

**ASSAIGS DE SÍNTESI DE FASES
RELACIONADES AMB $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$**

5.1 INTRODUCCIÓ

Com a extensió de l'estudi d'òxids de coure i plata vàrem decidir d'aplicar el mètode sintètic emprat per a l'obtenció de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ per a la preparació d'altres possibles nous òxids relacionats. Els sistemes concrets assajats varen ser triats en funció de la coordinació, els estats d'oxidació i els radis iònics dels diferents metalls. Aquests es presenten en aquest capítol dividits en dos grans grups: (a) òxids mixts de coure, on s'ha intentat la substitució total del ió Ag(I) per altres cations, i (b) òxids mixts de plata, on s'ha provat la substitució total de Cu(II) per altres cations. Malgrat que els resultats d'aquests assaigs no han donat lloc a l'obtenció de noves fases, els incloem aquí per tal d'extreure'n les conclusions adients.

5.2 ASSAIGS DE SÍNTESI DE LA SÈRIE $\text{M}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$

Es van realitzar intents de substitució de l'ió Ag(I) per altres cations que també poguessin tenir coordinació lineal, i que per tant poguessin presentar el mateix tipus d'estructura que el nou òxid $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$. A més a més, també es van fer assaigs de síntesi de substitució amb altres cations que poguessin donar lloc a una estructura semblant a la de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ però amb tots els cations amb entorn pla-quadrat, és a dir una estructura a on totes les vacants d'oxigen estiguessin ocupades. Aquesta hipotètica estructura seria idèntica a l'estructura del PdO ⁵⁹, però amb un doblat de la cel·la en les tres direccions, en cas que els diferents metalls s'ordenessin.

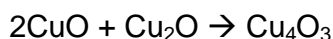
5.2.1 Assaigs de síntesi de la Paramelaconita (Cu_4O_3)

L'exemple més clar de síntesi d'un possible òxid isoestructural que calia assajar era la de la paramelaconita, l'òxid que havíem emprat com a model estructural de partida per a la resolució de l'estructura de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$. L'interès d'aquesta deriva sobretot en l'estudi de les seves propietats per tal de comparar-les amb les obtingudes per $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$. La paramelaconita existeix com a mineral, però la seva abundància és petita. Existeix una síntesi descrita, si bé el mètode emprat no és

senzill ni s'obté el producte pur. Per tot això, calia avaluar l'aplicació del senzill mètode de coprecipitació per la preparació d'aquest òxid de coure.

5.2.1.1. Antecedents bibliogràfics sobre la síntesi de Cu_4O_3

La reacció :



no té lloc a temperatura i pressió normal, i donat que l'increment de volum de la reacció és $\Delta V = 6.6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$, la reacció és encara menys favorable a pressions elevades.

Long i Petford-Long⁸¹ varen descriure la formació de Cu_4O_3 per descomposició de CuO sota el feix electrònic en un TEM. L'elevat grau de buit i l'augment local de la temperatura pel bombardeig electrònic provoquen la reducció parcial de la tenorita. Aquest mètode però, no sembla fàcil d'escalar per a la producció de suficient quantitat de Cu_4O_3 per a la seva caracterització.

En l'únic procediment pròpiament sintètic descrit a la bibliografia⁸² s'aconsegueix obtenir Cu_4O_3 en un rendiment del 35% (la resta eren Cu_2O , 27% i CuO , 38%). A part de l'elevada quantitat d'impureses que s'obtenen, el mètode sintètic no és senzill. La síntesi consisteix en fer una extracció de coure metàl·lic o òxids de coure en un Soxhlet amb amoníac. Els millors resultats es varen obtenir fent la reacció a partir de Cu o Cu_2O en presència d'aire. Inicialment es forma un sòlid blau (amino-complex de coure) que envelleix a un sòlid negre que ja conté Cu_4O_3 . La reacció dura de entre 2 a 5 dies a una temperatura de 100°C .

En aquest article els autors parlen també d'altres mètodes de síntesi que han estat assajats sense èxit per diferents autors: reducció de CuO amb gasos reductors o alt buit, oxidació controlada de Cu_2O , oxidació de coure metàl·lic o aleacions de coure⁸³, o síntesi hidrotermal.

Un cop vists els antecedents i l'experiència obtinguda de la preparació de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ ens vam plantejar la possibilitat d'estendre el mètode sintètic emprat en aquell cas per a la síntesi de Cu_4O_3 .

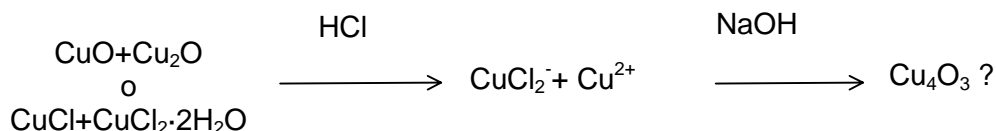
5.2.1.2 Assaig de síntesi de Cu_4O_3 per coprecipitació amb NaOH.

Com ja s'ha explicat en l'anterior capítol, la síntesi de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ es va dur a terme a partir de la coprecipitació en medi bàsic d'una dissolució inicial de Ag^+ i Cu^{2+} , obtinguda per dissolució dels respectius nitrats. En el cas del Cu_4O_3 el mateix mètode no podia ser emprat donat que no existeix el nitrat de coure (I). Va ser per això que en els assaigs que aquí es presenten el Cu(I) es va intentar generar in situ.

Tanmateix, abans de passar als resultats seria convenient fer algunes consideracions sobre el comportament del Cu(I) en medi aquós:

L'ió més estable de coure en dissolució aquosa es el Cu(II). Les oxisals de Cu(I) que existeixen, com ara el Cu_2SO_4 dismuten, donant Cu(II) i Cu^0 , i d'altres com el CuNO_3 o el CuF ni existeixen (es pot dir que en general no existeixen aquells compostos amb anions provinents d'àcids forts, al contrari del que passa amb el Cu(II)). Els únics compostos de Cu(I) estables són aquells que són insolubles, que tenen un enllaç amb força caràcter covalent (halurs, CuCN , Cu_2O o Cu_2S), o en els que el Cu(I) es troba estabilitzat en complexos de coordinació. Per tot això, sembla de difícil aplicació aquest mètode sintètic, fet que fa preveure els resultats que a continuació es presenten.

Donat que les úniques sals estables de Cu(I) en aigua són aquelles que són insolubles, vam intentar dissoldre-les primer afegint un agent complexant: àcid clorhídric. Vam assajar aquesta síntesi partint tant dels clorurs de Cu (I) i (II) com dels òxids. Un cop dissoltes l'estratègia de síntesi va ser la mateixa que la seguida per l'òxid de coure i plata, la coprecipitació amb base. Les reaccions que es volien dur a terme eren:



Així doncs vam dissoldre els clorurs en una dissolució que contenia 4ml de HCl (37%) i 2ml d'aigua destil·lada. La dissolució va adquirir un color verd-groguenc. Vam afegir NaOH 3M fins a pH=14 (20 ml) i vam filtrar i rentar fins a pH neutre de les

aigües mares. El precipitat obtingut era de color mostassa. Un cop tractat a 95°C durant 12 hores es va tornar verd fosc. L'anàlisi per difracció de RX de pols del producte sense tractar tèrmicament ens mostra que el que tenim bàsicament és una barreja de cuprita i tenorita i un hidroxiclurur de coure (II), tal com es veu en la figura 5.1. En tractar-lo a 95°C el Cu_2O s'oxida quedant com a únics productes la tenorita i l'hidroxiclurur de coure (II). Sembla ser doncs, que en les condicions de reacció assajades aquest mètode no és efectiu per a la síntesi de la paramelaconita ja que els òxids de Cu(I) i (II) precipiten per separat i no conjuntament. De totes formes cal notar que sí que s'ha format òxid de coure (I) quan no s'ha fet tractament tèrmic, encara que la síntesi s'hagi dut a terme en medi aquós, fet esperançador en quant a la possibilitat de preparar òxids de Cu(I) en medi aquós. L'estabilitat cinètica dels ions de Cu(I) és suficient com per a permetre-ho.

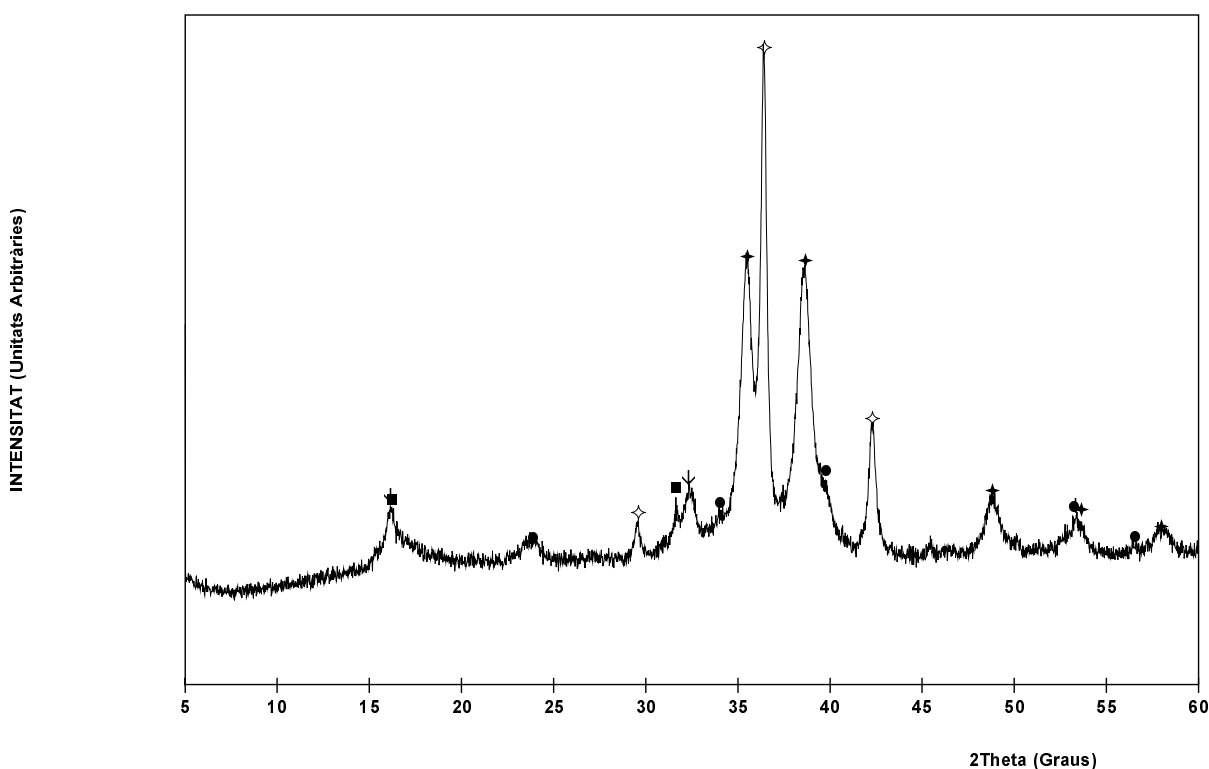
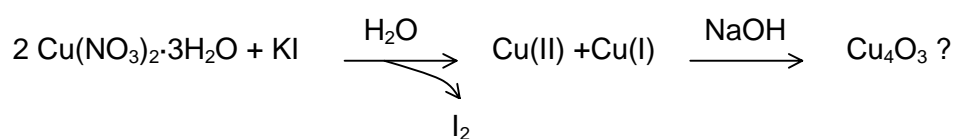


Figura 5. 1 Diffractograma del producte obtingut per coprecipitació d'una dissolució de clorurs de Cu(II) i Cu(I) en medi bàsic prèviament al tractament tèrmic. \downarrow $\text{Cu}_{46}\text{Cl}_{24}(\text{OH})_{68}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (PDF Number (3)230950), \triangle Cu_2O (PDF Number 99-050667), \blacklozenge CuO (PDF Number (2)410254), \bullet $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (PDF Number (2)350505), \blacksquare $\text{CuCl}_2\cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ (PDF Number (2)770116)

5.2.1.3 Assaig de reducció de Cu(II) amb iodur

Per una altra banda es van fer assaigs de generació in situ de Cu(I) a partir d'una dissolució que contenia Cu(II) afegint-hi un agent reductor en proporció estequiomètrica 2:1. Es va triar el iodur, que és conegut com a agent reductor suau. Un cop obtinguda la dissolució amb quantitats estequiomètriques de Cu(I) i Cu(II) faríem la coprecipitació dels mateixos en medi bàsic.

La reacció que volíem dur a terme era:



És conegut que l'estabilització del Cu(I) per part del iodur en medi aquós té lloc amb la precipitació de CuI sòlid. Tanmateix, l'addició d'hidròxid no va ser suficient per assolir la formació de l'òxid de valència mixta. El producte final obtingut era essencialment CuO i $\text{Cu}(\text{OH})_2$, fins i tot abans del tractament tèrmic (veure fig. 5.2).

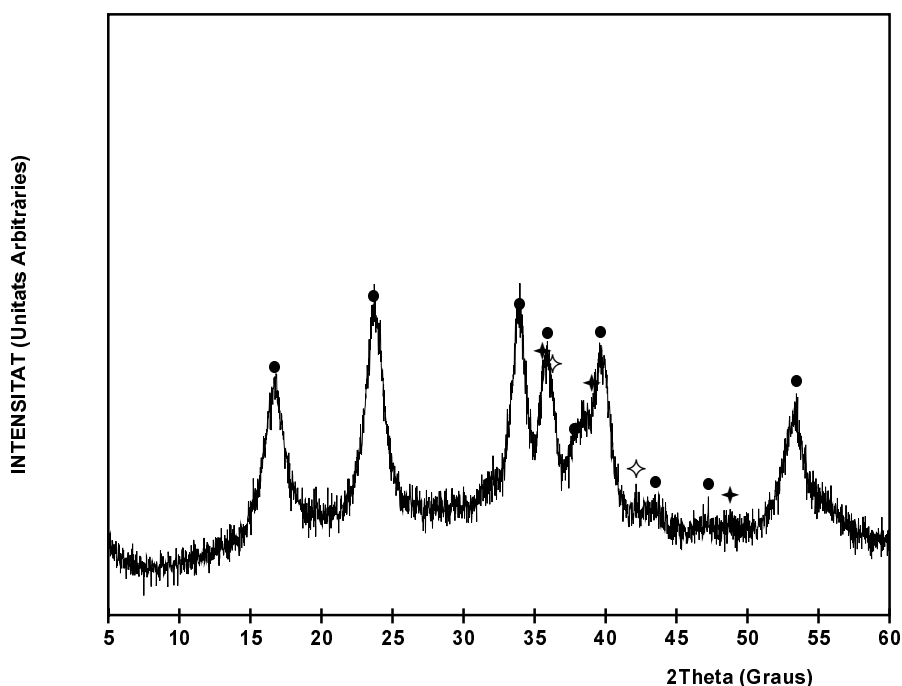


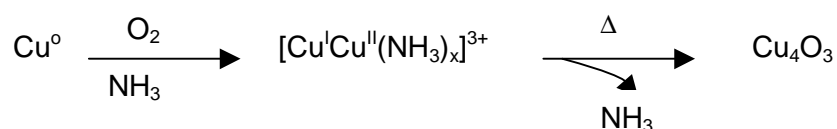
Figura 5. 2 Diffractograma del producte obtingut per coprecipitació d'una dissolució de Cu(II) reduïda amb iodur en medi bàsic. ◆ Cu_2O (PDF Number 99-050667), ♣ CuO (PDF Number (2)410254), ● $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (PDF Number (2)350505).

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

Donat el coneixement anterior del comportament de CuO a elevades temperatures (1000°C) en aire, a on aquest, en presència de LiOH·H₂O es va reduir per formar òxids mixts de Li, Cu (I) i Cu (II): LiCu₃O₃ i LiCu₂O₂, vàrem pensar en la possibilitat d'aconseguir la reducció parcial de CuO a 1000°C per donar Cu₄O₃. Aquesta reducció de l'òxid de coure a temperatures extremes ha estat també descrita anteriorment en la bibliografia ⁵². Tanmateix, aquesta reducció parcial del Cu(II) no té lloc en tractar el CuO a 1000°C en aire durant 120h. El CuO en absència d'altres compostos és estable en les condicions assajades.

5.2.1.5 Assaig de síntesi de Cu₄O₃ per oxidació de Cu en NH₃

Com ja s'ha esmentat, l'únic antecedent bibliogràfic ⁸² sobre la síntesi de la paramelaconita es basa en la reacció de coure metàl·lic en amoníac i oxigen en un Soxhlet. Nosaltres vàrem intentar fer una síntesi semblant basant-nos en la mateixa idea. Les reaccions que pensàvem que podien tenir lloc eran les següents:



A part d'aquest procediment, nosaltres també vàrem provar com a alternativa l'addició de NaOH en el darrer pas.

Així doncs el procediment seguit va ser la introducció d'una placa de coure metàl·lic, d'elevada puresa (Goodfellow, 99.9%) en amoníac. En afegir el NH₃ la dissolució es torna blava (presència d'amminocomplexes de coure) de manera immediata, el procés s'accelera molt amb agitació de la dissolució, per l'augment de la concentració d'oxigen. Tant si afegim NaOH en aquest moment, i deixem evaporar l'amoníac, com si el deixem evaporar sense l'addició de NaOH, els únics productes de reacció han estat el CuO i el Cu(OH)₂, tal com es mostra en la figura 5.3. Sembla

ser doncs, que amb aquest mètode assajat no hem aconseguit ni tant sols l'obtenció de productes de Cu(I).

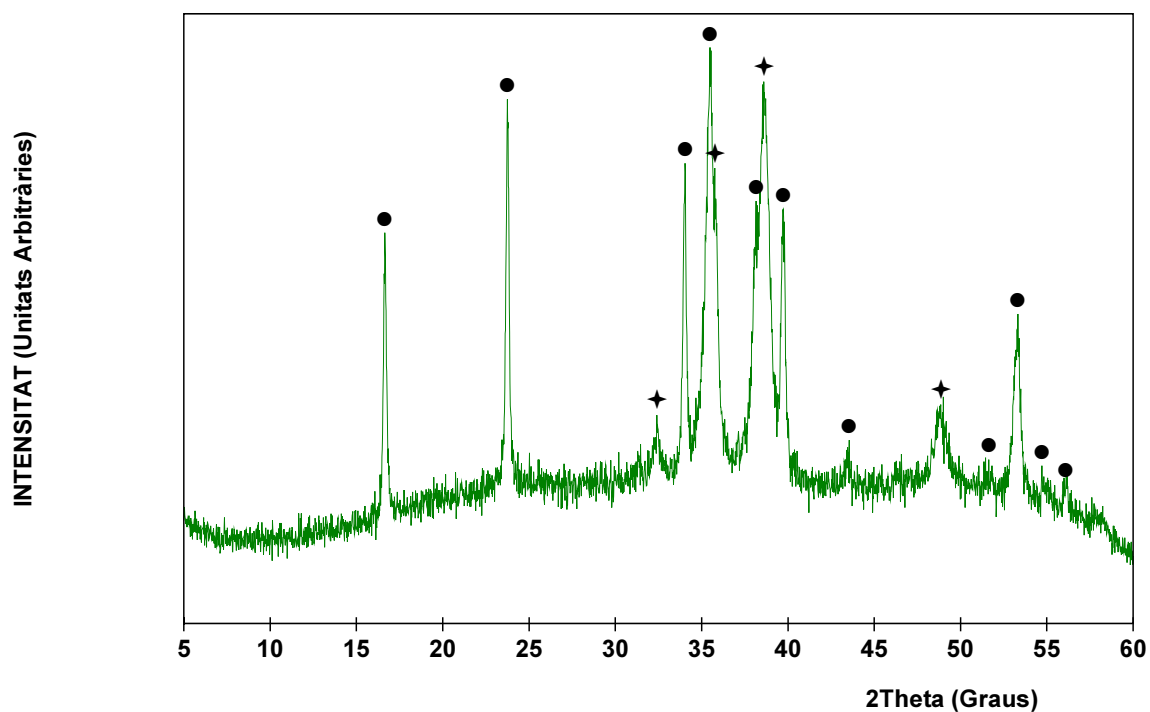


Figura 5. 3 Difractograma del producte obtingut per oxidació d'una placa de Cu amb oxigen en medi amoniacal: ◆ CuO (PDF Number (2)410254), ● Cu(OH)₂ (PDF Number (2)350505).

Fins al moment doncs, cap dels mètodes assajats ens han portat a l'obtenció de la paramelaconita. En els mètodes de coprecipitació en medi aquós, donada la inestabilitat del Cu^+ , s'ha de buscar primer la via per obtenir aquest ió de manera estable en dissolució. Les sals estables de Cu(I) són majoritàriament insolubles en aigua, i l'alternativa podria ser la utilització de solvents més apolars, que permetessin la dissolució d'aquestes. En quant a la generació de Cu(I) in situ, es podria assajar l'ús d'altres reductors (la reducció electroquímica ha estat ja assajada anteriorment sense donar resultats).

5.2.2 Assaigs de síntesi de $\text{Hg}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$

Donades les similituds que ja s'han esmentat a la introducció entre l'ió Ag(I) i el Hg(II) pel que fa tant a la seva coordinació com als seus radis iònics, vàrem pensar d'intentar preparar un òxid mixt de coure i mercuri, ja que no existeix tampoc cap òxid ternari de mercuri i coure a la bibliografia. Tanmateix, cal tenir en compte, que donat el més elevat estat d'oxidació del mercuri en comparació amb la plata, l'estructura no pot ser de cap manera igual a la de l'òxid $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$. A més a més per compensació de càrregues, l'hipotètic òxid mixt de mercuri i coure, ni tan sols tindria el mateix contingut d'oxigen.

L'únic mètode de síntesi que nosaltres hem assajat en aquest cas ha estat la coprecipitació amb NaOH de Hg(II) i Cu(II) . Els reactius inicials emprats han estat HgCl_2 (0.1833g) i $\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.1632g). Aquests s'han dissolt en 10 ml d'aigua i s'han precipitat amb 20ml de NaOH 3M. Com a resultat s'obté un precipitat de color verd-groguenc, que es deixa en agitació durant tota la nit. Aquest precursor enfosqueix per donar lloc a un sòlid marró, que es filtra i renta amb aigua. La difracció de RX d'aquest sòlid (figura 5.4) ens mostra la presència de HgO , CuO i Cu(OH)_2 que resta encara sense deshidratar. La cristal·linitat de l'òxid de mercuri és bastant elevada.

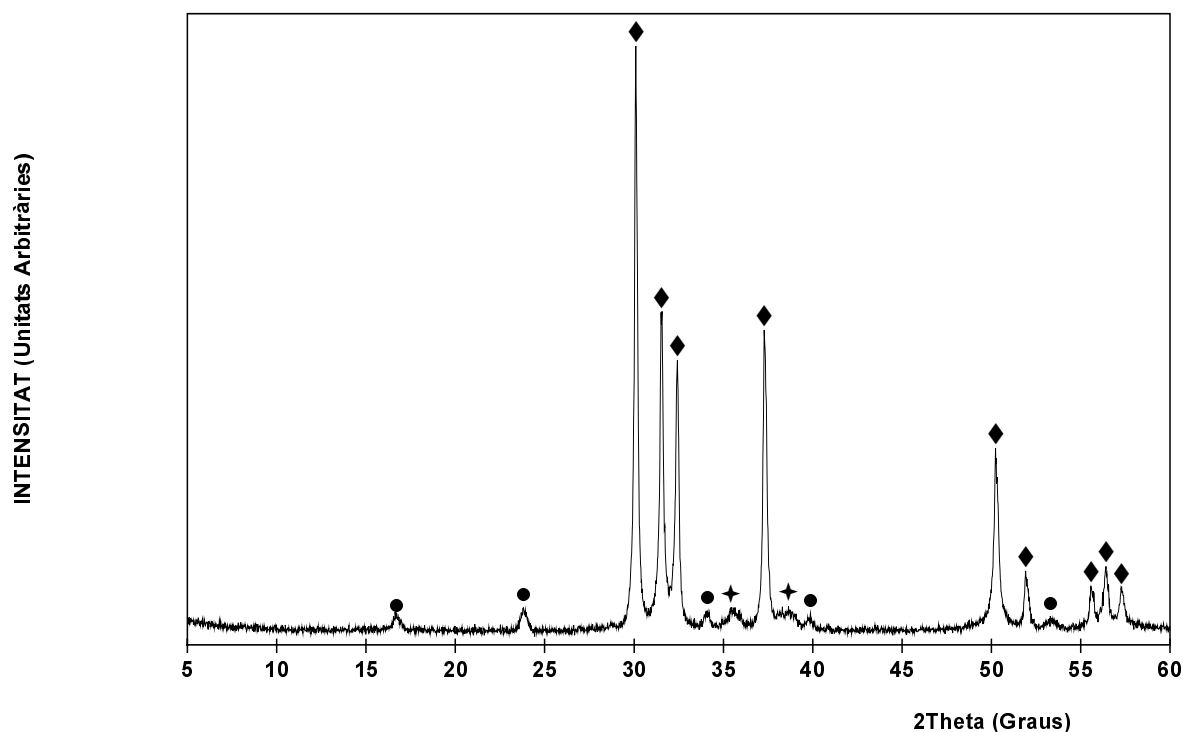


Figura 5. 4 Difractograma del producte obtingut per coprecipitació de HgCl_2 i $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ amb NaOH : ◆ CuO (PDF Number (2)410254), ● $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (PDF Number (2)350505), ◆ HgO (PDF Number 97 371469)

Segons aquests resultats, sembla ser que, en aquestes condicions, els hidròxids de Cu i Hg precipiten per separat. També es dedueix que l'hidròxid de mercuri es deshidrata i cristal·litza més fàcilment encara que el de coure. La causa de que no es formi un òxid mixt d'aquest dos cations podria ser tant la possible diferència dels pK_a dels dos compostos, com la manca d'estabilitat del òxid mixt. Si bé en aquest cas sí que existeixen antecedents d'òxids complexes de Cu i Hg encara que sempre amb altres cations presents a l'estructura. 8,84-90

5.2.3 Assaigs de síntesi de $\text{Au}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$

Com en el cas del coure i la plata, no existeixen a la bibliografia referències de cap òxid ternari d'or i coure, tan sols es troben algunes d'òxids superconductors que contenen altres cations a la seva estructura a més del or i del coure^{19-22,91}. Va ser per això que vam pensar en aplicar el mateix mètode de síntesi aplicat a $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ a aquest sistema. L'estat d'oxidació més freqüent d'aquest metall, tret de l'estat

metàl·lic, és Au(III) ¹⁸. Aquest catió té típicament coordinació pla-quadrada, i un radi iònic gairebé idèntic al de la Ag(I) amb coordinació lineal (radi cristal·lins: Ag(I), 0.81 Å; Au(III), 0.82 Å)¹⁰. Donades aquestes similituds, hom podria preveure una estructura molt similar a la del nou òxid Ag₂Cu₂O₃ on els cations de Au(III) ocupessin les posicions dels de Ag(I) i afegint els O necessaris per tenir la coordinació pla-quadrada.

Vam partir de 20.6mg d'or metàl·lic que vam dissoldre amb aigua regia. Com a resultat vam obtenir una dissolució de color groc, que presumiblement conté [AuCl₄]¹⁸. Sobre aquesta dissolució vam afegir 25.2mg de Cu(NO₃)₂·3H₂O, per tenir quantitats estequiomètriques dels dos cations. Com a base vam addicionar NaOH 3M, fins a pH=14, obtenint-se un precipitat de color marró molt fi. Vam filtrar el sòlid amb el sistema de microfiltració amb filtres de nitrat de cel·lulosa de 0.45µm de diàmetre de porus. El rendiment de la reacció va ser molt baix. En fer difracció de RX d'aquest producte veiem que es tracta d'un producte bastant amorf, a on tan sols es distingeixen de manera clara els pics corresponents a CuO (PDF Number (2)410254). En observar aquesta mostra al microscopi electrònic de transmissió es veu que la majoria de cristalls són molt petits. Hi ha bàsicament dos tipus de cristalls: uns de foscos, i que majoritàriament segons l'anàlisi per EDX contenen només or i que no difracten els electrons, i uns altres de més primers i transparents, que pràcticament no donen senyal en EDX. Així doncs, la presència de CuO (detectat per difracció de raigs X) i de cristalls que només contenen or (detectat per EDX) indiquen que aquest mètode sintètic no ha estat útil en les condicions assajades per a la preparació d'òxids mixts d'ambdós metalls.

5.2.4 Assaigs de síntesi de Ni₂Cu₂O₄

El Ni(II) presenta molta variabilitat pel que fa a nombres de coordinació. Encara que els complexos amb Ni(II) octaèdric són majoritaris, n'hi ha on és tetraèdric, pla-quadrat, bipiràmide trigonal o piràmide de base quadrada ⁹². En aquesta síntesi vam pretendre preparar un compost amb estructura similar a la que prevèiem per a l'òxid mixt d'or i coure. En aquest punt cal fer notar que el radi iònic del níquel(II) pla-quadrat (0.63 Å) es comença a separar del radi de la plata(I) lineal (0.81 Å).

En aquest cas, sí que existeixen antecedents bibliogràfics d'òxids mixts de coure i níquel del tipus $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ ^{93,94}, Ni_2CuO_3 ⁹⁵, si bé ni l'existència real d'òxids mixts de Cu i Ni ni les respectives estructures són clares. A més a més, l'òxid de níquel, NiO, té una estructura tipus NaCl, mentre que el CuO té una estructura tipus PtS ⁹⁶, fet que fa difícil de creure en una dissolució sòlida d'ambdós òxids.

En aquest apartat es descriu l'assaig de síntesi de NiCuO_2 , mitjançant el mètode emprat en tots els casos, la coprecipitació amb NaOH. Es van dissoldre 0.5656g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i 0.4698g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en 2 ml d'aigua destil·lada. La dissolució resultant es va afegir sobre 4.2ml de NaOH, apareixent de manera immediata un precipitat de color blau elèctric (típic de $\text{Cu}(\text{OH})_2$). La presència de l'hidròxid de coure queda confirmada pel difractograma d'aquest sòlid (veure figura 5.5)

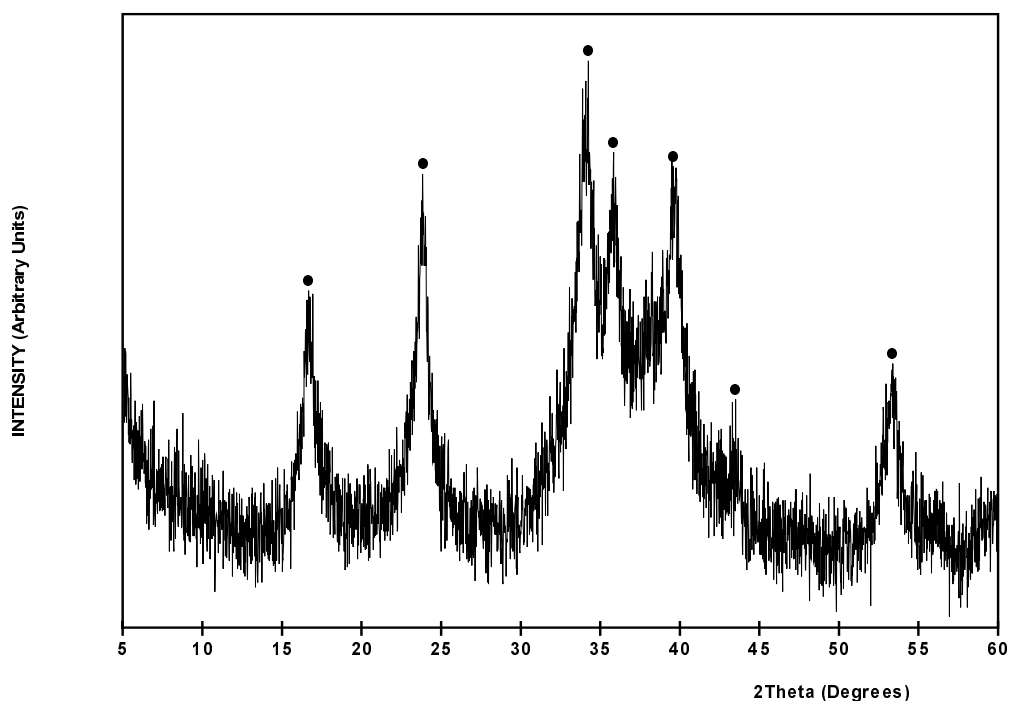


Figura 5. 5 Difractograma del sòlid obtingut per coprecipitació dels nitrats de Cu(II) i Ni(II) amb NaOH (sòlid sense tractar tèrmicament). ● $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (PDF Number (2)350505).

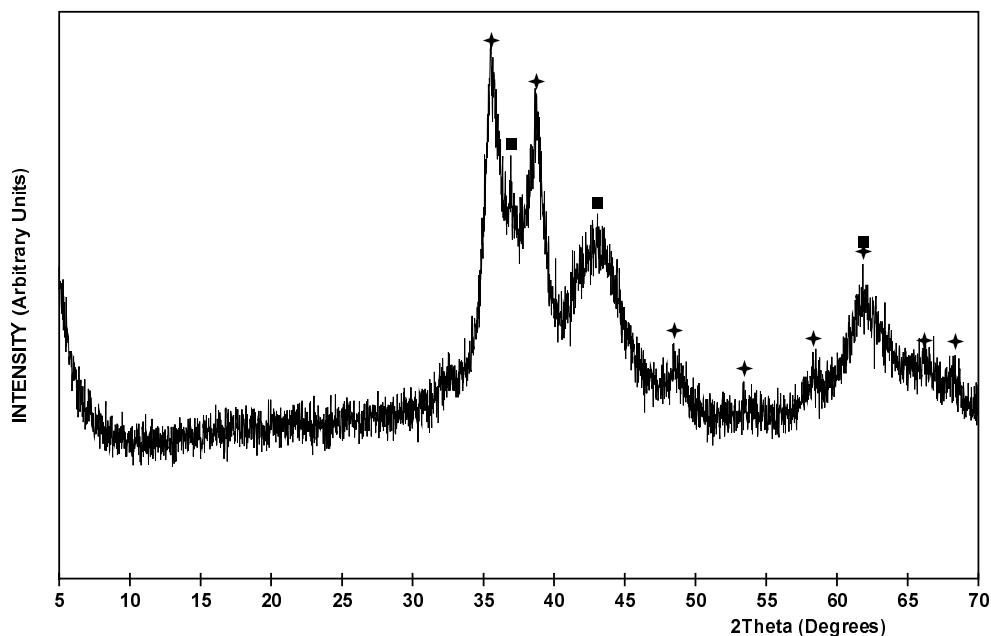


Figura 5. 6 Difractograma del sòlid obtingut per coprecipitació dels nitrats de Cu(II) i Ni(II) amb NaOH tractat a 250°C durant 12 hores. ◆ CuO (PDF Number (2)410254), ■ NiCuO₂ (PDF Number 060720) o Ni₂CuO₃ (PDF Number 400959).

En el difractograma del sòlid tractat a 250°C (figura 5.6), s'observa que el Cu(OH)₂ ja s'ha deshidratat, donant lloc a CuO, i d'altra banda, comencen a apreciar-se els pics corresponents a l'òxid ja conegut de Ni i Cu. No és clar si aquest sòlid és NiCuO₂ o Ni₂CuO₃, ja que els patrons de difracció d'aquests dos òxids només difereixen en la relació d'intensitat dels pics. En aquest cas la cristal·linitat del sòlid no és suficientment elevada com per a poder discernir entre ambdós compostos. De tota manera, creiem que és molt possible que l'òxid obtingut sigui Ni₂CuO₃, donada l'elevada quantitat de CuO que s'aprecia en el difractograma, i el fet que les anàlisis per EDX dels cristalls (veure fig. 5.7), ens mostren la presència de Ni i Cu majoritàriament en proporció 2:1.

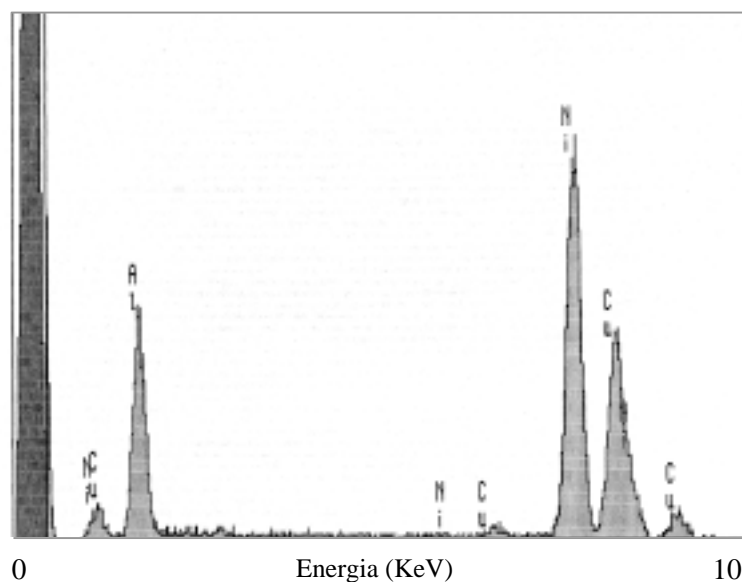


Figura 5. 7 Espectre de EDX d'un microcristall de l'òxid de Ni(II) i Cu(II) obtingut per coprecipitació dels corresponents nitrats.

5.3 ASSAIGS DE SÍNTESI DE LA SÈRIE $\text{Ag}_2\text{M}_2\text{O}_3$

D'altra banda s'han fet estudis de síntesi de noves fases que poguessin estar relacionades amb el nou òxid $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, amb una substitució del Cu(II) per un altre catió. Si hom mira quins metalls en estat d'oxidació +2 presenten coordinació pla-quadrada i tenen un radi atòmic semblant al Cu(II) (0.71\AA) trobem com a cations més propers el Pt(II) que, amb coordinació pla-quadrada, té un radi de 0.74\AA i el Pd(II) amb un radi de 0.78\AA ¹⁰. Aquests dos cations però, tenen l'inconvenient de la seva elevada noblesa. Amb un radi una mica més petit (0.63\AA) hi ha també el Ni(II). Donat el fet que no es coneixen nitrats de Pt(II), només es van assajar les substitucions de Cu(II) per Ni(II) o Pd(II).

5.3.1 Assaigs de síntesi de $\text{Ag}_2\text{Ni}_2\text{O}_3$

Pel que fa a la substitució de Cu(II) per Ni(II) cal esmentar que existeix ja un òxid de plata i níquel: AgNiO_2 , si bé aquest òxid conté Ni(III), que presenta en la estructura una coordinació octaèdrica⁹⁷. Aquest òxid va ser preparat per reacció en estat sòlid de AgNO_3 i NaNiO_2 al buit a 250°C . Sorprenentment, sota aquestes condicions no és dona la reducció de la Ag(I) cap a plata metàl·lica, possiblement per la presència del Ni(III), i per una possible major estabilitat tèrmica d'aquest compost.

En el nostre cas, i per la síntesi d'un òxid mixt de Ag(I) i Ni(II), vam partir dels nitrats dels dos metalls. Vam dissoldre 0.535g de AgNO_3 i 0.916g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en la mínima quantitat de aigua destil·lada (2 ml) i li vam afegir 4 ml de NaOH 3M amb forta agitació.

El difractograma del sòlid obtingut un cop filtrat, rentat i assecat a 95°C o bé tractat a 200°C durant 47 hores es presenta a la figura 5.8.

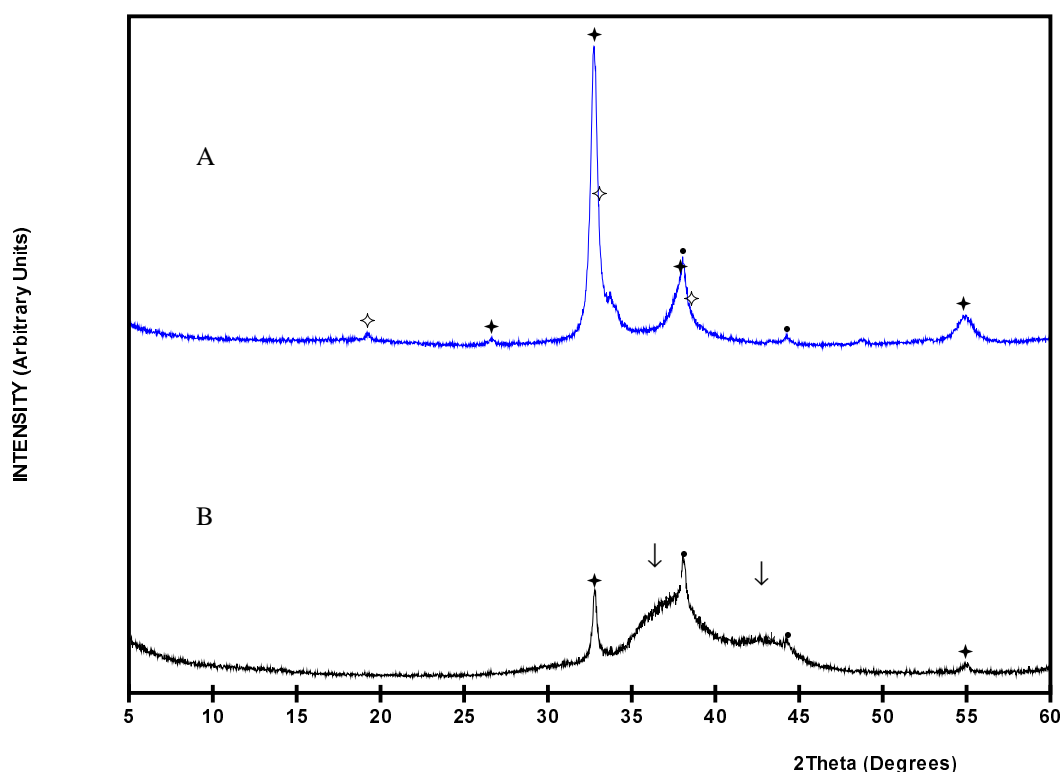


Figura 5. 8 Difractograma del producte obtingut per coprecipitació d'una dissolució de nitrats de Ag(I) i Ni(II) en medi bàsic A) tractat a 95°C i B) tractat a 200°C . ↓NiO (PDF Number 441159) , ◆Ni(OH)₂ (PDF Number 140117), ◆ Ag₂O (PDF Number 430997), ● Ag (PDF Number 040783)

Es pot observar que en el sòlid tractat només a 95°C s'obté majoritàriament òxid de plata, plata metàl·lica i $\text{Ni}(\text{OH})_2$, mentre que en tractar el sòlid a 200°C l'hidròxid de níquel comença a deshidratar donant NiO , que a aquesta temperatura encara no cristal·litza. A més a més a aquesta temperatura es dona també la descomposició de l'òxid de plata per donar plata metàl·lica. En cap cas, no s'observa la presència de cap fase cristal·lina que ens pogués donar indicatiu de la presència d'un òxid mixt de plata i níquel ben cristal·litzat.

5.3.1.1 Assaigs de substitució parcial de Cu per Ni

S'han fet assaigs de substitució parcial de Cu per Ni en l'òxid $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$. Les composicions assajades en aquest cas han estat $\text{Ag}_2\text{Cu}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ i $\text{Ag}_2\text{Cu}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$. El mètode de síntesi emprat ha estat la coprecipitació amb sosa d'una dissolució aquosa contenint les quantitats estequiomètriques necessàries de AgNO_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ per preparar 0.3g de $\text{Ag}_2\text{Cu}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($x=0.2$ i 0.4). El sòlid resultant en ambdós casos, un cop envellit, no és negre, sinó marró. Els difractogrames dels productes obtinguts (figura 5.9) ens mostren la presència de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, indicant que el catió Ni (II) no s'insereix dins l'estructura. A més a més es detecten també $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ i Ag_2O .

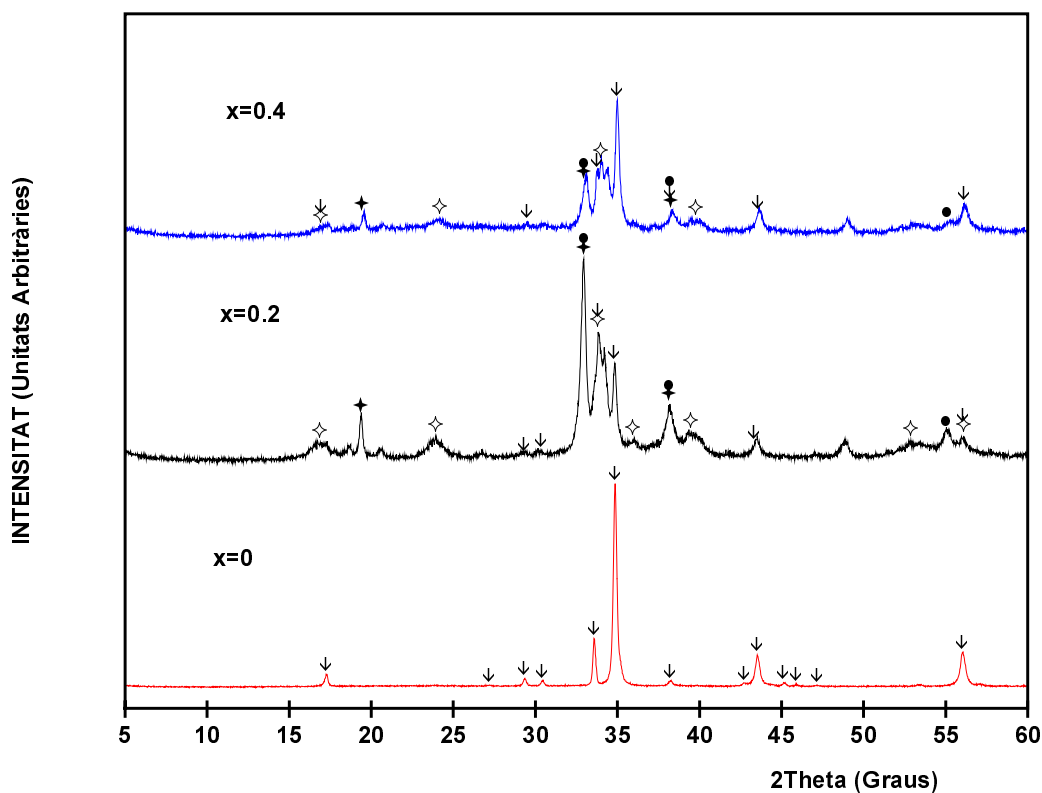


Figura 5. 9 Difractograma de raigs X dels productes obtinguts per coprecipitació de nitrats de Ag(I), Cu(II) i Ni(II) amb estequiometries $\text{Ag}_2\text{Cu}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$. \diamond $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (PDF Number 130420); \blacklozenge $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (PDF Number 140117); \bullet Ag_2O (PDF Number 751532); \downarrow $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$.

5.3.2 Assaigs de síntesi de $\text{Ag}_2\text{Pd}_2\text{O}_3$

Com ja s'ha vist en l'anterior capítol el PdO té una estructura molt semblant a la de l'òxid $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, però amb tots els cations en coordinació pla-quadrada. A més a més, tal com ja s'ha dit al començament del punt 5.3, els radis iònics de Pd^{2+} i Cu^{2+} no difereixen gaire. Per això és fàcil d'imaginar-se un possible òxid isoestructural amb $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ canviant el core per pal·ladi.

Per tal de preparar un òxid mixt de plata i pal·ladi emprant també el mètode de la coprecipitació en medi bàsic, hem de tenir en primer lloc una sal soluble de cadascun dels cations. El $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ i el PdCl_2 són les dues úniques sals solubles de pal·ladi (II) comercials, tanmateix el PdCl_2 no ens serveix en aquest cas, ja que

precipitarien els clorurs de plata, que són insolubles. El $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ en dissoldre s'hidrolitza formant-se un gel marró, $\text{PdO}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ⁹⁸, fins i tot a $\text{pH}<1$. Per tot això no sembla possible la síntesi d'aquest hipotètic compost fent servir el mètode de coprecipitació en medi aquós.

5.4 CONCLUSIONS

En aquest capítol es presenten intents de síntesi de fases que hipotèticament podrien estar relacionades amb el nou òxid $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, en substituir el coure o la plata per nous cations que compleixin certs requisits de coordinació i de radi iònic. Les substitucions assajades han estat les de l'ió Ag^+ per Cu^+ , Hg^{2+} , Au^+ o Ni^{2+} , i del Cu^{2+} per Ni^{2+} o Pd^{2+} . En tots els casos s'ha emprat el mètode de coprecipitació en medi bàsic, si bé en el cas de la síntesi de la paramelaconita se n'han assajat altres. En cap cas s'ha aconseguit l'aïllament de noves fases mixtes, sinó que normalment s'han format els òxids binaris dels dos cations per separat. En el cas dels intents de síntesi de la paramelaconita el problema principal és l'aplicació dels mètodes de síntesi en medi aquós per la preparació d'un òxid que conté Cu^+ , inestable en aigua. Per això, alguns dels experiments realitzats es basaven en la formació in situ d'aquest catió. Una alternativa que podria donar millors resultats i que no ha estat assajada en aquest treball seria la utilització d'altres solvents.

**ASSAIGS DE SÍNTESI DE FASES
RELACIONADES AMB $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$**

Tal com hem comentat en anteriors capítols, la motivació inicial del present treball estava relacionada amb la idea de preparar superconductors d'alta T_c que continguessin plata en la seva estructura. La idea va sorgir de l'aparició dels superconductors de mercuri. Aquests compostos representen encara un rècord en quant a temperatura crítica. Tal com ja s'ha descrit a la introducció el plantejament inicial girava entorn a la substitució del mercuri per plata (veure estructura de la sèrie $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{(n-1)}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ en la fig. 1.3 en el capítol 1). En aquest capítol ens centrarem en els assaigs de síntesi d'hipotètics òxids amb estructura semblant a la fase de mercuri amb $n=1$, $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$ però substituint el mercuri divalent per plata monovalent. Per això, i per tal de compensar càrregues hem hagut de substituir també un dels baris per un catió trivalent. Així doncs en els diferents assaigs de composició que aquí es presenten, hem anat canviant els cations di- i tri-valents, mantenint sempre el coure i la plata en l'estructura. Les tres composicions assajades han estat AgLaBaCuO_4 , AgYBaCuO_4 i AgYSrCuO_4 . El mètode de síntesi emprat majoritàriament ha estat la coprecipitació en medi bàsic, si bé en algun cas s'ha fet alguna variació d'aquest mètode.

6.1 ASSAIGS DE SÍNTESI DE AgLaBaCuO_4

Es va triar com a catió trivalent per ocupar la posició B d'una perovsqüita el lantà. Aquesta substitució és bastant comú en les perovsqüites superconductores per tal de dopar-les. Com ja s'explicarà en el següent capítol, la perovsqüita simple està formada per dos cations A i B. El primer d'ells sol ser un catió gran, i adopta coordinació cuboctaèdrica, mentre que el segon té coordinació octaèdrica. Veurem també que a més hi ha certs requeriments de mida d'ambdós cations.

6.1.1 Assaig de síntesi de AgLaBaCuO_4 mitjançant el mètode de la coprecipitació en hidròxids amb la posterior deshidratació

Es va preparar una dissolució amb els quatre cations segons la composició nominal dissolent: 0.255g de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 0.2361g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 0.4232g de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i 0.1660g de AgNO_3 en 10ml d'aigua destil·lada. Es van precipitar els

diferents cations mitjançant l'addició de 1ml de NaOH 6M. El precipitat resultant, un cop filtrat i rentat era de color marró. Aquest va ser tractat a diferents temperatures: 100, 170 i 190°C.

D'altra banda, també es va fer un assaig de tractament en reflux del sòlid. En aquest cas, les mateixes quantitats van ser dissoltes en un baló que vam posar a ebullició en una manta calefactora. Un cop la dissolució va arribar a 100°C es va afegir la dissolució de NaOH 6M, fet que provoca l'aparició d'un precipitat que va evolucionar d'un color verd-marronós a negre a mesura que passa el temps. Es va deixar en reflux durant 70 hores. Igualment el sòlid va ser filtrat al buit i rentat.

A la figura 6.1 apareixen els difractogrames corresponents als productes obtinguts en les diferents condicions sintètiques.

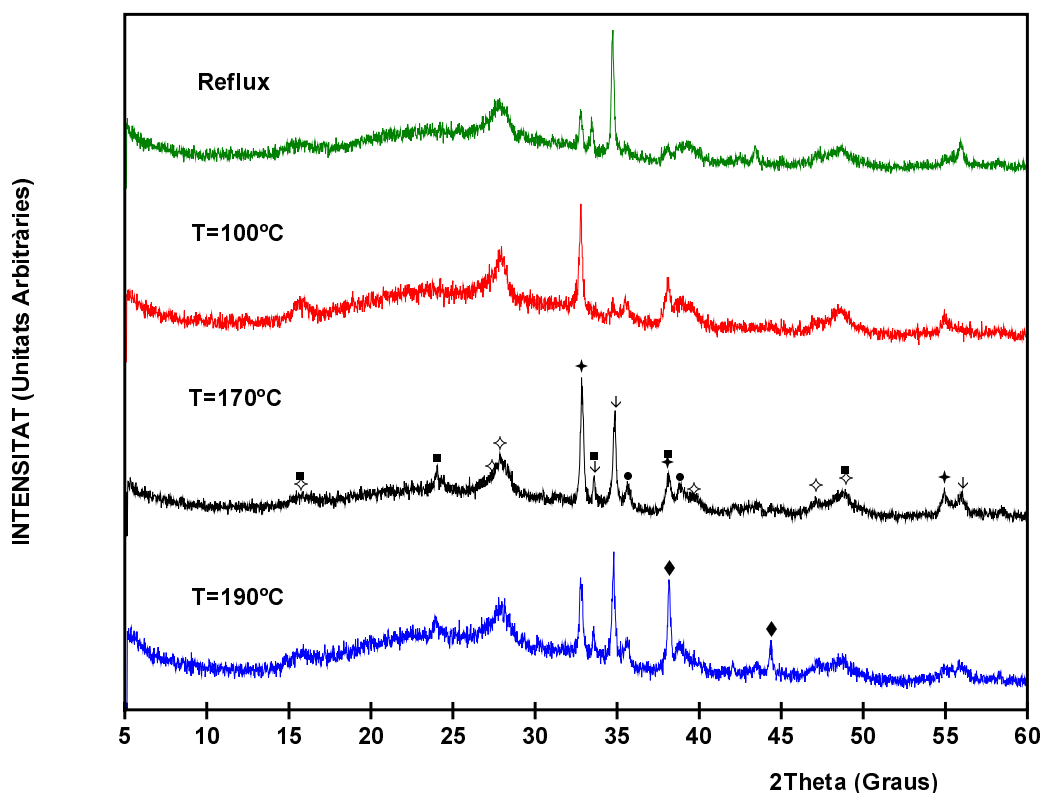
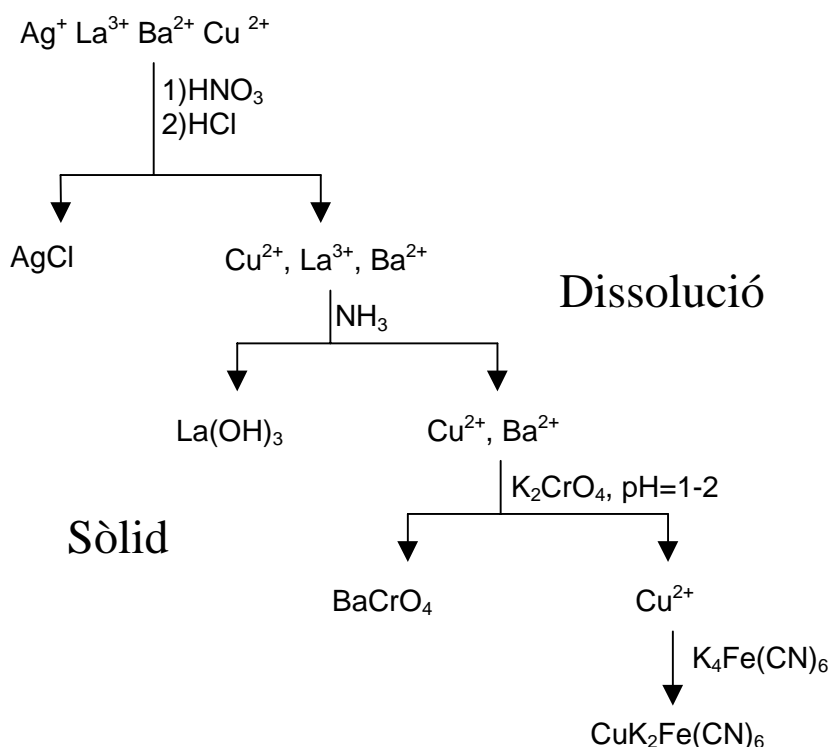


Figura 6. 1 Difractogrames dels productes obtinguts després de tractament a diferents temperatures del sòlid obtingut per coprecipitació en medi bàsic de sals de Ba^{2+} , La^{3+} , Cu^{2+} i Ag^+ . \diamond $\text{La}(\text{OH})_3$ (PDF Number 060585), \blacklozenge Ag_2O (PDF Number 411104), \blacklozenge Ag (PDF Number 040783), \bullet CuO (PDF Number 410254), \blacksquare $\text{La}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (PDF Number 460368), \downarrow $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$

Com es pot veure en aquests difractogrames, les úniques fases cristal·lines que s'obtenen són l'òxid mixt de coure i plata i Ag_2O . A més a més, en tractar el sòlid a temperatures superiors a 170°C apareix també plata metàl·lica. S'observen també pics amples assignables a precipitat amorf d'hidròxid o hidroxicarbonat de lantà. El bari no es detecta en els difractogrames, si bé la presència d'aquest catió en el sòlid va ser confirmada per anàlisi qualitativa (precipitació amb cromat):



Esquema 6. 1 Procés d'anàlisi qualitativa per a la detecció de La, Ba, Cu i Ag.

Segons aquests resultats semblaria que malgrat que tots quatre cations estan presents al sòlid, només el coure i la plata precipiten conjuntament. La resta de cations precipiten per separat, el lantà en forma d'hidròxid i el bari, segurament, com a hidroxicarbonat amorf.

Cal tenir en compte, que la coprecipitació de quatre cations a la vegada és bastant difícil, tant pels diferents pK_a dels cations, com per l'estabilitat/inestabilitat dels productes que es formin. Sembla ser en aquest cas, que sempre arribem a un

mínim energètic: l'òxid mixt de coure i plata ($\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$). La presència d'aquest no dóna lloc a l'obtenció d'altres noves fases que continguin els altres cations.

Tanmateix, es va intentar un altre mètode a més elevada temperatura per intentar d'afavorir la reacció en estat sòlid de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ i la resta d'òxids. Això és el que es descriu en el següent punt d'aquest apartat.

6.1.2 Assaig de síntesi de AgLaBaCuO_4 a partir de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, La_2O_3 i BaO .

Tal com s'ha vist en el punt anterior, la simple coprecipitació dels quatre cations no dóna lloc a l'obtenció d'un òxid o precursor que contingui els quatre cations. El que es planteja en aquest punt és la reacció en estat sòlid del nou òxid de coure i plata, $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, amb òxids de bari i lantà. Els intents anteriors d'obtenció d'òxids superconductors del tipus AgLaBaCuO_4 s'havien centrat sobretot en la reacció en estat sòlid dels òxids de plata, lantà, bari i coure amb la utilització d'altres pressions per tal d'evitar la descomposició dels òxids de plata, d'igual manera que es va fer en la síntesi dels superconductors de mercuri ^{6,7,90}. Aquests intents però no van donar mai lloc a l'obtenció dels òxids mixts desitjats. La més elevada inestabilitat tèrmica dels òxids de plata feia impossible evitar l'obtenció de plata metàl·lica en tractar els sòlids a les temperatures normals de treball en química d'estat sòlid tradicional (en general temperatures superiors a 600°C). En caracteritzar l'estabilitat tèrmica del nou òxid de coure i plata, i observar la seva més elevada temperatura de descomposició, i donat que aquest compost ja tenia la composició nominal de coure i plata desitjada en l'òxid final, vàrem decidir de fer servir l'òxid $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ com a precursor per a la síntesi de AgLaBaCuO_4 . El procediment de síntesi seguit va ser el que es descriu a continuació.

Es van pesar 0.1157g de BaCO_3 i 0.0955g de La_2O_3 (quantitats necessàries per a la preparació de 0.3g de AgLaBaCuO_4). Aquests varen ser tractats tèrmicament a 930°C durant 12 hores en una mufla per tal de descarbonatar el bari i tenir una barreja d'òxid de bari i de lantà amb una superfície més activa, que facilitessin la reacció en estat sòlid posterior. D'altra banda es varen pesar 0.1146g de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$. La barreja dels tres compostos es va moldre per tal d'homogeneïtzar-la i augmentar la superfície de contacte entre els diferents compostos. Es va col·locar la mostra en un

tub de quars segellat per una banda juntament amb un tub més prim també segellat només per una banda amb 0.2940 g KClO_3 . Aquesta quantitat de clorat, per les dimensions del tub ($l=8\text{cm}$, $r=0.4\text{cm}$) i la temperatura aplicada (500°C), és la necessària per a proveir una pressió d' O_2 d'aproximadament 70 atmosferes. Aquesta pressió ha estat calculada fent servir la llei dels gasos ideals. Finalment, es segella l'altra banda del tub de quars amb un bufador d'acetilè/oxigen i es tracta a 500°C durant 120 hores. El producte final va ser caracteritzat mitjançant difracció de raigs X. El difractograma obtingut es mostra a la figura 6.2.

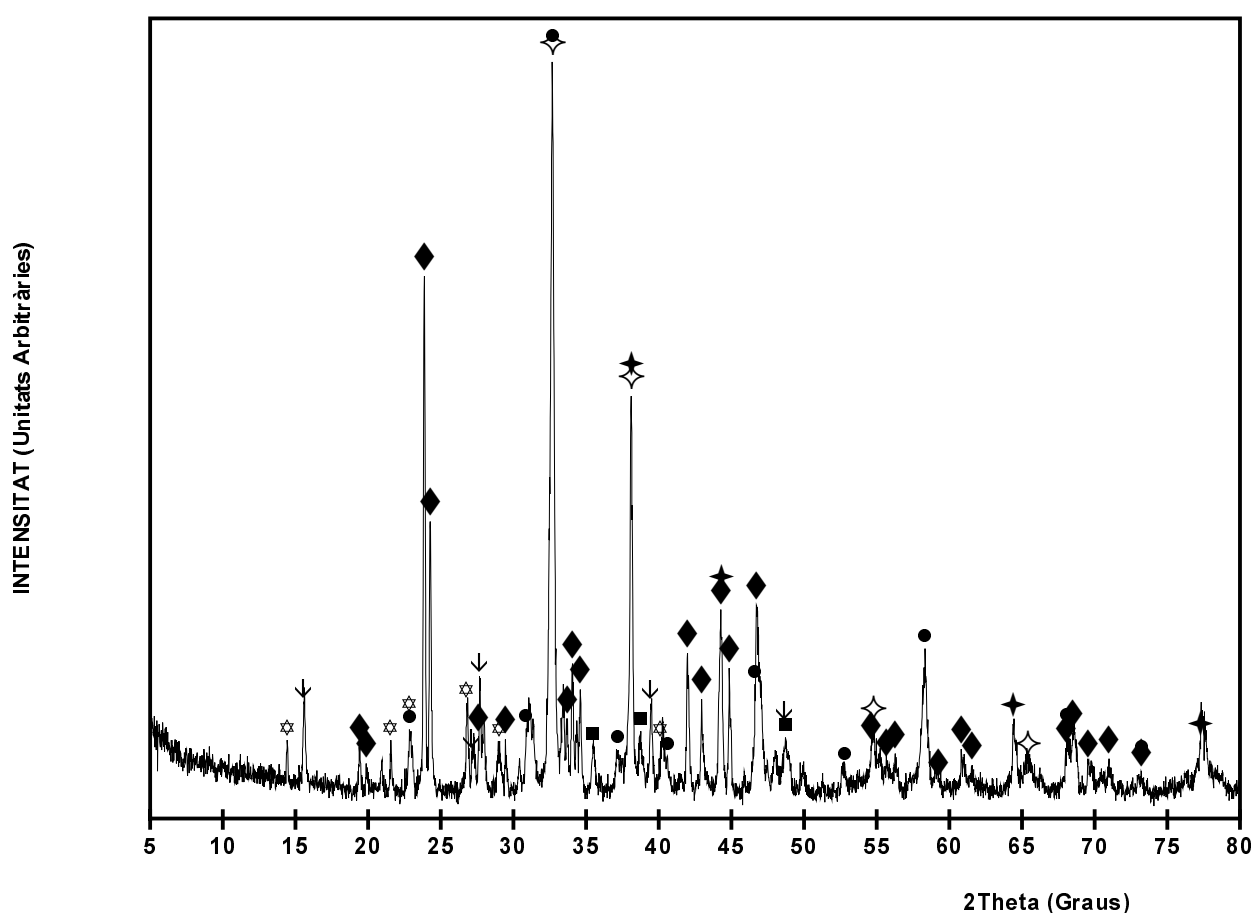


Figura 6. 2 Difractograma obtingut en tractar a 500°C una barreja de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, BaCO_3 i La_2O_3 sota 70 atm. de O_2 . ■ CuO (PDF Number 410254) ● $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13}$ (PDF Number 391415) ◇ Ag_2O (PDF Number 411104) ◆ Ag (PDF Number 040783) ↓ La(OH)_3 (PDF Number 832034) ◆ BaCO_3 (PDF Number 050378) ☆ BaB_8O_3 (PDF Number 230042).

Tal com es pot veure al difractograma de raigs X, consistent amb els resultats obtinguts en microanàlisi per EDX, el producte és una barreja polifàsica. Els

components majoritaris en són els propis reactius inicials, en el seu estat inicial: carbonat de bari i hidròxid de lantà, o bé descomposats: òxid de plata, plata metàl·lica i òxid de coure. A més a més apareix també, com a únic possible producte de reacció en estat sòlid un òxid mixt de lantà, bari i coure, de fórmula $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13}$. Es detecta també un borat de bari, provinent de la reacció del Pyrex del recipient de reacció amb el BaO.

Segons els resultats obtinguts, sembla ser que amb aquest mètode de síntesi i a la temperatura de treball emprada (500°C) no es pot evitar la formació de plata metàl·lica per descomposició de l'òxid de coure i plata. A més a més, aquesta temperatura no és suficient com per a què es doni la reacció en estat sòlid. Aquests dos fets deixen poques esperances pel que fa a la preparació de l'òxid AgLaBaCuO_4 a partir de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ i la resta d'òxids. De tota manera vam realitzar un experiment similar a 400°C . En aquest cas, i donat que es va fer servir la mateixa quantitat de clorat, la pressió d'oxigen per descomposició del KClO_3 que s'aconsegueix és d'unes 60 atmosferes. El patró de difracció de raigs X del sòlid obtingut apareix a la figura 6.3. Els resultats són similars als obtinguts a 500°C (tornem a tenir en aquest cas els reactius inicials sense reaccionar o bé descomposats (l'òxid $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$)). Segurament això es degut a que malgrat disminuir la temperatura de reacció, la pressió d'oxigen aplicada també és més baixa. Cal assenyalar que en aquest cas es detecta la presència de KCl en el difractograma, provinent de la descomposició del KClO_3 .

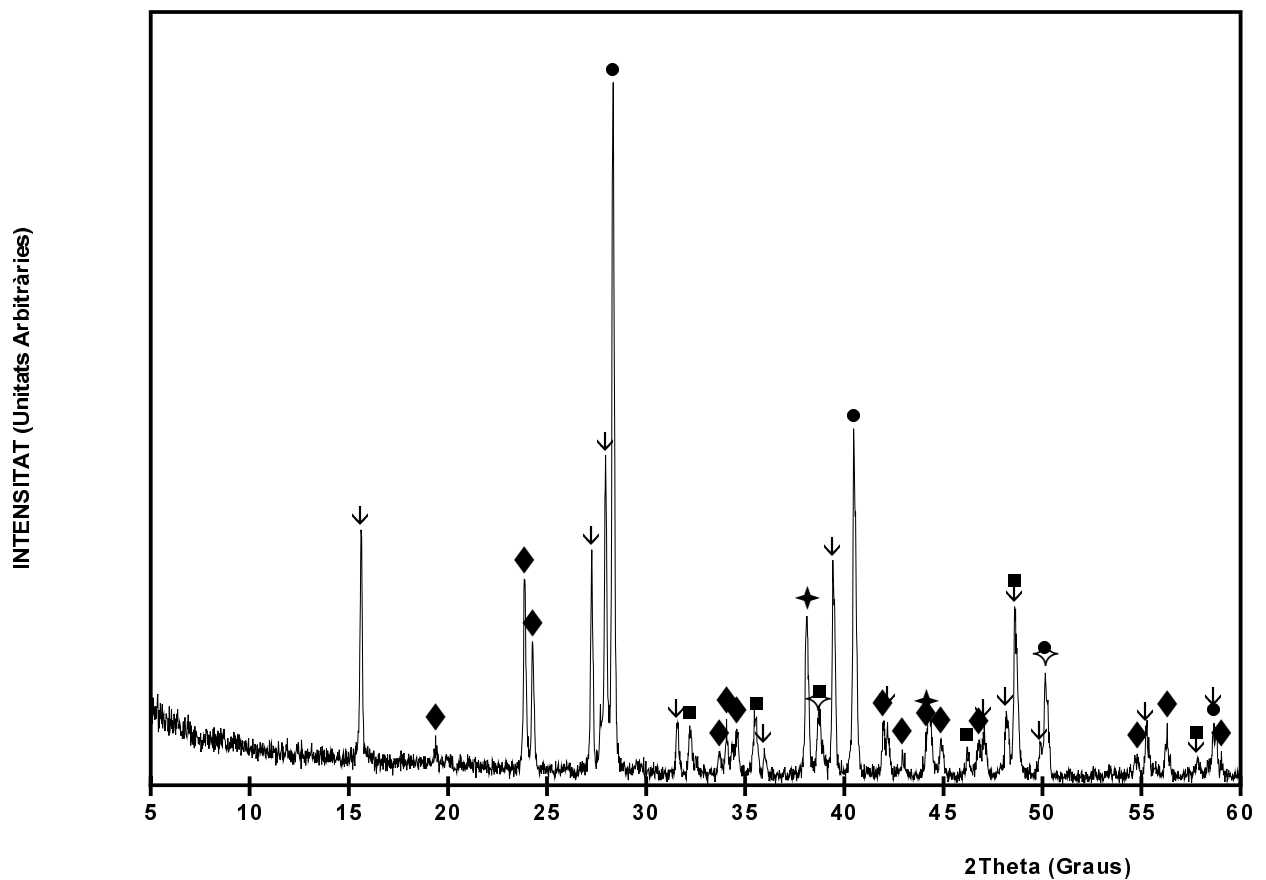


Figura 6. 3 Difractograma del producte obtingut en tractar a 400°C una barreja de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, BaCO_3 i La_2O_3 sota 70 atm. de O_2 . ■ CuO (PDF Number 410254) ● KCl (PDF Number 750296) ◇ Ag₂O (PDF Number 411104) ◆ Ag (PDF Number 040783) ↓ La(OH)₃ (PDF Number 832034) ◆ BaCO₃ (PDF Number 050378)

6.2 ASSAIGS DE SÍNTESI DE AgYSrCuO_4 i AgYBaCuO_4

Es varen assajar dues composicions emprant l'itri com a catió trivalent i bari o estronci com a cations divalents. Per a aquestes dues composicions nominals, s'han fet només assaigs preliminars exploratius per tal d'intentar estendre el mètode sintètic de la coprecipitació a sistemes més complexos.

6.2.1 Assaig de síntesi de AgYSrCuO_4

En aquesta composició es van assajar tres mètodes de coprecipitació: amb NaOH, amoníac o amb una barreja d'ambdues bases.

6.2.1.1 L'hidròxid sòdic com agent precipitant

Es van calcular els grams necessaris per obtenir una dissolució equimolar dels quatre cations: 0.3091g $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, 0.5578g $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, 0.2474g AgNO_3 , 0.3519g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Una de les mostres es va preparar amb el mètode de coprecipitació normal, és a dir, dissolent les sals en 4 ml d'aigua i precipitant-les de nou amb 4ml més de NaOH 3M. El sòlid resultant va ser filtrat al buit i netejat amb aigua destil·lada. Es va tractar tèrmicament a 95 i 200°C. Ambdós productes van presentar el mateix patró de difracció (figura 6.4).

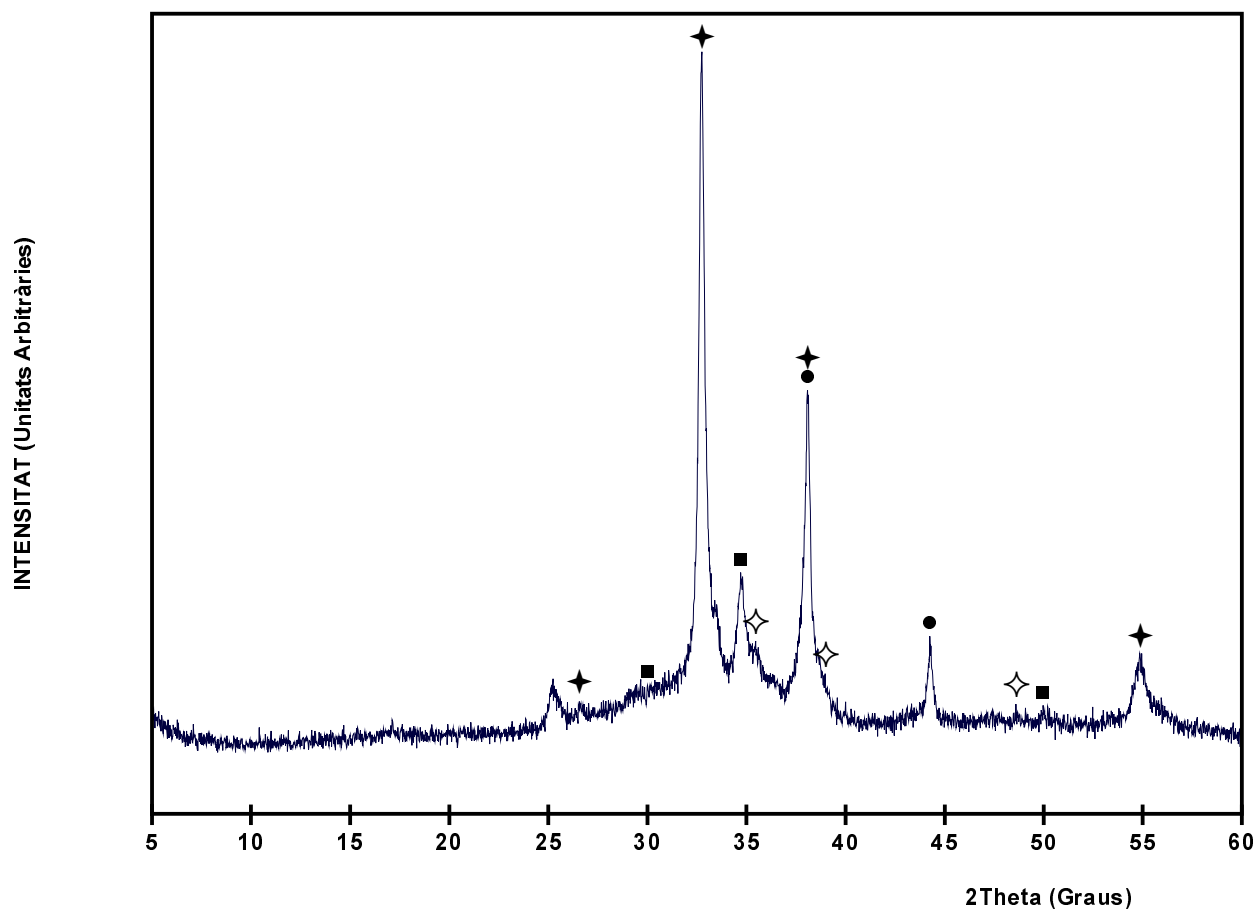


Figura 6. 4 Diffractograma del producte obtingut a partir de la coprecipitació de nitrats de estronci, ytri, coure i plata amb NaOH. \diamond CuO (PDF Number 410254) \star Ag_2O (PDF Number 411104) \bullet Ag (PDF Number 040783) \blacksquare SrO (PDF Number 060520).

En aquest cas no es va observar la presència de cap compost de itri, fet que indicaria que o bé l'itri no precipita sota aquestes condicions (ha quedat en dissolució) o que el producte d'itri format és amorf. Tanmateix, no vàrem continuar amb les anàlisi de la mostra, donat que era evident que no hi havia hagut la precipitació d'un òxid mixt que contingués en la seva estructura els quatre cations que volíem.

Com a alternativa vàrem intentar la coprecipitació dels quatre cations fent servir una altra base com a agent complexant-precipitant, l'amoniac.

6.2.1.2 L'amoníac com agent precipitant

La raó més evident per explicar la no coprecipitació dels ions emprats en aquestes barreges és la diferència en els pK_a dels diferents cations. Els ions coure i plata són molt més semblants entre ells, i per tant precipiten a la vegada. Donat que en afegir sosa només detectàvem els òxids de coure i plata, vàrem decidir d'afegir amoníac per tal de complexar aquests dos cations i retardar així la seva precipitació.

Vam pesar les mateixes quantitats que en el punt anterior dels diferents nitrats. En aquest cas es van dissoldre en només 2ml d'aigua. Vam afegir NH_3 (30%) gota a gota, fet que va provocar l'aparició d'un sòlid blau cel i una coloració blava intensa a la dissolució. Amb el temps, i en augmentar la concentració d'amoníac el sòlid blau cel es va anar enfosquint. En total es van afegir 8ml de NH_3 . Una porció d'aquesta dissolució es va deixar a la campana extractora deixant evaporar l'amoníac. A una segona porció d'aquesta mostra se li van afegir 2ml de NaOH 3M, enfosquint-se la dissolució a mesura que s'augmenta el pH de la mateixa. Es va deixar evaporar el amoníac per permetre la precipitació dels diferents cations. Al cap d'aproximadament dues hores, en aquesta dissolució va aparèixer un precipitat marró. Es va deixar durant 3 hores més i es va filtrar, rentar i assecar a l'estufa ($90^\circ C$). El difractograma d'aquest sòlid mostra només la presència de $Ag_2Cu_2O_3$ i Ag_2O . El sòlid blau en amoníac presenta en canvi un difractograma més interessant (fig 6.5). Apart de fases conegudes, nitrat d'estronci i nitrat amònic, hi apareixen uns pics bastant estrets que no coincideixen amb cap fase ja descrita. Donada la detecció de l'estronci en forma de nitrat, vàrem fer la mateixa síntesi sense itri ni estronci per tal d'esbrinar si la nova fase conté itri. La coprecipitació per evaporació d'amoníac d'una dissolució amb Ag(I) i Cu(II) va donar un altre sòlid blau, però amb composició diferent, que contenia $Cu_4(NO_3)_2(OH)_6$, $Ag(NH_3)_2(NO_3)$ i NH_4NO_3 . Això ens fa pensar que si tenim un nou compost entre les fases obtingudes al difractograma de la figura 6.5, aquest pugui ser un complex amònic que pugui contenir coure, plata i itri.

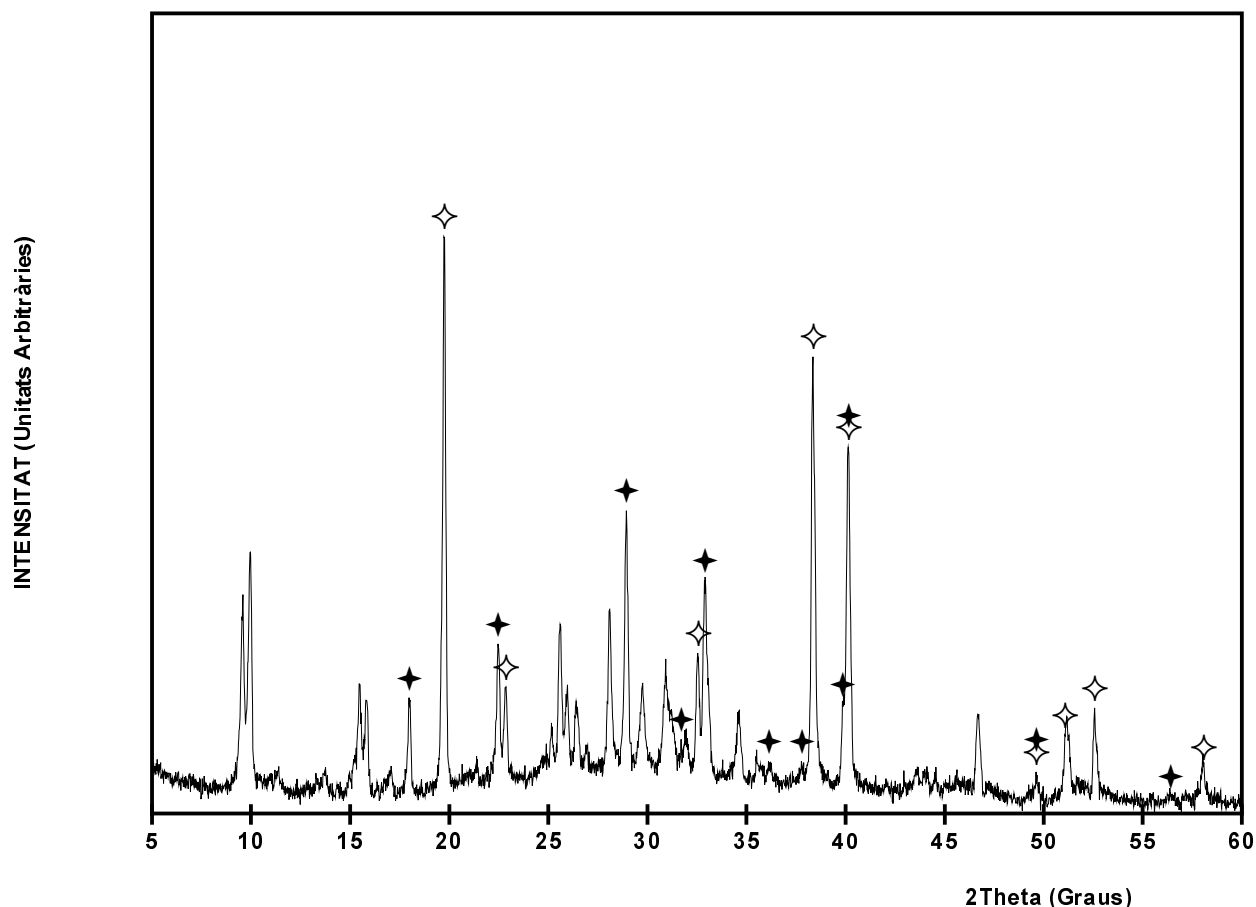


Figura 6. 5 Difractograma del sòlid blau obtingut per evaporació d'una dissolució amoniacal contenint Ag (I), Cu(II), Sr(II) i Y(III). ◇ $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (PDF Number 761375) ◆ NH_4NO_3 (PDF Number 742047)

6.2.2 Assaig de síntesi de AgYBaCuO_4

En aquest cas, només s'ha assajat el mètode de precipitació amb sosa, ja que com ja s'ha vist en el punt anterior, la utilització d'amoniac porta a l'obtenció de complexos amoniacals dels diferents metalls i no als òxids mixts dessitjats.

Es van pesar 0.22g AgNO_3 , 0.4977g $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.3397 g $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ i 0.3140 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i es van dissoldre en 13 ml d'aigua destil·lada. Es van afegir 4 ml de NaOH 3M, fins a un pH final de 14, fet que provoca l'aparició d'un precipitat que va ser filtrat, rentat i assecat a l'estufa (95°C). El difractograma de raigs X del producte (figura 6.6) ens mostra la presència de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, Ag_2O i BaCO_3 . De nou en aquest

cas no es detecta la presència de l'itri en forma de cap compost cristal·lí, i tots els òxids que s'observen són només binaris.

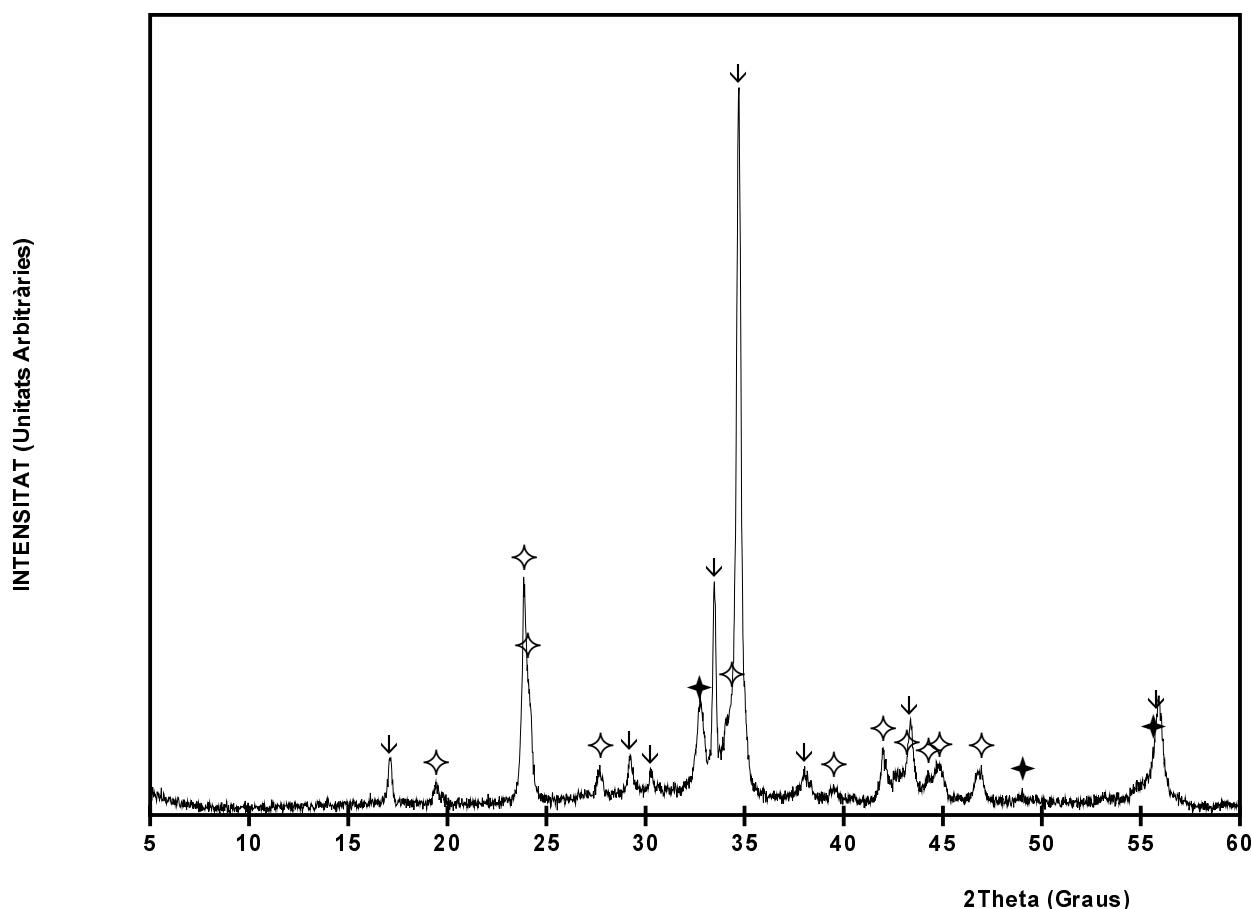


Figura 6. 6 Patró de difracció obtingut per coprecipitació de nitrats de Ag(I), Cu(II), Y(III) i Ba(II) i posterior deshidratació. \diamond BaCO₃ (PDF Number 050378) \star Ag₂O (PDF Number 411104) \downarrow Ag₂Cu₂O₃.

6.3 ASSAIG DE SÍNTESI DE YPbCuAgO₄

Igual que per les fases anteriors es van fer assaigs de síntesi d'altres possibles òxids amb estructura tipus perovsqita que poguessin representar una base estructural adient per donar lloc a òxids superconductors. En aquest cas es va triar el plom com a catió A de l'estructura perovsqita.

Es varen dissoldre aproximadament 0.4684 g de $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0.4250 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 0.310g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i 0.218g de AgNO_3 en 2.5 ml d'aigua. En afegir 5ml d'una dissolució de NaOH 3M, apareix immediatament un sòlid de color pistatxo i un altre de color marró. Aquest sòlid enfosqueix si es deixa envellir en dissolució. El sòlid, un cop filtrat i rentat es assecat a l'estufa a 100°C . El sòlid final és de color negre. El difractograma (figura 6. 7) mostra una barreja d'una fase de plata i plom, Ag_2PbO_2 i CuO poc cristal·lí. Com en els casos anteriors, l'itri no es detecta per difracció de raigs X.

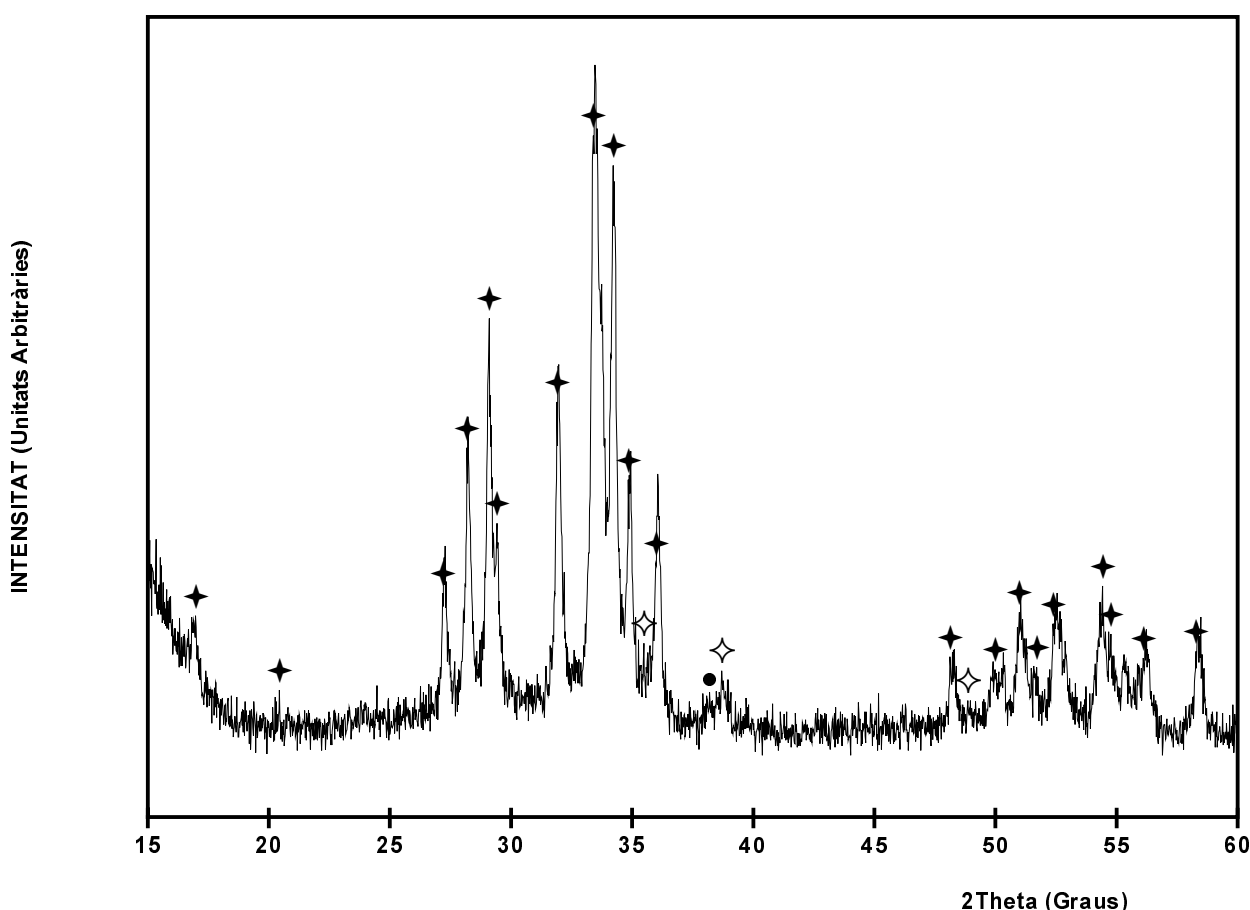


Figura 6. 7 Difractograma de raigs X del producte de precipitació de nitrats de $\text{Ag}(\text{I})$, $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$ i $\text{Y}(\text{III})$. \diamond CuO (PDF Number 720629) \star Ag_2PbO_2 (PDF Number 791949) \bullet Ag (PDF Number 040783)

Segons aquests resultats, podem afirmar que amb aquest mètode sintètic només s'obté un òxid ternari de plom i plata, és a dir que l'itri i el coure no s'introdueixen dintre de l'estructura. Aquest òxid de plata i plom va ser sintetitzat per primer cop per Bullnheimer ⁹⁹ per evaporació de l'amoníac d'una dissolució que

contenia $\text{Ag}[\text{NH}_3]_2\text{NO}_3$ i $\text{Na}_2\text{Pb}(\text{OH})_4$. D'aquesta forma es possible l'obtenció de cristalls amb la mida i la qualitat necessària per a resoldre llur estructura a partir de difracció de monocristall ^{53,54}. En la nostra reacció, i donat que la precipitació no ve donada per l'evaporació lenta de l'amoniac, si no que és un mètode de precipitació molt ràpid, el sòlid obtingut no és tan cristal·lí i no s'obtenen monocristalls, sinó una pols policristal·lina.

6.4 CONCLUSIONS

S'han intentat sintetitzar diversos òxids que hipotèticament poguessin tenir una estructura similar a la de $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$, però substituint el mercuri tòxic per plata, amb la intenció d'obtenir superconductors de plata. Les quatre composicions assajades han estat AgLaBaCuO_4 , AgYBaCuO_4 , AgYSrCuO_4 i YPbCuAgO_4 . El mètode de síntesi emprat majoritàriament ha estat la coprecipitació en medi bàsic, si bé per a la composició AgLaBaCuO_4 s'han assajat també mètodes sota pressió d'oxigen partint dels òxids binaris o bé d'una barreja de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ i òxids binaris. En el cas de la composició AgYSrCuO_4 s'ha intentat també combinar el mètode de coprecipitació amb la presència d'amoniac com a agent complexant del coure i la plata, els únics metalls que precipiten en medi bàsic. Cap d'aquests assaigs ha servit per a l'obtenció de nous òxids i en la majoria d'ells, el producte que sempre hem obtingut ha estat $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$. Això ens fa pensar que aquest òxid representa un pou d'estabilitat que no ens permet l'obtenció d'altres fases. A més a més, els altres cations deuen tenir una constant de precipitació més baixa, que fa que no coprecipitin amb el coure i la plata. Per intentar resoldre aquest problema, s'han fet assaigs d'addició d'amoniac per complexar el $\text{Cu}(\text{II})$ i la $\text{Ag}(\text{I})$ i intentar retardar la seva precipitació. Aquests assaigs tampoc han resultat en l'obtenció de les fases buscades.