

$K_x CoO_2 \cdot y H_2O$ ($x < 0.2, y \leq 0.8$) 的晶体 结构、输运及磁学性质*

伏广才^{1)†} 李明星¹⁾ 董成^{2)†} 郭娟²⁾ 杨立红²⁾

1) 上海大学化学系, 上海 200436)

2) 中国科学院物理研究所超导国家重点实验室, 北京 100080)

(2005 年 5 月 5 日收到, 2005 年 7 月 20 日收到修改稿)

利用熔融 KOH 和 Co_3O_4 在较低温度(480 °C)下反应制备出 $K_{0.36}CoO_2$, 然后用高锰酸钾溶液和饱和的过硫酸钾溶液进行氧化处理. 氧化的同时伴随有水分子嵌入. $K_{0.36}CoO_2$ 用高锰酸钾和过硫酸钾溶液处理后分别得到 $K_{0.12}CoO_2 \cdot 0.8H_2O$ 和 $K_{0.16}CoO_2 \cdot 0.6H_2O$. 这两种化合物都属于六角晶系, 表现出金属行为, 脱水后主相变为正交结构并且呈现出半导体特性. $K_{0.16}CoO_2 \cdot 0.6H_2O$ 在 56 K 附近可能存在自旋玻璃转变行为或其他涨落. 随着钾含量的减少和水含量的增多, 样品的自旋玻璃行为受到抑制或发生磁性相分离. 样品 $K_{0.12}CoO_2 \cdot 0.8H_2O$ 在零场冷却和有场冷却曲线上的分叉现象基本上消失. 还讨论了产生 K_xCoO_2 与 Na_xCoO_2 体系结构和物性差别的原因.

关键词: K_xCoO_2 , 晶体结构, 自旋玻璃态, 磁性

PACC: 6110, 8280, 7550L

1. 引 言

自从 $Na_{0.33}CoO_2 \cdot 1.33H_2O$ 超导体被发现以来, 由于其超导电性产生在 CoO_2 层中而且具有与铜氧化物超导体相似的性质, 因此受到人们格外的关注. 目前关于钴氧化物体系的大部分研究工作主要集中在 Na_xCoO_2 体系中, 其中如 Na_xCoO_2 体系的相图、晶体结构、输运性质和磁性等都已经有了比较系统的研究, 对该体系中出现的相分离、电荷有序等现象也有报道^[1-4]. 最近, Liu 等^[5]用高锰酸钾溶液作氧化剂取代有毒的液溴和乙腈成功地把不超导的 Na_xCoO_2 氧化成超导相 $Na_xCoO_2 \cdot yH_2O$. 相对于 Na_xCoO_2 体系, 对 K_xCoO_2 体系的研究比较少^[6,7]. 深入地研究这两类化合物结构及物性之间的相似性与区别, 将会给进一步理解 $Na_{0.33}CoO_2 \cdot 1.33H_2O$ 超导电性提供重要的信息. 本文从熔融碱中成功制备出 $K_{0.36}CoO_2$, 并用不同的氧化剂对其进行氧化处理得到含水相的 $K_xCoO_2 \cdot yH_2O$, 同时对产物的晶体结构以及电阻和质量磁化强度与温度的关系等进行了研究.

2. 实 验

$K_{0.36}CoO_2$ 按文献 [8] 报道的方法制备. 原料使用 Co_3O_4 和 KOH, 按质量比 $Co_3O_4 : KOH = 1 : 4$ 混合, 放入坩埚中加热到 480 °C 并恒温 18 h, 然后随炉冷却至室温. 所得产物用去离子水洗掉过量的碱, 过滤晾干制得 $K_{0.36}CoO_2$. $K_{0.36}CoO_2$ 用高锰酸钾溶液按文献 [5] 报道的方法进行氧化, 取高锰酸钾与样品中钾含量的摩尔比为 0.3. 称取 $K_{0.36}CoO_2$ (1.387 g), 高锰酸钾 (0.2085 g) 溶于 50 ml 去离子水中放置 7 d, 过滤晾干制得含水相的 $K_{0.12}CoO_2 \cdot 0.8H_2O$. 用饱和的过硫酸钾溶液氧化 $K_{0.36}CoO_2$ 制得含水相的 $K_{0.16}CoO_2 \cdot 0.6H_2O$. 制备方法是称取 $K_{0.36}CoO_2$ (1.3852 g), 过硫酸钾 (1.5 g) 溶于 50 ml 去离子水中放置 7 d 后过滤晾干.

晶格参数用 PowderX 程序^[9]对粉末样品步进扫描数据处理后得到. x 射线衍射 (XRD) 数据利用 M18X-AHF 型衍射仪测量. 样品中钾和钴的含量使用 XL30 S-FEG 型扫描电子显微镜 (SEM) 和能量色

* 国家自然科学基金(批准号: 20141001, 20271052)资助的课题.

† E-mail: chengdon@aphy.iphys.ac.cn

散 x 射线分析方法测量. 用 XL30 S-FEG 型 SEM 对样品进行形貌表征. 水的含量由失重法估算. 分别将含水相的 $K_{0.12}CoO_2 \cdot 0.8H_2O$ 和 $K_{0.16}CoO_2 \cdot 0.6H_2O$ 在 O_2 气氛下 $450^\circ C$ 恒温 10 h, $K_{0.12}CoO_2 \cdot 0.8H_2O$ 的重量损失为 13.1%, 由此确定每个 $K_{0.12}CoO_2 \cdot 0.8H_2O$ 分子中含 0.8 个水分子. 用同样的计算方法得到 $K_{0.16}CoO_2 \cdot 0.6H_2O$ 的重量损失为 10%, 从而得到每个 $K_{0.16}CoO_2 \cdot 0.6H_2O$ 含有 0.6 个水分子. 样品的电阻率和质量磁化强度分别用四引线法和超导量子磁强计 (MPMS-5 型) 测量得到.

3. 实验结果及讨论

图 1 为氧化前 $K_{0.36}CoO_2$ 和氧化后 $K_{0.16}CoO_2 \cdot 0.6H_2O$ 样品的 SEM 形貌图. 从图 1 可以看出, 大多数的晶粒呈现出六角片状形貌, 晶粒尺寸约为 $70 \mu m$, 厚度约为 $20 \mu m$, 氧化后由于水嵌入晶格而导致晶体发生解理.

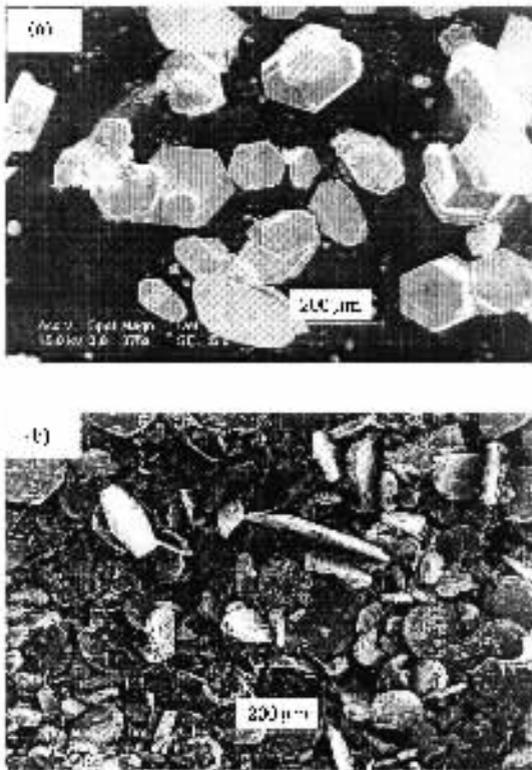


图 1 氧化前 $K_{0.36}CoO_2$ 和氧化后 $K_{0.16}CoO_2 \cdot 0.6H_2O$ 样品 SEM 形貌图 (a) 氧化前 (b) 氧化后

图 2 为典型样品的 XRD 谱, 由计算可知, $K_{0.12}CoO_2 \cdot 0.8H_2O$ 和 $K_{0.16}CoO_2 \cdot 0.6H_2O$ 同属六角晶

系, 空间群属于 $P6_3/mmc$. 从衍射强度分布和晶胞参数分析, 其晶体结构类似 $Na_{0.38}CoO_2 \cdot 0.7H_2O$ [10]. $K_{0.12}CoO_2 \cdot 0.8H_2O$ 的晶胞参数为 $a = (0.28234 \pm 0.00002) nm$, $c = (1.37674 \pm 0.00010) nm$. $K_{0.16}CoO_2 \cdot 0.6H_2O$ 的晶胞参数为 $a = (0.28156 \pm 0.00001) nm$, $c = (1.37653 \pm 0.00004) nm$. 由文献 [8] 可知 $K_{0.36}CoO_2$ 的晶胞参数为 $a = (0.49024 \pm 0.00006) nm$, $b = (0.56656 \pm 0.00007) nm$, $c = (1.24464 \pm 0.00015) nm$ 结构类似 $Na_{0.5}CoO_2$. 从图 2 可以看出氧化前后样品的 XRD 衍射峰发生明显移动, 由此算出的晶胞参数 c 明显变大, 晶体结构也发生变化, 由正交晶系变为六角晶系. 上述晶胞参数数据表明, 用高锰酸钾作氧化剂可以把 $K_{0.36}CoO_2$ 中钴的价态氧化得更高, 进入晶格的水更多, 晶胞参数 c 也变得更大一些. 值得注意的是 $K_{0.12}CoO_2 \cdot 0.8H_2O$ 脱水后形成多相. 主相为一属正交晶系的新相, 晶胞参数为 $a = (0.48895 \pm 0.00002) nm$, $b = (0.56573 \pm 0.00002) nm$, $c = (1.34442 \pm 0.00006) nm$, 结构类似 $K_{0.36}CoO_2$ [8]. $K_{0.16}CoO_2 \cdot 0.6H_2O$ 脱水也形成多相, 主相结构也类似 $K_{0.36}CoO_2$, 晶胞参数 $a = (0.48964 \pm 0.00003) nm$, $b = (0.56587 \pm 0.00003) nm$, $c = (1.24426 \pm 0.00007) nm$.

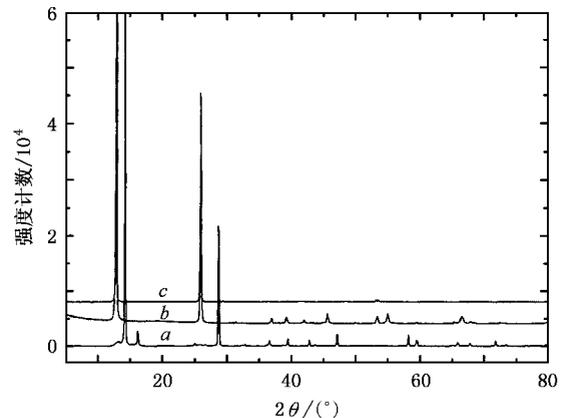


图 2 样品的 XRD 谱 曲线 a 为 $K_{0.36}CoO_2$ (氧化前), 曲线 b 为 $K_{0.12}CoO_2 \cdot 0.8H_2O$ (高锰酸钾氧化后), 曲线 c 为 $K_{0.16}CoO_2 \cdot 0.6H_2O$ (过硫酸钾氧化后)

图 3 为样品的电阻率随温度变化关系曲线. 从图 3 可以看出, 氧化前后样品的电阻行为发生了显著的改变, 由氧化前的半导体特性变为氧化后的金属特性. 水进入晶格破坏了钾离子有序度, 电荷有序被破坏导致 $K_{0.36}CoO_2$ 由半导体特性向金属特性转

变. 图 4 为样品的质量磁化强度随温度变化关系曲线. 从图 4 样品质量磁化强度 σ 随温度 T 的变化关系曲线可以看出, 样品基本上呈现顺磁性, 样品 $K_{0.16}CoO_2 \cdot 0.6H_2O$ 在 56 K 附近零场冷却 (ZFC) 和有场冷却 (FC) 曲线发生弱的分叉现象, 出现此现象通常说明 $K_{0.16}CoO_2 \cdot 0.6H_2O$ 可能存在类似自旋玻璃转变或出现其他磁性相分离. 因为样品在低温区基本保持顺磁特征, 而且分叉现象给出的信号极弱, 实验检测到自旋玻璃转变存在困难. 35 K 附近的峰值是由于样品存在的 Co_3O_4 或是二维反铁磁自旋涨落引起. 随着 $K_{0.36}CoO_2$ 中钾含量的减少, 进入晶格水的量增加, 样品的自旋玻璃行为受到抑制或发生微观磁性相分离区域减少. 如图 4 所示, 样品 $K_{0.12}CoO_2 \cdot 0.8H_2O$ 在 ZFC 的 $\sigma-T$ 曲线和 FC 的 $\sigma-T$ 曲线上的分叉现象基本消失.

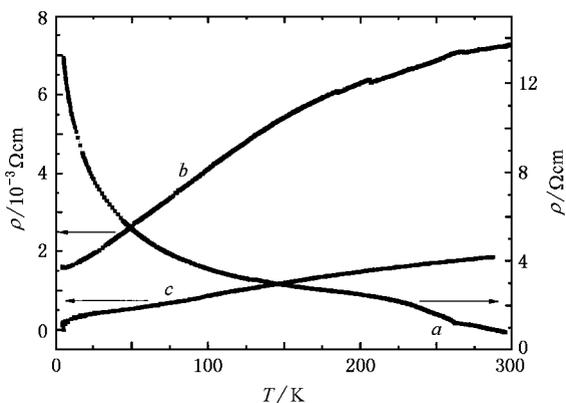


图 3 样品的电阻率 ρ 随温度 T 的变化关系. 曲线 a 为 K_xCoO_2 , 曲线 b 为 $K_{0.12}CoO_2 \cdot 0.8H_2O$ (高锰酸钾氧化后), 曲线 c 为 $K_{0.16}CoO_2 \cdot 0.6H_2O$ (过硫酸钾氧化后)

研究表明, 水在超导体 $Na_xCoO_2 \cdot yH_2O$ 中起着至关重要的作用^[10]. 用高锰酸钾作氧化剂取代液溴可以把不超导的 Na_xCoO_2 氧化成超导的 $Na_xCoO_2 \cdot yH_2O$ ^[5]. 如上所述, 我们用高锰酸钾溶液和饱和的过硫酸钾溶液氧化 K_xCoO_2 只能使样品变得具有更强的金属性, 而不呈现出超导电性. 含水相的 K_xCoO_2 与含水相的 Na_xCoO_2 不同, Na_xCoO_2 可以形成单层水合物和双层水合物, 而从晶胞参数和含水量的分析可知 K_xCoO_2 趋于形成单层水合物, 形成的水合物也不稳定. 从 Na_xCoO_2 的相图^[11] 可知, 当 $1/3 < x < 0.5$ 时 Na_xCoO_2 呈现出顺磁金属行为. 研究发现, 当进一步减少 K_xCoO_2 中钾离子的含量时, 由图 3 可以看出 $K_{0.12}CoO_2 \cdot 0.8H_2O$ 和

$K_{0.16}CoO_2 \cdot 0.6H_2O$ 也分别呈现出金属行为. 水进入晶格破坏了钾离子有序度, 电荷有序被破坏导致 $K_{0.36}CoO_2$ 由半导体特性向金属特性转变. 脱水后, 样品又呈现出半导体特性, 且样品又从六角结构向正交结构转变. 但由于 $K_{0.12}CoO_2 \cdot 0.8H_2O$ 中钾离子的含量少, 因此脱水后 $K_{0.12}CoO_2$ 的晶胞参数 c 要更大一些, 而脱水相的 $K_{0.16}CoO_2$ 晶胞参数 c 要小得多, 接近于 $K_{0.36}CoO_2$. 因此, 水在 K_xCoO_2 的结构和物性方面起着至关重要的作用. $K_{0.16}CoO_2 \cdot 0.6H_2O$ 的自旋玻璃转变行为是由于 CoO_2 层中铁磁与反铁磁强烈相互交换作用引起的.

综上所述, 我们可以看出 K_xCoO_2 与 Na_xCoO_2 具有十分类似的性质, Na_xCoO_2 体系可以通过氧化生成超导相. 然而迄今为止还未见在 K_xCoO_2 体系中出现超导相的报道. 因此, 研究这两类化合物对进一步了解这类二维超导体有重要意义.

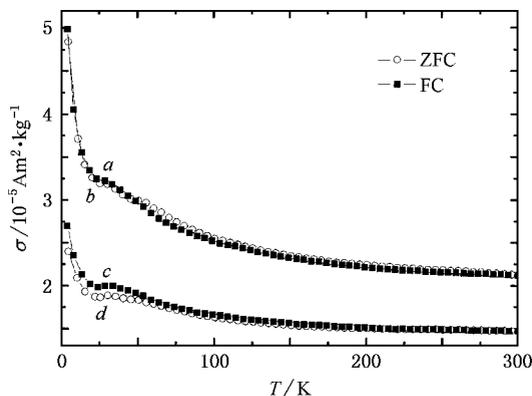


图 4 在 2×10^{-3} T 下, 样品的质量磁化强度 σ 随温度 T 的变化关系. 曲线 a 和曲线 b 分别为 $K_{0.12}CoO_2 \cdot 0.8H_2O$ (高锰酸钾氧化后) 的 ZFC 和 FC 的 $\sigma-T$ 曲线, 曲线 c 和曲线 d 分别为 $K_{0.16}CoO_2 \cdot 0.6H_2O$ (过硫酸钾氧化后) 的 ZFC 和 FC 的 $\sigma-T$ 曲线

4. 结 论

我们从熔融 KOH 和 Co_3O_4 的反应制备出 $K_{0.36}CoO_2$ 并用高锰酸钾溶液和饱和的过硫酸钾溶液对其进行氧化. $K_{0.36}CoO_2$ 经氧化后由正交结构变为六角结构, 氧化的同时伴随有水分子嵌入, 用高锰酸钾溶液和过硫酸钾溶液氧化后分别生成 $K_{0.12}CoO_2 \cdot 0.8H_2O$ 和 $K_{0.16}CoO_2 \cdot 0.6H_2O$. 这两种水合物都表现出金属行为, 脱水后又从六角结构变为正交结构, 电阻率-温度特性也从金属性变为半导体

性.我们还讨论了 $K_x\text{CoO}_2$ 与 Na_xCoO_2 体系晶体结构、物性之间的相似性与区别. $\text{K}_{0.16}\text{CoO}_2 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$ 在 56 K 附近可能存在自旋玻璃转变行为或其他涨落. 随着钾含量的减少和进入晶格水量的增加,样品的自旋玻璃行为受到抑制或发生磁性相分离区域减少. 样品 $\text{K}_{0.12}\text{CoO}_2 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ 在 ZFC 的 σ - T 曲线和 FC

的 σ - T 曲线上的分叉现象基本消失. 双层水合物 $\text{Na}_{0.33}\text{CoO}_2 \cdot 1.33\text{H}_2\text{O}$ 有超导电性,但 K_xCoO_2 更倾向于形成单层水合物,含钾体系的双层水合物不稳定,比较难以制备. 设法制备出 K_xCoO_2 的双层水合物并研究其是否具有超导电性,是今后一个很有意义的研究课题.

- [1] Takada K , Hiroya S , Eiji T M *et al* 2003 *Nature* **422** 53
 [2] Schaak R E , Klimczuk T , Foo M L *et al* 2003 *Nature* **424** 527
 [3] Luo J L , Wang N L , Liu G T *et al* 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 187203
 [4] Huang Q , Foo L , Pascal R A *et al* 2004 *J. Phys. : Condens. Matter* **16** 5803
 [5] Liu C J , Liao C Y , Huang L C *et al* 2004 *Phys. C* **416** 43
 [6] Butel M , Gautier L , Delmas C *et al* 1999 *Solid State Ionics* **122** 271
 [7] Shin N , Junichi O , Noriyoshi Y *et al* 1996 *J. Phys. Soc. Jpn.* **65** 358
 [8] Fu G C , Dong C , Li M X *et al* 2005 *Chin. Phys. Lett.* **22** 1478
 [9] Dong C 1999 *J. Appl. Cryst.* **32** 838
 [10] Takada K , Hiroya S , Eiji T M *et al* 2004 *J. Solid. Chem.* **177** 372
 [11] Foo M L , Wang Y Y , Watauchi S *et al* 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 247001

Structural , transport and magnetic properties of $\text{K}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($x < 0.2$, $y \leq 0.8$)*

Fu Guang-Cai^{1,2)} Li Ming-Xing¹⁾ Dong Cheng^{2)†} Guo Juan²⁾ Yang Li-Hong²⁾

¹ *Department of Chemistry , Shanghai University , Shanghai 200436 , China*

² *National Laboratory for Superconductivity , Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China*

(Received 5 May 2005 ; revised manuscript received 20 July 2005)

Abstract

Layered potassium cobaltate $\text{K}_{0.36}\text{CoO}_2$ has been successfully synthesized from KOH fluxes at 480 °C . The $\text{K}_{0.36}\text{CoO}_2$ sample can be oxidized and intercalated with water by treatment in KMnO_4 and $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ solutions. $\text{K}_{0.12}\text{CoO}_2 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ and $\text{K}_{0.16}\text{CoO}_2 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$ have been obtained after the KMnO_4 and $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ treatment , respectively. The diffraction peaks of $\text{K}_{0.12}\text{CoO}_2 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ and $\text{K}_{0.16}\text{CoO}_2 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$ can be well indexed by a hexagonal cell similar to the monolayer hydrate $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. After dehydration , the major phases have an orthorhombic structure similar to $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ and show semiconductor behavior. Both $\text{K}_{0.12}\text{CoO}_2 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ and $\text{K}_{0.16}\text{CoO}_2 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$ are primarily paramagnetic and show metallic behavior. $\text{K}_{0.16}\text{CoO}_2 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$ has a spin-glass-like transition or other magnetic fluctuations around 56 K. The spin-glass-like transition or the regions of magnetic phase separation are reduced in $\text{K}_{0.12}\text{CoO}_2 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ due to the increasing of the intercalated water. We also discussed similarities and differences between the structural and physical properties of K_xCoO_2 and Na_xCoO_2 .

Keywords : K_xCoO_2 , crystal structure , spin glass , magnetic properties

PACC : 6110 , 8280 , 7550L

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 20141001 , 20271052).

† E-mail : chengdon@aphy. iphy. ac. cn