reflexions de Bragg (línies verticals). S'han exclòs les zones corresponents als pics no indexables amb aquesta cel·la (veure text).

Aquesta cel·la permet la indexació de tots els pics del difractograma, a excepció de quatre que presenten intensitat molt feble. Aquests no s'han observat en els estudis per difracció de raigs X, i s'han assignat inicialment a una impuresa com la descrita en els casos del  $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$  i del  $\text{Li}_7\text{MnN}_4$ . La posició dels pics (Fig. 6.15), a valors de  $2\chi$  de  $22.2^\circ$ ,  $29.0^\circ$ ,  $41.3^\circ$  i  $47.4^\circ$  és relativament propera a la dels del compost  $\text{Li}_2\text{CN}_2$ , especialment en el cas del primer, que també resulta ser el més intens. Així doncs, existeix la possibilitat d'una petita contaminació de carboni en els reactius, que donaria lloc a la formació de  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  per reacció amb el  $\text{Li}_3\text{N}$  [15]. Tanmateix, l'aparició de reflexions satèl·lits i línies difoses en els plans principals de difracció d'electrons ofereix una altra possible explicació a aquest fet, tal com analitzarem més endavant. Decidir quina de les dues hipòtesis era la correcta, no resultava gens



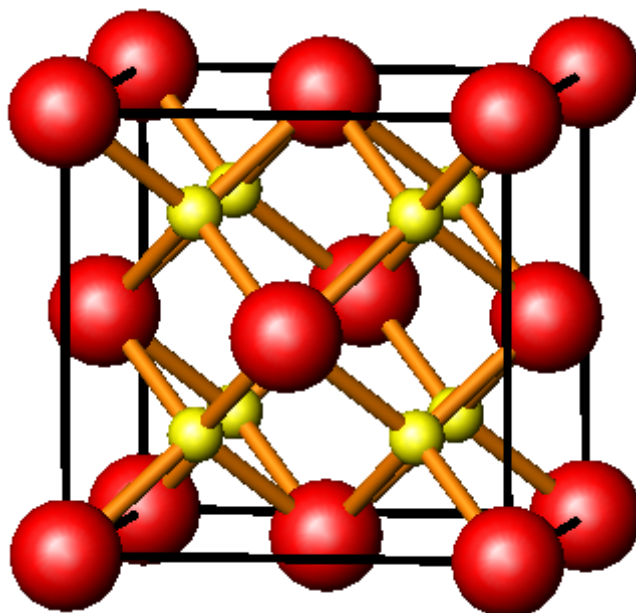
senzill, pel que, en primera aproximació i a efectes pràctics, s'han exclòs de l'afinament les regions corresponents a aquests quatre pics.



**Fig. 6.15: Ampliació de dues zones seleccionades del difractograma de neutrons de pols del  $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$  (dades del difractòmetre D20 de l'ILL de Grenoble,  $\zeta = 1.295 \text{ \AA}$ ) on s'indiquen els quatre pics no indexables amb el grup espacial  $\text{Fm}\bar{3}m$ .**

Així doncs, s'ha dut a terme l'afinament suposant que el  $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$  presenta una estructura cúbica de tipus antifuorita amb grup espacial  $\text{Fm}\bar{3}m$ . Les posicions atòmiques són les mateixes que en el cas de l'òxid binari, amb els àtoms de liti i manganès distribuïts a l'atzar ocupant les posicions 8c de la cel·la, i els de nitrogen i oxigen desordenats ocupant les 4a (veure taula 6.1 i figura

6.16). El paràmetre de cel·la afinat és  $a = 4.7252(1) \text{ \AA}$ , sensiblement més gran que el del  $\text{Li}_2\text{O}$  [16].



**Fig. 6.16: Representació de la cel·la unitat del  $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$  considerant una cel·la amb desordre estructural.  $\bullet$ : Li/Mn;  $\bullet$ : N/O.**

Posteriorment, s'han afinat els paràmetres estructurals i, després, els factors d'agitació isotròpics,  $B_{\text{iso}}$ , els quals s'han fixat als valors obtinguts ( $B_{\text{Li,Mn}} = 1.22 \text{ \AA}^2$  i  $B_{\text{N,O}} = 1.50 \text{ \AA}^2$ ) en posteriors cicles de l'afinament. A continuació, s'ha fixat l'ocupació del manganès a 1 per tal de fer-lo servir com a valor de referència, i s'han afinat les ocupacions de la resta d'elements. Aquestes convergeixen a valors de 3.2(1) i 1.8(1) pel nitrogen i l'oxigen, respectivament, i de 8.5(5) pel liti, i són consistents amb la composició trobada mitjançant anàlisi química. L'explicació al valor apreciablement major i a l'elevada desviació estàndard en el cas del darrer rau en l'error experimental derivat del fet que aquest element absorbeix en gran mesura la radiació procedent d'una font de neutrons.

En el darrer cicle de l'afinament s'han inclòs set paràmetres (el factor d'escala, el paràmetre de cel·la, dos paràmetres de perfil i les ocupacions de liti, nitrogen i oxigen) prenent 68 reflexions independents en el rang angular en  $2\theta$

de 10 a 100% de les quals 57 són resultat de la contaminació per  $\zeta/2$  de la radiació de neutrons. Els factors d'acord final s'indiquen en la Taula 6.1.

**Taula 6.1: Resum dels resultats de l'afinament Rietveld del  $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$  (veure apèndix 1) mitjançant dades de difracció de neutrons del difractòmetre D20 de l'ILL.**

Grup espacial:  $Fm\bar{3}m$

Paràmetre de cel·la:  $a = 4.7252(1) \text{ \AA}$

Àtom	Posició	x	y	z	$B_{\text{iso}} (\text{\AA}^2)$	Ocupació
Li	8c	1/4	1/4	1/4	1.22	8.5(5)
Mn	8c	1/4	1/4	1/4	1.22	1
O	4a	0.000	0.000	0.000	1.50	3.2(1)
N	4a	0.000	0.000	0.000	1.50	1.8(1)

Nombre de reflexions indep.: 68

Paràm. afinats al darrer cicle: 7

Factors d'acord:

$R_p = 14.6$

$R_{wp} = 13.8$

$R_e = 3.7$

$\theta^2 = 13.8$

El desordre estructural que hem definit per al  $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$  fa que el valor de distància d'enllaç obtingut a partir de l'afinament, 2.046 Å, sigui una mitjana de totes les distàncies catió–anió, les quals, en realitat, seran localment diferents entre sí. Aquesta distància mitjana és sensiblement superior a la que presenta l'enllaç Li-O en el  $\text{Li}_2\text{O}$  (2.000 Å) degut a la presència de nitrogen en les posicions aniòniques, ja que, com s'ha esmentat en capítols anteriors el radi de l'anió  $\text{N}^{3-}$  és superior al de l'anió  $\text{O}^{2-}$  [17].

La comparació amb les distàncies d'enllaç del nitrur ternari  $\text{Li}_7\text{MnN}_4$  resulta més complicada, ja que aquest presenta ordre de cations en l'estructura i això fa que es puguin determinar per separat els valors de les distàncies Mn-N ( $\bar{d} = 1.82 \text{ \AA}$ ) i Li-N ( $\bar{d} = 2.12 \text{ \AA}$ ). De tota manera, es pot apreciar que el valor de la distància d'enllaç en el  $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$  és intermedi entre els corresponents a Mn-N i Li-N en el  $\text{Li}_7\text{MnN}_4$ , però més proper al darrer. Aquest fet és totalment raonable, ja que el 80% de les posicions catióniques estan ocupades per ions liti.

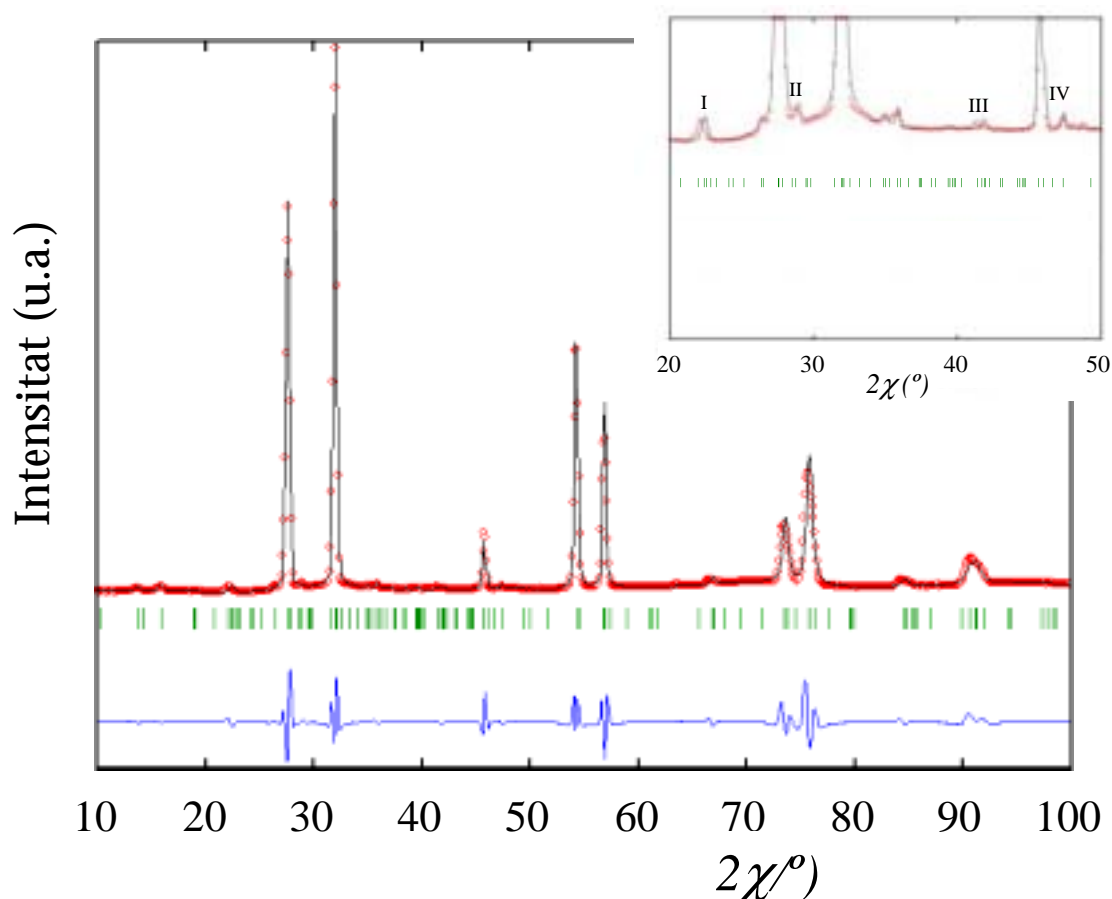
Així, el pes estadístic de les distàncies liti-anió és més gran en el valor mitjà ponderat.

Els angles d'enllaç determinats a partir de l'afinament són  $109.471(3)^\circ$  per a l'enllaç anió-catió-anió, i  $70.529(3)^\circ$  per a l'enllaç catió-anió-catió. Aquests valors indiquen que les coordinacions tetraèdrica pels metalls i cúbica pels anions són molt properes a la ideal.

#### 6.7.3.2.- Ajust de perfil considerant una cel·la incommensurable trigonal amb simetria hexagonal.

Donada la modulació incommensurable observada en els estudis de Difracció d'Electrons i Microscòpia Electrònica d'Alta Resolució, es va decidir realitzar un ajust de perfil de les dades de Difracció de Neutrons de pols prenent la nova cel·la unitat proposada (trigonal amb grup d'espai  $R\bar{3}$ ,  $a = 3.34 \text{ \AA}$  i  $c = 4.09 \text{ \AA}$ ) i incloent els pics no indexats en la cel·la cúbica (Fig. 6.17) per tal de determinar si aquests poden ser resultat de la citada modulació.

L'ajust realitzat permet, efectivament, indexar els pics addicionals, tot i que el pic A sembla lleugerament desplaçat, i afinar el vector de modulació al llarg dels eixos  $a^*$  i  $b^*$  a un valor  $q^* = 0.19 \cdot a^*(b^*)$ . A més, s'ha pogut estimar el vector de modulació al llarg de l'eix no equivalent,  $c^*$ , com  $q'^* = 0.5 \cdot c^*$ . Segons això, la cel·la estaria doblada al llarg de l'eix  $c$  en comparació a la definida inicialment, i, tot i que seguiria essent hexagonal amb simetria trigonal i grup espacial  $R\bar{3}$ , presentaria paràmetres de cel·la  $a = 3.34 \text{ \AA}$  i  $c = 8.4 \text{ \AA}$ . Degut a la limitació experimental i a la manca de dades de Difracció d'Electrons sobre la modulació al llarg d'aquest eix  $c$ , no ha estat possible obtenir més dades sobre aquesta estructura incommensurable que ens ajudin a proposar un model estructural d'ordre en base al qual dur a terme un afinament complet de la cel·la unitat del compost.



**Fig. 6.17:** Difractograma de neutrons de pols del  $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$  i resultats de l'ajust prenent una cel·la amb grup espacial  $R\bar{3}$  i vectors de modulació  $q^* = 0.19 \cdot a^*(b^*)$  i  $q^* = 0.5 \cdot c^*$ : punts experimentals (punts vermells), difractograma calculat (línia contínua), diferència  $y_{\text{obs}} - y_{\text{calc}}$  (línia inferior) i reflexions de Bragg (línies verticals, filera superior). S'ha ampliat la zona corresponents als pics I, II, III i IV.

Malgrat tot, aquesta nova descripció estructural del  $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$  ens permet relacionar-lo amb altres compostos dintre de la família Li-M-N-O: el  $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$ , descrit per [18] i en el capítol 4, el  $\text{Li}_{16}\text{Nb}_2\text{N}_8\text{O}$  [19, 20] i el  $\text{Li}_{16}\text{Ta}_2\text{N}_8\text{O}$  [21], ja que tots ells tenen també simetria trigonal.

El  $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$  també presenta una cel·la hexagonal amb simetria trigonal, però amb grup espacial  $P\bar{3}$  i paràmetres  $a = 5.79 \text{ \AA}$  i  $c = 8.26 \text{ \AA}$ . En aquest cas, doncs, pot considerar-se que la modulació de l'estructura antifluorita resultant de l'ordenació tant de vacants, com de cations com d'anions al llarg de la xarxa cristal·lina, és commensurable i dóna lloc a una superestructura. Per tal de comparar-lo amb el  $\text{Li}_{7.9}\text{Ce}_{0.7}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ , podem reformular-lo fixant el contingut

molar en crom a la unitat:  $\text{Li}_{7.0\pm 1}\text{Cr}_2\text{N}_4\text{O}_{0.5}$ . En comparar els dos compostos veiem que la relació Li : M (M = Cr, Mn) és més baixa per al compost amb crom, mentre que la relació N : O és notablement major (Taula 6.2). A més, el nombre de vacants catióniques en el  $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$  és més gran que en el  $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ .

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

Compost	Modulació	Li : M	N : O	Relació vacants : M
$\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$	Incommensurable	7.9 : 1	2 : 1	0.7 : 1
$\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$	Commensurable	7 : 1	8 : 1	1 : 1
$\text{Li}_{16}\text{Nb}_2\text{N}_8\text{O}$	Commensurable	8 : 1	8 : 1	0
$\text{Li}_{16}\text{Ta}_2\text{N}_8\text{O}$	Commensurable	8 : 1	8 : 1	0

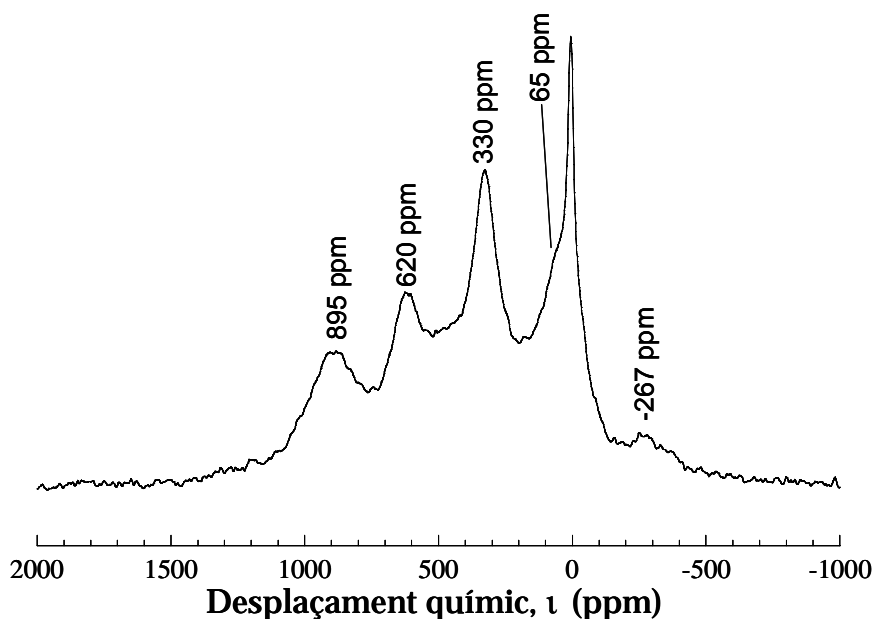
Els altres dos compostos esmentats,  $\text{Li}_{16}\text{Nb}_2\text{N}_8\text{O}$  i  $\text{Li}_{16}\text{Ta}_2\text{N}_8\text{O}$ , són isoestructurals i presenten una cel·la unitat de tipus hexagonal amb simetria trigonal, amb grup espacial  $R\bar{3}$  i paràmetres de cel·la  $a = 5.98 \text{ \AA}$  i  $c = 25.49 \text{ \AA}$ , en el cas del compost amb niobi, i  $a = 5.98 \text{ \AA}$  i  $c = 25.52 \text{ \AA}$  per al compost amb tàntal. Tant els cations com els anions estan també ordenats en la xarxa cristal·lina d'aquests compostos, fet que dóna lloc a una superestructura de tipus antifuorita, però amb una cel·la unitat triplicada en la direcció  $c$  respecte la del  $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$ . Aquests dos oxinitrurs no presenten vacants en la seva estructura i la relació Li : M (M = Nb, Ta) és de 8 : 1, com en el cas del  $\text{Li}_{7.9}\text{O}_{0.7}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ , mentre que, per contra, la relació N : O és de 8 : 1, com en el cas del  $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$ . Aquestes dades es sumarizen en la Taula 6.2. De la comparació es dedueix que la relació N : O és la diferència més significativa entre les fases totalment ordenades, és a dir, amb superestructura commensurable, i el  $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ , ja que aquesta és molt més alta (8 : 1) en el  $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$ , el  $\text{Li}_{16}\text{Nb}_2\text{N}_8\text{O}$  i el  $\text{Li}_{16}\text{Ta}_2\text{N}_8\text{O}$ , que en la fase amb manganès (2 : 1). Tot i això, per tal de poder establir una conclusió de caire més general caldria

conèixer un nombre molt més elevat d'oxinitrurs amb metalls de transició per, així, realitzar un estudi comparatiu més extens.

### **6.8.- ESTUDI DEL $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ PER RESSONÀNCIA MAGNÈTICA NUCLEAR DE $^6\text{Li}$ AMB ROTACIÓ A L'ANGLE MÀGIC (RMN-MAS).**

Aquesta tècnica s'ha emprat per tal d'obtenir més informació sobre l'entorn local del liti en el  $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ . Habitualment s'associen les diferents ressonàncies de l'espectre amb les diferents posicions cristal·logràfiques existents a la xarxa cristal·lina, tal com s'ha fet en el cas del  $\text{Li}_7\text{MnN}_4$ . Consegüentment, hom podria esperar un sol pic en mesurar per RMN un compost que presenta, *a priori*, una única posició pels cations. L'espectre del  $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$  mostra, en canvi, la presència de fins a sis ressonàncies diferenciades a desplaçaments químics de 895 ppm, 620 ppm, 330 ppm, 65 ppm, 0 ppm i -267 ppm (Fig. 6.18). No només això, sinó que, veient que els pics tenen una amplada considerable, cal pensar que, realment, estem davant d'una col·lecció encara més gran de ressonàncies que estan molt properes de forma que s'encavalquen entre sí.

El fet que no s'observi un únic senyal seria consistent amb la hipòtesi que l'estructura modulada descrita anteriorment sigui producte de l'existència d'algun tipus d'ordre estructural que faria que no totes les posicions fossin equivalents. Tot i això, cal que tinguem en compte que, des del punt de vista estricte de la RMN, l'existència de diferents senyals no implica necessàriament l'existència de diferents posicions cristal·logràfiques, sinó de diferents entorns de coordinació pels àtoms de liti. Per tant, l'existència d'un alt nombre de ressonàncies encavalcades entre sí com el que s'observa experimentalment seria conseqüència d'una gran distribució d'entorns de coordinació similars.



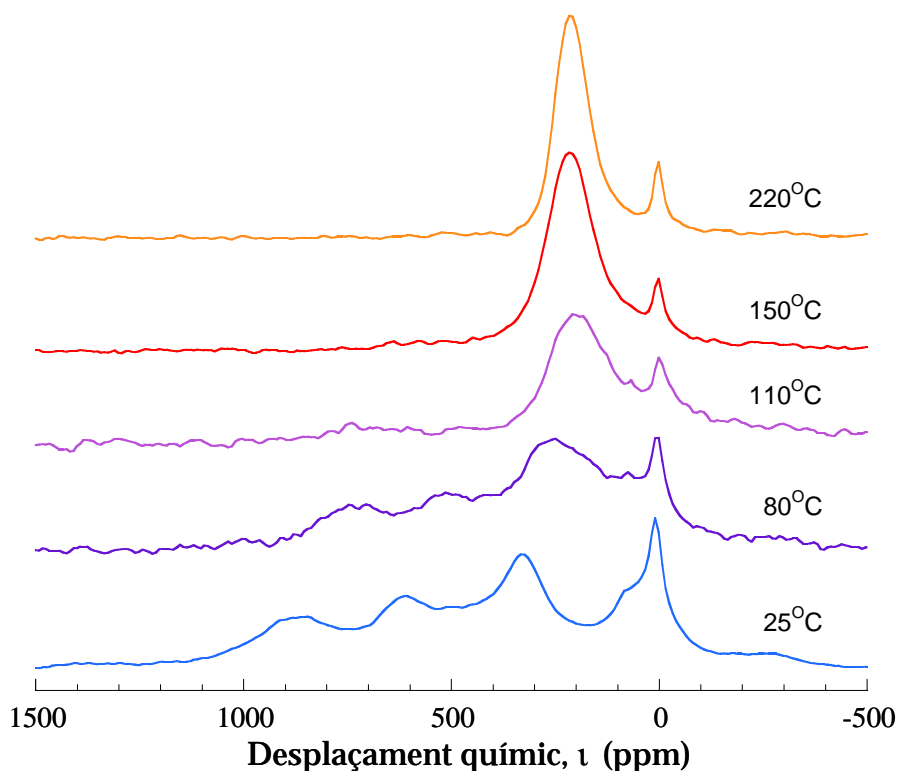
**Fig. 6.18:** Espectre de RMN-MAS de  ${}^6\text{Li}$  del  $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$  mesurat a una velocitat de rotació de 35 kHz. S'assenyalen les ressonàncies principals del compost. El pic a 0 ppm s'associa a una impuresa diamagnètica.

Tal i com s'ha fet en el cas del  $\text{Li}_7\text{MnN}_4$ , per tal de veure si totes les ressonàncies de l'espectre pertanyen a la mateixa fase, s'han dut a terme experiments a temperatura variable (figura 6.19). A temperatures superiors a  $110^\circ\text{C}$  ja s'observa una coalescència total dels pics, a excepció del pic a 0 ppm, fet que és coherent amb el comportament paramagnètic de Curie de la mostra ja descrit en l'apartat 6.4. Aquest fenomen es produeix a temperatures més baixes en comparació amb el que s'observa quan es duu a terme el mateix experiment amb el  $\text{Li}_7\text{MnN}_4$ , en el qual a  $230^\circ\text{C}$  encara no hem assolit la coalescència total (figura 5.12), fet que indicaria que la mobilitat dels cations liti en el si de l'estructura del  $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$  és més gran que en el cas del  $\text{Li}_7\text{MnN}_4$ .

El pic a desplaçament químic ( $\tau$ ) de 0 ppm està ocasionat per àtoms de liti que tenen un entorn diamagnètic i podria indicar la presència d'impureses en la mostra estudiada, com succeeix en el cas del  $\text{Li}_7\text{MnN}_4$ . En aquest cas, podria tractar-se tant de  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  com de  $\text{Li}_2\text{O}$ , que és la impuresa més habitual



que apareix en les síntesis que hem dut a terme, o bé d'ambdós. Tanmateix, l'alçada d'aquesta ressonància en relació a la resta fa pensar en la possible existència d'altres contribucions a aquest pic degudes al propi  $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ .



**Fig. 6.19:** Espectres de RMN-MAS de  $^6\text{Li}$  del  $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$  adquirits a diferents temperatures amb una velocitat de rotació d aproximadament 9 kHz.

Per tal d'assignar la resta de ressonàncies presents en l'espectre cal tenir en compte tota la varietat de coordinacions que poden presentar els àtoms de liti en el compost. Donat que no tenim dades cristal·logràfiques sòlides de l'estructura modulada proposada i la conseqüent possible ordenació dels àtoms, basarem el nostre raonament en les probabilitats de trobar un determinat entorn químic de coordinació considerant un desordre total de vacants, cations i anions en l'estructura.

Fins i tot en el cas concret d'una estructura desordenada, la primera esfera de coordinació d'un àtom de liti qualsevol en el  $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$  estarà formada per una proporció de nitrogen i oxigen que no té perquè ser la mateixa

que per a tota la resta. I aquesta consideració també serà vàlida per a la segona esfera de coordinació, on podem trobar diferents proporcions de liti i manganès, fet que farà variar les distàncies d'enllaç a nivell local així com els acoblaments magnètics que tenen lloc.

Degut a la seva coordinació tetraèdrica, cada àtom de liti té quatre anions a la mateixa distància en la seva primera esfera de coordinació, en proporció N/O variable. De fet, com que la relació N : O és de 2 : 1, la probabilitat que una posició aniònica estigui ocupada per un àtom d'oxigen és  $p_O = 1/3$ , mentre que la complementària pel nitrogen és  $p_N = 1 - p_O = 2/3$ . Així doncs, per a un catió liti qualsevol, la probabilitat  $P_a$  de tenir  $n$  anions nitrur i  $4 - n$  anions òxid al seu voltant és:

$$P_a = p_N^n (1 - p_N)^{4-n} C_n^{4-n}$$

on  $C_n^{4-n}$  és la distribució de probabilitat assumint una distribució a l'atzar d'oxigen i nitrogen en la xarxa, i ve donada per:

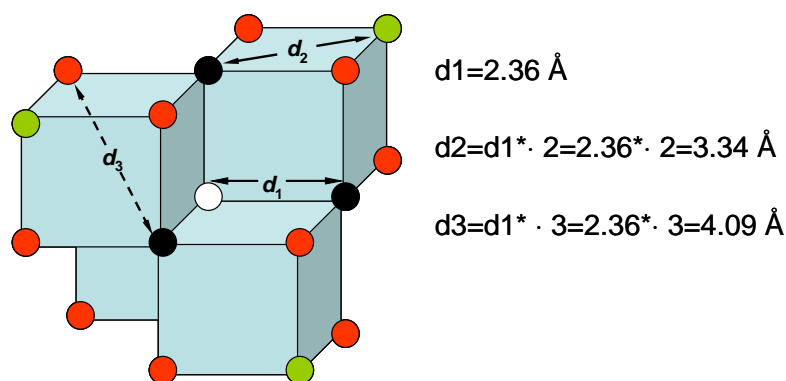
$$C_n^{4-n} = 4! / ((4-n)! n!)$$

La interacció entre els orbitals del liti i del nitrogen serà més forta que entre els del liti i l'oxigen a causa de la major càrrega elèctrica del  $N^{3-}$  i de la major covalència de l'enllaç en què participa. Així doncs, s'espera que les ressonàncies causades per àtoms de liti amb un alt contingut en nitrogen en la primera esfera de coordinació presentin desplaçament químic major que aquelles en les quals el contingut de nitrogen sigui baix. De tota manera, en aquests compostos, el que realment defineix els acoblaments magnètics són els àtoms en la segona esfera de coordinació. La manca d'electrons que es puguin transferir a través dels enllaços Li-N-Li i Li-O-Li fa que no es doni cap mena d'acoblament i que les seves ressonàncies apareguin a desplaçaments químics

molt propers als de les impureses diamagnètiques abans esmentades. Així doncs, són segurament la causa de l'elevada intensitat relativa del pic centrat a 0 ppm.

Per contra, quan la segona esfera de coordinació conté àtoms de manganès, els seus electrons *d* produeixen acoblaments de tipus magnètic amb els orbitals dels àtoms de liti a través de l'enllaç amb l'anió. Així, el nombre i el valor dels angles d'enllaç Li-N-Mn o Li-O-Mn definiran la posició de la ressonància que es genera. A més, la seva influència és preponderant en la forma de l'espectre, pel que basarem les nostres anàlisis, principalment, en les probabilitats de trobar un o més àtoms de manganès en la segona esfera de coordinació del liti. Tanmateix, caldria tenir en compte que les posicions catióniques també poden estar buides. L'efecte d'aquestes vacants en la posició de la corresponent ressonància no està clar, però podria no donar-li simplement caràcter diamagnètic.

Cadascun dels quatre anions en la primera esfera de coordinació dels àtoms de liti en el  $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$  presenta un entorn de coordinació de geometria cúbica. Així doncs, la segona esfera de coordinació d'aquests està formada per quatre cubs que comparteixen tres arestes i un vèrtex, on es situa l'àtom de liti central (Fig. 6.20) i està composta per vint-i-dos cations, també amb proporció Li/Mn/vacants variable. Tanmateix, els cations (o vacants) no es troben equidistats respecte l'àtom central. En concret, trobem sis cations formant un octàedre a distància igual a l'aresta dels cubs que hem definit (distància  $d_1$ ), dotze que es troben en els vèrtexs existents en l'extrem contrari de la cara dels diferents cubs (distància  $d_2 = \sqrt{2} \cdot d_1$ , igual a la diagonal de la cara dels cubs), i, finalment, quatre en el vèrtex oposat de cada cub (distància  $d_3 = \sqrt{3} \cdot d_1$ , igual a la diagonal dels cubs).



**Fig. 6.20:** Segona esfera de coordinació d'un àtom de liti dins de l'estructura del  $\text{Li}_{7.9}\text{Mn}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ . ' : àtom de liti central; ' : cations a distància  $d_1$ ; ' : cations a distància  $d_2 = 2 \cdot d_1$ ; ' : cations a distància  $d_3 = 3 \cdot d_1$ .

Els efectes derivats d'aquesta varietat de distàncies a les quals es poden trobar els àtoms de manganès en la segona esfera de coordinació d'un àtom de liti no s'han tingut en compte al llarg de l'anàlisi de l'espectre de RMN obtingut. S'ha considerat que la variació que poden induir en el desplaçament químic de la corresponent ressonància contribuiria només a augmentar-ne l'amplada.

Així, tal com hem fet per a les posicions aniòniques, es poden calcular les probabilitats de trobar liti, manganès o una vacant en la segona esfera de coordinació d'un àtom de liti en el compost estudiat. Partint d'una relació Li : Mn que, a efectes pràctics, aproximarem a 8 : 1, i una relació vacants : Mn de 0.7 : 1, tenim que la probabilitat que una posició catiònica estigui ocupada per un àtom de liti és  $p_{\text{Li}} = 80/97$ , per una vacant és  $p_{\text{vacant}} = 7/97$  i, finalment, per un àtom de manganès és  $p_{\text{Mn}} = 1 - p_{\text{Li}} - p_{\text{vacant}} = 10/97$ . Ara, la probabilitat,  $P_c$ , de trobar  $l$  cations liti,  $m$  cations manganès, i  $22 - l - m$  vacants en la segona esfera de coordinació d'un àtom de liti qualsevol és:

$$P_c = p_{\text{Mn}}^m \cdot p_{\text{Li}}^l \cdot p_{\text{vac}}^{22-l-m} \cdot C_{22}^{l+m}$$

Un cop conegudes les probabilitats de trobar oxigen o nitrogen en la primera esfera de coordinació, i manganès, liti o vacants en la segona, podem combinar-les per calcular les corresponents a cadascuna de les configuracions

liti-anió-catió possibles per veure si podem associar la seva relació de magnituds amb la relació d'intensitats dels pics observats en l'espectre de RMN del  $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ . Tanmateix, el nombre de possibilitats és massa alt, pel que és necessari dur a terme alguna aproximació que puguin simplificar aquest càlcul. Així doncs, hem suposat que, per tal de minimitzar l'energia coulòmbica del sistema, els anions  $\text{N}^{3-}$  es col·locaran preferentment al voltant de cations  $\text{Mn(V)}$ . Aquesta hipòtesi es sustenta experimentalment en diversos exemples existents d'oxinitrurs amb una estructura de tipus antifluorita ordenada en els quals trobem el nitrogen coordinat preferentment al metall de transició i l'oxigen exclusivament coordinat al liti. És el cas  $\text{Li}_{16}\text{M}_2\text{N}_8\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Nb}$  [19, 20],  $\text{Ta}$  [21]) i del  $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$ , estudiat en el capítol 4 d'aquesta memòria i en [18].

En base a aquesta aproximació es pot fer un càlcul probabilístic dels diferents entorns químics possibles per relacionar-ne els resultats amb l'espectre experimental. Així doncs, s'ha considerat inicialment la probabilitat de trobar  $n$  àtoms de nitrogen i  $m$  àtoms de manganès en la primera i segona esfera de coordinació del liti, respectivament. Els resultats es poden trobar a la Taula 6.3. Només es presenten les combinacions fins a sis àtoms de manganès perquè valors més grans resulten en probabilitats negligibles. Considerant que la presència de més o menys àtoms de manganès en la segona esfera de coordinació és la que determina la posició de la corresponent ressonància i que aquests es col·locaran preferentment sobre els àtoms de nitrogen, s'han sumat les probabilitats de les configuracions amb el mateix nombre d'enllaços Li-N-Mn.

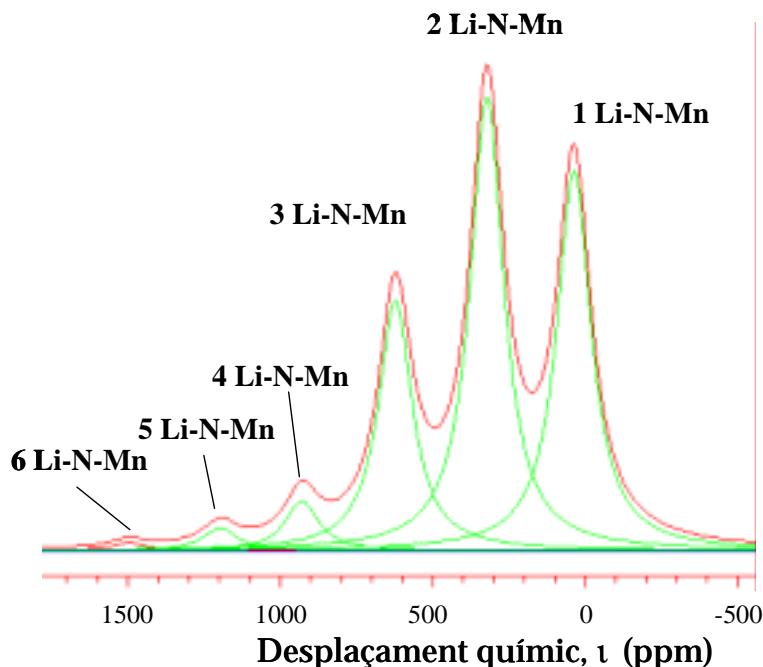
**Taula 6.3: Distribució de probabilitats de trobar  $n$  àtoms de nitrogen i  $m$  àtoms de manganès en la primera i segona esfera de coordinació d un àtom de liti qualsevol en l estructura del  $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ .**

	4 àtoms N 0 àtoms O	3 àtoms N 1 àtoms O	2 àtoms N 2 àtoms O	1 àtoms N 3 àtoms O	0 àtoms N 4 àtoms O
<b>0 àt. Mn</b>	0.0025	0.005	0.0037	0.0012	0.00015
	0.0125				
<b>1 àt. Mn</b>	0.0404	0.0810	0.0609	0.0200	0.0025
	0.202				
<b>2 àt. Mn</b>	0.0497	0.099	0.075	0.025	0.0030
	0.224				
<b>3 àt. Mn</b>	0.0389	0.078	0.0585	0.0194	0.0024
	0.117				
<b>4 àt. Mn</b>	0.0215	0.043	0.0324	0.0106	0.0013
<b>5 àt. Mn</b>	0.0093	0.018	0.0136	0.0045	0.0005
<b>6 àt. Mn</b>	0.0029	0.0060	0.0044	0.0015	0.0002

Els resultats d'aquests càlculs indiquen l'existència de tres possibilitats, corresponents a les configuracions amb un, dos o tres enllaços Li-Mn-N, amb més alta probabilitat que la resta. En base a això, es pot dur a terme una simulació de l'espectre emprant els valors de desplaçament químic dels tres pics més intensos (65 ppm, 330 ppm, 620 ppm) i aplicant una relació d'intensitats proporcional a la de probabilitats de les tres configuracions esmentades. Per tal d'ajustar l'amplada d'aquestes ressonàncies a la que presenten experimentalment, s'ha fixat una amplada de pic a mitja alçada de 3000 Hz. L'espectre resultant (Fig. 6.21) és similar a l'experimental, fet que indica que l'aproximació realitzada és adequada.

La configuració amb quatre enllaços Li-N-Mn sembla tenir una probabilitat massa baixa per a ajustar-se a la intensitat de la ressonància a 895

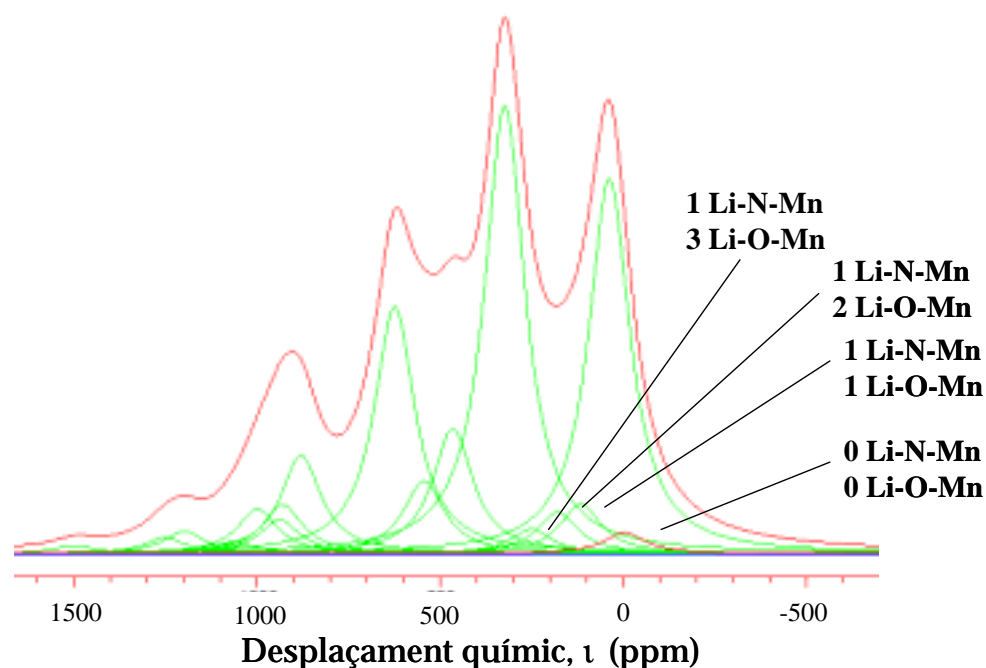
ppm, però el fet que sigui considerablement més ampla que les tres principals podria ser conseqüència de l'aportació a la seva àrea per part d'altres configuracions que no hem tingut en compte en el càlcul.



**Fig. 6.21: Simulació de l'espectre de RMN-MAS del  $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$  tenint en compte únicament les configuracions amb enllaços Li-N-Mn i la seva probabilitat.**

Amb l'objectiu d'obtenir un espectre simulat encara més fidel a l'experimental i poder ajustar millor la intensitat d'aquesta ressonància a 895 ppm, s'han tingut també en compte les possibles configuracions amb enllaços Li-O-Mn. Com ja hem esmentat amb anterioritat, l'efecte en el valor de desplaçament químic de la presència de nitrogen en l'entorn de coordinació d'un àtom de liti és major que quan es tracta d'oxigen degut al major encavalcament dels orbitals de l'anió i el catió en el primer cas. Així, per exemple, seria raonable que la configuració amb un enllaç Li-O-Mn i un Li-N-Mn s'observés al mig de les configuracions amb un i dos enllaços Li-N-Mn i cap enllaç Li-O-Mn. Si els àtoms de manganès es col·loquen preferentment sobre els àtoms de nitrogen, les probabilitats de trobar enllaços Li-O-Mn seran baixes i el seu efecte en l'espectre simulat serà, simplement, l'eixamplament dels pics principals (Fig. 6.22). Per tal d'ajustar millor la ressonància a 0 ppm, les

probabilitats dels enllaços de tipus diamagnètic (Li-O-Li, Li-N-Li) també s'han inclòs en la simulació final, de manera que l'aspecte de l'espectre resultant encara s'acosta més a l'experimental. A més, la inclusió de configuracions extres fa augmentar la intensitat de la ressonància centrada a 895 ppm, la qual és ara propera a l'esperada.



**Fig. 6.22:** Simulació de l'espectre de RMN-MAS del  $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$  afegint la contribució de les probabilitats de les configuracions amb enllaços Li-O-Mn, i Li-N-Li/Li-O-Li.

La simulació realitzada explica satisfactòriament totes les ressonàncies que apareixen en l'espectre del  $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{3.2}\text{O}_{1.6}$ , a excepció de la que apareix a desplaçaments químics negatius (-267 ppm). La seva aparent coalescència amb la resta de ressonàncies en augmentar la temperatura (Fig. 6.19) indica que pertany a la fase estudiada, però no sembla que sigui resultat de l'acoblament magnètic del liti amb els àtoms de manganès de la segona esfera de coordinació, ja que aquest indueix valors positius de  $\tau$ . La comparació d'aquests resultats amb els d'altres oxinitrurs de liti i metall de transició potser podria ajudar a aclarir l'origen d'aquesta ressonància.