

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 23 日現在

機関番号：16201

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289240

研究課題名(和文) ナノ複合メソクリスタル強誘電体の創製と巨大誘電・圧電効果の検証

研究課題名(英文) Creating mesocrystalline ferroelectric nanocomposites and verification of their enormous piezoelectric and dielectric responses

研究代表者

馮 旗 (FENG, Qi)

香川大学・工学部・教授

研究者番号：80274356

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は独自で開発したソフト化学反応法で結晶方位を揃えた2種類のナノ結晶からなるナノ複合メソクリスタル強誘電体を合成し、エピタキシャル結晶界面における結晶格子歪みと強誘電、誘電、圧電特性との関係を検証した。BaTiO<sub>3</sub>/SiTiO<sub>3</sub>、BaTiO<sub>3</sub>/CaTiO<sub>3</sub>、BaTiO<sub>3</sub>/(Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>、SrTiO<sub>3</sub>/(Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>などのナノ複合メソクリスタルの合成に成功した。ナノ複合メソクリスタルのエピタキシャルナノ結晶界面における結晶格子歪みは強誘電性自発分極の外部電場や外部応力へ応答性を向上させ、圧電定数を7倍、誘電率を5倍向上でき、巨大圧電と誘電効果を実証した。

研究成果の概要(英文)：In the present study, mesocrystalline ferroelectric nanocomposites constructed from two kinds of nanocrystals with same crystal-axis orientation were synthesized by using our original soft chemical process, and their ferroelectric, dielectric, and piezoelectric behaviors were studied. We have succeeded in the syntheses of some ferroelectric mesocrystalline nanocomposites, such as BaTiO<sub>3</sub>/SiTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>/CaTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>/(Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>, and SrTiO<sub>3</sub>/(Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> for the first time. The nanostructural, ferroelectric, dielectric, and piezoelectric studies revealed that 7 times and 5 times of enhanced piezoelectric and dielectric responses, respectively, were achieved by introduction of the lattice strain at the heteroepitaxial interface between two kinds of the nanocrystals in the mesocrystalline nanocomposites. These results reveal that the enormous piezoelectric and dielectric responses can be induced by the lattice strain at the heteroepitaxial interface using the strain engineering.

研究分野：材料化学

キーワード：メソクリスタル ナノ複合体 強誘電体 結晶構造・組織制御 機能性セラミックス

### 1. 研究開始当初の背景

強誘電体は、積層コンデンサ、圧電アクチュエータ、焦電センサー等に広く利用されている重要な電子材料である。現行のコンデンサ用 BaTiO<sub>3</sub> 系材料の比誘電率（最大数千程度）ではコンデンサ容量向上の限界に近づいており、新たな高誘電率材料が切望されているにもかかわらず、BaTiO<sub>3</sub> 系材料を超える材料が見つからない。圧電体材料では、現在、Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> (PZT)系材料が一般的に使われるが、鉛含有材料の使用規制が実施されており、鉛フリー圧電体材料の開発が急務となっている。しかし、PZT 系材料と比べ、鉛フリー圧電体材料の圧電特性はかなり低く、実用化にはかなりの性能向上が要求される。近年、強誘電体の結晶界面における結晶格子歪みを利用して巨大誘電効果と圧電効果が得られることが報告された。例えば、格子定数のわずかに違う BaTiO<sub>3</sub> (正方晶 a=0.3994 nm、強誘電体) と SrTiO<sub>3</sub> (立方晶 a=0.3905 nm、常誘電体) を 10nm ぐらいの厚さで交互に積層エピタキシャル成長させた二次元人工超格子では、BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> 接合界面における結晶格子のミスマッチによる格子歪みが発生し、強誘電体 BaTiO<sub>3</sub> の自発分極方向が不安定となり、外部電界や応力をかけると、容易に反転するようになり、大きな誘電効果と圧電効果が出現して、比誘電率が BaTiO<sub>3</sub> の数千程度から 3 万ぐらいまで飛躍的に向上する。また、BaTiO<sub>3</sub> (強誘電体) と KNbO<sub>3</sub> (強誘電体) のエピタキシャル界面における格子歪みに起因する圧電定数の異常増大現象も報告された。すなわち、強誘電体の結晶界面に格子歪みを導入することにより、強誘電体の自発分極の反転を容易にすれば、巨大誘電効果・圧電効果を実現できることが示唆される。

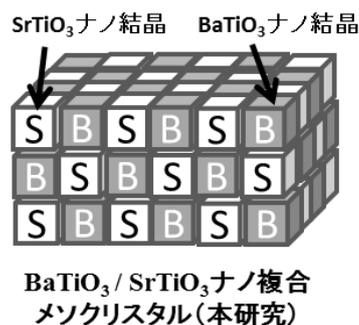


図1. 2種類のナノ結晶からなるナノ複合メソクリスタル強誘電体の概念図。ナノ結晶接合界面の格子ミスマッチによる格子歪みで巨大誘電効果・圧電効果が出現できる

これまでの BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> 積層二次元超格子では、二次元界面しか得られず、図1のような3次元超格子構造を作れば、接合界面が3倍となり誘電効果・圧電効果も3倍になると予想される。20nm ぐらいの BaTiO<sub>3</sub> ナノ立方体と SrTiO<sub>3</sub> ナノ立方体を積み上げた

BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> ナノ立方体複合体が報告された。しかし、ナノ立方体の同じサイズの厳密制御や均一配列が難しく、十分なエピタキシャル接合界面が得られず、特性向上が見られたが、期待された程の特性向上が得られていない。

### 2. 研究の目的

本研究は、独自で開発したソフト化学反応法で結晶方位を揃えた2種類のナノ結晶からなるナノ複合メソクリスタル強誘電体を合成し、エピタキシャル結晶界面における結晶格子歪みと強誘電体の誘電特性・圧電特性との関係解明を目的とし、以下の内容に沿って研究を行う。①(強誘電体/常誘電体)や(強誘電体/強誘電体)等のナノ複合メソクリスタルの合成法の開発を行う。②メソクリスタルのナノ結晶界面における結晶格子歪みとそのナノ構造との関係を解明する。③結晶格子歪み、ナノ複合メソクリスタルを構成する誘電体ナノ結晶の種類と誘電特性・圧電特性との関係解明、それによる巨大誘電効果・圧電効果の検証を行う。

### 3. 研究の方法

本研究は、独創的ソフト化学法を用いて、結晶方位を揃えた2種類のナノ結晶からなるナノ複合メソクリスタル強誘電体を合成する。図2に BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> ナノ複合メソクリスタルの2段階反応合成プロセスの概要を示す。

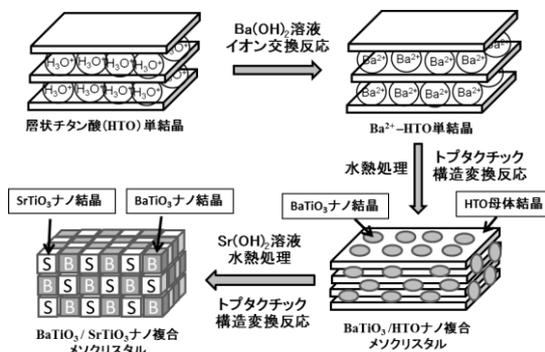


図2. BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> ナノ複合メソクリスタルの合成プロセスと反応メカニズム

第1段の反応では、層状チタン酸 (HTO) 出発物質を Ba(OH)<sub>2</sub> 溶液中で水熱処理して HTO の半分を BaTiO<sub>3</sub> へ構造変換させ、BaTiO<sub>3</sub>/HTO ナノ複合メソクリスタルが得られる。この反応では、Ba<sup>2+</sup>がイオン交換反応で HTO の層間に挿入され、結晶内部で HTO と反応して、結晶内部で BaTiO<sub>3</sub> ナノ結晶が生成される。この構造変換反応はトポタクチック反応であるため、生成したすべての BaTiO<sub>3</sub> ナノ結晶は同じ結晶方位を揃えている。第2段の反応では、BaTiO<sub>3</sub>/HTO ナノ複合中間体を Sr(OH)<sub>2</sub> 溶液中で水熱処理して残った半分の HTO 成分を SrTiO<sub>3</sub> へ構造変換させ、

BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> ナノ複合メソクリスタルが得られる。この反応では、Sr<sup>2+</sup>イオンが HTO の層間に挿入され、結晶内部で HTO と反応して SrTiO<sub>3</sub> ナノ結晶が生成する。BaTiO<sub>3</sub> ナノ結晶が種結晶となり、その表面に SrTiO<sub>3</sub> 結晶がヘテロエピタキシャル成長し、エピタキシャル界面が生成する。従ってエピタキシャル界面を持つ BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> ナノ複合メソクリスタルが得られる。

本研究では、図 2 の方法で BaTiO<sub>3</sub>/HTO ナノ複合板状粒子から BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> ナノ複合メソクリスタル板状粒子を合成する。さらに BaTiO<sub>3</sub>/HTO ナノ複合板状粒子から BaTiO<sub>3</sub>/(Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>、BaTiO<sub>3</sub>/CaTiO<sub>3</sub> ナノ複合メソクリスタル板状粒子、また、HTO 板状粒子から SrTiO<sub>3</sub>/HTO ナノ複合板状粒子を合成し、SrTiO<sub>3</sub>/HTO ナノ複合板状粒子から SrTiO<sub>3</sub>/(Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> などのナノ複合メソクリスタルを合成する方法を開発する。合成した各種ナノ複合メソクリスタルについてナノ構造解析を行い、メソクリスタルを構成するナノ結晶の構造、サイズ、組成分布、結晶方位等を解析し、メソクリスタルの生成反応メカニズムを解明する。また、ナノ結晶接合界面の格子歪みと格子ミスマッチ、結晶構造、配向方位との関係を解析する。

さらに合成したナノ複合メソクリスタル試料のヒステリシス極値・変位特性、圧電定数、誘電率等を測定し、圧電特性、誘電特性を分析する。ナノ構造解析の結果等を総括し、格子歪みと格子定数ミスマッチや結晶構造との関連性、誘電特性、圧電特性との相関性等を解明し、巨大誘電効果・圧電効果の発生機構を解明する。

#### 4. 研究成果

##### (1) ナノ複合メソクリスタルの合成とナノ構造解析

図 3 には、図 2 のソフト化学プロセスで合成した BaTiO<sub>3</sub>/HTO ナノ複合体、BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> ナノ複合体および HTO 原料の TEM 写真と制限視野電子線回折 (SAED) である。HTO 原料は単結晶の板状粒子である。Ba(OH)<sub>2</sub> と水熱反応して得た BaTiO<sub>3</sub>/HTO ナノ複合体板状粒子では、BaTiO<sub>3</sub> と HTO の単結晶に類似した 2 種類の回折パターンが同時に観測される。このことから BaTiO<sub>3</sub>/HTO ナノ複合体板状粒子中のすべての BaTiO<sub>3</sub> ナノ粒子は、同じ結晶方法に配列していることがわかった。すなわち、BaTiO<sub>3</sub>/HTO ナノ複合メソクリスタルとなっている。さらに BaTiO<sub>3</sub>/HTO と Sr(OH)<sub>2</sub> を水熱反応して合成した BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> ナノ複合体板状粒子では、BaTiO<sub>3</sub> と SrTiO<sub>3</sub> の単結晶に類似した 2 種類の回折パターンが同時に観測され、両者の結晶方位が完全に一致している。このことから BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> ナノ複合体板状粒子は、結晶方位のそろった BaTiO<sub>3</sub> と SrTiO<sub>3</sub> ナノ粒子から構成され、BaTiO<sub>3</sub> と SrTiO<sub>3</sub> ナノ粒子の界面がヘテロエピタキシャルとなっており BaTiO<sub>3</sub> の結晶格子は SrTiO<sub>3</sub> より若干大き

いことが確認できる。図 2 のソルボサーマルソフト化学プロセスはナノ複合メソクリスタルの合成に有効的な手法であることを明らかにした。ナノ複合メソクリスタル生成の理由は、HTO から BaTiO<sub>3</sub>/HTO への変換反応および BaTiO<sub>3</sub>/HTO から BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> への変換反応がトポタクチック構造変換反応である。さらに同様な手法で BaTiO<sub>3</sub>/HTO から BaTiO<sub>3</sub>/CaTiO<sub>3</sub> ナノ複合メソクリスタルを合成することにも成功した。

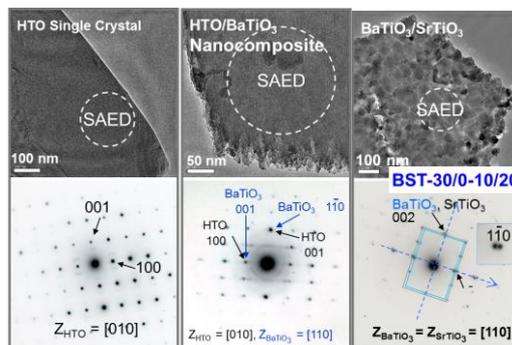


図 3. ソルボサーマルソフト化学法で合成した BaTiO<sub>3</sub>/HTO と BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> ナノ複合メソクリスタルおよび HTO 原料板状粒子の TEM 写真と SAED パターン

ナノ複合メソクリスタルの合成についてさらに BaTiO<sub>3</sub>/(Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> および SrTiO<sub>3</sub>/(Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> ナノ複合メソクリスタルのソフト化学合成法も開発に成功した。BaTiO<sub>3</sub>/(Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> を合成するため、図 4 に示す新規ソフト化学合成法を用いた。まず、水熱反応法で HTO から BaTiO<sub>3</sub>/HTO ナノ複合体板状粒子を合成し、さらに BaTiO<sub>3</sub>/HTO ナノ複合体板状粒子を Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 粉末と混合し、固相反応法で BaTiO<sub>3</sub>/(Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> ナノ複合メソクリスタルを合成した。

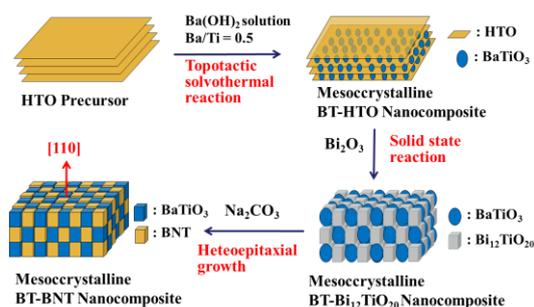


図 4. BaTiO<sub>3</sub>/(Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> ナノ複合メソクリスタルの合成プロセスと反応メカニズム

BaTiO<sub>3</sub>/HTO ナノ複合体板状粒子から BaTiO<sub>3</sub>/(Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> ナノ複合メソクリスタルの生成反応では、まず、600℃付近で BaTiO<sub>3</sub>/HTO と Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> とトポタクチック固相反応して BaTiO<sub>3</sub>/Bi<sub>12</sub>Ti<sub>20</sub> ナノ複合体が生成する。さらに 700℃付近から BaTiO<sub>3</sub>/Bi<sub>12</sub>Ti<sub>20</sub> ナノ複合体と Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> とトポタクチック固相反応し、BaTiO<sub>3</sub>/(Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> ナノ複合メソクリ

スタルが生成する。1000°C以上の高温では BaTiO<sub>3</sub>/(Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> ナノ複合メソクリスタルが反応し Ba<sub>0.5</sub>(Bi<sub>0.25</sub>Na<sub>0.25</sub>)TiO<sub>3</sub> 固溶体へ変化していく。

BaTiO<sub>3</sub>/(Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> ナノ複合メソクリスタルの生成反応メカニズムとナノ構造について調べた。図 5 には 600°Cで合成した BaTiO<sub>3</sub>/Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub> ナノ複合体と 700°Cで合成 BaTiO<sub>3</sub>/(Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> 複合体メソクリスタルの TEM 写真と SAED パターンを示す。BaTiO<sub>3</sub>/Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub> ナノ複合体では、BaTiO<sub>3</sub> と Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub> の回折パターンが観測され、BaTiO<sub>3</sub>/Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub> ナノ複合体は BaTiO<sub>3</sub> と Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub> ナノ粒子から構成されることが分かった。さらに BaTiO<sub>3</sub>/(Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> 複合体では、結晶方位が完全にそろった BaTiO<sub>3</sub> と (Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> の回折パターンが観測され、BaTiO<sub>3</sub> の結晶格子は (Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> より若干大きいことが分かった。すなわち、結晶方位のそろった BaTiO<sub>3</sub> と (Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> ナノ粒子から構成された BaTiO<sub>3</sub>/(Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> ナノ複合メソクリスタルが得られた。同様な方法で SrTiO<sub>3</sub>/(Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> ナノ複合メソクリスタルを合成することができた。

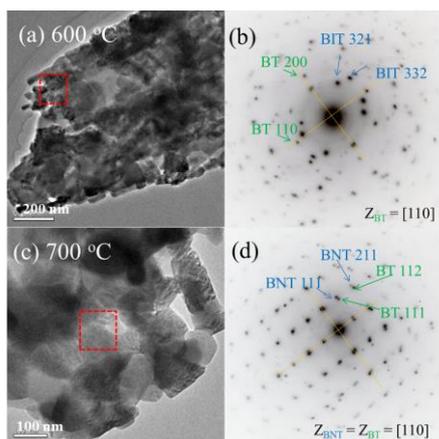


図 5. 固相反応法で BaTiO<sub>3</sub>/HTO から合成した BaTiO<sub>3</sub>/Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub> ナノ複合体 (600°C) と BaTiO<sub>3</sub>/(Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> ナノ複合メソクリスタル (700°C) の TEM 写真と SAED パターン

## (2) ナノ複合メソクリスタルの強誘電特性評価

以上の手法で合成したナノ複合メソクリスタルについて、誘電特性、強誘電特性および圧電特性評価を行った。図 6 は水熱合成した BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> ナノ複合メソクリスタルの強誘電特性測定結果である。焼成前は、BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> ナノ複合メソクリスタルが強誘電特性を示さず、常誘電体である。焼成温度の増加に伴い、強誘電的ヒステリシスが現れ強誘電体へ変化する。水熱法で合成した BaTiO<sub>3</sub> ナノ粒子は立方晶であり、常誘電性を示す。さらに SrTiO<sub>3</sub> も室温では常誘電体である。すなわち、(常誘電体) / (常誘電体) ナノ複合メソクリスタルは常誘電性を示す。一方、900°Cで焼成した試料では、BaTiO<sub>3</sub> ナノ粒

子が正方晶の強誘電体となりナノ複合メソクリスタルが強誘電性を示すようになる。

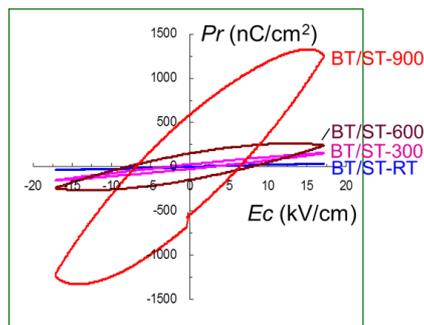


図 6. 水熱合成した BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> ナノ複合メソクリスタルを各温度で焼成した試料 P-E ヒステリシス測定結果

BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> ナノ複合メソクリスタルの誘電率および Scanning probe microscope (SPM) で求めた見かけ圧電定数 ( $d_{33}^*$ ) の焼成温度依存性を図 7 に示す。BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> ナノ複合メソクリスタルは 900°C 付近に誘電率及び圧電定数の最大値を示す。これは 900°C まででは BaTiO<sub>3</sub> ナノ粒子が立方晶から正方晶へ変化し、900°C を超えると、BaTiO<sub>3</sub> と SrTiO<sub>3</sub> ナノ結晶が反応し Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> 固溶体となり、ナノ複合メソクリスタル構造がなくなるためである。BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> ナノ複合メソクリスタルの比誘電率は、同じ条件で焼成した BaTiO<sub>3</sub> メソクリスタルとくらべ、約 3 倍向上した。圧電定数 (306 pm/V) は、BaTiO<sub>3</sub> と SrTiO<sub>3</sub> ナノキューブから作製した BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> ナノ複合 (59 pm/V) より 5 倍高い。これらの結果から BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> ナノ複合メソクリスタルのヘテロエピタキシャル界面における結晶格子の歪みの導入により大きな圧電効果・誘電効果が得られることが実証された。

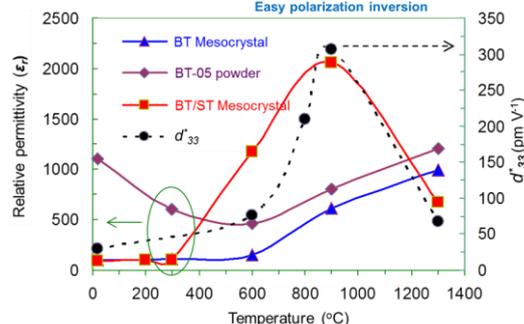
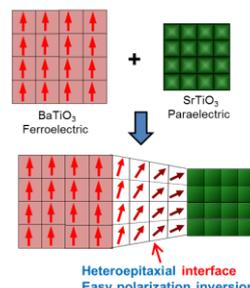


図 7. BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> ナノ複合メソクリスタル試料の誘電率と圧電定数の焼成温度依存性

同様に  $\text{BaTiO}_3/(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$  ナノ複合メソクリスタル試料の強誘電、圧電、誘電特性についても評価を行った。図 8 には残留分極および誘電率と  $\text{BaTiO}_3/(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$  ナノ複合メソクリスタル試料の合成温度依存性を示す。残留分極と誘電率はともに  $700^\circ\text{C}$  付近に最大値を示す。 $600^\circ\text{C}$  以上では  $\text{BaTiO}_3/\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  ナノ複合体から  $\text{BaTiO}_3/(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$  ナノ複合メソクリスタルへ変化し、強誘電分極と誘電率が大きく増大し、 $700^\circ\text{C}$  を超えると、次第にナノ複合メソクリスタルが  $\text{Ba}_{0.5}(\text{Bi}_{0.25}\text{Na}_{0.25})\text{TiO}_3$  固溶体へ変化し、強誘電分極と誘電率が減少していく。

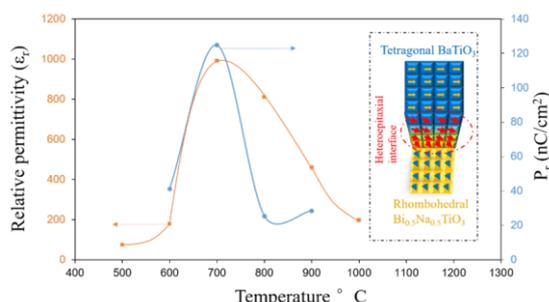


図 8.  $\text{BaTiO}_3/(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$  ナノ複合メソクリスタル試料の誘電率および残留分極の合成温度依存性

$700^\circ\text{C}$  で合成した  $\text{BaTiO}_3/(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$  ナノ複合メソクリスタル試料の見かけ圧電定数 ( $d_{33}^*$ ) を SPM で求めた (図 9)。 $\text{BaTiO}_3/(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$  ナノ複合メソクリスタルの圧電定数 ( $408 \text{ pm/V}$ ) は、 $\text{BaTiO}_3$  メソクリスタル ( $60 \text{ pm/V}$ ) および  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$  メソクリスタル ( $50 \text{ pm/V}$ ) より約 7 倍高いことがわかった。さらに  $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$  ナノ複合メソクリスタル試料 ( $306 \text{ pm/V}$ ) と比べても高い。この結果から、(強誘電体)/(強誘電体)ヘテロエピタキシャル界面を利用すれば、更なる圧電効果が期待できることを示唆される。

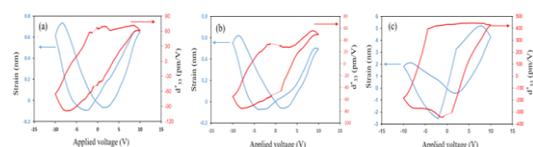


図 9. (a)  $\text{BaTiO}_3$  メソクリスタル、(b)  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$  メソクリスタルおよび (c)  $\text{BaTiO}_3/(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$  ナノ複合メソクリスタルの SPM 測定結果

以上の結果から、本研究は、従来の合成方法で困難な 2 種類のナノ結晶から構成されるナノ複合メソクリスタルの合成に有効なソフト化学合成プロセスの開発に成功した。この成功により様々な強誘電体や常誘電体のナノ複合メソクリスタルを合成できるようになり、強誘電性ナノ複合メソクリスタルの特性評価が可能となった。作製したナノ複合メソクリスタルを構成したナノ結晶のヘテ

ロエピタキシャル界面における格子定数の歪みが導入され、強誘電体ナノ結晶の自発分極方向が不安定となり、外部電界や応力をかけると、容易に反転するようになり、大きな誘電効果と圧電効果が出現した。約 7 倍の圧電効果の向上を実現することができ、さらに結晶軸配向制御すれば、更なる圧電特性の向上が期待でき、高性能鉛フリー圧電材料開発の一つの方向性が得られた。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 17 件)

- ① Jiefei Li, Hiroki Gyoten, Akinari Sonoda, Qi Feng, and Mei Xue, Removal of trace arsenic to below drinking water standards using a Mn-Fe binary oxide, *RSC Advances*, Vol. 7, pp 1490-1497 (2017).
- ② Changdong Chen, Fei Luo, Yuanju Li, Galhenage A. Sewvandi, Qi Feng, Single-crystalline anatase  $\text{TiO}_2$  nanoleaf: Simple topochemical synthesis and light-scattering effect for dye-sensitized solar cells, *Materials Letters*, Vol. 196, pp. 50-53 (2017).
- ③ Yi-en Du, Jun Li, Yufang Liu, Xianjun Niu, Fang Guo, and Qi Feng, Synthesis of  $\{110\}$ -faceted rutile  $\text{TiO}_2$  nanocrystals from tetratitanate nanoribbons for improving dye-sensitized solar cell performances, *RSC Advances*, Vol. 6, pp 9717-9724 (2016).
- ④ Galhenage A. Sewvandi, Kei Kodera, Hao Ma, Shunsuke Nakanishi, and Qi Feng, Antiferroelectric Nature of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  Perovskite and Its Implication for Charge Separation in Perovskite Solar Cells, *Scientific Reports*, 6:30680, pp1-6 (2016).
- ⑤ Galhenage A. Sewvandi, Dengwei Hu, Changdong Chen, Hao Ma, Takafumi Kusunose, Yasuhiro Tanaka, Shunsuke Nakanishi, and Qi Feng, Antiferroelectric-to-Ferroelectric Switching in  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  Perovskite and Its Potential Role in Effective Charge Separation in Perovskite Solar Cells, *Physical Review Applied*, Vol. 6, pp. 024007(1-11) (2016).
- ⑥ Yi-en Du, Yang Bai, Yufang Liu, Yanqing Guo, Xuemei Cai, and Qi Feng, One-pot synthesis of  $[111]$ -/ $\{010\}$  facets coexisting anatase nanocrystals with enhanced dye-sensitized solar cell performance, *Chemistry Select*, Vol. 1, pp. 6632-6640 (2016).
- ⑦ Dengwei Hu, Xin Luo, Xingang Kong, Yan Wang, Yasuhiro Tanaka, and Qi Feng,

- Topochemical Conversion of Protonated Titanate Single Crystal into Platelike  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$  Mesocrystals with Controllable Microstructure, *CrystEngComm*, Vol. 17, 1758-1764 (2015).
- ⑧ Dengwei Hu, Wenxiong Zhang, Yasuhiro Tanaka, Takafumi Kusunose, Yage Peng, and Qi Feng, Mesocrystalline Nanocomposites of  $\text{TiO}_2$  Polymorphs: Topochemical Mesocrystal Conversion, Characterization, and Photocatalytic Response, *Crystal Growth & Design*, Vol. 15, 1214-1225 (2015).
- ⑨ Galhenage A. Sewvandi, Keiji Matosaki, Changdong Chen, Takafumi Kusunose, Yasuhiro Tanaka, Shunsuke Nakanishi, and Qi Feng, Improved Dispersion Ability of  $\text{TiO}_2$  Nanoparticles for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells, *Applied Surface Science*, Vol. 357, pp 1658-1665 (2015)
- ⑩ Dengwei Hu, Hao Ma, Yasuhiro Tanaka, Lifang Zhao, and Qi Feng, Ferroelectric Mesocrystalline  $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$  Nanocomposites with Enhanced Dielectric and Piezoelectric Responses, *Chemistry of Materials*, Vol. 27, pp 4983-4994 (2015).
- ⑪ Yi-en Du, Dejian Du, Qi Feng, and Xiaojing Yang, Delithiation, Exfoliation and Transformation of Salt-Rock Structural  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  to Highly Exposed {010}-Faceted Anatase, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 7, 7995-8004 (2015).
- ⑫ Changdong Chen, Yasushi Ikeuchi, Linfeng Xu, Galhenage A. Sewvandi, Takafumi Kusunose, Yasuhiro Tanaka, Shunsuke Nakanishi, Puhong Wen, and Qi Feng, Synthesis of [111]- and {010}-Faceted Anatase  $\text{TiO}_2$  Nanocrystals from Tri-Titanate Nanosheets and Their Photocatalytic and DSSCs Performances, *Nanoscale (RSC)*, Vol. 7, 7980-7991 (2015).
- ⑬ Dengwei Hu, Wenxiong Zhang, Yasuhiro Tanaka, Takafumi Kusunose, Yage Peng, and Qi Feng, Mesocrystalline Nanocomposites of  $\text{TiO}_2$  Polymorphs: Topochemical Mesocrystal Conversion, Characterization, and Photocatalytic Response, *Crystal Growth & Design*, Vol. 15, 1214-1225 (2015).
- ⑭ Dengwei Hu, Xin Luo, Xingang Kong, Yan Wang, Yasuhiro Tanaka, and Qi Feng, Topochemical Conversion of Protonated Titanate Single Crystal into Platelike  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$  Mesocrystals with Controllable Microstructure, *CrystEngComm*, Vol. 17, 1758-1764 (2015).
- ⑮ Changdong Chen, Galhenage A. Sewvandi, Takafumi Kusunose, Yasuhiro Tanaka, Shunsuke Nakanishi, and Qi Feng, Synthesis of {010}-Faceted Anatase  $\text{TiO}_2$  Nanoparticles from Layered Titanate for Dye-sensitized Solar Cells, *CrystEngComm*, Vol. 16 (37), pp. 8885-8895 (2014).
- ⑯ Galhenage A. Sewvandi, Changdong Chen, Tomohiko Ishii, Takafumi Kusunose, Yasuhiro Tanaka, Shunsuke Nakanishi, and Qi Feng, Interplay Between Dye Coverage and Photovoltaic Performances of Dye-Sensitized Solar Cells Based on Organic Dyes, *The Journal of Physical Chemistry, Part C*, Vol. 118, pp. 20184-20192 (2014).
- ⑰ Changdong Chen, Linfeng Xu, Galhenage A. Sewvandi, Takafumi Kusunose, Yasuhiro Tanaka, Shunsuke Nakanishi, and Qi Feng, Microwave-Assisted Topochemical Conversion of Layered Titanate Nanosheets to {010}-Faceted Anatase Nanocrystals for High Performance Photocatalyst and Dye-Sensitized Solar Cells, *Crystal Growth & Design*, Vol. 14, pp. 5801-5811 (2014).

〔学会発表〕 (計 26 件)

〔産業財産権〕

名称：ナノ複合酸化物及びその製造方法

発明者：馮旗、山本裕一、節晃彦

権利者：香川大学、株式会社神島化学工業

種類：特許

番号：特願 2015-033642

出願年月日：2015 年 2 月 24 日

国内外の別：国内

ホームページ等

[http://www.ceda.kagawa-u.ac.jp/kudb/ser\\_vlet/RefOutController?exeBO=WR4100RBO&monitorID=WR4100S&workType=detail&primaryKey=1000026855&kyoinID=&gyosekiNendo=ull&secondaryKey=&dummyKyoinID=](http://www.ceda.kagawa-u.ac.jp/kudb/ser_vlet/RefOutController?exeBO=WR4100RBO&monitorID=WR4100S&workType=detail&primaryKey=1000026855&kyoinID=&gyosekiNendo=ull&secondaryKey=&dummyKyoinID=)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

馮 旗 (FENG, Qi)

香川大学・工学部・教授

研究者番号：80274356

### (2) 研究分担者

田中 康弘 (TANAKA, Yasuhiro)

香川大学・工学部・教授

研究者番号：10217086

### (3) 連携研究者

楠瀬 尚史 (KUSUNOSE, Takafumi)

香川大学・工学部・准教授

研究者番号：60314423