

**SÍNTESI I CHARACTERITZACIÓ
DE $\text{Ag}_5\text{Pb}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_6$**

La síntesi de l'òxid $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ va ser un primer pas molt important per a l'estudi prospectiu de nous òxids complexos de plata. Tanmateix, un segon objectiu de caràcter general contempla la síntesi de fases de complexitat creixent. En aquest capítol ens centrem en aquesta línia de treball i es presenta un pas més enllà: l'obtenció d'òxids més complexos de coure i plata, òxids quaternaris, emprant una altra vegada el mètode de síntesi de la coprecipitació àcid-base.

En concret en aquest capítol descrivim l'obtenció i la caracterització d'òxids que contenen en la seva estructura plata, plom i coure. A més de la discussió dels nostres resultats en aquest sistema, farem una anàlisi comparativa amb els òxids binaris ja coneguts que contenen plom i coure o plom i plata.

7.1 ÒXIDS TERNARIS DE PLOM AMB COURE O PLATA

Existeixen a la bibliografia antecedents de només dos òxids ternaris de plom i coure: un mineral, la murdoquita: Cu_6PbO_8 ¹⁰⁰ i un de sintètic, el Cu_2PbO_2 ¹⁰¹. El primer d'ells conté en la seva estructura Cu(II) i Pb(IV) i té una estructura tipus clorur de sodi en la qual tant els metalls com les vacants catióniques s'ordenen. En canvi el Cu_2PbO_2 conté Pb(II) i Cu(I) i té una estructura isotípica amb l'òxid de plata homòleg, Ag_2PbO_2 ⁵³⁻⁵⁵. Aquest darrer té una estructura formada per cadenes de piràmides de base quadrada, formades per unitats PbO_4 , amb un parell d'electrons del Pb en la posició apical, mentre que el Cu(I) o la Ag(I) tenen coordinació lineal. L'òxid Cu_2PbO_2 es pot preparar per dues vies: reacció en estat sòlid de PbO i Cu_2O en argó a 700°C o bé, precipitació en medi bàsic partint del nitrat de Pb(II), l'acetat de Cu(I) i utilitzant $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$ com a agent precipitant¹⁰¹. D'altra banda el compost homòleg de plata, Ag_2PbO_2 , es prepara a partir dels nitrats de plom(II) i plata(I) dissolts en una dissolució aquosa amoniacal la qual conté com a agent precipitant KOH, la concentració de NH_3 és suficientment elevada com per dissoldre els hidròxids complexant ambdós metalls. En deixar evaporar l'amoníac, cristal·litza l'òxid de plom i plata.

Es coneix també un altre òxid de plom i plata, però que conté Pb(IV) a la seva estructura. Aquest compost, $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$, ha estat sintetitzat pur mitjançant síntesi a

elevada pressió d'oxigen ¹⁰² partint de Ag_2O i PbO_2 en forma de pols, i també pel mètode hidrotermal, encara que com a fase minoritària, ha estat possible d'obtenir monocristalls adequats per a la resolució de l'estructura per difracció de raigs X ^{53,55}.

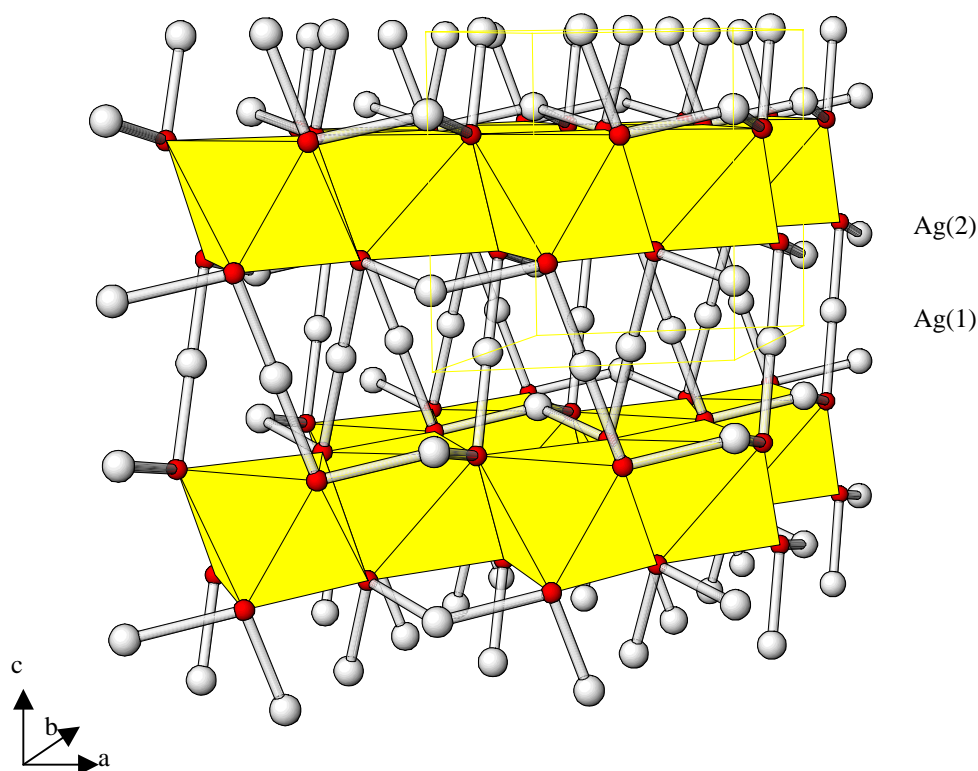


Figura 7. 1 Estructura de $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$. Esferes blanques, Ag; fosques, O; els ions Pb(IV) ocupen el centre dels octaedres dibuixats.

Si hom fa un recompte d'estats d'oxidació en aquest compost considerant el plom amb valència +4 i l'oxigen amb estat d'oxidació -2 s'arriba a la conclusió de que la fórmula ha de ser $(\text{Ag}_5)^{4+}\text{Pb}^{4+}_2\text{O}^{2-}_6$. Aquesta descripció porta associat un electró solitari en orbitals 5s dels àtoms de plata. En l'estructura (figura 7.1) existeixen dos tipus de plata, el primer (Ag(1)) ocupa una posició amb coordinació lineal, típica dels ions Ag(I). Els àtoms de plata pertanyent al segon tipus (Ag(2)) conformen una subestructura de Ag-Ag amb tres àtoms de Ag(2) per cel·la formant una xarxa de tipus Kagomé ³⁶³⁶ (veure figura 7.2) ^{103,104} , i de manera perpendicular a les cadenes d'àtoms de Ag(1). Les distàncies observades són 3.093 i 3.317Å entre les

cadena lineals de Ag(1), 2.966 Å entre les Ag(2) de les capes tipus Kagomé. Com a comparació, podríem dir que en la plata metàl·lica, les distàncies metall-metall són de 2.88 Å ¹⁰⁵. Dins de l'esmentada subestructura de plata existents en $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$, es troben capes hexagonals de $[\text{Pb}_2\text{O}_6]^{4-}$ que contenen octaedres de plom compartint arestes.

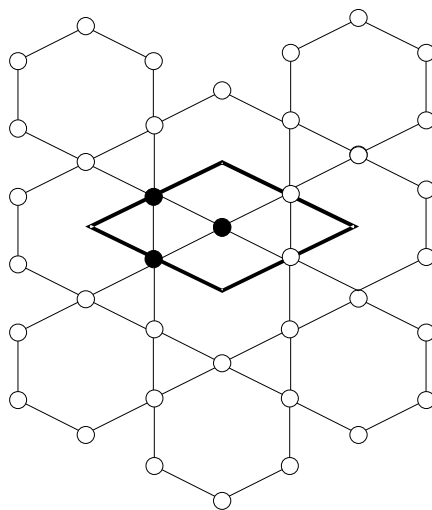


Figura 7. 2 Subestructura dels àtoms de Ag(2), amb tres àtoms per cel·la formant una xarxa 3636 Kagomé. La línia més gruixuda mostra la cel·la unitària de la xarxa. Les esferes negres representen el contingut de la cel·la unitària.

L'estructura electrònica d'aquest compost ha estat àmpliament debatuda. Per un costat Byström i Ever ⁵³ varen suggerir la presència d'enllaç Ag-Ag dintre de les cadenes de plata, proposant una formulació del tipus $(\text{Ag}_2)^+\text{Ag}_3\text{Pb}^{4+}_2\text{O}^{2-}_6$. D'altra banda el grup de Jansen ^{102,105}, basant-se en mesures de conductivitat d'aquest òxid i de compostos a on s'havia substituït parcialment el Pb(IV) per cations trivalents, proposen una formulació d'estat de valència de $(\text{Ag}^+)_5\text{Pb}^{4+}_2\text{O}^{2-}_6(e^-)$, amb un electró deslocalitzat en l'estructura fet que explicaria el caràcter metàl·lic d'aquest compost.

D'altra banda, Brennan i Burdett ¹⁰⁶ mitjançant càlculs de l'estructura electrònica arriben a concloure que en realitat la formulació correcta d'aquest compost és $[\text{Ag}_5]^{4+}\text{Pb}^{4+}_2\text{O}^{2-}_6$, on l'electró desaparellat es troba deslocalitzat per tota la subestructura de plata, és a dir tant entre les cadenes de plata com en l'estructura de

tipus Kagomé. El nivell de Fermi segons aquests estudis, cau en una banda mig plena amb caràcter essencialment s de la plata, tant Ag(1) com Ag(2). Segons això, si per exemple dopéssim aquest compost amb fluor, la capa mig plena s'ompliria i passaríem de tenir un compost metàl·lic a un semiconductor. De manera semblant, en substituir parcialment el Pb(IV) per un catió trivalent, es buidaria la capa semiplena donant lloc al mateix efecte abans esmentat.

D'aquest darrer tipus de dopatge existeix un treball dut a terme pel grup de Jansen i Bucher sobre el dopatge de $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ per substitució del Pb(IV) amb Bi(III) o In(III) i les seves conseqüències pel que fa als paràmetres de cel·la i a la seva conductivitat¹⁰⁵. En aquest treball sintetitzen amb alta pressió d'oxigen i a temperatures properes als 800° C òxids amb estequiometria $\text{Ag}_5\text{Pb}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_6$, essent $0 \leq x \leq 1$ per a M=Bi, i $0 \leq x \leq 0.75$ per M=In. Com és d'esperar en substituir el Pb^{4+} (radi iònic 0.775 Å) per Bi^{3+} (radi iònic 1.03 Å), el volum de cel·la augmenta, mentre que en el cas del In^{3+} (radi iònic 0.80 Å) s'observa l'efecte contrari, si bé cal dir que aquesta variació no és gaire espectacular (variació màxima, per $x=1$, 2.7% en volum molar) (veure taula 7.1).

Taula 7. 1 Variació dels paràmetres i volum de cel·la amb el nivell de dopatge de l'òxid $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$

COMPOSICIÓ	a / Å	c / Å	V / Å ³
$\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$	5.9393(6)	6.4302(8)	196.4
$\text{Ag}_5\text{Pb}_{1.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_6$	5.9470(13)	6.4148(11)	196.5
$\text{Ag}_5\text{Pb}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}\text{O}_6$	5.9893(18)	6.3906(15)	198.5
$\text{Ag}_5\text{Pb}_{1.25}\text{Bi}_{0.75}\text{O}_6$	6.0073(8)	6.3737(5)	199.2
$\text{Ag}_5\text{PbBiO}_6$	6.0314(6)	6.3612(4)	200.4
$\text{Ag}_5\text{Pb}_{1.75}\text{In}_{0.25}\text{O}_6$	5.9291(9)	6.4080(7)	195.1
$\text{Ag}_5\text{Pb}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_6$	5.8892(7)	6.3957(5)	192.1
$\text{Ag}_5\text{Pb}_{1.25}\text{In}_{0.75}\text{O}_6$	5.8654(8)	6.3733(7)	189.9
$\text{Ag}_5\text{PbInO}_6^*$	5.8641(18)	6.3804(16)	190.0

* comença la formació de AgInO_2 .

Els resultats sobre la variació de les propietats de transport segons el nivell de dopatge són més interessants. La substitució d'una petita porció d'àtoms de plom per bismut fa augmentar de manera dràstica la resistivitat. El compost inicial, $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$, té un comportament metàl·lic mentre que el compost final de la solució sòlida, $\text{Ag}_5\text{PbBiO}_6$ és aïllant. Els compostos intermitjos tenen un comportament semiconductor.

En canvi, no es troba el mateix tipus de comportament en la solució sòlida d'indi. Aquests compostos, inexplicablement, mostren un comportament sempre metàl·lic, i tot i que la resistivitat augmenta en augmentar el contingut d'indi aquesta variació és molt minsa. (veure figura 7.3)

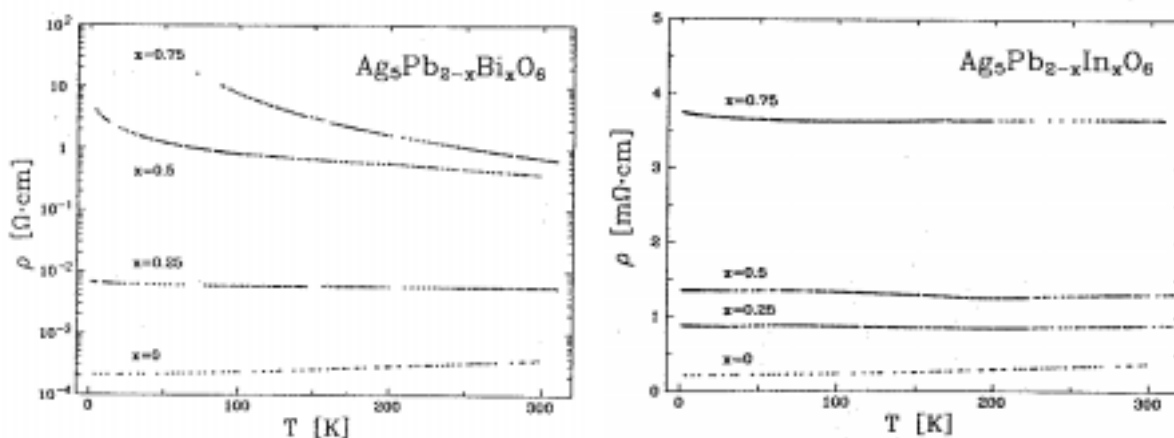


Figura 7. 3 Dependència de la resistivitat amb la temperatura pel compost $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ dopat amb bismut o indi¹⁰⁵.

7.2 PREPARACIÓ D'UN ÒXID QUATERNARI DE Cu, Ag i Pb EN MEDI AQUÓS

7.2.1 Estratègia de síntesi

La idea inicial per la qual vàrem començar a assajar síntesi d'òxids mixts de coure, plata i plom, va anar evolucionant de manera que les estratègies sobre composicions a assajar anaven variant segons els resultats obtinguts. És per això en

aquest punt avançarem una mica els resultats, que seran discutits més detalladament al llarg del capítol.

Inicialment la idea de preparar compostos amb plom va sorgir amb l'intent de síntesi d'òxids complexes amb estructura perovsqvita i per tant més propers als òxids superconductors. En aquest cas però, no estàvem pensant en concret en l'estructura dels superconductors de mercuri (capítol 6). L'estructura que teníem en ment en aquest cas era la de la perovsqvita simple. L'estructura perovsqvita cúbica, ABO_3 conté ions del tipus A (de mida més gran) amb coordinació cuboctaèdrica i ions B amb coordinació octaèdrica. Per a que aquesta estructura sigui estable, ja sigui de manera distorsionada o no, existeix una limitació geomètrica: la mida de l'esquelet d'octaedres BO_6 que comparteixen vèrtex i el catió A que s'ha de situar al mig ha de ser l'adient. Per tal de predir si un compost serà estable o no amb aquesta estructura, existeix un factor de tolerància t , enunciat per Goldschmidt ¹⁰⁷.

$$t = \frac{(R_A + R_O)}{\sqrt{2} \cdot (R_B + R_O)}$$

on R_A , R_B i R_O són els radis iònics dels cations A, B i de l'oxigen amb nombres de coordinació 12, 6 i 2 respectivament. Es considera que l'estructura és estable per a $0.75 < t < 1$. L'estructura perovsqvita cúbica ideal té un factor de tolerància $t=1$.

El plom en estat d'oxidació +2 és un catió relativament gran i pot presentar coordinació cuboctaèdrica, i per tant ocupar les posicions A de la perovsqvita. D'altra banda si hom calcula el factor de tolerància per una hipotètica perovsqvita de Pb i Cu, es troba un bon factor de tolerància ($t=0.97$). Així doncs ens plantejarem de preparar una perovsqvita de plom i coure, però substituint parcialment els ions coure per plata ($Pb^{II}(Cu^{II}_{1-x}Ag^I_x)O_2$) amb els canvis corresponents de l'estequiometria d'oxigen. La primera estequiometria que vàrem assajar va ser $Pb_2CuAgO_{3.5}$, el cas concret de la formulació anterior on la meitat dels ions coure fossin substituïts per ions plata ($x=0.5$). El producte d'aquesta reacció semblava ser una barreja de dues fases, una fase amb una estructura semblant a l'òxid Ag_2PbO_2 , ja que presentava pics de

difracció als mateixos espaiats que aquesta fase, però amb una relació d'intensitats diferent, i a més uns altres pics no identificats, que podrien estar associats a algun possible nou òxid de plom i coure. Les anàlisis de EDX d'aquesta mostra varen mostrar que efectivament hi havia dos tipus de cristalls, uns que contenien només plom i coure en relació d'intensitat 2:1, i uns altres que contenien plom, coure i plata, en relació d'intensitat 2:1:4. Ens vam centrar sobretot en aquests darrers, per suposar l'obtenció d'un òxid mixt de coure i plata però en aquest cas quaternari. Cal recordar que aquesta era la fase que semblava presentar una estructura tipus Ag_2PbO_2 . Crèiem que la diferent relació d'intensitat dels pics del difractograma estava associada a la substitució de plom (II) per coure (II), que en tenir un pes atòmic molt diferent influïa molt en el patró d'intensitats. Això no obstant, aquesta substitució de plom per coure no era clara degut a que semblava difícil que el coure (II) pogués adaptar-se a la coordinació que té el plom en aquesta estructura. Tot i això, vàrem realitzar una síntesi partint d'una estequiometria $\text{Ag}_2\text{Pb}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_2$. El producte obtingut presentava un difractograma de raigs X que no concordava amb cap dels referenciats a la base de dades del Powder Diffraction File. A partir d'aquest moment vàrem realitzar diverses síntesi anàlogues canviant l'estequiometria nominal. Com es descriurà més endavant, la nova fase obtinguda resultà no estar relacionada amb l'òxid Ag_2PbO_2 sinó amb l'òxid $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$, que inesperadament presenta plom en estat d'oxidació +4.

7.2.2 Assaigs de síntesi d'òxids mixts de coure, plata i plom

En tots els casos el mètode de síntesi assajat ha estat la coprecipitació a partir d'una dissolució en medi bàsic, si bé en algun cas s'han introduït variacions a aquest mètode sintètic per intentar de millorar-lo. En tots els casos s'han calculat els grams necessaris de AgNO_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ per a obtenir 0.3g de l'hipotètic producte final. Els reactius han estat dissolts en 4ml d'aigua desionitzada i coprecipitats mitjançant l'addició de 6ml de NaOH 3M (fins a $\text{pH}=14$). S'obté inicialment un precipitat molt fi de color marró clar que deixem en agitació a la dissolució durant 4-8 hores. L'envelliment és important en aquests experiments per facilitar la posterior filtració del precipitat i evitar la seva pèrdua a través del filtre. El

sòlid resultant és filtra molt més eficientment, gràcies a l'aglomeració/creixement de les partícules de precipitat amb l'envelliment. Un cop passades aquestes hores, el sòlid canvia de color, en general a negre (al cap d'una hora aproximadament). En principi suposem que aquest canvi, al igual que en el cas de l'òxid de coure i plata, està associat a la deshidratació dels hidròxids o oxi-hidròxids per donar l'òxid. El sòlid es filtra i neteja amb aigua desionitzada fins a pH neutre i es deixa assecar, al buit o bé a l'estufa (90°C). La taula 7.2 mostra un recull de les estequiometries assajades, així com dels productes identificats en cada cas per difracció de raigs X.

Dels resultats mostrats en aquesta taula, se'n poden extreure les següents conclusions:

- Per a relacions $Ag/Pb \geq 2.5$ comença a aparèixer una fase nova, aquí anomenada Fase A.
- Aquesta nova fase es troba sempre acompanyada de plata metàl·lica.
- Per a relacions $Ag/Pb \geq 4$ no apareix Ag_2PbO_2 com a fase secundària.
- L'anomenada Fase A s'obté amb relacions variables de plom i coure fet que fa pensar que pugui ser una dissolució sòlida de Pb i Cu.

Taula 7. 2 Relació d'estequiometries dels reactius inicials i fases cristal·lines obtingudes (segons els difractogrames de raigs X) en els diferents assaigs de síntesi.

Mostra	Estequiometria inicial			Fases identificades en RX
	Ag	Pb	Cu	
16	2	0.5	0.5	Fase A + Ag^0 (molt poc cristal·lí)
19	0	2	1	$\text{PbO} + \text{Cu}(\text{OH})_2$
20	0	1	2	$\text{Cu}(\text{OH})_2 + 3\text{PbCO}_3 \cdot 2\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
21	2	2	1	$\text{Ag}_2\text{PbO}_2 + \text{Cu}(\text{OH})_2$
22	1.5	2	1	$\text{Ag}_2\text{PbO}_2 + \text{Cu}(\text{OH})_2$
23	2	1	0	Ag_2PbO_2
24	6	1	2	Fase A + Ag^0
25	2	0.9	0.1	Ag_2PbO_2
26	2	0.8	0.2	Fase A + $\text{Ag}_2\text{PbO}_2 + \text{Ag}^0$
27	2	0.6	0.4	Fase A + $\text{Ag}_2\text{PbO}_2 + \text{Ag}^0$
28,30	2	0.4	0.6	Fase A + $\text{Ag}^0 + \text{Cu}(\text{OH})_2$
29	2	0.2	0.8	Fase A + $\text{Ag}^0 + \text{Ag}_2\text{CO}_3$
31	0	0.4	0.6	$\text{Cu}(\text{OH})_2$
32,42,43	5	1.4	0.6	Fase A + $\text{Ag}^0 + \text{Cu}(\text{OH})_2$
33,39	5	1	1	Fase A + $\text{Ag}^0 + \text{Cu}(\text{OH})_2$
34,35,36,38	5	2	0	$\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6 + \text{Ag}_2\text{PbO}_2 + \text{Ag}^0$
37	7.8	1.4	0.6	Fase A + Ag^0
44	8	1.5	0.5	Fase A + Ag^0
45	7	1	1	Fase A + $\text{Ag}^0 + \text{Cu}(\text{OH})_2$
46	6	0.5	1.5	Fase A + $\text{Ag}^0 + \text{Ag}_2\text{CO}_3 + \text{Ag}_2\text{O}$
47	8.4	1.7	0.3	Fase A + Ag^0
48	7.6	1.3	0.7	Fase A + $\text{Ag}^0 + \text{Ag}_2\text{CO}_3 + \text{Ag}_2\text{O}$
49	8.8	1.9	0.1	Fase A + Ag^0
50	9	2	0	$\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6 + \text{Ag}^0$

La fase A presenta un difractograma que és molt semblant al de l'òxid $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ (veure figura 7.4), si bé s'observa un desplaçament de tots els pics a 2θ més grans, és a dir, a espaiats més petits. De fet, fins i tot les relacions d'intensitat són molt semblants a excepció dels pics a $2\theta=35.6$ i 38.4° que tenen una intensitat en el nou compost més elevada que en el patró de $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$. D'altra banda, en el difractograma de la mostra apareix també un pic extra, força ample, a $2\theta=44.3^\circ$.

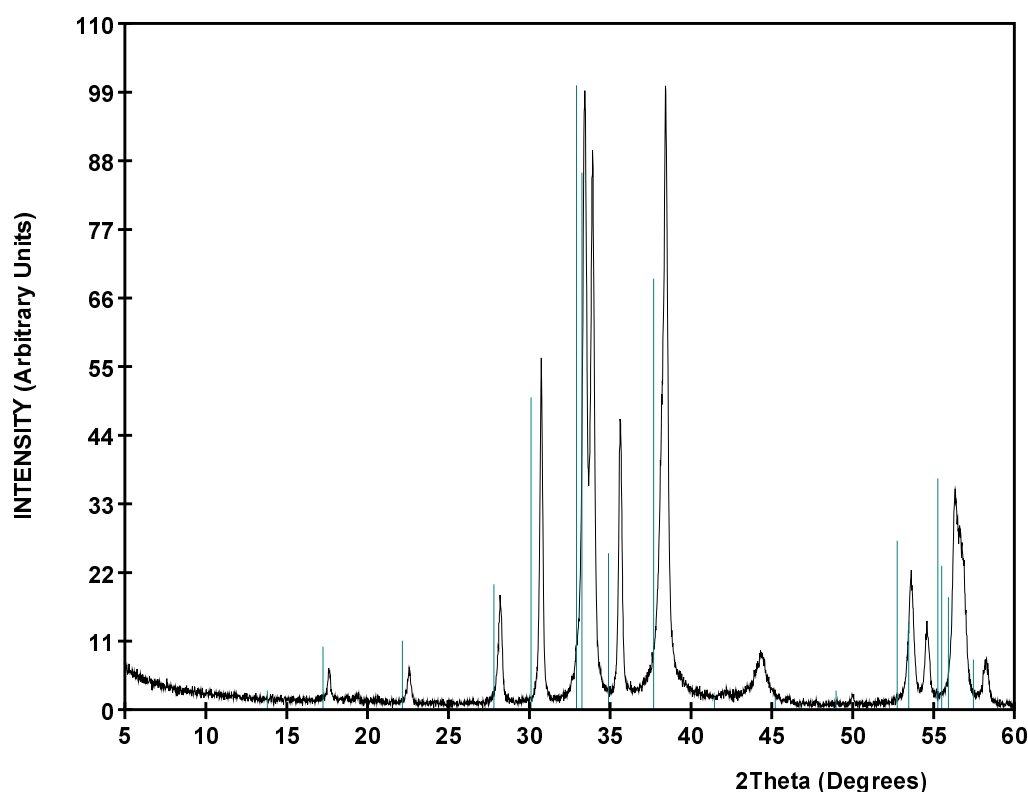


Figura 7. 4 Difractograma de raigs X de la mostra 37 (Proporcions molars inicials $\text{Ag}/\text{Pb}/\text{Cu}=7.8/1.4/0.6$). Les línies verticals mostren la intensitat i posició teòrica per a $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ (PDF Number 830571).

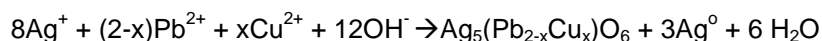
En un principi va costar d'entendre quina relació hi havia entre la fase A i l'òxid $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$, ja que com s'ha vist a la primera part d'aquest capítol aquest darrer conté Pb(IV) i Ag(I) i en la síntesi nosaltres havíem partit de Ag(I) , Cu(II) i Pb(II) , i no havíem emprat cap agent oxidant. La clau per la solució del problema la va donar la presència entre els productes de reacció de plata metàl·lica, consistent amb els pics extra a $2\theta=44.3$ i a 64.4° , juntament amb el pic de 38.1° . La hipòtesi més probable seria la

d'una reducció parcial de Ag(I) a Ag^0 amb la conseqüent oxidació de Pb(II) a Pb(IV) , fet que explicaria l'obtenció sistemàtica de Ag^0 amb aquest mètode sintètic, fins i tot a baixa temperatura. Conseqüentment, part del reactiu inicial (Ag(I)) es gasta com a agent oxidant.

Inicialment vàrem pensar que el producte final $\text{Ag}_5(\text{Pb}_{2-x}\text{Cu}_x)\text{O}_6$ tenia un contingut variable d'oxigen depenent del nivell de dopatge, i vàrem proposar la següent reacció:



Després de fer les anàlisis de contingut d'oxigen vàrem comprovar que l'estequiometria d'oxigen es mantenia, pel que proposem la següent reacció:



En aquesta darrera la quantitat de Ag^+ a afegir per a oxidar el Pb(II) a Pb(IV) és constant. Sempre es necessiten 3 mols de Ag^+ per mol de producte. La causa d'això és que en augmentar la proporció de Cu(II) a l'estructura, la plata en $\text{Ag}_5(\text{Pb}_{2-x}\text{Cu}_x)\text{O}_6$ està cada cop més oxidada. En el compost sense dopar $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$, tenim a la plata en estat d'oxidació formal +0.8, mentre que en l'extrem de la dissolució sòlida $\text{Ag}_5\text{Pb}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_6$ la plata està tota com a Ag^+ .

S'han fet assaigs de substitució de plom per coure amb un rang de $0 \leq x \leq 2$, per tal d'avaluar el rang d'estabilitat de la dissolució sòlida i la variació del contingut d'oxigen amb la composició. Cal fer notar en aquest punt, que les estequiometries assajades tenien totes en la composició nominal un excés de Ag(I) , ja que n'estàvem afegint la quantitat necessària per a formar $\text{Ag}_5(\text{Pb}_{2-x}\text{Cu}_x)\text{O}_{(13-2x)/2}$ sense tenir en compte la possibilitat de la variació de l'estat d'oxidació de la plata en el compost en funció del nivell de dopatge. Tal com es pot veure a la taula 7.2, els resultats mostren que la dissolució sòlida té un límit. Aquest límit, és difícil de determinar amb precisió emprant només la difracció de raigs X, ja que impureses per sota d'un 5%, o de compostos poc cristal·lins poden no donar senyal en el difractograma de raigs X. Malgrat això, sembla clar que per $x \geq 0.7$ comencen a aparèixer impureses (a més de la plata metàl·lica associada al mètode de síntesi). D'altra banda, es pot arribar a una

conclusió similar si hom observa els paràmetres de cel·la dels compostos amb diferents estequiometries de Cu, ja que a i c disminueixen en augmentar el nivell de dopatge fins a $x=0.5$. Arribats a aquesta composició els paràmetres de cel·la romanen invariables i coincidents amb els de $\text{Ag}_5\text{Pb}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_6$. És a dir, en realitat semblaria que el límit de la dissolució sòlida és $x=0.5$, o sigui el compost $\text{Ag}_5\text{Pb}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_6$. Aquest nivell de dopatge és consistent amb els resultats dels dopatges realitzats per Bortz ¹⁰⁵, que en substituir el Pb(IV) per Bi(III) trobava un límit per a $x=1$, valor equivalent electrònicament a $x=0.5$ en substituir Pb(IV) per Cu(II). En ambdós casos límit, passem de tenir Ag_5^{4+} a tenir Ag_5^{5+} .

7.2.2.1 Addició d'un agent oxidant

Tal com s'ha vist en el punt anterior, la metodologia emprada per a la síntesi del nou òxid $\text{Ag}_5(\text{Pb}_{2-x}\text{Cu}_x)\text{O}_6$, requereix d'un agent oxidant per obtenir Pb(IV), que en el nostre cas ha estat l'ió Ag(I). Això però, implica l'obtenció sistemàtica de plata metàl·lica com a subproducte i la necessitat d'afegir Ag(I) en excés per a l'obtenció del producte i l'oxidació del plom, fet que no fa el procés sintètic ni rentable ni net. Per aquest motiu, s'han fet diferents assaigs de síntesi amb diferents agents oxidants: aigua oxigenada, oxigen, potencial elèctric.

Per tal d'escollir els agents oxidants el primer criteri va ser el que l'agent oxidant fos net, que no produís residus. D'altra banda, vam consultar també els potencials de reducció per tenir en compte la termodinàmica. Aquestes dades però, només són orientatives perquè no sabem quin és el potencial pel parell redox $\text{Pb}^{2+}/\text{Ag}_5(\text{Pb}_{2-x}\text{Cu}_x)\text{O}_6$ i només coneixem el potencial redox ¹⁰⁸ del parell $\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$ ($E^0=1.46$ V). Si hom busca quins compostos tenen un potencial de reducció majors a aquest, l'únic de net és l'ozó (en medi àcid). Cal esmentar però, que segons les dades termodinàmiques, la Ag^+ tampoc és prou oxidant per transformar Pb^{2+} a PbO_2 , però pot ser la formació del nou compost la que faci desplaçar l'equilibri. Així doncs, ens hem fixat en aquells compostos amb un potencial de reducció més alt que el de la Ag^+ ($E^0=0.7996$ V). D'entre aquests, només són nets l'ozó (en medi neutre o àcid), l'aigua oxigenada (en medi àcid o bàsic (HO_2^-)), i l'oxigen (en medi àcid). De fet,

existeix un compost de Pb(IV), Pb(II) i Ru(III) que ha estat preparat de manera similar a la que hem emprat per a obtenir el nou òxid $\text{Ag}_5(\text{Pb}_{2-x}\text{Cu}_x)\text{O}_6$, és a dir a per coprecipitació dels nitrats de Pb(II) i Ru(III) amb KOH fent servir un bombolleig d'oxigen com a agent oxidant per a oxidar part del Pb(II) a Pb(IV) ¹⁰⁹. Els autors afirmen que per tal d'estabilitzar el Pb(IV) amb coordinació octaèdrica, només cal mantenir un potencial oxidant de 1.0-1.1V vs. NHE i que aquest s'aconsegueix fàcilment amb un flux d'oxigen. Tenint en compte tots aquests fets, vàrem decidir d'assajar la síntesi emprant aigua oxigenada o oxigen com a oxidant. Per tal de simplificar, els assaigs duts a terme inicialment han estat pel compost sense coure, és a dir $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$, amb la intenció d'estendre el mètode al nou compost en cas d'èxit.

7.2.2.1.1 L'aigua oxigenada com a agent oxidant

Es van fer tres assaigs diferents de síntesi de $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ amb l'aigua oxigenada:

- 1) Dissolent els reactius en H_2O_2 i afegint NaOH 3M sobre la dissolució.
- 2) Dissolent els reactius en H_2O_2 i afegint aquesta dissolució lentament sobre NaOH 3M.
- 3) Dissolent els reactius en H_2O i afegint NaOH 3M amb H_2O_2

En tots tres casos vàrem posar les quantitats necessàries per preparar 0.3g de $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$, sense plata en excés.

En el primer assaig, en dissoldre els nitrats en aigua oxigenada, la dissolució s'enterboleix, a més en afegir de cop l'hidròxid de sodi sobre la dissolució d'aigua oxigenada l'elevada efervescència provinent de la descomposició de l'aigua oxigenada va provocar una reacció violenta. El producte en fou un sòlid verd que es va anar enfosquint. El seu difractograma de raigs X, un cop filtrat, rentat i assecat, mostrava la presència de $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$, Ag_2PbO_2 i Ag (figura 7.5). En el segon assaig, on la base va ser afegida de manera més lenta, la reacció va ser controlada, però els resultats varen ser els mateixos: l'obtenció de $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$, Ag_2PbO_2 i Ag.

La tercera variant d'aquest mètode de síntesi va dur als mateixos resultats, però va servir per confirmar que la descomposició de l'aigua oxigenada venia donada

per la presència de la base, ja que en absència de les sals de plata i plom, i amb agitació magnètica, ja apareix efervescència.

La conclusió d'aquests experiments seria que l'aigua oxigenada en medi bàsic no és un bon agent oxidant adient per al nostre sistema, degut a la seva inestabilitat, major encara en presència d'ions metàl·lics que catalitzen la seva descomposició.

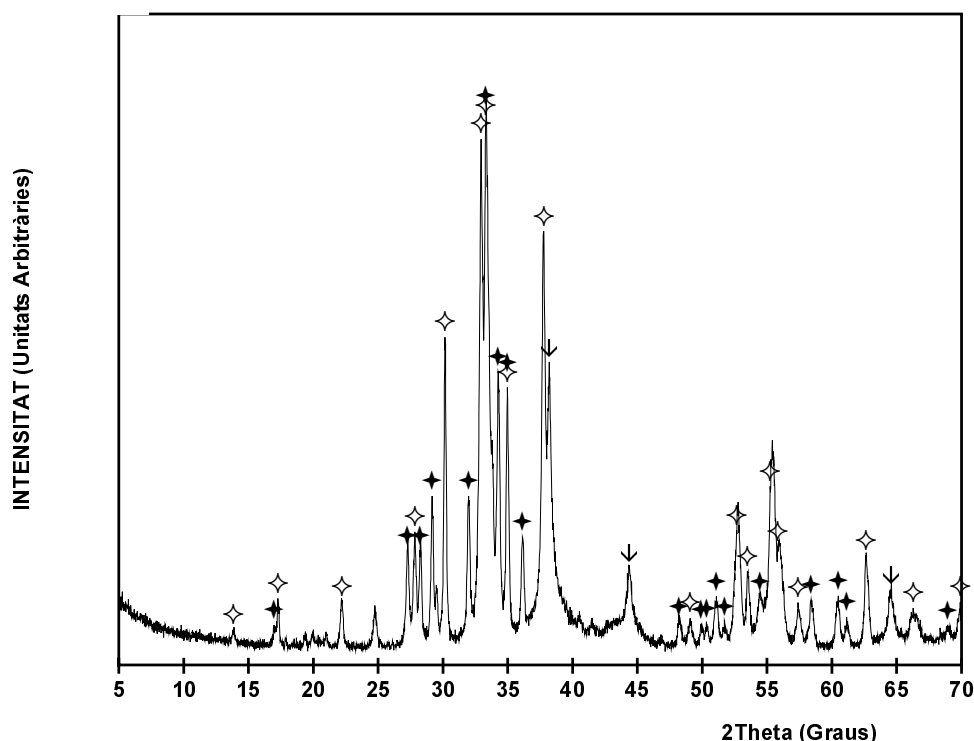


Figura 7. 5 Difractograma de raigs X de la mostra 35 (Proporcions molars inicials Ag/Pb =5/2) preparada en H₂O₂. ◇Ag₅Pb₂O₆ (PDF Number 830571) ; ◆ Ag₂PbO₂ (PDF Number 460008); ↓ Ag (PDF Number 040783)

7.2.2.1.2. L'oxigen com a agent oxidant

Es varen fer dos assaigs de síntesi de Ag₅Pb_{1.4}Cu_{0.6}O₆ sota flux d'oxigen amb temps de reacció d'un dia i d'una setmana respectivament. De la mateixa manera que en l'experiment 37, es van dissoldre els nitrats de tots tres cations (0.2712 g AgNO₃, 0.1480g Pb(NO₃)₂ i 0.0463g Cu(NO₃)₂·3H₂O) però amb estequiometria nominal Ag₅Pb_{1.4}Cu_{0.6}O₆, sense plata en excés. Durant tot el procés vàrem mantenir un bombolleig constant d'oxigen a la solució, tant en l'etapa de dissolució com en les de

coprecipitació i envelliment. Al igual que en el cas de la síntesi emprant de l'aigua oxigenada, el mètode resulta ineficaç, car el difractograma de raigs X, indica novament la presència de $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$, Ag_2PbO_2 i Ag (veure figura 7.6).

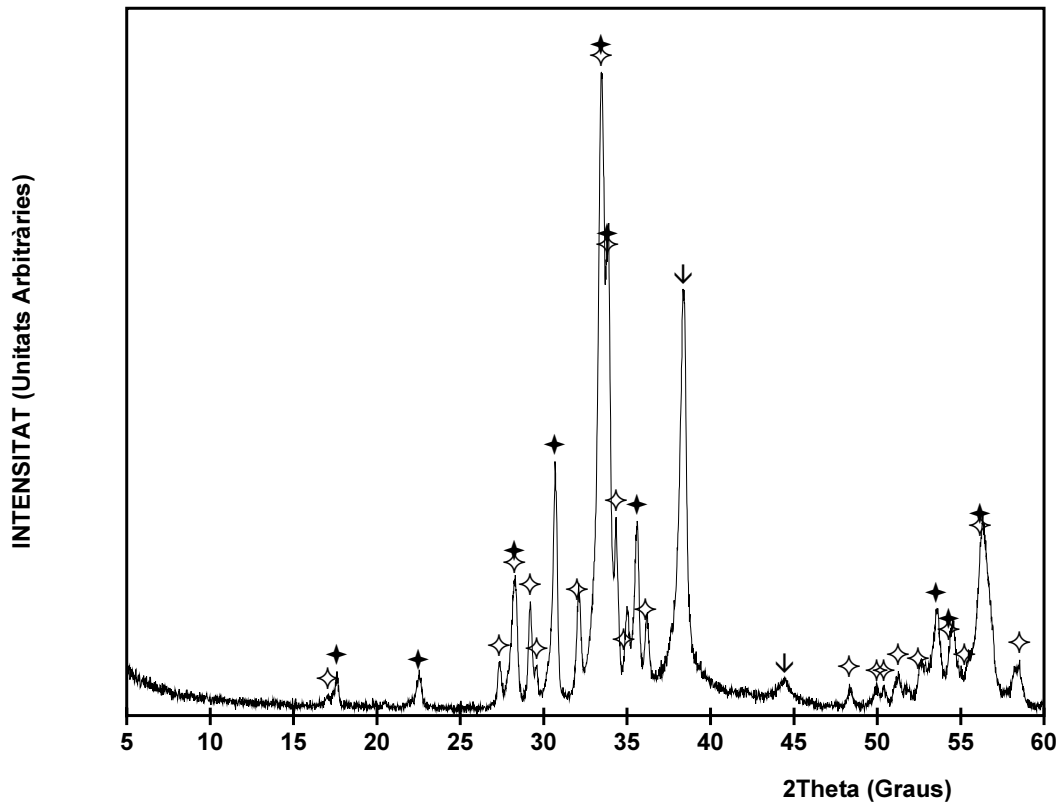


Figura 7. 6 Difractograma de raigs X de la mostra 42 (Proporcions molars inicials Ag/Pb/Cu =5/1.4/0.6) preparada en O_2 durant un dia. ◆ $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ (PDF Number 830571) ; ★ Ag_2PbO_2 (PDF Number 460008); ↓ Ag (PDF Number 040783)

7.2.2.1.3. Aplicació de potencial elèctric

Una alternativa als mètodes d'oxidació química són els mètodes electroquímics, com ja s'ha explicat en el capítol de Tècniques Experimentals.

En primer lloc es van fer estudis de voltametria cíclica d'una dissolució aquosa amb Pb(II) per tal de veure si es podia dur a terme l'oxidació desitjada (de Pb(II) a Pb(IV)) en aquest medi i a quin potencial tenia lloc. El voltamograma cíclic d'una

dissolució aquosa de 50ml contenint 0.1446g de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ es presenta, com a exemple, a la següent figura:

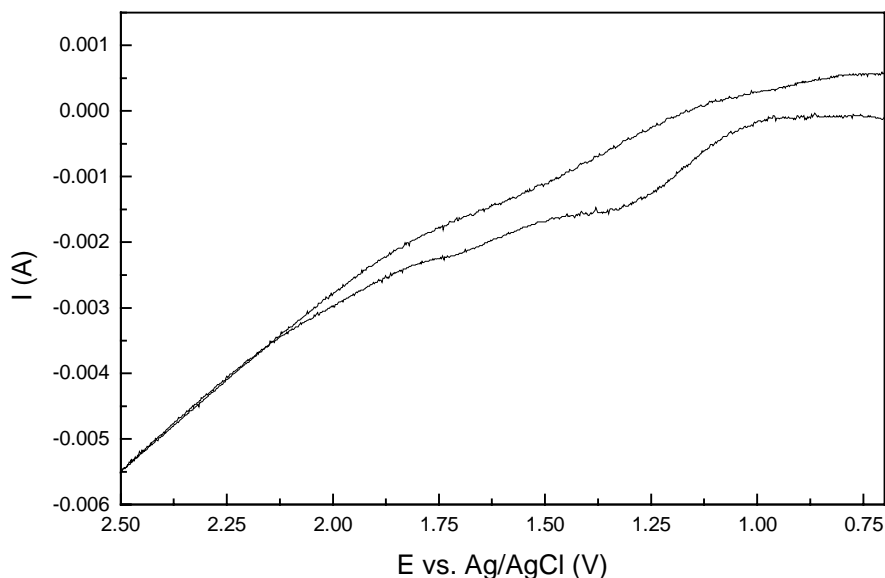


Figura 7. 7 Voltametria cíclica d'una dissolució aquosa de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Velocitat d'escombrat=20mV/s.

L'experiment es va iniciar al potencial d'equilibri i es va escombrar cap a potencials oxidants a una velocitat de 20mV/s. L'elèctrode de referència va ser un elèctrode de Ag/AgCl, i tant el de treball com el contraelèctrodes van ser fils de platí. En el voltamograma s'observen dos processos d'oxidació. Es va dur a terme una cronoamperometria a 1.75V (després de la segona ona d'oxidació) durant 12 hores per determinar els productes formats a aquest potencial. Durant tot el procés va passar un corrent d'aproximadament 1.8mA. L'oxidació va provocar la formació d'un sòlid negre a l'elèctrode, que va ser caracteritzat per difracció de raigs X. El difractograma (figura 7.8) mostra la presència de PbO_2 com a fase majoritària.

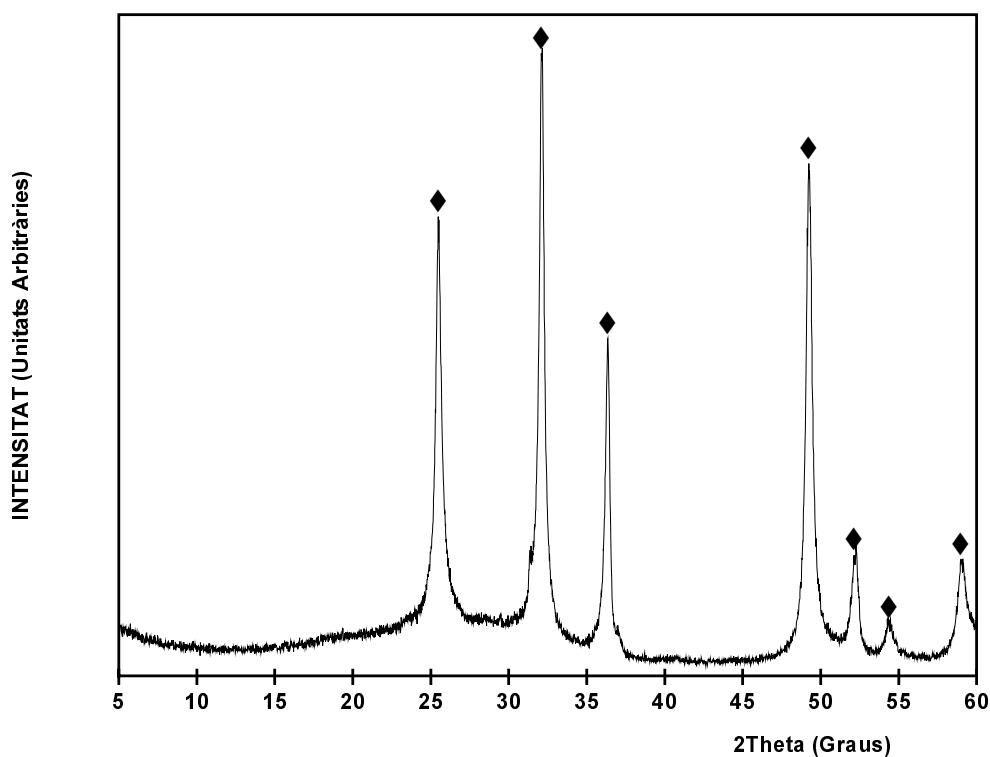


Figura 7. 8 Difractograma de raigs X del sòlid obtingut per oxidació electroquímica a 1.75V vs Ag/AgCl d'una dissolució aquosa de Pb(II). ◆ PbO₂ (PDF Number 451416)

Aquests resultats foren esperançadors per tal d'intentar fer la mateixa reacció però en presència de Ag^+ i Cu^{2+} en el medi de reacció. Malauradament, el producte obtingut en dur a terme oxidacions d'ànodes de plom en presència dels altres cations, va ser el mateix òxid de plom, PbO₂. Així doncs, encara que l'electroquímica ha estat una eina útil a l'hora d'oxidar el Pb(II) a Pb(IV), els cations així formats no es combinen amb els altres presents al medi per a donar òxids mixts.

7.3 CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE $\text{Ag}_5(\text{Pb}_{2-x}\text{Cu}_x)\text{O}_6$

En aquesta secció mostrarem els resultats de les anàlisis químiques dutes a terme per a algunes de les mostres seleccionades d'entre les que figuren a la taula 7.2. En totes elles s'ha realitzat l'anàlisi de difracció de raigs X, però només en aquelles a on la puresa dels productes era suficient, s'ha fet una anàlisi més exhaustiva.

7.3.1 Anàlisi de l'estequiometria catiònica

Tal com s'ha fet per les altres famílies de compostos que es presenten en aquest treball, l'anàlisi de la composició catiònica dels productes s'ha dut a terme mitjançant dues tècniques: Absorció atòmica, per una anàlisi quantitativa total dels metalls i l'EDX, com a tècnica de microanàlisi i per a determinar l'homogeneïtat dels productes. En aquest cas però, i a diferència d'aquests estudis en l'òxid $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, l'EDX ha servit també com a tècnica semiquantitativa. Al final d'aquesta secció, es presenta una comparació dels resultats obtinguts, així com una discussió dels mateixos.

7.3.1.1 Anàlisi per absorció atòmica

Com ja hem esmentat més amunt, aquest tipus d'anàlisi no s'ha dut a terme en totes les mostres. Cal dir però, que en totes aquelles mostres analitzades, el contingut en metalls ha estat el mateix que la composició nominal de la dissolució inicial. Això ens indica que en les condicions de síntesi (addició de sosa fins a $\text{pH}=14$), la precipitació dels metalls és completa, ja sigui per a formar òxids complexos dels tres cations o bé òxids, hidròxids o carbonats senzills.

S'ha realitzat l'anàlisi de l'estequiometria de Ag, Pb i Cu per duplicat en mostres dissoltes en àcid nítric al 10%. El blanc consisteix en una dissolució al 10% en HNO_3 . Els resultats es presenten a la següent taula.

A més a més, hem analitzat també el contingut dels metalls en les aigües mares, per tal de confirmar la total precipitació de tots els cations, i tan sols s'ha trobat un 0.3% del plom afegit inicialment, un 0.02% de la plata i un 1.7% del coure.

Taula 7. 3 Resultats de les anàlisis de Ag, Pb i Cu realitzades per absorció atòmica per cinc mostres sintetitzades per coprecipitació en medi aquós. Les anàlisis han estat efectuades per duplicat.

Mostra	Comp. Nom. Ag/Pb/Cu	Contingut Ag (ppm)	Contingut Cu (ppm)	Contingut Pb (ppm)	Estequiometria
16-1	2/0.5/0.5	46.7	7.09	23.2	$\text{Ag}_4\text{Pb}_1\text{Cu}_1$
16-2	2/0.5/0.5	52	7.96	26.4	$\text{Ag}_4\text{Pb}_1\text{Cu}_1$
37-1	7.8/1.4/0.6	16.9	0.88	5.68	$\text{Ag}_{7.8}\text{Pb}_{1.4}\text{Cu}_{0.7}$
37-2	7.8/1.4/0.6	14.6	0.74	4.65	$\text{Ag}_{7.8}\text{Pb}_{1.3}\text{Cu}_{0.7}$
44-1	8/1.5/0.5	49.2	1.93	17.7	$\text{Ag}_8\text{Pb}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}$
44-2	8/1.5/0.5	49.6	1.98	18.1	$\text{Ag}_8\text{Pb}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}$
47-1	8.4/1.7/0.3	49.9	1.17	18.6	$\text{Ag}_{8.4}\text{Pb}_{1.6}\text{Cu}_{0.3}$
47-2	8.4/1.7/0.3	62.6	1.5	24.1	$\text{Ag}_{8.4}\text{Pb}_{1.7}\text{Cu}_{0.3}$
49-1	8.8/1.9/0.1	94.9	1.35	38.9	$\text{Ag}_{8.8}\text{Pb}_{1.9}\text{Cu}_{0.2}$
49-2	8.8/1.9/0.1	99.0	1.41	41.6	$\text{Ag}_{8.8}\text{Pb}_{1.9}\text{Cu}_{0.2}$

Com es pot veure en aquesta taula l'estequiometria dels productes obtinguts coincideix, dintre de l'error experimental, amb la composició nominal inicial (veure taula 7.3). Donat que aquesta anàlisi és una anàlisi del contingut total en cada metall, és insensible a la presència de diferents fases, i per tant s'obté per exemple, una quantitat de plata corresponent a la suma de la que tenim en el nou òxid i la metàl·lica. A més a més, si hom té en compte la massa inicial de producte analitzat, trobem per diferència, que l'hipotètic contingut d'oxigen (suposant l'absència d'altres anions en la mostra) és superior al que caldria esperar fent un recompte de càrregues considerant Ag(I), Cu(II) i Pb(II) (que és equivalent a considerar Pb(IV) i Ag^0 provinent d'una transferència electrònica de Ag(I) a Pb(II)). Això es podria explicar per la presència d'aigua o carbonats en el producte, que no modificarien la relació entre els metalls. Per això es varen fer ATG i anàlisi elemental per a determinar el contingut de C, N, O i H.

7.3.1.2 Anàlisi quantitativa per EDX

L'estudi per microanàlisi no ha estat fàcil ja que, com es veurà més endavant, la mida dels cristalls era molt petita i la majoria d'ells es trobaven aglomerats, fet que dificulta la selecció d'un únic microcristall.

Per a l'anàlisi quantitatiu, i com ja s'ha esmentat en el capítol de Tècniques Experimentals, hem emprat el mètode de les relacions, fent servir com a estàndards els òxids Ag_2PbO_2 i $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, sintetitzats per nosaltres mateixos. A partir d'aquests dos compostos hem trobat els valors de les constants de calibració, K_{PbAg} i K_{CuAg} , que ens han permès trobar l'estequiometria de l'òxid en les diferents mostres.

7.3.1.2.1 Càlcul de les constants de calibració per l'anàlisi quantitatiu de Ag, Pb i Cu per EDX.

Els patrons emprats per a trobar la constant de calibració per la determinació de l'estequiometria del nou òxid de Ag, Pb i Cu han estat els òxids ternaris $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ i Ag_2PbO_2 . El primer d'ells ha estat sintetitzat tal com apareix al capítol 4 d'aquest treball. L'òxid Ag_2PbO_2 ha estat preparat també mitjançant el mètode de coprecipitació amb sosa: 0.448 g de AgNO_3 es van dissoldre junt amb 0.437 g de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ i van ser precipitats amb NaOH 3M fins a $\text{pH}=14$. El producte obtingut va ser d'elevada puresa i homogeneïtat, segons els resultats de difracció de raigs X, ATG i microanàlisi. Aquesta síntesi també representa un bon resultat d'aquest treball, ja que comporta una simplificació del mètode de síntesi descrit a la bibliografia^{53,54}.

Es va fer l'anàlisi per EDX dels 20 cristalls de les dues mostres. Per tal de trobar les constants K_{PbAg} i K_{CuAg} es van integrar els pics $L_{\alpha 1}$ i $L_{\beta 1}$ de la plata (rang d'energia=2.82-3.34keV), $K_{\alpha 1}$ i $K_{\alpha 2}$ del coure (rang d'energia=7.88-8.30 keV) i $M_{\alpha 1}$ i M_{β} del plom (rang d'energia=2.16-2.62 keV). Aquests mateixos intervals energètics són els que es van emprar després per a la integració dels pics de les mostres problema. El valor de les intensitats així trobades, van ser corregides restant-li el valor de les mateixes intensitats trobades al blanc. Això afecta sobre tot al valor de la intensitat del coure, ja que el portamostres del microscopi tot i ser d'alumini, conté una mica de coure. Aquesta mateixa correcció es va dur a terme en les mostres problema.

Un cop vam tenir el valor de les intensitat pels tres cations vam calcular K_{PbAg} i K_{CuAg} segons:

$$K_{\text{PbAg}} = \frac{I_{\text{Ag}(\text{Ag}_2\text{PbO}_2)}}{2 \cdot I_{\text{Pb}(\text{Ag}_2\text{PbO}_2)}}$$

$$K_{\text{CuAg}} = \frac{I_{\text{Ag}(\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3)}}{I_{\text{Cu}(\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3)}}$$

Es van calcular els valors de K per a diferents cristalls, i es va trobar el valor promig i la desviació estàndard. Els resultats d'aquesta calibració es troben tabulats a la taula 7.4.

S'observa en els resultats una major dispersió en els valors de K_{CuAg} que en els de K_{PbAg} . Aquest fet és consistent amb la presència de coure en el portamostres. La correcció que s'ha dut a terme no és molt precisa, donat que a tots els diagrames li apliquem un factor de correcció promig, però en realitat el senyal del coure del portamostres és molt depenent de la posició relativa del cristall analitzat respecte al portamostres.

Taula 7. 4 Valor de la integral dels pics corresponents a Ag, Pb i Cu per a patrons de Ag_2PbO_2 i $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ i de les constants de calibració resultants. La intensitat del coure ha estat corregida restant-li el valor de la intensitat del blanc.

PATRO Ag_2PbO_2			PATRO $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$			
Intensitat Ag	Intensitat Pb	K_{PbAg}	Intensitat Ag	Intensitat Cu	Intens. Cu corregida	K_{CuAg}
14122	13589	0.520	5427	4950	4584	1.184
16024	14021	0.571	5680	4657	4291	1.324
4845	4506	0.538	8580	6565	6199	1.384
11043	10544	0.524	7486	5932	5566	1.345
9476	8623	0.549	7732	7550	7184	1.076
11235	10502	0.535	17669	12237	11871	1.488
9015	8379	0.538	11779	9409	9043	1.303
14536	13997	0.519	11481	9336	8970	1.280
4182	3690	0.567	4922	4327	3961	1.243
10448	9960	0.524	9025	7229	6863	1.315
7988	7389	0.541	9341	7763	7397	1.263
19728	18889	0.522	15528	11817	11451	1.356
12900	12053	0.535	11113	9526	9160	1.213
12158	11720	0.519	18111	14163	13797	1.313
14214	12465	0.570	5571	4640	4274	1.303
10320	9111	0.566	17299	13447	13081	1.322
16715	14128	0.592	4149	3544	3178	1.306
2241	2108	0.532	13794	11076	10710	1.288
4572	3994	0.572	15783	12707	12341	1.279
	KPbAg	0.544		KCuAg		1.294
	Desviació estàndard	0.009		Desviació estàndard		0.13

7.3.1.2.2 Anàlisi del contingut catiònic per EDX en mostres de $\text{Ag}_5\text{Pb}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_6$

Fent servir la mateixa mètode emprada per als patrons i emprant el valor de K_{PbAg} i K_{CuAg} trobats en el punt anterior, fem una anàlisi quantitativa de diferents mostres, analitzant al voltant de 20 cristalls per mostra. La taula 7.5 ens mostra els resultats obtinguts.

Taula 7. 5 Resultats de la composició catiònica de diferents mostres de $\text{Ag}_5(\text{Pb,Cu})_2\text{O}_6$ trobats per EDX.

Experiment	Composició nominal			Composició trobada per EDX			
	Ag	Pb	Cu	Ag	Pb	Cu	Pb+Cu
44	8	1.5	0.5	5	1.5(2)	0.7(1)	2.2(2)
47	8.4	1.7	0.3	5	1.7(2)	0.25(7)	1.9(2)
49	8.8	1.9	0.1	5	1.7(2)	0.2(1)	1.8(2)
50	9	2	0	5	1.8(1)	0	1.8(1)

Es pot observar que en general l'estequiometria trobada amb aquesta anàlisi és molt propera a la teòrica per a cada compost, però tenint només en compte la proporció de plata que pertany a l'òxid, ja que estem fent un anàlisi de cada monocristall. En canvi si hom fa una anàlisi EDX d'un aglomerat de cristalls, la composició que es troba té una proporció de plata més elevada. Així per exemple, les anàlisis d'un aglomerat de la mostra 44 donen una estequiometria de $\text{Ag}_9\text{Pb}_{1.5}\text{Cu}_{0.7}$.

7.3.1.3 Comparació dels resultats obtinguts per absorció atòmica i EDX

A continuació, i com a recopilació, es presenta una taula dels continguts catiònics trobats per ambdós mètodes d'anàlisi comparant-los amb la concentració nominal inicial.

Taula 7. 6 Comparació dels resultats del contingut catiònic analitzat per absorció atòmica i per EDX.

MOSTRA	ESTEQUIOMETRIA			ESTEQUIOMETRIA			ESTEQUIOMETRIA		
	NOMINAL			ABSORCIÓ ATÒMICA			EDX		
	Ag	Pb	Cu	Ag	Pb	Cu	Ag	Pb	Cu
37	7.8	1.40	0.60	7.8	1.33	0.68	5	1.10	0.53
44	8	1.49	0.50	8	1.51	0.54	5	1.54	0.66
47	8.4	1.67	0.31	8.4	1.66	0.34	5	1.7	0.25
49	8.8	1.9	0.2	8.8	1.90	0.21	5	1.65	0.19

Segons aquests resultats es pot observar que l'estequiometria trobada per absorció atòmica concorda perfectament, dins de l'error experimental amb la composició nominal inicial de la dissolució, fet que ens indica la precipitació quantitativa dels tres metalls. A més, això ha estat comprovat analitzant el contingut dels metalls de les aigües mares, tal com es detalla en el punt 7.3.1.1 d'aquest capítol. D'altra banda en comparar els resultats amb l'estequiometria trobada per EDX, trobem també una estequiometria molt semblant, amb un contingut de plata corresponent al del compost, sense tenir en compte les impureses de plata metàl·lica.

7.3.2 Anàlisi del contingut d'oxigen

Per tal d'analitzar el contingut d'oxigen de les mostres vàrem dur a terme termogravimetries en atmosfera reductora (Ar/H_2 , 5% en volum de H_2). El programa d'escalfament emprat ha estat el representat a la figura 7.9. En aquest es feia un pretractament de la mostra a 90°C durant 30 minuts per quantificar el percentatge d'aigua en les mostres.

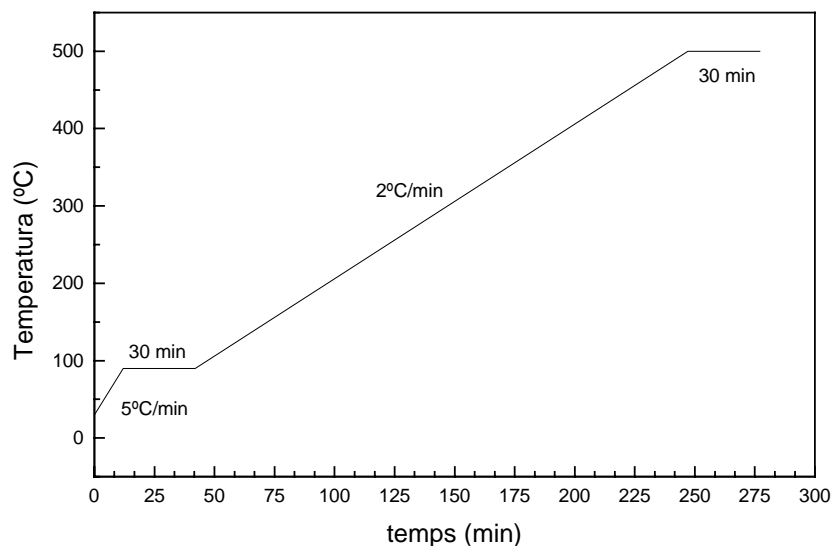


Figura 7. 9 Programa de temperatura emprat per a la determinació del contingut d'oxigen en mostres de $\text{Ag}_5(\text{Pb}_{2-x}\text{Cu}_x)\text{O}_6$ per termogravimetria en Ar/H_2

Els termogrames obtinguts mostren normalment tres processos de pèrdua de pes, un que es dona a 90°C (que anomenarem Δm_1), un segon (Δm_2) amb la major pèrdua de pes al voltant de 215°C i un darrer (anomenat Δm_3), al voltant de 410°C (punts d'inflexió de les corbes) (veure figura 7.10 i taula resum 7.7). El primer procés sembla estar associat a la pèrdua d'aigua, ja que ni l'anàlisi elemental ni l'espectroscòpia IR mostren presència de carbonats en les mostres, i el producte obtingut en tractar la mostra en atmosfera reductora a aquesta temperatura presenta el mateix difractograma que el producte inicial.

Taula 7. 7 Resultats de les anàlisis termogravimètriques de quatre mostres de $\text{Ag}_5(\text{Pb}_{2-x}\text{Cu}_x)\text{O}_6$, mostrant el contingut d'oxigen teòric, i els percentatges de pèrdua de pes en les diferents etapes.

Mostra	Compos. Nom. Ag/Pb/Cu	%O teòric	Δm_1	Δm_2	Δm_3	$\Delta m_2 + \Delta m_3$
44	8/1.5/0.5	7.38	0.372	4.927	2.553	7.46
47	8.4/1.7/0.3	6.99	0.822	4.680	2.348	7.028
49	8.8/1.9/0.2	6.64	0.294	4.336	2.345	6.681
50	9/2/0	6.48	0.314	4.654	2.248	6.902

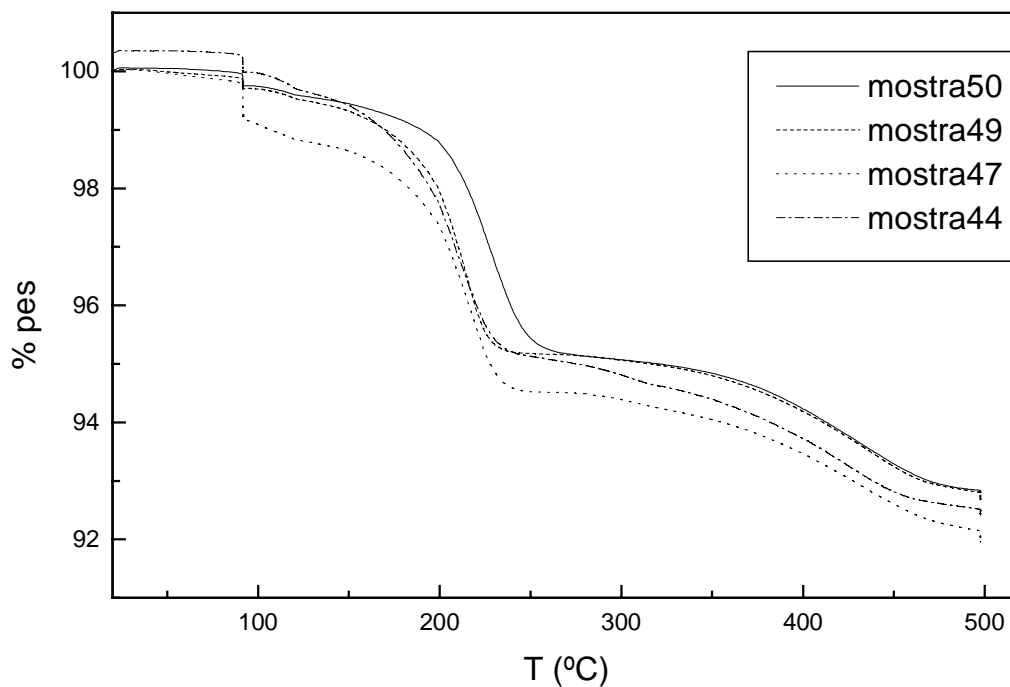


Figura 7. 10 Anàlisi termogravimètrica de 4 mostres $\text{Ag}_5\text{Pb}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_6$ (mostra 50, $x=0$; mostra 49, $x=0.1$; mostra 47 $x=0.3$; mostra 44, $x=0.5$) en atmosfera de Ar/H_2 .

Tal com es pot veure a la figura 7.10 i la taula 7.7 la suma ($\Delta m_2 + \Delta m_3$) és bastant propera al percentatge d'oxigen teòric. El resultat amb una exactitud menor s'obté per a la mostra 50, és a dir la que no té coure. Segons els valors de Δm_2 i Δm_3 , el primer procés de pèrdua d'oxigen correspon aproximadament a la pèrdua de 4 àtoms d'oxigen per fórmula, i Δm_3 a la dels dos àtoms restants.

Si hom porta a terme una reducció durant 5 hores a 250°C el difractograma del producte resultant mostra la presència de PbO i Ag . El coure no es detecta en cap forma, degut segurament a la seva baixa concentració i a la pobra cristal·linitat dels residus d'aquest tipus d'experiment. El percentatge de pèrdua de pes que es dona en aquest punt coincideix amb el necessari per a reduir a tots els cations al seu estat metàl·lic amb excepció del Pb , la reducció del qual es pararia en Pb(II) en forma de PbO . Així per exemple en la mostra 44, que conté $\text{Ag}_5\text{Pb}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_6$ la pèrdua de pes observada a 250°C correspon a 4.5 àtoms d'oxigen, corresponent a la reducció de

tots els cations amb l'excepció dels 1.5 àtoms de Pb per fórmula que queden reduïts a 1.5 mols de PbO per mol de producte.

Si a més ens fixem en la temperatura a la que es dona la pèrdua d'oxigen es pot veure que la primera (Δm_2) té lloc al voltant de 215°C en el cas de les mostres dopades i a 230°C en la mostra no dopada. La temperatura a la qual té lloc el segon procés de pèrdua de pes (Δm_3) no sembla veure's afectada pel nivell de dopatge, si bé cal assenyalar que aquesta presenta una caiguda molt ampla, i que per tant el punt d'inflexió és més difícil de determinar. Aquest comportament també estaria d'acord amb que darrer procés estigui associat a la reducció del PbO en totes les mostres, i que per tant fos independent del contingut de coure de la mateixa.

Els resultats de les anàlisis termogravimètriques, confirmen doncs la formulació d'aquests òxids amb un contingut d'oxigen corresponent a l'existència de Pb(IV), Cu(II) i plata parcialment oxidada, tal i com es proposava en la hipòtesi inicial.

7.4 CARACTERITZACIÓ ESTRUCTURAL DE $\text{Ag}_5(\text{Pb}_{2-x}\text{Cu}_x)\text{O}_6$

7.4.1 Morfologia dels cristalls: observació als microscopis òptic i electrònic

Tal com ja hem comentat en l'apartat 7.2.2 d'aquest capítol, la mida de partícula d'aquest compost és molt petita.

Encara que al microscopi òptic, no es pot apreciar la forma dels microcristalls, per microscopia electrònica de transmissió hom pot distingir que aquests són hexagonals. En mirar amb detall es pot comprovar que aquests hexàgons no són perfectes, essent aquests més irregulars per a nivells de dopatge intermitjos. En la següent figura es presenta una fotografia representativa d'imatge de microscopia electrònica de la mostra $\text{Ag}_5\text{Pb}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_6$.

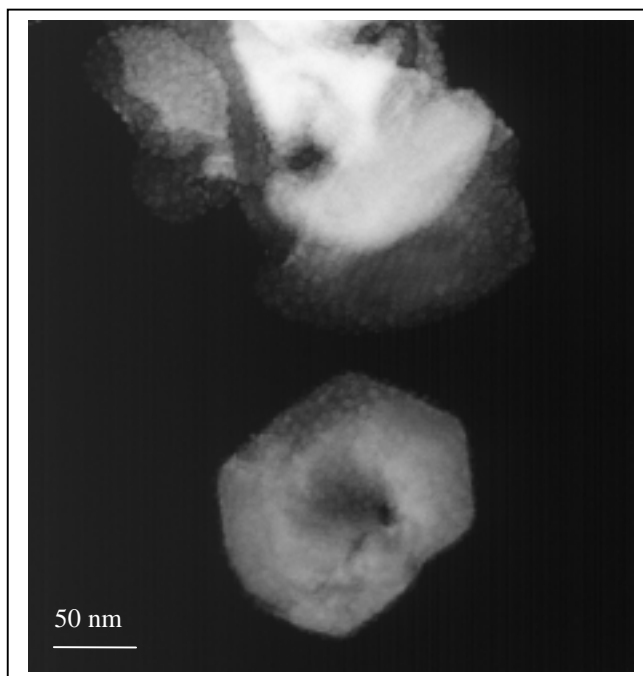


Figura 7. 11 Fotografia de imatge amb TEM de la mostra $\text{Ag}_5\text{Pb}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_6$

7.4.2 Difracció de RX en pols

Com ja hem explicat al llarg d'aquest capítol, la difracció de raigs X de pols ha estat la tècnica d'anàlisi rutinària a l'hora de detectar noves fases i d'identificar les ja conegudes per comparació amb la base de dades Powder Diffraction File. En aquest cas, malgrat que el difractograma del nou compost, no coincidia amb el de cap de les fases ja descrites, era molt semblant al de $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ (PDF Number 830571), tal com s'observa a la figura 7.4 per a $\text{Ag}_5\text{Pb}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_6$. En aquest cas, i degut a la substitució de 0.5 àtoms de plom per coure, la cel·la és més petita, veient-se tots els pics del difractograma desplaçats a 2θ superiors, fet que en dificulta la seva associació amb $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ fent una cerca automàtica al PDF. Un cop trobats els paràmetres de cel·la i la simetria i després de cerques a les bases de dades (PDF i ICSD) en busca de compostos semblants, és fa evident que el nostre compost és isoestructural amb $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$.

La figura 7.12 mostra els difractogrames obtinguts per als quatre membres de la dissolució sòlida $\text{Ag}_5\text{Pb}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 0.5$).

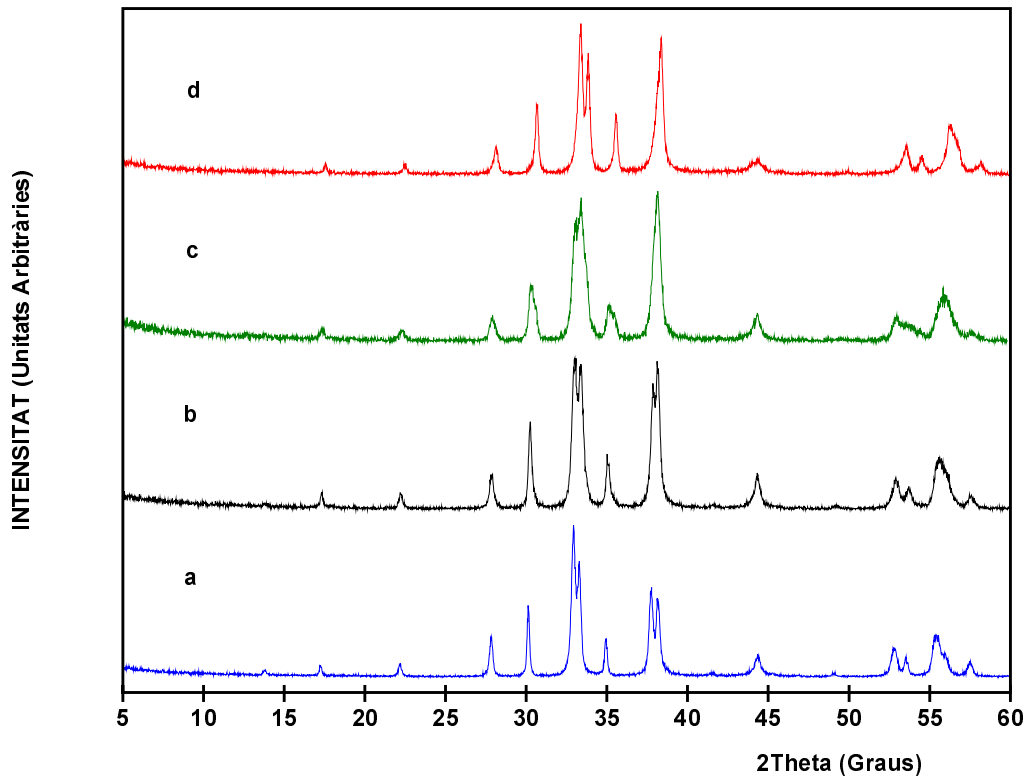


Figura 7. 12 Difracció de raigs X de les fases $\text{Ag}_5\text{Pb}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_6$. a) $x=0$, b) $x=0.1$, c) $x=0.3$ d) $x=0.5$.

Com es pot veure en els difractograms, els pics es desplacen cap a valors de 2θ més elevats en augmentar la proporció de coure. A més a més, la cristallinitat dels compostos varia essent més cristallins els membres extrems de la dissolució sòlida ($x=0$ i $x=0.5$). El difractograma del compost amb $x=0.3$ (figura 7.12 c)) presenta uns pics amb una amplada a mitja alçada molt gran. Posteriorment, mesures amb una major resolució d'aquest difractograma ens han fet pensar en la possibilitat de que aquest darrer compost fos en realitat una barreja de diferents membres de la dissolució sòlida, uns rics i uns altres pobres en coure. A la figura 7.13 es mostra una ampliació d'una zona del difractograma on es pot detectar aquest desdoblament d'algun dels pics per a la mostra $\text{Ag}_5\text{Pb}_{1.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_6$.

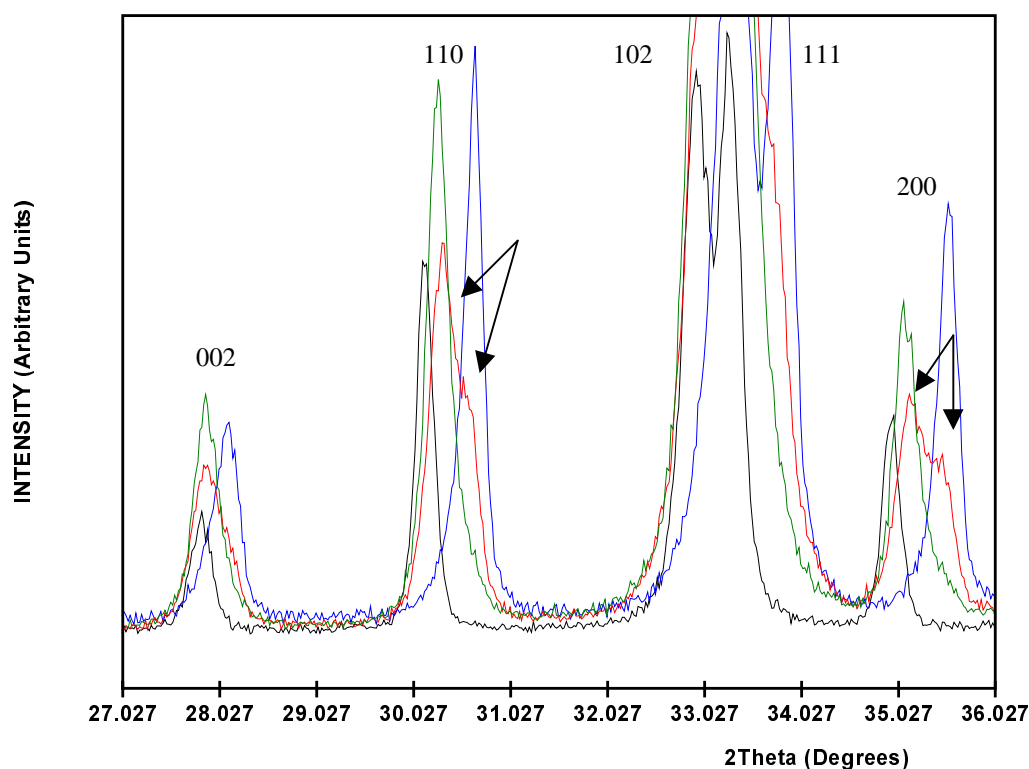


Figura 7. 13 Ampliació del difractograma de raigs X de $\text{Ag}_5\text{Pb}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_6$. a) $x=0$ (negre), b) $x=0.1$ (verd), c) $x=0.3$ (vermell) d) $x=0.5$ (blau).

D'acord amb els nostres assaigs amb el programa TREOR, aquest desdoblament, no sembla correspondre a una disminució de la simetria de la cel·la. Considerant l'altra possibilitat ja citada, presència de més d'una fase, s'observa també un comportament anòmal, donat que la fase amb $x=0.3$ no sembla ser una barreja de les fases amb $x=0$ i $x=0.5$, sinó més aviat s'assembla a una barreja d'altres fases intermitjes. Com veurem més endavant, les propietats elèctriques d'aquest compost tampoc semblen concordar amb aquesta hipòtesi.

Si hom estudia amb detall la resta dels difractograms, s'observa a més, que la resta de composicions amb coure, presenten pics amb perfils asimètrics, que possiblement podrien correspondre amb la presència de petites quantitats d'altres membres de la dissolució sòlida.

Finalment, podria ocórrer que tinguéssim un problema de tipus cinètic, en el que les mostres de composició intermitja no haguessin tingut el temps suficient durant els

processos de síntesi i cristallització per arribar al seu estat de distribució catiònica més estable i corresponen doncs a mostres amb estructura heterogènia, amb dominis o defectes locals.

Donada aquesta incertesa, només es presenten en aquest treball les dades d'afinament de l'estructura de les fases que tenen un difractograma de raigs X sense aquest tipus de complicació.

7.4.2.1 Càlcul dels paràmetres de cel·la

Els paràmetres de cel·la, varen ser determinats a partir de les dades de difracció de raigs X i d'electrons. Com en el cas de l'òxid $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ el programa emprat per a indexar el difractograma de raigs X va ser el TREOR ²⁶.

Per tal de poder indexar correctament la cel·la calia tenir en compte que el pic a $2\theta = 44.3^\circ$ no pertanyia a la fase sinó a la plata metàl·lica. Es van prendre llavors els 10 pics més intensos del difractograma experimental i la cel·la que vàrem obtenir era hexagonal amb els següents paràmetres:

$$a = 5.82 \text{ \AA}, c = 6.34 \text{ \AA}$$

Com veurem en el punt següent aquests paràmetres de cel·la coincideixen amb els trobats a partir de les dades de difracció d'electrons.

7.4.3 Estudi per difracció d'electrons

La difracció d'electrons va ser una tècnica molt útil sobretot a l'hora d'identificar la presència de plata metàl·lica com a subproducte de la reacció, ja que la cel·la trobada mitjançant aquesta tècnica no indexava els pics a $2\theta = 44.3$ i 64.4° , coincidents amb els pics de la plata metàl·lica.

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

En estudiar la mostra mitjançant el microscopi electrònic del ICMAB (TEM JEOL JEM-1210 (acceleració de 120kV)) ens vàrem adonar que aquesta absorbia molt sobretot en apropar-nos als plans paral·lels a l'eix \mathbf{c}^* , ja que en girar més de 60° entorn a l'eix \mathbf{b}^* des del pla a^*b^* , i intentant girar 90° per trobar-nos el pla b^*c^* , els cristalls deixaven de difractar. El problema es va solucionar en fer l'estudi de difracció d'electrons en un microscopi amb un voltatge d'acceleració de 300kV (Philips CM-30 dels Serveis Científico-tècnics de la UB). El fet que l'absorció en la mostra fos més notable a plans propers al pla cristal·logràfic bc , està possiblement associat amb l'elevada densitat electrònica de la mostra per la presència de metalls pesats en aquests plans i a l'anisotropia dels cristalls (plaquetes hexagonals).

Vàrem fer la reconstrucció de la xarxa recíproca girant entorn l'eix \mathbf{c}^* obtenint així el pla a^*b^* , i també girant entorn altres direccions, tal com es detalla en l'apèndix 3 d'aquesta memòria.

A partir dels negatius de les fotografies de difracció d'electrons del pla a^*b^* i del pla b^*c^* (figura 7.14) vam poder mesurar els paràmetres de cel·la, utilitzant els valors de les constants de càmera de cada microscopi, paràmetres de cel·la coincidents amb els trobats a partir de la difracció de raigs X:

$$a=b= 5.8 \text{ \AA}, c=6.3 \text{ \AA}, \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$$

Aquests paràmetres corresponen a la mostra amb estequiometria $\text{Ag}_5\text{Pb}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_6$.

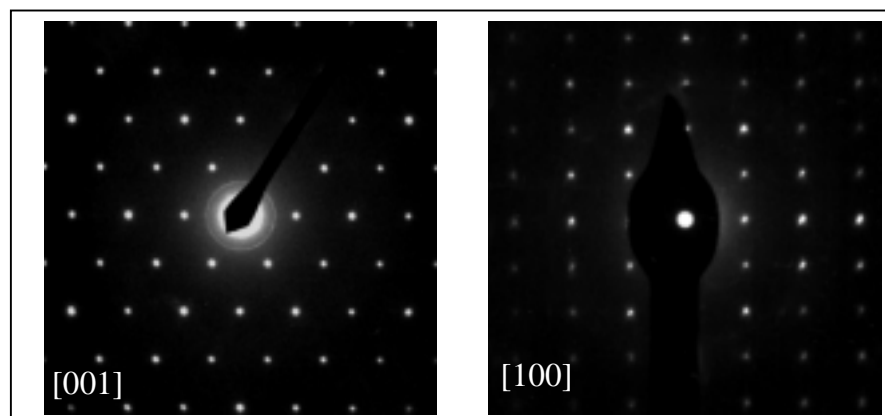


Figura 7. 14 Fotografies de difracció d'electrons dels plans bases a^*b^* i a^*c^* de la mostra $\text{Ag}_5\text{Pb}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_6$

7.4.3.2 Determinació del grup espacial de simetria

En el nostre cas, segons la fotografia de difracció d'electrons del pla a^*b^* (figura 7.14), semblaria que el cristall té simetria hexagonal, tanmateix suposem que aquesta és trigonal, per similitud amb l'òxid $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$. La reconstrucció de la xarxa recíproca mitjançant difracció d'electrons, indexant tots els plans trobats, i a partir de les extincions sistemàtiques, ens ha permès la determinació del grup espacial de simetria. Les condicions de reflexió per a distingir els diferents grups espacials en una xarxa trigonal s'han de determinar per les de tipus $hkil$, $h\bar{h}0l$, $hh\bar{2}h\bar{l}$ i $000l$. En el nostre cas, en cap d'aquests casos s'han trobat extincions sistemàtiques, fet que és compatible amb els següents grups espacials: $P3$, $P\bar{3}$, $P321$, $P3m1$, $P\bar{3}m1$, $P312$, $P31m$ i $P\bar{3}1m$. Igualment per similitud amb l'òxid $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ hem suposat en principi, que el grup espacial de simetria de les nostres fases és $P\bar{3}m1$.

7.4.4 Caracterització per microscopia electrònica d'alta resolució

Les imatges obtingudes per microscopia electrònica de transmissió es presenten a la figura 7.15 i corresponen a la imatge dels dos plans base, *ab* i *bc*. Els espais observats coincideixen amb $\sqrt{3}a$ i *c*.

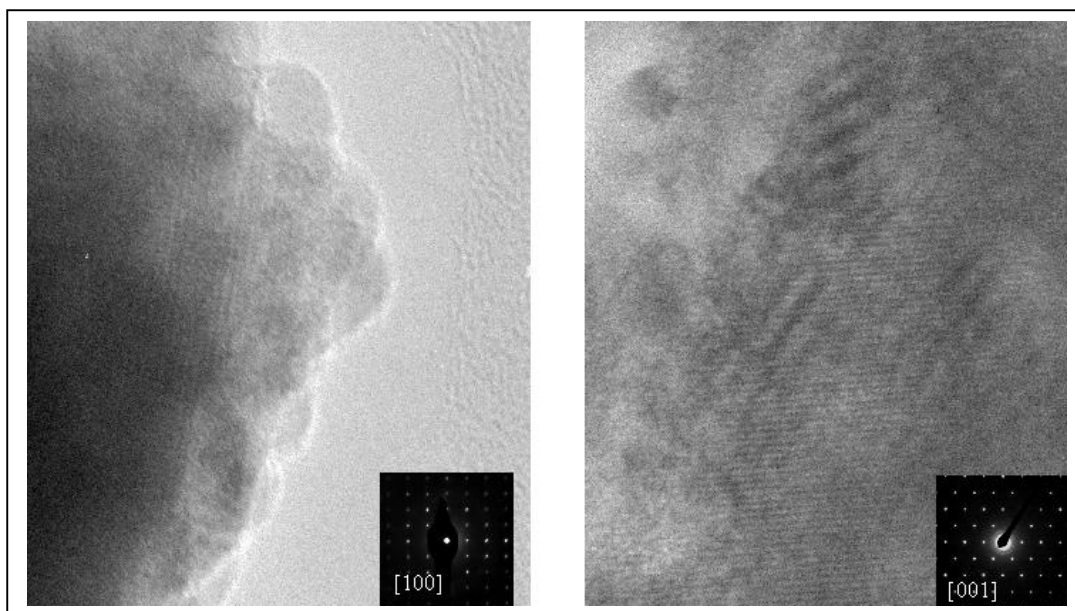


Figura 7. 15 Imatge de HRTEM per una mostra de $\text{Ag}_5\text{Pb}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_6$ segons els eixos de zona $[100]$ i $[001]$ respectivament.

7.4.5 Resolució i afinament de l'estructura cristal·lina de la sèrie $\text{Ag}_5\text{Pb}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_6$

L'estructura de la nova sèrie d'òxids $\text{Ag}_5\text{Pb}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_6$ ha estat afinada mitjançant les dades de difracció de raigs X de pols. El model estructural de partida ha estat l'homòleg $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_5$.

En aquest model hem substituït parcialment els àtoms de plom per coure. Els àtoms de plom es troben en l'estructura en coordinació octaèdrica, i sembla plausible que aquesta posició pugui ser ocupada pel Cu(II) , tot i tenint en compte la possible distorsió local deguda a l'efecte Jahn-Teller d'aquest ió. A més a més, en fer la simulació del difractograma que s'obtidria posant al coure en qualsevol de les

posicions possibles que tenim en l'estructura, és aquesta substitució l'única que dóna resultats raonables.

Les condicions experimentals del difractograma emprat per a l'afinament van ser $2\theta=5-70^\circ$, 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.

S'han realitzat anàlisi Rietveld per a les diferents composicions de Pb/Cu en la dissolució sòlida. En aquests afinaments, s'ha inclòs la plata metàl·lica com a fase secundària, que ens ha servit a més com a patró intern per ajustar el zero del difractòmetre. A part del zero (zero), hem ajustat progressivament els factors d'escala (S)(de la plata i de l'òxid), un factor de forma de pic per cada fase (shape1) , paràmetres d'amplada de pic de les dues fases (U, V, W), paràmetre Lorentzià de tensió isotròpica (X), factors d'asimetria de pic (Asy1,Asy2), els paràmetres de cel·la del nou òxid (a, c), les posicions atòmiques no especials i factors de temperatura isotròpics (B_{iso}). Un cop afinats aquests paràmetres hem fixat el valor dels factors de temperatura del plom i el coure i hem afinat l'ocupació d'aquests àtoms de coure i plom. En total 25 paràmetres van ser afinats, arribant a una solució convergent. La bondat d'ajust ve indicada pels valors de χ^2 que es presenten per a cadascun del membres de la dissolució sòlida en la taula 7.8 (la definició dels factors de bondat s'inclou en l'apèndix 1).

Taula 7. 8 Factors de bondat d'ajust per a la dissolució sòlida $\text{Ag}_5\text{Pb}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 0.5$)

MOSTRA	R_p	R_w	R_{esperat}	χ^2
$\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$	10.0	13.2	9.10	2.11
$\text{Ag}_5\text{Pb}_{1.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_6$	9.09	12.2	6.22	3.83
$\text{Ag}_5\text{Pb}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_6$	7.16	9.26	5.88	2.48

L'ajust Rietveld final per a cada fase es mostra en l'apèndix 2 d'aquest treball. En aquest capítol mostrem només els corresponents a les composicions extremes de la dissolució sòlida (figura 7.16)

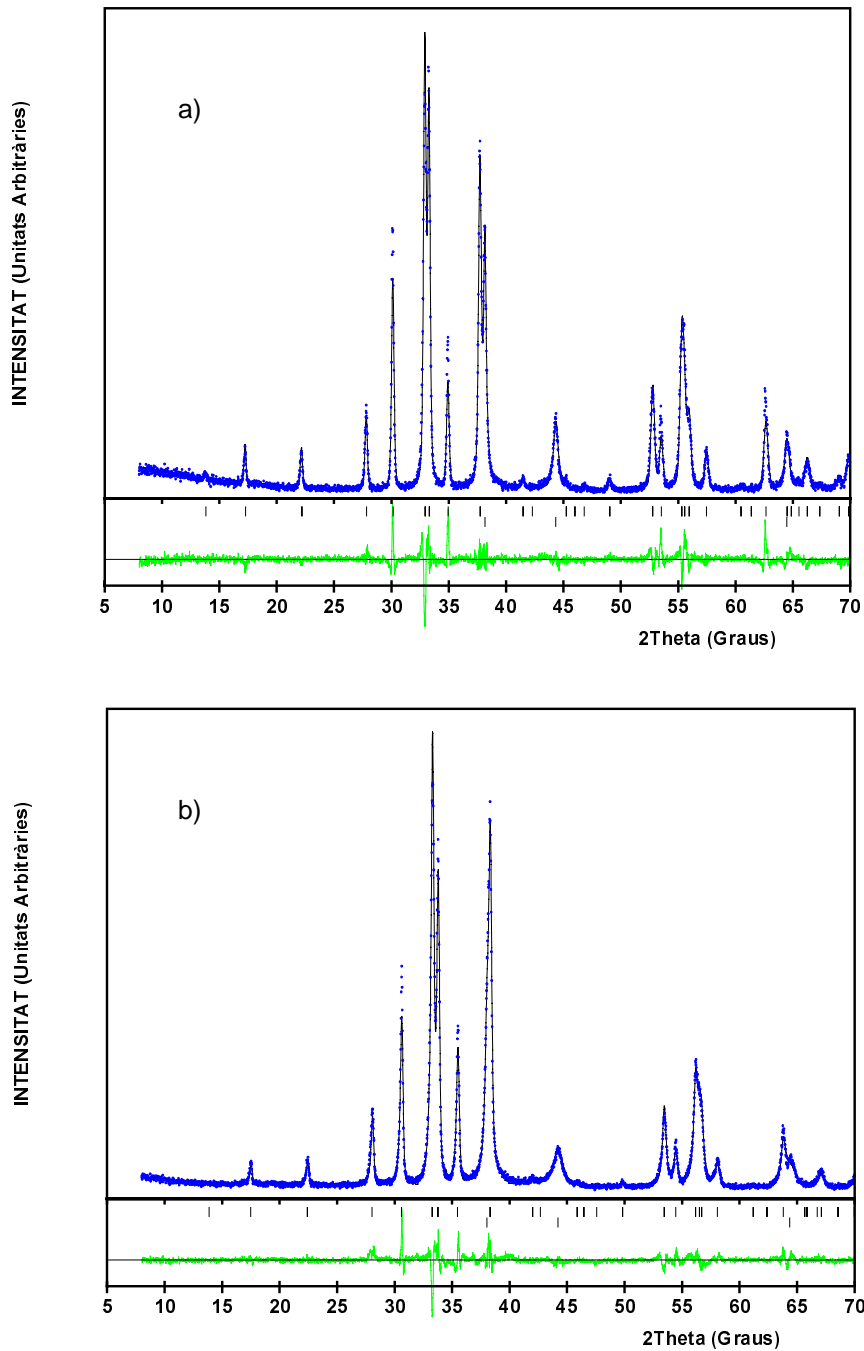


Figura 7. 16 Ajust Rietveld dels difractogrames de raigs X per les fases $\text{Ag}_5\text{Pb}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_6$. a) $x=0$, b) $x=0.5$. Les línies de punts corresponen als difractogrames experimentals, les contínues als calculats, les línies verticals corresponen a les reflexions permeses per simetria, i les línies inferiors corresponen a la diferència entre els difractogrames calculats i els experimentals.

S'observa en aquests ajusts que existeix una diferència considerable entre les intensitats calculades i observades per als pics 110 i 200. Aquesta diferència, encara que amb menor grau s'observa també per als pics 220 i 300, però no per exemple per al pic 100, pel que no sembla un problema d'orientació preferencial. A més a més, els assaigs d'afinament tenint en compte orientació preferencial no han solucionat aquest problema. Si hom estudia amb més detall la forma d'aquests pics, es pot observar que aquests tenen una amplada a mitja alçada notablement inferior a la de la resta de pics, pel que sembla que existeix un problema de anisotropia en la cristal·linitat de la mostra.

A continuació es mostren els paràmetres afinats juntament amb les corresponents desviacions estàndard per al cas de $\text{Ag}_5\text{Pb}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_6$. Les dades de la resta d'afinaments es troben recollides a l'apèndix 2 al final d'aquesta memòria.

Taula 7. 9 Paràmetres atòmics obtinguts per $\text{Ag}_5\text{Pb}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_6$ 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)
Ag1	0.000	0.000	0.2386(6)	5.4(1)	2
Ag2	0.500	0.000	0.000	3.9(1)	3
Pb	0.6667	0.3333	0.500	3.6(1)	1.53(2)
Cu	0.6667	0.3333	0.500	3.6(1)	0.47(2)
O	0.632(2)	0.0000	0.697(3)	1.4	6

Taula 7. 10 Paràmetres de cel·la i de perfil afinats en l'anàlisi Rietveld de la estructura de l'òxid $\text{Ag}_5\text{Pb}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_6$. 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; Asy1, Asy2: factors d'asimetria de pic .

PARÀMETRE	VALOR AFINAT
a	5.8306(9) Å
c	6.3430(6) Å
S	$0.755(7) \cdot 10^{-5}$
η_0	0.29(5)
U	0.53(3)
V	-0.16391
W	0.099(4)
X	0.012(1)
zero	-0.090(5)
Asy1	0.039(8)
Asy2	0.050(2)

Com ja es veia a simple vista en els difractogrames de raigs X obtinguts, els paràmetres de cel·la varien de forma significativa i contínua amb el contingut de coure de la fase. Aquest canvi és raonable si hom té en compte la diferència de radis iònics entre el Cu^{2+} (0.73 Å) i el Pb^{4+} (0.775 Å). A la taula 7.11 es recullen els paràmetres de cel·la segons els resultats dels ajusts Rietveld dels difractogrames de raigs X per als diferents compostos i la figura 7.17 en mostra la representació gràfica.

Taula 7. 11 Variació dels paràmetres i volum de cel·la per a la dissolució sòlida $\text{Ag}_5\text{Pb}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 0.5$) en funció del contingut de coure.

COMPOST	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$V(\text{Å}^3)$
$\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$	5.9326	6.4163	195.36
$\text{Ag}_5\text{Pb}_{1.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_6$	5.8899	6.4116	193.01
$\text{Ag}_5\text{Pb}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_6$	5.8306	6.3430	187.37

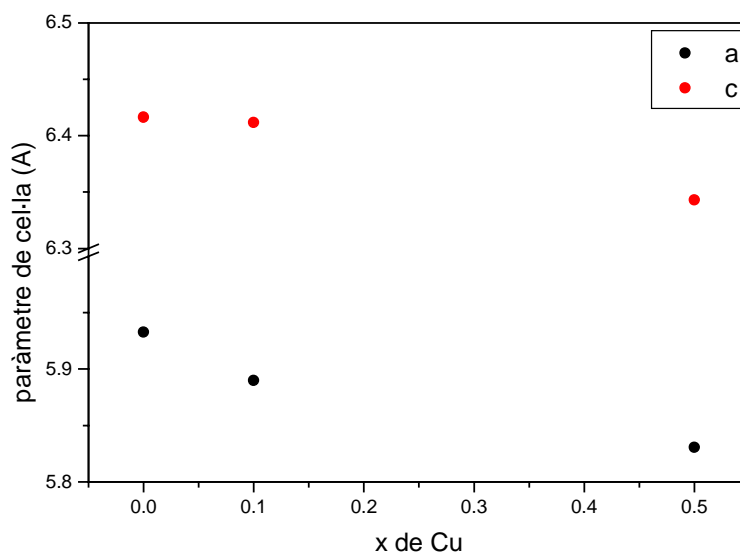


Figura 7. 17 Variació dels paràmetres de cel·la (a , c) per a la dissolució sòlida $\text{Ag}_5\text{Pb}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 0.5$) en funció del contingut de coure (x)

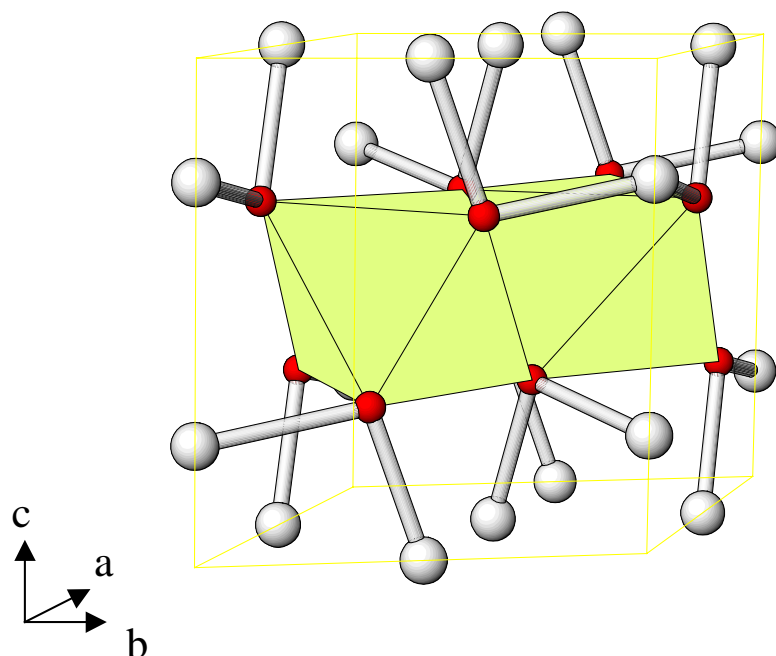


Figura 7. 18 Estructura cristal·lina del nou òxid $\text{Ag}_5\text{Pb}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_6$, mostrant el contingut d'una cel·la unità. Al centre de l'octàedre es troben els àtoms de plom o coure; les esferes blanques corresponen a àtoms de plata; les vermelles a àtoms d'oxigen.

Taula 7. 12 Distàncies (a) i angles d'enllaç (b) obtinguts per $\text{Ag}_5\text{Pb}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_6$ mitjançant l'afinament Rietveld de les dades de raigs X en pols. Entre parèntesi s'indiquen les desviacions estàndard.

a)		b)	
Àtoms	Distància (Å)	Àtoms	Angle d'enllaç (°)
Ag1-O	2.18(1)	O-Ag1-O	116.6(8)
Ag2-O	2.07(1)/3.25(1)	Ag1-O-Ag1	47.2(4)/64.3(4)
Pb/Cu-O	2.23(1)	O-Ag2-O	70.2(6)/180(1)
Ag1...Ag1	3.027(5)/3.316(5)	O-Ag2-O	109.8(9)/69.8(3)/110.2(6)
Ag1...Ag2	3.285(2)	Ag2-O-Ag2	47.6(5)/61.9(5)/36.4(2)
Ag2...Ag2	2.9135(4)	Ag2-O-Ag2	18.3(3)/47.3(3)
Pb/Cu...Pb/Cu	3.3649(6)/3.3670(3)	O-Pb/Cu-O	91.7(7)/82.2(8)/95.0(9)
		O-Pb/Cu-O	171(1)
		Pb/Cu-O-Pb/Cu	97.8(4)/28.9(3)/53.3(4)

L'estructura (figura 7.18) és tridimensional però pot ser considerada formalment com a capes d'octaedres de $\text{Pb}(\text{Cu})\text{O}_6$ que comparteixen arestes i que alternen al llarg de l'eix *c* amb altres tres capes d'àtoms de plata amb les que comparteixen els oxígens. Les posicions cristal·logràfiques de tots els àtoms de Pb i Cu són equivalents, en canvi, tenim dos tipus de àtoms de plata, uns tenen coordinació lineal (Ag2), mentre que els altres formen piràmides de base triangular (Ag1). Tots els àtoms d'oxigen estan tetraèdicament coordinats a un àtom de Ag(1), un de Ag(2) i 2 àtoms de Pb(Cu).

Les taules 7.12 a i b recullen algunes distàncies interatòmiques i angles d'enllaç per a la mostra amb el contingut més elevat de coure. Si hom compara aquests valors amb els corresponents de l'estructura de monocristall de $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$, observa un escurçament de les distàncies Ag-O en augmentar el contingut de coure, així per exemple la distància Ag-O1 passa de 2.28 Å pel que no conté coure a 2.18 Å pel compost amb $x=0.5$. Aquesta variació és consistent amb l'augment en l'estat d'oxidació de la plata en augmentar el contingut de coure. La distància Pb/Cu-O disminueix molt poc en la mostra amb coure. Cal tenir en compte que aquesta distància és una distància promig de mostres que tenen un percentatge bastant baix de coure. Tanmateix, hom preveuria que per un efecte purament electrostàtic, les distàncies Cu-O fossin més llargues que les observades per Pb-O. A més a més, caldria esperar també una distorsió del octaedre per l'efecte Jahn-Teller del coure, fet que implicaria una disminució de la simetria del cristall. Aquestes possibles distorsions són molt difícils de veure mitjançant dades de difracció de raigs X en pols i caldria analitzar la mostra per difracció de neutrons per tal de poder determinar amb més detall la posició dels oxígens.

7.5 ESTUDI DE LES PROPIETATS MAGNÈTIQUES I DE TRANSPORT DE $\text{Ag}_5\text{Pb}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_6$

Com a propietats d'aquest nou compost ens hem centrat fins ara en el comportament magnètic i elèctric de la nova fase. Les propietats elèctriques han estat estudiades a arrel dels antecedents bibliogràfics del comportament de conducció elèctrica de $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ dopada amb Bi^{3+} o In^{3+} . Els resultats que aquí es mostren quadren amb els obtinguts per Bortz et al. amb la substitució de Pb(IV) amb Bi(III) . En quant a les propietats magnètiques només hem estudiat el comportament de $\text{Ag}_5\text{Pb}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_6$, on l'únic element paramagnètic és el Cu(II) (configuració electrònica d^9), per tal de comprovar la inexistència d'acoblament magnètic entre els mateixos.

7.5.1. Estudi de les propietats magnètiques de $\text{Ag}_5\text{Pb}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_6$

Es va mesurar la variació de la susceptibilitat magnètica amb la temperatura d'una mostra de $\text{Ag}_5\text{Pb}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_6$, la mostra amb el contingut més elevat de coure, aplicant un camp de 1000G. El comportament magnètic d'aquest compost va ser estudiat per intentar confirmar el desordre dels ions coure en l'estructura. Un acoblament magnètic ens indicaria la presència d'ordre cristal·logràfic del coure, implícit en l'ordre magnètic, o la aglomeració d'ions Cu(II) en dominis acoblats. La primera d'aquestes hipòtesis està en contradicció amb els resultats de difracció de raigs X, ja que l'ordenació dels àtoms de coure dins la xarxa implicaria una superestructura que s'hauria de detectar en difracció. Tal com es pot observar, el comportament magnètic de $\text{Ag}_5\text{Pb}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_6$ és el típic d'un paramagnet de Cu(II) , indicant l'absència d'acoblament magnètic, la qual cosa concorda amb una distribució aleatòria dels ions Cu(II) , els ions es troben "diluïts" dins la xarxa. La figura 7.19 mostra la variació del moment magnètic (μ) efectiu corregit amb la temperatura. La correcció de la contribució diamagnètica s'ha dut a terme emprant el pendent de la recta de χT vs. T . a alta temperatura ($\chi_{\text{dia}} = 9.02 \cdot 10^{-4}$). Si hom observa el valor de μ_{ef} a temperatura ambient (1.76M.B.) pot veure que aquest coincideix amb el valor

experimental de moment magnètic d'espín (un electró desaparellat) per a Cu(II) que sol prendre valors d'entre 1.7 i 2.2 M.B ⁶³.

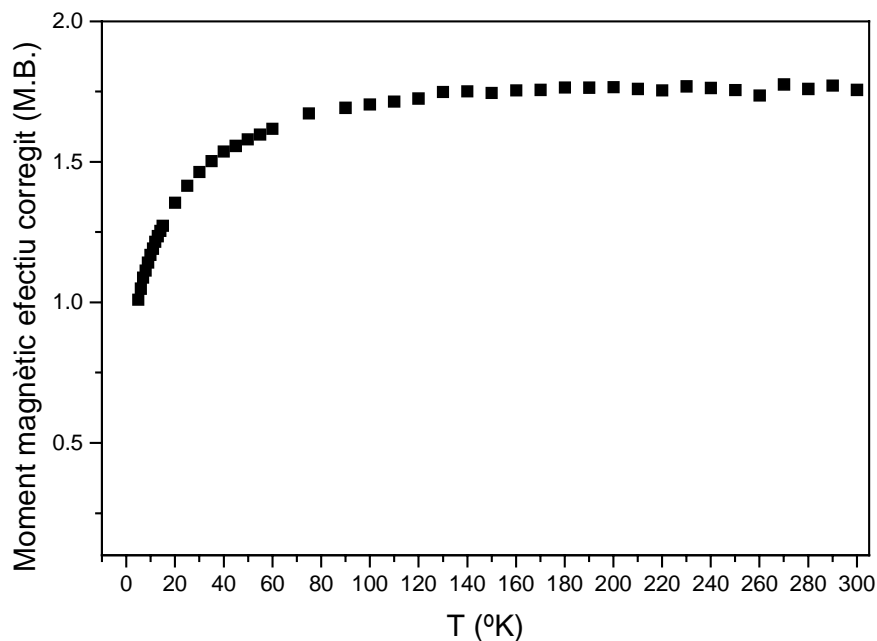


Figura 7. 19 Variació del moment magnètic efectiu amb la temperatura per a $\text{Ag}_5\text{Pb}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_6$

7.5.2. Estudi de les propietats elèctriques de $\text{Ag}_5\text{Pb}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_6$

Es va estudiar el comportament elèctric de 4 mostres de $\text{Ag}_5\text{Pb}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_6$ ($x=0, 0.1, 0.3$ i 0.5), suposant que totes les mostres eren pures (apart de la impuresa de plata metàl·lica). Vam mesurar la variació de la resistència amb la temperatura fent mesures de quatre puntes sobre pastilles de 0.15-0.25mm de gruix. Donada la baixa estabilitat dels òxids de plata, les pastilles no han pogut ésser sinteritzades. Les mesures s'han dut a terme en un criostat de circuit tancat d'heli gas i fent servir una font de corrent DC programable tal com s'explica al capítol de tècniques experimentals.

Les mesures s'han fet aplicant un corrent de 100mA i mesurant el voltatge cada 2-3°C refredant entre 295 i 25K, i deixant estabilitzar cada temperatura durant 4 minuts abans de mesurar la resistència. Els resultats obtinguts es troben representats en les figures 7.20 a), b), c), i d).

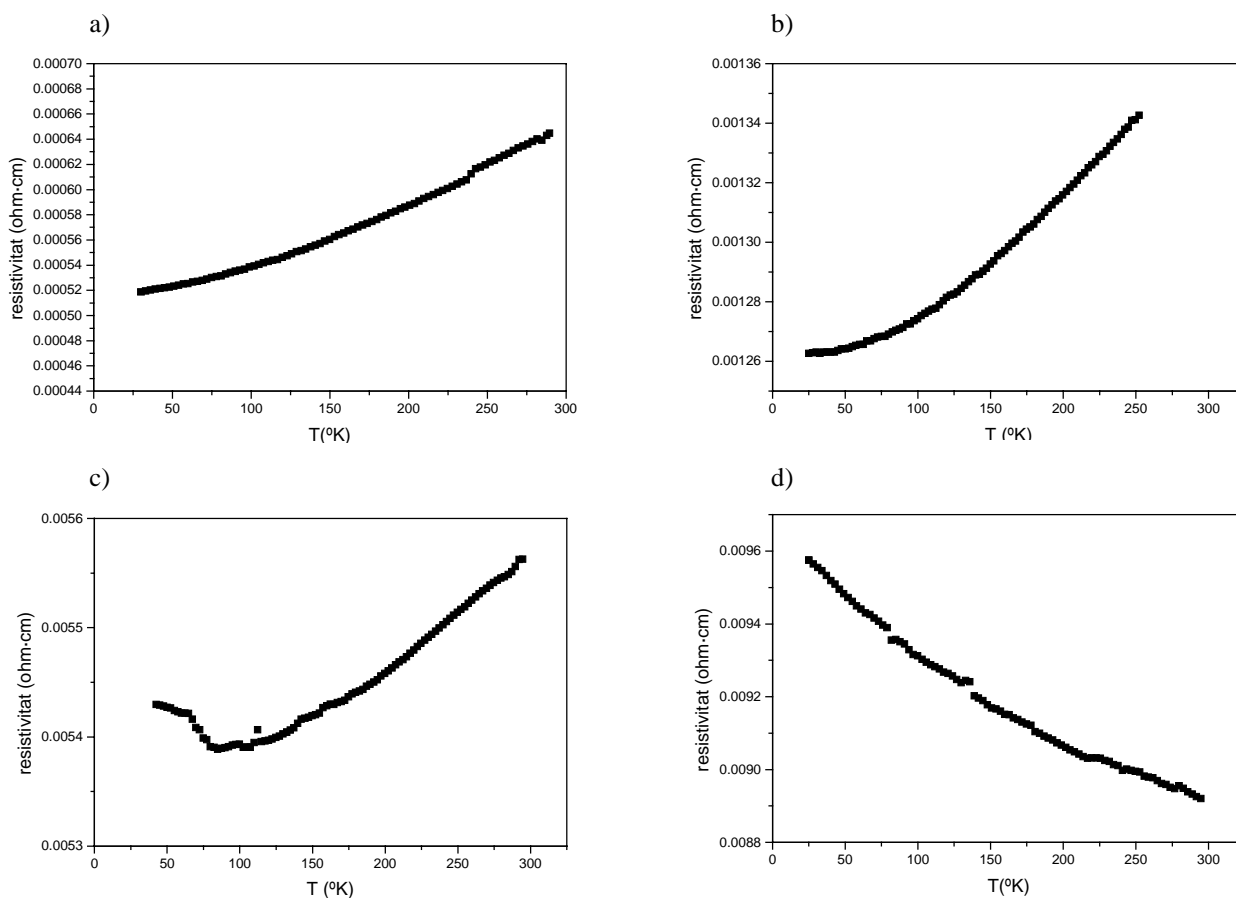


Figura 7. 20 Variació de la resistivitat amb la temperatura per a a) $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$, b) $\text{Ag}_5\text{Pb}_{1.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_6$ c) $\text{Ag}_5\text{Pb}_{1.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_6$ d) $\text{Ag}_5\text{Pb}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_6$

Es pot observar en aquestes gràfiques que el comportament elèctric de les mostres és molt sensible al nivell de dopatge. La mostra sense dopar, $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$, on els àtoms de plata tenen un estat d'oxidació formal de +0.8, mostra un comportament metàl·lic (figura 7.20a), la resistivitat disminueix en refredar, té una resistivitat a temperatura ambient de 0.64 mΩ/cm, i un coeficient lineal de la temperatura de $\alpha=4.98 \cdot 10^{-7} \Omega \cdot \text{cm}/\text{K}$. En canvi la mostra amb el contingut màxim de coure $\text{Ag}_5\text{Pb}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_6$, amb tots els àtoms de plata amb estat d'oxidació +1, és aïllant, presentant un augment de la resistivitat en refredar. Les composicions intermitges de la dissolució sòlida, mostren un comportament semiconductor, amb un augment de la resistivitat a baixes temperatures. Aquest comportament és el que cal esperar si hom té en compte que la conductivitat depèn del nombre de portadors i que aquest està disminuint en afegir Cu(II) a la mostra. La manera més simple d'entendre-ho és amb

la formulació emprada pel grup de Jansen^{55,102}, considerant la presència d'un electró lliure en el subòxid $\text{Ag}_5^{\text{I}}\text{Pb}_2^{\text{IV}}\text{O}_6^{\text{II-}}(\text{e}^-)$. Estudis teòrics van demostrar posteriorment que aquest electró es troba deslocalitzat sobre tota la subestructura de Ag^{106} . Si hom té en compte aquesta definició, en substituir 0.5 cations de Pb^{4+} per Cu^{2+} , i si el contingut d'oxigen no varia, el compost perd l'electró desaparellat, fet que explica la disminució de la conductivitat electrònica.

Aquests resultats estarien d'acord amb la presència d'una dissolució sòlida en tot el rang citat $x=0-0.5$, i fins i tot, el valor de la resistivitat de $\text{Ag}_5\text{Pb}_{1.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_6$, no semblaria ser la suma de resistivitats de la mostra sense dopar i la de màxim contingut en coure, tal com hauria de ser en cas de tenir una connexió en sèrie d'ambdós materials, ni tampoc és la resistivitat del menys resistiu, tal com caldria esperar en cas de existir un camí percolatiu pel que el corrent pogués passar preferentment pel camí menys resistiu. Cal tenir en compte però, que aquesta és només una interpretació molt simple d'un sistema multifàsic.

7.6 CONCLUSIONS

En aquest capítol hem presentat la preparació i caracterització dels primers òxids quaternaris de coure i plata. D'acord amb l'estructura comuna, i amb la variació en els paràmetres de cel·la i en les seves propietats de transport, podem concloure que les diferents composicions formen una solució sòlida amb estequiometria variable de plom i coure, $\text{Ag}_5\text{Pb}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 0.5$), si bé no sembla clara l'homogeneïtat estructural de les composicions intermitges. Aquest compost és isoestructural amb el corresponent de $x=0$, $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$. El mètode de síntesi emprat ha estat de nou la coprecipitació en medi aquós bàsic partint de Ag(I) , Pb(II) i Cu(II) . Donat que el compost final conté Ag(I) , Pb(IV) i Cu(II) s'obté com a subproducte Ag^0 provinent de la reducció de Ag(I) en oxidar-se el Pb(II) a Pb(IV) . És per això que la mescla de reactius inicials conté sempre Ag(I) en excés: la quantitat necessària per incorporar-se en el compost i la quantitat necessària per oxidar el Pb(II) . Aquestes noves fases han estat caracteritzades químicament mitjançant anàlisi elemental, IR, absorció atòmica, EDX, microscopia electrònica, difracció de raigs X i ATG. Totes les anàlisis químiques confirmen la formulació $\text{Ag}_5\text{Pb}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 0.5$). L'anàlisi termogravimètrica dels òxids d'aquesta sèrie mostren un procés de descomposició en

dues etapes (a 215 i 410°C). La primera etapa s'assigna a la reducció de l'òxid a Ag^0 , Cu^0 i PbO , mentre que la darrera a la reducció de PbO a Pb^0 . L'estructura de $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ ha estat refinada amb el mètode Rietveld mitjançant les dades de difracció de raigs X en pols substituint parcialment les posicions cristal·logràfiques dels àtoms de plom per àtoms de coure.

D'entre les propietats estudiades, caldria destacar les propietats elèctriques, que depenen del nivell de dopatge de l'òxid. Així per exemple mentre que el compost sense coure ($x=0$) presenta un comportament metàl·lic, el que té el màxim contingut de coure ($x=0.5$) és aïllant i els materials amb composició intermitja presenten propietats en transició entre els dos extrems.

D'altra banda l'estudi magnètic del compost amb la temperatura ens mostra un comportament paramagnètic del compost, que està d'acord amb el desordre dels cations Cu(II) dins l'estructura.