

# Nuevos Óxidos de Ag y Cu por Intercalación Electroquímica y otros Métodos Suaves

Síntesis y caracterización de los sistemas  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_{4+}$   
y Ag-Cu-M-O (M = Cr, Mn)



David Muñoz Rojas, mayo 2004

**Nuevos Óxidos de Ag y Cu por  
Intercalación Electroquímica y otros  
Métodos Suaves.**

**Síntesis y Caracterización de los Sistemas  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_{4+\delta}$  y  
 $\text{Ag-Cu-M-O}$  (M = Cr, Mn).**

David Muñoz Rojas

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

Universitat Autònoma de Barcelona  
Departament de Química  
08193, Bellaterra, Barcelona

Ilustración en Portada:  
“El Alquimista”; Oscar Muñoz Rojas

**NIEVES CASAÑ PASTOR**  
**Investigadora Científica de l'Institut de Ciència de**  
**Materials de Barcelona**  
**(CSIC)**

CERTIFICA:

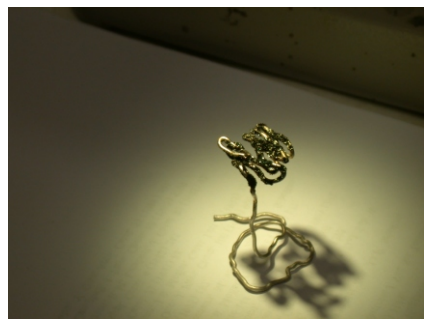
Que en David Muñoz Rojas, llicenciat en Química, ha realitzat sota la seva direcció el treball que porta per títol “Nuevos óxidos de Ag y Cu por intercalación y otros métodos suaves. Sistemas  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_{4+}$  y Ag-Cu-M-O (M = Cr, Mn)”, el qual queda recollit en aquesta memòria per a optar al grau de Doctor en Ciències.

I per què així consti, signa el present certificat.

Bellaterra, maig de 2004

Dra. Nieves Casañ Pastor

*A mis padres, por toneladas  
de cariño y esfuerzo*



*Enfrentarse a un problema fácil es como beber  
cerveza sin alcohol... ¡poca euforia cabe esperar!*

# Agradecimientos

La realización de una Tesis doctoral es, como otros *logros* anteriores, una satisfactoria muestra de que uno sigue creciendo, evolucionando y aprendiendo (y por favor, ¡qué no cese!). Pero claro está, uno no llega solo a tales situaciones, de lo contrario lo más probable es que no se llegara, y caso de llegar, el resultado sería infinitamente de menor valía y el camino a su consecución sumamente soso y aburrido. Por lo tanto, y como de bien nacido es ser agradecido, que decía el eximio periodista, vayan ahí mis agradecimientos.

El primer agradecimiento es general, a todos aquellos y aquellas que en algo han contribuido, muchas gracias, y así lo hago, disculpándome por adelantado por los que mereciéndolo no se vean aquí citados, porque de esta guisa me aseguro no relegar a nadie al olvido.

Y ya entrando en detalles, si hay alguien que *tiene la culpa* de que me encuentre a pocas semanas de ofrecer, muy gustosamente eso sí, un succulento aperitivo a mis compañeros, ese alguien es la familia, mis padres en especial, quienes hacen suyos mis *éxitos* y me han aguantado a diario, y que no han contribuido sino a acrecentar todas mis inquietudes (exhortándome y animándome a satisfacerlas) y a hacer siempre más fácil el tortuoso y proceloso camino del estudiante. Y a mi hermano, quien haciéndole caso a Sabina, se me ha “largaó pal Sur” (¡afortunado y sabio él!) y cuya prodigiosa zurda ha pergeñado la magnífica ilustración que tengo el orgullo de tener por portada. ¡Mil gracias!

Durante mis años de tesis he tenido la posibilidad de realizar tres estancias en otros laboratorios, de las cuales no guardo más que buenos recuerdos y muy provechosas experiencias. En primer lugar, agradecer a Prof. Dawn A. Bonnell de la University of Pennsylvania su acogida. Aunque lo que allí realicé no se encuentra plasmado en esta memoria, fue mucho lo que aprendí, disfrutando de una ambiente de lo más

agradable. Gracias también a Tony y Sergei por su ayuda durante mis meses allá en Pennsylvania. En segundo lugar, agradecer también a Prof. J.M. Tarascon del LRCS en Amiens su acogida, y asimismo agradecer a Fanny, Isabelle, Emmanuel, Charles, Raphaël, Christian y Xavier toda su ayuda y que hicieran de esta estancia una más que grata experiencia. Finalmente, agradecer igualmente al Dr. Richard Walton del departamento de química de la universidad de Exeter su acogida y dedicación. Si existe el modelo de estancia productiva y fructífera, casi se puede decir que ésta lo sería (Y esperemos que no cese en colaboración que seguimos manteniendo). Y además del éxito en lo científico, guardo para siempre el recuerdo de los muy buenos ratos pasados, “*pint*” y *guitarra en mano*, con Yann, Jeroen, Viorel, Sébastien, Aurélie, Udey, Chris, little Chris, Carole y, por supuesto, mi encantador amiguito Titouan.

E igual que yo he salido, también he tenido la oportunidad de conocer a otros jóvenes investigadores que han venido a hacer estancias en nuestro laboratorio y que también han contribuido a hacer más agradable la ya de por sí encantadora tarea del que se dedica a la ciencia. Así pues, mi recuerdo para Sofia, Fanny, Agnès, Hugo, Andrea.it (que afortunadamente decidió quedarse entre nosotros), Andra.de, Mike, Cristina, Laura, Gocia, Jeron, Lord, Ulrike, Martin, Aurélie, Diego, Mihaela, Damien, Marion, David, Maxime, Barbora, Alessandro y Caterina.

Pero los que hacen que levantarse cada mañana para venir al *lab* sea mucho menos duro, esos son los compañeros y compañeras, los de mi grupo en especial: Belén, Montse, Judith (gracias en especial por ser tan servicial y por todas esas horas pasadas frente al micro y de rompecabezas con nuestras “divertidas” fases), Mónica, Corina, Jordi, Gerard, Gemma (que nos hemos permitido el lujo de “*robársela*” al dire, ¡ahí es nada!, y nos la hemos adoptado) y algunos que ya dejaron de ser becarios: Eva, Juan Antonio, Karina y Roberto (desde que no estáis se os echa un montón de menos) y todos los demás: David, Oscar (¿qué haríamos sin este pedazo de organizador?), Andrea, Eli, Maria, Anna, Isaac, Ernest, Jordi (gracias especiales por toda su ayuda con la redacción en Latex), Juan Carlos, y las últimas incorporaciones: Anna, Julia, Mónica y Cecilia (nuestras gemelas), Neus e Ingrid junto con el resto de físicos, que me han dejado infiltrarme en sus movidas (¡para que luego se diga que los físicos y los químicos no se entienden!).

También gracias al resto del personal del ICMAB por muchas manos echadas. En especial a Jordi Fraxedas, por su entusiasmo e interés que nos han llevado a unos magníficos resultados obtenidos de nuestra colaboración en los experimentos de XPS



y a Benja por su ayuda y colaboración con las medidas magnéticas.

Quiero agradecer también a Gloria Subias (de Zaragoza) toda su ayuda y colaboración en los experimentos de XAS, a Juan Rodriguez (en París) su colaboración con la difracción de neutrones y a Keld West (en Copenhague) por las medidas de conductividad.

Y si me veáis llegar algún que otro viernes con un poco de..., ejem..., *mala cara*, eso se lo tengo que “agradecer” a tantos buenos jueves noche pasados con Joan Miquel y Àlex. Y qué se le va a hacer si el chiquillo libra los jueves y viernes...

No puedo dejar de citar a mi Carcabuey, ese pueblo mío que tanto me atrae, y que es el bálsamo perfecto para el frenético ritmo de mi Barcelona, que tanto me gusta, pero que tanto agota. Gracias mositos y mositas, en especial a mi Miguel, mi Jonatan y mi Sara.

Y ¿cómo no?, un profundo recuerdo a mis compañeros de promoción del IQS, con los que tanto disfrute haciéndome químico, y con los que he seguido pasando muy gratos momentos. Y vaya un agradecimiento especial para M. Ángeles, con la que he compartido muchos momentos inolvidables, y que fue quien me dio el último empujón animándome a meterme en este lío.

Por último, muchas muchas gracias a Nieves, en especial, por saber darme la libertad que todo investigador necesita, por tu tiempo y dedicación, y por compartir tantos conocimientos conmigo. Y a Pedro, Amparo y Rosa, siempre con esas inagotables ganas de seguir enseñándonos. Además de la buena relación “profesional”, resulta muy gratificante el poderte tomar una cerveza (y hasta un Narguile) con tus *jefes*.

Espero seguir viéndome envuelto de tan grata compañía durante todas mis andaduras.

# Resumen

En un intento de reemplazar Hg por Ag en los cupratos superconductores de mayor  $T_c$ , se abordó la síntesis de óxidos sencillos de Ag y Cu (inéditos incluso en la naturaleza). Ese trabajo dio como resultado el primer óxido de Ag y Cu conocido,  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ , y el segundo,  $\text{Ag}_5\text{Pb}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_6$ , obtenidos por métodos suaves (coprecipitación ácido base). En ambos casos, Ag y Cu presentan su estado de oxidación usual en óxidos ( $\text{Ag}^I$ ,  $\text{Cu}^{II}$ ).

El presente trabajo describe los resultados de la investigación posterior con una perspectiva distinta: el intento de obtención de nuevas fases de Ag y Cu, modificando los estados de oxidación de éstos o introduciendo otros metales, con la intención de obtener nuevas propiedades físicas. En ese sentido representa la continuación lógica en el esquema original surgido de la existencia de los óxidos de Cu y Hg superconductores, pero también ahonda en la química de una familia hasta ahora inexistente, la de los óxidos mixtos de Cu y Ag, en cuanto a su síntesis, propiedades, comportamiento redox, etc. En el camino han surgido nuevos métodos de síntesis, importantes en cuanto a su aplicación y novedad, así como resultados no esperados relativos a la distribución de carga o a la estructura atómica.

Así, se ha obtenido el nuevo óxido  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$  por oxidación electroquímica de diversos precursores en forma de suspensión, en lo que representa una nueva ruta cara a la obtención de fases sólidas. Dicho óxido presenta unas propiedades peculiares en cuanto a distribución de carga, teniendo Ag en estado de oxidación superior a +1, con el Cu y el O también participando en la oxidación, y sensibilidad a la radiación, la cual puede inducir a su vez una redistribución de la carga. Se ha conseguido asimismo reproducir la síntesis de dicho óxido por otros métodos: oxidación con ozono gas y síntesis hidrotermal, existiendo una clara dependencia de la morfología cristalina así como del contenido de O y de las propiedades físicas con el método de síntesis utilizado.

De igual modo, la síntesis hidrotermal ha permitido la obtención de otros dos nuevos óxidos cuaternarios,  $\text{Ag}_2\text{MnCuO}_4$  y  $\text{Ag}_2\text{Cu}_3\text{Cr}_2\text{O}_x$ , que están siendo actualmente sometidos a estudio y caracterización.

# Resum

Amb la intenció de substituir Hg per Ag als cuprats superconductors amb  $T_c$  més gran, es va encetar la síntesi d'òxids senzills de Cu i Ag (inèdits fins i tot a la natura). Aquest treball dongué com a resultat el primer òxid d'Ag i Cu conegut,  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ , i el segon,  $\text{Ag}_5\text{Pb}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_6$ , obtinguts per mètodes suaus (coprecipitació àcid base). En ambdós casos, Ag i Cu presenten el seu estat d'oxidació usual en òxids ( $\text{Ag}^I$ ,  $\text{Cu}^{II}$ ).

El present treball descriu els resultats de la investigació posterior amb una perspectiva diferent: l'intent d'obtenció de noves fases d'Ag i Cu, modificant els estats d'oxidació d'aquests o introduint altres metalls, de cara a obtenir noves propietats físiques. En aquest sentit representa la continuació lògica dins l'esquema original sorgit de l'existència dels òxids de Cu i Hg superconductors, però també aprofundeix en la química d'una família inexistent fins ara, la dels òxids mixtes de Cu i Ag, en quant a la seva síntesi, propietats, comportament redox, etc. Pel camí han sorgit nous mètodes de síntesi, importants en quant a la seva aplicació i novetat, així com resultats no esperats relatius a la distribució de càrrega o a l'estructura atòmica.

Així doncs, s'ha obtingut el nou òxid  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$  per oxidació electroquímica de diversos precursors en forma de suspensió, en el que representa una nova ruta envers l'obtenció de fases sòlides. Aquest òxid presenta unes propietats peculiars en quant a distribució de càrrega, tenint Ag en estat d'oxidació superior a +1, amb el Cu i l'O participant també en l'oxidació, i sensibilitat a la radiació, la qual pot induir a la vegada una redistribució de càrrega. S'ha aconseguit d'igual manera reproduir la síntesi de l'òxid  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$  per altres mètodes: oxidació amb ozó gas i síntesi hidrotermal, existint una clara dependència de la morfologia cristal·lina així com del contingut d'O i de les propietats físiques amb el mètode de síntesi emprat.

D'igual manera, la síntesi hidrotermal ha permès l'obtenció d'altres dos nous òxids quaternaris,  $\text{Ag}_2\text{MnCuO}_4$  i  $\text{Ag}_2\text{Cu}_3\text{Cr}_2\text{O}_x$ , els quals s'estan sometent a estudi i caracterització actualment.

# Abstract

With the aim of exchanging Hg by Ag in the copper-based superconductors with the highest  $T_c$ , the synthesis of simple Ag-Cu oxides (not known even in nature) became the first target. That work brought as a result the first known Ag-Cu oxide,  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ , and also the second,  $\text{Ag}_5\text{Pb}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_6$ , both synthesized by soft chemistry methods (coprecipitation). In both cases, Ag and Cu show their usual oxidation state in oxides ( $\text{Ag}^I$ ,  $\text{Cu}^{II}$ ).

The present work describes the result of latter research, having a new perspective: to try to synthesize new Ag-Cu phases, modifying their oxidation states or introducing other metals, in order to achieve new physical properties. In this sense it represents the logical continuation in the original scheme that arose from the existence of Cu-Hg superconductors, but it also focuses on the chemistry of an up to now unknown family, that of Ag-Cu oxides, in terms of its synthesis, properties, redox behavior, etc. In the way we have found both new synthetic methods, important in terms of applications and novelty, and unexpected results related with charge distribution and atomic structure.

Thus, the new oxide  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$  has been synthesized by electrochemical oxidation of the slurries of several starting materials, which represents a new synthetic route for solid phases. This oxide shows quite peculiar properties, in terms of charge distribution (having Ag with an oxidation state over +1, with both Cu and O participating in the oxidation) and sensitivity to radiation, which can induce charge distribution. We have also been able to reproduce the synthesis of  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$  using other methods: oxidation with ozone and by hydrothermal synthesis. The morphology, oxygen content and properties of  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$  have a clear dependence on the synthetic method utilized.

Also, the hydrothermal synthesis have yielded two new quaternary Ag-Cu oxides,  $\text{Ag}_2\text{MnCuO}_4$  and  $\text{Ag}_2\text{Cu}_3\text{Cr}_2\text{O}_x$  which are presently being studied and characterized.

# Índice general

<b>I</b>	<b>Introducción</b>	<b>1</b>
<b>1.</b>	<b>Óxidos mixtos de cobre y plata y métodos de química suave</b>	<b>3</b>
1.1.	Óxidos: procesos de síntesis más comunes. . . . .	3
1.2.	Óxidos de cobre y superconductores de alta temperatura crítica . . .	6
1.3.	Plata y óxidos superconductores . . . . .	8
1.4.	Oxidación electroquímica y métodos suaves . . . . .	11
1.5.	Objetivos . . . . .	15
<b>II</b>	<b>Técnicas experimentales</b>	<b>17</b>
<b>2.</b>	<b>Técnicas sintéticas y síntesis de las muestras</b>	<b>19</b>
2.1.	Electroquímica sobre materiales sólidos . . . . .	19
2.1.1.	Instrumentación . . . . .	20
2.1.2.	Electrodos y celdas electroquímicas utilizadas . . . . .	21
2.1.3.	Técnicas electroquímicas utilizadas . . . . .	24
2.2.	Oxidación química con ozono . . . . .	27
2.3.	Síntesis hidrotermal . . . . .	29
2.4.	Síntesis de las muestras . . . . .	30
2.4.1.	Síntesis de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ . . . . .	30
2.4.2.	Síntesis de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ . . . . .	31
2.4.3.	Síntesis de $\text{Ag}_2\text{MnCuO}_4$ . . . . .	33
2.4.4.	Síntesis de $\text{Ag}_2\text{Cu}_3\text{Cr}_2\text{O}_x$ . . . . .	33
2.4.5.	Síntesis de $\text{NaCuO}_2$ . . . . .	33

<b>3. Técnicas de análisis y caracterización</b>	<b>35</b>
3.1. Análisis químico . . . . .	35
3.2. Análisis termogravimétrico (ATG) . . . . .	36
3.3. Medidas magnéticas . . . . .	37
3.4. Medidas de conductividad e impedancia . . . . .	37
3.5. Ensayos como electrodos de baterías de las nuevas fases . . . . .	38
3.6. Difracción . . . . .	40
3.6.1. Rayos X . . . . .	40
3.6.2. Neutrones . . . . .	41
3.6.3. El método Rietveld . . . . .	41
3.7. Microscopía electrónica de transmisión (TEM) . . . . .	43
3.7.1. Difracción de electrones . . . . .	43
3.7.2. Espectroscopia por dispersión de energía de rayos X . . . . .	44
3.7.3. Microscopía electrónica de alta resolución . . . . .	47
3.8. Microscopía electrónica de barrido (SEM) . . . . .	47
3.9. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) . . . . .	47
3.10. Espectroscopia de absorción de rayos X (XAS) . . . . .	48

### **III Resultados y discusión** **53**

<b>4. Síntesis y caracterización de <math>\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4</math></b>	<b>55</b>
4.1. Oxidación electroquímica de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ . . . . .	56
4.2. Obtención y caracterización de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ . . . . .	60
4.2.1. Oxidación electroquímica de suspensiones . . . . .	61
4.2.2. Análisis termogravimétrico . . . . .	64
4.2.3. Análisis químico . . . . .	66
4.2.4. Microscopía electrónica de barrido . . . . .	67
4.2.5. Análisis de energía dispersiva XEDS . . . . .	67
4.2.6. Análisis por HRTEM . . . . .	72
4.2.7. Estudio de difracción de electrones . . . . .	72
4.2.8. Resolución de la estructura de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ y refinamiento . . . . .	79
4.2.9. XPS y estados de oxidación . . . . .	86
4.2.10. Pseudosimetría y desorden . . . . .	92
4.2.11. Difracción de neutrones de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ . . . . .	96

4.3.	Estudio de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ mediante XAS . . . . .	110
4.4.	Comparación con AgO y resumen . . . . .	124
4.5.	Caracterización de las propiedades eléctricas de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ . . . . .	130
4.5.1.	Impedancia AC . . . . .	130
4.5.2.	Medidas con 4 puntas . . . . .	134
4.6.	Ensayos preliminares de uso de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ como ánodo en baterías . .	138
<b>5.</b>	<b>Otros métodos de síntesis de <math>\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4</math></b>	<b>143</b>
5.1.	Productos de partida alternativos en la síntesis electroquímica . . . .	143
5.2.	Oxidación en estado sólido con ozono . . . . .	146
5.2.1.	Oxidación de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ sólido en polvo . . . . .	148
5.2.2.	Caracterización del óxido $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ . . . . .	152
5.2.3.	Oxidación de Ag, Cu, $\text{Ag}_2\text{O}$ , CuO . . . . .	155
5.2.4.	Oxidación de disoluciones . . . . .	157
5.2.5.	Oxidación de una aleación Ag/Cu . . . . .	160
5.2.6.	Estudio morfológico de fases obtenidas por ozonización . . . .	163
5.3.	Síntesis hidrotermal de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ . . . . .	167
5.3.1.	Obtención de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ vía síntesis hidrotermal . . . . .	168
5.4.	Síntesis por intercambio iónico . . . . .	179
<b>6.</b>	<b>Nuevos óxidos cuaternarios de Ag y Cu</b>	<b>185</b>
6.1.	Síntesis y caracterización de $\text{Ag}_2\text{MnCuO}_4$ . . . . .	185
6.1.1.	Obtención de $\text{Ag}_2\text{MnCuO}_4$ . . . . .	186
6.1.2.	Caracterización de $\text{Ag}_2\text{MnCuO}_4$ . . . . .	188
6.1.3.	Estructura de $\text{Ag}_2\text{MnCuO}_4$ . . . . .	191
6.1.4.	Propiedades magnéticas de $\text{Ag}_2\text{MnCuO}_4$ . . . . .	195
6.2.	Síntesis y caracterización de $\text{Ag}_2\text{Cu}_3\text{Cr}_2\text{O}_x$ . . . . .	200
6.2.1.	Obtención de $\text{Ag}_2\text{Cu}_3\text{Cr}_2\text{O}_x$ . . . . .	200
6.2.2.	Caracterización de $\text{Ag}_2\text{Cu}_3\text{Cr}_2\text{O}_x$ . . . . .	205

<b>IV</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>211</b>
<b>V</b>	<b>Bibliografía</b>	<b>217</b>
<b>VI</b>	<b>Apéndices</b>	<b>229</b>
<b>A.</b>	<b>Publicaciones y Congresos</b>	<b>231</b>
<b>B.</b>	<b>Factores de desacuerdo en los refinamientos Rietveld</b>	<b>233</b>
<b>C.</b>	<b>Datos adicionales de los refinamientos Rietveld</b>	<b>235</b>



# Índice de figuras

1.1. Ejemplos de superconductores base Cu-Hg. . . . .	8
1.2. Estructura de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ . . . . .	10
2.1. Esquema del potencióstato. . . . .	20
2.2. Oxidación electroquímica de suspensiones. . . . .	22
2.3. Celda electroquímica utilizada para la oxidación de suspensiones. . .	23
2.4. Montaje electroquímico en sales fundidas. . . . .	24
2.5. Esquema de una voltametría cíclica típica en disolución. . . . .	25
2.6. Montaje utilizado para realizar las oxidaciones con ozono. . . . .	27
2.7. Bomba de digestión ácida y esquema. . . . .	29
3.1. Esquema de la celda Swagelok <sup>®</sup> . . . . .	39
3.2. Curva de descarga de carbono SP frente a Li . . . . .	40
3.3. Método de la reconstrucción mediante difracción de electrones . . . .	44
3.4. XEDS: bandas correspondientes al Al de la rejilla y al Cu del porta- muestra. . . . .	46
4.1. Diferentes configuraciones para el ánodo . . . . .	57
4.2. Voltamograma cíclico obtenido usando la configuración de ánodo B (figura 4.1), velocidad barrido 0.032 mV/s, en NaOH 1 M. . . . .	58
4.3. Difractogramas obtenidos tras realizar oxidaciones con las diferentes configuraciones del ánodo. . . . .	59
4.4. Difractograma de rayos X correspondiente al producto de reacción pu- ro, $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ . . . . .	61
4.5. Evolución de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ a $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ durante la oxidación . . . . .	62
4.6. Perfil de I con el tiempo para diferentes oxidaciones. . . . .	63

4.7. Pérdida de peso comparada de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ y $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ en atmósfera reductora ( $\text{Ar}/\text{H}_2$ , 5% (v/v)) con la temperatura. . . . .	65
4.8. Microestructura de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ y $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ . . . . .	68
4.9. Microestructura de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ y $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ . . . . .	69
4.10. Espectro de XEDS para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ . . . . .	71
4.11. Imagen de microscopía electrónica de alta resolución de un cristal de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ . . . . .	73
4.12. Diferentes planos correspondientes a $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ obtenidos por difracción de electrones al rotar alrededor de un eje fijo. . . . .	75
4.13. Reconstrucción de la red recíproca para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ a partir de los planos obtenidos por difracción de electrones (los puntos negros se encuentran en el mismo plano del dibujo mientras que los blancos se encuentran a una cierta altura). . . . .	76
4.14. A-C: planos base para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ ; D: plano $c^*b^*$ , en este caso la imagen se ha realizado con un mayor tiempo de exposición. . . . .	77
4.15. Refinamiento de la estructura de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ por el método Rietveld, tomando la crednerita ( $\text{CuMnO}_2$ ) como modelo estructural y utilizando los parámetros de celda obtenidos a partir del estudio de difracción de electrones. . . . .	81
4.16. Celda unidad de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ refinada por el método Rietveld. . . . .	82
4.17. Estructuras cristalinas de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ (izquierda) y $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ (derecha) comparadas. . . . .	84
4.18. Espectro de XPS, región Ag 3d, para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ y $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ . . . . .	88
4.19. Espectro de XPS, región Cu 2p, para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ y $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ . . . . .	89
4.20. Espectro de XPS, región O 1s, para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ y $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ . . . . .	91
4.21. Espectro de XPS, región Ag 3d, para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ antes y después de ser irradiado con rayos X. . . . .	93
4.22. Espectro de XPS, región Ag 3d, para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ sintetizado electroquímicamente y por oxidación química. . . . .	95
4.23. Refinamiento de difracción de neutrones a temperatura ambiente (superior) y a baja temperatura (inferior). . . . .	100

4.24. Estructuras de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ y $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ obtenidas tras el refinamiento de la difracción de neutrones, representando los parámetros de agitación térmica con las correspondientes elipsoides. Superior: Difracción de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ a temperatura ambiente. Medio: Difracción de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ a 1.5 K. Inferior: Difracción de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ a temperatura ambiente. . . . .	103
4.25. Estructura cristalina de la delafosita $\text{CuFeO}_2$ . . . . .	104
4.26. Derivada de la absorción normalizada correspondiente al umbral K de la plata a temperatura ambiente y a baja temperatura para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ y los patrones. <b>Inset:</b> absorción normalizada. . . . .	111
4.27. Derivada de la absorción normalizada correspondiente al umbral K del cobre a temperatura ambiente y a baja temperatura para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ y los patrones. <b>Inset:</b> absorción normalizada. . . . .	113
4.28. Ajuste de las señales EXAFS, Ag. . . . .	115
4.29. Módulo de la transformada de Fourier, sin corrección de fase, para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ y $\text{Ag}_2\text{O}$ a 30 y 300 K. . . . .	117
4.30. Módulo de la transformada de Fourier, sin corrección de fase, para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ y $\text{AgO}$ a 30 y 300 K. . . . .	119
4.31. Evolución de la transformada de Fourier de la señal EXAFS, sin corrección de fase, para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ y $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ con la temperatura. . . . .	123
4.32. Espectros de XPS (Ag 3d) para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ (ACO4), $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ (ACO3), $\text{AgCuO}_2$ (ACO2) y $\text{AgO}$ . . . . .	125
4.33. Estructura de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ representando los átomos de Ag con coordinación octaédrica deformada. . . . .	129
4.34. Gráfica de Arrhenius de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ . . . . .	131
4.35. Capacidad de una pastilla de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ en función de la $T^a$ . . . . .	132
4.36. Evolución del voltaje en función del tiempo para diferentes valores de intensidad (izquierda) y dependencia del voltaje con la intensidad aplicada (derecha) para una pastilla de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ . . . . .	133
4.37. A: Valor de intensidad obtenido al polarizar una pastilla de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ a diferentes voltajes. B: Evolución de la conductividad de una pastilla de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ con el tiempo para una polarización fija de 50 mV. . . . .	135
4.38. Cálculo por el método de las 4 puntas de la resistividad de una pastilla de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ en función del voltaje (A) y evolución de la misma con el tiempo (B). . . . .	136

4.39. Fotografía óptica de una pastilla de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ analizada por el método de las cuatro puntas. . . . .	137
4.40. Descargas a corriente constante de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ (ACO3) y $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ (ACO4) frente a Li. . . . .	139
4.41. Ensayos de ciclabilidad de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ frente a Li. . . . .	140
5.1. Voltamograma cíclico obtenido para suspensiones de $\text{Ag}_2\text{O}$ , $\text{CuO}$ y una mezcla de ambos en $\text{NaOH}$ 0.5 M; 0.023 mV/s. . . . .	144
5.2. Difractogramas obtenidos para los productos de oxidación de sendas suspensiones de $\text{Ag}_2\text{O}$ y $\text{CuO}$ (A) y $\text{Ag}$ y $\text{Cu}$ (B). . . . .	145
5.3. $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ sólido sometido a una $\text{O}_3$ húmedo . . . . .	148
5.4. $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ sólido sometido a $\text{O}_3$ seco . . . . .	149
5.5. Suspensión de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ sometida a $\text{O}_3$ . . . . .	151
5.6. Espectro de la región 3d de la Ag de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_{4.33}$ (Muestra ozono), comparado con $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ obtenido electroquímicamente (Muestra elect.). . . . .	154
5.7. Difractogramas tras el tratamiento con $\text{O}_3$ de $\text{Ag}$ , $\text{Cu}$ y sus óxidos. . . . .	156
5.8. $\text{Ag}_7\text{O}_8\text{NO}_3$ obtenido por oxidación con $\text{O}_3$ . . . . .	158
5.9. Comparación entre la zona de una aleación $\text{Ag}/\text{Cu}$ expuesta a ozono (superior) y la protegida (inferior). . . . .	161
5.10. Detalle de las imperfecciones en la capa de óxido formada al oxidar una aleación $\text{Ag}/\text{Cu}$ bajo una corriente de ozono húmedo. . . . .	162
5.11. Microestructura de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ obtenido por oxidación electroquímica. . . . .	163
5.12. Microestructura de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ obtenido por oxidación de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ sólido con $\text{O}_3$ húmedo. . . . .	164
5.13. Microestructura de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ obtenido por oxidación de una suspensión acuosa de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ con $\text{O}_3$ . . . . .	165
5.14. Microestructura de $\text{Ag}_7\text{O}_8\text{NO}_3$ . . . . .	166
5.15. Difractogramas de los productos obtenidos en algunas reacciones hidrotermales en las que se obtuvo $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ con mayor pureza . . . . .	171
5.16. Microestructura de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ sintetizada por vía hidrotermal . . . . .	172
5.17. Microestructura de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ sintetizado por vía hidrotermal utilizando $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . . . . .	176
5.18. Difractogramas correspondientes a algunas de las reacciones de intercambio iónico. . . . .	184

6.1. Difractograma de la nueva fase $\text{Ag}_2\text{MnCuO}_4$ comparado con las fichas PDF correspondientes a delafositas de plata. . . . .	191
6.2. Refinamiento de la estructura de $\text{Ag}_2\text{MnCuO}_4$ por el método Rietveld, tomando la delafosita $\text{AgCrO}_2$ como modelo estructural y utilizando Co en lugar de Cu y Mn. . . . .	193
6.3. Diferentes posibilidades de ordenación de los átomos de Cu y Mn en la posición B de una estructura tipo delafosita; A: sin orden, Cu y Mn sustituidos por Co (número atómico promedio), hexagonal; B: Cu y Mn ordenados en capas B alternas, hexagonal. C: Cu y Mn ordenados dentro de cada capa B, monoclinico. . . . .	195
6.4. Simulación difractogramas. Estructuras A, B y C de $\text{Ag}_2\text{MnCuO}_4$ . . .	196
6.5. Inversa de $\chi$ frente a T para $\text{Ag}_2\text{MnCuO}_4$ . . . . .	197
6.6. Momento magnético efectivo de $\text{Ag}_2\text{MnCuO}_4$ frente a la temperatura. . . . .	198
6.7. Diagrama en el que se muestra el enlace M-O-M de $\sim 90^\circ$ que forman el oxígeno y el metal ocupando la posición B en una estructura tipo delafosita. . . . .	199
6.8. Difractogramas obtenidos para las diferentes reacciones hidrotermales realizadas añadiendo $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . . . . .	202
6.9. Aspecto del producto obtenido en las reacciones HTSA123, HTSA122 y HTSA116. . . . .	204
6.10. Imagen SEM de la microestructura de la nueva fase $\text{Ag}_2\text{Cu}_3\text{Cr}_2\text{O}_x$ . . .	206
6.11. Planos obtenidos al rotar alrededor del eje $b^*$ . . . . .	207
6.12. Reconstrucción del plano $a^*c^*$ a partir de los planos de difracción de electrones obtenidos al girar alrededor del eje $b^*$ . . . . .	208
6.13. Planos base obtenidos mediante difracción de electrones. . . . .	208

# Índice de tablas

4.1. Análisis termogravimétrico en Ar/H <sub>2</sub> 5% (v/v). . . . .	65
4.2. Resultados del análisis químico. . . . .	66
4.3. Análisis intensidades XEDS . . . . .	70
4.4. Datos cristalográficos y del refinamiento para Ag <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	80
4.5. Distancias interatómicas y ángulos más relevantes para Ag <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Ag <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ag <sub>2</sub> O, AgO, CuO y Cu <sub>4</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	83
4.6. Energías de ligadura (eV) de los niveles de energía de Ag 3d <sub>5/2</sub> , O 1s y Cu 2p <sub>3/2</sub> . . . . .	87
4.7. Datos cristalográficos y del refinamiento para Ag <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , realizado a partir de difracción en polvo de rayos X y de neutrones (a temperatura ambiente (t.a.) y a 1.5 K). . . . .	98
4.8. Betas anisotrópicas obtenidas tras los refinamientos de neutrones de Ag <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	101
4.9. Resultados para el cálculo de <i>Bond Valence</i> obtenidos con el programa Fullprof. . . . .	105
4.10. Resultados para el cálculo de <i>Bond Valence</i> utilizando el valor de B <sub>0</sub> (Ag <sup>III</sup> ) aquí calculado . . . . .	108
4.11. Valores de E <sub>0</sub> , XANES Cu. . . . .	112
4.12. Resultados EXAFS Ag K-edge. Primera capa. . . . .	116
4.13. Resultados EXAFS Ag K-edge. Segunda capa. . . . .	120
5.1. Análisis termogravimétricos de Ag <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>4</sub> obtenido por y electroquí- micamente. . . . .	153
5.2. Reactividad de diferentes compuestos de Ag y Cu frente a O <sub>3</sub> . . . . .	160
5.3. Ensayos de síntesis hidrotermal de Ag <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	170

5.4.	Ensayos de síntesis hidrotermal de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ usando reactivos oxidantes. Las especies indicadas entre paréntesis han sido obtenidas en pequeñas cantidades. . . . .	174
5.5.	Ensayos de síntesis hidrotermal de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ usando disolventes orgánicos . . . . .	177
5.6.	Ensayos de síntesis de $\text{Ag}^I\text{Cu}^{III}\text{O}_2$ por intercambio iónico en condiciones estándares y en condiciones hidrotermales (HTS). . . . .	183
6.1.	Ensayos de síntesis hidrotermal de $\text{Ag}_2\text{MnCuO}_4$ . . . . .	187
6.2.	Resultados del análisis químico para la nueva fase $\text{Ag}_2\text{MnCuO}_4$ . . . .	189
6.3.	Análisis intensidades XEDS $\text{Ag}_2\text{MnCuO}_4$ . . . . .	190
6.4.	Datos cristalográficos y del refinamiento para $\text{Ag}_2\text{MnCuO}_4$ a partir del modelo de la delafosita $\text{AgCrO}_2$ y utilizando Co en lugar de Cu y Mn. . . . .	194
6.5.	Ensayos de síntesis hidrotermal de $\text{Ag}_2\text{Cu}_3\text{Cr}_2\text{O}_x$ . . . . .	201
6.6.	Resultados del análisis químico para la nueva fase $\text{Ag}_2\text{Cu}_3\text{Cr}_2\text{O}_x$ . . . .	205
C.1.	Datos de salida del programa Fullprof para el refinamiento de la estructura de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ . Difractograma de rayos X. . . . .	236
C.2.	Datos de salida del programa Fullprof para el refinamiento de la estructura de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ a baja temperatura . . . . .	237
C.3.	Datos de salida del programa Fullprof para el refinamiento de la estructura de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ a temperatura ambiente . . . . .	241
C.4.	Datos de salida del programa Fullprof para el refinamiento de la estructura de $\text{Ag}_2\text{MnCuO}_4$ . Difractograma de rayos X. . . . .	246

# Parte I

## Introducción



# Capítulo 1

## Óxidos mixtos de cobre y plata y métodos de química suave

### 1.1. Óxidos: procesos de síntesis más comunes. Laboratorio y naturaleza

La química de estado sólido ha utilizado tradicionalmente procedimientos de síntesis que implican altas temperaturas, altas presiones de gases, fusión y reacciones de transporte en fase vapor.

Han existido siempre otro tipo de procesos de síntesis más suaves pero se solían asignar frecuentemente a campos tales como la corrosión, la química de coordinación, la caracterización analítica o las aplicaciones ingenieriles. Después de todo, una reacción de precipitación de materiales inorgánicos se ha considerado siempre parte de la química de disolución y no de la de sólidos, mientras que la corrosión nunca se ha considerado, hasta ahora, como un proceso útil, esto es, de síntesis.

Procedimientos tales como los basados en las transformaciones sol-gel y las variantes más o menos simplificadas que surgieron de él, abrieron nuevos caminos en los procesos de síntesis usados en estado sólido, y han contribuido a pensar de un modo

distinto también.

El auge de la intercalación catiónica relacionada con fases de valencia mixta (bronces, óxidos de Cu, Mo, V) y su aplicación en baterías, abrió también una nueva puerta al diseño de materiales en los que no existía una composición fija una vez preparado el material, como en las disoluciones sólidas conocidas antes. Mediante la intercalación era posible obtener una fase con un contenido concreto de elementos a partir de una estructura sólida preconstruida.

En concreto en procesos de intercalación, las baterías constituyen el ejemplo más claro en que una estructura acepta y expulsa de su estructura un catión móvil que distorsiona la red mínimamente en el proceso, en lo que necesariamente es una reacción redox en estado sólido.

La intercalación de aniones era precisamente mucho más difícil debido a su muy inferior movilidad, habida cuenta su mayor tamaño y polarizabilidad, y sólo se había observado a temperatura ambiente en grafito originalmente [1]. A temperaturas muy superiores ( $\sim 600\text{-}1000^\circ\text{C}$ ) la variación en el contenido de oxígeno en óxidos dependiendo de la presión de oxígeno es un hecho conocido y está íntimamente relacionado con los procesos de intercalación mencionados aquí. La nueva profusión de fases sintetizadas desde el descubrimiento de la superconductividad a alta temperatura en óxidos de cobre, traería otra noción. Tanto iones de oxígeno como yoduro podían ser intercalados en fases de Bi y de Cu [2]. En concreto, en estas fases ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ,  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{CuO}_x$ , etc.) se observa una clara variación estequiométrica de oxígeno con la presión y la temperatura de procesado, con cambio simultáneo en el número de portadores de carga y/o estado de oxidación del cobre y propiedades físicas, incluso hasta llegar a un punto en que varían sus propiedades (aparición/desaparición de superconductividad) o cambia la estructura.

La intercalación/desintercalación aniónica puede ser también inducida a temperatura ambiente electroquímicamente o de forma química, mediante un agente oxidante.

En el primer caso el potencial eléctrico aplicado es equivalente al agente oxidante, aunque cuenta con las ventajas intrínsecas de un proceso electroquímico, y no deja residuos del agente oxidante.

Cabe remarcar aquí que en las reacciones redox, uno de los factores que determinará que el proceso sea de intercalación o desintercalación será la carga del ion que presente una mayor movilidad en las condiciones de reacción. Así, en un proceso de oxidación, donde se sustraen electrones del material oxidado, el balance de carga se puede adquirir tanto mediante intercalación de aniones que repongan la carga negativa sustraída, como mediante desintercalación de cationes, eliminando por tanto el exceso de carga positiva. Análoga e inversamente, en una reducción, donde se suministran electrones al material tratado, se puede llegar al balance de cargas por medio de intercalación de cationes o por medio de una desintercalación de aniones. El que prime uno u otro dependerá de la existencia o no de especies móviles positivas y/o negativas.

En 1990 se publicó el primer ejemplo de intercalación de oxígeno vía electroquímica a temperatura ambiente [3], posteriormente completado por otros trabajos [4, 5]. Ya en 1989 se había realizado a alta temperatura en  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  usando  $\text{ZrO}_2$  como electrolito sólido. A partir de ese momento y con el empuje que podía suponer el control de las propiedades superconductoras de la fase de cobre-oxígeno, se han ensayado una variedad de materiales y métodos. Así en nuestro laboratorio se han utilizado por primera vez sales fundidas [6] y disoluciones no acuosas [7] y se ha mostrado el cambio de masa que ocurre simultáneamente a la intercalación [7]. Dichos trabajos muestran que el oxígeno intercalado a baja temperatura es lábil y se pierde entorno a unos 200 °C en dichos materiales, y que incluso antes de que esto ocurra existe una distribución de carga interna entre los distintos elementos que depende de la temperatura a la que se traten [4].

## 1.2. Óxidos de cobre y superconductores de alta temperatura crítica

El cobre es un elemento de crucial importancia en el campo de los óxidos superconductores. La presencia del cobre en estados de oxidación mixtos, ya sea +2/+3 o +1/+2, y formando parte de capas laminares junto con átomos de oxígeno, así como otros metales como Tl, Bi, Sr, Ca, La, etc., da lugar a compuestos superconductores con los mayores valores de  $T_c$  encontrados hasta el presente.

El fenómeno de la superconductividad fue descubierto por primera vez en el mercurio metálico ( $T_c = 4.2$  K) por Kamerling-Onnes en el año 1911. Posteriormente, otros metales así como aleaciones, sulfuros, seleniuros y óxidos mostraron también comportamiento superconductor a diversas temperaturas, siempre inferiores a 13 K.

Después de un tiempo un nuevo descubrimiento revolucionó el campo: la obtención del óxido  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  sintetizado por Bednorz y Müller con  $T_c$  de 30-40 K que daba lugar a una nueva familia de superconductores conocidos como superconductores de alta temperatura (en inglés con siglas HTSC). Hasta la fecha, no se conocen HTSC óxidos que no contengan dichas capas Cu-O en su estructura, como se detalla a continuación [8].

Cabe decir que recientemente se ha publicado el descubrimiento de superconductividad en un óxido de cobalto [9, 10]. La conductividad aparece tras la desintercalación de sodio (proceso de oxidación) e intercalación de agua por parte del óxido  $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$  para formar  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ . Sin embargo, la temperatura crítica de dicho superconductor, 5 K, se encuentra aún lejos de las que presentan los óxidos de cobre, aunque la importancia de dicho descubrimiento radica en la existencia de superconductividad en materiales óxidos no basados en cobre.

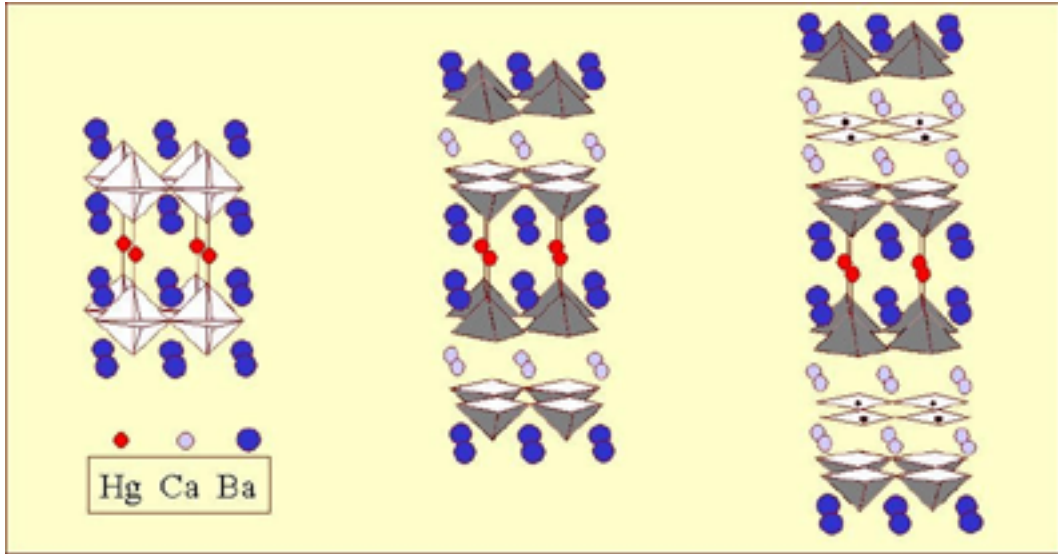
Los superconductores de alta temperatura poseen dos características comunes: en todos los casos se trata de óxidos de cobre más o menos complejos siempre con es-

estructura bidimensional [11–14]. Dichos HTSC presentan las siguientes características:

- la superconductividad ocurre a lo largo de los planos bidimensionales formados por cuadrados planos de  $\text{CuO}_4$  (u octaedros deformados) los cuales están unidos por los vértices, dando lugar a planos infinitos de  $\text{CuO}_2$ . Dichas capas poseen estructura tipo perovskita [13].
- los planos de  $\text{CuO}_2$  se alternan con otras capas de diferente composición y estructura que contienen, por un lado, especies iónicas alcalinotérreas o tierras raras que juegan un papel cristalocómico, y por otro lado, metales como el Bi, Tl, Pb y el propio Cu que actúan como depósitos de carga [11, 13, 15] además de desempeñar un papel estructural.
- la banda electrónica en el nivel de Fermi se encuentra muy hibridada debido a la similitud de energía entre los estados 3d del cobre y 2p del oxígeno y a los estados de oxidación un tanto extremos (por ejemplo, la afinidad electrónica de  $\text{Cu}^{III}$  es más elevada que la del  $\text{Cu}^I$ ).
- la superconductividad se da, en todos los casos, cuando se alcanza el grado de dopaje en el que se da el paso de aislante antiferromagnético a comportamiento metálico. En cualquier caso, siempre involucra estados de oxidación intermedios o valencia mixta.
- en todos los casos, como ya es usual en óxidos, la estequiometría de oxígeno es altamente dependiente de la temperatura y presión aplicadas en el proceso de síntesis o de su recocido posterior, y determina enormemente las propiedades finales del material [11]. Dicha estequiometría puede ser modificada en algunos casos por métodos adicionales, como veremos.

Más recientemente, una nueva familia de óxidos batió el récord de temperatura crítica ( $T_c$ ) superando los 130 K. Esta familia se caracteriza por contener mercurio,

además de cobre, en su estructura [16–18]. En dicha estructura, que recuerda mucho a la de otros cupratos superconductores, el mercurio se encuentra coordinado por átomos de oxígeno, que comparte con átomos de cobre (ver figura 1.1).



**Figura 1.1.** Ejemplos de superconductores base Cu-Hg.

No obstante, y a pesar de estar hablando de valores récord de  $T_c$ , el componente de toxicidad asociado a los HTSC impedirá prácticamente su uso como en el caso de los óxidos de talio [19]. Por lo tanto, al objetivo de obtener materiales superconductores que posean elevados valores de  $T_c$  y corriente crítica  $J_c$ , hay que añadir la necesidad de sustituir dichos elementos por otros menos tóxicos.

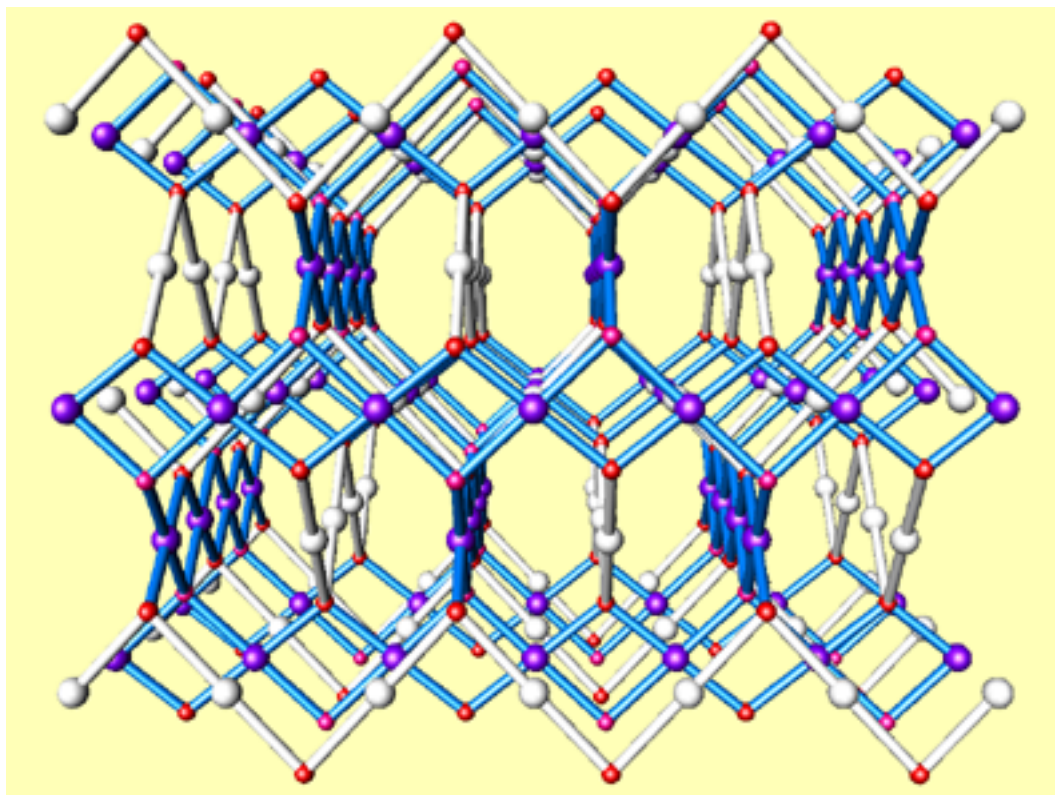
### 1.3. Plata y óxidos superconductores

En este sentido, pocos elementos poseen una coordinación similar a la del mercurio en los óxidos descritos. Los iones  $Ag^+$  son prácticamente los únicos que presentan una coordinación similar al ion  $Hg^{2+}$ , lineal y con distancias de enlace similares. La diferencia de carga entre ambos metales, no obstante, implica que la sustitución del

mercurio por plata con el fin de obtener un homólogo a los óxidos superconductores de mercurio, tendría que venir acompañada de un cambio en la naturaleza o carga de los otros metales presentes en el compuesto, con el fin de mantener el balance de cargas. Aunque ello podría cambiar drásticamente la estructura, el esfuerzo internacional para conseguir un óxido que contuviera Ag y Cu ha sido notable.

Sin embargo, aún no se ha conseguido obtener un superconductor de plata. Ello no es sorprendente no obstante. Mientras que se conocían numerosas aleaciones en la que plata y cobre aparecen conjuntamente, así como ciertos compuestos (sulfuros [20, 21], seleniuros [22] y telururos [23], entre otros), no existía un óxido simple de cobre y plata, ni natural ni sintético. Por tanto, a la suma facilidad con la cual la plata se reduce a plata metálica a poco que se eleva la temperatura, hay que añadir el hecho de que se careciese de experiencia y conocimiento de base respecto a óxidos que contengan en su estructura plata y cobre conjuntamente. Teniendo en cuenta estas dos consideraciones, se puede entender que todos los intentos de sintetizar un óxido superconductor de plata fracasasen, ya que se abordaba la síntesis de los mismos por métodos tradicionales de estado sólido, y que implican por tanto elevadas temperaturas, incorporando el uso de altas presiones también.

En 1999, y abordando el problema desde una perspectiva muy distinta, la de los métodos de química suave, E.M. Tejada-Rosales *et. al.* publicaron la síntesis del primer óxido mixto de cobre y plata,  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ . Este nuevo óxido presenta estructura tipo paramelaconita,  $\text{Cu}_4\text{O}_3$ , un óxido de  $\text{Cu}^I$  y  $\text{Cu}^{II}$ . En dicho compuesto, filas de átomos de  $\text{Cu}^{II}$  cuadrado plano (compartiendo aristas) se encuentran alternadas por cadenas de enlaces  $-\text{O}-\text{Cu}^I-\text{O}-\text{Cu}^I-\text{O}-$  en zigzag, formando una primera capa. Dicho motivo se repite a lo largo del eje  $c$ , dándose una rotación de  $90^\circ$  entre capa y capa. En el compuesto  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$  los iones  $\text{Ag}^I$  se encuentran ocupando las posiciones correspondientes al  $\text{Cu}^I$  de la paramelaconita (figura 1.2). La síntesis se lleva a cabo en condiciones suaves mediante la coprecipitación a temperatura ambiente de una



**Figura 1.2.** Estructura de  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ . Átomos de Cu en violeta, Ag en blanco y O en rojo/fucsia.

disolución de los nitratos de cobre y plata en un medio altamente básico y agitación vigorosa, con envejecimiento posterior. En dichas condiciones se evita la reducción de la plata, que ocurriría a más altas temperaturas, obteniéndose el óxido mixto [24]. Dicho óxido no resultó ser superconductor pero posee propiedades sumamente interesantes a la vez que puede servir de punto de partida de cara a llegar a conseguir un óxido superconductor de plata. Posteriormente, el óxido  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$  fue también obtenido mediante una síntesis a temperatura y presión elevadas [25]. Dicho método, habitual en la síntesis de óxidos, había sido ensayado durante mucho tiempo como se ha comentado dándose siempre la reducción de la plata. Sólo cuando se conoció la estructura de  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ , gracias a la síntesis por vía suave, se pudieron afinar las condiciones que permitieron su obtención mediante una síntesis a elevada temperatura



y presión. Además de  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$  el método de la coprecipitación permitió la obtención de una solución sólida de plata, plomo y cobre:  $\text{Ag}_5\text{Pb}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_6$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) [26].

Otro ejemplo de óxidos mixtos de Ag, esta vez sin cobre, obtenidos por métodos suaves lo constituye el óxido mixto de níquel y plata  $\text{AgNiO}_2$  el cual se obtuvo inicialmente por intercambio iónico a bajas temperaturas [27, 28]. Se hace evidente basándose en estos ejemplos que a la hora de encarar la síntesis de óxidos complejos de plata, los métodos llamados de química suave representan una alternativa sintética sumamente efectiva e incluso necesaria.

## 1.4. Oxidación electroquímica y métodos suaves

Así pues, el trabajo con Ag recomienda el uso de métodos de química suave. En esta línea, la electroquímica constituye una herramienta sumamente eficaz como método de química suave, que a la vez permite un mayor control de los potenciales químicos de oxidación, en comparación con los tratamientos térmicos en atmósferas controladas.

Los procesos electroquímicos se han usado previa y ampliamente como procedimiento de síntesis y obtención de materiales. La electrocristalización de óxidos a partir de sales fundidas a alta temperatura por ejemplo, se remonta ya lejos en el tiempo (un ejemplo lo constituyen los bronce de tungsteno ( $\text{WO}_3$  y  $\text{M}_x\text{WO}_3$ ) [29]). Sin embargo el uso de la electroquímica a bajas temperaturas en materiales se había centrado más en electrodeposición de metales o en el campo de la corrosión. La tendencia en este sentido ha ido cambiando y se encuentran descritas en la bibliografía electrocristalizaciones de óxidos a baja temperatura, como por ejemplo el óxido de cobre y sodio,  $\text{NaCuO}_2$ , que se obtiene a 250 °C [30].

La reducción/oxidación electroquímica forma parte de las reacciones de intercalación clásica en bronce o en baterías de litio, por ejemplo. Sin embargo, como medio de control del contenido de oxígeno, implicando intercalación/desintercalación

de oxígeno, es una técnica reciente. Mediante dicha intercalación/desintercalación electroquímica de oxígeno, el dopaje de óxidos metálicos por oxidación electroquímica a temperatura ambiente ha dado lugar a nuevas fases con propiedades diferentes a las de los precursores. El caso más conocido es el del óxido de lantano y cobre  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , ya que se convierte en superconductor al ser oxidado a  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  [3]. Dicha oxidación se había conseguido llevar a cabo con anterioridad de forma térmica, requiriendo elevadas temperaturas y presiones de oxígeno [31–35]. Asimismo, se han realizado otros experimentos con éste y otros óxidos modificando tanto los montajes de las celdas como los medios en los cuales tenía lugar la oxidación. Por ejemplo, se ha llevado a cabo la oxidación electroquímica de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  en un baño de nitratos fundidos, utilizando  $\text{Na}_2\text{O}$  como base [6]. Aquí se puede apreciar de nuevo otra ventaja de los métodos suaves, ya que no sólo permiten reproducir una reacción que tradicionalmente había sido realizada a elevada temperatura sino que hacen posible que se obtengan materiales con mejores propiedades en algunos casos. En el caso del óxido  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , si éste se oxida electroquímicamente presenta una  $T_c$  10 grados superior a la que se obtiene cuando la oxidación se realiza térmicamente.

Otros ejemplos los constituyen los óxidos  $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ ,  $\text{Ca}_{2-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_4$ ,  $\text{SrFeO}_{2.5}$  o  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ , oxidados en medio acuoso y no acuoso [3–7, 36–41]. Como contraposición a nuestro trabajo, cabe destacar que la estructura de los óxidos que hasta ahora habían sido tratados electroquímicamente, no se ve apenas modificada en el proceso de oxidación ya que el oxígeno se intercala en el óxido ubicándose en los intersticios o defectos presentes en la estructura. En nuestro caso, como se verá, ocurre algo totalmente diferente.

Volviendo a los óxidos mixtos de cobre y plata, y concretando en el caso del óxido  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$  (el cual representa un inmejorable punto de partida para seguir aumentando la familia de óxidos mixtos de cobre y plata), ambos metales se encuentran en su estado de oxidación más estable,  $\text{Ag}^I$  y  $\text{Cu}^{II}$ , siendo por tanto susceptibles de ser

oxidados. Además la estructura de dicho óxido presenta canales que podrían permitir la intercalación de oxígeno. Ambas características hacen de  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$  un candidato idóneo para ser sometido a procesos electroquímicos de intercalación y desintercalación que podrían dar lugar a nuevos compuestos, hipotéticamente,  $\text{AgCuO}_2$  (en el cual el cobre pasaría a encontrarse como  $\text{Cu}^{III}$ ),  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$  (donde sería la plata la que tendría una valencia mixta, siendo la mitad de equivalentes  $\text{Ag}^I$  y la otra mitad  $\text{Ag}^{III}$ ), etc. Asimismo por desintercalación de oxígeno se podría obtener  $\text{AgCuO}$  (ambos metales en estado de oxidación +1).

No obstante, cuando se intentó llevar a cabo procesos de desintercalación electroquímica de oxígeno en nuestro laboratorio (lo cual equivale a reducir el compuesto), sólo se obtuvieron como productos plata metálica y los óxidos de cobre  $\text{CuO}$  y  $\text{Cu}_2\text{O}$ , dependiendo del potencial aplicado, sin que se obtenga ningún nuevo óxido mixto intermedio [42]. (Por el contrario, sí se ha conseguido aparentemente desintercalar  $\text{Ag}^+$  en lo que es un proceso de oxidación de  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$  en acetonitrilo [25]).

Dentro del contexto de variar la cantidad de oxígeno presente en un óxido para modificar así el grado de oxidación de los metales y obtener de este modo un nuevo compuesto con propiedades diferentes, la oxidación química a temperatura ambiente constituye en sí misma una alternativa a la oxidación electroquímica. Por ejemplo, y siguiendo con el caso anteriormente citado del óxido  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , éste ha sido también oxidado utilizando tanto hipoclorito como permanganato, entre otros [43–47]. En ese sentido el uso del ozono, que es un potente agente oxidante, puede constituir una alternativa al procedimiento electroquímico. La principal ventaja que presenta la oxidación con ozono es que ésta se puede llevar a cabo directamente sobre el material que se quiere oxidar, sin que se necesite la presencia de un disolvente. Ello elimina la limitación que impone el potencial de oxidación del propio disolvente, el cual está siempre presente en los procesos electroquímicos, viéndose ampliado por tanto el rango de potenciales de trabajo efectivos. Además, el hecho de ser un reactivo que

se puede utilizar directamente en fase gas facilita su difusión por todo el material que se pretende oxidar. Una característica que complementa lo dicho la constituye el hecho de que el único subproducto de reacción que se obtiene por parte del ozono es oxígeno, que no contamina el material y es totalmente inocuo.

Otro método de química suave que está recibiendo mucha atención e interés recientemente es la síntesis hidrotermal. Aunque dicha técnica, enraizada en las ciencias geológicas, se encuentra descrita desde hace más de un siglo [48], en los últimos años se ha experimentado una profusión en su uso como método sintético de cara a la obtención de materiales cerámicos. La característica más relevante de dicha técnica es que permite mantener el disolvente en estado líquido a temperaturas a las que, a presión atmosférica, se encontraría en estado gaseoso, y ello se consigue manteniendo el reactor herméticamente cerrado de forma que se genera una presión endógena debida a la propia evaporación del disolvente hasta que se alcanza el equilibrio líquido-vapor a una determinada temperatura de trabajo. Ello permite la existencia de un medio líquido que soporte procesos de cristalización/disolución en condiciones extremas de presión y temperatura y con una actividad del disolvente, termodinámicamente diferente, y facilita la obtención de nuevas fases o de distintas microestructuras en una misma fase. Dado que las condiciones de síntesis se asemejan a las que se dan bajo la corteza terrestre, el método hidrotermal se usó originalmente para la síntesis de minerales.

Este trabajo, hará uso de los diversos métodos de química suave comentados con el fin de obtener nuevos miembros dentro de la familia de óxidos mixtos de cobre y plata, bien sea modificando los estados de oxidación mediante dopaje electroquímico o químico de los óxidos ya conocidos o sintetizando nuevas fases que contengan mayor número de metales de forma directa por medio de dichos métodos.

## 1.5. Objetivos

Como se ha mencionado anteriormente, los objetivos del presente trabajo son, por una parte, el intentar generar nuevas fases de la familia de los óxidos mixtos de cobre y plata con estados de oxidación mixtos o superiores y, por otro lado, explorar diferentes métodos de química suave que eviten la reducción de la plata en la síntesis de óxidos mixtos de ésta, y que permitan controlar la estequiometría de oxígeno, tanto de forma química como electroquímica.

El punto de partida para la consecución de dichos objetivos se centra en el estudio electroquímico del óxido  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ , con el fin de intentar inducir cambios en los estados de oxidación de los metales por medio de dopaje/intercalación de oxígeno.

Para la obtención de nuevos óxidos de cobre y plata que presenten diferente estequiometría a los ya conocidos y/o que incluyan otros metales, se ensayarán los siguientes métodos de química suave:

1. coprecipitación
2. electroquímica de estado sólido
3. intercambio iónico
4. oxidación química con ozono
5. síntesis hidrotermal

Dicho trabajo incluye evidentemente la caracterización y análisis de la estructura y propiedades de las nuevas fases obtenidas. Para ello se han utilizado las siguientes técnicas: ICP, TGA, medida de las propiedades magnéticas mediante un SQUID, difracción de rayos X, neutrones y electrones, TEM, SEM, EDX, XPS, XAS y medidas de conductividad. Dichas técnicas, así como la descripción de los métodos experimentales y de la síntesis de las diferentes muestras, se encuentran descritas en los siguientes capítulos.

## Parte II

# Técnicas experimentales

# Capítulo 2

## Técnicas sintéticas y síntesis de las muestras

Aunque el eje central de esta tesis se originó en la aplicación de métodos electroquímicos de dopaje, las fases nuevas obtenidas sugirieron la necesidad de ensayar otros métodos químicos. La relación de técnicas descritas reflejan en cierta medida este hecho.

Tradicionalmente se ha descrito como “electroquímica de estado sólido” una electroquímica de alta temperatura en la que el electrolito mismo es sólido. Por ello en esta tesis se evita deliberadamente esta expresión aun cuando la mayor parte de la electroquímica se realice sobre materiales sólidos.

### 2.1. Electroquímica sobre materiales sólidos

Las técnicas electroquímicas pueden ser y han sido utilizadas como método sintético y como parte de la caracterización de los procesos redox en los materiales precursores y finales.

Los procesos descritos a continuación se describen con detalle en libros de texto

electroquímicos [49, 50]. Aquí se mencionará en cuanto su aplicación difiera de su utilización tradicional.

### 2.1.1. Instrumentación

Para la realización de las técnicas de voltametría cíclica, cronoamperometría y cronopotenciometría se han usado los potenciostatos/galvanostatos EG&G PAR 273A y 263A controlados por un PC (con una tarjeta GPIB con BUS ISA) mediante el software EG&G PAR 270.

Asimismo, se ha utilizado un potenciostato/galvanostato McPile II, BioLogic Science Instruments, controlado por un Mac mediante el software McPile 3.01.

En la figura 2.1 se muestra un esquema general para un potenciostato/galvanostato,

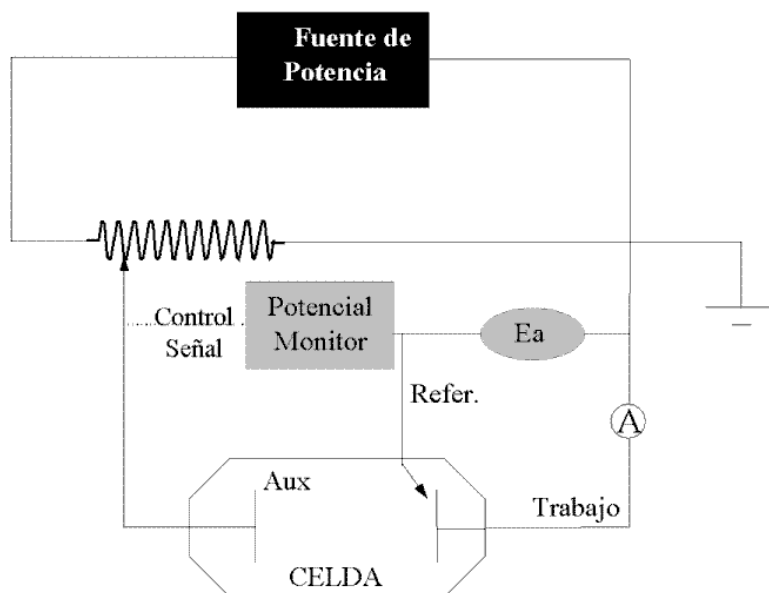


Figura 2.1. Esquema del potenciostato.

que implica en su aspecto más básico una celda con un electrodo de trabajo y otro auxiliar. El electrodo de trabajo está incluido en un circuito de retroalimentación (feed-back) que permite aplicar, medir y modificar su potencial con respecto a un



tercer electrodo, el de Referencia (Refer.). Dicho electrodo de trabajo será un ánodo o un cátodo dependiendo del potencial positivo o negativo, respectivamente, que se le impone. En el electrodo auxiliar (Aux) será donde se dé la reacción inversa (catódica o anódica, respectivamente). Por ejemplo, si la reacción en el electrodo de trabajo es de oxidación, lo será de reducción en el auxiliar.

Como es habitual en trabajos electroquímicos, las corrientes mostradas a lo largo del texto se referirán a la corriente de la celda mientras que los potenciales se referirán a la diferencia de potencial existente entre el electrodo de trabajo y el de referencia, y no a la correspondiente a la celda completa.

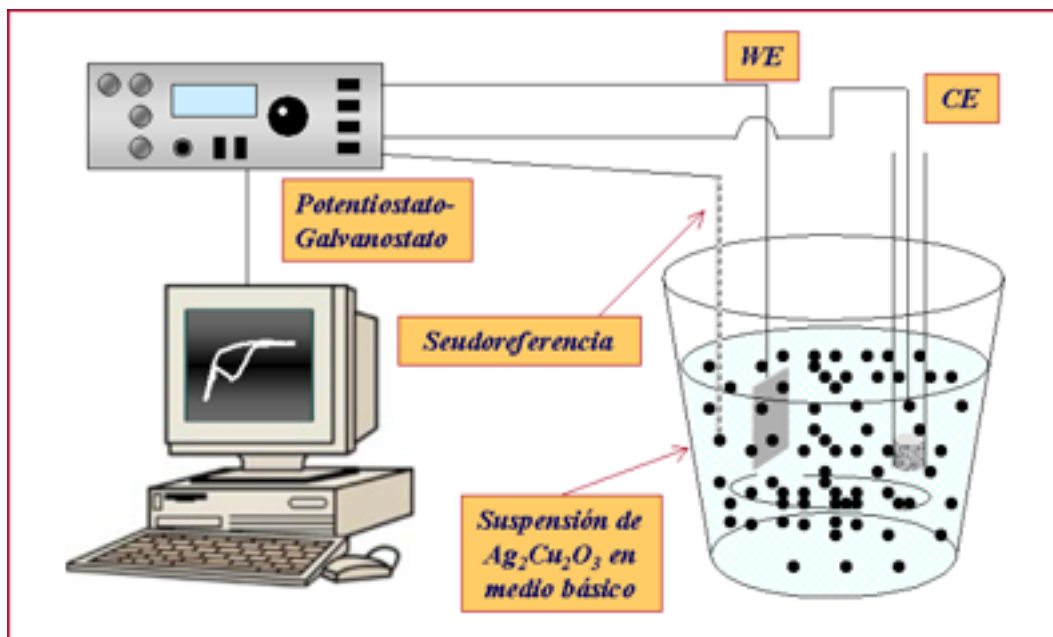
### **2.1.2. Electroodos y celdas electroquímicas utilizadas**

En todos los casos descritos en esta tesis y en trabajos previos, el material activo es una fase insoluble que en todo caso si se disolviera (en ácido por ejemplo) perdería su identidad. Por ello ha sido usual en el pasado llevar a cabo la electroquímica en estos materiales usándolos en forma de pastilla sinterizada (una vez sinterizadas las pastillas, éstas se usan directamente como electrodo de trabajo). Sin embargo, en el caso de los óxidos de plata, dicha sinterización no es posible debido a la inestabilidad que ésta presenta a las elevadas temperaturas que se requieren en los procesos de sinterización, y que provocan su reducción a plata metálica. Es por ello que se han desarrollado métodos alternativos para realizar estudios electroquímicos en óxidos de plata. Dichos métodos se explican a continuación.

#### **Suspensión en medio acuoso**

Para el estudio electroquímico de suspensiones en medio acuoso, se ha utilizado una celda electroquímica de un solo compartimento y de tres electrodos. Como electrodo de trabajo se ha utilizado una lámina de platino con una superficie de 1 cm<sup>2</sup> (Goodfellow, pureza 99.95 %). Como contraelectrodo y electrodo de pseudoreferencia

se ha usado hilo de platino de 0.3 mm de diámetro (Goodfellow, pureza 99.99 %). El contraelectrodo se sitúa en un tubo de vidrio, cerrado en el extremo por un capa de vidrio fritado, para evitar que el material oxidado en el ánodo entre en contacto con el cátodo. Se ha utilizado NaOH como electrolito, en concentraciones de 1 a 3 M (figura 2.2).

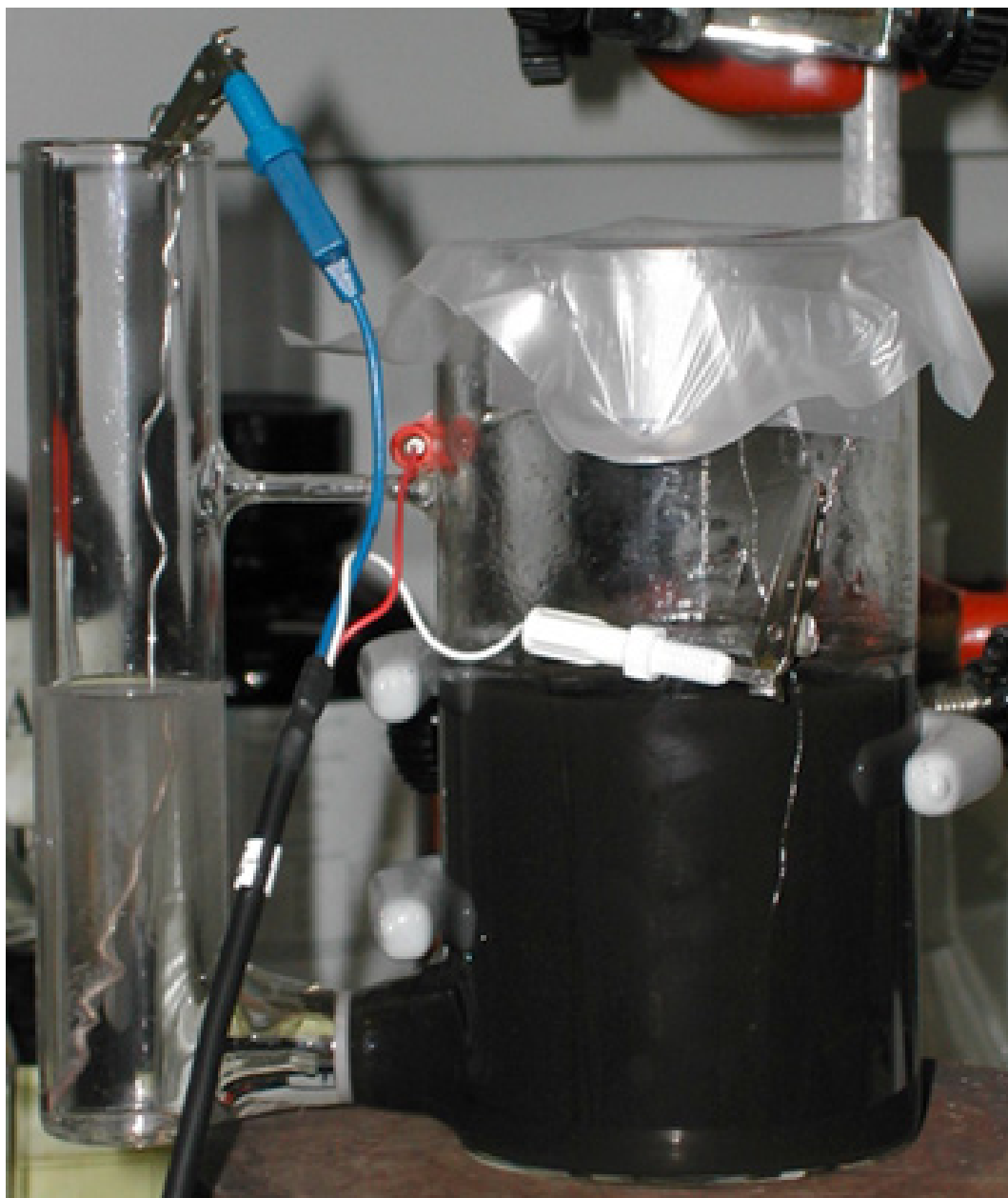


**Figura 2.2.** Oxidación electroquímica de suspensiones.

De modo alternativo se construyó una celda optimizada, en la cual el compartimento del ánodo y el del cátodo quedan separados físicamente, colocándose en la zona de unión una capa de vidrio fritado (figura 2.3).

### Sales fundidas

En las experiencias realizadas en sales fundidas (figura 2.4), se ha utilizado un vaso de teflón de 50 ml (celda de un solo compartimento). Como electrodo de trabajo se ha usado una lámina de platino (Goodfellow, pureza 99.95 %) con una superficie de  $1\text{ cm}^2$  o un hilo de platino (Goodfellow, pureza 99.99 %) de 1 mm de diámetro



**Figura 2.3.** Celda electroquímica utilizada para la oxidación de suspensiones.

enrollado sobre sí mismo hasta obtener aproximadamente  $1 \text{ cm}^2$  en la disolución. Como contraelectrodo y pseudoreferencia, en experimentos potencioestáticos, se han usado sendos hilos de platino de 1 mm y 0.1 mm respectivamente (Goodfellow, pureza

99.99 %).

El sistema consta de un baño calefactor de arena en el cual se controla la temperatura a través de un termopar Kosmon (tipo K), recubierto de PTFE que se encuentra sumergido en las sales fundidas y conectado a un regulador de temperatura.

Con el fin de mantener los electrodos separados entre sí de forma fija y en posición vertical, se han inmovilizado en una pieza de teflón con forma de T que se apoya en la parte superior de la celda.

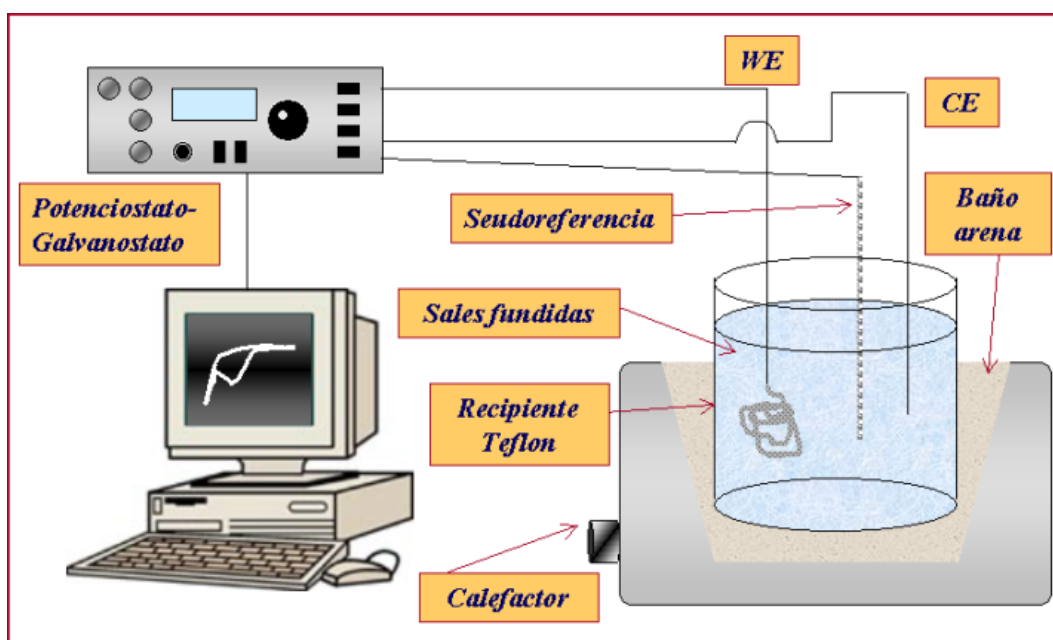


Figura 2.4. Montaje electroquímico en sales fundidas.

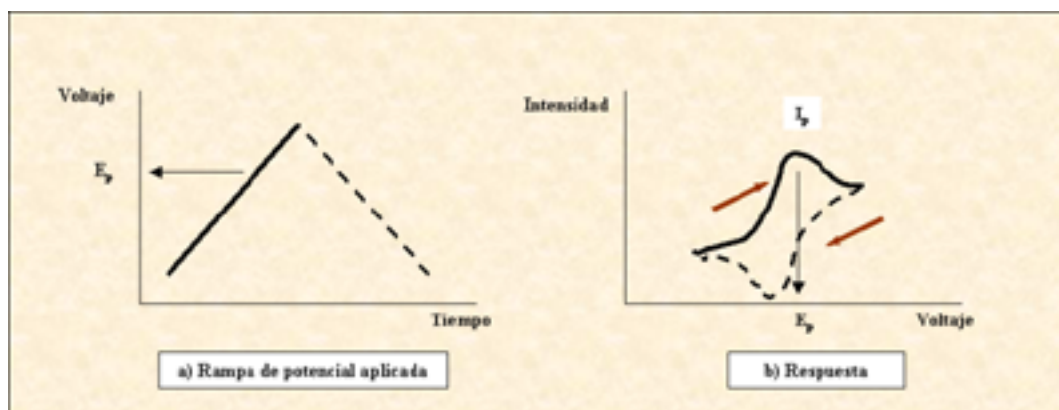
### 2.1.3. Técnicas electroquímicas utilizadas

Las técnicas empleadas en este trabajo han permitido, por un lado, la detección de procesos redox y, por otro, la realización de experimentos de oxidación electroquímica como método de obtención de fases. Dichas técnicas se explican en forma breve a continuación.

## Voltametría cíclica

La voltametría cíclica (CV) es la técnica más ampliamente utilizada cuando lo que se pretende es identificar y estudiar procesos y reacciones electroquímicas en disolución. Su uso se está ampliando más recientemente a procesos en estado sólido tales como intercalación [49]. Se trata de una técnica en la que se controla el potencial que se va variando a una cierta velocidad (*velocidad de barrido*) entre los valores deseados en el estudio y partiendo del potencial de reposo del sistema. Cuando se hace de un modo cíclico se llama voltametría cíclica.

Cuando se alcanzan valores de potencial a los cuales se produce un proceso de transferencia de carga entre el conductor eléctrico y el iónico, es decir una reacción redox, el valor absoluto de la corriente aumenta hasta un valor máximo ( $E_p$ ,  $I_p$ ) relacionado con los procesos de difusión del sistema, lo que se traduce en la aparición de una onda. Al barrer de nuevo el potencial pero en sentido inverso, se puede apreciar en muchos casos la onda correspondiente al proceso electroquímico inverso, si se trata de un proceso reversible (figura 2.5).



**Figura 2.5.** Esquema de una voltametría cíclica típica en disolución.

Si la reacción original modifica la estructura o la identidad de la especie activa, el barrido en sentido inverso no mostrará la onda correspondiente a la reacción inversa

o la mostrará a un potencial muy lejano, correspondiendo en este caso la onda a una nueva reacción. En estado sólido la forma de las ondas dará, además, información sobre el proceso pero de modo muy cualitativo.

Los potenciales correspondientes a los puntos de inflexión y al máximo de la onda representan valores relacionados con parámetros termodinámicos del proceso redox pero en el caso de materiales sólidos la contribución cinética es muy notable y los procesos en general son tan lentos que no se siguen las ecuaciones tradicionales que se aplican cuando se trabaja en disolución.

### **Cronoamperometría y cronopotenciometría**

Una vez localizados los potenciales a los que se produce algún proceso electroquímico mediante estudios de voltametría cíclica, hay dos métodos que tradicionalmente permiten llevar a cabo la reacción redox que está asociada a cada onda detectada:

- Electrolisis a corriente constante llamada a veces *cronopotenciometría*: en la cual se mantiene un valor de corriente determinado mientras se sigue la variación del potencial con el tiempo. Dicha técnica permite mantener una velocidad constante en el proceso.
- Electrolisis a potencial constante llamada a veces *cronoamperometría*: en la cual se aplica un potencial determinado entre el electrodo de trabajo y el de referencia, mientras se mide de qué manera varía la intensidad de corriente que circula por el circuito, en función del tiempo. Esta segunda técnica es más eficaz cuando tienen lugar varios procesos posibles e interesa controlar qué procesos redox tienen lugar, así como cuando se debe impedir que el potencial sobrepase un determinado valor.
- Es posible también llevar a cabo la reacción en condiciones dinámicas, por ejemplo, realizando una voltametría cíclica muy lenta que afectará a todo el

material, o con pulsos de una duración determinada (típicamente 1 s - 1 min.). En determinados equipos la realización de pulsos puede ser simulada mediante voltametrías cíclicas con cambios rápidos de voltaje.

## 2.2. Oxidación química con ozono

Otra alternativa ensayada como método suave de intercalación de oxígeno y de síntesis consiste en la oxidación química y, en particular, la utilización de ozono como agente oxidante. Dichos experimentos se han llevado a cabo en parte en el ICMA B y en parte durante una estancia realizada en el “Laboratoire de Réactivité et Chemie des Solides (LRCS)”, Amiens, Francia.

Los experimentos se han realizado utilizando el montaje mostrado en la figura 2.6.

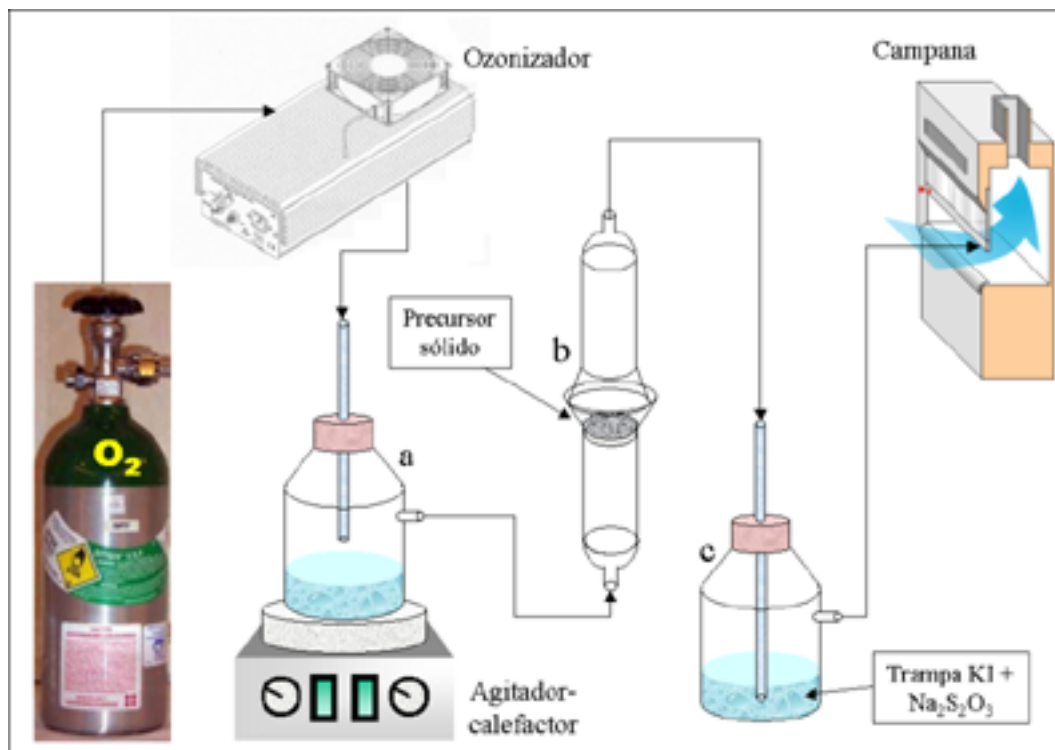


Figura 2.6. Montaje utilizado para realizar las oxidaciones con ozono.

Se ha utilizado un ozonizador A.C.W. BMT 803. En dicho montaje, una corriente de gas portador ( $O_2$ ) arrastra el  $O_3$  producido por el ozonizador, que pasa a través de la muestra en forma de polvo o suspensión. El ozono a su vez puede ser humidificado o no antes de pasar por el recipiente que contiene la muestra.

El flujo de ozono utilizado, se ha estimado haciendo pasar éste por una disolución de KI, valorándose posteriormente el  $I_2$  formado (en forma de  $I_3^-$ ) con una disolución de  $Na_2S_2O_3$  (Aldrich, 0.1016 N). De este modo, se ha obtenido un valor en torno a  $3.5 \times 10^{-3}$  mol  $O_3/h$  ( $\equiv$  0.078 l/h).

Como norma de seguridad y para neutralizar un posible exceso de  $O_3$  no utilizado en la reacción se hace pasar el flujo final de gas por un burbujeador que contiene el agente reductor KI, y  $Na_2S_2O_3$  para regenerar el  $I_2$  formado a  $I^-$  (c, figura 2.6).

Se han realizado tres tipos de experiencias:

1. oxidación de precursores sólidos alojados en la cámara de reacción (**b**, figura 2.6),
2. oxidación de suspensiones ubicadas en la cámara de humidificación (**a**, figura 2.6),
3. oxidación de disoluciones de sales solubles de los iones metálicos, ubicadas asimismo en la cámara de humidificación (**a**, figura 2.6).

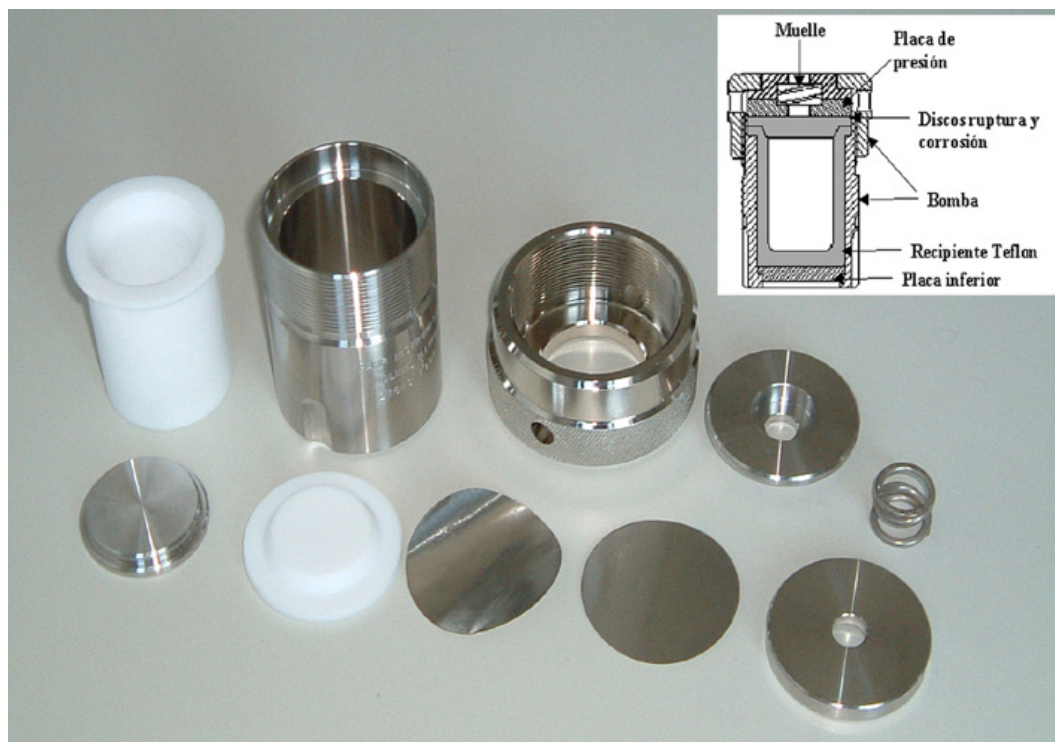
En el primer caso, se ha usado tanto ozono seco como húmedo (la humidificación del ozono se lleva a cabo llenando parcialmente de agua la cámara de humidificación, de modo que se genera una presión de vapor de agua). Los dos últimos casos implican la presencia de disolvente.

Se han utilizado los siguientes reactivos:  $Ag_2O$  (Prolabo),  $AgNO_3$  (Prolabo 99.5 %),  $AgClO_4$  (Aldrich 99.2 %), Ag (2-3.5 microns, 99.9+ % Aldrich),  $CuO$  (Prolabo), Cu (Baker 99 %) y una aleación Ag/Cu (72/28; Goodfellow).



## 2.3. Síntesis hidrotermal

Para llevar a cabo las síntesis hidrotermales se han utilizado bombas de digestión ácida Parr 4749, de 23 ml de capacidad (figura 2.7) cuando la temperatura de síntesis



**Figura 2.7.** Bomba de digestión ácida y esquema.

es superior a 100 °C. Las síntesis realizadas a temperaturas inferiores o iguales a 100 °C se han llevado a cabo en botellas de polipropileno con tapón de rosca, de diferentes volúmenes. La mayor parte de los experimentos hidrotermales presentados aquí se han realizado a lo largo de una estancia realizada en el “Chemistry Department, University of Exeter”, UK, bajo la supervisión del Dr. Richard I. Walton.

En los diferentes experimentos se han mezclado determinadas cantidades de reactivos, tanto solubles como insolubles, en cantidades variables de disolvente, a saber,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Fluka-Garantie purum p.a.),  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (G.P.R. BDH Chemicals

Ltd. 95 %),  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (325 mesh, 99 % Aldrich),  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Aldrich 98+ % A.C.S.),  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Hopkin & Williams),  $\text{AgO}$  (99.9 % Strem Chemicals; Aldrich) y  $\text{AgNO}_3$  (99.998 % Aldrich). Como disolvente se ha usado principalmente agua y en algunos casos etanol, dimetilsulfóxido (DMSO), acetonitrilo, etilenglicol y glicerol (el nivel de llenado de la bomba se ha mantenido constante en la mayoría de los experimentos, indicándose en caso contrario). Asimismo, se han utilizado  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (Aldrich, 99+ %, A:C:S: Reagent),  $\text{KMnO}_4$  (BDH Chem. Ltd., General purpose reagent),  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (Lancaster 99+ %) y  $\text{H}_2\text{O}_2$  como agentes oxidantes en algunos casos. La disolución/suspensión obtenida tras mezclar los reactivos y el disolvente se agita durante 5-10 minutos en el recipiente de teflón, y posteriormente se introduce en la bomba/botella y se cierra firmemente. Los experimentos se han realizado a temperaturas entre 80 y 240 °C y durante intervalos de 2 a 130 horas. Las condiciones concretas de cada síntesis se muestran en las tablas correspondientes en cada capítulo.

## 2.4. Síntesis de las muestras

Este apartado describe la síntesis de las nuevas fases obtenidas durante la realización de la tesis y de sus precursores y referencias. En todos los casos estamos tratando con métodos no convencionales en química de estado sólido que, sin embargo, permiten la obtención de nuevas fases.

### 2.4.1. Síntesis de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$

La obtención de  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$  se realizó siguiendo el procedimiento descrito en la referencia [24] sin modificaciones. Se han usado como productos de partida los correspondientes nitratos de cobre y plata: 0.77 g de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Merck, p.a. 99.5 %) y 0.52 g de  $\text{AgNO}_3$  (Panreac, p.a. 99.8 %). Se disuelven ambas sales con agitación en cantidades estequiométricas en la mínima cantidad posible de agua destilada (2 ml).

Dicha disolución se añade posteriormente a 4 ml de una disolución de NaOH 3 M, con agitación vigorosa. El precipitado obtenido se deja envejecer durante 8 horas a temperatura ambiente mientras se mantiene la agitación. Finalmente se filtra y lava el precipitado y se seca en estufa a 90 °C. El escalado en cantidades superiores dificulta la obtención de  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$  puro.

### 2.4.2. Síntesis de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$

#### Oxidación electroquímica

La síntesis electroquímica de  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$  se llevó a cabo originalmente mediante la oxidación de una suspensión de 0.35 g de  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$  en 100 ml de una disolución 1 M de NaOH, utilizando el montaje que se explica en la sección 2.1.2. Se aplica un potencial constante de 0.42 V respecto Pt hasta que no se observan restos del producto de partida por difracción de rayos X de alícuotas extraídas de la suspensión a medida que la reacción avanza. (Por ejemplo, para una suspensión de 0.5 g de  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$  en 100 ml de disolución de NaOH 1 M, con una velocidad de agitación de 900 rpm, y una superficie de electrodo de 1 cm<sup>2</sup>, se requiere un tiempo aproximado de 48 h).

Posteriormente se demostró que la oxidación de suspensiones de los metales Ag (Aldrich, powder 99.99 %) y Cu (Carlo Erba, Powder 99.99 %) u óxidos  $\text{Ag}_2\text{O}$  (Pan-reac, purísimo) y CuO (Aldrich, 99.99+ %) en cantidades estequiométricas da lugar a la misma fase, y permite su síntesis como una nueva fase pura.

#### Oxidación química

Asimismo, se comprobó posteriormente que la oxidación se puede realizar por métodos químicos y partiendo de sales simples. Así, para la obtención de  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$  por vía química se ha seguido el procedimiento descrito posteriormente en la referencia [51]. Se prepara una disolución saturada de 1.205 g de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Merck, p.a.

99.5 %) y 0.85 g de  $\text{AgNO}_3$  (Panreac, p.a. 99.8 %). Sobre ésta se añade una disolución de 3.0 g de  $\text{KOH}$  y 1.5 g de  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  en 150 ml de agua desionizada a 90 °C. El precipitado formado se filtra, se lava y se seca a 70 °C.

De igual modo, la oxidación con ozono de una suspensión acuosa neutra de  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$  durante una noche da como resultado la obtención de  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$  puro. Para ello se ha utilizado el montaje explicado en la página 27.

## Síntesis hidrotermal

En un intento por controlar y aumentar el tamaño de partícula de la nueva fase obtenida se ensayaron procesos de síntesis hidrotermal como se describe a continuación. Se han llevado a cabo dos síntesis:

1) Se mezclan 0.13 g de  $\text{AgO}$  (Aldrich), 0.262 g de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Panreack p.a.) y 0.3 g de  $\text{KOH}$  en 12 ml de agua desionizada y la mezcla se homogeneiza mediante agitación durante 15 minutos. A continuación la mezcla se introduce en una bomba hidrotermal de digestión ácida Parr 4749 de 23 ml de volumen (como la descrita en la sección 2.3) y se mantiene a 120 °C durante 10 h. Se filtra el sólido obtenido y se seca a 50 °C.

2) En un segundo tipo de síntesis, se parte del óxido ternario como precursor. Se mezclan 0.15 g de  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ , 6 g de  $\text{KOH}$  y 1 g de  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (Aldrich, 99+ %, A:C:S: Reagent), en 36 ml de agua desionizada. Se homogeneiza mediante agitación durante 15 minutos. La mezcla se introduce en una botella de polipropileno de 50 ml con tapón de rosca (sección 2.3) y se calienta a 90 °C durante 20 h. El sólido obtenido se filtra y se seca a 50 °C. Otros agentes oxidantes ensayados no permiten la obtención de esta fase sino de otras nuevas fases.

### 2.4.3. Síntesis de $\text{Ag}_2\text{MnCuO}_4$

Se mezclan 0.2 g de AgO (Aldrich), 0.2 g de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Fluka p.a.), 0.1 g de KOH y 2 g de  $\text{KMnO}_4$  (BDH Chem. Ltd., General purpose reagent) en 12 ml de agua desionizada y la mezcla se homogeneiza mediante agitación durante 15 minutos. A continuación la mezcla se introduce en una bomba hidrotermal de digestión ácida Parr 4749 de 23 ml de volumen (como la descrita en la sección 2.3) y se mantiene a 120 °C durante 10 h. Se filtra el sólido obtenido y se seca a 100 °C. Si se parte de una fuente de plata en estado de oxidación +1 se obtiene  $\text{K}_{0.27}\text{MnO}_2(\text{H}_2\text{O})_{0.54}$  como producto mayoritario, y en los casos en los que se obtiene además  $\text{Ag}_2\text{MnCuO}_4$ , éste posee una muy baja cristalinidad.

### 2.4.4. Síntesis de $\text{Ag}_2\text{Cu}_3\text{Cr}_2\text{O}_x$

Se mezclan 0.13 g de AgO (Aldrich), 0.262 g de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Flucka p.a.), 0.1 g de KOH y 1g de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (Lancaster 99+ %) en 12 ml de agua desionizada y la mezcla se homogeneiza mediante agitación durante 15 minutos. A continuación la mezcla se introduce en una bomba hidrotermal de digestión ácida Parr 4749 de 23 ml de volumen (como la descrita en la sección 2.3) y se mantiene a 120 °C durante 10 h. Se obtiene un sólido rojizo (color rubí) muy cristalino que se filtra y se seca a 100 °C.

### 2.4.5. Síntesis de $\text{NaCuO}_2$

El óxido  $\text{NaCuO}_2$  se ha sintetizado mediante una electrólisis a corriente constante en hidróxidos fundidos según la referencia [30], tal y como se describe a continuación.

En un vaso de teflón de 50 ml se mezclan 10 g de NaOH y 10 g de KOH. La mezcla se calienta a 260 °C y una vez ha fundido, se añade 0.35 g de CuO (Aldrich, 99.99+ %) y se agita hasta que se ha disuelto completamente. A continuación se impone una intensidad de 5 mA utilizando el montaje que se explica en la sección 2.1.2

y durante varias horas (entre 3 y 12 horas). Transcurrido este tiempo, se saca del baño el electrodo de trabajo, y una vez han solidificado los restos de sales fundidas del baño, se lavan con agua desionizada y se seca el depósito a 90 °C. Una vez seco, se rasca el óxido formado (cristalizado) sobre el electrodo de platino. Finalmente se lava de nuevo y se seca en la estufa a 90 °C.

# Capítulo 3

## Técnicas de análisis y caracterización

### 3.1. Análisis químico

Dichos análisis han sido realizados en el servicio de análisis de la Universitat de Barcelona.

Para llevar a cabo el análisis de los metales presentes en  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ , el analito se ha preparado disolviendo 10 mg de muestra en 2 ml de  $\text{HNO}_3$  (Baker Instra) calentando a reflujo, en baño de arena, en un baso pyrex cubierto con un vidrio de reloj. La muestra disuelta se enrasa a 50 ml con  $\text{HNO}_3$  1%. La muestra se prepara por triplicado con tres blancos analizados en paralelo.

La estequiometría de metales se ha elucidado por medio de la técnica de plasma de inducción acoplado (ICP) en un instrumento multicanal “Perkin Elmer”, modelo “Optima 3200 RL”, en condiciones estándar. La muestra se ha diluido 1/10 y 1/20 con  $\text{HNO}_3$  3%, a partir de la muestra disuelta y tanto los patrones como las muestras se han analizado dos veces para mejorar la precisión. La lectura de Ag se ha llevado a cabo a tres longitudes de onda diferentes, y la del Cu a cuatro.

Para el caso de los óxidos  $\text{Ag}_2\text{MnCuO}_4$  y  $\text{Ag}_2\text{Cu}_3\text{Cr}_2\text{O}_x$ , se han atacado 10 mg de muestra con  $\text{HNO}_3$  1:2 (“Baker Instra”) en reactores de teflón, calentando en estufa a  $90\text{ }^\circ\text{C}$  durante una noche. La muestra atacada se ha llevado a 100 ml añadiendo 1 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (“Baker RA”) y agua desionizada, calidad Milli-Q. Las muestras se han atacado por triplicado junto con tres blancos llevados en paralelo. Muestras preparadas por triplicado.

La determinación de Na y K se ha efectuado por la técnica de absorción atómica a la llama, en un aparato “Unicam PU 9200X” con corrector de deuterio, en condiciones estándar, calibrado con seis patrones preparados con  $\text{HNO}_3$  5 %. Las muestras se han analizado sin diluir.

La determinación de Mn, Cr, Cu, Ag ha sido efectuada por la técnica de plasma de inducción acoplado (ICP) en un aparato multicanal “Perkin Elmer”, modelo “Optima 3200 RL”, en condiciones estándar, calibrado con cinco patrones preparados con  $\text{HNO}_3$  5 %. Los patrones y las muestras se han leído a dos longitudes de onda de cada elemento para mejorar la precisión del análisis. Las muestras se han diluido 1/5 y 1/10 con  $\text{HNO}_3$  5 % a partir de la muestra atacada.

El error estimado en las cantidades estequiométricas es del orden del 5 %.

## 3.2. Análisis termogravimétrico (ATG)

Los experimentos de termogravimetría se han llevado a cabo en una termobalanza Perkin Elmer TGA 7, con una sensibilidad máxima de  $0.1\text{ }\mu\text{g}$ . Los análisis se pueden realizar en atmósferas dinámicas de: aire sintético, Ar o  $\text{O}_2$  (temperatura máxima de trabajo de  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ) o en atmósfera de Ar/ $\text{H}_2$  (95 %/5 % (v/v); temperatura máxima de trabajo de  $650\text{ }^\circ\text{C}$ ) con un caudal de  $75\text{ cm}^3/\text{min}$ . Se han utilizado crisoles de alúmina sinterizada y entre 5 y 40 mg de muestra.

En el caso de los óxidos de cobre y plata, el contenido de oxígeno se ha determinado en una atmósfera reductora de Ar/ $\text{H}_2$  (95 %/5 % (v/v); Carburos Metálicos, pureza



99.995 %) utilizando una rampa de 1 o 2 °C/min. desde temperatura ambiente hasta una temperatura máxima de 650 °C, temperatura final que se ha mantenido entre 3 y 5 horas. En dichos casos, el residuo final está formado por Ag y Cu metálicos (cuando son los únicos metales presentes en el óxido) y la sensibilidad es de las máximas encontradas en óxidos. El error estimado para este método es inferior a  $\pm 0.01$  oxígenos por unidad fórmula del óxido.

### 3.3. Medidas magnéticas

En las fases sintetizadas se evaluó la posible existencia de superconductividad mediante medidas de susceptibilidad magnética a 5 K y 10 G (ZFC, *zero field cool*). Asimismo se estudió su magnetismo a 5000 G y 5-300 K. En ambos casos se utilizó un magnetómetro SQUID Quantum Design (0-50 Tesla). En el caso de la fase que contiene Mn se realizó asimismo un ciclo de histéresis a 10 K desde 30000 a -30000 G.

### 3.4. Medidas de conductividad e impedancia

Dichas medidas han sido realizadas por el Dr. Keld West en el “Risø National Laboratory”, Copenhague, Dinamarca. Se han efectuado sobre una pastilla utilizando una celda de tipo “Spring-loaded” la cual consiste en un contenedor de latón dotado de láminas de acero inoxidable que están en contacto con la pastilla. El contacto se asegura mediante un muelle. La celda se introduce en un bloque de aluminio cuya temperatura puede ser controlada.

Para las medidas de impedancia se ha utilizado un potencióstato “Zahner IM6” equipado con un analizador de frecuencia integrada (desde 6 MHz hasta los mHz).

Las medidas a 4 puntas se han realizado utilizando una sonda “Jandel Engineering” dotada de 4 agujas de carburo de wolframio separadas entre sí 1 mm, conectada a un

“sourcemeter Keithly 2400” (que es una combinación de un multímetro y una fuente de corriente y voltaje).

### 3.5. Ensayos como electrodos de baterías de las nuevas fases

Se han realizado ensayos preliminares del uso de algunos de los óxidos mixtos de cobre y plata como ánodos en baterías de litio. Para ello se ha utilizado una celda de dos electrodos tipo Swagelok® [52] de 13 mm de diámetro. En la figura 3.1 se muestra el esquema de dicha celda. La celda está construida en acero inoxidable y contiene una lámina de Mylar® que aísla la cavidad interna de la celda, y unas férulas de nailon que garantizan la estanqueidad del montaje a la vez que aíslan la celda de los pistones de acero.

El electrodo positivo se ha preparado mezclando polvo del compuesto que se quiere estudiar con un 15 % en masa de carbono SP, el cual se utiliza como aditivo para mejorar la conductividad electrónica del material activo. Se han utilizado entre 10 y 15 mg de muestra en cada celda ensayada. El separador consiste en dos piezas de filtro de microfibrillas (Whatman) impregnadas de electrolito. Como electrolito se ha usado una solución de  $\text{LiPF}_6$  1 M en una mezcla 1:1 de carbonato de etilo/carbonato de dimetilo (Merck). Como electrodo negativo se ha utilizado un disco de litio metálico (Li, 99.9 % Sigma-Aldrich, cinta de 0.38 mm de espesor  $\times$  23 mm de ancho) adherido a un disco de níquel. Finalmente, se coloca un muelle para favorecer el contacto y se cierra la celda. El montaje de la celda debe efectuarse en caja seca debido a la sensibilidad al aire y la humedad del litio metal. El control de proceso se ha realizado con un potencióstato McPile II, BioLogic Science Instruments, controlado por un Mac mediante el software McPile 3.01.

El protocolo de trabajo seguido ha consistido en la aplicación de una corriente

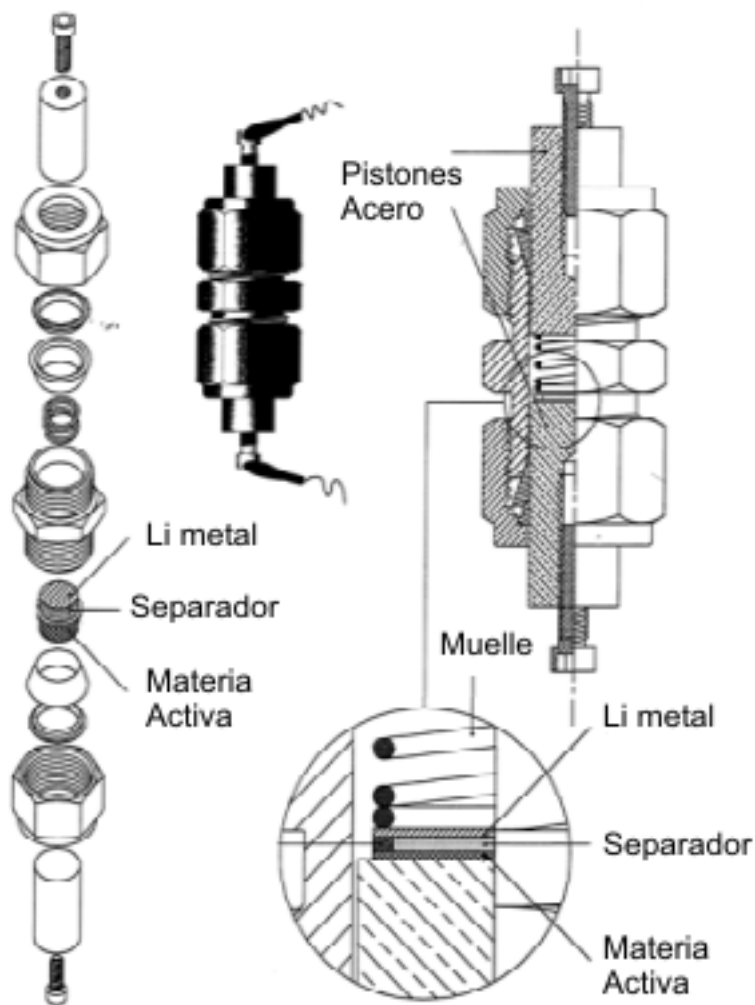
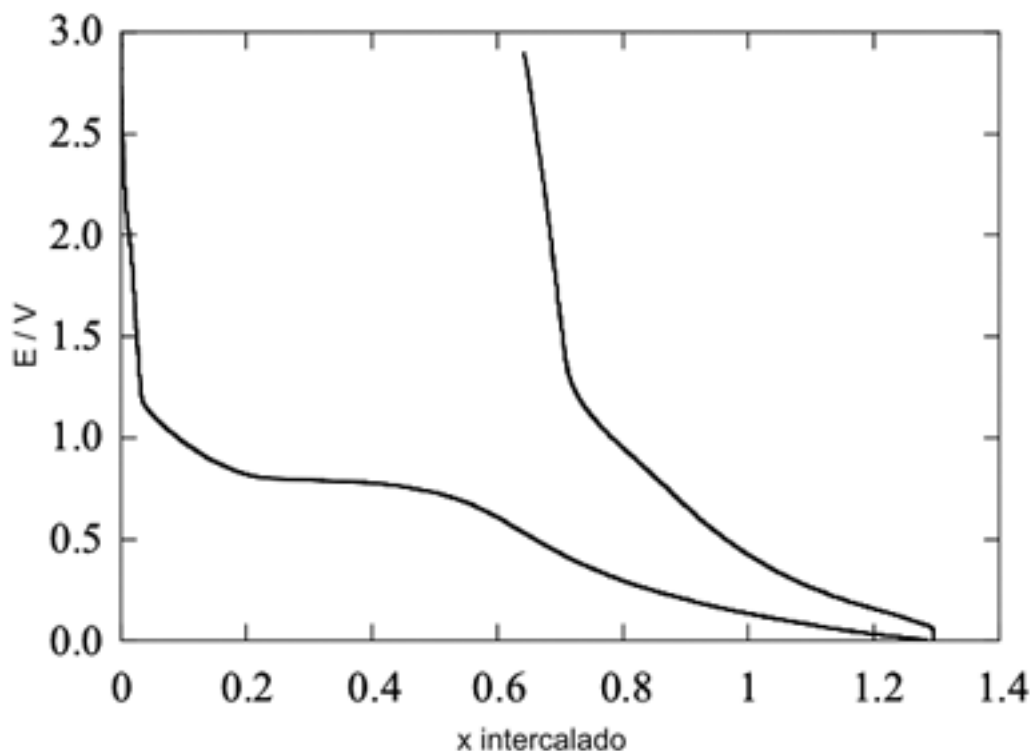


Figura 3.1. Esquema de la celda Swagelok®.

constante en la dirección de descarga espontánea y luego en la inversa, fijando una ventana de potencial y el seguimiento del potencial de la celda en función del tiempo. A partir de estos datos puede calcularse la carga que proporciona el sistema y, teniendo en cuenta la masa de material activo utilizada en la preparación del electrodo, también la capacidad electroquímica y el grado teórico de intercalación de litio (suponiendo un rendimiento del 100%), así como la reversibilidad del sistema.

Hay que tener en cuenta que el carbono SP utilizado como aditivo también re-

acciona frente al Li a 0.8 V, dando lugar a una capacidad que correspondería a aproximadamente 1.3 moles de litio intercalados suponiendo una fórmula  $\text{Li}_x\text{C}_6$  como la descrita para el grafito, de la cual sólo el 50% es reversible (ver figura 3.2).



**Figura 3.2.** Curva de descarga de carbono SP frente a Li (C/10, m = 6.3 mg, I = 0.1175 mA).

## 3.6. Difracción

### 3.6.1. Rayos X

La difracción de rayos X en polvo ha permitido la identificación de nuevas fases así como la caracterización primaria de las mismas. Los difractogramas se han registrado con un difractómetro Rigaku *Rotaflex* Ru-200B de ánodo rotatorio ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$  ( $K\alpha$  del Cu)). Las condiciones de trabajo de rutina han sido las siguientes: barrido

de  $2\theta$  entre  $5^\circ$  y  $60^\circ$ , con un paso de  $0.02^\circ$  y a una velocidad de barrido de  $4^\circ/\text{min}$ . En algunos casos también se ha usado un difractómetro Siemens D-500 ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$  ( $K\alpha$  del Cu)).

Se han usado los programas Treor [53] y Powdercell [54] para determinar la simetría y los parámetros de celda así como para el cálculo de difractogramas teóricos. Por otro lado, se ha usado el programa Fullprof [55] para el refinamiento de las estructuras cristalinas de las nuevas fases.

Las representaciones gráficas y el análisis cualitativo de las fases se ha llevado a cabo con el programa DRXWin [56], utilizando como base de datos las fichas JCPDS del Powder Diffraction File (The international Centre for Diffraction Data®).

### 3.6.2. Neutrones

Para el estudio estructural de la nueva fase  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$  se han realizado estudios de difracción de neutrones sobre muestras en polvo (unos 8 g aproximadamente, mezclando producto obtenido en varias síntesis diferentes). Los experimentos han sido realizados en el reactor ORPHEE del Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS, Centre d'Études Saclay). Se ha contado con la colaboración del Dr. Juan Rodríguez Carvajal para la obtención de los datos y para el análisis y tratamiento de los mismos.

El difractómetro utilizado para  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$  ha sido el 3T2, con monocromador de Ge (335) ( $\lambda = 1.2251 \text{ \AA}$ ) rango de  $2\theta$  de  $0^\circ$  a  $125.45^\circ$  i un paso de  $0.05^\circ$ . Los experimentos se han realizado a temperatura ambiente y a 1.5 K.

### 3.6.3. El método Rietveld

El refinamiento de una estructura cristalina por el método Rietveld [57] consiste en minimizar la diferencia entre un difractograma en polvo experimental y un difractograma calculado (tanto de rayos X como de neutrones) utilizando un modelo estructural aproximado y unos parámetros que permitan distribuir las intensidades

de las diferentes reflexiones en el difractograma. Este método no usa las intensidades integradas de picos de difracción sino que emplea todo el difractograma de polvo, resolviendo, al menos en parte, el problema del solapamiento de picos.

Son necesarios dos tipos de datos para obtener las intensidades calculadas. Por un lado, se necesitan los parámetros que permiten calcular las intensidades de las diferentes reflexiones (parámetros de celda, grupo espacial, posiciones atómicas, factores de agitación térmicos y factores de ocupación) para cada una de las fases presentes en la muestra. Este conjunto de valores, excluyendo los parámetros de celda, es lo que se conoce como parámetros atómicos. La obtención de los parámetros de celda y del grupo espacial se puede deducir directamente del difractograma o mediante la difracción de electrones (ver sección 3.7.1). Para las posiciones atómicas sin embargo, es necesario contar con un modelo estructural aproximado de partida. Los métodos directos en el caso de datos de difracción a partir de un monocristal no necesitan partir de un modelo previo ya que al estar analizando un sólo cristal, y por tanto conocer la relación entre la orientación del mismo y las reflexiones obtenidas, la estructura puede ser inferida directamente de la información contenida en el difractograma. Con los datos de difracción de rayos X en polvo sin embargo no se puede extraer la información necesaria debido a un fenómeno de solapamiento de picos y por tanto el modelo de partida se ha de escoger siguiendo criterios químicos y cristalográficos. Actualmente no obstante, los métodos directos aplicados a la difracción de polvo están siendo ampliamente desarrollados y han permitido resolver estructuras de una elevada complejidad [58, 59].

Por otro lado, hay un grupo de parámetros que afectan a todo el difractograma y que permiten distribuir las intensidades de las reflexiones en cada uno de los puntos del difractograma donde afecten. Son los llamados parámetros globales, siendo los principales: factor de escala ( $S$ ), parámetro de forma de pico ( $\eta$ ), parámetros de anchura de pico ( $U, V, W$ ), y la corrección del cero en  $2\theta$ . La forma de los picos se

puede ajustar mediante diversas funciones.

## 3.7. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Los estudios de las muestras mediante microscopía electrónica de baja resolución, microanálisis y difracción de electrones se han llevado a cabo en un microscopio analítico JEOL JEM-1210 con un voltaje de aceleración de 120 kV ( $\lambda = 0.03348 \text{ \AA}$ ) y un portamuestra analítico GATHAN 646 de doble inclinación:  $\pm 60^\circ$  en la dirección de las x,  $\pm 30^\circ$  en la de las y. El microscopio lleva acoplado un detector de energía dispersiva de rayos X Link model QX2000 con una resolución de 138 eV. También se ha utilizado un microscopio TEM Phillips CM30 de 300 kV con resolución de Scherzer de  $2.5 \text{ \AA}$  (Serveis Científico-Tècnics de la UB).

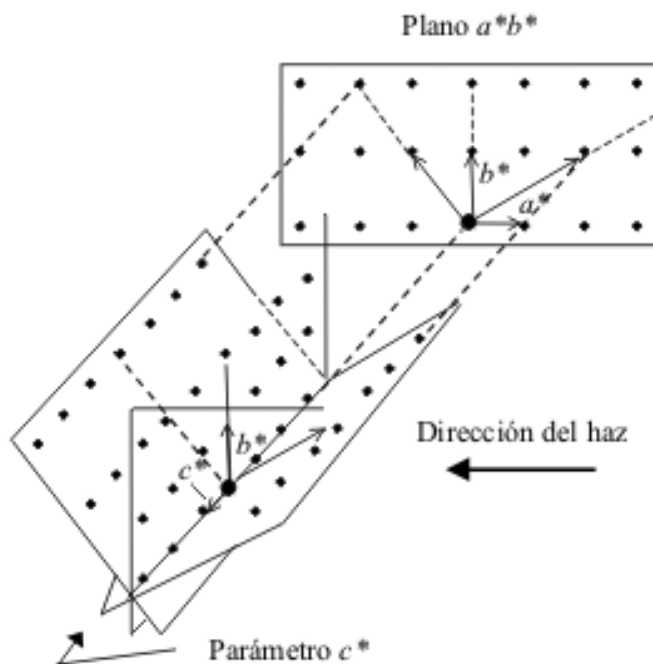
En todos los casos las muestras se han preparado dispersando la muestra molida en n-hexano mediante ultrasonidos, y depositando dicha suspensión sobre rejillas recubiertas formvar de aluminio y carbono.

En el caso de la muestra  $\text{Ag}_2\text{MnCuO}_4$  se ha usado un microscopio electrónico de transmisión HITACHI modelo H-800 MT operando a 200 KV en el modo STEM, el cual lleva acoplado un detector de energía dispersiva de rayos X KEVEX, con una ventana de Si-Li de detección de elementos ligeros y con el soporte informático Röntec Quantax (Serveis Científico-Tècnics de la UB).

### 3.7.1. Difracción de electrones

Se ha utilizado el método de rotación para la determinación experimental de los parámetros de celda y el grupo espacial. Dicho método consiste en la obtención de un conjunto de planos de la red recíproca que posean un eje cristalográfico en común. A partir del ángulo formado entre ellos y el plano xy del microscopio es posible realizar una reconstrucción de una fracción de la red recíproca (figura 3.3). A partir de dicha

reconstrucción se pueden determinar los parámetros de celda, y mediante el análisis de las extinciones sistemáticas, se puede determinar el grupo espacial de simetría, aunque no siempre de forma unívoca.



**Figura 3.3.** Método de la reconstrucción a partir de un eje mediante difracción de electrones.

### 3.7.2. Espectroscopia por dispersión de energía de rayos X (XEDS)

Al irradiar la muestra con el haz de electrones, parte de ellos atraviesan la muestra, lo que da lugar a una imagen por transmisión, parte son difractados, dando lugar al diagrama de difracción electrónica, y parte penetran la muestra parcialmente y son seguidamente emitidos en forma de fotones X dispersos. Dichos rayos X producidos por la muestra se recogen en un detector de silicio. Las líneas de emisión son caracte-



rísticas de los elementos que contiene la muestra y por tanto dicho método se utiliza como técnica analítica, tanto de forma cualitativa como de forma cuantitativa, si se dispone de patrones de concentraciones conocidas de los elementos a analizar.

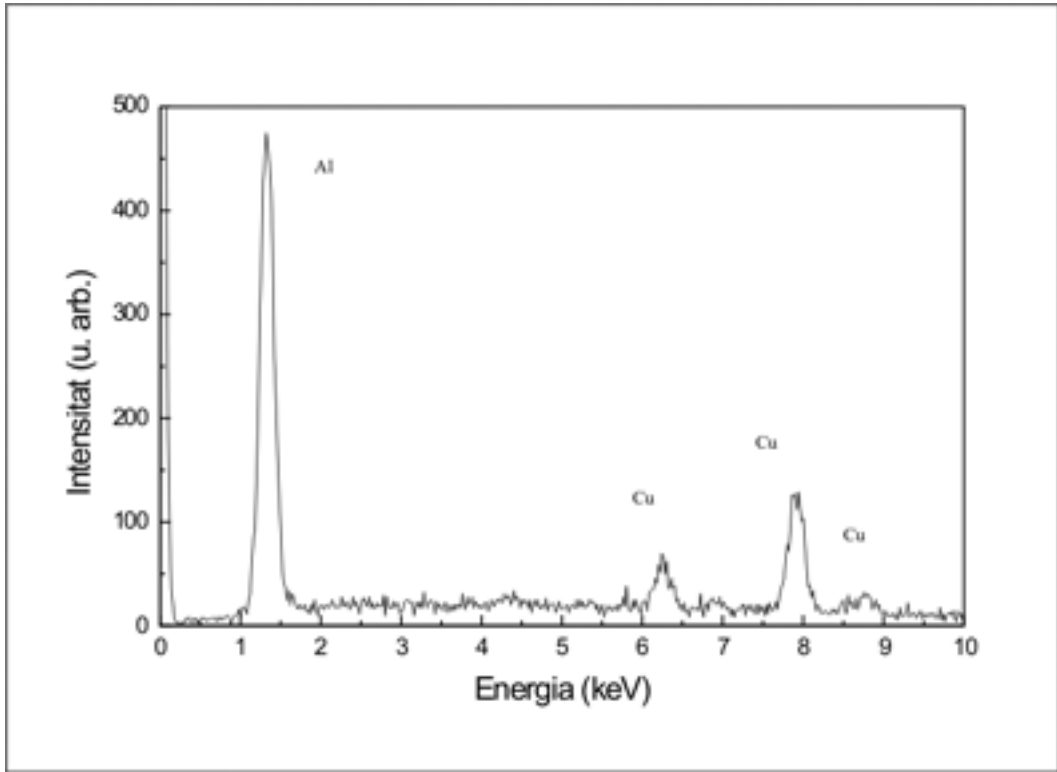
Un análisis correcto requiere que los cristales de la muestra sean lo suficientemente delgados para que la intensidad de las líneas de emisión de un elemento no se vea incrementada por la fluorescencia de una línea perteneciente a otro elemento de energía ligeramente superior.

La gran ventaja de dicho método es que permite el análisis, y la obtención de la composición química por tanto, de microcristales individuales en el seno de una muestra polifásica.

El análisis por XEDS de las muestras se ha realizado inclinando la muestra hacia el detector con el ángulo óptimo de  $x = +20^\circ$ ,  $y = -20^\circ$ . El estudio de homogeneidad de las muestras se ha realizado mediante el análisis sistemático de 20-25 cristales, con un tiempo de contaje de 100 s.

Se ha realizado un blanco, que presenta las líneas correspondiente al aluminio de la rejilla y las correspondientes al cobre del portamuestra (figura 3.4). Estas últimas no obstante, son muy poco intensas si se comparan con las correspondientes a las muestras. El error estimado en la determinación de la relación estequiométrica es del 10 al 20% en las condiciones descritas.

Para poder cuantificar, es necesario disponer del espectro de XEDS de patrones similares a la muestra problema y que contengan los elementos a analizar en concentraciones conocidas, lo cual permite calibrar el sistema. Hay que tener en cuenta que existe un cierto problema de efecto matriz, pero que éste queda minimizado en los casos en los que el camino que ha de recorrer el haz de electrones en la muestra es pequeño. Así pues, en los cristales finos se ha utilizado el método de las relaciones. En este caso para dos elementos  $X$  e  $Y$  presentes en la muestra se puede escribir la siguiente relación:



**Figura 3.4.** XEDS: bandas correspondientes al Al de la rejilla y al Cu del portamuestra.

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

siendo  $C_i$  la concentración en la muestra del elemento  $i$ ,  $I_i$  la intensidad del pico de rayos X dispersados por la muestra, y  $K_{xy}$  la constante de calibración. La determinación de  $K_{xy}$  se realiza utilizando un compuesto bien caracterizado que contenga los dos elementos  $X$  e  $Y$ . En nuestro caso se ha utilizado  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$  como estándar. A partir del promedio de intensidad de pico de diferentes medidas del estándar se obtiene  $K_{\text{AgCu}}$ .

### **3.7.3. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)**

Las imágenes y estudios de microscopía electrónica de alta resolución se han realizado con un microscopio electrónico de alta resolución JEOL 4000EX, en el “Laboratory for Research on the Structure of Matter” (LRSM), University of Pennsylvania. También se han realizado estudios en equipos de alta resolución utilizando un microscopio electrónico TEM 300 KV Philips CM30 con espectrómetro Link LZ5, en el “Serveis Científico-tècnics” de la UB.

## **3.8. Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

Para el estudio de morfología y tamaño cristalinos de las diferentes muestras, se han utilizado el microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6300 (Jeol Ltd. Tokio, Japan, en los Serveis Científico-Tècnics de la Universitat Autònoma de Barcelona) y el microscopio electrónico de emisión de campo Philips Serie XL 30 FEG TMP (en el Laboratoire de Réactivité et de Chimie des Solides, Université Picardie Jules Verne, Amiens, Francia). Las fotos de las diferentes muestras del óxido  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$  se han realizado con este último.

## **3.9. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)**

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (X-Ray Photoelectron Spectroscopy o XPS) se utiliza para conocer la composición elemental de una muestra así como para estudiar los estados de oxidación de los diferentes elementos, aunque la información que se obtiene se refiere únicamente a la fracción del material que está en la superficie. En dicha técnica, el haz de rayos X incidente sobre la muestra, con una frecuencia  $h\nu$ ,

provoca la excitación de los átomos de la misma, dándose la emisión de electrones. Algunos de ellos, están lo suficientemente próximos a la superficie del material (30 Å) y pueden escapar del mismo y ser detectados. La energía cinética con la que escapan corresponde a la energía  $h\nu$  de la radiación incidente menos la energía de enlace de dichos electrones, la cual está relacionada con el estado de oxidación del átomo del cual han sido emitidos.

Las medidas de XPS se han llevado a cabo a temperatura ambiente con un analizador semiesférico SPECS EA10P usando radiación no monocromática de Mg  $K\alpha$  (1253.6 eV) y de Al  $K\alpha$  (1486.6 eV) como fuente de excitación con una presión de base de  $10^{-9}$  mbar. Las muestras se han prensado en forma de pastillas delgadas de 7 mm de diámetro para su análisis.

### 3.10. Espectroscopia de absorción de rayos X (XAS)

La espectroscopia de absorción de rayos X (XAS) es una de las técnicas más potentes para describir la estructura local de los átomos en diferentes tipos de sistemas (gases, líquidos, sólidos cristalinos y amorfos, materia viva, etc.), independientemente de su estructura cristalina, al contrario de la difracción de rayos X que requiere orden de largo alcance. Por una parte, la espectroscopia EXAFS (Extended X-ray absorption fine structure) proporciona información sobre el número y tipo de átomos vecinos del átomo absorbente, así como de los valores de las respectivas distancias interatómicas. Por otra parte, la espectroscopia XANES (X-ray absorption near edge structure) permite determinar su estado electrónico o valencia y la geometría de coordinación.

El experimento se lleva a cabo irradiando la muestra con radiación X de alta energía (sincrotrón), y registrando un espectro de absorción en función de la variación de energía de la radiación usada. Los fotones de rayos X excitan electrones de las capas

más profundas del átomo, dando lugar a saltos discontinuos en la sección eficaz de absorción a las energías de los umbrales de absorción de las distintas capas orbitales. Así, los diferentes umbrales de absorción K, L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>, etc. corresponden a electrones 1s, 2s, 2p<sub>1/2</sub> y 2p<sub>3/2</sub>, etc. Las diferencias en energía entre distintos átomos para un mismo nivel atómico dotan a esta técnica de selectividad atómica. Además, el tiempo de interacción del proceso fotoeléctrico es muy rápido ( $\sim 10^{-16}$  s) en comparación con otras técnicas espectroscópicas como NMR ( $\sim 10^{-9}$  s). Esta característica permite detectar, por ejemplo, la existencia de localización de carga entre átomos de sitios cristalográficos equivalentes. En el caso de moléculas o sólidos, la interferencia entre la función de ondas del fotoelectrón emergente del átomo excitado y la función de ondas dispersada por el potencial coulombiano debido al resto de átomos vecinos da lugar a estructuras oscilatorias hasta 1 KeV por encima del umbral de absorción. En función del tipo de información estructural, el espectro de absorción se puede dividir en dos regiones fundamentales:

**EXAFS** que se extiende alrededor de 1000 eV por encima del umbral de absorción y se caracteriza por procesos de dispersión simple.

**XANES** que se extiende unos 50 eV por encima del umbral de absorción y en la que predominan procesos de dispersión múltiple. La posición del umbral de absorción da información sobre el estado de oxidación del átomo que se está estudiando, mientras que de la forma de dicho pico se puede obtener información sobre la geometría de coordinación.

Los experimentos de XAS se han realizado en la línea BM29 del ESRF (European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, Francia), y se ha contado con la colaboración de la Dra. Gloria Subias Peruga para la obtención y tratamiento de los datos. Se ha utilizado como monocromador un cristal doble de Si(311) que produce un haz de

salida fija. Para el caso de la plata, la resolución en energía correspondiente a Ag-K ha sido de  $\Delta E/E = 8 \times 10^{-5}$  mientras que para el caso del cobre, ha sido  $\Delta E/E = 7 \times 10^{-5}$  para Cu-K. La eliminación de armónicos se ha llevado a cabo desintonizando en un 50 % la alineación en paralelo de los dos cristales del monocromador. Los espectros de absorción han sido realizados en modo de transmisión, a temperatura ambiente y a bajas temperaturas, utilizando cámaras de ionización como detectores. Para la adquisición de datos a bajas temperaturas, se ha utilizado un criostato de He de ciclo cerrado que usa He como gas de intercambio y especialmente acoplado para reducir las vibraciones en la muestra debidas al compresor.

Las muestras han sido preparadas en forma de pastilla de 13 mm de diámetro, mezclando el material de estudio y los patrones con nitruro de boro a una presión máxima entre 5 y 10 ton. Se ha estudiado el Cu y la Ag tanto para  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$  como para  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ . Los patrones utilizados han sido: AgO,  $\text{Ag}_2\text{O}$  para la plata y  $\text{NaCuO}_2$  y CuO para el cobre. Para el estudio del Cu (9 KeV) se han mezclado 15 mg de muestra con nitruro de boro y para el estudio de la Ag (25 KeV) se han mezclado 55 mg de muestra con nitruro de boro.

Los espectros de XANES fueron medidos simultáneamente al de una lámina de plata o una lámina de cobre, según cual fuese el metal que se pretendía estudiar, para la calibración de la energía. La extracción de datos a partir del espectro XANES se ha realizado según procedimientos estándares [60]. Para la comparación de diferentes muestras, los espectros han sido normalizados en la parte de alta energía de cada espectro, unos 100 eV por encima del umbral de absorción, tras substracción del fondo.

Respecto al análisis de EXAFS, los ajustes se han realizado con el paquete de programas de análisis Feff8.10 [61]. Los modelos cristalográficos utilizados para generar las señales teóricas han sido:  $\text{Ag}_2\text{O}$  ( $\text{P}\bar{3}\text{n}$ ,  $a=4.72 \text{ \AA}$ ); AgO ( $\text{P}2_1/\text{c}$ ,  $a=5.895 \text{ \AA}$ ,  $b=3.484 \text{ \AA}$ ,  $c=5.5 \text{ \AA}$  y  $\beta=107.5^\circ$ );  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$  ( $\text{I}4_1/\text{amd}$ ,  $a=b=5.8857 \text{ \AA}$ ,  $c=10.6868$

Å);  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$  (C2/m,  $a=6.054$  Å,  $b=2.7997$  Å,  $c=5.851$  Å y  $\beta=107.9^\circ$ ). Los rangos de ajuste tanto en  $k$  (señal EXAFS) como en  $R$  (Transformada de Fourier pesada en  $k^2$ ) han sido: temperatura ambiente ( $k:2.5-15$  Å $^{-1}$ ;  $R:1-4$  Å excepto el  $\text{Ag}_2\text{O}$  que se ha cortado en  $k$  en  $12.5$  Å $^{-1}$ ) y a baja temperatura ( $k:2.5-17$  Å $^{-1}$ ;  $R:1-7$  Å excepto el  $\text{Ag}_2\text{O}$  que se ha cortado en  $k$  en  $14$  Å $^{-1}$  y en  $R$  en  $5$  Å). La sustracción del fondo (“background”- coeficiente de absorción atómica) se ha realizado mediante una serie de polinomios de grado 3 en intervalos de energía del orden de 200 eV. Las oscilaciones EXAFS ( $\chi(k)$ ) se obtienen en función del vector de ondas  $k$  del fotoelectrón. La información estructural de las distintas capas de coordinación alrededor del átomo absorbente se obtiene a partir de la transformada de Fourier de la señal EXAFS ( $k^2 \times \text{FT}$ ) usando una ventana gaussiana y el posterior ajuste por mínimos cuadrados en el espacio de  $R$ . En primera capa (hasta  $R = 2.4$  Å aproximadamente) se han considerado sólo señales de dispersión simple (a dos cuerpos) de tipo Ag-O. En capas sucesivas, se han considerado tanto señales de dispersión simple como múltiple (a tres y cuatro cuerpos).