

【研究費区分】：国際研究環支援

【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

【研究分担者（所属,氏名,職）】

・なし

【HP】

・なし

【活動概要と、ここで形成された研究グループ・研究拠点の今後の研究活動について】

○当初目的

本研究課題では環境浄化特性を有する光フェントン触媒ガラスおよび高い Na 電池正極特性を有する導電性ガラスを家庭ごみ焼却スラグから開発することを目的とした。Fe<sup>4+</sup>を家庭ごみ焼却スラグ中に発現させる具体的な方策として、①塩基度(CaO/SiO<sub>2</sub>比)を変化させる方法、②鉄よりも電気陰性度の高い元素を不純物として加える方法を用いる。これにより従来、光触媒効果の評価基準としてきた、メチレンブルー(MB)分解の反応速度定数(*k*)の最大値である  $115 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 、および導電率の最大値  $2.2 \times 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$  を超える材料を、家庭ごみ焼却スラグを原料に開発する

○達成できた点

スラグを原料とした Na 電池正極材の開発において、スラグ中への析出が確認された酸化鉄ナノ粒子のモデル化合物であるゲーサイトナノ粒子( $\alpha$ -FeOOH NPs)を正極とした Na 電池を作成し、特性評価を行った。その結果、充放電過程の初期段階において、 $150 \text{ mAhg}^{-1}$  程度の高い容量が得られた。この値は既に他の研究者によって報告されている、酸化物系層状化合物の Na 電池の容量は、今回評価を行ったほぼ同程度であった。高い性能を有する Na 電池の開発に対し、 $\alpha$ -FeOOH NPs を用いるという指針が立ったということは達成できた点であるといえる。

○達成できなかった点

高い光触媒効果を持つための鉄の化学結合状態を制御するため、ニッケル、銅、亜鉛を不純物として加えた、ケイ酸鉄の系  $40\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 60\text{SiO}_2$  を評価した。亜鉛を 5mass% 含む試料が無置換系よりも高い光触媒効果を示すことが分かった。さらに同様の光触媒効果は、スラグを硝酸で処理した後、加熱処理した試料についても観測された。しかしながら、目標としている光触媒効果の指標としているメチレンブルー分解の反応速度定数(*k*)  $115 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  を超えることはできなかった。今回評価した系は、光触媒効果を示すヘマタイト以外の酸化鉄が析出してしまうことが、高い *k* 値を与えない原因であると考えられる。この結果を踏まえ、今後は純粋なヘマタイトナノ粒子を析出できる条件を探索する。

【学会発表（発表題目，発表大会名，年月）】

## &lt;国際学会&gt;

1. Zoltán Homonnay, K. Beres, E. Kuzmann, L. Kotai, L. Machala, P. Novak, S. Kubuki, Binding of hexaurea Iron(III) in various chemical environments: a challenge in Mössbauer spectroscopy characterization, TMU International Symposium on the Materials Science and the Characterization by Radiochemical Methods (Mar. 2023).
2. S. Krehula, N. Popov, M. Ristić, S. Musić, K. Zadro, M. Bošković, M. Perović, Z. Homonnay, E. Kuzmann, S. Kubuki, Synthesis, properties and applications of doped hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles, TMU International Symposium on the Materials Science and the Characterization by Radiochemical Methods (Mar. 2023).
3. P. Cheng, S. Krehula, M. Ristić, S. Musić, Z. Homonnay, E. Kuzmann, S. Kubuki, Structural analysis and photo catalytic Ni, Zn, and Cu containing iron silicate glasses prepared by sol-gel method, TMU International Symposium on the Materials Science and the Characterization by Radiochemical Methods (Mar. 2023).
4. K. Tani, S. Krehula, M. Ristić, S. Musić, Z. Homonnay, E. Kuzmann, S. Kubuki, The Relationship between structure and photocatalytic ability of municipal waste slag treated by nitric and hydrothermal reaction, TMU International Symposium on the Materials Science and the Characterization by Radiochemical Methods (Mar. 2023).
5. S. Mikan, S. Krehula, M. Ristić, S. Musić, Z. Homonnay, E. Kuzmann, S. Kubuki, Properties of nickel-containing goethite nanoparticles: Photocatalytic activity and cathode performance for sodium-ion Batteries TMU International Symposium on the Materials Science and the Characterization by Radiochemical Methods (Mar. 2023).
6. R. Tsuchigauchi, S. Krehula, M. Ristić, S. Musić, Z. Homonnay, E. Kuzmann, S. Kubuki, The relationship between photocatalytic activity and structure of vanadium-doped goethite nanoparticles, TMU International Symposium on the Materials Science and the Characterization by Radiochemical Methods (Mar. 2023).
7. H. Kanae, S. Krehula, M. Ristić, S. Musić, Z. Homonnay, E. Kuzmann, S. Kubuki, Structural analysis of tin-doped goethite nanoparticles and its Application as a cathode materials for sodium-ion batteries, TMU International Symposium on the Materials Science and the Characterization by Radiochemical Methods (Mar. 2023).
8. A. Ibrahim, S. Krehula, M. Ristić, S. Musić, Z. Homonnay, E. Kuzmann, S. Kubuki, Structural and electrochemical characterization of vanadium Oxide ceramics for application to a sodium-ion battery cathode Material, TMU International Symposium on the Materials Science and the Characterization by Radiochemical Methods (Mar. 2023).
9. K. Kubo, S. Krehula, M. Ristić, S. Musić, Z. Homonnay, E. Kuzmann, S. Kubuki, The development of phospho-vanadate and silica-vanadate glasses Prepared by sol-gel method for the application as a cathodeMaterial for Na-ion batteries, TMU International Symposium on the Materials Science and the Characterization by Radiochemical Methods (Mar. 2023).
10. Y. Arita, S. Krehula, M. Ristić, S. Musić, Z. Homonnay, E. Kuzmann, S. Kubuki, Structural analysis of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glass and glass-ceramics as a cathode material for secondary batteries, TMU International Symposium on the Materials Science and the Characterization by Radiochemical Methods (Mar. 2023).
11. B. Zhang, I. Khan, A. A. Ali, S. Krehula, M. Ristić, S. Musić, Z. Homonnay, E. Kuzmann, S. Kubuki, Highly covalent Fe<sup>III</sup>-O bond confirmed from Mossbaeur spectra of domestic waste molten slag simulated soda-lime iron silicate, *International Symposium on the Industrial Application of the Mössbauer Effect (ISIAME2022)*, Olomouc (Czech Republic) (Sep. 2022).
12. E. Kuzmann, S. Stichleitner, J. Pechousek, L. Kouril, D. Smrcka, L. Machala, R. Vondrasek, V. Skuratov, A. Nakanishi, K. Nomura, S. Kubuki, Zoltan Homonnay, Fabrication of Amorphous Fe by swift heavy ion irradiation, *International Symposium on the Industrial Application of the Mössbauer Effect (ISIAME2022)*, Olomouc (Czech Republic) (Sep. 2022).

## &lt;国内学会&gt;

1. 程培澄, 佐竹誠梧, 張 博凡, カーン イルフアン, 秋山和彦, 久富木志郎, ゾルゲル法で作成した Ni,Zn あるいは Cu を含むケイ酸鉄ガラスの構造と光触媒効果の相関, 第 21 回メスバウアー分光研究会(Zoom 開催) (May, 2022).
2. 白石美栞, Zhang Bofan, Khan Irfan, 秋山和彦, 久富木志郎, Ni を含むゲーサイトナノ粒子の構造と光触媒効果の相関, 第 21 回メスバウアー分光研究会(Zoom 開催) (May, 2022).
3. B. Zhang, L. Zhang, K. Akiyama<sup>1</sup>, P. A. Bingham, S. Kubuki, Elucidating Mechanistic Mechanism of FeN<sub>x</sub>-C Catalyst towards Organic Contaminants Oxidation via Peroxymonosulfate Activation, 第 21 回メスバウアー分光研究会(Zoom 開催) (May, 2022).

## 【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)】

## &lt;原著論文&gt;

1. A. S. Ali, I. Khan, B. Zhang, A. Ibrahim, K. Sinkó, Z. Homonnay, E. Kuzmann, S. Krehula, M. Ristić, S. Musić, L. Pavić, A. Santić, S. Kubuki, New Photo-Fenton type catalyst of soda-lime aluminosilicate glass prepared by recycling waste slag - A review -, *J. Non-Cryst. Solids*, submitted
2. S. Watanabe, A. Ibrahim, L. Pavić, A. Santić, M. Y. Hassaan, Z. Homonnay, E. Kuzmann, S. Kubuki, Structural and electrochemical properties of Na<sub>2</sub>O-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ceramics with Na<sub>0.33</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> precipitation as an active cathode material for Na-ion battery with a high capacity, *J. Electrochem.*, submitted.
3. A. Ibrahim Impact of adding Fe ions on the local structure and electrochemical performances of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glass and glass ceramics used as a cathode in LIBs, *J. Phys. Chem. Solids*, revised
4. L. Zhang, Z. Bofan, Yu. Liu, Z. Wang, J. Shah, R. Ge, W. Zhou, S. Kubuki, J. Wang, Modulation of reaction pathway of Prussian blue analogues derived Zn-Fe double oxides towards organic pollutants oxidation, *Chem. Eng. J.*, 454(2), 140103 (Jan. 2023).
5. B. Zhang, X. Li, P. A. Bingham, K. Akiyama, S. Kubuki, Carbon matrix with atomic dispersion of binary cobalt/iron-N sites as efficient peroxymonosulfate activator for organic pollutant oxidation, *Chem. Eng. J.*, 451, 138574 (Jan. 2023).
6. E. Mária, K. D. Buzetzky, M. Soha, T. Fodor, P. Kónya, S. Stichleutner, S. Kubuki, E. Kuzmann, J. Kónya, N. M. Nagy, Preparation and structure analyses of Sn-bentonite for pertechnetate removal, *Process Saf. Environ. Prot.*, 168, 133-141 (Dec. 2022).
7. Cs Várhelyi, Z. Homonnay, R. Szalay, Gy Pokol, I. M. Szilágyi, P. Huszthy, S. Kubuki, F. Goga, R. Tötös, M. Simon-Várhelyi, E. Kuzmann, Mössbauer study of some novel iron-bis-glyoxime and iron-tris-glyoxime complexes, *Hyperfine Interact.*, 243(1), 6 (Dec. 2022).
8. E. Tóthová, R. Tarasenko, V. Tkáč, M. Orendáč, M. Baláž, M. Senna, S. Kubuki, M. Takahashi, P. Švec, P. Švec sr, V. Girman, Improved mechanically induced synthesis of nanocrystalline gadolinium oxymolybdate, *J. Solid State Chem.*, 315, 123500 (Nov. 2022).
9. E. Kuzmann, K. Nomura, S. Stichleutner, A. Nakanishi, J. Machala, L. Machala, Z. Homonnay, R. Vondrasek, V. A. Skuratov, L. Krupa, O. Malina, T. Ingr, S. Kubuki, Swift heavy ion irradiation-induced amorphous iron and Fe-Si oxide phases in metallic Fe-57 layer vacuum deposited on surface of SiO<sub>2</sub>/Si, *J. Mater. Res.*, 287, DOI: 10.1557/s43578-022-00767-z (Oct. 2022).
10. B. Zhang, I. Khan, Y. Nagase, A. S. Ali, S. Krehula, M. Ristić, S. Musić, S. Kubuki, Highly covalent Fe<sup>III</sup>-O bonding in photo-Fenton active Sn-doped goethite nanoparticles, *Mater. Chem. Phys.*, 287, 126247-126247 (Aug. 2022).
11. I. Khan, B. Zhang, K. Matsuda, P. A. Bingham, A. Kitajou, A. Inoishi, S. Okada, S. Yoshioka, T. Nishida, Z. Homonnay, E. Kuzmann, S. Kubuki, Development of electrically conductive ZrO<sub>2</sub>-CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glass and glass-ceramics as a new cathode active material for Na-ion batteries with high performance, *J. Alloys. Compnds.*, 899, 163309 (Apr. 2022).
12. E. Tóthová, A. Düvel, R. Witte, R. A. Brand, A. Sarkar, R. Kruk, M. Senna, K. L. Da Silva, D. Menzel, V. Girman, M. Hegedüs, M. Baláž, P. Makreski, S. Kubuki, M. Kaňuchová, J. Valíček, H. Hahn, V. Šepelák, A Unique Mechanochemical Redox Reaction Yielding Nanostructured Double Perovskite Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub> With an Extraordinarily

High Degree of Anti-Site Disorder, *Front. in Chem.*, 10, 846910 (Mar. 2022).

13. A. Bafti, S. Kubuki, H. Ertap, M. Yükses, M. Karabulut, A. M.-Milanković, L. Pavić, Electrical Transport in Iron Phosphate-Based Glass-(Ceramics): Insights into the Role of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and HfO<sub>2</sub> from Model-Free Scaling Procedures, *Nanomaterials*, 12(4) 639-639 (Feb. 2022).
14. L.Zhang, B. Zhang, L. Wang, R. Ge, W. Zhou, S. Kubuki, R. Wu, J. Wang, Self-assembly of MoS<sub>2</sub> nanosheet adhered on Fe-MOF heterocrystals for peroxymonosulfate activation via interfacial interaction, *J. Interface Sci.*,608, 3098-3110 (Feb. 2022).
15. B. Zhang, Li, XQ, K. Akiyama, P. A. Bingham, S. Kubuki, Elucidating the Mechanistic Origin of a Spin State-Dependent FeN<sub>x</sub>-C Catalyst toward Organic Contaminant Oxidation via Peroxymonosulfate Activation, *Environ. Sci. Tech*, 56(2), 1321-1330 (Jan. 2022).

<著書、総説等> なし

#### 【学術会議開催実績報告】

(※国際学術会議にあたるものには「・」を「\*」にすること。)

\*TMU International Symposium on the Materials Science and the Characterization by Radiochemical Methods, March 8- 9, 2023), Room No. 101, Building No. 12, Minami-Osawa Campus, Tokyo Metropolitan University,

#### 【海外研究者の招聘実績】

以下の5名を上記の国際シンポジウムに招聘した

- ・ Homonnay Zoltan 氏(エトボシュローランド大学(ハンガリー)・教授)
- ・ Machala Libor 氏(パラツキー大学(チェコ)・准教授)
- ・ Pisk Jana 氏(ザグレブ大学(クロアチア)・助教)
- ・ Krehula Stjepko 氏(ルジェルボスコヴィッチ研究所大学(クロアチア)・研究員)
- ・ Pavic Luka 氏(ルジェルボスコヴィッチ研究所大学(クロアチア)・研究員)

#### 【外部資金への応募状況】

- ・ 久富木志郎(代表), 「スラグを利用した光触媒と Na 電池正極の開発」, 東京都立大 傾斜的研究費(全額分)学長裁量枠 国際研究環支援, 総額 9,000 千円(2021-2023), 採択
- ・ 久富木志郎(代表), 「鉄のナノ構造最適化による高性能光フェントン触媒および Na 電池正極材の開発」, 東京都立大, 高度研究ネットワーク強化プログラム 総額 6,000 千円(2022-2023), 採択
- ・ 久富木志郎(代表), 「精密に価数制御したバナジン酸塩ガラスを正極に用いた Na イオン電池の高性能化」, 東京都立大, 2022 年度傾斜的研究費(部局分) 総額 1,030 千円(2023), 採択

#### 【科学研究費助成事業や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】

- ・ 久富木志郎(代表), 「精密に価数制御したバナジン酸塩ガラスを正極に用いた Na イオン電池の高性能化」, 文科省科研費 基盤研究 B, 総額 17,290 千円(2023-2025). 採択
- ・ 久富木志郎(代表), 「高共有結合性 Fe を利用する、家庭ごみ焼却スラグを原料とした環境浄化光触媒の開発」文科省科研費 挑戦的研究(萌芽), 総額 4,999 千円(2023-2025). 不採択

#### 【受賞等】

- ・ なし

**【その他社会貢献】**

- ・日本メスbauer一分光研究会運営委員
- ・大学等放射線施設協議会 常議員

**[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]**

- ・なし

**【研究成果による特許等の産業財産権の出願・取得状況】**

(産業財産権の種類, 名称, 出願番号, 出願年月日)

**【研究分担額】**

(研究代表者・分担者名, 所属, 金額 (円))

- ・久富木志郎, 理学部, 2,000,000 円