

令和 2 年 5 月 15 日現在

機関番号：26402

研究種目：挑戦的研究（開拓）

研究期間：2017～2019

課題番号：17H06220

研究課題名（和文）3Dプリンターによる多階層性ポーラス材料の開拓

研究課題名（英文）Pioneering of hierarchical porous materials by 3D printer

研究代表者

藤田 武志（Fujita, Takeshi）

高知工科大学・環境理工学群・教授

研究者番号：90363382

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 19,400,000円

研究成果の概要（和文）：3Dプリンターの1つである電子ビーム積層造形プロセスと脱合金化法を組み合わせることでマクロ・ミクロ・ナノの異なるレベルで孔構造のある階層性ナノポーラス銅の作製に成功した。ナノレベルの単一孔しかない従来のナノポーラス銅に比べて、メタノール酸化での見かけの活性が約9倍あり、電極と電解液との拡散性の向上によって活性が向上したことがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

階層性ポーラス構造体は、応用範囲が生体分野からエネルギー・触媒分野へ多岐に渡るため、その重要性が世界中で認識されるようになってきている。よく研究されている領域は、コロイドや高分子ポリマー（PMMA）をテンプレートにして、材料をメッキして最後にテンプレートを除くことで階層ポーラス構造を作製する方法である。しかし、実際は研究室レベルで非常に小さいスケールでしかできなく、実用性に乏しい。本研究によって、電子ビーム積層造形プロセスという工業的な手法によって大きなスケールで階層性ポーラス材料を作られることを証明しており、今後色んな合金系へ拡張されて応用されることが期待される。

研究成果の概要（英文）：By combining electron beam melting process, which is one of the 3D printing techniques, and dealloying, hierarchical nanoporous copper with difference length level of micro-micro-nano pores has been realized. Compared with conventional nanoporous copper with only nanopores, the apparent catalytic activity of methanol oxidation was 9.2 times higher than that of conventional nanoporous copper due to enhanced diffusivity of electrolyte near electrode.

研究分野：材料科学

キーワード：ナノポーラス金属 触媒 3D プリンター

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

3次元積層造形プリンター(3Dプリンター)の発展によって、コンピュータ上の複雑な3Dオブジェクトがいつも簡単に卓上で造形されるようになり、ものづくりのあり方が変わりつつある。その位置精度の正確さから、医療分野での臓器内の腫瘍部の可視化やカスタムメイドの骨の形成などに応用されようとしている。では、3Dプリンターは、「材料科学」の観点から、どのようなインパクトをもたらすだろうか。本研究代表者は、これまで数々の構造・機能材料の構造評価に携わり、近年はナノポーラス金属とその応用に注力してきた。そのような中で、3Dプリンターが将来、究極の3次元ポーラス組織制御のためのツールになるのではないかと着想した。本挑戦研究として、3Dプリンターによる多階層性ポーラス構造の創製に努め、その制御法について確立し、さらに発展させることで革新的な構造・機能材料へ繋げていくことが重要である。

CADデータを元に試作品を迅速に作製するための3Dプリンター技術が1980年代から発展し、今では製造業を中心に建築・医療・教育・先端研究など幅広い分野で普及している。CADデータに基づいてレーザー光を照射させて光硬化樹脂を硬化させて、所望の試作品を作製する方法が一般的である。しかし、金属粉末をつかった積層造形法が開発され、最近の高性能化・高精細化の発展はすさまじい。「究極の材料組織制御」とは、任意の3次元の場所に、望んだ機能を持った組織を自在に置くことである。これまで色々な機能性組織が知られてきた。例えば、ニッケル基超合金の「組織」、記憶形状合金の「マルテンサイト組織」、BiTe系熱電材料などである。このような組織を含んだ金属粉末を「組織のエレメント(素)」だと考えれば、3Dプリンターによって、それらの「エレメント」を3次元に自在に置いて、組織制御できないだろうか? 図1にその着想図を示す[1]。

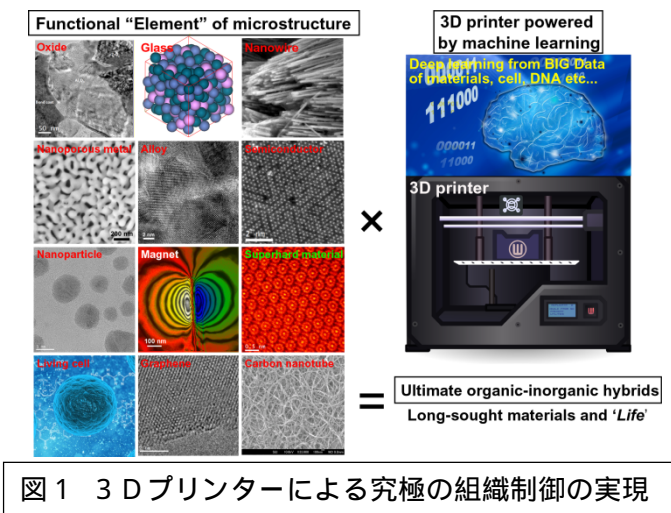


図1 3Dプリンターによる究極の組織制御の実現

2. 研究の目的

材料は、巨視的なマクロレベルから微視的なナノレベルの階層性を通じて、機能が発揮されている。生体材料である骨は、強くてしなやかな機械特性と高い透過性をマクロとナノの孔構造の共存によって実現しているし、真珠は硬いセラミックス層と柔らかい相が折り重なって、階層構造をとることで、軽量で高強度を実現していることで知られている。その特性を理解するには、ナノレベルでの転位の挙動、そしてミクロレベルでの構造、マクロレベルの巨視的な形状を考慮するマルチスケール解析をする必要がある。階層性ポーラス構造体は、応用範囲が生体分野からエネルギー・触媒分野へ多岐に渡るため、その重要性が世界中で認識されるようになってきている。よく研究されている領域は、コロイドや高分子ポリマー(PMMA)をテンプレートにして、材料をメッキして最後にテンプレートを除くことで階層ポーラス構造を作製する方法である。確かに、SEM像ではきれいに見えるが、実際は研究室レベルで1cm²角という非常に小さいスケールでしかできなく、実用性に乏しい。では、申請者が長年取り組んできたナノポーラス材料を利用して真に実用化に資する多階層性ポーラス構造はできないだろうか。

近年、金属粉末をつかった3D積層造形法が開発され、最近の高性能化・高精細化の発展はすさまじい。ただ、3DCADのデータさえ準備すれば、どんな形状でも簡単に造形できる魔法の装置のように勘違いされがちだが、実際にはいくつかの制約が存在する。どんな形状でも簡単に造形できるわけではなく、「サポート付け」「造形姿勢決め」にルールが存在する。造形だけで、機械加工と全く同等の面仕上げり・寸法精度は期待できない。メーカーから供給可能な材料の種類には限りがある。特に、3Dプリンターに適した粉末と、材料毎に最適化された焼結レシピが必要で、メーカーで用意されている材料種類には限りがある。したがって、学術的観点から、新しい合金には焼結レシピを作る必要がある。

そこで、ガスアトマイズ法で作製した、脱合金化するとナノポーラス構造になる微粉末合金用に焼結レシピを作ることができれば、マクロポーラス構造体を3Dプリンターで作って置いて、それを脱合金化することで、マクロのナノの孔が混在する階層性ポーラス構造が作製できるのではないかと、着想した。焼結レシピが一度できれば、世界中の同種の3Dプリンターで作製できることになり、インパクトは大きい。

焼結レシピを作るために、規格外の微粉末を使うには、3Dプリンターを所有していないと基本的に使えない。理由の1つには、微粉末は最低でも50kgは必要で、量が大きすぎる。また保守・管理コストが高く、異種の粉末が混ざることによるコンタミが心配された。上記の点を鑑み、本申請では予算規模を増やし、金属焼結のできる3Dプリンターを所有している研究

者（小泉雄一郎、（大阪大）野村直之（東北大））と、より緊密に連携することで、以下の点を解決する。

- 1．少量の微粉末（約 1kg）が取り扱えるように、電子線ビーム積層造形装置を改造する。
- 2．適した合金粉末が作られるように、作製方法を最適化し、焼結レシピを作成する。
- 3．数学の幾何学をベースとしたマクロポーラス構造を設計する。この構造体の脱合金化することで、マクロとナノの孔構造が共存する特有の階層性ポーラス構造が作製する。

上記3点を実現することで、オーダーメイド階層性ポーラス構造を実現する。代表者は、脱合金化によるナノポーラス金属の作製とその特有の3次元構造に注目して研究を行ってきており、この経験を生かして、新奇なポーラス金属を創製し、革新的な構造・機能材料へ繋げていく。この構造体の脱合金化することで、マクロとナノの孔構造が共存する特有の階層性ポーラス構造を創出する（図2）。

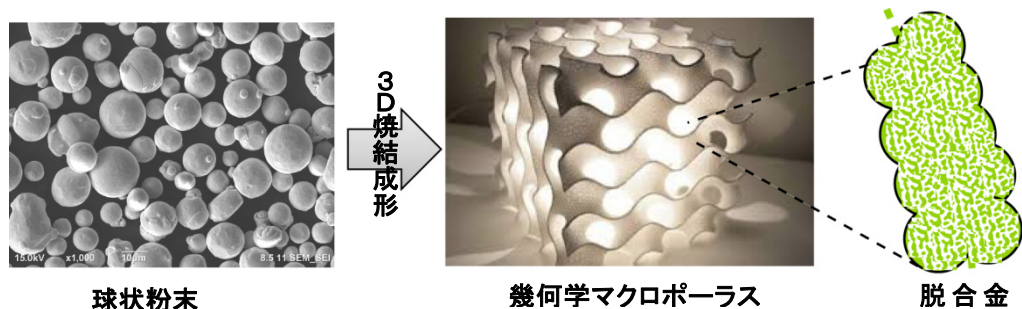


図2 階層性ポーラス構造の作製
球状粉末を3Dプリンターで幾何学をベースとしたマクロポーラス構造に焼結成形する。その後、脱合金化で表面にナノ孔が形成される。

3．研究の方法

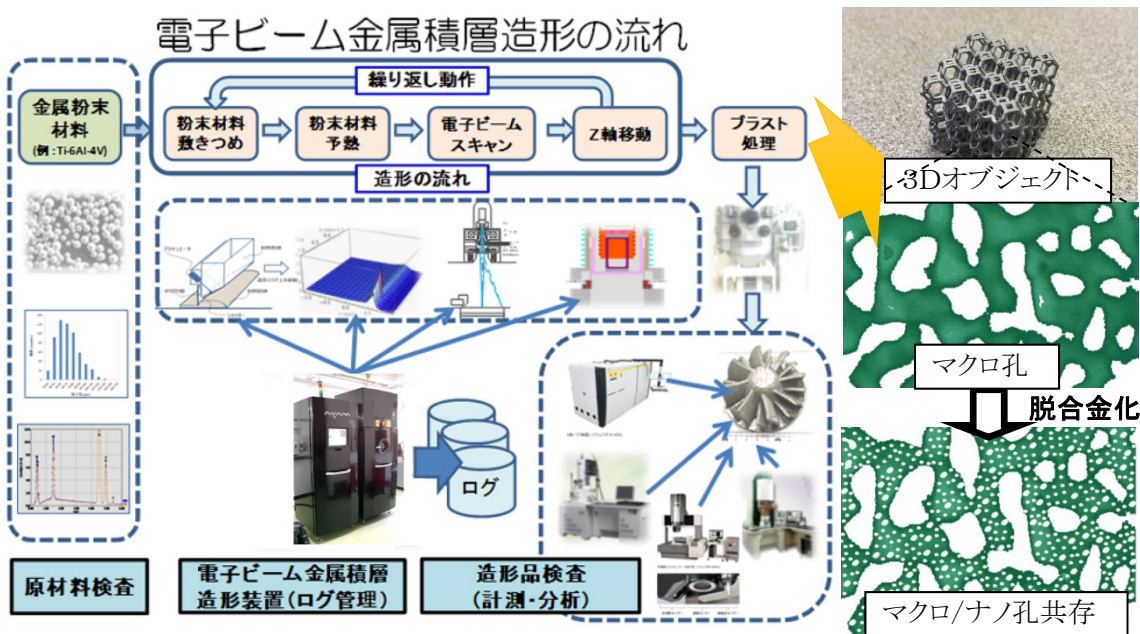


図3 金属 3D 積層造形装置の造形の流れ[4]と脱合金化プロセス

電子ビームを用いた金属 3D 積層造形装置の造形の流れとその後のプロセスについて説明する(図3)。ナノポーラス金属の前駆体となる金属粉末を一定の厚さで敷き詰める事ができるヘッド機構で敷き詰める。材料を敷き詰めた第1層目をCADデータで作成した造形したい部分を熱源となる電子ビームで溶融する。Z軸を積層厚分移動した後に、2層目の金属粉末を敷き詰め、同じく所望の造形したい部分を溶融する。を繰り返し目的の形状を造形する。積層造形に用いられる電子ビームは金属粉末を溶融するのに必要な数十 kV の加速電圧でビーム電流数mA～数百mAを発生させて利用する。重要な点は、真空中で造形するため、酸化および窒化の影響がなく、高品質な金属製品の造形に適している点である。電子ビーム積層造形プロセス上の特徴として、溶融前に行う予備加熱が挙げられる。このプロセスは、溶融前に金属粉末床を使用金属粉末の融点の温度域で加熱するものである。これにより、溶融・凝固後に生じる造形物内部の残留応力を消失させる効果が得られ、造形物の形状安定制御が容易に行える。このような電子ビーム積層造形法の特徴は、本研究が提案する階層性ポーラス材料に適してい

る。3D構造体を作製したあと、電気化学的に脱合金化して、卑な元素を溶出させることで、階層ポーラス構造を作製し、組織解析、機能評価を行う。

金属粉末材料の作製（藤田）

溶融した金属にガスを噴霧し粉末にする工業的方法として知られるガスアトマイズ法によって、ナノポーラス構造になる金属前駆体粉末の作製と最適化を行う。具体的には、粒度分布測定を行い、できるだけ小さく粒径のそろった粉末を作製する。溶融金属温度の設定、溶出速度、ノズルの設計を通じて、最適化を行う。

電子線ビーム積層造形装置の改造（小泉、野村）

少量の微粉末（約 1kg）が取り扱えるように、電子線ビーム積層造形装置を改造する。粉体貯蔵スペースの縮小、電子線ビームの照射領域の限定である。粉体プール部分を設計し、通常使用に交互に使用できるような利便性を確保できるようにする。

3D構造体の作製と焼結レシピの作成（小泉、野村）

粉末の余熱温度、電子ビームの強度、照射時間を調整することで、マクロポーラスの3D構造体を作製できる焼結レシピを作成する。これまでの焼結レシピ（Ti合金、Co合金、インコネル合金、高エンタルピー合金）を参考にする。

3D構造体の脱合金化、階層性ポーラス化と機能評価（藤田）

3Dマクロポーラス構造体を電気化学的に脱合金化して、卑な元素を溶出させることで、ナノポーラス構造体を作る。つまり、マクロとナノが共存している孔構造を実現するように、脱合金条件（腐食温度、時間、電解液）を最適化する。また、比表面積と細孔分布測定を行い、微細構造には、主に走査電子顕微鏡、透過電子顕微鏡によって行う。キャパシタ特性については、作用極として2枚のクラシカルな2極のデバイスを作製する。このデバイスを種々の電解液（水溶液系、有機溶液、イオン液体）に置いて、ポテンショ・ガルバノスタット装置で評価する。サイクリックボルタンメトリー（CV）とガルバノスタティックな充電/放電の電気化学特性を調べる。

4. 研究成果

(1)階層的ナノポーラス銅の創製[2,3]

(a)3D構造体の作製

ガスアトマイズ法を用いて平均 20 μ m の Cu₃₀Mn₇₀(at.%)合金粉末を作製した。熱源にレーザー光を採用した積層造形装置（Selective Laser Melting: SLM）には東北大学のMLab Rを用いた。最適化されたレーザー照射条件を図4に示す。ステンレス合金粉末に用いられるパラメータに近かった。造形した試料外観を図5に示す。左側の造形物は Menger Sponge と呼ばれるものでフラクタルを利用した孔の階層構造になっている。

L-PBF process parameters	
Laser power	90 W
Scanning speed	1000, 1500 mm·s ⁻¹
Hatch distance	105 μ m
Layer thickness	25 μ m
Selected Laser	Yb fiber laser ($\lambda = 1070$ nm)
Substrate	SUS (90 x 90mm)
Atmosphere	Ar (O ₂ < 0.1%)
Scan strategy	Chess(5 x 5mm)

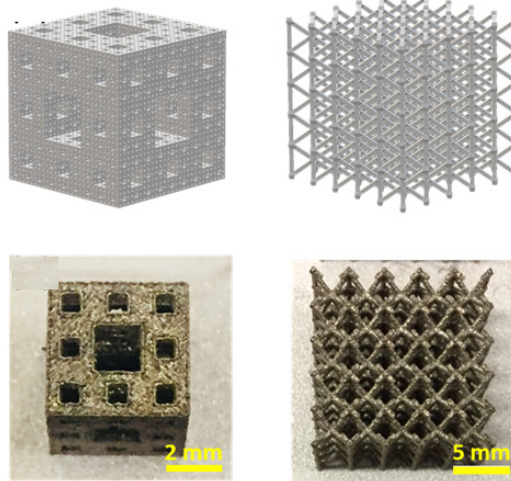


図4 プロセスパラメーター

図5 3D構造体 モデル(上)と実物(下)

(b)デアロイニングによるナノ孔の導入

3D構造体を 3 M (NH₄)₂SO₄ 溶液中で 85℃、4 時間漬けておくことでほぼ完全に Mn を選択除去することができ、残留濃度は 0.3 at.%であった。SEM 像の観察結果と X 線マッピングの結果を図6に示す。マクロ・ミクロ・ナノレベルの異なった階層での孔構造を確認できた。また、残存 Mn や銅の組成は均一であった。TEM 像による観察結果を図7に示す。平均 100nm の孔構造を確認でき、酸化も回折図形より確認できなかった。BET 比表面積は 14.1 mm²/g であった。

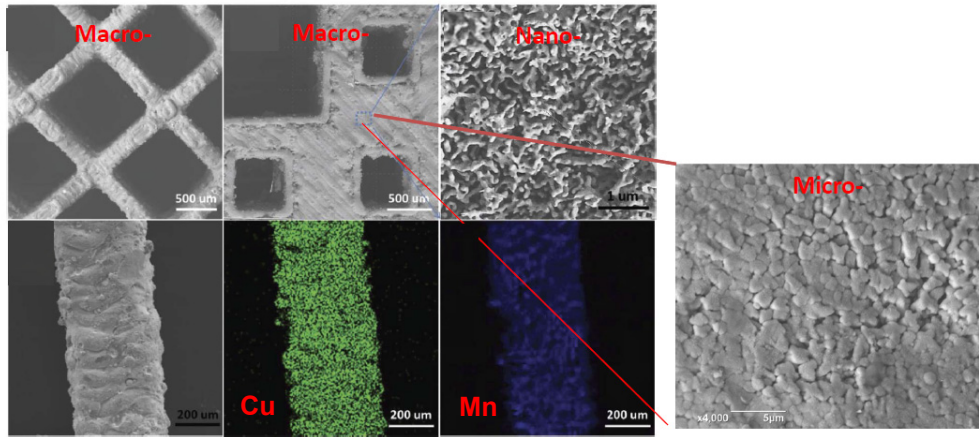


図6 階層的ナノポーラス銅のSEM像とX線マッピングの結果

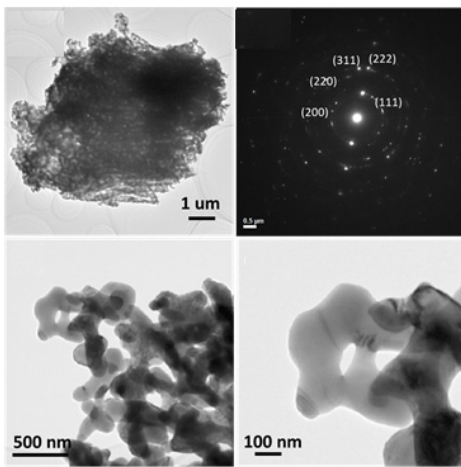


図7 TEM像と回折図形

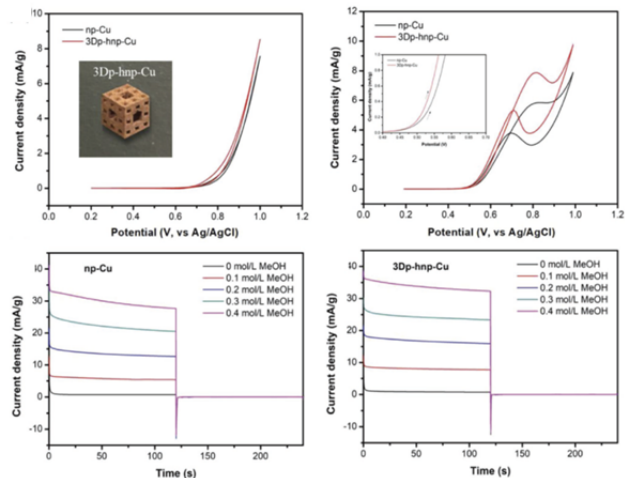


図8 メタノール酸化による触媒評価

(c)メタノール酸化による触媒評価

階層性ナノポーラス銅とナノレベルの孔しかない従来のナノポーラス銅の触媒活性についてメタノール酸化反応によって比較した(図8)。メタノールの濃度を変えて、系統的に比較した結果、階層性ナノポーラス銅は従来のナノポーラス銅にくらべて見かけの活性が9.2倍になっていることがわかった。これは多段階の階層性を導入することで電極と溶液の拡散が3.8倍に増えていることが原因であり、階層性導入の効果が明らかとなった。

5. 今後の展開

本研究によって、電子ビーム積層造形プロセスという工業的な手法によって大きなスケールで階層性ポーラス材料を作られることを証明しており、今後色んな合金系へ拡張されて応用されることが期待される。また、本研究で用いたSLM装置は装置自体高価であり、メンテナンス費用もかかる。そこで、インクの押し出しによる3Dオブジェクト形成を可能としており、肌広い材料に適用でき、汎用的なインクベースの3Dプリンター(3D Bioplotter)を導入し、取り組んでいるところである。金属粉末の形成や金属有機構造体(MOF)の3D構造体を作製できるようになってきており、比表面の大きな触媒や電極への応用に展開していく予定である。

<引用文献>

[1] T. Fujita, Hierarchical nanoporous metals as a path toward the ultimate three-dimensional functionality, *Science and Technology of Advanced Materials* 18 (2017) 724-740.
 [2] Y. Z. Zhang, X. H. Sun, N. Nomura, T. Fujita, Hierarchical Nanoporous Copper Architectures via 3D Printing Technique for Highly Efficient Catalysts, *Small* 15 (2019) 1805432.
 [3] 小泉 雄一郎、鐘ヶ江壮介、藤田武志、粉末床溶融結合型金属付加製造による材料組織制御と格子構造体の創製, *Ceramics Japan* 55(1)(2020) 10-14.
 [4] <https://www.jeol.co.jp/science/3d.html>

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 小泉雄一郎, 鐘ヶ江壮介, 藤田 武志	4. 巻 55(1)
2. 論文標題 粉末床溶融結合型金属付加製造による材料組織制御と格子構造体の創製	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Ceramics Japan	6. 最初と最後の頁 10-14
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Y. Z. Zhang, X. H. Sun, N. Nomura, T. Fujita	4. 巻 15
2. 論文標題 Hierarchical Nanoporous Copper Architectures via 3D Printing Technique for Highly Efficient Catalysts	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Small	6. 最初と最後の頁 1805432
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/smll.201805432	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Fujita Takeshi	4. 巻 18
2. 論文標題 Hierarchical nanoporous metals as a path toward the ultimate three-dimensional functionality	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Science and Technology of Advanced Materials	6. 最初と最後の頁 724 ~ 740
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/14686996.2017.1377047	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Takeshi Fujita
2. 発表標題 Hierarchical Nanoporous Copper by 3D Printing Technique for Highly Efficient Catalysts
3. 学会等名 The 10th International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM10) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 張 永政、Xiaohao Sun、野村 直之、藤田 武志
2. 発表標題 3D-Printed Nanoporous Metal Structure by dealloying
3. 学会等名 第163回日本金属学会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

高知工科大 https://www.kochi-tech.ac.jp/profile/ja/fujita-takeshi.html 研究論文と引用数 https://publons.com/researcher/2870251/takeshi-fujita/

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	小泉 雄一郎 (Koizumi Yuichiro) (10322174)	大阪大学・工学研究科 ・教授 (14401)	
研究分担者	野村 直之 (Nomura Naoyuki) (90332519)	東北大学・工学研究科・教授 (11301)	