# 科学研究費助成事業

平成 29 年 6月 6 日現在

研究成果報告書

機関番号: 13501 研究種目:基盤研究(C)(一般) 研究期間: 2014~2016 課題番号: 26420678 研究課題名(和文)水熱反応による新しい超伝導ビスマス酸化物の探索と特性評価 研究課題名(英文)Preparation and Characterization of Nes Superconductive Bismuth Oxides by Hydrothermal Reaction 研究代表者 熊田 伸弘 (KUMADA, Nobuhiro) 山梨大学・総合研究部・教授 研究者番号:90161702

交付決定額(研究期間全体):(直接経費)

研究成果の概要(和文): 水熱反応を用いてペロブスカイト型構造を持つ3種類の新しいビスマス酸化物を合成することができた。(K1.00)(Ba1.00)3(Bi0.89Na0.11)4012はTc=31.5Kでダブルペロブスカイト型構造を持っていた。(Ba0.62K0.38)(Bi0.92Mg0.08)03および(Ba0.83K0.17)(Bi0.54Pb0.46)03は単純ペロブスカイト型構造を持ち、Tcはそれぞれ30および22.8Kであった。いずれも化合物についても放射光X線回折データを持ちいたRietveld 法によって結晶構造の精密化を行った。

3,900,000円

研究成果の概要(英文): New superconductive bismuth oxides, (K1.00)(Ba1.00)3(Bi0.89Na0.11)4012, (Ba0.62K0.38)(Bi0.92Mg0.08)03 and (Ba0.83K0.17)(Bi0.54Pb0.46)03 were prepared by hydrothermal reaction. The first one had a double perovskite-type structure with Tc = 31.5K and the second and third ones had a simple perovskite-type structure. The Tc of the second and third ones were 30 and 22.8k, respectively. Their crystal structures were refined by Rietveld method using synchrotron X-ray powdewr diffraction data.

研究分野: 無機合成化学

キーワード: 水熱反応 超伝導 ビスマス酸化物 結晶構造



#### 1. 研究開始当初の背景

これまでに水熱反応を用いて多くの新し いビスマス酸化物を合成し、その結晶構造解 析および特性評価を行ってきた。その研究の 過程で発見したダブルペロブスカイト型構 造を持つ((Na<sub>0.25</sub>K<sub>0.45</sub>)Ba<sub>3</sub>Bi<sub>4</sub>O<sub>12</sub>)は Tc = 27 K の超伝導体であった。図1にその結晶構造を 示した。本研究ではこの新しいビスマス酸化 物超伝導体について、その合成条件、生成物 の化学組成、結晶構造および超伝導特性を明 らかにすることである。ビスマス系酸化物で は単純ペロブスカイト型構造を持つ (Ba,K)BiO<sub>3</sub>において Tc = 31 Kの超伝導体が 既に報告されており、結晶構造および超伝導 特性等については詳細に調べられている。図 2にその結晶構造を示した。これらの超伝導 ビスマス酸化物の相違は超伝導転移温度以 外に以下の二点にまとめられる。

1)結晶構造:図1に示すように、本研究にお けるペロブスカイト型構造では BiO<sub>6</sub> 八面体 が歪み、さらにAサイトの陽イオンが規則配 列することで単純ペロブスカイト型構造の2 倍の単位格子を持つダブルペロブスカイト 型である。

2) 合成方法:単純ペロブスカイトは高温反応 によって合成されるのに対し、本研究におけ るダブルペロブスカイト型超伝導体は水熱 反応でしか生成せず、600℃以上に加熱する ことで分解して超伝導性を示さなくなる。



図1 (Na<sub>0.25</sub>K<sub>0.45</sub>)Ba<sub>3</sub>Bi<sub>4</sub>O<sub>12</sub>)の結晶構造



**図2** (Ba,K)BiO<sub>3</sub>の結晶構造

### 2. 研究の目的

超伝導ビスマス酸化物では Te = 31 Kの単 純ペロブスカイト型構造を持つ(Ba,K) $BiO_3$ が有名であるが、水熱反応によって Te = 27 Kのダブルペロブスカイト型構造を持つ新し い 超 伝 導 ビ ス マ ス 酸 化 物 (( $Na_{0.25}K_{0.45}$ ) Ba<sub>3</sub>Bi<sub>4</sub>O<sub>12</sub>)を発見した。この新しい超伝導体 のユニークな点はダブルペロブスカイト型 構造を持つことであり、2種類の陽イオンサ イトを様々な元素によって置換することで 数多くの新しい超伝導体を合成できる可能 性を秘めている。そこで、本研究の目的はこ の新しい超伝導体を中心にその派生化合物 を合成し、超伝導の発現機構や超伝導転移温 度の上昇の可能性を明らかにすることであ る。

## 3. 研究の方法

水熱反応を用いて多くの新しいビスマス 酸化物を合成できるが、いずれも出発物質と して水和ビスマス酸ナトリウム (NaBiO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O)を用いることで合成するこ とができた。本研究における新しい超伝導ビ スマス酸化物もこれまでと同じ出発物質に よって合成できるが、この化合物においては ペロブスカイト型構造における A サイト陽 イオンが、その超伝導特性に影響を及ぼすと 考えられ、その合成条件において出発物質の 選択から再考する必要がある。したがって、 本研究ではその合成条件の精査を第一に行 い、合成条件と生成物の結晶構造、化学組成 および超伝導特性との関連性を明らかにす る。その結果を基に従来のビスマス酸化物超 伝導体との相違を明らかにして、新しい超伝 導体の超伝導の発現機構や超伝導転移温度 の上昇の可能性を探った。

4. 研究成果

本研究によって合成された化合物毎にそ の合成方法、結晶構造および特性について以 下に紹介する。

(1)  $(K_{1.00})(Ba_{1.00})_3(Bi_{0.89}Na_{0.11})_4O_{12}$ 

ダブルペロブスカイト型構造を持つ Tc = 27 K の 超 伝 導 体 で あ る (Na<sub>0.25</sub>K<sub>0.45</sub>) Ba<sub>3</sub>Bi<sub>4</sub>O<sub>12</sub> は水和ビスマス酸ナトリウム (NaBiO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O)を出発物質として 220℃で水 熱反応を行うことによって合成することが できた。さらに合成温度を 240℃に上昇させ ると Tc = 31.5 K の 超伝導体 である (K<sub>1.00</sub>)(Ba<sub>1.00</sub>)<sub>3</sub>(Bi<sub>0.85</sub>Na<sub>0.11</sub>)<sub>4</sub>O<sub>12</sub> を合成すること ができた。この化合物の結晶構造は図1に示 した(Na<sub>0.25</sub>K<sub>0.45</sub>)Ba<sub>3</sub>Bi<sub>4</sub>O<sub>12</sub> と同様にダブル ペロブスカイト型構造を持つが、B サイトの



図3 (K1.00)(Ba1.00)3(Bi0.89Na0.11)4O12の結晶構造

Bi の一部が Na と置換していた。図3に (K1.00)(Ba1.00)3(Bio.89Na0.11)4O12 の結晶構造を示 す。この化合物の結晶構造の精密化には放射 光X線回折および中性子線回折の2種類のデ ータを用いて行った。図4にそれらの回折プ ロファイルを示す。図5に種々の水熱反応温 度による生成物の磁化率の温度依存性を示







種々の水熱反応温度による生成

図 5



物の磁化率の温度依存性

図6 (K<sub>1.00</sub>)(Ba<sub>1.00</sub>)<sub>3</sub>(Bi<sub>0.89</sub>Na<sub>0.11</sub>)<sub>4</sub>O<sub>12</sub>の 電気抵抗の温度依存性

す。また、電気抵抗の温度依存性では 28K から電気抵抗の減少が認められた(図6)。また、 第一原理計算による電子構造図を図7に示 す。この電子構造は単純ペロブスカイト型 (Ba,K)BiO3に類似しており、その超伝導の発 現も同じ機構によるものと考えられた。水熱 温度を上昇させることで僅かに Tc が高いダ ブルペロブスカイト型構造を持つビスマス 酸化物を合成することができたが、その Tc が従来のものと同程度であった。



図7 第一原理計算による(K<sub>1.00</sub>)(Ba<sub>1.00</sub>)<sub>3</sub> (Bi<sub>0.89</sub>Na<sub>0.11</sub>)<sub>4</sub>O<sub>12</sub>の電子構造図

#### (2) $(Ba_{0.62}K_{0.38})(Bi_{0.92}Mg_{0.08})O_3$

出発物質に NaBiO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O を用いた水熱反応によってダブルペロブスカイト型構造を持つ Tc = 31.5 K の超伝導体である(K<sub>1.00</sub>)(Ba<sub>1.00</sub>)<sub>3</sub> (Bi<sub>0.89</sub>Na<sub>0.11</sub>)<sub>4</sub>O<sub>12</sub>が合成できたが、B サイトの 一部が Na によって置換されているという特 徴 が あった。そこで、出発物質に NaBiO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O から合成される MgBi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> を用 いた水熱合成を試みた。

MgBi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>、Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O および KOH を 出発物質に用い 220℃で水熱反応を行うこと によって単純ペロブスカイト型構造を持つ (Bao.62K0.38)(Bio.92Mg0.08)O<sub>3</sub> を合成することが できた。図8にその結晶構造を示す。結晶構 造は放射光X線回折データを用いて精密化を 行った結果、 $R_{wp} = 6.11\%$ および $R_p = 4.47\%$ が得られた。空間群は $Pm\bar{3}m$ (#221)で、格子 定数はa = 4.27864(2)Åであった。放射光X 線回折データを用いた Rietveld 解析による プロファイルを図9に示す。図10 にこの系 における水熱反応温度による Tc の変化を示 す。220℃での生成物である(Bao.62K0.38) (Bio.92Mg0.08)O<sub>3</sub>においてTc = 30 K を示した。



**図8** (Ba<sub>0.62</sub>K<sub>0.38</sub>)(Bi<sub>0.92</sub>Mg<sub>0.08</sub>)O<sub>3</sub>の結晶 構造

また、(Ba0.62K0.38)(Bi0.92Mg0.08)O3 の電気抵抗の 温度依存性を図11に示し、図12に第一原理計算 によって求められた電子構造図を示す。







図 10 種々の水熱反応温度による生 成物の磁化率の温度依存性







図 12 第一原理計算による Ba0.62K0.38)(Bi0.92Mg0.08)Oの電子構造図

(3) (Ba<sub>0.83</sub>K<sub>0.17</sub>)(Bi<sub>0.54</sub>Pb<sub>0.46</sub>)O<sub>3</sub>

出発物質に NaBiO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O から合成される PbBi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> を用いた場合においても超伝導を示す (Ba<sub>0.83</sub>K<sub>0.17</sub>)(Bi<sub>0.54</sub>Pb<sub>0.46</sub>)O<sub>3</sub> が 合 成 で き た。 (Ba<sub>0.83</sub>K<sub>0.17</sub>)(Bi<sub>0.54</sub>Pb<sub>0.46</sub>)O<sub>3</sub> は単純ペロブスカイト 型構造を持ち、空間群は  $Pm\bar{3}m(\#221)$ で、格子 定数は a = 4.28877(1)Å であった。結晶構造 は放射光X線回折データを用いて精密化を行 った結果、 $R_{wp} = 7.56\%$ および $R_p = 5.26\%$ で あった。放射光 X 線回折データを用いた Rietveld 解析によるプロファイルを図 13 に 示す。この化合物の磁化率の温度依存性を図 14 に示し、Tc は 22.8K であった。また、電 気抵抗の温度依存性および磁場印可による 電気抵抗の変化を図 15 に示す。



図13 (Ba<sub>0.83</sub>K<sub>0.17</sub>)(Bi<sub>0.54</sub>Pb<sub>0.46</sub>)O<sub>3</sub>の放射光X線回折プロファイル



図 14 (Ba<sub>0.83</sub>K<sub>0.17</sub>)(Bi<sub>0.54</sub>Pb<sub>0.46</sub>)O<sub>3</sub>の磁化 率の温度依存性



図 15 (Ba<sub>0.83</sub>K<sub>0.17</sub>)(Bi<sub>0.54</sub>Pb<sub>0.46</sub>)O<sub>3</sub>の(a)電気 抵抗の温度依存性および(b)磁場依存性

以上のように出発物質に依存して、超伝導 転移温度 Tc が異なるペロブスカイト型ビス マス酸化物を合成することができた。超伝導 転移温度 Tc はビスマスの原子価が 4.6 付近 で最大となることがわかったが、2 倍の周期 を持つダブルペロブスカイト型構造と単純 ペロブスカイト型構造との生成要因の差に ついては未だ不明である。超伝導転移温度の 上昇およびその結晶化学的の体系化のため にはさらに異なる出発物質を用いた合成実 験が必要である。

(4) その他の化合物

水熱反応を用いて超伝導体を探査する過 程で超伝導を示さない新しい化合物である SrBi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>、CdBi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>およびLiCuBiO<sub>4</sub>を合成する ことができた。いずれも出発物質に NaBiO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>Oを用い、SrBi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>はSrCl<sub>2</sub>、 CdBi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>はCd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、LiCuBiO<sub>4</sub>はLiOHと CuOをそれぞれ用いることで合成できた。 SrBi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>の結晶構造はPbSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>型であり、その 結晶構造の精密化は中性子線回折データを 用いて行った結果 $R_{wp} = 4.49\%$ および $R_p = 3.46\%$ であった。SrBi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>の結晶構造を図 16 に示す。



図16 SrBi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>の結晶構造

CdBi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>は MnSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>型の結晶構造を持ち、 この結晶構造では PbSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>型の陽イオンの規 則配列の様式が異なっている。CdBi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>の結 晶構造を図 17 に示す。放射光 X 線回折デー タを用いた Rietveld 法による精密化の結果は  $R_{wp} = 4.59\%$ および  $R_p = 3.04\%$ であった。

LiCuBiO<sub>4</sub>は LiCuSbO<sub>4</sub>と類似した結晶構造 を持ち、LiCuBiO<sub>4</sub>の BiO<sub>6</sub>八面体の配列様式 がLiCuSbO<sub>4</sub>の SbO<sub>6</sub>八面体のそれと異なって いた。LiCuBiO<sub>4</sub>の結晶構造を図 18 に示す。 Rietveld 法による精密化の結果は  $R_{wp} =$ 4.84%および  $R_p = 3.58\%$ であった。



図17 CdBi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>の結晶構造



図18 LiCuBiO4の結晶構造

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に は下線)

〔雑誌論文〕(計 9件)

- <u>N. Kumada</u>, A. Nakamura, <u>A. Miura</u>, <u>T. Takei</u>, M. Azuma, H. Yamamoto, E. Magome, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, Hydrothermal Synthesis and Crystal Structure of A New Lithium Copper Bismuth Oxide, LiCuBiO<sub>4</sub>, J. Solid State Chem., 査読有, 245, 2017, 30-33. DOI:doi: 10.1016/j.jssc.2016.10.003
- M. H. K. Rubel, <u>T. Takei</u>, <u>N. Kumada</u>, M. M. Ali, <u>A. Miura</u>, K. Tadanaga, K. Oka, M. Azuma, M. Yashima, K. Fujii, E. Magome, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, J. R. Hester, and M. Avdeev, Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure, and Superconductivity of a Double-Perovskite Bi Oxide, Chem. Mater., 查読有, 28, 2016, 459-465.

DOI:doi: 10.1021/acs.chemmater.5b02386

- ③ O. Naa, N. Kumada, A. Miura, T. Takei, M. Azuma, Y. Kusano, and K. Oka, High Pressure Polymorph of NaBiO<sub>3</sub>, Inorg. Chem., 査読有, 55, 2016, 5547-5549. DOI:doi: 10.1021/acs.inorgchem.6b00947
- ④ M. H. K. Rubel, <u>T. Takei, N. Kumada</u>, M. M. Ali, <u>A. Miura</u>, K. Tadanaga, K. Oka, M. Azuma, E. Magome, C. Moriyoshi and Y. Kuroiwa, Hydrothermal <u>Synthesis</u>, Structure and Superconductivity of a simple-cubic perovskite (Ba<sub>0.62</sub>K<sub>0.38</sub>)(Bi<sub>0.92</sub>Mg<sub>0.08</sub>)O<sub>3</sub> with *T<sub>c</sub>* ~30 K Inorg. Chem., 査読有, 56, 2016, 3174-3181.

DOI:doi: 10.1021/acs.inorgchem.6b01853

⑤ M. H. K. Rubel, <u>A. Miura</u>, <u>T. Takei</u>, <u>N. Kumada</u>, M. M. Ali, K. Oka, M. Azuma, E. Magome, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, Low-temperature hydrothermal synthesis of a new Bi based (Ba<sub>0.83</sub>K<sub>0.17</sub>)(Bi<sub>0.54</sub>Pb<sub>0.46</sub>)O<sub>3</sub> superconductor, J. Alloys. Comp., 査読有, 634, 2015, 208-214.

DOI:doi: 10.1016/j.jallcom.2014.12.274

⑥ N. Kumada, A. Miura, T. Takei, S. Nishimoto, Y. Kameshima, M. Miyake, Y. Kuroiwa and C. Moriyoshi, Hydrothermal Synthesis and Crystal Structure of Two New Cadmium Bismuthates, CdBi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> and Cd<sub>0.37</sub>Bi<sub>0.63</sub>O<sub>1.79</sub>, J. Asian Ceram. Soc., 査読

有, 3, 2015, 251-254. DOI:doi: 10.1016/j.jascer.2015.04.003

- ⑦ M. H. K. Rubel, <u>A. Miura</u>, <u>T. Takei</u>, <u>N. Kumada</u>, M. M. Ali, M. Nagao, S. Watauchi, I. Tanaka, K. Oka, M. Azuma, E. Magome, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, A. K. M. Azharul I., Superconducting double pervoskite bismuth oxide (Na<sub>0.25</sub>K<sub>0.45</sub>)(Ba<sub>1.00</sub>)<sub>3</sub>(Bi<sub>1.00</sub>)<sub>4</sub> O<sub>12</sub> prepared by low-temperature hydro-thermal reaction, Angew. Chem. Int. Ed., 査読有, 147, 2014, 3599-3603. DOI:doi: 10.1002/anie.201400607
- ⑧ N. Kumada, A. Miura, T. Takei and M. Yashima, Crystal structure of a pentavalent bismuthate, SrBi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> and a fluorite-type (Pb<sub>1/3</sub>Bi<sub>2/3</sub>)O<sub>1.6</sub>, J. Asian Ceram. Soc., 査読 有, 2, 2014, 150-153. DOI:doi: 10.1016/j.jascer.2014.02.002
- ⑨ N. Kumada, N. Xu, A. Miura and T. Takei, Preparation and photocatalytic property of new calcium and lead bismuthates, J. Ceram. Soc. Jpn., 査読有, 122, 2014, 509-512. DOI:doi: 10.2109/jcersj2.122.307

〔学会発表〕(計 10件)

- M. Saiduzzaman, <u>T. Takei</u>, S. Yanagida, <u>N. Kumada</u>, Hydrothermal Synthesis of New Bismuthates with Bi<sup>5+</sup>, 日本セラミックス協会 2017 年年会, 2017/3/17-19, 日本大学駿河台キャンパス(東京都・千代田区)
- I. Withanage, <u>N. Kumada</u>, S. Yanagida, <u>T. Takei</u> Preparation and characterization of pyrochloretype AgMO<sub>3</sub> (M=Nb,Ta), 第 55 回セラミック ス基礎科学討論会, 2017/1/12-13, 岡山コンベ ンションセンター(岡山県・岡山市)
- ③ I. Withanage, <u>N. Kumada</u>, S. Yanagida, <u>T. Takei</u> Prepration and cryastal structure analysis of pyrochlore-type oxides, 第 28 回日本セラミッ クス協会秋季シンポジウム, 2016/9/7-9, 広島 大学東広島キャンパス(広島県・東広島市)
- ④ 前島悠作, <u>武井貴弘</u>, <u>熊田伸弘</u>, 水熱反応に よるペロブスカイト型 Ba(Bi,R)O<sup>3</sup> (R:希 土類金属)の合成, 日本セラミックス協会 2016年年会, 2016/3/14-16, 早稲田大学西早稲 田キャンパス(東京都・新宿区)
- (5) 中村あゆ美, 三浦章, 武井貴弘, 熊田伸弘, 水熱反応による新しいビスマス酸化物 LiCuBiO4の合成と結晶構造, 第 54 回セラミ ックス基礎科学討論会, 2016/1/7-8, アバンセ (佐賀県・佐賀市)
- ⑥ M. H. K. Rubel, <u>T. Takei</u>, <u>N. Kumada</u>, <u>A. Miura</u>, M. Azuma, E. Magomae, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, Preparation of new Bi based simple and double perovskite-type superconductors by hydrothermal reaction, 日本 セラミックス協会 2015 年年会, 2015/3/18-20, 岡山大学津島キャンパス(岡山県・岡山市)
- ⑦ M. H. K. Rubel, <u>A. Miura</u>, <u>T. Takei</u>, <u>N.</u>

<u>Kumada</u>, Hydrothermal synthesis of superconductive perovskite-type bismuthates, 第 53 回 セラミックス基礎科学討論会, 2015/1/8-9, 京都テルサ(京都府・京都市)

- 8 M. H. K. Rubel, <u>A. Miura, T. Takei, N. Kumada,</u> Hydrothermal synthesis of superconductive perovskite-type bismuthates, 第53回セラミックス基礎科学討論会, 2015/1/8-9, 京都テルサ(京都府・京都市)
- (9) <u>N. Kumada, Hydrothermal Synthesis of New Bismuth Oxides, The 4th International Solvothermal and Hydrothermal Association Conference, 2014/10/26-29, Bordeaux Institute of Technology (Bordeaux, France)</u>
- ⑩ 中村あゆ美, 三浦章, 武井貴弘, 熊田伸弘, 水熱反応によるBi<sup>5+</sup>を含む新しいビスマス酸 化物の合成と結晶構造, 第 27 回日本セラミ ックス協会秋季シンポジウム, 2014/9/9-11, 鹿児島大学郡元キャンパス(鹿児島県・鹿児島 市)
- M. H. K. Rubel, <u>A. Miura, T. Takei, N. Kumada</u>, K. Oka and M. Azuma, Effect of Synthesis Temperatures on Superconducting Properties of Double Perovskite Bismuth Oxides, The 8th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics, 2014/7/25-27, MIELPARQUE YOKOHAMA (Yokohama Japan)

〔その他〕 ホームページ等

http://www.inorg.yamanashi.ac.jp/resear ch/17

6. 研究組織

(1)研究代表者
熊田 伸弘(KUMADA Nobuhiro)
山梨大学・大学院総合研究部・教授
研究者番号:90161702

(2)研究分担者
武井 貴弘 (TAKEI Takahiro)
山梨大学・大学院総合研究部・教授
研究者番号:50324182

三浦 章 (MIURA Akira)
北海道大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号:10603201