

Síntesis y Caracterización de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, el primer óxido de cobre y plata

E. M. TEJADA-ROSALES, M.R. PALACÍN y P. GÓMEZ-ROMERO

Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC), Campus UAB, E-08193 Bellaterra, Barcelona. España

A pesar de las similitudes cristaloquímicas entre los iones de cobre y los de plata, no existe ningún óxido mixto de cobre y plata ni natural ni sintético. En este trabajo se presenta la síntesis a bajas temperaturas del primer óxido mixto de cobre y plata, de fórmula $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ (tetragonal, $a=5.8857(3)\text{Å}$, $c=10.6868(7)\text{Å}$, grupo espacial I41/amd, $Z=4$). Este óxido posee una estabilidad térmica superior a los correspondientes óxidos de cobre y de plata. Contiene cadenas de iones Cu(II) cuadrado-planos que alternan con cadenas en zig-zag de Ag(I) con coordinación lineal.

Palabras clave: Cobre, oxígeno, plata, estructuras estado-sólido, superconductores.

Synthesis and Characterization of $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, the first silver copper oxide.

Despite the crystal-chemical similarities between copper and silver ions, there is no known silver copper oxide, neither natural nor synthetic. In this work, we present the synthesis at room-temperature of the first silver copper oxide of formula $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ (tetragonal, $a=5.8857(3)\text{Å}$, $c=10.6868(7)\text{Å}$, space group I41/amd, $Z=4$). It should be noted that the thermal stability of this new oxide is enhanced with respect to Ag_2O or even CuO . The structure consists of alternating chains of edge-sharing square planar Cu(II) and zigzag chains of linearly coordinated Ag(I) ions.

Key words: Copper, oxygen, silver, solid-state structures, superconductors.

1. INTRODUCCIÓN

Después del descubrimiento de los cupratos de mercurio superconductores (1, 2), la sustitución del mercurio por plata parecía en principio una buena alternativa para la obtención de materiales menos tóxicos. La búsqueda de superconductores basados en plata se ha desarrollado en laboratorios de todo el mundo sin demasiado éxito y ha implicado el uso de técnicas de síntesis bajo presiones elevadas de oxígeno (3), dada la baja estabilidad de los óxidos de plata en general (4). Pero en realidad no existe ningún precedente de óxidos mixtos de cobre y plata (ni sintético ni natural) que pudiera aportar una valiosa experiencia química y estructural. Por ello el primer objetivo básico de nuestro trabajo se ha centrado en la obtención de óxidos ternarios de dichos metales. Dicho objetivo se ha conseguido mediante la utilización de técnicas de bajas temperaturas para evitar la descomposición de los óxidos de Ag, como alternativa al uso de altas presiones de oxígeno(5, 6).

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Síntesis de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.77g, 3.2mmoles) (Merck, p.a. 99.5%) y AgNO_3 (0.52g, 3.1mmoles) (Panreac, p.a., 99.98%) se disuelven en 2ml de agua desionizada. Se añaden con rápida agitación 4ml de una disolución acuosa de NaOH 3M (hasta pH básico). Se forma un precipitado verde oscuro que dejamos envejecer durante 8 horas en la disolución. Posteriormente filtramos

dicho precipitado, lavamos con agua desionizada hasta pH neutro y dejamos secar al aire. Alternativamente, el precipitado se puede filtrar sin dejar envejecer y calentar en aire a temperaturas entre 60 y 170°C durante 12 horas para dar cuantitativamente el óxido $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$. Este sólido también se puede obtener en forma de microcristales por cristalización en un fundido de NaOH/KOH (eutéctico con relación molar 1:1). Sin embargo, hasta el momento los cristales obtenidos no han sido de calidad o tamaño suficiente para difracción de RX de monocristal.

2.2. Instrumentación

La estequiometría de Cu y Ag de este óxido se determinó mediante absorción atómica. Para ello, la muestra se disolvió en HNO_3 al 5% y se analizó con un aparato Unicam PU 9200X, utilizando corrección de deuterio. El compuesto se analizó mediante Análisis Termogravimétrico (PERKIN ELMER TGA7) y Análisis Térmico Diferencial (PERKIN ELMER DTA7). Se realizaron experimentos en diferentes atmósferas dinámicas (Ar, Ar/ H_2 (5% v.v.), aire). En todos los casos se aplicó una rampa de calentamiento de 2°C/min. Estos análisis permitieron la caracterización de la estabilidad térmica del compuesto así como la determinación de su contenido de oxígeno (tratamiento en Ar/ H_2). Microanálisis y difracción de electrones se llevaron a cabo en un microscopio electrónico de transmisión JEOL-JEM-1210 con un voltaje de aceleración de 120kV ($\lambda=0.03348\text{Å}$) con portamuestras analítico GATHAN 646 de

doble inclinación y con espectrómetro de dispersión de energía Link modelo QX2000 con una resolución de 138eV. Las muestras para TEM se prepararon depositando el producto molido disperso en n-butanol sobre rejillas de aluminio recubiertas con formvar y carbono. Se realizaron microanálisis mediante EDS de un mínimo de 20 cristales en cada muestra. Los difractogramas de RX se registraron en un difractor Rigaku X-Ray Powder Diffractometer "Rotaflex" Ru-200B, $10 < 2\theta < 90^\circ$, paso 0.02° , radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5418\text{\AA}$). La estructura se afinó mediante el método Rietveld usando el programa Fullprof (7).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Análisis químico

El análisis químico del nuevo compuesto muestra una fórmula $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ (53.4% Ag, 33.0% Cu por Absorción Atómica; 12.4%O por TGA (ver figura 1a). Valores teóricos para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ 55.2% Ag, 32.5% Cu, 12.3%O). Además, mediante el microanálisis con EDS se obtuvo una proporción constante de Cu y Ag en el 99% de los microcristales analizados. Estos resultados combinados de análisis químico, ATG y EDS fueron una primera indicación bien fundamentada del aislamiento del primer óxido mixto de cobre y plata, así como la homogeneidad de la fase obtenida.

3.2. Estructura de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$

El difractograma de RX del óxido en cuestión (véase la figura 2), que no coincide con el de ninguna fase conocida se pudo indexar en el sistema tetragonal ($a=5.89\text{\AA}$, $c=10.7\text{\AA}$), usando el programa TREOR (8). Por otro lado, y mediante la difracción de electrones, se llevó a cabo la reconstrucción de la celda recíproca y la determinación de las extinciones sistemáticas, que son consistentes de forma inambigua con el grupo espacial $I4_1/amd$. En la figura 3 se muestran las fotografías de difracción de los planos base.

La estructura de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ (figura 4) se refinó mediante el método Rietveld, usando la estructura del mineral Paramelaconita (Cu_4O_3) (9, 10) como modelo de partida (ver ajuste en la figura 2). En dicho refinamiento se ajustaron 13 parámetros: el cero del difractor, factor de escala (S), anchura de pico (U, V, W), parámetro de forma de pico pseudo-Voigt (η), parámetros de celda (a, c), coordenadas atómicas (x, y, z) y factores de temperatura isotrópicos (B_{iso}). La tabla I muestra los parámetros atómicos refinados con las correspondientes desviaciones estándar. En la tabla II aparece el resto de parámetros de perfil afinados en el análisis Rietveld. Los parámetros finales de bondad de ajuste correspondientes son: $R=0.0391$, $R_{\text{wp}}=0.0561$, $R_{\text{esperado}}=0.0267$, $\chi^2=4.41$.

La estructura del $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ está formada por cadenas alternadas de cuadrado-planos de CuO_4 que comparten aristas y cadenas en zigzag de Ag en coordinación lineal. La estructura está relacionada con la del PdO (11), pero en el caso de

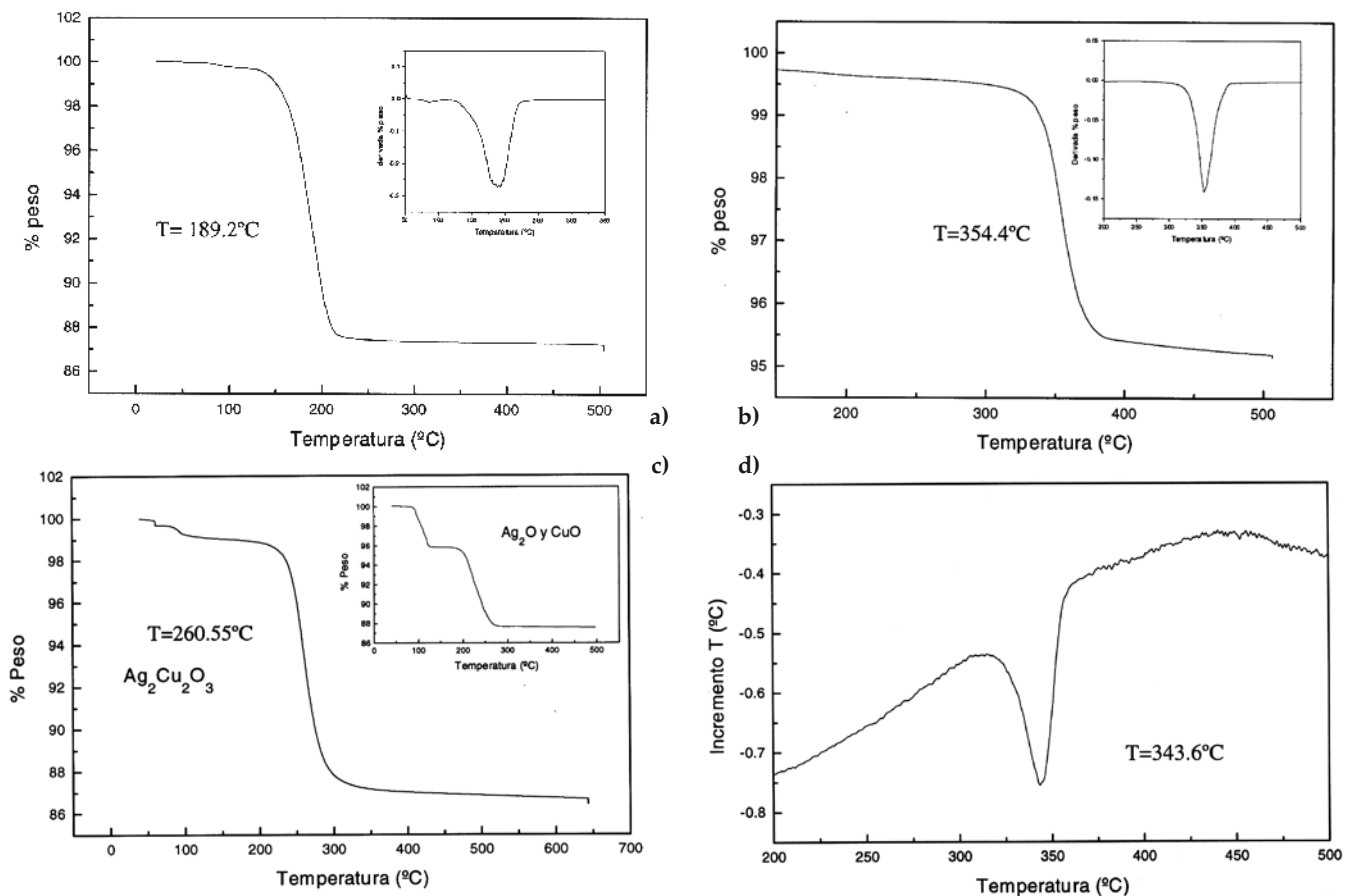


Figura 1. Termogramas de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ a) sintetizado a temperatura ambiente. Atmósfera dinámica de Ar/H_2 (5% v.v.), b) sintetizado a 70°C . Atmósfera dinámica de aire c) sintetizado a 170°C . Atmósfera dinámica de Ar/H_2 (5% v.v.). Comparación con Ag_2O y CuO . d) Análisis térmico diferencial de una muestra de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ sintetizada a temperatura ambiente. Atmósfera dinámica de Ar . Las temperaturas indicadas en las gráficas corresponden al punto de inflexión de la pérdida de peso.

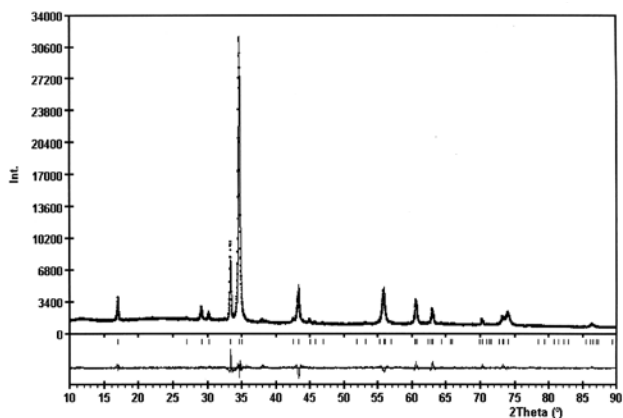


Figura 2. Difractograma y ajuste Rietveld para el nuevo compuesto $Ag_2Cu_2O_3$. Los puntos corresponden a los datos experimentales, la línea continua es el perfil calculado y la línea inferior corresponde a la diferencia entre ambos. Las pequeñas líneas verticales marcan la posición para las reflexiones permitidas. $R=0.0391$, $R_{wp}=0.0561$, $R_{esperado}=0.0267$, $\chi^2=4.41$.

TABLA I. PARÁMETROS ATÓMICOS OBTENIDOS PARA $Ag_2Cu_2O_3$ MEDIANTE EL AJUSTE RIETVELD DE LOS DATOS DE DIFRACCIÓN DE RX EN POLVO. LAS DESVIACIONES ESTÁNDAR SE DAN ENTRE PARÉNTESIS.

ÁTOMO	x	y	z	B_{iso} (Å^2)	OCUPACIÓN (át./celda)
Ag	0.000	0.000	0.000	3.01(7)	2
Cu	0.000	0.000	0.500	2.7(1)	2
O1	0.000	0.250	0.144(1)	2.2(6)	2
O2	0.000	0.250	0.375	1.0(8)	1

TABLA II. PARÁMETROS DE PERFIL REFINADOS EN EL ANÁLISIS RIETVELD DE LA ESTRUCTURA DEL ÓXIDO $Ag_2Cu_2O_3$. A, C: PARÁMETROS DE CELDA, S: FACTOR DE ESCALA, H: PARÁMETRO DE FORMA DE P-VOIGT, U, V, Y W: PARÁMETROS DE ANCHURA DE PICO, ZERO: CORRECCIÓN DEL CERO EN 2θ DEL DIFRACTÓMETRO. ENTRE PARÉNTESIS APARECEN LAS DESVIACIONES ESTÁNDAR.

PARÁMETRO	VALOR AFINADO
a	5.8857(3)
c	10.6868(7)
S	1.155(7) $\cdot 10^{-5}$
h	0.64(1)
U	0.87(4)
V	-0.20(3)
W	0.037(5)
Zero	-0.185(2)

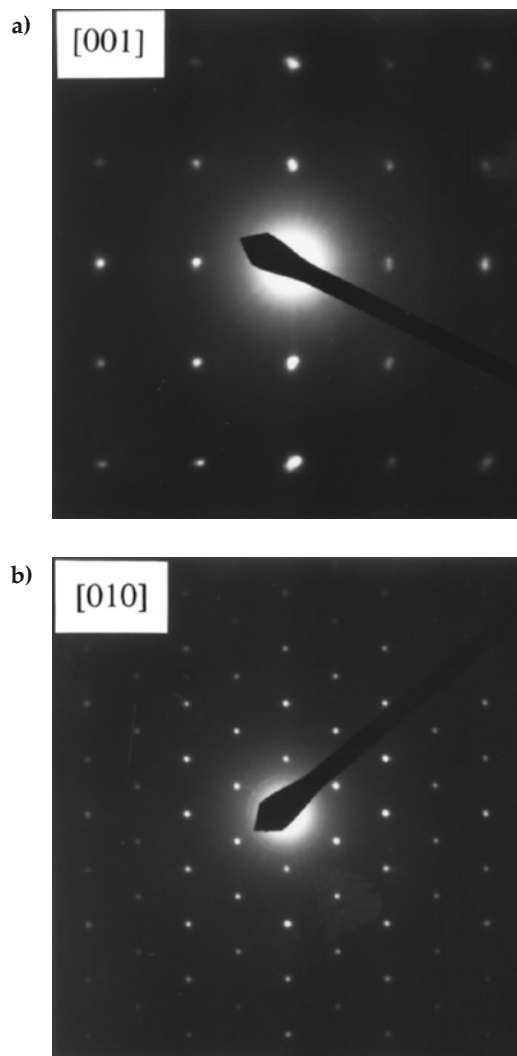


Figura 3. Fotografías de difracción de electrones para los dos planos base del nuevo compuesto $Ag_2Cu_2O_3$.

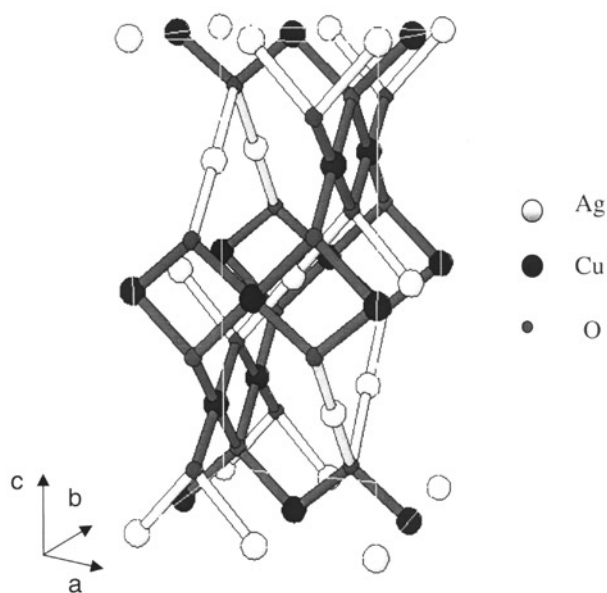


Figura 4. Estructura cristalina del nuevo compuesto $Ag_2Cu_2O_3$, mostrando el contenido de una celda unidad.

TABLA III. A) DISTANCIAS INTERATÓMICAS Y B) ÁNGULOS DE ENLACE OBTENIDOS PARA $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ EN EL AJUSTE RIETVELD.

a) DISTANCIAS INTERATÓMICAS (Å)		b) ÁNGULOS DE ENLACE (°)	
Ag-O1	2.13(1)	O1-Ag-O1	180.0(8)
Cu-O1	1.858(8)	Ag-O1-Ag	87.5(4)
Cu-O2	1.9874(1)	O1-Cu-O1	180.0(8)
Ag...Ag	2.9429(2)	O2-Cu-O2	180.00(1)
	3.3865(1)	O1-Cu-O2	100.1(3)
Cu...Cu	2.9429(2)		79.9(6)
	3.3865(1)	Cu-O2-Cu	95.530(8)
Cu...Ag	2.9429(2)		116.860(8)
	3.3865(1)	Cu-O1-Cu	104.7(4)
		Ag-O1-Cu	116.2(4)

$\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, la plata tiene coordinación lineal, y la alternancia de Cu y Ag provoca un doblado de la celda unidad en las tres direcciones del espacio. La coordinación de los metales es típica de Cu(II) y Ag(I), aunque se dan algunas características únicas. En primer lugar, existen dos tipos de oxígenos diferentes (O1, enlazado a dos átomos de Cu y dos de Ag y O2, enlazado a cuatro átomos de Cu). En la tabla IIIa y IIIb se incluyen respectivamente, las distancias interatómicas y ángulos de enlace más representativos. Los plano-cuadrados de Cu(II) sufren una distorsión rómbica, con un enlace corto Cu-O1 de 1.858(8) Å y uno largo Cu-O2 de 1.9874(1) Å. Por otro lado, la distancia Ag-O1 en este compuesto (2.13(1) Å) es más larga que la que se encuentra en óxidos de plata análogos (2.02-2.04 Å) (11). Este desplazamiento del oxígeno O1 hacia el Cu(II), y alejándose de la Ag(I) es fácil de entender desde un punto de vista iónico y sería el que podría explicar la mayor estabilidad térmica del $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ con respecto al Ag_2O que se cita a continuación.

3.3. Estabilidad térmica

En las figuras 1a y 1c aparecen los termogramas en atmósfera dinámica de Ar/ H_2 (5% v.v.) de una muestra sintetizada a temperatura ambiente y tratada a 170°C respectivamente. El mismo análisis en atmósfera dinámica de aire se presenta en la figura 1b para una muestra tratada a 70°C. La figura 1d muestra el análisis térmico diferencial para la muestra sintetizada a temperatura ambiente llevado a cabo en Ar. La temperatura de descomposición cambia al variar el carácter reductor de la atmósfera utilizada como cabría esperar. Por otro lado las muestras sintetizadas a temperaturas superiores poseen una mayor estabilidad térmica. No obstante en todas ellas el nuevo

óxido tiene una estabilidad térmica superior a los óxidos Ag_2O , e incluso al CuO (en Ar/ H_2) para las muestras tratadas térmicamente (ver fig. 1c). La causa de esta relación entre la temperatura de síntesis y la temperatura de descomposición térmica no está aún clara.

4. CONCLUSIONES

Se ha obtenido el primer óxido mixto de Ag y Cu mediante coprecipitación en hidróxidos en medio acuoso a temperatura ambiente. Este método de síntesis permite la obtención de dicho compuesto, evitando la formación de plata metálica por descomposición térmica. Los análisis químicos y termogravimétricos indican una fórmula $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$. La estructura de este óxido ha sido refinada mediante el método Rietveld a partir de la paramelaconita como modelo estructural inicial. La estructura consiste en cadenas alternas de Cu(II) cuadrado-planos y Ag(I) lineales que se entrecruzan perpendicularmente con otras. Las propiedades magnéticas y de transporte de esta nueva fase están actualmente en estudio.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por CICYT (MAT96-1057-C02-01 y MAT98-0807-C02-02). Agradecemos al Ministerio de Educación y Cultura por la beca predoctoral concedida a E.M.T.R.

BIBLIOGRAFÍA

1. S. N. Putilin, Antipov, E.V., Chmaissem, O., Marezio, M., "Superconductivity at 94K in $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$ ", *Nature*, **362** 226-228 (1993).
2. A. Tokiwa-Yamamoto, Isawa, K., Itoh, M., Adachi, S., Yamauchi, H., "Composition, crystal structure and superconducting properties of Hg-Ba-Cu-O and Hg-Ba-Ca-Cu-O superconductors", *Physica, C* **216** 250-256 (1993).
3. M. A. Alario-Franco, "High Temperature Superconducting Materials", *Adv. Mater.*, **7** 229-232, (1995).
4. J. C. Bailar, Emeléns, H.J., Nyholm, R., Trotman-Dickenson, A.F., in P. Press (Ed.): *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 3, p. 97, 98, 119-121, (1973).
5. P. Gómez-Romero, Tejada-Rosales, E.M., Palacín, M.R., "Ag₂Cu₂O₃: Das Erste Silberkupferoxid", *Angew. Chem.*, **111** (4), 544-546 (1999). "Ag₂Cu₂O₃: The First Silver Copper Oxide", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38** (4), 524-525 (1999).
6. E.M. Tejada-Rosales, "Estudios de oxidación anódica del cobre y la plata. Síntesis, caracterización y estructura del primer óxido de cobre y plata", Master Thesis, Universitat Autònoma de Barcelona (1998).
7. J. Rodríguez-Carvajal, Fullprof **98** (1998).
8. P.-E. Werner, Eriksson, L. and Westdahl, M., "TREOR, a semi-exhaustive trial-and-error powder indexing program for all symmetries.", *J. Appl. Crystallogr.*, **18** 367-370, (1985).
9. M. O'Keeffe, Bovin, J.O., "The crystal structure of paramelaconite, Cu_4O_3 ", *American Mineralogist*, **63** 180-185 (1978).
10. P. E. D. Morgan, Partin, D.E., Chamberland, B.L., O'Keeffe, M.O., "Synthesis of Paramelaconite: Cu_4O_3 ", *Journal of Solid State Chemistry*, **121** 33-37 (1996).
11. A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford University Press 1987.