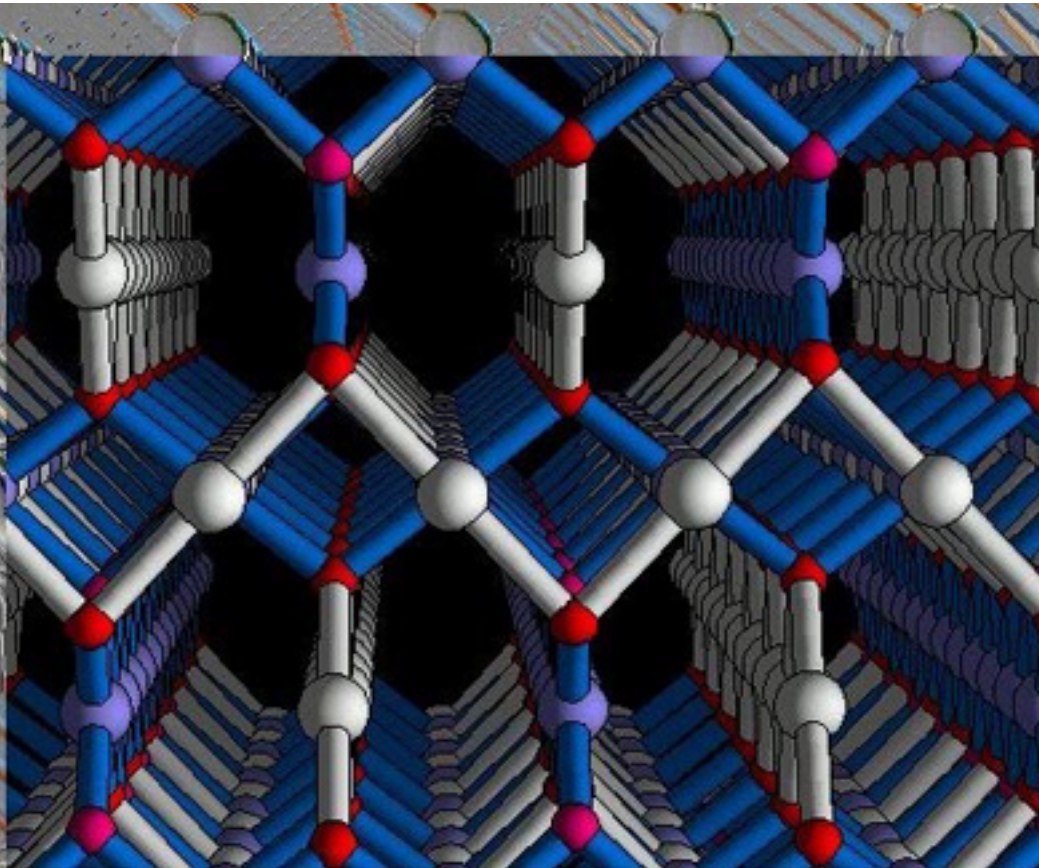


ÒXIDS COMPLEXES DE COURE I PLATA



Memòria presentada per
Eva M. Tejada Rosales
per optar al títol de Doctora en Química

Bellaterra, Gener de 2001

Institut de Ciència de Materials de Barcelona
Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Campus de la UAB
08193 Bellaterra, Barcelona

Universitat Autònoma de Barcelona
Departament Química
08193 Bellaterra, Barcelona

Portada: Estructura de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, el primer òxid de coure i plata.

eva@icmab.es



ÒXIDS COMPLEXES DE COURE I PLATA

Memòria presentada per
Eva M. Tejada Rosales
per optar al títol de Doctora en Química

Bellaterra, Gener de 2001

**PEDRO GÓMEZ ROMERO i NIEVES CASAÑ PASTOR Científics
Titulars de l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC)**

CERTIFIQUEN

Que n'Eva Maria Tejada Rosales, llicenciada en Ciències, Secció Química ha realitzat sota la seva direcció el treball que porta per títol "Òxids complexos de coure i plata", el qual queda recollit en aquesta memòria per a optar al grau de Doctora en Ciències Químiques.

I per què així consti, signen el present certificat.

Bellaterra, a 18 de Desembre de 2000

Dr. Pedro Gómez Romero Dra. Nieves Casañ Pastor

Als meus pares

A l'Andrés

“Las grandes ideas son aquellas de las que lo único que nos sorprende es que no se nos hayan ocurrido antes”.

Noel Clarasó

AGRAÏMENTS

En primer lloc voldria agrair al Pedro, perquè sense ell aquest treball no hagués estat possible. Per ensenyar-me, escoltar-me, animar-me (aguantar-me?) etc. sempre que l'he necessitat (que ha estat sovint!). Gràcies per ser a més del “jefe”, un amic.

A la Nieves, l'altra “jefa” (dos mejor que uno) per pel seu bon humor i la seva enorme amistat. Pels seus “brain-stormings”. Per estar disposada a fer qualsevol cosa per mi, (i per tots!) jo també ho faria per tu...

Voldria també agrair als doctors: Xavier Domènech, German de la Fuente, Emilio Morán, Fernando Sapiña, Santiago Álvarez, Eliseo Ruíz i José Peral per acceptar formar part del tribunal d'aquesta tesi. I a la Dra. Iluminada Gallardo per acceptar ser la meva tutora.

Al MEC per la beca predoctoral, sense la qual aquest treball no l'hauria fet jo!

Al Dr. Raghu Battacharya, per acceptar-me en el seu laboratori (Nat. Renewable Energy Laboratory) i per tot el que em va ajudar. Al Dr. A.R. West per acceptar-me en el seu laboratori a la University of Sheffield, i en especial, al Dr Finlay Morrison per tot el que em va ensenyar i ajudar. A la resta de companys de Sheffield, als que recordo amb enyorança.

Vull agrair també a la gent que hi ha posat al seu granet de sorra en aquest treball: al Dr. Benjamin Martínez per trobar-me sempre que ho he necessitat un forat en el SQUID. A la Dra. Lourdes Fàbrega i al Dr. Pep Fontcuberta (i al Ramon!) per la seva ajuda en les mesures de RT. Al Jordi Gil, pels difractogrames de raigs X. Al Dr. Juan Pedro Espinós i al Dr. Jordi Fraxedes pel seu interès en aquest treball i per les mesures de XPS. Al grup de Química Teòrica del Dep. de Química Inorgànica de la UB pels estudis teòrics de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$.

Al Germán de la Fuente (por partida doble) i al Carlos Díez per la seva ajuda amb el LFZ, i per “cuidar-me” sempre que he anat a Saragossa.

A l'Ernest per ajudar-me amb les mesures de J_c (encara que no surtin en aquest treball).

A l'Amparo pel bon rotllo i per estar disposada a sortir-se de la paperassa quan ha estat necessari, ni que fos per celebrar un aniversari...

A la Rosa, la que continua essent (oi?) la noia més GRAN del grup. Moltíssimes gràcies per TOT! Per la seva contribució a la resolució de l'estructura de l'òxid $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$. Per l'ajuda, per les idees, pels consells (no només a nivell científic!), per "El Català de la A a la Z" en fin... (ja sé que no es diu!) per totes les bones estones.

A la Judith, per les hores i hores de microscopi, intentant allargar l'embaràs per aconseguir la foto del pla *ac*. M'ho he passat molt bé amb tu a les fosques. Per la seva amistat.

A la Teresa, per deixar-se explotar per mi...

A la resta de companys de grup per les bones estones tant de laboratori com de despatx (algun dia ens faran fora!): Glòria, Gerard, Jordi (quin parell!, us deixo una bona herència!), Karina, Juan Antonio, David, Montse. Als que ja no hi són però hi fóren (us ho asseguro): Carlos, Claudia, Mónica i Sebas.

A la gent dels cafès perquè han fet que tot això fos encara més divertit... la Maria (no em deixis!!! Que faré jo sense tu!), el Ramon, l'Ernest, l'Aris, la Laura, la Laure, el Santi, la Sílvia, la Imma, el Gerard, el David, Juan Antonio, Karina, Carles, Jordi, etc. (Quanta gent som, oi?)

També estic molt agraïda a la resta de gent de l'ICMAB: físics, orgànics, inorgànics, creixedors de cristalls, òptics, cristal·lògrafs, teòrics (encara que ens enviessin al Gerard) administratius, directius, gerents, als de manteniment, informàtics (en especial al Javier!), seguretat, neteja, etc. Per fer que entre tots fos fins i tot divertit venir a treballar... Igualment, estic agraïda a la resta d'amics de fora del ICMAB per ser com són.

Finalment, voldria agrair "als de casa" i de forma molt especial als meus pares, ja que sense ells res de tot això no hagués estat possible. Per animar-me i recolzar-me en tot moment. A l'Agus per estar sempre disposat a baixar-me mostres als Serveis Científico-Tècnics UB. A l'Andrés, per estar sempre al meu costat i per fer-me tant feliç.

A TOTS, PER TOT.....MOLTÍIIIISSIMES GRACIES!!!!

ÍNDEX

CAPÍTOL 1. INTRODUCCIÓ	1
<i>1.1 COURE, PLATA, ÒXIDS I SUPERCONDUCTORS</i>	<i>3</i>
1.1.1 La superconductivitat	3
1.1.2 Superconductors, òxids i coure	4
1.1.3 Superconductors i plata	7
1.1.4 Òxids, coure i plata	8
1.1.5 Química suau	10
<i>1.2 PLANTEJAMENT INICIAL DEL TREBALL I OBJECTIUS</i>	<i>12</i>
1.2.1 Objectius inicials d'aquest treball	13
CAPÍTOL 2. TÈCNiques EXPERIMENTALS	15
<i>2.1 SÍNTESI DE LES MOSTRES</i>	<i>17</i>
2.1.1 Síntesi en medi aquós	18
2.1.2 Síntesi en hidròxids fosos	18
2.1.3 Síntesi hidrotermal	20
2.1.4 Síntesi sota pressió d'oxigen	20
<i>2.2 ESTUDIS ELECTROQUÍMICS</i>	<i>21</i>
2.2.1 Instrumentació electroquímica	21
2.2.2 Elèctrodes i cel·la electroquímica utilitzada	22
2.2.2.1 Electroquímica en dissolució aquosa	22
2.2.2.2 Electroquímica en hidròxids fosos	23
2.2.3 Tècniques electroquímiques utilitzades	24
2.2.3.1 Voltamperometria cíclica	24
2.2.3.2 Cronoamperometria i cronopotenciometria	25

2.3	<i>ANÀLISI QUÍMICA PER ABSORCIÓ ATÒMICA AMB FLAMA</i>	26
2.4	<i>ANÀLISI TERMOGRAVIMÈTRICA</i>	27
2.5	<i>DIFRACCIÓ DE RAIGS X</i>	28
2.5.1	Difracció de raigs X de mostres policristal·lines	28
2.5.2	Difracció de raigs X de monocristall	28
2.6	<i>DIFRACCIÓ DE NEUTRONS</i>	29
2.7	<i>MICROSCOPIA ELECTRÒNICA DE TRANSMISSIÓ</i>	29
2.7.1	Difracció d'electrons.....	30
2.7.2	Anàlisi per espectroscòpia d'energia dispersiva de raigs X (EDX).....	31
2.8	<i>ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÒNICA DE RAIGS X</i>	33
2.9	<i>MESURA DE LES PROPIETATS MAGNÈTIQUES</i>	34
2.10	<i>MESURA DE LA CONDUCTIVITAT</i>	34
2.10.1	Impedància AC.....	34
2.10.2	Mètode de Van der Pauw ³²	36
2.10.3	Mesures DC de quatre puntes.....	37
2.11	<i>ESTRUCTURA ELECTRÒNICA I AJUST DE LA SUSCEPTIBILITAT MAGNÈTICA</i>	38

CAPÍTOL 3. ESTUDI ELECTROQUÍMIC DE L'OXIDACIÓ DE Cu i Ag_____ 41

3.1	<i>ESTUDI DE L'OXIDACIÓ ANÒDICA DE LA PLATA</i>	43
3.1.1	Estudis en medi aquós	43
3.1.1.1	Voltamperometria cíclica	43
3.1.1.2	Cronoamperometria	45
3.1.2	Estudis en hidròxids fosos.....	47
3.1.2.1	Voltamperometria cíclica	47
3.1.2.2	Cronoamperometries i cronopotenciometries.....	50

3.1.3	Obtenció i caracterització d'un nou òxid de plata	51
3.1.3.1	Anàlisi termogravimètrica	52
3.1.3.2	Anàlisi química per absorció atòmica.....	55
3.1.3.3	Anàlisi d'energia dispersiva de raigs X	57
3.1.3.4	Microscopia òptica i electrònica	58
3.1.3.5	Difracció de RX de pols	59
3.1.3.6	Difracció de RX de monocristall	60
3.1.4	Oxidació d'un ànode de plata en presència de coure en dissolució	62
3.2	<i>ESTUDI DE L'OXIDACIÓ ANÒDICA DEL COURE</i>	64
3.2.1	Estudis en medi aquós.....	64
3.2.2	Estudis en hidròxids fosos	65
3.2.2.1	Estudis de voltamperometria cíclica.....	65
3.2.3	Oxidació d'un ànode de coure en presència de plata en dissolució	67
3.3	<i>CONCLUSIONS</i>	68
 CAPÍTOL 4. SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE $Ag_2Cu_2O_3$		69
4.1	<i>COPRECIPITACIÓ D'UN ÒXID DE Cu i Ag EN HIDRÒXIDS FOSOS</i>	71
4.2	<i>COPRECIPITACIÓ D'UN ÒXID DE Cu i Ag EN MEDI AQUÓS</i>	75
4.2.1	Síntesi hidrotermal.....	77
4.2.2	Assaig de creixement de cristalls per evaporació d'una dissolució amoniacal .	77
4.3	<i>CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE $Ag_2Cu_2O_3$</i>	79
4.3.1	Anàlisi de l'estequiometria catiònica	79
4.3.1.1	Anàlisi per Absorció Atòmica	79
4.3.1.2	Anàlisi per EDX	80
4.3.2	Anàlisi del contingut en oxigen.....	85
4.3.3	Espectroscòpia fotoelectrònica de raigs-X (XPS).....	88

4.4 CARACTERITZACIÓ ESTRUCTURAL DE $Ag_2Cu_2O_3$	91
4.4.1 Morfologia dels cristalls: observació al microscopi òptic i electrònic	91
4.4.2 Difracció de RX en pols	92
4.4.2.1 Determinació dels paràmetres de cel·la.....	93
4.4.3 Difracció de neutrons	94
4.4.4 Anàlisi per difracció d'electrons	95
4.4.4.1 Reconstrucció de la xarxa recíproca i determinació de la cel·la unitat.....	95
4.4.4.2 Determinació del grup espacial de simetria	96
4.4.5 Caracterització per microscopia electrònica d'alta resolució	97
4.4.6 Resolució i afinament de l'estructura cristal·lina de l'òxid $Ag_2Cu_2O_3$	98
4.4.6.1 Anàlisi Rietveld de l'estructura a partir de les dades de difracció de RX de pols	99
4.4.6.2 Anàlisi Rietveld de l'estructura a partir de les dades de difracció de neutrons de pols	103
4.4.6.3 Anàlisi Rietveld de l'estructura a partir de l'ajust simultani de les dades de difracció de pols de raigs X i neutrons.	106
4.5 ESTRUCTURA ELECTRÒNICA DE $Ag_2Cu_2O_3$ i Cu_4O_3	112
4.6 ESTUDI DE LES PROPIETATS MAGNÈTIQUES I DE TRANSPORT DE $Ag_2Cu_2O_3$	118
4.6.1. Estudi de les propietats de transport	119
4.6.1.1 Conductivitat mesurada amb el mètode de Van der Pauw.....	119
4.6.1.2 Mesures d'impedància AC	120
4.6.2 Estudi de les propietats magnètiques.....	125
4.6.2.1. Ajusts teòrics del comportament magnètic de $Ag_2Cu_2O_3$	126
4.7 ASSAIGS D'OXIDACIÓ-REDUCCIÓ ELECTROQUÍMICA DE $Ag_2Cu_2O_3$	130
4.7.1. Voltamperometria cíclica	131
4.7.2 Cronoamperometries i identificació de processos redox.....	132
4.8 CONCLUSIONS	133

**CAPITOL 5. ASSAIGS DE SÍNTESI DE FASES RELACIONADES AMB
Ag₂Cu₂O₃..... 135**
5.1 INTRODUCCIÓ 137**5.2 ASSAIGS DE SÍNTESI DE LA SÈRIE M₂Cu₂O₃..... 137**5.2.1 Assaigs de síntesi de la Paramelaconita (Cu₄O₃)..... 1375.2.1.1. Antecedents bibliogràfics sobre la síntesi de Cu₄O₃..... 1385.2.1.2 Assaig de síntesi de Cu₄O₃ per coprecipitació amb NaOH. 139

5.2.1.3 Assaig de reducció de Cu(II) amb iodur..... 141

5.2.1.4 Assaig de reducció de Cu(II) a alta temperatura 142

5.2.1.5 Assaig de síntesi de Cu₄O₃ per oxidació de Cu en NH₃..... 1425.2.2 Assaigs de síntesi de Hg₂Cu₂O₄ 1445.2.3 Assaigs de síntesi de Au₂Cu₂O₅..... 1455.2.4 Assaigs de síntesi de Ni₂Cu₂O₄..... 146**5.3 ASSAIGS DE SÍNTESI DE LA SÈRIE Ag₂M₂O₃..... 149**5.3.1 Assaigs de síntesi de Ag₂Ni₂O₃..... 150

5.3.1.1 Assaigs de substitució parcial de Cu per Ni..... 151

5.3.2 Assaigs de síntesi de Ag₂Pd₂O₃..... 152**5.4 CONCLUSIONS 153**
**CAPITOL 6. ASSAIGS DE SÍNTESI DE FASES RELACIONADES AMB
HgBa₂CuO₄..... 155**
6.1 ASSAIGS DE SÍNTESI DE AgLaBaCuO₄..... 1576.1.1 Assaig de síntesi de AgLaBaCuO₄ mitjançant el mètode de la coprecipitació en hidròxids amb la posterior deshidratació..... 1576.1.2 Assaig de síntesi de AgLaBaCuO₄ a partir de Ag₂Cu₂O₃, La₂O₃ i BaO..... 160**6.2 ASSAIGS DE SÍNTESI DE AgYSrCuO₄ i AgYBaCuO₄..... 164**6.2.1 Assaig de síntesi de AgYSrCuO₄..... 164

6.2.1.1 L'hidròxid sòdic com agent precipitant.....	164
6.2.1.2 L'amoniac com agent precipitant	166
6.2.2 Assaig de síntesi de AgYBaCuO_4	167
6.3 ASSAIG DE SÍNTESI DE YPbCuAgO_4.....	168
6.4 CONCLUSIONS.....	170

CAPÍTOL 7. SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE $\text{Ag}_5\text{Pb}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_6$ _____ 171

7.1 ÒXIDS TERNARIS DE PLOM AMB COURE O PLATA.....	173
7.2 PREPARACIÓ D'UN ÒXID QUATERNARI DE Cu, Ag i Pb EN MEDI AQUÓS	177
7.2.1 Estratègia de síntesi.....	177
7.2.2 Assaigs de síntesi d'òxids mixts de coure, plata i plom	179
7.2.2.1 Addició d'un agent oxidant	184
7.2.2.1.1 L'aigua oxigenada com a agent oxidant.....	185
7.2.2.1.2. L'oxigen com a agent oxidant.....	186
7.2.2.1.3. Aplicació de potencial elèctric	187
7.3 CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE $\text{Ag}_5(\text{Pb}_{2-x}\text{Cu}_x)\text{O}_6$.....	189
7.3.1 Anàlisi de l'estequiometria catiònica.....	190
7.3.1.1 Anàlisi per absorció atòmica	190
7.3.1.2 Anàlisi quantitativa per EDX.....	192
7.3.1.2.1 Càlcul de les constants de calibració per l'anàlisi quantitatiu de Ag, Pb i Cu per EDX.	192
7.3.1.2.2 Anàlisi del contingut catiònic per EDX en mostres de $\text{Ag}_5\text{Pb}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_6$	195
7.3.1.3 Comparació dels resultats obtinguts per absorció atòmica i EDX.....	195
7.3.2 Anàlisi del contingut d'oxigen	196
7.4 CARACTERITZACIÓ ESTRUCTURAL DE $\text{Ag}_5(\text{Pb}_{2-x}\text{Cu}_x)\text{O}_6$.....	199
7.4.1 Morfologia dels cristalls: observació als microscopis òptic i electrònic.....	199
7.4.2 Difracció de RX en pols.....	200
7.4.2.1 Càlcul dels paràmetres de cel·la	203

7.4.3 Estudi per difracció d'electrons	203
7.4.3.1 Reconstrucció de la xarxa recíproca i determinació de la cel·la unitat	204
7.4.3.2 Determinació del grup espacial de simetria	205
7.4.4 Caracterització per microscopia electrònica d'alta resolució	206
7.4.5 Resolució i afinament de l'estructura cristal·lina de la sèrie $Ag_5Pb_{2-x}Cu_xO_6$	206
7.5 ESTUDI DE LES PROPIETATS MAGNÈTIQUES I DE TRANSPORT DE $Ag_5Pb_{2-x}Cu_xO_6$	214
7.5.1. Estudi de les propietats magnètiques de $Ag_5Pb_{1.5}Cu_{0.5}O_6$	214
7.5.2. Estudi de les propietats elèctriques de $Ag_5Pb_{2-x}Cu_xO_6$	215
7.6 CONCLUSIONS	217
CONCLUSIONS	219
PUBLICACIONS A QUE HA DONAT LLOC EL TREBALL DE RECERCA DESCRIT EN AQUESTA TESI DOCTORAL	225
BIBLIOGRAFIA	229
APÈNDIX 1. DEFINICIÓ DELS FACTORS D'ACORD D'UN AFINAMENT RIETVELD	237
APÈNDIX 2. AFINAMENTS RIETVELD	241
APÈNDIX 3 DIFRACCIÓ D'ELECTRONS	257

ÍNDEX DE FIGURES

Figura 1. 1 Esquema de l'estructura cristal·lina de a) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ i b) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Les esferes negres grans representen ions Y^{3+} , les esferes ratllades Ba^{2+} i les negres petites Cu^{2+} . Els oxígens ocupen els vèrtexs de les piràmides i pla-quadrats indicats.5

Figura 1. 2 Evolució dels superconductors coneguts i les seves temperatures crítiques. ..6

Figura 1. 3 Esquema de l'estructura cristal·lina dels superconductors de mercuri. a) $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$, b) $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_6$, c) $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$7

Figura 2. 1 Esquema del disseny experimental emprat per als intents de síntesi de AgLaBaCuO_4 sota pressió d'oxigen.....21

Figura 2. 2 Representació esquemàtica del potenciostat utilitzat.....22

Figura 2. 3 Esquema de la cel·la electroquímica emprada en els experiments duts a terme en hidròxids fosos. Les abreviacions són: CE, contraelèctrode; ER, elèctrode de referència; ET, elèctrode de treball.....23

Figura 2. 4 Peça utilitzada per aguantar els elèctrodes durant els experiments d'electroquímica duts a terme en hidròxids fosos. Les abreviacions són: CE, contraelèctrode; ER, elèctrode de referència; ET, elèctrode de treball.24

Figura 2. 5 Escombrat cíclic de potencial i voltamperograma cíclic corresponent per a un procés reversible.25

Figura 2. 6 Programa de temperatura emprat per l'anàlisi termogravimètrica.27

Figura 2. 7 Representació esquemàtica del mètode de rotació per a la reconstrucció de la xarxa recíproca per difracció d'electrons.30

Figura 2. 8 Espectre d'emissió de RX de la reixeta d'alumini i el portamostres.....33

Figura 2. 9 Espectre simulat per un electròlit sòlid ideal amb $R=10^6 \Omega$ i $C_p=10^{-12}\text{F}$. a) Y^* , b) e^* , c) Z^* , d) M^* 35

Figura 2. 10 Esquema del portamostres utilitzat per a mesurar impedància AC.36

Figura 2. 11 Esquema del sistema de mesura de la variació de la resistivitat amb la temperatura.	38
Figura 3. 1 Voltamperometria cíclica d'un elèctrode de Ag .Velocitat d'escombrat 20 mV/s. A) () en NaOH 3M. Potencial inicial: 0.2V. B) (.....) en NaOH 1M. Potencial inicial: 0.015V.	44
Figura 3. 2 Cronoamperometria d'un ànode de Ag a 250 mV vs. Au en NaOH 1M.	45
Figura 3. 3 Difractogrames corresponents als productes d'oxidació d'ànodes de plata A) a 250mV vs. Au en NaOH 1M i B) a 900mV vs. Au en NaOH 3M. ▼ =Ag ₂ O (PDF Number 411104) i ◆=AgO (PDF Number 220472). Els pics més intensos (no assenyalats) són deguts a la plata metàl·lica.....	46
Figura 3. 4 Voltamperometria cíclica d'un elèctrode de Ag en NaOH/KOH fosos. Velocitat d'escombrat 20mV/s.	48
Figura 3. 5 Voltamperometria cíclica d'un elèctrode de Ag en hidròxids fosos a diferents velocitats d'escombrat: A)() a 5mV/s, B) (.....) a 10mV/s, C) (-----) a 20mV/s...	50
Figura 3. 6 Programa de temperatura utilitzat en l'anàlisi termogravimètrica de les mostres d'òxid de plata.....	53
Figura 3. 7 Termogrames de les mostres del nou òxid de plata en atmòsfera dinàmica d'Ar/H ₂ (5% v.v). A) mostra sintetitzada electroquímicament, B) mostra sintetitzada químicament.	54
Figura 3. 8 Termograma del Ag ₂ O comercial en atmosfera d'Ar/H ₂ (5% v.v).....	54
Figura 3. 9 Espectre d'energia dispersiva de raigs X per una mostra del nou òxid de plata.	57
Figura 3. 10 Fotografia de microscopia òptica dels cristalls del nou òxid de plata obtingut.	58
Figura 3. 11 Comparació dels difractogrames de RX de pols de la mostra d'òxid de plata sintetitzada per mètodes químics (A) i per mètodes electroquímics (B). Els pics assenyalats indiquen la presència de plata metàl·lica (◆, PDF Number 040783) i d'Ag ₂ O	

- (▼, PDF Number 411104). La indexació de pics correspon a la cel·la $a=3.124(1)\text{Å}$ $b=12.787(2)\text{Å}$ $c=9.956(2)\text{Å}$ i grup espacial Pnc2. 60
- Figura 3. 12 Difractograma en pols de RX d'una mostra sintetitzada mitjançant una cronoamperometria d'un ànode de plata en presència de Cu(II) en els hidròxids fosos... 63
- Figura 3. 13 Voltamperometria cíclica d'un elèctrode de coure en NaOH 3M. Velocitat d'escombrat 20mV/s. Potencial inicial:-0.44V. 64
- Figura 3. 14 Voltamperometria cíclica d'un elèctrode de coure metàl·lic en un flux de NaOH/KOH. Velocitat d'escombrat = 5mV/s..... 66
- Figura 4. 1 Difractograma de RX del sòlid obtingut per coprecipitació de sals de coure i plata en NaOH/KOH fosos (▼ Ag (PDF Number 040783), • CuO (PDF Number 410254)). Els pics sense marcar corresponen a una nova fase..... 73
- Figura 4. 2 Difractograma de RX del producte obtingut per coprecipitació de AgNO_3 i $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en medi aquós A) precursor no envellit i B) precursor escalfat a 100°C . El difractograma B correspon al del nou òxid $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$. (● Ag_2O (PDF Number 411104), ✧ $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (PDF Number 350505), ✦ Ag_2CO_3 (PDF Number 260339), ↓ $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$)..... 76
- Figura 4. 3 Difractograma del sòlid obtingut per evaporació d'una dissolució amoniacal amb Cu(II) i Ag(I). ✧ $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ (PDF Number 751779) ✦ $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$ (PDF Number 790982) ● NH_4NO_3 (PDF Number 701443)..... 78
- Figura 4. 4 Espectres de EDX de diferents cristalls d'una mostra sintetitzada en hidròxids fosos amb la imatge corresponent. El pic a 1.25keV correspon a l'alumini de les reixetes. 82
- Figura 4. 5 Espectre típic d'energia de RX dispersada per un cristall de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ sintetitzat per coprecipitació en medi aquós. 83
- Figura 4. 6 Programa de temperatura utilitzat en l'anàlisi termogravimètrica de les mostres de coure i plata..... 86
- Figura 4. 7 Anàlisi termogravimètrica en Ar/H_2 (5% v.v.) d'una barreja de Ag_2O i CuO comercials en relació molar 1:2. 87

Figura 4. 8 Anàlisi termogravimètrica en Ar/H ₂ (5% v.v.) de les mostres de Ag ₂ Cu ₂ O ₃ A) sintetitzada en medi aquós, B) sintetitzada en hidròxids fosos.	88
Figura 4. 9 Espectre de XPS per a Ag ₂ Cu ₂ O ₃ . Seleccionades les zones energètiques per a Cu. a) pic principal de fotoelectrons per al coure (2p) i b) Auger Cu _{L3VV} per al coure. ...	89
Figura 4. 10 Espectre de XPS per a Ag ₂ Cu ₂ O ₃ . Seleccionades les zones energètiques per a Ag. a) pic principal de fotoelectrons per la plata (3d) i b) Auger Ag _{MVV} per la plata.	90
Figura 4. 11 Fotografia d'imatge de microscopia electrònica de transmissió (TEM) d'una mostra de Ag ₂ Cu ₂ O ₃	91
Figura 4. 12 Difractogrames de RX en pols de les mostres de Ag ₂ Cu ₂ O ₃ A) sintetitzada en medi aquós i tractat a 90°C i B) sintetitzada en hidròxids fosos (▼ Ag (PDF Number 040783), • CuO (PDF Number 410254)).	92
Figura 4. 13 Difractograma de neutrons per a Ag ₂ Cu ₂ O ₃ a temperatura ambient (λ= 1.2253 Å). ↓ CuO (PDF Number 801917)	94
Figura 4. 14 Fotografies de difracció d'electrons dels dos plans base indicant els eixos de zona.	96
Figura 4. 15 Imatge d'alta resolució corresponent a un cristall de Ag ₂ Cu ₂ O ₃ segons l'eix de zona [010] on s'aprecia un espaiat interatòmic d'aproximadament 5.37Å.	98
Figura 4. 16 Difractograma de RX de pols simulat per Cu ₄ O ₃ i comparació amb l'experimental obtingut per a Ag ₂ Cu ₂ O ₃	100
Figura 4. 17 Afinament Rietveld del difractograma de RX de pols corresponent a l'òxid Ag ₂ Cu ₂ O ₃ . . Grup espacial I4 ₁ /amd, a=5.8857(3) Å, c=10.6868(7) Å, λ=1.5418Å Els punts formen el difractograma experimental, la línia continua el calculat i la diferència entre tots dos es mostra en la línia inferior. Les línies verticals marquen la posició de les reflexions hkl permeses per a la simetria de la xarxa.	101
Figura 4. 18 Afinament Rietveld del difractograma de neutrons de pols de Ag ₂ Cu ₂ O ₃ . Grup espacial I4 ₁ /amd, a= 5.8863(2) Å, c= 10.6895(3) Å, λ _{aprox} = 1.2243 Å. Els punts formen el difractograma experimental, la línia continua el calculat i la diferència entre tots dos es mostra en la línia inferior. Les línies verticals marquen la posició de les reflexions hkl	

permeses per a la simetria de la xarxa corresponents a $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ (superiors) i CuO (inferiors).....	104
Figura 4. 19 Afinament simultani Rietveld dels difractogrames de pols de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ de a) neutrons ($\lambda = 1.2253 \text{ \AA}$) i b) RX ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Grup espacial $I4_1/amd$, $a = 5.8862(2) \text{ \AA}$, $c = 10.6892(4) \text{ \AA}$. Els punts formen el difractograma experimental, la línia continua el calculat i la diferència entre tots dos es mostra en la línia inferior. Les línies verticals marquen la posició de les reflexions hkl permeses per a la simetria de la xarxa de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ (superiors) i CuO (inferiors, només en el difractograma de neutrons.).....	108
Figura 4. 20 Estructura cristal·lina del nou òxid $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, mostrant el contingut d'una cel·la unitat.	109
Figura 4. 21 Corbes de densitat d'estats (DOS) per $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ (esquerra) i Cu_4O_3 (dreta). Les àrees sombrejades corresponen a les projeccions dels àtoms que s'indiquen. La línia de punts indica el nivell de Fermi.	113
Figura 4. 22 Estructura de bandes de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ (calculada amb EHTB). La línia discontinua indica el nivell de Fermi	114
Figura 4. 23 Esquema dels tres estats possibles d'espín per als ions de Cu(II) en $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$	115
Figura 4. 24 Energies relatives per als diferents possibles estats d'espín de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ i Cu_4O_3	116
Figura 4. 25 Densitat d'estats total calculada (superior) i contribucions atòmiques dels àtoms de Cu al $\text{DOS}(x8)$ per als electrons α (línia continua) i β (línia discontinua) en $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ fent servir càlculs DFT.	117
Figura 4. 26 Cole-Cole plot per a $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ sintetitzat per coprecipitació en medi aquós i envellit a 95°C . La mesura ha estat realitzada en una pastilla de 10mm de diàmetre i 2 mm de gruix (factor geomètric, $l/A=0.25\text{cm}^{-1}$) i a una temperatura de 193K. La fletxa superior ens indica el sentit d'augment de la freqüència.....	121
Figura 4. 27 Representació logarítmica de la variació de la part imaginària de la impedància i del mòdul amb la freqüència.....	122

Figura 4. 28 Variació de la conductivitat total (R_t), intrínseca (R_b) o de connexió de gra (R_{gb}) amb la temperatura.	124
Figura 4. 29 Susceptibilitat magnètica molar del nou òxid $Ag_2Cu_2O_3$, expressada per ió de coure i amb correcció de diamagnetisme.	126
Figura 4. 30 Voltamperometria cíclica en NaOH 1M d'una pastilla de $Ag_2Cu_2O_3$ sintetitzada per coprecipitació en medi aquós. Velocitat d'escombrat: 0.35mV/s.	131
Figura 5. 1 Difractograma del producte obtingut per coprecipitació d'una dissolució de clorurs de Cu(II) i Cu(I) en medi bàsic prèviament al tractament tèrmic. \downarrow $Cu_{46}Cl_{24}(OH)_{68}\cdot 4H_2O$ (PDF Number (3)230950), \diamond Cu_2O (PDF Number 99-050667), \blacklozenge CuO (PDF Number (2)410254), \bullet $Cu(OH)_2$ (PDF Number (2)350505), \blacksquare $CuCl_2\cdot 3Cu(OH)_2$ (PDF Number (2)770116)	140
Figura 5. 2 Difractograma del producte obtingut per coprecipitació d'una dissolució de Cu(II) reduïda amb iodur en medi bàsic. \diamond Cu_2O (PDF Number 99-050667), \blacklozenge CuO (PDF Number (2)410254), \bullet $Cu(OH)_2$ (PDF Number (2)350505).....	141
Figura 5. 3 Difractograma del producte obtingut per oxidació d'una placa de Cu amb oxigen en medi amoniacal: \blacklozenge CuO (PDF Number (2)410254), \bullet $Cu(OH)_2$ (PDF Number (2)350505).	143
Figura 5. 4 Difractograma del producte obtingut per coprecipitació de $HgCl_2$ i $Cu(NO_3)_2\cdot 3H_2O$ amb NaOH: \blacklozenge CuO (PDF Number (2)410254), \bullet $Cu(OH)_2$ (PDF Number (2)350505), \blacklozenge HgO (PDF Number 97 371469).....	145
Figura 5. 5 Difractograma del sòlid obtingut per coprecipitació dels nitrats de Cu(II) i Ni(II) amb NaOH (sòlid sense tractar tèrmicament). \bullet $Cu(OH)_2$ (PDF Number (2)350505). ...	147
Figura 5. 6 Difractograma del sòlid obtingut per coprecipitació dels nitrats de Cu(II) i Ni(II) amb NaOH tractat a 250°C durant 12 hores. \blacklozenge CuO (PDF Number (2)410254), \blacksquare $NiCuO_2$ (PDF Number 060720) o Ni_2CuO_3 (PDF Number 400959).....	148
Figura 5. 7 Espectre de EDX d'un microcristall de l'òxid de Ni(II) i Cu(II) obtingut per coprecipitació dels corresponents nitrats.	149

Figura 5. 8 Difractograma del producte obtingut per coprecipitació d'una dissolució de nitrats de Ag(I) i Ni(II) en medi bàsic A) tractat a 95°C i B) tractat a 200°C. ↓NiO (PDF Number 441159) , ⋄Ni(OH)₂ (PDF Number 140117), ⋄ Ag₂O (PDF Number 430997), ● Ag (PDF Number 040783)..... 150

Figura 5. 9 Difractograma de raigs X dels productes obtinguts per coprecipitació de nitrats de Ag(I), Cu(II) i Ni(II) amb estequiometries Ag₂Cu_{2-x}Ni_xO₃ . ⋄ Cu(OH)₂ (PDF Number 130420); ⋄ Ni(OH)₂ (PDF Number 140117); ● Ag₂O (PDF Number 751532); ↓ Ag₂Cu₂O₃. 152

Figura 6. 1 Difractogrames dels productes obtinguts després de tractament a diferents temperatures del sòlid obtingut per coprecipitació en medi bàsic de sals de Ba²⁺, La³⁺, Cu²⁺ i Ag⁺. ⋄La(OH)₃ (PDF Number 060585), ⋄Ag₂O (PDF Number 411104), ⋄Ag (PDF Number 040783), ● CuO(PDF Number 410254), ■ La₂(CO₃)₂(OH)₂·H₂O (PDF Number 460368), ↓ Ag₂Cu₂O₃..... 158

Figura 6. 2 Difractograma obtingut en tractar a 500°C una barreja de Ag₂Cu₂O₃ , BaCO₃ i La₂O₃ sota 70 atm. de O₂. ■ CuO (PDF Number 410254) ● La₄BaCu₅O₁₃ (PDF Number 391415) ⋄ Ag₂O (PDF Number 411104)⋄ Ag (PDF Number 040783) ↓ La(OH)₃ (PDF Number 832034) ⋄ BaCO₃ (PDF Number 050378) ☆ BaB₈O₃ (PDF Number 230042).. 161

Figura 6. 3 Difractograma del producte obtingut en tractar a 400°C una barreja de Ag₂Cu₂O₃ , BaCO₃ i La₂O₃ sota 70 atm. de O₂. ■ CuO (PDF Number 410254) ● KCl (PDF Number 750296) ⋄ Ag₂O (PDF Number 411104)⋄ Ag (PDF Number 040783) ↓ La(OH)₃ (PDF Number 832034) ⋄ BaCO₃ (PDF Number 050378) 163

Figura 6. 4 Difractograma del producte obtingut a partir de la coprecipitació de nitrats de estronci, ytri, coure i plata amb NaOH. ⋄ CuO(PDF Number 410254) ⋄Ag₂O (PDF Number 411104) ●Ag(PDF Number 040783) ■ SrO (PDF Number 060520). 165

Figura 6. 5 Difractograma del sòlid blau obtingut per evaporació d'una dissolució amoniacal contenint Ag (I), Cu(II), Sr(II) i Y(III). ⋄ Sr(NO₃)₂ (PDF Number 761375) ⋄ NH₄NO₃ (PDF Number 742047) 167

Figura 6. 6 Patró de difracció obtingut per coprecipitació de nitrats de Ag(I), Cu(II), Y(III) i Ba(II) i posterior deshidratació. ⋄ BaCO₃ (PDF Number 050378) ⋄Ag₂O (PDF Number 411104) ↓ Ag₂Cu₂O₃ 168

Figura 6. 7 Difractograma de raigs X del producte de precipitació de nitrats de Ag(I), Cu(II), Pb(II) i Y(III). \diamond CuO (PDF Number 720629) \blacklozenge Ag_2PbO_2 (PDF Number 791949) \bullet Ag (PDF Number 040783)	169
Figura 7. 1 Estructura de $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$. Esferes blanques, Ag; fosques, O; els ions Pb(IV) ocupen el centre dels octaedres dibuixats.....	174
Figura 7. 2 Subestructura dels àtoms de Ag(2), amb tres àtoms per cel·la formant una xarxa 3636 Kagomé. La línia més gruixuda mostra la cel·la unitat de la xarxa. Les esferes negres representen el contingut de la cel·la unitat.	175
Figura 7. 3 Dependència de la resistivitat amb la temperatura pel compost $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ dopat amb bismut o indi ¹⁰⁵	177
Figura 7. 4 Difractograma de raigs X de la mostra 37 (Proporcions molars inicials Ag/Pb/Cu=7.8/1.4/0.6). Les línies verticals mostren la intensitat i posició teòrica per a $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ (PDF Number 830571).	182
Figura 7. 5 Difractograma de raigs X de la mostra 35 (Proporcions molars inicials Ag/Pb =5/2) preparada en H_2O_2 . \diamond $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ (PDF Number 830571) ; \blacklozenge Ag_2PbO_2 (PDF Number 460008); \downarrow Ag (PDF Number 040783)	186
Figura 7. 6 Difractograma de raigs X de la mostra 42 (Proporcions molars inicials Ag/Pb/Cu =5/1.4/0.6) preparada en O_2 durant un dia. \blacklozenge $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ (PDF Number 830571) ; \diamond Ag_2PbO_2 (PDF Number 460008); \downarrow Ag (PDF Number 040783)	187
Figura 7. 7 Voltametria cíclica d'una dissolució aquosa de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Velocitat d'escombrat=20mV/s.	188
Figura 7. 8 Difractograma de raigs X del sòlid obtingut per oxidació electroquímica a 1.75V vs Ag/AgCl d'una dissolució aquosa de Pb(II). \blacklozenge PbO_2 (PDF Number 451416)..	189
Figura 7. 9 Programa de temperatura emprat per a la determinació del contingut d'oxigen en mostres de $\text{Ag}_5(\text{Pb}_{2-x}\text{Cu}_x)\text{O}_6$ per termogravimetria en Ar/ H_2	197
Figura 7. 10 Anàlisi termogravimètric de 4 mostres $\text{Ag}_5\text{Pb}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_6$ (mostra 50, x=0; mostra 49, x=0.1; mostra 47 x=0.3; mostra 44, x=0.5) en atmosfera de Ar/ H_2	198
Figura 7. 11 Fotografia de imatge amb TEM de la mostra $\text{Ag}_5\text{Pb}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_6$	200

Figura 7. 12 Difracció de raigs X de les fases $Ag_5Pb_{2-x}Cu_xO_6$. a) $x=0$, b) $x=0.1$, c) $x=0.3$ d) $x=0.5$.	201
Figura 7. 13 Ampliació del difractograma de raigs X de $Ag_5Pb_{2-x}Cu_xO_6$. a) $x=0$ (negre), b) $x=0.1$ (verd), c) $x=0.3$ (vermell) d) $x=0.5$ (blau).	202
Figura 7. 14 Fotografies de difracció d'electrons dels plans bases a^*b^* i a^*c^* de la mostra $Ag_5Pb_{2-x}Cu_xO_6$.	205
Figura 7. 15 Imatge de HRTEM per una mostra de $Ag_5Pb_{1.5}Cu_{0.5}O_6$ segons els eixos de zona $[100]$ i $[001]$ respectivament.	206
Figura 7. 16 Ajust Rietveld dels difractogrames de raigs X per les fases $Ag_5Pb_{2-x}Cu_xO_6$. a) $x=0$, b) $x=0.5$. Les línies de punts corresponen als difractogrames experimentals, les contínues als calculats, les línies verticals corresponen a les reflexions permeses per simetria, i les línies inferiors corresponen a la diferència entre els difractogrames calculats i els experimentals.	208
Figura 7. 17 Variació dels paràmetres de cel·la (a , c) per a la dissolució sòlida $Ag_5Pb_{2-x}Cu_xO_6$ ($0 \leq x \leq 0.5$) en funció del contingut de coure (x) .	211
Figura 7. 18 Estructura cristal·lina del nou òxid $Ag_5Pb_{2-x}Cu_xO_6$, mostrant el contingut d'una cel·la unitat. Al centre de l'octàedre es troben els àtoms de plom o coure ; les esferes blanques corresponen a àtoms de plata; les vermelles a àtoms d'oxigen.	212
Figura 7. 19 Variació del moment magnètic efectiu amb la temperatura per a $Ag_5Pb_{1.5}Cu_{0.5}O_6$.	215
Figura 7. 20 Variació de la resistivitat amb la temperatura per a a) $Ag_5Pb_2O_6$, b) $Ag_5Pb_{1.9}Cu_{0.1}O_6$ c) $Ag_5Pb_{1.7}Cu_{0.3}O_6$ d) $Ag_5Pb_{1.5}Cu_{0.5}O_6$.	216

ÍNDEX DE TAULES

Taula 2. 1 Línies característiques d'emissió de RX per la plata, el coure, el plom el potassi i el sodi.....	31
Taula 3. 1 Resultats de les anàlisis de Ag i K per absorció i emissió atòmica respectivament d'una mostra obtinguda per oxidació electroquímica d'un ànode de plata.	55
Taula 3. 2 Paràmetres de cel·la trobats per difracció de raigs X de monocristall del nou òxid de plata.....	61
Taula 3. 3 Extincions sistemàtiques deduïdes a partir de les reflexions mesurades per difracció de raigs X de monocristall en el nou òxid de plata.....	61
Taula 4. 1 Resultats de les anàlisis de Ag i Cu realitzades per absorció atòmica per una mostra sintetitzada per coprecipitació en medi aquós i tractada a 90°C.	80
Taula 4. 2 Relació d'intensitats dels pics corresponents al coure i la plata en l'espectre de EDX de diferents microcristalls de $Ag_2Cu_2O_3$. La intensitat del coure ha estat corregida restant-li el valor promig de la intensitat trobada en un blanc (reixeta sola)	84
Taula 4. 3 Condicions de reflexió observades pel cristall de $Ag_2Cu_2O_3$ obtingudes mitjançant difracció d'electrons.....	97
Taula 4. 4 Paràmetres atòmics obtinguts per $Ag_2Cu_2O_3$ mitjançant l'afinament Rietveld de les dades de difracció de RX en pols i utilitzant el model estructural descrit en el text. Les desviacions estàndard es donen entre parèntesi.....	102
Taula 4. 5 Paràmetres de perfil afinats en l'anàlisi Rietveld de la estructura de l'òxid $Ag_2Cu_2O_3$. S: factor d'escala, η : paràmetre de forma de p-Voigt, U, V, i W: paràmetres d'amplada, zero: correcció del zero en 2θ del difractòmetre.	102
Taula 4. 6 Paràmetres atòmics obtinguts per $Ag_2Cu_2O_3$ mitjançant l'afinament Rietveld de les dades de difracció de neutrons de pols i utilitzant el model estructural descrit en el text. Les desviacions estàndard es donen entre parèntesi. x, y, z: coordenades atòmiques fraccionaries; β : paràmetres tèrmics anisotròpics (Å^2); oc.: ocupació (àtoms/cel·la). β_{12} i β_{13} són iguals a 0.0	105

Taula 4. 7 Paràmetres de perfil afinats en l'anàlisi Rietveld de les dades de difracció de neutrons de la estructura de l'òxid $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$. S: factor d'escala, x, y: paràmetres de forma; U, V, i W: paràmetres d'amplada, zero: correcció del zero en 2θ del difractòmetre, AsyN: paràmetres d'asimetria de pic.....	105
Taula 4. 8 Dades cristal·logràfiques de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ obtingudes a partir de l'ajust simultani de dades de difracció de pols de neutrons i RX.	107
Taula 4. 9 Paràmetres posicionals, factors tèrmics i suma de valència per a $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ obtinguts a partir de l'ajust simultani de dades de difracció de pols de neutrons i RX. ...	107
Taula 4. 10 Distàncies (a) i angles (b) d'enllaç obtingudes per $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ mitjançant l'afinament Rietveld simultani de les dades de difracció de RX i neutrons en pols i utilitzant el model estructural descrit en el text. Entre parèntesi s'indiquen les desviacions estàndard.....	110
Taula 4. 11 Variació de la resistivitat total amb la temperatura.....	123
Taula 4. 12 Variació de la resistivitat intrínseca amb la temperatura.....	123
Taula 4. 13 E_a calculades a partir dels pendents de les gràfiques d'Arrhenius per a $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$	125
Taula 7. 1 Variació dels paràmetres i volum de cel·la amb el nivell de dopatge de l'òxid $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$	176
Taula 7. 2 Relació d'estequiometries dels reactius inicials i fases cristal·lines obtingudes (segons els difractogrames de raigs X) en els diferents assaigs de síntesi.	181
Taula 7. 3 Resultats de les anàlisis de Ag, Pb i Cu realitzades per absorció atòmica per cinc mostres sintetitzades per coprecipitació en medi aquós. Les anàlisis han estat efectuades per duplicat.....	191
Taula 7. 4 Valor de la integral dels pics corresponents a Ag, Pb i Cu per a patrons de Ag_2PbO_2 i $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ i de les constants de calibració resultants. La intensitat del coure ha estat corregida restant-li el valor de la intensitat del blanc.	194
Taula 7. 5 Resultats de la composició catiònica de diferents mostres de $\text{Ag}_5(\text{Pb,Cu})_2\text{O}_6$ trobats per EDX.	195

Taula 7. 6 Comparació dels resultats del contingut catiónic analitzat per absorció atòmica i per EDX.....	196
Taula 7. 7 Resultats de les anàlisis termogravimètriques de quatre mostres de $Ag_5(Pb_{2-x}Cu_x)O_6$, mostrant el contingut d'oxigen teòric, i els percentatges de pèrdua de pes en les diferents etapes.....	197
Taula 7. 8 Factors de bondat d'ajust per a la dissolució sòlida $Ag_5Pb_{2-x}Cu_xO_6$ ($0 \leq x \leq 0.5$)	207
Taula 7. 9 Paràmetres atòmics obtinguts per $Ag_5Pb_{1.5}Cu_{0.5}O_6$ mitjançant l'afinament Rietveld de les dades de difracció de RX en pols i utilitzant el model estructural descrit en el text. Les desviacions estàndard es donen entre parèntesi.....	209
Taula 7. 10 Paràmetres de cel·la i de perfil afinats en l'anàlisi Rietveld de la estructura de l'òxid $Ag_5Pb_{1.5}Cu_{0.5}O_6$. S: factor d'escala; η : paràmetre de forma de p-Voigt; U, V, i W: paràmetres d'amplada; zero: correcció del zero en 2θ del difractòmetre; Asy1, Asy2: factors d'asimetria de pic	210
Taula 7. 11 Variació dels paràmetres i volum de cel·la per a la dissolució sòlida $Ag_5Pb_{2-x}Cu_xO_6$ ($0 \leq x \leq 0.5$) en funció del contingut de coure.	211
Taula 7. 12 Distàncies (a) i angles d'enllaç (b) obtinguts per $Ag_5Pb_{1.5}Cu_{0.5}O_6$ mitjançant l'afinament Rietveld de les dades de raigs X en pols. Entre parèntesi s'indiquen les desviacions estàndard.....	212

INTRODUCCIÓ

En aquest capítol es presenta una breu introducció general al tema que va ser l'origen principal d'aquest treball: els òxids de coure, al seu paper en el món dels superconductors i en particular de les eines que hom fa servir per tal d'intentar dissenyar-ne de nous. Es presenten també els objectius inicials del treball de recerca que es recull en aquesta memòria. Una introducció més específica a cadascun dels diferents temes dels quals es parla en cada capítol apareix al començament dels mateixos per tal de situar millor el lector en les diferents parts en que s'ha subdividit la present tesi.

1.1 COURE, PLATA, ÒXIDS I SUPERCONDUCTORS

Aquestes quatre paraules clau constitueixen una síntesi extrema de l'orientació i l'interès inicial d'aquest treball. A més a més, discutirem també aspectes de química i electroquímica d'estat sòlid, cristal·lografia i altres tècniques de caracterització. Estudiarem també l'electroactivitat d'alguns dels productes obtinguts. La superconductivitat ha estat l'origen del nostre interès en aquest sistema, però l'eix central en són els òxids de coure i plata. En alguns casos el seu interès i possibles aplicacions transcendiran a l'àmbit dels superconductors, com discutirem més endavant.

1.1.1 La superconductivitat

La superconductivitat va ser descoberta per primera vegada l'any 1911 per Kamerling-Onnes en el mercuri ($T_c=4.2\text{K}$). Posteriorment el mateix fenomen va ser trobat a d'altres metalls i aliatges i finalment en sulfurs, seleniurs i òxids metàl·lics. La revolució en aquest camp arribà amb el descobriment dels anomenats superconductors d'alta temperatura crítica l'any 1986, per part de Bednorz i Müller amb el descobriment de $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ($T_c=30\text{-}40\text{K}$). Un punt tecnològicament molt important va ser la superació en T_c de la barrera tèrmica del punt d'ebullició del nitrogen (77K) amb el descobriment de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($T_c=93\text{K}$), fet que implicava la possibilitat d'aplicar aquests materials de manera més fàcil i econòmica.

Arribats a aquest punt caldria explicar en què consisteix aquest fenomen, que ha protagonitzat una de les més recents i espectaculars revolucions en el món dels materials. Els superconductors són materials que, per sota d'una temperatura crítica (T_c), d'un camp crític (H_c) i d'un corrent crític (J_c), permeten el pas del corrent elèctric sense cap pèrdua energètica, és a dir, amb resistència elèctrica nul·la. A més a més, en aquestes mateixes condicions, actuen com a diamagnets perfectes: són capaços d'excloure totalment un camp magnètic extern. Ambdues propietats varen fer que els superconductors despertessin un interès per la seva potencial aplicació en diversos camps (transport i emmagatzematge energètic, SQUIDS (Superconducting Quantum Interference Devices), transport (tren de levitació), entre d'altres). Ha estat per això que durant els darrers anys hi ha hagut un gran nombre d'estudis per intentar relacionar les propietats d'aquests materials amb llur estructura tant cristal·loquímica com electrònica, i no només per entendre el seu funcionament sinó també per intentar dissenyar-ne de nous. Les característiques en comú dels superconductors d'alta temperatura crítica seran explicades en el punt següent d'aquest capítol.

1.1.2 Superconductors, òxids i coure

Tots els superconductors d'alta temperatura coneguts fins ara són òxids més o menys complexos, però que tenen com a element comú el coure en la seva composició ¹⁻⁴. A més d'aquesta condició, tots ells presenten estructures laminars amb capes d'àtoms de coure i oxigen d'estructura tipus perovskita ¹, que s'alternen amb d'altres de composicions i estructures molt més diverses. Finalment, la inducció de superconductivitat en òxids complexos de coure és tan sols possible si es compleixen certs requeriments de tipus cristal·loquímics i electrònics, com ara unes distàncies d'enllaç Cu-O i un nivell de dopatge adients ¹.

Però, quins tipus de metalls es podrien combinar amb el coure per tal de formar òxids superconductors?. En aquest sentit podem distingir-ne dos tipus, ambdós necessaris per a la construcció d'estructures superconductores. En primer lloc, necessitem espècies iòniques, normalment de metalls alcalinoterris o de terres rares i que compleixen un paper simplement cristal·loquímics. A més d'aquests trobem, en molts dels superconductors coneguts, altres metalls com ara el bismut, el tal·li, el plom o bé fins i tot metalls de transició com ara el mateix coure, que a més de la

crystal·loquímica, tenen una funció de tipus electrònic com a dipòsit de càrrega 1,2,5. Efectivament, el famós òxid superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ conté coure en les característiques capes laminars amb topologia perovsqita, però també ions $\text{Cu}(\text{I})$ que ocupen capes alternes (veure figura 1.1).

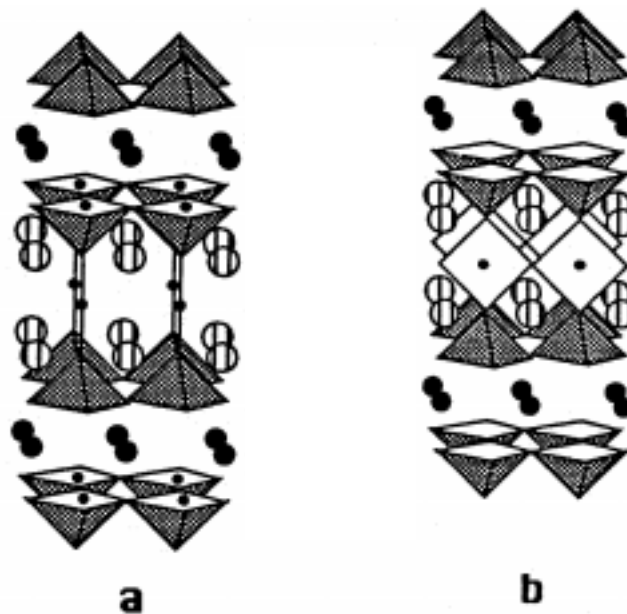


Figura 1. 1 Esquema de l'estructura cristal·lina de a) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ i b) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Les esferes negres grans representen ions Y^{3+} , les esferes ratllades Ba^{2+} i les negres petites Cu^{2+} . Els oxígens ocupen els vèrtexs de les piràmides i pla-quadrats indicats.

El rècord de temperatura crítica que suposà el descobriment del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ va ser ràpidament superat per les fases de bismut i de tal·li. Més recentment el descobriment d'una nova família de fases superconductores amb mercuri ha establert el rècord a una T_c al voltant dels 130K ⁶⁻⁸. La figura 1.2 compila aquesta intensa evolució dels superconductors.

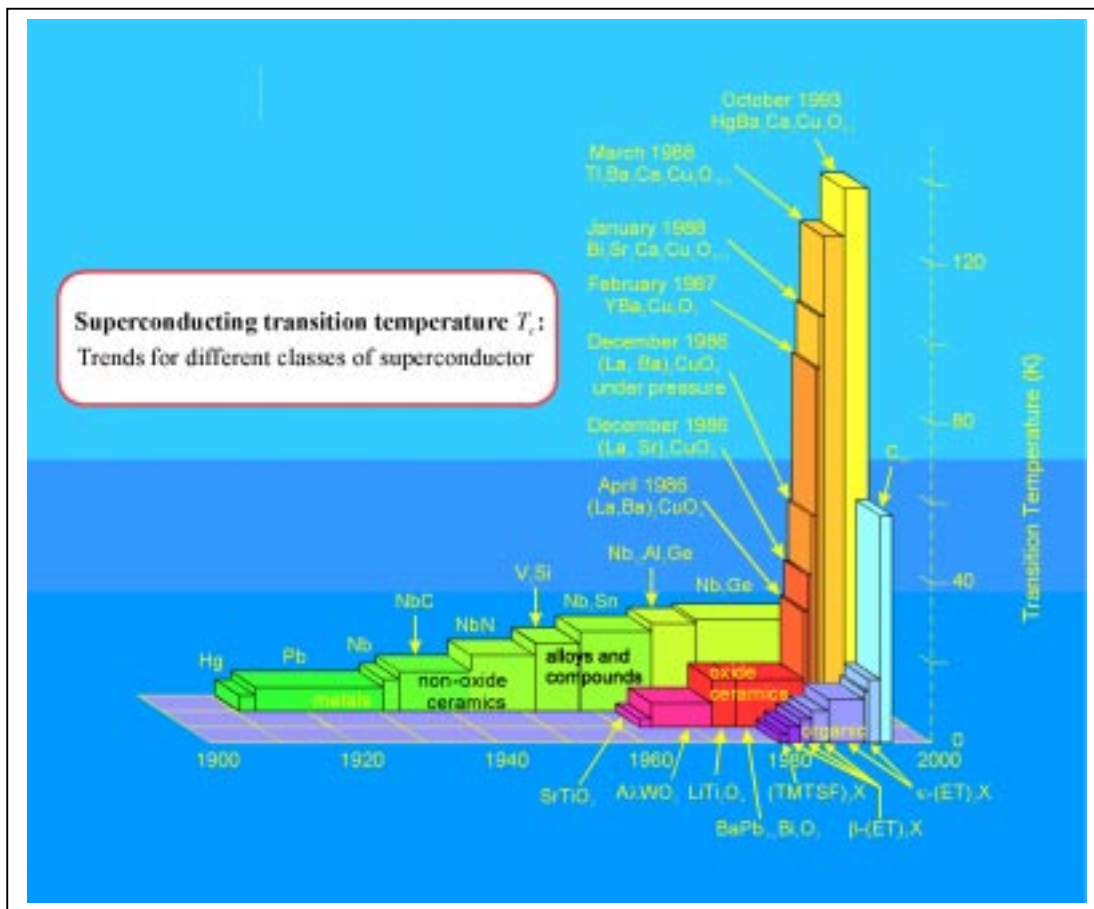


Figura 1. 2 Evolució dels superconductors coneguts i les seves temperatures crítiques.

La família dels superconductors de mercuri presenta estructures en què aquest metall es troba coordinat linealment per ions òxid compartits amb els àtoms de coure, com es pot veure a la figura 1.3. Cal remarcar les similituds entre aquestes fases i el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ de la figura 1.1a, tot i que l'oxigen que s'afegeix durant l'oxidació de cadascuna de les fases dóna lloc a coordinacions diferents del mercuri i el coure respectivament.

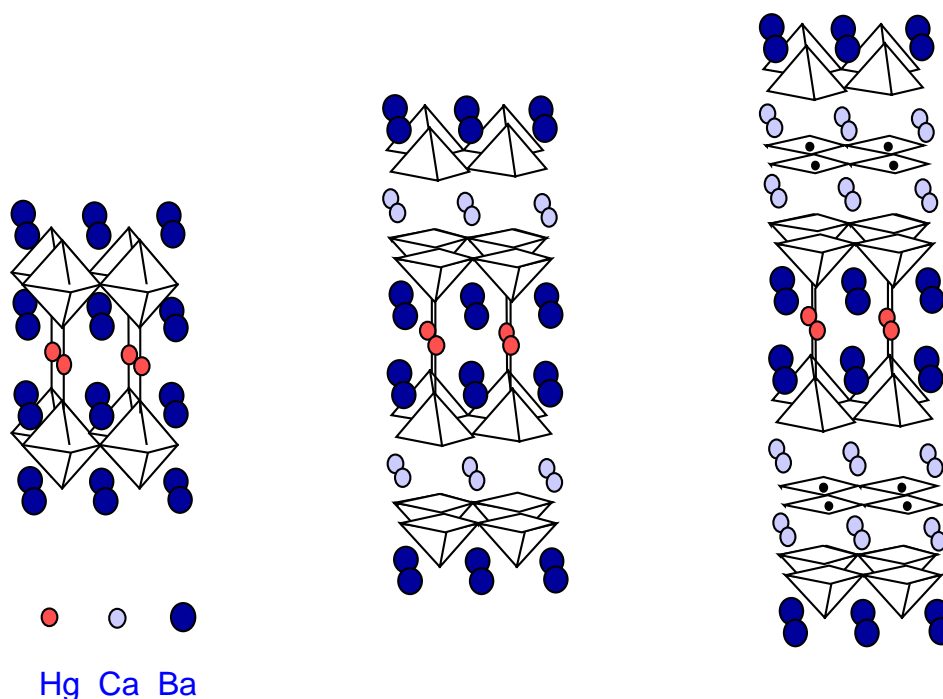


Figura 1. 3 Esquema de l'estructura cristal·lina dels superconductors de mercuri. a) $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$, b) $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_6$, c) $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$.

El descobriment d'aquesta família de compostos va implicar efectivament una millora en la temperatura crítica però no pas en la toxicitat dels metalls que la componen. Si els superconductors de bismut i de tal·li ja representaven un problema en aquest sentit, la introducció dels superconductors de mercuri va afegir un altre verí a la llista dels superconductors tòxics⁹.

1.1.3 Superconductors i plata

Tenint en compte l'estructura dels superconductors de mercuri i la semblança entre aquest metall i la plata, la idea de sintetitzar un superconductor amb plata en comptes del mercuri apareix de forma immediata. La plata, en estat d'oxidació Ag(I) , estaria també coordinada linealment per dos àtoms d'oxigen en capes que alternarien amb les de coure. Les mínimes diferències de mida entre el mercuri ($r=0.69\text{\AA}$) i la plata ($r=0.67\text{\AA}$)¹⁰ podrien ser assimilades mitjançant tan sols una petita compressió de la cel·la en la direcció **c**.

Tanmateix caldria tenir en compte que els estats d'oxidació del mercuri i de la plata haurien de ser diferents per força. El mercuri present en aquests superconductors té una coordinació lineal i un estat d'oxidació formal +2, mentre que en el cas de la plata seria l'ió Ag(I) el que presentaria aquest tipus de coordinació. Per tant, per tal de dissenyar un nou òxid de plata amb la mateixa estructura que el superconductor de mercuri, caldria canviar alguns dels ions divalents (Ca^{2+} , Ba^{2+}) presents en l'estructura per altres de trivalents.

Malgrat la simplicitat de la idea, la lògica del plantejament i el fet segur que nombrosos laboratoris d'arreu del món han intentat preparar superconductors de plata, el fet és que aquest objectiu no ha estat assolit encara ⁴.

Tanmateix, hi ha de fet una relació ben establerta entre la plata i els superconductors d'alta T_c , que és precisament deguda a la tenaç resistència d'aquest metall a incorporar-se en qualsevol estat oxidat dins l'estructura dels superconductors ^{11,12}. És per aquesta raó que la plata metàl·lica ha estat àmpliament emprada com a suport a l'hora de fabricar dispositius superconductors, com a substrat o bé com a additiu per a la introducció de centres d'ancoratge per tal de millorar les propietats elèctriques de superconductors com ara l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ¹².

Així doncs, l'experiència acumulada al voltant del paper de la plata en el món dels superconductors no és gaire prometedora de cara a la preparació d'una hipotètica família de superconductors de plata.

1.1.4 Òxids, coure i plata

Deixant de banda els superconductors, podem plantejar la qüestió a un nivell més bàsic i fonamental, que és en definitiva el motiu central d'aquest treball. Existeix cap òxid mixt de coure i plata, natural o sintètic?. Un precedent com aquest ens ajudaria a comprendre i controlar les condicions de síntesi i els factors que determinen la incorporació de la plata dins d'una xarxa d'òxid i la seva compatibilitat amb ions coure dins de la mateixa estructura.

En el seu estat metàl·lic el coure i la plata són metalls nobles que formen aliatges ben coneguts. Un cop oxidats, els seus ions presenten similituds en quant a la seva química redox i de coordinació. Malgrat això, i encara que pugui semblar un compost simple i potser fàcil de preparar, en iniciar aquest treball no es coneixia l'existència de cap òxid mixt de coure i plata. Al començament i llarg del mateix hem dut a terme recerques bibliogràfiques en diverses bases de dades (Chemical Abstracts, Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), Powder Diffraction File (PDF), Current Contents), però aquestes ens han donat sempre resultats negatius. De fet a l'any 1999 va aparèixer una publicació¹³ on es descriuen les propietats elèctriques de suposats òxids amb estequiometria Ag_2MO_2 , $M=Ni, Cu$ o Co . La síntesi descrita per a Ag_2CuO_2 consisteix en la descomposició tèrmica, a $400^\circ C$ d'un oxalat mixt de coure i plata. Tanmateix, si hom analitza el difractograma de raigs X que apareix en aquesta publicació se n'adona de que el producte realment obtingut és plata metàl·lica, resultat previsible donada la temperatura de treball. A més d'aquesta publicació apareixen també en les cerques bibliogràfiques publicacions d'hipotètics superconductors dopats amb plata i que formulen com si aquesta formés part del compost i no fos tan sols una fase secundària. En aquests casos, tot i que el percentatge de plata sol ser tan petit que els pics corresponents a la plata metàl·lica no s'observen en la difracció de raigs X, les condicions de síntesi, temperatures properes als $1000^\circ C$, asseguren l'existència d'aquest metall en estat d'oxidació zero.

Compostos reals mixts de coure i plata n'existeixen. La majoria d'ells són minerals, i com a curiositat podríem mencionar l'existència d'algun mineral ternari de sofre: l'estromeyerita, $CuAgS$ ¹⁴ o la jalpatita, Ag_3CuS_2 ¹⁵. A més a més també existeixen dissolucions sòlides d'halurs^{16,17} però que tornen a contenir $Ag(I)$ i $Cu(I)$. Sembla ser doncs, que no només no existeix cap òxid sintètic o natural de coure i plata, sinó que tampoc es coneixen compostos ternaris d'ambdós metalls amb el coure en estat d'oxidació +2. En quant al $Cu(I)$ resulta també sorprenent que no existeixi cap òxid del tipus $AgCuO$, ja que Cu_2O i Ag_2O són isoestructurals amb una diferència ben petita en els paràmetres de cel·la, $a=4.728\text{Å}$ per Ag_2O i $a=4.261\text{Å}$ per Cu_2O .

A la vista d'aquesta situació la fita més immediata i principal objectiu del nostre estudi ha estat la síntesi d'un òxid de coure i plata, en primer lloc ternari, i

posteriorment l'intent de fer òxids més complexes amb l'ambició objectiu de preparar possibles superconductors amb plata. Hem treballat bàsicament amb el coure i la plata en els estats d'oxidació més comuns d'ambdós cations, és a dir Ag(I) i Cu(II), ja que el nostre treball es centra sobretot en la síntesi en dissolució aquosa.

1.1.5 Química suau

Els procediments tradicionals de síntesi d'òxids mixts impliquen l'ús d'altres temperatures per afavorir la reacció en estat sòlid dels òxids o carbonats dels metalls corresponents. Aquest mètode és molt general i ha estat emprat amb gran èxit en la preparació de nous materials ceràmics com ara els òxids superconductors.

Això no obstant, aquesta via de síntesi pot no ser la més adient en determinats casos. En aquest sentit podem recordar el que escrivia Antoine-Laurent Lavoisier ja al 1789 al seu Tractat Elemental de Química:

“...En la calcinació dels metalls, l'oxigen obeeix, doncs, realment a dues forces: a l'exercida pel calòric i a l'exercida pel metall; la tendència que té a unir-se a aquest darrer, és sols en raó de la diferència d'aquestes dues forces...”

Efectivament, en el cas de la plata la “força exercida pel calòric” és superior i el seu òxid descomposa fàcilment a temperatures relativament baixes (160°C)¹⁸. En tot cas, caldria remarcar que el mercuri es comporta de manera similar encara que la seva temperatura de descomposició es troba al voltant dels 500°C a pressió atmosfèrica. Els òxids de mercuri, relativament abundants com a minerals són una font clàssica per a l'obtenció d'oxigen per descomposició tèrmica. Malgrat això, la síntesi d'òxids superconductors de mercuri ha estat possible a partir de barreges d'òxids dels metalls, incloent HgO en tub segellat. En aquest cas el “calòric” ha estat vençut mitjançant l'ús de tècniques que mantenen els òxids sota pressió.

L'aplicació de la mateixa metodologia al cas de superconductors amb plata ha estat assajada però no ha donat lloc a la incorporació de la plata a l'estructura⁴.

Sorprenentment aquest problema no es presenta en el cas de l'or. Recentment s'ha descobert una família de superconductors que conté or en la seva estructura ¹⁹⁻²¹. La idea inicial dels autors és semblant a la del present treball: la substitució del mercuri per l'or en els superconductors de mercuri. Tanmateix, la motivació d'aquesta substitució és diferent a la de la menor toxicitat d'aquest metall. L'origen és una raó cristal·loquímica: l'intent d'augmentar la T_c mitjançant l'augment de "pressió química". L'objectiu és la mimetització de la pressió física, sota la qual els superconductors tenen una T_c més elevada, mitjançant la substitució d'un catió per un altre amb propietats cristal·loquímiques diferents (radi iònic, nombre de coordinació). Aquest augment de T_c sembla estar associat a la disminució de la distància Cu-O apical. La idea és que la substitució de Hg(II) (distància Hg-O $\approx 1.9\text{\AA}$) per Au(III) (distància Au-O $\approx 2\text{\AA}$) provoca una disminució de la distància Cu-O i per tant un augment en la T_c . Una substitució anàloga de Cu per Au ha estat també estudiada en $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ²². La síntesi de $(\text{Hg}_{1-y}, \text{Au}_y)\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($y=0.1-0.6$) ha estat duta a terme mitjançant reacció en estat sòlid a alta pressió (típicament 1.8GPa) i alta temperatura (al voltant de 950°C). Malgrat l'elevada temperatura, l'aplicació d'alta pressió evita la segregació de l'or. Sembla estrany que aquest mateix mètode sintètic no hagi pogut ser aplicat a la síntesi d'òxids complexos de plata⁴, ja que la temperatura de descomposició de l'òxid d'or és només de 150°C, que és fins i tot inferior a la del Ag_2O ($T_{\text{desc}}=200^\circ\text{C}$).

Sembla clar però, que en el cas de la plata, la inestabilitat tèrmica dels seus òxids, no permet la preparació d'òxids de plata mitjançant els mètodes d'alta temperatura, malgrat la utilització de tècniques d'alta pressió.

Com podem doncs preparar compostos metaestables? Evidentment, amb els mètodes de química d'estat sòlid tradicionals (mètode ceràmic), que requereixen l'ús d'elevades temperatures, els productes que obtenim són els termodinàmicament més estables. Existeixen però, molts compostos metaestables, que sense ésser termodinàmicament estables, sí que ho són cinèticament. Per a la preparació d'aquests materials hom ha d'emprar tècniques de síntesi alternatives, que impliquin l'ús de condicions suaus ("chimie douce" o "soft-chemistry"). Segons la definició donada pel professor A.R. West de la "chimie douce" ²³ aquestes reaccions consisteixen en processos de baixa temperatura, que permeten una retenció de la

xarxa estructural del precursor. Hi ha moltes reaccions d'aquest tipus: intercalació, desintercalació, bescanvi iònic, deshidratació, deshidroxilació, hidròlisi, redox, etc.

D'altra banda també són ben coneguts els mètodes de coprecipitació de precursors per a la química d'estat sòlid. En les reaccions d'estat sòlid, la velocitat de la reacció depèn en gran mesura de la mida de partícula dels diferents reactius, del contacte íntim entre ells, i del grau d'homogeneïtat aconseguït en la moltura. Amb el mètode de coprecipitació es pot aconseguir sovint augmentar aquesta velocitat de reacció, ja que el precursor així format, té una mida de partícula més petita, hi ha un major contacte intergranular i una major homogeneïtat.

En el nostre cas, en la majoria de síntesi hem combinat ambdós tipus de processos: en primer lloc s'ha dut a terme una etapa de coprecipitació dels diferents reactius i posteriorment un tractament tèrmic suau (en general $T < 200^{\circ}\text{C}$) per tal de deshidratar el precursor.

1.2 PLANTEJAMENT INICIAL DEL TREBALL I OBJECTIUS.

Com alternativa a la síntesi a altes temperatures i pressions nosaltres ens vàrem proposar la utilització de baixes temperatures i forces oxidants alternatives (electroquímica) per a la síntesi d'òxids mixts de coure i plata.

En un començament vam planejar l'ús d'hidròxids fosos com a un medi que complia varis dels requeriments que buscàvem per la nostra síntesi:

- Medi fortament bàsic.
- Basicitat controlable per evaporació de l'aigua en dissolució.
- Temperatura adient: és possible seleccionar una barreja eutèctica amb temperatures prou baixes com per a evitar la descomposició total dels òxids de plata, però prou alta com per afavorir la difusió dels ions.

A més d'aquesta elecció inicial, el nostre pla de treball va incloure l'ús d'altres tècniques alternatives, sempre a baixa temperatura, com ara les reaccions i coprecipitacions en medi aquós bàsic, síntesi hidrotermal, etc.

1.2.1 Objectius inicials d'aquest treball

L'objectiu general d'aquest treball ha estat l' **obtenció i caracterització d'òxids mixts de coure i plata**. Aquest repte semblava senzill però els coneixements que teníem sobre els nombrosos i infructuosos intents que altres laboratoris havien fet ens feien qüestionar l'èxit del treball.

El pla de treball inicial es basava en assolir un doble control de la reacció de síntesi des d'un punt de vista tant electroquímic com àcid-base. Vàrem començar per l'estudi d'ambdós metalls per separat en el nou medi proposat (hidròxids fosos) mitjançant tècniques electroquímiques i en una etapa posterior vam intentar la combinació de tots dos elements per a la síntesi d'un nou compost. Finalment varen ser els mètodes de coprecipitació en medi bàsic els més útils a l'hora de preparar nous òxids de coure i plata purs.

En el transcurs d'aquest treball, i com a objectius secundaris, hem abordat l'estudi de diversos aspectes parcials del problema:

- Estudi preliminar dels processos d'oxidació electroquímica dels metalls coure i plata tant en medi aquós com en hidròxids fosos, en presència o absència de diferents electròlits.
- Assaigs de coprecipitació àcid-base dels ions coure i plata tant en hidròxids fosos com en medi aquós.
- Assaigs de tècniques de síntesi hidrotermals.
- Creixement de monocristalls.
- Assaigs d'obtenció d'òxids complexes de Cu i Ag amb altres cations en l'estructura emprant els mateixos mètodes de síntesi a baixa temperatura.
- Caracterització química i estructural dels òxids formats en les síntesis realitzades segons les metodologies citades.
- Assaig d'oxidació-reducció (dopatge) dels productes obtinguts.
- Caracterització de les propietats dels nous materials: magnetisme, electroactivitat, conductivitat.

TÈCNIQUES EXPERIMENTALS

El present capítol pretén fer una recopilació de totes les tècniques experimentals emprades tant per a la síntesi com per a la caracterització dels nous compostos que es descriuen en aquesta memòria.

Amb excepció dels casos especificats, tot el treball experimental ha estat dut a terme a l' Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC).

2.1 SÍNTESI DE LES MOSTRES

Els mètodes sintètics emprats tradicionalment en la química d'estat sòlid estan basats majoritàriament en el tractament dels reactius a altes temperatures. Aquestes condicions tan severes són necessàries a causa de les limitacions de difusió en les reaccions en estat sòlid. Fins i tot la reacció de reactius amb mida de partícula molt petita, per exemple de l'ordre dels 10 μm , implica una distància de difusió d'aproximadament 10^4 cel·les unitat. Tanmateix, aquests mètodes sintètics no són útils a l'hora de preparar compostos termodinàmicament inestables o metaestables, com ja s'ha comentat en la introducció d'aquesta memòria. Per tal de poder preparar aquests tipus de compostos hom ha de buscar rutes alternatives que no impliquin l'ús de tan elevades temperatures, i que ens portin a compostos cinèticament estables. En el present treball s'han emprat generalment tècniques de síntesi de baixa temperatura per tal de sintetitzar òxids amb plata. Si bé s'han fet alguns assaigs de síntesi a més elevada temperatura i elevada pressió d'oxigen.

En quan a les síntesis a baixa temperatura, hom pot parlar de dues formes de sintetitzar un òxid metàl·lic: a partir d'una sal on el metall ja té l'estat d'oxidació desitjat (reacció àcid-base), o bé a partir del metall pur provocant la seva oxidació en presència d'una font d'oxigen (reacció redox). Pel que fa referència a aquest darrer mètode, l'oxidació, existeixen dues tècniques: l'oxidació química i l'electroquímica. Aquesta darrera ens permet un control més sistemàtic de l'estat d'oxidació final.

En aquest treball s'han fet servir els tres mètodes diferents de síntesi esmentats utilitzant bàsicament dos medis de síntesi diferents: hidròxids alcalins dissolts en aigua o bé fosos.

2.1.1 Síntesi en medi aquós

Aquest procediment ha estat el més àmpliament utilitzat al llarg del treball, donada la seva versatilitat i simplicitat.

En la síntesi química en medi aquós hem emprat el mètode de coprecipitació d'hidròxids i la posterior deshidratació del producte.

El productes de partida han estat en general els corresponents nitrats: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Merck, p.a. 99.5%), AgNO_3 (Panreac, p.a., 99.8%), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99.99%), $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (Merck, p.a.), $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Aldrich, 99%), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Fluka, 99%), $\text{Pd}(\text{NO}_3)$ (Aldrich). Si bé en algun cas s'ha partit de clorurs: HgCl_2 (Panreac, 99%), CuCl (Baker Analyzed reagent, 97.95%), $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck, p.a., 99%), carbonats: BaCO_3 (Merck, p.a. 99%), òxids: La_2O_3 (Aldrich, 99.99%), CuO (Panreac, purís. 95%), Cu_2O (Aldrich, 97%) o metalls: Ag (Goodfellow, 99.99%), Pd (Goodfellow, 99.95%), Cu (Goodfellow, 99.9%), Au (Goodfellow, 99.99%).

Es dissolen les sals corresponents sota agitació en quantitats estequiomètriques (per tal d'obtenir una quantitat de l'òxid final d'aproximadament 0.6 grams) en la quantitat mínima d'aigua desionitzada. Aquesta dissolució s'afegeix a una dissolució 3M de NaOH (Panreac, p.a., 97%) amb forta agitació, i es deixa envellir ja sigui escalfant el precipitat obtingut un cop filtrat i rentat (a temperatures baixes, entre 50 i 100°C, en una estufa durant 6-12 hores) o bé deixant-lo en agitació en el medi bàsic i filtrant-lo posteriorment.

En els casos en que s'ha partit directament dels metalls, aquests han estat prèviament dissolts en HNO_3/HCl en proporcions volumètriques 1:1.

En algun cas, també s'ha fet servir com a agent precipitant l'amoníac (Panreac, p.a. 30%).

Els mètodes de síntesi electroquímica s'expliquen més endavant en l'apartat de tècniques electroquímiques.

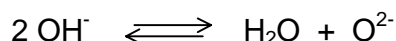
2.1.2 Síntesi en hidròxids fosos

Hem utilitzat com a dissolvent aproximadament 20g de l'eutèctic equimolar d'hidròxid sòdic (Panreac, p.a. 97%) i potàssic (Merck, purís., 85-90%), amb punt de

fusió de 170°C ²⁴. Aquest medi té els avantatges respecte l'aquós de presentar una temperatura de treball més elevada i una basicitat més gran ²⁵.

La barreja equimolar dels hidròxids es escalfada a 150°C/h en un vas de tefló dins un bany de sorra en una manta calefactora fins a 185°C i mantinguda a aquesta temperatura durant tot el procés. La temperatura del bany es controla mitjançant un termoparell Kosmon de tipus K recobert amb tefló introduït en el bany de reacció. Donada la importància que té el contingut d'aigua en el comportament redox dels materials dins d'aquest medi, abans de procedir a la síntesi es deixa la dissolució durant 12 hores a aquesta temperatura per controlar el contingut d'aquesta.

En aquest medi s'han dut a terme tant síntesi per oxidació electroquímica d'un metall (veure apartat següent), com síntesi química amb reaccions de tipus àcid-base. Aquest darrer tipus de reacció presenta la peculiaritat de que la naturalesa de l'àcid i de la base més forts dins d'aquest medi és completament diferent de la del medi aquós. En aquest dissolvent l'equilibri d'autoionització àcid-base es pot descriure formalment com:



de manera que l'aigua és l'àcid més fort, mentre que l'anió O^{2-} és la base més forta compatible amb el medi.

Pel mètode de precipitació àcid-base en hidròxids fosos hem sintetitzat i cristal·litzat l'òxid de coure i plata, $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, addicionant als hidròxids fosos els nitrats dels metalls corresponents (0.39g de AgNO_3 (Panreac, p.a., 99.8%), 0.56g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Merck, p.a. 99.5%)).

Donada la més elevada temperatura de reacció d'aquest medi respecte l'aquós, en els hidròxids fosos el procés de cristal·lització és més lent. És per això que aquest medi ha permès l'obtenció de petits monocristalls tant del nou òxid de plata com de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$.

Un cop donem per acabada la reacció, després d'un període de 8 a 72 hores, depenent del cas, apaguem la manta calefactora i deixem refredar i per tant solidificar els hidròxids. Un cop freds els dissolem en aigua i la suspensió aquosa resultant es

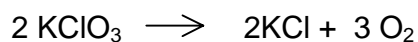
filtrada i rentada amb aigua fins a pH neutre, mitjançant un sistema de microfiltració Millipore fent servir filtres de PTFE (tefló)(diàmetre de porus 1µm) ja que els de nitrat de cel·lulosa reaccionen amb el medi bàsic de la dissolució. Un cop assecats al buit els productes són emmagatzemats en un dessecador.

2.1.3 Síntesi hidrotermal

S'han fet assaigs de preparació de monocristalls de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ pel mètode hidrotermal. Aquest mètode ens permet fer reaccions en medi aquós a temperatures superiors a 100°C. Es basa en l'escalfament d'una dissolució aquosa dels nitrats corresponents en tubs segellats, sota la pressió autògena generada pel vapor d'aigua i sense ebullició de la dissolució. Les reaccions es duen a terme en un tub de quars o vidre segellat (amb bufador d'acetilè). Com a mesura de seguretat, aquest tub es posa dins d'un tub d'acer tancat amb dues tapes enroscades. Els assaigs s'han dut a terme a 120°C.

2.1.4 Síntesi sota pressió d'oxigen

S'han realitzat intents d'obtenció de AgLaBaCuO_4 a pressions d'oxigen d'aproximadament 70 atmosferes (la pressió màxima pels tubs de quars utilitzats era de 115atm). El muntatge emprat és similar a l'emprat en les síntesis hidrotermals però afegint en aquest cas una font d'oxigen (veure esquema en la fig. 2.1). Com a font d'oxigen s'ha emprat KClO_3 . Aquest, per sobre de 400°C descomposa segons la reacció:



La quantitat adient de clorat potàssic és calcula fent servir l'equació dels gasos ideals. La pressió màxima de treball ve determinada per la relació entre el diàmetre de tub i el seu gruix i les pròpies especificacions dels tubs de quars.

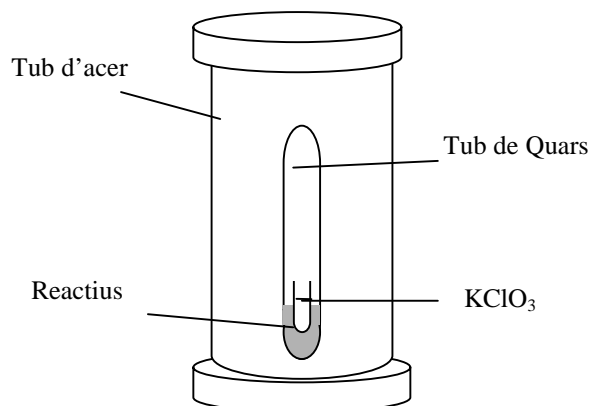


Figura 2. 1 Esquema del disseny experimental emprat per als intents de síntesi de AgLaBaCuO_4 sota pressió d'oxigen.

Els reactius utilitzats han estat BaCO_3 , La_2O_3 i $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ (sintetitzat al laboratori per coprecipitació en medi bàsic) en quantitats adients per a la preparació de 0.3g de AgLaBaCuO_4 (0.1157g BaCO_3 , 0.0955g La_2O_3 i 0.1146 g $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$). El carbonat de bari i l'òxid de lantà han estat prèviament reactivats tractant-los a 930°C durant 12 hores.

2.2 ESTUDIS ELECTROQUÍMICS

Aquestes tècniques han estat emprades tant per als processos de síntesi electroquímica com per a l'anàlisi dels productes obtinguts.

2.2.1 Instrumentació electroquímica

Per a la realització dels experiments de voltamperometria cíclica, cronoamperometria i cronopotenciometria s'ha fet servir un potenciostat/galvanostat EG&G PAR 273A o bé 263A controlat per ordinador mitjançant el software EG&G PAR 270. Un esquema d'aquest aparell s'indica en la següent figura.

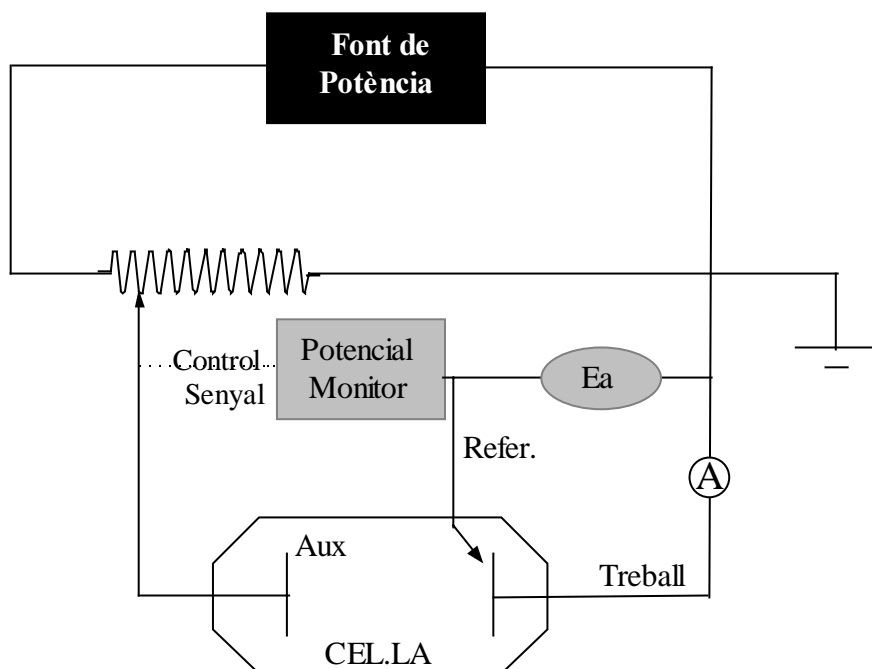


Figura 2. 2 Representació esquemàtica del potenciostat utilitzat.

El funcionament de l'aparell es basa en el control del potencial aplicat entre l'elèctrode de treball i el de referència (E_a), o del corrent aplicat entre l'elèctrode de treball i el contraelèctrode auxiliar (Aux), variant el valor de la resistència. Quan treballem en mode galvanostat (intensitat constant) el sistema va variant el valor de la resistència de forma que la diferència de potencial entre l'elèctrode de treball i el contraelèctrode (Aux) sigui tal que el sistema ens proporcionï la intensitat requerida en el circuit, mesurada amb l'amperímetre A. En mode potenciostat el valor de la resistència varia de forma que la diferència de potencial entre l'elèctrode de treball i el de referència, E_a , sigui la requerida pel sistema.

2.2.2 Elèctrodes i cel·la electroquímica utilitzada

2.2.2.1 Electroquímica en dissolució aquosa

Per als experiments en dissolució aquosa hem utilitzat una cel·la electroquímica d'un sol compartiment i de tres elèctrodes; essent el contraelèctrode un fil de Pt de 0.5mm enrotllat sobre si mateix fins un àrea aproximada de 2 cm^2 ; el de referència de

Ag/AgCl de doble pont (CRISON), o de pseudoreferència plaques d' Au o Ag ($E(\text{Au}) = -200\text{mV vs. Ag/AgCl}$) i el de treball el corresponent en cada cas. L'electròlit que s'ha fet servir ha estat NaOH (Panreac, p.a., 97%) o KOH (Merck, purís.,85.90%) en concentracions de 1 a 3M.

2.2.2.2 Electroquímica en hidròxids fosos

En les reaccions portades a terme en hidròxids fosos s'ha utilitzat com a medi electrolític l'eutèctic equimolar de NaOH/KOH fos ja descrit en el punt 2.1.2 d'aquest treball.

La cel·la electroquímica és d'un sol compartiment i es troba esquematitzada en la figura 2.3.

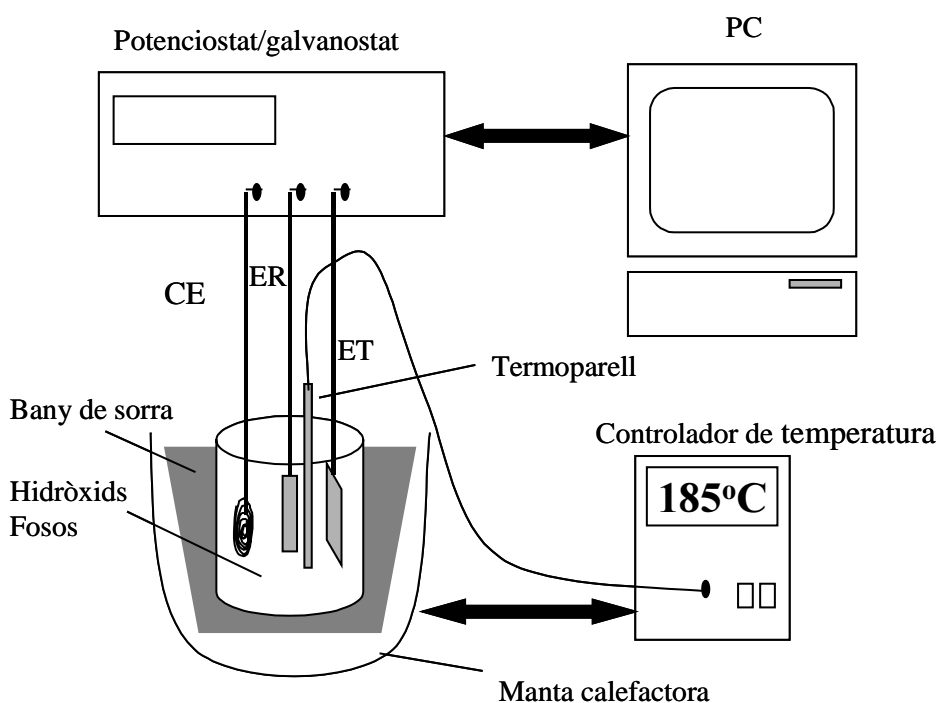


Figura 2. 3 Esquema de la cel·la electroquímica emprada en els experiments duts a terme en hidròxids fosos. Les abreviacions són: CE, contraelèctrode; ER, elèctrode de referència; ET, elèctrode de treball.

L'elèctrode de treball consisteix en una placa del metall en qüestió (Cu (Goodfellow, 99.9%, 1cm^2 , 0.125mm gruix), o bé Ag (Goodfellow, 99.95%, 1cm^2 , 0.125mm gruix)); el contraelèctrode en tots el casos és un fil de Pt (Goodfellow,

99.99%, 0.5mm de diàmetre) enrotllat sobre si mateix i amb una superfície total d'aproximadament 2cm²; i l'elèctrode de referència ha estat una placa de Ag (Goodfellow, 99.95%, 1cmx0.5cmx0.125mm) o de Au (Goodfellow, 99.95%, 1cmx0.5cmx0.125mm).

Per mantenir els elèctrodes en posició vertical, fixos i separats entre sí a una distància constant, han estat immobilitzats amb una peça de tefló tal com es mostra en la figura 2.4.

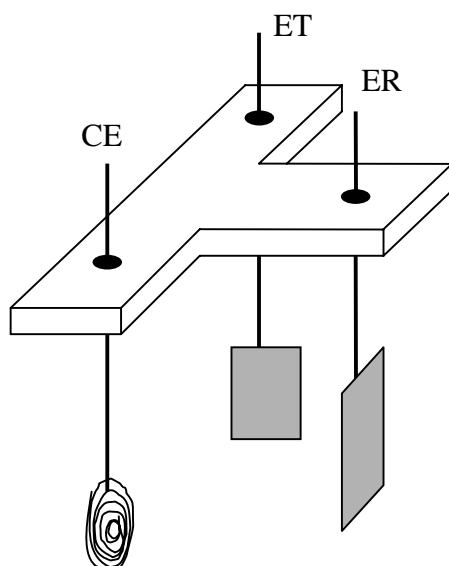


Figura 2. 4 Peça utilitzada per aguantar els elèctrodes durant els experiments d'electroquímica duts a terme en hidròxids fosos. Les abreviacions són: CE, contraelèctrode; ER, elèctrode de referència; ET, elèctrode de treball.

2.2.3 Tècniques electroquímiques utilitzades

2.2.3.1 Voltamperometria cíclica

La voltamperometria cíclica és una tècnica àmpliament aplicada en electroquímica per la identificació i l'estudi de processos redox. És una tècnica de potencial controlat. Aquest potencial es varia linealment a una certa velocitat (velocitat

d'escombrat), partint del potencial de repòs del sistema, entre els valors desitjats per l'estudi.

Quan el potencial assoleix valors als quals es dona un procés de transferència de càrrega, el valor absolut del corrent augmenta fins a arribar a un valor màxim (E_p , I_p) limitat per la difusió dels ions i per damunt del qual comença a baixar. En tornar a escombrar el potencial en sentit contrari, si el procés és reversible veurem el procés electroquímic invers (la figura 2.5 mostra un exemple d'escombrat de potencial en funció del temps i el voltamperograma corresponent per un procés reversible). E^0 és una mesura del potencial de reducció de l'espècie corresponent, mentre que la separació entre els potencials de pic (E_p) anòdic i catòdic es pot correlacionar amb la reversibilitat del procés.

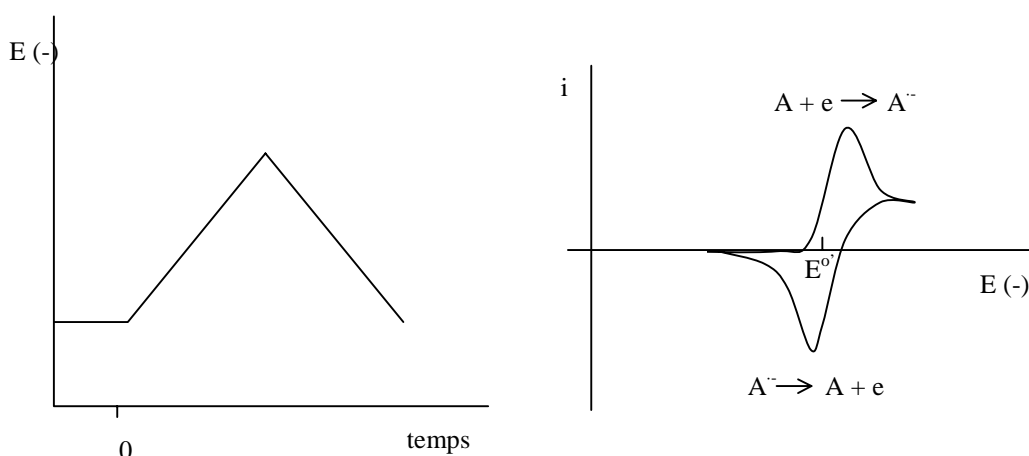


Figura 2. 5 Escombrat cíclic de potencial i voltamperograma cíclic corresponent per a un procés reversible.

2.2.3.2. Cronoamperometria i cronopotenciometria

Un cop trobats mitjançant els estudis de voltamperometria quins són els potencials als quals es donen els processos redox, podem procedir a l'oxidació del material en qüestió. Aquesta es pot fer mitjançant dos mètodes: fent passar un corrent constant i enregistrant la variació del potencial al llarg del temps (cronopotenciometria), o bé aplicant un potencial determinat entre l'elèctrode de

treball i el de referència, i controlant com varia la intensitat que circula pel circuit en funció del temps (cronoamperometria). Aquesta segona tècnica és molt més eficaç a l'hora de controlar quins processos redox tenen lloc. És per això que aquesta ha estat la tècnica que més s'ha emprat en el present treball.

En el cas de les reaccions dutes a terme en hidròxids fosos, en acabar la reacció es treu l'elèctrode de la dissolució, fet que provoca la solidificació de les sals fosses de NaOH i KOH. Aquestes es dissolen, i l'elèctrode es neteja amb aigua desionitzada i s'asseca amb una mica d'acetona.

En el cas de les reaccions en medi aquós, l'elèctrode és també netejat en aigua desionitzada i assecat amb acetona.

2.3 ANÀLISI QUÍMICA PER ABSORCIÓ ATÒMICA AMB FLAMA

L'estequiometria catiònica ha estat analitzada mitjançant la tècnica d'absorció atòmica. Els experiments s'han dut a terme amb un aparell Unicam PU 9200X amb correcció de deuteri en condicions estàndard als Serveis Científico-Tècnics de la Universitat de Barcelona. Les mostres han estat preparades sempre per duplicat afegint àcid nítric (60%, p.a., Panreac) a una quantitat coneguda de mostra fins a la seva total dissolució. La solució resultant un cop freda ha estat transferida quantitativament a matrassos aforats i enrasada amb aigua desionitzada. La concentració de HNO_3 final és de l'ordre de l'1%, mentre que la de l'analit és entorn als 10ppm. Igualment es prepararen patrons dels metalls en HNO_3 (en concentració final de l'1%) i entre 0 i 5 ppm en metall. El blanc consisteix en una dissolució de HNO_3 a l'1%. Les rectes de calibració s'han fet amb 5 patrons.

L'anàlisi de potassi ha estat efectuada a partir de les mateixes dissolucions però amb la tècnica d'emissió atòmica amb flama amb correcció de lantà.

2.4 ANÀLISI TERMOGRAVIMÈTRICA

Els experiments de termogravimetria s'han dut a terme en una termobalança PERKIN ELMER TGA 7, amb una sensibilitat màxima de $1\mu\text{g}$. L'anàlisi es pot dur a terme en atmosfera dinàmica amb un cabal de $75\text{ cm}^3/\text{min}$ de N_2 , aire sintètic, Ar, O_2 (temperatura màxima de treball de 1000°C) o en atmosfera d'Ar/ H_2 (95/5 v.v.) (temperatura màxima de treball de 650°C). Tots els experiments s'han realitzat sobre 4-20mg de mostra i emprant gresols d'alúmina sinteritzada.

Aquesta tècnica ha estat emprada tant per l'estudi de l'estabilitat tèrmica dels nous compostos com per a la determinació del contingut d'oxigen dels òxids.

El contingut d'oxigen de les mostres ha estat determinat en una atmosfera reductora de composició: 95% d'Ar, 5% d' H_2 en volum (Carburos Metàlics, puresa 99.995%) fent servir el programa de temperatura de la figura 2.6. Els residus d'aquests experiments han estat analitzats mitjançant la tècnica de difracció de raigs X de pols.

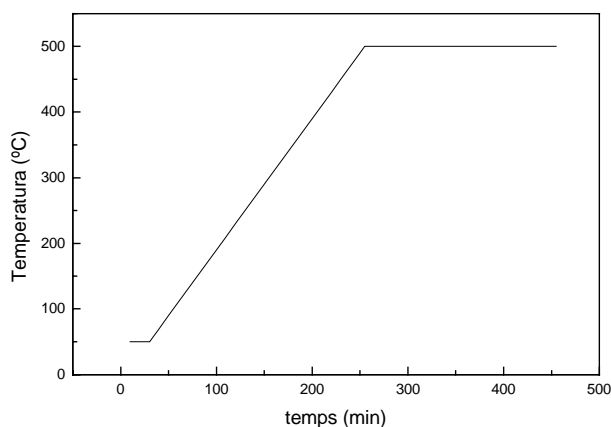


Figura 2. 6 Programa de temperatura emprat per l'anàlisi termogravimètrica.

2.5 DIFRACCIÓ DE RAIGS X

2.5.1 Difracció de raigs X de mostres policristal·lines

La difracció de raigs X ens ha permès la caracterització primària de les fases obtingudes. Els difractogrames han estat enregistrats en un difractòmetre Rigaku "Rotaflex" Ru-200B d'ànode rotatori ($\lambda=1.5418\text{\AA}$ ($K\alpha$ del Cu)). Les condicions de treball de rutina han estat 2θ entre 5° i 60° , pas de 0.02° i velocitat de $4^\circ/\text{min}$.

També s'ha emprat en algun cas un difractòmetre Siemens D-500 ($\lambda=1.5418\text{\AA}$ ($K\alpha$ del Cu)).

Els programes TREOR²⁶ i POWDERCEL²⁷ s'han fet servir per determinar la simetria i els paràmetres de cel·la i per calcular els difractogrames teòrics respectivament. D'altra banda per als ajusts de perfils i l'afinament de les estructures cristal·lines de les noves fases, $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ i $\text{Ag}_5\text{Pb}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_6$ s'ha utilitzat el programa FULLPROF²⁸. Les representacions gràfiques així com les anàlisis qualitatives s'han fet mitjançant el programa DRXWIN²⁹, tenint com a base de dades les fitxes JCPDS del Powder Diffraction File.

2.5.2 Difracció de raigs X de monocristall

En els casos en els que hem aconseguit aïllar monocristalls hem intentat realitzar mesures de difracció de raigs X per tal de dur a terme la resolució i afinament de l'estructura cristal·lina. Les dades han estat preses en un difractòmetre ENRAF-NONIUS CAD 4 a temperatura ambient fent servir un monocromador de grafit i radiació de Mo ($\lambda=0.71069\text{\AA}$ ($K\alpha_1$ del Mo)).

Malauradament la recollida de dades només ha estat possible en alguns casos, ja que la majoria dels cristalls eren massa petits; així doncs cap dels cristalls de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ ha estat suficientment bo en aquest sentit.

En el cas del nou òxid de plata aïllat i cristal·litzat ha estat possible la presa de dades i hem intentat la resolució de l'estructura emprant mètodes directes i l'afinament per mínims quadrats, fent servir el programa SHELX³⁰.

2.6 DIFRACCIÓ DE NEUTRONS

L'estructura magnètica de l'òxid $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ ha estat estudiada a diferents temperatures (1.5-300K) mitjançant difracció de neutrons sobre mostres en pols (barreja de 3 síntesi diferents, amb una massa total de 20g). Els experiments s'han realitzat al reactor ORPHEE del Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS, Centre d'Études de Saclay). El difractòmetre emprat a baixes temperatures ha estat el D1A ($\lambda = 2.343 \text{ \AA}$ (Ge(004)), marge angular entre 1° i 170° i un pas de 0.1° per tots els casos). La mesura duta a terme a temperatura ambient s'ha realitzat en un difractòmetre 3T2, que té un monocromador de Ge (335) ($\lambda = 1.2251 \text{ \AA}$, rang de 2θ és de 1° a 125.45° i un nombre total de 175 reflexions independents).

S'han fet afinaments de perfils fent servir el programa FULLPROF ²⁸. Finalment, l'estructura cristal·lina de l'òxid $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ ha estat afinada mitjançant l'anàlisi simultània dels difractogrames de raigs-X i neutrons.

2.7 MICROSCOPIA ELECTRÒNICA DE TRANSMISSIÓ

Els estudis de les mostres mitjançant microscopia electrònica de baixa resolució, microanàlisi i difracció d'electrons s'han portat a terme en un microscopi analític JEOL JEM-1210 amb un voltatge d'acceleració de 120kV ($\lambda = 0.03348 \text{ \AA}$) i un portamostres analític GATHAN 646 de doble inclinació: $\pm 60^\circ$ en la direcció de les x, $\pm 30^\circ$ en la de les y. El microscopi té acoblat un detector d'energia dispersiva de raigs X Link model QX2000 amb una resolució de 138eV. S'ha fet servir també un microscopi electrònic d'alta resolució Philips CM-30 amb un voltatge d'acceleració de 300kV ($\lambda = 0.01969 \text{ \AA}$) per fer microscopia electrònica d'alta resolució i difracció d'electrons en mostres amb un coeficient d'absorció alt, sobre tot en les mostres que contenen plata, plom i coure.

Totes les mostres han estat preparades dipositant una dispersió del producte en n-butanol o hexà sobre reixetes d'alumini o coure recobertes amb formvar i carboni. La dispersió s'ha fet bé mitjançant moltura o amb ultrasons.

2.7.1 Difracció d'electrons

S'ha fet servir el mètode de rotació per a la determinació dels paràmetres de cel·la dels òxids $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ i $\text{Ag}_5(\text{Pb,Cu})_2\text{O}_6$. Aquest mètode consisteix en l'obtenció d'un conjunt de plans de la xarxa recíproca que tinguin un eix cristal·logràfic comú. A partir de l'angle format entre aquests i el pla xy del microscopi es pot fer la reconstrucció d'una fracció del volum de la xarxa recíproca (veure figura 2.7). A partir d'aquesta es poden determinar paràmetres de cel·la del cristall estudiat i les extincions sistemàtiques.

Aquesta tècnica no ha pogut ser emprada en el cas del nou òxid de plata ja que aquest descomposava ràpidament en ser sotmès al feix d'electrons. En aquestes condicions, l'escalfament de la mostra combinat amb el buit a què es veu sotmesa a dins del microscopi és la causa de la seva descomposició, possiblement en plata i oxigen.

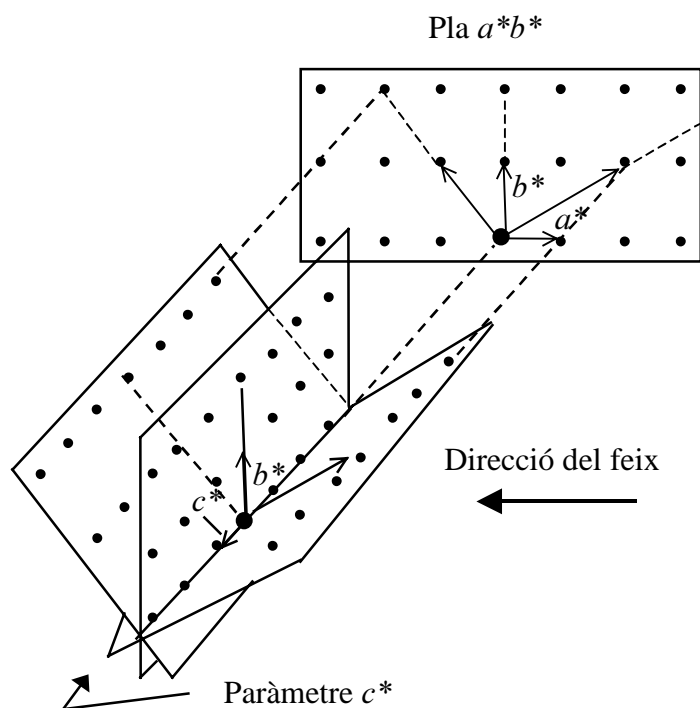


Figura 2. 7 Representació esquemàtica del mètode de rotació per a la reconstrucció de la xarxa recíproca per difracció d'electrons.

2.7.2 Anàlisi per espectroscòpia d'energia dispersiva de raigs X (EDX)

En irradiar la mostra amb el feix d'electrons, part d'aquest electrons travessen la mostra, fet que dona lloc a una imatge per transmissió, part són difractats, donant lloc al diagrama de difracció electrònic i part penetren parcialment dins la mostra, són absorbits i produeixen l'emissió de fotons de raigs X dispersos, que són enregistrats per un detector de silici. Les línies d'emissió són característiques dels elements que conté la mostra, i per tant aquest mètode pot emprar-se com a tècnica microanalítica, tant de forma qualitativa com semi-quantitativa, si es disposa de patrons de concentracions conegudes dels elements a analitzar.

El gran avantatge d'aquest mètode analític és que ens permet l'obtenció de la composició química d'un microcristall individual dins d'una mostra polifàsica.

Les línies d'emissió teòriques de RX més intenses dels elements metàl·lics presents als compostos estudiats es troben tabulades a la taula 2.1.

Taula 2. 1 Línies característiques d'emissió de RX per la plata, el coure, el plom el potassi i el sodi.

METALL	LÍNIES MÉS IMPORTANTS D'EMISSIÓ DE RX
Ag	$L_{\alpha 1}= 2.984 \text{ keV}$, $L_{\beta 1}= 3.151 \text{ keV}$
Cu	$K_{\alpha 1}= 8.048 \text{ keV}$, $K_{\alpha 2}= 8.028 \text{ keV}$, $K_{\beta 1}= 8.905 \text{ keV}$
Pb	$M_{\alpha 1}=2.345 \text{ keV}$, $M_{\beta}=2.443 \text{ keV}$, $M_{\gamma}=2.653 \text{ keV}$,...
Na	$K_{\alpha}=1.041\text{keV}$, $K_{\beta}=1.071\text{keV}$
K	$K_{\alpha 1}= 3.314 \text{ keV}$, $K_{\alpha 2}= 3.311 \text{ keV}$, $K_{\beta 1}= 3.590 \text{ keV}$

Les anàlisis per EDX de les mostres s'han realitzat inclinant la mostra vers el detector amb l'angle òptim de $x=+20^\circ$, $y=-20^\circ$. L'estudi d'homogeneïtat de les mostres es va realitzar amb aquesta tècnica mitjançant l'anàlisi sistemàtic de 20-25 cristalls, analitzant totes les morfologies presents i amb un temps de comptatge de 100 s.

En el cas de les mostres del nou òxid de plata, plom i coure, $\text{Ag}_5\text{Pb}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_6$ hem arribat a fer una anàlisi semiquantitativa dels tres cations.

Per a la quantificació, és requisit indispensable disposar de l'espectre de EDX de patrons semblants a la mostra problema i que continguin els elements a analitzar en concentracions ben conegudes, el què ens permet una calibració del sistema. El problema es veu complicat per l'existència d'un efecte matriu important. Però aquests efectes es minimitzen quan el camí que ha de recórrer el feix d'electrons a la mostra és petit. Així doncs, en cristalls prims, és pot emprar l'anomenat mètode de les relacions. En aquests cas, per dos elements x i y presents en una mostra podríem escriure:

$$\frac{C_x}{C_y} = K_{xy} \cdot \frac{I_x}{I_y}$$

Sent C_i la concentració en la mostra de l'element i , I_i la intensitat del pic de raigs X dispersats per la mostra, i K_{xy} la constant de calibració. La determinació de K_{xy} es farà utilitzant un compost ben caracteritzat que contingui els dos elements x i y .

En el nostre cas, els estàndards que hem utilitzat han estat els òxids Ag_2PbO_2 i $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, que han estat sintetitzats per nosaltres mateixos. A partir del promig d'intensitat de pic de diferents mesures d'aquests dos compostos trobem K_{PbAg} i K_{CuAg} , que a partir dels valors de les intensitats dels mateixos pics emprats per a la calibració per a cada catió en la mostra problema, ens permetran trobar l'estequiometria de l'òxid que conté tots tres cations.

A més a més, donat que la reixeta d'alumini feta servir per posar la mostra i el coure del portamostres també donen senyal d'emissió de RX, vàrem realitzar anàlisi d'EDX de la reixeta sola com a blanc (veure figura 2.8).

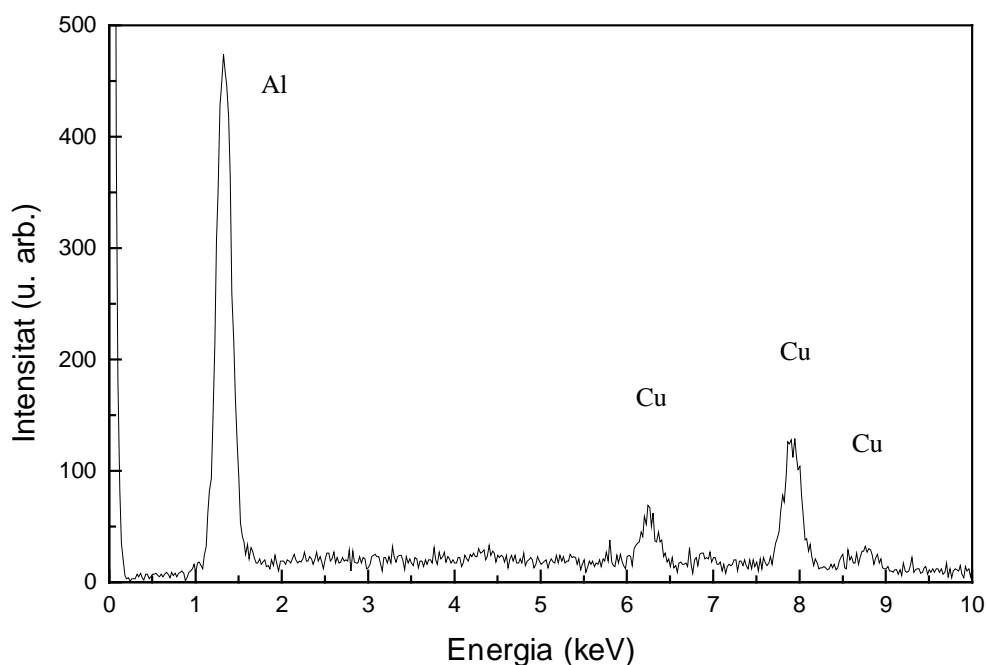


Figura 2. 8 Espectre d'emissió de RX de la reixeta d'alumini i el portamostres.

Efectivament s'observen en l'espectre les línies del Cu i sobretot de l'alumini, si bé cal notar, que aquestes línies són molt poc intenses en comparació amb els pics que s'observen per les mostres de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$. En el cas de les mostres de Ag-Pb-Cu, i donat que aquestes tenen un contingut de coure més baix, per a l'anàlisi de la composició d'aquest òxid s'ha restat en cada cristall el senyal del blanc.

2.8 ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÒNICA DE RAIGS X

Els experiments de XPS de l'òxid $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ es varen dur a terme amb col·laboració amb el Dr. Juan Pedro Espinós en el Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (CSIC) en un espectròmetre ESCALAB 200 operant en mode de pas constant de energia (50 eV) i fent servir radiació no monocromada K_{Mg} (1253.6eV). La pressió base a la cambra d'anàlisi era d'aproximadament 10^{-10} mbar. La resolució energètica de l'instrument va ser mesurada amb l'amplada a mitja alçada (1.5eV) del pic $\text{Ag}3d_{5/2}$ d'un full de plata netejat mitjançant bombardeig iònic amb argó. Les mostres van ser desgassificades al buit (10^{-10} mbar) prèviament a l'anàlisi durant 24

hores per evitar la presència de CO₂ o aigua atmosfèrics. No es van observar canvis durant l'adquisició dels espectres, fet que indica l'estabilitat de la mostra front a la radiació de raigs X.

2.9 MESURA DE LES PROPIETATS MAGNÈTIQUES

Les mesures de susceptibilitat magnètica tant de Ag₂Cu₂O₃ com de Ag₅Pb_{2-x}Cu_xO₆ s'han dut a terme emprant un susceptòmetre SQUID quantum design, sobre aproximadament uns 20mg de mostra en pols, segellats dins d'una bosseta de plàstic. El camp aplicat ha estat de 5000-10000 G i l'interval de temperatures entre 5 i 300K, utilitzant He líquid com a refrigerant. En les mesures s'ha corregit el valor de la susceptibilitat molar emprant les constants de Pascal per al diamagnetisme dels ions corresponents³¹. En el cas de la mostra Ag₂Cu₂O₃ s'han realitzat mesures refredant la mostra tant en presència com en absència de camp (Field Cooling o Zero Field Cooling).

2.10 MESURA DE LA CONDUCTIVITAT

2.10.1 Impedància AC

La conductivitat elèctrica d'un material policristal·lí té dues contribucions: la resistivitat intergranular i la intrínseca de la mostra. Els mètodes d'espectroscòpia d'impedància AC permeten en principi la separació d'ambdós factors.

En aquest mètode es mesura l'impedància AC al llarg d'un rang de freqüències, típicament entre 10⁻² y 10⁷ Hz, de manera que les diferents zones de la mostra són caracteritzades segons el seu temps de relaxació elèctric o constant de temps.

L'experiment consisteix en aplicar un voltatge altern a través de la mostra i una resistència estàndard col·locats en sèrie, mesurant les components en fase i fora de fase de la mostra. En dividir el valor d'aquestes components per la intensitat es troba la component resistiva (capacitiva) i reactiva (inductiva) de la impedància.

La resposta AC pot ser expressada en 4 formalismes:

Admitància complexa, $Y^* = 1/R_p + j\omega C_p$

Impedància complexa, $Z^* = 1/Y^* = R_s - j\omega C_s$

Permitivitat complexa, $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$

Mòdul complex, $M^* = 1/\epsilon^* = M' + jM''$

on els subíndex p i s es refereixen al circuit equivalent paral·lel o en sèrie.

En representar la variació d'aquests paràmetres amb la freqüència es troba el valor de la resistivitat i capacitat del material (veure figura 2.9).

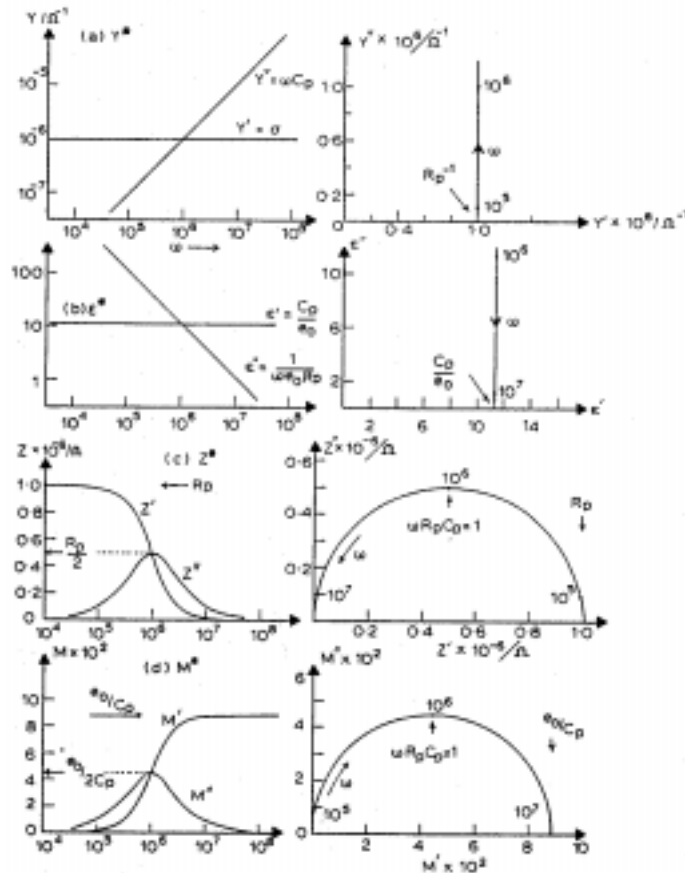


Figura 2. 9 Espectre simulat per un electròlit sòlid ideal amb $R=10^6 \Omega$ i $C_p=10^{-12}F$. a) Y^* , b) ϵ^* , c) Z^* , d) M^*

En sòlids reals, on existeix més d'una contribució al valor mesurat (com a mínim, les contribucions inter i intragranulars), les gràfiques obtingudes corresponen

a la superposició d'ambdues respostes. A partir d'aquestes representacions es poden separar les diferents contribucions.

Aquestes mesures han estat dutes a terme per l'òxid $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ a la University of Sheffield (UK), al laboratori del Dr. A.R. West. S'han analitzat pastilles sense sinteritzar d'un diàmetre de 1cm i gruixos d'entre 1 i 2 mm. Els contactes s'han fet amb pintura de plata. Els elèctrodes utilitzats eren d'or.

S'han fet servir els analitzadors HP 4192A LF Impedance Analyzer 5Hz-13MHz i Solartron Schlumberger 1250 Frequency Response Analyser, amb una interfase Solartron Schlumberger 1286 Electrochemical Interface.

El portamostres utilitzat es troba esquematitzat a la figura 2.10.

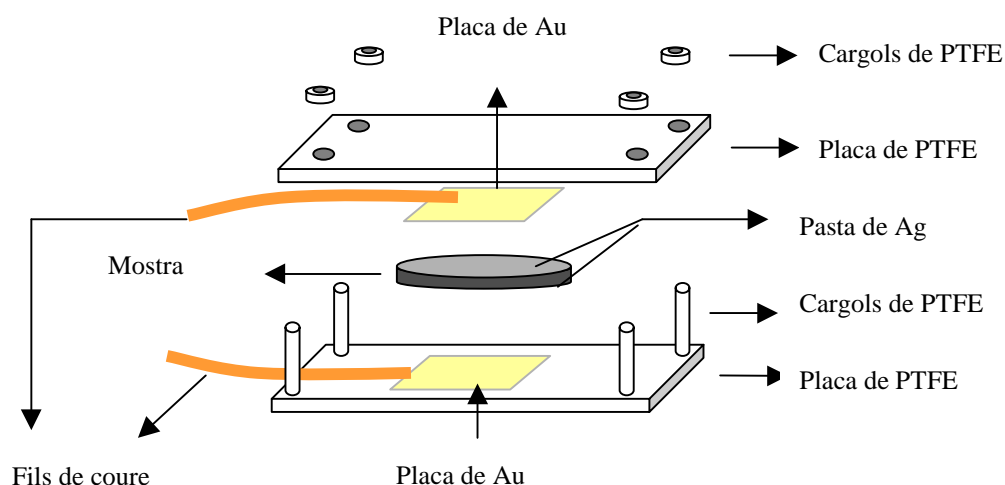


Figura 2. 10 Esquema del portamostres utilitzat per a mesurar impedància AC.

La variació de la resistivitat amb la temperatura ha estat estudiada fent mesures a diferents temperatures utilitzant nitrogen líquid com a refrigerant.

2.10.2 Mètode de Van der Pauw ³²

La resistivitat elèctrica de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ ha estat mesurada a temperatura ambient sobre pastilles sense sinteritzar de 1cm de diàmetre i un gruix entre 0.5 i 2mm, emprant el mètode de Van der Pauw, que permet mesurar la resistivitat en mostres

de gruix conegut i formes diferents. La resistència ha estat mesurada utilitzant un multímetre HP-3457A, emprant com a contactes fils de coure soldats a la mostra amb pintura de plata.

El mètode es basa en permutar els contactes entre els que s'aplica potencial i es mesura intensitat, i calcular el valor de la resistència entre els contactes adjacents dos a dos. Aquest mètode permet detectar inhomogeneïtats i compensar errors. A més a més, per a corregir la contribució dels potencials termoelèctrics per possibles gradients de temperatura a la mostra, es fa la mitjana dels valors de cadascuna de les quatre resistències mesurats amb sentits del corrent inversos. El valor de la resistivitat mitjana s'obté aplicant la següent fórmula:

$$\rho = \rho \frac{\Pi d}{8 \ln 2} \cdot \left[\frac{|V_{12}^+ - V_{12}^-|}{I_{34}} + \frac{|V_{23}^+ - V_{23}^-|}{I_{41}} + \frac{|V_{34}^+ - V_{34}^-|}{I_{12}} + \frac{|V_{41}^+ - V_{41}^-|}{I_{23}} \right] \cdot f \frac{R_{12,34}}{R_{23,41}}$$

on ρ és el valor de la resistivitat en cm/S (Ohms-cm), d representa el gruix de la mostra en cm, V el voltatge en Volts, I la intensitat en Ampers, els subíndexs 1, 2, 3 i 4 indiquen els quatre contactes, i el signes +/- indiquen el sentit del corrent. $f(R_{12,34}/R_{23,41})$ és un factor sovint molt proper a 1, donat que normalment $R_{12,34}$ i $R_{23,41}$ són molt semblants. Aquest factor es calcula a partir de la gràfica que té com a funció³⁰

$$\frac{R_{12,34} - R_{23,41}}{R_{12,34} + R_{23,41}} = f \cdot \arccos \left(\frac{e^{\frac{\ln 2}{f}}}{2} \right)$$

2.10.3 Mesures DC de quatre puntes

En les mostres de $\text{Ag}_5\text{Pb}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_6$ hem mesurat la variació de la resistivitat de les mostres amb la temperatura. El sistema refrigerant ha estat un criostat de circuit tancat d'Heli gas (CTI Cryogenics Model 800, Cryo-Torr 100) amb un controlador de temperatura LakeShore model DRC-91C. La mostra es refreda per contacte tèrmic

del portamostres (metàl·lic) amb un dit fred. Un escalfador proper al portamostres ens permet el control de la temperatura en la mostra.

Els contactes elèctrics sobre la mostra han estat fets amb fil de coure emprant pintura de plata com en les mesures amb el mètode de Van der Pauw, tanmateix, la disposició dels mateixos no és circular sinó que els contactes estan alineats. El corrent s'aplica entre els dos contactes més externs i mesurem el potencial entre els dos interns. Els experiments s'han fet amb una font de corrent DC programable (Keithley model 224) i mesurant el voltatge amb un multímetre Fluke model 8842A. La figura 2.11 ens mostra un esquema del muntatge experimental.

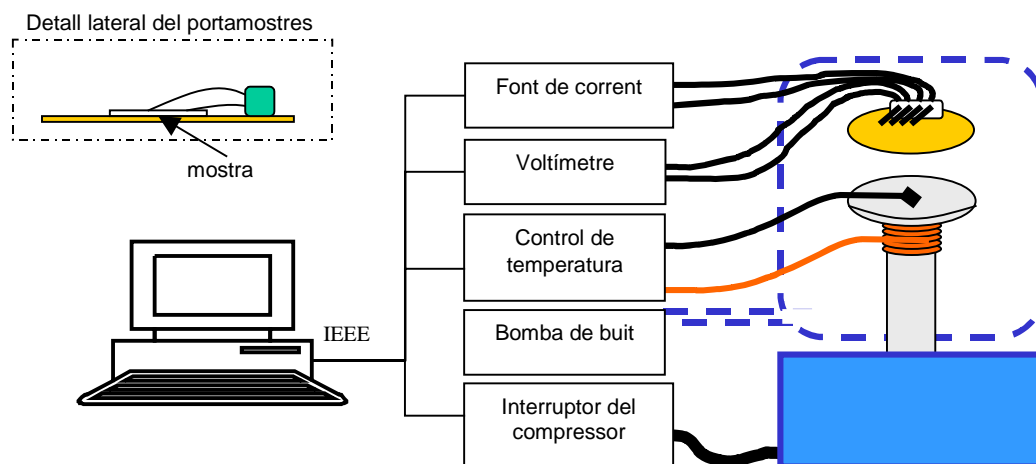


Figura 2. 11 Esquema del sistema de mesura de la variació de la resistivitat amb la temperatura.

2.11 ESTRUCTURA ELECTRÒNICA I AJUST DE LA SUSCEPTIBILITAT MAGNÈTICA

Tots els estudis teòrics que apareixen en el present treball han estat duts a terme pel grup de Química Teòrica del Departament de Química Inorgànica de la Universitat de Barcelona. L'estructura de bandes de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ i la de Cu_4O_3 (amb finalitat comparativa) s'ha basat en càlculs EHTB (extended Hückel tight-binding) ^{33,34}, emprant la fórmula modificada de Wolfsberg-Helmholz ³⁷ per a

l'avaluació dels elements de la diagonal de la matriu Hamiltoniana, tal com ve implementat en el programa CASSANDRA ³⁸. La banda de dispersió i els diagrames DOS han estat generats amb la rutina viewkel del paquet YAeHMOP ³⁹. Els potencials d'ionització que s'han emprat en aquests càlculs han estat els referits per Vela i Gázquez ⁴⁰. Per sistemes extensos, les integracions numèriques al llarg de les diferents zones de Brillouin han estat fetes utilitzant una xarxa amb 90 punts k . Les energies dels diferents estats d'espín (quatre electrons desaparellats en la cel·la unitat) han estat avaluades mitjançant càlculs DFT (density functional theory) amb el programa CRYSTAL98 ⁴¹. El model teòric utilitzat és el B3LYP, el qual consisteix en funcionals de bescanvi (Becke) i correlació (Lee-Yang-Parr). La base utilitzada és de qualitat triple-zeta ⁴². Per als càlculs de les integrals de bescanvi i de Coulomb, s'han emprat factors de tolerància de 7, 7, 7, 7 i 14. El criteri de convergència per a l'energia ha estat 10^{-7} u.a.

La integració de les magnituds dependents de k en l'espai recíproc es va dur a terme fent servir una xarxa de 46 punts k per als estats F i A i de 68 punt k per a l'estat A'.