

令和元年6月11日現在

機関番号：13903

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K18966

研究課題名(和文)ハイブリッドめっきによるCuとAl板への大容量LIB電極材料のワンプロセス形成

研究課題名(英文)One-Process Fabrication of High-Density Capacity LIB Electrode Materials on Cu and Al sheets by Hybrid Electrodeposition

研究代表者

呉松竹(Kure-Chu, Song-Zhu)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：30633573

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、次世代大容量・低コストのLIB電極材料の新規創製を目指し、水とエタノールの混合めっき液中で金属の電気めっきと酸化物錯体の泳動電着を組合せた新規なハイブリッドめっき法により、銅板上にSn-SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>、Al板上にLi-V-Mn-Ni-Oの複合めっき層をOne-Processで形成することが成功した。また、LIB電極としていずれ優れた導電性を有し、現行の炭素系負極より4～12倍の高容量を、現行のCo系正極と同等の4V級の高い作動電位を示すことが見出された。特に、これまでに不可能であった、水溶液系電解液中でLi金属の電析およびAl板上への直接電析を行うことが世界初めて実現された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、次世代大容量・低コストのLIB電極材料の新規創製を目指し、種々のハイブリッドめっき法を用いて化学組成と結晶構造を精密に制御されたナノポーラス複合めっき膜をLIB集電体CuとAl基板上にOne-Processで創製することで、電極材料の電気容量と反応効率を同時に向上させるという革新的な着想に基づくものである。この方法により、製造工程の簡素化と電極補助材料の節約などでLIB製造コストを大幅に削減できる。本研究は負極と正極の両面から高容量化と低コスト化を狙うものであり、次世代高エネルギー密度かつ高安全性のLIB製造技術のイノベーション創出に資する大きな挑戦となる。

研究成果の概要(英文)：A novel hybrid electrodepositing method combining electroplating and electrophoretic electrodeposition in a mixed plating solution of water and ethanol was reported in this study. Various Sn-SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> composite films with nano-flaked and nanoporous morphologies were successfully fabricated on Cu sheets as LIB anodes. And various micro-/nanoporous Li-V-Mn-Ni-O composite films were directly deposited on Al foils as LIB cathodes. Both the composite films showed excellent conductivity as LIB electrode materials. Moreover, the former showed 4 to 12 times higher capacity than the commercial graphite-based anodes and a high working potential around 4 V equivalent to the current Co-based cathode electrodes. Especially, it is realized for the first time to electrodeposit Li metal in aqueous electrolytes and to perform directly electro-plating on Al sheets, which were thought as impossible processes so far.

研究分野：材料の機能性表面処理

キーワード：ハイブリッドめっき LIB負極材料 LIB正極材料 Sn-TiO<sub>2</sub>複合膜 Li-V-Mn-Ni-O複合膜 電池特性

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン電池(LIB)の需要は、携帯電話やノートパソコンからハイブリッド車や電気自動車などで急速に高まっており、エネルギー密度の向上と製造コストの削減が重要な課題となっている (Fig.1)。従来型の LIB には、負極材料として集電体銅(Cu)箔上に炭素 (C)系活物質、正極材料として集電体アルミニウム(Al)箔上に  $\text{LiCoO}_2$  などの活物質をバインダーと導電助剤などを混ぜて塗布・焼結したものが使われており、製造工程は複雑で製造コストが高い。また、負極では C と Li との電位差が僅か 0.2 V であるため、高速充放電の際に Li 金属析出により発火事故につながる重大な安全性の問題が懸念されている。さらに、現在の炭素系負極材料はその理論容量(372 mA h/g)にほぼ達していることから、新しい高エネルギー密度活物質の開発および実用化が求められている。

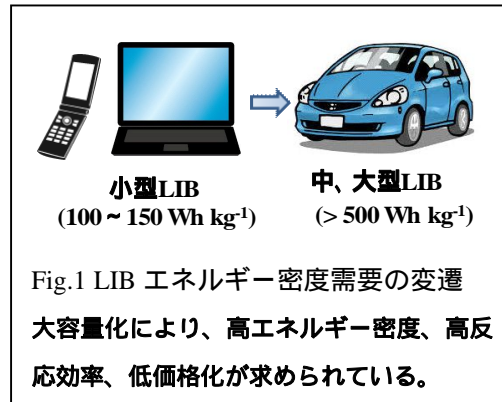


Fig.1 LIB エネルギー密度需要の変遷

大容量化により、高エネルギー密度、高反応効率、低価格化が求められている。

そして、現行の炭素系材料に代わる新規な LIB 負極材料の開発について、すず(Sn)系材料はシリコン(Si)系材料より低コスト且つ導電性に優れるため、次世代大容量・高安全性 LIB 負極として期待されている。しかし、Sn 系 LIB 負極材料は、Si 系負極と同じく、充放電時の体積変化が 4 倍ほどありサイクル特性が悪いという問題がある。これまで、体積変化を抑えてサイクル特性を改善するために Sn-C、Sn-Ni(Co, Fe)の合金めっきが多数報告されたが、非活物質の混合により Sn の有効容量が減少してしまい、LIB の容量向上に限界がある。未だ容量とサイクル特性の両立がまだ解決されていない。

一方、LIB 正極材料としては、高価な層状岩塩型  $\text{LiCoO}_2$  等の  $\text{Li}^+$ を含む遷移金属酸化物が用いられているが、容量は低いという課題がある。また、製造に関しては高温焼結と水熱法などの無機合成方法が一般的であるが、工程が複雑で製造コストが高いという課題も持っている。

### 2. 研究の目的

本研究では、次世代大容量・低コストの LIB 電極材料の新規創製を目指し、エタノールと水の混合めっき液中で金属の電気めっきと酸化物錯体イオンの泳動電着を組合せた新規なハイブリッドめっき法を用い、負極集電体 Cu 板上に鱗片状ナノ結晶を持つナノポーラス  $\text{Sn-SnO}_2\text{-TiO}_2/\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  複合めっき膜、および正極集電体 Al 板上にナノポーラス  $\text{Li-V-Mn-Ni-O}$  系複合めっき膜を One-Process で形成させる。これにより、負極と正極の両面から LIB の電極反応効率とエネルギー密度を大幅に向上させることができ、LIB 電極の活物質成分と導電性成分を一体化した複合膜を創製することで、製造工程を簡素化になり製造コストを大幅に低減させる。また、めっきプロセスにおける電気化学反応機構およびめっき中での複合めっき層と基板との固相反応、さらに電池の特性評価におけるめっき膜成分の役割および電極反応のメカニズムを解明し、高性能且つ低コストの新規な LIB 電極材料開発の理論的支柱および製品化の指針を構築することが目的である。

### 3. 研究の方法

本研究では、申請者が開発した新規なハイブリッドめっき法により次世代大容量・低コストの LIB 電極材料の新規創製と反応メカニズムの解明を行う。このハイブリッドめっき法では、エタノールと水の混合めっき液中で電気めっきと泳動電着を組合せ、負極と正極の集電体の上にナノ空間を持つナノポーラス複合めっき層を One-Process で形成できる。特に、LIB 電極の活物質成分と導電性成分を一体化した大表面積のナノポーラス複合膜を創製することで、負極と正極の両面から LIB のエネルギー密度の大幅な向上と、電極の反応効率を向上させるとともに、電極材料の製造工程の簡素化によりコストの大幅な低減が可能である。また、めっきプロセスにおける電気化学反応機構およびめっき中での複合めっき層と基板との固相反応、さらに電池の特性評価におけるめっき膜成分の役割および電極反応のメカニズムを解明し、高性能且つ低コストの新規な LIB 電極材料開発の理論的支柱および製品化の指針を構築することが目的である。

### 4. 研究成果

#### (1) 次世代大容量・高安全性の Sn-TiO<sub>2</sub>系 LIB 負極材料の創製

Cu 板上に種々のナノ結晶を持つナノポーラス型  $\text{Sn-SnO}_2\text{-TiO}_2/\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  複合膜の作製  $\text{Sn}^{2+}$ と  $\text{Ti}^{3+}$ などを含むエタノールと水の混合めっき浴を用いて電気めっきと泳動電着を組み合わせた新規なハイブリッドめっき法により、Cu 基板上に様々な鱗片状ナノ結晶を持つナノポーラス型の  $\text{Sn-SnO}_2\text{-TiO}_2$  複合めっき膜を形成させた。その際に、めっき液組成 ( $\text{Sn}^{2+}$ と  $\text{Ti}^{3+}$ の濃度および濃度比、 $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$  比)とめっき条件(電流密度、時間、温度)による複合めっき膜の化学組成、微細構造と結晶組織などへの影響を調べ、性能安定且つ均

一な複合めっき膜形成の最適条件を掴んだ。

また、Cu と Sn との高い固相拡散反応性を利用して、適切な加熱処理によりめっき膜と Cu 基板との間に安定な  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  合金層を形成させ、二層構造の  $\text{Sn-SnO}_2\text{-TiO}_2/\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  複合めっき層を形成し、結晶組織などへの影響を調べた。

### LIB の負極材料としての電池特性評価および電極反応メカニズムの解析

前述の  $\text{Sn-SnO}_2\text{-TiO}_2/\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  複合めっき層をバインダーと導電助剤フリーの LIB 負極材料として種々の充放電試験を行い、複合めっき膜の組成と結晶構造などによる電池特性への影響を調べ、電極反応のメカニズム解明を行った。

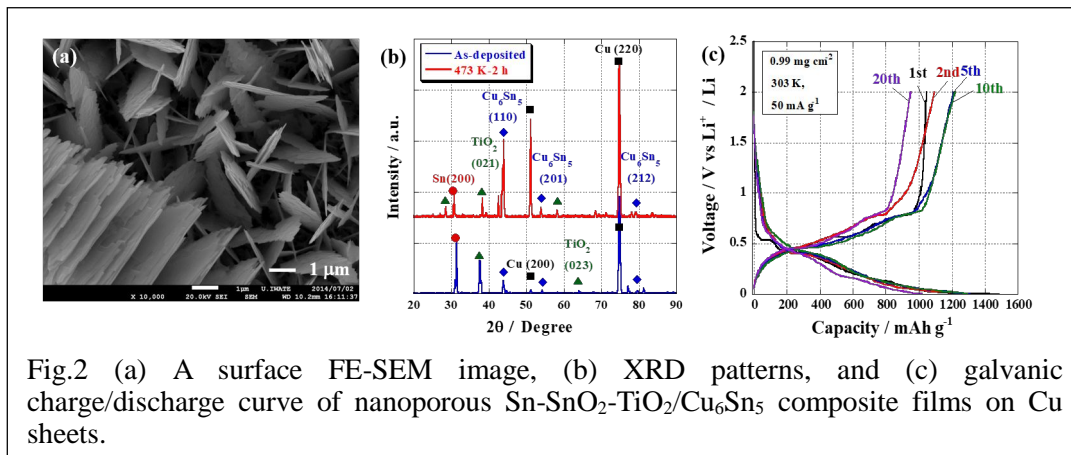


Fig.2 (a) A surface FE-SEM image, (b) XRD patterns, and (c) galvanic charge/discharge curve of nanoporous  $\text{Sn-SnO}_2\text{-TiO}_2/\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  composite films on Cu sheets.

Fig.2a には鱗片状  $\text{Sn-SnO}_2\text{-TiO}_2/\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  複合めっき層の表面状態を示し、めっき膜が大面積を有し、充電・放電過程における Li イオンの輸送および体積膨張の緩和に有利であることがわかる。また、Fig.2b の XRD 測定結果から、その複合膜は結晶性 Sn,  $\text{TiO}_2$  と  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  から構成されることを明らかにした。さらに、Fig.2c の充放電曲線から、電位が徐々に変ることにより Sn の体積変化を緩和でき、5 サイクル以降に最大放電容量は  $1220 \text{ mA h/g}$  にとりうることができることが確認された。

## (2) 高安定性の Li-V-Mn-Ni-O 系 LIB 正極材料の創製

### ハイブリッドめっきによる Al 箔への V-Mn-Ni-O 系複合めっきの創製

$\text{V}^{4+}$  と  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  などを含むエタノールと水の混合めっき浴を用い、Ni の電気めっきと  $\text{V}^{4+}$  と  $\text{Mn}^{2+}$  錯体イオンの泳動電着とを組合せたハイブリッドめっき法により、Al 箔上に様々な組成と結晶状態を有する V-Mn-Ni-O 系複合めっきの作製に成功した。その一例として、Fig.3 に示すように、まず、電解エッチングにより Al 箔上にマイクロサイズの凹凸表面を作り、V-Mn-Ni-O 複合めっきと Al 基材との密着性の改善を果たした。また、硫酸塩系および塩化物系のめっき浴を用いてナノポーラスおよびナノ粒子状のめっき膜を作製した。さらに、適切な加熱処理により、ナノ積層構造を有する結晶性 V-Mn-Ni-O 複合めっきを作製することができた。また、EDS 分析により  $\text{V:Ni:Mn (at.\%)}=60\sim 80:5\sim 15:15:30$  の範囲でめっき条件により変動し、XPS 分析によりバナジウム(V)とマンガン(Mn)は酸化物、ニッケル(Ni)は酸化物と金属の混合物として存在することがわかった。また、XRD 測定によりめっき直後の複合膜は非晶質であり、500 以上加熱処理により  $\text{V}_2\text{O}_5$  結晶を検出した。すなわち、V-Mn-Ni-O 複合めっきは結晶性  $\text{V}_2\text{O}_5$  と非晶質性 V-Mn-Ni-O の二相構造であることが明らかにした。

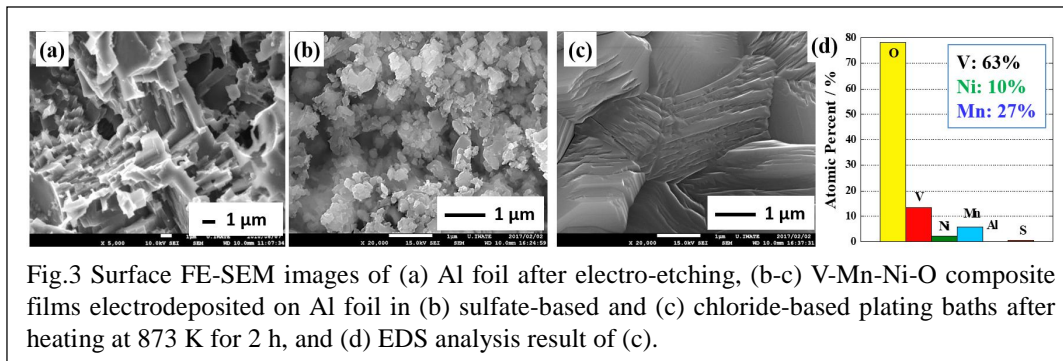


Fig.3 Surface FE-SEM images of (a) Al foil after electro-etching, (b-c) V-Mn-Ni-O composite films electrodeposited on Al foil in (b) sulfate-based and (c) chloride-based plating baths after heating at 873 K for 2 h, and (d) EDS analysis result of (c).

### ハイブリッドめっきによる Al 箔への大表面積の Li-V-Mn-Ni-O 複合めっきの創製および電気化学特性評価

上記の V-Mn-Ni-O 複合めっきの導電性を改善するために、種々の Li 塩を添加した  $\text{V}^{4+}$  と  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  などを含むエタノールと水の混合めっき浴を用い、Al 板上に大表面積を有する鱗片状およびナノ粒子状の Li-V-Mn-Ni-O 複合めっき膜を形成することが成功した ( Fig.4a-4b

を参照)。その際に、めっき液組成とめっき条件などによる複合めっき膜の化学組成、化学結合状態および微細構造などの制御因子を調べ、導電性の酸化物-金属の複合膜の最適な作製条件を探索した。また、XPS 分析により Li は金属状態として存在し、GDOES 分析により、Li は主にバナジウム酸化物と結合していることを明らかにした。従来、Li 金属は水溶液中で電析することがほぼ不可能であったが、本研究では、世界初めて水系電解液中で Li 金属電析が成功したことを報告した。また、Fig.4c に示す CV 測定結果から、バナジウム酸化物と Li-V-Mn-Ni-O 複合物への Li 挿入・脱挿入のピークが確認された。これは、本研究で創製した Li-V-Mn-Ni-O 複合めっき膜は、導電助剤且つバインダーフリーの LIB 正極活物質として利用できることが検証された。

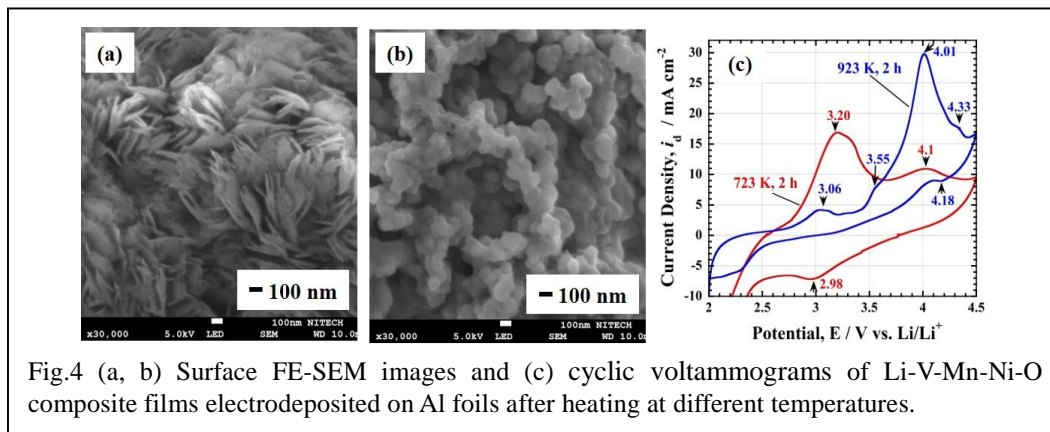


Fig.4 (a, b) Surface FE-SEM images and (c) cyclic voltammograms of Li-V-Mn-Ni-O composite films electrodeposited on Al foils after heating at different temperatures.

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 15 件)

1. 坂井田 しずか、**呉 松竹\***、石原大暉、日原岳彦、八代 仁  
「自動車端子向けの銅合金への Ag@Nano-C 複合めっきの創製および特性評価」  
*銅と銅合金*, Vol.58, No.1, 印刷中 (2019. 8). [査読有り]
2. Sung-Hyung Lee, **Hitoshi Yashiro**, **Song-Zhu Kure-Chu\***, “Comparative Evaluation of Surface Treatment Effect of AZ91D Alloy Material”, *International Journal of Advances in Scientific Research and Engineering*, 5 (5), pp.157-165 (2019.5) [査読有り]
3. Sung-Hyung Lee, **Hitoshi Yashiro**, **Song-Zhu Kure-Chu\***, “Electrolyte Temperature Dependence on the Properties of Plasma Anodized Oxide Films Formed on AZ91D Magnesium Alloy”, *Korean Journal of Materials Research*, 29 (5), pp.288-296 (2019.5) [査読有り]
4. Sung-Hyung Lee, **Hitoshi Yashiro**, **Song-Zhu Kure-Chu\***, “Effect of sodium hydroxide concentration of Plasma Anodic Oxidation on the properties of oxide film formed on AZ91D Magnesium Alloy”, *International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology*, 6 (4), pp.9624-9631 (2019.4) [査読有り]
5. Sung-Hyung Lee, **Hitoshi Yashiro**, **Song-Zhu Kure-Chu\***, “Effect of Power Mode of Plasma Anodization on the Properties of formed Oxide Films on AZ91D Magnesium Alloy”, *Korean Journal of Materials Research*, 28 (10), pp.544-550 (2018.10) [査読有り]
6. Xiaopei Li, Xiaohui Li, Yongda Ye, Ruikun Zhang, **Song-Zhu Kure-Chu\***, Guoyi Tang, “Deformation mechanisms and recrystallization behavior of Mg-3Al-1Zn and Mg-1Gd alloys deformed by electroplastic-asymmetric rolling”, *Materials Science & Engineering A*, 742, pp.722 – 733 (2019.1). [査読有り]
7. **呉 松竹\***、川上修央、叶 泳達、八代 仁、古川欣吾、齋藤 寧、「銅合金板上銀めっき膜の高荷重環境下での摩耗・摩擦挙動およびメカニズム解明」,  
*銅と銅合金*, Vol.57, No.1, p.334-p.339 (2018. 8). [査読有り]
8. Yongda Ye, **Song-Zhu Kure-Chu\***, Zhiyan Sun, Takashi Matsubara, Guoyi Tang, Takehiko Hihara, **Masazumi Okido**, **Hitoshi Yashiro**, “Self-lubricated nanoporous TiO<sub>2</sub>-TiN films fabricated on nanocrystalline layer of titanium with enhanced tribological properties”, *Surface and Coatings Technology*, 351, 162-170 (2018.7). [査読有り]
9. Xiaopei Li, **Song-Zhu Kure-Chu\***, Toru Ogasawara, Hitoshi Yashiro, Haibo Wang, Zi-Zhen Xu, Xiao-Hui Li, Guo-Lin Song, Guoyi Tang, “Fabrication of a Gradient Nano-/Micro-structured Surface Layer on an Al-Si Casting Alloy by Means of Ultrasonic-Electropulsing Coupling Rolling Process”, *Acta Metallurgica Sinica*, 31 ( 12 ), pp.1258 - 1264 (2018.4). [査読有り]
10. Yongda Ye, **Song-Zhu Kure-Chu\***, Zhiyan Sun, Xiaopei Li, Haibo Wang, Guoyi Tang, “Nanocrystallization and enhanced surface mechanical properties of commercial pure titanium by electropulsing-assisted ultrasonic surface rolling”, *Materials and Design*, 149 (4), 214-227 (2018.4). [査読有り]
11. **Song-Zhu Kure-Chu\***, Haruki Sakuyama, Ei-ichi Suzuki, **Hitoshi Yashiro**, Kuniaki Sasaki,

- Hiroyo Segawa, Takehiko Hihara, "Tailoring of Morphology and Crystalline Structure of Nanoporous TiO<sub>2</sub>-TiO-TiN Composite Films for Enhanced Capacity as Anode Materials of Lithium-Ion Batteries", *J. Electrochem. Soc.*, 165 (3), A477-A486 (2018.2). [査読有り]
12. Xiaopei Li, Xiaohui Li, **Song-Zhu Kure-Chu\***, Guoyi Tang, "A Comparative Study on the Static Recrystallization Behavior of Cold-Rolled Mg-3Al-1Zn Alloy Stimulated by Electropulse Treatment and Conventional Heat Treatment", *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 49 (2), 613-627 (2018.1). [査読有り]
  13. E. Yousefi, A. Dolati, I. Imanieh, **H. Yashiro**, **S. -Z. Kure-Chu**, "Kinetic study and growth behavior of template-based electrodeposited platinum nanotubes controlled by overpotential", *Materials Chemistry and Physics*, 187, 141 – 148 (2017.11). [査読有り]
  14. Sung-Hyung Lee, **Hitoshi Yashiro**, **Song-Zhu Kure-Chu\***, "Fabrication of Plasma Electrolytic Oxidation Coatings", *Journal of Korean Institute of Surface Engineering*, 50 (6), 1-7 (2017.7). [査読有り]
  15. Segawa Hiroyo, Naka Takashi, Wada Kenji, **Song-Zhu Kure-Chu**, "Synthesis of laminated composites of alumina and nickel oxides by AC anodization and electrodeposition", *Surface and Coatings Technology*, 310, 93-97 (2017.8). [査読有り]

[学会発表](計 18 件)

1. **Song-Zhu Kure-Chu\***, Yota Sakuma, Takashi Matsubara, Takehiko Hihara, **Maazumi Okido**, **Hitoshi Yashiro**, "The Role of Anodic Titania Films in Fabricating TiO<sub>2</sub>-TiN/Sn-SnO<sub>2</sub> Composite Films as Anode Materials for Lithium Ion Batteries", The 3rd International Symposium on Anodizing Science and Technology (AST2019), June 2-5, 2019, Awaji, Japan.
2. Takato Inoue, **Song-Zhu Kure-Chu\***, Y. Morikuchi, R. Miyazaki, T. Hihara, **H. Yashiro**, "Direct Electrodeposition Li-V-Mn-Ni-O Composite Films on Al Foils Toward Li Ion Battery Cathode Materials", Electrochemical Society (The 235th ECS Meeting), May 26-30, 2019, Dallas, USA.
3. Shizuka Sakaida, **Song-Zhu Kure-Chu\***, T. Hihara, **H. Yashiro**, "Hybrid Electrodeposition and Characteristics of Ag-Graphene Composite Films on Cu Sheets Toward High-Performance Electric Connectors", Electrochemical Society (The 235th ECS Meeting), May 26-30, 2019, Dallas, USA.
4. 佐久間洋太, **呉松竹**, 井上貴斗, 宮崎怜雄奈, 日原岳彦, 興戸正純  
「LIB 負極向けの TiO<sub>2</sub>-TiN/Sn-SnO<sub>2</sub> 複合膜の作製における金属イオン種の影響」  
表面技術協会第 139 回大会、2019 年 3 月 18-19 日 (神奈川大学)
5. 石原大暉, **呉松竹**, 森口幸久, 日原岳彦, **八代 仁**  
「LIB 負極向けの銅板への Sn-TiO<sub>2</sub>@Nano-C 複合めっきの作製と特性に及ぼすめっき条件の影響」, 日本銅学会第 58 回講演大会、2018 年 11 月 3~4 日 (東京理科大学)
6. 井上貴斗, **呉松竹**, 宮崎怜雄奈, 日原岳彦, **八代 仁**, 「アノードエッチングとハイブリッドめっきによる Al 板への V-Mn-Ni-O 複合膜の創製」  
第 35 回 ARS 浜名湖コンファレンス、2018 年 10 月 25~26 日 (静岡県浜松市)
7. 佐久間洋太, **呉松竹**, 日原岳彦, 彭 聡, 興戸正純, **八代 仁**, 「ハイブリッドアノード酸化と電析による Ti 板への TiO<sub>2</sub>-TiN@Sn(O<sub>2</sub>)複合膜の創製」, 第 35 回 ARS 浜名湖コンファレンス、2018 年 10 月 25~26 日 (静岡県浜松市)
8. **Song-Zhu Kure-Chu\***, Ken Sakakibara, Yikihisa Moriguchi, Reona Miyazaki, Takehiko Hihara, **Hitoshi Yashiro**, "Electrodeposition and Characterization of V-Mn-Ni-O Composite Films on Al Foils toward Cathode Materials for Lithium Ion Batteries", *The 69<sup>th</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry*, S06a-130, p.151, Sept. 2-7, 2018, Bologna, Italy.
9. **Song-Zhu Kure-Chu\***, Yongda Ye, Reona Miyazaki, Takehiko Hihara, **Hitoshi Yashiro**, Guoyi Tang, "Fabrication and Characteristics of Nanostructured TiO<sub>2</sub>-TiN@Sn(O<sub>2</sub>) Composite Films on Ti Foils by Hybrid Anodization as Anode Materials for Lithium Ion Batteries", *The 69<sup>th</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry*, S06a-130, p.151, Sept. 2-7, 2018, Bologna, Italy.
10. 井上貴斗, **呉松竹**, 高橋克典, 佐久間洋太, 宮崎怜雄奈, 日原岳彦, **八代 仁**, 「LIB 正極に向けた Al 板上への Li-V-Mn-Ni-O ハイブリッドめっき膜の創製に及ぼすめっき条件の影響」表面技術協会第 138 回講演大会、2018 年 9 月 13~14 日 (北海道科学大学)
11. 佐久間洋太, **呉松竹**, 井上貴斗, 高橋克典, 宮崎怜雄奈, 日原岳彦, 「LIB 負極向けのアノード酸化と泳動電着による Ti 板への TiO<sub>2</sub>-TiN/SnO<sub>2</sub> 複合皮膜の創製」表面技術協会第 138 回講演大会、2018 年 9 月 13~14 日 (北海道科学大学)
12. **Song-Zhu Kure-Chu**, "Facile Fabrication of High-Performance Anode and Cathode Materials for LIBs by a Novel Hybrid Electrodeposition Approach", *The 4th China Energy Storage Engineering Conference - China- Japan- Battery Seminar*, July 13-15, 2018. Hefei, China.
13. **Song-Zhu Kure-Chu\***, Yongda Ye, Nobuhiro Kawakami, Reona Miyazaki, Takehiko Hihara, **Hitoshi Yashiro**, Guoyi Tang, "One-Process Fabrication of Nanostructured TiO<sub>2</sub>-TiO-TiN/XO<sub>2</sub> Composite Films on Ti Foils toward High-Performance Anode Materials for Lithium Ion Batteries", *The 22<sup>nd</sup> Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry*, P.19, April 15-18, 2018, Tokyo, Japan

14. ○呉 松竹、叶 泳達、森口幸久、宮崎怜雄奈、日原岳彦、川上修央、八代 仁、「LIB 電極に向けたナノポーラス TiO<sub>2</sub>-TiN 複合アノード酸化皮膜への金属酸化物の析出」表面技術協会第 137 回講演大会、2018 年 3 月 12～13 日（芝浦工業大学）
15. Song-Zhu Kure-Chu  
“One-Process Fabrication of Nanoporous Sn-SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> Composite Films on Cu by Hybrid Electrodeposition for High Capacity Lithium-ion Battery Anodes”, *International Symposium on Surface Treatment & Modification Technologies* (STMT 2017), Nov.21-25, 2017, Jeju, South Korea.
16. S.-Z. Kure-Chu\*, N. Kawakami, H. Segawa, H. Yashiro, T. Hihara  
“Enhancing the Capacity of Nanoporous Anodic TiO<sub>2</sub>-TiO-TiN Composite Films on Ti as Anode Materials for High-Safety Lithium-ion Battery”, *International Symposium on Surface Treatment & Modification Technologies* (STMT 2017), Nov.21-25, 2017, Jeju, South Korea.
17. S.-Z. Kure-Chu\*, H. Sakuyama, N. Kawakami, H. Yashiro, Y. Kamiike, M. Okido, and H. Segawa  
“Nano-laminated Fabrication of Nanoporous Anodic TiO<sub>2</sub>-TiO-TiN Composite Films and LiTiPO<sub>4</sub> Solid Electrolyte toward High-Security LIB Anode Materials”, *International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2017* (ICMaSS 2017), Sept. 29-Oct.1, 2017, Nagoya, Japan.
18. Song-Zhu Kure-Chu\*, Haruki Sakuyama, Xiaopei Li, Rongbin Ye, Eiichi Suzuki, Hitoshi Yashiro, Hiroyo Segawa, Kenji Wada, Guolin Song, Guoyi Tang, “Understanding the Fabrication Mechanism of Nanoporous Anodic TiO<sub>2</sub>-TiN Composite Films on Ti Sheets in Nitric-based Electrolytes toward Multi-Functional Materials”, *Anodize it ! 2017 Conference*, July 11-13, 2017, Toulouse, France

〔図書〕(計 1 件)

1. 書名：【次世代二次電池用電極材料の開発と高出力化、安全性向上技術】  
出版社：技術情報協会出版、2017 年 11 月 30 日。ISBN 978-4-86104-685-8  
執筆分担（呉 松竹）：第 5 章第 6 節「Li 二次電池負極用の鱗片状 Sn-SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 複合めっき膜の作製及び充放電特性」、pp.371-381.

〔産業財産権〕

取得状況（計 1 件）

1. 名称：多層多孔質陽極酸化皮膜の製造方法及び多孔質陽極酸化皮膜並びにそれを用いた電極及び電池  
発明者：呉 松竹、八代 仁  
権利者：(岩手大学) 呉 松竹、八代 仁  
種類：特許  
番号：特許第 6395249 号  
取得年：2018 年  
国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：八代 仁

ローマ字氏名：Hitoshi Yashiro

所属研究機関名：岩手大学

部局名：理工学部

職名：教授

研究者番号（8 桁）：60174497

(2)研究協力者

研究協力者氏名：興戸 正純

ローマ字氏名：Masazumi Okido

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。