

BOLETIN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE

Cerámica y Vidrio

A R T I C U L O

Electroquímica de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ y síntesis de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$

D. MUÑOZ-ROJAS, E. M^ª TEJADA-ROSALES, P. GÓMEZ-ROMERO, N. CASAÑ-PASTOR

Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona, Campus UAB, 08193 Bellaterra, Barcelona.

Recientemente se ha sintetizado en nuestro laboratorio el primer óxido mixto de cobre y plata. Tal síntesis ha sido posible gracias a la utilización de métodos de química suave y baja temperatura, que impiden que los óxidos de plata se descompongan. En este trabajo se describe el estudio llevado a cabo sobre el comportamiento electroquímico del óxido mixto de cobre y plata, $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, mediante voltametría cíclica y electrólisis tanto para los procesos de oxidación como de reducción. Dicho compuesto sufre varios procesos redox cuando es reducido, obteniéndose plata metálica y cobre metálico como productos finales, sin que se dé regeneración del óxido al volver a oxidar a éstos. En cambio al ser oxidado el $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, se observa la formación de una fase oxidada de estequiometría $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_{4.8}$ a partir de la cual se puede regenerar el compuesto original.

Palabras clave: plata, cobre, óxidos, oxidación electroquímica, caracterización electroquímica

Electrochemistry of $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ and synthesis of $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$

The first silver-copper mixed oxide was recently synthesized in our laboratory. Such synthesis has been possible using soft chemistry methods and low temperatures, which prevent the decomposition of silver oxides. The present work describes the electrochemical behaviour of the silver-copper mixed oxide, $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, as studied by cyclic voltametry and electrolysis, both for oxidation and for reduction reactions. This compound undergoes several redox processes when it is reduced, yielding metallic silver and metallic copper as final products. The initial oxide is not regenerated upon re-oxidation. On the other hand, when $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ is oxidized a new phase with stoichiometry $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_{4.8}$ appears. The original compound can be regenerated after a new reduction.

Keywords: silver, copper, oxides, electrochemical oxidation, electrochemical characterization

1. INTRODUCCION

Tras el descubrimiento de los cupratos de mercurio superconductores [1], la sustitución del mercurio por plata parecía en principio una buena alternativa para la obtención de materiales menos tóxicos, dada la similitud en tamaño y coordinación de ambos metales. La búsqueda de superconductores a base de plata se ha desarrollado en laboratorios de todo el mundo con poco éxito y ha implicado en general el uso de técnicas de síntesis bajo presiones elevadas de oxígeno, que pudieran aumentar el rango de estabilidad térmica de los óxidos de plata. Pero en realidad no existía siquiera un precedente de óxidos mixtos simples de cobre y plata (ni sintético ni natural) que pudiera aportar un conocimiento empírico previo desde el punto de vista químico y estructural.

El primer óxido de cobre y plata, de fórmula $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, fue obtenido por primera vez en nuestro laboratorio [2] utilizando métodos de síntesis a presión atmosférica y a bajas temperaturas (tanto por coprecipitación en medio básico, como por coprecipitación en sales fundidas). Algunas de las propiedades de este compuesto han sido estudiadas, y entre ellas cabe destacar sus peculiares propiedades magnéticas [3], considerable estabilidad térmica [4], actividad catalítica [5], propiedades de transporte, etc. La estructura de este óxido ha sido refinada mediante ajuste simultáneo de datos de difracción de RX y de neutrones (método Rietveld). Este óxido pre-

senta una estructura abierta, con túneles tridimensionales y lo que podría describirse como vacantes de oxígeno asociadas con la presencia de Ag(I) que podría permitir la realización de procesos redox en estado sólido (ver Figura 1). Dichos procesos podrían permitir la obtención de nuevas fases con distintos grados de dopaje y, por tanto, nuevas propiedades físicas.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La síntesis del $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ se realizó como se ha descrito previamente [2]. Así, se llevó a cabo la coprecipitación mediante hidrólisis en medio básico de una disolución de los nitratos metálicos (AgNO_3 , Panreac, p.a., 99.8%, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Merk, p.a., 99.5%).

En los experimentos electroquímicos se utilizó el $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ tanto en forma de pastilla (12 mm de diámetro, sin sinterizar) como en suspensión. Los experimentos se llevaron a cabo en disolución acuosa de NaOH 1M (Panreac, p.a., 97%) y en diversos disolventes orgánicos: metanol (Panreac, p. cromat. líquida) carbonato de propileno (Aldrich, anhidro, 99.7%) y acetonitrilo (Panreac, p.a. ACS). En el caso de los disolventes orgánicos se utilizó hidróxido de tetrametilammonio (TMAOH, Aldrich, 97%) 0.1 M como base, y para el caso

del MeOH se utilizó además una disolución saturada de NaOH. También se utilizaron diferentes mezclas de sales fundidas: hidróxidos fundidos, KOH (Merck, purís., 85-90%) y NaOH en relación equimolar, correspondiente al eutéctico de punto de fusión de 170 °C, y nitratos fundidos, LiNO₃ (Aldrich), KNO₃ (Fluka, p.a. ACS, >99%) y NaNO₃ (Riedel-de Haën, 99%) en relación 30/53/17 en % molar, correspondiente al eutéctico de punto de fusión de 125 °C). En el caso de los nitratos fundidos se utilizó un 5% en peso de KOH como base.

Los experimentos se realizaron en una celda con tres electrodos. Para el caso de las sales fundidas se utilizaron recipientes de Teflón. Como electrodo de referencia se usó un electrodo de Ag/AgCl de doble puente (Crison), o un hilo de platino u oro como electrodo de pseudoreferencia. El contraelectrodo fue un hilo de platino. Como electrodo de trabajo se usó directamente una pastilla de 12 mm de diámetro de Ag₂Cu₂O₃, o bien un electrodo de platino en los casos en que se trabajó en suspensión.

Dichos experimentos se realizaron con ayuda de los potenciostatos/galvanostatos EG&G PAR 273A y 263A controlados mediante el software EG&G M270 y el potenciostato/galvanostato McPILE II, BioLogic Science Instruments.

La temperatura utilizada en los experimentos de disolventes acuosos u orgánicos fue de 25-30 °C mientras que la temperatura de aquellos en nitratos fundidos e hidróxidos fundidos fue de 135 °C y a 185 °C respectivamente. Las velocidades de barrido que se utilizaron en las voltametrías cíclicas (VC) oscilaron entre 0.05 y 100 mV/s.

Con el fin de estudiar tanto la estabilidad térmica como el contenido en oxígeno de los diferentes productos se realizaron análisis termogravimétricos. Los experimentos de termogravimetría se llevaron a cabo en una termobalanza PERKIN ELMER TGA 7, con una sensibilidad máxima de 1 µg, usando atmósfera dinámica de Ar/5% H₂ con un caudal de 75 cm³/min.

La caracterización primaria de los productos se llevó a cabo mediante difracción de rayos X. Los difractogramas se registraron en un difractómetro Rigaku "Rotaflex" Ru-200B de ánodo rotatorio ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, (K α del Cu)). Las condiciones de trabajo de rutina fueron 2 θ entre 5° y 60°, paso de 0.02° i velocidad de 4°/min. También se utilizó un difractómetro Siemens D-500 ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, (K α del Cu)).

El análisis de la microestructura de los cristales de diferentes fases se llevó a cabo usando un microscopio electrónico de rastreo JEOL JSM-6300 (Jeol Ltd. Tokio, Japan).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos en distintos disolventes varían como se muestra a continuación.

3.1 Disolventes orgánicos.

En el caso de disoluciones en disolventes orgánicos tan solo se han estudiado reacciones de oxidación. Las VC realizadas en metanol muestran aparición de varias ondas, tanto al usar TMAOH como una disolución saturada de NaOH, que parecen corresponder a procesos redox del propio metanol sin que el Ag₂Cu₂O₃ presente ninguna onda propia. El Ag₂Cu₂O₃ no se consiguió oxidar tras someterlo a oxidación durante 112 horas en disolución de MeOH 0.1 M en TMAOH.

El mismo comportamiento se observa en carbonato de propileno.

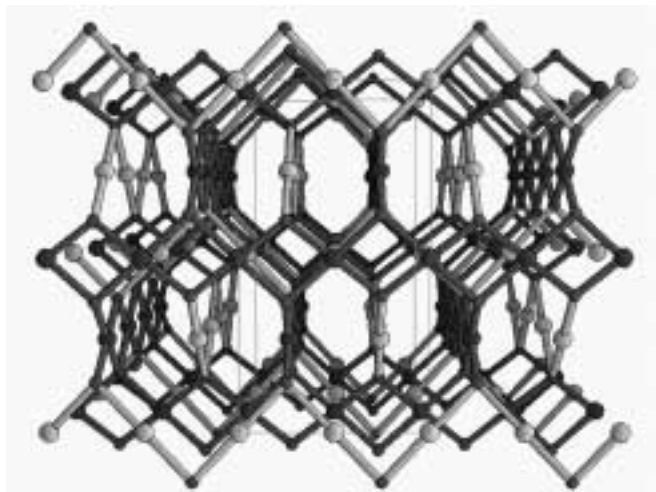


Figura 1 Estructura del Ag₂Cu₂O₃

En cambio, la VC en disoluciones de acetonitrilo muestra una onda a 0.5 V vs Ag/AgCl. Tras someter el Ag₂Cu₂O₃ a dicho potencial durante 90 horas se observó la formación de pequeñas cantidades de CuO quedando el Ag₂Cu₂O₃ como producto mayoritario inalterado.

3.2 Sales fundidas.

De modo similar al apartado anterior, sólo se realizaron experimentos de oxidación en las disoluciones de nitratos o hidróxidos fundidos.

Al utilizar la mezcla de nitratos, no se observa la aparición de ninguna onda clara tras la realización de VC a diferentes velocidades de barrido. Sin embargo, tras realizar una oxidación a 0.75 V vs Pt durante 48 horas, todo el Ag₂Cu₂O₃ se descompone en Ag₂O y CuO, aunque el óxido Ag₂Cu₂O₃ evoluciona en esa dirección en nitratos fundidos sin necesidad de corrientes externas.

Los experimentos en la mezcla de hidróxidos no se pudieron interpretar con claridad ya que el Ag₂Cu₂O₃ se disolvió parcialmente al introducirlo en los hidróxidos fundidos dando una disolución de color azul intenso.

3.3 Disolución acuosa.

En disolución acuosa se realizaron tanto experimentos de reducción como de oxidación con el fin de obtener una caracterización completa del comportamiento electroquímico del Ag₂Cu₂O₃ en dicho medio.

Cuando se realizó una VC en disolución acuosa de NaOH 1M, se observaron tres ondas muy claras a -0.45 V, -0.59 V y -0.82 V vs Au respectivamente, como se puede apreciar en la Figura 2. Con el fin de caracterizar qué procesos tienen lugar en cada etapa de reducción, se llevaron a cabo electrólisis a los potenciales citados y se caracterizaron los productos finales mediante difracción de rayos X. La primera etapa corresponde a la reducción de los cationes plata presentes en el Ag₂Cu₂O₃ a plata metálica, con la consiguiente descomposición de la fase y segregación simultánea de CuO. Las dos eta-

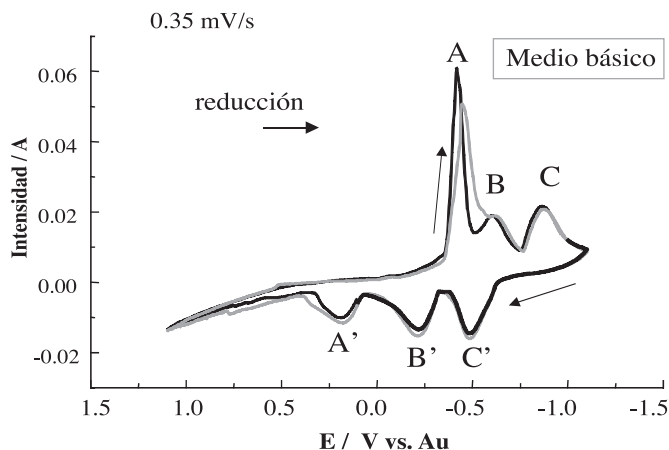


Figura 2. Procesos de reducción del $Ag_2Cu_2O_3$ en medio básico

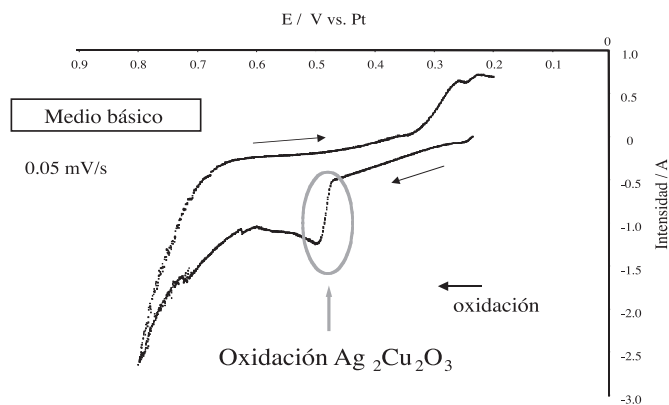


Figura 4: Procesos de oxidación de $Ag_2Cu_2O_3$ en medio básico

pas siguientes corresponden a la reducción de la tenorita (CuO) a cuprita (Cu_2O) y a cobre metálico respectivamente. En la Figura 3 se puede observar el difractograma de rayos X del óxido original comparado con el de los productos de reducción.

Como muestra la Figura 2, durante la reoxidación del material reducido, la VC muestra de nuevo tres ondas a -0.45 V, -0.20 V y 0.18 V vs Au. Dichas ondas corresponden a los procesos de reoxidación de los productos obtenidos al reducir (Cu y Ag metálicos). La primera onda, por tanto corresponde al paso de cobre metálico a cuprita, la segunda corresponde al paso de cuprita a tenorita y, finalmente, la tercera onda corresponde a la oxidación de la plata metálica para dar óxido de plata Ag_2O . Se observa por tanto que el $Ag_2Cu_2O_3$ no puede ser regenerado electroquímicamente tras haber sido reducido ya que se obtiene CuO y Ag_2O en su lugar, haciendo por tanto el proceso irreversible.

En la Figura 4 se muestra una VC realizada también en disolución acuosa 1M de $NaOH$, en la que inicia el barrido hacia los procesos de oxidación del $Ag_2Cu_2O_3$. En dicho barrido se observa la presencia de una onda pronunciada a 0.49 V vs Pt. Como anteriormente, y con el fin de caracterizar la reacción redox que tiene lugar, se realizó una oxidación a dicho potencial y se caracterizaron los productos finales mediante difracción de rayos X. De dicha oxidación se obtuvo una nueva fase cuyo diagrama de difracción se muestra en la Figura 5 comparado con el del $Ag_2Cu_2O_3$. Dicho diagrama de difracción no corresponde con el de ninguna fase conocida.

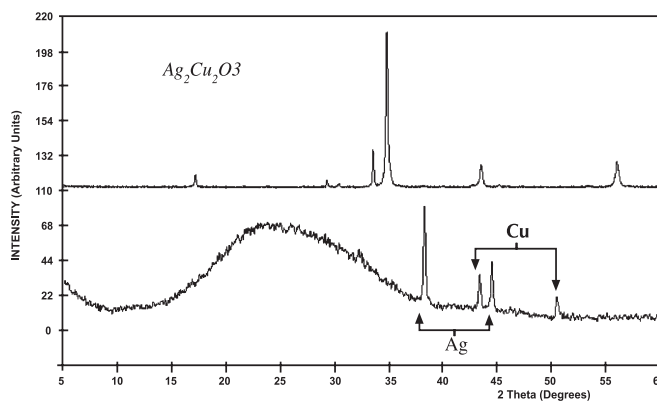


Figura 3: Diagramas de difracción de RX de $Ag_2Cu_2O_3$ y los productos de reducción

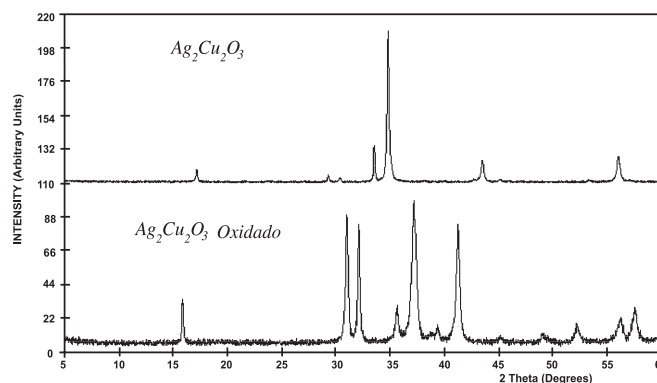


Figura 5: Diagramas de difracción de RX de $Ag_2Cu_2O_3$ y el producto de oxidación

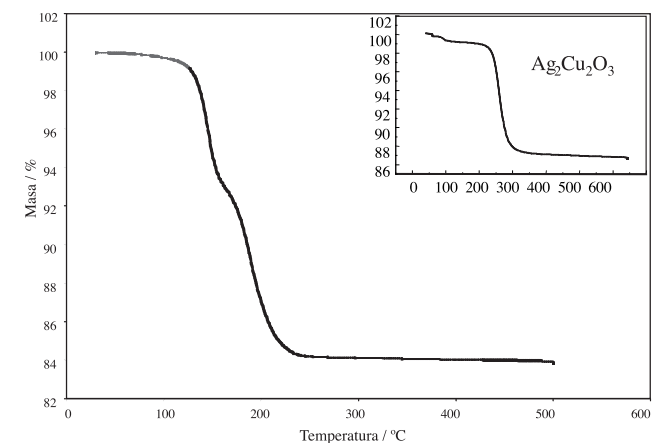
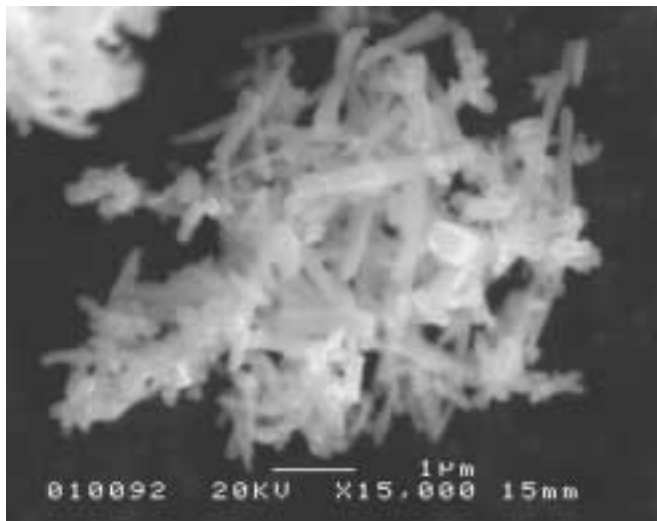
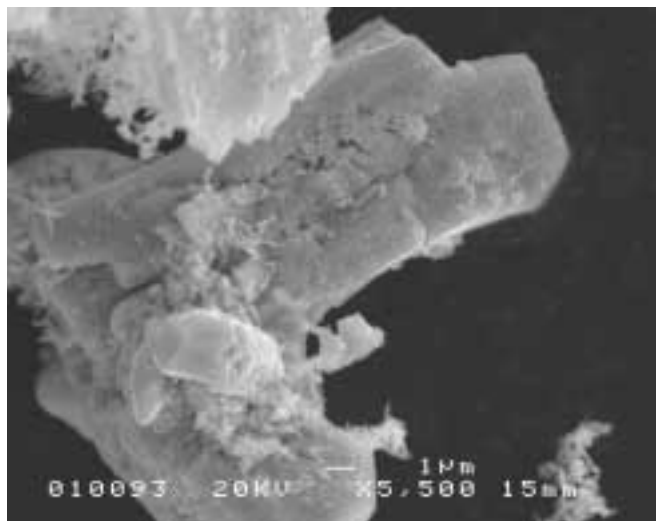


Figura 6: Análisis termogravimétrico en Ar/H_2 (95/5 v.v.)

Con el fin de conocer la cantidad de oxígeno en la fase oxidada, se realizó un análisis termogravimétrico (ATG) en $Ar/5\% H_2$. En la Figura 6 se muestran las curvas de pérdida de peso en función de la temperatura para el $Ag_2Cu_2O_3$ y para la fase oxidada. Al calentar se produce una pérdida de aproximadamente un 16% de la masa, que corresponde a una estequiometría $Ag_2Cu_2O_{4\pm\delta}$ para la fase oxidada ($\delta \sim 0.1$).

Figura 7: Microestructura de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ Figura 8: Microestructura de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$

Por microscopía de barrido electrónico (SEM) se puede observar que ambas fases presentan una microestructura diferente (ver Figuras 7 y 8). Los cristales de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ muestran una morfología acicular mientras que los de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_{4\pm\delta}$ son prismáticos y de un tamaño sensiblemente mayor.

La fase $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_{4\pm\delta}$ evoluciona en disolución, en ausencia de potenciales electroquímicos aplicados, regenerando de nuevo el precursor $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$. Tanto la nueva fase $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_{4\pm\delta}$ como los procesos de reconversión entre ambos óxidos están siendo estudiados.

4. CONCLUSIONES

La reducción electroquímica de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ en medio básico tiene lugar por etapas. En la primera etapa se da la reducción de los iones Ag^+ del óxido a plata metálica descomponiéndose la fase original y segregándose CuO . En la siguiente etapa el CuO se reduce a Cu_2O que finalmente se reduce hasta cobre metálico. La oxidación posterior de dichos productos no regenera el óxido original.

La oxidación electroquímica en medio básico de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ da lugar a una nueva fase con estequiometría $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_{4\pm\delta}$. La morfología y estructura de los cristales de dicha fase son sensiblemente diferentes a las del óxido original. El $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ se puede regenerar a partir de la nueva fase oxidada. Actualmente

se están estudiando tanto los procesos de interconversión entre ambas fases como la estructura y propiedades de la nueva fase $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_{4\pm\delta}$ se están realizando actualmente.

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer al Ministerio Español de Ciencia y Tecnología por la financiación de este trabajo a través del proyecto CICYT MAT96-1057-c02-01, PB98-0491 y de becas predoctorales de D. Muñoz y E. Tejada.

BIBLIOGRAFÍA

1. Tokiwa-Yamamoto, A.; Isawa, K.; Itoh, M.; Adachi, S.; Yamauchi, H. *Physica C* 216, 250-256 (1993).
2. Gómez-Romero, P., Tejada-Rosales, E.M., Palacín, M.R., " $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$: The first mixed silver -copper Oxide" *Angewandte Chemie* 111(4), p.544-546 (1999)
3. Eva M. Tejada-Rosales, Juan Rodríguez-Carvajal, Nieves Casañ-Pastor, Pere Alemany, Eliseo Ruiz, Santiago Álvarez and Pedro Gómez-Romero. Synthesis and Characterization of the New Oxide $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ " *J. Am. Chem. Soc.* (2001)
4. E. M. Tejada-Rosales, M. R. Palacín, P. Gómez-Romero, *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr.* 39 (3), p.209-212 (2000).
5. P. Gómez-Romero, E.M. Tejada-Rosales, Gerhard Mestl, Jörg Wölk. Patente española en preparación.

Recibido: 31.05.01
Aceptado: 10.12.01