若手研究者助成金 実績報告書

令和７年４月21日

日 本 大 学 学 長　　殿

氏　　名：　市原　稔紀
所属・資格：　理工学部・助教
実施研究所：　理工学研究所

下記のとおり報告いたします。

１　研究課題

和文表記（40字以内）
アディティブナノコンポジット：革新的力学特性を有するナノ複合材料の3Dプリント

英文表記
Additive nanocomposites: 3D printing of nanocomposites with extreme mechanical properties

２　研究期間
令和６年度

３　研究目的

3Dプリントは材料を任意の位置に３次元的な配置が可能であり，これまでの成形手法ではなしえなかった複雑な構造の成形も可能である．特に最近では，炭素繊維などの繊維質材料を強化材料とする複合材料の3Dプリントも可能となり，材料と構造の観点双方から極めて自由度の高い成形手法となった．複合材料は複数の材料の特性を併せ持つことから，バルク材料では発現できない機能性を有することは長く研究されてきた．3Dプリントによって材料の配置や構造によってさらに多様な機能性を付与できる可能性が示唆されている．しかしながら現在の複合材料の3Dプリントはミリメートルスケールからメートルスケールの領域に限られており，サブマイクロスケールの3Dプリントには至っていない．この領域において複合材料の3Dプリントが可能となれば，未踏の材料特性を発現できる新奇な複合材料を実現できる可能性がある．

本研究では，サブマイクロスケールの微細構造を複合材料で成形し，微小機械分野で複合材料を活用可能とすることを目標としている．そのために，複合材料が成形可能なサブマイクロスケール3Dプリント技術の開発および検討を実施した．

４　研究概要

炭素繊維強化プラスチック（以下 CFRP）は繊維方向とそれ以外の方向とで力学特性が大きく異なる異方性材料である．3D プリンタを用いて CFRP を成形した場合，3D プリンタのツール軌道に応じて材料が特定方向に配向するため，構造各所で異方性の主軸方向が異なる複雑な材料を成形可能である．この複雑な異方性材料を活用して，様々な機能を有する複合材料構造が提案されている．例として 4D プリント複合材料は，CFRP の繊維方向には熱変形をしない特性を利用し，温度変化に応じて様々なアクチュエーターとして機能する．しかしながら，現在このような機能性は複合材料が 3D プリント可能な~10 mm 程度のオーダーの構造にのみ適用可能である．本研究の究極的な目標は，この限界を打破し数ナノメートルスケールの領域においても複合材料の 3D プリントを可能とし，微小機械における複合材料の活用という新たな領域を開拓しようとするものである．本研究では，通常の CFRP の 3D プリンタと仕組みが最も近く，なおかつサブマイクロスケールの 3D プリントが可能な電気化学積層造形方式（以下 ECAM）の 3D プリンタを開発し，複合材料の成形可能性を検討した．

本研究では ECAM 方式の 3D プリンタを開発した．3D プリンタはひずみゲージによる閉ループ制御のピエゾ素子を 3 軸に内蔵したマイクロポジショナを使用した．またノズルとしてレーザープラー装置によって成形した石英ガラス製のマイクロピペットを用いた．3D プリントする材料（マトリックス）は Cu とし，ソリューションとして 1M の CuSO4 水溶液を用いた．強化繊維として直径 7 μm の炭素繊維を用いた．あらかじめ炭素繊維をガラス管に挿入し，レーザープラーで引き抜くことで，数十μm の孔に炭素繊維が数本飛び出した状態のノズルを成形した．このノズルを開発した ECAM 方式の 3D プリンタに装着し，ECAM による 3D プリントを実施した．

炭素繊維は石英ガラスが軟化する温度においても，溶融しないため引き抜き後に問題なく炭素繊維として残存した．またノズルから数本飛び出している状態となり，小さなスケールでは十分連続繊維として扱える状態であった．炭素繊維が挿入されたノズルに CuSO4 を充填し，ECAM 方式の 3D プリンタに取り付けた．3D プリンタを試みたところ炭素繊維自身が導電体のため，ステージ側の電位（－側）と同じ電位となり，Cu2+が直接炭素繊維へ付着する様子が見られた．この現象は，炭素繊維と Cu が強固に接着する可能性を示している．ただし炭素繊維に多量の Cu が付着すると，ノズル先端でつまりが確認された．今後の研究では炭素繊維を考慮した電位分布の解析を実施し，適切な電圧制御を検討する必要があることが示唆された．また炭素繊維の弾性率は非常に高いため，ノズルとステージ電極との接近により破断が確認された．これはノズルを傾けて設置することで解消できる．ただし，プリント方向に応じてノズルの傾斜方向を変更する必要があるため，例えば低弾性率タイプの炭素繊維や異なる炭素繊維を使用することも有効であると考えられる．炭素繊維を含まず，Cu のみの場合，数μm のタワー状の Cu が成形可能であった．

以上の結果から，ECAM 方式で炭素繊維強化 Cu を成形するための課題を明らかにできた．

５　研究結果

実験方法

図 1 に開発した 3D プリンタの概要を示す. 3D プリンタ全体はファラデーケージで囲われており，ノズル先端に流れる微小電流の測定に対し外部電磁波の影響を受けにくい. またソルボセイン製の除振脚で固定されたブレッドボード上にシステムが構築されており，振動の影響を受けにくい. ノズルの位置制御には，ひずみゲージセンサを備えた 3 軸ステージ（NanoMax 301, Thorlabs）を使用した. 繰り返し位置精度は 50 nm である. ノズルはガラス電極作成装置（P-1000, Sutter Instruments）を使用し作成した. 使用したガラス管は標準厚ボロシリケイトキャピラリ（B100-50-10, Sutter Instruments）である. 炭素繊維をガラス管に挿入する場合は炭素繊維束（T800, Toray）をガラス管に通し，数回しごいた後に炭素繊維束を取り出し，ガラス電極作成装置で引き抜いた（図 2c）. 図 2d に示すように，ガラス管から炭素繊維が飛び出した. 炭素繊維の直径は 7 μm 程度であり，本研究の条件で引き抜いたノズルの孔径は 16 μm 程度であった. 引き抜き時にガラス管は軟化する温度帯まで昇温されるが，炭素繊維が溶融することはなかった. ノズルに 1 mol の硫酸銅（II）水溶液を充填し，電極とした.

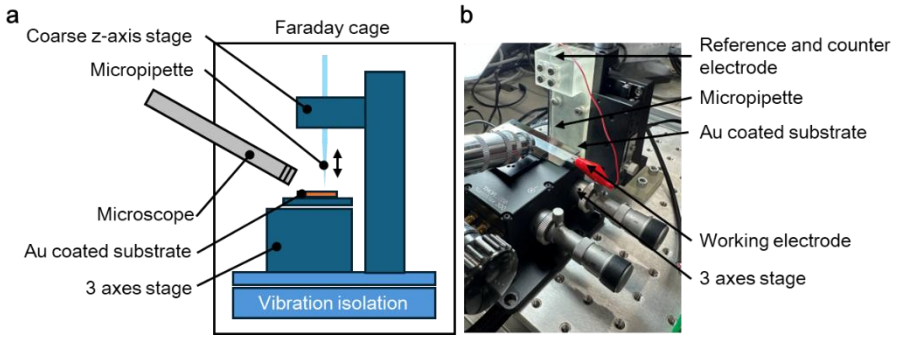


図 1 開発した 3D プリンタの概要図（a）全体の概念図.（b）実際に作成した 3D プリンタの外観図

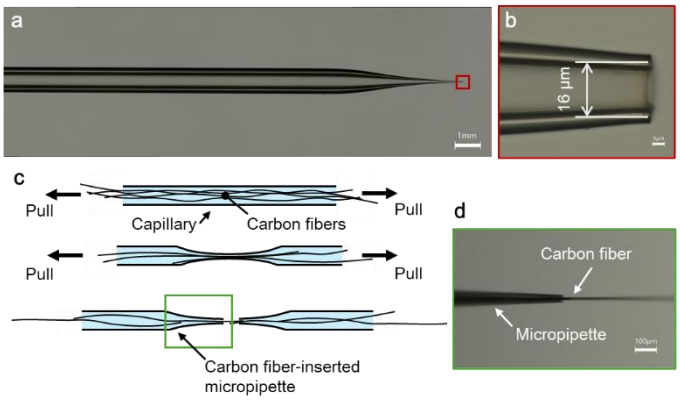


図 2 作成したマイクロピペットの外観図（a）ピペット全体図（b）ピペットの先端径（c）炭素繊維が挿入されたピペットの引抜過程（d）炭素繊維が挿入されたマイクロピペット

図 1b に示すように，3 軸ステージを負極とし，水溶液を正極とした. ステージ電極と水溶液の間の電圧を一定に保つためにポテンショスタット回路（EmStat Pico, Palmsens）を使用した. ステージ電極を参照極とし，作用極と参照極を水溶液中に配置した. ステージ電極はマグネトロンスパッタで金を数 nm コーティングしたガラス板を使用した. また作用極と参照極には銅線を使用した. ポテンショスタット回路で正確に電流を計測するために，電力はリチウムイオン電池より供給した. USB インターフェースを介してホスト PC とシリアル通信を実施するが，絶縁アイソレータ（TDPC2010, 東京デバイセズ）によってホスト PC の USB におけるノイズの

〔５　研究結果（つづき）〕

影響を除外した．電圧の制御は PSTrace（PalmSens）及び MethodSCRIPT の Python インターフェースを介して実施した．またステージの制御は Kinesis（Thorlabs）の Python インターフェースによって実施した．

ノズル電極とステージ電極との原点位置は，まず読取顕微鏡によって目視で接近したのち，一定電圧（-1.0 V）を印荷した状態で少しずつ接近させ，電流が規定値（5 μA）以上流れた時点の位置とした．ノズルをステージ電極から離脱させた後，再度接近するプロセスを繰り返すことで硫酸銅（II）を電気分解し，銅を析出した．

実験結果

図 2a にガラス電極作成装置を使用して作成したノズルの顕微鏡像を示す．本条件で作成したノズルの孔径は 16 μm 程度であった．条件の変更によって，より小さな孔径を持つノズルも作成可能であるが，強化繊維として炭素繊維を用いることを考えると 16 μm 程度の孔径が適している．前述した方法で炭素繊維をあらかじめノズルに挿入し，引き抜いた場合のノズル先端を図 2d に示す．ノズル先端より数本の炭素繊維の排出が認められた．破断により炭素繊維は数十 mm の長さとなっているが，本 3D プリンタでは十分に連続繊維として考えることができる．図 3 に炭素繊維を含めずに 3D プリントを実施している様子を示す．図の下部にみられるノズルから，ステージ電極に円筒状の銅が析出されている．なお上部のノズルはステージ電極に反射した虚像である．図 3 から明らかなように，開発した 3D プリンタは従来通り銅のサブマイクロスケールの 3D プリントが可能である．また，水溶液を切り替えることでマルチマテリアルのサブマイクロスケール 3D プリントが可能である．続いて炭素繊維を挿入したノズルで 3D プリントを試みたところ，炭素繊維がステージ電極に接した瞬間に微小な電流が流れた．これは炭素繊維の電位がステージ電極と近くなり，銅が直接炭素繊維に付着したためである．この現象は炭素繊維の銅の強固な接着が可能であることを示唆している．また従来の ECAM 方式では電流の大きさを閾値としていたが，炭素繊維とステージ電極の短絡による電流の流れを考慮する必要がある．炭素繊維は極めて脆性を有する材料であるため，ノズルとステージ電極の接近により破断がみられた．これはノズルの進行方向に応じてノズルを傾斜させる必要性を示唆するものである．

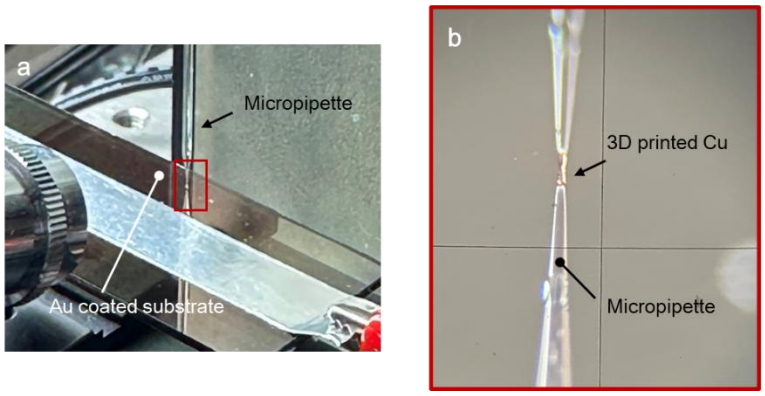


図 3　3D プリントの様子（a）3D プリント中のマイクロピペット（b）ノズル先端部の拡大図

６　将来獲得を目指す学内外競争的資金の種類

ACT-X（2025 年度研究課題：トランススケールな理解で切り拓く革新的マテリアル）

科研費　挑戦的研究（萌芽）

科研費　基盤研究（C）

７　本研究をもとに申請した外部研究資金及びその獲得状況

氏　　名	申請年度	研 究 種 目	研　究　課　題	採・否
なし				

８　学会発表等

要旨集の抜き刷り，発表原稿のコピー等及び発表したことがわかるものを添付してください。

発表者名	学会，発表会名等	発表テーマ	発表年月
なし			

９　著書・雑誌論文

著書，雑誌，抜き刷り等を添付してください。コピーの場合は掲載されたことが客観的にわかるものを添付してください。

著者・執筆者	著書名・雑誌名／論文名	巻・号	年月	出版社・発行所
なし				

１０　本研究課題に関するその他の発表（新聞，一般雑誌掲載等）

なし

１１　他の研究への発展

本研究で開発した ECAM 方式の 3D プリンタは，サブマイクロスケールの微細構造を自由に造形できる極めて高い汎用性を有するものである．ナノスケールの複合材料創成の他に，微細なラティス構造なども創出可能である．微細構造の工夫で材料が本来持ちえない機能を持った材料をメタマテリアルと呼ぶが，微細スケールの構造設計により新奇なメタマテリアルの創成が可能になる．

１２　その他の成果

開発したECAM方式の3Dプリンタは汎用的であり，広く研究者へ活用できるよう整備する．

１３　本研究課題による発明届の提出及び知的財産権の出願・取得状況

名　　称	知的財産の種類	発　明　者 （考案者・創作者）	権　利　者	出願・登録番号	出願年月日	取得年月日

※ホームページ等での公開（☑可・□否）いずれかをチェックしてください。
否の場合は，理由書を別途添付のこと。