

【研究費区分】： 国際共同研究支援枠

【研究代表者所属】： 理工学研究科 分子物質化学専攻

【研究代表者氏名】： 久富木 志郎

【研究代表者氏名フリガナ】： クブキ シロウ

【研究代表者職】： 准教授

【国内の研究機関又は大学に所属する研究分担者（所属,氏名,職）】

- ・ 首都大学東京大学院理工学研究科, 秋山和彦, 助教

【海外の研究機関又は大学に所属する研究分担者（所属,氏名,職）】

- ・ エトボシュローランド大学理学部化学科, ホモナイ ズルタン, 教授
- ・ エトボシュローランド大学理学部化学科, クズマン エルノー, 教授
- ・ エトボシュローランド大学理学部化学科, シンコー カタリン, 准教授
- ・ ルジュールボスコヴィッチ研究所 無機材料セクション, リスティッチ ミラ, 主任研究員
- ・ ルジュールボスコヴィッチ研究所 無機材料セクション, クレフラ ステプロ, 博士研究員

【研究課題名】： ナノ粒子を原料とする導電性ガラスおよび光触媒ガラスの開発とその放射化学的アプローチによるキャラクタリゼーション

【研究実績の概要】（600～800字程度で記入。図（組織図含）、グラフ等の使用も可。）

- ・ メスバウアー分光法を用いた鉄を含むアルミノケイ酸塩ガラスの構造解析および可視光照射による光触媒効果

光触媒とは照射した光を吸収し、有機物分解する環境浄化材料である。1972年に酸化チタンが紫外光照射により光触媒効果を示すことが発表された。紫外光は太陽光スペクトルに数%しか含まれておらず、効率面から太陽光スペクトルに約50%含まれている可視光で活性化する光触媒の研究が近年進められている。当研究室では、可視光領域に吸収波長を持つ酸化鉄に注目し、ケイ酸鉄ガラスが可視光応答型光触媒になることを見出した。またケイ酸塩ガラスにアルミニウムを導入すると優れた光透過性を示す。これらの知見を元に、ケイ酸鉄ガラスにアルミニウムを導入することで、ガラス内を透過する光量の増加が期待され、可視光照射による光触媒効果の増大が可能になると考えた。今年度は低温で合成が可能であるゾルゲル法で $40\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (60-x)\text{SiO}_2$ (以下 xFAS, $x = 0 \sim 20$ mass %)の組成を持つガラスを作製し、構造解析および可視光照射による光触媒効果の評価を行った。その結果、熱処理をした xFAS のメチレンブルー分解の反応速度定数(k)の値は $2.18 \times 10^{-3} \text{ min}(0\text{FAS})$ 、 $2.58 \times 10^{-3} \text{ min}(5\text{FAS})$ となり $6.66 \times 10^{-3} \text{ min}(15\text{FAS})$ で最大値を示し、アルミニウム濃度の増加による光触媒効果向上の傾向が観測された。また、メスバウアースペクトルからアルミニウム濃度が増加するにつれ、 $\text{Fe}_{1.833}(\text{OH})_{0.5}\text{O}_{2.5}$ の面積強度が増加していることから、 $\text{Fe}_{1.833}(\text{OH})_{0.5}\text{O}_{2.5}$ が光触媒効果に寄与している可能性が示唆された。

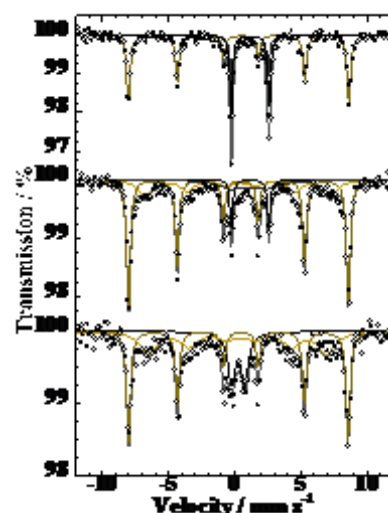


Fig.1 熱処理後における xFAS の FeMS スペクトル (a) $x = 0$, (b) $x = 5$, (c) $x = 15$

・鉄・酸化鉄ナノ粒子の合成法の確立とその混合粉体による環境浄化性能の評価

トリクロロエチレン(TCE)をはじめとする揮発性有機化合物(VOC)による水質汚染は世界中で深刻な問題となっている。当研究室では、鉄や酸化鉄といった低コスト材料を用いた環境浄化を目指し研究を行っており、鉄・酸化鉄の混合粉体が、TCEを分解する事を確認している。また、TCEの代わりに青色有機色素のメチレンブルー(MB)を用いて、鉄と酸化鉄の一種であるマグヘマイト(γ - Fe_2O_3)の混合粉体がMBを分解する事を明らかにし、さらに反応後の粉体がマグネタイト(Fe_3O_4)化していることを発見した。本研究では、表面積増大に伴う浄化性能の向上を目的とし、Fe、 γ - Fe_2O_3 のナノ粒子の合成に取り組んだ。また、得られた粒子を用いてMBの分解試験を行い、その環境浄化性能の評価を行うと共に、粉体の再利用性について検討した。その結果、今回合成した Fe^0 ナノ粒子は、3価の鉄(オキシ水酸化鉄)で覆われたコアシェル構造を持つ球体で、粒径は50-100 nmであった。また、 γ - Fe_2O_3 ナノ粒子は、板状で10-40 nm程度の大きさであった (Fig. 1)。また、MB分解試験では Fe^0 : γ - $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1:3-4$ の場合には溶液の懸濁は確認されず、MBによる青色呈色の減少が観測された。この結果より、金属鉄ナノ粒子1モルに対して3モル以上の γ - Fe_2O_3 を加えることで鉄の溶出を防ぐことが出来ることが分かった。MB分解の反応速度定数は 2.8 day^{-1} となった。この値はバルクの混合粉体によるMB分解の反応速度定数である $1.6 \times 10^{-1} \text{ day}^{-1}$ より大きく、MB分解性能の向上が確認された。

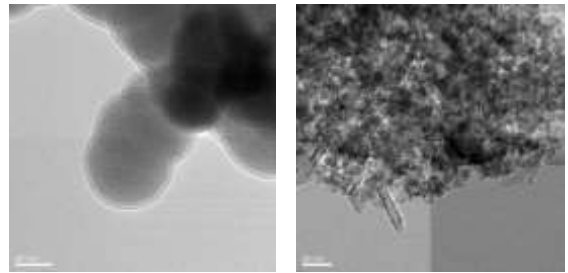


Fig. 1 (a) Fe^0 ナノ粒子(b) γ - Fe_2O_3 ナノ粒子の TEM 画像

【学会発表 (発表題目, 発表大会名, 年月を記入)】

<国際学会発表>

1. Y. Iida, S. Kubuki, K. Akiyama, Z. Homonnay, E. Kuzmann and T. Nishida,
 ^{57}Fe -Mössbauer Study of Iron-containing Soda Lime Aluminosilicate Glass with Visible-light Activated Photocatalytic Effect,
-The Global Human Resource Program Bridging across Physics and Chemistry-, Hachi-Oji, Tokyo (Japan) (Jan. 2015).
2. Y. Watanabe, S. Kubuki, K. Akiyama, Z. Homonnay, E. Kuzmann and M. Ristić,
Environmental purification ability of iron and maghemite nanoparticles,
-The Global Human Resource Program Bridging across Physics and Chemistry-, Hachi-Oji, Tokyo (Japan) (Jan. 2015).
3. Y. Otsuka, S. Kubuki, K. Akiyama,
Electrical Conductivity and Local Structure of Barium Iron Zinc Vanadate Glass,
-The Global Human Resource Program Bridging across Physics and Chemistry-, Hachi-Oji, Tokyo (Japan) (Jan. 2015).
4. Y. Takeuchi, S. Kubuki, K. Akiyama,
Synthesis and ^{57}Fe -Mössbauer Study of Hematite Nanoparticles,
-The Global Human Resource Program Bridging across Physics and Chemistry-, Hachi-Oji, Tokyo (Japan) (Jan. 2015).
5. Y. Iida, K. Akiyama, B. Kobzi, K. Sinkó, Z. Homonnay, E. Kuzmann, T. Nishida and S. Kubuki,
The Relationship Between the Structure and Visible Light Activated Photocatalytic Ability of Iron Containing Aluminosilicate Glass Prepared by Sol-Gel Method.
Mediterranean Conference on the Application of the Mössbauer Effect (MECAME2015), Zadar (Croatia) (June, 2015) (招待講演).
6. T. Nishida, Y. Otsuka and S. Kubuki,
Characterization and Conduction Mechanism of Highly Conductive Vanadate Glass.
Mediterranean Conference on the Application of the Mössbauer Effect (MECAME2015), Zadar (Croatia) (June,

2015) (招待講演).

7. S. Krehula, M. Ristić, S. Kubuki, Y. Iida, M. Fabian and S. Musić, Synthesis and Microstructural Properties of Mixed Iron-Gallium Oxides.
Mediterranean Conference on the Application of the Mössbauer Effect (MECAME2015), Zadar (Croatia) (June, 2015).
8. Y. Watanabe, S. Kubuki, K. Akiyama, M. Ristić, S. Krehula, Z. Homonnay, E. Kuzmann and T. Nishida, Improving the Performance of Metallic-Iron-Maghemite Nanoparticle System for Treating Polluted Water.
Mediterranean Conference on the Application of the Mössbauer Effect (MECAME2015), Zadar (Croatia) (June, 2015).
9. M. Y. Hassaan, M. M. Desoky, M. G. Moustafa, Y. Iida, S. Kubuki and T. Nishida, Role of Sulfur Addition as a Reducing Agent on the Ionic State of the Transition Metals in Lithium Silicate Glass Containing Fe and Ni Ions.
Mediterranean Conference on the Application of the Mössbauer Effect (MECAME2015), Zadar (Croatia) (June, 2015).
10. Y. Takeuchi, S. Kubuki, K. Akiyama, K. Sinkó, K. Balázs, Z. Homonnay, E. Kuzmann, M. Ristić, S. Krehula and T. Nishida,
Local Structure and Photocatalytic Activity of Hematite Nanoparticles Investigated by ^{57}Fe -Mössbauer Spectroscopy.
The 33rd International Conference on the Application of the Mössbauer Effect (ICAME2015), Hamburg (Germany) (Sep. 2015).
11. Y. Otsuka, S. Kubuki, K. Akiyama, Z. Homonnay, E. Kuzmann and T. Nishida,
Electrical Conductivity and Local Structure of $x\text{ZnO}\cdot(20-x)\text{BaO}\cdot 70\text{V}_2\text{O}_5\cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3$ glass Investigated by ^{57}Fe -Mössbauer Spectroscopy. *The 33rd International Conference on the Application of the Mössbauer Effect (ICAME2015)*, Hamburg (Germany) (Sep. 2015).
12. T. Nishida, M. Fujimura, Y. Izutsu, Y. Otsuka, and S. Kubuki, Mössbauer Study of Highly Conductive Vanadate Glass Containing Different Metal Oxide.
The 33rd International Conference on the Application of the Mössbauer Effect (ICAME2015), Hamburg (Germany) (Sep. 2015).
13. S. Krehula, M. Ristic, S. Kubuki and S. Music,
Preparation and Properties of Indium- Doped Goethite.
The 33rd International Conference on the Application of the Mössbauer Effect (ICAME2015), Hamburg (Sep. Germany) (2015).
14. S. Kubuki,
 ^{57}Fe -Mössbauer Study of 'Old' and 'New' Ceramics ~from Hagi Porcelain to Photocatalytic Aluminosilicate ~, *The 32nd International Japan-Korea Seminar on Ceramics*, Nagaoka (Japan) (Nov. 2015) (招待講演).
15. Y. Iida, S. Kubuki, K. Akiyama, Z. Homonnay, E. Kuzmann, K. Balázs, K. Sinkó and T. Nishida,
Relationship between structural and visible light activated photocatalytic ability of iron containing alumino-silicate glass. *The international Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015*, Honolulu (USA) (Dec., 2015).
16. Y. Watanabe, S. Kubuki, K. Akiyama, M. Ristić, S. Krehula, Z. Homonnay, E. Kuzmann and T. Nishida,
The appropriate ratio of metallic iron and maghemite nanoparticles for environmental purification.
The international Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, Honolulu (USA) (Dec., 2015).
17. Y. Iida, S. Kubuki, K. Akiyama, Z. Homonnay, E. Kuzmann, K. Balázs, K. Sinkó, T. Nishida,
The relationship between structural and visible light activated photocatalytic ability of iron containing alumino-silicate glass.
CU-TMU Joint Symposium for Materials Science and Catalysis 2016, Hachi-Oji, Tokyo (Japan) (Jan., 2016).

18. Y. Watanabe, S. Kubuki, K. Akiyama, M. Ristić, S. Krehula, Z. Homonnay, E. Kuzmann and T. Nishida, The appropriate ratio of metallic iron and maghemite nanoparticles for environmental purification. *CU-TMU Joint Symposium for Materials Science and Catalysis 2016*, Hachi-Oji, Tokyo (Japan) (Jan., 2016).
19. B. Kobzi, K. Akiyama, Z. Homonnay, E. Kuzmann, K. Balázs, K. Sinkó, T. Nishida, S. Kubuki, P reparation and structural analysis of SnOx·SiO₂ visible light activated photocatalytic glasses synthesized by sol-gel method. *CU-TMU Joint Symposium for Materials Science and Catalysis 2016*, Hachi-Oji, Tokyo (Japan) (Jan., 2016).
20. K. Osouda, K. Akiyama, S. Kubuki, Property and structural characterization of Al³⁺ containing vanadate glass. -*The Global Human Resource Program Bridging across Physics and Chemistry*-, Hachi-Oji, Tokyo (Japan) (2016).
21. K. Sunakawa, K. Akiyama, S. Kubuki, Structural analysis of iron phosphate glass prepared by sol-gel method. -*The Global Human Resource Program Bridging across Physics and Chemistry*-, Hachi-Oji, Tokyo (Japan) (2016).

<国内学会>

1. 西田 哲明・藤村 美菜・井筒 有紀美・大塚 祐希・久富木 志郎, 導電性バナジン酸塩ガラスの構造緩和と導電機構. 第 52 回アイントープ・放射線研究発表会. 東京大学農学部(東京都文京区)(July, 2015).
2. 久富木志郎, メスバウアー分光法を用いた機能性ガラスセラミックスのキャラクタリゼーション～導電性ガラスから光触媒ガラスまで～. 九州大学先端物質化学研究所セミナー(福岡県春日市)(Nov., 2015).
3. 飯田悠介・久富木志郎, 光触媒ガラスのメスバウアースペクトル. 短寿命 RI を用いた核分光と核物性研究 II. 京都大学原子炉実験所(大阪府泉南郡)(Nov., 2015).
4. 渡部友佳・久富木志郎, 鉄・酸化鉄ナノ粒子の合成と有機物分解性能についての研究. 短寿命 RI を用いた核分光と核物性研究 II. 京都大学原子炉実験所(大阪府泉南郡)(Nov., 2015).
5. 久富木志郎, メスバウアー分光法を用いた機能性ガラスセラミックスのキャラクタリゼーション～導電性ガラスから酸化鉄ナノ材料まで～. 日本セラミックス協会 表面分析技術研究会 (Feb.19, 2016)
6. 砂川晃佑・久富木志郎・秋山和彦・西田哲明, 鉄を含むリン酸塩ガラスのゾルゲル法による合成と磁気的性質の評価. 第 17 回メスバウアー分光研究会. 首都大学東京南大沢キャンパス(東京都八王子市)(Mar. 2016).
7. コブジバラジ・久富木志郎・秋山和彦・西田哲明, スズを含むケイ酸塩ガラスのゾルゲル法による合成と可視光応答型光触媒能の評価. 第 17 回メスバウアー分光研究会. 首都大学東京南大沢キャンパス(東京都八王子市)(Mar. 2016).
8. 襲田 圭人・久富木志郎・秋山和彦・西田哲明, アルミニウムを含むバナジン酸塩ガラスの物性と構造解析. 第 17 回メスバウアー分光研究会. 首都大学東京南大沢キャンパス(東京都八王子市)(Mar. 2016).

【論文発表又は著書発行(発表題目, 著者, 発表誌又は出版社, 年月を記入)】

<原著論文>

1. Y. Takahashi, S. Kubuki, K. Akiyama, K. Sinko, Z. Homonnay, E. Kuzmann, and T. Nishida, Photocatalytic Effect and Mossbauer Study of Iron Titanium Silicate Glass Prepared by Sol-Gel Method. *Hyperfine Interactions*, 232(No.1-3), 51-58 (2015).
2. S. Krehula, M. Ristić, S. Kubuki, Y. Iida, M. Fabián and S. Musić, The formation and micro structural properties of uniform α -GaOOH particles and their calcination products. *J. Alloys and Compounds*, 620, 217-227 (2015).
3. K. Matsuda, S. Kubuki, K. Akiyama, Z. Homonnay, K. Sinkó, E. Kuzmann, T. Nishida, A relationship between enhancement of electrical conductivity and structural relaxation of 10SnO₂·10Fe₂O₃·10P₂O₅·xAgI·(70-x)V₂O₅ glass caused by isothermal annealing.

J. Ceram. Soc. Jpn., 123 (No.1435), 121-128 (2015).

4. S. Krehula, M. Ristić, S. Kubuki, Y. Iida, M. Perović, M. Fabián and S. Musić, Synthesis and Microstructural Properties of Mixed Iron-Gallium Oxides. *J. Alloys and Compounds*, 634, 130-141 (2015).
5. Y. Iida, K. Akiyama, B. Kobzi, K. Sinkó, Z. Homonnay, E. Kuzmann, S. Krehula, M. Ristić, T. Nishida and S. Kubuki, Structural Analysis and Visible Light-Activated Photocatalytic Activity of Iron-Containing Soda lime Aluminosilicate glass. *J. Alloys and Compounds*, 645, 1-6 (2015).
6. M.Y. Hassaan, H.A. Saudi, H. Saad, A.G. Mostafa, M.A. Ahmed, Y. Iida, S. Kubuki, T. Nishida, Structural study of Glass and Glass Ceramics Prepared from Egyptian Basalt. *Silicon*, 7(No.4). 383-391(2015).
7. Y. Kobayashi, S. Yoshioka, T. Yamamoto, S. Kubuki, S. Matsumura, The STEM Study of Crystallized Iron Vanadate Glasses Containing Alkaline Earth Oxide. *Microscopy*, 64 (No.S1), i121 (2015).
8. T. Nishida, S. Kubuki, K. Matsuda, Y. Otsuka, Characterization and Conduction Mechanism of Highly Conductive Vanadate Glass. *Croat. Chem. Acta*, 88(4), DOI: 10.5562/cca2760 (2015).

<著書>

1. 松田 弘賢・久富木 志郎・西田 哲明, メスバウアー分光法を用いた導電性バナジウム酸塩ガラスのキャラクタリゼーション. *Isotope News*, 733, 7-10 (2015).
2. 西田哲明・久富木志郎, メスバウアー分光法の材料科学への応用. 放射化学の事典, 日本放射化学会編, 朝倉書店, 130-133 (2015).

【科学研究費補助金への応募状況, 採択状況】

1. 久富木志郎(代表), ユビキタス元素を原料とするへマタイトナノ粒子分散可視光応答型光触媒の開発. 文科省科研費 挑戦的萌芽研究, 総額 3,770 千円.
2. 久富木志郎(代表), 金属並みの導電率を有するバナジウム酸塩ガラスの開発と二次電池正極材への応用. 文科省科研費 基盤研究(B), 総額 13,500 千円.

【国等の提案公募型研究費, 企業からの受託研究費・共同研究費の獲得状況】

1. 久富木志郎(代表), 高い二次電池正極特性をもつバナジウム酸塩ガラスの開発と放射化学的アプローチによる構造解析, 平成 27 年度 物質・デバイス領域共同研究拠点 一般研究課題, 総額 150 千円.
2. 久富木志郎(代表), 可視光応答型光触媒ガラス材の実用化を目指した研究開発. セントラル硝子(株), 総額 1,170 千円.
3. S. Kubuki(研究分担者), Characterization of eco-friendly functional glasses containing nano-sized oxide particles with nuclear measurement methods, TÉT_12_JP-1-2014-0025, 総額 6,741,440 HUF (2,860 千円).
4. 久富木志郎(代表), ナノ粒子を原料とする導電性ガラスおよび光触媒ガラスの開発とその放射化学的アプローチによるキャラクタリゼーション, 首都大学東京・平成 27 年度傾斜的研究費(全学分)学長裁量枠戦略的研究プロジェクト支援国際共同研究支援枠, 総額 900 千円.
5. 久富木志郎(代表), 家庭ごみ焼却スラグを原料とする可視光応答型光触媒ナノガラスの開発とその環境浄化材としての応用, 首都大学東京・平成 27 年度 2020 未来社会研究プロジェクト, 総額 2,400 千円.

【その他社会貢献】

[公的審議会・委員会等の公的貢献, 生涯学習支援・普及啓発, 国際貢献・国際交流等]

<国際共同研究>

1. E. Kuzmann and Z. Homonnay, 可視光応答型光触媒作用を有する鉄イオン含有ケイ酸塩ガラスの開発とメスbauer分光法による構造解析, エトボシュローランド大学, ブダペスト(ハンガリー) (Mar. 2015).
2. K. Sinkó, 可視光応答型光触媒作用を有する鉄イオン含有ケイ酸塩ガラスのゾルゲル法による作成法の開発とメスbauer分光法による構造解析, エトボシュローランド大学, ブダペスト(ハンガリー) (Sep. 2015).
3. E. Kuzmann and Z. Homonnay, 酸化鉄ナノ粒子の合成と構造解析、高い導電性を有するバナジウム酸塩ガラスの開発, エトボシュローランド大学, ブダペスト(ハンガリー) (Sep. 2014).
4. M. Ristić and S. Krehula, 酸化バナジウムナノ粒子の化学的合成法の開発, ルジェルボスコヴィッチ研究所, ザグレブ(クロアチア共和国) (Mar. 2015).

<国際交流 -学術交流協定(○印は調整中)->

1. 久富木志郎 (連絡調整担当者) 部局間交流, エトボシュローランド大学理学研究科(ハンガリー) (June, 2014)
2. 久富木志郎 (連絡調整担当者) 部局間交流, ルジェルボスコヴィッチ研究所(クロアチア共和国) (June, 2014)
- ③ 久富木志郎 (連絡調整担当者) 部局間交流, テキサス農工大 (米国)
- ④ 久富木志郎 (連絡調整担当者) 部局間交流, シェフィールド ハラム 大学(英国)
- ⑤ 久富木志郎 (連絡調整担当者) 部局間交流, メキシコ国立自治大学 (メキシコ)

<留学生受入>

1. 久富木志郎 (受入担当教員) 文部科学省派遣 国費留学生, Kobzi Balázs (首都大学東京 大学院 理工学研究科 博士後期課程 1年生)

【研究成果による特許等の工業所有権の出願・取得状況】

(工業所有権の名称, 発明者, 権利者, 工業所有権の種類・番号, 出願年月日, 取得年月日)

1. 久富木志郎・飯田悠介・小出誠, 可視光応答型光触媒部材、及びその製法. 特願 2015-85526 (2015年4月20日).
2. 西田哲明・古本功・久富木志郎, 耐水性及び化学的耐久性に優れたバナジウム酸塩-タングステン酸塩ガラス. 特願 2011-149606, 特開 2013-14482, 特許第 5791102 号 (2015年8月27日).
3. 久富木志郎・高橋佑輔・秋山和彦・西田哲明, 光触媒ガラス、及びその製造方法. 特願 2014-42080, 特開 2015-167871 (2015年9月28日).

【研究分担額】

(研究代表者・分担者名, 所属, 金額 (円))

1. 久富木志郎(代表), 家庭ごみ焼却スラグを原料とする可視光応答型光触媒ナノガラスの開発とその環境浄化材としての応用, 首都大学東京・平成 26 年度 2020 未来社会研究プロジェクト, 総額 2,400 千円 (2015).
2. 久富木志郎(代表), 高い二次電池正極特性をもつバナジウム酸塩ガラスの開発と放射化学的アプローチによる構造解析, 平成 27 年度 物質・デバイス領域共同研究拠点 一般研究課題, 総額 150 千円(2015).
3. 久富木志郎(代表), 可視光応答型光触媒ガラス材の実用化を目指した研究開発. セントラル硝子(株), 総額 1,170 千円(2015).