

Präzisionsbestimmung des Redoxzustandes oxidischer Hoch-*T_c*-Supraleiter

Von J. Maier*, P. Murugaraj, C. Lange und A. Rabenau

So wenig man sich über den Leitungsmechanismus der „Hochtemperatur-Supraleiter“ im klaren ist, so gewiß ist, daß der Redoxzustand, d. h. bei gegebenen Molverhältnissen der Metalle der Sauerstoffgehalt pro Formeleinheit, eine wesentliche Rolle spielt^[1]. Im folgenden sollen anhand von Experimenten am Prototyp $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+\delta}$ ^[2] zwei Methoden beschrieben werden, die es ermöglichen, den von der Zusammensetzung $\delta=0$ abweichenden Sauerstoffgehalt zu bestimmen. $\delta=0$ entspricht der Zusammensetzung, die sich aus den Oxidationsstufen der Ionen Cu^{2+} , Ba^{2+} , Y^{3+} , O^{2-} errechnet („Normalverbindung“). Dabei können diese Durchschnittswerte durchaus durch sich entsprechend kompensierende Anteile hiervon abweichender Oxidationszahlen (wie in Cu^0 , Cu^{3+} und/oder O^0) verifiziert sein. Auch der reale Grad der Kovalenz und der Delokalisierung spielt für die hier zu schildernde Thematik keine Rolle^[3].

Im folgenden wollen wir der Einfachheit der Darstellung halber (d. h. ohne Beschränkung der allgemeinen Gültigkeit) die Redoxprozesse allein durch Valenzwechsel des Kupfers beschreiben. Die Molverhältnisse der Metalle seien durch spektroskopische oder naßchemische Analyse bekannt. Die ICP-Analyse (plasmaangeregte Atomemissionsspektroskopie) etwa leistet dies bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ mit relativen Ungenauigkeiten von $\leq 3\%$. Die Bestimmung des Sauerstoffgehalts lediglich aus der Differenz zur Einwaage ist nicht genau genug. Üblicherweise werden zwei Methoden benutzt, den Sauerstoffgehalt zu bestimmen: 1. Reduktion der Verbindung bei hohen Temperaturen (z. B. 1000°C bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$) mit CO oder H_2 , wobei neben Y_2O_3 und BaO Kupfer gebildet wird, und Bestimmung der Masseänderung durch Thermogravimetrie^[1,6]. Bei Verwendung von CO läßt sich das entstehende CO_2 auch vorteilhaft IR-spektroskopisch detektieren. (Nach diesem Verfahren arbeiten käufliche O-Analysengeräte zur O-Bestimmung von Oxiden; Temperaturen bis zu 3000 K .) 2. Bestimmung durch Redoxtitration mit Iodid/Thiosulfat^[7].

Beim ersten Verfahren sind die Hauptfehlerquellen durch die Arbeitsweise bei hohen Temperaturen bedingt: Temperaturgradienten, mögliche Tiegelreaktionen etc. Eine weitere Schwierigkeit liegt – wenn man nicht bei extrem hohen Temperaturen arbeitet – in der notwendigen nachträglichen (im allgemeinen bei Raumtemperatur!) Phasenanalyse. Da nicht nur der „Überschußsauerstoff“, d. h. der δ -Wert, bestimmt wird, spielen überdies oxidische Nichtstöchiometrien in der Verbindung wie in den Endprodukten sowie generell apparative Fehler eine recht bedeutende Rolle (siehe unten). Der Hauptnachteil bei der zweiten Methode liegt darin, daß das Redoxpotential des I^0/I_2 -Gleichgewichtes nicht nur unter dem von $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$, sondern auch unter dem von $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ liegt (siehe Tabelle 1), so daß zwei Messungen (vor und nach Vernichtung der höheroxidierten Zustände) notwendig werden und sich δ aus der Differenz zweier vergleichsweise großer Zahlen ergibt.

Hier berichten wir über zwei sehr genaue Methoden, bei denen δ direkt ermittelt wird: A) Bestimmung der Verschiebung des $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Konzentrationsverhältnisses

(Redoxpotentials). B) Messung des O_2 -Druckes nach Reaktion mit H_2O .

Bei Methode A wird der Supraleiter in einem gasdichten Quarzgefäß aufgelöst, das völlig mit einer schwefelsauren (20 Vol-%) Lösung von $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6]$ oder FeSO_4 (vorher über Fe gehalten) gefüllt ist. Der Endzustand (BaSO_4 + Lösung) muß den Oxidationszuständen der Ionen Y^{3+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} und O^{2-} entsprechen. Unter diesen Bedingungen wird keine Sauerstoffentwicklung beobachtet^[9]. Das entstandene Fe^{3+} wird mit Salicylsäure (Puffern mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{HOAc}$; pH 3) photometrisch bei 520 nm detektiert^[10]. In höherer Konzentration stört die Eigenfarbe der Cu^{2+} -Komplexe etwas, dies kann durch Berücksichtigung bei der Eichung beseitigt werden; Fe^{2+} stört nicht. Aufgrund der Lage der Redoxpotentiale (siehe Tabelle 1) wird bei dieser Methode Cu^{3+} (stellvertretend

Tabelle 1. Auf pH 3 bezogene Normalpotentiale [a] für einige relevante Redoxgleichgewichte.

Redoxgleichgewichte	E° [mV] [a]
$\text{Cu}^{2+} + \text{BaSO}_4 \rightleftharpoons (\text{Cu}^{3+} + \text{Ba}^{2+}) + \text{SO}_4^{2-} + e^-$ [b]	> 1640
$\text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons (\text{Cu}^{3+}) + e^-$ [c]	> 1050 [d]
$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 1/2\text{O}_2 + 2e^- + 2\text{H}^+$	1050
$\text{CuI} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + e^- + \text{I}^-$	840
$\text{CuSCN} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + e^- + \text{SCN}^-$	800
$\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + e^-$	770
$\text{Fe}^{2+} + 3\text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})_3 + e^-$	560
$\text{I}^- \rightleftharpoons 1/2\text{I}_2 + e^-$	540
$\text{Cu}^0 \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + e^-$	170
$1/2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + e^-$	– 180

[a] pH 3; sonstige Ionenaktivitäten in den Redoxgleichgewichten auf 1 normiert. [b] Symbolische Schreibweise (siehe Text); bezogen auf die Auflösung in H_2SO_4 . [c] Symbolische Schreibweise (siehe Text); verifiziert durch Auflösung in HOAc . [d] Rosamilia et al. [8] geben in 1 M NaCl (pH 3) für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ein Potential an, das ca. 100 mV über dem von $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ liegt.

für die höher oxidierten Zustände) reduziert, nicht aber Cu^{2+} . Anionen wie SCN^- , I^- (oder auch OH^-) verschieben das Redoxpotential wegen der Bildung schwerlöslicher Cu^1 -Verbindungen über das des eingeführten Redoxpaares (Tabelle 1). Aus diesem Grund verbietet sich hier z. B. die Thiocyanatmethode zur Fe^{3+} -Bestimmung und die Verwendung von I^- als Reduktionsmittel. δ ergibt sich zu (M^* = Molmasse der Normalverbindung, $M_0 = 16\text{ g mol}^{-1}$; m_s : Masse der Probe)

$$\delta = \frac{M^* \Delta n}{2m_s - \Delta n M_0} \approx \frac{M^*}{2m_s} \Delta n \quad (a)$$

$\Delta n = n_{\text{Fe}^{3+}}^\infty - n_{\text{Fe}^{3+}}^0$, $n_{\text{Fe}^{3+}}^\infty$ ist die detektierte Molzahl, $n_{\text{Fe}^{3+}}^0$ der Fe^{3+} -Gehalt zu Beginn der Messung. Normalerweise ($\delta \geq 0$) ist $n_{\text{Fe}^{3+}}^0$ einfach der Blindwert, der genauer in einem parallelen Blindexperiment ermittelt wird. Man kann auch zu Beginn eine definierte Menge ($n_{\text{Fe}^{3+}}^0$) einstellen, um eventuell vorliegendes Cu^0 zu oxidieren. So entspricht ein negatives Δn einem negativen δ -Wert. Die detektierbare Absolutgenauigkeit wird in der Regel vom

[*] Dr. J. Maier, Dr. P. Murugaraj, C. Lange, Prof. Dr. A. Rabenau
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

Blindwert begrenzt. Der Ausdruck für δ reduziert sich für $M_0 \delta \ll M^*$ (Fehler typisch bei 0.5%) auf eine Proportionalität [Gl. (a)].

Bei Methode B wird die Verbindung in einem gasdichten Gefäß in H_2SO_4 (10 Vol-%) aufgelöst, d.h. als Redoxpaar wirkt $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$. Der durch Cu^{3+} -Reduktion entwickelte Sauerstoff wird durch Druckanstieg im angeschlossenen Hg-Manometer detektiert. Auch hier wird Cu^{2+} nicht reduziert und eventuell vorhandenes Cu^0 durch O_2 oxidiert, so daß negative δ -Werte ebenfalls bestimmt werden können. Wegen der Unkenntnis der Kinetik ist es wesentlich, den entwickelten Sauerstoff nicht abzuführen. Ein eventuell vorhandener CO_2 -Anteil kann durch ein entsprechendes Filter beseitigt werden. Eine ähnliche volumetrische^[11] und eine massenspektrometrische Methode^[12] zur Bestimmung des entwickelten Sauerstoffs sind beschrieben, ohne daß auf Details der Analysen eingegangen wird.

Ganz entsprechend finden wir (Vernachlässigung der Volumenänderung gegenüber dem Gesamtvolumen V , Fehler typisch bei 0.5%; Δp : Druckanstieg)

$$\delta = \frac{\Delta p V M^*}{RT m_s / 2 - \Delta p V M_0} \approx \frac{2 \Delta p V M^*}{RT m_s} \quad (\text{b})$$

In derselben Näherung resultiert auch hier wie in Gleichung (a) eine Proportionalität zwischen δ und Meßeffect. Dies ist wichtig für die Genauigkeit der beiden Methoden, da sich die relativen Fehler einfach addieren.

Nehmen wir an, bei der röntgenographischen Untersuchung auf Einphasigkeit wird eine zweite Phase ($\leq 5\%$) mit „normalen“ Wertigkeiten (Cu^{2+} , Ba^{2+} , Y^{3+}) übersehen. Dies macht sich in einem Fehler von 5% in δ bemerkbar. Bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ist $\delta \approx 0.2$ ein typischer Wert, d.h. $\Delta\delta \approx 0.01$, also auf alle Fälle vernachlässigbar. Dies gilt ähnlich auch für in dieser Hinsicht „aktive“ Zweitphasen. Mißt man jedoch – wie bei der CO/H_2 -Methode – den gesamten Sauerstoff (typischer Wert für x : 6.7) oder den Sauerstoffgehalt abzüglich dem von Y_2O_3 und BaO (typisch 3.2), dann schlägt der Fehler um mehr als eine Größenordnung stärker zu Buche; dieses Argument trifft auch auf die Bestimmung von Sauerstoff aus der Differenz zur Einwaage zu. Da einerseits noch recht kleine Fe^{3+} -Gehalte (> 0.1 ppm) mit der Salicylatmethode gemessen und Blindwerte recht gering gehalten werden können, andererseits Druckerhöhungen von ca. 1 Torr bequem zu messen sind, schätzen wir die Genauigkeit in δ zu ca. 2% für Methode A und ca. 4% für Methode B. Dies entspricht einer Genauigkeit des δ -Wertes in der dritten Dezimale, die in der Praxis mehr als hinreichend ist. Die Genauigkeit wird dann schon erheblich durch die Unsicherheit in der Bestimmung der Metallverhältnisse (z. B. $\Delta M^*/M^* \approx 1\%$ für 3% Genauigkeit im Ba-Gehalt) beeinflusst.

Tabelle 2 zeigt die hervorragende Übereinstimmung bei der Werte für konventionelle $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+\delta}$ -Keramiken sowie für die von uns hergestellten BaO-unterstöchiometrischen Keramiken^[13], bei denen die „Normalverbindung“ $\text{YBa}_{2-y}\text{Cu}_3\text{O}_{6.5-y}$ ist. Eine offenbar leichte systematische Abweichung wird noch teilweise behoben (vgl. Tabelle 2), wenn bei der O_2 -Methode die Druckabhängigkeit der Gasabsorption^[14] berücksichtigt wird ($\Delta\delta = 0.012$, wenn in Ermangelung von Daten der Druckkoeffizient in Wasser benutzt wird)^[15].

Ein weiterer Vorteil der Methode B besteht in der Möglichkeit, die Auflösungskinetik einfach bestimmen zu können. Wir beobachteten stets das Durchlaufen eines Δp -Ma-

Tabelle 2. Bestimmung des Sauerstoffgehalts δ in $\text{YBa}_{2-y}\text{CuO}_{6.5-y+\delta}$ mit den im Text beschriebenen Methoden A und B.

Keramik	Bemerkungen	δ	
		Methode A	Methode B [b] [c]
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+\delta}$	ungetempert	0.18	0.17 0.18
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+\delta}$	getempert [a]	0.22	0.20 0.21
$\text{YBa}_{1.9}\text{Cu}_3\text{O}_{6.4+\delta}$	ungetempert	0.17	0.15 0.16
$\text{YBa}_{1.9}\text{Cu}_3\text{O}_{6.4+\delta}$	getempert [a]	0.21	0.19 0.20
$\text{YBa}_{1.8}\text{Cu}_3\text{O}_{6.3+\delta}$	ungetempert	0.15	0.14 0.15
$\text{YBa}_{1.8}\text{Cu}_3\text{O}_{6.3+\delta}$	getempert [a]	0.22	0.20 0.21

[a] 600°C, 10 h, $p(\text{O}_2) = 1$ atm. [b] Unkorrigiert. [c] Erhöhte Gaslöslichkeit bei Druckanstieg berücksichtigt (verwendet wurde der Druckkoeffizient von reinem H_2O).

ximums; ob dies einer Cu^0 -Verbindung^[16] zuzuschreiben ist, die sich zwischenzeitlich bildet, dann aber wieder reoxidiert wird, oder ob dies einfach eine langsame O_2 -Absorption infolge des erhöhten Drucks widerspiegelt, ist noch nicht geklärt. Für den letztgenannten Effekt spricht die Tatsache, daß die nachfolgende geringe Druckabnahme ziemlich genau der relativen Abweichung der unkorrigierten Resultate beider Methoden entspricht.

Eingegangen am 16. März 1988 [Z 2667]

- [1] a) P. K. Gallagher, H. M. O'Bryan, Jr., S. A. Sunshine, D. W. Murphy, *Mater. Res. Bull.* 22 (1987) 995; b) R. J. Cava, B. Batlogg, C. H. Chen, E. A. Rietman, S. M. Zahurak, D. Werder, *Nature (London)* 329 (1987) 423; c) A. Manthiram, J. S. Swinnea, Z. T. Sui, H. Steinrück, J. B. Goodenough, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 6667.
- [2] a) R. Kanno, Y. Takeda, M. Hasegawa, O. Yamamoto, M. Tanaka, Y. Ikeda, Y. Bando, *Mater. Res. Bull.* 22 (1987) 1525; b) J. D. Jorgensen, A. Beno, G. D. Hinks, L. Soderholm, K. J. Volin, R. L. Hitterman, J. D. Grace, I. K. Schuller, C. U. Segre, K. Zhang, M. S. Kleefisch, *Phys. Rev. B* 36 (1987) 3608.
- [3] Photoelektronenspektroskopischen Befunden zufolge scheint es am sinnvollsten, die positiven Überschubladungen dem Cu-O-Teilgitter zuzuschreiben [4]. Außerdem ist vermutlich das Wechselspiel zwischen Lokalisierungs-, Delokalisierungs- und Korrelationseffekten wichtig [5].
- [4] a) A. P. Malozemoff, P. M. Granz, *Z. Phys. B* 67 (1987) 3608; b) F. Baudet, G. Collin, E. Dartyge, A. Fountaine, J. P. Kappler, G. Krill, J. P. Itie, J. Jegoudez, M. Maurer, P. Monod, A. Revcolevschi, H. Tolentino, G. Tourillon, M. Verdauger, *ibid.* 69 (1987) 141.
- [5] W. Urland, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1316; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 579.
- [6] E. Schönherr, *Mater. Res. Bull.*, im Druck.
- [7] D. C. Harris, T. A. Hewston, *J. Solid State Chem.* 69 (1987) 182.
- [8] J. M. Rosamilia, B. Miller, L. F. Schneemeyer, J. V. Waszczak, H. M. O'Bryan, Jr., *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 1863.
- [9] Lediglich bei sehr verdünnter H_2SO_4 tritt O_2 -Entwicklung als Nebenreaktion auf. Auch dann wird der Sauerstoff im geschlossenen System wieder durch Fe^{2+} rückreduziert.
- [10] F. D. Snell, C. T. Snell: *Colorimetric Methods of Analysis*, Vol. 11A, Van Nostrand, Princeton, NJ, USA 1959, S. 321.
- [11] H. Eickenbusch, W. Paulus, R. Schöllhorn, R. Schlögl, *Mater. Res. Bull.* 22 (1987) 1505.
- [12] J. Chunlin, C. Chuanmeng, L. Sulan, W. Kuihan, F. Zhanguo, Z. Guofan, *Int. J. Mod. Phys. B* 1 (1987) 285.
- [13] P. Murugaraj, J. Maier, A. Rabenau, *Solid State Commun.* 66 (1988) 735.
- [14] *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie* (8. Aufl.), Sauerstoff, Bd. 3, Verlag Chemie, Weinheim 1958.
- [15] Eine Bemerkung zur Benutzung weiterer Methoden sei angefügt: Isothermer Sauerstoffabbau wurde versucht, scheint aber von der Kinetik her problematisch. Eine elektrochemische Bestimmung, etwa durch coulometrische Titration, kann zwar im Prinzip sehr genau sein, setzt aber genaue Kenntnisse einer Reihe von Parametern voraus, die momentan noch nicht vorliegen.
- [16] Ein verschiedenes schnelles Reagieren von Cu^{3+} und Cu^0 in der Supraleiterstruktur erscheint in Anbetracht der Reaktionszeiten unwahrscheinlich.