

Parte III

Resultados y discusión

Capítulo 4

Síntesis y caracterización de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$

Como se mencionó en el capítulo 1.3, el eje central del presente trabajo se basa principalmente en la obtención de nuevas fases de cobre y plata mediante el uso de procedimientos suaves de intercalación de oxígeno en una fase, $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, de estructura abierta, así como en los esfuerzos paralelos de síntesis y caracterización. Como muestra la figura 1.2, la fase $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ presenta canales a lo largo de los ejes a y b que pueden permitir o propiciar una intercalación de átomos de oxígeno y su difusión. Asimismo, dicho dopaje puede ser acomodado mediante un cambio en el estado de oxidación de ambos metales, ya que ambos son susceptibles de alcanzar mayores estados de oxidación. A continuación se presentan los resultados obtenidos para los estudios electroquímicos de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ realizados y la síntesis electroquímica derivada de ellos que ha dado lugar a la nueva fase $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$. El siguiente capítulo mostrará otros métodos de síntesis que han dado lugar a la misma fase.

4.1. Oxidación electroquímica de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$

La oxidación electroquímica de fases sólidas en forma de pastillas ha dado buenos resultados cuando se ha pretendido intercalar oxígeno en óxidos metálicos a temperatura ambiente, como se ha comentado en la introducción, aunque también es posible directamente en monocristales en escalas de tiempo mucho más lentas. El procedimiento habitual para llevar a cabo la oxidación electroquímica en estado sólido consiste en hacer una pastilla con el material que se quiere oxidar que, tras ser sinterizada a elevadas temperaturas (~ 1000 °C), actúa directamente como electrodo de trabajo, conectado a la fuente de voltaje.

El proceso de sinterización es necesario usualmente para garantizar un buen contacto intergranular en el seno de la pastilla, asegurando así el paso de corriente. Ello requiere calentar el material a temperaturas lo suficientemente elevadas como para que se dé un proceso de fusión-recristalización entre los granos. El montaje que se utiliza en estos casos es el que se ha explicado en la sección 2.1.2, sustituyendo la lámina de platino que actúa normalmente como electrodo de trabajo por la pastilla sinterizada del material a oxidar.

El primer inconveniente que uno encuentra cuando se pretende llevar a cabo dicho procedimiento con $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ es el hecho de no poder obtener una pastilla sinterizada. Ello deriva de la inestabilidad del compuesto, que descompone mucho antes de las elevadas temperaturas que se requerirían para su sinterización, generándose plata metálica y óxido de cobre en lugar del óxido mixto sinterizado.

Como primera alternativa al montaje habitual, el primer ensayo de oxidación se realizó con una pastilla de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ prensada sin sinterizar (figura 4.1, a). Ésta se pegó por un extremo a una malla de plata (b) mediante pintura de plata (Agar Silver Paint G302, LEICA; figura 4.1A).

Una vez montado el electrodo de trabajo se realizaron diversas voltametrías cíclicas para detectar un posible proceso de oxidación.

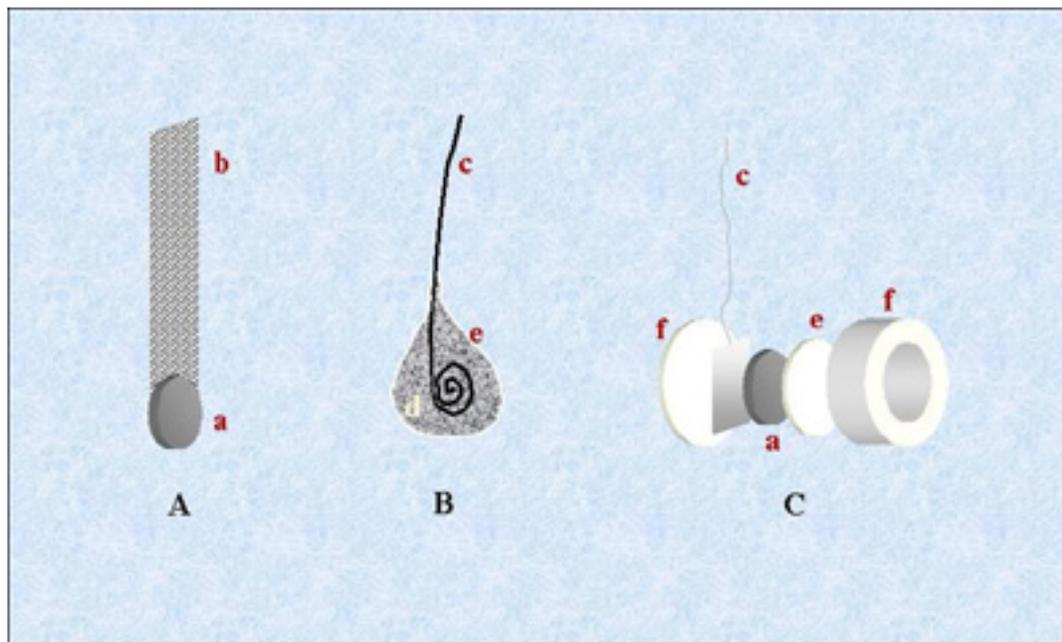


Figura 4.1. Diferentes configuraciones para el ánodo; A: pastilla-malla. B: hilo-material embolsado. C: pastilla protegida por filtro y montada en soporte de teflón; a: pastilla, b: malla Ag, c: hilo Pt, d: material en polvo, e: membrana filtración PTFE, f: soporte teflón.

Las voltametrías cíclicas que se realizaron con la configuración de electrodo de trabajo A no dieron lugar a ninguna onda apreciable que indicara un posible proceso de oxidación. El hecho de no observar una onda en una voltametría no implica la ausencia de un proceso. En todo caso, muestra la conveniencia de modificar el rango de voltaje observado, y de asegurar la buena conexión intergranular en el material objeto de estudio, así como la velocidad de barrido del experimento. De hecho la baja compacidad de las pastillas de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ quedaba evidenciada por la facilidad con la que éstas se deshacían al ser introducidas en la disolución de electrolito.

Era necesario por tanto, buscar una configuración del electrodo de trabajo que asegurara la buena conexión intergranular del material para asegurarnos de que el hecho de que no apareciese ninguna onda no se debía en realidad a una mala conexión intergranular.

En este sentido, en el siguiente experimento el óxido $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ fue compactado

alrededor de un hilo de platino (c) de 0.3 mm de diámetro utilizando una membrana de PTFE (e, figura 4.1B) en el exterior. Al realizar una voltametría cíclica con dicha configuración, se pudo observar la aparición de una onda intensa a un valor de voltaje cercano a 0.5 V respecto a Pt (figura 4.2), cuando se disminuyó notablemente la

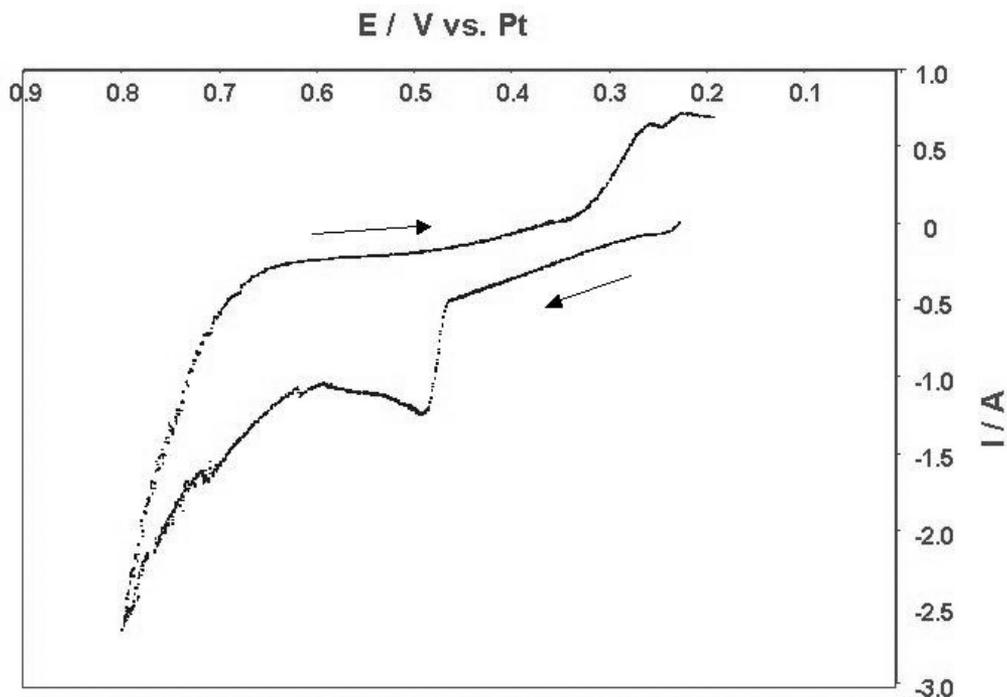


Figura 4.2. Voltamograma cíclico obtenido usando la configuración de ánodo B (figura 4.1), velocidad barrido 0.032 mV/s, en NaOH 1 M.

velocidad de barrido.

Tras la detección de esta onda, que implica un proceso redox adicional al del disolvente, se realizó una electrolisis a potencial constante a 0.42 V respecto a Pt durante 90 horas. Una vez transcurrido este tiempo se recuperó el material del electrodo de trabajo y se realizó un análisis mediante difracción de rayos X. El difractograma obtenido mostraba los picos correspondientes a la fase $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, acompañados por nuevos picos que no correspondían a ninguna fase conocida y por tanto podían evidenciar la existencia de una nueva fase. En efecto, los picos corresponden a una nueva

fase, $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, como demostraremos luego en el texto, y corresponde al producto de oxidación de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ (figura 4.3).

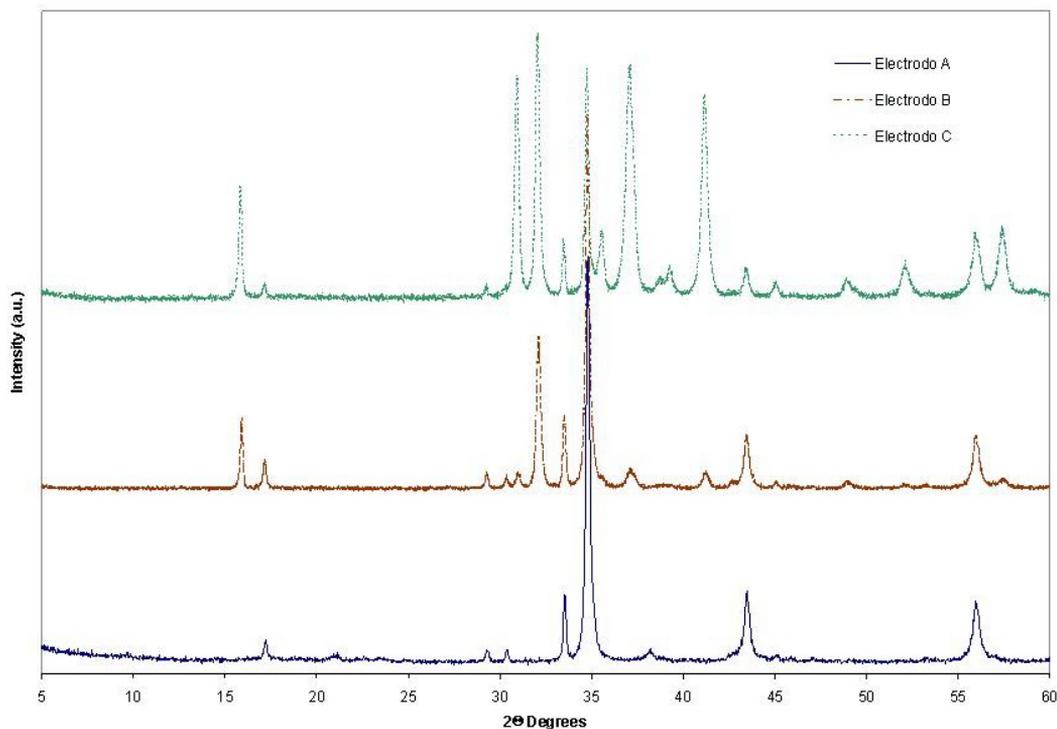


Figura 4.3. Difractogramas obtenidos tras realizar oxidaciones con las diferentes configuraciones del ánodo.

Con el fin de obtener la nueva fase pura, esto es, conseguir oxidar todo el $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ presente en el electrodo y proceder a su caracterización, se llevaron a cabo nuevas cronoamperometrías durante un mayor tiempo que la primera. A pesar de ello, en ningún caso se consiguió aumentar la relación de fase oxidada frente al precursor obteniéndose incluso, en algunos casos, una relación menor que en el primer experimento a pesar de haber oxidado durante más tiempo.

Ello parecía ser debido a que la conexión entre las partículas de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ seguía siendo deficiente y que, por tanto, sólo la parte del material que estaba en contacto directo con el hilo de platino, era la que estaba siendo oxidada.

Debido a ello, se ensayó una nueva configuración del electrodo de trabajo: en un

soporte de teflón cilíndrico (f, figura 4.1C), se colocó de forma sucesiva un disco de membrana de PTFE (e), una pastilla de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ sin sinterizar (a), una lámina de platino (c) conectada a un hilo de platino, y finalmente se cerró mediante un tornillo de teflón, apretando al máximo de forma que el óxido quedara lo más compacto posible. El papel de la membrana de PTFE es separar la pastilla de la disolución del electrolito y evitar así el desprendimiento del material.

Los resultados obtenidos con esta configuración del electrodo de trabajo resultaron idénticos a los anteriores (figura 4.3), se obtenía una cierta cantidad de fase oxidada pero quedaba siempre parte de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ sin reaccionar (siendo la relación fase oxidada/precursor mucho mejor en este caso).

En vista de los resultados, nos planteamos un cambio radical de estrategia para abordar el problema.

4.2. Obtención y caracterización de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$

Con las configuraciones de electrodo explicadas atrás, la dificultad parecía consistir en conseguir contacto íntimo intergranular en el seno del material y por tanto no podía darse la oxidación completa de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$. Se adoptó entonces una alternativa que cambiaba el enfoque desde el cual se intentaba resolver el problema.

En lugar de pretender conseguir una buena compacidad del material, y una buena conexión intergranular por tanto, se procuró lo contrario, esto es, que el material estuviese lo más disperso posible procurando al mismo tiempo que todas las partículas o cristales de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ llegaran a estar en contacto con el electrodo y se pudiesen oxidar directamente. Para ello se introdujo el uso de suspensiones.

4.2.1. Oxidación electroquímica de suspensiones

Con dicha idea en mente, se planteó la oxidación directa de una suspensión de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ en una disolución de NaOH 1 M según se explica en la sección 2.1.2. Al realizar una cronoamperometría de una suspensión de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ durante 48 h se obtiene la fase $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ como mayoritaria junto con unas reflexiones muy poco intensas que corresponden a óxido de cobre (II) sin que se aprecie ninguna reflexión correspondiente al precursor $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ (figura 4.4).

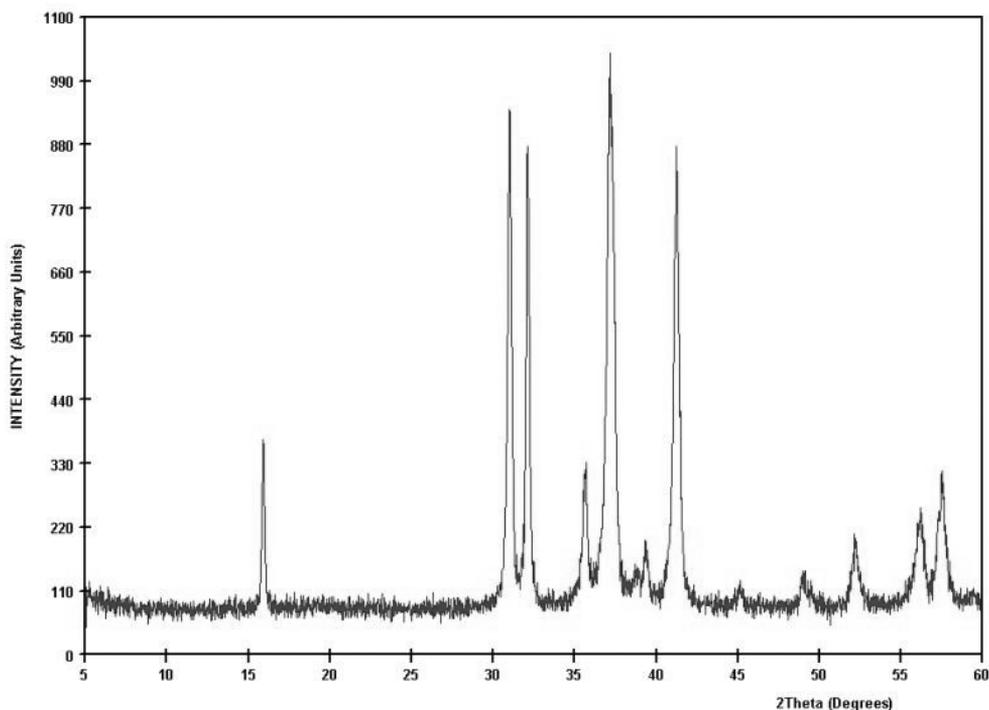


Figura 4.4. Difractograma de rayos X correspondiente al producto de reacción puro, $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$.

Con el fin de estudiar la naturaleza o el mecanismo del proceso de oxidación, se llevó a cabo un nuevo experimento de oxidación en el que se iban extrayendo alícuotas de la suspensión a intervalos regulares de 2 h. De este modo se pudo comprobar que dicha oxidación se trata de un proceso bifásico en el cual el óxido $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ se oxida para formar $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ sin que se dé la aparición de ninguna otra fase intermedia

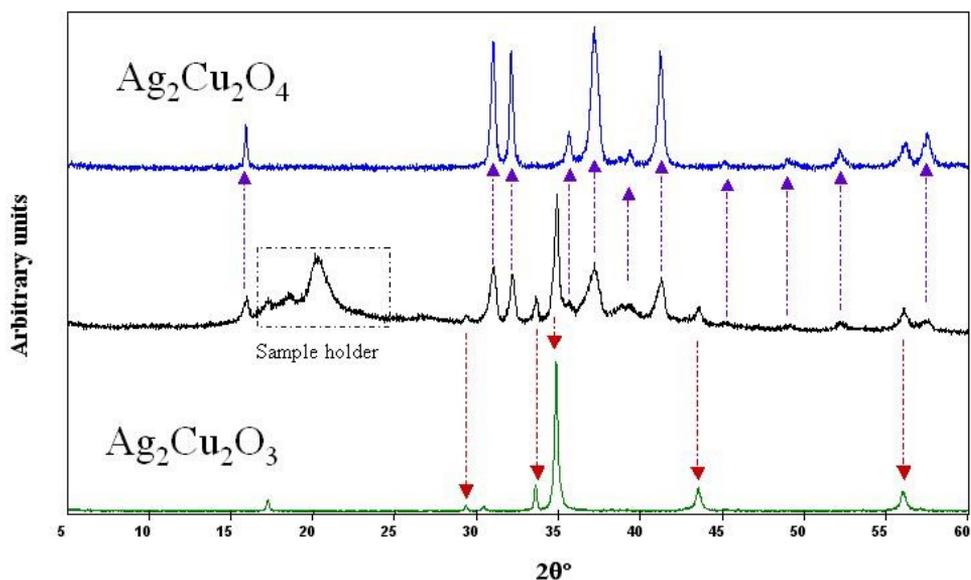


Figura 4.5. Evolución de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ a $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ a medida que progresa la oxidación.

(Figura 4.5). Una vez se ha dado la formación de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ la reacción no progresa para dar ningún producto adicional.

Resulta peculiar observar la respuesta de corriente que da la celda cuando el experimento se realiza a potencial constante. En la figura 4.6 se presenta el perfil de corriente de la celda frente al tiempo obtenido para varias oxidaciones. Se puede observar como los valores de intensidad obtenidos van oscilando alrededor de un valor promedio. Asimismo, los perfiles obtenidos para experiencias diferentes no suelen tener el mismo aspecto, pero sí parecen presentar todas ellas un aspecto cíclico. Es evidente que este tipo de comportamiento de la intensidad con el tiempo está relacionado con el método seguido para llevar a cabo la oxidación, ya que la cantidad de material que está en contacto con el electrodo a cada instante no es constante y factores tales como la agitación (de difícil control) afectan en modos poco conocidos. A pesar de ello, el proceso es reproducible globalmente dándose siempre la obtención de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ como producto mayoritario, siendo apreciadas pequeñas impurezas de CuO en algunas ocasiones. De hecho, las medidas de magnetismo preliminares mues-

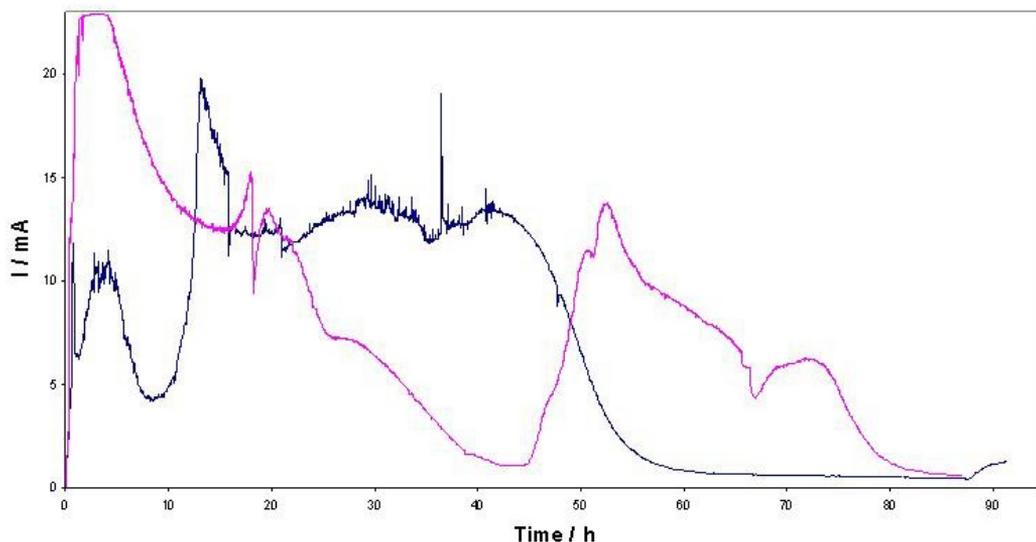


Figura 4.6. Perfil de I con el tiempo para diferentes oxidaciones.

tran ausencia de superconductividad y un comportamiento acorde con el de una fase diamagnética que posee una pequeña cantidad de impureza paramagnética (CuO ; $<1\%$).

Así pues la sustitución de las configuraciones más tradicionales para el electrodo de trabajo en la química de estado sólido por un electrodo metálico, dejando el material activo en suspensión en el electrolito, ha permitido la obtención de una nueva fase pura. Cabe decir que se han encontrado en la bibliografía algunos ejemplos, aunque pocos, de reacciones electroquímicas de suspensiones. En unos casos, el material en suspensión se disuelve al ser oxidado [62] o es la fracción disuelta de este material en suspensión la que se oxida [63]. Otro caso describe la electrodeposición de plata metálica a partir de una suspensión de AgI [64]. Por el contrario, no se ha encontrado ningún trabajo en el que se describa la oxidación o dopaje de forma directa de un compuesto en suspensión a otro también en suspensión.

4.2.2. Análisis termogravimétrico

De mantenerse la relación Ag/Cu, como confirma el siguiente apartado, la pérdida de peso en atmósfera reductora (Ar/H_2 , 5% (v/v)) de las diferentes muestras con la temperatura se deriva de la reducción de la muestra según la siguiente reacción :



En estas condiciones tanto la Ag como el Cu que forman parte del óxido se reducen a la forma metálica y, por tanto, la pérdida de peso correspondiente al agua da directamente el contenido inicial de oxígeno en el óxido. Ello necesita ser comprobado, como lo ha sido en este caso, realizando un análisis de difracción de rayos X con el fin de identificar los productos de reducción, confirmándose siempre que se trataba de plata y cobre metálicos en estas muestras.

Tanto el óxido precursor $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ como la fase oxidada $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ fueron analizados con el fin de comparar el comportamiento presentado por cada uno de ellos. En ambos casos el tratamiento térmico ha consistido en una rampa de calentamiento de 1 °C/min. hasta una temperatura máxima de 650 °C, temperatura que se ha mantenido durante 3 horas para asegurar la total descomposición de los productos.

Los resultados de los análisis termogravimétricos se presentan en la figura 4.7 y la tabla 4.1. En la figura se pueden apreciar varias diferencias entre ambos óxidos. La primera la constituye la pérdida de peso, siendo un 4% mayor para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ que para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$. Dicho porcentaje corresponde a un átomo de oxígeno más por unidad fórmula, como queda reflejado en la fórmula. Por otra parte, se observa que $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ empieza a descomponerse y a perder peso a temperatura inferior (comparando con $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$). Ello se debe muy probablemente al hecho de que $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ está más oxidada que el precursor $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ y por tanto es más reactivo frente a una atmósfera reductora como Ar/H_2 .

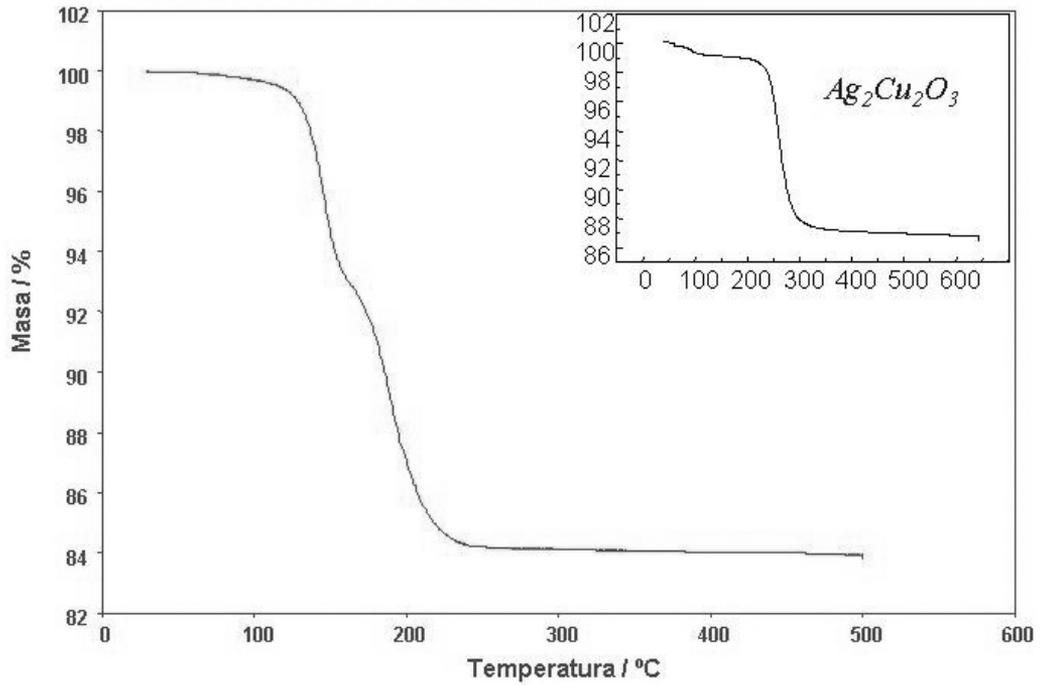


Figura 4.7. Pérdida de peso comparada de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ y $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ en atmósfera reductora (Ar/H_2 , 5% (v/v)) con la temperatura.

Tabla 4.1. Análisis termogravimétrico en Ar/H_2 5% (v/v).

| Muestra | masa perdida en % | equivalencia de O |
|---|-------------------|-------------------|
| $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ | 12.30 | 3.00 ± 0.05 |
| $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ (acosusca40) | 15.85 | 4.03 ± 0.05 |

Otra pequeña diferencia entre ambos óxidos viene dada por el perfil de la pérdida de peso con la temperatura. Mientras que $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ pierde masa de forma continua en una sola etapa al alcanzar los 230 °C aproximadamente, $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ en cambio presenta una pérdida de masa que consta de dos etapas, estando el punto de inflexión alrededor de los 160 °C. Se han realizado varias isoterms a dicha temperatura e inferiores sin que se haya podido aislar ningún producto que no corresponda bien a plata, a cobre, o a alguno de sus óxidos.

4.2.3. Análisis químico

Los resultados obtenidos para el análisis del contenido de Ag y Cu por ICP según se describe en el apartado 3.1 se muestran en la tabla 4.2. Las muestras ACO4a y ACO4b corresponden a un mismo lote de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, mientras que la muestra ACO3

Tabla 4.2. Resultados del análisis químico.

| Muestra | %Ag | %Cu | Ag/Cu | fórmula resultante |
|---------|-------|-------|-----------------|------------------------------------|
| ACO3 | 55.94 | 31.13 | 1.05 ± 0.08 | $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ |
| ACO4a | 53.84 | 30.19 | 1.05 ± 0.01 | $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ |
| ACO4b | 54.20 | 30.25 | 1.05 ± 0.05 | $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ |

corresponde a $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ y se ha utilizado como referencia. En dicha tabla se puede observar que la relación Ag/Cu se mantiene constante e igual a la de la fase utilizada como referencia.

Así pues, el análisis de los metales muestra que la relación Ag/Cu no varía al pasar de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ a $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ y que, por tanto, durante la reacción de oxidación se está produciendo una ganancia neta de oxígeno sin que el contenido en metales se vea alterado. El hecho de que parezca haber un pequeño exceso de Ag respecto a Cu según este análisis no se ha tenido en cuenta ya que se observa también en la referencia y dado que el error del análisis es superior a la desviación de la estequiometría.

4.2.4. Microscopía electrónica de barrido

Ambos óxidos, $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ y $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, presentan notables diferencias en cuanto a morfología (figuras 4.8 y 4.9). Mientras que $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ cristaliza en forma de cristales aciculares con eje longitudinal de hasta $2 \mu\text{m}$, $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ en cambio, cristaliza en forma de plaquitas con tamaños entre 50 y 500 nm. Los cristales de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ forman aglomerados de tamaño disperso, probablemente debido de nuevo al método seguido para su síntesis. El hecho de que los minúsculos cristales se agrupen en forma de aglomerados ha dificultado el estudio de la nueva fase. Además, el contorno de los cristales pierde nitidez a medida que se aumenta el tiempo de exposición al haz de electrones. Dicho problema ha sido finalmente minimizado, tras probar en varios equipos, con un microscopio de barrido de emisión de campo.

El hecho de que el tamaño de los cristales de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ fuera tan pequeño, ha impedido realizar un estudio de difracción de rayos X de monocristal para la determinación de la estructura.

En algunas ocasiones, y aunque en el difractograma obtenido por difracción de rayos X de polvo no se apreciaba, se pudieron identificar algunos cristalitas de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ residual en las muestras de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$.

4.2.5. Análisis de energía dispersiva XEDS

También se ha determinado la relación estequiométrica de metales de la fase $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ por análisis de energía dispersiva XEDS. La fase precursora ha sido usada como patrón en el método de las relaciones. Se ha analizado un total de aproximadamente 20 cristales y se ha usado una rejilla de aluminio (en lugar de cobre) para evitar interferencias.

Se ha obtenido a partir del análisis del patrón un valor de la constante $K_{\text{AgCu}} = 1.80$ (ver sección 3.7.2), determinándose así una relación estequiométrica plata/cobre 1:1 en $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$. En la tabla 4.3 se muestran los valores de I_{Ag} y I_{Cu} obtenidos tras

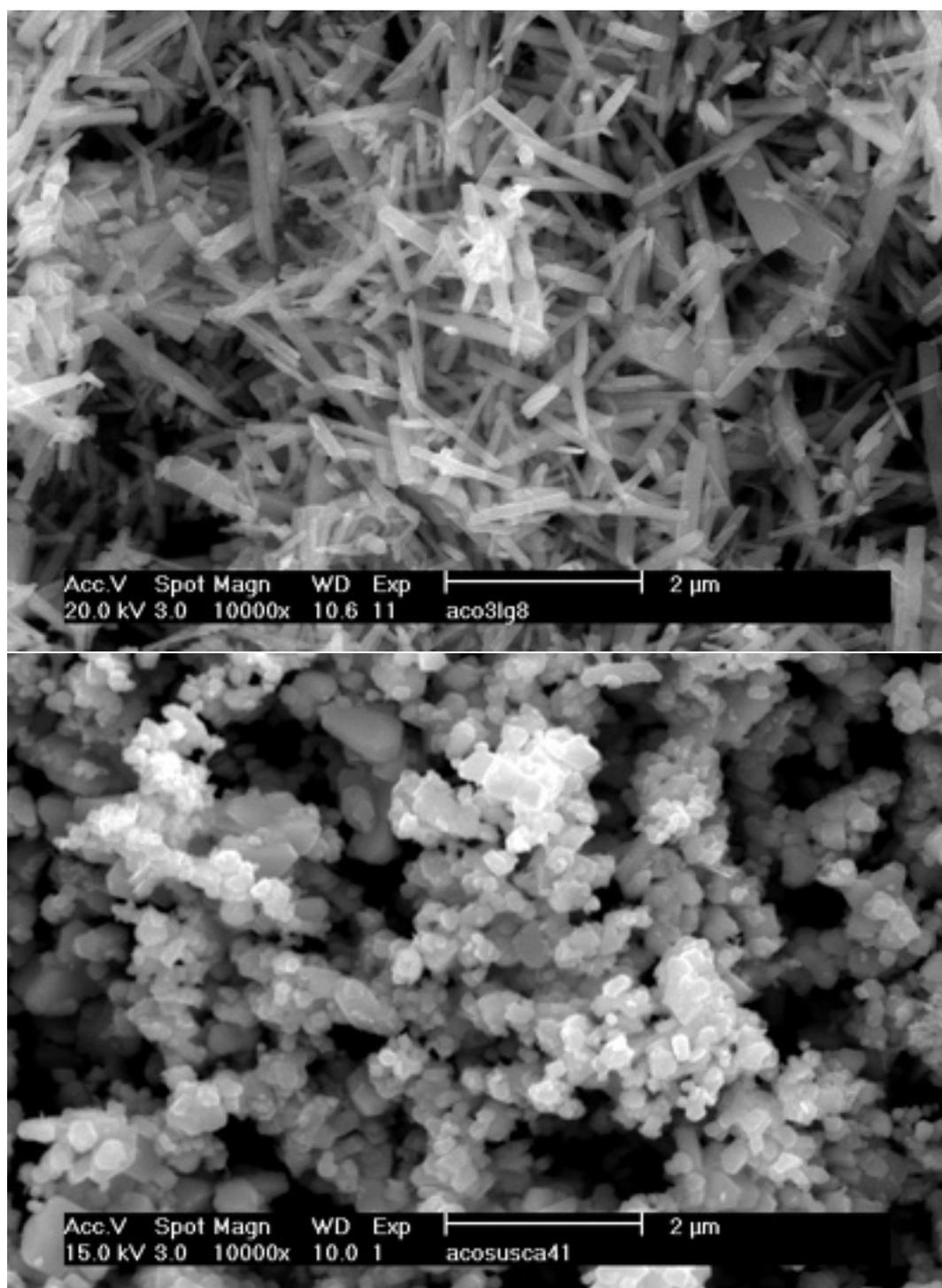


Figura 4.8. Microestructura de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ (superior) y $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ (inferior).

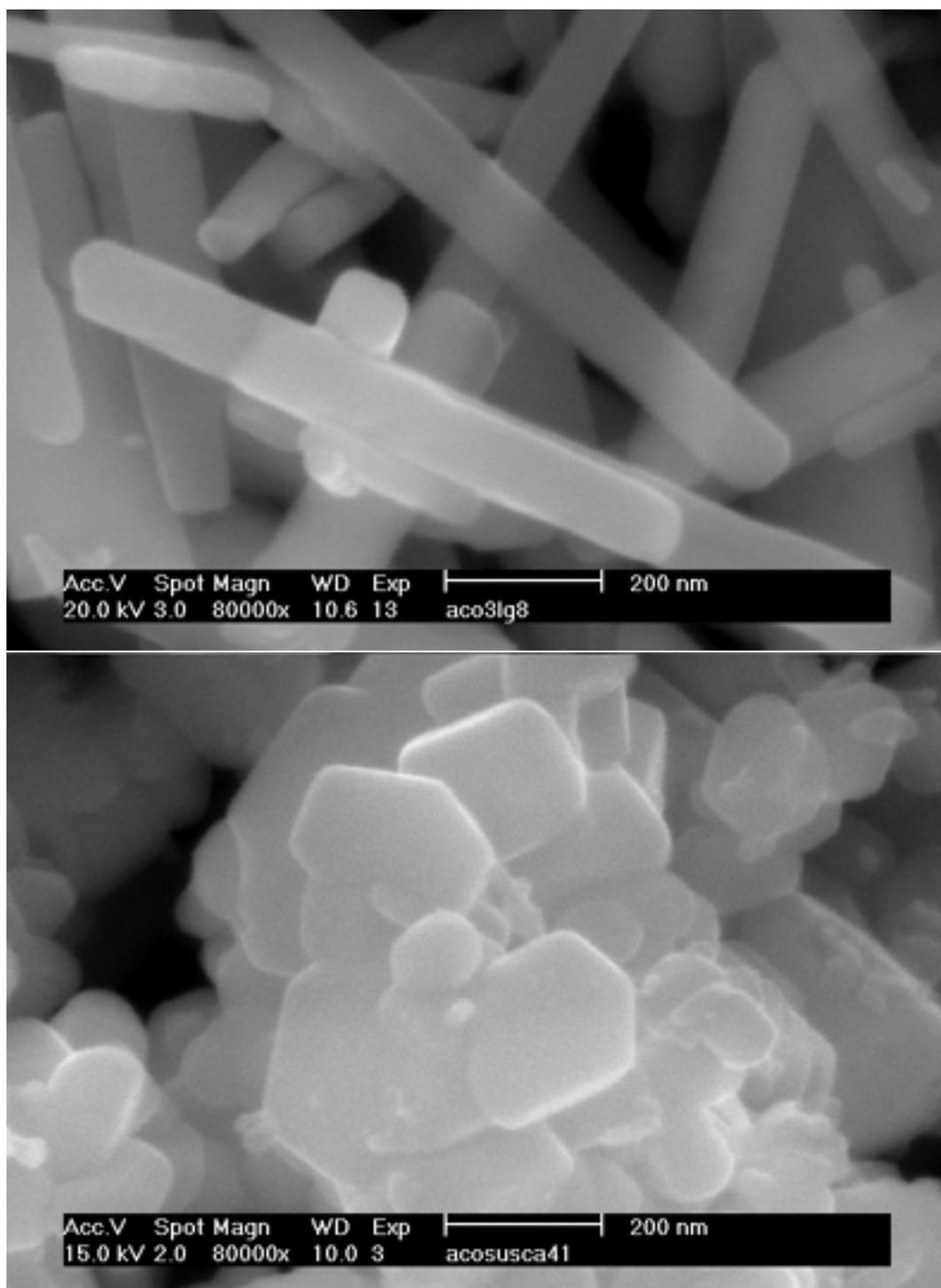


Figura 4.9. Microestructura de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ (superior) y $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ (inferior); escala más ampliada.

integrar las bandas del espectro correspondientes a cada metal, para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ y

Tabla 4.3. Valores de I_{Ag} y I_{Cu} obtenidos del análisis por XEDS de 17 cristales de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ y $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$.

| $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ | | | $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ | | |
|---|----------|-----------------|---|----------|-----------------|
| I_{Ag} | I_{Cu} | I_{Cu}/I_{Ag} | I_{Ag} | I_{Cu} | I_{Cu}/I_{Ag} |
| 2622 | 2969 | 1.13 | 13394 | 12800 | 0.96 |
| 9520 | 10422 | 1.09 | 14762 | 14048 | 0.95 |
| 14259 | 15971 | 1.12 | 5864 | 7569 | 1.29 |
| 5637 | 7310 | 1.30 | 17439 | 16393 | 0.94 |
| 7516 | 7411 | 0.99 | 12414 | 12609 | 1.04 |
| 5272 | 5729 | 1.09 | 6282 | 6848 | 1.09 |
| 5910 | 6698 | 1.13 | 9964 | 16336 | 1.64 |
| 5724 | 5974 | 1.04 | 22046 | 20632 | 0.94 |
| 3096 | 3359 | 1.08 | 15018 | 15096 | 1.01 |
| 8876 | 8068 | 0.91 | 29819 | 27625 | 0.93 |
| 9425 | 10203 | 1.08 | 22489 | 21325 | 0.95 |
| 7562 | 7525 | 1.00 | 10324 | 10115 | 0.98 |
| 5386 | 5627 | 1.04 | 8900 | 8987 | 1.01 |
| 4650 | 4716 | 1.01 | 11178 | 22614 | 2.02 |
| 20572 | 15154 | 0.74 | 9422 | 9074 | 0.96 |
| 3089 | 3435 | 1.11 | 6379 | 6781 | 1.06 |
| 5249 | 5936 | 1.13 | 9129 | 9671 | 0.94 |
| Valor promedio: 1.06 ± 0.12 | | | Valor promedio: 1.10 ± 0.30 | | |

$\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$. En el caso de la plata se ha integrado entre 2.90 y 3.26 keV, y en el caso del cobre el intervalo ha sido de 7.90 a 8.18 keV. Como se puede observar en la tabla, el promedio de los valores de I_{Cu}/I_{Ag} obtenidos coincide para ambos óxidos por lo que la estequiometría de los metales se mantiene en ambos casos.

En algunos de los casos, había una cierta cantidad (<1%) de cristales que presentaban Cu únicamente, y que corresponden al CuO que ya se había detectado por difracción de rayos X de polvo.

El resto de los cristales presentaban todos tanto Ag como Cu. En la figura 4.10 se presentan el espectro de XEDS correspondiente a $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$. Los datos coinciden pues con los resultados obtenidos por análisis químico (sección 4.2.3).

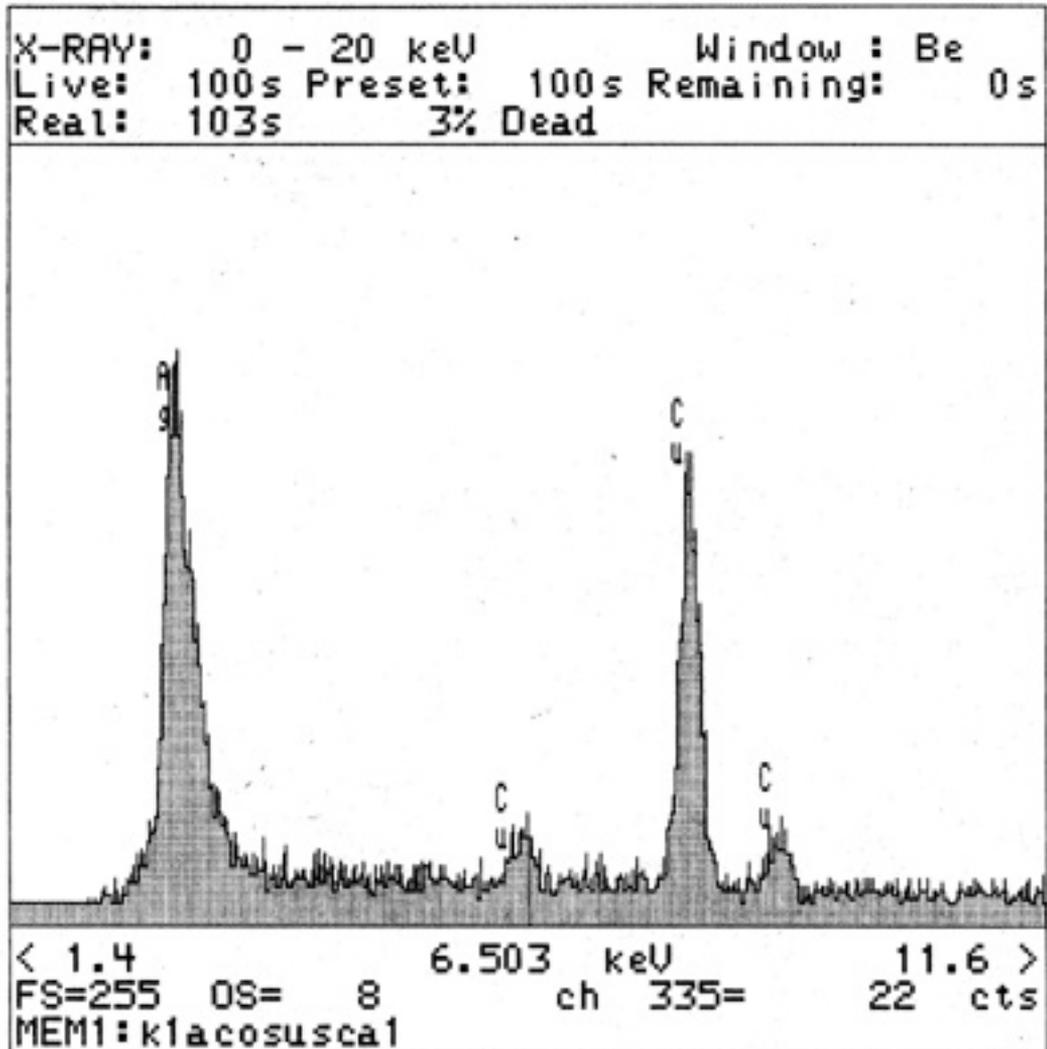


Figura 4.10. Espectro de XEDS para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$.

4.2.6. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

El análisis de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ por microscopía de alta resolución ha permitido observar que además de cristalizar con un tamaño de partícula del orden del centenar de nanómetros, como se había observado por microscopía electrónica de barrido, dichos cristales de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ están formados a su vez por cristalitas nanométricas, con un tamaño que va de los 5 a los 15 nm. Este factor contribuye también a que los picos de difracción de rayos X posean una mayor anchura. En la figura 4.11 se puede observar un diminuto cristal de apenas 15 nm de diámetro en el cual se pueden observar, a pesar de su reducido tamaño, diferentes cristalitas. La obtención de imágenes está limitada por la formación de gotas de plata metálica en el borde de las partículas en lo que equivaldría a una descomposición de un tanto por ciento pequeño de muestra.

4.2.7. Estudio de difracción de electrones

La difracción de electrones ha resultado un herramienta sumamente efectiva a la hora de elucidar la estructura de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ ya que la aplicación de dicha técnica permite conocer tanto los parámetros de celda como el grupo de simetría espacial al cual pertenecen los cristales objeto de estudio, aunque no siempre de una forma unívoca (como se verá más adelante). Dicha técnica se ve restringida a sustancias que resistan las condiciones de calentamiento local y elevado vacío que se utilizan, así como el carácter reductor de los electrones, condiciones que se cumplían, al menos suficientemente, en nuestro caso.

(Aunque también es posible obtener una estimación de los parámetros de celda y el sistema cristalino al cual pertenece un compuesto a partir de la difracción de rayos X de polvo, los resultados son en general poco fiables. Dicha información se obtiene aplicando unos algoritmos matemáticos implementados en programas como Treor [53] que suelen dar múltiples soluciones, no siendo ninguna de ellas la correcta

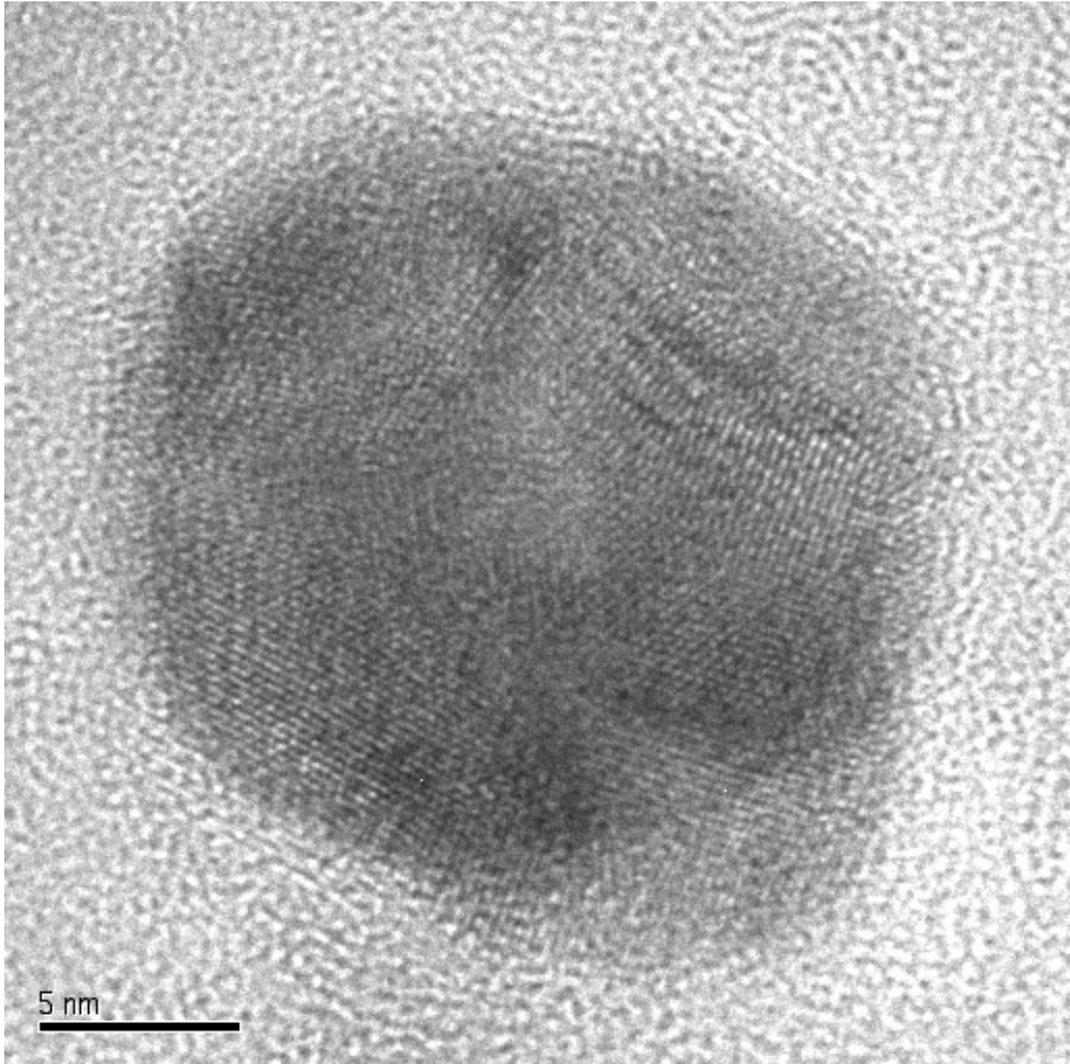


Figura 4.11. Imagen de microscopía electrónica de alta resolución de un cristal de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$.

en algunos casos, como ha ocurrido aquí).

Reconstrucción de la red recíproca y determinación de la celda unidad

Tal como se introdujo en el apartado 3.7.1, haciendo rotar el cristal sobre un eje que se mantiene fijo, se puede llegar a reconstruir la red recíproca y los parámetros recíprocos, y de éstos, los parámetros reales y la celda elemental.

En la figura 4.12 se observa una sucesión de planos cristalográficos correspondiente a $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, que se obtuvo rotando el cristal en ambos sentidos a partir del primer plano encontrado. En este caso, como se puede observar en la figura, se mantuvo constante el eje vertical V. Una vez obtenidos todos los planos se procede a la reconstrucción de la red recíproca.

Para ello, el primer paso es dibujar una línea recta para cada plano encontrado, con una inclinación respecto a la horizontal equivalente a los grados a los que se observa cada plano, y con un origen común en un punto que representa la proyección del eje sobre el cual se está rotando. Así, dichas líneas corresponden a la proyección de cada uno de los planos. A continuación sobre ella se dibujan a escala la proyección de los diferentes puntos que aparecen en el plano sobre la línea correspondiente. Los que coinciden con la línea horizontal H (figura 4.12) se encuentran a altura cero y se dibujan negros mientras que los que se encuentran por encima de la línea H se dibujan blancos para indicar que se encuentran a una cierta altura.

Siguiendo los pasos descritos se obtuvo la reconstrucción de la red recíproca para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, que se muestra en la figura 4.13. Como se observa, los planos 1 y 8 corresponden a planos base (que son aquellos que contienen dos parámetros de celda) y dado que no forman ángulo recto entre ellos se trata de una red monoclinica y por convención, el eje único sobre el cual se ha efectuado la reconstrucción corresponde a **b**. A partir de dicha reconstrucción se obtuvieron los parámetros de celda experimentales siguientes: $\mathbf{a} = 6.029 \text{ \AA}$, $\mathbf{b} = 2.796 \text{ \AA}$, $\mathbf{c} = 5.506 \text{ \AA}$ y $\beta = 107.7^\circ$.

Determinación del grupo espacial de simetría

A partir de la red recíproca y una vez identificados los planos base, analizando las extinciones sistemáticas que aparecen y usando las Tablas Internacionales de Cristalografía [65] se pueden deducir los posibles grupos espaciales de simetría.

Cada punto de los que aparecen en los planos de la red recíproca, se debe a la

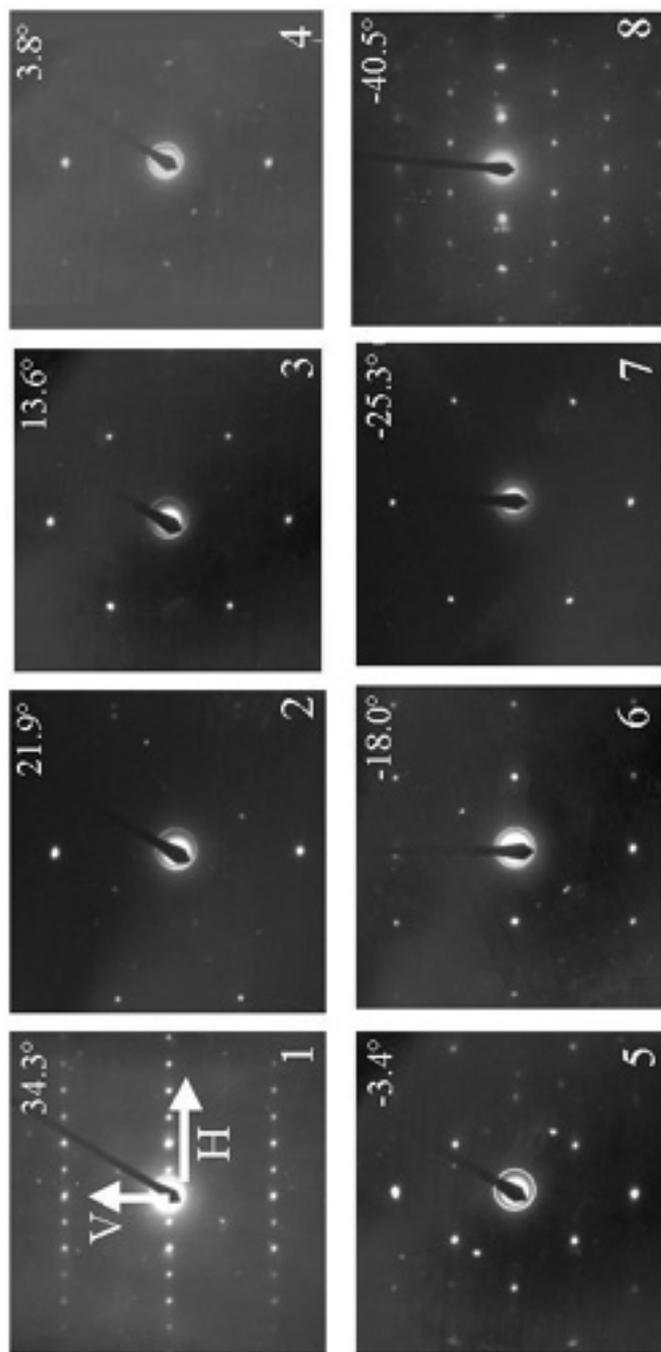


Figura 4.12. Diferentes planos correspondientes a $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ obtenidos por difracción de electrones al rotar alrededor de un eje fijo.

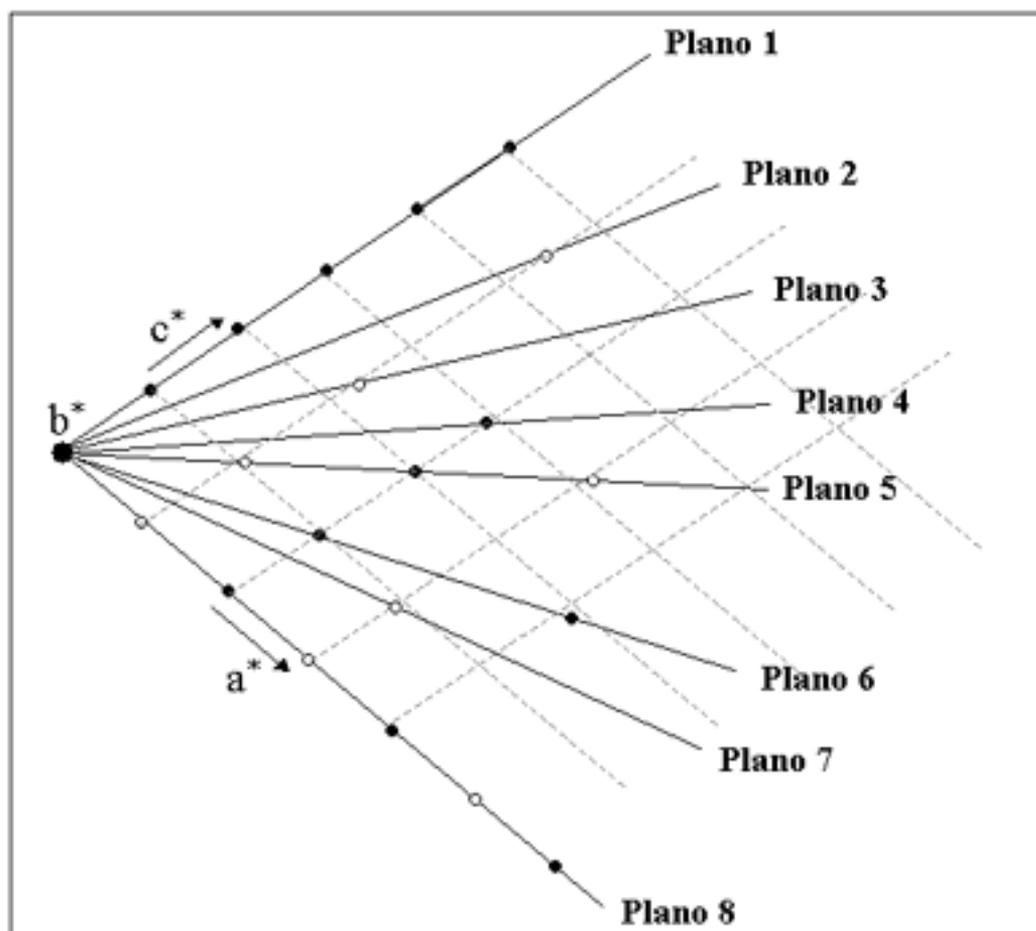


Figura 4.13. Reconstrucción de la red recíproca para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ a partir de los planos obtenidos por difracción de electrones (los puntos negros se encuentran en el mismo plano del dibujo mientras que los blancos se encuentran a una cierta altura).

reflexión producida por una determinada familia de planos de la red directa, y por tanto se le asignan tres índices **h**, **k** y **l**. El índice **h** está asociado al eje **a***, el **k** al eje **b*** y el índice **l** al **c***. Una vez realizada la identificación de los ejes basta con asignar a cada punto de los que componen los planos base su índice y ver qué combinaciones de hkl no están presentes. Dichas combinaciones ausentes corresponden por tanto a las extinciones sistemáticas, que definirán cuáles son los grupos espaciales posibles.

En la figura 4.14A-C se muestran los 3 planos base para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ en los cuales

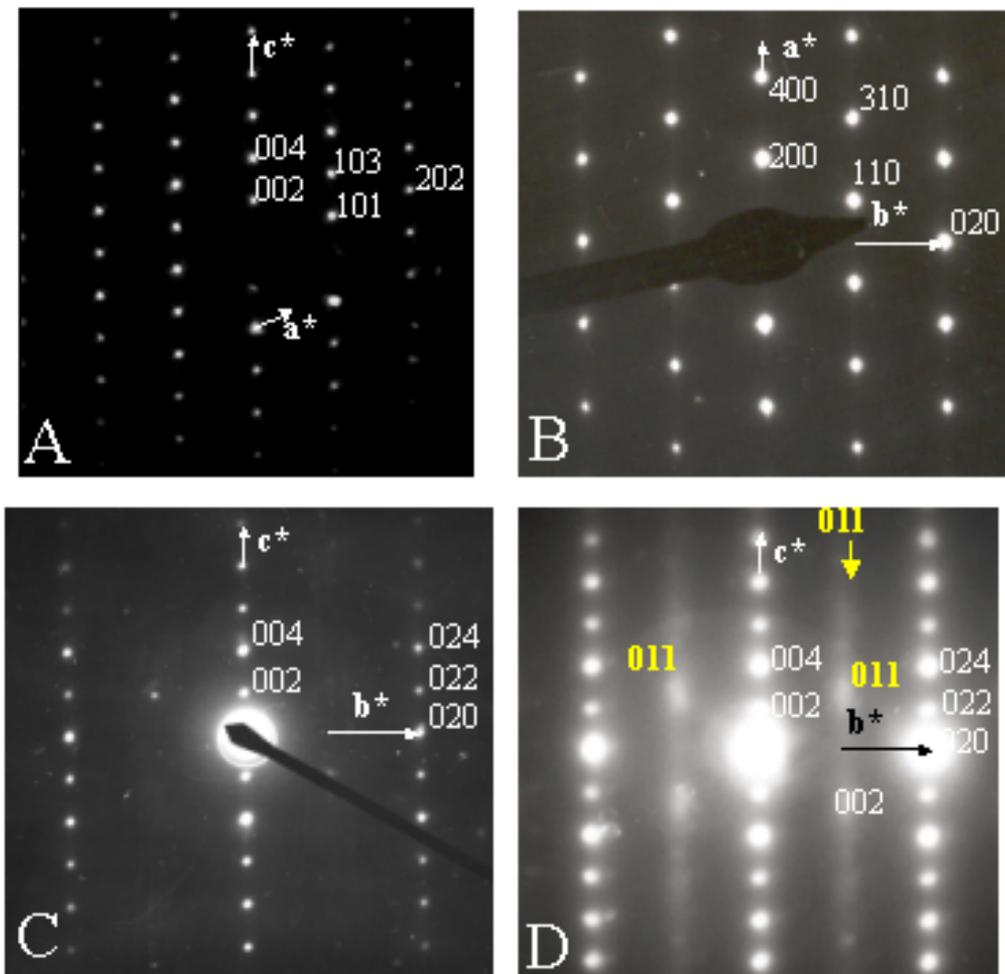


Figura 4.14. A-C: planos base para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$; D: plano c^*b^* , en este caso la imagen se ha realizado con un mayor tiempo de exposición.

aparecen indexadas algunas de las reflexiones a modo de ejemplo. Nótese que el plano $\mathbf{a}^*\mathbf{c}^*$ coincide con la reconstrucción de la red recíproca explicada en el apartado anterior (figura 4.13) teniendo en cuenta los puntos negros únicamente, que son los que se encuentran a la altura del plano del dibujo.

El grupo espacial que se obtiene tras indexar dichos planos es el C2/m . Ocurre sin embargo que en el plano $\mathbf{c}^*\mathbf{b}^*$, entre las dos hileras verticales de reflexiones a uno y otro lado del eje \mathbf{c}^* , se observan unas reflexiones muy débiles, visibles al ojo desnudo, pero que requieren un tiempo de exposición mayor para poder ser registradas (figura 4.14 D). La aparición de estas líneas plantea un problema a la hora de escoger el grupo espacial ya que las extinciones sistemáticas cambian. Como se muestra en la figura, la reflexión correspondiente al índice $\mathbf{011}$, entre otras, no está extinguida, y por tanto la elección del grupo espacial se vería modificada. En concreto, si se tienen en cuenta dichas reflexiones débiles, el grupo espacial de simetría resultante sería el $\text{P2}_1/\text{c}$.

La presencia de dichas reflexiones débiles se podría explicar de varias formas. En primer lugar en la fase puede existir pseudosimetría. Además dichas reflexiones no aparecen como puntos aislados sino más bien como una línea continua a la cual le correspondería el índice $\mathbf{011}$. Una posible causa puede radicar en que haya presente un cierto grado de desorden en la estructura a lo largo del eje c (para $K = 1$, es decir un tipo de desorden en el centrado). Otra posible causa es que la muestra se esté viendo deteriorada por efecto de la propia radiación de electrones. La baja intensidad de estas reflexiones junto con el efecto que la irradiación tiene sobre la muestra (detectado en experimentos de XPS (ver sección 4.2.10) o TEM) ha hecho que se tomase el grupo C2/m , y no $\text{P2}_1/\text{c}$, como grupo espacial de simetría para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, y que se considere la simetría $\text{P2}_1/\text{c}$ como el resultado de alguna modificación que puedan estar produciendo los electrones que inciden sobre la muestra.

4.2.8. Resolución de la estructura de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ y refinamiento

Una vez conocidos los parámetros de la celda unidad y la simetría del óxido $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, el siguiente paso consistía en determinar su estructura y refinarla. Se usó el método Rietveld [57] con tal fin. Dicho método, al no tratarse de un método directo de resolución de estructuras cristalinas, precisa de un modelo estructural de partida. Como ya se ha comentado en la sección 3.6.3, el método se basa en intentar minimizar, mediante mínimos cuadrados, la diferencia entre el difractograma teórico que calcula a partir de los datos de partida del modelo y el difractograma experimental. Para ello, los valores de los parámetros de celda, de las posiciones atómicas y otros parámetros experimentales van siendo variados mediante un algoritmo.

En nuestro caso y en un principio se pensó en AgO (óxido de Ag (II), grupo espacial $\text{P2}_1/\text{c}$) y CuMnO_2 (crednerita, grupo espacial $\text{C2}/\text{m}$) como modelos de partida, dada la ambigüedad entre los grupos espaciales $\text{P2}_1/\text{c}$ y $\text{C2}/\text{m}$.

El primer caso, el AgO tiene una relación con $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ análoga a la que posee la paramelaconita (Cu_4O_3 , que se puede escribir como $\text{Cu}_2^I\text{Cu}_2^{II}\text{O}_3$) con $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, si se asume en $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ que es el cobre el que se ha oxidado de Cu^{II} a Cu^{III} . En el óxido AgO la plata presenta los estados de oxidación +1 y +3 y unos parámetros de celda similares a los obtenidos para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ por difracción de electrones. En este primer modelo, sería el Cu^{III} el que se encontraría ocupando las posiciones correspondientes a la Ag^{III} de AgO , mientras que la Ag^I de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ ocuparía las posiciones de la Ag^I en AgO . El segundo modelo (crednerita) podría acomodar en principio una distribución de estados de oxidación distinta ($\text{Cu}^I\text{Mn}^{III}\text{O}_2$ frente $\text{Cu}^{II}\text{Mn}^{II}\text{O}_2$). Sin embargo, la coordinación observada en esta fase corresponde a Cu^I lineal (distancia $\text{Cu}-\text{O}$ de 2.04 Å, los siguientes átomos de oxígeno encontrándose a 3.53 Å), mientras que el Mn^{III} se encuentra coordinado en forma octaédrica por 6 oxígenos, 4 de ellos a 1.79 Å y 2 a 2.24 Å [66]. Aunque el modelo de AgO da buenos resultados en

los refinamientos, se optó por el segundo, la crednerita, ya que el grupo espacial concordaba más con lo observado en los experimentos de difracción de electrones.

En el caso de la crednerita, los parámetros de celda también son parecidos a los observados para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$. En el modelo que se utilizó para realizar el refinamiento, las posiciones correspondientes al Cu^I de la crednerita están ocupadas por Ag^I y las posiciones correspondientes a Mn^{III} están ocupadas por Cu^{III} . El acuerdo entre el difractograma calculado y el experimental presenta la suficiente bondad, cosa que permitía llevar a cabo el refinamiento final de la estructura.

Tabla 4.4. Datos cristalográficos y del refinamiento para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$.

| Peso fórmula | 406.84 g/mol | | | |
|------------------------------|---|-----|----------|-----------|
| Grupo espacial | C2/m (12) | | | |
| Celda unidad | $a=6.054(1) \text{ \AA}$ $b=2.7997(1) \text{ \AA}$ $c=5.851(1) \text{ \AA}$ $\beta=107.922(4)^\circ$ | | | |
| Volumen celda | 94.36(3) \AA^3 | | | |
| Z | 1 | | | |
| Densidad calculada | 7.16 g/cm ³ | | | |
| Puntos | 4251 | | | |
| 2θ efectivo | 5°-90° | | | |
| N° parámetros refinados | 21 | | | |
| R_p ; R_{wp} ; R_{exp} | 4.06 % ; 5.43 %; 6.31 % | | | |
| χ^2 | 0.741 | | | |
| Átomo | x | y | z | B_{iso} |
| Ag | 0 | 0 | 0 | 1.15(6) |
| Cu | 0 | 0.5 | 0.5 | 0.37(9) |
| O | 0.856(1) | 0 | 0.312(1) | 0.3(2) |

La figura 4.15 muestra el resultado final del ajuste Rietveld y en la tabla 4.4 se muestran los datos y resultados del refinamiento eliminando dos pequeños picos de CuO. El número de parámetros refinados es de 21, de los cuales sólo 2 corresponden a posiciones atómicas del átomo de oxígeno (las demás posiciones atómicas coinciden

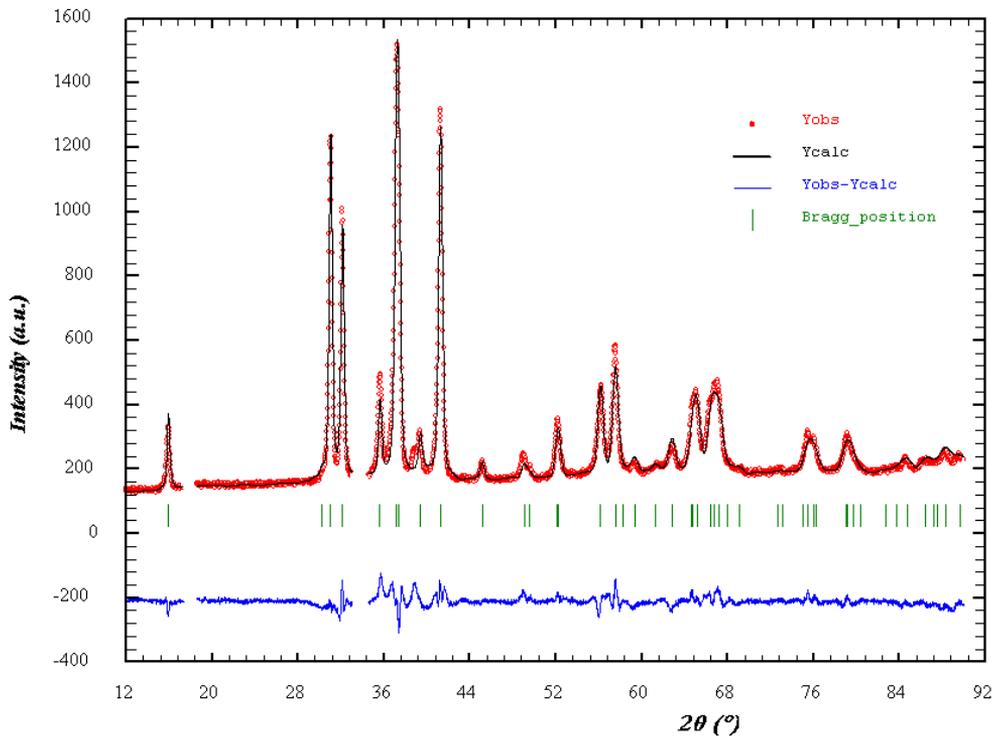


Figura 4.15. Refinamiento de la estructura de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ por el método Rietveld, tomando la crednerita (CuMnO_2) como modelo estructural y utilizando los parámetros de celda obtenidos a partir del estudio de difracción de electrones.

con posiciones especiales) y el resto corresponde a otros parámetros como orientación preferencial, factores térmicos, parámetros de celda, etc. En la figura 4.16 se muestra la celda unidad de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ según el modelo final refinado, incluyendo los enlaces interatómicos.

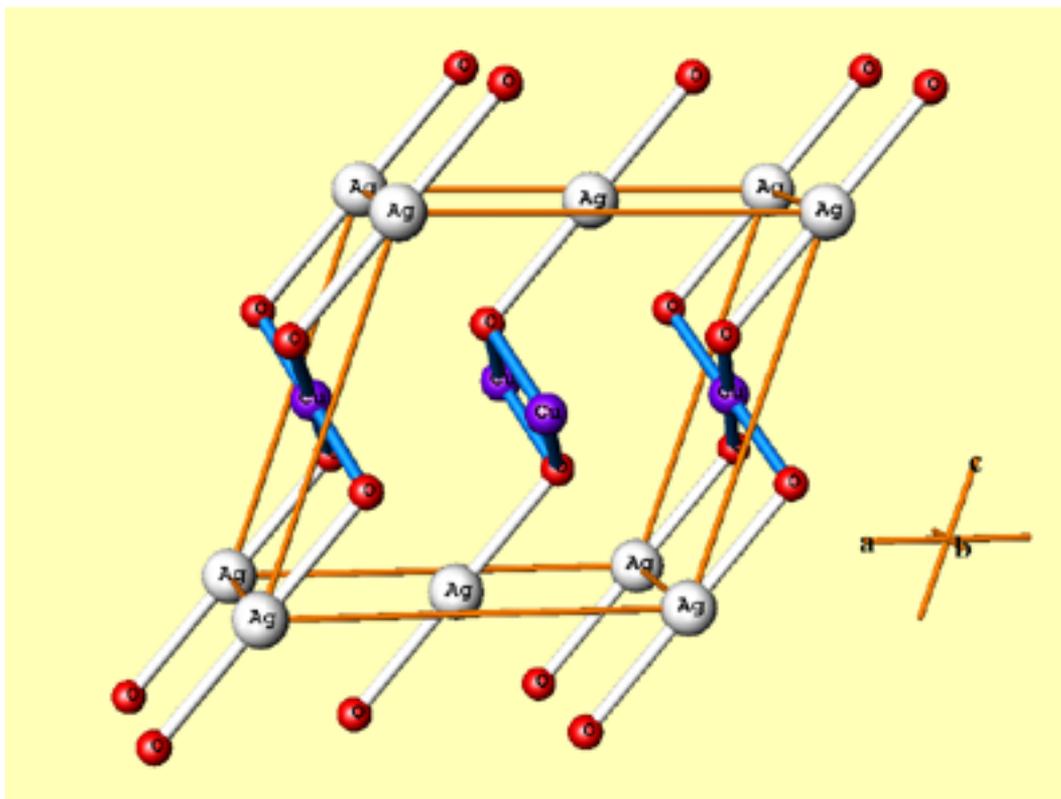


Figura 4.16. Celda unidad de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ refinada por el método Rietveld.

La estructura consiste en filas de cobre coordinado cuadrado plano por oxígeno, compartiendo aristas. Los átomos de Ag se encuentran coordinados linealmente haciendo de puente entre las capas de cuadrado planos de Cu. En la tabla 4.5 se muestran los valores de algunas distancias interatómicas y ángulos de enlace para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ obtenidas del refinamiento, comparado con otros óxidos de Cu y Ag.

Por lo tanto, durante el proceso de oxidación se ha pasado de la estructura tridimensional del precursor $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ a una estructura bidimensional en $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$

Tabla 4.5. Distancias interatómicas y ángulos más relevantes para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, Ag_2O , AgO , CuO y Cu_4O_3 .

| Enlace/Å | $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ | $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ | Ag_2O | AgO | CuO | Cu_4O_3 |
|----------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------|---|--------------------------|--|
| Ag-O | 2×2.073 4×3.480 | 2×2.254(6) 4×2.742(2) | 2×2.0611 6×3.912 | 2×2.1466 (I) 2×2.0084 (III) 2×2.0358 (III) | | |
| Cu-O | 2×1.906 2×1.9877 | 4×1.827(4) 2×2.703(6) | | | 2×1.955 2×1.957 | 2×2.0398 (I) 2×1.9159 (II) 2×1.8023 (II) |
| Cu-Cu | 2×2.9431 4×3.3871 | 2×2.7997(4) 4×3.3349(5) | | | 4×2.900 4×3.082 | 2×2.9185 4×3.229 |
| Ag-Ag | 2×2.9431 4×3.3871 | 2×2.7997(4) 4×3.3349(5) | 3.3658 4.7600 | 3.2440 (I-I, III-III) 3.4009 (I-III) | | |
| Cu-Ag | 2×2.9431 4×3.3871 | 4×3.2433(5) 2×3.5031(6) | | | | |
| O-O | 2×2.47 4×2.94 | 2×2.348(8) 2×2.7997(4) | 4.1223 | 2×2.8232 2×2.8957 | 2×2.626 2×2.896 | 2×2.924 2×2.299 |
| Ángulo/° | $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ | $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ | Ag_2O | AgO | CuO | Cu_4O_3 |
| O-Ag-O | 180.0 | 180 | 180 | 84.547 91.454 | | |
| O-Cu-O | 79.9 100.1 | 79.7(3) 100.0(2) | | | 84.31 95.69 | 180 (I) 76.33 (II) 103.67 (II) |
| Cu-O-Ag | 116.61 | 104.8(2) | | | | |
| Cu-O-Cu | 104.7 116.865 | 90 | | | 84.31 95.37 103.97 | 99.22 (II) 91.35 (I) 114.21 (II-I) |
| Ag-O-Ag | 90.44 | | 109.471 58.518 | 106.671 106.335 (I-O-III) 109.827 (I-O-III) | | |

y a un ordenamiento bidimensional Ag-Cu. Este hecho parece implicar la rotura y formación de enlaces para pasar de un compuesto al otro y, lo que es más significativo, dicha formación y rotura de enlaces se produce a temperatura ambiente, en estado sólido.

A pesar del cambio de simetría global de 3D a 2D, que queda claramente plasmado en la figura 4.17 donde se muestra la estructura de ambos óxidos, la densidad

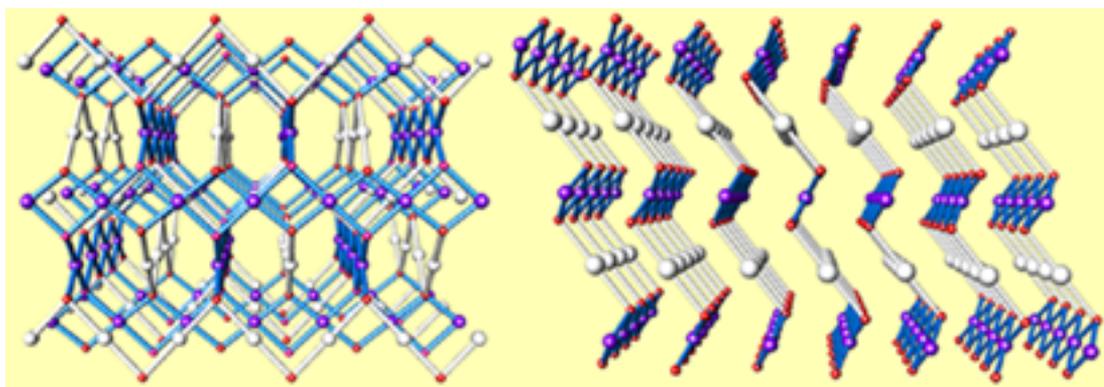


Figura 4.17. Estructuras cristalinas de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ (izquierda) y $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ (derecha) comparadas.

aumenta al pasar de la fase $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ ($d = 7.01 \text{ g/cm}^3$) a la fase $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ ($d = 7.16 \text{ g/cm}^3$), que cuenta con un átomo más en su fórmula unidad. Asimismo, el paso de la fase precursora a la oxidada puede que se esté produciendo por medio de una recristalización clásica (lo cual implicaría la disolución del precursor), pero tal posibilidad es sólo una ya que la transformación se observa también, aunque no de forma cuantitativa, cuando se oxida $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ en forma de pastilla sin sinterizar con ozono gas (como se explica en la sección 5.2).

De modo paralelo se ha publicado un trabajo preliminar sobre la síntesis de una fase formulada AgCuO_2 que parece corresponder a la misma que se está describiendo aquí, sintetizada por métodos químicos. Sin embargo, la anchura de los picos y los parámetros estadísticos del refinamiento reflejan una estructura de bastante menos cristalinidad y sus autores han corregido con posterioridad su primera caracterización

estructural [51, 67].

En nuestro caso se ha decidido mantener la estequiometría $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ para la fase oxidada, aun cuando puede ser reducida a la fórmula AgCuO_2 , para enfatizar que se ha ganado un átomo de oxígeno por unidad fórmula del precursor, $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, y por razones que se expondrán más adelante.

La estructura que se obtiene del refinamiento según se explica en el apartado anterior presenta no obstante algunos problemas. A pesar de obtenerse un valor de χ^2 muy bajo en el refinamiento, y por tanto de asegurar que es básicamente correcto, existen dos reflexiones cuya intensidad no acaba de ajustar del todo bien (a 31° y 32° de 2θ). Ello nos llevó a realizar un estudio más detallado de los difractogramas correspondientes a los diferentes lotes de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ sintetizados. A través de dicho análisis se pudo observar como estas dos reflexiones no mantienen una intensidad constante para los diferentes lotes, en relación con las demás reflexiones del difractograma.

Un difractograma de rayos X de polvo contiene dos informaciones, una es la celda unidad y la simetría de la misma, que viene dada por la posición (2θ) de las reflexiones, mientras que la segunda información que se puede deducir es la distribución de los átomos dentro de esta celda, información ésta que viene dada por las intensidades de las reflexiones. Por tanto, para poder obtener una estructura fiable del compuesto, resulta sumamente importante el conocer con exactitud los valores de intensidad para cada reflexión.

La intensidad de las reflexiones en un diagrama de difracción de rayos X, además de depender de las posiciones que ocupan los átomos dentro de la celda elemental, viene determinada por factores externos a la naturaleza del cristal, como son la forma de los cristales y la orientación preferencial que ello supone dependiendo del difractor. Dichos aspectos son tenidos en cuenta a la hora de realizar el refinamiento. En el caso de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, no obstante, el hecho de que diferentes muestras analizadas en las mismas condiciones presenten diferentes intensidades para las dos reflexiones

citadas, nos hace pensar en que dicha variación de intensidad responde a un factor intrínseco del compuesto y por tanto, aun corrigiendo las intensidades en el refinamiento teniendo en cuenta todos los factores antes citados, para cada lote cabría esperar una estructura ligeramente diferente.

Por otro lado, se observa un alargamiento considerable en la distancia Ag-O y un acortamiento en la Cu-O, como si el cobre se estuviese oxidando y la plata reduciendo (en general, para el mismo índice de coordinación los enlaces se acortan en una oxidación). Por otro lado, existen distancias Ag-Ag muy cortas (2.8 \AA frente a 3.2 \AA en AgO o 3.4 \AA en Ag_2O , ver tabla 4.5).

Con el fin de estudiar más a fondo la estructura del nuevo óxido, para poder justificar dichas anomalías, tanto en la difracción de rayos X como en la de electrones, era necesario estudiar otros aspectos del material haciendo uso de otras técnicas. En este sentido la espectrofotometría de rayos X constituye una herramienta que permite conocer los estados de oxidación de los elementos presentes en un material, aspecto sustancial en la caracterización de la fase.

4.2.9. XPS y estados de oxidación

Las medidas de XPS realizadas utilizando pastillas prensadas nos ofrecen una valiosa información sobre la estructura electrónica de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ y de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ (tabla 4.6). La figura 4.18 muestra el espectro de XPS correspondiente a la región de energía 3d de la plata para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ y $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$. En él se puede distinguir tan solo una componente para la línea Ag $3d_{5/2}$ para el caso de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, a una energía de ligadura de 367.9 eV (anchura máxima a media altura (FWHM) = 1.3 eV), que es la que aparece siempre que se estudian compuestos de plata en los que ésta se encuentra (formalmente) en estado de oxidación +1 (tabla 4.6). Sin embargo, cabe destacar que la línea Ag $3d_{5/2}$ para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ exhibe dos componentes, a 366.5 y 367.7 eV . Comparando con otras fases de plata estudiadas previamente mediante esta técnica,

Tabla 4.6. Energías de ligadura (eV) de los niveles de energía de Ag $3d_{5/2}$, O $1s$ y Cu $2p_{3/2}$.

| Compuesto | Ag $3d_{5/2}$ | O $1s$ | Cu $2p_{3/2}$ | Ref. |
|------------------------------------|---------------|---------------------|---------------|------|
| Ag | 368.1 | | | [68] |
| | 368.0 | | | [69] |
| | 368.0 | | | [70] |
| Ag_2O | 367.7 | 529.0, 530.4 | | [68] |
| | 367.5 | 529.0, 530.8 | | [71] |
| | 367.6 | 528.9 | | [70] |
| | | 529.1, 530.5 | | [72] |
| $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ | 367.9 | 529.1, 530.8, 532.4 | 933.0 | |
| AgO | 367.4 | 528.4, 530.3 | | [68] |
| | 367.1 | 528.3, 530.5 | | [71] |
| | 367.3 | 528.5 | | [69] |
| | 367.4 | 528.6 | | [70] |
| $\text{Ag}_7\text{O}_8\text{NO}_3$ | 367.4 | 528.6, 531.6 | | [69] |
| $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ | 366.5, 367.7 | 528.6, 530.7, 532.7 | 932.9 | |

se puede observar que en los casos en los que se tiene plata en estado de oxidación superior a +1 aparece, como en nuestro caso, una contribución a la señal a energías de ligadura menores (ver AgO y $\text{Ag}_7\text{O}_8\text{NO}_3$, tabla 4.6). Para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, las dos contribuciones se resuelven de forma notablemente mejor que para AgO y $\text{Ag}_7\text{O}_8\text{NO}_3$ en la tabla 4.6. En estos dos ejemplos de referencia se considera formalmente que la plata se encuentra en los estados de oxidación +1 y +3, de lo que se puede deducir asimismo la presencia de Ag^{III} en $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$.

Siguiendo un esquema formal de electrones localizados, la existencia de bandas que se pueden asignar a la presencia de Ag^I y de Ag^{III} en el espectro de XPS donde sólo se encontraba una en $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ o Ag_2O , puede justificarse si para obtener la fase oxidada $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, la mitad de Ag^I por unidad fórmula presente en $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ es oxidada a Ag^{III} (pérdida de dos electrones), según la fórmula $\text{Ag}^I\text{Ag}^{III}\text{Cu}_2^{II}\text{O}_4$. Ello implica, sin embargo, que debería haber dos tipos de átomos de plata con dos entornos de coordinación ya que ambos estados de oxidación de la plata presentarían

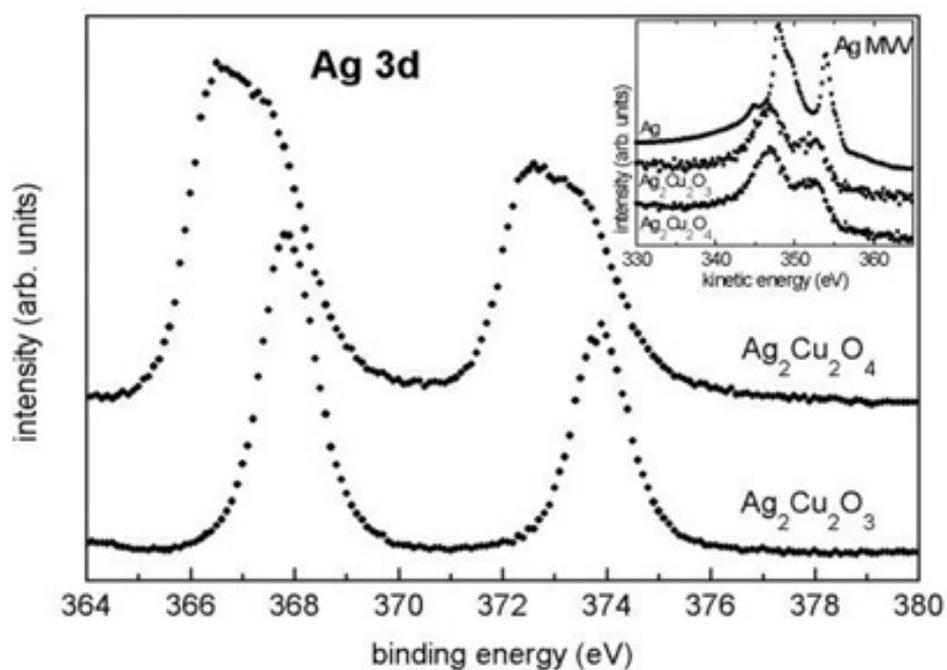


Figura 4.18. Espectro de XPS correspondiente a la región 3d de Ag para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ y $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$.

diferentes geometrías de coordinación.

Es importante remarcar aquí que la existencia de picos adicionales en XPS no necesariamente implica un estado de oxidación nuevo y localizado. La aparición de nuevos picos puede ser debida (es estrictamente debida) a la existencia de nuevos estados electrónicos derivados de la oxidación [73, 74]. Ahora bien, el estado formal de la Ag puede ser único e intermedio entre Ag^I y Ag^{III} , en lo que sería un sistema de valencia mixta deslocalizado. Lo que sí es evidente es la dirección del cambio de estado de oxidación formal de la Ag.

Por otro lado, el espectro de XPS correspondiente a la región de energía 2p del Cu (figura 4.19) consiste en dos líneas desdobladas por acoplamiento spin-órbita, cada

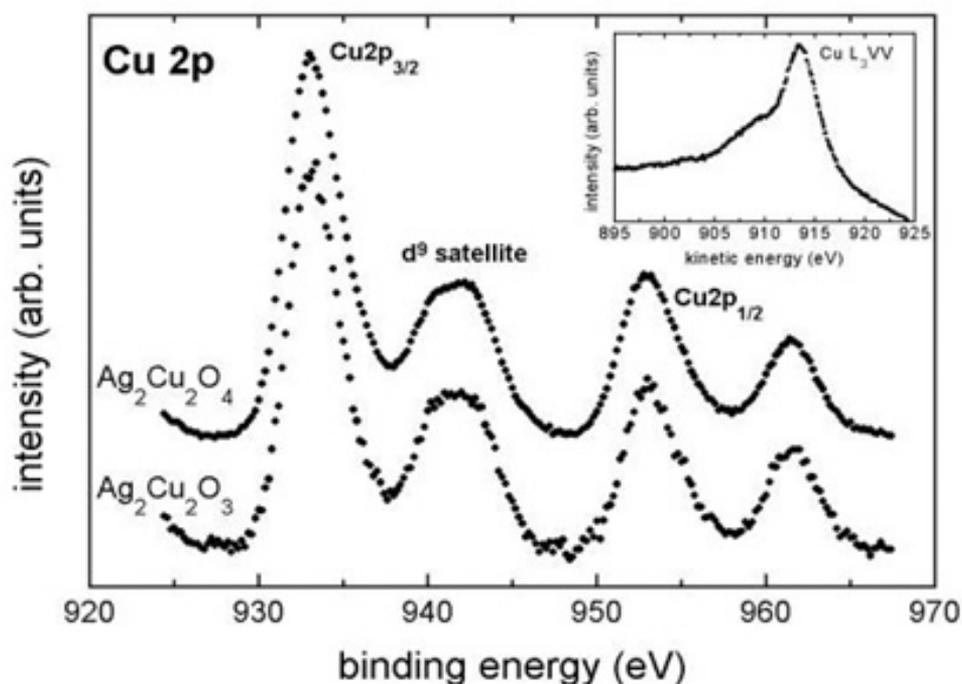


Figura 4.19. Espectro de XPS correspondiente a la región 2p de Cu para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ y $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$.

una acompañada de un satélite a una energía 9 eV superior. Los espectros, básicamente idénticos para la línea principal y los satélites parecen pues corresponder al

mismo estado de oxidación (Cu^{II}) como en CuO y $\text{Bi}_2\text{CaSr}_2\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ [75]. El espectro $\text{Cu } 2p$ así como el $\text{Cu } L_3VV$ Auger se diferencian claramente del de Cu^{III} de NaCuO_2 [76–78].

Las consideraciones que se derivan de los experimentos de XPS son sorprendentes ya que implican la coexistencia de Cu^{II} junto a Ag^{III} en el mismo material, algo contraintuitivo cuando se piensa en los primeros potenciales de ionización. Sin embargo, al tener en cuenta hasta los terceros potenciales de ionización para obtener Ag^{III} y Cu^{III} , un simple cálculo (llevado a cabo basándonos en los potenciales de ionización presentes en tablas de referencia (CRC [79])) muestra que se requieren ≈ 10 eV menos para oxidar Ag^0 a Ag^{III} que para oxidar al cobre de Cu^0 a Cu^{III} , favoreciendo energéticamente la formulación $\text{Ag}^I\text{Ag}^{III}\text{Cu}_2^{II}\text{O}_4$ respecto a $\text{Ag}_2^I\text{Cu}_2^{III}\text{O}_4$.

Para $\text{Ag}_2^I\text{Cu}_2^{III}\text{O}_4$ se obtiene una energía de ionización global de 137.282 eV al realizar el cálculo $2\text{Ag}_1 + 2(\text{Cu}_1 + \text{Cu}_2 + \text{Cu}_3)$, mientras que para $\text{Ag}^I\text{Ag}^{III}\text{Cu}_2^{II}\text{O}_4$ se obtienen 127.492 eV al realizar el cálculo $\text{Ag}_1 + (\text{Ag}_1 + \text{Ag}_2 + \text{Ag}_3) + 2(\text{Cu}_1 + \text{Cu}_2)$. Para ambos metales, Me_n simboliza el potencial de oxidación para pasar de Me^{n-1} a Me^n . Como se puede apreciar, la segunda formulación resulta unos 10 eV más favorable que la primera. Hay que tener en cuenta que se trata de un cálculo aproximado en el cual no se están teniendo en cuenta factores importantes como la energía de red, pero que ayuda a no descartar a priori Ag^{III} frente a Cu^{III} e incluso a justificar su existencia.

El espectro correspondiente al O (figura 4.20), aunque de más difícil interpretación, muestra cambios significativos. Un ajuste de mínimos cuadrados suponiendo la forma de gaussiana de los picos muestra tres componentes para la línea $\text{O}1s$ del $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ (a energías de ligadura de 529.1, 530.8 y 532.4 eV respectivamente) con una anchura máxima a media altura de 1.5 eV. La línea $\text{O } 1s$ del óxido $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ exhibe asimismo tres componentes a 528.6, 530.7 y 532.7 eV aunque con una anchura máxima a media altura de 2 eV. La componente de menor energía de enlace es típica

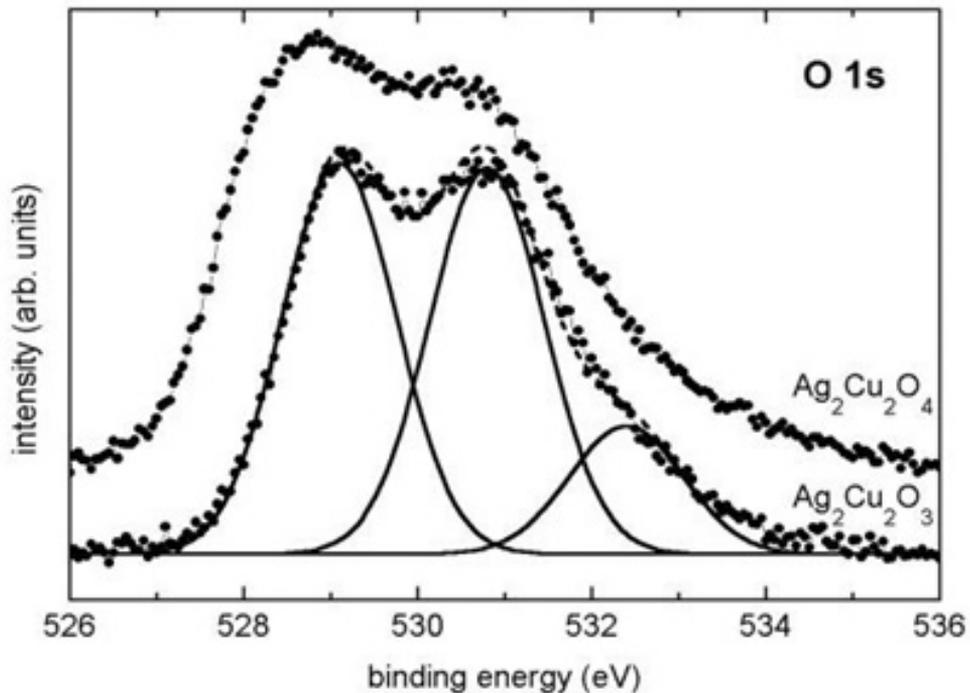


Figura 4.20. Espectro de XPS correspondiente a la región 1s de O para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ y $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$.

de óxidos de metales de transición mientras que las de 530.8 y 532.4 eV provienen del oxígeno desordenado o absorbido y de los hidróxidos en los bordes de grano [69]. En este caso estamos observando pues un claro ensanchamiento de las bandas probablemente debido al desorden de oxígeno así como un desplazamiento a energías menores de acuerdo con lo que también se observa en los datos publicados para AgO y $\text{Ag}_7\text{O}_8\text{NO}_3$. El desorden de oxígeno puede provenir de movilidad iónica (desorden dinámico) o de una ocupación cristalográfica no estequiométrica y debe ser considerado como un factor importante de esta estructura. (Dicho desorden observado podría estar asimismo relacionado con la coordinación de la plata en lo que parece ser un estado de valencia mixta).

4.2.10. Pseudosimetría y desorden

La presencia aparente de tanto Ag^I como Ag^{III} en el óxido $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ entra en aparente contradicción con la estructura propuesta tras el primer refinamiento ya que ésta no requiere que se consideren dos tipos de Ag (ver celda en figura 4.16, pág. 82). No obstante, dicha contradicción aparente entre XPS y difracción de rayos X podría ser reconciliada considerando un entorno desordenado de los iones plata, como muestra el XPS del oxígeno y parecía poderse deducir de la difracción de electrones. El refinamiento a partir de la difracción de rayos X nos estaría dando una solución que vendría a representar una estructura promedio en la cual todos los átomos de plata serían equivalentes, en lo que sería un sistema de valencia mixta deslocalizado, tipo III o II según el esquema de Robin y Day [80].

Es necesario tener en cuenta otras consideraciones al interpretar la celda unidad de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ presentada en la figura 4.16. En dicha representación, sí que se podría considerar válida la posición que ocupan los metales según el refinamiento ya que éstos al ser elementos más pesados interaccionan en mayor grado con la radiación X, contribuyendo más que el oxígeno a la señal obtenida al realizar los difractogramas de polvo de rayos X. La perspectiva de descubrir la estructura como bidimensional tiene en cuenta las capas alternadas de Ag y Cu y prescinde de las posiciones que puedan estar ocupando los átomos de oxígeno. La aportación de datos de difracción de neutrones podría ser muy significativa a este respecto ya que dicha radiación interacciona en mayor grado con los átomos ligeros, como el oxígeno, que los rayos X.

Además de lo ya comentado, el exhaustivo estudio de XPS al cual se ha sometido la fase $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, ha permitido comprobar que dicha fase es sensible a la radiación X. La figura 4.21 muestra los espectros de XPS para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ antes y después de haber sido irradiada con rayos X. En efecto, al ser irradiada la muestra, el componente de la señal correspondiente a la presencia de plata en estado de oxidación superior a +1

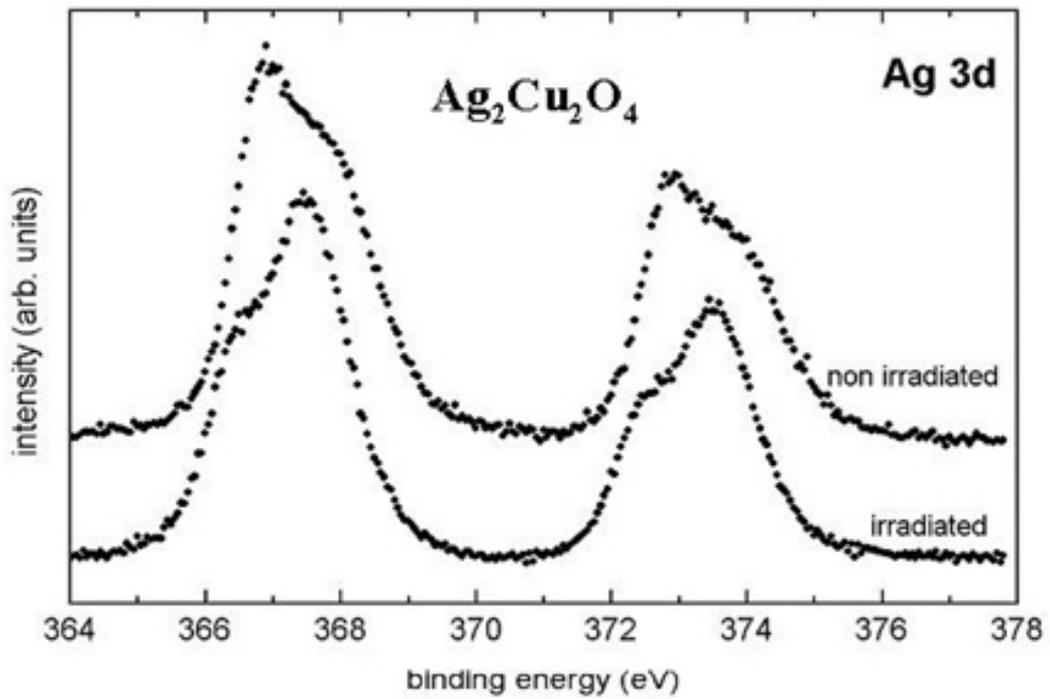


Figura 4.21. Espectro de XPS correspondiente a la región 3d de Ag para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ antes y después de ser irradiado con rayos X ($\text{Cu } K\alpha$, 8 kW, 1 h).

disminuye con respecto al de la señal correspondiente a Ag^I . Se puede concluir por tanto, que los rayos X parecen provocar una modificación en los estados de oxidación de los metales, lo cual suele ir asociado con un cambio en los entornos de coordinación y podría por tanto traducirse en una variación en la estructura final. Dicha observación confirma la hipótesis de que la estructura que se ha refinado es más bien un promedio de la estructura real a corta escala de tiempo y que además podría estar mostrando la fase resultante de la irradiación, que presenta menor contenido de Ag^{III} . Estudios posteriores han mostrado que no cualquier radiación produce dicho cambio en la distribución de carga o estado de oxidación. En el caso de la radiación X en concreto, dicho cambio se observa tras irradiar una pastilla de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ con un haz de rayos X ((Cu $K\alpha$) de 8 kW) durante una hora.

Además, se ha comprobado por ATG que las muestras que han sido sometidas a radiación X no muestran variación alguna en el contenido de oxígeno (si acaso un ligero aumento), y por tanto el cambio en los estados de oxidación por irradiación no implica una reducción global sino una reorganización de carga interna, inducida por efectos energéticos de las técnicas de caracterización (Rayos X, electrones,...). De ser así, es posible que las reflexiones extras encontradas en la difracción de electrones (figura 4.14) se deban también a la irradiación, lo que apoya nuestra elección del grupo $\text{C2}_1/\text{c}$ frente a $\text{P2}_1/\text{c}$.

Cabe decir aquí que se ha realizado también el análisis del óxido homólogo AgCuO_2 (sintetizado por oxidación química de una mezcla de los nitratos de cobre y plata en medio básico [51]) por XPS y se obtienen idénticos resultados que para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ en el espectro de la región 3d de la plata, contradiciendo por tanto que la plata se encuentre como Ag^I en AgCuO_2 , según postulan los autores (figura 4.22). En dicha figura se puede apreciar además como los espectros obtenidos para cada muestra no son idénticos, lo que indica que los estados electrónicos que se alcanzan al utilizar cada tipo de síntesis son ligeramente diferentes, a pesar de que en los dos casos se

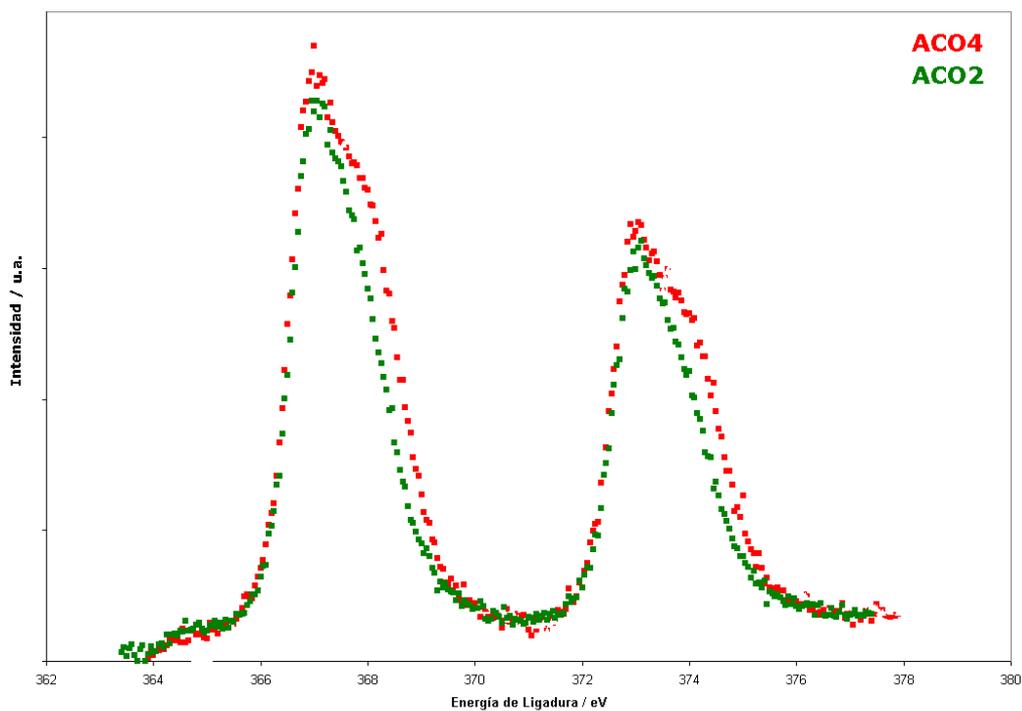


Figura 4.22. Espectro de XPS correspondiente a la región 3d de Ag para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ sintetizado electroquímicamente (ACO4) y sintetizado por oxidación química con persulfato (ACO2).

obtiene un mismo modelo estructural del análisis de los datos de difracción.

Las técnicas utilizadas hasta el momento imponían unas limitaciones que no permitían avanzar en el conocimiento de la estructura de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, y que por tanto, imposibilitaban elucidar los aspectos aún oscuros antes comentados. La primera limitación se deriva de los experimentos de difracción de rayos X, los cuales interaccionan en mayor grado con los metales que con los átomos ligeros, como el oxígeno, y que por tanto no permiten conocer la posición de éstos con fiabilidad. Para superar dicha limitación se recurrió a la difracción de neutrones. Los neutrones, al contrario que la radiación X, interaccionan con los núcleos y no con los electrones, siendo por tanto más sensibles a los átomos ligeros. La segunda limitación se deriva de los experimentos de XPS, ya que ésta es una técnica que, como se ha comentado en la sección 3.9, sólo da información sobre la superficie, que no siempre resulta ser idéntica al material masivo. Para superar esta segunda limitación se realizaron estudios de XAS que confirmaran los estados de oxidación observados por XPS, ya que la información que se obtiene de esta técnica se refiere a todo el material y no sólo a la superficie. Además, mediante el análisis de la modulación de estos espectros, tras la zona de la absorción umbral (según se ha explicado en la sección 3.10) se puede obtener asimismo información sobre la estructura.

4.2.11. Difracción de neutrones de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$

Para el ajuste de los datos de difracción de neutrones se utilizó de nuevo la crednerita (CuMnO_2) como modelo. En este caso se introdujo el óxido de cobre CuO (presente como impureza) en el refinamiento. Con el fin de verificar la presencia de desorden en la fase y, caso de confirmarse, discriminar entre un desorden dinámico y uno estático, se realizaron dos experimentos, uno a temperatura ambiente y otro a 1.5 K.

Para el difractograma realizado a temperatura ambiente se refinaron hasta 54

parámetros. Dichos parámetros fueron, para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, el factor de escala, el cero, dos factores de asimetría de pico, el factor Y de forma de pico (función Pseudo-Voigt), los parámetros de celda, 6 parámetros de tensión (“strain”) y finalmente las posiciones atómicas y los factores térmicos anisotrópicos (cuatro para los metales y para el oxígeno). Para el CuO se refinaron los mismos parámetros excepto los de “strain” y en lugar de los parámetros de anisotropía térmica, se refinó el factor de asimetría global. La resolución del difractómetro se ajustó a partir de una función de resolución obtenida para $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ ($\lambda = 1.225300 \text{ \AA}$). La línea base se interpoló linealmente a partir de 20 puntos.

Para el difractograma realizado a 1.5 K se refinaron los mismos parámetros que para el experimento a temperatura ambiente. Asimismo, se mantuvo la función de forma y se utilizó la misma función para la resolución del instrumento. En este caso la línea base se ajustó interpolando linealmente a partir de 17 puntos. Así, el total de parámetros refinados en este caso fue 51.

En la tabla 4.7 se presentan los resultados tras ajustar los datos obtenidos de la difracción de neutrones, a temperatura ambiente y a baja temperatura, comparados con los resultados obtenidos para el refinamiento a partir de los datos de difracción de rayos X.

Asimismo, en la figura 4.23 se presenta el resultado gráfico obtenido para los dos refinamientos, a 1.5 K y a temperatura ambiente.

Como se puede apreciar, el modelo estructural propuesto para el refinamiento de los datos de difracción de rayos X también permite refinar los datos de neutrones obteniéndose la misma estructura refinada en ambos casos. Como muestra la tabla, los parámetros de celda obtenidos a temperatura ambiente para rayos X y para neutrones son prácticamente idénticos y los factores estadísticos de refinamiento parecen ser correctos. Los parámetros obtenidos de la difracción a baja temperatura dan lugar a una celda unidad ligeramente más pequeña, como es lógico debido a la disminución

Tabla 4.7. Datos cristalográficos y del refinamiento para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, realizado a partir de difracción en polvo de rayos X y de neutrones (a temperatura ambiente (t.a.) y a 1.5 K).

| Experimento | rayos X | neutrones (t.a.) | neutrones (1.5 K) |
|---------------------------------|---|--|--|
| Peso fórmula | 406.84 g/mol | 406.83 g/mol | 406.83 g/mol |
| Grupo espacial | C2/m (12) | C2/m (12) | C2/m (12) |
| Celda unidad | $a=6.054(1) \text{ \AA}$ $b=2.7997(1) \text{ \AA}$ $c=5.851(1) \text{ \AA}$ $\beta=107.922(4)^\circ$ | $a=6.06146(19) \text{ \AA}$ $b=2.80130(8) \text{ \AA}$ $c=5.86331(17) \text{ \AA}$ $\beta=107.86016(157)^\circ$ | $a=6.01561(18) \text{ \AA}$ $b=2.80031(8) \text{ \AA}$ $c=5.85176(16) \text{ \AA}$ $\beta=107.56528(169)^\circ$ |
| Volumen celda | $94.36(3) \text{ \AA}^3$ | $94.761(5) \text{ \AA}^3$ | $93.980(5) \text{ \AA}^3$ |
| Densidad calc. | 7.16 g/cm^3 | 7.19 g/cm^3 | 7.13 g/cm^3 |
| Puntos | 4251 | 2510 | 2510 |
| 2θ efectivo | 5-90 | 8-125.45 | 8-125.45 |
| N° par. refinados | 21 | 54 | 51 |
| R_p ; R_{wp} ; $R_{exp}/\%$ | 4.06; 5.43; 6.31 | 3.71; 4.60; 2.85 | 4.33; 5.60; 2.84 |
| χ^2 | 0.741 | 2.61 | 3.88 |
| Ag | x | 0 | 0 |
| | y | 0 | 0 |
| | z | 0 | 0 |
| Cu | x | 0 | 0 |
| | y | 0.5 | 0.5 |
| | z | 0.5 | 0.5 |
| O | x | 0.856(1) | 0.85435(23) |
| | y | 0 | 0 |
| | z | 0.312(1) | 0.29950(24) |

de las vibraciones térmicas de la red al bajar la temperatura, que se traduce en una contracción del material.

Ahora bien, si se comparan el refinamiento obtenido de los datos tomados a 1.5 K y a temperatura ambiente, se aprecia que se está obteniendo un mejor refinamiento para los datos a temperatura ambiente, como indica el valor de χ^2 obtenido para ambos refinamientos, hecho que también se observa en los gráficos de la figura 4.23 donde la línea azul equivale a la diferencia entre difractograma calculado y el experimental. A 1.5 K el movimiento de los diferentes átomos debido a la agitación térmica se reduce, por lo cual cabría esperar que se pudiese obtener un refinamiento más preciso de las posiciones atómicas a baja temperatura y no a alta. Sin embargo, sucede lo opuesto hasta el punto de que a baja temperatura si los parámetros térmicos son isotrópicos se obtiene un factor negativo para Ag.

Por otro lado, el obtener un mayor número de reflexiones al trabajar con neutrones permite que el número de parámetros que se puede refinar sea mayor. Así, se han refinado los parámetros de agitación térmica anisotrópica (β anisotrópica) para cada uno de los tres átomos, tanto para los datos de temperatura ambiente como para los de baja temperatura (en el caso de la difracción de rayos X, y debido a que se obtienen un menor número de reflexiones, sólo tenía sentido obtener un parámetro de agitación térmica isotrópico global). En la tabla 4.8 se muestran los valores de β obtenidos en cada caso. Asimismo se han incluido los valores de β anisotrópica obtenidos a partir de la difracción de neutrones de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ a modo de comparación [42]. Como se puede apreciar, los parámetros de agitación térmica obtenidos para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ a temperatura ambiente son muy superiores a los obtenidos para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, igualmente obtenidos a temperatura ambiente. Al bajar la temperatura hasta 1.5 K las β obtenidas para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ ya son más parecidas a las de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, aunque siguen siendo algo superiores. Por tanto, $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ presenta un grado de agitación térmica muy elevado que puede estar relacionado con los efectos que antes

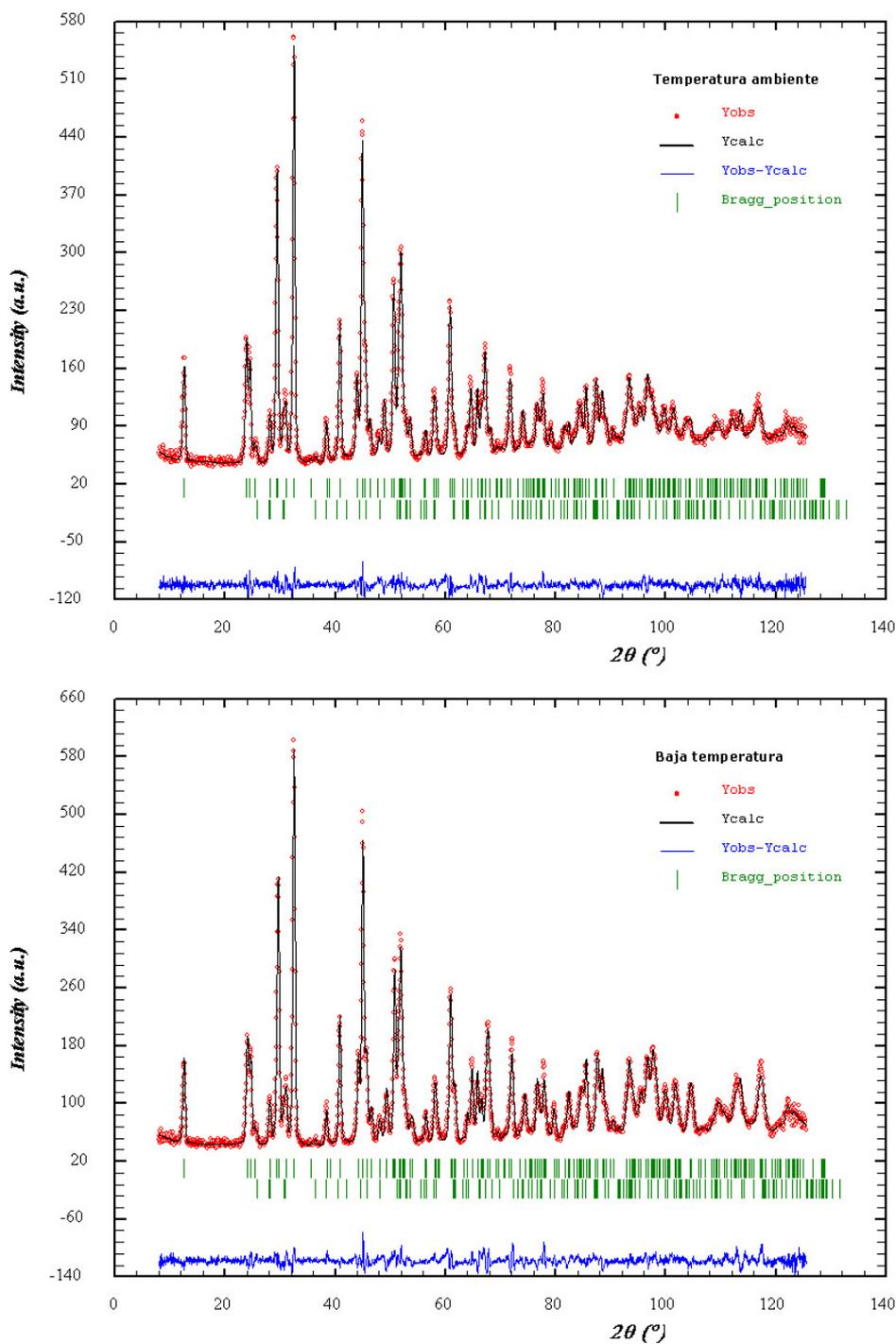


Figura 4.23. Refinamiento de difracción de neutrones a temperatura ambiente (superior) y a baja temperatura (inferior).

habíamos asociado a la presencia de un cierto desorden en la estructura. Asimismo, el elevado grado de vibración a temperatura ambiente podría estar contribuyendo a obtener un mejor refinamiento a dicha temperatura frente al de baja temperatura ya que el grado de deslocalización de los átomos debido a la agitación puede estar acercando más la estructura a un promedio.

Tabla 4.8. Betas anisotrópicas obtenidas tras los refinamientos de neutrones de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, a temperatura ambiente y a baja temperatura, y de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$.

| Átomo | Refinamiento | β_{11} | β_{22} | β_{33} | β_{13}/β_{23} ¹ |
|-------|--|--------------|--------------|--------------|--------------------------------------|
| Ag | $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ t.a. | 0.0129(8) | 0.0243(23) | 0.0113(6) | 0.0032(6) |
| | $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ 1.5 K | 0.0022(7) | -0.0019(21) | 0.0065(6) | -0.0005(5) |
| | $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ t.a. | 0.007(1) | 0.019(1) | 0.0023(2) | -00006(7) |
| Cu | $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ t.a. | 0.0058(6) | 0.0337(18) | 0.0077(6) | 0.0001(4) |
| | $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ 1.5 K | 0.0032(5) | 0.0199(18) | 0.0017(5) | 0.0006(4) |
| | $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ t.a. | 0.0069(7) | 0.0056(7) | 0.0012(1) | -00006(5) |
| O | $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ t.a. | 0.0124(7) | 0.0314(19) | 0.0072(5) | 0.0024(4) |
| | $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ 1.5 K | 0.058(6) | 0.0257(19) | 0.0023(4) | 0.0006(4) |
| | $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ t.a. (O1) | 0.007(1) | 0.013(1) | 0.0009(3) | — |
| | $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ t.a. (O2) | 0.007(1) | 0.007(1) | 0.0018(1) | — |

En la figura 4.24 se han representado las estructuras de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ y $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ teniendo en cuenta los diferentes parámetros de agitación térmica obtenidos para apreciar de forma más gráfica los resultados de la tabla 4.8. Como se puede apreciar en la figura, la agitación térmica se representa dibujando los átomos en forma de elipsoides, las dimensiones de las cuales se calculan a partir de los valores de β obtenidos. En los tres casos se ha utilizado la misma fórmula para obtener dichas elipsoides. Aquí de nuevo se puede apreciar la gran diferencia entre $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ a temperatura ambiente y $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ a baja temperatura y $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, especialmente para

¹ β_{13} ajustado para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ y β_{23} ajustado para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$

los átomos de cobre y de oxígeno.

Como se aprecia en la figura 4.24 y se ha comentado ya, la estructura de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ consta de capas de cobre con coordinación cuadrado plana. La estructura así representada recuerda mucho a la estructura tipo delafosita ABO_2 (ver figura 4.25 donde se muestra la estructura cristalina de la delafosita CuFeO_2 , donde $A = \text{Cu}$ y $B = \text{Fe}$), con la diferencia de que en ésta el metal que ocupa la posición B (el Fe en el ejemplo de la figura) está coordinado por seis átomos de oxígeno en lugar de cuatro, presentando por tanto coordinación octaédrica en lugar de la cuadrado plana que observamos nosotros para el Cu. Para los diferentes compuestos que presentan estructura tipo delafosita, dichos octaedros están más o menos deformados según el caso. En este sentido, y teniendo en cuenta el elevado grado de agitación térmica de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, se podría concebir su estructura como tipo delafosita en la cual los octaedros se encontrarían altamente deformados (siendo el eje Z del octaedro mucho mayor a los ejes X e Y).

Dicha interpretación puede ser complementada mediante el estudio de la valencia de los átomos en $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ a partir de la estructura obtenida, aplicando el “Modelo de la Valencia de Enlace” (Bond Valence Model [81–83]). En dicho modelo, la valencia de cada átomo, o lo que es lo mismo, su estado de oxidación formal, se considera que está distribuido entre, o procede de, los enlaces que dicho átomo se encuentra formando. Así pues, a cada uno de estos enlaces se le asigna una fuerza de enlace o “*bond valence*” y por tanto la valencia de dicho átomo correspondería a la suma de la fuerza o valencia de cada uno de los enlaces que forma.

De este modo, para una determinada estructura, la valencia de cada enlace se calcula a partir de la distancia entre los átomos que lo forman y a dichas distancias se les atribuye una determinada valencia, según la fórmula:

$$S = e^{((B_0-r)/B)}$$

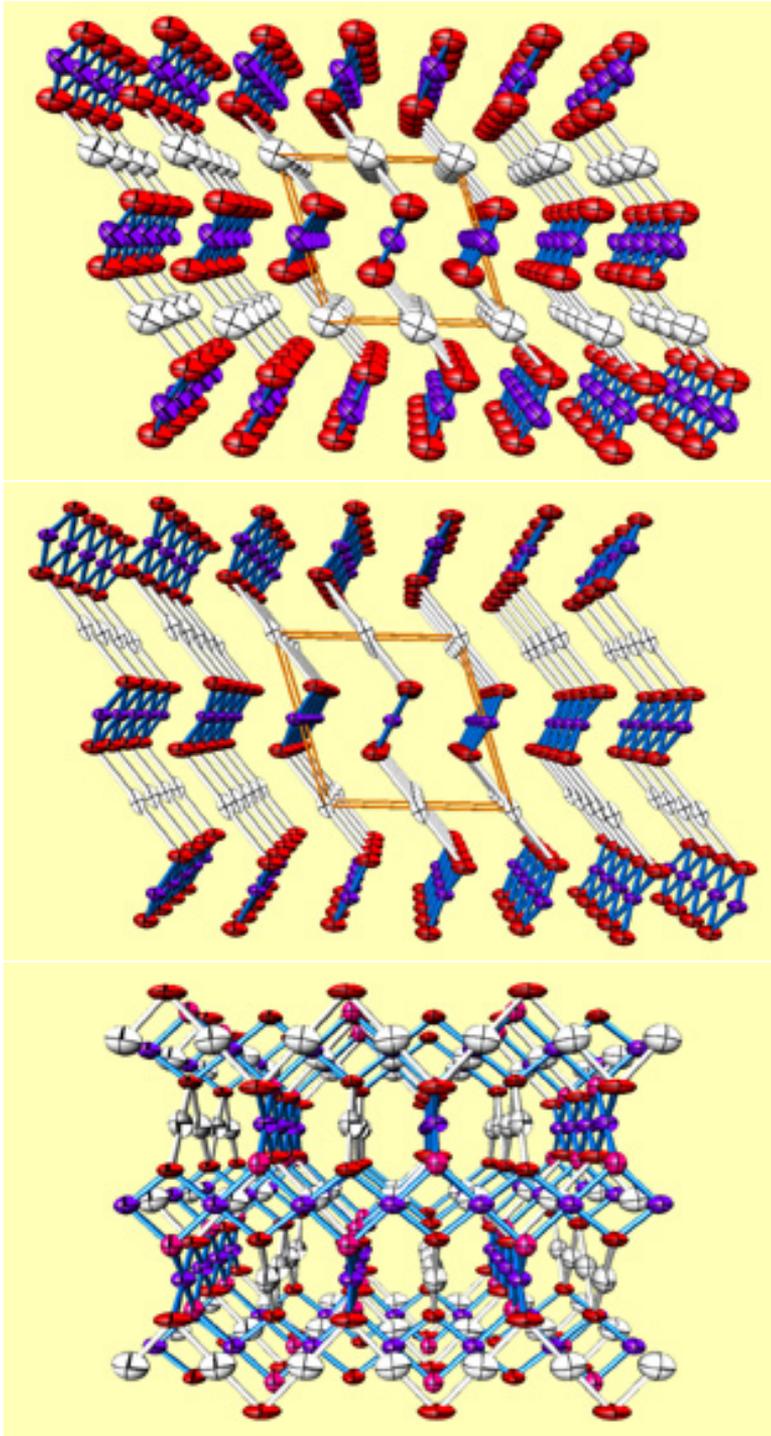


Figura 4.24. Estructuras de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ y $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ obtenidas tras el refinamiento de la difracción de neutrones, representando los parámetros de agitación térmica con las correspondientes elipsoides. Superior: Difracción de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ a temperatura ambiente. Medio: Difracción de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ a 1.5 K. Inferior: Difracción de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ a temperatura ambiente.

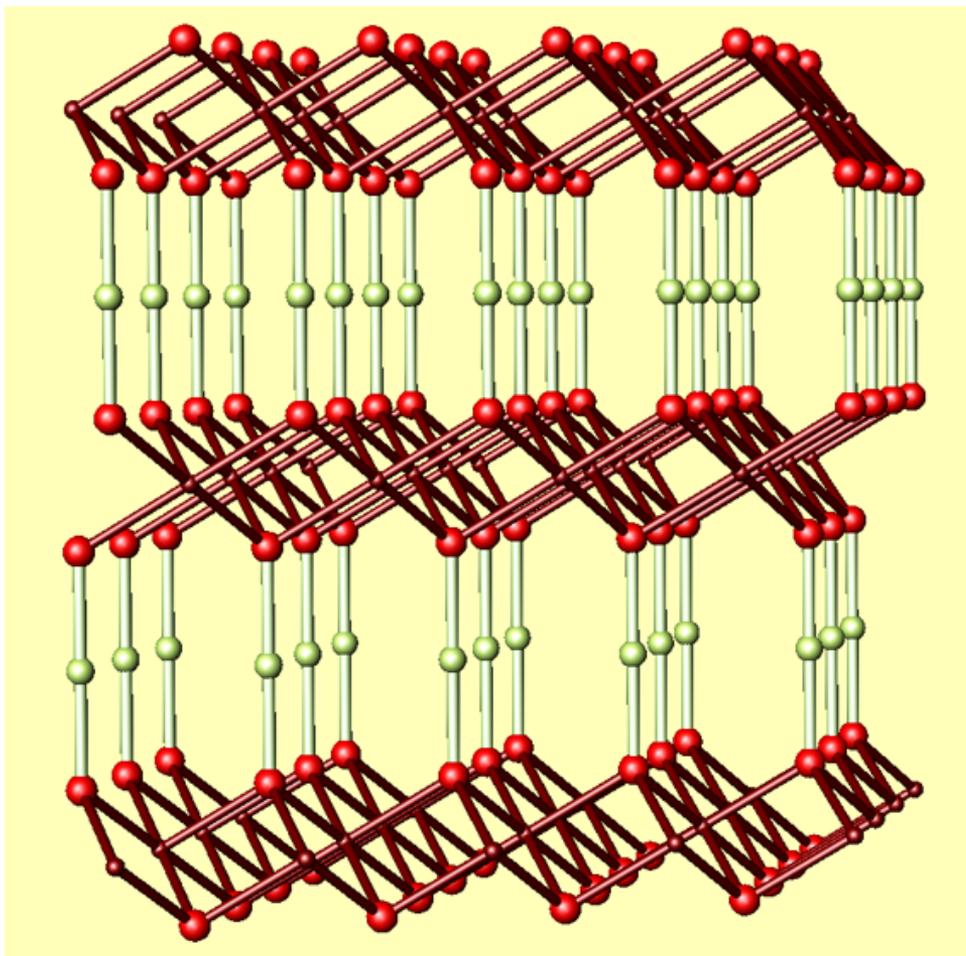


Figura 4.25. Estructura cristalina de la delafosita CuFeO_2 . Los átomos de Cu^I se encuentran formando enlaces lineales con los de oxígeno (color verde) mientras que los de Fe^{III} se encuentran coordinados de forma octaédrica por 6 átomos de oxígeno.

donde S corresponde a la valencia del enlace, r corresponde a la distancia de enlace y B_0 y B son valores que se calculan empíricamente. Para la mayoría de los casos se toma $B = 0.37$. Los valores de B_0 se encuentran tabulados y se han calculado a partir de estructuras conocidas en las que aparecen los mismos dos átomos formando enlace y en las cuales se ha asignado un estado de oxidación formal a cada uno de ellos. Conviene remarcar aquí que no existen datos tabulados para Ag^{III} y por tanto los programas utilizan datos para Ag^I . De modo similar el programa utilizado usa datos de Cu^{II} . Aquí presentamos el resultado del programa así como uno propio basado en nuevos datos.

En la tabla 4.9 se muestran los valores obtenidos tras los cálculos de Bond Valence,

Tabla 4.9. Resultados para el cálculo de *Bond Valence* obtenidos con el programa Fullprof.

| Át. | $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ t.a. | $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ t.a. | | $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ b.t. | | $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ RX | |
|-----|---|---|----------------------|---|----------------------|---------------------------------------|----------------------|
| | SUMS | SUMS | n.O×dist. | SUMS | n.O×dist. | SUMS | n.O×dist. |
| Ag | 0.967 | 1.045 | 2×2.1941 4×2.7102 | 1.060 | 2×2.1916 4×2.6994 | 1.018 | 2×2.1800 4×2.7732 |
| Cu | 1.952 | 2.405 | 4×1.8673 2×2.7467 | 2.391 | 4×1.8694 2×2.7146 | 2.779 | 4×1.8270 2×2.7958 |
| O1 | 2.050 | 1.725 | — | 1.726 | — | 1.899 | — |
| O2 | 1.737 | — | — | — | — | — | — |

para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, a partir de las estructuras obtenidas de los refinamientos de los datos de neutrones y de rayos X y también para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$. En todos los casos se han usado los mismos parámetros de cálculo, y se han obtenido los valores de valencia (SUMS) simultáneamente al refinamiento de los datos y utilizando el programa Fullprof.

Fijándonos en primer lugar en la plata, lo primero que llama la atención es que a pesar de que la distancia de los enlaces Ag-O lineales ha aumentado en $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ en comparación con $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, la valencia que se obtiene para la plata en $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, en los tres casos, es superior a la que se obtiene para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$. Por otro lado, la valencia que se obtiene para el cobre en $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ sí es mayor a la que se obtiene para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, como cabía esperar, aunque sin que se llegue al valor de +3, que es

el que se asume en el modelo refinado, lo cual significa que el acortamiento de las distancias Cu-O al pasar de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ a $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ no es el suficiente como para que se traduzca en una valencia de Cu^{III} al efectuar el cálculo de *Bond Valence*.

El aumento de valencia en el caso de la plata queda justificado si se atiende a la coordinación que se obtiene. Al contrario de lo que sucede para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, donde la Ag se puede considerar lineal con 2 oxígenos cercanos a 2.073 Å y los demás a 3.48 Å y 3.55 Å, la coordinación que se obtiene para Ag en $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ es más cercana a 6 (frente a coordinación de 2 en $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$) si se observan las 2 distancias cortas Ag-O de 2.25 Å y las siguientes 4 distancia Ag-O de 2.74 Å. Las 2 distancias de 2.25 Å son más largas de lo habitual pero a cambio las siguiente 4 son mucho más cortas (2.74 frente 3.3 Å). No puede haberse oxidado la plata con un alargamiento de las distancias lineales, a no ser que su coordinación haya cambiado en la dirección de aumentar el número de oxígenos coordinados.

Aunque con más diferencia entre las distancias más cortas Cu-O (4×1.83 Å) y las siguientes (2×2.7 Å) también el Cu presenta coordinación de carácter más octaédrico que en el precursor $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$. Sin embargo, los dos oxígenos que se encuentran en el extremo del eje largo del octaedro deformado, se encuentran a demasiada distancia (2.7146 Å) como para contribuir suficientemente a la valencia del Cu, por lo que no se alcanza la valencia +3.

Como se ha indicado anteriormente, el cálculo de Bond Valence tradicional se basa en unas longitudes de enlace de referencia contenidas en una base de datos y es necesario reseñar aquí que en dicha base de datos no se incluyen los datos correspondientes a enlaces $\text{Ag}^{III}\text{-O}$ ni $\text{Ag}^{II}\text{-O}$. Esta falta de datos de referencia para los estados de oxidación mayores de Ag hace que los resultados obtenidos del cálculo de Bond Valence en estructuras en las que se tiene Ag^{III} o Ag^{II} sean una extrapolación del caso $\text{Ag}^I\text{-O}$, y por tanto deben tomarse como orientativos. Por el contrario, en el caso de $\text{Cu}^{III}\text{-O}$, la longitud que se toma como referencia es de 1.735 [84], y de 1.679

para el enlace $\text{Cu}^{II}\text{-O}$ [81]. Aquí de nuevo se observa que el valor de B_0 es mayor para el caso de mayor valencia del cobre, quedando ello compensado ya que aumenta el número de coordinación al oxidarse.

Las valencias calculadas mediante el programa Fullprof al realizar el ajuste y que se muestran en la tabla 4.9 se han obtenido utilizando los valores de $B_0(\text{Cu}^{II}) = 1.679$, ya que los parámetros B_0 de la base de datos del programa no se encuentran actualizados y no se dispone del valor para Cu^{III} , y de $B_0(\text{Ag}^I) = 1.805$ [85].

Para intentar completar y mejorar el análisis de las valencias de estructura obtenida, se ha rehecho el cálculo de las valencias de cada metal utilizando el parámetro $B_0(\text{Cu}^{III}) = 1.735$ y $B_0(\text{Ag}^I) = 1.842$ [81] además de los anteriores. Para el caso de la plata se ha calculado además un valor de $B_0(\text{Ag}^{III})$ a partir de los compuestos AgO , Ag_2O_3 y Ag_3O_4 , en los cuales se tiene Ag^{III} . Utilizando las distancias de enlaces Ag-O (correspondientes a los átomos de Ag^{III} presentes en dichas estructuras) tabuladas en la *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD). Basándose en estas tres fases, se ha obtenido el valor $B_0(\text{Ag}^{III}) = 1.9206$. (Aunque normalmente se considera que se necesita calcular alrededor de 20 valores de B_0 a partir de diferentes estructuras para realizar el promedio, no existen tantos compuestos de plata oxidada en los que los estados de oxidación estén lo suficientemente bien determinados como para poder utilizar dichas estructuras en el cálculo de valores de B_0).

Además de calcular la valencia de Ag y Cu para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ utilizando los diferentes valores de B_0 , se ha realizado el cálculo también para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, NaCuO_2 y AgO a modo de comparación. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 4.10. Como se puede apreciar en ella, al usar la constante B_0 tabulada para Cu^{III} , la valencia del cobre en $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ obtenida se acerca al valor de +3 esperado, aunque sin alcanzarlo, excepto en el caso de los datos de difracción de rayos X. El valor obtenido para la plata en $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ cuando se ha usado el valor de B_0 aquí calculado, es superior al valor que se había obtenido con las dos $B_0(\text{Ag}^I)$ y se acerca a +1.5. De la fórmula

Tabla 4.10. Resultados para el cálculo de *Bond Valence* utilizando el valor de $B_0(\text{Ag}^{III})$ aquí calculado. Consistencias internas entre estados de oxidación marcadas con el mismo símbolo (\triangleright ó \triangleleft).

| Átomo | B_0 | $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ t.a. | $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ b.t. | $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ RX |
|-------------------|-------------------------|---|---|---------------------------------------|
| Ag | Ag^I 1.805 | $\triangleright 1.045$ | $\triangleright 1.060$ | $\triangleright 1.018$ |
| | Ag^I 1.842 | 1.155 | 1.172 | 1.125 |
| | Ag^{III} 1.921 | $1.428\triangleleft$ | $1.449\triangleleft$ | $1.391\triangleleft$ |
| Cu | Cu^{II} 1.679 | $2.516\triangleleft$ | $2.513\triangleleft$ | $2.779\triangleleft$ |
| | Cu^{III} 1.735 | $\triangleright 2.927$ | $\triangleright 2.923$ | $\triangleright 3.233$ |
| Átomo | B_0 | $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ | AgO | NaCuO ₂ |
| Ag^I | Ag^I 1.805 | 0.967 | $\triangleright 1.051$ | — |
| | Ag^I 1.842 | 1.069 | 1.161 | — |
| | Ag^{III} 1.921 | 1.322 | $1.446\triangleleft$ | — |
| Ag^{III} | Ag^I 1.805 | — | 2.338 | — |
| | Ag^I 1.842 | — | $2.584\triangleleft$ | — |
| | Ag^{III} 1.921 | — | $\triangleright 3.195$ | — |
| Cu^{II} | Cu^{II} 1.679 | 1.952 | — | — |
| | Cu^{III} 1.735 | 2.271 | — | — |
| Cu^{III} | Cu^{II} 1.679 | — | — | 2.547 |
| | Cu^{III} 1.735 | — | — | 2.963 |

empírica del óxido se deduce que la carga total de los cationes tiene que ser de +4. Fijándonos en la tabla, la suma del valor de valencia que se había obtenido para el cobre efectuando el cálculo con $B_0(\text{Cu}^{II})$ (2.516) junto con este valor de la plata cercano a 1.5 suman aproximadamente +4. De igual modo, si se toma la valencia del cobre que se obtiene con $B_0(\text{Cu}^{III})$ (2.927) y la que se había obtenido para la plata con $B_0(\text{Ag}^I)$ (1.045), ambas suman de nuevo alrededor de +4. Así pues, según qué valores de B_0 se tomen, se obtiene como resultado que tanto la plata como el cobre se pueden encontrar oxidados. Cabe resaltar aquí que, como se observa, el valor de valencia que se obtiene depende de la valencia que se le da de partida a cada metal, o lo que es lo mismo, del valor de B_0 que se utilice para el cálculo.

No por casualidad, se observa el mismo fenómeno en el caso del AgO . Según se usen los valores de B_0 se observan dos combinaciones de estados de oxidación para los dos entornos de la Ag , cuya suma es cercana a 4. Sin embargo, una de las combinaciones no es internamente consistente ya que partiendo del B_0 de Ag^I para la plata Ag^{III} se obtiene que está más reducida que +3. Y partiendo del B_0 de Ag^{III} para la Ag^I se obtiene más oxidada que +1. Es evidente que el método en sí no resulta adecuado para estados de valencia intermedios que muestren un amplio margen de variabilidad, para los que además existen pocos datos para sustentar el valor de $B_0(\text{Ag}^{III})$ usado. Además los valores de B_0 corresponden siempre a estados de valencia íntegros.

Así, aun cuando la estructura en primera aproximación sugiere un solo tipo de Ag (Ag^I) y Cu oxidado, los datos sobre $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ muestran que en base a la cristalografía no se puede descartar (ni por el contrario apoyar) la existencia de estados de valencia intermedios que soporten la estructura refinada como promedio. Es decir, es posible la existencia de fluctuación de carga entre los distintos elementos de la fase que puede estar repartiendo la oxidación del material, acomodando un desorden implícito en una estructura cuya estabilidad puede ser debida precisamente a esta flexibilidad. Esta explicación podría ser la única que aunara los datos obtenidos por diversas técnicas.

4.3. Estudio de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ mediante XAS

Los experimentos de XAS complementan el estudio de XPS (y *Bond Valence*) de los estados de oxidación en $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ y el de su estructura. Dichos experimentos se han llevado a cabo tanto a temperatura ambiente como a baja temperatura con el fin de intentar extraer una mayor información sobre el grado de agitación térmica y/o posible desorden iónico presentes en la fase, o cambios en posibles fluctuaciones de carga.

Como se ha comentado en la sección 3.10, del estudio de la región XANES de energía en el umbral de absorción de cada metal se puede obtener información referente al estado de oxidación comparando con patrones adecuados.

XANES

El umbral K de absorción se caracteriza por la transición dipolar del nivel profundo 1s a estados vacíos de tipo p. La forma del umbral de absorción se caracteriza por distintas estructuras relacionadas con desdoblamientos de estos niveles 4p como con distintas configuraciones 3d del estado inicial [86, 87]. Estas estructuras se deben tener en cuenta a la hora de determinar el denominado “Shift químico”, esto es, el desplazamiento de la posición del umbral de absorción a energías más altas al aumentar la valencia formal del metal de transición. Así, el shift químico sólo se puede considerar lineal con el estado de oxidación formal para átomos con una geometría de coordinación similar.

En el caso del umbral K de la plata, los espectros normalizados de absorción obtenidos para los cuatro compuestos estudiados se muestran en el inset de la figura 4.26 tanto a temperatura ambiente como a baja temperatura. Primero, cabe comentar que estos espectros XANES son poco estructurados debido al efecto de ensanchamiento del umbral de absorción por la vida media del hueco creado 1s, que a la energía de umbral K de la plata es de ~ 6 eV.

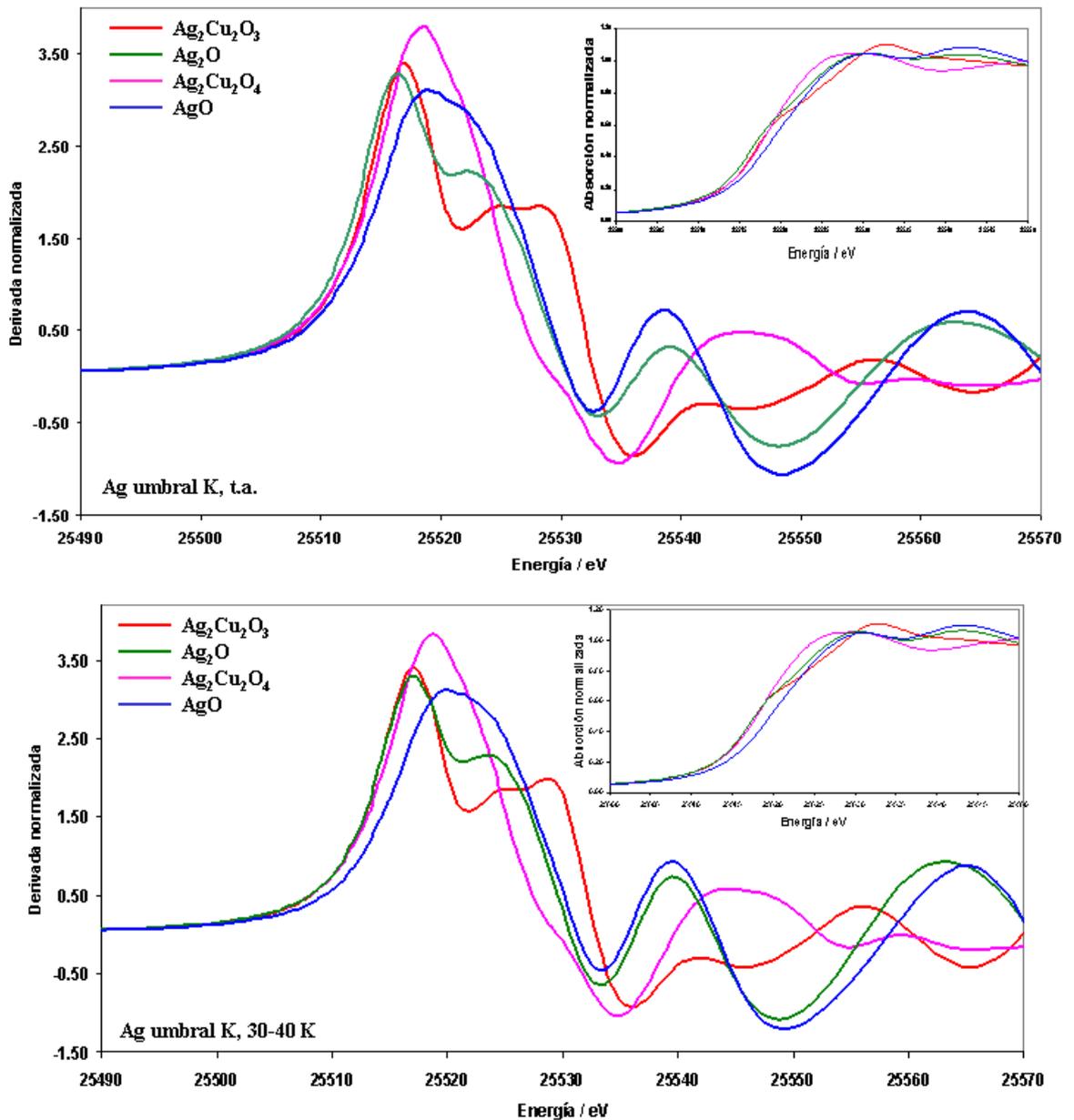


Figura 4.26. Derivada de la absorción normalizada correspondiente al umbral K de la plata a temperatura ambiente y a baja temperatura para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ y los patrones. **Inset:** absorción normalizada.

Los espectros XANES de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ y Ag_2O presentan un hombro antes de llegar al máximo del umbral de absorción (línea blanca) que no se distingue en los espectros de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ y AgO . Cabe notar que se obtiene el mismo comportamiento a bajas temperaturas que a temperatura ambiente. Las energías correspondientes al umbral de absorción, E_0 , se definen generalmente a partir del punto de inflexión máximo del espectro de absorción (máximo de la derivada, ver figura 4.26). Para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ y Ag_2O el valor de E_0 es prácticamente el mismo, 25517 eV, a ambas temperaturas, de lo que se deduce que en ambos compuestos la plata se encuentra en el mismo estado de oxidación, Ag^I .

Por el contrario, la energía del umbral de absorción para la plata en $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ es 25518.6 eV, intermedia entre la que presentan Ag_2O y AgO (25519.5 eV), en el cual la plata se encuentra en estado de oxidación promedio +2. Por tanto, se deduce que para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ la plata se encuentra en un estado de oxidación intermedio entre +1 y +2, o dicho en otras palabras, la plata en $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ está más oxidada que la plata en $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, confirmándose por tanto lo observado por XPS.

En el caso del umbral K del cobre, los espectros XANES normalizados (inset figura 4.27) presentan más estructuras que los del umbral K de la plata ya que la anchura del umbral K del cobre es ~ 4 veces menor. Las energías correspondientes al umbral de absorción (E_0) obtenidas a partir del punto de máxima inflexión del espectro (Figura 4.27) se presentan en la tabla 4.11 para los compuestos estudiados.

Tabla 4.11. Energías correspondientes al umbral de absorción K para el cobre (E_0).

| Muestra | CuO | $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ | $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ | NaCuO_2 |
|------------|------|------------------------------------|------------------------------------|------------------|
| E_0 / eV | 8992 | 8991 | 8995 | 8996 |

La conclusión principal que se puede extraer por tanto del análisis de los espectros XANES para el umbral K del Cu es que éste se encuentra en un estado de oxidación superior a +2 en $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, como sucede en NaCuO_2 . No obstante, es probable que

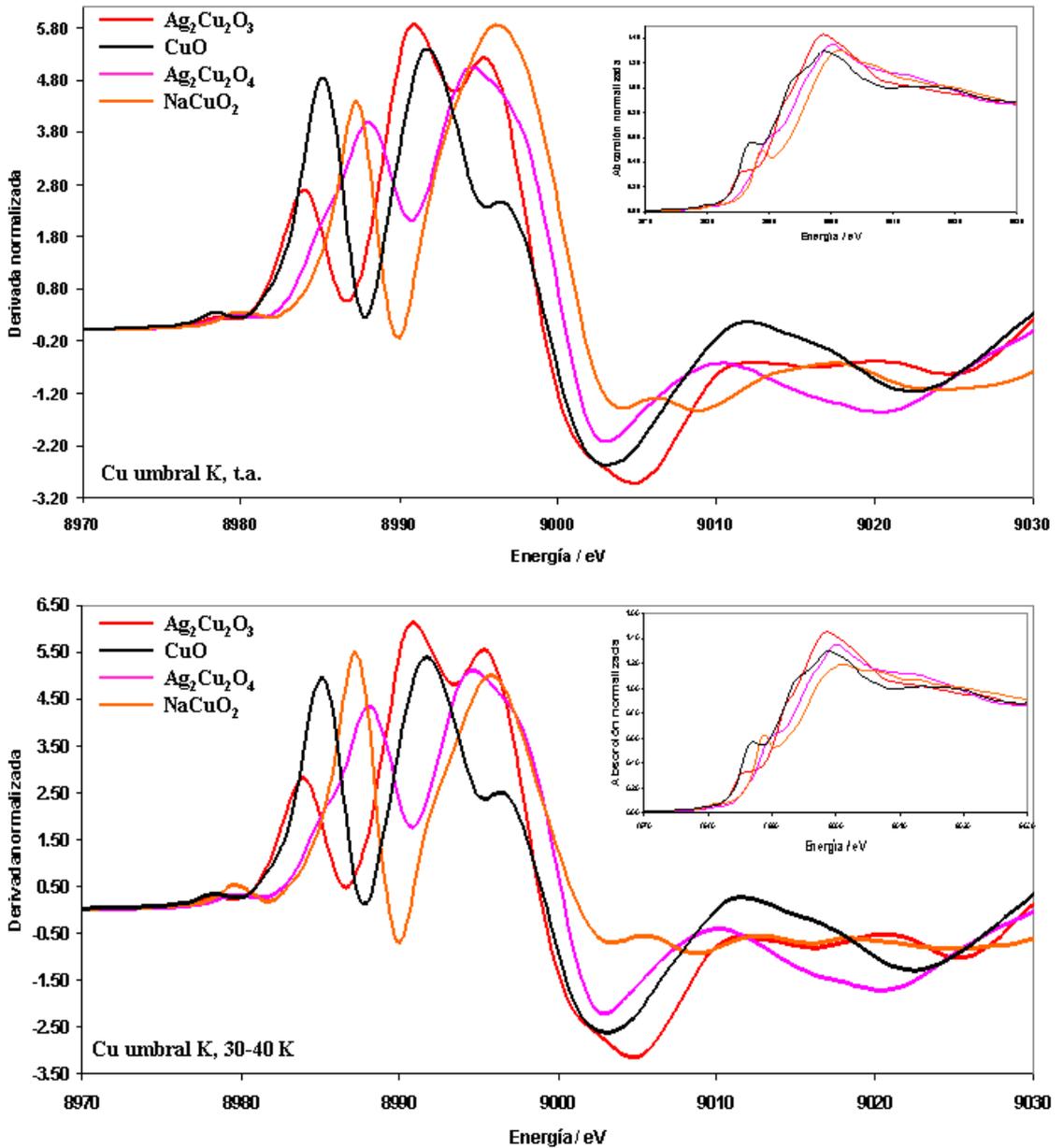


Figura 4.27. Derivada de la absorción normalizada correspondiente al umbral K del cobre a temperatura ambiente y a baja temperatura para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ y los patrones. **Inset:** absorción normalizada.

tampoco presente un estado de oxidación de +3 y que le ocurra como a la plata que está en estado de oxidación intermedio (lo que coincide con uno de los resultados obtenidos por *Bond Valence*).

EXAFS (Ag), primera capa

El análisis de los espectros EXAFS de las figuras 4.26 y 4.27 (insets) permite obtener información estructural y de agitación térmica (EXAFS). La información estructural se obtiene a partir de un modelo cristalográfico mediante el ajuste de las distancias entre el átomo absorbente y sus vecinos, los cuales se agrupan en capas según la distancia radial R a la que se encuentran del átomo de estudio o absorbente. La información respecto a la agitación térmica se encuentra contenida en el factor de Debye-Waller (σ^2) que se obtiene del ajuste.

En la figura 4.28 se muestra el resultado gráfico obtenido de los diferentes ajustes de las señales EXAFS para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, Ag_2O y AgO , a 30 K donde el efecto de las vibraciones térmicas sobre las distancias interatómicas se minimiza.

En la tabla 4.12 se encuentran los resultados obtenidos para el ajuste de las distancias Ag-O (primera capa) para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, Ag_2O y AgO . Como ya se observa por XANES, las platas de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ y Ag_2O son muy similares y aquí de nuevo ambas presentan una coordinación lineal, obteniéndose unos valores muy parecidos para la distancia Ag-O. Asimismo, los factores de Debye-Waller son los mismos para ambos compuestos dentro del error y, en el caso de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, se observa la dependencia con la temperatura esperada, σ^2 disminuye al decrecer la temperatura de acuerdo a la disminución de las vibraciones fonónicas de los átomos a bajas temperaturas. Este comportamiento queda claro en la figura 4.29 donde la intensidad del pico Ag-O (primer pico a $\sim 1.7 \text{ \AA}$) aumenta de la misma manera al decrecer la temperatura en ambos compuestos. Si se efectúa la misma comparación entre $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ y AgO se puede apreciar que el comportamiento es muy diferente.

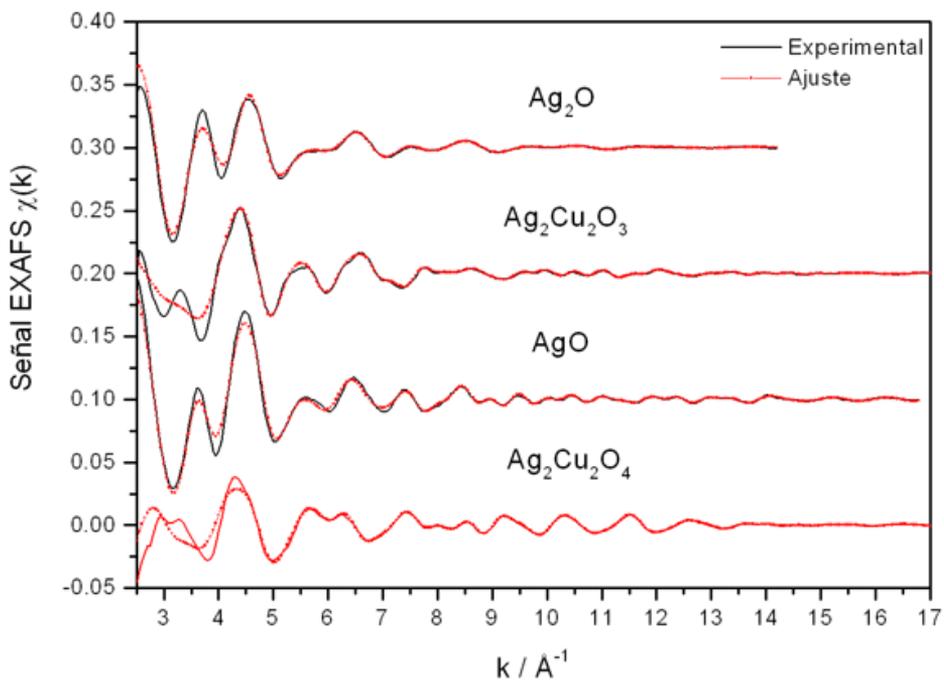


Figura 4.28. Ajuste de las señales EXAFS (30 K) para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, Ag_2O y AgO .

Tabla 4.12. Parámetros EXAFS de la **primera capa** de coordinación de oxígenos en función de la temperatura (T); **N**: número de coordinación; $R_{Crís}$: distancias Ag-O cristalográficas; R_{EXAFS} : distancias Ag-O obtenidas del análisis EXAFS; σ^2 : factor de Debye-Waller; S_0^2 se ha fijado a 0.83, obtenido del ajuste de la muestra de referencia Ag_2O .

| Muestra | T / K | N | $R_{Crís} / \text{Å}$ | $R_{EXAFS} / \text{Å}$ | $\sigma^2 \times 10^{-3} / \text{Å}^2$ |
|---|-------|---|-----------------------|------------------------|--|
| Ag_2O (Ag^I lineal) | 300 | 2 | 2.044 | $2.07 \pm 0,005$ | 3.2 ± 0.7 |
| | 30 | 2 | | $2.06 \pm 0,004$ | 2.4 ± 0.4 |
| $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ (Ag^I lineal) | 300 | 2 | 2.13 | $2.07 \pm 0,003$ | 2.6 ± 0.3 |
| | 180 | 2 | | $2.07 \pm 0,003$ | 2.1 ± 0.3 |
| | 90 | 2 | | $2.07 \pm 0,003$ | 1.8 ± 0.3 |
| $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ | 40 | 2 | | $2.07 \pm 0,003$ | 1.8 ± 0.4 |
| | 300 | 2 | 2.16 | $2.13 \pm 0,02$ | 4.6 ± 3 |
| | | 4 | 2.80 | – | – |
| 2 | | | $2.12 \pm 0,03$ | 4 ± 4 | |
| AgO (Ag^I lineal) | 40 | 4 | | – | – |
| | 300 | 4 | 2.025 | $2.01 \pm 0,01$ | 3 ± 1 |
| | | 2 | 2.81 | $2.79 \pm 0,05$ | 20 ± 9 |
| 4 | | | $2.01 \pm 0,01$ | 3 ± 2 | |
| AgO (Ag^{III} planar) | 40 | 2 | | $2.75 \pm 0,03$ | 11 ± 5 |
| | 300 | 2 | 2.252 | $2.19 \pm 0,01$ | 8 ± 0.5 |
| | | 4 | 2.741 | $2.68 \pm 0,01$ | 17 ± 2 |
| $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ | 180 | 2 | | $2.18 \pm 0,01$ | 6 ± 0.7 |
| | | 4 | | $2.69 \pm 0,03$ | 13 ± 2 |
| | 90 | 2 | | $2.19 \pm 0,01$ | 4 ± 0.6 |
| | | 4 | | $2.69 \pm 0,02$ | 10 ± 2 |
| | 30 | 2 | | $2.19 \pm 0,01$ | 4 ± 0.7 |
| | | 4 | | $2.69 \pm 0,02$ | 8 ± 2 |

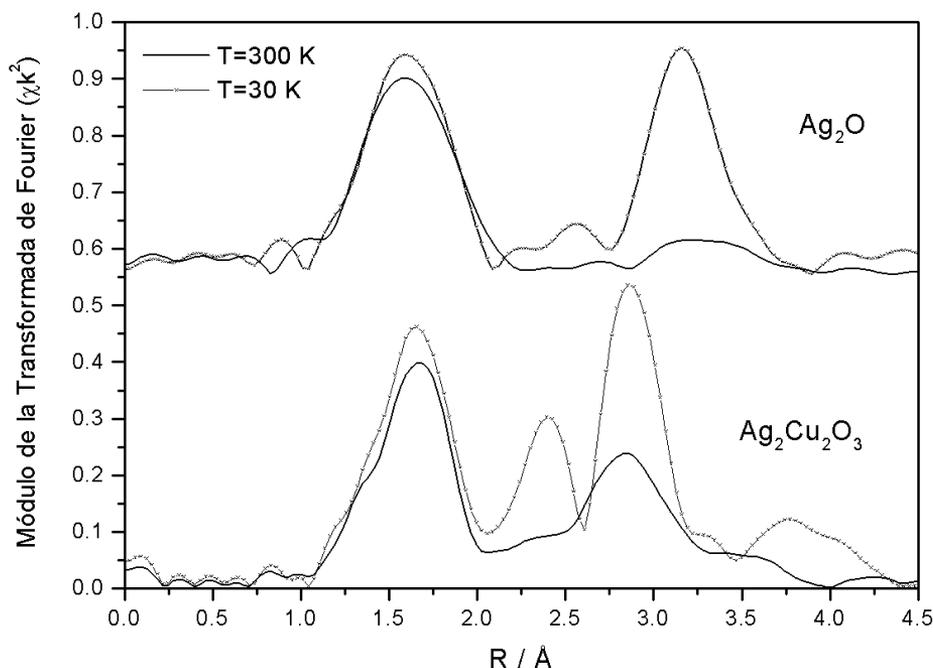


Figura 4.29. Módulo de la transformada de Fourier, sin corrección de fase, para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ y Ag_2O a 30 y 300 K.

En ambos casos el ajuste de EXAFS coincide con los valores cristalográficos y por tanto se necesitan dos tipos de plata para AgO mientras que para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ sólo se necesita un único tipo de plata para obtener un ajuste satisfactorio. Es más, el ajuste empeora si se imponen dos tipos de Ag en $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$. El entorno local alrededor de la plata en $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ se parece más en una primera aproximación al de la Ag^I de AgO . Sin embargo la distancia Ag-O en $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ es superior a la distancia $\text{Ag}^I\text{-O}$ en AgO , a pesar de que la plata en $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ se encuentra en estado de oxidación superior a +1. Y es que como en técnicas anteriores, en el caso de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ se puede considerar un número de coordinación total de 6 (mientras que en AgO la Ag^I presenta coordinación de 2-lineal) ya que es necesario introducir los 4 átomos de oxígeno más alejados (a 2.8 Å) para conseguir un buen ajuste, de acuerdo con los

cálculos más elementales de análisis de Bond Valence. (Como en difracción, se trata de un octaedro muy distorsionado).

Otra diferencia es el elevado valor obtenido para el factor de Debye-Waller de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ respecto al de los otros tres óxidos a temperatura ambiente. Mientras que $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, Ag_2O y AgO presentan valores de, como mucho, alrededor de $4 \times 10^{-3} \text{ \AA}^2$, para las distancias Ag-O más cortas, dicho valor se eleva el doble ($8 \times 10^{-3} \text{ \AA}^2$) en el caso de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, para las distancias cortas y al cuádruple para las distancias siguientes todavía parte de la primera capa. Es evidente pues que la fase $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ presenta un elevado grado de movilidad/desorden en lo que se refiere al poliedro de coordinación Ag- O_n . (Cabe decir aquí que se está iniciando un estudio similar para el entorno de coordinación del Cu).

Así pues, y como ya se había observado con los experimentos de difracción de neutrones, $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ presenta un elevado grado de agitación térmica (movilidad atómica) que se reduce considerablemente al disminuir la temperatura (figura 4.30), tanto a 2.1 Å como a 2.7 Å.

EXAFS (Ag), segunda capa

En la tabla 4.13 se muestran los resultados del análisis de EXAFS para la segunda capa, distancias Ag-Ag y Ag-Cu, de nuevo para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, Ag_2O y AgO . En todos los casos el ajuste EXAFS coincide y confirma la estructura cristalográfica. Como para la primera capa, $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ es el que presenta mayores valores de Debye-Waller aunque cabe reseñar que en este caso la diferencia es menor que en el caso de la primera capa.

Para el análisis de los resultados obtenidos para la segunda capa, se han comparado dos a dos $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ y Ag_2O , por un lado, y $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ y AgO por el otro.

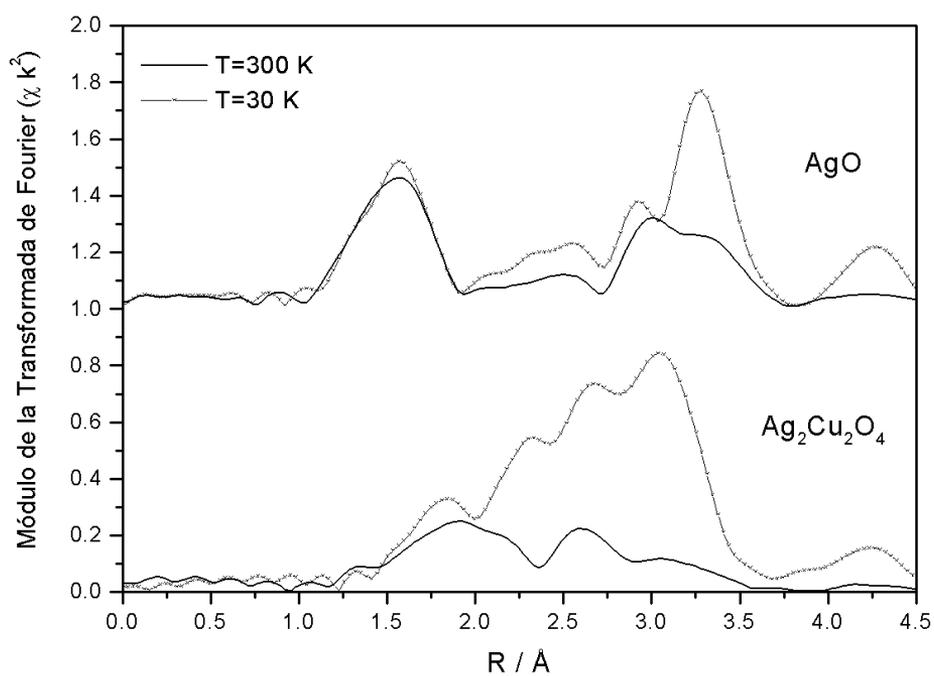


Figura 4.30. Módulo de la transformada de Fourier, sin corrección de fase, para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ y AgO a 30 y 300 K.

Tabla 4.13. Parámetros EXAFS de la segunda capa de coordinación en función de la temperatura (T); N: número de coordinación; R_C : distancias Ag-Ag y Ag-Cu cristalográficas; R_E : distancias Ag-Ag y Ag-Cu obtenidas del análisis EXAFS; σ^2 : factor de Debye-Waller; S_0^2 se ha fijado a 0.83, obteniendo del ajuste de la muestra de referencia Ag_2O .

| Muestra | T / K | N | $R_C(\text{Ag}-\text{Ag}) / \text{Å}$ | $R_E(\text{Ag}-\text{Ag}) / \text{Å}$ | $\sigma^2 \times 10^{-3} / \text{Å}^2$ | N | $R_C(\text{Ag}-\text{Cu}) / \text{Å}$ | $R_E(\text{Ag}-\text{Cu}) / \text{Å}$ | $\sigma^2 \times 10^{-3} / \text{Å}^2$ |
|------------------------------------|-------|----|---------------------------------------|---------------------------------------|--|---|---------------------------------------|---------------------------------------|--|
| Ag_2O | 300 | 12 | 3.337 | 3.34±0.04 | 51±9 | 2 | 2.943 | 2.97±0.04 | 12±3 |
| | 30 | 12 | | 3.33±0.01 | 16±0.4 | 4 | 3.386 | 3.40±0.05 | 13±3 |
| | 300 | 2 | 2.943 | 2.94±0.03 | 11±3 | 2 | 2.943 | 2.97±0.04 | 12±3 |
| | | 4 | 3.386 | 3.47±0.07 | 20±13 | 4 | 3.386 | 3.40±0.05 | 13±3 |
| | 180 | 2 | 2.943 | 2.93±0.01 | 8±1 | 2 | 2.943 | 2.95±0.02 | 9±2 |
| | | 4 | 3.386 | 3.46±0.1 | 40±30 | 4 | 3.386 | 3.40±0.02 | 9±1 |
| $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ | 90 | 2 | 2.943 | 2.92±0.01 | 4±1 | 2 | 2.943 | 2.93±0.01 | 4±1 |
| | | 4 | 3.386 | 3.37±0.03 | 14±3 | 4 | 3.386 | 3.38±0.01 | 4±0.5 |
| | 40 | 2 | 2.943 | 2.94±0.01 | 4±1 | 2 | 2.943 | 2.94±0.01 | 5±1 |
| | | 4 | 3.386 | 3.40±0.03 | 3±3 | 4 | 3.386 | 3.41±0.03 | 2±2 |
| | 300 | 6 | 3.291 | 3.28±0.01 | 6±0.5 | | | | |
| | | 6 | 3.433 | 3.44±0.01 | 9±1 | | | | |
| Ag_2O | 40 | 6 | 3.291 | 3.28±0.005 | 3±0.5 | | | | |
| | | 6 | 3.433 | 3.42±0.005 | 3±0.5 | | | | |
| | 300 | 2 | 2.800 | 2.79±0.01 | 9±1 | 4 | 3.243 | 3.27±0.01 | 13±1 |
| | | 4 | 3.335 | 3.41±0.02 | 30±4 | 2 | 3.503 | 3.53±0.01 | 13±1 |
| | 180 | 2 | 2.800 | 2.80±0.01 | 6±1 | 4 | 3.243 | 3.28±0.01 | 11±3 |
| | | 4 | 3.335 | 3.36±0.03 | 10±2 | 2 | 3.503 | 3.54±0.01 | 11±3 |
| $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ | 90 | 2 | 2.800 | 2.81±0.005 | 4±0.5 | 4 | 3.243 | 3.28±0.01 | 7±2 |
| | | 4 | 3.335 | 3.34±0.01 | 6±1 | 2 | 3.503 | 3.54±0.01 | 7±2 |
| | 30 | 2 | 2.800 | 2.81±0.005 | 3±0.5 | 4 | 3.243 | 3.27±0.01 | 6±1 |
| | | 4 | 3.335 | 3.34±0.01 | 5±1 | 2 | 3.503 | 3.53±0.01 | 6±1 |

$\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ y Ag_2O En ambos casos se tienen 12 vecinos para el átomo de Ag absorbente. En Ag_2O son 12 átomos de plata mientras que en $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ son 6 átomos de plata y 6 átomos de cobre en grupos de $2 \times 2.943 \text{ \AA} + 4 \times 3.386 \text{ \AA}$. Sin embargo, la distancia promedio en el caso de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ es 3.247 \AA , inferior a la que se obtiene para Ag_2O . Ello se puede apreciar en la figura 4.29 donde se comparan las transformadas de Fourier a 300 y 30 K. Para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ se observa que los dos picos entre 2 y 3 \AA están desplazados hacia la izquierda (menor radio) con respecto a Ag_2O . Mirando en detalle las contribuciones individuales, las señales EXAFS Ag-Ag y Ag-Cu que contribuyen a los picos en 2.94 y 3.40 \AA están en antifase entre sí. En cuanto al efecto de Debye-Waller, la distancia Ag-O muestra una pequeña variación con la temperatura en ambos casos, de acuerdo con el efecto de las vibraciones térmicas pero las distancias Ag-Ag y Ag-Cu, en cambio, muestran un efecto mucho más drástico. Mientras que a baja temperatura existe una contribución notable de unas distancias, a temperatura ambiente dichas distancias casi no contribuyen a la señal de EXAFS lo que indica una vibración térmica anómala de dichos enlaces, que no se explica por ningún cambio cristalográfico con la temperatura (por ejemplo de una fase de menos a más simetría o de una fase desordenada a una ordenada). Es notable también la pequeña distancia Ag-Ag que se observa para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ (2.94 \AA) en comparación con el óxido simple Ag_2O (3.34 \AA), hecho que puede estar totalmente correlacionado con el cambio térmico observado.

$\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ y AgO También en este caso se obtiene el mismo entorno local en la segunda capa para ambos compuestos. En AgO se tienen 6 distancias Ag-Ag de 3.29 \AA + 6 grupos Ag-Ag a 3.43 \AA . De los primeros 6 enlaces, 4 corresponden a $\text{Ag}^I\text{-Ag}^I$ y 2 a $\text{Ag}^I\text{-Ag}^{III}$. Del segundo grupo, es al contrario, 2 corresponden a $\text{Ag}^I\text{-Ag}^I$ y 4 a $\text{Ag}^I\text{-Ag}^{III}$. En el caso de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, se tienen 6 enlaces Ag-Ag/Cu distribuidos como 2 Ag-Ag a 2.8 \AA + 4 Ag-Cu a 3.25 \AA y otros 6 distribuidos como 4 Ag-Ag a 3.34 \AA + 2 Ag-Cu a 3.50 \AA . La distancia promedio en $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ es de 3.26 \AA , la cual es del

mismo orden que la de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, y es de nuevo inferior a la correspondiente para AgO (3.357 Å) o Ag_2O (3.34 Å), como se puede observar en la comparación de las transformadas de Fourier de la figura 4.30. Si se mira en detalle las contribuciones individuales, el primer pico de la transformada de Fourier de baja temperatura para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, a ≈ 2.25 , corresponde fundamentalmente a Ag-Ag a 2.80 Å. El segundo pico en torno a 2.6 corresponde a Ag-Cu a 3.25 Å y Ag-Ag a 2.8 Å. Y finalmente, el pico en torno a 3.1 Å corresponde fundamentalmente a Ag-Ag a 3.34 Å y Ag-Cu a 3.50 Å. Aquí de nuevo se observa el fenómeno anómalo en el factor de Debye-Waller, dándose sólo en la segunda capa y no para el enlace Ag-O de la primera capa. Además, para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ el enlace Ag-Ag presenta dicho efecto del factor Debye-Waller anómalo de forma todavía más marcada. En otras palabras, el desorden o la vibración térmica a temperatura ambiente es mayor para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ que para otras fases. Como en $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ también presenta una distancia Ag-Ag muy corta (2.8 Å), similar a la distancia Ag-O larga del octaedro deformado. Esta peculiaridad, observada en ambas fases puede ser el origen del desorden atómico o fluctuación de cargas.

Finalmente, en la figura 4.31 se muestra la evolución de la transformada de Fourier de la señal de EXAFS de los compuestos $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ y $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ con la temperatura. En ambos casos se puede observar que la transición entre las señales a diferente temperatura es progresiva sin que haya ningún tipo de discontinuidad o cambio de fase.

De los datos obtenidos de los estudios de XAS se deduce por tanto que $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ presenta un único tipo de plata en estado de oxidación intermedio entre +1 y +2, con coordinación 6-octaédrica (considerando un octaedro fuertemente deformado) y con 2 enlaces Ag-O más largos y 4 más cortos de lo que a priori cabía esperar para la plata incluso en este estado de oxidación. Asimismo, la fase presenta un elevado grado

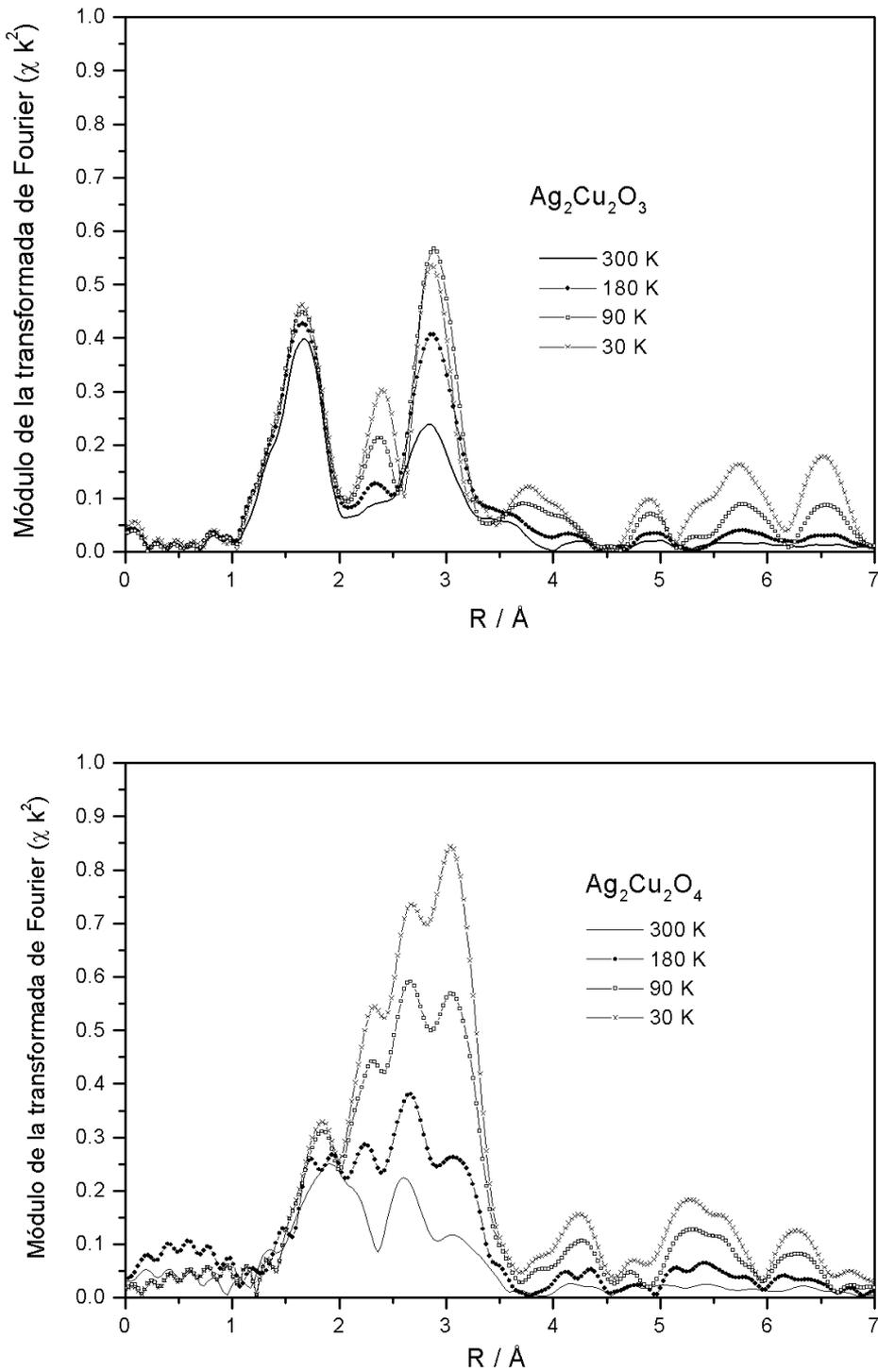


Figura 4.31. Evolución de la transformada de Fourier de la señal EXAFS, sin corrección de fase, para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ y $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ con la temperatura.

de agitación térmica o desorden iónico a temperatura ambiente, el cual disminuye gradualmente al bajar la temperatura hasta llegar a valores de agitación térmica del orden del que presentan fases relacionadas cuando se alcanzan temperaturas por debajo de 100 K. Integrando estas observaciones con los datos previos de difracción, tendríamos una fase de valencia mixta, donde los metales participan en la distribución de carga que estaría deslocalizada. En el esquema de Robin y Day [80] el óxido $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ se clasificaría como tipo III o tipo II con poca energía de activación entre estados electrónicos.

4.4. Comparación con AgO y resumen

Como ya se vio al buscar un modelo estructural para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ tras su síntesis, AgO presenta una enorme similitud estructural con éste. En efecto, los átomos de Ag^{III} (formalmente) en AgO y los de Cu coordinados cuadrado planos en $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ ocupan posiciones análogas en ambas estructuras. Del mismo modo, equivalentes son las posiciones ocupadas por los átomos de Ag^I (formalmente) en AgO y Ag en $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$. Son las posiciones de los átomos de oxígeno lo que parece marcar la diferencia entre ambas estructuras, lo cual provoca también que presenten diferente grupo espacial ($P2_1/c$ AgO; $C2/m$ $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$). Además de dicha concordancia de tipo estructural, el análisis de Bond Valence de ambas estructuras, utilizando un valor de $B_0(\text{Ag}^{III})$ por nosotros calculado, sugiere una dualidad en cuanto al estado de oxidación de los metales, lo que nos lleva a la posibilidad de describir ambos óxidos de la siguiente forma: $\text{Ag}^{I+x}\text{Ag}^{III-x}\text{O}_2$ y $\text{Ag}_2^{I+x}\text{Cu}_2^{III-x}\text{O}_4$, donde x alcanzaría un valor máximo de 0.5 (al menos para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$), valor que representaría un extremo, de modo que el sistema se podría describir como un posible equilibrio entre los extremos.

(Podemos matizar aquí que esta analogía permite asimismo establecer la hipótesis de que las líneas extras difusas que aparecían al realizar estudios de difracción de electrones de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ (ver figura 4.14, página 77) se podrían atribuir a la adquisi-

ción de un estadio previo a la descomposición en el cual la estructura de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ pasaría a asemejarse en mayor grado a la de AgO, teniendo en cuenta el cambio de simetría de C2/m a $\text{P2}_1/\text{c}$ que impone la aparición de dichas reflexiones difusas).

Sin embargo, las medidas de XPS y de XAS para ambos compuestos, si bien confirman la elevada similitud estructural entre ambos óxidos, muestran también algunas diferencias. En la figura 4.32 se pueden observar los espectros de XPS (Ag 3d) para

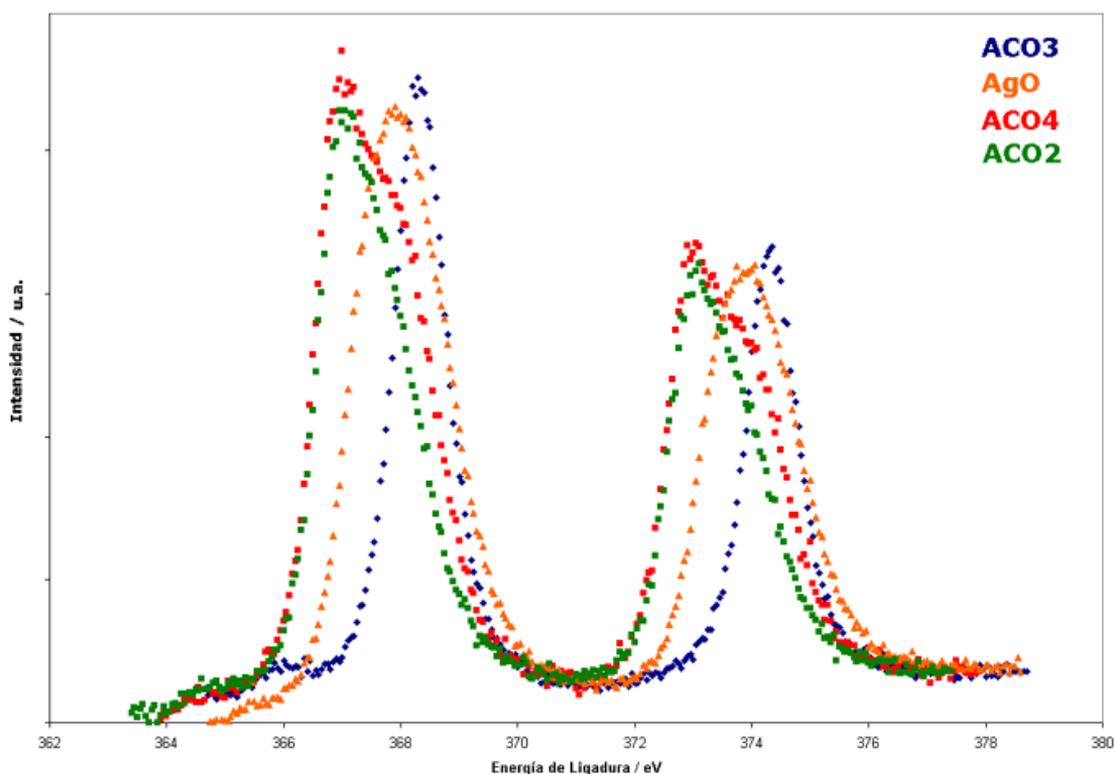


Figura 4.32. Espectros de XPS (Ag 3d) para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ (ACO4), $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ (ACO3), AgCuO_2 (ACO2) y AgO.

$\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, AgCuO_2 (sintetizado por oxidación química con persulfato) y AgO comercial. Como se puede apreciar, pese a que AgO presenta en principio plata en dos estados de oxidación bien diferenciados, a saber, Ag^I y Ag^{III} , la señal de XPS que se obtiene no muestra con mucha claridad dos contribuciones sino que en cambio

se observa una señal única a energías de ligadura algo inferiores a las correspondientes a $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$. Por el contrario la señal correspondiente tanto a $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ como a AgCuO_2 , sí presenta, como ya se ha comentado en los apartados anteriores, dos componentes a energías de ligadura bien marcadas e inferiores a las de AgO incluso. La presencia de las dos contribuciones en el caso de AgO se puede deducir de la anchura de la banda obtenida que es del mismo orden que la correspondiente a $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ y AgCuO_2 (y muy superior a la de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$). Así pues, aunque en ambos compuestos la plata se encuentra oxidada, el estado electrónico de ésta difiere sensiblemente de una fase a otra. En el caso de AgO al contener sólo plata, las señales de los dos tipos de plata aparecerán muy solapadas (a energías de ligadura muy cercanas) por lo que no se puede decir si la señal que se observa corresponde a una convolución de las señales originadas por más de una combinación de estados electrónicos diferentes. Además, la posibilidad de encontrar dos entornos de coordinación para Ag en AgO implica un sistema localizado mientras que la observación de un solo entorno para Ag en $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ sugiere un sistema deslocalizado tipo III según Robin y Day [80] a cualquier temperatura, o tipo II con una energía de activación térmica muy baja. En esta deslocalización además puede estar participando el Cu .

Además, vale la pena remarcar aquí que aunque el máximo de la absorción en el espectro de la región 3d de la plata para AgO se encuentra a mitad de camino entre $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ (y AgCuO_2) y $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, y por tanto parece estar menos oxidada la fase AgO que $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, en la absorción umbral de XANES ocurre a la inversa. Ello evidencia la existencia de oxidación en ambas fases pero llama la atención sobre la peligrosidad de cuantificar con estas técnicas. Asimismo, como hemos observado al irradiar con rayos X es posible que alguna de las técnicas modifique la muestra ligeramente.

Asimismo, los análisis de EXAFS presentan también diferencias entre AgO y $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$. La más significativa de ellas es el hecho de que en el caso de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ es

necesario tener en cuenta los 6 oxígenos más cercanos a la plata para simular satisfactoriamente la señal experimental, mientras que en el caso de AgO, basta tener en cuenta los 2 oxígenos que coordinan linealmente a la Ag^I para simular el espectro y 4 para la Ag^{III} . De ahí ya se deduce que ambas platas deben ser necesariamente diferentes desde el punto de vista electrónico y de enlace, en esta última fase, y también la plata en $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ y en AgO.

Otra evidencia que muestran los análisis de EXAFS es el elevado grado de movimiento/desorden presente en el óxido $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ y que se refleja en los elevados valores de los parámetros de Debye-Waller obtenidos, si se compara con los otros patrones analizados ($\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, Ag_2O y AgO). En el caso de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, los valores de σ^2 disminuyen considerablemente al reducir la temperatura por debajo de 90 K. Dicho comportamiento es el mismo que se aprecia al realizar la difracción de neutrones a bajas temperaturas. En este caso también disminuyen los parámetros de agitación térmica anisotrópica obtenidos del refinamiento. Cabe destacar que en ningún caso se trata de un cambio de fase abrupto ya que las transiciones son continuas, y la estructura que se obtiene por refinamiento de difracción de neutrones y de los datos de EXAFS para todo el rango de temperatura es la misma.

Así pues, en resumen mediante la oxidación electroquímica a temperatura ambiente de una suspensión de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ en NaOH 1 M se ha obtenido el nuevo óxido $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$. Dicho proceso no se trata de una simple intercalación ya que se ha ganado un átomo de oxígeno por unidad fórmula de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ y además se ha pasado de la estructura tridimensional de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ a una bidimensional en $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, en lo que respecta a los metales. El nuevo óxido $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, que también se puede obtener a partir de mezclas Ag/Cu o $\text{Ag}_2\text{O}/\text{CuO}$ en suspensión, presenta una elevada similitud con AgO. Los experimentos de difracción de neutrones y de XAS ponen de manifiesto la presencia de un elevado nivel de agitación térmica o desorden de la fase a temperatura ambiente que se reduce drásticamente al reducir la temperatura, sin que se

produzca un cambio de fase. Asimismo, tanto los experimentos de XAS como los de XPS demuestran que la plata se encuentra en estado de oxidación superior a +1 y que el cobre se encuentra también oxidado por encima de +2, dándose una distribución de carga poco usual pero que no obstante va en concordancia con el valor de los diferentes potenciales de oxidación de los metales hasta Me^{III} ya que la diferencia entre las configuraciones electrónicas tipo $\text{Ag}_2^I\text{Cu}_2^{III}\text{O}_4$ y $\text{Ag}^I\text{Ag}^{III}\text{Cu}_2^{II}\text{O}_4$ es de sólo 10 eV aproximadamente (sin tener en cuenta factores estructurales). De igual modo, el análisis de la valencia de los diferentes átomos en $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ por el método de *Bond Valence* refleja también la posibilidad de tener estados de oxidación intermedios para los metales. Además, se ha comprobado que la fase es sensible a determinados tipos de radiación. Cuando se irradia $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ con rayos X de elevada potencia se produce un cambio en la distribución de cargas sin que se modifique la estequiometría global de la fase. Finalmente, el análisis por XAS (y de *Bond Valence*) muestra que $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ presenta una plata “anómala” con una coordinación octaédrica (muy deformada) y con unas distancias de enlace diferentes a lo que cabría esperar. En la figura 4.33 se muestra un esquema de la estructura de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ teniendo en cuenta la coordinación quasi-octaédrica de los átomos de plata.

Tras estos resultados la estructura refinada a partir de los datos de rayos X y de neutrones, y que se confirma por los análisis de EXAFS, se debe entender como un promedio o como la mejor forma de representar la estructura real la cual puede variar para los diferentes casos en los que la distribución de carga entre Ag y Cu va variando (o lo que es lo mismo, para los diferentes valores de x según la fórmula $\text{Ag}_2^{I+x}\text{Cu}_2^{III-x}\text{O}_4$).

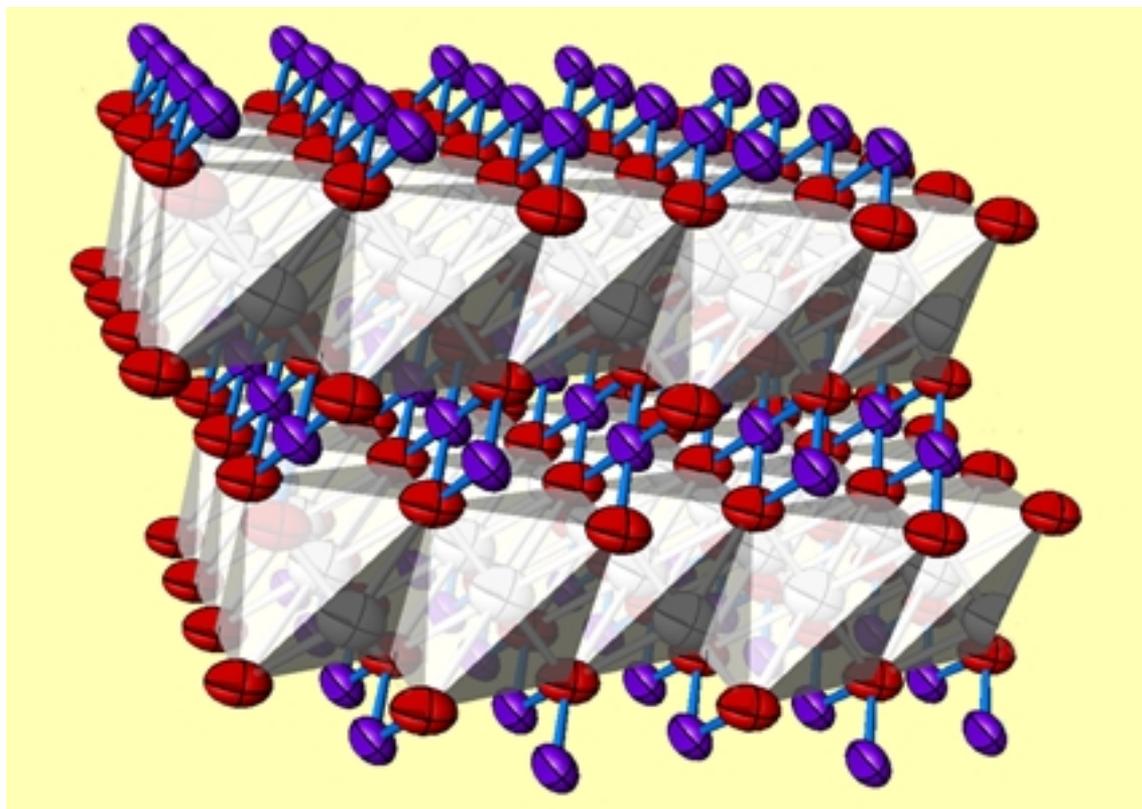


Figura 4.33. Estructura de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ representando los átomos de Ag con coordinación octaédrica deformada.

4.5. Caracterización de las propiedades eléctricas de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$.

Como se ha discutido en las secciones anteriores, durante el estudio y caracterización de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ se barajó la posibilidad de que se pudiese estar dando un fenómeno de movilidad iónica en el seno de la fase, especialmente de los átomos de O y de Ag, y de que ésta pudiese tratarse de un conductor iónico o mixto. Con el fin de elucidar esta cuestión, así como para completar la caracterización del óxido, se efectuó un estudio de las propiedades eléctricas de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$. Las medidas y resultados que se exponen a continuación se realizaron en el Risø National Laboratory, Dinamarca. Para ello se contó con la colaboración del Dr. Keld West.

Todas las medidas fueron realizadas sobre fragmentos de pastillas de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$. Las pastillas se realizaron utilizando un troquel de acero inoxidable de 13 mm de diámetro, pero en todos los casos se fracturaban al sacarlas del troquel, por lo que se usó fragmentos de ellas. Recordamos que no es posible sinterizarlas.

4.5.1. Impedancia AC

Para las medidas de impedancia AC se utilizó un fragmento de pastilla de $0.1 \text{ cm}^2 \times 0.23 \text{ mm}$, ubicada en una celda del tipo “spring-loaded” (contacto a presión con electrodos de acero inoxidable). Se usó una amplitud de señal de 10 mV. No se realizó ninguna acción adicional para asegurar el buen contacto electrónico entre los electrodos y la pastilla.

Las impedancias medidas pueden ser simuladas satisfactoriamente por un circuito RC en paralelo, y la conductividad calculada sigue un comportamiento tipo Arrhenius, excepto al inicio del experimento, a bajas temperaturas (figura 4.34). De la pendiente de dicha curva se puede deducir que la energía de activación en $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ es de 17 KJ/mol (mientras que el valor para el precursor $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ es de 30 KJ/mol [42]).

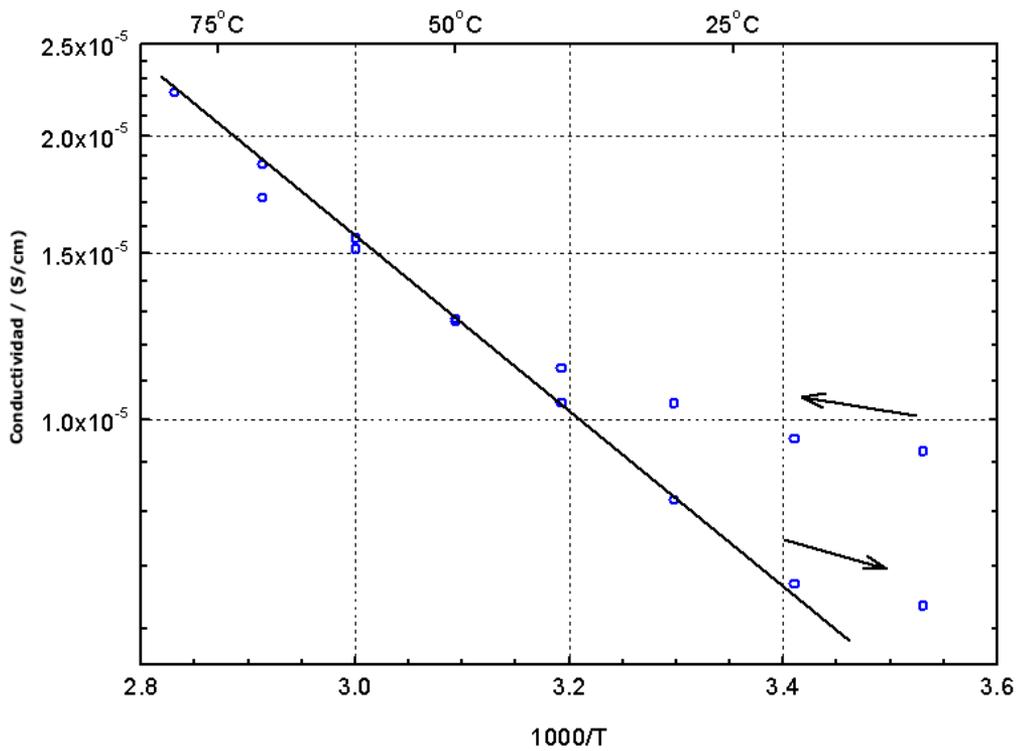


Figura 4.34. Gráfica de Arrhenius para conductores iónicos: conductividad de una pastilla de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ en función de la temperatura.

Por otro lado, la figura 4.35 muestra que la capacidad a través de la pastilla es prácticamente ideal ($\alpha = 1$) en el rango de temperaturas donde se sigue la ley de

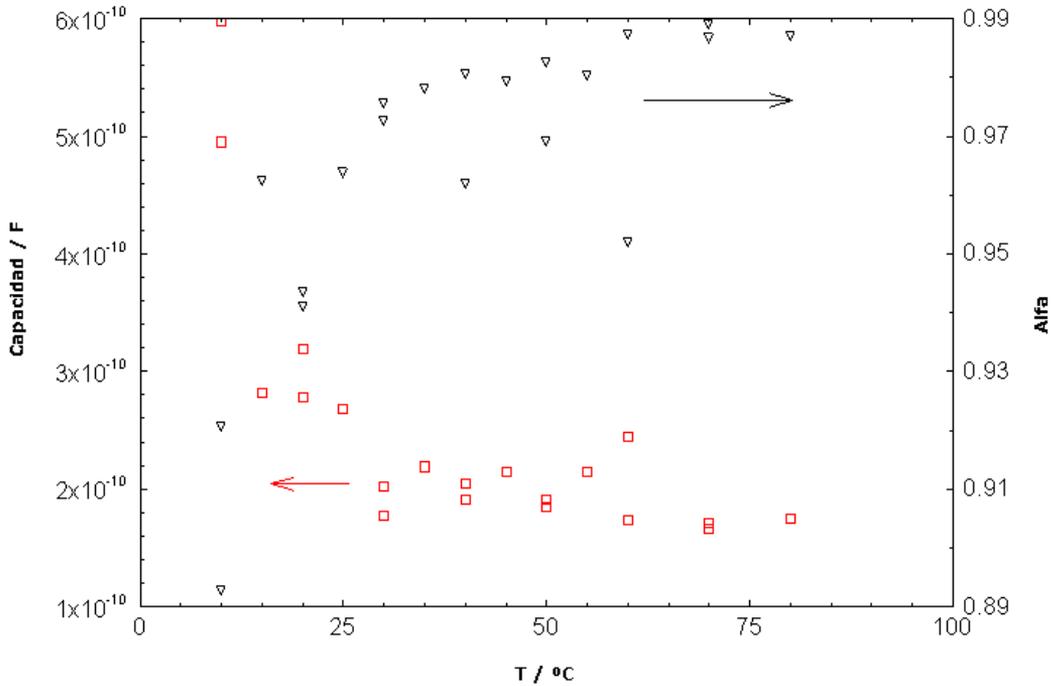


Figura 4.35. Capacidad de una pastilla de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ en función de la temperatura.

Arrhenius. A bajas temperaturas α empieza a desviarse de 1 indicando que en esta zona se está dando algún proceso de no idealidad. El parámetro α corresponde al coeficiente de no linealidad en la ecuación

$$Z = \frac{1}{C}(j \times \omega)^\alpha$$

que relaciona la impedancia y la capacidad del sistema ($j \equiv$ densidad de corriente; $\omega \equiv$ frecuencia; $C \equiv$ capacidad; $Z \equiv$ impedancia).

La conductividad no es sin embargo independiente del valor de voltaje utilizado. Ello se puede apreciar en los siguientes experimentos:

Polarización estática En este experimento la pastilla se polarizó con diferentes valores de corriente (i) obteniéndose diferentes valores de voltaje (V). En la figura 4.36 se puede ver como la curva I-V es no lineal, y que a valores altos de corriente, el voltaje se torna inestable (ampliación en la figura). Ello puede ser debido a la precipitación de plata metálica u otro proceso electroquímico que se pueda estar dando en el material, durante la medida. Es decir, la medida modifica el material, lo que puede evidenciar valencia mixta y conducción mixta.

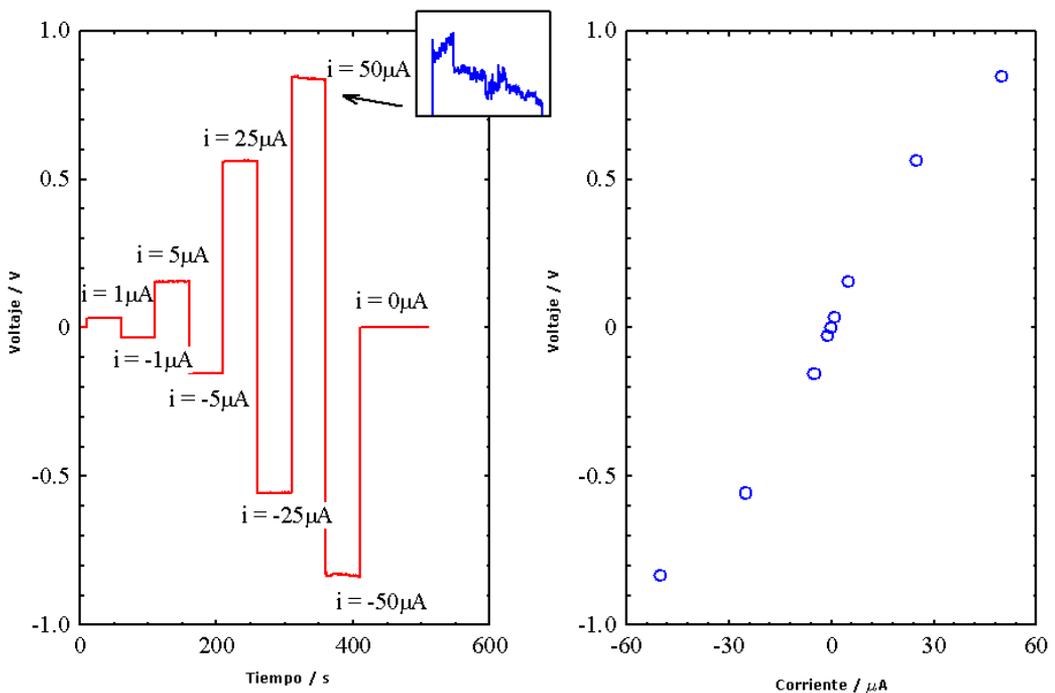


Figura 4.36. Evolución del voltaje en función del tiempo para diferentes valores de intensidad (izquierda) y dependencia del voltaje con la intensidad aplicada (derecha) para una pastilla de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$.

Polarización tipo voltametría cíclica La polarización de la pastilla se puede llevar a cabo también variando de forma continua el valor de voltaje que se aplica y midiendo la intensidad que se genera. Cuando se realizó dicho experimento sobre una pastilla de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ de nuevo se observó que la corriente aumenta de forma no

lineal a valores altos de voltaje. Asimismo se aprecia la presencia de histéresis en la muestra. Tras una polarización elevada, la resistencia del material parece cambiar de forma permanente (figura 4.37 A; en primer lugar se llevó a cabo la polarización entre 2 V y -2 V, y posteriormente se aumento el intervalo de polarización de -3 V a 3 V).

En un experimento posterior se estudió asimismo el comportamiento de la conductividad a lo largo del tiempo. Para ello se utilizó una muestra no sometida a voltajes elevados (para evitar trabajar con una muestra modificada por los experimentos anteriores). En este caso se utilizó una amplitud de señal de 50 mV. Como se puede apreciar en la figura 4.37 B, la conductividad muestra una clara tendencia a ir aumentando a medida que aumenta el tiempo, aunque con una pendiente suave, lo cual sugiere de nuevo el que se pueda estar dando algún tipo de modificación, aunque leve, que provoque un cambio en las propiedades eléctricas de la muestra.

Cuando se intentó depositar electrodos de Au sobre la superficie de la pastilla por medio de Sputtering, la resistencia del material descendió hasta 2Ω , lo cual se debe probablemente a la reducción de parte de la plata a plata metálica (hay que tener en cuenta que durante la deposición de los electrodos de Au por sputtering, la muestra se calienta por encima de los $100 \text{ }^\circ\text{C}$ a vacío y que la plata forma aleaciones muy estables con oro).

4.5.2. Medidas con 4 puntas

Con el fin de eliminar los posibles efectos de interfase, se midió también la conductividad DC de una pastilla de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ por el método de las 4 puntas. Para ello se usaron cuatro agujas de carburo de wolframio en linea, separadas entre ellas por 1 mm. Las agujas se clavaron directamente en la pastilla. Con esta configuración no es necesario el uso de electrodos de Au depositados por sputtering, evitándose así la posible influencia de efectos de interfase.

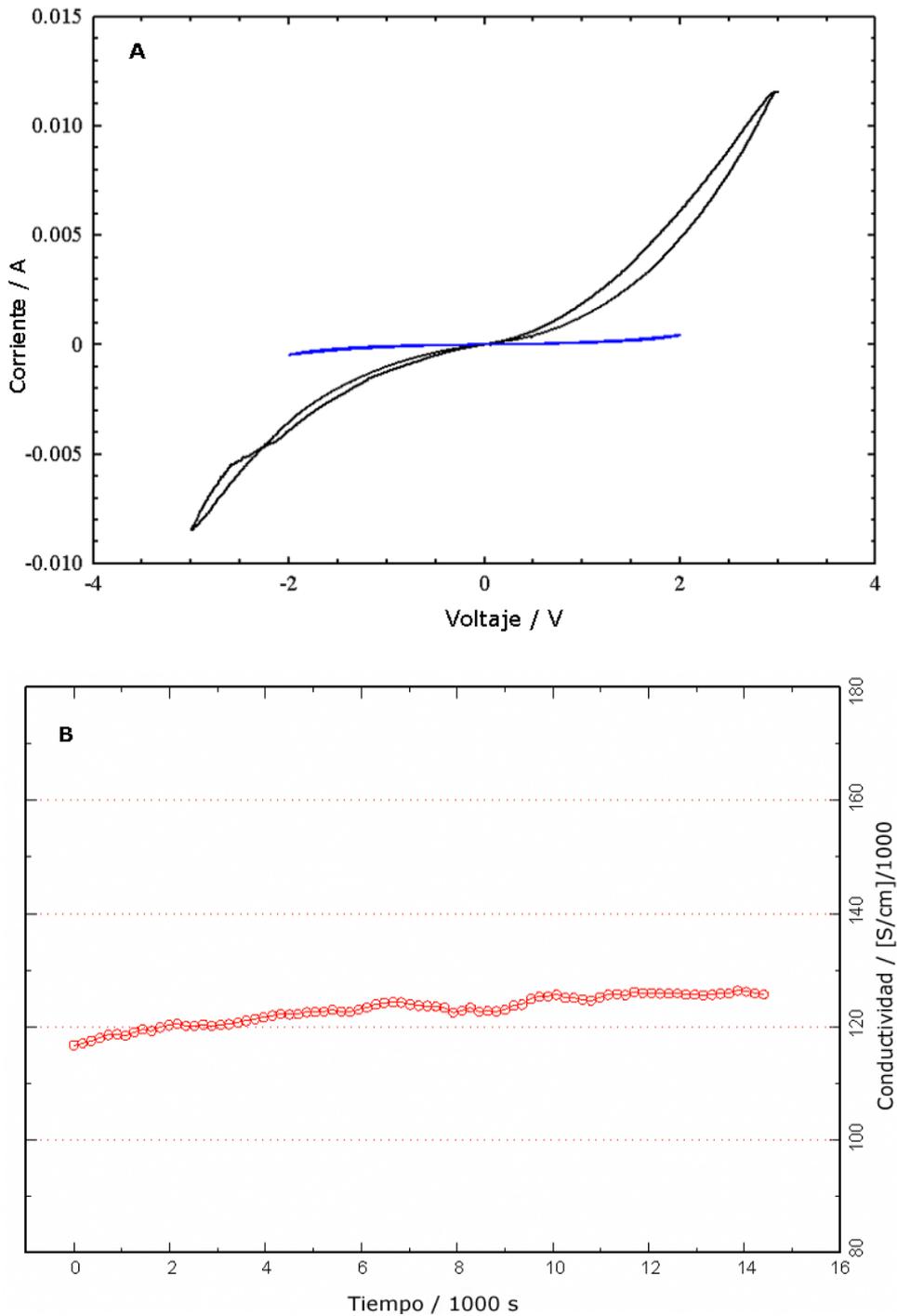


Figura 4.37. A: Valor de intensidad obtenido al polarizar una pastilla de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ a diferentes voltajes. B: Evolución de la conductividad de una pastilla de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ con el tiempo para una polarización fija de 50 mV.

Como en los experimentos anteriores, la magnitud del voltaje o corriente utilizados para efectuar las medidas muestran de nuevo una influencia sobre el valor de conductividad que se obtiene. La figura 4.38A muestra la conductividad medida a

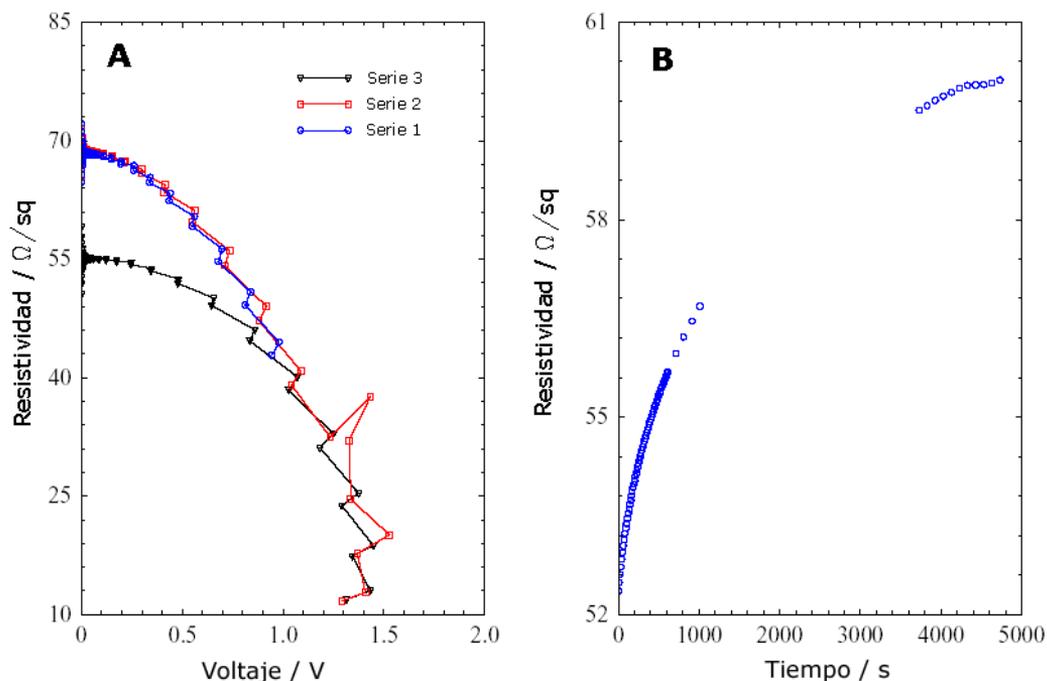


Figura 4.38. Cálculo por el método de las 4 puntas de la resistividad de una pastilla de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ en función del voltaje (A) y evolución de la misma con el tiempo (B).

diferentes valores de corriente, tanto positiva como negativa (de ahí los saltos en la curva), calculada a partir de la caída de voltaje entre las dos agujas interiores (ver figura 4.39). En la primera serie se alcanzó una corriente de 100 mA. Al realizar la segunda serie el comportamiento se mantiene, pero en este caso se aumentó el valor de voltaje alcanzado, llegándose a obtener valores de 500 mA que conllevaron un cambio semipermanente en la conductividad. Como se puede ver, la tercera serie se aleja ya del comportamiento de las dos primeras. Cuando se estudió posteriormente la evolución de la conductividad a lo largo del tiempo, se pudo observar que se producía una recuperación de la misma hacia el valor inicial (figura 4.38B).

Cabe destacar que tras la realización de estos experimentos, la superficie de la pastilla donde estaban alojados los electrodos por los que circula la corriente se ve alterada mientras que en la zona donde estaban alojados los electrodos de medida del voltaje no queda ninguna huella de la presencia de los mismos (figura 4.39).

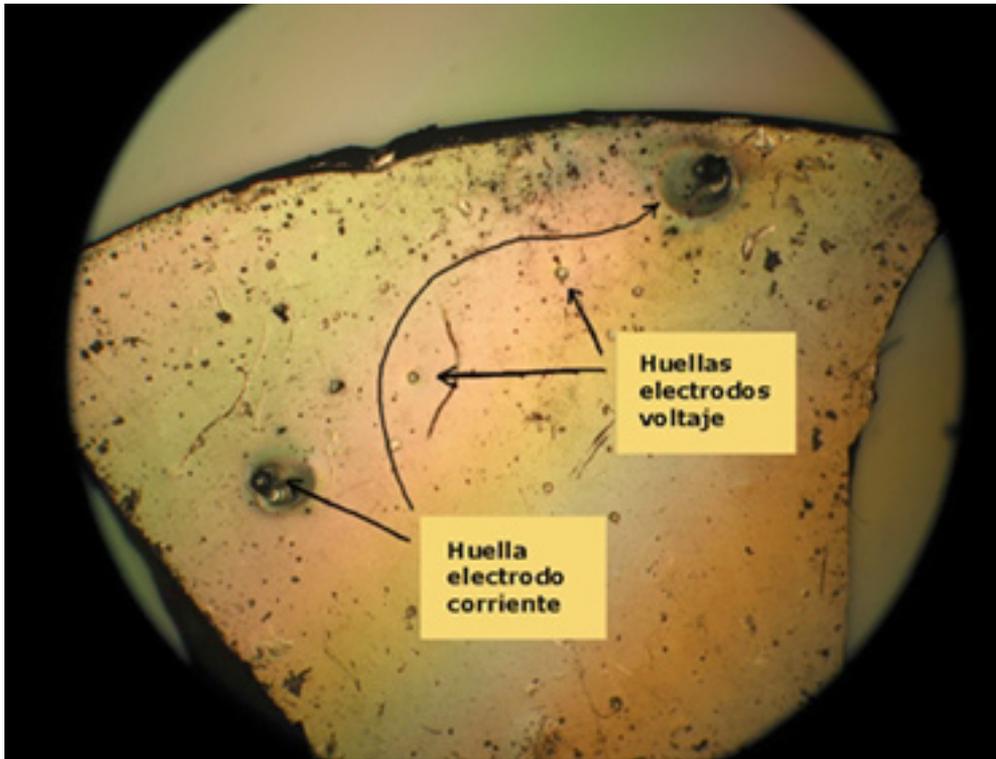


Figura 4.39. Fotografía óptica de una pastilla de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ analizada por el método de las cuatro puntas.

Así pues las medidas de algunas de las propiedades eléctricas de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ muestran que se trata de un semiconductor con una energía de activación de 17 KJ/mol. Asimismo se ha comprobado que al realizar dichas medidas la fase sufre algún tipo de reacción o redistribución de carga. Su valor de resistencia es dependiente del voltaje

aplicado mientras que el paso de corriente a través de las muestras analizadas no parece en cambio estar afectando a la naturaleza de la fase salvo en los casos en los que se utilizaron los valores de corriente más elevados. Dicha sensibilidad de la muestra a las medidas no ha permitido por el momento deducir nada concluyente respecto a la posible movilidad iónica de la fase.

4.6. Ensayos preliminares de uso de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ como ánodo en baterías

El hecho de estar tratando con un óxido de plata oxidado, así como su obtención electroquímica y los posibles procesos implicados de intercalación, sugieren la posibilidad de su uso como posible electrodo en baterías. Este apartado muestra un estudio preliminar del uso de la nueva fase $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ en baterías de litio (ver sección 3.5, página 38).

Los diagramas de descarga a corriente constante y lenta son equivalentes a una voltametría cíclica pero realizada a I constante. La figura 4.40 muestra las gráficas de descarga de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ y $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ a $C/20$ (toda la capacidad en 20 horas, equivalente a un rango entre 0.04 - 0.06 mA en función de la masa de material activo), hasta potencial 0 respecto a Li metálico. La gráfica muestra el voltaje de la celda con respecto a la carga acumulada en el proceso en forma de un número de electrones por unidad fórmula que en el caso de que existiera intercalación de litio equivaldría al número de átomos de litio intercalados suponiendo una eficacia del 100 %.

Ambas fases presentan varias etapas de descarga, y presentan el mismo potencial inicial a circuito abierto. La primera etapa de disminución de potencial hasta ≈ 2 V puede ser mucho más rápida para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ que para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ lo que es probablemente debido a una oxidación superficial en el primer caso que se agota rápidamente. La etapa que alcanza 2 V respecto a Li corresponde a unos 4 electrones

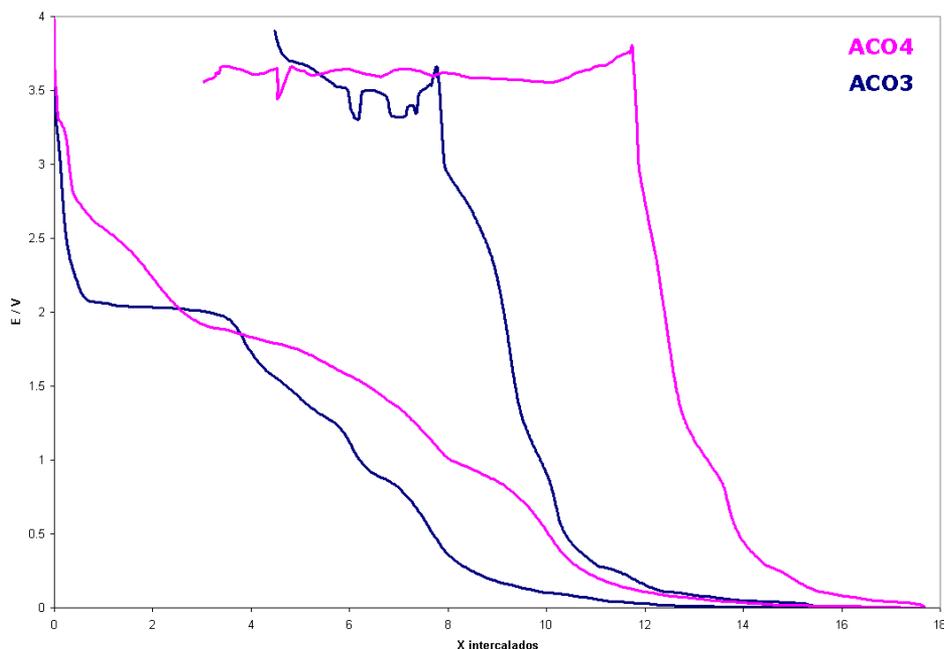


Figura 4.40. Descargas a corriente constante de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ (ACO3) y $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ (ACO4) frente a Li.

para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$. Luego la descarga continúa hasta 6 electrones por unidad fórmula en etapas complejas y hasta 1 V. Desde ahí el carbono utilizado junto al material (según se ha explicado en la sección 3.5, página 38) puede actuar intercalando litio. Los difractogramas de la fase final a 1 V y a 0 V muestran la presencia de Ag y Cu metálicos.

$\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ por su parte sufre una descarga con etapas muy diferenciadas que parecen unirse a las de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ tan solo en un plateau entre 3 y 4 electrones por unidad fórmula en torno a 2 V frente a Li. Luego prosigue hasta 8 electrones por unidad fórmula a 1 V pasando a tomar parte el C en la reacción a partir de dicho voltaje. Las fases finales a 1 V y a 0 V muestran Ag y Cu metálicos. Los números globales observados para ambas fases corresponden al número de electrones esperados por unidad fórmula para la reducción a Ag y Cu metálicos: 6 para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ y 8 para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$.

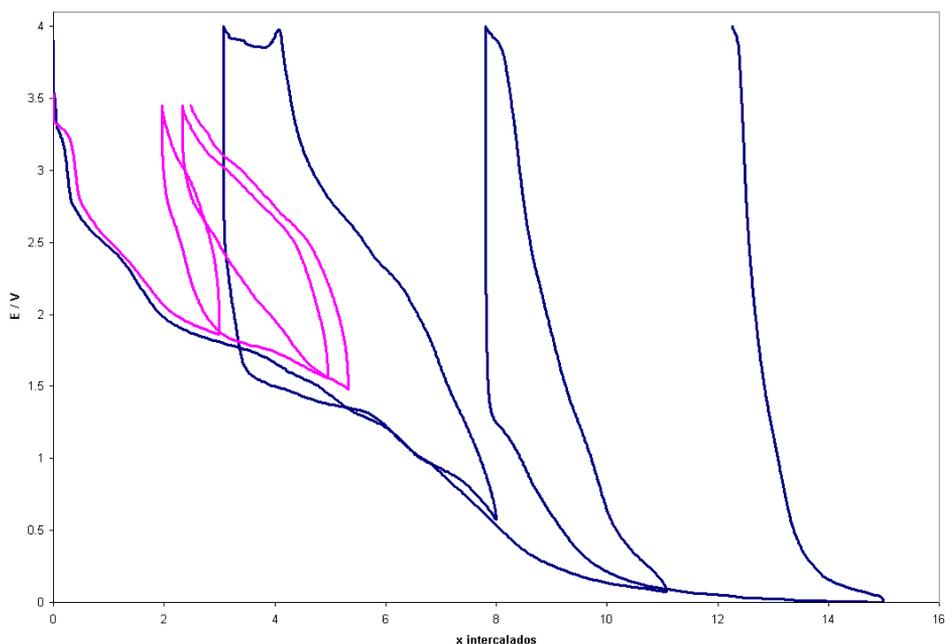


Figura 4.41. Ensayos de ciclabilidad de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ frente a Li.

El intento de carga posterior no recupera la fase original ni ninguna intermedia en este medio de Li^{+1} en disolvente orgánico. La posibilidad de conseguir un comportamiento diferente si se detiene la reducción del sistema en alguna fase intermedia (básicamente donde se observa la aparición de plateaus para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ en la figura 4.40) se estudia como muestra la figura 4.41 llevando la descarga hasta que se han alcanzado los 3 electrones por unidad fórmula, en un caso, y los 8 electrones por unidad fórmula, en el otro, y ciclando posteriormente hasta volver a alcanzar el potencial de partida. No hay evidencia de ningún dato adicional salvo la existencia de una pequeña capacidad reversible que puede ser más capacitancia que intercalación real.

(Se ensayó asimismo una batería alcalina en la que los electrodos estaban formados por $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ y $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ respectivamente con el fin de investigar un proceso de transformación entre ambas fases. Para dichas pruebas se utilizó una celda Swagelok[®] de teflón y una disolución acuosa de NaOH 1 M como electrolito. Tras una etapa de

descarga, se observó la reducción del electrodo positivo ($\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$) a $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ como se esperaba, pero junto con una cantidad importante de Ag metálica, mientras que en el electrodo negativo la mayoría del material activo ($\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$) permaneció inalterado, formándose una pequeña cantidad de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$. Si bien parece que la reacción de transformación entre ambas fases se está dando, es necesario optimizar el montaje con el fin de obtener un mayor rendimiento).