

**SÍNTESI I CHARACTERITZACIÓ
DE $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$**

Aquest capítol descriu la síntesi, la caracterització i la cristal·loquímica del primer òxid mixt de coure i plata. L'obtenció d'aquest òxid representa l'assoliment d'un dels objectius principals d'aquest treball.

Com ja s'ha esmentat en la introducció no existeix cap referència prèvia de la síntesi de cap òxid mixt de coure i plata, fet que ens va fer qüestionar la compatibilitat d'aquests dos metalls. Tanmateix, segons la seva posició en la taula periòdica hom pensaria que, pertanyent al mateix grup, el seu comportament hauria de ser semblant. A més a més, a la natura existeixen compostos d'ambdós cations, si bé en general són dissolucions sòlides d'halurs ¹⁷ o sulfurs (Stromeyerita, AgCuS ^{14,51}; Jalpatita, Ag_3CuS_2 ¹⁵) de Ag^+ i Cu^+ .

Com s'ha vist en el capítol anterior, la síntesi d'aquest compost no ha estat possible mitjançant la combinació de l'oxidació d'un dels metalls en presència d'ions de l'altre en hidròxids fosos. En fer servir un ànode de plata com a font de Ag (I), aquesta formava un òxid de plata estable que no interaccionava amb el coure. El mateix passava en fer servir l'oxidació anòdica del coure com a font de cations coure, ja que en afegir una sal de plata en els hidròxids fosos també precipitava immediatament aquest mateix òxid de plata.

Per la síntesi de l'òxid de coure i plata per coprecipitació àcid base hem fet servir dues aproximacions al problema desenvolupades en paral·lel, però que es presenten a continuació separatament: la coprecipitació en hidròxids fosos i la coprecipitació en medi aquós.

4.1 COPRECIPITACIÓ D'UN ÒXID DE Cu i Ag EN HIDRÒXIDS FOSOS

Com en la resta d'experiments la barreja d'hidròxids fosos utilitzada ha estat l'eutèctit equimolar amb punt de fusió de 170°C de NaOH/KOH .

En aquest medi el coure (II) és soluble, al contrari que la plata (I) que precipita només afegir-la al medi. Això ens va portar a considerar més adient un procediment de síntesi consistent en l'addició d'una sal de plata sobre una dissolució saturada de Cu(II) .

Una barreja equimolar de NaOH (8.32g) i KOH (11.68g) va ser escalfada en un bany de sorra a 185°C durant dotze hores. Passat aquest període de temps afegim $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i AgNO_3 en quantitats estequiomètriques (0.55g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i 0.39g de AgNO_3).

En primer lloc afegim la sal de coure, que es dissol totalment quedant la dissolució de color blau. A continuació afegim la sal de plata i immediatament apareix un precipitat. Deixem la reacció durant 22-24 hores. Passat aquest període de temps apaguem la manta calefactora i un cop la mescla s'ha refredat, dissolem els hidròxids, que han solidificat, afegint-hi aigua desionitzada.

La dissolució resultant encara és de color blau, fet que ens indica la presència de coure (II) sense reaccionar. El precipitat negre obtingut, es filtra al buit amb un filtre de tefló (els hidròxids reaccionen amb els de nitrat de cel·lulosa), rentem amb aigua fins a pH neutre i deixem assecar al buit.

La figura 4.1 ens mostra el difractograma de raigs X del producte obtingut. En aquest s'observa la presència de CuO, Ag i una fase que no apareix en els fitxers de difracció en pols (PDF).

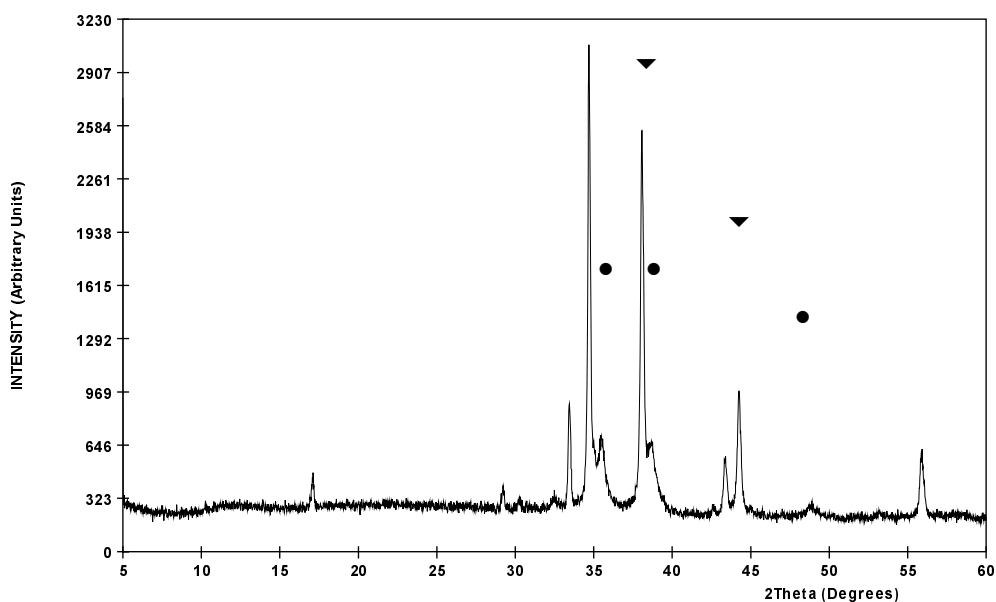


Figura 4. 1 Difractograma de RX del sòlid obtingut per coprecipitació de sals de coure i plata en NaOH/KOH fosos (▼ Ag (PDF Number 040783), ● CuO (PDF Number 410254)). Els pics sense marcar corresponen a una nova fase.

La naturalesa química d'aquestes fases va ser estudiada per anàlisi d'energia dispersiva de raigs X, on vàrem trobar la presència de petits microcristalls molt fins que només contenien coure (CuO), altres que només contenien plata (Ag) i cristalls que contenien coure i plata alhora. Això va ser la primera indicació de que aquesta nova fase trobada era un nou òxid de coure i plata.

La caracterització completa d'aquest compost es presenta en el punt 4.3 d'aquest capítol.

La plata metàl·lica present en el medi de reacció prové de la descomposició tèrmica de l'òxid. Aquesta descomposició no pot ser evitada totalment en aquest medi (hidròxids fosos), ja que la temperatura de fusió de l'eutèctic de NaOH/KOH és superior a la temperatura a la qual els òxids de plata descomponen.

Per tal de poder aïllar una mostra més pura d'aquesta nova fase de coure i plata, es va combinar aquest mètode de síntesi de precipitació amb l'electroquímica. Amb aquesta darrera modificació de l'experiment només es pretenia la reoxidació de la plata metàl·lica que es formés per descomposició

tèrmica, i per tant la coprecipitació de la nova Ag(I) formada amb el Cu(II) present en el medi.

Així doncs el mètode seguit va consistir en aplicar el potencial corresponent a l'oxidació de la plata metàl·lica a plata (I) en un elèctrode de platí, amb la intenció d'aconseguir que el sòlid format al voltant de l'elèctrode de platí (ànode) no contingués tanta quantitat de plata metàl·lica.

Vam fer servir una cel·la de tres elèctrodes on l'elèctrode de referència era una placa de Au i tant el de treball com el contraelèctrode eren de Pt. Vam aplicar un potencial a l'elèctrode de treball de 150mV vs. Au.

En caracteritzar el producte obtingut vam obtenir la mateixa fase de coure i plata que sense passar corrent i, si bé encara s'obtenia plata metàl·lica, aquesta es trobava en menor quantitat.

La modificació del mètode de coprecipitació en hidròxids fosos amb l'aplicació d'un potencial oxidant, redueix la quantitat de plata metàl·lica com a impuresa però no l'elimina. D'altra banda aquesta modificació, va donar en alguns experiments una altra impuresa, NaCuO_2 . Aquest òxid implica l'oxidació del Cu (II) a Cu (III), i teòricament, si observem el voltamperograma cíclic d'un ànode de coure (veure fig. 3.14 del capítol anterior) el potencial al qual es dona aquest procés és molt més alt que l'aplicat en aquests experiments (150mV). El NaCuO_2 ha estat prèviament sintetitzat en hidròxids fosos per altres autors⁵⁰ i també ha requerit l'oxidació electroquímica dels productes de partida.

Paral·lament, vàrem trobar un mètode més senzill per sintetitzar el producte desitjat de forma molt més pura, com a única fase present, per coprecipitació en medi aquós, que s'explicarà en el punt següent d'aquest capítol, i per tant va ser aquest mètode sintètic el més efectiu.

Cal dir però, que els hidròxids fosos semblen ser fins al moment un possible medi per al creixement de cristalls necessaris per la resolució de l'estructura mitjançant difracció de RX de monocristall, ja que ha estat en aquest medi on hem aconseguit créixer cristalls de mida suficient (regletes de fins a 0.5mm x 0.05mm), però que fins al moment no han tingut la cristal·linitat necessària com per obtenir dades de difracció de monocristall de prou qualitat.

4.2 COPRECIPITACIÓ D'UN ÒXID DE Cu i Ag EN MEDI AQUÓS

És ben conegut que la precipitació d'ions dels metalls de transició en medi bàsic produeix els corresponents hidròxids que, en molts casos, poden ser convertits en òxids amb relativa facilitat mitjançant un tractament tèrmic. En el cas del coure, l'hidròxid $\text{Cu}(\text{OH})_2$ és, de fet, poc estable i evoluciona espontàniament envers l'òxid negre CuO ⁵², mentre que en el cas de la plata, el tractament en medi bàsic dóna lloc directament a la precipitació de l'òxid Ag_2O ¹⁸.

La coprecipitació de coure i plata en medi bàsic es presentava doncs com a un dels mètodes interessants i simples a assajar. Aquesta via implicava l'ús d'un medi amb característiques molt diferents respecte als hidròxids fosos: una temperatura de treball més baixa (temperatura ambient) i un medi menys bàsic. Degut a l'avantatge de treballar a temperatura ambient, evitant tota possibilitat de descomposició dels òxids de plata, i sobretot per la simplicitat del mètode vàrem dur a terme la síntesi per coprecipitació en medi aquós.

El productes de partida han estat els corresponents nitrats: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.77g, 3.2mmols) (Merck, p.a. 99.5%), AgNO_3 (0.52g, 3.1mmols) (Panreac, p.a., 99.8%). Es dissolen ambdues sals amb agitació en quantitats estequiomètriques en la quantitat mínima d'aigua destil·lada (2ml). Aquesta dissolució s'afegeix a 4ml d'una dissolució 3M de NaOH (Panreac, p.a., 97%) amb forta agitació, per evitar la formació de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (sòlid blau) i afavorir el contacte entre els dos cations. L'addició de la base provoca la precipitació d'un sòlid verd-marronós. Aquest precursor, bàsicament $\text{Cu}(\text{OH})_2$ i Ag_2O amorf (veure figura 4.2A), es deixa en agitació durant un període de 6-12 hores per aconseguir el seu envelliment. Durant aquest envelliment és aconsellable afegir aigua al medi de reacció, ja que sinó es formen carbonats degut a l'absorció de CO_2 ambiental. El precursor esdevé espontàniament negre, es filtra al buit i es renta amb aigua destil·lada fins a pH neutre. Es deixa assecat. El mateix precursor pot ser també envellit, un cop filtrat, escalfant-lo a temperatures baixes 50-170°C en una estufa durant 6-12 hores.

La mateixa síntesi s'ha dut a terme multiplicant les quantitats fins a 3 vegades sense problemes, si bé s'ha de tenir en compte la importància de

l'agitació del medi de reacció a l'hora d'escalar el procés per afavorir una bona mescla entre els reactius inicials, i evitar la formació dels òxids/hidròxids separats dels dos metalls.

La figura 4.2 mostra els difractogrames de raigs X de les mostres obtingudes a) sense envellir (precursor) i b) envellida a 100°C. El difractograma de la mostra envellida a 100°C no difereix de l'obtingut per a mostres envellides a temperatures inferiors. D'altra banda aquest difractograma ens indica que efectivament es forma la mateixa fase que en els hidròxids fosos. En el cas de les mostres escalfades a temperatures baixes no es detecten impureses al difractograma de RX, mentre que a temperatures superiors a 170°C es comencen a detectar traces de plata metàl·lica.

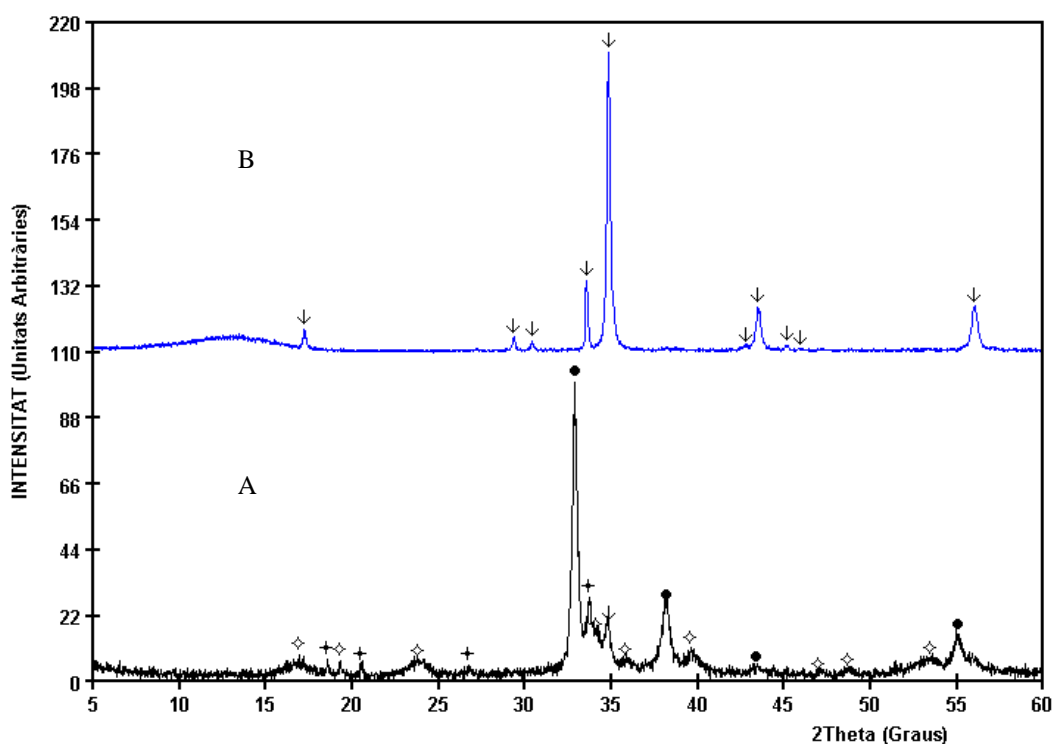


Figura 4. 2 Difractograma de RX del producte obtingut per coprecipitació de AgNO_3 i $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en medi aquós A) precursor no envellit i B) precursor escalfat a 100°C. El difractograma B correspon al del nou òxid $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$. (● $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ (PDF Number 260339), ◊ Ag_2O (PDF Number 411104), ✦ $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (PDF Number 350505), ↓ $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$)

La caracterització completa del nou compost obtingut, $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, així com la seva estructura cristal·lina serà discutida en els apartats 4.3 i 4.4 del present capítol.

4.2.1. Síntesi hidrotermal

S'han fet intents de creixement de monocristalls mitjançant el mètode de síntesi hidrotermal a baixa temperatura. En aquestes condicions, podem aconseguir fer una reacció en medi aquós a temperatures superiors a 100°C . Hom preveuria que si aquesta temperatura fos suficient per a redissoldre el sòlid que es forma en medi bàsic, aquest podria precipitar de forma molt més lenta i el compost obtingut tindria una més elevada cristal·linitat.

S'han realitzat dues síntesi hidrotermals en tub segellat de Pyrex. En una s'han emprat les mateixes quantitats de nitrats de coure i plata i de NaOH que en la síntesi per precipitació en medi aquós. Mentre que en l'altra, la concentració dels metalls era la meitat. Els dos tubs es van escalfar en una estufa a 120°C durant 137 hores.

Els difractogrames de RX dels productes obtinguts ens indiquen l'obtenció de la mateixa fase. Es tracta però, de mostres en forma de pols amb molt poca cristal·linitat, lluny de contenir monocristalls.

4.2.2 Assaig de creixement de cristalls per evaporació d'una dissolució amoniacal

Existeix a la bibliografia algun exemple d'obtenció de monocristalls d'òxids per coprecipitació en medi bàsic. Un exemple d'aquest mètode és la síntesi de monocristalls de Ag_2PbO_2 ⁵³⁻⁵⁵. Aquest es basa en la utilització d'un agent precipitant i complexant alhora com és l'amoníac, que a més té un punt d'ebullició relativament baix, i que per tant permet una evaporació lenta (a temperatura ambient) de l'agent complexant, fet que provoca una precipitació de manera molt més lenta que quan es fa una addició de la base. Una metodologia semblant es va aplicar al cas de l'òxid de coure i plata. Es varen pesar 0.3548g

de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i 0.2472g de AgNO_3 . Es van dissoldre en 2ml d'aigua i vam afegir 8ml de NH_3 al 30%. S'obté així una dissolució de color blau que conté els aminocomplexes corresponents de $\text{Cu}(\text{II})$ i $\text{Ag}(\text{I})$. En deixar evaporar la dissolució a l'aire, es forma un sòlid de color blau elèctric. El difractograma d'aquest sòlid (veure fig. 4.3) ens mostra que en aquest cas no es forma l'òxid desitjat $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, sinó que obtenim només una barreja de nitrat de diaminplata i un hidròxid complex de coure. A més a més apareix també nitrat amònic com a residu, degut a que es va deixar evaporar la dissolució fins a sequedat.

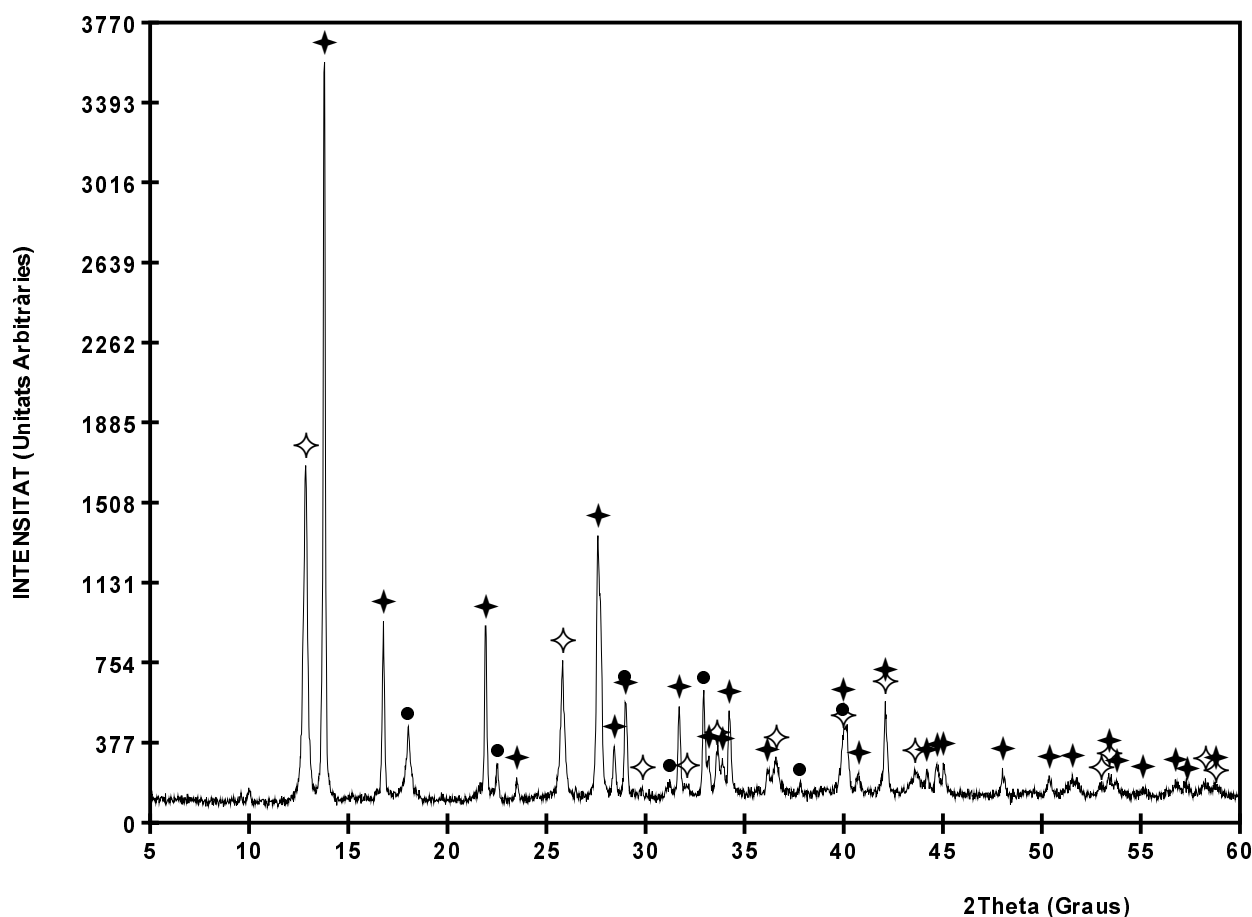


Figura 4. 3 Difractograma del sòlid obtingut per evaporació d'una dissolució amoniacal amb $\text{Cu}(\text{II})$ i $\text{Ag}(\text{I})$. \diamond $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ (PDF Number 751779) \star $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$ (PDF Number 790982) \bullet NH_4NO_3 (PDF Number 701443)

4.3 CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$

A continuació es descriurà la caracterització química i cristal·logràfica d'aquest nou compost, comuna a les mostres obtingudes en hidròxids fosos i per coprecipitació en medi aquós. En alguns casos s'observaran diferències que poden ser explicades per les impureses de Ag o Ag_2O que presenten les mostres sintetitzades pel primer mètode.

4.3.1 Anàlisi de l'estequiometria catiònica

L'anàlisi de la composició catiònica del nou òxid de coure i plata s'ha dut a terme mitjançant dues tècniques: Absorció atòmica, que s'ha fet servir com a tècnica quantitativa i l'EDX, com a tècnica de microanàlisi qualitativa.

4.3.1.1 Anàlisi per Absorció Atòmica

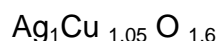
Les anàlisis que es presenten a continuació corresponen a la mostra amb una puresa més elevada segons el difractograma de pols de RX obtinguts, és a dir la sintetitzada en medi aquós. La que aquí es presenta va ser envellida a 90°C .

L'anàlisi d'ambdós cations va ser realitzada per duplicat en mostres dissoltes en àcid nítric al 1%. El blanc consisteix en una dissolució al 1% en HNO_3 . Els resultats es presenten a la següent taula.

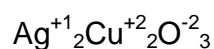
Taula 4. 1 Resultats de les anàlisis de Ag i Cu realitzades per absorció atòmica per una mostra sintetitzada per coprecipitació en medi aquós i tractada a 90°C.

MOSTRA	CONTINGUT EN Ag	CONTINGUT EN Cu
BLANC	<0.03ppm	<0.04ppm
MOSTRA 1	29.1ppm	17.8ppm
MOSTRA 2	29.7ppm	18.6ppm
VALOR PROMIG	29.4ppm	18.2ppm

A partir dels percentatges de coure i plata i, suposant l'absència d'altres metalls, obtenim per diferència un contingut d'oxigen de 13.08%. Com veurem més endavant, aquest valor coincideix adequadament amb l'obtingut a partir dels resultats de les anàlisis termogravimètriques. D'acord amb aquests percentatges la fórmula empírica d'aquest compost seria:



Tenint en compte que hem afegit plata (I) i coure (II) en quantitats estequiomètriques, semblaria lògic, considerar que l'estequiometria del compost dins l'error experimental correspon a la fórmula:



4.3.1.2 Anàlisi per EDX

Aquesta tècnica ens ha permès d'assegurar-nos de la presència simultània de Cu i Ag en tots els cristalls. Per tal de poder emprar aquesta tècnica de manera quantitativa es requereix d'un patró que sigui prou semblant per tal de poder menysprear els efectes d'absorció dels diferents compostos. En aquest cas doncs, caldria un òxid de coure i plata d'estequiometria coneguda com a patró. Donat que no existeix cap precedent d'aquest tipus, hem realitzat només

una anàlisi qualitativa, per determinar l'homogeneïtat de la mostra en quant a la composició catiònica per comparació d'espectres de diferents monocristalls.

Vàrem analitzar amb aquesta tècnica entre 20 i 30 cristalls de cada mostra, dispersada sobre reixetes d'alumini.

En primer lloc, en les mostres sintetitzades en hidròxids fosos apareixen força cristalls que només contenen plata, cristalls que només contenen coure i d'altres que contenen ambdós metalls.

En la figura 4.4 es presenten imatges de cristalls típics amb el corresponent espectre d'EDX. Els cristalls que només contenen coure o plata són petites partícules, mentre que els cristalls que contenen els dos metalls alhora presenten una morfologia de regle. El pic a 1.25 keV correspon en tots els casos a l'alumini de la reixeta i del portamostres.

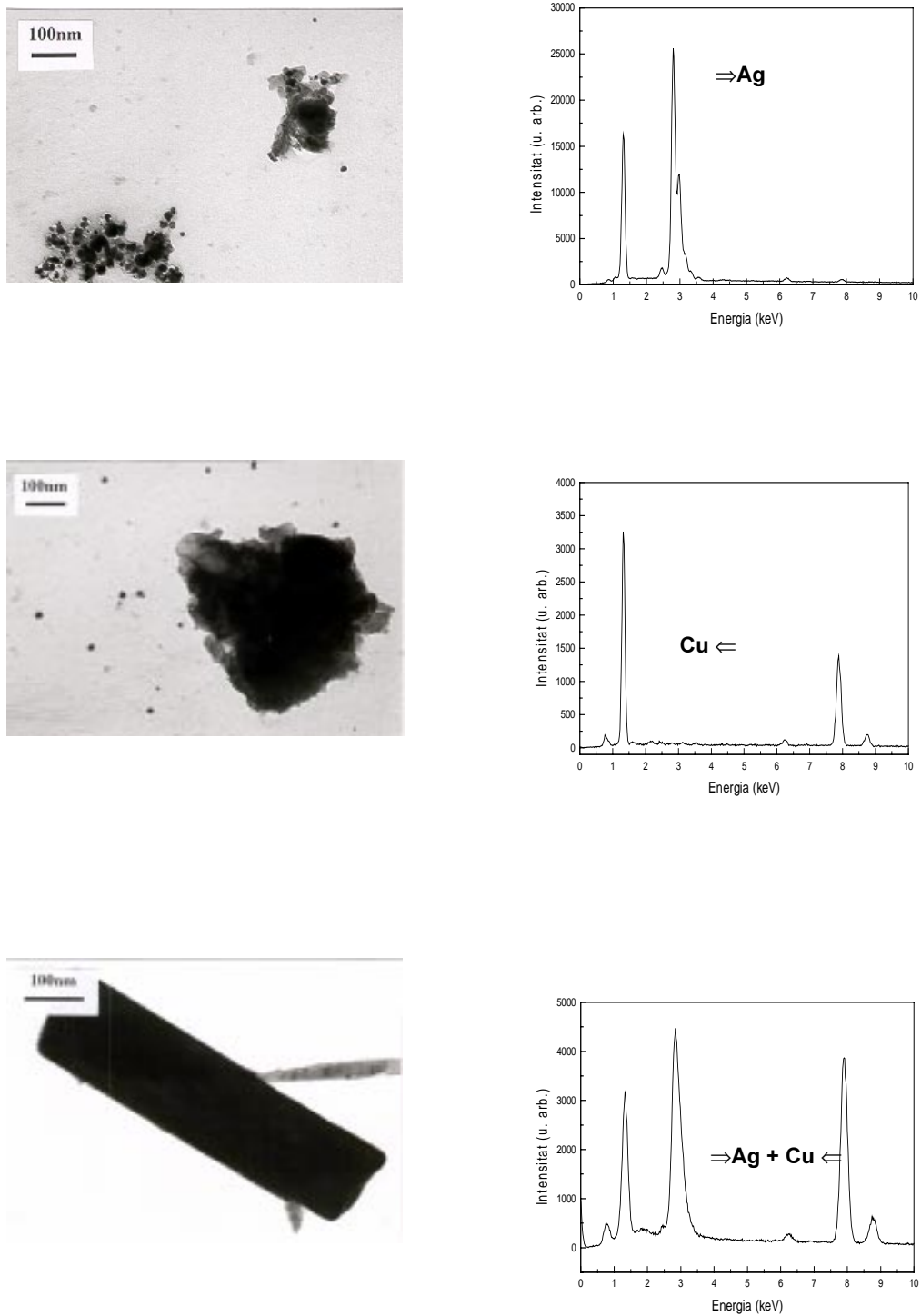


Figura 4. 4 Espectres de EDX de diferents cristalls d'una mostra sintetitzada en hidròxids fosos amb la imatge corresponent. El pic a 1.25keV correspon a l'alumini de les reixetes.

L'heterogeneïtat de les mostres obtingudes en hidròxids fosos concorda amb els resultats de difracció de RX en pols, que ja detectaven la presència de Ag i CuO com impureses.

En el cas de la mostra sintetitzada en medi aquós el 99% dels cristalls, de totes les morfologies (pols, quadrats, irregulars, plaquetes, etc.), contenen Cu i Ag alhora. Encara que en difracció de RX de pols no s'observa la presència de CuO, existeix una pols molt prima i en molt poca quantitat d'aquest compost que s'observa per l'anàlisi de EDX. La figura 4.5 presenta un exemple de l'espectre obtingut per un microcristall.

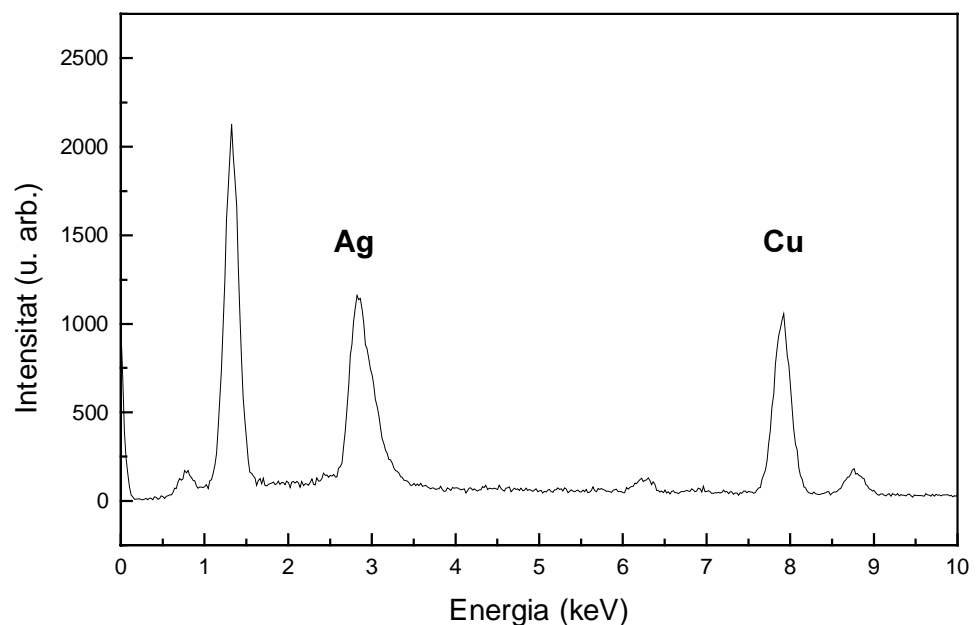


Figura 4. 5 Espectre típic d'energia de RX dispersada per un cristall de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ sintetitzat per coprecipitació en medi aquós.

La proporció Cu/Ag trobada a partir de les intensitats relatives dels pics observats en l'espectre és constant en totes les anàlisis realitzades. A la taula 4.2 es mostren els resultats per a l'anàlisi d'un grup de cristalls. A la última fila apareix el valor promig de la constant de proporcionalitat entre les intensitats de pic del coure i la plata, K_{CuAg} , i la seva desviació estàndard ($K_{\text{CuAg}}:1.3(1)$).

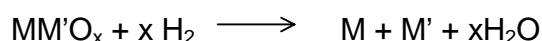
Aquests valors es faran servir més endavant per a trobar la proporció Cu/Ag en altres òxids mixtes de coure i plata.

Taula 4. 2 Relació d'intensitats dels pics corresponents al coure i la plata en l'espectre de EDX de diferents microcristalls de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$. La intensitat del coure ha estat corregida restant-li el valor promig de la intensitat trobada en un blanc (reixeta sola)

Intensitat Ag	Intensitat Cu	Intensitat Cu corregida	K(CuAg)
5427	4950	4584	1.184
5680	4657	4291	1.324
8580	6565	6199	1.384
7486	5932	5566	1.345
7732	7550	7184	1.076
17669	12237	11871	1.488
11779	9409	9043	1.303
11481	9336	8970	1.280
4922	4327	3961	1.243
9025	7229	6863	1.315
9341	7763	7397	1.263
15528	11817	11451	1.356
11113	9526	9160	1.213
18111	14163	13797	1.313
5571	4640	4274	1.303
17299	13447	13081	1.322
4149	3544	3178	1.306
13794	11076	10710	1.288
15783	12707	12341	1.279
	KCuAg		1.294
	desviació estàndard		0.13

4.3.2 Anàlisi del contingut en oxigen

En realitzar una termogravimetria de la mostra en una atmosfera reductora (Ar/H_2 , 5% v.v.), es produeix la reducció de la mateixa segons la següent reacció:



En aquestes condicions, la pèrdua de pes corresponent a l'aigua ens dona directament el contingut d'oxigen a l'òxid inicial. Es necessari però assegurar-se de la naturalesa dels productes finals així com de que l'aigua és l'únic component volàtil. En el nostre cas, i com calia esperar, els difractogrames de RX dels residus de les anàlisis termogravimètriques han indicat que aquests contenen coure i plata metàl·lics.

Vàrem analitzar tant les mostres sintetitzades en medi aquós com les obtingudes en hidròxids fosos. A mode de comparació també vàrem sotmetre al mateix tractament tèrmic una barreja dels òxids Ag_2O i CuO comercials. En tots els casos el tractament tèrmic ha consistit en una rampa d'escalfament a $2^\circ\text{C}/\text{min}$ fins a una temperatura màxima de 500°C , la qual es mantenia durant una hora abans de refredar la mostra (figura 4.6).

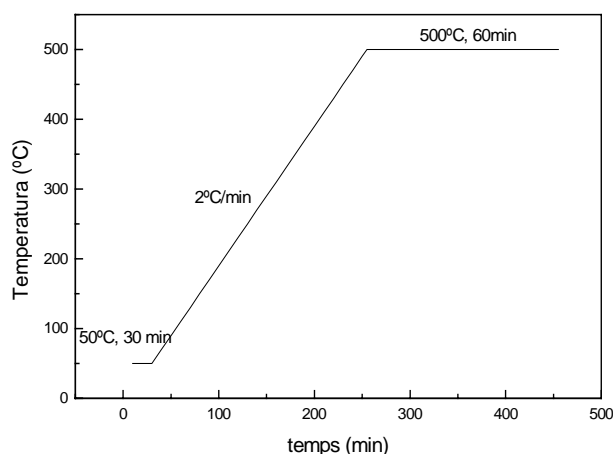


Figura 4. 6 Programa de temperatura utilitzat en l'anàlisi termogravimètrica de les mostres de coure i plata.

En primer lloc presentem el termograma obtingut per a la barreja dels òxids Ag_2O i CuO comercials en relació molar 1:2 (figura 4.7) en atmosfera dinàmica d' Ar/H_2 . S'hi observen bàsicament dos processos molt ben diferenciats, l'un amb pèrdua de pes al voltant dels 100°C corresponent a la desoxigenació del Ag_2O i l'altre amb un tant per cent de pèrdua de pes més elevat que s'observa al voltant dels 225°C , corresponent al CuO . Degut a que havíem pesat quantitats molars estequiomètriques dels cations Ag i Cu , s'observa que la segona pèrdua de pes correspon aproximadament al doble en percentatge de la primera.

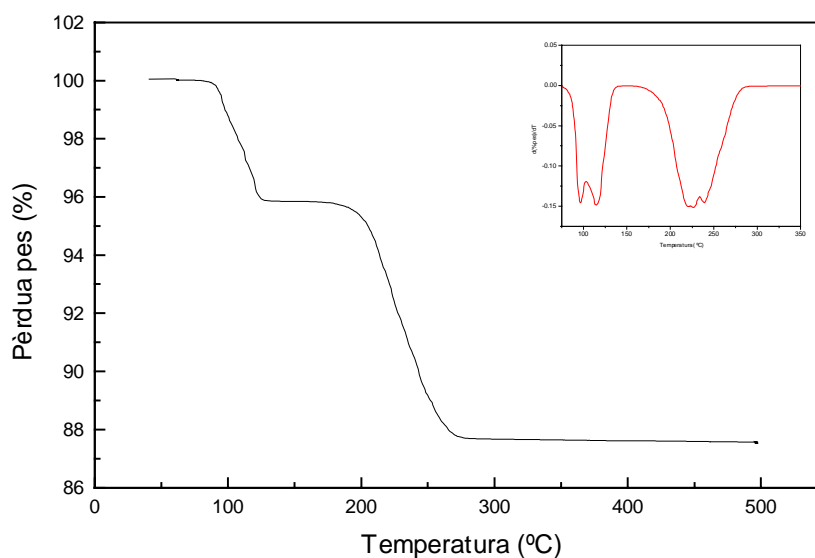


Figura 4. 7 Anàlisi termogravimètrica en Ar/H_2 (5% v.v.) d'una barreja de Ag_2O i CuO comercials en relació molar 1:2.

El mateix procediment d'anàlisi es va aplicar a les mostres de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ (figura 4.8). El principal procés de pèrdua de pes té lloc al voltant dels 260°C (punt d'inflexió) en ambdós tipus de mostra. Caldria remarcar que aquesta temperatura és molt més elevada que la temperatura de descomposició de Ag_2O (100°C) i fins i tot que la del CuO (punt d'inflexió a 225°C). Això ens indica una major estabilitat de l'òxid mixt vers la pèrdua d'oxigen en atmosfera reductora. En el cas de la mostra precipitada en medi aquós s'observa a més una primera petita pèrdua de pes de menys del 1% fins a arribar als 100°C , assignable a la pèrdua d'aigua residual.

El tant per cent de pèrdua de pes en el cas de la mostra sintetitzada en medi aquós (fig. 4.8A) coincideix amb l'esperat per la pèrdua completa d'oxigen per una estequiometria del compost de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ (12.3% teòric). En el cas de la mostra obtinguda en els hidròxids fosos (fig. 4.8B), el tant per cent observat és molt inferior (~6%). Aquest resultat no és sorprenent donat l'elevat contingut d'impureses de plata ja reduïda (Ag) en aquest tipus de mostra.

En aquest punt caldria assenyalar que la temperatura de descomposició de l'òxid $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ obtingut en hidròxids fosos és significativament superior a la del mateix òxid obtingut a temperatura ambient.

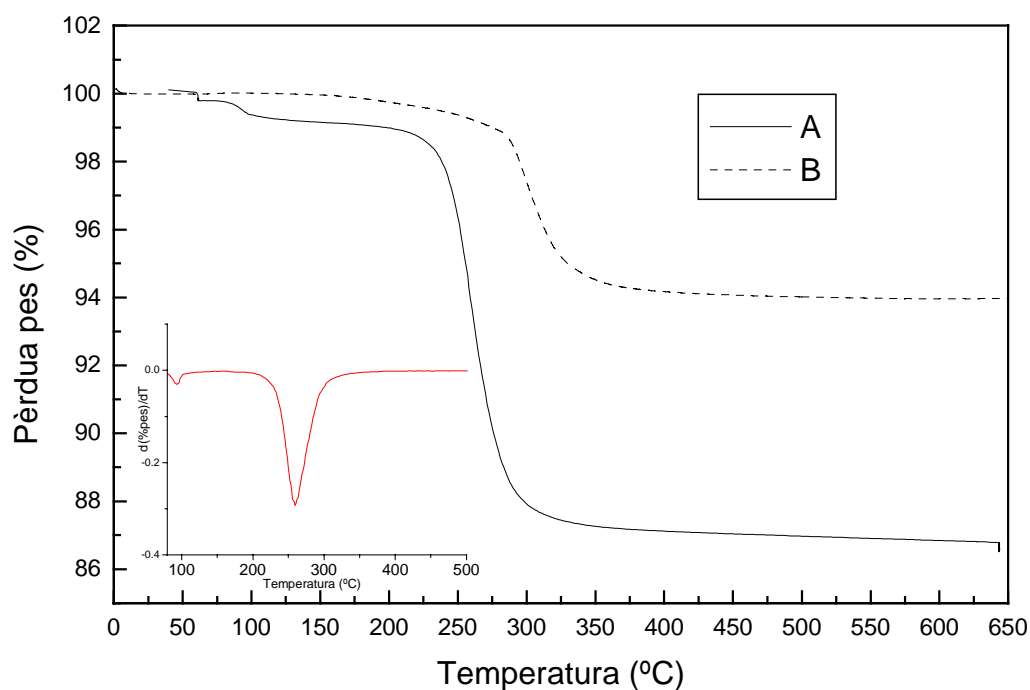


Figura 4. 8 Anàlisi termogravimètrica en Ar/H₂ (5% v.v.) de les mostres de Ag₂Cu₂O₃ A) sintetitzada en medi aquós, B) sintetitzada en hidròxids fosos.

4.3.3 Espectroscòpia fotoelectrònica de raigs-X (XPS)

La mostra va ser analitzada per XPS per tal de confirmar els estats d'oxidació del coure i la plata en el nou òxid. A més a més aquesta tècnica ens ha permès també avaluar la possible contaminació superficial de la mostra. Tal com s'ha explicat en l'apartat de tècniques experimentals vàrem realitzar estudis d'espectroscòpia fotoelectrònica de raigs X sobre una pastilla prèviament desgassificada.

Els experiments mostren l'absència de contaminants o elements segregats a la superfície, donat que només apareixen senyals assignables a Cu, Ag i O. Els pics més importants són els del coure (Cu_{2p} i Cu_{LMM}) (veure figura 4.9). Aquestes línies apareixen a la mateixa posició energètica i amb el mateix paràmetre Auger que les referenciades per Cu(II) en CuO ⁵⁶.

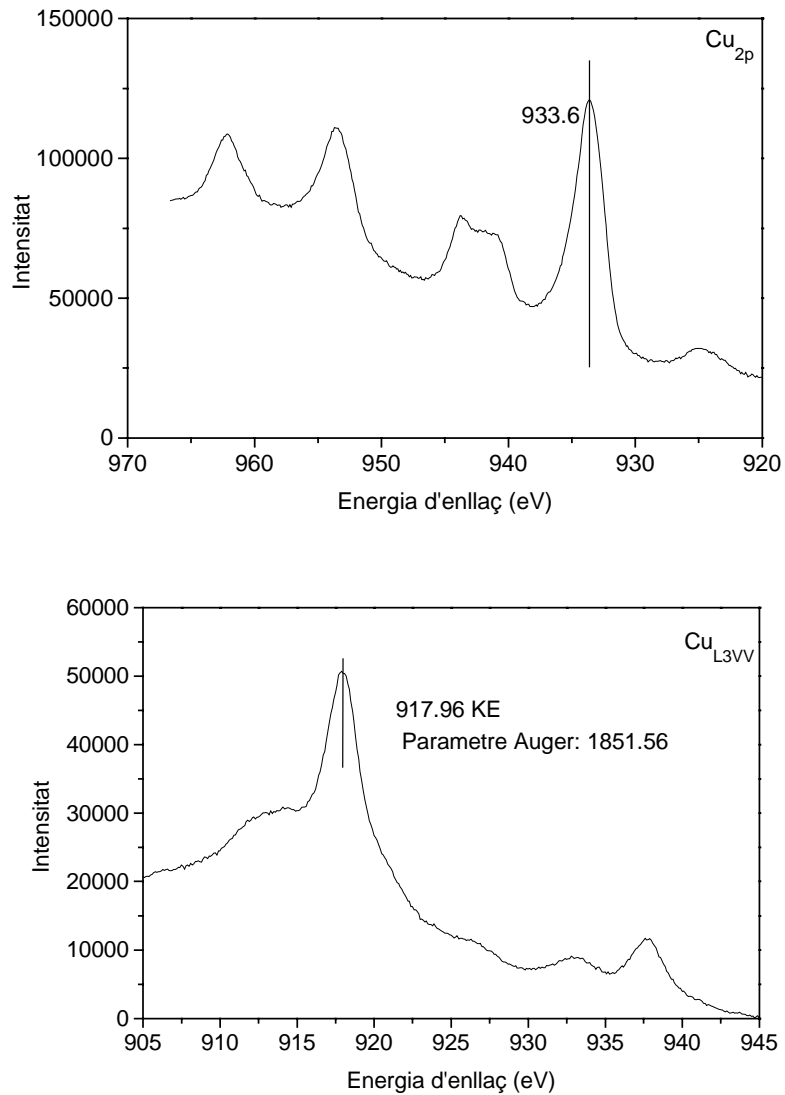


Figura 4. 9 Espectre de XPS per a $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$. Seleccionades les zones energètiques per a Cu. a) pic principal de fotoelectrons per al coure (2p) i b) Auger Cu_{L3VV} per al coure.

De manera semblant, els senyals assignats a la plata (línies Ag_{3d} i Ag_{MVV}) (figura 4.10) són típiques per Ag(I) en els òxids de plata (Ag_2O i AgO)^{57,58}.

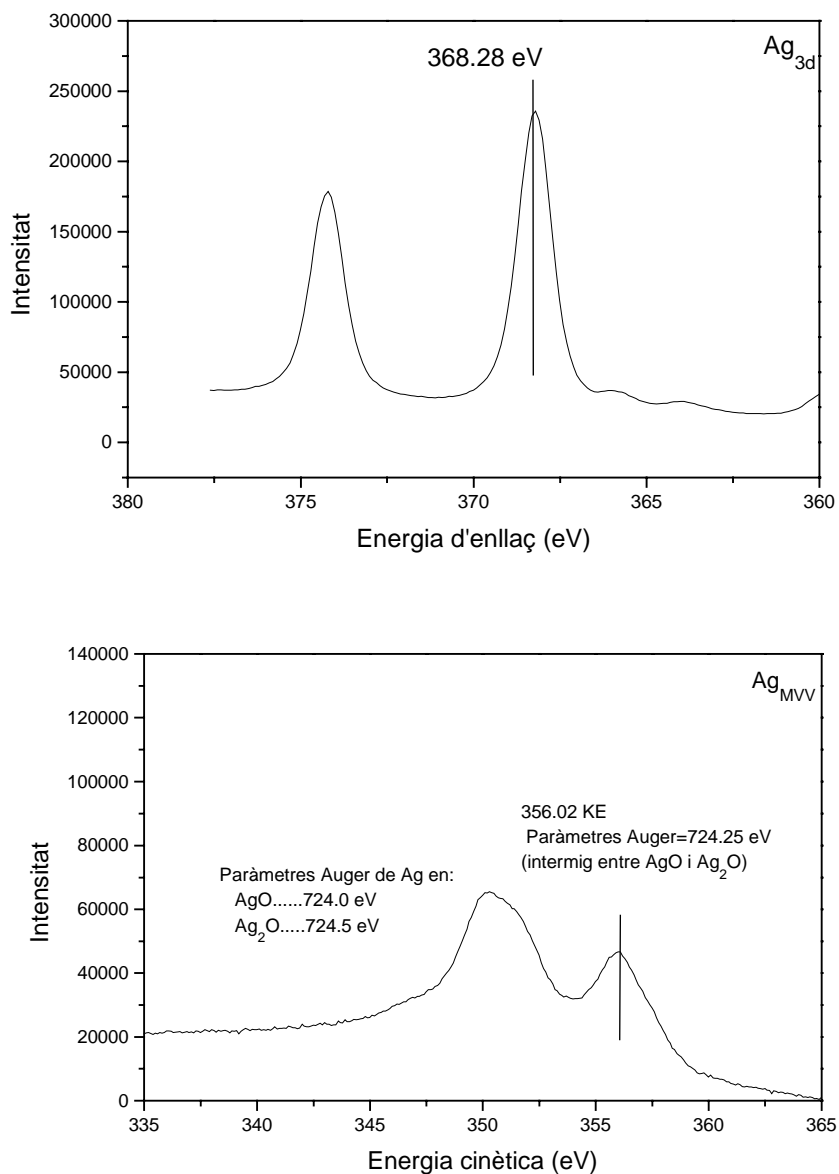


Figura 4. 10 Espectre de XPS per a Ag₂Cu₂O₃. Seleccionades les zones energètiques per a Ag. a) pic principal de fotoelectrons per la plata (3d) i b) Auger Ag_{MVV} per la plata.

Així doncs, les anàlisis de XPS confirmen els estats d'oxidació d'ambdós metalls, predictibles tant a partir dels reactius inicials com del contingut d'oxigen del compost trobat a partir dels anàlisi tèrmics.

4.4 CARACTERITZACIÓ ESTRUCTURAL DE $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$

4.4.1 Morfologia dels cristalls: observació al microscopi òptic i electrònic

Els productes obtinguts en els dos medis de síntesi utilitzats presenten diferències notables pel que fa a la morfologia dels cristalls.

En el cas de la síntesi en medi aquós tota la mostra es troba en forma de pols amb mida de partícula molt petita. En canvi en la mostra sintetitzada en hidròxids fosos s'observen agulles de llargada més o menys gran depenent del temps de reacció (0.5mm x 0.025mm).

Mitjançant el microscopi electrònic s'observa la mateixa geometria en ambdues mostres. Bàsicament s'observen plaquetes rectangulars de mida variable. Aquestes es troben generalment formant aglomerats (veure fotografia en la fig 4.11). Si bé cal tenir en compte que les mostres s'han molturat en preparar la dispersió.

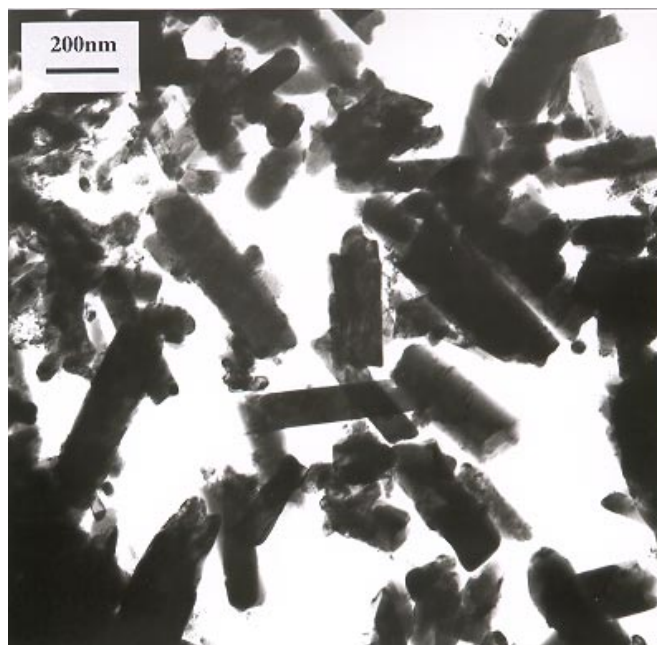


Figura 4. 11 Fotografia d'imatge de microscopia electrònica de transmissió (TEM) d'una mostra de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$.

4.4.2 Difracció de RX en pols

En primer lloc la difracció de RX en pols ha estat emprada com a tècnica d'anàlisi de rutina per a la identificació de fases. Posteriorment, aquesta tècnica ens ha permès l'assignació de la simetria i dels paràmetres de cel·la del nou òxid. Finalment hem dut a terme una anàlisi Rietveld dels difractogrames per a l'afinament d'un model estructural. En aquest apartat ens limitarem a presentar els aspectes preliminars de l'anàlisi dels difractogrames de raigs X, deixant l'afinament Rietveld per més endavant.

La figura 4.12 permet la comparació dels difractogrames típics obtinguts per als dos mètodes de síntesi.

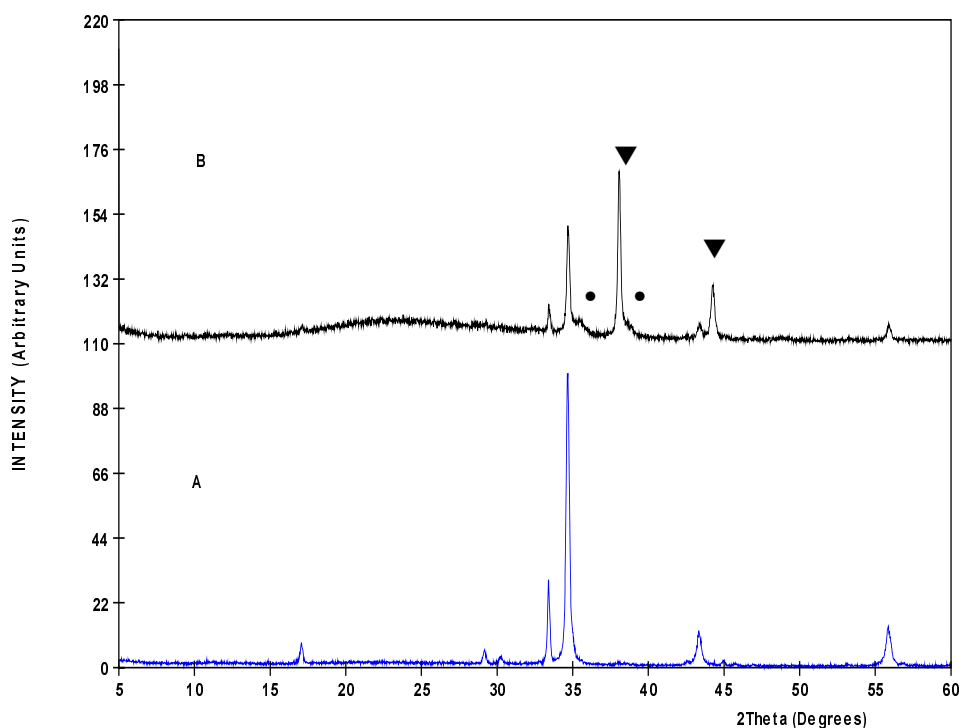


Figura 4. 12 Difractogrames de RX en pols de les mostres de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ A) sintetitzada en medi aquós i tractat a 90°C i B) sintetitzada en hidròxids fosos (▼ Ag (PDF Number 040783), ● CuO (PDF Number 410254)).

Com ja s'ha esmentat anteriorment, els productes de la síntesi en hidròxids fosos contenen sistemàticament impureses de plata metàl·lica i també d'òxid de coure.

D'altra banda tots els pics del difractograma corresponent a la síntesi en medi aquós es poden assignar a la nova fase $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$. Els pics d'aquesta fase també s'observen en el difractograma de la mostra sintetitzada en hidròxids fosos. Ara bé, donat que els pics presenten menys intensitat en aquesta darrera mostra, els de menys intensitat gairebé no es veuen, i és per comparació dels pics principals del difractograma que es pot assignar la presència de la mateixa fase.

Així doncs podem concloure, a partir dels resultats de difracció de RX i de microanàlisi, que la fase sintetitzada en medi aquós és de molta més puresa que la sintetitzada en hidròxids fosos i prenem aquest difractograma com el corresponent al nou òxid $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$.

4.4.2.1 Determinació dels paràmetres de cel·la

A partir del difractograma de RX d'una mostra sintetitzada en medi aquós, vàrem buscar uns paràmetres de cel·la i una simetria tal que ens permetessin la indexació d'aquest difractograma. Aquest càlcul el vam fer mitjançant el programa TREOR ²⁶.

Per al càlcul vàrem fer servir la posició dels 8 pics més intensos. Les condicions per considerar una cel·la vàlida van ser: un nombre màxim de línies no indexades de 1, un paràmetre màxim de cel·la de 25 Å i un volum de cel·la màxim de 2000 Å³. Vam sotmetre a test una possible simetria cúbica, tetragonal, hexagonal o ròmbica, obtenint una solució en la simetria tetragonal i amb paràmetres de cel·la:

$$a=b=5.90 \text{ \AA} , c= 10.73 \text{ \AA} , \alpha=\beta=\gamma=90.0^\circ \quad c/a = 1.82$$

4.4.3 Difracció de neutrons

Hem dut a terme experiments de difracció de neutrons tant per a confirmar l'estructura cristal·lina obtinguda a partir de les dades de difracció de RX com per a estudiar l'estructura magnètica i la transició de fase observada en les mesures de magnetisme a baixa temperatura. En aquest apartat ens centrarem en les dades obtingudes a temperatura ambient, que van ser les utilitzades per a l'afinament de l'estructura.

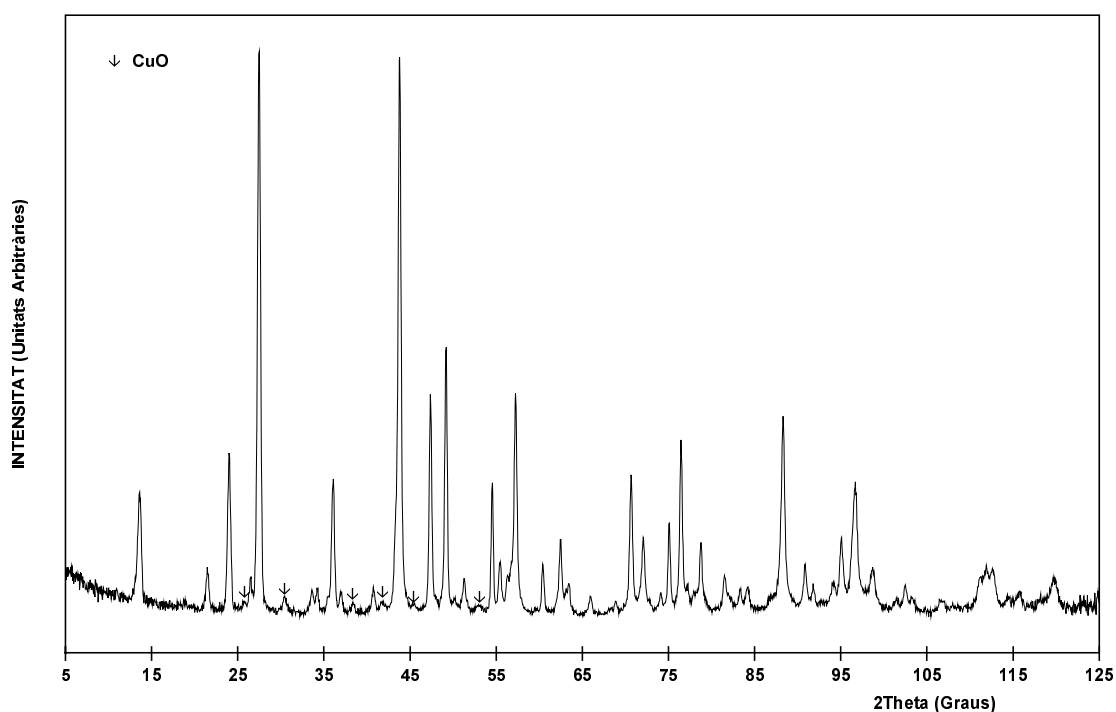


Figura 4. 13 Difractograma de neutrons per a $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ a temperatura ambient ($\lambda = 1.2253 \text{ \AA}$). \downarrow CuO (PDF Number 801917)

La figura 4.13 correspon al difractograma de neutrons del nou òxid de coure i plata. Aquest, a diferència del difractograma de RX mostra la presència d'impureses de CuO (pics marcats amb una fletxa al difractograma). Aquestes impureses provenen del fet que per a l'anàlisi per difracció de neutrons es requereixen 20g de mostra, i va haver-hi un problema en el procés de síntesi a gran escala. La síntesi es pot escalar sense problemes a nivell de laboratori fins a 1.8g de producte final. Per tal de sintetitzar quantitats més elevades, i donada

la importància d'una bona agitació durant la coprecipitació, caldria plantejar-se un mètode sintètic amb un sistema d'agitació a més gran escala que un agitador magnètic comú. En l'afinament d'aquest difractograma es va tenir en compte la presència de CuO , i es va determinar la seva quantitat a partir de l'àrea de pic.

4.4.4 Anàlisi per difracció d'electrons

A més de les valuoses anàlisi per EDX, i la difracció de raigs X i neutrons, que ja hem descrit, l'anàlisi per difracció d'electrons va ser decisiva per a la determinació de l'estructura del nou òxid $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$. En primer lloc aquesta tècnica ens ha permès de confirmar la cel·la unitat i en segon lloc, d'establir el grup espacial de simetria d'aquesta nova fase.

En aquest cas l'estudi per difracció d'electrons ha estat possible gràcies a la major estabilitat de l'òxid de coure i plata en front l'escalfament local i el buit del microscopi. Aquesta estabilitat ja es veia reflectida en els resultats dels estudis de termogravimetria duts a terme (veure punt 4.3.2).

4.4.4.1 Reconstrucció de la xarxa recíproca i determinació de la cel·la unitat

Vàrem fer la reconstrucció de la xarxa recíproca fent difracció d'electrons dels plans trobats en girar entorn a l'eix \mathbf{c}^* a partir del pla c^*b^* , fet que ens va permetre d'obtenir el pla a^*b^* (a l'annex 3 d'aquest treball es presenta aquesta reconstrucció de manera detallada).

Aquesta reconstrucció ens va permetre determinar la cel·la unitat, que va coincidir amb l'obtinguda amb la indexació del difractograma de raigs X de pols, i a partir de l'indexació de tots els pics observats vàrem poder determinar la simetria del compost.

Donada l'anisotropia morfològica dels cristalls, que tenen una geometria de regleta (veure figura 4.11), aquests s'orienten majoritàriament de manera que l'eix \mathbf{c}^* es col·loca perpendicularment al feix electrònic. Girant la mostra al microscopi era impossible d'aconseguir l'observació del pla a^*b^* donat que això

suposava haver de girar 90° el cristall, fet que amb el portamostres del microscopi utilitzat no ens era permès.

Malgrat aquest fet, l'observació del pla a^*b^* (fig. 4.14) va ser possible en un cristall pertanyent a un dels aglomerats esmentats anteriorment, on de fet, la seva posició estava condicionada per la d'altres cristalls.

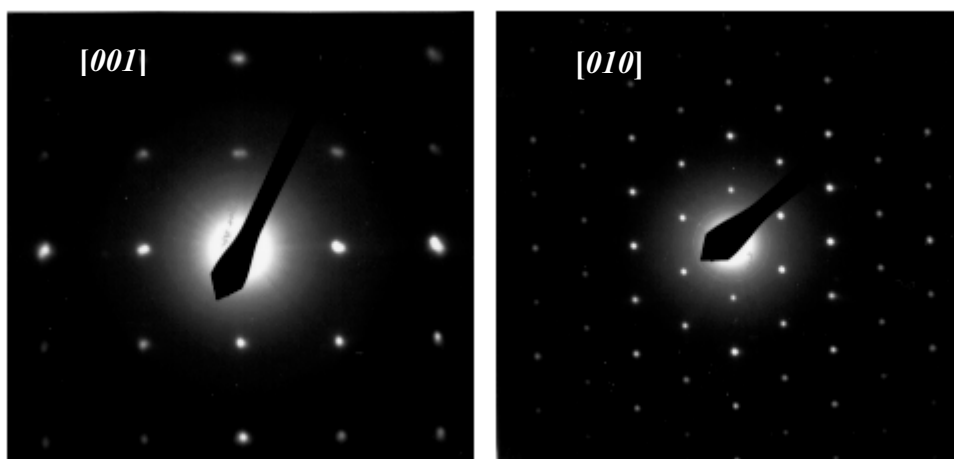


Figura 4. 14 Fotografies de difracció d'electrons dels dos plans base indicant els eixos de zona.

4.4.4.2 Determinació del grup espacial de simetria

En principi, a partir d'un difractograma de raigs X de pols correctament indexat, seria possible la determinació de les extincions sistemàtiques, i per tant del grup espacial d'una determinada fase. Realment, el solapament de reflexions fa aquesta tasca molt complicada i de vegades completament impossible.

La difracció d'electrons sobre petits microcristalls permet precisament resoldre aquest problema, en poder detectar de forma inambigua la presència o absència sistemàtica de certes reflexions.

A partir de la reconstrucció per difracció d'electrons d'una fracció de la cel·la recíproca, i indexant totes les reflexions trobades, podem estudiar les

extincions sistemàtiques. La taula 4.3 recull les condicions de reflexió trobades a partir de la difracció d'electrons.

Taula 4. 3 Condicions de reflexió observades pel cristall de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ obtingudes mitjançant difracció d'electrons.

TIPUS	CONDICIONS DE REFLEXIÓ
hkl	$h+k+l=2n$
$hk0$	$h,k=2n$
$0kl$	$k+l=2n$
hhl	$2h+l=4n$
$00l$	$l=4n$
$0k0$	$k=2n$
$hh0$	$h=2n$

Aquestes condicions de simetria són compatibles únicament amb el grup espacial $I4_1/amd$.

L'obtenció de la simetria d'un cristall a partir de difracció d'electrons no és en general fàcil, cal la reconstrucció de més d'un pla cristal·logràfic per escurçar la llista de grups espacials a tres o quatre. En aquest cas donada la simetria tetragonal, que fa que $a^*c^*=b^*c^*$, i la raresa d'una de les condicions de reflexió ($2h+l=4n$ en els plans de tipus hhl), amb una única reconstrucció n'hem tingut prou per a determinar el grup espacial.

4.4.5 Caracterització per microscopia electrònica d'alta resolució

Mitjançant estudis de microscopia electrònica d'alta resolució s'ha pogut observar l'alt grau d'ordre al llarg de tot el cristall (absència de defectes extensos). En el microscopi utilitzat però només ha estat possible d'aconseguir fotografies amb bona resolució del pla ac (veure figura 4.15). Això pot ser degut a que les distàncies interatòmiques en aquest pla són majors que les que es

troben en el pla *ab*. L'espaiat interatòmic observat en aquest pla és aproximadament 5.37Å que, dintre de l'error experimental de mesura de l'espaiat, correspon a $c/2$ (5.3434 Å). Segons això en aquesta fotografia estaríem observant els àtoms metàl·lics (esferes blanques), mentre que les zones més fosques correspondrien als àtoms més lleugers, oxígens. Cal dir que en aquesta fotografia no s'arriba a distingir entre els àtoms de coure i plata.

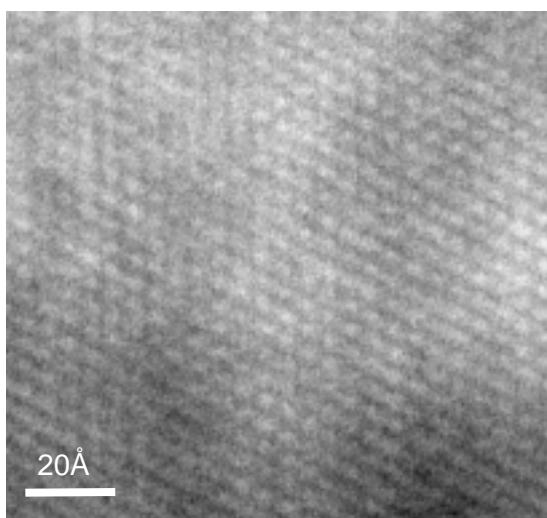


Figura 4. 15 Imatge d'alta resolució corresponent a un cristall de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ segons l'eix de zona $[010]$ on s'aprecia un espaiat interatòmic d'aproximadament 5.37Å.

4.4.6 Resolució i afinament de l'estructura cristal·lina de l'òxid $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$

Per tal d'afinar l'estructura d'un compost a partir de difracció en pols cal, és clar, tenir un model estructural de partida. L'obtenció d'aquest model, és a dir la resolució de l'estructura, és una tasca rutinària a partir de dades de monocristall, però molt complicada a partir de dades de pols degut al solapament entre pics. Donat que la nostra fase era absolutament nova i havíem obtingut monocristalls, estàvem intentant fer la recollida de dades de difracció de RX de monocristall, si bé els resultats preliminars no eren gaire satisfactoris.

El mètode de Rietveld consisteix en l'ajust per mínims quadrats d'un model estructural per tal de minimitzar la diferència entre el perfil de difracció observat i

el calculat a partir de l'esmentat model (veure amb més detall l'apèndix 2 d'aquest treball).

A més de la cel·la unitat, les coordenades fraccionaries (x, y, z) i factors tèrmics (B) de cada àtom, hi ha una altra sèrie de paràmetres que s'afinen en aquest procés. Els principals són: un factor d'escala (S), paràmetre de forma (η), paràmetres d'amplada de pic (U,V,W) i un valor per la correcció del zero en 2θ del difractòmetre.

La forma dels pics s'ajusten a una funció de tipus pseudo-Voigt, combinació d'una funció Gaussiana (G(x)) i Lorentziana (L(x)) , considerant η independent de 2θ (veure apèndix 2) i que s'afina en cada cicle per mínims quadrats.

4.4.6.1 Anàlisi Rietveld de l'estructura a partir de les dades de difracció de RX de pols

El fet que el grup espacial de l'òxid $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ coincidís amb el del mineral paramelaconita, Cu_4O_3 , d'estequiometria relacionada, ens va fer pensar en una possible analogia entre ambdues estructures. Aquest mineral, conté Cu(II) i Cu(I) en relació 1:1, i per tant, tenint en compte la simetria i l'estequiometria, la relació entre ambdós compostos és evident. En el nostre òxid els àtoms de Ag(I) ocuparien la posició dels de Cu(I) al mineral Cu_4O_3 . El model estructural però no va ser fàcil de trobar a partir de les dades de difracció de raigs X, donat que la cel·la unitat de Cu_4O_3 és prou diferent de la del $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ com per a no considerar-lo en fer una anàlisi qualitativa de fases per comparació amb el difractograma teòric del Powder Diffraction File, i sobretot per un error que apareixia en aquesta base de dades, ja el difractograma de RX teòric de la paramelaconita que apareix en el PDF no és correcte. Va ser la composició d'aquesta fase i el grup de simetria comú el que ens va donar la pista cap a aquest model estructural. En la figura 4.16 es presenta una comparació del difractograma de RX experimental de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ i el simulat mitjançant FULLPROF de Cu_4O_3 . En aquesta figura s'observa el canvi que es produeix en les relacions d'intensitats dels diferents pics en substituir el Cu per la Ag, a més

del desplaçament dels pics degut a la diferència en els paràmetres d'ambdues cel·les.

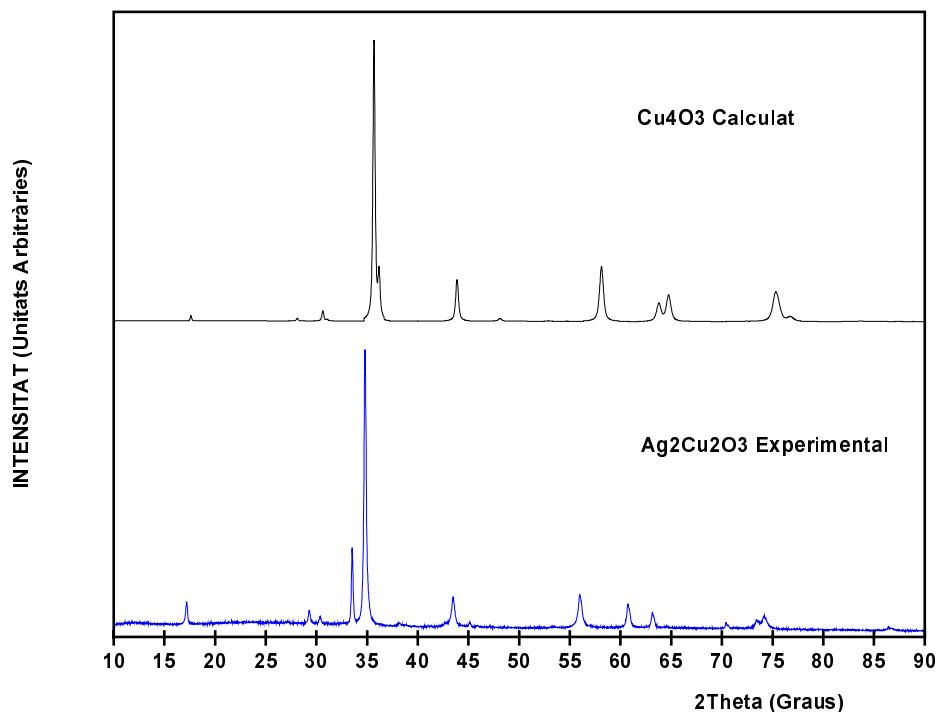


Figura 4. 16 Difractograma de RX de pols simulat per Cu_4O_3 i comparació amb l'experimental obtingut per a $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$.

Per tal de confirmar el model estructural vàrem calcular un difractograma de RX teòric amb les posicions atòmiques del Cu_4O_3 com a base però canviant el Cu(I) per un àtom de Ag i amb la corresponent cel·la unitat modificada. El difractograma calculat presentava un acord qualitativament molt bo amb el difractograma experimental del $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$. Era evident la bondat del model inicial pel nostre sistema i només restava afinar-lo mitjançant el mètode de Rietveld.

Les condicions experimentals del difractograma emprat per a l'afinament van ser $2\theta=5-90^\circ$, increment 0.02° i velocitat d'escombrat $4^\circ/\text{min}$ en 2θ ; la radiació emprada va ser la $K\alpha$ del Cu ($\lambda=1.5418\text{\AA}$). La línia base es va calcular mitjançant la interpolació lineal de 20 punts. En els nostres ajusts vam anar afinant un nombre creixent de paràmetres (fins a 12: dos paràmetres de cel·la, sis paràmetres de perfil, una coordenada atòmica, i tres factors isotròpics de

temperatura) fins a arribar a una solució raonable i convergent. La bondat d'ajust ve indicada pels valors dels següents paràmetres, la definició dels quals s'inclou en l'Apèndix 1:

$$R = 3.91, R_w = 5.61, R_{\text{esperat}} = 2.67, \chi^2 = 4.41$$

La figura 4.17 mostra el resultat final de l'ajust Rietveld.

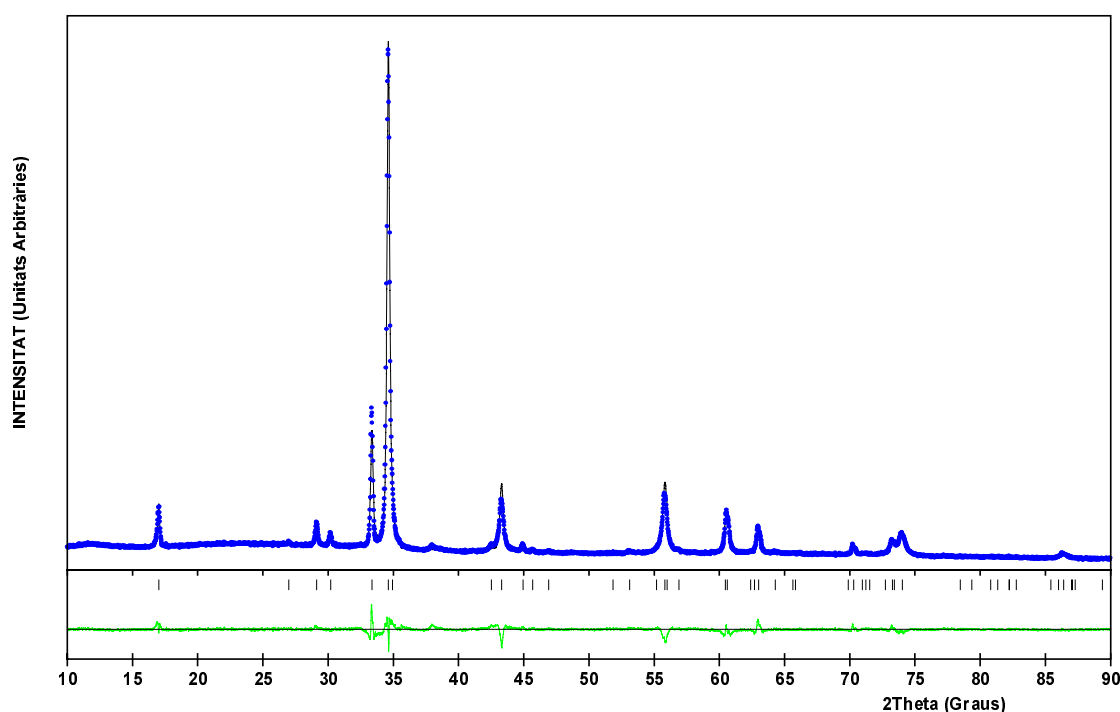


Figura 4. 17 Afinament Rietveld del difractograma de RX de pols corresponent a l'òxid $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$. Grup espacial $I4_1/amd$, $a=5.8857(3)$ Å, $c=10.6868(7)$ Å, $\lambda=1.5418$ Å Els punts formen el difractograma experimental, la línia continua el calculat i la diferència entre tots dos es mostra en la línia inferior. Les línies verticals marquen la posició de les reflexions hkl permeses per a la simetria de la xarxa.

Els paràmetres atòmics afinats juntament amb les corresponents desviacions estàndard es troben recollits a la taula 4.4. La taula 4.5 recull la resta de paràmetres afinats.

Taula 4. 4 Paràmetres atòmics obtinguts per $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ mitjançant l'afinament Rietveld de les dades de difracció de RX en pols i utilitzant el model estructural descrit en el text. Les desviacions estàndard es donen entre parèntesi.

ÀTOM	x	y	z	B_{iso} (Å^2)	OCUP. (àt./cel.la)
Ag	0.000	0.000	0.000	3.01(7)	2
Cu	0.000	0.000	0.500	2.7(1)	2
O1	0.000	0.250	0.144(1)	2.2(6)	2
O2	0.000	0.250	0.375	1.0(8)	1

Taula 4. 5 Paràmetres de perfil afinats en l'anàlisi Rietveld de la estructura de l'òxid $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$. S: factor d'escala, η : paràmetre de forma de p-Voigt, U, V, i W: paràmetres d'amplada, zero: correcció del zero en 2θ del difractòmetre.

PARÀMETRE	VALOR AFINAT
a, b	5.8857(3) Å
c	10.6868(7) Å
S	$1.155(7) \cdot 10^{-5}$
η	0.64(1)
U	0.87(4)
V	-0.20(3)
W	0.037(5)
Zero	-0.185(2)

4.4.6.2 Anàlisi Rietveld de l'estructura a partir de les dades de difracció de neutrons de pols

A diferència del que succeeix en la difracció de raigs X, la dispersió de neutrons no és proporcional a la densitat electrònica dels àtoms que difracten, de forma que en difracció de neutrons, els àtoms pesats no dominen tant en el difractograma. Per això, aquesta tècnica ens permet arribar a afinar amb més precisió aspectes estructurals relacionats amb els àtoms lleugers com ara l'oxigen en els compostos que nosaltres estudiem.

Va ser per això i per la possibilitat de determinar alguna estructura magnètica que vàrem mesurar difractogrames de neutrons del nou òxid. Com en el cas de les dades de raigs X, es va fer un afinament Rietveld de l'estructura de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ a partir de les dades obtingudes de difracció de neutrons a temperatura ambient.

El model estructural de partida va ser de nou l'estructura de la paramelaconita. Les condicions experimentals del difractograma emprat per a l'afinament van ser $2\theta=3-125.45^\circ$, pas 0.05° i amb neutrons amb longitud d'ona $\lambda=1.2253\text{\AA}$.

En aquest cas es van afinar esglaonadament fins a 45 paràmetres, ja que la línia base va ser ajustada mitjançant un polinomi de grau 8. La resta de paràmetres ajustats varen ser el factor d'escala, 4 factors de forma i amplada (u, v, w, i x), dos factors d'asimetria de pic, el zero, els 2 paràmetres de cel·la, i finalment les posicions atòmiques, factors tèrmics anisotròpics amb 4 paràmetres per cada metall i 3 per cada oxigen. A més a més, pel que fa a la impuresa de CuO trobada també es varen afinar el factor d'escala, els paràmetres de cel·la (a, b, c i β), u, v, w i x, i les posicions atòmiques. Va ser necessari considerar anisotropia en l'amplada de pic utilitzant coeficients esfèrics harmònics. Els factors d'amplada i forma de pic s'han ajustat separatament: en primer lloc u, v, i w i un cop fixats aquests s'han ajustat x i y. Així, es va arribar a una solució convergent amb uns factors de bondat d'ajust acceptables. La figura 4.18 ens mostra l'afinament del difractograma de neutrons. Els valors de bondat d'ajust foren:

$$R = 3.90, \quad R_w = 4.82, \quad R_{\text{esperat}} = 3.44, \quad \chi^2 = 1.96$$

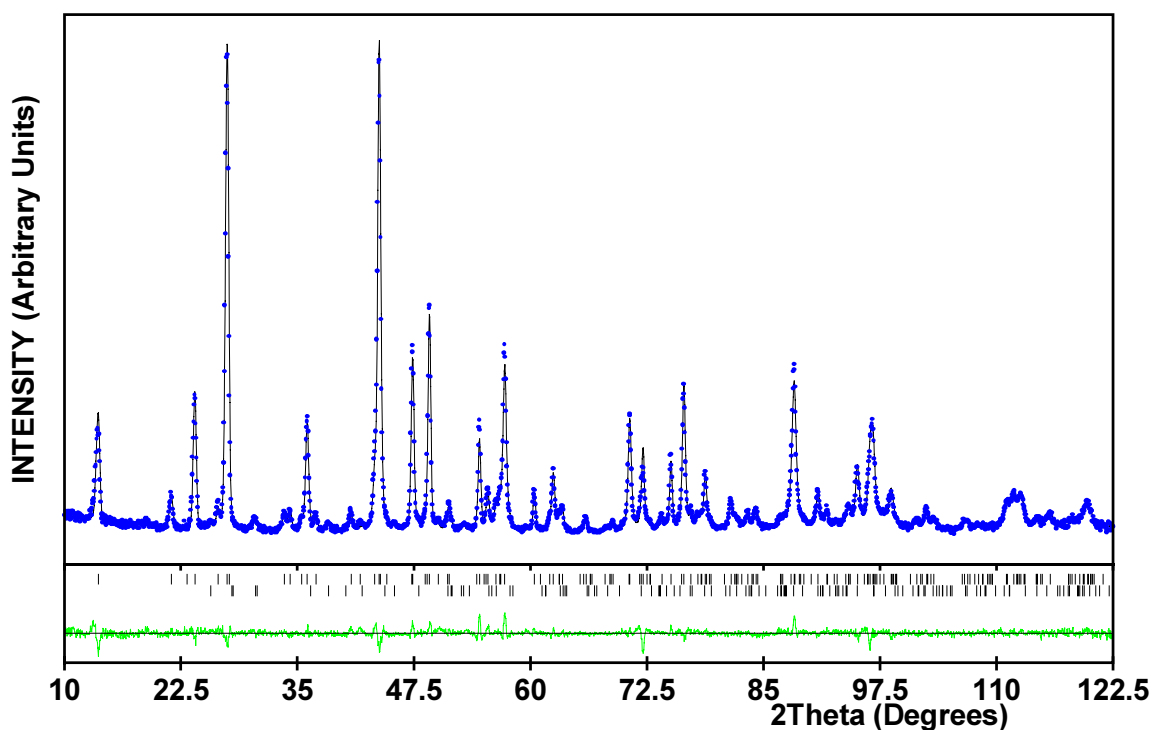


Figura 4. 18 Afinament Rietveld del difractograma de neutrons de pols de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$. Grup espacial $I4_1/amd$, $a = 5.8863(2) \text{ \AA}$, $c = 10.6895(3) \text{ \AA}$, $\lambda_{\text{aprox}} = 1.2243 \text{ \AA}$. Els punts formen el difractograma experimental, la línia continua el calculat i la diferència entre tots dos es mostra en la línia inferior. Les línies verticals marquen la posició de les reflexions hkl permeses per a la simetria de la xarxa corresponents a $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ (superiors) i CuO (inferiors).

El valor final dels paràmetres afinats juntament amb les corresponents desviacions estàndard es troben recollits a les taules 4.6 i 4.7.

Taula 4. 6 Paràmetres atòmics obtinguts per $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ mitjançant l'afinament Rietveld de les dades de difracció de neutrons de pols i utilitzant el model estructural descrit en el text. Les desviacions estàndard es donen entre parèntesi. x, y, z: coordenades atòmiques fraccionàries; β : paràmetres tèrmics anisotròpics (Å^2); oc.: ocupació (àtoms/cel·la). β_{12} i β_{13} són iguals a 0.0

ÀTOM	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{23}	Oc.
Ag	0.000	0.000	0.000	0.0061(8)	0.0135(9)	0.0024(2)	-0.0009(6)	2
Cu	0.000	0.000	0.500	0.0068(6)	0.0066(5)	0.0010(1)	0.0004(4)	2
O1	0.000	0.250	0.1367(2)	0.0065(9)	0.015(1)	0.0007(3)	0.0	2
O2	0.000	0.250	0.375	0.0049(8)	0.0049(8)	0.0016(4)	0.0	1

Taula 4. 7 Paràmetres de perfil afinats en l'anàlisi Rietveld de les dades de difracció de neutrons de la estructura de l'òxid $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$. S: factor d'escala, x, y: paràmetres de forma; U, V, i W: paràmetres d'amplada, zero: correcció del zero en 2θ del difractòmetre, AsyN: paràmetres d'asimetria de pic

PARÀMETRE	VALOR AFINAT
a, b	5.8863(2) Å
c	10.6895(3) Å
S	0.0938(5)
X	0.193(8)
U	0.27(2)
V	-0.41(2)
W	0.212(6)
Zero	0.005(3)
Asy1	0.079(6)
Asy2	0.023(3)

4.4.6.3 Anàlisi Rietveld de l'estructura a partir de l'ajust simultani de les dades de difracció de pols de raigs X i neutrons.

Finalment, i per tal de tenir un model estructural únic i fiable a partir d'un afinament de l'estructura de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ més optimitzat i precís, vàrem decidir de fer un ajust simultani emprant a la vegada les dades obtingudes per ambdues tècniques: difracció de RX i neutrons (veure figura 4.19). Per aquest ajust vàrem fer servir el programa Fullprof99 multipattern. Aquest programa permet l'ajust simultani de dos difractograms diferents ajustant conjuntament els paràmetres de l'estructura (posicions atòmiques i cel·la) i de manera separada els paràmetres corresponents a cada perfil. Vam donar un pes relatiu de 0.8 i 0.2 als difractograms de neutrons i RX respectivament. Aquesta ponderació es va fer en funció de la quantitat de dades disponibles en cada cas.

En successius cicles, un total de 56 paràmetres atòmics i de perfil van ser afinats, incloent-hi factors tèrmics anisotròpics per a tots els àtoms i l'afinament de la petita impuresa de CuO (2%) (causada per l'escalat de la síntesi i només detectada amb claredat en el difractograma de neutrons). Es va emprar una funció Pseudo-Voigt per ajustar la forma de pic entre una Lorentziana i una Gaussiana, i la forma de pic es refinà amb un polinomi cúbic de $\tan\theta$. En el cas del difractograma de neutrons, va ser necessari d'introduir anisotropia d'amplada de pic, fent servir coeficients esfèrics harmònics. Finalment l'afinament va convergir, donant els factors de bondat d'ajust que apareixen a la taula 4.8, la qual inclou a més dades cristal·logràfiques. En la taula 4.9 apareixen les posicions atòmiques finals resultants d'aquest afinament, així com els factors tèrmics per a cada àtom i la suma de valència.

Taula 4. 8 Dades cristal·logràfiques de Ag₂Cu₂O₃ obtingudes a partir de l'ajust simultani de dades de difracció de pols de neutrons i RX.

Fórmula química	Ag₂Cu₂O₃
Pes Fórmula. g/mol	390.84
Grup espacial	I4 ₁ /amd
a, Å	5.8862(2)
c, Å	10.6892(4)
V, Å³	370.35
Z	4
Densitat Calcd g·cm⁻³	7.01
R_n, R_{wn}, R_{exp n}, χ² (n^o)	4.00, 4.93, 3.43, 2.07
R_x, R_{wx}, R_{exp x}, χ² (R-X)	4.52, 6.10, 2.66, 5.26

Taula 4. 9 Paràmetres posicionals, factors tèrmics i suma de valència per a Ag₂Cu₂O₃ obtinguts a partir de l'ajust simultani de dades de difracció de pols de neutrons i RX.

Atom	Ag	Cu	O1	O2
Site	8c	8d	8e	4b
x	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
y	0.0000	0.0000	0.2500	0.2500
z	0.0000	0.5000	0.1366(3)	0.3750
β11	0.007(1)	0.0069(7)	0.007(1)	0.007(1)
β22	0.019(1)	0.0056(7)	0.013(1)	0.007(1)
β33	0.0023(2)	0.0012(1)	0.0009(3)	0.0018(5)
β12	0.0	0.0	0.0	0.0
β13	0.0	0.0	0.0	0.0
β23	-0.0006(7)	0.0006(5)	0.0	0.0
Valence sum	0.969(3)	1.950(3)	2.051(5)	1.737(0)

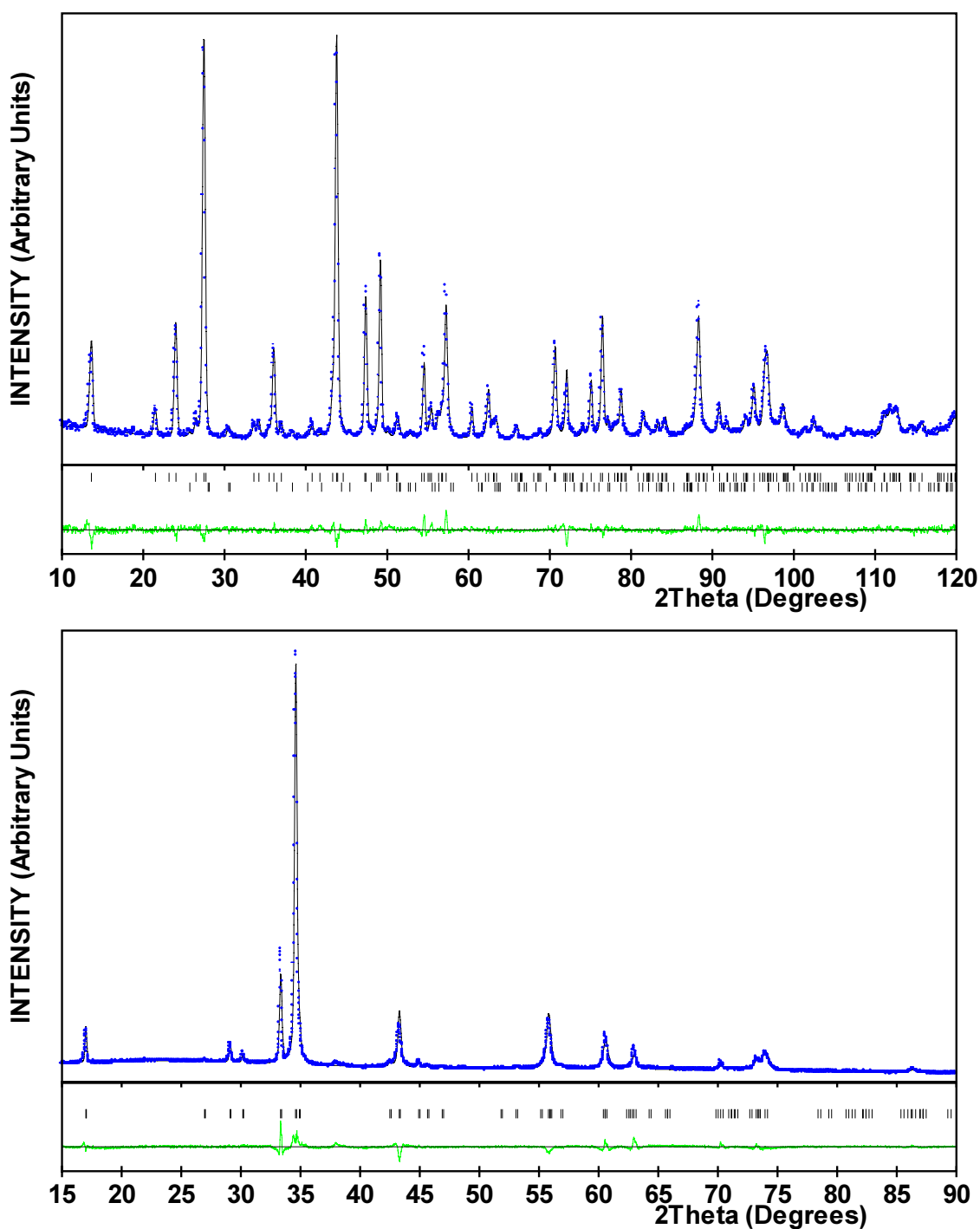


Figura 4. 19 Afinament simultani Rietveld dels difractogrames de pols de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ de a) neutrons ($\lambda = 1.2253 \text{ \AA}$) i b) RX ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Grup espacial $I4_1/amd$, $a = 5.8862(2) \text{ \AA}$, $c = 10.6892(4) \text{ \AA}$. Els punts formen el difractograma experimental, la línia continua el calculat i la diferència entre tots dos es mostra en la línia inferior. Les línies verticals marquen la posició de les reflexions hkl permeses per a la simetria de la xarxa de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ (superiors) i CuO (inferiors, només en el difractograma de neutrons.)

La figura 4.20 presenta l'estructura cristal·lina obtinguda a partir de l'afinament simultani de les dades de difracció de pols de neutrons i raigs X, incloent el contingut de la cel·la unitat i els enllaços atòmics de l'òxid $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$.

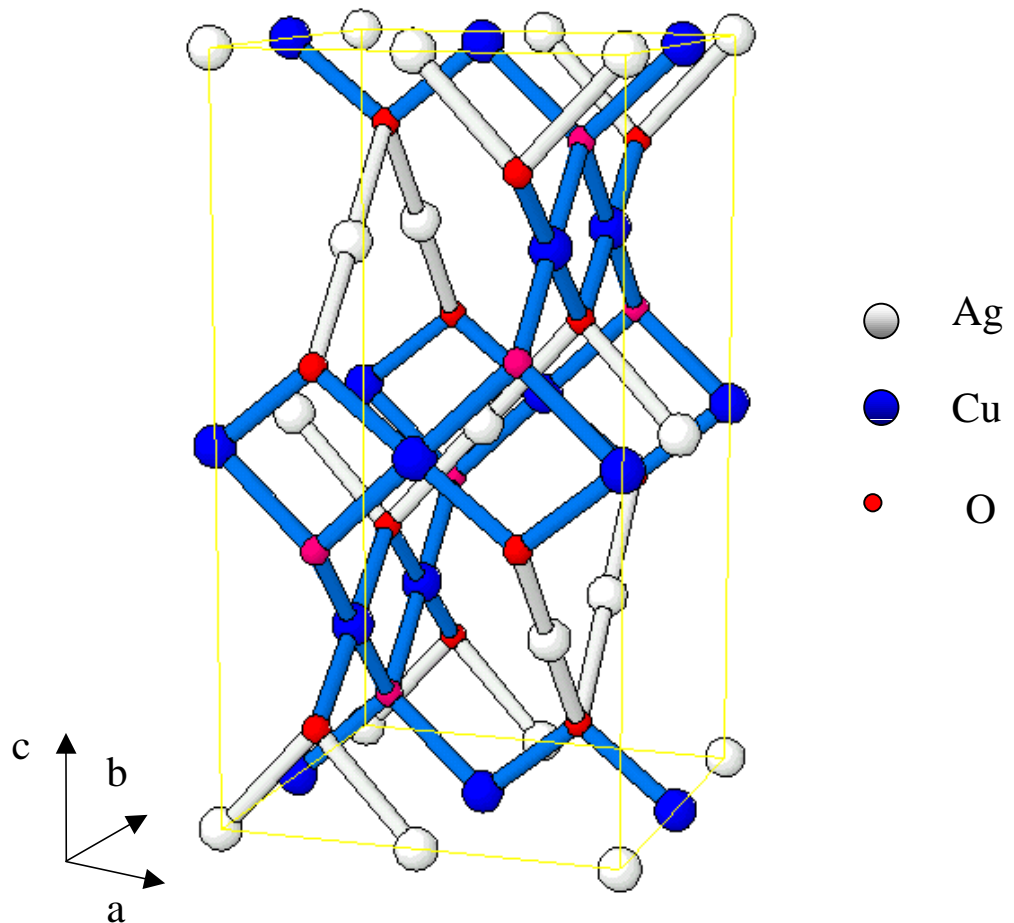


Figura 4. 20 Estructura cristal·lina del nou òxid $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, mostrant el contingut d'una cel·la unitat.

L'estructura es pot descriure com una successió alterna al llarg de l'eix c de plans formats per metalls i plans d'oxigen. Els plans metàl·lics estan formats a la vegada per cadenes paral·leles d'àtoms de coure i de plata. Els àtoms de coure es troben enllaçats a quatre àtoms d'oxigen que formen un entorn plaquadrat, mentre que els àtoms de plata presenten coordinació lineal. Ambdós entorns són típics en la química de coordinació dels ions Cu(II) i Ag(I) respectivament.

L'estructura cristal·lina es pot considerar formada per cadenes de pla-quadrats CuO_4 que comparteixen arestes i que alternen amb cadenes en zig-zag de Ag(I) coordinada linealment. Aquestes cadenes s'entrecreuen amb d'altres de perpendiculars, de manera que a mesura que ens desplaçem al llarg de l'eix c trobem aquesta alternança al llarg de les direccions a i b . Aquesta estructura està relacionada amb la de l'òxid PdO ⁵⁹, si bé en l'òxid $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ a més de la coordinació lineal de la plata, l'alternança de cadenes de Cu i Ag implica un doblat de la cel·la unitat en les tres dimensions de l'espai.

Aquesta configuració dona lloc a una estructura amb una mena de canals hexagonals paral·lels a a i b , amb una dimensió mínima de 2.94\AA ($a/2$), corresponent a la separació entre àtoms de coure i plata (veure taula 4.10).

A la taula 4.10 s'inclouen les distàncies interatòmiques i angles d'enllaç més representatius .

Taula 4. 10 Distàncies (a) i angles (b) d'enllaç obtingudes per $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ mitjançant l'afinament Rietveld simultani de les dades de difracció de RX i neutrons en pols i utilitzant el model estructural descrit en el text. Entre parèntesi s'indiquen les desviacions estàndard.

a)		b)	
Àtoms	Distància (Å)	Àtoms	Angle d'enllaç (°)
Ag-O1	2.073(2)	O1-Ag-O1	180.0(2)
Cu-O1	1.906(2)	Ag-O1-Ag	90.44(7)
Cu-O2	1.9877(1)	O1-Cu-O1	180.0(8)
Ag...Ag	2.9431(1)/3.3871(1)	O2-Cu-O2	180.00(1)
Cu...Cu	2.9431(1)/3.3871(1)	O1-Cu-O2	100.1(3) / 79.9(6)
Cu...Ag	2.9431(1)/3.3871(1)	Cu-O2-Cu	95.530(8)/116.860(8)
		Cu-O1-Cu	104.7(4)
		Ag-O1-Cu	116.61(7)

La distància d'enllaç Ag-O de 2.073 Å del nostre compost és lleugerament superior a la que es troba en els ions Ag(I) amb coordinació lineal en altres òxids (2.02-2.04 Å). D'altra banda, i tot i que la coordinació pla-quadrada és també típica dels ions Cu(II), cal remarcar l'asimetria de coordinació del coure en el compost $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$. S'observen diferències entre les dues distàncies Cu-O que donen lloc a una coordinació amb distorsió ròmbica. A aquesta distorsió se n'hi afegeix una altra que es manifesta en la substancial diferència entre els dos angles O1-Cu-O2 possibles. Aquesta situació és comuna a altres òxids de coure d'estructura relacionada, com ara l'òxid CuO, amb angles O-Cu-O de 84.5° i 95.5° , que presenta una distorsió una mica més petita que la que es dona en el nou òxid.

La distància Cu-O2 (1.9877 Å) és només lleugerament superior a la distància Cu-O (1.96 Å) en l'òxid CuO (tenorita), mentre que la distància Cu-O1 (1.906 Å) és molt més curta que la Cu-O2. La raó pot trobar-se en l'entorn de coordinació dels àtoms d'oxigen. Encara que els dos tipus d'oxigen tenen una coordinació tetraèdrica distorsionada, l'oxigen de tipus O2 està coordinat a quatre àtoms de Cu^{2+} , mentre que el de tipus O1 es troba coordinat a dos ions Ag^+ i dos Cu^{2+} . Un simple model iònic és suficient per justificar que aquest oxigen O1 es trobi més atret per l'ió Cu^{2+} que pel Ag^+ , el que provoca l'escurçament d'aquesta distància Cu-O1 respecte a la de Cu-O2, així com un allargament de la distància Ag-O1. L'apropament del O1 al Cu té també com a conseqüència la major distorsió dels angles O1-Cu-O2 en l'òxid $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ envers l'òxid CuO.

Un cop resolta l'estructura de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ voldríem remarcar-ne una característica que ens sembla especialment interessant. Es tracta de la possible variabilitat estructural associada a canvis d'estequiometria. En primer lloc podríem considerar la possible dissolució sòlida $\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_{2+x}\text{O}_3$, el membre final de la qual seria l'òxid ja conegut Cu_4O_3 . Però a més, la cristal·loquímica d'aquesta fase està enriquida per la variabilitat d'ocupació dels oxígens. En aquest sentit, podem considerar derivats d'aquesta fase amb nous àtoms d'oxigen ocupant les posicions vacants amb coordenades fraccionàries (0, 0.25, -0.125). La introducció d'aquest oxigen addicional suposaria l'aparició d'un nou tipus d'oxigen equivalent a l'enllaçat només a coure (O2), però enllaçat només a àtoms de plata, i que, com aquest, presentaria una multiplicitat de 4 (és a dir un oxigen per fórmula unitat). Aquest procés tindria lloc amb la simultània oxidació de la plata de Ag(I) a Ag(II) per donar lloc a $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, però aquest estat d'oxidació no és previsible per aquest metall. Aquest raonament sí tindria

sentit en l'oxidació de la paramelaconita, a on en oxidar-se el Cu(I) a Cu(II), aquest canviaria de coordinació lineal a pla-quadrada, coordinació típica per a Cu(II) i donaria lloc a un hipotètic òxid de fórmula Cu_4O_4 , és a dir CuO, però amb una estructura lleugerament diferent de la tenorita.

D'altra banda, sí sembla raonable considerar la possible reducció dels àtoms de coure, tant en l'estructura de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ com en la de la paramelaconita, amb eliminació de la meitat dels àtoms d'oxigen (O2), fet que comportaria un canvi en la coordinació del Cu de pla-quadrada a lineal i la formació d'un hipotètic òxid de fórmula $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_2$ (o Cu_2O en el cas de partir de Cu_4O_3), és a dir un òxid amb una estequiometria relacionada amb la de la cuprita però amb diferent estructura.

Basant-nos en aquests raonaments, presentem al final d'aquest capítol els assaigs de síntesi de nous òxids de coure i plata relacionats amb aquest, així com l'estudi del seu comportament redox.

4.5 ESTRUCTURA ELECTRÒNICA DE $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ i Cu_4O_3

S'han dut a terme càlculs de l'estructura de bandes per a l'òxid $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ i per la paramelaconita (Cu_4O_3) per tal de comparar ambdues estructures. Com ja s'ha dit en l'apartat de tècniques experimentals, aquests estudis s'han dut a terme a la Universitat de Barcelona, pel grup de Química Teòrica dirigit pel Dr. Santiago Álvarez.

S'han fet càlculs de EHTB (extended Hückel tight binding) per a la descripció qualitativa de l'estructura de bandes sense tenir en compte correlacions electròniques. A més a més per a tenir en compte les interaccions bielectròniques s'han fet càlculs de banda DFT (spin polarized density functional) per a confirmar els resultats obtinguts amb EHTB així com per fer una estimació de les energies relatives dels diferents possibles estats d'espín.

A la figura 4.21 Apareixen les corbes de densitat d'estats (DOS) obtingudes a partir dels càlculs de EHTB.

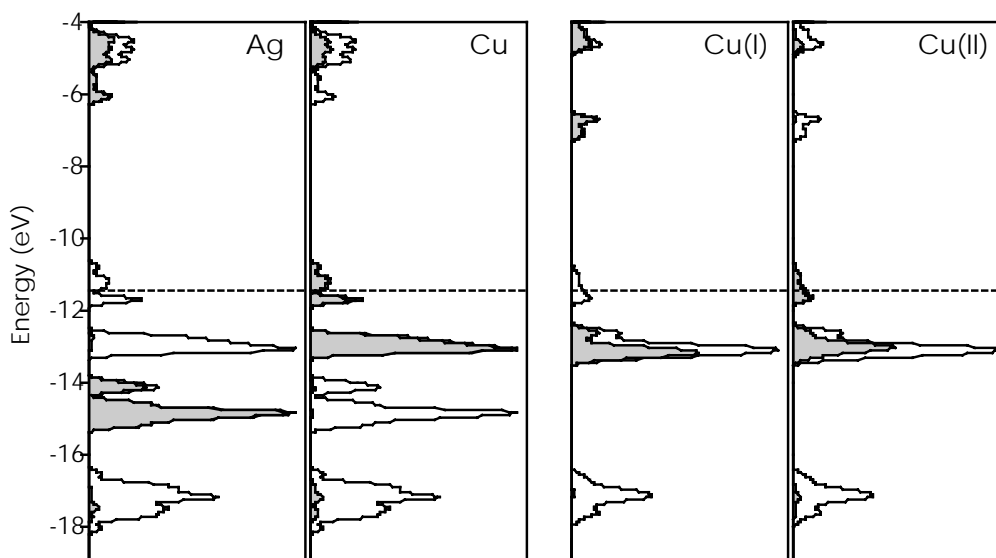


Figura 4. 21 Corbes de densitat d'estats (DOS) per $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ (esquerra) i Cu_4O_3 (dreta). Les àrees sombrejades corresponen a les projeccions dels àtoms que s'indiquen. La línia de punts indica el nivell de Fermi.

En aquesta figura s'observa clarament que els estats propers al nivell de Fermi es troben localitzats en els àtoms de Cu (II) i que existeix un gap fins a la resta de bandes d metàl·liques ocupades (per sota del nivell de Fermi). Una anàlisi de les contribucions atòmiques d'aquestes bandes ens diu que aquest nivell està format essencialment pels orbitals tipus $d_{x^2-y^2}$ del Cu(II), tal com seria previsible per la coordinació d'aquest metall en aquest compost ⁶⁰. En relació a la densitat d'estats de la paramelaconita (Cu_4O_3) cal remarcar que la posició d'aquesta banda ve determinada tan sols pel diferent entorn de coordinació dels metalls mono i divalents, ja que en aquesta aproximació senzilla, s'han emprat els mateixos paràmetres atòmics (potencials d'ionització i exponents Slater) per a el Cu (I) i el Cu(II).

A la figura 4.22 apareix l'estructura de bandes calculades per a $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ al llarg de diferents línies de simetria de la zona de Brillouin (BZ).

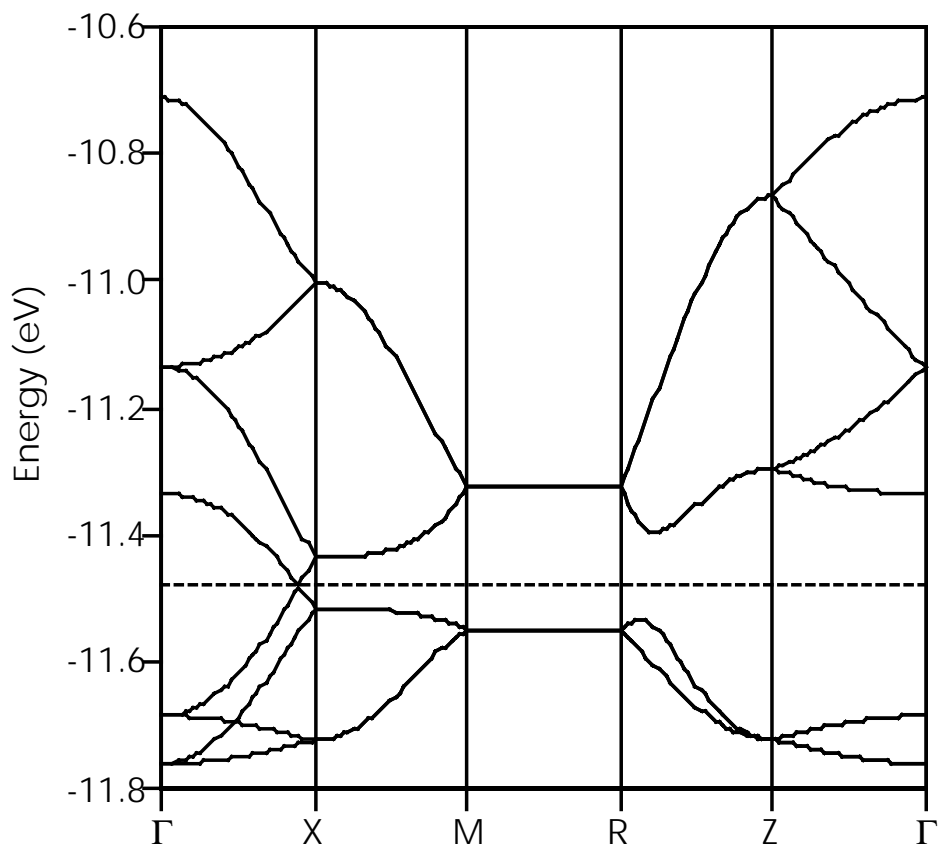


Figura 4. 22 Estructura de bandes de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ (calculada amb EHTB). La línia discontinua indica el nivell de Fermi

S'observa un amplada de banda d'aproximadament 1eV al llarg de les direccions **a** i **b** (direcció ΓX de la zona de Brillouin) i també al llarg de la direcció **c** (direcció ΓZ de la zona de Brillouin). Donat que les bandes properes al nivell de Fermi són relativament estretes, els termes bielectrònics poden portar a una localització efectiva dels electrons $d_{x^2-y^2}$ que podrien afavorir estats d'ordre magnètic sobre l'estat metàl·lic predit per la figura de bandes d'un sol electró. L'estructura de bandes al llarg de les diferents zones de Brillouin de Cu_4O_3 és molt similar a l'obtinguda per $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$.

En quant a l'estabilitat dels diferents estats d'espín possibles, s'han fet càlculs DFT. Si considerem l'estructura tan sols tenint en compte les cadenes de Cu(II) , podem pensar en acoblaments ferro- o antiferromagnètics inter- i intracatenaris. Així doncs, hom pot trobar tres possibles estats d'espín (veure figura 4.23).

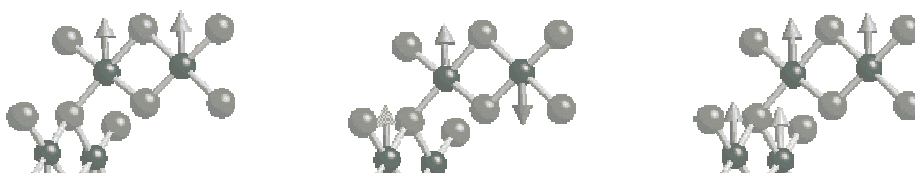


Figura 4. 23 Esquema dels tres estats possibles d'espín per als ions de Cu(II) en $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$.

Els tres possibles estats serien: F, on tots els coures es troben acoblats ferromagnèticament, tant dintre de la cadena com entre les cadenes; A, on existeix un acoblament ferromagnètic dintre de les cadenes, però antiferromagnètic entre cadenes, i A' on els Cu (II) es troben acoblats antiferromagnèticament al llarg de les cadenes. En aquesta darrera situació es dóna el que s'anomena una frustració magnètica entre les cadenes. Els resultats dels càlculs DFT sobre les energies relatives de cadascun d'aquests estats es mostra a la figura 4.24.

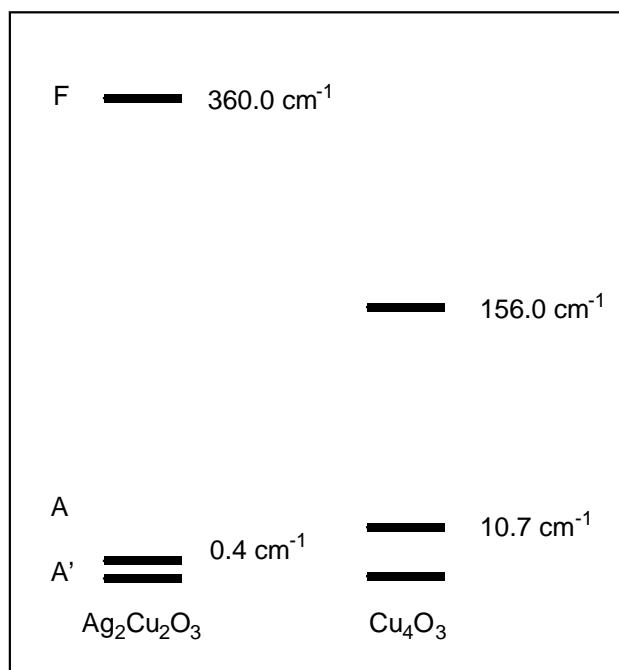


Figura 4. 24 Energies relatives per als diferents possibles estats d'espín de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ i Cu_4O_3 .

Segons aquests càlculs veiem que són energèticament més favorable els estats antiferromagnètics. Per al nou òxid de coure i plata, els dos possibles estats són gairebé degenerats, si bé semblaria que el més estable és el que té un acoblament antiferromagnètic dintre de les cadenes i es troba frustrat entre cadenes perpendiculars. A la següent figura es troba una representació de la densitat d'estats d'espín polaritzat del Cu(II) en $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ en l'estat magnètic A'. En aquest cas, degut a les interaccions bielectròniques, les bandes α - $d_{x^2-y^2}$ estan sota del nivell de Fermi per un electró en una cadena (Cu2 o Cu4) mentre que en el veí corresponent de la mateixa cadena (Cu1 o Cu3) són les bandes β - x^2-y^2 les que es trobarien ocupades. Això seria consistent amb l'esquema energètic que es troba en la figura 4.24.

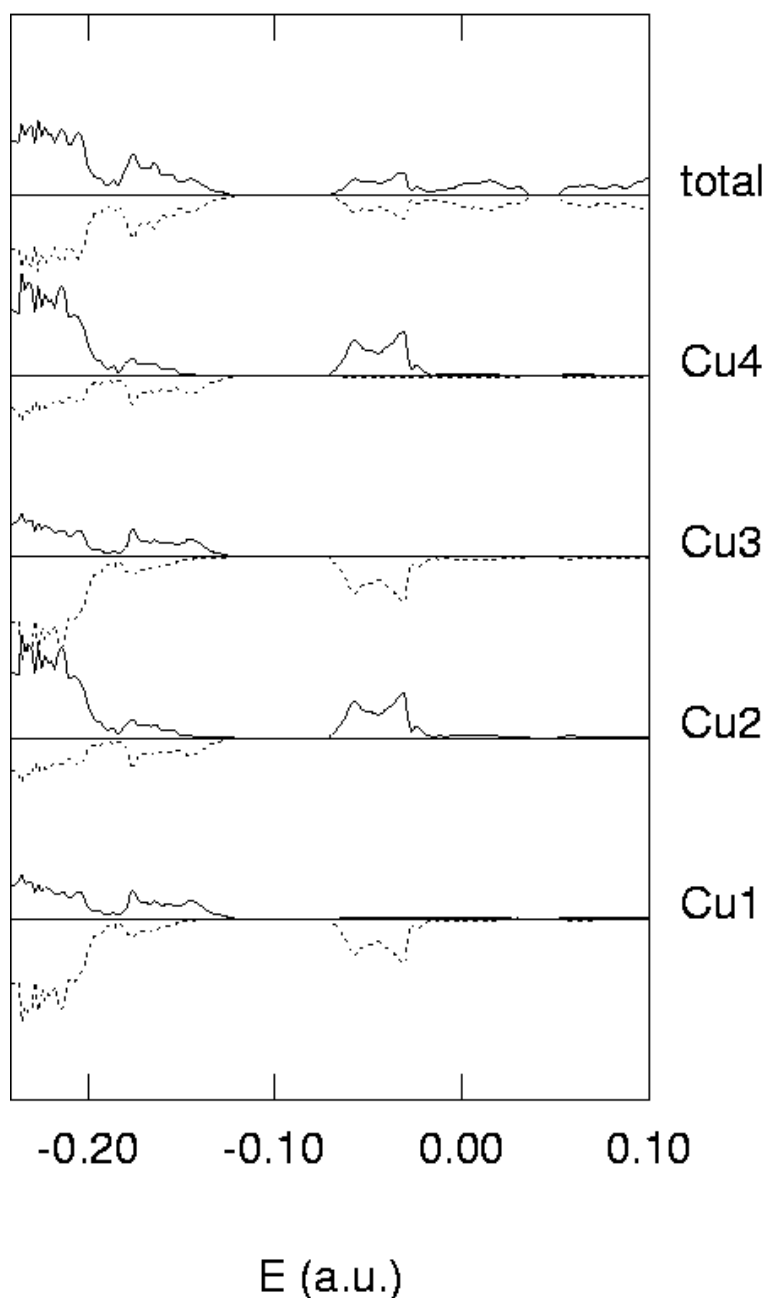


Figura 4. 25 Densitat d'estats total calculada (superior) i contribució atòmica dels àtoms de Cu al DOS(x8) per als electrons α (línia continua) i β (línia discontinua) en $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ fent servir càlculs DFT.

Per al càlcul de les constants d'acoblament magnètic (J) es va fer servir el Hamiltonià d'espín Heisenberg-Dirac-Van Vleck, el qual considera només interaccions electròniques entre veïns propers i menysprea les interaccions entre segons veïns:

$$\hat{H} = -J_a \sum_{i,j} \hat{S}_{i,j} \hat{S}_{i+1,j} - J_c \sum_{i,j} \hat{S}_{i,j} \hat{S}_{i,j+1} - J_c \sum_{i,j} \hat{S}_{i,j} \hat{S}_{i+1,j+1}$$

on \hat{S}_i , \hat{S}_j , \hat{S}_k , i \hat{S}_l són operadors d'espín per a Cu veïns. Segons això les constants d'acoblament obtingudes J_c (entre cadenes) i J_a (dintre de les cadenes) és calculen segons:

$$J_c = \frac{E_{A'} - E_F}{16} \quad [2]$$

$$J_a = \frac{E_{A'} - E_F}{16} - \frac{E_A}{8} \quad [3]$$

A partir de les energies calculades pels diferents estats, les constants d'acoblament resultants són: $J_a = -22.6$, $J_c = -22.5 \text{ cm}^{-1}$ per $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, i $J_a = -11.1$, $J_c = -9.8 \text{ cm}^{-1}$ per Cu_4O_3 .

Aquests valors seran discutits en el següent punt quan es presenten els resultats obtinguts a partir de l'ajust de les mesures magnètiques.

4.6 ESTUDI DE LES PROPIETATS MAGNÈTIQUES I DE TRANSPORT DE $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$

En l'estudi de les propietats físiques d'aquest material ens vàrem centrar en la conductivitat i el magnetisme. Pel que fa a les propietats de transport i encara que es tracta d'un òxid estequiomètric sense valència mixta, algunes mesures preliminars de la resistència de pastilles de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ van donar valors relativament baixos per a un òxid "aïllant". Aquesta conductivitat residual podria estar associada a l'existència de petits defectes d'oxigen en la xarxa, de manera similar al que té lloc a l'òxid CuO .

D'altra banda, les propietats magnètiques del $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ poden ser d'interès des d'un punt de vista de sistemes magnètics de baixa dimensionalitat. Efectivament, en vista de l'estructura cristal·lina i prèviament als càlculs magnètics, es podria preveure l'existència de cadenes d'ions Cu(II) fortament acoblats magnèticament i que

coincidirien amb les cadenes de coure pla-quadrats en l'estructura. Tot i que aquestes cadenes estan connectades amb altres d'equivalents mitjançant l'oxigen O_2 , aquesta interacció és previsiblement més feble. Aquesta predicció es veu reforçada si considerem que els orbitals $d_{x^2-y^2}$ (que contenen els electrons desaparellats) dels diferents ions Cu(II) a les cadenes són coplanars i comparteixen arestes, mentre que els mateixos orbitals entre cadenes són perpendiculars.

4.6.1. Estudi de les propietats de transport

Hem realitzat mesures de conductivitat elèctrica mitjançant dos mètodes. En primer lloc s'ha mesurat mitjançant el mètode de Van der Pauw la conductivitat electrònica total. Posteriorment, i donat el baix grau de connexió intergranular en les pastilles mesurades s'han fet mesures de impedància AC per tal de separar la contribució intergranular del valor intrínsec de conductivitat.

Cal remarcar que totes les mesures han estat dutes a terme en pastilles de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ sense sinteritzar, degut a la seva baixa estabilitat tèrmica.

4.6.1.1 Conductivitat mesurada amb el mètode de Van der Pauw

Mitjançant aquest mètode vàrem fer mesures preliminars de la conductivitat de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ a temperatura ambient per tal de conèixer la magnitud de la resistivitat. Pastilles sense sinteritzar (pressió aplicada: 8Tn) de 1.2mm de diàmetre i un gruix d'entre 0.3 i 2mm varen ser mesurades aplicant-hi quatre contactes amb pintura de plata i mesurant la resistència entre contactes adjacents dos a dos. El valor de la resistivitat es calcula a partir d'aquests valors tal com s'explica a la secció 2.10 del capítol de tècniques experimentals.

Els valors obtinguts de conductivitat són de l'ordre de $1 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Aquest valor, com ja s'ha esmentat anteriorment és bastant alt per a un material ceràmic aïllant, sobretot si hom té en compte la baixa connexió intergranular de les pastilles en estar sense sinteritzar.

4.6.1.2 Mesures d'impedància AC

Amb aquest mètode es van realitzar mesures de conductivitat sobre diferents mostres sintetitzades a diferents temperatures. A més en cada cas es va realitzar un estudi de la variació de la conductivitat amb la temperatura emprant nitrogen líquid com a agent criogènic. Es van fer mesures des de temperatura ambient fins a 160K. Mesures per sota d'aquesta temperatura no van ser possibles perquè la resistivitat de la mostra a temperatures inferiors era massa elevada per a les especificacions dels espectròmetres utilitzats.

A cada temperatura es va obtenir un diagrama del terme imaginari de la impedància vs. el real, ambdós corregits pel factor geomètric. Aquest és l'anomenat Cole-Cole plot. En teoria aquesta representació, i tal com s'ha explicat en el capítol de tècniques experimentals hauria de tenir la forma d'un semicercle, o de més d'un en el cas de que hi hagi més d'una component al valor de la resistència total. A la fig.4.26 apareix la representació Cole-Cole per una de les mostres de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ mesurada a 193K. En aquesta representació cal destacar un parell de coses: en primer lloc, la gràfica no és un semicercle perfecte, es troba aplatat, el que ens indica que no ens trobem davant d'un sistema senzill amb la contribució de només dos factors. D'altra banda, es pot observar que a altes freqüències (al voltant de 1MHz) apareix un semicercle amb resistència molt més baixa, fet que implica l'existència de com a mínim dos processos de conducció amb diferent constant de temps. Si hom calcula la capacítància de cadascun dels processos als que està associat cada semicercle a partir dels màxims dels mateixos i aplicant la fórmula $\omega RC=1$, hom troba que el semicercle d'alta resistència i baixa freqüència té una capacítància de l'ordre de 30 pF. Igualment pel semicercle de baixa resistència que apareix a la zona d'altres freqüències hom troba una capacítància de l'ordre de 1pF. Aquests valors són consistents per a processos de conducció intergranulars en el primer cas, i intragranulars en el segon⁶¹.

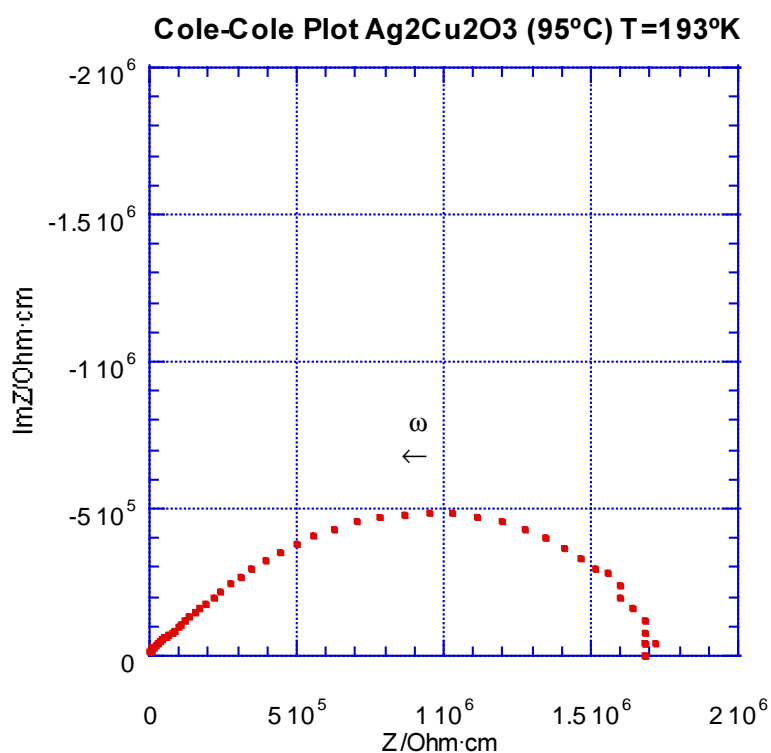


Figura 4. 26 Cole-Cole plot per a $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ sintetitzat per coprecipitació en medi aquós i envellit a 95°C. La mesura ha estat realitzada en una pastilla de 10mm de diàmetre i 2 mm de gruix (factor geomètric, $l/A=0.25\text{cm}^{-1}$) i a una temperatura de 193K. La fletxa superior ens indica el sentit d'augment de la freqüència.

El valor de la resistivitat intrínseca i de contacte de gra s'obté en principi a partir de la interpolació de cadascun dels dos semicercles amb l'eix d'abscisses. Això és factible per al valor de la resistivitat intergranular (a baixes freqüències), ja que la gràfica talla clarament l'eix d'abscisses, tanmateix, això no passa en el cas de la resistivitat intrínseca. En aquest darrer cas, en dibuixar un semicercle, la interpolació amb l'eix d'abscisses no és del tot fiable. És per això que per trobar el valor de la resistivitat intrínseca de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ hem realitzat una altra representació: el Bode-Bode Plot. En aquesta representació ens fixem en la variació de $\text{Im}Z$ (part imaginària de la impedància) i de $\text{Im}M$ (part imaginària del mòdul) front al logaritme de la freqüència (veure capítol de tècniques experimentals). El mòdul i la impedància donen diferent pes a diferents propietats de la mostra. El plot de la impedància ressalta sobretot els elements més resistius, i el màxim en el pic és igual a $R/2$ per

aquest element en particular. En el plot del mòdul, es destaquen aquells elements amb la menor capacítància ja que el màxim del pic és igual a $e_0/2C$ per aquest element en particular. En materials no homogenis i representats per més d'un element RC, amb diferents constants de temps, els espectres resultants de $\text{Im}M$ i $\text{Im}Z$ poden ésser molt diferents ⁶¹. Així doncs en el darrer tipus de representació es poden distingir els processos més resistius dels més capacitius. En el nostre cas en representar $\text{Im}M$ vs. $\log f$ (figura 4.27) es pot distingir bastant bé la presència de dos processos, i per tant els valors de R i C per a cada element (inter/intragranular) s'han calculat a partir d'aquesta gràfica.

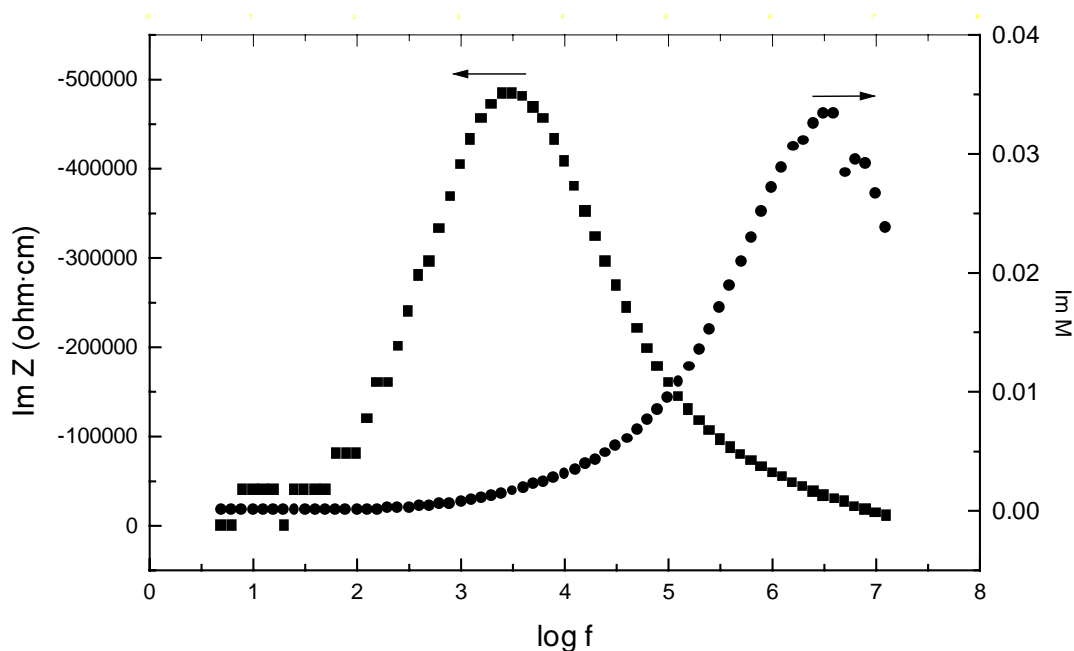


Figura 4. 27 Representació logarítmica de la variació de la part imaginària de la impedància i del mòdul amb la freqüència.

Fent mesures de impedància a diferents temperatures vàrem poder estudiar el comportament de la conductivitat amb la temperatura (veure taules 4.11 i 4.12)

Taula 4. 11 Variació de la resistivitat total amb la temperatura.

T (K)	1/T	ρ (5Hz) ($\Omega\cdot\text{cm}$)	1/ ρ	Log 1/ ρ
318	0.003145	1156	0.000865052	-3.06296
303	0.0033	2588	0.000386399	-3.41296
300	0.003333	1768	0.000565611	-3.24748
273	0.003663	6840	0.000146199	-3.83506
253	0.003953	21440	4.66418E-05	-4.33122
233	0.004292	70400	1.42045E-05	-4.84757
223	0.004484	147200	6.79348E-06	-5.16791
213	0.004695	290800	3.43879E-06	-5.46359
203	0.004926	720000	1.38889E-06	-5.85733
193	0.005181	1680000	5.95238E-07	-6.22531
190	0.005263	2198000	4.54959E-07	-6.34203
188	0.005319	2700000	3.7037E-07	-6.43136
183	0.005464	4816000	2.07641E-07	-6.68269
178	0.005618	8800000	1.13636E-07	-6.94448
173	0.00578	15200000	6.57895E-08	-7.18184

Taula 4. 12 Variació de la resistivitat intrínseca amb la temperatura.

T (K)	1/T	$f_{\max} M''$	M''_{\max}	C	$\rho=1/cw$ ($\Omega\cdot\text{cm}$)	Log 1/ ρ
193	0.005181	3.60E+06	3.34E-02	1.33E-12	3.34E+04	-4.52E+00
190	0.005263	3.16E+06	3.30E-02	1.34E-12	3.75E+04	-4.57E+00
188	0.005319	2.90E+06	3.28E-02	1.35E-12	4.07E+04	-4.61E+00
183	0.005464	1.50E+06	3.27E-02	1.35E-12	7.84E+04	-4.89E+00
178	0.005618	1.26E+06	3.19E-02	1.39E-12	9.10E+04	-4.96E+00
173	0.00578	8.00E+05	3.16E-02	1.40E-12	1.42E+05	-5.15E+00

En la figura 4.28 apareix el comportament d'aquesta mostra amb la temperatura. Aquest tipus de representació, Arrhenius Plot, ens dona dos tipus d'informació: el comportament elèctric del material (metàl·lic, semiconductor o aïllant) així com una idea de la energia d'activació del procés de transport electrònic. En el nostre cas, la variació de la resistència amb la temperatura (figura 4.28), indica que ens trobem davant d'una mostra semiconductor.

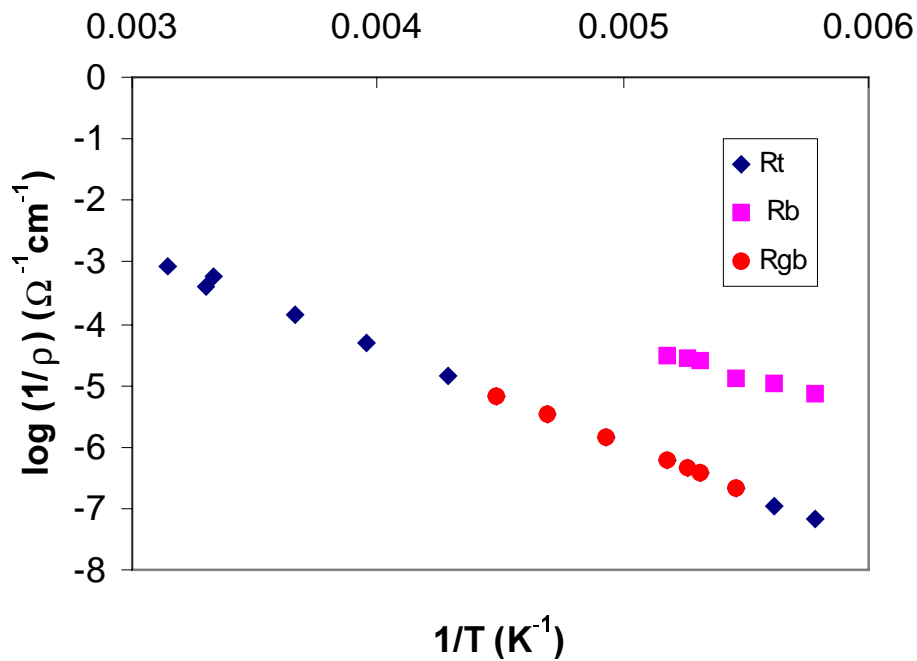


Figura 4. 28 Variació de la conductivitat total (R_t), intrínseca (R_b) o de connexió de gra (R_{gb}) amb la temperatura.

Cal esmentar en primer lloc que es compleix amb força bondat la llei d'Arrhenius i existeix un comportament lineal del logaritme de la conductivitat envers la inversa de la temperatura. D'altra banda es veu que el valor de la resistència total ve governada bàsicament per la resistència intergranular.

A partir del pendent de la gràfica i aplicant l'equació d'Arrhenius:

$$\sigma = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

es calculen els valors de l'energia d'activació (E_a) per a cada procés, que es troben indicats en la taula 4.13.

Taula 4. 13 E_a calculades a partir dels pendents de les gràfiques d'Arrhenius per a $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$.

Procés de conducció	E_a (J/mol)
Total	29899
Intergranular	31240
Intrínsec	20912

Per a qualsevol de les mostres analitzades (sintetitzades a diferents temperatures) els valors obtinguts varen ser semblants.

Els valors relativament baixos de la capacitat de contacte de gra (aprox. $3 \cdot 10^{-11}$ F, típicament 10^{-8} – 10^{-11} F), així com la similitud entre els valors de E_a per als processos intergranulars i intrínsecs són més aviat atípics. No obstant això hi ha a la bibliografia estudis amb resultats similars (per exemple en certes fases LISICON ⁶²) on aquestes característiques han estat degudament interpretades considerant la presència de constricció en el camí del flux de corrent degut a forats d'aire típicament presents en mostres policristal·lines poc sinteritzades, o en materials amb una densitat efectiva molt menor a la del seu valor teòric.

4.6.2 Estudi de les propietats magnètiques

La variació de la susceptibilitat magnètica del nou òxid $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ amb la temperatura es mostra a la figura 4.29. El comportament magnètic d'aquesta fase ens indica clarament un acoblament antiferromagnètic dels espins del Cu. Aquest acoblament és bastant fort ja que el valor del moment magnètic efectiu per àtom de Cu a temperatura ambient ($\mu_{\text{eff}}=1.2\text{M.B.}$) és considerablement inferior al moment magnètic efectiu teòric per un electró desaparellat ($\mu_s= g\sqrt{s(s+1)}=1.73\text{MB}$, experimental per a Cu^{2+} paramagnètic: 1.7-2.2 MB ⁶³).

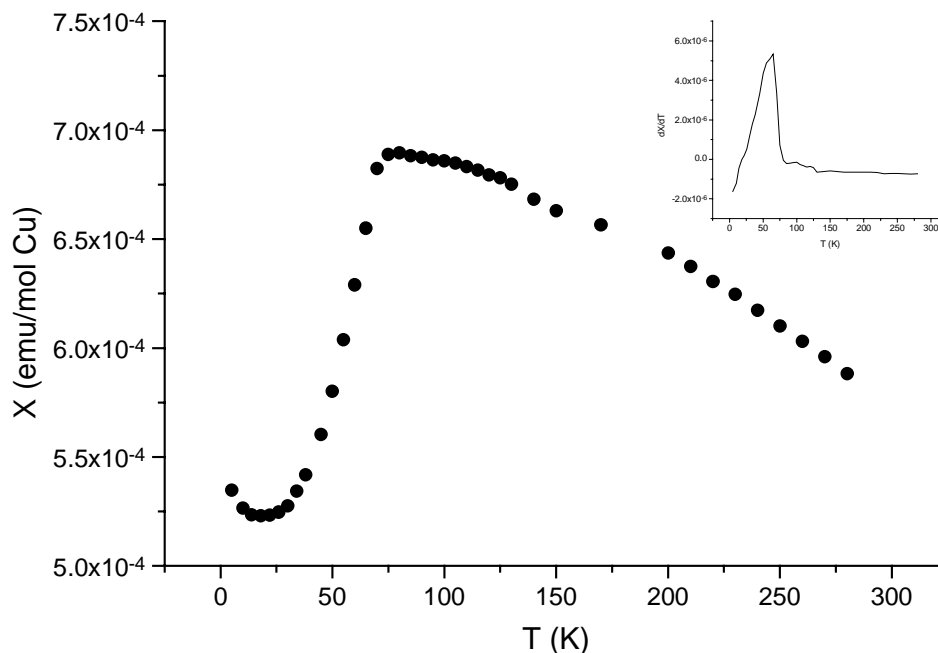


Figura 4. 29 Susceptibilitat magnètica molar del nou òxid $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, expressada per ió de coure i amb correcció de diamagnetisme.

Es pot observar que la susceptibilitat magnètica augmenta en refredar fins a assolir un màxim al voltant de 80K. Per sota d'aquesta temperatura es presenta una caiguda abrupta del moment magnètic, arribant aquest a un valor mínim a 18K. Aquesta caiguda abrupta podria estar causada per una transició de fase, la qual està sent estudiada actualment amb difracció de neutrons a baixa temperatura. Finalment s'observa de nou un petit augment de la susceptibilitat, possiblement associat a la presència d'impureses paramagnètiques (CuO).

4.6.2.1. Ajusts teòrics del comportament magnètic de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$.

Com en el cas dels estudis d'estructura electrònica, els ajusts que aquí es presenten han estat duts a terme també pel grup de Química Teòrica de la Universitat de Barcelona. Només han estat ajustades les dades d'alta temperatura (fins a 85K) ja que per sota d'aquesta temperatura sembla ser que hi ha una transició de fase.

Tal com hem discutit en l'apartat 4.5, si hom examina l'estructura d'aquest nou compost, es poden esperar interaccions magnètiques al llarg dels ponts oxo tant al llarg d'una cadena (direccions cristal·logràfiques **a** i **b**) com entre cadenes (direcció **c**). Com a primera aproximació les interaccions a través de la plata es menyspreen. Així doncs es poden definir dues constants d'acoblament magnètic: J_a , que representa la interacció entre coures veïns a través del pont oxo al llarg d'una mateixa cadena, i J_c , que mesura la interacció entre coures veïns de cadenes perpendiculars.

Donat que no existeixen models per extreure constants d'acoblament a partir de la susceptibilitat experimental per a sistemes tridimensionals, s'ha fet servir una aproximació semiquantitativa utilitzant un model de cadena de camp promig corregit. Així doncs la susceptibilitat molar d'un sistema tal, pot ser expressada com el d'una cadena (Y)⁶⁴ corregit tenint en compte l'acoblament entre cadenes:

$$\chi = \frac{Y}{1 - \frac{zJ_c Y}{Ng^2\beta^2}}$$

$$Y = \frac{Ng^2\beta^2}{k_B T} \frac{A + Bx + Cx^2}{1 + Dx + Ex^2 + Fx^3}$$

on $x = |J_a|/k_B T$, z és el nombre de veïns propers intercadena ($z=2$ en aquest cas) i els coeficients A , B , C , D , E , i F prenen els valors 0.25, 0.14995, 0.30094, 1.9862, 0.68854 i 6.0626, respectivament.⁶⁴

Els millors ajusts varen ser obtinguts amb $J_a = -53.7 \text{ cm}^{-1}$ i $J_c = -22.4 \text{ cm}^{-1}$ i $g = 2.2$.

El factor de bondat d'ajust, definit com

$$R = \frac{(\chi_{calc} - \chi_{obs})^2}{\chi_{obs}^2}$$

va donar un valor de $5.6 \cdot 10^{-5}$, que es pot considerar acceptable.

Donades les implicacions inicials que tenen aquests ajusts, hom no pretén més que trobar un valor aproximat de les constants d'acoblament. De tota manera se'n poden extreure algunes conclusions: a) el compost és moderadament antiferromagnètic i b) l'acoblament intra- e intercatenari són similars en quant a signe i magnitud. Aquestes conclusions són consistents tant amb els valors de J obtinguts a partir dels càlculs DFT, com amb el valor tan baix del moment magnètic a temperatura ambient i la seva disminució en refredar.

En les següents dues pàgines desenvoluparem una anàlisi comparativa de les propietats magnètiques del nou òxid $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ amb les d'altres òxids de coure de topologies similars, com també amb les de sistemes moleculars rellevants com ara complexos binuclears de Cu(II) amb ponts oxo o hidroxu, que han estat estudiats extensament en les darreres dècades. Entre els compostos d'estat sòlid (òxids de Cu(II) que presenten una estructura relacionada hom pot citar Li_2CuO_2 ^{65,66} i CuGeO_3 ⁶⁷. També existeixen estructures relacionades però amb Cu(III) dins de l'estructura, com per exemple el NaCuO_2 ^{65,68} o el LiCuO_2 ⁶⁵, o òxids de valència mixta Cu(II)/Cu(III) com $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$ ⁶⁵, $\text{Sr}_{0.75}\text{CuO}_2$ ⁶⁹ o $\text{Ca}_{1-x}\text{CuO}_2$ ⁷⁰. En quant a compostos moleculars existeixen diferents estudis de correlació magnetoestructural per a complexos binuclears de Cu(II) amb ponts hidroxu^{71,72}.

Dels estudis tant experimentals com teòrics d'aquests sistemes se n'ha deduït una correlació entre la interacció magnètica entre Cu dintre d'una cadena amb ponts OX_n i diferents paràmetres: i) l'angle θ de l'enllaç Cu-O-Cu, ii) la naturalesa i nombre del grup X, i iii) la posició del substituent X (per $n=1$) en relació al pla Cu_2O_2 . La constant d'acoblament creix en disminuir θ arribant a valors positius (comportament ferromagnètic del compost). Actualment el valor en què es dona el canvi de antiferro- a ferromagnètic varia amb la naturalesa i el nombre de substituents al pont oxo. Per a un model trinuclear com el CuGeO_3 , on cada pont oxo està unit a dos àtoms de Ge, el comportament ferromagnètic es prediu per a $\theta < 98^\circ$ ⁷³, valor molt similar al predit per a complexos binuclears amb ponts hidroxu⁷². La substitució del grup hidroxu per metoxu, desplaça l'angle d'aquesta transició a aproximadament 95° ⁷², però per ponts oxo no substituïts, apareix a $\theta \approx 108^\circ$ ⁷⁴. En els òxids Cu_4O_3 i $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, els coures

veïns es troben units per dos tipus d'oxígens, l'O1, que es troba enllaçat a Cu i Ag, i l'O2 només enllaçat a Cu. Donades les similituds entre les electronegativitats de Ge, Cu i Ag, hom podria esperar que l'angle de transició de ferro/antiferro en aquest nou compost hauria de ser similar al trobat per a CuGeO_3 . Els valors calculats de J_a per Cu_4O_3 ($\theta_{\text{promig}} = 97.5^\circ$) i $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ ($\theta_{\text{promig}} = 100.1^\circ$), -10.5 i -22.5cm^{-1} respectivament, estan d'acord qualitativament amb les tendències generals.⁷⁵ Experimentalment, l'acoblament entre cadenes en CuGeO_3 , amb un angle de 99.2° és antiferromagnètic ($-83 > J_a > -125\text{cm}^{-1}$)⁷⁶⁻⁷⁸. En canvi, $\text{Li}_2\text{Cu}_2\text{O}_2$ amb un angle de 94.0° ⁶⁶ té un comportament ferromagnètic ($J_a = 69.5\text{cm}^{-1}$), encara que en aquest cas s'ha emprat un model amb J per a segons veïns⁷⁹.

L'acoblament de bescanvi que es dona en aquest cas, entre Cu(II) en diferents cadenes (acoblament intercatenari, J_c) a través d'un pont oxo que uneix dos plaquadrats perpendiculars, ha estat menys investigat. En els resultats que aquí es presenten hi ha consistència entre els ajusts de la susceptibilitat per sobre de 85K i els estudis teòrics. Les interaccions anàlogues al llarg de les direccions cristal·logràfiques a i c per a $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, és a dir la similitud en els valors de J_a i J_c , són consistents amb el diagrama de bandes (figura 4.22) que mostra amplades de banda semblants al llarg de les direccions corresponents en l'espai recíproc.

Cal tenir clar, però, que en aquest estudi s'ha menyspreat la interacció entre segons veïns i que la susceptibilitat s'ha ajustat amb un sistema amb només dues constants d'acoblament. Podria ser possible, tal com es troba experimentalment⁷⁹ en el cas del Li_2CuO_2 i teòricament⁷³ per a un model de CuGeO_3 , que aquestes interaccions entre segons veïns dintre de la cadena no siguin negligibles. La determinació de l'estructura magnètica a baixa temperatura mitjançant els experiments de difracció de neutrons podria ser una eina important per a entendre la interacció entre els ions coure(II) en òxids de coure formats per cadenes entreligades.

4.7 ASSAIGS D'OXIDACIÓ-REDUCCIÓ ELECTROQUÍMICA DE $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$

Observant l'estructura d'aquest compost, hom pot especular raonablement amb la possibilitat d'omplir posicions vacants d'oxigen o d'extreure oxigen de certes posicions donant lloc a estats d'oxidació variables amb manteniment de l'estructura cristal·lina, tal com ha estat descrit anteriorment. Es fa evident la possibilitat d'oxidar la Ag(I) a Ag(III), amb la incorporació d'àtoms d'oxigen que augmentarien el nombre de coordinació de la plata de dos a quatre. Aquest procés donaria lloc a un hipotètic nou òxid de fórmula $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$. Tenint en compte que la introducció de l'oxigen només requereix l'ocupació d'una vacant cristal·logràfica, sembla raonable pensar que aquest procés es podria donar mitjançant una reacció topotàctica sense canvis radicals de l'estructura. Tanmateix, la multiplicitat de la vacant d'oxigen no concorda amb l'oxidació de Ag(I) a Ag(III) sinó a Ag(II). A més a més, per que això sigui possible seria necessària a més, una difusió fàcil de l'oxigen dins de la xarxa. En el nostre cas, els túnels hexagonals descrits anteriorment semblen adients per a aquesta condició. Els àtoms d'oxigen tindrien doncs un camí obert per acabar acomodant-se en les vacants corresponents, anàlogament al que succeeix en l'òxid $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ ⁸⁰. De manera similar, podríem considerar l'existència d'una nova fase derivada de la reducció del $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$. Aquest procés comportaria l'eliminació d'un àtom d'oxigen de l'entorn de coordinació del coure (O2) i la reducció del Cu(II) plaquadrat a Cu(I) lineal. A diferència del cas anterior, aquesta reacció sí es podria donar de manera topotàctica. Si analitzem l'estructura d'aquest hipotètic òxid $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_2$, ens adonarem de la similitud estructural amb els òxids Ag_2O i Cu_2O . Aquesta forma reduïda de l'òxid (AgCuO), seria una superestructura derivada de la fase cúbica del Ag_2O mitjançant l'ordenació dels ions Cu i Ag en l'estructura. En relació amb aquesta hipòtesi seria molt interessant d'una banda confirmar que aquesta reducció es pot dur a terme i d'altra, assajar la síntesi directa de l'òxid AgCuO per coprecipitació de sals de Ag(I) i Cu(I), per tal de comparar els resultats.

4.7.1. Voltamperometria cíclica

Per estudiar la química redox de l'òxid $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ hem dut a terme assaigs de voltamperometria cíclica. A la figura 4.30 apareix el segon i tercer voltamograma cíclic d'una pastilla de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$. El primer voltamograma no presenta gairebé cap ona, amb l'excepció d'una petita ona a 0.57V vs. Au.

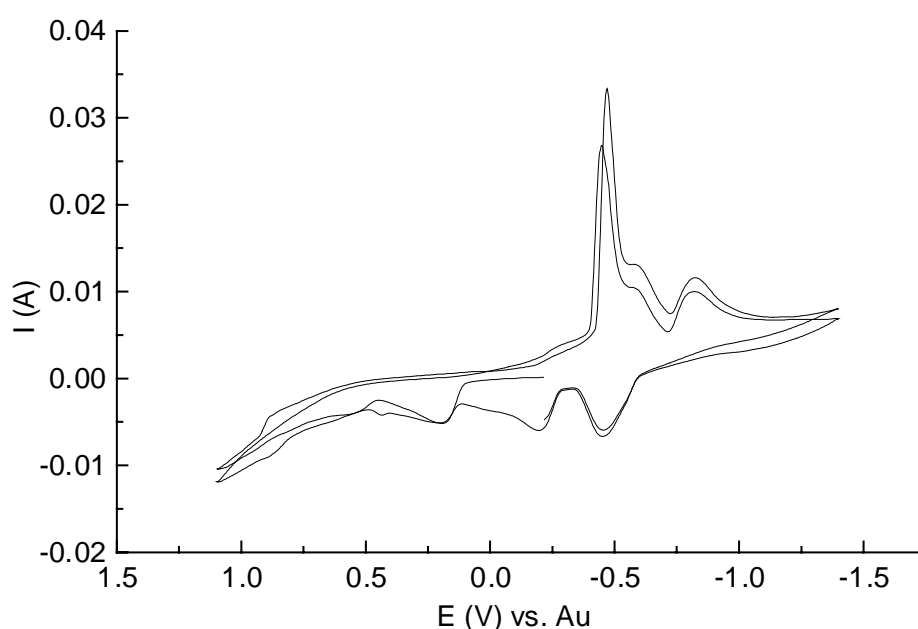


Figura 4. 30 Voltamperometria cíclica en NaOH 1M d'una pastilla de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ sintetitzada per coprecipitació en medi aquós. Velocitat d'escombrat: 0.35mV/s.

Aquest voltamperograma ens mostra efectivament un sistema electroquímicament molt actiu, amb processos redox ben diferenciats, especialment en el cas dels processos d'oxidació. A més cal remarcar que les diferents ones redox apareixen de forma reproduïble en realitzar successius cicles.

4.7.2 Cronoamperometries i identificació de processos redox

Per tal d'identificar cadascun dels processos s'han realitzat experiments de cronoamperometria als potencials corresponents a cada procés electroquímic. Les fases obtingudes en cada cas varen ser caracteritzades mitjançant difracció de RX en pols. D'aquesta manera vàrem ser capaços d'assignar cada ona al procés redox corresponent. La primera reducció observada a -0.45V vs Au correspon a la reducció dels ions de Ag(I) de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ per donar plata metàl·lica amb la consegüent descomposició de la fase i la segregació de CuO . La segona (-0.59V vs. Au) i tercera (-0.82V vs. Au) corresponen a les reduccions respectives de tenorita (CuO) a cuprita (Cu_2O) i a coure metàl·lic respectivament. Aquests resultats expliquen perquè durant el primer cicle d'oxidació no s'observava cap cicle d'oxidació amb l'excepció de l'ona a 0.57V vs. Au. i sí que n'apareixen a partir del segon cicle.

En quant a l'oxidació, a partir del segon cicle apareixen tres ones a -0.45 , -0.20 i 0.18 Volts respectivament. Aquestes es poden assignar clarament als processos redox inversos: de Cu^0 a Cu(I) i Cu(II) i de Ag^0 a Ag(I) . Malauradament, la reoxidació dels productes de descomposició de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ en la reducció, donaven com a productes finals Ag_2O i CuO , sent el procés irreversible.

D'altra banda, com ja s'ha esmentat apareixia una ona addicional a 0.57V , també detectada en el primer cicle d'oxidació, corresponent a l'oxidació $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, i que podria ser assignada a l'oxidació tant de Ag(I) a Ag(III) , com de Cu(II) a Cu(III) . Segons els resultats obtinguts en el càlcul de bandes de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, podríem suposar que l'oxidació de Cu(II) a Cu(III) és més probable, donat el caràcter de Cu del nivell de Fermi. Hom no esperaria però, que aquesta oxidació es donés amb conservació de l'estructura cristal·lina inicial.

4.8 CONCLUSIONS

Aquest capítol representa l'assoliment de l'objectiu inicial d'aquesta tesi: l'obtenció del primer òxid mixt de coure i plata. En ell, es descriuen les seves síntesis, la caracterització i algunes de les seves propietats. El nou òxid, $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ ha estat sintetitzat pur per coprecipitació en medi aquós bàsic dels ions Ag(I) i Cu(II) . Tanmateix, la síntesi de l'òxid en hidròxids fosos permet l'assoliment de mostres amb una mida de partícula més gran (monocristalls).

La fórmula del nou òxid $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ va ser establerta de manera inequívoca mitjançant l'anàlisi per absorció atòmica, EDX i ATG. Aquesta última tècnica ens ha permès a més, detectar una significativa estabilització tèrmica de l'òxid mixt $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ en comparació amb els òxids binaris de plata i fins i tot, en atmosfera reductora, amb els de coure.

La difracció d'electrons ens ha permès determinar de forma inambigua el grup espacial d'aquesta nova fase ($I4_1/amd$) mentre que l'anàlisi XPS confirma els estats d'oxidació esperats (Ag^+ , Cu^{2+} i O^{2-}) i ens mostra un material essencialment lliure de contaminació superficial (carbonats o hidròxids).

L'estructura cristal·lina de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ està relacionada amb la de la paramelaconita, Cu_4O_3 , on la plata ocupa les posicions del Cu(I) i adopta una coordinació lineal amb dos oxígens, i el coure la posició del Cu(II) de la paramelaconita, amb coordinació pla-quadrada. Aquest tipus de coordinació del coure presenta un gran interès des del punt de vista teòric pel que fa al seu comportament magnètic, donat que ens trobem davant d'un sistema tridimensional frustrat.

Les propietats de transport indiquen un comportament semiconductor per l'òxid $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ dins del rang de temperatures estudiat. Les propietats magnètiques són consistents amb l'existència d'acoblament antiferromagnètic entre els ions coure. Per sota de 80K la susceptibilitat pateix una caiguda ràpida associada possiblement amb una transició de fase estructural. Els estudis de difracció de neutrons a baixa temperatura, ens permetran de clarificar finalment l'estructura magnètica d'aquest compost a baixa temperatura, per sota de la transició de fase observada a 80K.

D'altra banda, s'han fet intents d'oxidació i reducció electroquímica del compost amb manteniment de l'estructura. Pel que fa a la reducció no ha estat possible, donat que el compost descomposa perdent oxigen i formant-se plata metàl·lica i CuO . No descartem la possibilitat de l'existència del compost oxidat (contenint Ag(III) o bé Cu(III)), si bé aquest hipotètic compost no ha pogut ser encara aïllat ni caracteritzat.

Cal dir també, que en col·laboració amb altres laboratoris s'estan fent assaigs d'utilització d'aquest nou compost com a catalitzador, ja que tradicionalment els òxids de coure i els de plata han estat emprats en catàlisi per la síntesi de compostos orgànics i per a la descomposició de NO_x i SO_x.