

【研究費区分】： 国際共同研究支援枠

【研究代表者所属】： 理学研究科 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 理工学研究科 分子物質化学専攻, アーマド サラ アブデルカリーム アリ,  
博士後期課程1年
- ・ 首都大学東京 理学研究科 化学専攻, 秋山 和彦, 助教
- ・ 九州大学 先導物質化学研究所, 岡田 重人, 教授
- ・ 東北大学 多元物質科学研究所, 河村 純一, 教授

【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）】

- ・ ブラジル 大学, ヴィヤエンドラ ガルグ, 教授
- ・ ルジェルボスコヴィッチ研究所, リスティッチ ミラ, 博士研究員
- ・ ルジェルボスコヴィッチ研究所, アンドレア モグス ミランコヴィッチ, 博士研究員
- ・ エトボシュローランド大学, ホモナイ ズルタン, 教授

【研究課題名】： 非密封放射性核種を含む導電性バナジン酸塩ガラスの高性能ナトリウムイオン電池正極材としての開発

【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。）

研究代表者の久富木らの一連の研究により、熔融法で作成したバナジン酸塩ガラスは  $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{Scm}^{-1}$  程度の導電率を有し、熱処理で  $0.1 \text{Scm}^{-1}$  まで導電率が上昇することや、これを正極材として用いたナトリウムイオン電池は  $200 \sim 250 \text{mAh g}^{-1}$  の高い充放電容量を有することを見出してきた。しかし、熔融法で作成したバナジン酸ナトリウムガラスは二次電池正極特性のカギとなるナトリウムイオンの拡散係数の見積りが困難である。この問題を解決すべく、本提案ではまず、ガンマ線放出核種である  $^{22}\text{Na}$  を含むバナジン酸塩ガラスを正極材として含む二次電池を作成し、 $^{22}\text{Na}$  から放出されるガンマ線を二次電池の充放電過程で検出することで拡散係数を精確に求め、次に電子を放出する性質をもち、半減期の長いベータ線放出核種である  $^{63}\text{Ni}$  (半減期 100 年) 等をバナジン酸塩ガラス中に導入することで、導電性をはじめとする電気特性の向上を試みることで、高い二次電池正極特性を有するバナジン酸塩ガラスの組成および、熱処理条件の特定を試みた。研究テーマ遂行にあたり、納期、価格の問題で、非密封放射性同位元素を購入することはできなかったため、今年度は  $\text{NiO}$  安定同位体を含むガラスバナジン酸塩ガラスを作製し、二次電池特性の評価を実施した。  $20\text{R} \cdot 10\text{NiO} \cdot 70\text{V}_2\text{O}_5$  および  $20\text{R} \cdot 5\text{NiO} \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{V}_2\text{O}_5$  (R=Ba, Na) の組成のバナジン酸塩ガラスを正極とし、電解液に  $1\text{mol L}^{-1} \text{NaClO}_4$  / 炭酸プロピレン、負極に金属ナトリウムを用いた Na イオン電池を作成、0.8-3.6 V の電圧範囲におい

て、1.57 mA の電流密度で5 サイクル充放電特性の測定を行ったところ、前者のガラスを正極とした Na イオン電池において初回容量で 22 mAh g<sup>-1</sup>, その後5 サイクル目で 28 mAh g<sup>-1</sup> となるまで徐々に容量が増加した。一方、後者においては初回容量で 100 mAh g<sup>-1</sup>, その後残り4 サイクルで 70 mAh g<sup>-1</sup> の容量が得られた。酸化鉄を酸化ニッケルと置換することで容量が増大することが明らかになった。次年度以降別途予算を獲得し、本研究を継続して実施する。本国際共同研究グループでは以下の学会発表、論文発表欄に示す通り、導電性酸化物ガラス、光触媒ガラスに関する論文発表、学会発表を実施した。

【学会発表（発表題目，発表大会名，年月を記入）】二重下線は研究代表者，下線は研究分担者  
<国際学会>

- Mossbauer Study of Electrically Conductive Sodium Phosphovanadate and Photocatalytic Iron Silicate Glasses,  
S. Kubuki, Seminar in the University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering, the University of Zagreb, Mar. 28, 2019.
- Development of new vanadate glass as a cathode active material for Na battery with high capacity,  
S. Kubuki, K. Osouda, S. Shiba, K. Akiyama, A. Kitajo, S. Okada, J. Okabayashi, Z. Homonnay, E. Kuzmann, T. Nishida, L. Pavić, A. Santić, A. Mogoš-Milanković,  
第 28 回 日本 MRS 年次大会, Dec. 18, 2018.
- Chemical Structure and Visible-Light Activated Photocatalytic Effect of Iron-containing Glass Prepared from Slag, Y. Katayama, S. Ishikawa, K. Akiyama, S. Nemeth, E. Kuzmann, Z. Homonnay, S. Krehula, M. Ristić, S. Musić, K. Nomura, and S. Kubuki,  
4th Mediterranean Conference on the Application of the Mössbauer Effect (MECAME2018), May 28, 2018.
- Relationship between Structure and Electrical Conductivity of Tin Phosphate Containing Vanadate Glass Ceramics, Y. Kobayashi, S. Shiba, K. Akiyama, K. Nomura, S. Kubuki and T. Nishida,  
4th Mediterranean Conference on the Application of the Mössbauer Effect (MECAME2018), May 28, 2018.
- <sup>57</sup>Fe-Mössbauer and Magnetic Properties of Iron Oxide Nanoparticles in Silica Matrix Prepared by Sol-gel method, S. Morishita, K. Sunakawa, K. Akiyama, R. Higashinaka, T. D. Matsuda, Y. Aoki, T. Naka, T. Nakane, S. Krehula, M. Ristić, S. Musić, K. Nomura, and S. Kubuki,  
4th Mediterranean Conference on the Application of the Mössbauer Effect (MECAME2018), May 28, 2018.

- <sup>57</sup>Fe-Mössbauer and Magnetic Susceptibility Studies of Iron phosphate Glass Prepared by sol-gel method, K. Sunakawa, R. Higashinaka, T. D. Matsuda, Y. Aoki, E. Kuzmann, Z. Homonnay, M. Perović, M. Bošković, T. Naka, T. Nakane, S.Krehula, M. Ristić, S.Musić, T. Nishida and S. Kubuki, 4th Mediterranean Conference on the Application of the Mössbauer Effect (MECAME2018), May 28, 2018.

<国内学会>

- 小林祐太, 柴祥矢, 秋山和彦, 久富木志郎,  
リン酸スズを含むバナジン酸塩ガラスの構造解析と電気伝導度,  
第 19 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. 19-20, 2018.
- S. Shiba, K. Osouda, S. Kubuki, K. Nomura, K. Akiyama, S. Okada, A. Kitajou, J. Okabayashi, T. Nishida,  
The Local Structure and Electrical Properties of Sodium Phosphovanadate Glass,  
第 19 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. 19-20, 2018.
- 岡伸人, 宮本孟, 藤田裕樹, 増田彩花, 湯浅雅賀, 久富木志郎, 西田哲明  
導電性バナジン酸塩ガラスへの酸化物添加効果、および金属-空気電池への応用,  
第 19 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. 19-20, 2018.
- 森下さくら, 砂川晃佑, 野村貴美, 秋山和彦, 久富木志郎, ゾルタン ホモナイ, カタリン シンコー, エルノー クズマン,  
ゾルゲル法によりケイ酸塩ガラス中に分散した酸化鉄ナノ粒子の構造解析と磁氣的性質,  
第 19 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. 19-20, 2018.
- 片山裕加, 石川史織, 秋山和彦, 野村貴美, 久富木志郎, シルヴィア ネット, エルノー クズマン, ゾルタン ホモナイ,  
家庭ごみ焼却スラグより作製した酸化鉄添加ガラスセラミックスの状態と可視光応答型光触媒効果の相関,  
第 19 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. 19-20, 2018.
- S. Ishikawa, S. Kubuki, K. Akiyama, K. Sunakawa, S. Nemeth, A. Lengyel, E. Kuzmann, Z. Homonnay, T. Nishida,  
Relationship between Local Structure and Visible-light Activated Photocatalytic Effect of Iron-containing Soda Lime Glass Ceramics,

第 19 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. 19-20, 2018.

- B. Kobzi, S. Kubuki,  
Investigation of a Synergetic Fenton-like Oxidation and Photocatalyst Reaction of Iron Silicate Systems characterized by  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer Spectroscopy,  
第 19 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. 19-20, 2018.
- 森下さくら, 砂川晃佑, 秋山和彦, 東中隆二, 松田達磨, 青木勇二, 中根茂行, 名嘉節, 野村貴美, 久富木志郎,  
ゾル-ゲル法により非晶質シリカマトリクス中に分散した酸化鉄ナノ粒子の構造と磁氣的性質の評価,  
第 55 回アイトープ・放射線研究発表会, 東京大学農学部(東京都文京区), Jul. 5-7, 2018.
- 小林祐太, 秋山和彦, 野村貴美, 久富木志郎,  
リン酸スズガラスを導入したバナジン酸塩ガラスの構造解析と電気伝導度,  
第 55 回アイトープ・放射線研究発表会, 東京大学農学部(東京都文京区), Jul. 5-7, 2018.
- Ahmed Salah Abdelkareem Ali, 久富木志郎, 石川史織, 野村貴美, 秋山和彦, Ernő Kuzmann, Zoltán Homonnay,  
Mössbauer and photocatalytic study of slag glass samples,  
第 55 回アイトープ・放射線研究発表会, 東京大学農学部(東京都文京区), Jul. 5-7, 2018.  
(若手優秀講演賞受賞)
- Ali Ahmed, K. Nomura, K. Akiyama, E. Kuzmann, Z. Homonnay, S. Kubuki,  
Photoactivity of glass samples characterized by Mössbauer spectroscopy,  
2018 日本放射化学会年会・第 62 回放射化学討論会, 京都大学吉田キャンパス(京都市左京区), Sep.18-20, 2018.

【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)】

- T. Nishida, I. Furumoto, Y. Fujita, S. Kubuki, N. Oka,  
Structural relaxation and electrical conductivity of molybdovanadate glass,  
Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 29, 2654-2659, Feb. 2018.
- B. Kobzi, E. Kuzmann, Z. Homonnay, S. Krehula, M. Ristic, S. Kubuki,  
Improving the visible-light photocatalytic activity of  $\text{SnO}_x\cdot\text{SiO}_2$  glass systems by introducing  $\text{SnO}_x$  nanoparticles,  
Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 316, 579-586, May 2018.

- S. Krehula, M. Ristić, C. Wu, X. Li, L. Jiang, J. Wang, G. Sun, T. Zhang, M. Perović, M. Bošković, B. Antić, L. K. Krehula, B. Kobzi, S. Kubuki, S. Musić, Influence of Fe(III) doping on the crystal structure and properties of hydrothermally prepared  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> nanostructures, Journal of Alloys and Compounds, 750, 687-695, June 2018.
- M. Y. Hassaan, M. G. Moustafa, K. Osouda, S. Kubuki, T. Nishida, <sup>57</sup>Fe and <sup>119</sup>Sn Mössbauer, XRD, FTIR and DC conductivity study of Li<sub>2</sub>O–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SnO<sub>2</sub>–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glass and glass ceramics, Journal of Alloys and Compounds, 765, 121-127, Oct. 2018.
- Y. Fujita, S. Masuda, H. Miyamoto, S. Kubuki, T. Nishida, N. Oka Effect of Substitutional Doping of Tin in Highly Conductive Barium Iron Vanadate Glass Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science, Dec. 2018.

#### 【科学研究費補助金への応募状況、採択状況】

- 「メカニカルミリングによる高性能 Na 電池正極材としてのナノバナジン酸塩ガラスの開発」, 代表, 19,718 千円, 基盤研究(B), H.31-33, 申請中
- 「ナノ結晶および低次元電子系のサイズ・応力効果」, 代表, 19,720 千円, 基盤研究(B), H.31-33, 申請中
- 「鉄メスbauer一分光法によるフェントン反応の機構解明と環境浄化光触媒ガラスの開発」, 代表, 4995 千円, 挑戦的研究(萌芽), H.31-33, 申請中

以上 3 件

#### 【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】

- 「家庭ごみ焼却スラグからの有価金属回収技術および可視光応答型光触媒ガラス作成技術の開発とその国際的応用展開」, 首都大学東京 高度研究, 60,000 千円, H.29-H.32, 継続
- 「非密封放射性核種を含む導電性バナジン酸塩ガラスの高性能ナトリウムイオン電池正極材としての開発」, 首都大学東京 学長裁量枠 国際共同研究経費, 1,000 千円, H.30, 新規
- 「ナトリウムイオン電池への応用を指向した高い電子伝導性を持つバナジン酸ナトリウムガラス正極材の開発」, 平成 30 年度物質・デバイス領域共同研究拠点研究, 300 千円, H. 30, 採択

#### 【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]

- 大学等放射線施設協議会 常議員

- ・日本アイソトープ協会 企画専門委員会 委員
- ・メスbauer分光研究会 運営委員(事務局)

**【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  
なし

**【研究分担額】**

(研究代表者・分担者名,所属,金額 (円))

- ・久富木志郎, 都市教養学部 理工学系, 1,000,000 円