

# Síntesis, estructura y propiedades de transporte de nuevos óxidos complejos de cobre, plata y plomo

E. M. TEJADA-ROSALES, J. ORÓ-SOLÉ, P. GÓMEZ-ROMERO

Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona (CSIC), Campus UAB, E-08193 Bellaterra, Barcelona.

Se presenta la síntesis y caracterización de la serie de disolución sólida  $\text{Ag}_5\text{Pb}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_6$  ( $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5$ ). La síntesis se llevó a cabo mediante coprecipitación de los nitratos de Ag(I), Pb(II) y Cu(II) en medio básico. La estructura de la serie es la del óxido  $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ , con el Cu(II) ocupando parcialmente los sitios octaédricos del Pb(IV). Esta sustitución induce cambios interesantes en las propiedades de transporte eléctrico de los miembros de la serie, que van desde conductividad metálica a comportamiento semiconductor. El análisis Rietveld para el óxido  $\text{Ag}_5\text{Pb}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_6$  mostró un modelo estructural óptimo en el que Pb y Cu comparten el sitio octaédrico en una distribución desordenada (Pm1,  $a = 5.8306(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.3430(6) \text{ \AA}$ ,  $V = 187.37 \text{ \AA}^3$ )

*Palabras Clave:* Óxidos plata cobre plomo, disolución sólida, coprecipitación, refinamiento Rietveld, difracción de rayos X de polvo, propiedades de transporte, resistividad, óxidos conductores.

## Synthesis, structure and transport properties of new complex oxides of copper, silver and lead

A solid solution of formula  $\text{Ag}_5\text{Pb}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_6$  ( $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5$ ) is reported. The synthesis was carried out by coprecipitation of Ag(I), Pb(II) and Cu(II) nitrates in alkaline media. The structure of the series is that of the parent  $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ , with Cu(II) occupying part of the octahedral Pb(IV) sites. This substitution induces interesting changes in the transport properties of the different members of the series, which range from metallic conductivity to semiconducting behavior. From Rietveld analysis for  $\text{Ag}_5\text{Pb}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_6$  the best fit is obtained for a model with Pb and Cu disordered occupying the octahedral site (Pm1,  $a = 5.8306(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.3430(6) \text{ \AA}$ ,  $V = 187.37 \text{ \AA}^3$ )

*Keywords:* Silver copper lead oxides, solid solution, coprecipitation, Rietveld refinement, powder X-Ray diffraction, transport properties, resistivity, conducting oxides.

## 1. INTRODUCCIÓN

El sistema Ag-Cu-O constituye un campo relativamente poco explorado a pesar de su interés en temas tan diversos como la catálisis o la cristalografía de cupratos superconductores. La razón para ello radica fundamentalmente en la inestabilidad de los óxidos de plata que a temperaturas relativamente bajas se descomponen para dar plata metálica. Un método tradicional para aumentar la estabilidad de óxidos inestables como los de plata consiste en el empleo de técnicas de síntesis bajo alta presión de oxígeno. Pero alternativamente, es posible también el aislamiento de fases metaestables mediante métodos de síntesis a temperaturas bajas. Ésta es la aproximación que hemos usado en nuestro grupo y que nos ha permitido recientemente aislar el primer precedente en este sistema, el óxido  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$  (1-3). En esta línea de trabajo hemos abordado la síntesis de otros óxidos de cobre y plata más complejos y presentamos aquí resultados sobre la síntesis, estructura, propiedades magnéticas y de conductividad eléctrica de una serie de óxidos cuaternarios en el sistema Ag-Pb-Cu-O, pertenecientes a la disolución sólida de fórmula  $\text{Ag}_5\text{Pb}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_6$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ).

Existen en la bibliografía varios trabajos de interés relacionados con este sistema, aunque ninguno sobre óxidos con cobre y plata. Se han descrito por ejemplo varios óxidos ternarios de cobre y plomo o de plata y plomo. Por una parte existen dos óxidos conocidos de cobre y plomo: la murdochita

( $\text{Cu}_6\text{PbO}_8$ ) (4) y el  $\text{Cu}_2\text{PbO}_2$  (5). Por otra parte se conocen también dos óxidos de plata y plomo,  $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$  (6-8) y  $\text{Ag}_2\text{PbO}_2$  (6, 7, 9), éste último isoestructural con el óxido  $\text{Cu}_2\text{PbO}_2$ .

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 2.1. Síntesis.

Los diversos óxidos de fórmula  $\text{Ag}_5\text{Pb}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_6$  ( $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5$ ) se prepararon por coprecipitación en medio básico a partir de una disolución con cantidades estequiométricas de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Merck, p.a. 99.5%),  $\text{AgNO}_3$  (Panreac, p.a., 99.98%), y  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (Fluka, 99%) calculadas para obtener 0.3 gramos de producto final. Después de una serie de ensayos preliminares se hizo evidente la necesidad de añadir un exceso de 3 moles de  $\text{AgNO}_3$  por mol de producto como agente oxidante (véase más abajo la discusión de la reacción de síntesis). Las cantidades correspondientes de los nitratos se disolvieron en 4 ml de agua desionizada y la disolución resultante se añadió a 6 ml de una disolución acuosa de NaOH 3M. En estas condiciones se forma instantáneamente un precipitado de color marrón claro, que puede llegar a deshidratarse, bien dejándolo en agitación en las mismas aguas madres durante 4-8 horas, o, alternativamente, secándolo en la estufa

a temperaturas moderadas (90°C). En ambos casos el precipitado se convierte cuantitativamente en un sólido pulverulento de color negro que contiene el correspondiente óxido  $\text{Ag}_5\text{Pb}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_6$  y plata metálica.

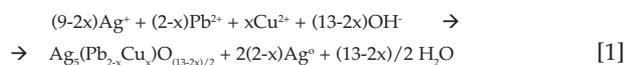
## 2.2. Caracterización.

Absorción atómica: Unicam PU 9200X. Análisis térmicos: PERKIN ELMER TGA 7 (bajo atmósfera dinámica controlada, velocidad de calentamiento 2°C/min). Para la determinación del contenido catiónico por EDX se usó el método de las relaciones con  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$  y  $\text{Ag}_2\text{PbO}_2$  como patrones de calibración. Para la determinación de los contenidos de oxígeno se empleó una atmósfera de  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (5% v.v. $\text{H}_2$ ). Difracción de electrones y microanálisis: microscopio TEM JEOL-JEM-1210. Difracción de rayos-X de polvo: Rigaku X-Ray Powder Diffractometer "Rotaflex" Ru-200B,  $10 \leq 2\theta \leq 90^\circ$ , step 0.02°, radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1.5418\text{Å}$ ). Refinamientos Rietveld: programa FULLPROF (10). Medidas de transporte eléctrico (cuatro puntas sobre muestras en pastilla de 12mm diámetro, con pintura de plata). Se llevaron a cabo sobre pastillas sin sinterizar debido a la baja estabilidad térmica del óxido frente a su descomposición para dar plata: DC current power (Keithley modelo 224) y multímetro Fluke modelo 8842A. Criostato CTI Cryogenics Modelo 800 Cryo-Torr 100 y controlador LakeShore modelo DRC-91C para el control de la temperatura. Susceptibilidad magnética (5-300K): Quantum Design SQUID magnetómetro.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Síntesis a temperatura ambiente.

La síntesis que se presenta aquí, mediante coprecipitación a baja temperatura representa una alternativa simple a los métodos de alta temperatura y presión. Sin embargo, en esta serie de óxidos el plomo sufre un proceso de oxidación de Pb(II) a Pb(IV) para acabar formando la fase y requiere por tanto de algún agente oxidante. En nuestra síntesis es la  $\text{Ag}^+$  en exceso la que actúa como oxidante, dando lugar a plata metálica como subproducto. En principio se podrían considerar dos esquemas de la reacción que tiene lugar:



ó



El primero implica una variación del contenido de oxígeno con el valor de  $x$ , así como cantidades variables de plata metálica en función del contenido de cobre del óxido en cuestión. Por el contrario, la segunda posibilidad implica un contenido de oxígeno y de plata residual constantes e independientes del contenido de cobre,  $x$ . En este segundo caso la sustitución de Pb(IV) por Cu(II) se compensa con una variación del estado formal de oxidación de la plata. El compuesto sin dopar  $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$  ( $x=0$ ) contiene plata en un estado formal de oxidación de 0.8  $\text{Ag}^{+0.8}$ , mientras que el último compuesto de la serie,  $\text{Ag}_5\text{Pb}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_6$ , presenta sus átomos de plata en el estado de oxidación  $\text{Ag}^+$ . Los análisis termogravimétricos (véase más abajo) muestran que el contenido de oxígeno de

TABLA 1. ANÁLISIS QUÍMICOS Y MICROANÁLISIS EDX PARA DIVERSAS COMPOSICIONES SINTETIZADAS EN EL SISTEMA Ag-Pb-Cu

RELACIÓN NOMINAL			ESTEQUIOMETRÍA POR ABSORCIÓN ATÓMICA			ESTEQUIOMETRÍA POR EDX		
Ag	Pb	Cu	Ag	Pb	Cu	Ag	Pb	Cu
7.8	1.40	0.60	7.8	1.33	0.68	5	1.10	0.53
8.0	1.49	0.50	8	1.51	0.54	5	1.54	0.66
8.4	1.67	0.31	8.4	1.66	0.34	5	1.70	0.25
8.8	1.9	0.2	8.8	1.90	0.21	5	1.65	0.19

esta serie de compuestos no varía con el contenido de cobre, lo cual confirma el esquema de reacción [2] y la variación del estado de oxidación de la plata a lo largo de la serie.

Finalmente, cabe destacar que en un esfuerzo por evitar la formación de impurezas de plata en el producto final hemos llevado a cabo, aunque con poco éxito de momento, ensayos de reacción con otros agentes oxidantes, como el oxígeno o el peróxido de hidrógeno.

### 3.2. Análisis Químicos.

Los análisis por absorción atómica de muestras en polvo indican la fórmula  $\text{Ag}_5\text{Pb}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_6$  para el sólido obtenido mientras que los microanálisis EDX (microanálisis cuantitativos llevados a cabo mediante el método de las relaciones con  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$  y  $\text{Ag}_2\text{PbO}_2$  como patrones de calibración) indican una composición  $\text{Ag}_5\text{Pb}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_6$ . La Tabla 1 resume los resultados de los análisis para diversas muestras realizados mediante ambos métodos. Los análisis EDX muestran la presencia de Ag, Pb y Cu en relación constante en la gran mayoría de los microcristales analizados para cada compuesto, lo cual confirma el aislamiento de una fase pura. El contenido de oxígeno se determinó mediante ATG en  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (5%v.v.). La Figura 1 muestra el análisis térmico de algunos de los compuestos de la serie  $\text{Ag}_5\text{Pb}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_6$  en  $\text{Ar}/\text{H}_2$ . El ATG muestra tres procesos diferentes para la pérdida de peso: el primero corresponde a la pérdida de agua de hidratación. El segundo tiene lugar apro-

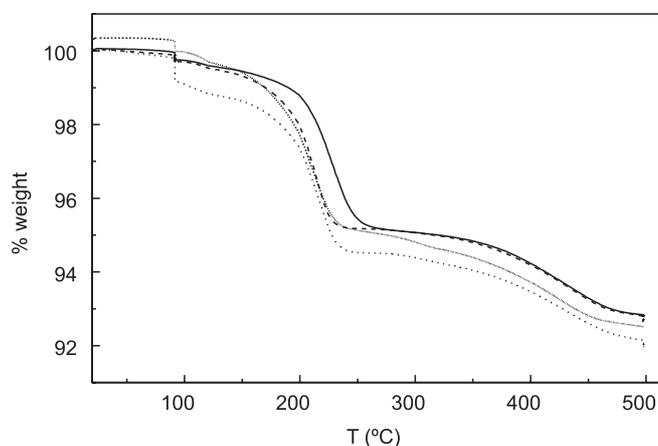


Figura 1. Análisis termogravimétrico de  $\text{Ag}_5\text{Pb}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_6$  bajo flujo de  $\text{Ar}/\text{H}_2$ . Velocidad de calentamiento: 2°C/min.  $x=0$  (línea continua),  $x=0.1$  (discontinua),  $x=0.3$  (puntos),  $x=0.5$  (segmento).

ximadamente a 200°C y corresponde a la descomposición del compuesto para dar PbO, Ag y Cu (detectados mediante difracción de rayos X del residuo). Finalmente, el tercer paso, con puntos de inflexión a 425°C corresponde a la pérdida de oxígeno del PbO para dar plomo metálico. Los porcentajes de pérdida de peso están de acuerdo con esta asignación y confirman que la estequiometría de oxígeno no depende del contenido de cobre (x) y confirma por tanto la ecuación [2] como el esquema correcto de la síntesis del compuesto.

### 3.3. Estructura Cristalina: Difracción de rayos X y de electrones

La difracción de rayos X de polvo dio lugar a difractogramas muy similares al del óxido  $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ , con un desplazamiento de todos los picos a valores superiores de  $2\theta$  (parámetros de celda más pequeños) para  $x > 0$ . La difracción de electrones permitió la reconstrucción de la red recíproca y mostró simetría trigonal así como la ausencia de extinciones sistemáticas, consistentes con el grupo espacial  $P\bar{3}1m$ . La Figura 2 muestra los diagramas de difracción para los dos planos basa-

les del óxido  $\text{Ag}_5\text{Pb}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_6$ .

Se han llevado a cabo refinamientos Rietveld para diferentes compuestos de la disolución sólida  $\text{Ag}_5\text{Pb}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_6$ , usando la estructura del  $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$  (6-8) como modelo estructural de partida. Se determinó la posición del cobre en el sitio del plomo y finalmente se refinó su ocupación forzando el total a un valor de 2.00. El programa empleado para el ajuste fue Fullprof99 (10). La impureza de plata metálica se incluyó en el refinamiento como una segunda fase. El refinamiento final (convergente) dio lugar a los factores de bondad de ajuste que se muestran en la Tabla 2 (datos cristalinos y del refinamiento). Los perfiles ajustados se muestran en la Figura 3.

La Figura 4 muestra la estructura cristalina, formada por capas de octaedros  $(\text{Pb}, \text{Cu})\text{O}_6$  que comparten aristas y que alternan a lo largo de c con otras tres capas de plata que comparten iones óxido con los octaedros. Hay dos átomos de plata cristalográficamente independientes: Ag(2) con coordinación lineal y Ag(1) con coordinación en forma de pirámide trigonal. Los iones óxido (sólo uno cristalográficamente independiente) están coordinados tetraédricamente a un átomo Ag(1),

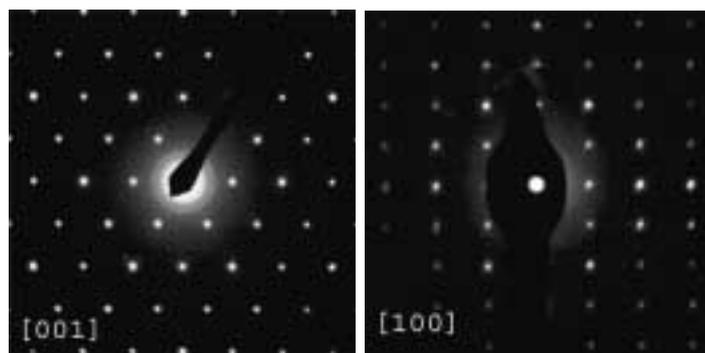


Figura 2. Diagramas de difracción de electrones para  $\text{Ag}_5\text{Pb}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_6$ . Se indican los ejes de zona en cada caso

TABLA 2. RESUMEN DE LOS RESULTADOS DEL AJUSTE RIETVELD PARA LA SERIE  $\text{Ag}_5\text{Pb}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_6$

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

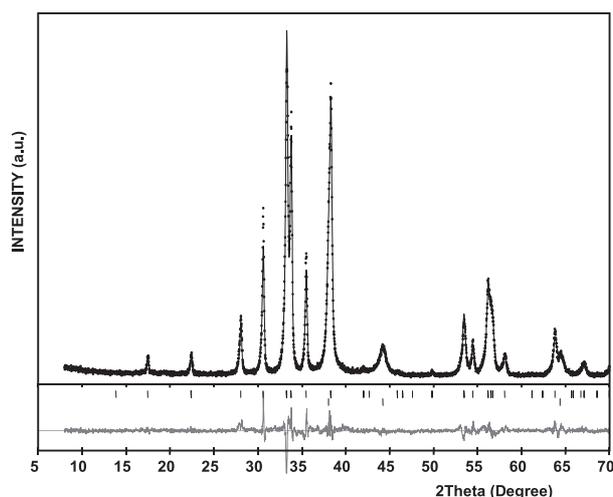


Figura 3. Refinamiento Rietveld para  $\text{Ag}_5\text{Pb}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_6$ . Los puntos corresponden a los datos experimentales, la línea continua al perfil calculado y la línea inferior a la diferencia entre ambos. Los trazos verticales marcan la posición de las reflexiones de Bragg permitidas para  $\text{Ag}_5\text{Pb}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_6$  (serie superior) y Ag (serie inferior).

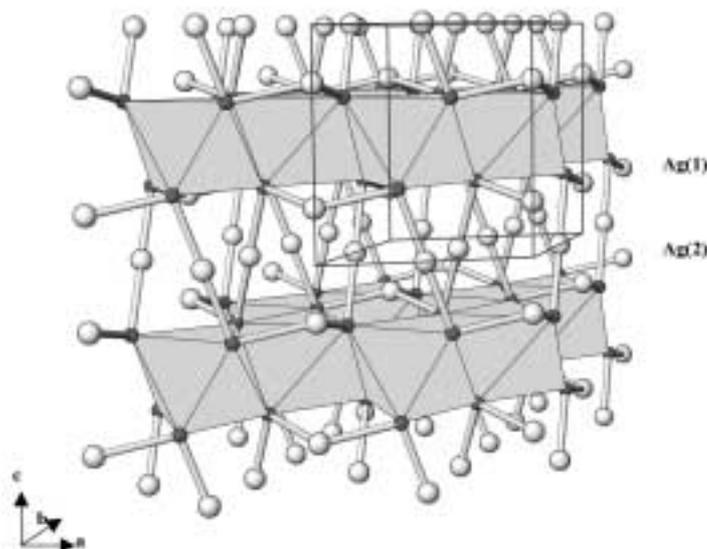


Figura 4. Estructura cristalina de  $\text{Ag}_5\text{Pb}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_6$ . Ag<sup>I</sup> representada con esferas blancas, Pb<sup>IV</sup>/Cu<sup>II</sup> con octaedros y los átomos de oxígeno como esferas grises pequeñas. La celda unidad se ha marcado tenuemente en gris.

TABLA 3 PARÁMETROS ATÓMICOS (a) Y DATOS DEL AJUSTE (b) OBTENIDOS MEDIANTE REFINAMIENTO RIETVELD DEL ÓXIDO  $\text{Ag}_5\text{Pb}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_6$ 

a) ATOMO	x	y	z	$B_{\text{iso}} (\text{Å}^2)$	(At./celda)
Ag1	0.000	0.000	0.2386(6)	5.4(1)	2
Ag2	0.500	0.000	0.000	3.9(1)	3
Pb	0.6667	0.3333	0.500	3.6(1)	1.53(2)
Cu	0.6667	0.3333	0.500	3.6(1)	0.47(2)
O	0.632(2)	0.0000	0.697(3)	1.4	6

b) PARAMETRO	VALOR REFINADO
a	5.8306(9) Å
c	6.3430(6) Å
S	$0.755(7) \cdot 10^{-5}$
$\eta_0$	0.29(5)
U	0.53(3)
V	-0.16391
W	0.099(4)
X	0.012(1)
zero	-0.090(5)
Asy1	0.039(8)
Asy2	0.050(2)

TABLA 4. DISTANCIAS INTERATÓMICAS SELECCIONADAS (a) Y ÁNGULOS DE ENLACE (b) PARA EL ÓXIDO  $\text{Ag}_5\text{Pb}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_6$ 

a) Atomos	Distancias (Å)
Ag1-O	2.18(1)
Ag2-O	2.07(1)/3.25(1)
Pb/Cu-O	2.23(1)
Ag1...Ag1	3.027(5)/3.316(5)
Ag1...Ag2	3.285(2)
Ag2...Ag2	2.9135(4)
Pb/Cu...Pb/Cu	3.3649(6)/3.3670(3)

b) Atomos	Ángulos (Å)
O-Ag1-O	116.6(8)
Ag1-O-Ag1	47.2(4)/64.3(4)
	70.2(6)/180(1)
O-Ag2-O	109.8(9)/69.8(3)/110.2(6)
	47.6(5)/61.9(5)/36.4(2)
Ag2-O-Ag2	18.3(3)/47.3(3)
O-Pb/Cu-O	91.7(7)/82.2(8)/95.0(9)
	171(1)
Pb/Cu-O-Pb/Cu	97.8(4)/28.9(3)/53.3(4)

TABLA 5. PARÁMETROS DE CELDA REFINADOS PARA VARIOS MIEMBROS DE LA DISOLUCIÓN SÓLIDA  $\text{Ag}_5\text{Pb}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_6$  ( $0.0 \leq x \leq 0.5$ )

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

otro Ag(2) y a dos átomos Pb(Cu). La Tabla 3 muestra las coordenadas fraccionarias, parámetros térmicos para cada átomo, parámetros de celda y parámetros de forma de pico para el óxido  $\text{Ag}_5\text{Pb}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_6$ . La Tabla 4 resume distancias y ángulos de enlaces relevantes para el mismo miembro de la disolución sólida. Los parámetros de celda para los otros miembros se resumen en la Tabla 5.

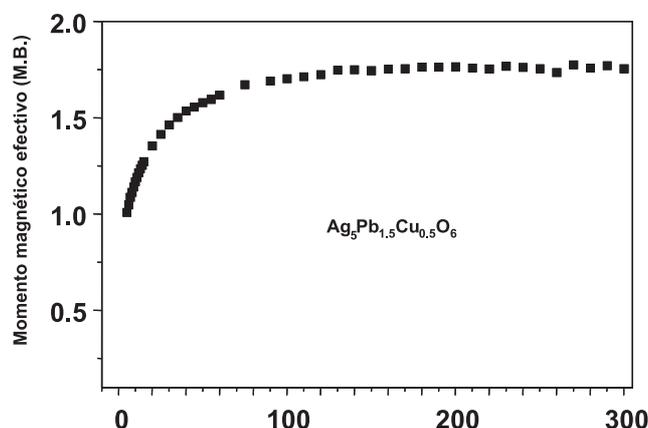
En primer lugar pudimos concluir que los iones Cu(II) ocupan las posiciones cristalográficas del Pb(IV). Otras posiciones no dieron lugar a un ajuste satisfactorio. Cabe destacar también que los valores afinados para la ocupación Pb/Cu (1.53(2)/0.47(2)) están en buen acuerdo con los que cabría esperar para este compuesto (1.5/0.5). Finalmente, en ausencia de picos de superestructura, tanto en difracción de rayos X como de electrones, deducimos una distribución desordenada de cobre y plomo en las posiciones octaédricas. El comportamiento paramagnético del óxido  $\text{Ag}_5\text{Pb}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_6$  a alta temperatura (Figura 5) apoya este modelo desordenado.

### 3.4. Propiedades de transporte de $\text{Ag}_5\text{Pb}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_6$

Si consideramos la existencia de  $\text{Pb}^{\text{IV}}$  y  $\text{O}^{\text{II}}$  en la estructura, el recuento de electrones para el óxido con  $x=0$  nos conduce a la fórmula  $(\text{Ag}_5)^{4+}\text{Pb}^{4+}_2\text{O}_6^{2-}$  ( $x=0$ ). Esto implica un electrón en orbitales 5s de la plata.

La estructura electrónica del óxido  $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$  se ha estudiado con cierto detalle. En primer lugar Byström y Ever (6) sugirieron la presencia de enlaces Ag-Ag en las cadenas de plata, y propusieron una fórmula del siguiente tipo  $(\text{Ag}_2)^+\text{Ag}^+\text{Pb}^{4+}_2\text{O}_6^{2-}$ . Por otra parte, basándose en medidas de conductividad de la serie  $\text{Ag}_5\text{Pb}_{2-x}\text{M}^{\text{III}}\text{O}_6$ , Jansen et al. propusieron la formulación  $(\text{Ag}^+)_5\text{Pb}^{4+}_2\text{O}_6^{2-}(\text{e}^-)$  (8, 11), con un electrón deslocalizado en la estructura que explicaba el carácter metálico de este compuesto de plata y plomo.

Por otra parte, basándose en cálculos de la estructura electrónica, Brennan y Burdett (12) concluyeron que el electrón desapareado se deslocaliza dentro de la subred de plata (Ag(1) y Ag(2)), con lo que propusieron la siguiente fórmula  $[\text{Ag}_5]^{4+}\text{Pb}^{4+}_2\text{O}_6^{2-}$ . De acuerdo con sus cálculos el nivel de Fermi atraviesa una banda medio llena con carácter s de plata (Ag(1) & Ag(2)). Según este esquema, la sustitución parcial del Pb(IV) por un catión trivalente vaciaría la capa semillena dando lugar a un cambio de comportamiento de metálico a semiconductor.

Figura 5. Variación del momento magnético efectivo con la temperatura para el óxido  $\text{Ag}_5\text{Pb}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_6$  (por átomo de Cu).

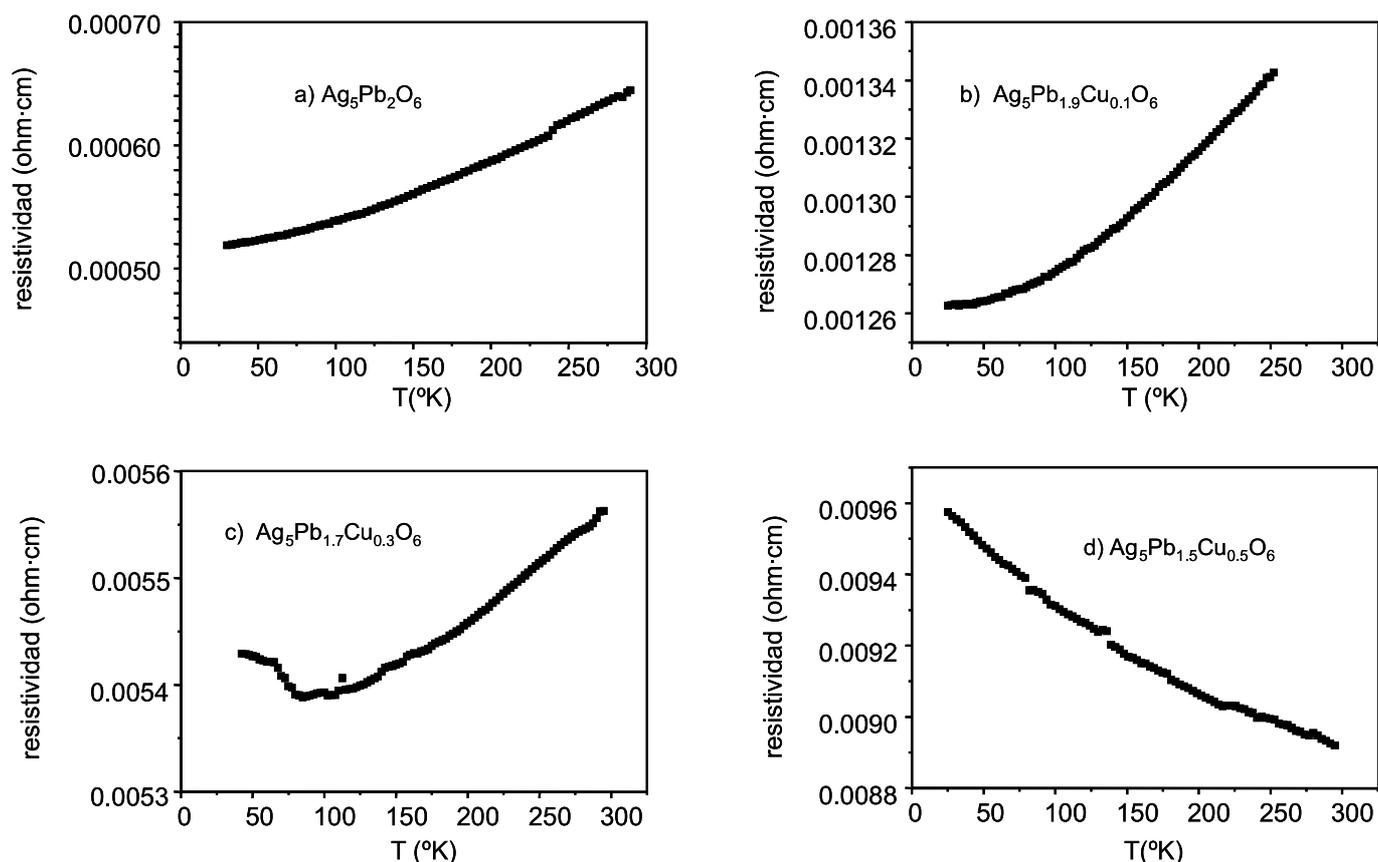


Figura 6. Variación de la resistividad con la temperatura para los óxidos: a)  $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ , b)  $\text{Ag}_5\text{Pb}_{1.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_6$ , c)  $\text{Ag}_5\text{Pb}_{1.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_6$ , d)  $\text{Ag}_5\text{Pb}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_6$ .

En nuestra serie de disolución sólida, la sustitución de Pb(IV) por Cu(II) muestra un límite para  $x=0.5$ , que es electrónicamente equivalente a un límite de  $x=1.00$  para una sustitución de Pb(IV) por M(III), como la publicada por Bortz et al. (11) para Bi(III) e In(III). Teniendo en cuenta la descripción electrónica de Brennan y Burdett (12) para el óxido  $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ , este compuesto debería formularse como  $[\text{Ag}_5]^{4+}\text{Pb}_2^{4+}\text{O}_6^{2-}$ , que implica la existencia de un electrón solitario en la subestructura de plata (Ag(1) y Ag(2)) y explica su carácter metálico. La sustitución de plomo por cobre implica la variación del contenido electrónico y de las propiedades de transporte de cada miembro de la serie, de forma similar a lo que ocurre para la serie de óxidos  $\text{Ag}_5\text{Pb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{O}_6$ , pero diferente para la misma serie dopada con Indio(III). Así, en la Figura 6a observamos cómo para  $x=0$ , el óxido de plata y plomo muestra un comportamiento metálico. La resistividad de los óxidos aumenta no obstante drásticamente a medida que el nivel de dopaje aumenta. De hecho se observan diferencias cualitativas de comportamiento, de forma que el compuesto con el máximo contenido de cobre,  $\text{Ag}_5\text{Pb}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_6$  (Figura 6d), presenta un comportamiento de tipo semiconductor. Esta transición en las propiedades de transporte de la serie se explica perfectamente con la pérdida del electrón en exceso (deslocalizado en la subred de plata) que tiene lugar al pasar del óxido con  $x=0$  al óxido con  $x=0.5$ . Formalmente este comportamiento se puede explicar tanto considerando el número de portadores como el estado formal de oxidación de la plata en cada uno de los óxidos que forman la disolución sólida. Así, el compuesto sin

dopar se podría describir como  $\text{Ag}^{+0.8}\text{Pb}^{+4}_2\text{O}_6^{2-}$  o  $\text{Ag}^{+5}\text{Pb}^{+4}_2\text{O}_6^{2-}(e^-)$ , el compuesto con  $x=0.1$ , como  $\text{Ag}^{+0.84}\text{Pb}^{+4}_{1.9}\text{Cu}^{+2}_{0.1}\text{O}_6^{2-}$  o  $\text{Ag}^{+5}\text{Pb}^{+4}_{1.9}\text{Cu}^{+2}_{0.1}\text{O}_6^{2-}(0.8e^-)$ , y en general, la serie como  $\text{Ag}^{+(4+2x)/5}\text{Pb}^{+4}_{2-x}\text{Cu}^{+2}_x\text{O}_6^{2-}$  o  $\text{Ag}^{+5}\text{Pb}^{+4}_{1.9}\text{Cu}^{+2}_{0.1}\text{O}_6^{2-}(1-2xe^-)$ .

Finalmente cabría mencionar que aunque parece existir una transición continua entre las composiciones metálica y semiconductor, los miembros intermedios de la serie, y en particular el óxido con  $x=0.3$  muestra ciertas anomalías, como el mínimo relativo en la curva de resistividad (Figura 6c) que probablemente merecen algo más de estudio desde un punto de vista de las propiedades físicas.

#### 4. CONCLUSIONES

Mediante métodos de síntesis a bajas temperaturas se ha conseguido sintetizar una serie de óxidos de fórmula  $\text{Ag}_5\text{Pb}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_6$  ( $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5$ ). Los límites de la serie son los valores de sustitución (molar)  $x = 0$ , y  $x = 0.5$ ). La sustitución de  $\text{Pb}^{IV}$  por  $\text{Cu}^{II}$  en esta serie tiene lugar con una ocupación por parte del cobre de sitios octaédricos del plomo y al tratarse de una sustitución aliovalente con mantenimiento del contenido de oxígeno, tiene lugar un cambio en la estructura electrónica de los óxidos que se traduce en el cambio observado en sus propiedades de conductividad eléctrica, que pasan del comportamiento metálico del óxido  $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$  ( $x = 0$ ), al comportamiento de tipo semiconductor para el extremo de la serie  $\text{Ag}_5\text{Pb}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_6$  ( $x = 0.5$ ).

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por la CICYT (MAT98-0807-C02-02, PB98-0491). También agradecemos al Ministerio de Educación y Cultura la beca predoctoral asignada a EMT-R.

## BIBLIOGRAFÍA

1. P. Gómez-Romero, E. M. Tejada-Rosales, and M. R. Palacín, "Ag<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: The First Silver Copper Oxide", *Angew. Chem. Int. Ed.* **38**, 524-525 (1999).
2. E. M. Tejada-Rosales, M. R. Palacín, and P. Gómez-Romero, "Síntesis y Caracterización de Ag<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el primer óxido de cobre y plata", *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vid.* **39**, 209-212 (2000).
3. E. M. Tejada-Rosales, Tesis Doctoral "Oxids Complexes de Coure i Plata". Univeritat Autònoma de Barcelona, Bellaterra. Barcelona, 2001, 268p.
4. C. I. Christ and J. R. Clark, "The crystal structure of murdochite", *Am. Mineral.* **40**, 907-916 (1955).
5. H. Szillat, Teske, C.L., "Synthese und Struktur des ersten ternäre Blei(II)-Oxocuprats(I): PbCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>", *Z. Anorg. Allg. Chem.* **620**, 1307-1311 (1994).
6. A. Byström, Evers, L., "The Crystal Structures of Ag<sub>2</sub>PbO<sub>2</sub> and Ag<sub>5</sub>Pb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>", *Acta Chem. Scand.* **4**, 613-627 (1950).
7. M. Jansen, Bortz, M., Heidebrecht, K., "Ag<sub>5</sub>Pb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, eine weitere subvalente Verbindung des Silbers und Neubestimmung der Kristallstruktur von Ag<sub>2</sub>PbO<sub>2</sub>", *Z. Crystallogr.* **186**, 147-149 (1989).
8. M. Jansen, Bortz, M., Heidebrecht, K., "Ag<sub>5</sub>Pb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>: Ein Subvalentes Oxid", *J. of Less-Comm. Met.* **161**, 17-24 (1990).
9. M. Jansen, Bortz, M., "Ag<sub>2</sub>PbO<sub>2</sub>, Optimierung der Kristallzüchtung und Verfeinerun der Kristallstruktur", *Z. Anorg. Allg. Chem.* **579**, 123-128 (1989).
10. J. Rodriguez-Carvajal, Program FULLPROF, 1999.
11. M. Bortz, M. Jansen, H. Huhl, and E. Bucher, "X-Ray and Resistivity Studies on Ag<sub>5</sub>Pb<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>6</sub> (M=Bi<sup>3+</sup>, In<sup>3+</sup>)", *J. Solid State Chem.* **103**, 447-450 (1993).
12. T. D. Brennan, Burdett, J.K., "Electronic Structure of Ag<sub>5</sub>Pb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>", *Inorg. Chem.* **33**, 4794-4799 (1994).

Recibido: 31.05.01

Aceptado: 10.12.01

