

第35回「研究費の助成」研究結果概要

No.	所属／役職	申請者	研究課題
21101	京都大学大学院総合生存学館 教授	齋藤 敬	[2+2]光付加環化反応を用いた環境配慮型可逆ポリマーの合成
	研究目的 光付加環化反応とは、光により結合、開裂を繰り返す可逆反応である。グリーンケミストリーの観点から、これら可逆反応を用いた、分解、修復可能な機能性材料の開発が期待されている。本研究では、光可逆反応を用いて分解可能な高分子フィルムを、自然界由来物質を原料として作成、フォトレジスト等に応用できる光分解性フィルムの開発を目指す。	研究結果 光付加環化反応とは、光により結合、開裂を繰り返す可逆反応である。グリーンケミストリーの観点から、この反応を用いた新たな分解、修復が可能な機能性材料の開発が期待されている。本研究では、光付加環化反応を用いた環境配慮型可逆ポリマーの合成を目的として、助成金を用いてリグニンを出発物質としたモノマー、ポリマーを設計し、さらにモノマーについてはどのような構造が光反応に優位なのかを計算化学でも学習した。その結果を下にモノマーを合成し、リグニンを出発物質とする自己修復性ポリマーの生成も開始した。	
21102	早稲田大学 先進理工学部 応用化学科 講師	國本雅宏	カチオン末端を有する有機分子膜表面への新規無電解析出プロセスの開発と成膜機構解析
	同学 教授	本間敬之	研究結果 本研究では、カチオン末端を表面に有する不導体膜に直接金属積層が可能な無電解析出プロセスを開発すると共に、その析出メカニズムを理論的に解析した。不導体膜には、エネルギーデバイス用途などで需要の高まるアニオン交換膜(AEM)に着目した。研究の結果、無電解析出の触媒核となるPdの前駆体が溶解した酸性溶液に前処理として浸漬させることによって、AEMへの無電解析出が可能になることを見出し、非従来型プロセスを新規に提案するに至った。解析の結果、AEM末端カチオン鎖どうしが分子間相互作用して吸着サイトを形成、そこへPd前駆体が吸着して触媒核が表面上に高密度に吸着できるようになるため析出が可能になることが明らかになった。
21103	早稲田大学先進理工学部 講師	伊藤 守	アミノ架橋1,8-ジインを用いた金触媒によるアザヘリセンの不斉合成
	研究目的 本研究は、アミノ架橋1,8-ジインを用いた金触媒によるアザヘリセンの不斉合成を目的とする。1,6-ジインなどと比較し、1,8-ジインを基質とした合成変換の報告例は限られており、ヘリセンの合成に応用した例はない。本研究では、ジフェニルアミノ架橋1,8-ジインを原料とし、金触媒を用いた連続的なヒドロアミノ化と位置選択的な環化異性化により、種々のアザヘリセン類の効率的合成を目指す。らせん不斉を持つと考えられる[6]アザヘリセンの合成においてキラル金触媒を用いれば、触媒の不斉合成を行うことができる。さらに、得られるアザヘリセン類の光基礎物性、特にキロプティカル特性に着目し、測定、評価を行う予定である。	研究結果 本研究は、アミノ架橋1,8-ジインを用いた金触媒によるアザヘリセンの不斉合成を目的とした。ジフェニルアミノ架橋1,8-ジインを原料とし、金触媒を用いた連続的なヒドロアミノ化と位置選択的な環化異性化により、種々のアザヘリセン類の効率的合成を達成した。共役系が伸長した[6]アザヘリセンの合成にも成功し、キラルカラムを用いた分析によりらせん不斉が存在することを確認している。得られたアザヘリセンの光学特性を測定すると、共役系が伸長することでUV・蛍光スペクトルともに長波長シフトしていることが分かった。今後は、不斉配位子を用いたアザヘリセン類の不斉合成を目指す。	
21104	愛媛大学大学院理工学研究科 准教授	高瀬雅祥	円環状にスタックしたπ電子系化合物群の構築と構造物性相関の解明
	研究目的 π電子系化合物の機能制御は重要な研究課題である。どのような原子をどのように繋げるかといった分子構造改変に基づくアプローチとは別に、どのように集積化させるかといったアプローチも重要である。本研究では、円環状にスタックした一連のπ電子系化合物群を構築し、その構造に起因する機能解明を行う。従来ほとんど用いられてこなかった独自の合成手法により、配置する化合物の数やπ平面間距離を変えた化合物群を、新たに、網羅的に合成する。光エネルギーや電荷・スピンが保存される“storage-ring”として機能するのか、円環状の無限スタッキングとみなせるのかどうかを検証する。独自の化合物群を構築し、新しい集積型π電子系化合物の化学を開拓することを目的とする。	研究結果 カルバゾールやインドールを円環状に配置したπ電子系化合物の合成と物性評価を行った。ベンゼン、ナフタレン、アントラセンを中心部にもつカルバゾールオリゴマーの合成・単結晶構造解析に成功した。外周部のカルバゾールの数が増えるにつれ、吸収末端の長波長シフト、また第一酸化電位の低電位化が観測された。これは、積層したカルバゾール間にπ電子共役が生じたことを示唆した。一方、カルバゾールの一つをプロリン誘導体に置換した化合物では、プロリンのキラリティーに応じて右巻き、左巻きのプロペラキラリティーを制御することに成功した。また、一連の合成で得られた化合物の酸化的渡環反応を行ったところ、ヘリセン状の化合物を得た。	
21105	早稲田大学理工学術院 准教授	山本佳奈	リン不斉中心構築法の開発に向けて：動的速度論光学分割を伴うリン直接不斉酸化
	研究目的 本研究ではリンに不斉中心を持つP-キラル化合物の新規立体選択的合成法の確立を目標とする。P-キラル化合物は核酸医薬品や不斉触媒骨格など適用範囲が広いにも関わらず、一般性のあるリン不斉中心の構築法の報告はない。当研究室ではこの問題解決を図り、動的速度論光学分割を伴うリン原子直接酸化を用いる、新規リン原子不斉中心構築法の開発を目指す。この研究が実現すれば、このような合成戦略を用いたリン中心の不斉構築法としては最初の例となり、今後のリン不斉化合物の新規かつ低環境負荷型不斉合成の指標となる。引いては修飾核酸医薬品などの立体化学と生物活性の相関性研究の促進や、医薬品の服用量の削減などの社会波及効果も期待できる。	研究結果 本研究はリン原子不斉酸化反応の開発を目的としていたが、その礎となる反応に再現性の問題が見られたため、不斉誘導の検討に先立ち反応機構の解明を目指すこととした。同時に反応転換率の向上を目指して反応条件の再検討を行なった。その結果、(1)本反応には光触媒経路とラビン触媒経路の2つの経路が存在し、白色光下と紫外光下とで優勢となる経路が切り替わる。(2)基質に少量残る合成副産物が酸化反応を触媒するため、その完全な除去が必要、ということが分かった。また反応条件検討の結果、触媒量の大幅な削減と反応時間の短縮を達成した。不斉転写にはキラルな触媒による経路以外の経路を遮断することが必要であるが、今後の不斉反応検討における基本反応条件が確定できた。	
21106	関西大学化学生命工学部 教授	石田 斉	ペプチド連結超分子光触媒で創る人工光合成
	研究目的 「人工光合成」は、太陽光エネルギーを利用した石油代替物質の生産を最終目標としており、化石燃料枯渇や大気中CO2濃度増大などの資源・環境問題解決の観点から、次代の重要な技術として活発に研究されている。人工光合成の最終目標は、太陽光エネルギーを用いて水から電子を受け取って酸素を生成する一方、その電子を水素発生やCO2還元による高エネルギー物質生産に利用するシステムの構築である。しかしながら現状では、太陽光エネルギー捕集、水酸化触媒系、CO2還元触媒系の開発研究は個別に行われており、これらを統合する技術開発は遅れている。本研究では、ピピリジン骨格を有する非天然アミノ酸を用いて、複数の異なる機能性分子をペプチド鎖で連結する超分子光触媒を開発する。	研究結果 近年、エネルギー・資源問題および環境問題の観点から、太陽光エネルギーを利用して高エネルギー物質を生産する「人工光合成」に関心が高まっている。我々は、水を電子源として、光エネルギーにより二酸化炭素を石油製品原料となる一酸化炭素やギ酸に変換するZnスキーム型人工光合成の構築を目指している。本研究では、酸化還元電位の異なる二種類のルテニウム錯体を光増感分子として新規に合成し、その光物性について検討した。また、ペプチド鎖を介して水の酸化触媒と二酸化炭素還元触媒と連結した超分子光触媒の合成を行うために、ピピリジン型非天然アミノ酸を含むペプチド鎖への導入が可能なルテニウム錯体触媒の開発を行った。	

21107	新潟大学自然科学系 教授	青木俊樹	らせん共役一次元ポリマー(1DP)膜の光多孔グラフェン(2DP)膜化 一分子孔含有二次元共役高分子自立膜の合成と酸素分離
	研究目的	研究結果	
高分子膜、無機膜がそれぞれ持つ酸素分離膜としての長所をさらに生かし、かつ問題点を根本から解決するため、透過経路として分子内に安定なサイズの制御されたオングストロームサイズの分子内孔を極限まで多数持ち、かつ厚みが考えうる最小(つまり原子厚)で、分子の積層が抑制され、十分な強度を持つハニカム型二次元高分子の単独超高分子膜と一次元高分子とのin situ複合膜を提合成する。しかも、このような膜の合成に光反応を多用し、簡便かつ効率の良い合成経路を確立することで、より実用に近づける。		3種の重合官能基を持つモノマーの末端アセチレンの付加重合によって得た硬い配向性のらせんポリマーを鋳型として、分子内光ラジカル重合を行い、トリプルストランドポリマーを得た。次にこの膜のADMET重縮合により、トリプルストランドネットワークポリマー膜を得、主鎖の光分解による2D化を行い、目的物を得た。これにより目的とするらせん共役一次元ポリマー(1DP)膜の光多孔グラフェン(2DP)膜化に成功した。得られた膜は選択透過性と透過性の両方が向上した。	
21108	近畿大学工学部 准教授	松本浩一	電解還元を用いた $\alpha$ -ハロエステルからの低環境負荷型シクロプロパン合成の開発
	研究目的	研究結果	
シクロプロパン骨格は医薬品や天然物に見られる部分構造であり、重要な構造であるがその合成法は限られており、現在も新しい合成法の開発が望まれている。我々は、分離型電解セルを用いた電解還元条件下に $\alpha$ -ハロエステルをさらすことで、シクロプロパン骨格を有する化合物が形成される現象を見出した。電解合成は、電気エネルギーを試薬そのものとした合成法であり、低環境負荷型の合成法として近年特に注目を集めている。そこで本研究では、この我々が見出した反応について、条件検討や基質適用範囲の調査を行い、低環境負荷型の合成法として確立することを目的としている。並行して反応機構の解明や、その他この反応の応用的な検討も予定している。		分離型電解セルを用いた $\alpha$ -ハロゲン化エステルの電解還元を行ったところ、シクロプロパン骨格を有する化合物が形成される現象を見出し、令和3年度にこの反応に焦点を絞り検討を精力的に行った。まず徹底的な条件検討により、中程度の収率で対応するシクロプロパン化合物が得られる条件を見出した。次に、脱離基となるハロゲンの種類の検討やエステルの種類を変更して、最適条件にて電解還元を行い、対応する化合物群を得ることに成功した。グラムスケールでの電解実験や、GC(ガスクロマトグラフィ)を用いた通電量と基質や生成物の関係などの詳細なモニタリング追跡も行った。本反応は通電量に非常にセンシティブであることも明らかになった。	
21109	慶應義塾大学工学部 専任講師	芹澤信幸	イオン液体を用いた高効率な金属および合金の電解研磨技術の開発
	同学 教授	片山 靖	
研究目的	研究結果		
金属や合金を電気化学的にアノード溶解することで表面が平滑化または光沢化する現象は電解研磨として工業的に広く利用されている。従来の酸性水溶液を用いるプロセスでは酸素発生が伴うため低い電流効率や腐食が問題となるが、電解液にイオン液体を用いることで高い電流効率で電解研磨が可能となる。一方、イオン液体中における電極反応は不活性雰囲気中で検討されることが多い。そこで本研究では、イオン液体を用いた金属および合金のアノード溶解反応について、より実用的な環境での電解研磨を試みるとともに対極反応も含めてプロセス全体で高効率な電解研磨技術を開発する。		本研究ではイオン液体中における金属および合金のアノード溶解反応について、より実用的な環境での電解研磨を試みるとともに対極反応も含めてプロセス全体で高効率な電解研磨を検討した。構成イオンの構造中にCu(I)を含むイオン液体中で銅をアノード溶解すると定常的な酸化溶解電流が観測され、電極の質量変化から反応電子数は1と見積もられた。このイオン液体中での対極反応は銅の析出のためセル電圧は小さかった。二電子反応である水溶液中に比べて少ない電流量および低い印加電圧で銅をアノード溶解できることが示唆された。また、アミド系イオン液体中でステンレス鋼をアノード溶解するとCrは有毒な六価ではなく三価の錯イオンで溶解し、低環境負荷での電解研磨の可能性が示唆された。	
21110	神奈川県立産業技術総合研究所 研究員	濱田健吾	光触媒とオゾン処理を組み合わせた空気浄化技術に関する研究
	同研究所	落合 剛	
研究目的	研究結果		
近年の空気汚染の深刻化、多様化により、光触媒の空気浄化分野への応用が進んでいる。一方でオゾンを始めとする促進酸化技術(AOTs)もまた有害物質の分解に期待できる技術である。これら2つの技術を複合化し、その相乗効果による効率的な有害物質の分解がすでに報告されている。しかし、光触媒反応や複合化による反応で生成される中間生成物や光触媒表面に残留する成分の詳細については不明な点が多い。そこで本研究では、分解反応由来で生成される中間生成物や光触媒表面の残留物に着目し、それらに対する正確な成分分析を実施することで、光触媒とオゾンガスを組み合わせた効果的な空気浄化システムの構築を目標とした。		本研究では、光触媒とオゾンを組み合わせた効果的な空気浄化システムの構築を目標に、これら技術を複合化したときの臭気成分の分解挙動を観測した。その結果、オゾンによる酸化分解に比べて、光触媒反応では中間生成物の生成が抑制されることが分かった。また、光触媒とオゾンを用いた場合、臭気成分の除去率は高く、且つ中間生成物の生成は抑制され、効果的に臭気物質が分解されることが示された。また、反応器内のオゾンは臭気成分の酸化だけでなく、光触媒の表面処理にも作用することが示唆された。本研究の成果は、光触媒やオゾンを活用した製品の戦略や設計指針に寄与するものであり、製品開発や耐久性等の品質管理への貢献が期待できる。	
21111	長崎大学大学院工学研究科 助教	CHAN, Bun	A focused fragment approach for rapid and accurate computation of molecular interactions in large biological systems
	研究目的	研究結果	
Computational modeling of molecular interaction is ubiquitous in drug discovery. Current techniques, while being useful, often produce hundreds of candidates, which still necessitate significant follow-up experiments. The obstacle lies in the use of insufficiently accurate methods as a tradeoff for computational efficiency. This project will introduce a new strategy that optimally linearize a high-order computational problem, thus enabling high-accuracy treatment to the drug-enzyme components while permitting economical computations for non-critical parts. The new protocol will attain the required technical specification in accuracy with computations achievable in a matter of days using standard distributed computer, thus achieving timely downsizing of the candidate basket to just a few leads.		Computational modeling of intermolecular interaction is important in drug discovery; the increasing health challenge of modern society calls for faster modeling methods. A key difficulty was that the reliable methods are only applicable to small chemicals, but biological macromolecules (e.g., proteins) are too large. This project proposed the use of a "focused fragment" approach to rationally divide a large and impractical problem into small and feasible ones. Our study has devised not only such a method (with a 50-fold speed up) but also an even faster protocol using "local density functional" (1000-times faster), which has the additional benefit of being much easier to use. The most important results can be found in the publication: <a href="https://doi.org/10.1021/acs.jpca.2c02032">https://doi.org/10.1021/acs.jpca.2c02032</a>	
21112	中央大学工学部応用化学学科 教授	船造俊孝	CIR法を用いた超臨界二酸化炭素中における有機金属錯体の拡散係数の測定と相関及び溶解度相関の開発
	静岡大学大学院 教授	孔昌一	
研究目的	研究結果		
近年、超臨界流体堆積法が乾式メッキ法として有望視され、盛んに研究・開発が行われている。このプロセス設計や操作条件の最適化には、超臨界二酸化炭素中の有機金属錯体の拡散係数値が不可欠であるが、報告されている測定データは少なく、精度の高い推算法が求められている。また、既存の溶解度の測定データも十分ではなく、有効な推算法も確立されていない。本研究は研究実施者が開発したCIR(chromatographic impulse response)法を用い、超臨界二酸化炭素中における各種有機金属錯体の拡散係数の測定とその推算式を開発し、また、同時に決定できる保持因子から有機金属錯体の溶解度の相関式を決定する。		現有のCIR装置を高温度の測定用に改良し、すでに報告している低温域の超臨界二酸化炭素中におけるCr(acac) <sub>3</sub> の拡散係数と保持因子の測定値と本研究による測定値とを比較し、装置の健全性を確認した。測定した金属錯体は、Acetylferrocene, Diacetylferrocene, Cr(acac) <sub>3</sub> の3種類であり、測定条件は40~100°C、11~25MPaの範囲である。拡散係数はいずれもある程度、二酸化炭素密度と相関できたが、若干の温度依存性が見られ、広い温度範囲におけるデータの相関には適さなかった。保持因子は二酸化炭素密度との両対数プロットで温度ごとの直線関係が得られ、高精度で密度と相関できた。拡散係数値は各溶質とも流体力学相関式で精度よく表され、また、保持因子との相関から溶質の溶解度を推算できることを示した。	

21113	慶應義塾大学理工学部 准教授	清水智子	磁鉄鉱単結晶およびナノ粒子表面へのガス吸着状態の観察と検証
	研究目的 ナノ粒子状の触媒にガス分子はどのように吸着し、どう反応が起こるのか？原子レベルで反応機構が解明できれば、より高効率な触媒や、資源豊富な材料から成る触媒の開発につながる。微視的な描像を明らかにするために、本研究では走査型トンネル顕微鏡(STM)を用いて、触媒表面のどの原子サイトにガス分子が吸着するのを観察する。特に、水素発生触媒として注目される酸化鉄の一種である磁鉄鉱を研究対象とし、表面構造およびガス吸着状態を明らかにすることを目的とする。モデルシステムである平坦かつ清浄な単結晶表面での詳細を調査することに加え、ナノ粒子表面のSTM像の取得と解釈にも挑戦する。	研究結果 本研究では磁鉄鉱Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> の表面にガス分子がどのように吸着し反応が起こるのか、触媒反応の微視的理解を得るために走査型トンネル顕微鏡(STM)を用いた実験を行った。モデルシステムとなる単結晶(111)表面へのガス吸着では、一酸化炭素CO単独曝露では表面に影響を与えないこと、水は解離吸着と分子吸着が共存すること、COと水の共吸着をすると反応が進行することが示唆された結果を得た。磁鉄鉱ナノ粒子に対しては、まずSTM測定に適切な試料作製方法を最適化した。その後のSTM測定では(111)表面が多く露出した多面体と似た形状の粒子が観察された。今後、ナノ粒子へのガス吸着と単結晶へのそれとの相違点を検証し、触媒反応機構の理解を深めたい。	
21114	国立研究開発法人 物質・材料研究機構 独立研究者	松本道生	結晶性多次元高分子によるテラーメイド可能な多孔質分離膜
	研究目的 化成品精製は現代物質社会の根底を支える基盤技術である。広く普及する蒸留などの熱精製法に、世界のエネルギー消費の1割を用いる現状を鑑み、環境負荷の少ない膜分離技術の進展が大いに期待されている。一方、従来の非晶性多孔質ポリマーを用いたナノ孔濾過膜は、その孔構造を系統的に変化できず、孔の構造と膜の分離能を比較する直裁的な研究開発を行えない本質的な問題があった。本研究では、結晶性多孔質ポリマーである共有結合性有機構造体(COF)に注目し、松本らが開発した界面重合を用いたCOF薄膜化技術を用いて、孔の構造を精緻かつ体系的に変更できる分離膜群の実現を目指す。得られたCOF分離膜中の孔の構造を系統的に変化させ、水浄化膜としての機能を検証する。	研究結果 膜分離技術は低炭素社会の実現に資するとして期待される一方、従来の非晶性多孔質ポリマーを用いたナノ孔濾過膜はその孔構造を容易に変化できず、孔の構造と膜の分離能を直接的に比較する、直裁的な研究開発を行えない本質的な問題に直面している。本研究では、結晶性多孔質ポリマーの共有結合性有機構造体(COF)に注目し、界面重合を用いたCOF薄膜化技術を用いて、体系的に孔の構造を精緻かつ自在に変更できる分離膜群を合成することに成功した。得られた分離膜は汚染水に含まれる有機汚染モデル分子を90%の高効率で除去できることが分かった。特にCOFの特徴を活かした孔内部の構造調整をすることで膜の分離能を変化できることも明らかにした。	
21115	国立研究開発法人 物質・材料研究機構 主任研究員	LAMBAR Guillaume	SMILES-NEO: AIを用いた新規機能性高分子材料の自動生成プログラムの開発
	研究目的 AIを用いた革新的機能性高分子材料の新規開発には、以下3つの克服すべき課題がある。 1. 高分子の特性予測精度が低い。 2. 新規提案するポリマーの分子構造が、実際に有機合成が可能か、また実験プロセスによる制約がないかどうか分からない。 3. 欲しい特性に対する特徴量データセットの量が少ない。 本提案では、申請者が所属するNIMSが持つ大規模な高分子材料データベースであるPoLYInfoと、AIを用いた物性値の予測技術、そして第一原理計算によるシミュレーション(あるいは実験結果)を組み合わせて上記課題を解決する。最終的にはこれら全てを統合し、自動的に新分子材料を提案するプログラム「SMILES-NEO」を開発する。	研究結果 このプロジェクトでは、2つのアルゴリズムを組み合わせて、目的とする特性を持つ新しいホモポリマーの生成に取り組んでいます。1. ディープラーニングアルゴリズムは、繰り返し単位の構造のみからホモポリマーの特性を予測し、小さなデータセットから予測する。2. 深層学習アルゴリズムにより、正しさ、ユニークさ、新規性において高い性能を持つホモポリマーの新しい繰り返し単位を生成する。この2つのアルゴリズムをベイジアンパラダイムで連携させることで、狙った複数の特性を持つ新しいホモポリマーをオンデマンドで生成することができ、高分子科学者を支援することができます。	
21116	京都大学化学研究所 助教	中村智也	材料化学的アプローチによるスズ系ペロブスカイト太陽電池の高性能化研究
	研究目的 金属ハライドペロブスカイト半導体を光吸収材料に用いたペロブスカイト太陽電池が、塗布で作製できる次世代太陽電池として注目を集めている。鉛を含むペロブスカイト太陽電池では高い光電変換効率が報告されている一方、実用化に向けた環境負荷の低減の観点から、鉛フリー材料の開発とそれを用いたデバイスの高性能化が強く求められている。本研究では、鉛の代わりにスズを用いたスズ系ペロブスカイト半導体材料に焦点を当て、結晶成長の制御による欠陥の少ない高品質薄膜の作製、およびペロブスカイト層と電荷回収層との界面の構造制御により、スズ系ペロブスカイト太陽電池の高性能化に挑戦する。	研究結果 金属ハライドペロブスカイト半導体を光吸収材料に用いたペロブスカイト太陽電池が、塗布で作製できる次世代太陽電池として注目を集めている。本太陽電池の実用化の観点からは、環境や人体への影響が懸念される鉛の含有量を抑えた鉛レスのペロブスカイト材料を用いた太陽電池の開発が求められている。本研究では、鉛の半分をスズで置き換えた、スズ-鉛混合系ペロブスカイト材料を用いた太陽電池に着目し、ペロブスカイト層からの正孔および電子の取り出しに有利な電気双極子モーメントをもつように工夫した2つの分子材料(グリシンとエチレンジアミン)を用いて、ペロブスカイト層の上下の表面を構造修飾する手法を開発した。これにより、電圧のロス理論限界まで低減することに成功し、スズを含むペロブスカイト太陽電池で世界最高値となる23.6%の光電変換効率を達成した。	
21117	大阪府立大学大学院工学研究科 教授	齊藤文靖	パルス電析により三次元ナノ構造化した正負極材料で構成される低コスト・高信頼性マグネシウム二次電池の開発
	研究目的 電析法による微細な結晶構造を有するBi負極材およびCuS正極材の組み合わせによって、低コスト・高信頼性マグネシウム二次電池製造プロセスを構築する。Bi負極材については、電流密度のパルス化・電位制御および添加剤を硫黄系やアミン系に変更することで、ナノ構造膜化を試みる。また、不織布や三次元網目状構造を用いた液固界面制御や分散めっき法によりイオン導電経路となる炭素、有機物チャネルの付与を含め、構造とサイクル特性の関係を丁寧に評価することで、サイクル特性が秀でたBi負極材を得る。CuS正極材については、Bi負極材と同様に下地構造や電流波形の最適化およびSe添加によるCu <sub>2</sub> Se <sub>1-x</sub> 化を通じて充放電・サイクル特性の改善を図る。	研究結果 電流波形をステップ状に制御するパルスめっきを用いて、Biの粒子サイズおよび結晶構造を制御した。さらに、サイクル劣化の原因を調査するため、Bi薄膜の断面観察を行い、充放電前後でのBi粒子の析出形態や組成を評価した。デューティー比(電流印加時間/1周期)が0.75で得た膜のBi粒子が最小0.41 μmとなった。また、小さいデューティー比でBi(012)に優先配向した結果、これが粒子形状や放電容量に影響したと推察される。また充放電前後の断面TEM観察から、Bi表面にSEI相が確認された。それらがMgと不可逆反応したためサイクル劣化したと考えている。充放電中の膜膨張・収縮が原因で発生したと考えられる膜中ポイドもサイクル劣化の原因として考えられる。	