

2023 年度 傾斜的研究費（全学分）国際研究環支援 研究報告書

【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）】

- ・ 東京都立大学, Ahmed Ibrahim, 博士後期課程 3 年
- ・ Jiangsu University (China), Zhang Bofan, Assistant Professor(2022 年 8 月都立大で博士(理学)の学位取得).
- ・ Energiatudományi Kutatóközpont (Hungary), Irfan Khan, Ph.D, Post Doctoral Fellow (2021 年 8 月都立大で博士(理学)の学位取得)
- ・ Eötvös Loránd Tudományegyetem (Hungary), Zoltán Homonnay, Ph.D, Professor
- ・ Ruđer Boskovic Institute, Stjepko Krehula, Ph.D, Senior Research Associate

【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。Fe⁴⁺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/SiO₂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(α -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 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 電池の容量よりも高いことが分かった。さらに、スズやニッケルを 10~15mol%程度鉄と置換したゲーサイトはさらに高い放電容量を示した。高い性能を有する Na 電池の開発に対し、少量の異元素を鉄に対して置換することで、 α -FeOOH NPs は高い Na 電池正極特性を示すことが分かった。

○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メチレンブルー分解の反応速度定数(*k*) $19 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ を示すことが分かった。それよりも高い *k* 値となる $47 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 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。この試料中には Fe⁴⁺が含まれていることが低温のメス

バウアースペクトル測定より明らかになった。通常のスラグ試料には Fe^{2+} 、 Fe^{3+} しか含まれないことから、硝酸処理スラグ中に発見された Fe^{4+} は、高い光触媒効果を与える新たな一つの可能性として考えられ、材料科学的に大変興味深い。しかしながら、いずれの試料についても、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。今回評価した系が高い k 値を与えなかった原因として、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ふことや、光触媒効果を示すとされているヘマタイトでもデバイ温度の異なるを持つものがあることが確認された点が考えられる。これらの結果を踏まえ、今後は光触媒効果を示すケイ酸鉄ガラスの構造解析の際にヘマタイトナノ粒子のデバイ温度算出も行い、高い光触媒効果を与える原因を探索する必要がある。

【学会発表（発表題目，発表大会名，年月）】

・<国際学会>

1. A. S. Ali, I. Khan, B. Zhang, Z. Homonnay, E. Kuzmann, S. Krehula, M. Marcius, L. Pavić, A. Santić, S. Kubuki, Highly covalent Fe^{III} -O bond in iron oxide nanoparticles of domestic waste molten slag characterized by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy, *Colloquium Spectroscopia Internationale XLIII and The 5th Asian Symposium on Laser Induced Breakdown Spectroscopy* (CSI XLIII / ASLIBS 2023), Tokushima (Japan) (June 2023).
2. L. Zhang, B. Zhang, S. Kubuki, J. Wang, Mechanism Investigation of Novel Iron-based Catalysis Activating Peroxymonosulfate for Pollutants Degradation, *TMU International Symposium on the Materials Science and the Characterization by Radiochemical Methods*, Hachi-Oji(Japan) (July 2023).
3. S. Krehula, N. Popov, M. Ristić, L. K. Krehula, M. Perović, M. Bošković, D. Stanković, S. Kubuki and S. Musić, Influence of Sn doping on the properties of Iron Oxide Nanoparticles and their Application in Photocatalysis, *TMU International Symposium on the Materials Science and the Characterization by Radiochemical Methods*, Hachi-Oji(Japan) (July 2023).
4. L. K. Krehula, A. Peršić, N. Popov, S. Kubuki, Influence of Sn doping on the properties of Iron Oxide Nanoparticles and their Application in Photocatalysis, *TMU International Symposium on the Materials Science and the Characterization by Radiochemical Methods*, Hachi-Oji(Japan) (July 2023).
5. A. Ibrahim, Z. Homonnay, E. Kuzmann, L. Pavić, M. Hassaan, S. Kubuki, Mössbauer Spectroscopy of Iron- or Tin-substituted Vanadate Glass and Glass-Ceramics as a Cathode Material Active in SIBs, *TMU International Symposium on the Materials Science and the Characterization by Radiochemical Methods*, Hachi-Oji(Japan) (July 2023).
6. Y. Arita, A. Ibrahim, Z. Homonnay, E. Kuzmann, S. Krehula, M. Marcius, L. Pavić, A. Santić, S. Kubuki, Structural Analysis of Fe_2O_3 - V_2O_5 - P_2O_5 Glass and Glass-Ceramics as a Cathode Material for Secondary Batteries, *TMU International Symposium on the Materials Science and the Characterization by Radiochemical Methods*, Hachi-Oji(Japan) (July 2023).
7. K. Tani, A. Ibrahim, Z. Homonnay, E. Kuzmann, S. Krehula, M. Marcius, L. Pavić, A. Santić, and S. Kubuki, The relationship between Structure and Photocatalytic Ability of Iron Silicate Prepared from Municipal Waste Slag Treated by Nitric Acid, *TMU International Symposium on the Materials Science and the Characterization by Radiochemical Methods*, Hachi-Oji(Japan) (July 2023).
8. A. Ibrahim, K. Kubo, S. Watanabe, I. Khan, B. Zhang, Z. Homonnay, E. Kuzmann, L. Pavić, A. Santić, A. S. Ali, M.Y. Hassaan, and S. Kubuki, Mössbauer Spectroscopy of Iron-or Tin- Substituted Vanadate Glass and Glass-Ceramics as a Cathode active Material in SIBs, *International Conference on the Application of the Mössbauer Effect (ICAME2023)*, Cartagena (Colombia) (Sep. 2023).
9. M. Shiraishi, A. Ibrahim, Z. Homonnay, E. Kuzmann, S. Krehula, M. Marcius, L. Pavić, A. Šantić, and S. Kubuki, Structural Analysis of Fe_2O_3 - V_2O_5 - P_2O_5 Glass and Glass-Ceramics as a Cathode Material for Secondary Batteries, *International Conference on the Application of the Mössbauer Effect (ICAME2023)*, Cartagena (Colombia) (Sep. 2023).
10. Y. Arita, A. Ibrahim, Z. Homonnay, E. Kuzmann, S. Krehula, M. Marcius, L. Pavić, A. Santić, and S. Kubuki, Photocatalytic and Cathode Active Abilities of Nickel Substituted Goethite Nanoparticles Characterized by ^{57}Fe -Mössbauer Spectroscopy, *International Conference on the Application of the Mössbauer Effect (ICAME2023)*, Cartagena (Colombia) (Sep. 2023).

11. K. Tani, A. Ibrahim, Z. Hommonay, E. Kuzmann, S. Krehula, M. Marcius, L. Pavić, A. Santić, S. Kubuki, The relationship between Structure and Photocatalytic Ability of Iron Silicate Prepared from Municipal Waste Slag Treated by Nitric Acid, *International Conference on the Application of the Mössbauer Effect (ICAME2023)*, Cartagena (Colombia) (Sep. 2023).
12. S. Kubuki, Photocatalytic Ability of Iron Oxide Nanoparticles Precipitated in Iron Silicate Glass Characterized by ^{57}Fe -Mössbauer Spectroscopy, *Seminar in MTA Közpointi Fizikai Kutatóintézet(KFKI)*, Budapest (Hungary) (Sep. 2023).
13. Z. Homonnay, K. A. Béres, E. Kuzmann, L. Kótai, L. Machala, P. Novak, M. Pápai, and S. Kubuki, Hexaurea iron(III) salts as catalyst precursors: a not very easy task for Mössbauer characterization, *International Conference on the Application of the Mössbauer Effect (ICAME2023)*, Cartagena (Colombia) (Sep. 2023).

<国内学会>

1. A. Ibrahim, K. Kubo, S. Watanabe, S. Shiba, I. Khan, B. Zhang, S. Kubuki, Z. Homonnay, E. Kuzmann, L. Pavić, A. Santić, A. S. Ali, M.Y. Hassaan, Mössbauer Spectroscopy of Iron-or Tin- Substituted Vanadate Glass and Glass-Ceramics as a Cathode Material active in SIBs, *第22回メスバウアー分光研究会* (東京大学) (May 2023).
2. 久保光輝, 久富木志郎, 秋山和彦, ゼルゲル法により作製したホスホバナジン酸塩ガラスの Na イオン電池正極材としての応用, *第22回メスバウアー分光研究会* (東京大学) (May 2023).
3. C. Peicheng, S. Kubuki, S. Satake, Z. Bofan, I. Khan, ゼ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22回メスバウアー分光研究会* (東京大学) (May 2023).
4. Y. Arita, A. Ibrahim, S. Kubuki, K. Akiyama, Z. Homonnay, E. Kuzmann, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ ガラスセラミックスを正極材とする二次電池の評価, *第22回メスバウアー分光研究会* (東京大学) (May 2023).
5. M. Shiraishi, B. Zhang, K. Irfan, S. Kubuki, Z. Homonnay, E. Kuzmann, M. Marcius, S. Krehula, ニッケルを含むゲーサイトナノ粒子の利用, *第22回メスバウアー分光研究会* (東京大学) (May 2023).
6. R. Tsuchigauchi, Z. Homonnay, E. Kuzmann, M. Marcius, S. Krehula, S. Kubuki, バナジウムをドーブした α - FeOOH ナノ粒子の構造解析と光触媒活性評価, *第22回メスバウアー分光研究会* (東京大学) (May 2023).
7. K. Tani, S. Kubuki, Z. Homonnay, E. Kuzmann, M. Marcius, S. Krehula, 硝酸及び水熱法によって処理した家庭ごみ焼却スラグの構造と光触媒効果の相関, *第22回メスバウアー分光研究会* (東京大学) (May 2023).

【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）】

<原著論文>

1. A. Ibrahim, K. Kubo, S. Watanabe, S. Shiba, I. Khan, B. Zhang, Z. Homonnay, E. Kuzmann, L. Pavić, A. Santić, Ahmed S. Ali, M. Y. Hassaan, S. Kubuki, Enhancement of electrical conductivity and thermal stability of Iron- or Tin-substituted vanadate glass and glass-ceramics nanocomposite to be applied as a high-performance cathode active material in sodium-ion batteries, *J. Alloys. Compnds.*, 930, 167366 (Jan. 2023).
2. 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).
3. E. Kuzmann, K. Nomura, S. Stichleitner, 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 ^{57}Fe -layer vacuum deposited on surface of SiO_2/Si , *J. Mater. Res.*, 38(4), 1061-1073 (Feb. 2023).
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 (Feb. 2023).

5. A. Ibrahim, Y. Arita, A. S. Ali, I. Khan, B. Zhang, L. Pavić, A. Santić, Z. Homonnay, E. Kuzmann, M. Y. Hassaan, J. Wang, S. Kubuki, Impact of adding Fe ions on the local structure and electrochemical performances of P_2O_5 - V_2O_5 glass and glass ceramics used as a cathode in LIBs, *J. Phys. Chem. Solids*, 179, 111391 (May 2023).
6. 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. Radioanal. Nucl. Chem.*, 332(10), 3859-3878 (Oct. 2023).
7. S. Watanabe, A. Ibrahim, L. Pavić, A. Santić, M. Y. Hassaan, Z. Homonnay, E. Kuzmann, S. Kubuki, Structural and electrochemical properties of Na_2O - V_2O_5 ceramics with $Na_{0.33}V_2O_5$ precipitation as an active cathode material for Na-ion battery with a high capacity, *Crystals*, 13(10), 1521(Oct. 2023).
8. A. Ibrahim, K. Tani, K. Hashi, B. Zhang, Z. Homonnay, E. Kuzmann, A. Bafti, L. Pavić, S. Krehula, M. Marciuš, S. Kubuki, Debye Temperature Evaluation for Secondary Battery Cathode of α - $Sn_xFe_{1-x}OOH$ Nanoparticles Derived from the ^{57}Fe - and ^{119}Sn -Mössbauer Spectra, *International Journal of Molecular Science*, 25(5), 14300 (Feb. 2024).
9. A. Ibrahim, K. Kubo, I. Khan, B. Zhang, A. S. Ali, K. Sinko, Z. Homonnay, E. Kuzmann, M. Razum, L. Pavić, S. Krehula, M. Marciuš, S. Kubuki, Novel sol-gel route for expanding the glass forming region of tin phosphate glass for secondary battery electrode applications, *J. Alloys and Compds.*, under review.
10. S. Stichleutner, B. Herczeg, J. Pechoušek, L. Machala, Z. Homonnay, D. Smrčka, L. Kouřil, R. Vondrášek, M. Kudor, V. A. Skuratov, L. Krupa, S. Kubuki, E. Kuzmann, Change in superparamagnetic state induced by swift heavy ion irradiation in nano-maghemite, *Metals*, under revision.
11. Z. Homonnay, K. Béres, E. Kuzmann, L. Kótai, L. Machala, P. Novak, S. Kubuki, Binding of Hexaurea Iron(III) in Various Chemical Environments: A Challenge in Mössbauer Spectroscopy Characterization, *ACS Omega*, under revision.

【学術会議開催実績報告】

・本課題における国外研究者間の協力体制により、実験、成果発表および論文執筆を行った。2022年度は15報の論文を発表した。さらに、本研究費の一部を利用して、国際シンポジウムを2023年3月8-9日、および7月4日に東京都立大学南大沢キャンパスにおいて実施した。これにより、国際共同研究者間の研究成果を相互に報告してもらい、新年度へ向けての学術論文の共同執筆の計画、および、次回の国際シンポジウムの開催内容や日程について認識を共有することができた。



写真1 2023年3月8,9日に都立大で開催した国際シンポジウム TMU International Symposium on the Materials Science and the Characterization by Radiochemical Methods (1) の集合写真



写真2 2023年7月4日に都立大で開催した国際シンポジウム TMU International Symposium on the Materials Science and the Characterization by Radiochemical Methods (2) の集合写真

* TMU International Symposium on the Materials Science and the Characterization by Radiochemical Methods (1)
Tokyo Metropolitan University, Five invited talks from foreign researchers, Room No. 101, Building No. 12,
(Mar. 8,9, 2023).

* TMU International Symposium on the Materials Science and the Characterization by Radiochemical Methods (2)
Tokyo Metropolitan University, Five invited talks from foreign researchers, Room No. 101, Building No. 11,
(July 4, 2023).

【海外研究者の招聘実績】所属, 指名, 職の順

* 2023 年 3 月 8,9 日都立大国際シンポジウム招聘研究者

- ・ Eötvös Loránd Tudományegyetem (Hungary), Zoltán Homonnay, Ph.D, Professor
- ・ Ruđer Boskovic Institute (Croatia), Stjepko Krehula, Ph.D, Senior Research Associate
- ・ Ruđer Boskovic Institute (Croatia), Luka Pavić, Ph.D, Research Associate
- ・ University of Zagreb (Croatia), Jana Pisk, Ph.D, Assistant Professor
- ・ Palacky University, Olomouc(Czech Republic), Libor Machala, Associate Professor

* 2023 年 7 月 4 日都立大国際シンポジウム招聘研究者

- ・ Eötvös Loránd Tudományegyetem (Hungary), Zoltán Homonnay, Ph.D, Professor
- ・ Eötvös Loránd Tudományegyetem (Hungary), Kende Attila Beres, Ph.D student
- ・ Ruđer Boskovic Institute (Croatia), Stjepko Krehula, Ph.D, Senior Research Associate
- ・ University of Zagreb (Croatia), Lijerka Kratofil Krehula, Ph.D, Associate Professor
- ・ Dalian Institute of Physical Chemistry, Junhu Wang, Ph.D, Professor

【外部資金への応募状況】

- ・ 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 18,293 千円(2023-2025) (採択).
- ・ 久富木志郎(代表), 「家庭ゴミ焼却スラグを原料とした環境浄化光触媒の開発-高酸化数鉄イオン安定化への挑戦-」, 文科省科研費 挑戦的研究 (萌芽), 総額 4,999 千円(2024-2026) (不採択).

【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), 「指定廃棄物からの RI 除去法および RI 除去後の廃棄物を原料とするガラス固化体と環境浄化光触媒の開発」, 令和 6 年度環境研究総合推進費, 総額 38,792 千円(2024-2026) (不採択).
- ・ 久富木志郎(代表), 「Highly Conductive and Photocatalytic Dispersed Nanoparticle Composites for Sustainable Development Goals」, 令和 6(2024)年度 SICORPE IIG CONCERT-Japan(JST), 総額 18,000 千円(2024-2026) (不採択).
- ・ 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 (全学分)学長裁量枠 国際研究環支援, 総額 9,000 千円(2021-2023) (実施中).
- ・ 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, 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) (実施中).
- ・ 久富木志郎(代表), 「特異な鉄電子状態をカギとするナノ材料開発」, 東京都立大 傾斜的研究費 (全学分)学長裁量枠 国際研究環支援, 総額 4,000 千円(2024-2025) (採択).

【受賞等】

- ・ なし

【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]

・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)

<特許>

・久富木 志郎, アーメド・サラ, 光触媒ガラスの製造方法, 特願 2019-092220, 特開 2020-185541, 特許第 7292714 号 (June, 2023).

【研究分担額】

(研究代表者・分担者名,所属,金額 (円))

・なし