

Capítulo 5

Otros métodos de síntesis de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$

5.1. Productos de partida alternativos en la síntesis electroquímica

Dado que la oxidación electroquímica de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ en suspensión en medio acuoso básico había resultado sumamente eficaz para la obtención del producto de oxidación $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, se decidió ensayar si el método podía funcionar con otros productos de partida, para comprobar si la eficacia se limitaba a la interconversión entre $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ y $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ o si, en cambio, se puede extender su aplicación a otros productos.

En este sentido, la primera prueba se llevó a cabo utilizando Ag_2O y CuO como reactivos ya que se parte de Ag en estado de oxidación +1 y Cu en estado de oxidación +2, como en el caso de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$.

Se realizaron voltamogramas cíclicos de suspensiones separadas de Ag_2O y de CuO , y posteriormente de una suspensión de la mezcla de ambos. Todos ellos se realizaron utilizando una disolución de NaOH 0.5 M. Como se puede apreciar en la figura 5.1, para el caso de CuO no se observa claramente la aparición de ninguna onda

que corresponda a un proceso de oxidación. Para el caso de Ag_2O en cambio se observa

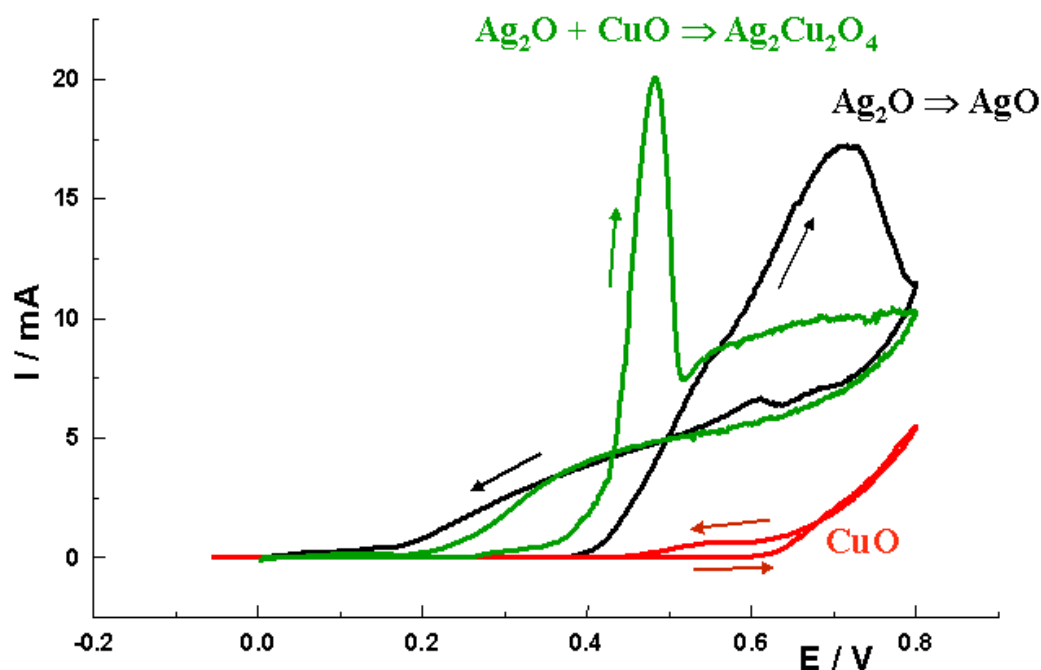


Figura 5.1. Voltamograma cíclico obtenido para suspensiones de Ag_2O , CuO y una mezcla de ambos en NaOH 0.5 M; 0.023 mV/s.

una onda de oxidación con un máximo a ~ 0.7 V respecto a Pt que correspondería a la oxidación de Ag_2O a AgO , como se comprueba a posteriori. Finalmente, en el voltamograma correspondiente a una suspensión de la mezcla de ambos óxidos simples, se observa una onda de oxidación que correspondería a la formación de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, como se comprueba después. Dicha onda aparece a ~ 0.45 V respecto a Pt, voltaje muy inferior al necesario para pasar de Ag_2O a AgO .

Al realizar la oxidación en suspensión de una mezcla de Ag_2O y CuO (1:1 molar para los metales) se obtuvo un sólido cuyo difractograma se muestra en la figura 5.2 A. En éste, además de las reflexiones correspondientes a los precursores Ag_2O y CuO que aún quedan por reaccionar, se pueden observar las reflexiones correspondientes a $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ como se había previsto, mostrando la validez del método para llevar a

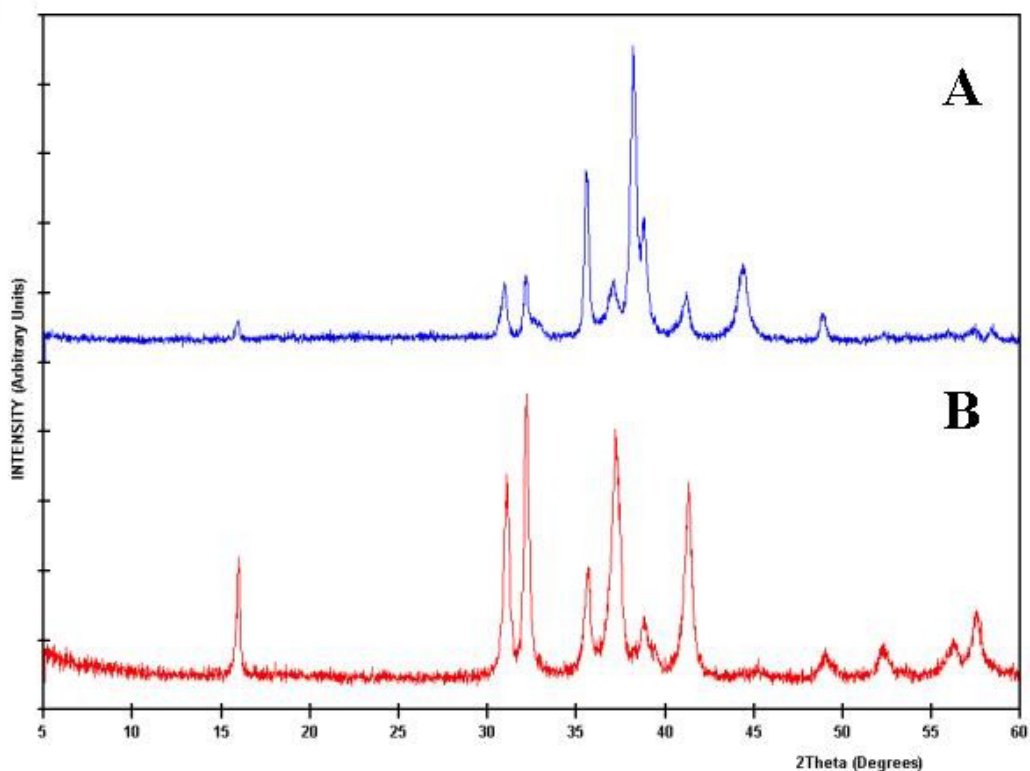


Figura 5.2. Difractogramas obtenidos para los productos de oxidación de sendas suspensiones de Ag_2O y CuO (A) y Ag y Cu (B).

cabo la oxidación de productos insolubles en medio acuoso.

Del mismo modo, cuando en lugar de los óxidos simples de plata y cobre, fue Ag^0 y Cu^0 en forma de polvo lo que se utilizó como productos de partida en proporción 1:1, el resultado fue el mismo, obteniéndose de nuevo el producto de oxidación $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ (figura 5.2 B).

Aunque podía esperarse que antes de llegar al producto final $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ se pasase por la formación de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, sólo se observa la formación de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$.

De hecho, la voltametría cíclica de la mezcla Ag^0/Cu^0 (1:1 molar), sólo se observa una onda al potencial correspondiente a la formación de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, lo cual implica que, o bien la mezcla de metales se oxida de forma directa a $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ sin pasar por los estados de oxidación intermedios, o bien que el paso de los metales a $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ o

cualquier otro intermedio y posteriormente a $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ se encuentran a un potencial tan cercano que resulta imposible aislar el primero. No parece posible por tanto obtener $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ por este método, ya que se obtiene siempre $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ como producto de oxidación.

En base a esta variedad de posibles productos de partida, a la idea original de una reacción de intercalación se le añade la de una reacción donde posiblemente se generen radicales de oxígeno (tipo peróxido o superóxido). En este sentido se intentó evaluar la existencia de peróxidos utilizando Quantofix® y con un “oxygen scavenger” (ácido ascórbico). Los resultados obtenidos no son sin embargo concluyentes (como suele ser el caso cuando se trata con especies radicalarias de oxígeno).

Asimismo, se han realizado intentos de síntesis utilizando el método de la oxidación de suspensiones de óxidos o metales como precursores, utilizando otros metales como níquel, hierro, manganeso y plomo junto a cobre y plata. Sólo se ha obtenido un producto de oxidación conjunto para el caso de Ag y Pb, obteniéndose el óxido $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$. Se intentó asimismo la síntesis de $\text{Ag}_5\text{Pb}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_6$ por oxidación de una suspensión de precursores de los tres metales pero en ningún caso se pudo obtener el óxido cuaternario, obteniéndose en todos los casos $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$.

5.2. Oxidación en estado sólido con ozono

Últimamente, se ha venido utilizando O_3 como método sintético alternativo de química suave en reacciones de oxidación. Como ejemplo, recientemente se ha llevado a cabo la obtención del óxido $\alpha\text{-MnO}_2$ burbujeando O_3 en una disolución de Mn^{II} en H_2SO_4 [88].

La oxidación del níquel a sus mayores estados de oxidación es otro ejemplo de la efectividad del ozono como agente oxidante [89], algo que resulta sumamente difícil de conseguir por métodos tradicionales de oxidación química o electroquímica.

La oxidación con ozono gas se puede llevar a cabo sin la necesidad de que haya agua

presente en el medio, y por tanto la limitación de potencial asociada a los potenciales redox de la oxidación del agua que existe en medio acuoso queda eliminada en el caso de la utilización de ozono gas libre de humedad.

Otra consideración importante que hay que tener en cuenta es que el mecanismo de oxidación por el cual transcurren las reacciones al usar ozono es diferente del que se tiene si la oxidación se realiza de forma tradicional, esto es, en disolución, haciendo uso de electrodos, presencia de dobles capas, etc. Asimismo el mecanismo de oxidación al utilizar ozono, varía si éste se utiliza seco o con presencia de humedad, ya que en este último caso, el ozono reacciona primero con el agua dando el radical $\cdot\text{OH}$ que oxida posteriormente a la muestra, mientras que en el primero es el ozono el que directamente oxida la muestra. Dicha diferencia en los mecanismos de reacción podría dar lugar a fases diferentes.

Dado que el óxido $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ se había conseguido oxidar electroquímicamente para dar $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ y de que existe la posibilidad de existencia de radicales de oxígeno en ese caso se decidió ensayar también la síntesis mediante oxidación con O_3 . Dicha síntesis serviría el doble propósito de encontrar otro método de síntesis y de evaluar el posible incremento en el contenido de oxígeno en la fase. Y además, los experimentos realizados con ozono seco podrían llevar a la obtención de una nueva fase más oxidada, diferente de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$.

Como muestran las secciones que vienen a continuación, además de intentar reproducir la oxidación de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ a $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ (o incluso llegar a fases más oxidadas) mediante el uso de ozono, también se intentó obtener el nuevo óxido a partir de mezclas de los óxidos simples e incluso de los metales, ya que se había comprobado que ello era factible cuando se realizaban las oxidaciones electroquímicas de suspensiones. Asimismo, se estudió la posibilidad de precipitar un óxido mixto de cobre y plata desde una disolución de ambos y, finalmente, se llevo a cabo el tratamiento con ozono de una aleación comercial de cobre y plata.

5.2.1. Oxidación de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ sólido en polvo

La oxidación de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ con ozono se llevó a cabo de diversas formas. Primero se sometió el precursor en estado sólido a una corriente de ozono húmedo. En un segundo caso se usó una corriente de ozono seco. Con último caso se burbujeó ozono sobre una suspensión de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, mientras se agitaba vigorosamente.

La figura 5.3 muestra los resultados obtenidos para la oxidación de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ sólido con ozono húmedo, para varios tiempos de reacción. Como se puede observar,

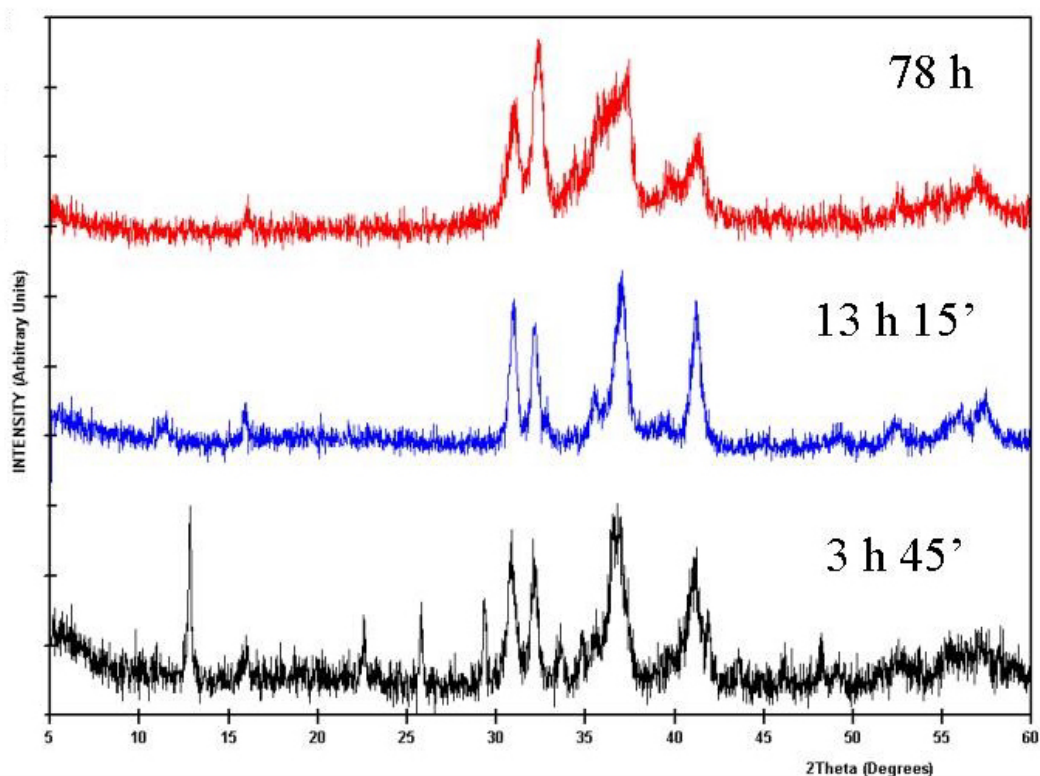


Figura 5.3. $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ sólido sometido a una corriente de O_3 húmedo.

el producto mayoritario que se obtuvo fue el óxido $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, el cual se obtiene junto con algunos subproductos tras 13 horas de reacción. A mayores tiempos de reacción la oxidación no prosiguió sino que el producto tendía a amorfizarse y a descomponerse en óxidos simples de cobre y plata.

Cuando se utilizó ozono seco (figura 5.4) la evolución fue similar al caso anterior,

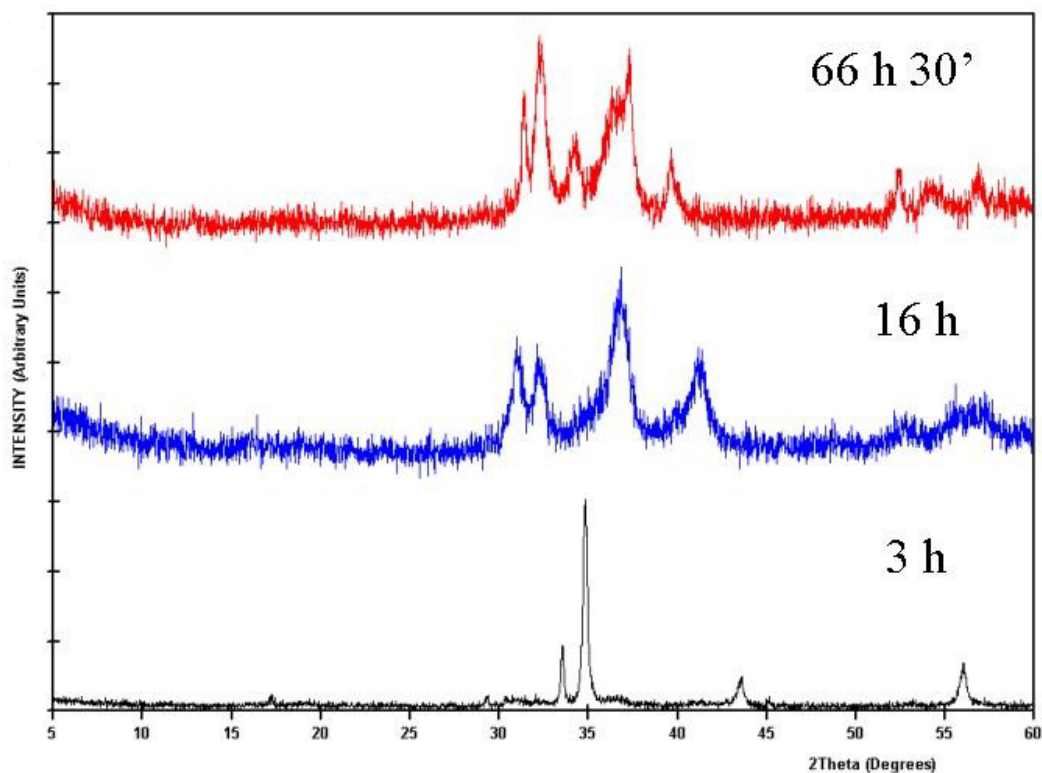


Figura 5.4. $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ sólido sometido a una corriente de O_3 seco.

obteniéndose $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ como producto mayoritario, el cual tiende a amorfizarse y descomponerse a medida que la reacción progresa. La presencia de vapor de agua junto con el ozono no modifica por tanto el producto de la oxidación. En ambos casos, el óxido $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ obtenido es poco cristalino comparado con el obtenido por vía electroquímica y va acompañado de cantidades bajas de subproductos. Cabe destacar, sin embargo, que cuando se utiliza ozono húmedo, el producto que se obtiene posee una mayor cristalinidad y tarda más en descomponerse/amorfizarse. De ello se puede deducir que el elevado carácter oxidante del ozono no da lugar a la obtención de una fase diferente aun cuando sí puede dar lugar a un producto amorfo más oxidado con suficiente tiempo. En este sentido, es posible que la presencia de agua disminuya

el poder oxidante del ozono gracias a su reacción con ésta y de alguna manera quede parcialmente neutralizado el efecto “destrutivo” del ozono sobre este óxido concreto. El hecho de que se esté obteniendo $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ con una baja cristalinidad también contribuye a la pronta descomposición de éste, cuando se sigue permitiendo el ataque con ozono por largos tiempos. Por el contrario, cuando se sometió $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ obtenido electroquímicamente a corrientes de ozono húmedo durante periodos prolongados (de unas 72 h, comparables a los anteriores) no se observaron signos aparentes de descomposición, de lo cual se puede deducir que la mejor cristalinidad del óxido electroquímico lo hace más inerte también frente al ozono.

La existencia de la reacción en estado sólido con ozono confirma la propuesta original de que la transformación de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ a $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ es posible en estado sólido, sin recristalización mediante un proceso que necesariamente involucra intercalación pero también redistribución atómica de los metales. Ello sin obviar la posible existencia además de recristalización que podría estar ayudando a mejorar la cristalinidad ya que como se ha visto, las muestras en las que interviene el agua presentan mayor cristalinidad y resistencia a tratamientos prolongados con ozono.

También se llevó a cabo la ozonización de una suspensión de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ (figura 5.5). En este caso de nuevo se obtuvo $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ como producto de oxidación y, a diferencia de los casos anteriores en los que se trató directamente con ozono $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, no se observaron otros subproductos adicionales. Como muestra la figura, tras cuatro horas y media de reacción sólo se observan los picos correspondientes al óxido precursor $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ y al producto de oxidación $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$. La reacción avanza hasta que no se aprecian restos de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, tras más de 60 horas de reacción sin que el óxido $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ formado se amorfice o descomponga, contrariamente a lo que sucede cuando se oxida al precursor sólido directamente. Ello se podría explicar si se tiene en cuenta que en este caso, al estar burbujeando el ozono sobre una suspensión acuosa, y al contrario de lo que ocurre al trabajar con ozono húmedo, el ozono pasa a ser

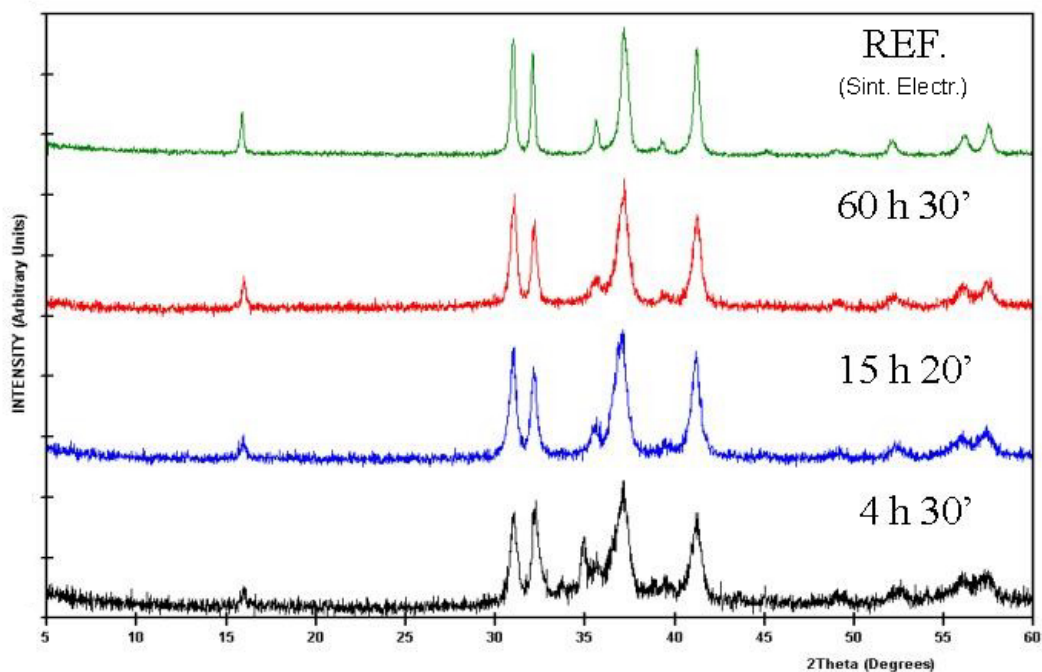


Figura 5.5. Suspensión de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ sometida a O_3 .

el reactivo limitante en lugar del agua por lo que la mayoría de moléculas de ozono tienen la posibilidad de reaccionar primero con el agua antes de pasar a reaccionar con el óxido precursor en suspensión, neutralizándose en mayor grado el carácter degradante del ozono, y obteniendo por tanto un producto más puro y cristalino.

Parece deducirse que la reacción es más efectiva cuando el ozono reacciona primero con el agua y el producto de esta reacción, a saber, especies radicales de oxígeno (O^\cdot) o de hidróxido (OH^\cdot), es lo que reacciona con $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ para dar el producto oxidado. Del mismo modo, no se descarta que la reacción electroquímica pueda estar dándose por un mecanismo similar, donde primero se genera una especie oxidante, que es la que oxidaría al material en suspensión. Como se ha comentado ya, se han realizado algunos ensayos con el fin de intentar detectar dichas especies oxidantes/radicalarias sin que se hayan podido extraer conclusiones claras. Tanto el reactivo sensible a peróxidos como el “oxygen scavenger” reaccionan, pero también lo hacen con el compuesto final

$\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ si este se pone en suspensión, de nuevo debido a su poder oxidante.

A pesar de no observarse descomposición/amorfización de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ cuando se obtienen a partir de una suspensión de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ tratada con O_3 , la cristalinidad es menor que la del $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ obtenido por oxidación electroquímica de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ (Ref. en figura 5.5), siendo los picos más anchos y de menor intensidad. Hay dos factores que pueden justificar esta menor cristalinidad. De un lado los radicales o especies oxidantes generadas por el O_3 pueden ser termodinámicamente o cinéticamente más activas dando lugar a un mayor poder degradante. En segundo lugar, hay que tener en cuenta que la reacción electroquímica se realiza en una suspensión básica, mientras que la ozonización se realiza sobre una suspensión neutra, más corrosiva para este tipo de óxidos.

5.2.2. Caracterización del óxido $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ obtenido por ozonización de una suspensión de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$

Como ya se ha dicho con anterioridad, el difractograma de rayos X que se obtiene para el producto de oxidar una suspensión de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ con ozono coincide con el de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, si bien los picos son más anchos y de menor intensidad. Ello puede estar relacionado con la menor cristalinidad de la fase obtenida por ozonización así como por un menor tamaño de partícula, pero también podría ser debido a diferencias en cuanto a la naturaleza de las fases. En este sentido, se realizaron análisis termogravimétricos (en las mismas condiciones que los que se habían realizado para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$) y de XPS del óxido obtenido por ozonización.

En la tabla 5.1 se pueden observar los resultados de los análisis de ATG comparados con los obtenidos para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ obtenido por oxidación electroquímica. Como se puede observar, el $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ obtenido por ozonización presenta un mayor contenido en oxígeno (0.33 átomos más de oxígeno por unidad fórmula respecto a $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ electroquímico). El hecho de que en ambos diagramas de difracción de

Tabla 5.1. Análisis termogravimétricos de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ obtenido por y electroquímicamente.

Muestra	pérdida peso/% 1	pérdida peso/% 2	promedio O
$\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ (elect.)	15.83	15.96	4.045
$\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ (ozono)	17.00	17.05	4.335

rayos X se observen los mismos picos implica que la estructura es sustancialmente la misma en ambos casos, y por tanto, el oxígeno extra debe encontrarse ocupando posiciones intersticiales, o que al tratarse de un átomo ligero, la modificación global en las posiciones de los oxígenos dentro de la estructura puede estar pasando inadvertida al trabajar con rayos X. Como se observa en la tabla, la muestra obtenida electroquímicamente presenta también un ligero exceso de oxígeno (+ 0.045) aunque muy inferior al que presenta la muestra sintetizada con ozono.

En cualquier caso la estructura parece permitir un alto grado de exceso de oxígeno disuelto en ella en proporciones que no han sido determinadas más allá de lo expuesto. La cantidad de oxígeno no ha podido ser aumentada por encima de ese valor con mayor tiempo de exposición u otras condiciones.

Un aumento en el contenido de oxígeno debe ir asociado al correspondiente aumento en el estado de oxidación de los metales. Con el fin de verificar dicho punto, se llevó a cabo el estudio de dicha muestra, a saber, $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_{4.33}$, mediante XPS (espectro correspondiente a la región Ag 3d). Cuando se compara dicho espectro (figura 5.6) con el obtenido para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, se puede apreciar una notable diferencia entre ambos. Si bien en ambos casos, $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ y $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_{4.33}$, aparecen dos bandas, a ~ 368 eV que coincide con la que se observa para los compuestos de Ag^I , y a ~ 367 eV. Esta última es mucho más intensa en el caso de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_{4.33}$ que para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, haciendo casi inapreciable la primera. Ello implica que en $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_{4.33}$ la plata se encuentra en un estado de oxidación superior que en $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ y que por tanto el oxígeno extra

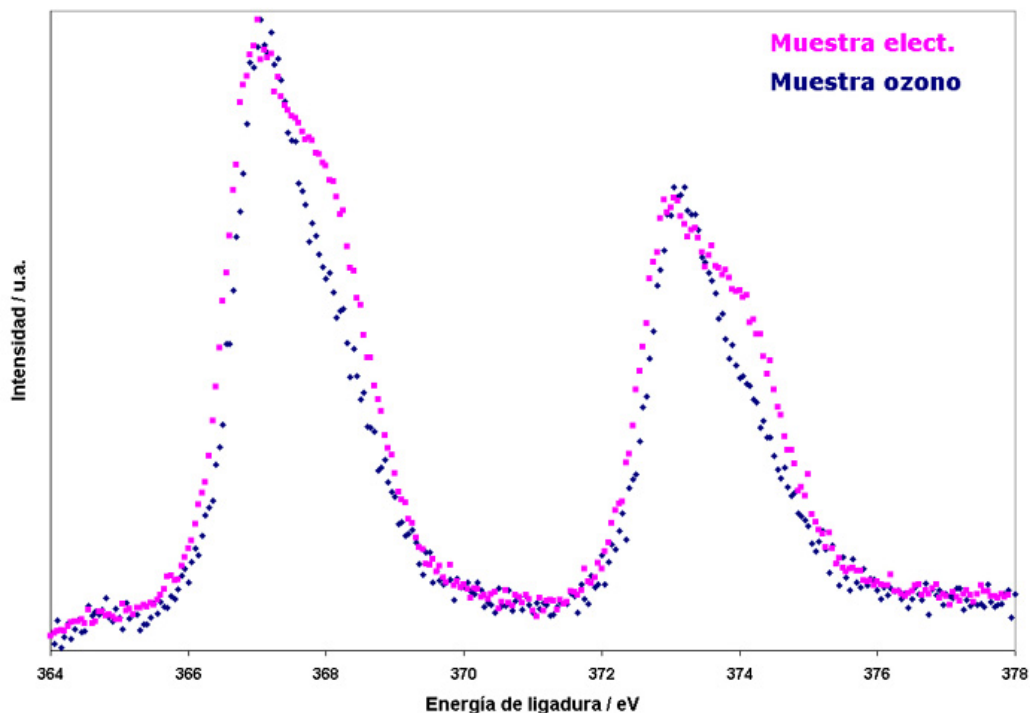


Figura 5.6. Espectro de la región 3d de la Ag de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_{4.33}$ (Muestra ozono), comparado con $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ obtenido electroquímicamente (Muestra elect.).

estaría asociado a este mayor estado de oxidación. Es importante destacar que no se ha encontrado ningún ejemplo en la bibliografía en donde se alcanzara una intensidad semejante para la banda a ~ 367 eV en compuestos de plata.

Así pues, la ozonización de una suspensión de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ ha permitido obtener una nueva fase mixta de cobre y plata, de fórmula $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_{4.33}$, la cual presenta una estructura similar al óxido $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ obtenido por oxidación electroquímica, con un tamaño de partícula menor en promedio (10-200 nm), y en la cual la plata presenta un estado de oxidación superior.

5.2.3. Oxidación de Ag, Cu, Ag₂O, CuO

En la bibliografía se pueden encontrar ejemplos en los que se estudia el efecto de tratar diferentes compuestos de Ag con ozono en diferentes condiciones [90–93] mientras que para el cobre no pudimos hallar ninguna referencia al respecto. Cabe insistir que en nuestro caso el interés era estudiar la posible obtención de óxidos mixtos de cobre y plata, aunque se realizó igualmente el estudio paralelo de oxidación con ozono de compuestos de los dos metales de forma independientemente.

Así, se realizaron diferentes tratamientos de oxidación con ozono sobre Ag, Ag₂O, Cu y CuO con el fin de comparar su comportamiento con el de Ag₂Cu₂O₃ y ver si se podían oxidar de forma conjunta para dar lugar a un óxido mixto. En la figura 5.7 se muestran los difractogramas obtenidos para los diferentes experimentos.

La oxidación de Ag₂O sólido con ozono húmedo dio como único producto el óxido AgO. Tras 3 horas de reacción se pueden observar aún los picos correspondientes a Ag₂O, mientras que tras 10 horas la reacción que da lugar a AgO es cuantitativa. Se obtuvo el mismo resultado para la oxidación de una suspensión de Ag₂O en agua: a tiempos bajos (4h) se obtiene mezcla del precursor Ag₂O junto con el producto oxidado AgO.

La plata metálica evoluciona del mismo modo hacia la formación de óxidos al ser expuesta a ozono. Cuando se sometió polvo de plata metálica a ozono, tanto seco como húmedo, se pudieron observar los picos correspondientes a los productos de oxidación Ag₂O y AgO, quedando una gran parte de precursor por reaccionar (figura 5.7). Dichos resultados coinciden con los datos hallados en la bibliografía [90, 92].

Se trató asimismo una mezcla de cobre y plata en forma de polvo, en proporción 1:1 molar con el fin de ver si se obtenía Ag₂Cu₂O₄ como producto de oxidación conjunto. Cuando se oxidó la mezcla en forma sólida con ozono seco, sólo se obtuvieron los óxidos de plata Ag₂O y AgO, mientras que no se observó producto de oxidación alguno para el cobre. Asimismo se puede observar en el difractograma una gran proporción de la

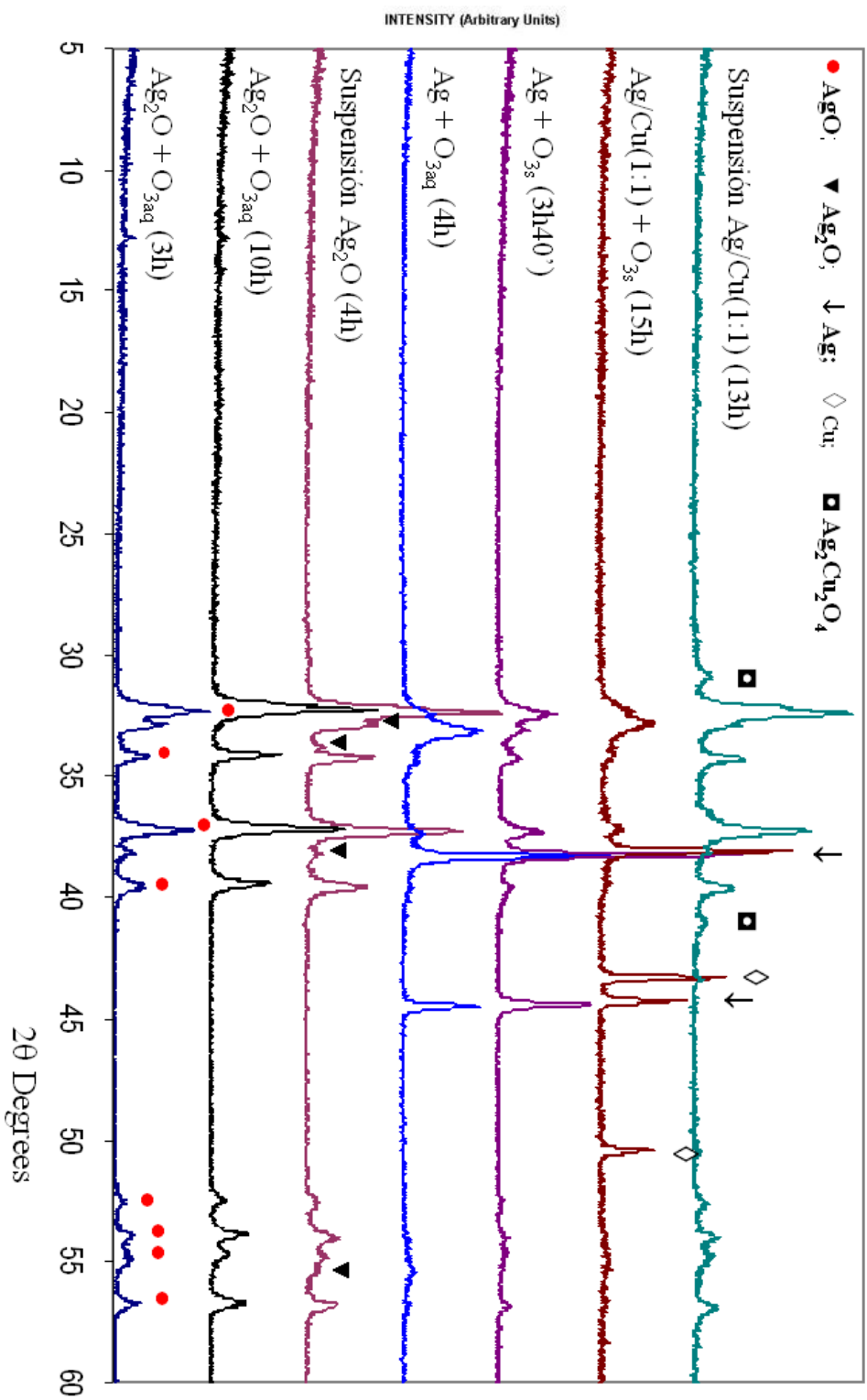


Figura 5.7. Difractogramas tras el tratamiento con O_3 de Ag , Cu y sus óxidos.

plata metálica inicial sin reaccionar (figura 5.7). Por contra, cuando se oxidó la mezcla en forma de suspensión neutra, sí se observó la aparición de picos correspondientes a $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, aunque la mayoría correspondía a óxidos de plata. (El hecho de que no se obtuviese un mayor rendimiento para la reacción de oxidación a $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ se puede justificar ya que la diferencia de densidades y tamaños de partícula de los metales usados hicieron muy difícil el que se pudiese obtener una suspensión homogénea, teniendo las partículas de cobre una mayor tendencia a sedimentar).

Al realizar el mismo tipo de experimentos para el cobre metálico, no se obtuvieron otros picos de difracción que los correspondientes a éste, salvo unas reflexiones de muy baja intensidad que corresponden a Cu_2O .

Contrasta significativamente la facilidad con la que la plata puede ser oxidada por ozono con la inercia presentada frente a éste por el cobre. Y aún más significativo resulta el hecho de que sean ambos los que se oxidan para formar $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ partiendo de precursores sólidos.

5.2.4. Oxidación de disoluciones

Se realizó el burbujeo de ozono sobre disoluciones de AgNO_3 y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Dichas experiencias se realizaron tanto en medio neutro como en medio ácido, concretamente, en disolución de HNO_3 y H_2SO_4 , 3 M ambas. También se burbujeó ozono sobre disoluciones AgClO_4 (ver sección 2.2).

Tras oxidar mediante el burbujeo de ozono durante 6 horas una disolución neutra de AgNO_3 y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, se obtuvo un precipitado de color gris oscuro correspondiente a oxinitrato de plata: $\text{Ag}_7\text{O}_8\text{NO}_3$ (figura 5.8) en el cual la plata presenta los estados de oxidación $2 \times \text{Ag}^I$ y $5 \times \text{Ag}^{III}$ (+2.14 formalmente). Por tanto, es de nuevo la plata la que resulta oxidada mientras que el cobre permanece en disolución sin alterarse. Dicho compuesto ya había sido obtenido anteriormente por métodos electroquímicos tradicionales, oxidando una disolución de AgNO_3 con un ánodo de platino [94] y

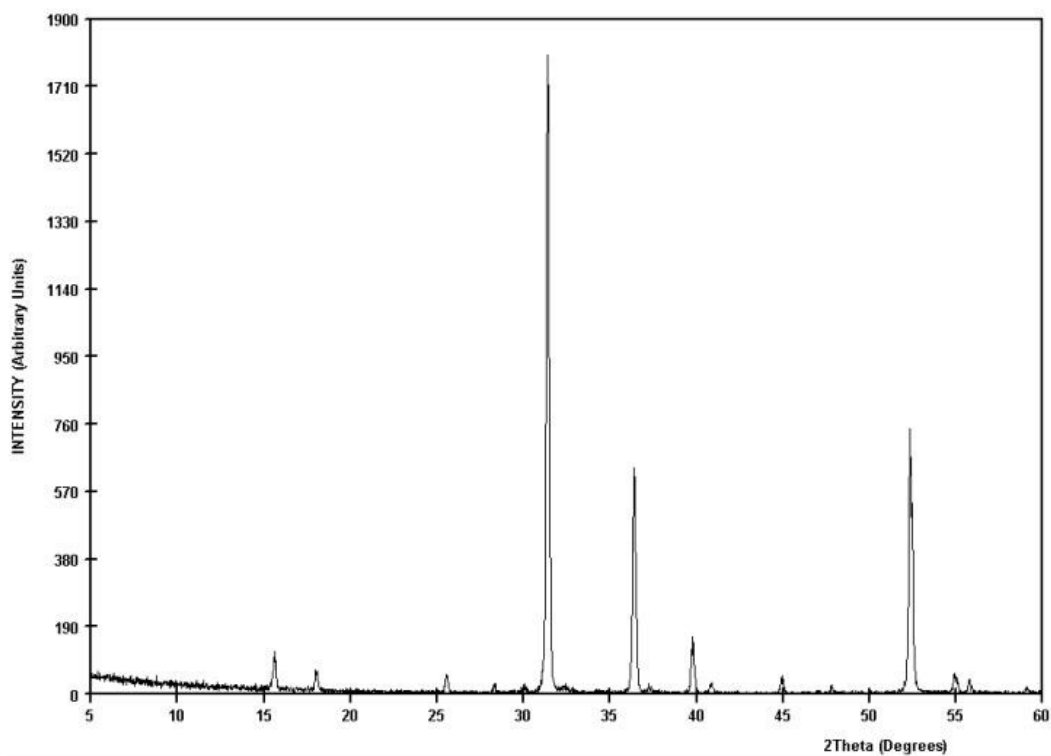


Figura 5.8. $\text{Ag}_7\text{O}_8\text{NO}_3$ obtenido por oxidación de una disolución de AgNO_3 con O_3 .

mediante ozonización [91]. En nuestro caso esperábamos que la presencia conjunta de Cu y Ag en la disolución pudiera dar lugar a $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ u otro óxido mixto de diferente estequiometría/naturaleza.

Como un nuevo ejemplo que muestra la reactividad de la plata frente a la oxidación con ozono, cuando en lugar de AgNO_3 se utilizó una disolución de AgClO_4 (con el fin de intentar evitar la precipitación del oxinitrato de plata), se obtuvo de nuevo un precipitado gris oscuro, correspondiente esta vez a los óxidos de plata Ag_3O_4 , Ag_2O_3 y AgO [91]. Dicha mezcla de óxidos evolucionó a AgO tras ser calentada a $50\text{ }^\circ\text{C}$.

En el caso de las disoluciones, de nuevo es la plata el único de los dos metales que reacciona frente al ozono mientras que el cobre resulta de nuevo inerte a los tratamientos con ozono.

Cuando se realizó la oxidación de disoluciones ácidas de AgNO_3 y CuNO_3 , sólo se observó que la disolución se oscurecía significativamente, sin que se produjese la precipitación de ningún producto de oxidación. Dicho color oscuro, desaparece al poco tiempo de cesar el burbujeo de ozono. El color puede ser atribuido a una especie oxidada soluble la cual no es estable, desapareciendo por tanto al dejar de oxidar mediante el burbujeo de ozono. Dicho color oscuro es el mismo que se aprecia al disolver las muestras oxidadas, así como el óxido $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ sintetizado electroquímicamente, con ácido nítrico concentrado. Del mismo modo, dicho color acaba desapareciendo después de un cierto tiempo. En la referencia [95], se postula que dicha especie se trata de iones Ag^{+2} complejados por NO_3^- , en el caso de las disoluciones en ácido nítrico, indicándose que dichas disoluciones son capaces de oxidar incluso a hidrocarburos saturados.

En la tabla 5.2 se muestra un resumen de las distintas reacciones de compuestos de cobre y plata con ozono.

Tabla 5.2. Reactividad de diferentes compuestos de Ag y Cu frente a O_3 .

Precusores		Productos
Ag	O_3 húmedo	Ag_2O , AgO
Ag_2O	O_3 húmedo	AgO
Cu	O_3 húmedo	(Cu_2O)
CuO	O_3 húmedo	–
$\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$	O_3	$\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$
Ag + Cu 1:1	O_3 seco	Ag_2O , AgO, Cu
Ag + Cu 1:1 susp.	O_3	$\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, Ag_2O , AgO
Dis. AgNO_3 + CuNO_3	O_3 , dis. neutra	$\text{Ag}_7\text{O}_8\text{NO}_3$
	O_3 , HNO_3	dis. color oscuro
	O_3 , H_2SO_4	dis. color oscuro
Dis. AgClO_4	O_3	Ag_3O_4 , Ag_2O_3 , AgO
Aleación AgCu 72:28	O_3 húmedo	AgO, Ag_2O

5.2.5. Oxidación de una aleación Ag/Cu

Dado que en una aleación ambos metales se encuentran ya íntimamente mezclados, se ensayó su oxidación con ozono con el fin de ver si se podía obtener un óxido mixto directamente. En la bibliografía se han encontrado algunos ejemplos de tratamientos de láminas metálicas con ozono. Por ejemplo, en las referencias [96, 97] se estudia el efecto de la oxidación con ozono de superficies de aluminio metálico (comparándolo con el efecto de oxígeno en la segunda). Asimismo, se han llevado estudios de ozonización sobre láminas de plata metálica [93].

En nuestro caso se utilizó una aleación Ag/Cu (72/28; Goodfellow), en forma de lámina de 0.05 mm de grosor. La reacción se llevó a cabo colocando una lámina de 2×1 cm, con los extremos longitudinales doblados, directamente en la cámara de reacción (figura 2.6, página 27). Se cubrió asimismo una parte de la lámina con cinta adhesiva con el fin de comparar entre la parte expuesta y la protegida por la cinta en

los análisis posteriores. Se utilizó una corriente de ozono húmedo.

Tras varios minutos de ser sometida a la corriente de ozono, ya se podía apreciar como la parte descubierta de la lámina se había oscurecido. Tras 13 horas de tratamiento, se analizó la lámina mediante difracción de rayos X. El difractograma correspondiente a la parte descubierta muestra principalmente los picos correspondientes a Ag_2O , junto con picos de menor intensidad que corresponden a AgO . Ello implica que durante el proceso de oxidación la plata se ha segregado de la aleación mientras que el cobre de nuevo se muestra inerte frente al tratamiento con ozono. Dichos resultados coinciden con los que se obtienen cuando se ozoniza una lámina de plata metálica [93]. La reactividad de la plata no se ve por tanto alterada por el hecho de estar aleada con cobre.

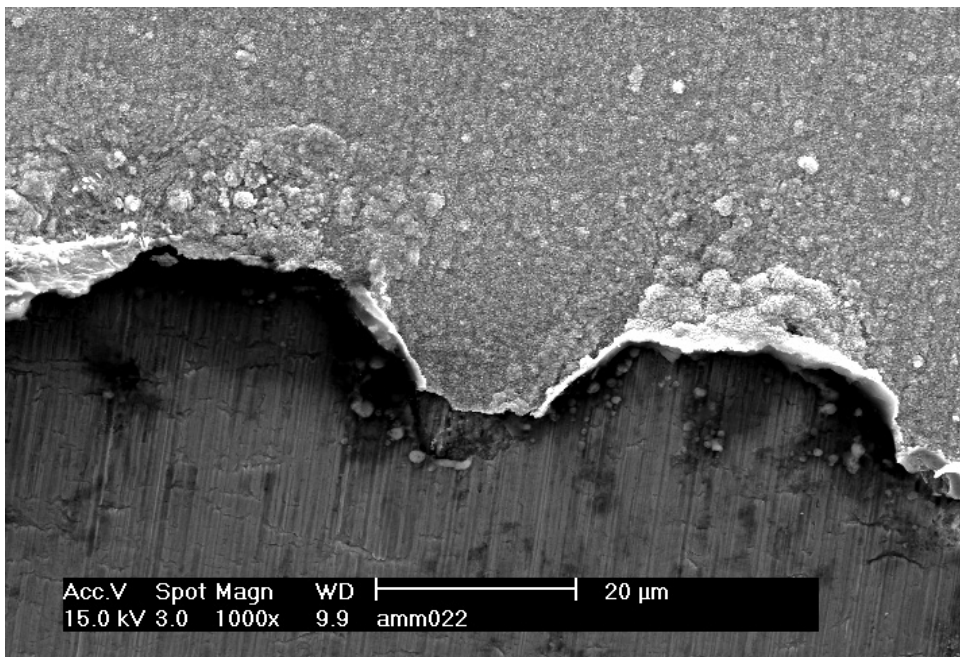


Figura 5.9. Comparación entre la zona de una aleación Ag/Cu expuesta a ozono (superior) y la protegida (inferior).

Para confirmar estos resultados, se llevó a cabo también el estudio de la lámina por microscopía de barrido junto con análisis de XEDS. En la figura 5.9, se puede apreciar

la diferencia entre la parte expuesta a ozono y la protegida por la cinta adhesiva. Sobre la parte sin cubrir, se observa la aparición de una capa formada por cristales de óxidos de plata mientras que en la parte cubierta durante la oxidación, se observa la superficie lisa de la lámina de aleación. Por análisis de XEDS realizados sobre la parte de aleación sin oxidar, se comprobó que la relación Ag/Cu era 70/30 %, como cabía esperar de la composición nominal de la aleación. Cuando los análisis de XEDS se llevaron a cabo sobre la superficie oxidada, se obtuvo una mayor proporción de plata, llegándose a porcentajes del 92 % para una magnificación de 160000 \times , confirmándose por tanto la segregación de la plata de la aleación para formar óxidos al reaccionar con la corriente de ozono.

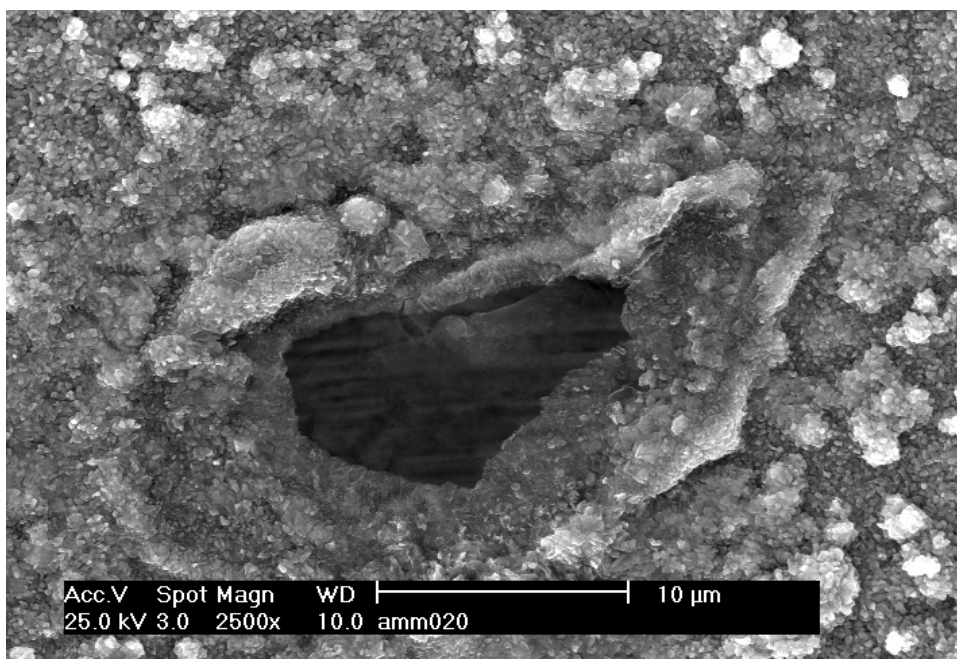


Figura 5.10. Detalle de las imperfecciones en la capa de óxido formada al oxidar una aleación Ag/Cu bajo una corriente de ozono húmedo.

Pero además, como muestra la figura 5.10, la capa de óxido de plata no es uniforme, presentando agujeros. La aparición de dichas irregularidades permitió el estudio de la naturaleza de la lámina bajo la capa de óxido. Al realizar análisis de XEDS de la

lámina a través de los agujeros, los resultados mostraron una mayor riqueza en cobre comparada con la nominal, llegando a porcentajes del 45 % para magnificaciones de $160000\times$. Al segregarse la plata para formar los óxidos, la capa de aleación subyacente queda por tanto enriquecida en cobre.

5.2.6. Estudio morfológico de fases obtenidas por ozonización

En las figuras 5.11-5.14 se muestran las imágenes obtenidas para las muestras que se han comentado en los apartados anteriores. La figura 5.11 muestra cristales de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ obtenidos por oxidación electroquímica de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ como referencia.

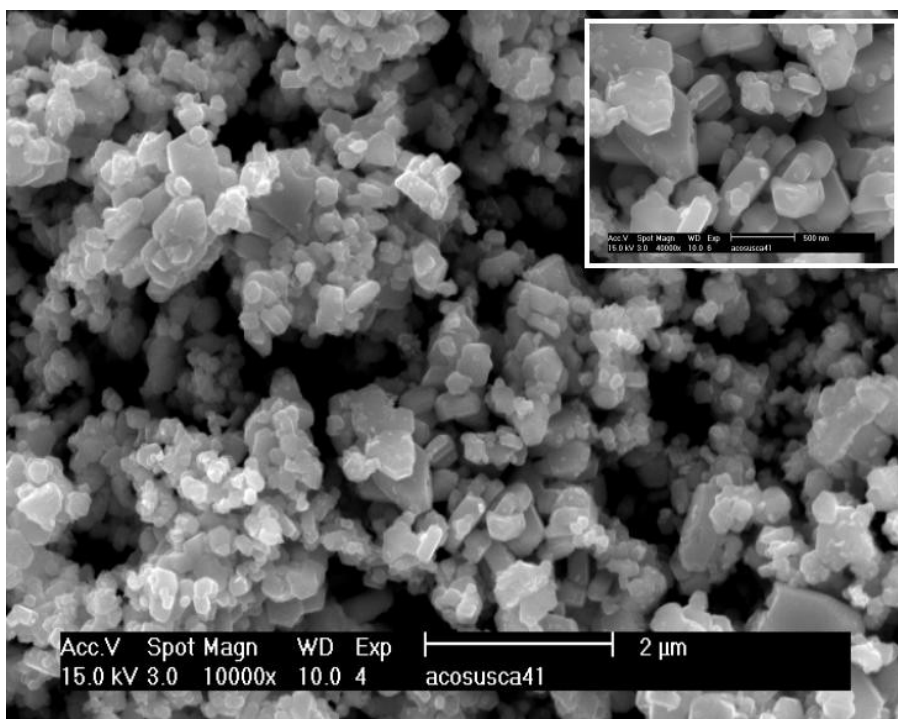


Figura 5.11. Microestructura de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ obtenido por oxidación electroquímica.

La figura 5.12 muestra los cristales de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ obtenidos tras oxidar el precursor $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ sólido durante 13 horas con ozono húmedo (figura 5.3). El tamaño de dichos

crisales está comprendido entre los 10 nm y los 500 nm, de forma bastante similar a lo que se obtiene para el $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ obtenido por oxidación electroquímica. En la figura 5.13 se puede observar en cambio como los crisales de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ obtenidos tras oxidar una suspensión de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ con ozono (figura 5.5), raramente sobrepasan los 200 nm mientras que los obtenidos vía electroquímica a partir de suspensiones estaban en el rango de 200 a 500 nm. Tanto en 5.12 como en 5.13 no se pueden identificar crisales que puedan corresponder a subproductos.

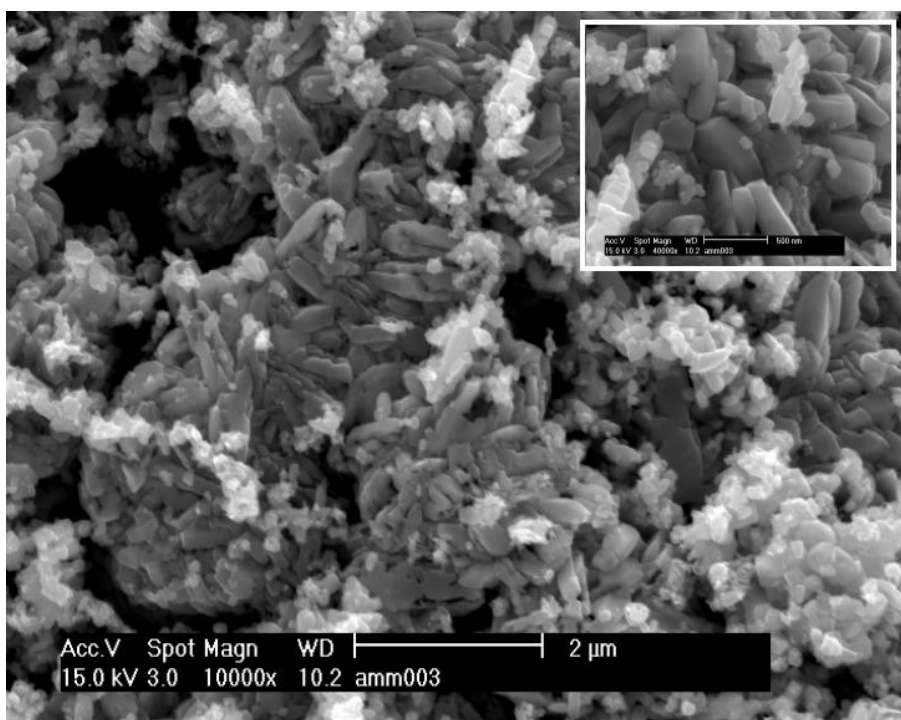


Figura 5.12. Microestructura de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ obtenido por oxidación de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ sólido con O_3 húmedo.

Finalmente, en la figura 5.14 se pueden observar algunos crisales de $\text{Ag}_7\text{O}_8\text{NO}_3$ obtenidos al burbujear ozono sobre una disolución que contiene AgNO_3 . Como se puede observar, el tamaño de los crisales de $\text{Ag}_7\text{O}_8\text{NO}_3$ es mucho mayor, en promedio, que el de los crisales de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, lo cual se ve reflejado en el difractograma de RX (figura 5.8), que presenta unas reflexiones muy estrechas. Cabe decir que también

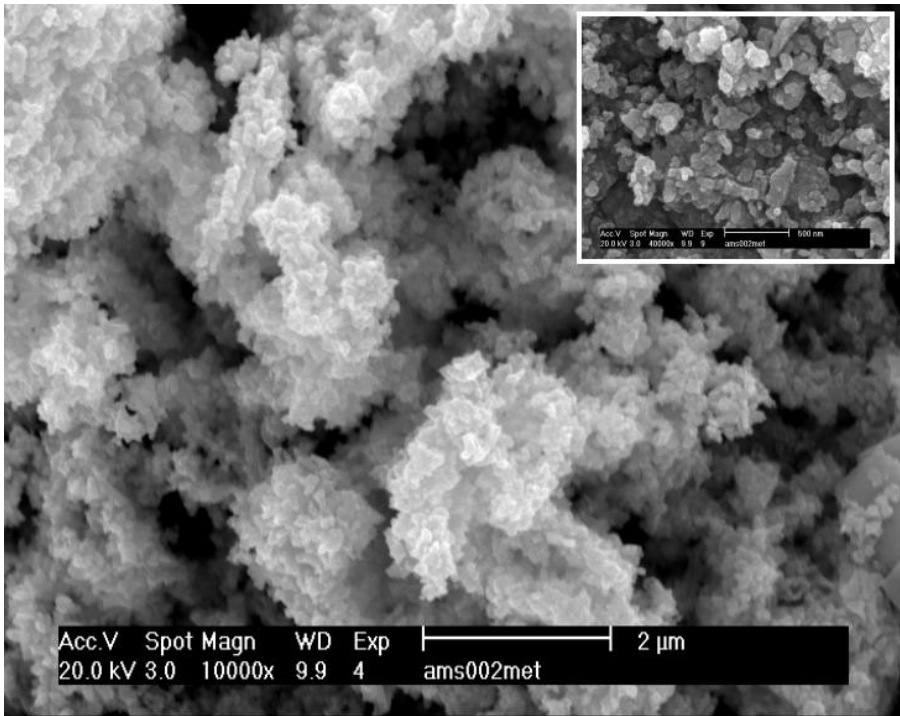


Figura 5.13. Microestructura de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ obtenido por oxidación de una suspensión acuosa de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ con O_3 .

se observa una dispersión en el tamaño de dichos cristales y que a menudo aparecen maclados. A pesar de la elevada cristalinidad de $\text{Ag}_7\text{O}_8\text{NO}_3$, el compuesto es inestable, descomponiendo con el tiempo a AgNO_3 y Ag_2O .

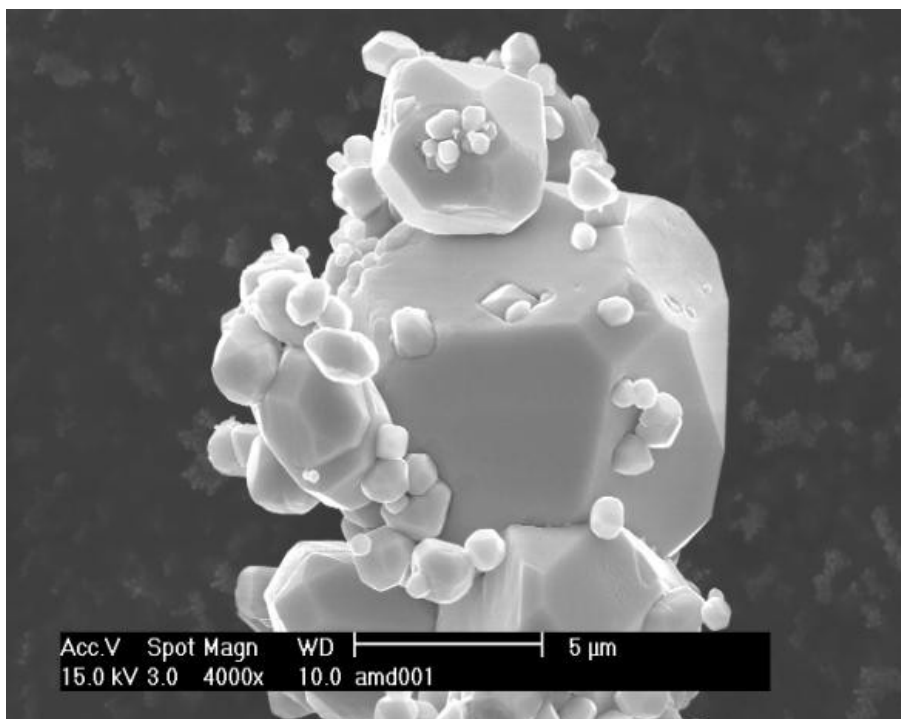


Figura 5.14. Microestructura de $\text{Ag}_7\text{O}_8\text{NO}_3$.

5.3. Síntesis hidrotermal de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$

A pesar de haber obtenido la estructura cristalina de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ a partir de la difracción de rayos X y de neutrones, y de que además dicha estructura concuerda también con los resultados obtenidos por análisis de EXAFS, las anomalías que ésta presenta (como lo es el hecho de tener unas distancias Ag-O en $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ que han aumentado respecto a $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, cuando tendría que suceder lo contrario al estarse oxidando la plata), nos incitó a intentar obtener $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ con un tamaño cristalino mayor para realizar difracción de monocristal, pudiendo aplicar de esta manera los métodos directos para obtener la estructura, y confirmar así la obtenida a partir de la crednerita, y por tanto, las conclusiones a las que habíamos llegado.

Las técnicas que se utilizan normalmente para la obtención de monocristales implican el uso de elevadas temperaturas [98, 99]. En nuestro caso, y como ya se ha comentado, al trabajar con un óxido de plata, dichas técnicas no resultaban viables.

Un método alternativo que ha permitido la obtención de monocristales, y que además se lleva a cabo en condiciones suaves, es el método hidrotermal. Como se ha comentado en la introducción, la característica principal de dicho método es que permite tener un disolvente en estado líquido a temperaturas a las cuales se encontraría en fase vapor a presión atmosférica. Ello se consigue realizando las reacciones en un recipiente cerrado herméticamente, lo que provoca que al calentar, el disolvente empiece a evaporarse, pero sin que pueda escapar del reactor, hasta que se alcanza el equilibrio líquido-vapor. La presión de vapor en el equilibrio dependerá del tanto por ciento del volumen del reactor ocupado por el disolvente, de los productos disueltos en el disolvente que modifiquen sus propiedades coligativas y de la temperatura de la reacción [48, 100–102]. La existencia de sobrepresión en este caso además puede elevar la temperatura de reducción del óxido a plata metálica.

El hecho de tener el disolvente en estas condiciones, hace que sus propiedades químicas y físicas varíen (producto iónico, constante dieléctrica, etc.) lo cual a su vez

hace que productos insolubles en condiciones ordinarias pasen a ser solubles y por tanto se den las condiciones de transporte químico. Por tanto, el método permite obtener fases nuevas, cinéticas y, mediante la variación de los parámetros experimentales, se llegan a modificar las características de los productos obtenidos [103, 104]. Así, se pueden obtener desde cristales nanométricos [105, 106] hasta monocristales [107].

Se encuentran en la bibliografía algunos estudios sobre el mecanismo de reacción y termodinámicos en las reacciones hidrotermales, con el fin de intentar predecir los productos que se obtendrán a partir de unos determinados reactivos y en unas determinadas condiciones de reacción [108, 109]. No obstante, hoy en día sigue siendo un método de síntesis básicamente empírico en el que el método de prueba y error suele ser el camino habitual.

Algunos ejemplos de fases obtenidas por reacción hidrotermal son óxidos de titanio [104, 110, 111], de hierro [112, 113] y cobalto [114], entre otros. En concreto, también se han sintetizado óxidos de cobre y de plata [107, 115–118] respectivamente. Como se ha comentado, la forma y el tamaño de los cristales se puede llegar a controlar, como muestra la obtención de CuO en forma de “lanzadera” [119] o Cu_2O en forma de estrella [120]. Todos estos ejemplos muestran cuán versátil y eficaz resulta la síntesis hidrotermal.

5.3.1. Ensayos de obtención de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ vía síntesis hidrotermal

Se siguieron diferentes estrategias para la síntesis hidrotermal de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$. Se utilizaron tanto precursores solubles como insolubles. El disolvente en el que se realizaron la mayor parte de las reacciones fue agua aunque también se hicieron algunas pruebas en otros disolventes. En algunas de las reacciones se añadió un agente oxidante. Las condiciones de reacción se fueron modificando en función de los resultados

que se iban obteniendo.

En la tabla 5.3 se muestran las reacciones llevadas a cabo en agua y sin añadir ningún agente oxidante. El CuSO_4 que aparece en las tablas corresponde al producto hidratado $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, como se muestra en la sección 2.3. En la reacción HTSA1 se usaron como productos de partida AgO , CuSO_4 , y NaOH , realizándose el proceso a $160\text{ }^\circ\text{C}$, durante 10 h. El difractograma del producto que se obtuvo muestra Ag_2O y CuO , a la vez que se intuyen unas reflexiones muy poco intensas que podrían corresponder a $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$. Con el fin de confirmarlo y mejorar el rendimiento se modificó la temperatura de la reacción. Cuando se realizó a $120\text{ }^\circ\text{C}$ se obtuvo ya como producto mayoritario $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ junto con Ag_2O .

Como se aprecia en la tabla, en las siguientes reacciones se fueron variando los diferentes parámetros con el fin de intentar disminuir la cantidad de impureza de Ag_2O en el producto final (dichos parámetros se encuentran en cursiva y negrita en la tabla) y corresponden a la cantidad de productos de partida y la naturaleza y cantidad de la base utilizada, la temperatura, el tiempo de reacción, y el tanto por ciento de llenado del recipiente de teflón. (Cabe destacar ya de entrada que en ningún caso, ni siquiera cuando la reacción se efectuó a $240\text{ }^\circ\text{C}$, se obtuvo plata metálica como impureza, como cabría esperar al realizar la reacción a esas temperaturas si se realizaran a presión atmosférica).

En ninguno de los casos y a pesar de las modificaciones de los parámetros experimentales se consiguió obtener $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ de forma pura. En la figura 5.15 se muestran los difractogramas correspondientes a algunos de los productos de mayor pureza.

De los resultados obtenidos se puede deducir que durante la formación de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ hay parte del AgO que se está reduciendo a Ag_2O antes de llegar a reaccionar con el precipitado de Cu (al mezclar los reactivos, el CuSO_4 se disuelve pasando a formarse un precipitado de Cu por la presencia de base). El hecho de que al aumentar la temperatura de $120\text{ }^\circ\text{C}$ a $160\text{ }^\circ\text{C}$ haga desaparecer casi por completo los picos corres-

Tabla 5.3. Ensayos de síntesis hidrotérmal de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$

Muestra	Reactivos / g	H_2O / ml	T° / °C	t / h	Productos
HTSA1	0.2 AgO + 0.2 CuSO_4 + 0.1 NaOH	12	160	10	Ag_2O , CuO, $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$??
HTSA1-1	0.2 AgO + 0.2 CuSO_4 + 0.1 NaOH	12	240	10	Ag_2O , CuO
HTSA1-2	0.2 AgO + 0.2 CuSO_4 + 0.1 NaOH	12	120	10	$\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, Ag_2O
HTSA5	0.1 AgO + 0.2 CuSO_4 + 0.1 NaOH	12	108	16	$\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, Ag_2O
HTSA14	0.13 AgO + 0.26 CuSO_4 + 0.1 NaOH	12	120	10	$\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, Ag_2O , CuO
HTSA23	0.13 AgO + 0.26 CuSO_4 + 0.3 NaOH	12	120	10	$\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, Ag_2O , CuO
HTSA24	0.13 AgO + 0.26 CuSO_4 + 0.1 KOH	12	120	10	$\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, Ag_2O , CuO, $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$
HTSA28	0.13 AgO + 0.262 CuSO_4 + 0.1 NaOH	12	120	5	$\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, Ag_2O , CuO
HTSA29	0.13 AgO + 0.262 CuSO_4 + 0.1 KOH	12	120	5	$\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, CuO, $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$
HTSA36	0.13 AgO + 0.262 CuSO_4 + 0.3 KOH	12	120	10	$\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, Ag_2O
HTSA44	0.13 AgO + 0.262 CuSO_4 + 0.52 KOH	12	130	3	$\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, Ag_2O , CuO
HTSA45	0.13 AgO + 0.272 CuSO_4 + 0.54 KOH	12	150	2	$\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, Ag_2O , CuO
HTSA46	0.13 AgO + 0.30 CuSO_4 + 0.3 KOH	12	120	10	$\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, Ag_2O , CuO
HTSA52	0.13 AgO + 0.262 CuSO_4 + 1.26 KOH	12	130	5	$\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, Ag_2O , CuO
HTSA55	0.13 AgO + 0.262 CuSO_4 + 0.3 KOH	12	120	60	$\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, Ag_2O , CuO, Ag
HTSA62	0.13 AgO + 0.262 CuSO_4 + 0.3 KOH	12	120	10	$\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, Ag_2O , CuO
HTSA63	0.13 AgO + 0.262 CuSO_4 + 0.3 KOH	12	120	8	$\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, Ag_2O , CuO
HTSA68	0.13 AgO + 0.262 CuSO_4 + 0.3 KOH	12	120	10	$\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, Ag_2O , CuO
HTSA69	0.13 AgO + 0.262 CuSO_4 + 0.3 KOH	8	120	10	$\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, Ag_2O , CuO
HTSA70	0.13 AgO + 0.222 CuSO_4 + 0.3 KOH	12	120	10	$\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, Ag_2O , CuO
HTSA71	0.13 AgO + 0.262 CuSO_4 + 0.3 KOH	12	<i>t.a.</i>	17	$\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$
HTSA72	0.13 AgO + 0.262 CuSO_4 + 2.1 KOH	12	120	10	$\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, Ag_2O , CuO
HTSA80	0.13 AgO + 0.262 CuSO_4 + 0.3 KOH	36	100	17	$\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, Ag_2O , CuO
HTSA94	0.13 AgO + 0.262 CuSO_4 + 0.3 KOH	12	120	3	$\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, Ag_2O , CuO
HTSA102	0.13 AgO + 0.262 CuSO_4 + 0.9 KOH	36	90	20	Ag_2O , Ag_2O , CuO
HTSA62	0.13 AgO + 0.262 CuSO_4 + 0.8 LiOH	12	120	10	$\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, Ag_2O , CuO

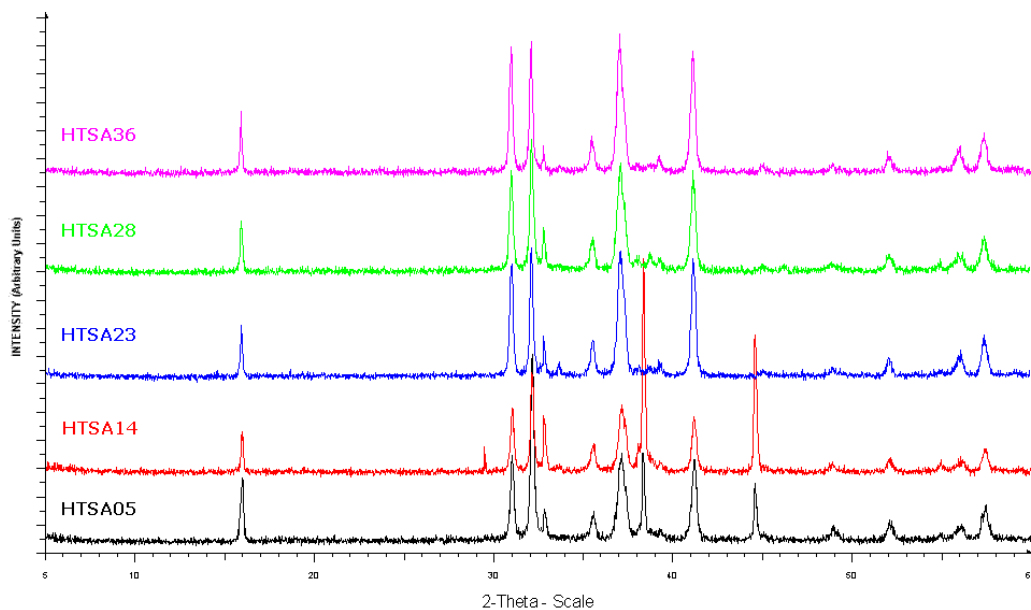


Figura 5.15. Difractogramas de los productos obtenidos en algunas reacciones hidrotermales en las que se obtuvo $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ con mayor pureza. Los picos a $\approx 38^\circ$ y $\approx 44.5^\circ$ corresponden al soporte de Al^0 . El pico a 33° corresponde a la impureza de Ag_2O .

pendientes a $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, y que éstos sean del todo inapreciables al realizar la reacción a 240°C parece indicar que el factor más importante es la temperatura. (De hecho, al realizar la reacción en el recipiente de teflón a temperatura ambiente durante 17 h (HTSA71) se obtuvo $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ como producto mayoritario).

A pesar de que en la mayoría de los casos se estaban obteniendo impurezas, se analizó una de las muestras más puras (HTSA36) por microscopía electrónica de barrido para comprobar el tamaño de partícula que se estaba obteniendo. En la figura 5.16 se muestra una imagen SEM de dicha muestra. Como se puede apreciar, existe una gran dispersión en el tamaño de partícula, pero se llegan a obtener cristales de hasta $3\ \mu\text{m}$, 6 veces más que lo máximo que se tiene cuando se sintetiza $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ por oxidación electroquímica (figuras 4.8 y 4.9, páginas 68 y 69 respectivamente). Los cristales presentan igualmente una morfología en forma de plaquetas.

Para intentar poder llevar a cabo la reacción en condiciones hidrotermales (favo-

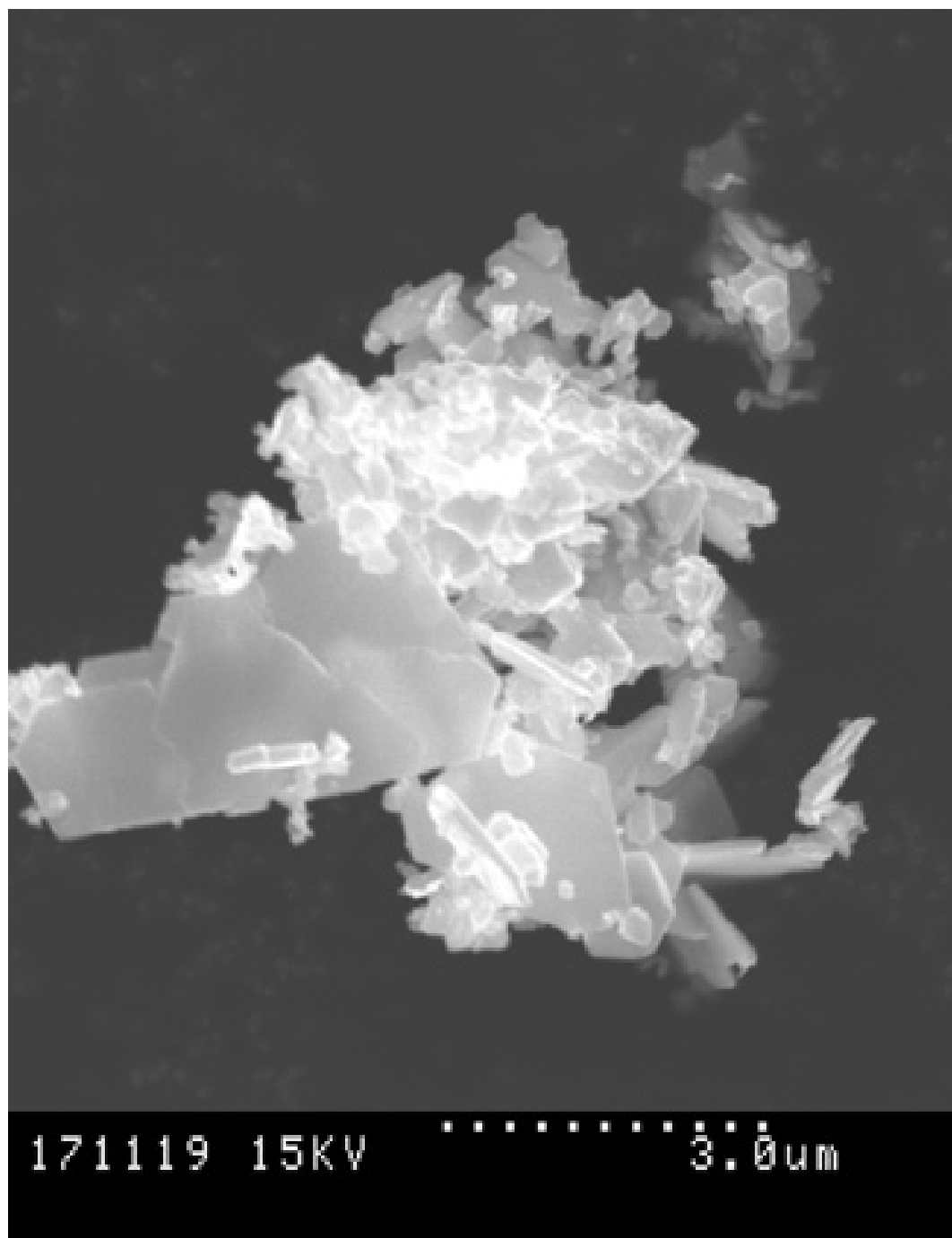


Figura 5.16. Microestructura de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ sintetizada por vía hidrotermal a 120 °C (HTSA36).

reciendo por tanto la obtención de mayores tamaños de cristal al trabajar a mayor temperatura) y sin que se obtuviese la impureza de Ag_2O , se añadieron diferentes oxidantes junto con los reactivos. En la tabla 5.4 se muestran dichas reacciones. Como se puede apreciar, se utilizaron H_2O_2 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ y $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ como oxidantes. Para estas reacciones se usó de nuevo $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ como producto de partida, con el fin de intentar obtener $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ a través de la oxidación a partir de aquél, emulando así la reacción electroquímica. Otros reactivos de partida que se utilizaron fueron Ag_2SO_4 y AgNO_3 en lugar de AgO .

En la reacción HTSA2, se usó H_2O_2 como agente oxidante, obteniéndose Ag metálica no obstante. El carácter anfótero en términos redox del agua oxigenada sugiere que en este caso se está comportando como agente reductor en lugar de como agente oxidante, que era lo que se pretendía.

Cuando se utilizó KMnO_4 como agente oxidante, se obtuvo un producto cuyo difractograma coincidía con el que se obtiene para las delafositas del tipo $R\bar{3}m$ (HTSA3). Efectivamente dicho compuesto se trata de un nuevo óxido mixto cuaternario de cobre plata y manganeso. La obtención y estudio de este nuevo óxido se tratan en la sección 6.1. No obstante, se intentó variar las cantidades de reactivos y minimizar la cantidad de KMnO_4 con el fin de intentar evitar la reducción parcial de AgO antes de reaccionar, sin que se llegara a formar la nueva fase. Los mejores resultados se obtuvieron para las síntesis HTSA107 y HTSA108, en las que sólo aparecen cantidades mínimas de impurezas y la fase mayoritaria es $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$. Cabe destacar que la nueva fase se forma incluso cuando se efectúa la reacción a partir de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ (HTSA60). Su formación implica la aparición de CuO como impureza en ese caso, ya que la relación Ag/Cu no coincide con la de la nueva fase de Mn.

Al substituir KMnO_4 por $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ como agente oxidante (HTSA100) de nuevo se obtuvo un producto que corresponde a un nueva fase, a saber, un óxido cuaternario de cobre plata y cromo. La obtención y estudio de este nuevo óxido se tratan en la

Tabla 5.4. Ensayos de síntesis hidrotérmal de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ usando reactivos oxidantes. Las especies indicadas entre paréntesis han sido obtenidas en pequeñas cantidades.

Muestra	Reactivos / g	H_2O / ml	oxidante / g	T^c / °C	t / h	Productos
HTSA2	0.25 Ag_2SO_4 + 0.2 CuSO_4 + 0.1 NaOH	7	5 ml H_2O_2	240	10	Ag , CuO
HTSA3	0.2 AgO + 0.2 CuSO_4 + 0.1 NaOH	12	$\text{KMnO}_4(\text{sat})$	120	10	???
HTSA19	0.13 AgO + 0.26 CuSO_4 + 0.1 NaOH	12	0.3 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	120	10	$\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$
HTSA25	0.13 AgO + 0.26 CuSO_4 + 0.1 NaOH	12	0.1 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	120	10	$\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$, CuO, Ag_2O
HTSA34	0.25 Ag_2SO_4 + 0.2 CuSO_4 + 0.6 NaOH	12	0.3 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	120	10	$\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, CuO
HTSA43	0.13 AgO + 0.262 CuSO_4 + 0.6 NaOH	12	0.3 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	120	10	$\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, CuO, Ag_2O
HTSA60	0.4 $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ + 0.3 KOH	12	1 KMnO_4	120	10	CuO, HTSA3
HTSA61	0.4 $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ + 0.3 KOH	12	0.2 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	120	10	$\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, CuO, Ag_2O
HTSA76	0.13 AgO + 0.262 CuSO_4 + 2.1 KOH	12	0.5 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	120	10	$\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, CuO, Ag_2O
HTSA79	0.13 AgO + 0.262 CuSO_4 + 2.1 KOH	12	0.5 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	200	16.5	CuO, Ag_2O
HTSA81	0.13 AgO + 0.262 CuSO_4 + 0.9 KOH	36	0.5 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	100	17	$\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, CuO, Ag_2O
HTSA82	0.15 $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ + 0.9 KOH	36	0.5 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	100	17	$\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, CuO, Ag_2O , $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$
HTSA83	0.2 AgNO_3 + 0.28 Cu(NO_3) ₂ + 2 KOH	36	1 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	100	17	$\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, CuO, Ag_2O
HTSA91	0.13 AgO + 0.262 CuSO_4 + 0.7 NaOH	12	0.3 KMnO_4	120	10	HTSA3, $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, Ag_2O
HTSA95	0.13 AgO + 0.262 CuSO_4 + 0.6 NaOH	12	0.05 KMnO_4	120	10	HTSA3, $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$
HTSA96	0.13 AgO + 0.262 CuSO_4 + 0.6 NaOH	12	0.1 KMnO_4	120	10	HTSA3, ($\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$)
HTSA97	0.13 AgO + 0.262 CuSO_4 + 0.5 LiOH	12	0.1 KMnO_4	120	10	HTSA3, $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$
HTSA103	0.4 $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ + 6 KOH	36	1 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	90	20	$\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$
HTSA100	0.13 AgO + 0.262 CuSO_4 + 0.2 KOH	12	1 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	120	10	Ag_2CrO_4 , ???
HTSA107	0.13 AgO + 0.262 CuSO_4 + 3 KOH	12	0.02 KMnO_4	120	10	$\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, (HTSA3, CuO, Ag_2O)
HTSA108	0.13 AgO + 0.262 CuSO_4 + 3 KOH	12	0.01 KMnO_4	120	10	$\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, (HTSA3, CuO, Ag_2O)

sección 6.2.

Por último, se utilizó también $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ como agente oxidante. En la reacción HT-SA19 se consiguió obtener $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ sin impurezas de CuO o Ag_2O pero en cambio se obtuvieron pequeñas cantidades de $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$. En las reacciones en las que se utilizó CuSO_4 junto con AgO , Ag_2SO_4 o AgNO_3 , no se logró obtener en ningún caso $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ puro. Si embargo, al partir de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, con una concentración de base muy elevada, a $90\text{ }^\circ\text{C}$ y durante 20 horas sí se obtuvo $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ como único producto (HTSA103). En los casos en los que, aun partiendo de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, se trabajó a más temperatura y a menor concentración de base, de nuevo se obtuvo Ag_2O y CuO como impurezas.

En la figura 5.17 se muestra una imagen de SEM de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ obtenido en la reacción HTSA103. De nuevo se puede apreciar la dispersión en el tamaño de partícula y en este caso el tamaño de los cristales es también superior, de media, al que se obtiene cuando se sintetiza $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ por oxidación electroquímica, llegándose a obtener cristales de $2\text{ }\mu\text{m}$.

Finalmente, se llevaron a cabo una serie de reacciones en las que se añadió un disolvente orgánico (en las proporciones indicadas en la tabla 5.5). El cambio de disolvente, al comportar un cambio en la densidad y otras propiedades del medio de reacción, puede favorecer la formación de cristales de mayor tamaño. En este sentido se escogieron disolventes de elevada viscosidad: etilenglicol y glicerol, por un lado, y resistentes a la oxidación: acetonitrilo y DMSO, por otro, con el fin de intentar evitar la reducción de la plata. Las reacciones realizadas utilizando dichos disolventes se encuentran detalladas en la tabla 5.5. En todos los casos, incluso cuando se utilizó DMSO, se obtuvo plata metálica y CuO como productos. Las cuatro reacciones se realizaron en las mismas condiciones y sólo para el caso del DMSO se obtuvo una determinada cantidad de Ag_2O . El uso de disolventes orgánicos no resultó por tanto efectivo para la obtención de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ con mayor tamaño cristalino.

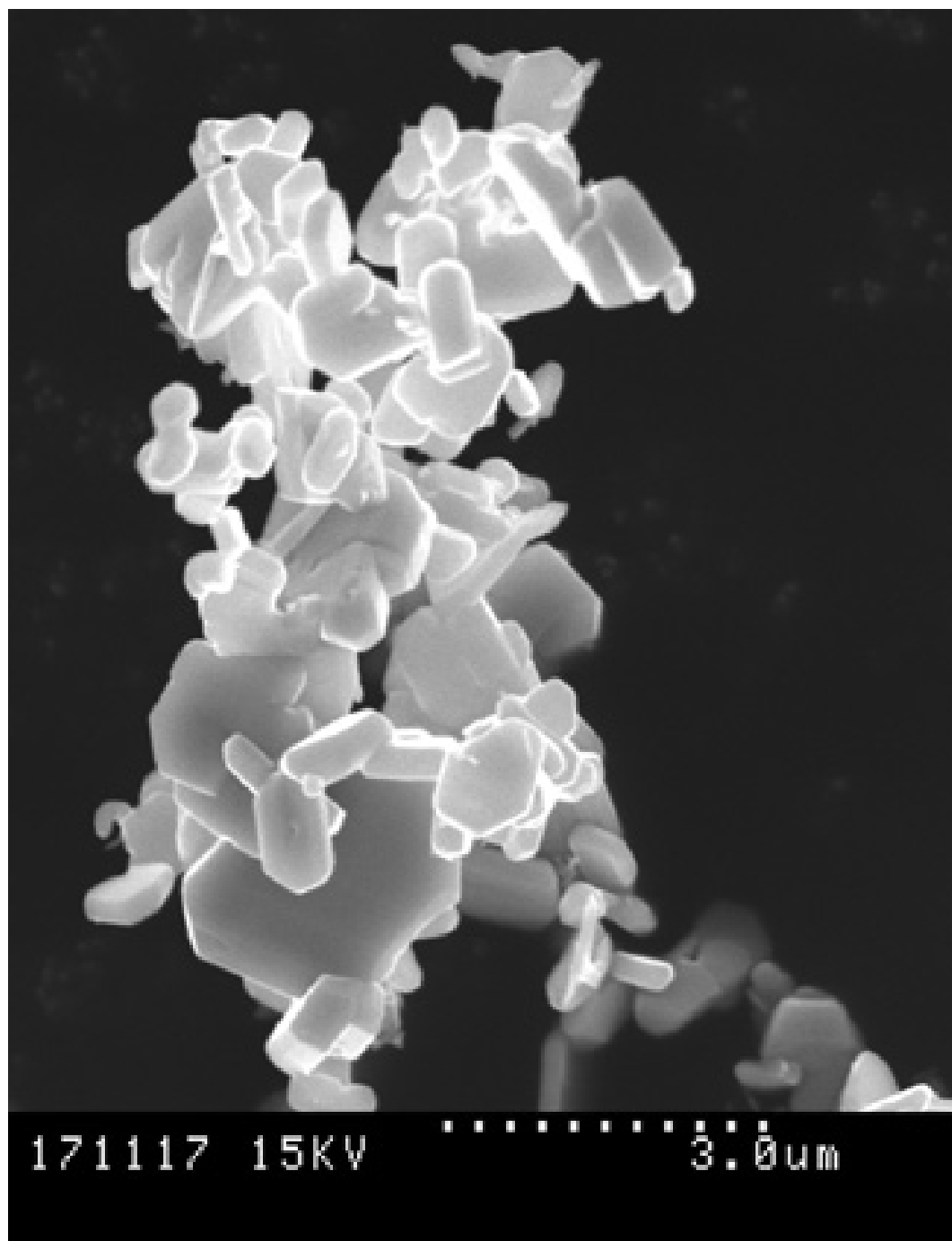


Figura 5.17. Microestructura de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ sintetizado por vía hidrotermal a partir de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ utilizando $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ como agente oxidante (HTSA103).

Tabla 5.5. Ensayos de síntesis hidrotérmal de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ usando disolventes orgánicos

Muestra	Reactivos / g	H_2O / ml	Disolvente / ml	T^a / °C	t / h	Productos
HTSA12	0.15 AgO + 0.3 CuSO_4 + 0.1 NaOH	6	6 etilenglicol	120	10	Ag, CuO
HTSA15	0.13 AgO + 0.26 CuSO_4 + 0.1 NaOH	12	1 glicerol	120	10	Ag, CuO
HTSA50	0.13 AgO + 0.262 CuSO_4 + 0.3 KOH	6	6 acetónitrilo	120	10	Ag, CuO
HTSA90	0.13 AgO + 0.262 CuSO_4 + 0.3 KOH	–	12 DMSO	120	10	Ag, Ag_2O , CuO

Cabe destacar aquí el buen resultado que ha dado el método hidrotermal de cara a obtener óxidos mixtos de plata ya que no sólo ha permitido obtener $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ sino que también se obtuvo en algunos casos el precursor $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ y dos nuevos óxidos cuaternarios (Ag-Mn-Cu-O y Ag-Cr-Cu-O), como ya se ha comentado, y que se tratan en las secciones posteriores. También se utilizaron otros metales (no descrito en esta tesis), como el hierro o el níquel, con el fin de sintetizar nuevos óxidos cuaternarios de plata y cobre. En estos casos no se obtuvo ningún óxido cuaternario pero sí los correspondientes óxidos ternarios de plata: AgNiO_2 (sintetizado normalmente por intercambio iónico [27, 28]) y AgFeO_2 , si bien no se han optimizado las condiciones de reacción para su obtención de forma pura. Así pues mediante el uso del método de síntesis hidrotermal se han podido sintetizar hasta 7 óxidos mixtos de plata, 2 de ellos cuaternarios.

Asimismo, y dado que la síntesis hidrotermal es un buen método para la obtención de minerales (como se ha comentado en la introducción), se ensayó sin éxito la obtención de paramelaconita (Cu_4O_3 , isoestructural con $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ y que sólo ha conseguido sintetizar junto con impurezas [121, 122]), obteniéndose en todos los casos mezclas de CuO y de Cu_2O . Sí se obtuvo en cambio como impureza en alguna de las reacciones de obtención de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ el mineral $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ (brochantita).

5.4. Síntesis por intercambio iónico

La síntesis por intercambio iónico consiste en un proceso topotáctico de intercalación/desintercalación a baja temperatura. En otras palabras, en una reacción de intercambio iónico un ion que forma parte de un sólido se intercambia por otro de similar carga que se encuentra inicialmente en disolución. El producto obtenido consiste en un nuevo sólido isoestructural con el precursor en el cual el nuevo ion se encuentra ocupando las posiciones del ion que ha sido desintercalado.

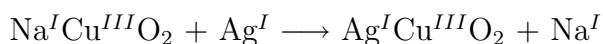
En química del estado sólido, dicha reacción y proceso de síntesis se ha utilizado tradicionalmente con sólidos cuya estructura laminar (o presencia de túneles o canales) favorece la migración de los iones a través de la misma, tales como zeolitas u óxidos laminares tipo V_2O_5 . Este hecho es aplicado a campos como las baterías de litio, entre otros, donde la intercalación es redox, es decir, la carga del ion que se intercala o desintercala compensa un cambio en el estado de oxidación de algún elemento de la fase precursora. En zeolitas sin embargo, se trata de una desintercalación/intercalación simultánea de iones de la misma carga basada en un gradiente de concentración, sin cambio redox asociado. (Otro ejemplo reciente es el del nuevo óxido de cobalto superconductor que se ha comentado en la introducción).

Los sólidos con estructura laminar tipo delafosita han permitido aplicar reacciones tipo intercambio iónico en el pasado [123]. La reacción se suele llevar a cabo en un baño de sales fundidas, a temperaturas inferiores a 300 °C, en el cual se introduce el precursor sólido en forma de polvo o pastilla. De este modo, se pudieron obtener dos óxidos mixtos de plata [27, 28, 124], a saber, $AgNiO_2$ y $AgInO_2$, los cuales no se pueden sintetizar por el método cerámico, típico de la química del estado sólido, debido a su inestabilidad térmica.

Basándonos en estos dos ejemplos nos planteamos en nuestro caso la obtención de un óxido mixto de cobre y plata vía reacción de intercambio iónico partiendo de óxidos laminares de cobre. En este sentido $NaCuO_2$ y $LiCuO_2$, representan candidatos

idóneos como productos de partida ya que ambos presentan estructuras laminares, en las cuales capas de átomos de cobre con coordinación cuadrado plana están unidas por enlaces lineales O-Li-O u O-Na-O. Ambos poseen iones en su estructura con carga +1 y tamaño pequeño en el caso del Li^+ , cuya movilidad está entre las más altas lo que favorece su sustitución por otro ion M^+ .

Se escogió NaCuO_2 como producto de partida para llevar a cabo dichos ensayos de síntesis ya que su preparación resulta mucho más sencilla que la del precursor de Li [125, 126]. Así, se planteó intentar utilizar el método de intercambio iónico para la síntesis de AgCuO_2 partiendo de NaCuO_2 según la reacción:



Es importante remarcar aquí que en otros casos se han observado varios métodos de llegar a la misma fase en términos de estructura pero cuyas propiedades físicas difieren en función del método de síntesis. Como ejemplo se tiene el óxido AgNiO_2 , que presenta diferentes propiedades si proviene de LiNiO_2 o de NaNiO_2 [28]. Lo mismo ocurre con $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, cuya temperatura crítica para el onset de superconductividad es 10 K más alto para la fase obtenida electroquímicamente.

Como se observa en la reacción, en el precursor el cobre presenta estado de oxidación +3 y el sodio presenta el típico estado de oxidación +1. Así pues, de darse la reacción de intercambio se estaría obteniendo un óxido de cobre y plata análogo a $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ pero en el cual la plata no estaría oxidada (más allá de +1) mientras que el cobre presentaría el estado de oxidación +3 ya que la reacción de intercambio iónico no implica ninguna reacción redox. Por tanto la obtención de $\text{Ag}^I\text{Cu}^{III}\text{O}_2$ sería muy interesante de cara a comparar su estructura, tanto cristalográfica como electrónica, con la de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ y podría mostrar la posibilidad de obtener la misma estequiometría con una distribución de carga muy diferente en principio.

En la tabla 5.6 se detallan los diferentes experimentos realizados. Según se muestra, los primeros ensayos se llevaron a cabo utilizando una mezcla de AgNO_3 y KNO_3 como baño de sales fundidas. Como se puede observar, tras 48 horas de reacción a 280°C todo el NaCuO_2 se había descompuesto para dar lugar a CuO y Ag . Por contra, tras 4 horas de reacción a 235°C , el producto mayoritario era NaCuO_2 aún por reaccionar/descomponer. El mismo comportamiento se observó cuando se reprodujeron las condiciones de síntesis utilizadas para la obtención de AgNiO_2 (NACUO2-AGH1 [28]) y AgInO_2 (NACUO2-AG05 y 06 [124]): para tiempos cortos de reacción, el NaCuO_2 de partida permanecía inalterado, junto con la formación de Ag y CuO , mientras que para tiempos largos de reacción sólo se obtenían estos últimos, descomponiéndose NaCuO_2 totalmente.

Con el fin de reducir la temperatura de reacción, e intentar así favorecer la formación de AgCuO_2 , se utilizó en las siguientes reacciones una mezcla de AgNO_3 , KNO_3 y NaNO_3 de composición (55:38:7) [127] la cual presenta un eutéctico a 116°C . Al realizar la reacción con un baño compuesto por dicho eutéctico, a una temperatura de 150°C y durante 26 horas (NACUO2-AG03) se obtuvo un producto en cuyo difractograma se podían apreciar reflexiones que coincidían con las de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, junto con Ag , CuO y restos de NaCuO_2 aún por reaccionar. Como se aprecia en la tabla, se modificaron las condiciones de reacción sin que se consiguiesen obtener mejores resultados que para NACUO2-AG03. Si bien en algunos casos se obtuvieron picos coincidentes con los de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, en ningún caso se obtuvieron como único producto y la intensidad de dichas reflexiones era sumamente baja. Si dichas reflexiones han de corresponder a $\text{Ag}^I\text{Cu}^{III}\text{O}_2$, éste presentaría una estructura cristalográfica análoga a la de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$. No obstante, se puede estar dando la reacción de intercalación conjuntamente a un proceso redox, que implicaría la reducción parcial del cobre presente en NaCuO_2 para oxidar a la plata, o lo que es lo mismo, que se esté produciendo una transferencia de carga interna simultánea o posterior a la reacción de intercam-

bio catiónico. De hecho, el que las propiedades magnéticas y eléctricas en el caso de AgNiO_2 dependan del precursor utilizado en la síntesis (LiNiO_2 frente a NaNiO_2) implica que a pesar de estarse dando la reacción por el mismo mecanismo, se están obteniendo dos estructuras electrónicas diferentes para AgNiO_2 [28]. Los resultados obtenidos en nuestro caso, se pueden explicar bien asumiendo que se está obteniendo de forma directa $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, o bien considerando que, como se ha postulado ya, la estabilidad de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ se basa en la capacidad de transferencia interna de carga en una valencia mixta deslocalizada, y que por tanto AgCuO_2 y $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ corresponden a un mismo óxido, el cual presenta una gama de estados de oxidación para los metales y un rango de contenido de oxígeno y desorden. Ahora bien, si nada más insertarse en la estructura del MCuO_2 la plata de la disolución (Ag^+) ésta transfiere carga, puede “pasivar” y frenar completamente el proceso ya que Ag con valencia superior a +1 sería de una movilidad muy inferior, de existir como ion.

Para intentar contrastar los resultados comentados, y en base al éxito obtenido con el método hidrotermal en la obtención de óxidos de plata, se intentó llevar a cabo la reacción de intercambio iónico en condiciones hidrotermales (parte inferior de la tabla 5.6). Al realizar la reacción en dichas condiciones, en todos los casos se obtuvieron reflexiones correspondientes a $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, aunque de nuevo en ningún caso se obtuvo un producto puro. Hay que resaltar que en este caso las reflexiones llegaron a tener una intensidad considerable, lo cual implica un elevado grado de conversión durante la reacción. Ahora bien, las condiciones especiales del método hidrotermal (comentadas ampliamente en la sección 5.3) pueden estar provocando o favoreciendo la disolución parcial de los productos, lo cual impide asegurar que se esté dando pura y exclusivamente una reacción de intercambio catiónico. En este sentido, la reacción HTSBCN03 es la que parece haber seguido un mecanismo de intercambio por el hecho de no añadir base (que actúa como mineralizador y colabora en la disolución parcial de los productos) y por tener cationes móviles Ag^+ en disolución (lo cual sería

Tabla 5.6. Ensayos de síntesis de $Ag^I Cu^{II} O_2$ por intercambio iónico en condiciones estándares y en condiciones hidrotermales (HTS).

Reacción	Baño / g	NaCuO ₂ / g	T / °C	t / h	Productos
NACUO2-AG01	3 AgNO ₃ + 3 KNO ₃	0.07	280	48	CuO, Ag
NACUO2-AG02	1.6 AgNO ₃ + 1.5 KNO ₃	0.025	235	4	NaCuO ₂
NACUO2-AG03	1.5 AgNO ₃ + 0.62 KNO ₃ + 0.1 NaNO ₃	0.045	150	26	NaCuO ₂ , Ag CuO, Ag ₂ Cu ₂ O ₄
NACUO2-AGH1 [28]	0.196 AgNO ₃ + 0.23 KNO ₃ (en tubo sellado)	0.05	305	120	CuO, Ag
NACUO2-AG03B	1.5 AgNO ₃ + 0.62 KNO ₃ + 0.1 NaNO ₃	0.045	150	60	NaCuO ₂ , Ag CuO, (Ag ₂ Cu ₂ O ₄)
NACUO2-AG04	1.58 AgNO ₃ + 0.62 KNO ₃ + 0.1 NaNO ₃	0.045	147	25	NaCuO ₂ , Ag, CuO
NACUO2-AG05 [124]	0.5 AgNO ₃ + 0.3 KNO ₃	0.05	275	2.25	NaCuO ₂ , Ag, CuO
NACUO2-AG06 [124]	0.5 AgNO ₃ + 0.3 KNO ₃	0.05	275	18.5	Ag, CuO
NACUO2-AG07	1.5 AgNO ₃ + 0.62 KNO ₃ + 0.1 NaNO ₃	0.045	130	60	NaCuO ₂ , Ag CuO, (Ag ₂ Cu ₂ O ₄)
NACUO2-AG08	1.5 AgNO ₃ + 0.62 KNO ₃ + 0.1 NaNO ₃	0.045	170	20	Ag, CuO
NACUO2-AG09	1 AgNO ₃ + 0.6 KNO ₃ + 1 NaNO ₃	0.1	145	21.5	NaCuO ₂
NACUO2-AG10	1.5 AgNO ₃ + 0.62 KNO ₃ + 0.1 NaNO ₃	0.045	160	23	NaCuO ₂ , Ag ₂ O, CuO
NACUO2-AG11	1.5 AgNO ₃ + 0.62 KNO ₃ + 0.1 NaNO ₃	0.045	150	30	NaCuO ₂ , Ag ₂ O, CuO
NACUO2-AG12	1.5 AgNO ₃ + 0.62 KNO ₃ + 0.1 NaNO ₃	0.045	200	1.3	NaCuO ₂ , Ag, CuO
HTSA06	0.25 g AgNO ₃ + 0.1 g NaOH (50% llenado H ₂ O)	0.15	120	10	Ag ₂ Cu ₂ O ₄ , Ag Ag ₂ O, CuO
HTSB08	0.2 g AgO + 0.1 g NaOH (50% llenado H ₂ O)	0.19	120	10	Ag ₂ Cu ₂ O ₄ , Ag ₂ O, CuO
HTSBCN03	1.4 g AgNO ₃ (50% llenado H ₂ O)	0.1	65	10	Ag ₂ Cu ₂ O ₄ , NaCuO ₂ , CuO

imposible si se trabajase en medio básico).

En la figura 5.18 se muestran los difractogramas obtenidos para las reacciones

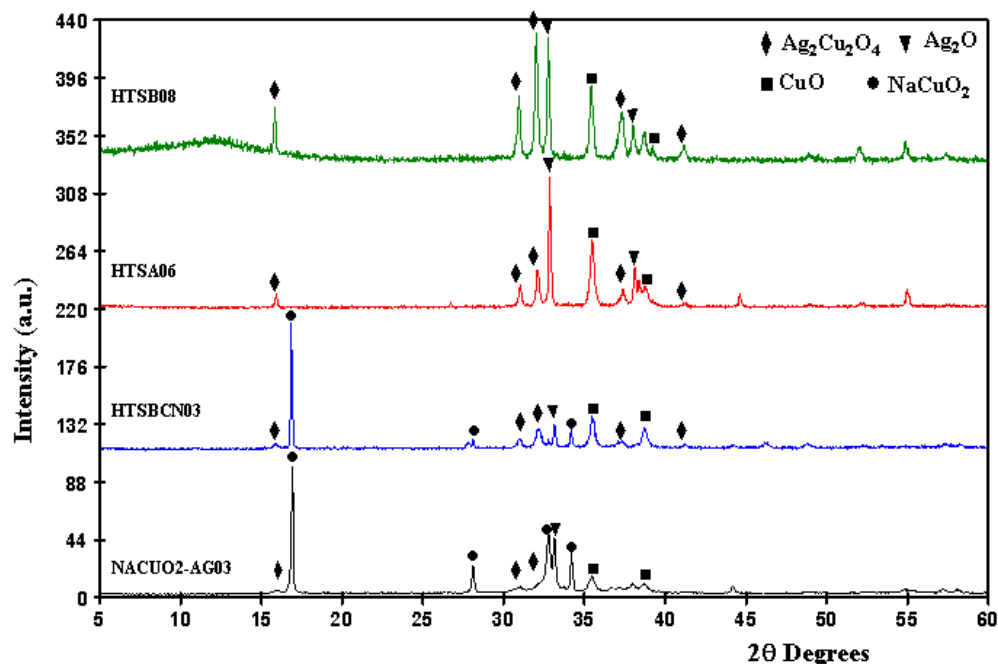


Figura 5.18. Difractogramas correspondientes a algunas de las reacciones de intercambio iónico.

realizadas en condiciones hidrotermales y el difractograma correspondiente a la reacción (en baño de nitratos) que mayor rendimiento produjo (NACUO2-AG03). Como se puede apreciar, para las primeras, la cantidad de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ obtenido es considerablemente superior con respecto a la última.

Este capítulo muestra pues que existen otros métodos de síntesis que permiten obtener la misma fase $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ con contenidos de oxígeno variable y diferentes grados de cristalinidad por procesos que muy a menudo implican procedimientos en estado sólido a baja temperatura, lo que implica una movilidad catiónica y también del oxígeno. Y sobre todo abre un gran abanico de posibilidades en términos de síntesis en condiciones suaves para este tipo de sistemas.