

Lithium-Kupfer-Austausch in Li-intercaliertem Cu₃N – mit einer Anmerkung über Cu₄N

Fakhili Gulo, Arndt Simon,* Jürgen Köhler und Reinhard K. Kremer

Die Struktur von Cu₃N^[1,2] entspricht dem (Anti-)ReO₃-Typ mit einem offenen kubischen Gerüst aus spitzenverknüpften Cu₆N-Oktaedern entsprechend Cu_{6/2}N. Die großen kuboktaedrischen Lücken können mit Pd-Atomen gefüllt werden unter Bildung von PdCu₃N^[3] mit (Anti-)Perowskitstruktur (ABX₃, siehe Abbildung 1: A hat zwölf, B sechs und X zwei

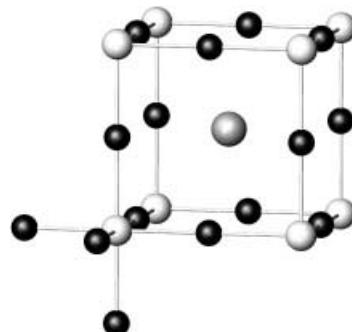


Abbildung 1. Elementarzelle der (Anti-)Perowskitstruktur ABX₃. Helle Kugeln entsprechen den B-Atomen, schwarze Kugeln den X-Atomen und die große graue Kugel dem A-Atom. Die A-Lage ist in Cu₃N unbesetzt, in Cu₄N und PdCu₃N vollständig besetzt und in Li_xCu₃N teilweise besetzt.

Nachbarn). Die Metallatome bilden eine kubisch dichteste Packung (fcc), in der ein Teil der Oktaederlücken durch N-Atome besetzt ist. Eine kürzlich erschienene Mitteilung über supraleitendes MgNi₃C^[4] weckte unser Interesse an nicht-oxidischen Perowskiten, und wir berichten hier über die Intercalation von Cu₃N mit Lithium, die zu einem überraschenden Ergebnis führte.

Die Einwirkung von *n*-Butyllithium auf frisch hergestelltes, dunkelgrünes Cu₃N bei 60°C ergibt schwarze Pulver mit nominalen Zusammensetzungen Li_xCu₃N. Der Wert *x* hängt von der angebotenen Li-Menge ab und ist nach chemischer Analyse^[5] 0 ≤ *x* ≤ 1.0. Einphasige Produkte werden nur unter optimierten Reaktionsbedingungen erhalten. Reaktionszeiten von weniger als einem Tag führen zu Produkten, in denen aufgrund der etwas verbreiterten Röntgenreflexe von einem Li-Konzentrationsgradienten innerhalb der einzelnen Kristalle auszugehen ist. Eine Verlängerung der Reaktionszeit auf 3 Tage führt andererseits zur Verunreinigung mit Cu⁰.

[*] F. Gulo, Prof. Dr. A. Simon, J. Köhler, R. K. Kremer
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, 70569 Stuttgart (Deutschland)
Fax: (+49) 711-689-1642
E-mail: a.simon@fkf.mpg.de

Abbildung 2 zeigt die Röntgendiagramme von $\text{Li}_x\text{Cu}_3\text{N}$ für $x=0, 0.42$ und 0.85 . Das Linienmuster ist im Wesentlichen gleich, lediglich eine geringe Linienverbreiterung mit zunehmendem Beugungswinkel bei mittlerem Li-Gehalt weist auf

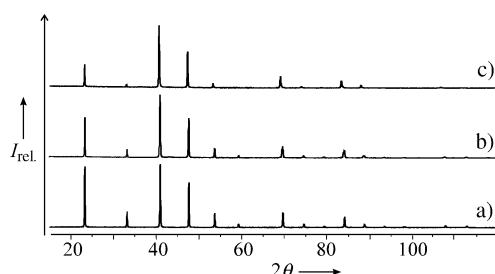


Abbildung 2. Röntgenpulverdiagramme ($2\theta/^\circ$ für $\text{Cu}_{\text{K}\alpha 1}$) für Cu_3N (a), $\text{Li}_{0.42}\text{Cu}_3\text{N}$ (b) und $\text{Li}_{0.85}\text{Cu}_3\text{N}$ (c).

den erwähnten Konzentrationsgradienten im Einzelkorn und/oder auf eine Symmetrierniedrigung hin. Diese Linienverbreiterung ist jedoch so gering, dass sich alle Diagramme kubisch primitiv indizieren lassen. Die Gitterkonstante steigt dabei von $a=3.812(1)$ Å (für $x=0$) auf $a=3.833(1)$ Å (für $x=1.0$). Die Zunahme des Zellvolumens steht im Gegensatz zum Verhalten von anderen Intercalaten des ReO_3 -Typs, z.B. $\text{Li}_{0.35}\text{ReO}_3$ ^[6,7] und $\text{Li}_{0.35}\text{NbO}_2\text{F}$ ^[7]. Die Abnahme der Intensitäten für die primitiv indizierten Reflexe – h, k, l , gemischt gerad- und ungeradzahlig – bei steigendem Li-Gehalt (Abbildung 2) ist allerdings zunächst überraschend, da der Streubetrag des Lithiums um zwei Größenordnungen kleiner ist als derjenige der Summe aller anderen Atome. Die Intensitätsänderung ist nur mit einer Besetzung der kuboktaedrischen Lücken (A-Lagen) im Cu_3N -Gerüst durch Cu-Atome zu deuten. Offensichtlich wird daher die Intercalation von Cu_3N mit Li von einer partiellen Substitution von Cu^+ durch Li^+ begleitet. Diese Annahme lässt sich durch Strukturverfeinerung in der Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ auf der Basis von Röntgenpulverdaten verifizieren. Danach ist das Intercalationsprodukt als $\text{Li}(2)_{x-y}\text{Cu}(2)_y[\text{Li}(1)_y\text{Cu}(1)_{3-y}\text{N}]$ zu beschreiben,^[8,9] wobei x den durch chemische Analyse bestimmten Gehalt an Li ausdrückt und y den über die Strukturverfeinerung ermittelten Anteil an Kupfer erfassst, das durch Li ersetzt ist. Die vergleichsweise niedrige Temperatur, bei der die Austauschreaktion abläuft, lässt sich auf die von vielen anderen Systemen bekannte hohe Mobilität des Cu^+ -Ions mit d^{10} -Konfiguration zurückführen.

In der Struktur von $\text{Li}_x\text{Cu}_3\text{N}$ haben die Atome die charakteristischen Koordinationen der Perowskitstruktur ABX_3 . Die N-Atome besetzen die oktaedrisch von Cu(1) und Li(1) umgebene B-Lage, vergleichbar mit Cu_3N selbst.^[1,2] Li(1) und Cu(1) nehmen die X-Lage ein und sind linear von jeweils zwei N-Atomen mit Abständen von 1.91 bis 1.92 Å umgeben; diese Abstände sind etwas kürzer als die entsprechenden Hantelabstände in Li_3N .^[10] Die A-Lage ist mit Cu(2) besetzt, das kuboktaedrisch von den 12 benachbarten Metallatomen Cu(1) und Li(1) im Abstand von etwa 2.7 Å umgeben ist. Dieser Abstand ist etwas länger als in fcc-Kupfer (2.55 Å), jedoch ähnlich dem Pd-Cu-Abstand (2.73 Å) in PdCu_3N .^[3]

Die Röntgenpulverdaten sind nicht ausreichend für die Lokalisierung der Li(2)-Atome innerhalb der kuboktaedrischen Lücken, aufgrund ihrer Größe sollten sie jedoch nicht im Zentrum liegen.

Die chemische Bindung der Atome in $\text{Li}(2)_{x-y}\text{Cu}(2)_y[\text{Li}(1)_y\text{Cu}(1)_{3-y}\text{N}]$ ist von besonderem Interesse. Messungen der magnetischen Suszeptibilität lassen diesbezüglich noch keinen eindeutigen Schluss zu.^[11] Geht man jedoch von den Abständen der Atome und den Elektronegativitäten der beteiligten Elementen aus, so liegt eine Beschreibung mit den Oxidationszahlen –III für N und +1 für Li und Cu(1) nahe. Aufgrund der Elektroneutralität liegt Cu(2) dann als Cu^0 vor. Der große Elektronegativitätsunterschied zwischen Li und Cu bewirkt, dass Cu^+ zu Cu^0 reduziert wird. Als solches wird es in den optimal dimensionierten Lücken des Cu_3N -Gerüsts eingelagert und nicht als kompaktes Kupfermetall abgeschieden. Für PdCu_3N sollten die gleichen Oxidationszahlen mit Pd^0 vorliegen. Diese Bindungsbeschreibung lässt auch die bemerkenswerte Reaktion des mit Cu_3N isostrukturellen Mn_3N , das bei erhöhter Temperatur Metalle, z.B. $\text{M}=\text{Ga}, \text{Ag}, \text{Cu}$, unter Bildung von MMn_3N aufnimmt, in einem neuen Licht erscheinen.^[12,13] Sogar ein vergleichbarer (Anti-)Perowskit, Cu_4N (= $\text{Cu}[\text{Cu}_3\text{N}]$), kann im thermisch labilen Cu/N-System als dünner Film durch Plasmaabscheidung erhalten werden.^[14] Konventionell betrachtet, besteht ein solcher Film aus fcc-Kupfer, dessen Oktaederlücken partiell durch N-Atome besetzt sind. Die deutlich verschiedene Umgebung der beiden Arten von Cu-Atomen – nur eines ist durch Anionen koordiniert – stellt jedoch eher eine Beziehung zu den bemerkenswerten Alkalimetall-Suboxiden bzw. Erdalkalimetall-Subnitriden her: Diese Verbindungen sind Kompositstrukturen mit ionischen und metallischen Teilstrukturen, wie in der Beschreibung von beispielsweise $3\text{Cs}_7\text{O}$ (= $\text{Cs}_{10}[\text{Cs}_{11}\text{O}_3]$)^[15] oder $\text{Na}[\text{Ba}_3\text{N}]$ ^[16] zum Ausdruck kommt.

Bandstrukturrechnungen für Cu_4N erlauben eine detaillierte Analyse der chemischen Bindung, insbesondere im Hinblick auf die Ladungsverteilung zwischen Cu(1) und Cu(2); die Ergebnisse können auf $\text{Li}_x\text{Cu}_3\text{N}$ übertragen werden. Nach Rechnungen im Wien-Code^[17] ist Cu_4N metallisch, wobei Cu(1) und Cu(2) zur (niedrigen) Zustandsdichte (DOS) am Fermi-Niveau beitragen. Extended-Hückel-Rechnungen^[18] führen zu nahezu identischen Ergebnissen und bilden daher die Grundlage für die folgende Bindungsanalyse (Abbildung 3). Die Mulliken-Populationsanalyse für Cu_4N ergibt 10.77 e^- für Cu(1), 11.07 e^- für Cu(2) und 5.83 e^- für N. Im Vergleich dazu erhält man für Cu_3N die Werte 10.73 e^- für Cu(1) und 5.81 e^- für N. Daher kann Cu(1) in Cu_4N wie in Cu_3N die Oxidationsstufe +1 zugeordnet und Cu_4N näherungsweise als $\text{Cu}^0[\text{Cu}^+{}_{3}\text{N}^{3-}]$ formuliert werden, in dem das „zusätzliche“ Elektron an Cu(2) lokalisiert ist. Allerdings zeigen COOP-Kurven eine erhebliche Mischung der elektronischen Zustände der Cu(1)-Atome untereinander und zwischen Cu(1)- und Cu(2)-Atomen, während die Mischung der Zustände der Cu(2)-Atome untereinander wegen des großen Abstands von 3.81 Å vernachlässigbar gering ist (Abbildung 3). Am Fermi-Niveau dominieren die bindenden Cu(1)-Cu(2)-Wechselwirkungen. Für $\text{Li}_x\text{Cu}_3\text{N}$ sollten die Bindungsverhältnisse vergleichbar sein.

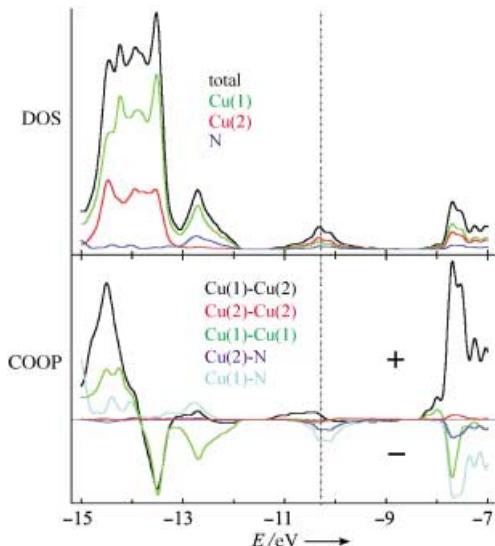


Abbildung 3. Zustandsdichten (DOS) und COOP-Kurven für Cu_3N . Bei COOP (crystal orbital overlap population) entsprechen positive Werte bindenden und negative Werte antibindenden Wechselwirkungen. (|| Fermi-Niveau)

Experimentelles

Cu_3N wurde nach Lit. [1] hergestellt. Reaktionen und Handhabung der Verbindungen wurden unter Argon durchgeführt (Schlenk-Technik, Ausheizen unter Vakuum). Die Li-Intercalation erfolgte durch Reaktion von jeweils 300 mg Cu_3N mit 4 mL *n*-Butyllithium (15%ige Lösung in *n*-Hexan, MERCK). Bei der Synthese von $\text{Li}_x\text{Cu}_3\text{N}$ ($x < 1$) wurden stöchiometrische Mengen an *n*-Butyllithium mit *n*-Hexan auf jeweils 4 mL Gesamtvolume verdünnt. Die Reaktionszeiten bei 60°C betragen ein bis drei Tage. Die mikrokristallinen Produkte wurden durch Dekantieren isoliert, dreimal mit *n*-Hexan gewaschen und bei Raumtemperatur einen Tag im Vakuum getrocknet. Bei Röntgenuntersuchungen, chemischer Analyse und Messungen des magnetischen Verhaltens wurde auf Luftausschluss geachtet.

Eingegangen am 28. November 2003 [Z53424]

Stichwörter: Bandstrukturen · Intercalierungen · Kupfer · Lithium · Nitride

- [1] R. Juza, H. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1939**, *241*, 172.
- [2] U. Zachwiecha, H. Jacobs, *J. Less-Common Met.* **1990**, *161*, 175.
- [3] U. Zachwiecha, H. Jacobs, *J. Less-Common Met.* **1991**, *170*, 185.
- [4] T. He, Q. Huang, A. P. Ramirez, Y. Wang, K. A. Regan, N. Rogado, M. A. Hayward, M. K. Haas, J. S. Slusky, K. Inumara, H. W. Zandbergen, N. P. Ong, R. J. Cava, *Nature* **2001**, *411*, 54.
- [5] O. Buresch, H. G. von Schnerring, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1984**, *319*, 418.
- [6] R. J. Cava, A. Santoro, D. W. Murphy, S. Zahurak, R. S. Roth, *Solid State Chem.* **1982**, *42*, 251.

- [7] D. W. Murphy, M. Greenblatt, R. J. Cava, S. M. Zahurak, *Solid State Ionics* **1981**, *5*, 327.

- [8] Die Strukturen von $\text{Li}_{x-y}\text{Cu}_y[\text{Li}_y\text{Cu}_{3-y}\text{N}]$ wurden anhand von Röntgendiffraktionsdaten mit dem Programm CSD^[9] in der Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ verfeinert. Cu- und N-Atome liegen in speziellen Positionen: N 1a, Cu(1) 3c und Cu(2) 1b. Die Auslenkungsparameter wurden auf den Wert 1.0 festgesetzt, und der vernachlässigbar kleine Streubetrag von Li wurde bei den Rechnungen nicht berücksichtigt. Mit der plausiblen Annahme einer Vollbesetzung der N-Position wurden die Besetzungs faktoren für die Cu-Atome, Cu(1)_{occ} und Cu(2)_{occ} verfeinert. Aus technischen Gründen erfolgte diese Verfeinerung schrittweise alternierend. Daten für die $\text{Li}_{x-y}\text{Cu}(2)_y[\text{Li}_y\text{Cu}(1)_{3-y}\text{N}]$ -Proben I bis VIII (a [\AA], x , R(int), R(pro), Cu(1)_{occ}, Cu(2)_{occ}(y)): I (3.812(1), 0, 3.20%, 5.81%, 1.0, 0.0); II (3.815(1), 0.10, 3.88%, 6.18%, 0.93(1), 0.02(1)); III (3.816(1), 0.13, 3.79%, 6.29%, 0.95(1), 0.03(1)); IV (3.817(1), 0.42, 1.60%, 11.73%, 0.95(1), 0.15(1)); V (3.822(1), 0.52, 1.83%, 9.87%, 0.94(1), 0.18(1)); VI (3.827(1), 0.64, 2.63%, 10.81%, 0.91(1), 0.27(1)); VII (3.831(1), 0.85, 3.97%, 8.03%, 0.87(1), 0.33(1)); VIII (3.833(1), 1.03, 5.46%, 9.11%, 0.87(1), 0.33(1)).

- [9] „CSD – Universal program package for single crystal and/or powder structure data treatment“: L. G. Akselrud, P. Y. Zavalii, Y. N. Grin, V. K. Pecharsky, B. Baumgartner, E. Wölfel, *Mater. Sci. Forum* **1993**, *133*, 335.
- [10] H. J. Beister, S. Haag, R. Kniep, K. Stroessner, K. Syassen, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1116; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1101.
- [11] Die magnetischen Suszeptibilitäten von $\text{Li}_x\text{Cu}_3\text{N}$ -Proben wurden in SQUID-Suszeptometern in verschiedenen externen Feldern und bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Literaturangaben differieren bezüglich der magnetischen Eigenschaften von Cu_3N , das sowohl als paramagnetisch (Lit. [1]) als auch als diamagnetisch (Lit. [2]) beschrieben wird. Wir fanden Curie-Weiss-Verhalten mit einer Suszeptibilität, die einem 5%-Anteil des Moments von $s = 1/2$ entspricht ($C = 0.018 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$). Der Paramagnetismus nimmt mit dem Einbau von Li deutlich zu. Weitere Untersuchungen sind im Gang.
- [12] E. F. Bertaut, D. Fruchart, J. P. Bouchaud, R. Fruchart, *Solid State Commun.* **1968**, *6*, 251.
- [13] P. L'Heritier, D. Fruchart, R. Madar, R. Fruchart, *Mater. Res. Bull.* **1979**, *14*, 1089.
- [14] J. Blucher, K. Bang, B. Giessen, *Mater. Sci. Eng.* **1989**, *A117*, L1–L3.
- [15] A. Simon, *Struct. Bonding* **1979**, *36*, 81.
- [16] P. E. Rauch, A. Simon, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1505; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1519.
- [17] a) P. Blaha, K. Schwarz, J. Luitz, WIEN97, Vienna University of Technology, Vienna, **1997**. (Improved and updated UNIX version of the original copyrighted WIEN code, which was published by P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S. B. Trickey, *Comput. Phys. Commun.* **1990**, *59*, 399); b) J. P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [18] a) R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1397; b) J. Ren, W. Liang, M. H. Whangbo, **1998** Crystal and Electronic Structure Analysis using CAESAR, PrimeColor Software Inc., <http://www.primec.com>.