

水分子嵌入對 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 電子結構的影響

學生：陳雅鈴

指導教授：林俊源

國立交通大學物理研究所碩士班

摘 要

我們利用 KMnO_4 溶液除去 $\text{Na}_{0.68}\text{CoO}_2$ 薄膜部分的鈉離子，並置入潮濕室使水進入 Na_xCoO_2 結構中，形成 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 薄膜。而 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 粉末的製備，則是將 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ 粉末浸入 $\text{Br}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ 溶液中除去部分鈉離子，並置入潮濕室使水進入 Na_xCoO_2 結構中，形成 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 粉末。我們發現與 Na_xCoO_2 的 Co *K*-edge 及 O *K*-edge X 光吸收光譜比較起來， $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($y = 0.7, 1.4$) 較 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($y = 0$) 之鈷的價數低，推測是由於水的結構影響了鈷的價數。也就是說， $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($y = 0.7, 1.4$) 之鈷的價數不是只由鈉的含量來決定的 3.65，反之，可能是因 H_3O^+ 存在或其它因素所造成的 3.4 ~ 3.5。因此，我們認為在 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 中， $y = 0, 0.7, 1.4$ 的電子結構不同。另外，由 O *K*-edge X 光吸收光譜我們也發現與能帶理論計算相同的結果，就是 a_{1g} 軌域的能帶寬為 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 >$



Effects of water intercalation on the electronic structure of $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$

student : Ya-Ling Chen

Advisors : Dr. Jiunn-Yuan Lin

Institute of Physics
National Chiao Tung University

ABSTRACT



$\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ thin films deposited on $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ have been fabricated using the $\text{KMnO}_{4(\text{aq})}$ chemical deintercalation method, which leads to partial deintercalation of Na^+ ions and intercalation of H_2O molecules. Measurements of polarization dependent Co-*K* edge and O-*K* edge XAS (X-ray Absorption Spectroscopy) have been performed on $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ powders and thin films with $y = 0.7$ and $y = 1.4$. The spectra reveal the variations of cobalt valence causing $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ for different y 's. It has recently been pointed out that the valence of Co ions in this material is not +3.65 as naively expected from the Na content x of ~ 0.35 . Instead, the actual valence is +3.4 \sim 3.5 irrespective of x perhaps because of the presence of oxonium ions (H_3O^+) or other unknown factors. We argue that the electronic structures are different between $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot$

$y\text{H}_2\text{O}$ and Na_xCoO_2 . We compare our O- K edge XAS with first-principle band structure calculations and find that, for the bandwidth, $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 > \text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O} > \text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ in the a_{1g} band around the Fermi energy .



誌謝

Thank you all !



目 錄

中文摘要	i
英文摘要	iii
誌謝	v
目錄	vi
圖目錄	viii
表目錄	xi
第一章	序論.....	1
第二章	材料介紹.....	7
2.1	鈉鈷氧之介紹.....	7
2.1.1	鈉鈷氧之結構.....	7
2.1.2	超導之介紹.....	9
2.1.3	$\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 之介紹.....	10
2.2	熱電材料.....	11
第三章	實驗方法.....	19
3.1	樣品製備-薄膜製備.....	19
3.1.1	靶材製備.....	19
3.1.2	薄膜製備.....	19
3.1.3	$\text{Na}_{0.68}\text{CoO}_2$ 薄膜的製備.....	21
3.1.4	$\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 薄膜的製備.....	22
3.2	樣品製備-粉末製備.....	23
3.2.1	$\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ 粉末的製備.....	23
3.2.2	$\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 粉末的製備.....	24
3.3	特性量測分析.....	24
3.3.1	<i>X-ray</i> 繞射分析.....	24
3.3.2	X 光吸收光譜近邊緣結構 (XANES)	25
3.3.2(a)	XANES 原理簡介.....	25
3.3.2(b)	自我吸收光譜 (self-absorption) 校正.....	26
3.3.2(c)	HSGM 裝置簡介.....	27
3.3.3	X 光吸收邊緣延續光譜細微結構 (EXFAS)	27
3.3.3(a)	EXAFS 原理簡介.....	27
3.3.3(b)	EXAFS 數據分析.....	29
第四章	實驗結果與討論.....	40
4.1	實驗設計.....	40
4.2	材料特性分析.....	40

4.2.1	XANES 分析 - Co <i>K</i> -edge.....	41
4.2.1(a)	X 光繞射實驗結果.....	42
4.2.1(b)	Co <i>K</i> -edge X 光吸收光譜之吸收邊緣實驗結果.....	43
4.2.1(c)	Co <i>K</i> -edge X 光吸收光譜之吸收邊緣前的實驗結果.....	45
4.2.1(d)	Co <i>K</i> -edge X 光吸收光譜之擬合結果.....	47
4.2.1(e)	Co <i>K</i> -edge X 光吸收光譜之實驗結論.....	49
4.2.2	XANES 分析 - O <i>K</i> -edge.....	49
4.2.2(a)	X 光繞射實驗結果.....	49
4.2.2(b)	O <i>K</i> -edge X 光吸收光譜之吸收邊緣實驗結果.....	51
4.2.2(c)	O <i>K</i> -edge X 光吸收光譜之實驗結論.....	56
第五章	總結.....	93
附錄 A	Co <i>L</i> -edge X 光吸收光譜.....	95
附錄 B	α -Na _{0.7} MnO _{2+y}	97
B-1	Na-Mn-O 系列之用途.....	97
B-2	Na _{0.7} MnO _{2+y} 結構介紹.....	97
B-3	α -Na _{0.7} MnO _{2+y} 材料分析.....	98
參考文獻	106



圖 目 錄

圖 1-1	LDA 算出 NaCo_2O_4 於 $kz = 0$ 以及 $kz = 1/2$ 的費米面[3] ...	5
圖 1-2	H.-B. Yang <i>et al.</i> APRES 實驗結果[4].....	6
圖 2-1	$\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ 的結構.....	13
圖 2-2	八面體及 $3d$ 軌域能階分裂示意圖.....	14
圖 2-3	Na_xCoO_2 豐富相圖[28]	15
圖 2-4	Na_xCoO_2 及 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 結構示意圖[2].....	16
圖 2-5	鈮鉬銅氧之晶格結構圖.....	17
圖 2-6	冷卻機與電能產生器示意圖.....	18
圖 3-1	雷射蒸鍍系統裝置圖.....	30
圖 3-2	$\text{Na}_{0.68}\text{CoO}_2$ 薄膜壓成圓錠示意圖.....	31
圖 3-3	製備 $\text{Na}_{0.68}\text{CoO}_2$ 薄膜流程圖.....	32
圖 3-4	製作 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 薄膜示意圖.....	33
圖 3-5	粉末樣品製作流程示意圖.....	34
圖 3-6	製備 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 粉末的流程圖.....	35
圖 3-7	X 光螢光產率原理圖.....	36
圖 3-8	6m HSGM 光束線光學系統配置圖.....	37
圖 3-9	6m HSGM 儀器配置圖.....	38
圖 3-10	EXAFS 原理示意圖.....	39
圖 4-1	$\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 粉末之 x-ray 繞射分析圖.....	58
圖 4-2	$\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 及標準樣品之 Co K -edge X 光吸收光譜.....	59
圖 4-3	$\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 之歸一化 Co K -edge X 光吸收光譜.....	60
圖 4-4	Ref. 18 之 Co K -edge X 光吸收光譜.....	61
圖 4-5	Co K -edge X 光吸收光譜之反曲點能量與鈷價數關係圖.....	63
圖 4-6	$\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ 與 Ref. 18 及 38 中之 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ Co K -edge X 光吸收光譜.....	64
圖 4-7	Ref. 18 之 Co K -preedge X 光吸收光譜.....	65
圖 4-8	Ref. 38 之 Co K -edge X 光吸收光譜.....	66
圖 4-9	$\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 之 Co K -preedge X 光吸收光譜	67
圖 4-10	$\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 及 Na_xCoO_2 之 Co K -preedge X 光吸收光	

	譜.....	68
圖 4-11	$\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 、及 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2$ Co <i>K</i> -edge 做 \mathbf{k}^3 加權傅立葉轉換.....	69
圖 4-12	$\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ 的 $\mathbf{k}^3\chi$ -K 以及其傅立葉分析後實驗值與理論擬 合的比較.....	70
圖 4-13	$\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 的 $\mathbf{k}^3\chi$ -K 以及其傅立葉分析後實驗值 與理論擬合的比較.....	71
圖 4-14	$\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 的 $\mathbf{k}^3\chi$ -K 以及其傅立葉分析後實驗值 與理論擬合的比較.....	72
圖 4-15	$\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 薄膜之 x-ray 繞射分析圖.....	74
圖 4-16	$\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 薄膜之 x-ray 繞射分析圖.....	75
圖 4-17	$\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 薄膜之 x-ray 繞射分析圖.....	76
圖 4-18	$\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 粉末之 x-ray 繞射分析圖.....	77
圖 4-19	$\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 及液相水之 O <i>K</i> -edge X 光吸收光譜.....	78
圖 4-20	$\text{Na}_{0.33}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Na}_{0.68}\text{CoO}_2$ 、及 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 之 O <i>K</i> -edge X 光 吸收光譜.....	79
圖 4-21	八面體及 3 <i>d</i> 軌域能階分裂示意圖及電子躍遷能圖.....	80
圖 4-22	$\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 之 O <i>K</i> -edge X 光吸收光譜.....	81
圖 4-23	$\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 及標準樣品之 O <i>K</i> -edge X 光吸收光譜...	82
圖 4-24	$\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 薄膜與標準樣品之 x-ray 繞射分析圖.....	83
圖 4-25	$\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 薄膜與標準樣品之 O <i>K</i> -edge X 光吸收光 譜.....	84
圖 4-26	Ryotaro Arita 透過理論計算算出單層水(MLH)與雙層水 (BLH)的能帶結構.....	85
圖 4-27	C. A. Marianetti 等人透過 LDA 算出 $\text{Na}_{1/3}\text{CoO}_2$ 與 $\text{Na}_{1/3}\text{CoO}_2(\text{H}_2\text{O})_{4/3}$ 的能帶結構.....	86
圖 4-28	O <i>K</i> -edge 的 X 光吸收光譜曲線擬合(curve fitting)結 果.....	87
圖 4-29	$\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 之 E//c 525~550 eV O <i>K</i> -edge X 光吸收光 譜.....	90
圖 4-30	$\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 之 E//c 525~535 eV O <i>K</i> -edge X 光吸收光 譜.....	91
圖 4-31	$\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 之 綜合方向性 O <i>K</i> -edge X 光吸收光譜	92
圖 a-1	Co <i>L</i> -edge 的 X 光吸收光譜.....	96
圖 b-1	$\text{Na}_{0.70}\text{MnO}_{2+y}$ 結構示意圖.....	100
圖 b-2	$\text{Na}_{0.70}\text{MnO}_{2+y}$ 之 x-ray 繞射分析圖.....	101
圖 b-3	$\text{Na}_{0.70}\text{Co}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.70}\text{MnO}_{2+y}$ 與標準樣品之 Mn <i>L</i> -edge X 光吸收光譜.....	102

圖 b-4	Ref. 47 中 Mn <i>L</i> -edge 及 <i>K</i> -edge $\text{Na}_x\text{Co}_{1-z}\text{Mn}_z\text{O}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 與標準樣品的 X 光吸收光譜.....	103
圖 b-5	Ref. 46 中 $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_{2.05}$ 之磁化率與溫度的關係圖.....	104
圖 b-6	磁場為 0.1 T 時, $\text{Na}_{0.70}\text{MnO}_{2+y}$ 薄膜之磁矩強度與溫度的關係圖.....	105



表 目 錄

附表一	引用 Ref. 14 中的 Table 1, 其為各樣品的鈷價數與化學組成.....	57
附表二	擬合後 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 、 CoO 、及 LiCoO_2 之鍵長、配位數、及 Debye-Waller 因子.....	73

