

**ESTUDI ELECTROQUÍMIC DE
L'OXIDACIÓ DE Cu I Ag**

En aquest capítol descriurem l'estudi de l'ús de tècniques electroquímiques per a la síntesi d'òxids metàl·lics. Tal com s'ha indicat a la introducció, el nostre interès es centra en l'obtenció d'un òxid mixt de coure i plata. Per tal d'aconseguir aquest objectiu ens vam plantejar la utilització dels propis metalls com a reactius de partida.

En una primera etapa vam decidir d'estudiar el comportament electroquímic en medi aquós i en hidròxids fosos (NaOH/KOH) dels metalls per separat. El següent pas seria estudiar la possible combinació d'ambdós metalls fent-ne servir un d'ells com a ànode, i generant doncs l'estat d'oxidació desitjat in situ, i incorporant l'altre ja oxidat en forma de sal. Així doncs, bàsicament descriurem l'estudi electroquímic de la plata, del coure, i de cadascun d'ells en presència d'una sal dissolta de l'altre.

3.1 ESTUDI DE L'OXIDACIÓ ANÒDICA DE LA PLATA

En primer lloc presentem l'estudi del comportament electroquímic d'un elèctrode de plata metàl·lica en dos medis diferents: medi aquós i l'eutèctic de NaOH/KOH fos.

3.1.1 Estudis en medi aquós

Per tal d'estudiar els processos electroquímics que es donen en un elèctrode de plata hem fet primer estudis de voltamperometria cíclica per a determinar el nombre de processos redox i llurs potencials. Un cop determinats els potencials d'oxidació de la plata hem realitzat experiments de cronoamperometria per tal de caracteritzar els productes d'oxidació que s'obtenen a cada potencial redox.

3.1.1.1 Voltamperometria cíclica

Hem realitzat experiments de voltamperometria cíclica en dissolució aquosa fent servir com a electròlit un medi bàsic, medi usual en la síntesi d'òxids. Hem dut a terme experiments en dissolucions de NaOH (Panreac, p.a., 97%) en concentracions de 1 a 3 M.

Els resultats obtinguts, qualitativament semblants als descrits a la bibliografia⁴³⁻⁴⁵, es mostren a la figura 3.1.

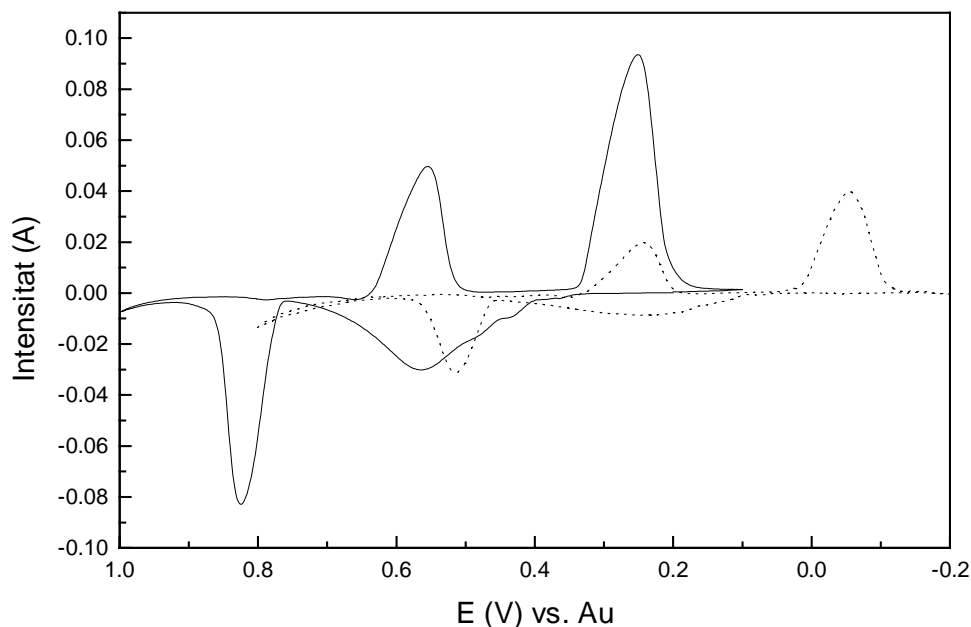
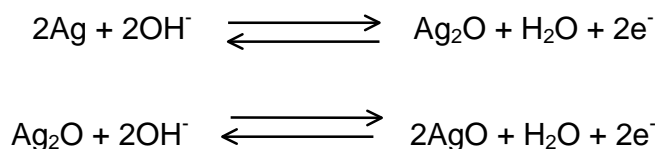


Figura 3. 1 Voltamperometria cíclica d'un elèctrode de Ag .Velocitat d'escombrat 20 mV/s. A) (—) en NaOH 3M. Potencial inicial: 0.2V. B) (.....) en NaOH 1M. Potencial inicial:-0.015V.

En tots dos voltamperogrames s'observen els mateixos dos processos redox parcialment reversibles, a valors de potencial depenents de la basicitat del medi. El primer procés d'oxidació es podria assignar a l'oxidació de la plata metàl·lica a Ag_2O i el segon correspondria al pas d'aquest òxid a AgO . L'òxid de plata (I) és del tipus cuprita, mentre que el AgO és usualment descrit com a un òxid mixt de plata mono- i trivalent, $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$, d'acord amb estudis de difracció de neutrons ⁴⁶ i EXAFS ^{43,44}.

Les dues ones de reducció correspondrien als processos inversos:



Aquesta assignació ha estat confirmada mitjançant l'anàlisi per difracció de raigs X dels dipòsits obtinguts en oxidar la plata a cadascun dels potencials anòdics tal i com es presenta en el següent apartat.

3.1.1.2 Cronoamperometria

Es varen dur a terme reaccions a potencial constant per obtenir els productes d'oxidació de la plata. Per fer-ho es van realitzar experiments aplicant potencials lleugerament superiors al potencial de cadascun dels pics observats en les voltamperometries cícliques.

En primer lloc vàrem fer cronoamperometries en NaOH 1M aplicant un potencial constant de 250mV durant 2.5 hores. Durant aquest procés es va formar un sòlid negre a sobre de l'elèctrode de plata.

Si observem la representació gràfica de la càrrega circulada en front del temps ens adonarem que, a partir d'un cert moment (aproximadament 2 minuts), deixa de passar corrent i la càrrega total circulada es manté constant (Veure figura 3.2). Això s'explica per la formació de l'òxid Ag_2O , que és aïllant. Aquesta és la causa de que només es formi una capa molt prima d'aquest òxid en la superfície de l'elèctrode.

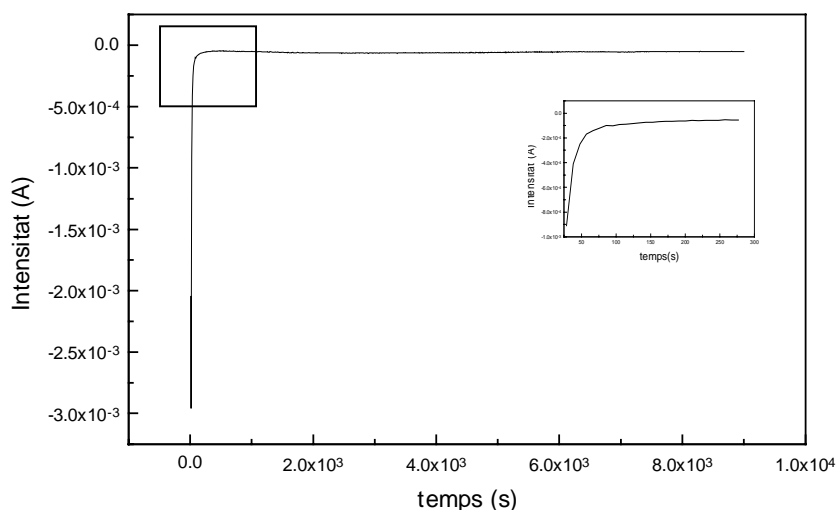


Figura 3. 2 Cronoamperometria d'un ànode de Ag a 250 mV vs. Au en NaOH 1M.

La figura 3.3 A correspon al diagrama de difracció de raigs X del sòlid obtingut en l'elèctrode a 250mV en NaOH 1M. Tal i com predèiem el producte correspon a la fase Ag_2O . De la mateixa forma hem caracteritzat el producte obtingut en oxidar la plata a un potencial de 900mV durant 1.5 hores en NaOH 3M. En aquests cas s'observa clarament la presència de la fase AgO en el difractograma (figura 3.3B). En tots dos casos els dos pics més intensos corresponen a la plata metàl·lica del suport, ja que degut a que la passivació del metall per part dels òxids, es forma només una capa prima d'aquests.

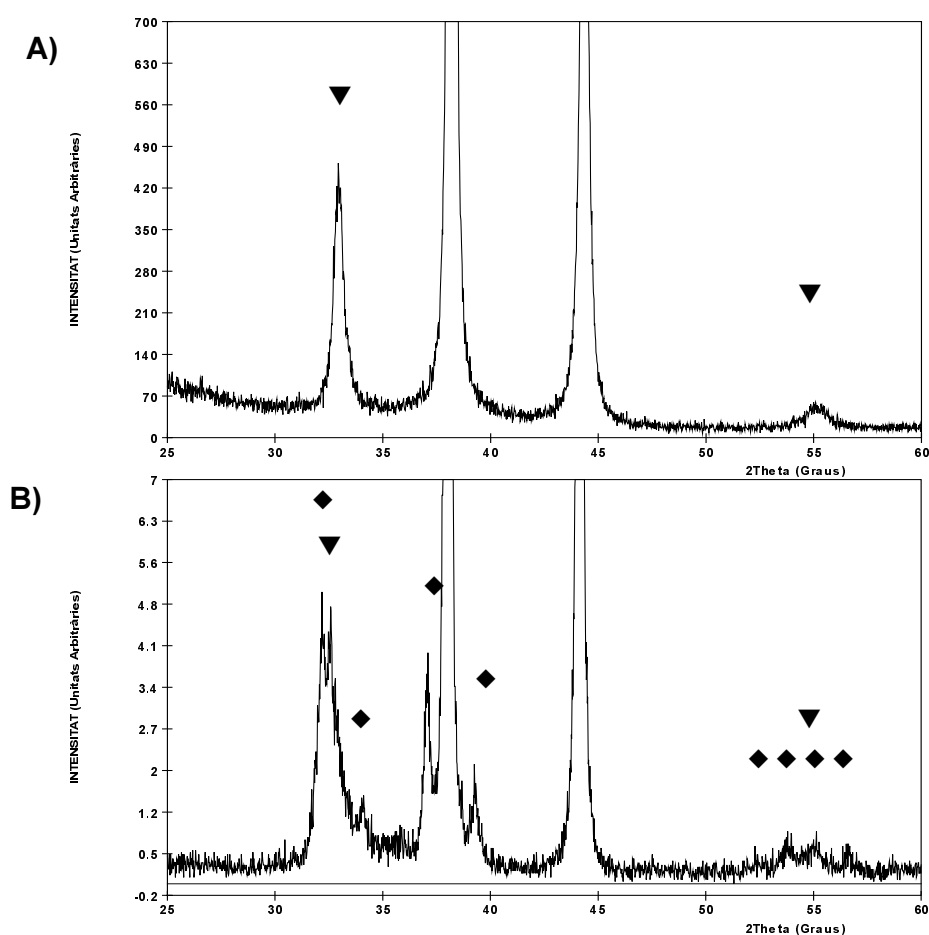


Figura 3. 3 Difractogrames corresponents als productes d'oxidació d'ànodes de plata A) a 250mV vs. Au en NaOH 1M i B) a 900mV vs. Au en NaOH 3M. ▼ = Ag_2O (PDF Number 411104) i ◆= AgO (PDF Number 220472). Els pics més intensos (no assenyalats) són deguts a la plata metàl·lica.

3.1.2 Estudis en hidròxids fosos

Com en el cas del medi aquós es van fer estudis dels processos d'oxidació de la plata en un medi en principi propici per la formació d'òxids: hidròxids fosos de NaOH/KOH. Donat que és conegut que el Ag_2O comença a perdre oxigen per formar Ag a partir dels 160°C ¹⁸, es va escollir l'eutèctic de més baix punt de fusió, l'equimolar.

La sistemàtica de treball seguida en aquest medi ha estat semblant a la ja descrita en dissolució aquosa: en primer lloc mitjançant voltamperometria cíclica identifiquem el nombre de processos redox i els potencials als quals tenen lloc, i posteriorment, es duen a terme reaccions tant a potencial constant com a intensitat constant.

3.1.2.1 Voltamperometria cíclica

Per als estudis electroquímics vam fer servir una cel·la de tres elèctrodes dins d'un bany de sorra termostatitzat a 185°C . Tal com ja hem descrit en el capítol de tècniques experimentals, l'eutèctic d'hidròxids fosos es va mantenir a la temperatura final de treball durant les 12 hores prèvies als experiments. Aquesta precaució va ser necessària per tal de fer l'acidesa d'aquest medi (quantitat d'aigua)⁴⁷ reproduïble d'un experiment a un altre, donat que el potencial d'oxidació de la plata depèn del pH_2O .

L'elèctrode de referència emprat ha estat un elèctrode de Au, el de treball una placa de Ag i el contraelèctrode de Pt (veure l'esquema del sistema en la figura 2.3).

Els voltamperogrames cíclics resultants són força diferents als obtinguts en medi aquós, car en hidròxids fosos, només s'observa un procés redox parcialment reversible en el rang d'estabilitat del dissolvent (veure fig. 3.4). En algunes de les experiències aquesta única ona d'oxidació es resol en dues. Podem assignar el procés redox a l'oxidació de la Ag^0 a $\text{Ag}(\text{I})$, i si bé no tenim cap prova d'aquest fet, creiem que el desdoblament podria ser degut a l'obtenció de subòxids de plata. En principi la posició de les ones no es pot comparar amb les obtingudes en medi aquós,

donat que el caràcter àcid-base ha canviat radicalment, si bé semblaria que en hidròxids fosos les ones redox es desplacen a potencials menys positius.

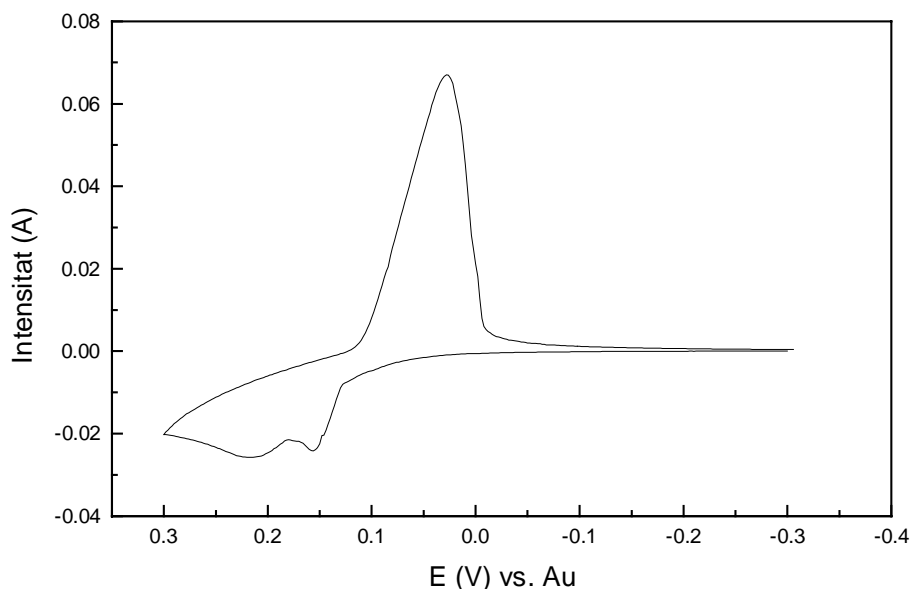


Figura 3. 4 Voltamperometria cíclica d'un elèctrode de Ag en NaOH/KOH fosos. Velocitat d'escombrat 20mV/s.

D' altra banda, i pel que fa als estudis de voltamperometria, també es va intentar estudiar si la transferència electrònica era ràpida o lenta, fent experiments amb diferents velocitats d'escombrat.

En una transferència electrònica ràpida, es suposa que s'arriben a assolir condicions d'equilibri i, per tant, es segueix la llei de Nernst. En aquest cas la intensitat de pic és funció de l'arrel quadrada de la velocitat d'escombrat segons:

$$I_p = 0.446FA\sqrt{D}\sqrt{\frac{F}{RT}}C^\infty\sqrt{v}$$

essent F la constant de Faraday, A l'àrea de l'elèctrode, D la constant de difusió, R la constant universal dels gasos, T la temperatura, C^∞ la concentració de l'espècie en el si de la dissolució i v la velocitat d'escombrat del potencial.

Ni el potencial de pic ni la diferència de potencial entre el procés de reducció i oxidació són funció de la velocitat d'escombrat:

$$E_p = E^{\circ} - 1.11 \frac{RT}{F}$$

$$\Delta E_p = 2.20 \frac{RT}{F}$$

En canvi, en una transferència electrònica lenta, es segueix l'equació de Volmer, i tant la intensitat com el potencial de pic depenen de la velocitat d'escombrat:

$$I_p = 0.496FA\sqrt{D}\sqrt{\frac{F}{RT}}C^{\infty}\sqrt{\alpha}\sqrt{v}$$

$$E_p = E^{\circ} - 0.78 \frac{RT}{\alpha F} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{D\alpha F}{RT} + \frac{RT}{\alpha F} \ln k_s^{ap} - \frac{RT}{2\alpha G} \ln v$$

$$\Delta E_p = 1.857 \frac{RT}{\alpha F}$$

Essent α el coeficient de transferència de càrrega i k_s^{ap} la constant cinètica de la transferència electrònica.

Així doncs, estudiant la variació de la posició de les ones a diferents velocitats d'escombrat del potencial podem determinar la cinètica de la transferència electrònica, i en cas de tractar-se d'una transferència electrònica lenta, mitjançant la representació de E_p vs. $\ln v$ podríem trobar el valor del coeficient de transferència de càrrega (α).

En representar els voltamperogrames del nostre sistema a diferents velocitats d'escombrat de potencial no s'aprecia variació en la posició de les ones, fet que ens indica clarament una transferència electrònica ràpida (veure figura 3.5).

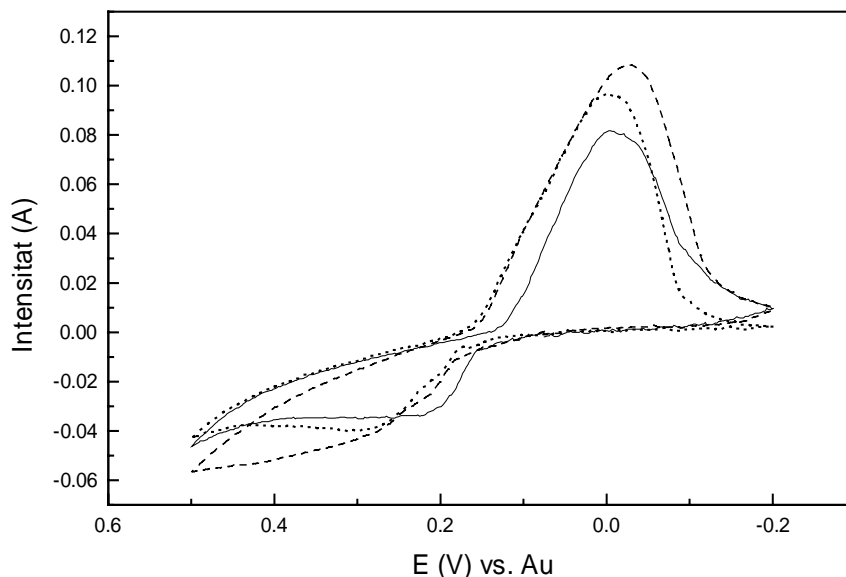


Figura 3. 5 Voltamperometria cíclica d'un elèctrode de Ag en hidròxids fosos a diferents velocitats d'escombrat: A) (—) a 5mV/s, B) (.....) a 10mV/s, C) (-----) a 20mV/s.

Cal notar que aquest model va ser desenvolupat per als processos redox que parteixen d'espècies inicialment en dissolució i que es difonen cap a l'elèctrode. Aquest no és el nostre cas i per tant les conclusions han de ser considerades amb molta cura. Això no obstant podríem considerar que el nostre procés podria tenir lloc amb la difusió relativament ràpida d'ions O^{2-} dins la xarxa de plata metàl·lica, fet que implicaria una interfase mòbil entre la plata i l'òxid corresponent. És en aquest sentit que aquest model ens podria donar informació sobre la cinètica de difusió d'aquesta interfase. D'altra banda, per la forma de la corba del voltamperograma, s'observa que el procés d'oxidació en aquest medi, a diferència del que succeeix en medi aquós, no és autolimitant. Això seria consistent tant amb la major temperatura d'aquest medi, fet que provoca un augment de la velocitat de difusió dels ions O^{2-} a través del dipòsit d'òxid, com amb la diferent naturalesa de l'òxid format.

3.1.2.2 Cronoamperometries i cronopotenciometries

Aquests experiments es varen dur a terme immediatament després d'enregistrar el corresponent voltamperograma.

En tots els casos vàrem realitzar cronoamperometries a potencials propers a 150 mV, sobre l'ona d'oxidació trobada en els voltamperogrames. La durada dels

experiments va variar segons els casos entre 2 hores per als experiments més curts i 70 per als assaigs de creixement de cristalls. Durant l'oxidació apareix un sòlid negre dipositat a sobre de l'elèctrode. En caracteritzar-lo per difracció de RX en pols ens trobem amb un difractograma clarament diferent del dels òxids de plata obtinguts en medi aquós (veure figura 3.11 més endavant). A més a més, els pics no es poden assignar a cap fase ni barreja de fases conegudes (publicada a Powder Diffraction File o a Inorganic Crystal Structure Database). Sembla doncs, que en aquestes condicions de síntesi es forma un nou compost de plata que no s'obté per l'oxidació anòdica d'un elèctrode de plata en dissolució aquosa.

El mateix producte s'obté per cronopotenciometria en aplicar una intensitat constant baixa (-2mA a -4mA) en aquest mateix medi. El potencial al qual s'estabilitza coincideix amb el del de pic observat en el voltamperograma cíclic (150 mV).

3.1.3 Obtenció i caracterització d'un nou òxid de plata

Tal com s'ha vist en l'apartat anterior, en realitzar experiments aplicant un potencial electroquímic de 150 mV a un ànode de plata en una dissolució d'hidròxids fosos de NaOH/KOH s'obté un producte amb un patró de difracció no assignable a cap fase coneguda amb plata (veure fig. 3.11).

Vàrem suposar que la formació d'aquest possible nou òxid de plata podia ser deguda al medi peculiar en què es trobarien els ions Ag^+ formats.

Per tal de confirmar o rebutjar aquesta hipòtesi vàrem dissenyar un experiment sense l'ús de tècniques electroquímiques que consistia en afegir una sal de Ag(I) a la dissolució dels hidròxids fosos. En afegir AgNO_3 als hidròxids fosos, s'observa la típica descomposició tèrmica dels nitrats amb evolució de vapors nitrosos, i l'aparició immediata d'un precipitat negre. Analitzant per difracció de RX aquest precipitat després de 5 minuts d'haver afegit la sal de plata als hidròxids fosos, detectem que es tracta d'una barreja de Ag_2O i Ag. Això no obstant, el mateix experiment dóna lloc a la formació del nou òxid de plata si el temps de reacció és més llarg (24 - 48h).

L'inconvenient que té aquest mètode de preparació, que consisteix únicament en una precipitació en medi bàsic, front al mètode electroquímic s'observa clarament en els difractogrames (veure punt 3.1.3.5). En els productes de reacció obtinguts per simple precipitació existeix una proporció elevada de plata metàl·lica, derivada de la descomposició tèrmica dels òxids de plata corresponents. Això en el cas de les tècniques electroquímiques ve compensat per un potencial electroquímic oxidant que afavoreix la formació d'òxids vers el metall en l'ànode.

Amb l'objectiu d'intentar aconseguir una fase de més elevada pureza utilitzant el mètode de la precipitació en hidròxids fosos, vàrem fer la mateixa reacció partint de sals de plata però acompanyada de l'aplicació d'un potencial electroquímic. Vam emprar un ànode de platí per tal de reoxidar la possible plata formada per descomposició tèrmica, de forma que tot el sòlid obtingut a l'entorn d'aquest estigues exempt de plata metàl·lica. S'aconsegueix així una disminució de la concentració de plata metàl·lica entorn l'electrode de treball, però no s'evita la seva presència.

3.1.3.1 Anàlisi termogravimètrica

Es van realitzar anàlisi termogravimètriques en atmosfera reductora d'Ar/H₂ (5% v.v.) dels productes obtinguts tant amb el mètode de precipitació en hidròxids fosos com electroquímicament. El programa de temperatura fet servir en totes les anàlisis ha estat el mateix, i és l'indicat a la següent figura.

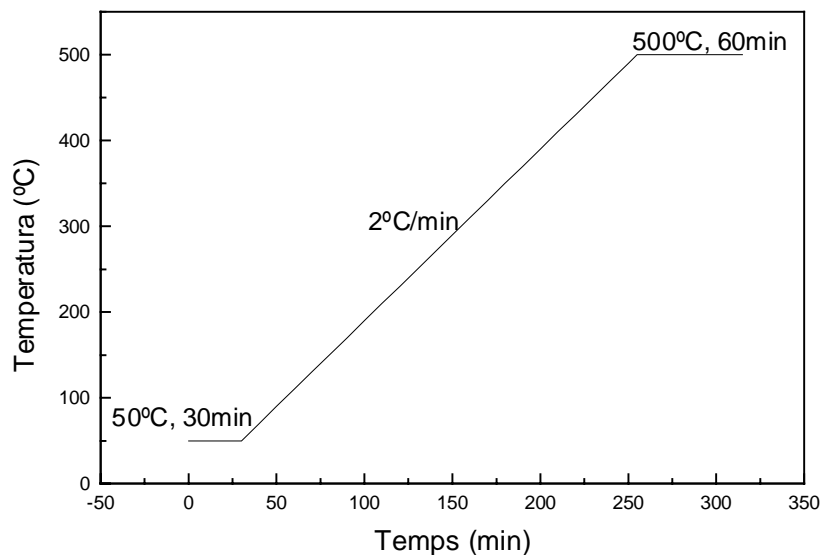


Figura 3. 6 Programa de temperatura utilitzat en l'anàlisi termogravimètrica de les mostres d'òxid de plata.

Els resultats, es mostren a la figura 3.7, i indiquen una pèrdua de pes al voltant de 100°C d'un 7.18% en massa per la mostra sintetitzada electroquímicament, i d'un 6.14% per la sintetitzada químicament. Aquesta diferència de pes entre ambdós sòlids és coherent amb la presència d'impureses de plata metàl·lica en la mostra sintetitzada químicament. A més s'observen diferències en la forma de la corba obtinguda en ambdós casos.

Les pèrdues de pes són properes a 6.9%, que és el percentatge d'oxigen en l'òxid Ag_2O .

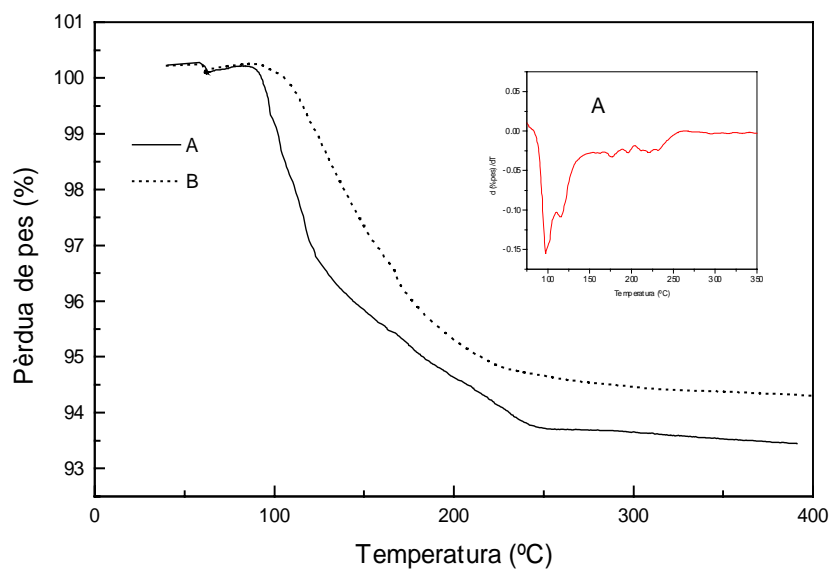


Figura 3. 7 Termogrames de les mostres del nou òxid de plata en atmòsfera dinàmica d'Ar/H₂ (5% v.v). A) mostra sintetitzada electroquímicament, B) mostra sintetitzada químicament.

Amb finalitats comparatives, presentem el termograma corresponent a una mostra comercial d'Ag₂O (Aldrich, 99.99+%).

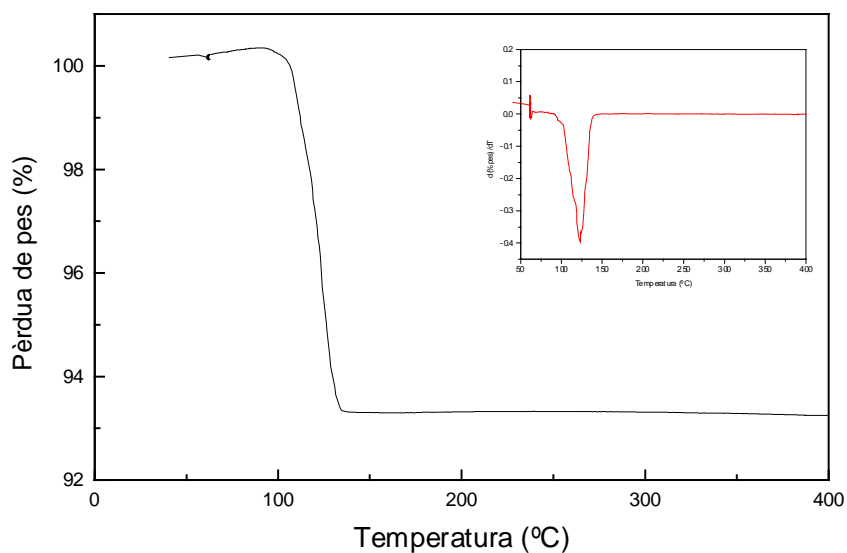


Figura 3. 8 Termograma del Ag₂O comercial en atmosfera d'Ar/H₂(5% v.v).

Caldria remarcar la diferència entre els processos de pèrdua d'oxigen en l'òxid Ag_2O i en el nou òxid de plata sintetitzat. A part de la diferència en les temperatures a què es dona el procés de la pèrdua de pes entre els dos òxids, també s'observa una gran diferència en la forma de la corba obtinguda. En el nou òxid s'observen dos processos de pèrdua de pes, que es manifesten amb un canvi de pendent de la corba en el procés de pèrdua.

En ambdós casos en analitzar el residu obtingut després de la termogravimetria per difracció de raigs X en pols, només s'ha detectat la presència de plata metàl·lica, la qual cosa ens permet una associació inambigua entre la pèrdua de pes i el contingut d'anions de les mostres.

3.1.3.2 Anàlisi química per absorció atòmica

El contingut de plata va ser determinat mitjançant absorció atòmica. L'anàlisi va ser efectuada per duplicat per una mostra sintetitzada per oxidació d'un ànode de plata. Es va analitzar també el contingut de potassi donades les sospites que teníem de la possible presència d'aquest catió en el producte final (veure EDX). Els resultats obtinguts s'inclouen en la següent taula.

Taula 3. 1 Resultats de les anàlisis de Ag i K per absorció i emissió atòmica respectivament d'una mostra obtinguda per oxidació electroquímica d'un ànode de plata.

METALL	BLANC	MOSTRA	
Ag	<0.03ppm	83.8%	(252ppm (s=0.1)) ^a
K	0.12ppm	0.1% ^b	(0.42ppm (s=0.01)) ^a

a.- valors promig dels dos duplicats amb indicació de la desviació estàndard. b.- calculat amb subtracció de la concentració en el blanc.

En primer lloc cal destacar la mínima quantitat de potassi detectada a la mostra, que ens porta a concloure que el potassi no forma part de l'estructura de l'òxid. Podem considerar que la quantitat trobada és compatible amb restes del dissolvent emprat en la reacció.

La concentració de plata trobada en les anàlisis ens porta a un contingut d'un 83.8% de Ag.

Si suposem que l'únic metall present en la mostra és la plata (tal com sembla per les anàlisis de potassi i d' EDX que presentem més endavant), aquest resultat ens portaria a un tant per cent d'oxigen per diferència del 16.2%. Això correspondria a una estequiometria Ag_3O_4 , que implicaria una descripció formal de l'òxid com a $Ag(I)_{0.5}Ag(III)_{2.5}O_4$, és a dir amb l'existència d'una fracció considerable de Ag(III). Aquesta hipòtesi no és raonable per les mostres preparades per precipitació àcid-base, ja que en aquest cas en no haver-ne una font oxidant externa, l'oxidació d'aquest metall no seria previsible. A més a més, com ja hem mostrat en el punt 3.1.3.1. d'aquest capítol, només s'observa per termogravimetria una pèrdua del 7.2% del pes.

La combinació dels resultats de l'anàlisi termogravimètrica (percentatge d'oxigen del 7.18%) i l'anàlisi per absorció atòmica (percentatge de plata del 83.8%) ens indiquen una relació molar experimental Ag/O de 1.73/1. Aquesta estequiometria seria consistent amb una formulació $Ag^{I}_{1.6}Ag^{III}_{0.13}O$ o bé, considerant la possibilitat de presència de peròxids o superòxids, $Ag^{I}_{1.73}O^{I}_{0.27}O^{II}_{0.73}$ o $Ag^{I}_{1.73}O^{-0.5}_{0.18}O^{II}_{0.82}$.

Tanmateix, tenint en compte els percentatges de plata i d'oxigen, no arribem a un total del 100%, manca un 9.02% i per tant s'hauria de suposar la presència d'algun/s altre/s element/s en el sòlid analitzat. Segons això la hipòtesi més raonable seria la de l'existència d'impureses. Caldria doncs analitzar què hi ha en aquest sòlid a part de plata i oxigen i si aquests hipotètics elements es troben formant part del compost o, com sembla més plausible, es troben en forma d'impuresa externa. D'entre els contaminants possibles, podríem pensar en carbonats o hidròxids. Les anàlisis de IR destarten la presència de hidròxids i semblen mostrar la presència de carbonats, si bé l'existència d'aquest anió en la mostra no sembla raonable, ja que el Ag_2CO_3 descomposa a 275°C, i per tant els carbonats s'haurien de perdre en les anàlisis termogravimètriques, fet que comportaria una pèrdua de pes teòrica superior a la trobada. Segons les anàlisis d'absorció atòmica, si hom té en compte la presència de Ag_2CO_3 , aquest s'hauria de trobar en proporció 1.4mols de Ag_2CO_3 per mol de Ag_2O , el que comportaria una pèrdua de pes del 16.2%.

3.1.3.3. Anàlisi d'energia dispersiva de raigs X

Els productes obtinguts tant amb mètodes químics com electroquímics van ser analitzats per espectroscòpia d'energia dispersiva de RX en un microscopi electrònic de transmissió a 120kV amb una anàlisi rutinària d'uns 20 microcristalls per cada mostra.

Un espectre representatiu d'aquestes anàlisis es troba a la figura 3.9.

En aquest s'observa la presència majoritària de la plata. S'observen també els pics de coure i alumini corresponents respectivament al portamostres i a la reixeta. Els espectres obtinguts per a tots els cristall presenten essencialment els mateixos pics. Tanmateix hi ha un parell de complicacions pel que fa a possibles línies de potassi i sodi.

La posició dels pics $K_{\alpha 1}$ i $K_{\alpha 2}$ del potassi surten just en l'espatlla del pic $L_{\beta 1}$ de la plata, i per tant són difícils de discernir, tanmateix, la seva absència queda confirmada per les anàlisis d'emissió atòmica (veure punt 3.1.3.2).

D'altra banda en algun dels cristalls analitzats s'observa un pic molt feble que es podria assignar a la línia K_{α} i $K_{\beta 1}$ del sodi, però en tot cas, aquest catió estaria en forma d'impuresa molt minoritària.

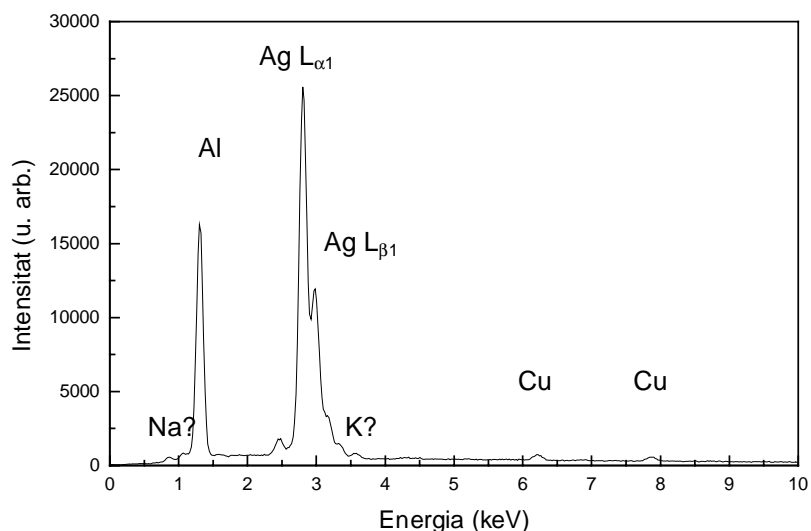


Figura 3. 9 Espectre d'energia dispersiva de raigs X per una mostra del nou òxid de plata.

3.1.3.4 Microscopia òptica i electrònica

La mostra va ser observada mitjançant els microscopis òptic i electrònic de transmissió. En aquest darrer cas es va intentar també l'estudi per difracció d'electrons. Malgrat que els cristalls difractaven adequadament, la descomposició dels mateixos durant el procés d'anàlisi va fer impossible la recollida de suficients dades per a extreure'n cap informació cristal·logràfica.

En el microscopi òptic els cristalls presenten una morfologia en forma d'agulles. Una anàlisi més acurada d'aquests en el TEM, revela que en realitat es tracta de microcristalls en forma de regle (amb dimensions $x < y \ll z$). Mitjançant microscopia òptica s'observa que els cristalls tenen color negre i una brillantor metàl·lica. En la figura següent es presenta una fotografia de microscopia òptica de la mostra.

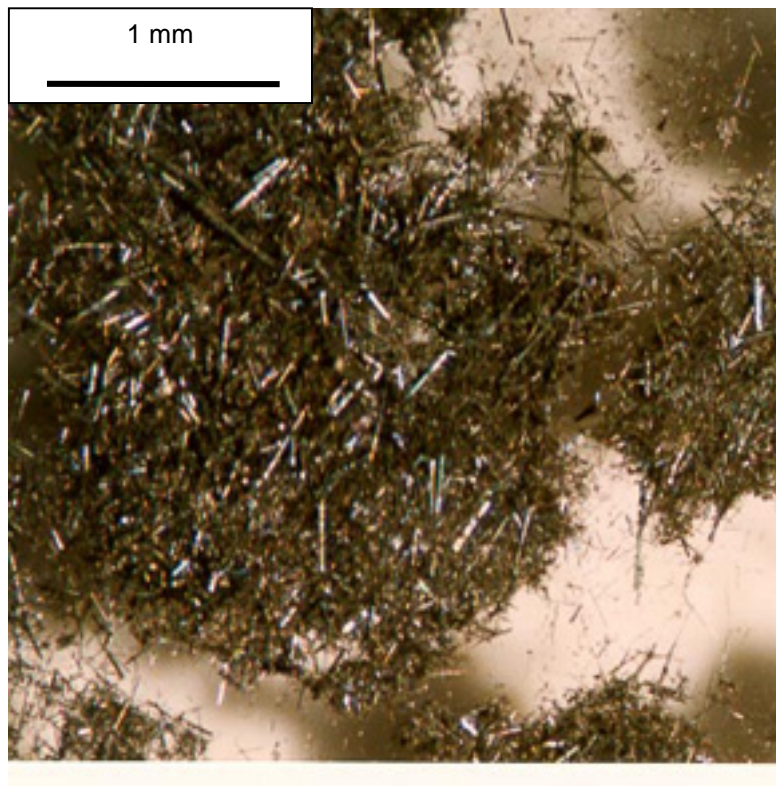


Figura 3. 10 Fotografia de microscopia òptica dels cristalls del nou òxid de plata obtingut.

3.1.3.5 Difracció de RX de pols

Aquesta tècnica ha estat emprada com a tècnica de rutina per a l'anàlisi de cada síntesi realitzada. Com s'ha esmentat anteriorment va ser aquesta tècnica la que ens va permetre la identificació d'una nova fase, per comparació del difractograma experimental amb els que apareixen a la base de dades del Powder Diffraction File.

Els difractogrames obtinguts per als dos tipus de productes, el sintetitzat per precipitació en hidròxids fosos i el sintetitzat per mètodes electroquímics a partir de plata metàl·lica, presenten certes diferències, com es mostra a la figura 3.11.

El producte sintetitzat per precipitació conté Ag_2O i plata metàl·lica (aquesta darrera observable a simple vista).

El producte obtingut amb mètodes electroquímics presenta una major cristal·linitat, que es manifesta en una intensitat dels pics molt més elevada que en l'altre sòlid. Aquesta és la causa de que en el producte sintetitzat per precipitació no s'observin els pics de més baixa intensitat que sí que s'observen en el producte d'oxidació anòdica de la plata.

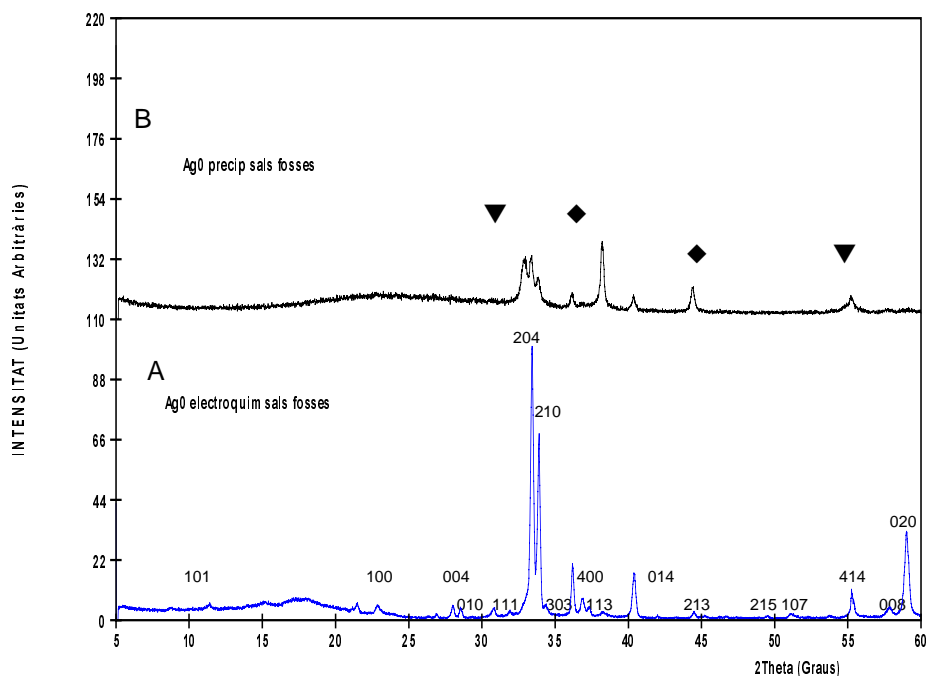


Figura 3. 11 Comparació dels difractogrames de RX de pols de la mostra d'òxid de plata sintetitzada per mètodes químics (A) i per mètodes electroquímics (B). Els pics assenyalats indiquen la presència de plata metàl·lica (◆, PDF Number 040783) i d'Ag₂O (▼, PDF Number 411104). La indexació de pics correspon a la cel·la a=3.124(1)Å b= 12.787 (2)Å c=9.956 (2)Å i grup espacial Pnc2.

3.1.3.6 Difracció de RX de monocristall

El nou òxid de plata s'obté en els hidròxids fosos en forma d'un sòlid cristal·lí tant si es prepara a partir d'ànodes de plata com per precipitació àcid-base. En ambdós casos el sòlid està format per agregats de petits monocristalls. Els millors monocristalls que finalment van ser emprats per l'estudi de difracció van ser obtinguts pel mètode de la precipitació en hidròxids fosos (afegint 0.5g de AgNO₃ als 20g de hidròxids fosos). El cristall utilitzat tenia forma de regle i unes dimensions mesurables de 0.625mm x 0.05mm.

Prèviament a la recollida de dades es va procedir a centrar el cristall i a determinar la seva cel·la unitat a partir de 25 reflexions mesurades a angles relativament elevats.

Els paràmetres de cel·la preliminars trobats s'indiquen a la taula 3.2:

Taula 3. 2 Paràmetres de cel·la trobats per difracció de raigs X de monocristall del nou òxid de plata.

Volum de cel·la = 397.7(2) Å ³	Xarxa: Ròmbica C
$a=3.124(1)\text{Å}$ $b=9.956(2)\text{Å}$ $c=12.787(2)\text{Å}$ $\alpha=90.02(2)^\circ$ $\beta=90.05(2)^\circ$ $\gamma=90.01(2)^\circ$	

A partir de les reflexions mesurades, deduïm les següents extincions sistemàtiques:

Taula 3. 3 Extincions sistemàtiques deduïdes a partir de les reflexions mesurades per difracció de raigs X de monocristall en el nou òxid de plata.

h k l	extincions sistemàtiques
h 0 0	No hi ha dades suficients
0 k 0	$k = 2n + 1$
0 0 l	$l = 2n + 1$
0 k l	$k + l = 2n + 1$
h 0 l	$l = 2n + 1$ *
h k 0	$k = 2n + 1$
h k l	$k + l = 2n + 1$ *

* Extincions sistemàtiques dubtoses. Algunes reflexions febles podrien estar presents i representar un problema de pseudosimetria.

Tenint en compte totes aquestes extincions sistemàtiques, la simetria del cristall quedaria restringida als següents grups: A222, Amm2, Ammm, considerant les extincions sistemàtiques dubtoses com aplicables o Pn2b i Pnmb en cas contrari.

La resolució de l'estructura es va fer per mètodes directes, amb el programa SHELXS-86 i els afinaments posteriors per mínims quadrats mitjançant el programa

SHELX 76. L'estructura es va resoldre inicialment en el grup espacial Pmna (nº53, denominació convencional en les Taules de Cristal·lografia del grup Pnmb). Aquest canvi va requerir l'aplicació de la següent matriu de conversió per les dades:

$$\begin{pmatrix} h' \\ k' \\ l' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 010 \\ 100 \\ 001 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}$$

Els resultats dels mètodes directes ens van permetre identificar la posició d'un primer àtom de plata. Mitjançant successius afinaments per mínims quadrats vam poder localitzar àtoms de plata addicionals, així com centres de densitat electrònica que assignem tentativament a àtoms d'oxigen. Aquesta sèrie d'afinaments va arribar a valors de R d'un 12%. Això no obstant, ja en aquest punt semblava evident que el model estructural no era del tot satisfactori: es donaven separacions massa curtes entre els àtoms, així com una coordinació estranya pels àtoms de plata.

Després d'aquest primer intent se'n van fer d'altres per a afinar l'estructura en d'altres possibles grups espacials. Els millors resultats des del punt de vista de la bondat d'ajust, es van obtenir en el grup espacial Pnc2 (R=0.080, R_w=0.081). Tanmateix, en cap cas hem pogut concloure amb un model estructural plenament satisfactori des d'un punt de vista químic.

Aquest valor de R, relativament baix, ens indica que molt probablement la posició dels àtoms de plata en la cel·la unitat és correcta però el model estructural no arriba a ser totalment adient. En aquest moment la conclusió més plausible és la d'existència d'un problema de maclatge o de pseudosimetria que ens ha impedit extreure la posició correcta d'alguns dels àtoms (en especial els d'oxígens). La nostra hipòtesi actual contempla la possibilitat d'una cel·la doble en la direcció a, possibilitat que estudiarem en un futur proper.

3.1.4 Oxidació d'un ànode de plata en presència de coure en dissolució

Per tal d'aconseguir el nostre propòsit inicial de sintetitzar un òxid mixt de coure i plata vam decidir de provar d'afegir coure (II) dissolt en els hidròxids fosos i generar in situ la plata mitjançant l'oxidació anòdica d'una placa de plata.

Vam preparar els 20g de hidròxids fosos i després d'haver-los mantingut a 185°C durant 12 hores vam afegir 0.02g CuO a la dissolució. Aquesta concentració correspon aproximadament a la màxima solubilitat d'aquest compost en els hidròxids fosos. Els experiments es completaven amb un ànode de plata de 1cm² tal com s'indica al capítol de Tècniques Experimentals. Hem realitzat diferents assaigs en els que apliquem un voltatge entorn als 150mV, segons el potencial de pic observat en els voltamperogrames realitzats prèviament a la reacció, durant un període de temps que varia entre 3.5 i 66 hores.

En tots els casos s'obté un sòlid dipositat a sobre de l'elèctrode de plata. L'anàlisi per EDX d'aquest sòlid mostra la presència de plata i l'absència de coure. El patró de difracció de RX en pols que presenta aquesta mostra és idèntic a l'obtingut sense l'addició de la sal de coure (veure figura 3.12).

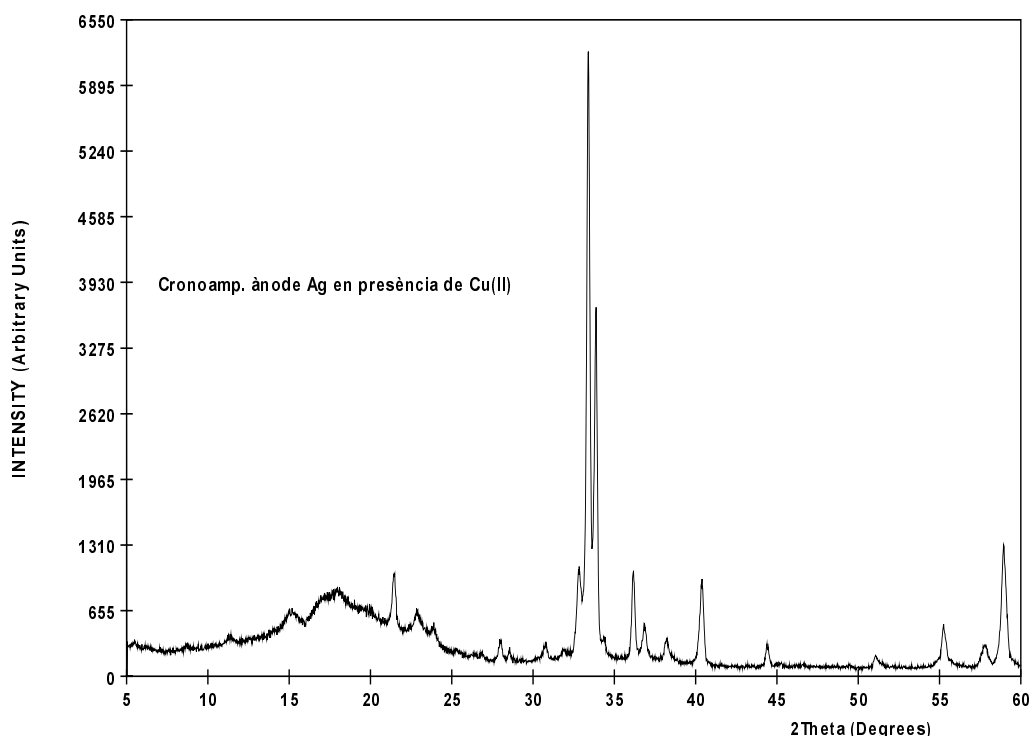


Figura 3. 12 Difractograma en pols de RX d'una mostra sintetitzada mitjançant una cronoamperometria d'un ànode de plata en presència de Cu(II) en els hidròxids fosos.

Així, és clar que en lloc de l'òxid de coure i plata que buscàvem, en aquestes condicions es forma el mateix nou òxid de plata descrit a l'apartat anterior, degut probablement a factors cinètics. La ràpida formació de l'òxid de plata en la superfície de l'elèctrode evita la coprecipitació àcid-base dels dos cations.

3.2 ESTUDI DE L'OXIDACIÓ ANÒDICA DEL COURE

Com en el cas de la plata, i de forma paral·lela, vam estudiar el comportament electroquímic del coure tant en medi aquós com en hidròxids fosos. D'altra banda i per intentar aconseguir el nostre propòsit de sintetitzar un òxid de coure i plata, vàrem combinar la producció de coure en solució electroquímicament amb la presència de plata dissolta en els hidròxids fosos.

3.2.1 Estudis en medi aquós

Per començar els estudis electroquímics del coure vam realitzar experiments de voltamperometria cíclica en dissolució aquosa fent servir com a electròlit NaOH en concentracions de 1 a 3 M. Un voltamperograma típic obtingut s'inclou a la següent figura.

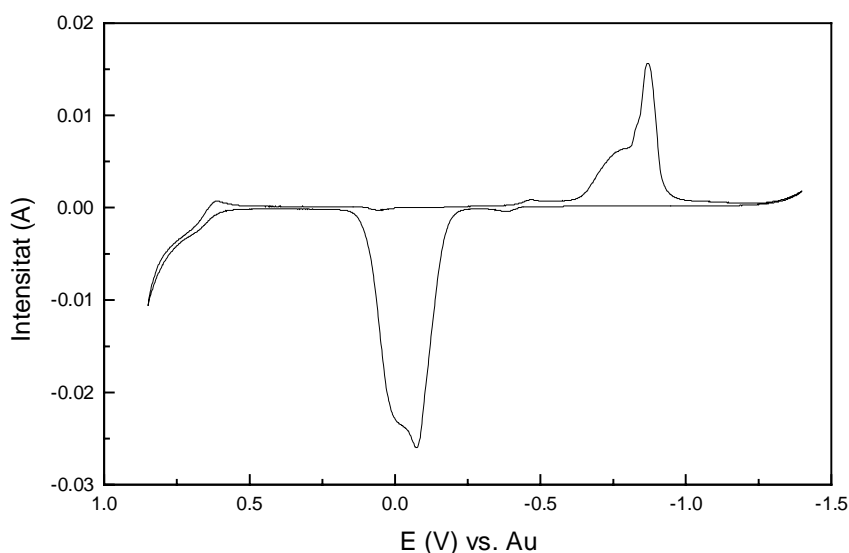


Figura 3. 13 Voltamperometria cíclica d'un elèctrode de coure en NaOH 3M. Velocitat d'escombrat 20mV/s. Potencial inicial:-0.44V.

Aquest voltamperograma s'ha dut a terme començant a un potencial de -0.44V i escombrant-lo fins a un potencial oxidant de 0.8V, continuant després amb el corresponent escombrat cap a potencials reductors.

Durant l'oxidació s'observa una primera ona molt intensa i que sovint es mostra desdoblada en dos processos. Aquest voltamperograma cíclic és semblant als publicats prèviament ⁴⁸. L'ona obtinguda entorn a 0 Volts s'assigna a l'oxidació de Cu metàl·lic a Cu(II) que normalment té lloc en un únic procés, però per al que nosaltres proposem la possibilitat d'un procés intermedi de formació de Cu(I). En qualsevol cas no es tracta d'un procés de dissolució sinó de formació d'òxids.

A un potencial al voltant dels 600mV s'observa una altra ona molt més feble, assignable al procés redox d'oxidació a Cu(III) per comparació amb els resultats obtinguts en hidròxids fosos (veure punt següent d'aquest capítol). Malgrat que s'han intentat dur a terme reaccions a aquest potencial per caracteritzar el compost no ha estat possible, probablement per la seva inestabilitat en medi aquós.

Tots aquests processos d'oxidació tenen associades les corresponents ones de reducció, indicant la seva reversibilitat, malgrat que en el cas del procés redox Cu(II)/Cu⁰ la diferència de gairebé 1 Volt indica un procés molt polaritzat.

3.2.2 Estudis en hidròxids fosos

Fent servir els hidròxids fosos de NaOH/KOH com a dissolvent vam fer estudis voltamperomètrics tant d'elèctrodes de coure metàl·lic, com de dissolucions de Cu(II). La cel·la feta servir va ser la descrita en la fig. 2.3 del capítol de tècniques experimentals, amb un elèctrode de plata com a elèctrode de referència.

3.2.2.1 Estudis de voltamperometria cíclica

La figura 3.14 mostra un exemple d'un voltamperograma cíclic típic obtingut per un elèctrode de coure en hidròxids fosos. En ell, es distingeixen tres processos redox molt polaritzats però reversibles.

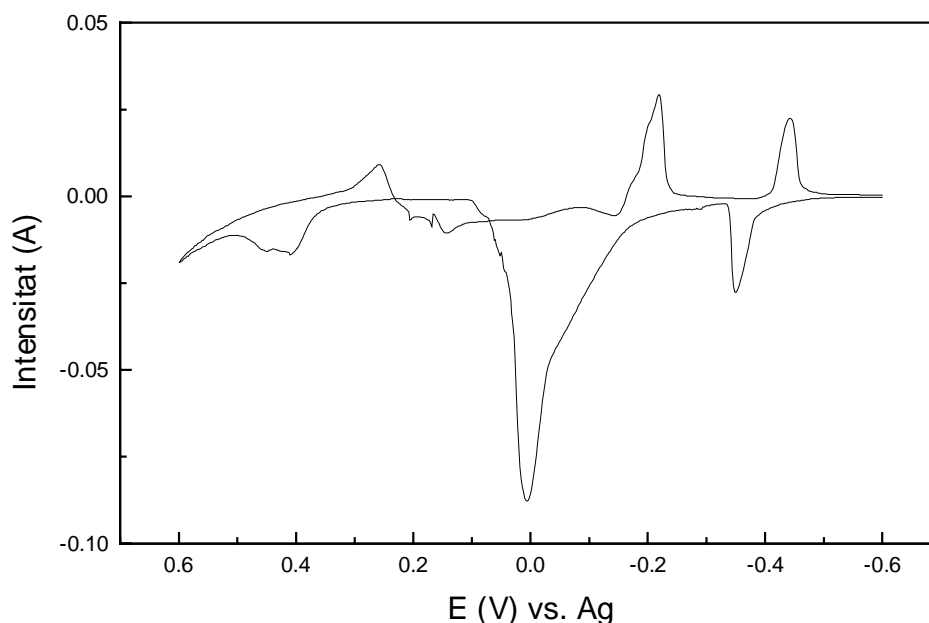


Figura 3. 14 Voltamperometria cíclica d'un elèctrode de coure metàl·lic en un flux de NaOH/KOH. Velocitat d'escombrat = 5mV/s.

Una inspecció visual del sistema durant els successius processos d'oxidació mostra la deposició d'un sòlid negre en l'elèctrode de coure en el primer pas d'oxidació (que correspon probablement al pas de Cu(0) a Cu(I)). Coincidint amb la segona ona d'oxidació, es produeix la dissolució d'aquest sòlid amb la conseqüent formació de Cu(II) dissolt, que es manifesta pel color blau que adquireix la dissolució al voltant de l'elèctrode. En el tercer procés d'oxidació es torna a formar un dipòsit en l'ànode. Aquest sòlid correspon a l'òxid ternari NaCuO_2 , caracteritzat mitjançant difracció de raigs X de pols, en el que el coure es troba com Cu(III). No es coneixen òxids binaris de coure en aquest estat d'oxidació, i tan sols es troba estabilitzat en combinació amb metalls alcalins ⁴⁹.

Cal remarcar que durant els corresponents processos de reducció s'observen les reaccions inverses a les anteriorment esmentades.

En aquest cas també hem estudiat la possible relació entre els potencials de pic observats i la velocitat d'escombrat en el voltamperograma. Al igual que en el cas de la plata, cap de les posicions dels pics depèn de la velocitat d'escombrat.

En comparar aquest voltamperograma amb l'obtingut en medi aquós (punt 3.2.2.1) s'observen força diferències. En hidròxids fosos els potencials als quals es donen els diferents processos redox es troben molt més separats. D'altra banda aquest medi també és molt més útil a l'hora de preparar òxids amb estats d'oxidació elevats. Una cronoamperometria a un potencial per sobre de 500mV, que no és un potencial massa oxidant, és suficient per obtenir NaCuO_2 . De fet és aquest medi l'escollit per algun autor com a medi de síntesi d'aquest compost ⁵⁰.

3.2.3 Oxidació d'un ànode de coure en presència de plata en dissolució

Per tal d'aconseguir sintetitzar l'òxid mixt de coure i plata varem intentar també la combinació de l'oxidació anòdica del coure en hidròxids fosos amb la presència d'ions de plata en dissolució.

En afegir 0.2g de AgNO_3 a la dissolució d'hidròxids fosos, a part d'observar-se l'evolució de vapors nitrosos, precipita un sòlid negre (l'òxid de plata que ja vam descriure en la secció 3.1 d'aquest capítol) i la dissolució és torna blava. D'aquest fet se'n poden extreure diverses conclusions: i) els nitrats descomponen tèrmicament a la temperatura de treball; ii) la formació d'un compost de plata sòlid en afegir plata a la dissolució farà difícil la possible combinació del coure i la plata per formar un nou compost; iii) existeix un procés redox espontani que oxida el coure metàl·lic a Cu(II) , ja que no cal passar corrent per obtenir el color blau a la dissolució. Possiblement l'oxidant podrien ser els nitrats provinents de la sal de plata afegida.

La dificultat es confirma, pel fet que en realitzar una cronoamperometria durant 17 hores a un potencial adequat per oxidar el Cu^0 a Cu^{2+} i analitzar per difracció de RX en pols el dipòsit obtingut en l'elèctrode de treball observem la presència majoritària de CuO (tenorita) i NaCuO_2 .

Fet que ens permet concloure que aquest mètode sintètic, donada la insolubilitat inicial de la Ag(I) en els hidròxids fosos, no és adequat per la formació d'un òxid mixt de coure i plata.

3.3 CONCLUSIONS

En aquest capítol hem presentat l'estudi i caracterització dels processos d'oxidació d'ànodes de coure i plata en dissolució aquosa i en hidròxids fosos. Els mateixos òxids coneguts que es poden aïllar en dissolucions aquoses bàsiques s'obtenen també en hidròxids fosos (Cu_2O , CuO , Ag_2O i AgO). Tanmateix, el contrari no succeeix. Tant en el cas del coure com en el de la plata ha estat possible l'obtenció de fases estables en hidròxids fosos, que no s'han pogut obtenir en medi aquós (NaCuO_2 en el cas de l'oxidació de Cu i el nou òxid de plata en l'altre cas). Aquests resultats confirmen la possible aplicació dels hidròxids fosos com a medi adient per a l'obtenció de nous materials basats en òxids de metalls de transició. D'altra banda, s'observa que el comportament redox d'aquests metalls és diferent en ambdós medis (potencials, polarització, resolució de processos redox, etc.). Els nostres estudis de voltamperometria cíclica en hidròxids fosos ens han permès concloure que la transferència electrònica per l'oxidació-reducció d'ambdós metalls és ràpida, donada la variació de la posició de les ones redox amb la velocitat d'escombrat.

En general, la combinació de processos d'oxidació anòdica i coprecipitació àcid-base, és a dir, l'oxidació electroquímica d'un metall en presència d'ions d'un altre metall, no condueix a l'obtenció d'òxids mixts. Aquest fet podria estar relacionat amb factors cinètics: la ràpida oxidació superficial de l'elèctrode, consistent amb la difusió d'ions oxídics (envers a la dissolució i posterior coprecipitació d'ions) dona lloc a recubriments d'òxids del mateix metall.

Finalment, voldríem remarcar que la peculiaritat del medi en hidròxids fosos ens ha permès l'aïllament d'un nou òxid de plata, la composició i estructura del qual estan en fase d'estudi.