

Capítulo 6

Nuevos óxidos cuaternarios de Ag y Cu

En el presente capítulo se describe la obtención de los dos nuevos óxidos cuaternarios de cobre y plata, $\text{Ag}_2\text{MnCuO}_4$ y $\text{Ag}_2\text{Cu}_3\text{Cr}_2\text{O}_x$, que se han obtenido utilizando métodos hidrotermales. Asimismo, se describen los primeros resultados obtenidos de estudio y caracterización al cual están siendo sometidas dichas fases en el momento de la redacción.

6.1. Síntesis y caracterización de $\text{Ag}_2\text{MnCuO}_4$

Como se ha comentado en la sección 5.3.1, al realizar la síntesis de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ por vía hidrotermal partiendo de AgO , se obtenían impurezas de Ag_2O . Cuando se añadió KMnO_4 como agente oxidante para evitar la reducción parcial de AgO a Ag_2O no se obtenía $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ sino que se obtuvo una nueva fase de manganeso, plata y cobre. A continuación se detallan los diferentes ensayos de obtención de la nueva fase así como los primeros estadios de su caracterización, que se está todavía completando.

6.1.1. Obtención de $\text{Ag}_2\text{MnCuO}_4$

En la tabla 6.1 se muestran las diferentes reacciones llevadas a cabo que dieron lugar a la obtención de la nueva fase, a saber, $\text{Ag}_2\text{MnCuO}_4$.

En la primera reacción, que da origen a la serie posterior, la única diferencia respecto a las condiciones de síntesis de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ vía hidrotermal es la adición de KMnO_4 con el fin de intentar evitar la reducción parcial de AgO . Como se ha comentado, en el difractograma del producto de dicha reacción no aparecieron los picos correspondientes a $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ sino unos picos muy anchos que no correspondían a ningún compuesto conocido. La anchura de dichos picos sugiere que se está obteniendo un producto con un tamaño de partícula muy pequeño.

Según muestran los experimentos HTSA11 y HTSB9, cuando se utilizó por separado AgO o CuSO_4 independientemente como reactivos junto a KMnO_4 , sólo se obtuvo Ag_2O y CuO respectivamente, lo que implica que en la nueva fase deben estar presentes tanto Ag como Cu. Igualmente, sólo cuando se utilizaron 2 equivalentes de Ag por equivalente de Cu se obtuvieron únicamente los picos correspondientes a la nueva fase. Al aumentar la cantidad de Cu utilizada en la reacción, se obtiene el exceso de Cu como impureza de CuO (HTSA27), por lo que se deduce que la relación cobre/plata debe ser 1 a 2, a no ser que se estén obteniendo otros productos amorfos o en baja cantidad, casos en los que no podrían detectarse por difracción de rayos X. Como se puede observar en la tabla, se variaron diferentes condiciones de reacción como el tiempo y la temperatura. El resultado que se obtenía al aumentar la temperatura fue la aparición de la fase $\text{K}_{0.27}\text{MnO}_2(\text{H}_2\text{O})_{0.54}$ como impureza junto con la nueva fase, mientras que al aumentar el tiempo de reacción se produce un cierto aumento en la anchura de los picos del difractograma de rayos X, junto con una disminución en la intensidad de los mismos y por tanto una disminución de la cristalinidad. Cuando se disminuye mucho la cantidad de KMnO_4 se obtiene $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, siempre junto con la nueva fase (ver tabla 5.4, página 174), mientras que al aumentar la cantidad de

Tabla 6.1. Ensayos de síntesis hidrotérmal de $\text{Ag}_2\text{MnCuO}_4$. Identificación de productos basada en difractogramas de rayos X de polvo.

Muestra	Reactivos / g	H_2O / ml	KMnO_4 / g	T° / $^\circ\text{C}$	t / h	Productos
HTSA3	0.2 AgO + 0.2 CuSO_4 + 0.1 NaOH	12/23	sat.	120	10	???
HTSA11	0.4 CuSO_4 + 0.1 NaOH	12/23	sat.	120	10	CuO
HTSB9	0.2 AgO + 0.1 NaOH	12/23	sat.	120	10	Ag_2O
HTSA27	0.13 AgO + 0.26 CuSO_4 + 0.1 NaOH	12/23	2	120	10	HTSA3, CuO
HTSA31	0.13 AgO + 0.13 CuSO_4 + 0.1 NaOH	12/23	2	160	10	HTSA3 $\text{K}_{0.27}\text{MnO}_2(\text{H}_2\text{O})_{0.54}$ \approx HTSA31
HTSA32	0.13 AgO + 0.26 CuSO_4 + 0.1 NaOH	12/23	0.5	160	10	$\text{K}_{0.27}\text{MnO}_2(\text{H}_2\text{O})_{0.54}$
HTSA33	0.25 Ag_2SO_4 + 0.1 CuSO_4 + 0.1 NaOH	12/23	2	160	10	\approx HTSA31
HTSA38	0.13 AgO + 0.13 CuSO_4 + 0.1 NaOH	12/23	2	240	48	\approx HTSA3
HTSA40	0.13 AgO + 0.13 CuSO_4 + 0.1 NaOH	12/23	2	120	10	HTSA3, $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$
HTSA41	0.13 AgO + 0.13 CuSO_4 + 0.1 NaOH	12/23	2	120	10	Ag , $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$
HTSA47	0.13 AgO + 0.13 CuSO_4 + 0.18 MnSO_4 + 0.1 NaOH	12/23	-	120	10	HTSA3
HTSA48	0.13 AgO + 0.13 CuSO_4 + 0.3 KOH	12/23	0.5	120	10	$\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, CuO Mn_2O_3 , Ag_2O
HTSA49	0.13 AgO + 0.13 CuSO_4 + 0.08 Mn_2O_3 + 0.1 NaOH	12/23	-	120	10	HTSA3 baja crist.
HTSA56	0.13 AgO + 0.131 CuSO_4 + 0.1 NaOH	12/23	1	120	60	HTSA3 baja crist.
HTSA77	0.2 AgNO_3 + 0.28 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ + 0.2 KOH	12/23	1	120	10	$\text{K}_{0.27}\text{MnO}_2(\text{H}_2\text{O})_{0.54}$
HTSA78	0.13 AgO + 0.25 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ + 0.2 KOH	12/23	1	120	10	HTSA3 baja crist., CuO
HTSA85	0.13 AgO + 0.131 CuSO_4 + 0.1 NaOH	12/23	0.5	185	60	HTSA3 baja crist. $\text{K}_{0.27}\text{MnO}_2(\text{H}_2\text{O})_{0.54}$
HTSA93	0.13 AgO + 0.131 CuSO_4 + 0.1 NaOH	12/23	0.08	120	10	HTSA3, $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$
HTSBCN01	1 AgO + 1 CuSO_4 + 0.7 NaOH	65/125	10	65	10	HTSA3
HTSBCN05	0.46 AgO + 0.46 CuSO_4 + 0.2 KOH	30/60	2.5	110	17	HTSA3 baja crist.
HTSBCN07	1 AgO + 1 CuSO_4 + 1.2 KOH	60/125	8	110	17	HTSA3 baja crist.
HTSBCN08	1 AgO + 1 CuSO_4 + 0.8 KOH	60/125	2.5	107	18	HTSA3

KMnO₄ utilizada, se obtiene como único producto el nuevo óxido.

Asimismo se intentó reproducir la síntesis de la nueva fase utilizando diferentes productos de partida. Así, en la síntesis HTSA47 se llevó a cabo la reacción en las mismas condiciones que habían llevado a la obtención del nuevo óxido pero sustituyendo el KMnO₄ por MnSO₄ como fuente de manganeso. De igual modo, en la reacción HTSA49 se utilizó Mn₂O₃ en lugar de KMnO₄. En ninguno de los casos se obtuvo la nueva fase como producto. También se utilizó AgNO₃ y Ag₂SO₄ en lugar de AgO obteniéndose el nuevo óxido únicamente en el caso del AgNO₃ (HTSA77).

Resulta también significativo el hecho de que en el caso de Ag₂MnCuO₄ no es posible su obtención si no es bajo condiciones hidrotermales, al contrario de lo que sucede con Ag₂Cu₂O₄ que se puede obtener a temperatura ambiente y presión atmosférica además de obtenerse en condiciones hidrotermales (ver reacción HTSA71 en tabla 5.3, página 170). Y es que se han llevado a cabo varios intentos de síntesis de Ag₂MnCuO₄ a presión atmosférica y temperatura ambiente, y también a 100 °C utilizando un sistema de reflujo, manteniendo el resto de parámetros de la reacción HTSA3 sin alterar. En todos los casos se ha obtenido una mezcla de CuO y AgO (que no se reduce a pesar de la temperatura) sin que se forme el nuevo óxido. Sorprendentemente, a una temperatura de únicamente 65 °C en condiciones hidrotermales, esto es, con el reactor cerrado, sí se obtuvo Ag₂MnCuO₄ (reacción HTSBCN01).

6.1.2. Caracterización de Ag₂MnCuO₄

En la tabla 6.2 se muestran los resultados del análisis atómico de varias muestras de Ag₂MnCuO₄. Se evaluó la existencia de elementos adicionales como K al observar la oscilación del contenido de Mn. Puesto que se usa KMnO₄, K fue un candidato evidente. Como se puede apreciar, los resultados obtenidos para la relación Ag/Cu se acercan significativamente a la relación nominal 2/1. Sin embargo, la cantidad de manganeso varía en grado notable entre las diferentes reacciones. No obstante dicha

Tabla 6.2. Resultados del análisis químico para la nueva fase $\text{Ag}_2\text{MnCuO}_4$.

Muestra	%Ag	%Cu	%Mn	% K	estequiometría M
HTSA114	47.78(74)	13.41(19)	16.14(13)	0.31(004)	$\text{K}_{0,04}\text{Ag}_{2,09}\text{CuMn}_{1,4}$
HTSA115	42.19(09)	13.07(10)	16.86(18)	0.60(02)	$\text{K}_{0,07}\text{Ag}_{1,9}\text{CuMn}_{1,49}$
HTSBCN08	44.83(38)	13.55(10)	15.42(07)	0.42(01)	$\text{K}_{0,01}\text{Ag}_{1,91}\text{CuMn}_{1,29}$

variación va asociada a variaciones en la cantidad de K obtenido, por lo que parece que se esté obteniendo el compuesto $\text{Ag}_2\text{MnCuO}_4$ acompañado de algún compuesto de manganeso y potasio como impureza no detectado por rayos X. En ese sentido tanto KMnO_4 como $\alpha\text{-MnO}_2$, que representa no una fase sino varias, son conocidos por su capacidad para ocluir iones M^+ (Na^+ , K^+ , etc.) [128] y son candidatos muy significativos, más si se tiene en cuenta que MnO_2 es el producto de reducción de KMnO_4 en las condiciones básicas utilizadas.

Es posible asimismo que exista una disolución sólida entre el Cu y el Mn que ocuparía posiciones similares en la red, aunque con deformación distinta, que permita la existencia de fases tipo $\text{Ag}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_4$. Por otro lado, estudios de XEDS realizados confirman la presencia de los tres metales en todos los cristales analizados. Asimismo, dichos estudios confirman la estequiometría del compuesto. Se han utilizado $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ y AgMnO_4 como patrones para calcular las relaciones de intensidad $I_{\text{Ag}}/I_{\text{Cu}}$ e $I_{\text{Ag}}/I_{\text{Mn}}$. En la tabla 6.3 se muestra la relación de intensidades obtenidas para diferentes cristales de los patrones y de una muestra de $\text{Ag}_2\text{MnCuO}_4$. De dichas relaciones se deduce la siguiente estequiometría $\text{Ag}_2\text{Cu}_{0,9}\text{Mn}_{1,1}$, que como ya se ha dicho coincide con los datos de análisis atómico, dentro del error.

Tabla 6.3. Valores de I_{Ag} , I_{Cu} e I_{Mn} obtenidos del análisis por XEDS de varios cristales de $Ag_2Cu_2O_3$, $AgMnO_4$ y Ag_2MnCuO_4 .

$Ag_2Cu_2O_3$				$AgMnO_4$			HTSA03				
I_{Cu}	I_{Ag}	I_{Ag}/I_{Cu}	I_{Ag}	I_{Mn}	I_{Mn}/I_{Ag}	I_{Ag}	I_{Cu}	I_{Mn}	I_{Ag}/I_{Cu}	I_{Ag}/I_{Mn}	
1509	1652	1.09	3271	2991	0.91	3467	1888	1631	1.84	2.13	
4170	4276	1.03	2403	2310	0.96	1441	715	830	2.02	1.74	
2526	2724	1.08	1771	1485	0.84	2140	1033	1396	2.07	1.53	
4044	4034	1.00	1497	1425	0.95	1210	595	717	2.03	1.69	
5247	6028	1.15	1682	1228	0.73	1253	531	580	2.36	2.16	
3600	3701	1.03	3527	3236	0.92	2566	1055	1387	2.43	1.85	
4318	4624	1.07	1554	1884	1.21	2344	1059	1441	2.21	1.63	
2564	2730	1.06	5524	5514	1.00	1956	767	990	2.55	1.98	
2425	2451	1.01	3182	2751	0.86	2492	1108	1297	2.25	1.92	
3004	3082	1.03	1063	986	0.93	5224	2367	2648	2.21	1.97	
1629	1841	1.13	1620	1221	0.75	3382	1593	1743	2.12	1.94	
5252	5476	1.04	1414	1759	1.24	4149	1661	1835	2.50	2.26	
6562	5854	0.89	2035	2026	1.00	2114	925	1169	2.29	1.81	
4077	4372	1.07	1195	989	0.83	3452	1484	2048	2.33	1.69	
3795	4221	1.11	2280	2572	1.13	2299	1007	1187	2.28	1.94	
3030	3434	1.13	6775	10731	1.58	3089	1236	1607	2.50	1.92	
4417	4935	1.12	2069	3379	1.63	2265	1091	1219	2.08	1.86	
5089	5486	1.08	1427	1331	0.93	2951	1767	1592	1.67	1.85	
			3907	4212	1.08						
Valor promedio: 1.06±0.06			Valor promedio: 0.97±0.25			Valores promedio: 2.21±0.23 1.88±0.19					

6.1.3. Estructura de $\text{Ag}_2\text{MnCuO}_4$

El difractograma que se obtiene para la nueva fase, coincide con el difractograma típico de una delafosita, por lo que se supone que la estructura del nuevo compuesto debe estar relacionada a la estructura tipo delafosita. En la figura 6.1 se puede

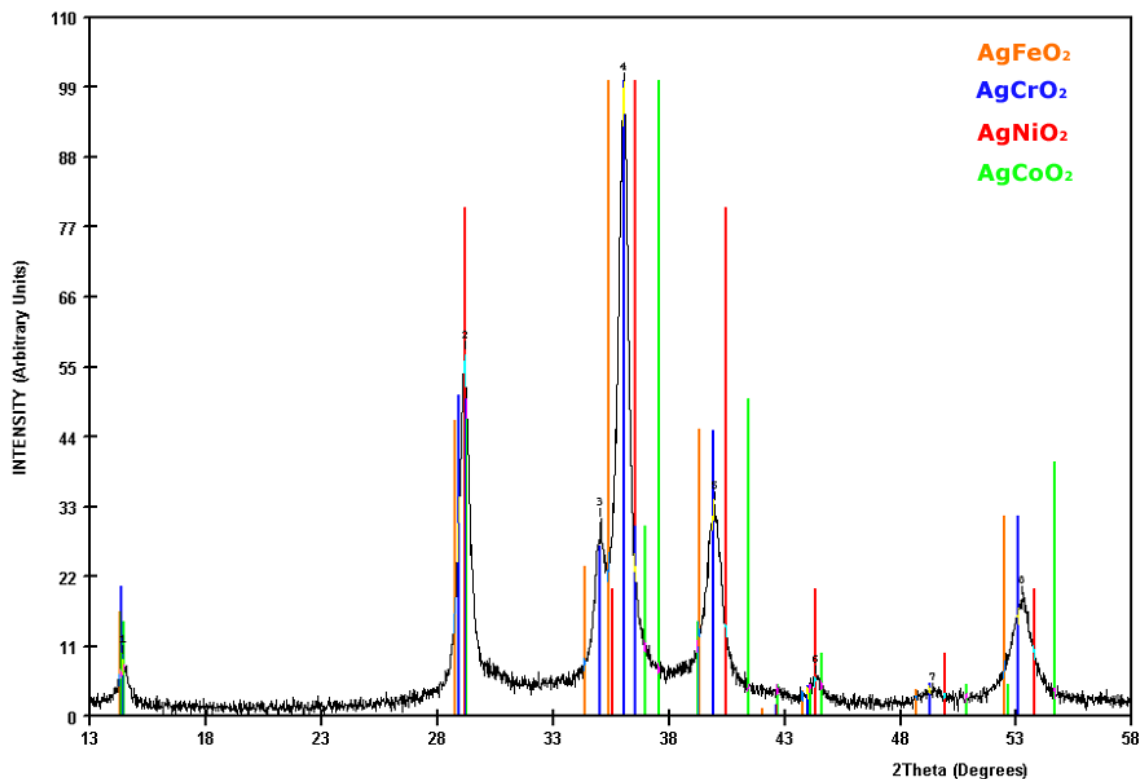


Figura 6.1. Difractograma de la nueva fase $\text{Ag}_2\text{MnCuO}_4$ comparado con las fichas PDF correspondientes a delafositas de plata.

observar el difractograma correspondiente a $\text{Ag}_2\text{MnCuO}_4$ en el cual se han añadido los patrones de difracción de otros óxidos de plata mixtos que poseen estructura tipo delafosita. Parece por tanto que el nuevo óxido se trataría de una delafosita en la que Mn y Cu se encuentran ocupando la posición B de dicha estructura mientras que la posición A estaría ocupada por Ag ($\text{AgCu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$). Como se puede apreciar, las líneas de difracción correspondientes a AgCrO_2 coinciden con las de $\text{Ag}_2\text{MnCuO}_4$,

por lo que se asume que ambos presentan parámetros de celda similares. Así, utilizando los parámetros correspondientes a Ag_2CrO_4 como datos de partida y mediante el programa CELREF [129], se han obtenido los siguientes parámetros de celda para $\text{Ag}_2\text{MnCuO}_4$: $a = 2.9932$ y $c = 18.3811$ (grupo $R\bar{3}m$).

Como en el caso de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ se han intentado también obtener el grupo espacial y la celda unidad de $\text{Ag}_2\text{MnCuO}_4$ mediante la reconstrucción de la celda unidad recíproca a partir de imágenes de difracción de electrones para confirmar que se trata de una estructura tipo delafosita. Sin embargo, dicha reconstrucción no se ha podido realizar debido, en primer lugar, al reducido tamaño de los cristales junto con la elevada tendencia a formar aglomerados que presentan, y en segundo lugar, a la sensibilidad del compuesto al haz de electrones que hace que el material no se mantenga estable durante el tiempo suficiente para poder obtener todos los planos al girar alrededor de un determinado eje.

A pesar de no poder realizar la reconstrucción de la celda por difracción de electrones, se ha realizado un refinamiento de la estructura mediante el método Rietveld a partir de los datos de difracción de rayos X. Se ha tomado como modelo de partida la celda correspondiente a la delafosita AgCrO_2 , con los parámetros de celda obtenidos previamente mediante el programa CELREF. En dicho modelo para $\text{Ag}_2\text{MnCuO}_4$ la plata estaría ocupando las posiciones equivalentes a las que ocupa en AgCrO_2 . La posición B de la delafosita (la que ocupa el Cr en AgCrO_2) estaría ocupada por Cu y Mn. Existe sin embargo una limitación impuesta por el uso de rayos X ya que, aunque éstos son sensibles a los átomos pesados, el Cu y el Mn se encuentran demasiado próximos en la tabla periódica y presentan un factor de dispersión para los rayos X muy similar que los hace prácticamente indiscernibles frente a éstos, y por tanto la difracción de rayos X no permite apreciar si existe un cierto orden en la ocupación de la posición B de la delafosita por parte de los átomos de Cu y Mn. Para el ajuste de la estructura utilizando los datos de la difracción de rayos X se han sustituido los

átomos de Cu y Mn por átomos de Co el cual presenta un número atómico intermedio entre ambos. Aunque el refinamiento obtenido de dicha forma no incluye un posible orden de los cationes (sino que se considera que están desordenados), sí que permite verificar que la estructura del nuevo óxido de cobre plata y manganeso es de tipo delafosita, al menos en cuanto a posiciones atómicas promedio.

En la figura 6.2 se presenta el resultado gráfico del ajuste de la estructura de la nueva fase $\text{Ag}_2\text{MnCuO}_4$ utilizando como modelo el óxido AgCrO_2 , sustituyendo

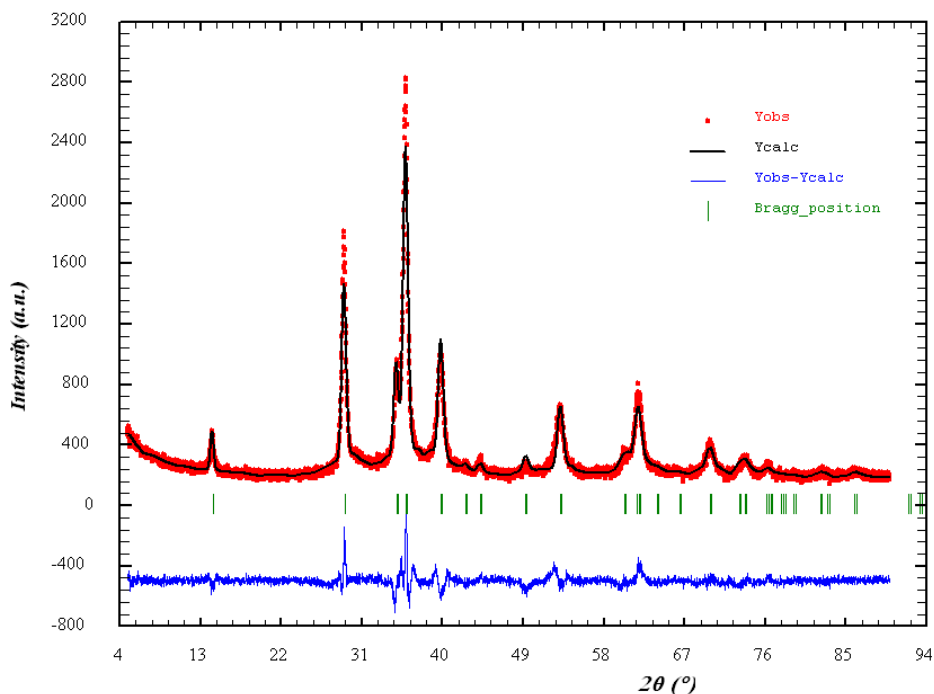


Figura 6.2. Refinamiento de la estructura de $\text{Ag}_2\text{MnCuO}_4$ por el método Rietveld, tomando la delafosita AgCrO_2 como modelo estructural y utilizando Co en lugar de Cu y Mn.

los átomos de Cr por átomos de Co. Asimismo, en la tabla 6.4 se presentan los datos cristalográficos obtenidos del refinamiento. Como se puede apreciar, los datos de difracción de rayos X se ajustan de manera satisfactoria al modelo de estructura tipo delafosita con solo 8 parámetros refinados y un átomo promedio tipo Co, quedando por elucidar las posiciones concretas que ocupan el cobre y el manganeso (y por tanto

la simetría y grupo espacial).

Tabla 6.4. Datos cristalográficos y del refinamiento para $\text{Ag}_2\text{MnCuO}_4$ a partir del modelo de la delafosita AgCrO_2 y utilizando Co en lugar de Cu y Mn.

Peso fórmula	198.801		
Grupo espacial	$R\bar{3}m$ (166)		
Celda unidad	$a=2.99494\pm 0.00029 \text{ \AA}$ $b=2.99494\pm 0.00029 \text{ \AA}$ $c=18.40535\pm 0.00218 \text{ \AA}$		
Volumen celda	$142.972\pm 0.026 \text{ \AA}^3$		
Z	3		
Puntos	4251		
2θ efectivo	5-90		
N° parámetros refinados	8		
R_p ; R_{wp} ; R_{exp}	42.3 % ; 27.3 % ; 17.55 %		
χ^2	2.42		
Átomo	x	y	z
Ag	0	0	0
Co	0	0	0.5
O	0	0	0.87644(44)

En este sentido se pueden concebir varias estructuras hipotéticas en las que los átomos de Mn y Cu presentarían diferentes ordenaciones. En la figura 6.3 se presentan tres de estas hipótesis plausibles. La estructura A corresponde al ajuste obtenido de los datos de difracción de rayos X, considerando que no hay orden catiónico y sustituyendo los átomos de cobre y manganeso por átomos “promedio” de cobalto, como se ha comentado ya. En la estructura B, el cobre y el manganeso se encuentran situados en capas B alternas. Dicha ordenación iría acompañada de un cambio en la simetría. Así, el grupo espacial sería $R\bar{3}$ en lugar de $R\bar{3}m$. Asimismo, dicha ordenación comportaría el doblamiento del eje c, que pasaría a ser de 36.72 \AA . Finalmente, en la estructura C los átomos de Cu y Mn se encuentran ordenados dentro de cada capa B de la estructura tipo delafosita. Dicha ordenación comporta un paso de simetría hexagonal a monoclinica, en concreto el grupo espacial sería $P2/m$ (c como eje único

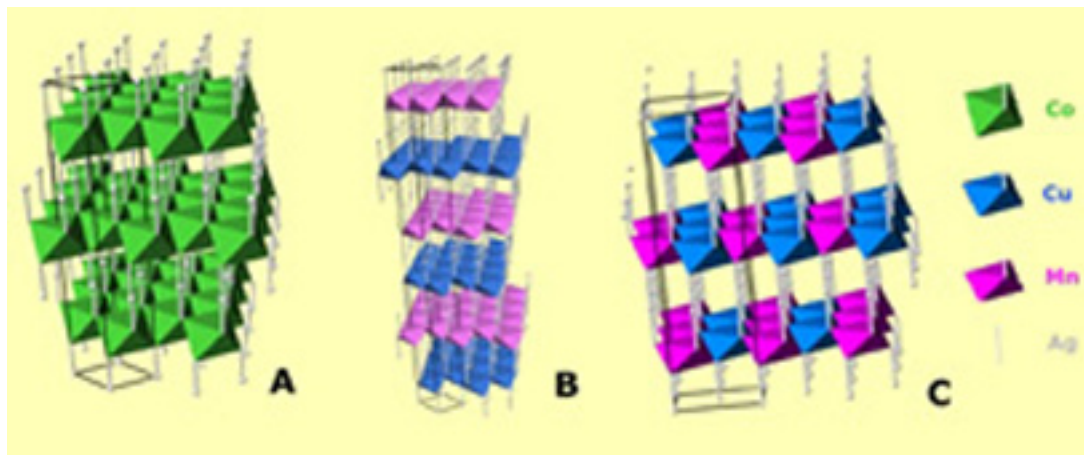


Figura 6.3. Diferentes posibilidades de ordenación de los átomos de Cu y Mn en la posición B de una estructura tipo delafosita; A: sin orden, Cu y Mn sustituidos por Co (número atómico promedio), hexagonal; B: Cu y Mn ordenados en capas B alternas, hexagonal. C: Cu y Mn ordenados dentro de cada capa B, monoclinico.

en la figura). En este caso la celda unidad es completamente diferente a los dos casos anteriores: $a = 5.18 \text{ \AA}$, $b = 18.36 \text{ \AA}$, $c = 2.99 \text{ \AA}$ y $\gamma = 90^\circ \text{C}$.

Como se ha comentado, los rayos X no permiten diferenciar entre estas tres estructuras. En efecto, si se realiza una simulación del difractograma de rayos X correspondiente a cada una de las estructuras A, B y C propuestas para $\text{Ag}_2\text{MnCuO}_4$, se puede observar como se obtienen tres difractogramas prácticamente idénticos salvo unos picos muy poco intensos, que en el caso de un experimento real, quedarían ocultos por el fondo (figura 6.4, arriba). Es por tanto necesario recurrir a otras técnicas como la difracción de neutrones. Si, como en el caso de los rayos X, se realiza la simulación de la difracción de neutrones para las tres estructuras A, B y C, se puede apreciar como las tres generan difractogramas claramente diferenciables.

6.1.4. Propiedades magnéticas de $\text{Ag}_2\text{MnCuO}_4$

Las propiedades magnéticas de esta fase tipo delafosita de plata, cobre y manganeso muestran peculiaridades notables y significativas. En primer lugar el momento

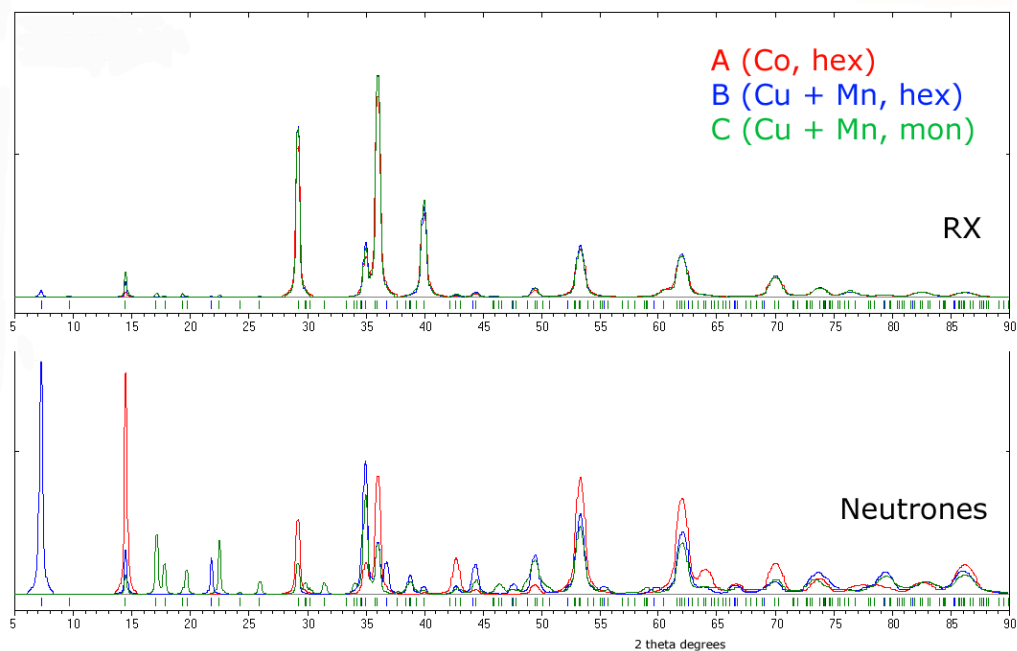


Figura 6.4. Simulación del difractograma de rayos X (superior) y neutrones (inferior) que se obtendría para las hipotéticas estructuras A, B y C de $\text{Ag}_2\text{MnCuO}_4$.

magnético a temperatura ambiente del óxido es consistente con la suma de contribuciones de iones Cu^{II} y Mn^{IV} aislados y sin interaccionar. En esta zona (200 - 300 K) la susceptibilidad sigue la ley de Curie y el momento es constante con respecto a la temperatura.

Tanto el Cu^{II} como el Mn^{IV} cuando se encuentran aislados de otros metales presentan valores de momento efectivo cercanos a los de “spin only” y como corresponde a un ion d^9 con distorsión Jahn Teller (Cu^{II}) y a un ion d^3 (Mn^{IV}) octaédrico. Un cálculo estequiométrico sencillo basado en la contribución de “spin only” de la susceptibilidad de cada ion, 1.72 y 3.87 μB respectivamente, sugiere una contribución de 4.26 μB a temperatura ambiente y prueba que la existencia de Mn^{III} está prácticamente descartada, (puesto que su contribución con un momento de spin-only de 4.9 μB implicaría una presencia inferior al 15%). Ninguna otra combinación entre

posibles estados de oxidación da lugar a las propiedades magnéticas observadas en la zona que sigue la ley de Curie sin acoplamiento efectivo. Pequeñas desviaciones de la estequiometría Cu/Mn de 1:1 a 0.9:1.1 implican sólo un cambio de $0.05 \mu\text{B}$ en las observaciones.

Por debajo de 200 K, el momento magnético efectivo, calculado como $(8\chi T)^{1/2}$ o, si se prefiere, el producto χT que es una constante en la ley de Curie, comienza a aumentar hasta 70 K, punto en el que disminuye de nuevo hasta la temperatura mas baja observada. El comportamiento inicial correspondería a un acoplamiento ferromagnético entre iones paramagnéticos de la estructura, mientras que la disminución posterior parecería más bien un acoplamiento antiferromagnético que actúa a baja temperatura con mayor intensidad.

Viendo los datos desde otro punto de vista matemático, la gráfica 6.5 muestra la

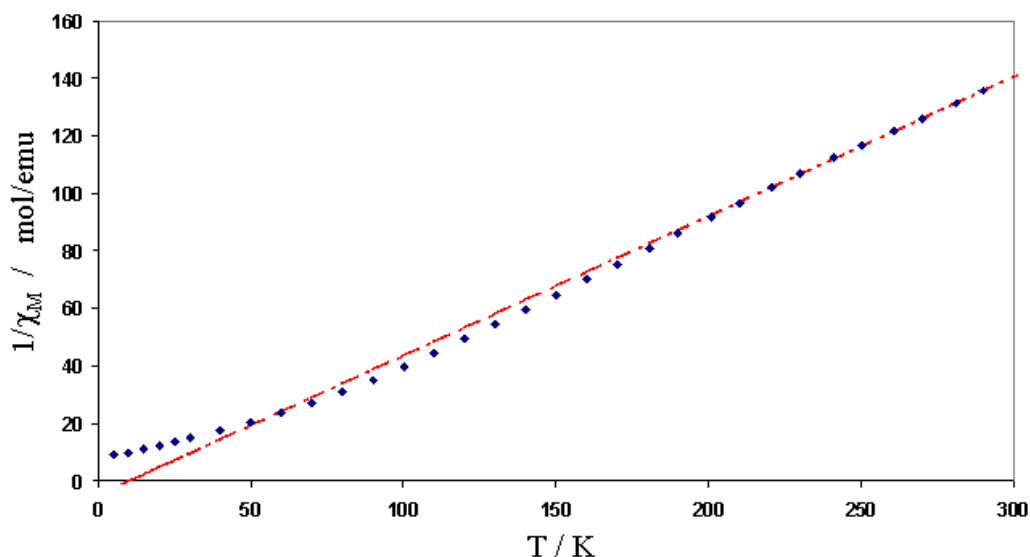


Figura 6.5. Inversa de χ_M frente a T para $\text{Ag}_2\text{MnCuO}_4$.

inversa de χ frente a T. La extrapolación de los datos de alta temperatura dan lugar a una abscisa en el origen positiva lo que implica un acoplamiento ferromagnético de

acuerdo con la ley de Curie-Weiss ($1/\chi$ inferior al esperado, χ superior al esperado). A temperaturas inferiores la desviación se invierte, como se observa en el momento y $1/\chi$ resulta superior al esperado como se esperaría del acoplamiento antiferromagnético. Dicho comportamiento se observa asimismo cuando se representa la variación del momento magnético efectivo de $\text{Ag}_2\text{MnCuO}_4$ con la temperatura (figura 6.6).

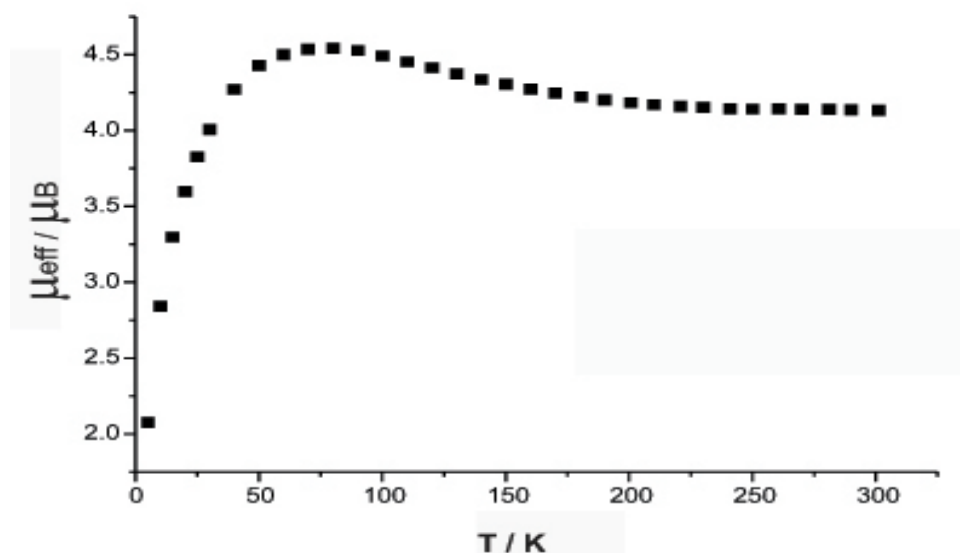


Figura 6.6. Momento magnético efectivo de $\text{Ag}_2\text{MnCuO}_4$ frente a la temperatura.

Dada la estructura bidimensional con la que tratamos y la posible presencia de distintos tipos de orden entre cobre y manganeso, no es difícil imaginar que puedan existir varios tipos de acoplamiento, que exista uno más fuerte en el plano de octaedros, y otro entre planos de menos intensidad que se transmitiría a través de los iones plata. Dichas posibilidades podrían ser elucidadas con experimentos de difracción de neutrones a bajas temperaturas que se están intentando llevar a cabo con objetivos de determinación estructural y magnética.

En cualquier caso, y de acuerdo con las normas de Goodenough y Kanamori [130, 131] la interacción electrónica presente en el plano de “octaedro” es, aunque distorsionada, una interacción M-O-M de aproximadamente 90° , situación en la que

ciertos cationes como el Co^{II} presentan acoplamiento ferromagnético. De ocupar el manganeso posiciones de este tipo, con una configuración de Mn^{IV} $d^3 : t_{2g}^3, e_g^0$ (3 electrones enlazantes), la interacción con el oxígeno sería enlazante pero ortogonal al siguiente enlace O-Mn, situación muy similar a la del Co^{II} octaédrico en octaedros compartiendo aristas (ver figura 6.7) y favorecería la existencia de acoplamiento ferromagnético entre los iones manganeso.

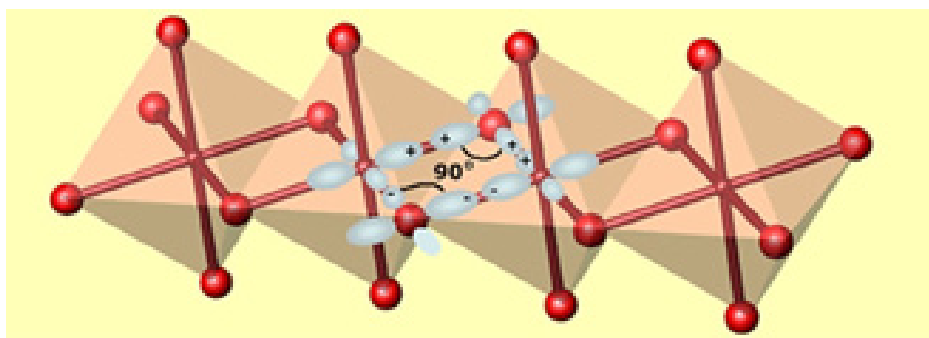


Figura 6.7. Diagrama en el que se muestra el enlace M-O-M de $\sim 90^\circ$ que forman el oxígeno y el metal ocupando la posición B en una estructura tipo delafosita.

En el momento de la redacción se están efectuando experimentos de difracción de neutrones así como de XAS, que permitirán obtener información sobre los estados de oxidación de Cu, Mn y Ag y que aportarán una mayor información sobre la estructura de $\text{Ag}_2\text{MnCuO}_4$. La primera evidencia observada por XANES sugiere que los estados de oxidación son Ag^I , Cu^{II} y Mn^{IV} , de acuerdo con lo mencionado hasta aquí.

6.2. Síntesis y caracterización de $\text{Ag}_2\text{Cu}_3\text{Cr}_2\text{O}_x$

De forma análoga a como se obtuvo $\text{Ag}_2\text{MnCuO}_4$, cuando se añadió $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en la síntesis hidrotermal de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ para intentar evitar la reducción parcial de AgO , se obtuvo un producto cuyo difractograma no correspondía al de ninguna fase conocida. Dicha nueva fase contiene plata y cobre junto con cromo. A continuación se detallan los diferentes ensayos de obtención de la nueva fase así como los primeros estadios de su caracterización, que todavía se está completando.

6.2.1. Obtención de $\text{Ag}_2\text{Cu}_3\text{Cr}_2\text{O}_x$

En la tabla 6.5 se muestran las diferentes reacciones que se realizaron utilizando $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. En la primera de ellas, HTSA100, las condiciones de reacción y reactivos son los mismos que para la obtención de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ junto con $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. En la figura 6.8 se puede apreciar el difractograma correspondiente a esta síntesis. En él se aprecian picos correspondientes a Ag_2CrO_4 ($a \sim 31^\circ$ y $\sim 31,5^\circ$) y otros que no coinciden con el patrón de difracción de ninguna fase conocida. No se aprecia en cambio ninguno de los picos de difracción correspondientes a $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$. En los dos experimentos siguientes se elimina primero el reactivo de cobre (HTSA109) y después el de plata (HTSA110). En el primer caso el producto que se obtiene corresponde únicamente a Ag_2CrO_4 . En dicho óxido el cromo presenta estado de oxidación +6 mientras que la plata se encuentra como Ag^I . En la reacción HTSA110, se obtienen un sólido anaranjado cuyos picos de difracción, que no aparecían en ninguna de las reacciones anteriores, tampoco coinciden con el patrón de difracción de ninguna fase conocida, por lo que el producto de dicha reacción debe tratarse de un nuevo óxido de cromo y cobre. Dicho compuesto se encuentra actualmente en los primeros estadios de caracterización. Por tanto, y como se desprende de estos tres primeros experimentos, la nueva fase aparecida en HTSA100 junto con Ag_2CrO_4 debe contener Cr, Cu y Ag en su estructura, y representa un nuevo miembro en la familia de óxidos de cobre y

Tabla 6.5. Ensayos de síntesis hidrotérmal de $\text{Ag}_2\text{Cu}_3\text{Cr}_2\text{O}_x$. Identificación de productos basada en difractogramas de rayos X de polvo.

Muestra	Reactivos / g	H_2O / ml	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ / g	T^a / °C	t / h	Productos
HTSA100	0.13 AgO + 0.262 CuSO_4 + 0.2 KOH	12/23	1	120	10	Ag_2CrO_4 , ???
HTSA109	0.13 AgO + 0.2 KOH	12/23	1	120	10	Ag_2CrO_4
HTSA110	0.262 CuSO_4 + 0.2 KOH	12/23	1	120	10	???
HTSA111	0.13 AgO + 0.262 CuSO_4 + 0.2 KOH	12/23	1	120	10	HTSA100, Ag_2CrO_4
HTSA116	0.13 AgO + 0.393 CuSO_4 + 0.2 KOH	12/23	1	120	10	HTSA100 sin Ag_2CrO_4
HTSA117	0.13 AgO + 0.524 CuSO_4 + 0.2 KOH	12/23	1	120	10	HTSA116, HTSA110
HTSA122	0.13 AgO + 0.393 CuSO_4 + 0.2 KOH	12/23	0.5	120	10	HTSA116
HTSA123	0.13 AgO + 0.524 CuSO_4 + 0.2 KOH	12/23	1	170	10	HTSA116
HTSBCN02	0.65 AgO + 0.197 CuSO_4 + 0.02 CTAB + 0.1 NaOH	5/10	0.25	110	20	HTSA100, Ag
HTSBCNCR2	0.13 AgO + 0.393 CuSO_4 + 0.2 KOH	12/23	1	170	11	HTSA116
HTSBCNCR3	0.13 AgO + 0.393 CuSO_4 + 0.2 KOH	12/23	1	210	11	HTSA116
HTSBCNCR4	0.13 AgO + 0.393 CuSO_4 + 0.2 KOH	12/23	1	210	130	HTSA116
HTSBCNCR5	0.13 AgO + 0.393 CuSO_4 + 0.74 KOH	12/23	1	210	10	Ag_2O , CuO, $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$
HTSBCNCR6	0.13 AgO + 0.393 CuSO_4 + 0.05 KOH	12/23	1	210	10	HTSA116 con impur.

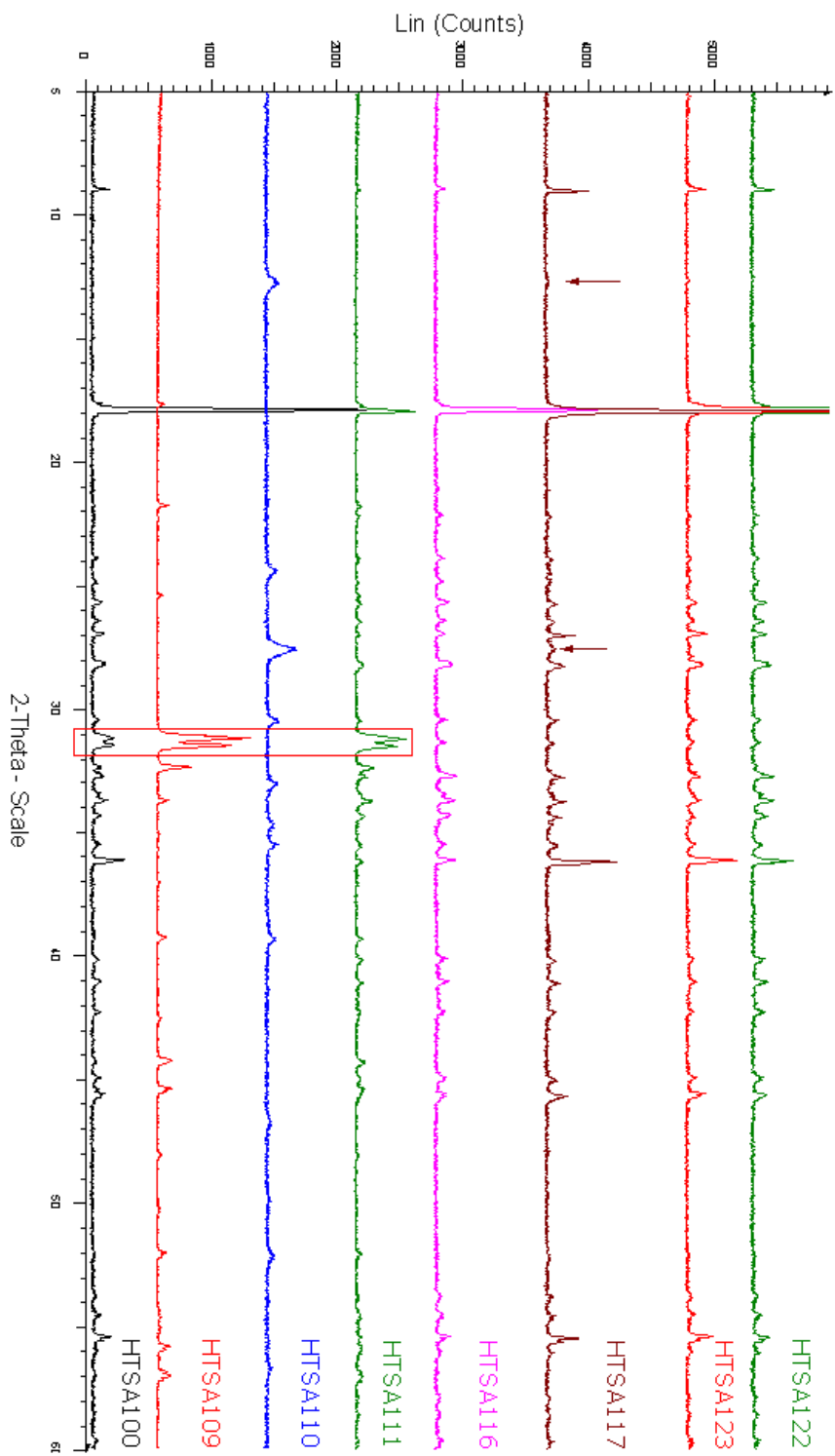


Figura 6.8. Difractogramas obtenidos para las diferentes reacciones hidrotérmicas realizadas añadiendo $K_2Cr_2O_7$. Las flechas muestran picos correspondientes a la fase de Cr y Cu. En el recuadro se resaltan los dos picos 100 correspondientes a la fase Ag_2CrO_4 .

plata. Cabe destacar que al contrario que $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ y $\text{Ag}_2\text{MnCuO}_4$, que presentan un color entre el marrón oscuro y el negro, el nuevo producto es de color rojizo-granate (rubí).

En las reacciones posteriores (HTSA111, HTSA116 y HTSA117) se modificó la cantidad de CuSO_4 (aquí, como en todas las síntesis hidrotermales, se utilizó sulfato de cobre hexahidratado, ver sección 2.3) con el fin de evitar el exceso de plata que había dado lugar a la formación de Ag_2CrO_4 en HTSA100. Como se puede apreciar en la figura 6.8, para HTSA111 aún aparecen los picos correspondientes a Ag_2CrO_4 mientras que en HTSA116 ya no aparecen dichos picos. Si se sigue aumentando la proporción de cobre, aparecen (señalados por sendas flechas) picos correspondientes a la fase de cromo y cobre obtenida en la reacción HTSA110 (HTSA117). Así pues los picos correspondientes a Ag_2CrO_4 y la fase de Cr y Cu dejan de aparecer al efectuar la reacción con una relación molar Ag/Cu de 1:1.5.

Además del cambio en color respecto a los otros óxidos de cobre y plata conocidos, la nueva fase de cobre, plata y cromo obtenida en la reacción HTSA116 cristaliza con un tamaño de partícula mayor. En las reacciones HTSA122 y HTSA123 se varió la cantidad de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (de 1 g a 0.5 g) y la temperatura de reacción (de 120 °C a 170 °C), respectivamente. En ambos casos se obtienen los mismos picos que para HTSA116, aunque el color del producto varía de granate oscuro (HTSA116) a rojo, y el producto obtenido en la reacción HTSA122 presenta una menor cristalinidad. Todo ello se puede observar en la figura 6.9. En las síntesis posteriores se intentó aumentar el tamaño de partícula variando las condiciones de reacción y añadiendo un tensoactivo, en la reacción HTSBCN02. En ésta última, la naturaleza orgánica del reactivo (CTAB, bromuro de cetiltrimetilamonio, Aldrich) daba como resultado la obtención de plata metálica. En los otros casos se varió el tiempo y la temperatura de reacción, llegándose hasta los 230 °C. En ninguna de estas reacciones se obtuvo un tamaño de cristal sensiblemente mayor, que permitiese realizar difracción de rayos X

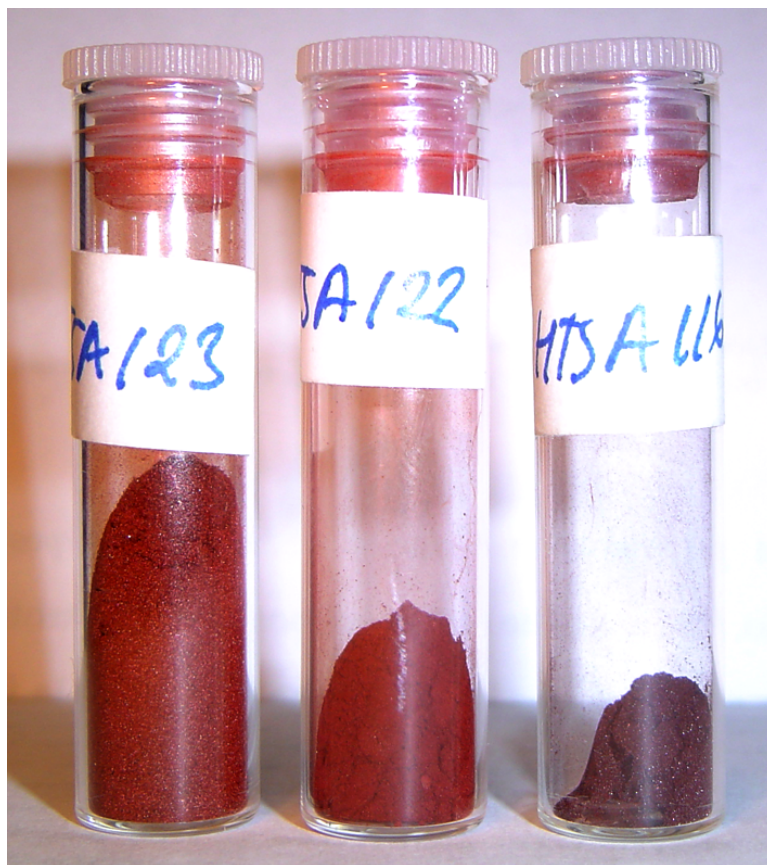


Figura 6.9. Aspecto del producto obtenido en las reacciones HTSA123, HTSA122 y HTSA116.

de monocristal. Cabe destacar sin embargo la elevada temperatura a la que se puede obtener la nueva fase con cromo, a diferencia de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ y $\text{Ag}_2\text{MnCuO}_4$. En la reacción HTSBCNCR5, además de aumentar la temperatura, se aumentó la cantidad de KOH obteniéndose como producto $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ que descompuso parcialmente a Ag_2O y CuO al efectuarse la reacción a $230\text{ }^\circ\text{C}$. Por tanto, concentraciones elevadas de base favorecen la obtención de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ frente a la nueva fase con cromo.

Como se ha comentado ya, en el momento de la redacción se está todavía estudiando la fase $\text{Ag}_2\text{Cu}_3\text{Cr}_2\text{O}_x$. En la sección siguiente se exponen los análisis y caracterización realizada hasta el momento. Para ello se han utilizado los productos de las reacciones HTSA116, HTSA122 y HTSA123.

6.2.2. Caracterización de $\text{Ag}_2\text{Cu}_3\text{Cr}_2\text{O}_x$

En primer lugar se estudió la composición química masiva de la muestra por análisis químico. En la tabla 6.6 se presentan los resultados obtenidos para el análisis atómico de varias muestras de $\text{Ag}_2\text{Cu}_3\text{Cr}_2\text{O}_x$. Como se puede apreciar, la muestra

Tabla 6.6. Resultados del análisis químico para la nueva fase $\text{Ag}_2\text{Cu}_3\text{Cr}_2\text{O}_x$.

Muestra	%Ag	%Cu	%Cr	%K	estequiometría
HTSA116	28.27(03)	25.43(01)	14.11(01)	0.346(04)	$\text{K}_{0,034}\text{Ag}_1\text{Cu}_{1,53}\text{Cr}_{1,04}$
HTSA122	26.48(27)	25.22(19)	16.86(10)	0.41(01)	$\text{K}_{0,044}\text{Ag}_1\text{Cu}_{1,62}\text{Cr}_{1,23}$

HTSA116 se ajusta más a la composición nominal. En el segundo caso, el exceso tanto de Cu como de Cr parece indicar que se están formando pequeñas cantidades del óxido de cobre y cromo desconocido, debido probablemente a un error de pesada. Como en el caso de la fase de Cu, Ag y Mn, se observa la presencia de K.

Para el estudio de la microestructura de $\text{Ag}_2\text{Cu}_3\text{Cr}_2\text{O}_x$ se llevaron a cabo estudios de SEM. Como ya evidencia la poca anchura de los picos de difracción de rayos X, la nueva fase $\text{Ag}_2\text{Cu}_3\text{Cr}_2\text{O}_x$ cristaliza con un tamaño de partícula muy superior al de los otros óxidos de cobre y plata, especialmente si se compara con $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ y $\text{Ag}_2\text{MnCuO}_4$. En la figura 6.10 se muestra una imagen de microscopía electrónica de barrido. En ella se aprecia el tamaño de los cristales, que tienen forma de plaquetas, con tendencia a presentar geometría hexagonal. Se observa también un elevado grado de agrietamiento de dichas plaquetas. También se puede apreciar el menor tamaño de cristal de la muestra HTSA122 respecto a HTSA116, como ya se había apreciado a simple vista (figura 6.9).

Cabe resaltar que sólo se observa un tipo de cristales por lo que parece tratarse de una sola fase en la que la superficie aparece modificada. Junto al estudio de la microestructura, se adquirieron espectros de XEDS para contrastar los resultados

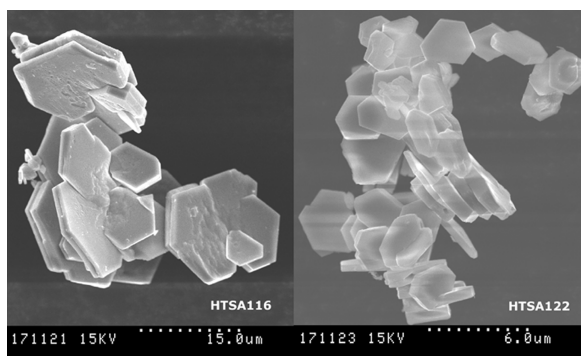


Figura 6.10. Imagen SEM de la microestructura de la nueva fase $\text{Ag}_2\text{Cu}_3\text{Cr}_2\text{O}_x$.

obtenidos del análisis químico. Los resultados obtenidos coinciden con los obtenidos por análisis atómico.

Para la obtención de información sobre la estructura de la nueva fase se recurrió de nuevo al uso de la microscopía de transmisión. En primer lugar se realizó un análisis de XEDS para confirmar la presencia de los tres metales en cada una de los cristales así como la estequiometría de la fase. Los espectros de XEDS muestran en efecto la presencia de Ag, Cu y Cr en cada uno de los cristales analizados.

Para la obtención de la celda unidad de $\text{Ag}_2\text{Cu}_3\text{Cr}_2\text{O}_x$ se realizó una reconstrucción de la celda recíproca a partir de planos de difracción de electrones obtenidos. Tras un exhaustivo estudio y análisis de los planos obtenidos tras rotar alrededor de varios ejes, se ha llegado a la conclusión de que $\text{Ag}_2\text{Cu}_3\text{Cr}_2\text{O}_x$ presenta simetría monoclinica. En la figura 6.11 se muestran los planos de difracción de electrones que se obtuvieron al rotar alrededor del eje b^* . Como se puede apreciar, la limitación en la capacidad de rotación impuesta por el microscopio utilizado no permitió rotar lo

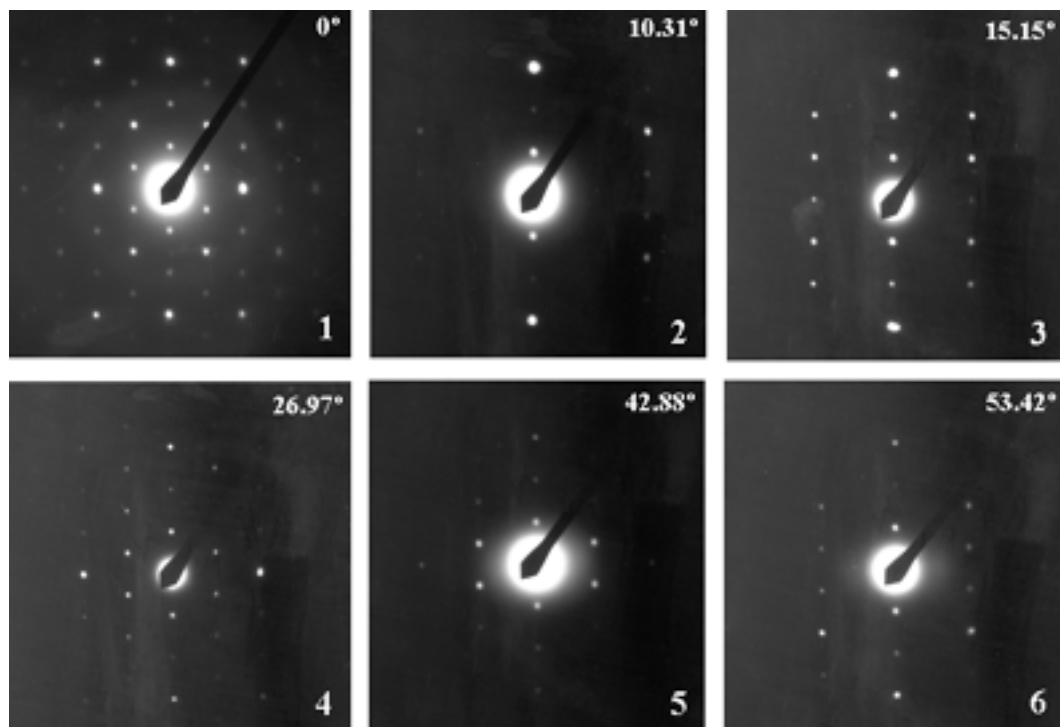


Figura 6.11. Planos de difracción de electrones obtenidos al rotar alrededor del eje b^* .

suficiente como para llegar a obtener el plano b^*c^* . A partir de dichos planos se obtiene la reconstrucción del plano a^*c^* y de la celda recíproca por tanto (figura 6.12).

Tras el análisis de varios cristales, se pudieron obtener los tres planos bases correspondientes a la celda unidad de $\text{Ag}_2\text{Cu}_3\text{Cr}_2\text{O}_x$. Dichos planos se muestran en la figura 6.13. Los parámetros de celda obtenidos de dicha reconstrucción son $a = 5.55 \text{ \AA}$, $b = 9.72 \text{ \AA}$, $c = 10.31 \text{ \AA}$ y $\beta = 98.85^\circ$. Del análisis de las extinciones halladas en los planos se deduce que el grupo espacial de $\text{Ag}_2\text{Cu}_3\text{Cr}_2\text{O}_x$ debe ser uno de los tres siguientes: C2, Cm o C2/m.

Por el momento no se ha encontrado un modelo estructural satisfactorio que permita realizar un refinamiento estructural para $\text{Ag}_2\text{Cu}_3\text{Cr}_2\text{O}_x$ mediante el método

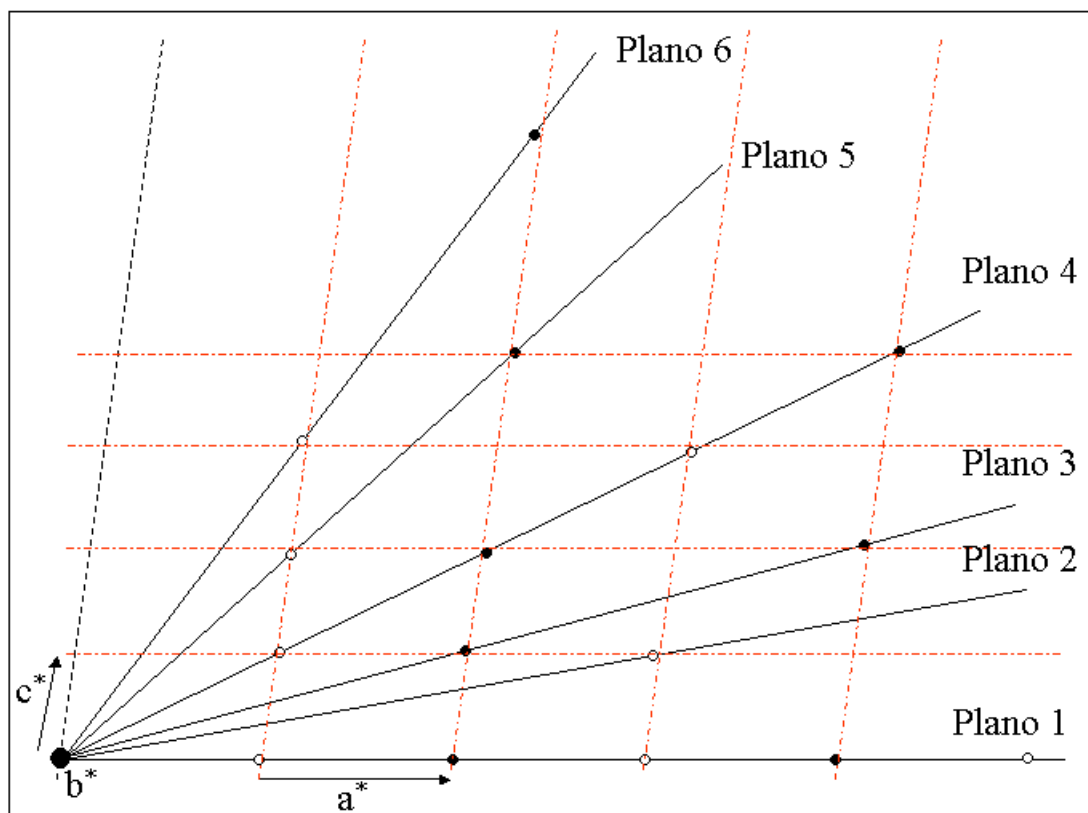


Figura 6.12. Reconstrucción del plano a^*c^* a partir de los planos de difracción de electrones obtenidos al girar alrededor del eje b^* . Los puntos negros se encuentran en el plano del dibujo mientras que los blancos se encontrarían a una cierta altura.

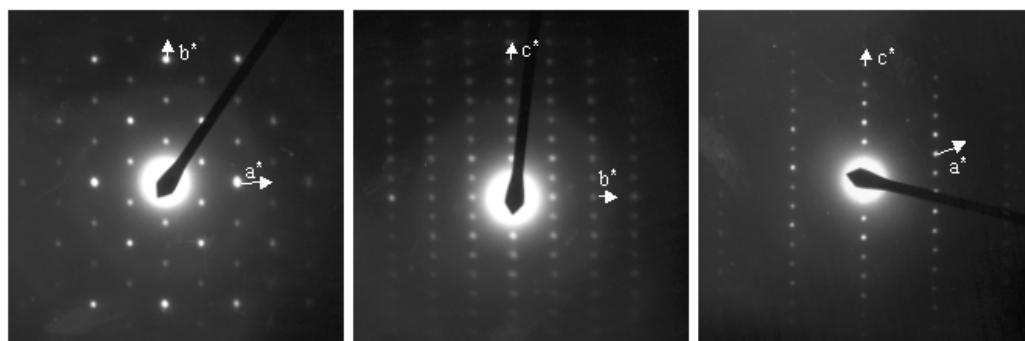


Figura 6.13. Planos base obtenidos mediante difracción de electrones.

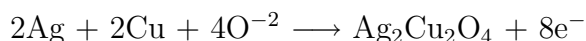
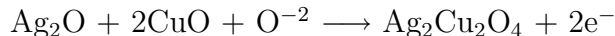
Rietveld. Se están realizando nuevos intentos de síntesis con el fin de obtener cristales con el suficiente tamaño para poder realizar una determinación estructural por métodos directos a partir de la difracción de monocristal. Asimismo se está estudiando la posibilidad de determinación de la estructura por métodos directos pero a partir de datos de difracción de polvo dada la elevada cristalinidad de la muestra y la estrechez de los picos.

Parte IV

Conclusiones

Conclusiones

De los datos mostrados en los capítulos anteriores, se deduce que se ha obtenido un nuevo óxido mixto de plata y cobre $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ a partir de la oxidación de precursores menos oxidados de naturaleza también mixta o más sencilla, síntesis que se pueden esquematizar formalmente de acuerdo con las reacciones:



Dichas reacciones han sido posible mediante el uso de procedimientos electroquímicos suaves a temperatura ambiente en medios acuosos salinos, en el mismo tipo de medios que permitieron la síntesis del primer óxido mixto de plata y cobre $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ en 1998. El control del potencial químico mediante el proceso electroquímico es lo que nos ha llevado a una nueva fase estable que presenta peculiaridades importantes.

En dicho proceso de síntesis se ha utilizado un modo novedoso de realizar la oxidación, que es el uso del material activo en suspensión, algo poco estudiado como procedimiento de síntesis y mayormente usado en química ambiental para eliminación de residuos. La importancia de esta sencilla aproximación puede ir más allá que en la química de fases necesitadas de métodos de química suave, como las de esta tesis, y ya existen ejemplos adicionales que se están estudiando. Es importante mencionar que el método da lugar a fases con tamaños de partícula nanométricos.

$\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ ha sido asimismo obtenida con un exceso de oxígeno de hasta 0.33 átomos por unidad fórmula por oxidación de la fase precursora $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ mediante ozonización. El proceso se ha llevado a cabo oxidando, por un lado, $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ en estado sólido con ozono húmedo y/o seco, y por otro, burbujeando ozono en una suspensión acuosa de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$. Aunque en los tres casos se ha obtenido $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, cuando se ha realizado la oxidación en suspensión y con ozono húmedo es cuando se ha conseguido una mayor cristalinidad, respecto al uso de ozono seco. Ello puede estar indicando que el proceso electroquímico y el de oxidación con ozono ocurren a través de mecanismos similares, por ejemplo, a través de la formación de radicales hidroxilo $\cdot\text{OH}$, cuya existencia necesita ser probada todavía.

Asimismo el uso de métodos hidrotermales permite la obtención de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ a la vez que se aumenta el tamaño de partícula. Así, es posible oxidar el precursor $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ con persulfato en condiciones hidrotermales obteniéndose $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ como único producto. La reacción de AgO con CuSO_4 en condiciones hidrotermales genera de nuevo $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ aunque en este caso se obtienen siempre pequeñas impurezas de Ag_2O .

Esta nueva fase $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_{4+\delta}$ presenta propiedades estructurales y electrónicas sorprendentes desde varios puntos de vista, todos correlacionados:

- Estructuralmente parece haber un solo tipo de plata con dos oxígenos cercanos y otros cuatro más alejados que en principio pueden no ser tenidos en cuenta en una descripción ligera de la estructura. También hay un solo tipo de cobre con cuatro oxígenos coordinándolo y otros dos lejanos.
- Sin una evidencia adicional, podría parecer a los ojos del espectador que semejante descripción es completa. Sin embargo, los experimentos de XPS muestran una realidad bastante distinta: la plata está más oxidada que Ag^I , y aunque los análisis de XPS no muestran evidencia respecto al cobre, los oxígenos parecen estar desordenados. Los datos de XANES y EXAFS corroboran al existencia de

ambos, Ag^{I+x} y Cu^{III-x} , o en otras palabras, de estados de oxidación altos para la plata y el cobre, y un desorden notable dentro de la cristalinidad. Asimismo, el XPS de oxígeno muestra un desorden y una participación electrónica notable.

- De vuelta a la estructura, una serie de factores cobran importancia: las distancias Ag-O son demasiado largas para haber sido oxidada, y las siguientes cuatro distancias Ag-O son mucho más cortas de lo usual en los segundos vecinos, siendo necesarios estos 4 oxígenos para contar todos los electrones de valencia. Con el cobre ocurre algo parecido aunque un poco más matizado ya que las segundas distancias son proporcionalmente más largas.
- La variación estructural con la temperatura y la comparación con otras estructuras sugieren de modo contundente la existencia de un equilibrio quizá dinámico entre estados de oxidación de los tres elementos que forman la estructura y abren la idea de que es quizá ese mismo equilibrio (basado en un cierto desorden en una estructura muy flexible) lo que le confiera estabilidad al primer óxido obtenido de plata y cobre oxidado.
- La estructura parece ser capaz de acomodar oxígeno extra dependiendo del método de síntesis habiéndose observado hasta 4.33 oxígenos en la síntesis realizada con ozono.
- La conductividad observada es dependiente del tiempo y del voltaje e implica conductividad mixta y procesos redox involucrados en el proceso de medida.
- Existe también cierta sensibilidad a la radiación sin modificación de la estequiometría metálica o de oxígeno.

La utilización de agentes oxidantes en la síntesis hidrotermal da lugar en algunos casos a fases nuevas que están siendo estudiadas en este momento y de las que podemos avanzar lo siguiente:

1) El uso de KMnO_4 ha llevado a la síntesis de $\text{Ag}_2\text{MnCuO}_4$, que posee los elementos en estados de oxidación Ag^I , Cu^{II} y Mn^{IV} . Dicho óxido posee una estructura tipo delafosita $R\bar{3}m$ (con tamaño de partícula nanométrico, 50-200 nm), en la que no se conoce todavía si el cobre y manganeso están ordenados o desordenados. Sus propiedades magnéticas son peculiares en cuanto que parece existir un acoplamiento ferromagnético por debajo de 175 K que pasa a ser superado por un acoplamiento antiferromagnético por debajo de 70 K. En primera instancia no parece ser conductor electrónico.

2) El uso de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ha llevado a la obtención de $\text{Ag}_2\text{Cu}_3\text{Cr}_{2\pm\delta}\text{O}_x$ de color rojo rubí, con estados de oxidación Ag^I , Cu^{II} , Cr^{VI} y con un tamaño de partícula grande comparado con las fases anteriores. Podría existir una disolución sólida con una variedad de contenidos de Cobre o plata. Del estudio de difracción de electrones se ha establecido que dicho óxido presentaría alguno de los siguientes grupos espaciales: $C2$, Cm o $C2/m$.

Parte V

Bibliografía

Bibliografía

- [1] Whittingham, M. S. and Jacobson, A. J. *Intercallation Chemistry*. Academic Press, INC., 111 Fifth Avenue, New York, NY 10003, (1982).
- [2] Xiang, X.-D., McKernan, S., Vareka, W. A., Zettl, A., Corkill, J. L., Barbee, T. W., and Cohen, M. L. *Nature* **348**, 145 (1990).
- [3] Wattiaux, A., Park, J. C., Grenier, J. C., and Pouchard, M. *C. R. Acad. Sci. Paris Serie II* **310**, 1047 (1990).
- [4] Casañ-Pastor, N., Gómez-Romero, P., Fuertes, A., Navarro, J. M., Sanchis, J. M., and Ordoño-Castillo, S. *Physica C* **216**, 478 (1993).
- [5] Ordoño-Castillo, S., Michel, C. R., Seffar, A., Fontcuberta, F., and Casañ-Pastor, N. *Physica C* **235-240**, 563 (1994).
- [6] Michel, C. M. and Casañ-Pastor, N. *Physica C* **278**, 149–159 (1997).
- [7] Casañ-Pastor, N., Michel, C. R., Zinck, C., and Tejada-Rosales, E. M. *Chem. Mater.* **13**, 2118–2126 (2001).
- [8] Bednorz, J. G. and Müller, K. A. *Zeitschrift für Physik B, Condensed Matter* **64**, 189–193 (1986).
- [9] Takada, K., Sakuray, H., Takayama-Muromachi, E., Izumi, F., Dilanian, R. A., and Sasaki, T. *Nature* **422**, 53–55 (2003).
- [10] Schaak, R. E., Klimczuk, T., Foo, M. L., and Cava, R. J. *Nature* **424**, 527–529 (2003).
- [11] Vanderah, T. A. *Chemistry of Superconductor Materials. Preparation, Chemistry, Characterization and Theory*. Noyes Publications, Mill Road, (1992).

- [12] Goodenough, J. B. *Supercond. Sci. Technol.* **3** (1990).
- [13] Whangbo, M. H. and Toradi, C. C. *Acc. Chem. Res.* **24**, 127 (1991).
- [14] Alario-Franco, M. A. *Adv. Mater.* **7**, 229–232 (1995).
- [15] Cava, R. J. *Science* **24**, 656 (1990).
- [16] Putilin, S. N., Antipov, E. V., Chmaissem, O., and Marezio, M. *Nature* **362**, 226–228 (1993).
- [17] Tokiwa-Yamamoto, A., Isawa, K., Itoh, M., Adachi, S., and Yamauchi, H. *Physica C* **216**, 250–256 (1993).
- [18] Putilin, S. N., Bryntse, I., and Antipov, E. V. *Mat. Res. Bull.* **26**, 1299–1307 (1991).
- [19] Cava, R. J. *Nature* **362**, 204–205 (1993).
- [20] Baker, C. L., Lincoln, F. J., and Johnson, A. W. S. *Acta Crystallographica B* **47**, 891–899 (1991).
- [21] Baker, C. L., Lincoln, F. J., and Johnson, A. W. S. *Australian Journal of Chemistry* **45**, 1441–1449 (1992).
- [22] Frueh, A. J., Czamanske, G. K., and Knight, C. *Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie* **108**, 389–396 (1957).
- [23] Avilov, A. S. and Baranova, R. V. *Kristallografiya* **17**, 219–220 (1972).
- [24] Gómez-Romero, P., Tejada-Rosales, E. M., and Palacín, M. R. *Ang. Chem. Int. Ed.* **38**(4), 524 (1999).
- [25] Adelsberger, K., Curda, J., Vensky, S., and Jansen, M. *J. Solid State Chem.* **158**, 82 (2001).
- [26] Tejada-Rosales, E. M., Oró-Solé, J., and Gómez-Romero, P. *Journal of Solid State Chemistry* **163** (1), 151–157 (2002).
- [27] Winchainchai, A., Dordor, P., Doumecq, J. P., Marquestaut, E., Pouchard, M., and Hagenmuller, P. *J. Solid State Chem.* **74**, 126–131 (1988).

- [28] Shin, Y. J., Doumerc, J. P., Dordor, P., Delmas, C., Pouchard, M., and Hagemmuller, P. *J. Solid State Chem.* **107**, 303–313 (1993).
- [29] Bailar et. al. *Comprehensive Inorganic Chemistry*, volume 4 (pág. 541). Pergamon, (1973).
- [30] Friedman, T. L. and Stacy, A. M. *J. Solid State Chem.* **109**, 203 (1994).
- [31] Schirber, J. E., Kwak, J. F., Venturi, E. L., Morosin, B., Ginley, D. S., Fu, W. S., and Baughman, R. J. *Jpn. J. Appl. Phys.* **26(3)**, 1115 (1987).
- [32] Beille, J., Chevalier, B., Demazeau, G., Deslandes, F., Etourneau, J., Laborde, O., Michel, C., Lejay, P., Provost, J., Raveau, B., Sulpice, A., Tholence, J., and Tournier, R. *Physica B* **146**, 307 (1987).
- [33] Schirber, J. E., Venturini, E. L., Morosin, B., Kwak, J. F., Ginley, D. S., and Baughman, R. J. *Materials Research Society Symposia Proceedings (MRS, Pittsburgh)* **99**, 470 (1988).
- [34] Tholence, L. *Physica B* **148**, 353 (1987).
- [35] Schirber, J. E., Morosin, B., Merrill, R. M., Hlava, P. F., Venturini, E. L., Kwak, J. F., Nigrey, P. J., Baughman, R. J., and Ginley, D. S. *Physica C* **152**, 121 (1988).
- [36] Grenier, J. C., Wattiaux, A., Lagueyte, N., Park, J. C., Marquestaut, E., Etourneau, J., and Pouchard, M. *Physica C* **173**, 139 (1991).
- [37] Chou, F. C., Cho, J. H., and Johnston, D. C. *Physica C* **197**, 303 (1992).
- [38] Radaelli, P., Jorgensen, J. D., Schultz, A. J., Hunter, B. A., Wagner, J. L., Chou, F. C., and Johnston, D. C. *Phys. Rev. B* **48**, 499 (1993).
- [39] Bhavaraju, S., DiCarlo, J. F., Yazdi, I., and Jacobson, A. J. *Mater. Res. Bull.* **29**, 735 (1994).
- [40] Gómez-Romero, P., Palacín, M. R., Michel, C. R., and Casañ-Pastor, N. *Solid State Ion.* **101-103**, 411 (1997).

- [41] Michel, C. R., Amigó, R., and Casañ-Pastor, N. *Chem. Mater.* **11**, 195–197 (1999).
- [42] Tejada-Rosales, E. M. *Òxids complexes de coure i plata*. PhD thesis, Institut de Ciència de Materials de Barcelona, CSIC, January (2001).
- [43] Rudolf, P. and Schöllhorn, R. *J. Chem. Soc., Cem. Commun.* , 1158–1160 (1992).
- [44] Tu, Q. Y., Chen, X. L., Ma, B. K., Zhao, Z. X., Xu, X. P., Hu, B. Q., and Liang, J. K. *Supercond. Sci. Technol.* **14**, 517–521 (2001).
- [45] Islam, A. T. M. N., Ashizawa, K., Watauchi, S., Tanaka, I., and Kinomura, N. *Physica C: Superconductivity* **357-360, Part 1**, 367–370 (2001).
- [46] Takayama-Muromachi, E., Sasaki, T., and Matsui, Y. *Physica C* **207(1-2)**, 97–101 (1993).
- [47] Takayama-Muromachi, E. and Navrotsky, A. *Physica C* **218**, 164–174 (1993).
- [48] Rabenau, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24**, 1026–1040 (1985).
- [49] Déportes, C., Duclot, M., Fabry, P., Fouletier, J., Hammou, A., Kleitz, M., Siebert, E., and Souquet, J.-L. *Electrochimie des solides*. Presses Universitaires de Grenoble, (1994).
- [50] Wang, J. *Analytical Electrochemistry*. VCH Publishers, Inc., 220 East 23rd Street, New York, NY 10010, (1994).
- [51] Curda, J., Klein, W., and Jansen, M. *J. Solid State Chem.* **162**, 220 (2001).
- [52] Guyomard, D. and Tarascon, J. M. *J. Electrochem. Soc.* **139(4)**, 937–948 (1992).
- [53] Werner, P. E., Eriksson, L., and Westdahl, M. *J. Appl. Crystallogr.* **18**, 367–370 (1985).
- [54] Kraus, W. and Nolze, G. *POWDERCELL 1.8*. Bundesanstalt fuer Material Forschung und pruefung, (1996).
- [55] Rodríguez-Carvajal, J. *FULLPROF 98 3.5d*. LLB-JRC, (1998).

- [56] Primo, V. *Powder Diffraction* **14**, 70–73 (1999).
- [57] Rietveld, H. M. *J. Appl. Cryst.* **5**, 65–71 (1969).
- [58] Vortman, S., Rius, J., Siegmann, S., and Gies, H. *J. Phys. Chem. B* **101**, 1292–1297 (1997).
- [59] Rius, J., Elkaim, E., and Torrelles, X. *European Journal of Mineralogy* **16** (1), 127–134 (2004).
- [60] Koningsberger, D. C. and Prins, R. *X-ray absorption techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*. John Wiley, (New York 1988).
- [61] Stern, E. A., Newville, H., Ravel, B., Yaroby, Y., and Haskel, D. *Physica B* **208&209**, 117 (1995).
- [62] Lalvani, S. B. and Shami, M. *J. Electrochem. Soc.* **133**(7), 1364 (1986).
- [63] Baldwin, R. P., Jones, K. F., Joseph, J. T., and Wong, J. L. *FUEL* **60**, 739 (1981).
- [64] Fourcade, F. and Tzedakis, T. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **493**, 20–27 (2000).
- [65] Hahn, T., editor. *International Tables For Crystallography*, volume A. Kluwer Academic Publishers, 3 edition, (1992).
- [66] Kondrashev, Y. D. *Kristallografiya* **3**, 696–699 (1958).
- [67] Curda, J., Klein, W., Liu, H., and Jansen, M. *J. Alloys Comp.* **338**, 99 (2002).
- [68] Schön, G. *Acta Chem. Scand.* **27**, 24623 (1973).
- [69] Bao, X., Muhler, M., Schedel-Niedrig, T., and Schlögl, R. *Phys. Rev. B* **54**, 2249 (1996).
- [70] Tjeng, L. H., Meinders, M. B. J., van Elp, J., Ghijsen, J., Sawatzky, G. A., and Johnson, R. L. *Phys. Rev. B* **41**, 3190 (1990).
- [71] Waterhouse, G. I. N., Bowmaker, G. A., and Metson, J. B. *Appl. Surf. Sci.* **183**, 191 (2001).

- [72] Boronin, A. I., Koscheev, S. V., and Zhidomirov, O. V. K. G. M. *React. Kinet. Catal. Lett.* **63**, 291 (1998).
- [73] Ghijsen, J., Tjeng, L. H., van Elp, J., Eskes, H., Westerink, J., and Sawatzky, G. A. *Phys. Rev. B* **38**, 11322–11330 (1988).
- [74] Zaanen, J., Westra, C., and Sawatzky, G. A. *Phys. Rev. B* **33**, 8060–8073 (1986).
- [75] Hillebrecht, F. U., Fraxedas, J., Ley, L., Trodahl, H. J., Zaanen, J., Braun, W., Mast, M., Petersen, H., Schaible, M., Bourne, L. C., and Pinsukanjana, P. A. *Zettl, Phys. Rev. B* **39**, 236 (1989).
- [76] Mizokawa, T., Namatame, H., Fujimori, A., Akeyama, K., Kondoh, H., Kuroda, H., and Kosugi, N. *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1638 (1991).
- [77] Mizokawa, T., Fujimori, A., and K. Akeyama, H. N., and Kosugi, N. *Phys. Rev. B* **49**, 7193 (1994).
- [78] Karlsson, K., Gunnarsson, O., and Jepsen, O. *Int. J. Mod. Phys. B* **14**, 3791 (2000).
- [79] (Ed.), D. R. L. *Handbook of Physics and Chemistry*. CRC Press, Boca Raton, 70th edition, (1986).
- [80] Cox, P. A. *The Electronic Structure and Chemistry of Solids*, volume (pág. 185). Oxford Science Publications, Walton Street, Oxford OX26DP, (1989).
- [81] Brown, I. D. and Altermatt, D. *Acta Cryst.* **B41**, 244–247 (1985).
- [82] Brown, I. D. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **29**, 266–271 (1989).
- [83] Brown, I. D. *The Chemical Bond in Inorganic Chemistry. The Bond Valence Model*. Oxford University Press, Great Clarendon Street, Oxford OX2 6DP, (2002).
- [84] Mahapatra et. al. *J. Amer. Chem. Soc.* **118**, 11555 (1996).
- [85] Brese and O’Keeffe. *Acta Cryst.* **B47**, 192–197 (1991).
- [86] A. Sahiner et. al. *Phys. Rev. B* **51**, 5879 (1995).

- [87] A. Sahiner et. al. *Phys. Rev. B* **53**, 9745 (1996).
- [88] Kijima, N., Yasuda, H., Sato, T., and Yoshimura, Y. *J. Solid State Chem.* **159**, 94–102 (2001).
- [89] Bardé, F., Palacín, M. R., Beaudoin, B., Delahaye, A., and Tarascon, J. M. *203rd ECS Meeting; Abstract B1-69* (2002).
- [90] Dallenbach, R., Painot, J., and Tissot, P. *Polyhedron* **1 (2)**, 183–186 (1982).
- [91] Selbin, J. and Usategui, M. *J. Inorg. Chem.* **20**, 91–99 (1961).
- [92] Waterhouse, G. I. N., Bowmaker, G. A., and Metson, J. B. *Surf. Interface anal.* **33**, 401–409 (2002).
- [93] Waterhouse, G. I. N., Bowmaker, G. A., and Metson, J. B. *Applied Surface Science* **183**, 194–204 (2001).
- [94] McMillan, J. A. *Chem. Rev.* **62**, 65 (1962).
- [95] Fisher, P. and Jansen, M. *Electroch. Synth. Inorg. Synth.* **30**, 50–5 (1995).
- [96] Kuznetsova, A., Jr., J. T. Y., Zhou, G., Yang, J. C., and Chen, X. *Langmuir* **17**, 2146–2152 (2001).
- [97] Popova, I., Zhukov, V., and Jr., J. T. Y. *Surface Science* **518**, 39–48 (2002).
- [98] Dann, S. E. *Tutorial Chemistry Textes. Reaction and Characterization of Solids*, volume 2. The Royal Society of Chemistry, Milton Road, Cambridge CB4 0WF. UK., (2000).
- [99] West, A. R. *Solid State Chemistry and Its Applications*. John Wiley and Sons, (1997).
- [100] Byrappa, K. and Masahiro. *Handbook of Hydrothermal Technology*. Noyes Publications / William Andrew Publishing, LLC, 13 Eaton Av. Norwich, NY 13815, (2001).
- [101] Walton, R. I. *Chem. Soc. Rev.* **31**, 230–238 (2002).

- [102] Rajamathi, M. and Seshadri, R. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **6**, 337–345 (2002).
- [103] Xu, H. Y., Wang, H., Zhang, Y. C., Ge, W. L., Zhu, M. K., Wang, B., and Yan, H. *Ceramics International* **30**, 93–97 (2004).
- [104] Xu, H. and Gao, L. *Materials Letters* **58**, 1582–1586 (2004).
- [105] Lee, J. S. and Choi, S. C. *Materials Letters* **58**, 390–393 (2004).
- [106] Ma, X., Zhang, H., Ji, Y., Xu, J., and Yang, D. *Material Letters* **58**, 1180–1182 (2004).
- [107] Henry, H., Mentre, O., Boivin, J. C., and Abraham, F. *Chem. Mater.* **13**, 543–551 (2001).
- [108] Lenka, M. M. and Riman, R. E. *Chem. Mater.* **7**, 18–25 (1995).
- [109] Lencka, M. M., Anderko, A., and Riman, R. E. *J. Am. Ceram. Soc.* **78**(10), 2609–2618 (1995).
- [110] Lencka, M. M., Oledzka, M., and Riman, R. E. *Chem. Mater.* **12**, 1323–1330 (2000).
- [111] Lee, S. K., Park, T. J., Choi, G. J., Koo, K. K., and Kim, S. W. *Materials Chemistry and Physics* **82**, 742–749 (2003).
- [112] Li, G., R. L. Smith, J., and Inomata, H. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 11091–11092 (2001).
- [113] Kobayashi, H., Shigemura, H., Tabuchi, M., and Sakaebe, H. *J. Electrochem. Soc.* **147**(3), 960–969 (2000).
- [114] Tabuchi, M., Ado, K., Kobayashi, H., and Sakaebe, H. *J. Mater. Chem.* **9**, 199–204 (1999).
- [115] Shahriari, D. Y., Barnabè, A., Mason, T. O., and Poepelmeier, K. R. *Inorg. Chem* **40**, 5734–5735 (2001).
- [116] Lan, Y. C., Chen, X. L., Gao, Y. G., Huang, J. K., Che, G. C., Liu, G. D., Xu, Y. P., Xu, T., and Li, J. Y. *Physica C* **336**, 151–156 (2000).

- [117] Lan, Y. C., Chen, X. L., Che, G. C., Cao, Y. G., Li, J. Y., and Tu, Q. Y. *Supercond. Sci. Technol.* **13**, 1415–1418 (2000).
- [118] Shahriari, D. Y., Erdman, N., Haug, U. T. M., Zarzyczny, M. C., Marks, L. D., and Poeppelmeier, K. R. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **64**, 1437–1441 (2003).
- [119] Chen, D., Shen, G., Tang, K., and Qian, Y. *Journal of Crystal Growth* **254**, 225–228 (2003).
- [120] Chen, Z. Z., Shi, E. W., Zheng, Y. Q., Li, W. J., Xiao, B., and Zhuang, J. Y. *Journal of Crystal Growth* **249**, 294–300 (2003).
- [121] Morgan, P. E. D., Partin, D. E., Chamberland, B. L., and O’Keeffe, M. *Journal of Solid State Chemistry* **121**, 33–37 (1996).
- [122] Kumar, R. V., Mastai, Y., and Gedanken, A. *Chem. Mater.* **12**, 3892–3895 (2000).
- [123] Kageyama, H., Viciu, L., Caruntu, G., Ueda, Y., and Wiley, J. B. *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, S585–S590 (2004).
- [124] Clayton, J. E., Cann, D. P., and Ashmore, N. *Thin Solid Films* **441**, 140–146 (2002).
- [125] Imai, K., Koike, M., Takel, H., Sawa, H., Shiomi, D., Nozawa, K., and Kinoshita, M. *Journal of The Physical Society of Japan* **61**(5), 1819–1820 (1992).
- [126] Berger, R. and Tergenius, L.-E. *Journal of Alloys and Compounds* **203**, 203–207 (1994).
- [127] Levin, E. M., Robins, C. R., and McMurdie, H. F. *Phase Diagrams For Ceramists*, volume II. The American ceramic Society, INC., (1969).
- [128] Bailar et. al. *Comprehensive Inorganic Chemistry*, volume 3 (pág. 771). Pergamon, (1973).
- [129] Laugier, J. and Bochu, B. *CELREF beta version*.
- [130] Goodenough, J. B. *Physical Review* **100**, 564–573 (1955).
- [131] Kanamori, J. *J. Appl. Phys. Supp.* **31**(5), 14S (1960).

Parte VI
Apéndices

Apéndice A

Publicaciones y Congresos

A continuación se detallan los trabajos ya publicados a los que ha dado lugar el presente trabajo, así como los congresos y reuniones donde ha sido presentado:

publicaciones:

1. D. Muñoz-Rojas, E.M. Tejada-Rosales, P. Gómez-Romero, N. Casañ-Pastor, *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, **41**(1) 55-58, 2002.
2. D. Muñoz-Rojas, J. Oró, P. Gómez-Romero, J. Fraxedas, N. Casañ-Pastor, *Electrochem. Comm*, **4** 684-689, 2002.
3. D. Muñoz-Rojas, J. Fraxedas, J. Oró, P. Gómez-Romero, N. Casañ-Pastor, *Crytal Engineering*, **5** 459-467, 2003.
4. P. Gómez-Romero, E.M. Tejada-Rosales, D. Muñoz-Rojas, N. Casañ-Pastor, G. Mestl, H.-J. Wölk, patente titulada *Preparación de nuevos catalizadores basados en óxidos de plata y cobre y su uso en reacciones de oxidación*. Solicitada en España (05/2002), número 200201309.
5. N. Casañ-Pastor*, D. Muñoz-Rojas, J. Fraxedas, P. Gómez-Romero, capítulo “*On the electrochemical intercalation of oxygen in oxides: A case of useful corrosion and stoichiometry control by electrochemical methods*” en TRENDS IN ELECTROCHEMISTRY AND CORROSION AT THE BEGINNING OF THE XXIst CENTURY, Eds. P. Cabot, E. Brillas, UB , Barcelona 2003.

congresos:

- Junio 2001: V Reunión Nacional de Electrocerámica, Barcelona. Póster
- Junio 2002: E-MRS 2002 Spring Meeting; Strasbourg. Comunicación oral.
- Junio 2002: XXIV Reunión del Grupo de Electroquímica de la Real Sociedad Española de Electroquímica, Barcelona. Comunicación oral.
- Septiembre 2002: 10 Reunión Científica Plenaria de Química Inorgánica; 4 Reunión Científica Plenaria de Química del Estado Sólido, Córdoba. Comunicación oral.
- Septiembre 2002: 15th International Corrosion Science and Technology; Granada. Comunicación oral.
- Octubre 2002: VII Congreso Nacional de Materiales; Madrid. Comunicación oral.
- Abril 2003: 203rd ECS Meeting; París. 2 pósters.
- Enero 2004: Tercera Trobada de Joves Investigadors dels Països Catalans; Tarragona. Comunicación oral.

Apéndice B

Factores de desacuerdo en los refinamientos por el método Rietveld

Aunque el mejor indicador de la calidad de un ajuste mediante el método Rietveld es la inspección visual de la curva de diferencia entre el modelo refinado y los datos experimentales, también se expresa de forma numérica haciendo uso de unos índices de desacuerdo del ajuste. En el programa Fullprof utilizado en este trabajo se utilizan los siguientes factores de desacuerdo:

$$R_p(\%) = 100 \times \frac{\sum_{i=1}^n |y_i(obs) - y_i(cal)|}{\sum_{i=1}^n y_i(obs)} \quad (B.1)$$

$$R_{wp}(\%) = 100 \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n w_i(y_i(obs) - y_i(cal))^2}{\sum_{i=1}^n w_i y_i^2(obs)}} \quad (B.2)$$

donde $y_i(obs)$ representa la intensidad experimental en el punto i e $y_i(cal)$ la intensidad calculada. Por otra lado, e idealmente, el parámetro R_{wp} debe acercarse al factor estadístico esperado (R_{exp}), que se calcula según la fórmula B.3:

$$R_{exp}(\%) = 100 \times \sqrt{\frac{N - P + C}{n} \sum_{i=1}^n w_i y_i^2(obs)} \quad (B.3)$$

siendo N el número de observaciones independientes (puntos experimentales), P el número de parámetros refinados y C el número de ecuaciones que restringen el refinamiento. R_{exp} refleja la calidad de los datos (la estadística del conteo). El cociente entre R_{wp} y R_{exp} se define como el parámetro χ^2 y se denomina bondad del ajuste (ecuación B.4) :

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (B.4)$$

El valor de R_{exp} , y el de χ^2 por tanto, dependerá de el tiempo de conteo utilizado para grabar los datos así como del tamaño de paso. Para un tiempo de conteo muy alto y un paso muy pequeño por ejemplo, los errores no estarán dominados por la estadística de los datos por lo que R_{exp} será muy pequeño y χ^2 mucho mayor que 1.

Apéndice C

Datos adicionales de los refinamientos Rietveld

En este apéndice se presentan los ficheros de salida obtenidos tras los refinamientos Rietveld de las estructuras de los óxidos $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ y $\text{Ag}_2\text{MnCuO}_4$ descritos en el presente trabajo. Como se ha dicho, los refinamientos se han llevado a cabo utilizando el program Fullprof.

Los parámetros refinados han sido, normalmente: los parámetros de celda (a, b, c, α , β , γ), las posiciones atómicas (x, y, z), factores térmicos (B, global para rayos X y anisotrópicos de cada átomo para neutrones), el factor de escala (S), parámetro de forma (η_0), parámetros de anchura de pico (U, V, W), el cero del difractómetro en 2θ , orientación preferencial y factor de asimetría de pico.

La forma de pico se ajusta mediante una función de tipo pseudo-Voigt, que es una combinación lineal de una función gaussiana ($G(x)$) y de una lorentziana ($L(x)$), según la fórmula:

$$pV(x) = \eta \cdot L(x) + (1 - \eta) \cdot G(x) \quad (\text{C.1})$$

donde η representa la contribución lorentziana de la curva y que puede ser dependiente o independiente de 2θ (según $\eta = \eta_0 + X \cdot 2\theta$).

La anchura de los picos a media altura (FWHM) viene dada por una función polinómica que depende de $\tan\theta$, con tres parámetros ajustables (U, V y W) según la expresión:

$$FWHM^2 = U \cdot \tan^2\theta + V \cdot \tan\theta + W \quad (\text{C.2})$$

Las siguientes tablas muestran los datos para cada reflexión permitida. **Hw** representa la anchura de pico, **ETA/M** es un parámetro que ajusta la forma de los picos a la combinación lineal entre una curva lorentziana y una gaussiana, **2Theta** indica la posición de pico y, finalmente, **Icalc** e **Iobs** son las intensidades calculadas y observadas, respectivamente.

Tabla 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.

H	K	L	Mult	Hw	ETA/M	2Theta/TOF	Icalc	Iobs
0	0	1	2	0.303822	0.911986	15.905	101.5	89.9
-2	0	1	2	0.353467	0.596256	30.21	7.9	3.6
2	0	0	2	0.358771	0.578218	31.027	476.9	439
0	0	2	2	0.366279	0.553908	32.128	346.5	330
1	1	0	4	0.392711	0.476691	35.627	106.3	141.8
-1	1	1	4	0.405156	0.443616	37.125	422.5	440.5
-2	0	2	2	0.407128	0.438525	37.356	422.8	429.1
2	0	1	2	0.424947	0.394115	39.368	55.1	58.3
1	1	1	4	0.442635	0.352435	41.256	555	569.7
-1	1	2	4	0.481878	0.26646	45.151	29.1	25.5
0	0	3	2	0.524606	0.180459	49.047	24.6	36.8
-2	0	3	2	0.530165	0.169737	49.533	11.2	13.2
1	1	2	4	0.560505	0.112849	52.11	2.5	2.7
2	0	2	2	0.561776	0.11052	52.216	90.8	100.5
-3	1	1	4	0.611133	0.023229	56.171	170.1	170
-1	1	3	4	0.629094	-0.007177	57.548	208.6	219.1
3	1	0	4	0.637977	-0.021971	58.218	2.3	1.5
-3	1	2	4	0.65283	-0.046362	59.323	25.1	6.8
-4	0	1	2	0.679777	-0.089566	61.281	9.7	8
-4	0	2	2	0.701573	-0.123578	62.822	64.7	47.5
4	0	0	2	0.728525	-0.164552	64.678	38.7	43.6
-2	0	4	2	0.72959	-0.166148	64.75	37.2	41.1
3	1	1	4	0.73566	-0.175206	65.161	129.5	134.1
1	1	3	4	0.754604	-0.203121	66.425	105.2	119.4
0	2	0	2	0.759854	-0.210761	66.772	64.4	72.3
0	0	4	2	0.766461	-0.220321	67.205	46.5	52.4
-3	1	3	4	0.766795	-0.220802	67.226	73.5	82.6
2	0	3	2	0.77765	-0.236366	67.932	1.4	1.2
-4	0	3	2	0.796192	-0.262567	69.119	0.6	0
0	2	1	4	0.796503	-0.263002	69.138	3.6	0

H	K	L	Mult	Hw	ETA/M	2Theta/TOF	Icalc	Iobs
4	0	1	2	0.853295	-0.340365	72.643	2.3	3.5
-1	1	4	4	0.860256	-0.349564	73.06	1.6	0.5
-2	2	1	4	0.893506	-0.392686	75.014	1.4	2.2
2	2	0	4	0.900972	-0.402187	75.444	58.6	76.8
0	2	2	4	0.911377	-0.415322	76.039	48.6	57
3	1	2	4	0.91591	-0.421004	76.297	6.2	4.9
-2	2	2	4	0.966309	-0.482641	79.089	69.9	78.3
-3	1	4	4	0.968318	-0.485041	79.198	2.3	2.6
-4	0	4	2	0.976847	-0.49518	79.657	30.5	32.9
2	2	1	4	0.989988	-0.510652	80.358	9	11.6
-2	0	5	2	1.034485	-0.561728	82.672	3	0
1	1	4	4	1.055468	-0.58513	83.732	6.9	1.2
4	0	2	2	1.074962	-0.606493	84.7	29.4	15.5
2	0	4	2	1.110759	-0.644799	86.436	28.2	16.5
0	2	3	4	1.125683	-0.660425	87.144	7	3.3
-2	2	3	4	1.133529	-0.668561	87.512	3.6	1.7
0	0	5	2	1.13418	-0.669233	87.543	0.4	0.2
-5	1	1	4	1.150093	-0.68556	88.282	55.6	27.7
-5	1	2	4	1.151313	-0.686802	88.339	1.5	0.7
2	2	2	4	1.178852	-0.714512	89.594	27.4	16.4

Tabla C.2. Datos de salida del programa Fullprof para el refinamiento de la estructura de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$. Difractograma de neutrones a baja temperatura.

H	K	L	Mult	Hw	2Theta/TOF	Icalc	Iobs
0	0	1	2	0.505927	12.609	71	67.8
-2	0	1	2	0.512433	24.089	86.6	85.5
2	0	0	2	0.48994	24.672	70.3	70.5
0	0	2	2	0.466065	25.375	10.5	10.4
1	1	0	4	0.466782	28.182	26.9	27.8
-1	1	1	4	0.475345	29.368	7.4	7.7
-2	0	2	2	0.52344	29.671	229.7	229
2	0	1	2	0.473131	31.1	38.6	40.1
1	1	1	4	0.460864	32.524	308.6	308.6
-1	1	2	4	0.480247	35.581	2.5	2.9
0	0	3	2	0.43504	38.47	14.6	16.4
-2	0	3	2	0.522196	39.049	0.9	1
1	1	2	4	0.45548	40.83	78.1	76.8
2	0	2	2	0.460786	40.923	23.3	23
-3	1	1	4	0.528347	44.174	71.7	72.5
-1	1	3	4	0.481962	45.02	242.4	245.1
3	1	0	4	0.501838	45.664	56.9	56.2
-3	1	2	4	0.565622	46.579	30.8	28.2

H	K	L	Mult	Hw	2Theta/TOF	Icalc	Iobs
-4	0	1	2	0.55929	48.136	8.2	9.7
-4	0	2	2	0.610179	49.334	52.8	50
-2	0	4	2	0.525166	50.499	0.5	0.6
4	0	0	2	0.525542	50.592	3	3.2
3	1	1	4	0.494623	50.783	137.9	143.4
1	1	3	4	0.454592	51.545	59.1	60.1
0	2	0	2	0.401248	51.896	94.7	97
0	0	4	2	0.419093	52.114	45.4	46.1
-3	1	3	4	0.604157	52.465	16.5	16.2
2	0	3	2	0.456768	52.651	18.9	18.6
0	2	1	4	0.414335	53.632	6.2	6.1
-4	0	3	2	0.664323	54.006	24.9	21.6
4	0	1	2	0.518939	56.353	2.7	2.5
-1	1	4	4	0.491745	56.482	20.2	19.2
-2	2	1	4	0.483316	57.995	26.6	28.8
2	2	0	4	0.464469	58.278	28.9	30
0	2	2	4	0.447915	58.627	5.6	5.7
3	1	2	4	0.506974	58.84	5.1	5.4
-2	2	2	4	0.523439	60.924	115.1	120.1
-3	1	4	4	0.646016	61.125	19.8	19.8
-4	0	4	2	0.719279	61.607	29.2	27.1
2	2	1	4	0.4722	61.748	21.3	19.7
-2	0	5	2	0.547059	63.426	0	0
1	1	4	4	0.469813	63.966	16.9	15.7
4	0	2	2	0.539821	64.845	64.9	66.7
2	0	4	2	0.472799	65.826	54.8	52.9
0	2	3	4	0.495741	66.421	11.1	12.7
0	0	5	2	0.430954	66.607	20.6	23.8
-2	2	3	4	0.577963	66.815	1	1.2
-5	1	1	4	0.670038	67.642	112.3	113.3
-5	1	2	4	0.72425	67.738	10.2	10.2
2	2	2	4	0.50519	68.119	19.8	18.9
3	1	3	4	0.540925	69.247	1.5	1.5
-1	1	5	4	0.524486	69.557	7.4	7.8
5	1	0	4	0.643282	70.506	1	1
-5	1	3	4	0.796441	70.789	7.5	8
-4	0	5	2	0.785439	71.634	4.3	4.5
-3	1	5	4	0.703399	72.042	99.6	101.3
-4	2	1	4	0.655994	73.474	8.2	8.4
-4	2	2	4	0.705095	74.411	51.4	49.3
-2	2	4	4	0.648126	75.334	1	0.9
4	2	0	4	0.635817	75.409	4	3.7
-6	0	2	2	0.812141	75.414	0.8	0.7
4	0	3	2	0.590374	75.651	2.9	2.8

H	K	L	Mult	Hw	2Theta/TOF	Icalc	Iobs
-6	0	1	2	0.754182	76.159	0.5	0.5
5	1	1	4	0.652607	76.186	2.4	2.4
0	2	4	4	0.562468	76.633	46.8	44.3
-5	1	4	4	0.88332	76.643	9.6	9.3
2	2	3	4	0.563552	77.07	16.3	16.7
-6	0	3	2	0.895082	77.513	0	0
-2	0	6	2	0.605378	77.856	41.1	44.7
1	1	5	4	0.519068	78.014	6.8	7.2
-4	2	3	4	0.777065	78.183	22.3	23.4
6	0	0	2	0.731475	79.725	35.3	34
4	2	1	4	0.651246	80.145	2.1	1.8
2	0	5	2	0.528306	80.554	0.1	0.1
3	1	4	4	0.608142	81.777	0.4	0.4
-6	0	4	2	0.998603	82.395	35.8	36.3
0	0	6	2	0.493224	82.431	20.5	20.5
1	3	0	4	0.470847	83.36	4.6	5
-4	0	6	2	0.882872	83.891	1.4	1.6
-1	3	1	4	0.494923	83.935	2.5	2.9
-1	1	6	4	0.601779	84.368	9.6	10.1
5	1	2	4	0.704499	84.513	4.1	4.2
-4	2	4	4	0.872403	84.687	35.4	36
-3	1	6	4	0.797063	85.096	0.6	0.6
-5	1	5	4	0.993018	85.138	27.3	27.2
1	3	1	4	0.49893	85.564	54	53.7
6	0	1	2	0.754618	86.027	7.6	8.1
-2	2	5	4	0.747238	86.306	0.1	0.1
-1	3	2	4	0.564785	87.279	0.1	0.1
4	2	2	4	0.708398	87.584	79.6	82.1
2	2	4	4	0.658319	88.476	68.3	64.3
4	0	4	2	0.685053	88.719	1.6	1.5
0	2	5	4	0.666219	89.191	22.6	21.3
-6	0	5	2	1.130097	89.986	6.9	6.4
1	3	2	4	0.575634	90.526	13.8	13
-3	3	1	4	0.704983	92.785	22.4	22.2
-1	3	3	4	0.673892	93.38	69	68.7
3	3	0	4	0.69039	93.839	11.8	11.7
-4	2	5	4	1.004359	93.889	6	5.9
1	1	6	4	0.633419	94.117	11.2	10.9
-2	0	7	2	0.731712	94.293	9.6	9.3
-3	3	2	4	0.76694	94.501	10.1	9.8
6	0	2	2	0.835728	95.05	8	8.1
5	1	3	4	0.812202	95.497	46.3	47.4
-5	1	6	4	1.150283	96.3	21.1	21.9
-7	1	2	4	1.09078	96.446	8.1	8.4

H	K	L	Mult	Hw	2Theta/TOF	Icalc	Iobs
3	1	5	4	0.737456	96.692	71.1	72.2
2	0	6	2	0.65956	97.441	0.2	0.2
-6	2	2	4	1.057811	97.532	1.7	1.7
3	3	1	4	0.72943	97.676	48.4	49.9
-7	1	3	4	1.184962	97.685	59.3	60.7
4	2	3	4	0.820699	97.763	3.1	3.2
-7	1	1	4	1.043271	97.992	9	9.2
-6	2	1	4	1.009333	98.261	1	1
1	3	3	4	0.70004	98.275	22.9	23
-4	0	7	2	1.049801	98.654	3.4	3.3
-3	3	3	4	0.874121	99.008	7.9	7.9
-6	2	3	4	1.153029	99.596	0.1	0.1
-2	2	6	4	0.907783	99.936	58.5	59.5
-6	0	6	2	1.316379	100.375	4.3	4.6
0	0	7	2	0.648385	100.476	2.5	2.7
-3	1	7	4	0.968215	100.694	0.4	0.5
-1	1	7	4	0.766908	101.61	20.8	22.1
-7	1	4	4	1.326174	101.738	0.1	0.1
6	2	0	4	1.01466	101.802	51.7	55
-1	3	4	4	0.831815	102.335	5.4	5.7
7	1	0	4	1.05328	102.36	8	8.5
2	2	5	4	0.82277	102.638	0.2	0.2
3	3	2	4	0.831778	104.383	2.9	2.7
-6	2	4	4	1.300075	104.511	53.5	51.1
0	2	6	4	0.85001	104.548	31.3	29.9
4	0	5	2	0.865719	104.558	2.9	2.8
-4	2	6	4	1.211257	106.051	2.7	2.1
-3	3	4	4	1.038234	106.435	6	4.9
6	0	3	2	1.003754	107.073	4.4	3.9
6	2	1	4	1.091698	108.278	9.9	10.7
-7	1	5	4	1.534158	108.746	1.1	1.2
1	3	4	4	0.895124	109.082	8.7	8.4
-8	0	2	2	1.363172	109.302	12.7	12.4
5	1	4	4	1.018251	109.598	16.7	16.2
7	1	1	4	1.143833	109.712	17.9	17.4
-8	0	3	2	1.464232	109.747	2.4	2.3
-5	1	7	4	1.418348	110.639	36.6	38.8
4	2	4	4	1.030767	111.135	3.3	3.7
-8	0	1	2	1.335065	111.807	6.6	6.8
-6	2	5	4	1.527934	112.499	9.5	9.7
-5	3	1	4	1.170291	112.671	58	59.5
-5	3	2	4	1.226848	112.767	3.3	3.3
-8	0	4	2	1.639846	113.166	2	2
1	1	7	4	0.891962	113.547	65.2	62.7

H	K	L	Mult	Hw	2Theta/TOF	Icalc	Iobs
-2	0	8	2	1.013139	114.099	4.1	4.3
-6	0	7	2	1.631431	114.121	2.9	3
3	3	3	4	1.026523	114.298	1.9	2.1
-1	3	5	4	1.085259	114.617	5.6	6.1
3	1	6	4	1.011021	115.107	10	10.6
5	3	0	4	1.194225	115.603	0.1	0.1
-5	3	3	4	1.362594	115.898	5.8	6.2
-4	0	8	2	1.393217	117.104	31.1	32.7
-3	3	5	4	1.307462	117.227	55.8	58.8
-2	2	7	4	1.22198	117.243	14.1	14.9
8	0	0	2	1.402576	117.43	17	17.7
6	2	2	4	1.2844	118.096	14.7	13.9
2	0	7	2	0.970593	118.124	0	0
-7	1	6	4	1.875774	119.18	0.5	0.4
-8	0	5	2	1.925985	119.814	2.3	2.1
-3	1	8	4	1.343188	120.323	0.7	0.8
7	1	2	4	1.372688	120.583	11.8	12.3
2	2	6	4	1.164201	120.825	0.6	0.6
5	3	1	4	1.32686	121.806	2.9	2.8
0	4	0	2	0.916769	122.117	29.5	29.1
-4	2	7	4	1.613276	122.235	4.9	4.8
-5	3	4	4	1.60909	122.33	6.5	6.4
0	0	8	2	1.035565	122.93	0.6	0.6
6	0	4	2	1.362867	123.188	5	4.9
-1	1	8	4	1.165538	123.289	23.6	23
0	4	1	4	0.977251	123.764	0.6	0.6
1	3	5	4	1.256172	123.928	5.9	6.2
-6	2	6	4	1.934091	124.264	7.7	8.2
0	2	7	4	1.257373	124.384	4.5	5
4	0	6	2	1.283954	124.982	11.9	13

Tabla C.3. Datos de salida del programa Fullprof para el refinamiento de la estructura de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$. Difractograma de neutrones a temperatura ambiente.

H	K	L	Mult	Hw	2Theta/TOF	Icalc	Iobs
0	0	1	2	0.506202	12.605	69.9	69.4
-2	0	1	2	0.503913	23.895	87.7	87.1
2	0	0	2	0.483774	24.524	71.3	70
0	0	2	2	0.462359	25.366	9.9	10
1	1	0	4	0.46874	28.141	26.3	26.6
-1	1	1	4	0.476807	29.31	6.5	6.6
-2	0	2	2	0.510476	29.474	213.2	214.2
2	0	1	2	0.467378	31.009	33.5	35.1
1	1	1	4	0.462206	32.501	288.7	289.2

H	K	L	Mult	Hw	2Theta/TOF	Icalc	Iobs
-1	1	2	4	0.478636	35.514	2.8	3.2
0	0	3	2	0.422789	38.457	13.6	14.2
-2	0	3	2	0.500878	38.861	1.3	1.3
1	1	2	4	0.454145	40.82	74.8	73.1
2	0	2	2	0.452061	40.872	20	19.5
-3	1	1	4	0.518547	43.932	58.6	59.2
-1	1	3	4	0.473141	44.947	217.5	219.4
3	1	0	4	0.493531	45.464	53.8	52.5
-3	1	2	4	0.551869	46.31	26.9	25
-4	0	1	2	0.522539	47.759	4.9	6.3
-4	0	2	2	0.570512	48.917	46.5	45.4
4	0	0	2	0.491091	50.271	2.3	2.5
-2	0	4	2	0.490386	50.316	0.4	0.4
3	1	1	4	0.485711	50.628	120.6	123.2
1	1	3	4	0.446791	51.541	51	52.5
0	2	0	2	0.401885	51.877	85.3	86
0	0	4	2	0.391176	52.095	38.5	39
-3	1	3	4	0.583235	52.183	14.4	14.5
2	0	3	2	0.440692	52.623	16.7	16.8
-4	0	3	2	0.619476	53.57	20.6	19.1
0	2	1	4	0.415221	53.612	6.5	6.1
4	0	1	2	0.486035	56.093	2.7	2.4
-1	1	4	4	0.470469	56.403	15.8	14.4
-2	2	1	4	0.486429	57.883	26.7	28.6
2	2	0	4	0.468098	58.187	24.1	24.7
0	2	2	4	0.448305	58.604	3.6	3.6
3	1	2	4	0.494995	58.725	2.3	2.4
-2	2	2	4	0.524288	60.795	94.7	97.3
-3	1	4	4	0.614075	60.835	16.7	17.2
-4	0	4	2	0.665448	61.163	20.5	20.1
2	2	1	4	0.475131	61.677	16.7	14.7
-2	0	5	2	0.492631	63.242	0.1	0
1	1	4	4	0.45024	63.964	13.1	12
4	0	2	2	0.506095	64.638	48.8	50.1
2	0	4	2	0.443859	65.812	42.7	43
0	2	3	4	0.492886	66.395	9.2	10.6
0	0	5	2	0.377923	66.583	15.6	17.2
-2	2	3	4	0.573863	66.67	1	1.1
-5	1	1	4	0.626323	67.175	83	83.4
-5	1	2	4	0.677932	67.225	8.1	8.2
2	2	2	4	0.505884	68.067	13.9	13.2
3	1	3	4	0.522765	69.162	1.1	1
-1	1	5	4	0.484529	69.469	4.8	5.2
5	1	0	4	0.600906	70.092	2.5	2.7

H	K	L	Mult	Hw	2Theta/TOF	Icalc	Iobs
-5	1	3	4	0.745212	70.238	4.2	4.5
-4	0	5	2	0.717794	71.179	3.8	4.4
-3	1	5	4	0.65588	71.741	71.8	73.7
-4	2	1	4	0.647858	73.165	4.4	4.8
-4	2	2	4	0.693741	74.067	39.4	36.5
-6	0	2	2	0.728496	74.734	0.6	0.5
4	2	0	4	0.628657	75.137	2.1	1.9
-2	2	4	4	0.635548	75.173	0.3	0.3
4	0	3	2	0.552239	75.486	3.5	3.2
-6	0	1	2	0.671547	75.534	0.1	0.1
5	1	1	4	0.610524	75.824	2	2
-5	1	4	4	0.823654	76.061	6	6
0	2	4	4	0.552371	76.602	34.9	33.6
-6	0	3	2	0.808668	76.786	0.1	0.1
2	2	3	4	0.559657	77.032	14.5	14.6
-2	0	6	2	0.524594	77.661	29.2	31
-4	2	3	4	0.759783	77.807	18.3	19.1
1	1	5	4	0.481602	78.012	4.5	4.6
6	0	0	2	0.64985	79.158	21.7	21.7
4	2	1	4	0.643045	79.91	2.4	2.2
2	0	5	2	0.48062	80.549	0	0
-6	0	4	2	0.905667	81.623	23	21.7
3	1	4	4	0.580039	81.715	0.5	0.5
0	0	6	2	0.407661	82.398	13.8	14.1
1	3	0	4	0.471677	83.31	3.3	3.9
-4	0	6	2	0.79521	83.415	0.9	1
-1	3	1	4	0.495935	83.875	0.8	0.9
5	1	2	4	0.66083	84.198	1.3	1.4
-1	1	6	4	0.536686	84.267	7.6	7.7
-4	2	4	4	0.845785	84.279	21.6	22.1
-5	1	5	4	0.92002	84.521	18.5	18.8
-3	1	6	4	0.72818	84.774	0.1	0.1
6	0	1	2	0.674283	85.516	7.1	7.2
1	3	1	4	0.499997	85.521	39.5	39.7
-2	2	5	4	0.721777	86.125	0.1	0.1
-1	3	2	4	0.56564	87.209	0.3	0.3
4	2	2	4	0.697047	87.381	53.6	55.4
2	2	4	4	0.646633	88.448	47.7	44.8
4	0	4	2	0.638191	88.585	1.3	1.2
0	2	5	4	0.644095	89.153	16.9	15.4
-6	0	5	2	1.02482	89.166	3.8	3.4
1	3	2	4	0.57662	90.488	13.5	12.7
-3	3	1	4	0.709607	92.586	13.1	13.1
-1	3	3	4	0.67286	93.298	49.8	50.3

H	K	L	Mult	Hw	2Theta/TOF	Icalc	Iobs
-4	2	5	4	0.963767	93.442	4.8	4.9
3	3	0	4	0.695695	93.665	11.4	11.6
-2	0	7	2	0.617479	94.074	5.1	5.1
1	1	6	4	0.572275	94.113	7.4	7.4
-3	3	2	4	0.769238	94.274	7	7
6	0	2	2	0.755068	94.585	5.5	5.5
5	1	3	4	0.763628	95.217	26.6	27.2
-7	1	2	4	0.98627	95.563	7.7	8.3
-5	1	6	4	1.056609	95.633	12.4	13.5
3	1	5	4	0.694767	96.646	43.6	43.9
-7	1	3	4	1.075947	96.739	31.1	32.1
-6	2	2	4	1.008448	96.854	0.7	0.8
-7	1	1	4	0.940086	97.166	5.9	6.2
2	0	6	2	0.587896	97.443	0.1	0.1
3	3	1	4	0.734014	97.523	33	34.9
4	2	3	4	0.803569	97.587	4	4.3
-6	2	1	4	0.963128	97.634	0.2	0.2
-4	0	7	2	0.932532	98.132	1.8	1.9
1	3	3	4	0.69931	98.241	14.5	15.3
-3	3	3	4	0.871847	98.751	4.2	4.7
-6	2	3	4	1.097044	98.862	0.1	0.1
-6	0	6	2	1.189506	99.484	1.7	1.8
-2	2	6	4	0.863332	99.727	37.3	38.1
-3	1	7	4	0.869077	100.332	0.1	0.1
0	0	7	2	0.528345	100.431	1.8	1.9
-7	1	4	4	1.207267	100.717	0.1	0.1
6	2	0	4	0.968825	101.218	28.1	29.4
-1	1	7	4	0.669603	101.487	12.3	12.7
7	1	0	4	0.949297	101.581	2	2
-1	3	4	4	0.825886	102.236	4.4	4.2
2	2	5	4	0.798954	102.618	0	0
-6	2	4	4	1.232373	103.708	30.5	27.2
3	3	2	4	0.834136	104.25	1	0.9
4	0	5	2	0.804225	104.445	1	0.9
0	2	6	4	0.809653	104.498	18.5	16
-4	2	6	4	1.149044	105.543	1.2	1.1
-3	3	4	4	1.028	106.138	5.3	5.3
6	0	3	2	0.917553	106.634	0.9	0.9
-7	1	5	4	1.395989	107.625	0.4	0.4
6	2	1	4	1.043121	107.726	9.5	9.9
-8	0	2	2	1.194119	108.118	5.4	5.6
-8	0	3	2	1.291143	108.486	0.6	0.6
7	1	1	4	1.035966	108.963	8.3	8.1
1	3	4	4	0.889805	109.048	5.4	5.3

H	K	L	Mult	Hw	2Theta/TOF	Icalc	Iobs
5	1	4	4	0.958936	109.339	12.8	12.5
-5	1	7	4	1.289829	109.876	17.2	18.4
-8	0	1	2	1.16426	110.676	4.8	5.1
4	2	4	4	1.003746	110.975	1.9	2
-6	2	5	4	1.43967	111.598	5.2	5.4
-8	0	4	2	1.453676	111.801	1.1	1.2
-5	3	1	4	1.157521	112.171	33.9	36.2
-5	3	2	4	1.210115	112.22	2.9	3.1
-6	0	7	2	1.46411	113.097	1.8	1.8
1	1	7	4	0.799166	113.539	36.3	34.9
-2	0	8	2	0.851818	113.827	1.7	1.8
3	3	3	4	1.024519	114.177	0.5	0.6
-1	3	5	4	1.069574	114.492	2.2	2.6
3	1	6	4	0.945931	115.073	7.2	8.8
5	3	0	4	1.182036	115.136	0.9	1
-5	3	3	4	1.337579	115.289	1.9	2.3
8	0	0	2	1.224106	116.32	8.6	9.2
-4	0	8	2	1.224383	116.474	15.5	16.2
-3	3	5	4	1.283118	116.871	32.3	32.8
-2	2	7	4	1.146621	116.98	7.4	7.4
6	2	2	4	1.22768	117.553	8.4	7.5
-7	1	6	4	1.698656	117.892	0.1	0.1
2	0	7	2	0.865754	118.13	0	0
-8	0	5	2	1.709555	118.288	1.7	1.5
7	1	2	4	1.25248	119.827	9.1	7.3
-3	1	8	4	1.19227	119.868	0.7	0.6
2	2	6	4	1.120442	120.809	0.2	0.2
5	3	1	4	1.311488	121.358	1	1
-4	2	7	4	1.511011	121.608	2.7	2.7
-5	3	4	4	1.568285	121.628	3.2	3.2
0	4	0	2	0.912051	122.045	18.9	19.2
6	0	4	2	1.257669	122.737	2.4	2.4
0	0	8	2	0.868992	122.86	0.2	0.2
-1	1	8	4	1.018065	123.12	11.7	12
-6	2	6	4	1.804431	123.19	2.7	2.8
0	4	1	4	0.973	123.689	1.1	1.2
1	3	5	4	1.241206	123.889	2.3	2.7
0	2	7	4	1.186022	124.311	2.9	3.3
4	0	6	2	1.194365	124.875	6.2	6.6

Tabla 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.

H	K	L	Mult	Hw	ETA/M	2Theta/TOF	Icalc	Iobs
0	0	3	2	0.541921	14.425	85.1	82.7	
0	0	6	2	0.628282	29.085	491.6	521.6	
1	0	1	6	0.663086	34.904	278	234.9	
0	1	2	6	0.669364	35.942	939.7	1009.7	
1	0	4	6	0.693284	39.863	375.6	368.1	
0	1	5	6	0.710245	42.604	18.2	2.1	
0	0	9	2	0.720553	44.252	28.6	29.8	
1	0	7	6	0.752781	49.309	52.8	3.3	
0	1	8	6	0.778089	53.17	226.2	267.4	
0	0	12	2	0.826704	60.29	19.3	0	
1	0	10	6	0.83702	61.748	79.1	87.9	
1	1	0	6	0.838175	61.91	133.3	157.3	
1	1	3	12	0.85278	63.939	9.8	0	
0	1	11	6	0.871145	66.435	3.7	1	
1	1	6	12	0.896912	69.833	87.6	79	
0	2	1	6	0.922476	73.084	9.2	0	
2	0	2	6	0.927528	73.712	36.8	18.7	
0	2	4	6	0.947965	76.206	21.2	15.8	
1	0	13	6	0.951293	76.605	1.6	1.2	
0	0	15	2	0.961081	77.767	1.6	0	
2	0	5	6	0.963565	78.059	1.9	0	
1	1	9	12	0.973485	79.214	10.4	7.9	
0	1	14	6	0.999133	82.121	15.5	8.1	
0	2	7	6	1.00659	82.944	4	2.1	
2	0	8	6	1.034767	85.969	18.1	17.8	



Universitat Autònoma de Barcelona