



アルミに磁性が現れた！磁石に引き寄せられる

新規アルミ材料を開発

このたび、システム理工学部の 稲田 貢 准教授、佐伯 拓 准教授のグループが、アルミ金属ナノ粒子を利用してナノ多結晶構造を持つ低コストな新規アルミ材料を開発し、その新規アルミ材料に強磁性が発現することを明らかにしました。

アルミは現在まで一般的に非磁性であると考えられてきました。今回、我々のグループは、アルミ金属ナノ粒子を焼成してナノ多結晶構造を持つ新規のアルミ材料を試作し、ナノ多結晶構造を持つアルミ材料が強磁性体となることを磁気ヒステリシスの測定実験により明らかにしました。また、このアルミナノ多結晶多層焼成体を用いたコア付きインダクターの試作を初めて行い、強磁性である鉄と同様にインダクターとして動作することも確認しました。

この材料の応用先として、スピントロニクス材料や磁気メモリー材料、低周波・高周波用の磁気コア等が今後期待されています。

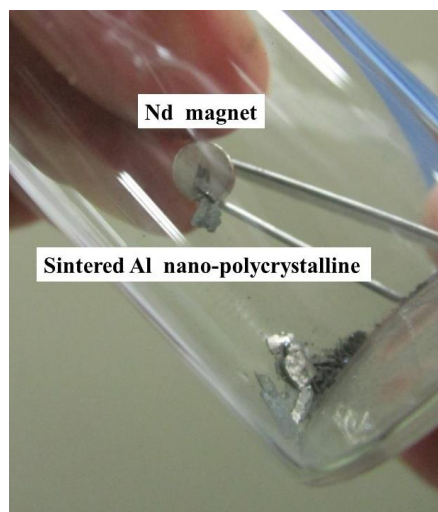


図1、ガラス瓶越しにネオジウム磁石にくっつく新規開発のナノ多結晶構造を持つアルミ材料



開発の概要については、次ページ以降にて紹介いたします。

1 テーマ

「アルミに磁性が現れた！磁石に引き寄せられる新規アルミ材料を開発」

2 発表者 関西大学 システム理工学部

物理・応用物理工学科 准教授 稲田 貢

電気電子情報工学科 准教授 佐伯 拓

3 発表日 2016年2月19日（金）

4 内容（主な項目）

1. ポイント
2. 背景
3. 研究の経緯
4. 研究内容
5. 今後の展望



1 ポイント

1. 安価なアルミの酸化物（アルミナ）から還元材を持ちいずにレーザー照射のみで直接高効率に還元・金属ナノ粒子化
2. 上記方法で調製した還元金属ナノ粒子を用いた焼成アルミナノ多結晶体を低コストかつ短時間で作成
3. 作成した焼成高純度アルミナノ多結晶構造体は強磁性を持つことが明らかとなった。よく行われる磁性材料のアルミへの添加は行っていない。アルミ以外、（銅、マグネシウム等）のナノ多結晶構造体を作成した場合でもネオジウム磁石に引き寄せられるため、それらの材料も強磁性化していることが予想される。
4. このナノ多結晶構造を持つ高濃度アルミが鉄と同様に低周波のインダクターのコアとして動作することを実験で確認した。

2 背景

金、白金、パラジウムなどの非磁性貴金属元素のナノ粒子が示す磁気的特性は広く研究されてきたが、コスト削減や省エネルギー化の観点から軽金属ナノ粒子の磁性材料としての利用が望まれている。アルミは貴金属と比べれば低コストである。

金属をナノ粒子化すると磁性が強まるのが過去20年前から研究が行われてきた研究により明らかとなっている。金などの小さなナノ粒子が固体と異なり常磁性となることがすでに明らかとなっている。フントの法則にしたがい、金属ナノ粒子などの微粒子は、電子による軌道磁気モーメントにより粒子表面の影響が強く表れ、新たな磁性が発現することが知られている。

一方、金属膜材料の作成や研究は頻繁に行われてきたが、粒子径サイズをほぼ均一としたナノ多結晶金属板の試作報告例は今だかつてなかった。

3 研究の経緯

現在、地球温暖化ガスの削減や低コスト省エネルギー化への関心が高まっている。石油エネルギーからの脱却を目指し、莫大な太陽エネルギーを有効に利用するための研究が盛んに行なわれている。太陽エネルギーの利用方法には太



陽光発電や熱利用がある。それらとは異なる方法として太陽光を鏡やレンズで集め酸化金属に集束させて高温にして金属へ還元する試みが行なわれている。還元により化学的エネルギーを金属に貯蔵し、還元金属と水蒸気を反応させて水素を生産する人工光合成等に関する研究が進められている。我々は、太陽光から生成したレーザー光を用いて生産される金属ナノ粒子を用いたエネルギーサイクルに関する研究を行なっている。この金属に化学的に太陽エネルギーを貯めて利用するエネルギーサイクルでは、多量の金属ナノ粒子が生産される。我々は還元金属ナノ粒子を一日数 10g と大量に生産することに成功している。その過程で、多結晶構造を持つアルミ金属を生産することにも成功した（参考文献[1-5]）。

上記エネルギーサイクル研究の過程で、還元鉄ナノ粒子の磁性を調べていた。その際、偶然にも Nd 磁石に多結晶構造を持つ新規に試作されたアルミ金属材料を近づけてみたところ、磁石に引き寄せられくっつくことが確認された（図1）。アルミだけでなく従来磁性を持たないと考えられてきた銅、マグネシウム等も同様に磁石に引き寄せられることが明らかとなった。

4 研究内容

4-1 液相レーザーアブレーション法で高効率に金属ナノ粒子を還元

我々は、高効率な酸化金属の還元を行なうために液相レーザーアブレーション法を用いた。この方法では、高強度のパルスレーザー光が溶液に照射されると溶液中の酸化金属粒子が高温となって熔融し、酸素が金属コロイドの外側に配列して還元され、同時にナノ粒子化して溶液で瞬時に冷却される。この方法では、1) 還元材を用いる必要がない、2) 急速冷却により酸素と金属粒子の再結合が防止されるため還元効率が低い、3) 粒子回収が容易で4) 低コスト等の利点がある。太陽光励起レーザーと同じ波長 1064nm の低・高繰り返しパルスレーザー光による Al_2O_3 等の酸化金属の還元とナノ粒子化に成功した。数 μm の微粒子から平均 20nm 程度の還元アルミナノ粒子が得られた。酸化金属を浮遊させる液体として水を用いることが可能である。この時用いた、 Al_2O_3 微粒子（高純度化学）の純度は 99.9% である。



4-2 焼成アルミナノ多結晶金属体の作成

我々はアルミ金属をナノ粒子のまま低温で焼成したアルミ板を作成することに世界で初めて成功した。外見上は通常のアルミの板と変わらない。高純度アルミナ微粉末を液相レーザーアブレーション法により、還元・ナノ粒子化し、その後、ペースト化して焼成を行った。ホットプレートにより 250 度でアルミナノペーストを焼成し、焼成アルミニウム板を得る。この時、ナノ粒子の結晶粒径を維持した状態で焼結が行われる。近赤外レーザー光による高速焼成でも焼成アルミニウム板を得ることに成功している。

これらの焼成アルミナノ多結晶金属を、SEM (走査型電子顕微鏡) で観測した。その結果、3 次元的にこのナノ粒子が近接した状態となっていることが明らかとなった。1 μm 以下のボール形状をした焼成アルミ塊が多数存在し、その 1 個の塊は、平均粒径が 10 数 nm の微小金属結晶が 3 次元的に密に自己配列された構造となることが分かった。不純物として 5 % の銀微粒子を含むが、焼成されたボール形状をした焼成アルミ塊の中には銀粒子はほぼ存在せず、空間的にアルミ塊と銀ナノ粒子が分離された状態となる。焼成アルミの体積抵抗率は、固体の場合の 3 倍以内である。

4-3 アルミナノ多結晶金属における強磁性の発現

作成した焼成アルミナノ多結晶金属体こと「超凝集アルミニウム」は磁石に引き寄せられた。そこで、この試料の磁化特性を SQUID にて調べた。図 2 に 4.2K における M-H ヒステリシス曲線を示す。「超凝集アルミニウム」の M-H 曲線には明瞭なヒステリシスが見られ、強磁性体であることがわかる。このときの保磁力はおよそ 3000e であった。また M-T 測定よりキュリー温度はおよそ 400K であった。一方アルミニウムナノ粒子の磁化曲線はほぼ超常磁性的であったが、わずかにヒステリシスが見られた。アルミナノ粒子の状態では磁石に引き寄せられない。また、焼成された銀ペーストのみでも磁石に引き寄せられないことが分かっている。これらの結果から「超凝集アルミニウム」では各ナノ粒子の磁気モーメント間の相互作用が大きくなり強磁性を示したと考えられる。

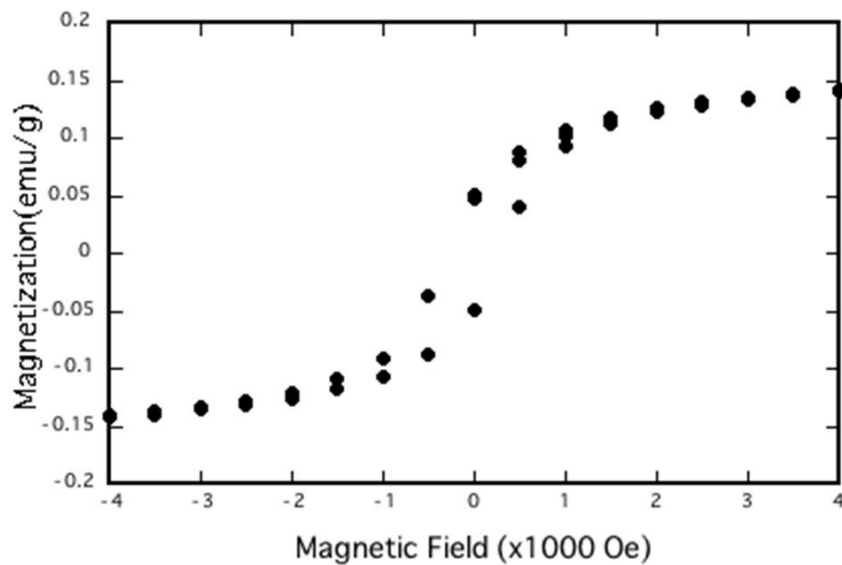


図 2、焼成アルミナノ多結晶金属体の 4.2K における M-H ヒステリシス曲線

4-4 ナノアルミ多結晶多層焼成体を用いたコア付きインダクターの試作

今回、アルミナノ多結晶多層焼成体をコアとしたコイル（インダクター）を試作し、実際に低周波電源でインダクターとして動作するかどうかを確認した。

ナノアルミ多結晶焼成体は、アルミナを上記の液相レーザーアブレーション法により還元・ナノ粒子化することでナノアルミナノ粒子を得て、ペースト化し、300度の温度でホットプレートにより焼成することで得た。

インダクターを構成するため、マコールセラミック（厚み 0.5mm、縦横 14mm x 19mm）、上にアルミナノペーストを 4 回塗り、合計の厚み 300 μ m になるまで 4 層のアルミナノペーストを塗り繰り返してホットプレートで焼成した。



図 3、アルミ焼成体を用いたコア付きインダクター

それに直径 0.4mm の銅コイルを 9 回、板の中央部に巻き付けてインダクターを構成した (図 3)。

インダクターのインダクタンスの計測には、LCR メータ (3532-50 LCR ハイテスタ、日置電機) を用いた。この装置は、電圧、電流それらの位相差を計測し、インピーダンスを算出することで、インダクタンス (L) の値を求めている。また、比較のため、アルミのないマコールの板に同じ回数のコイルを巻いたものの L を計測した。ここで、インダクタンスの計測周波数は 42Hz から 5MHz までとした。

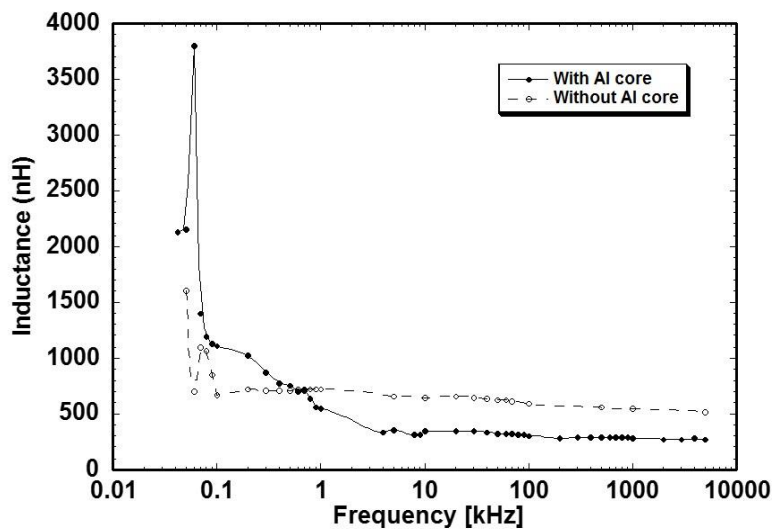


図 4、アルミコアを持つコアコイルのインダクタンス計測結果を示す。実線は、コアがある状態、点線はコアがない場合である。500Hz 以下の周波数でコアとして動作していることが明らかとなった。ただし、60Hz 付近のピーク値は、計測器の影響で値が不正確である。

図 4 にそのインダクタンスの計測結果を示す。500Hz 以下でコイルにアルミコアがない場合と比較するとインダクタンスが大きくなりインダクターとして働くことがこの実験で明らかになった。計測したアルミコア付きコイルのインダクタンスは最大で 60Hz の時 3.8 μ H であった。今回のサンプルは金属であり、500Hz から 5MHz まではその金属の性質により表面に渦電流が発生し磁場の発生



が妨げられるため、マコールにコイルを巻いたインダクタンスが上回ると考えられる。

5 今後の展望

現在、焼成アルミナノ多結晶金属板における磁性の起源や応用等について研究を進めている。

磁性の起源について：

金属の不対電子による磁気モーメントの発現、不純物（酸素やそれ以外）の影響

応用先：スピントロニクス材料、磁気メモリー材料、低周波・高周波用インダクターのコア材

《用語説明》

還元材

通常、高温を用いて酸化金属から酸素を取り除く際、カーボンやその他の金属を混ぜて反応温度を低化させることができる。これらの材料を還元材と呼ぶ。この脱酸素法は、高コストであり、還元材を量的に確保するのが問題となる。

液相（液中）レーザーアブレーション法

液体中に材料を入れ攪拌すると同時に高強度のレーザー光を入射する。材料はプラズマ化し、急冷を行なうことでナノサイズの粒子が生成し同時に酸化金属から酸素が引き離されて金属に還元される。

ナノ粒子

数～100 ナノメートル程度の微粒子を指す。単位体積に対して表面積が大きくなり通常の固体とは異なる性質が現れ化学反応が活性化する。

ナノ多結晶組織金属

通常の溶融炉で作られる金属を高温でどろどろの状態に溶かし冷却して固め



る通常の製法では、この金属における結晶サイズは不均一であり、大きなものも含まれている。ここでは、金属結晶のサイズが数 nm である程度そのサイズがある程度そろっているものを指す。

磁気モーメント

磁石の磁力の大きさと向きを表すベクトル量

磁化

磁性体に外部磁場をかけたとき磁氣的に分極して磁石となる現象

磁化特性 (M-H 曲線、磁気ヒステリシス曲線)

磁性体にかかる磁界の強さを強くしていくとどこまでも磁化されるわけではなく、ある一定値で飽和する。この値を飽和磁化と呼ぶ。その飽和点から逆に磁界を弱くしていくと、逆方向の磁界のある値のところで磁化が 0 になる。この時の磁界の大きさを保磁力と呼ぶ。このように磁性体の磁化は、磁界を強くするときと弱くするときとは別のルートを辿り、特徴的なループを描く曲線になる。この、磁場を逆方向も含め交互にかけた時の磁化曲線を磁気ヒステリシス曲線と呼ぶ。ちなみに、鉄の保磁力は、1 [0e] (単位の読み エルステッド) であり、Nd 磁石は、11000[0e]、フェライトは、3000[0e]である。今回我々が開発した新規アルミ材料の保磁力は鉄の数 100 倍ということになる。

常磁性

外部磁場が無いときには磁化せず、磁場を物質に印加した場合、その方向に弱く磁化する性質

強磁性

常磁性と異なり外部磁場が無いときにも磁化している。この性質を保持力というが、磁場を物質に印加した場合、その方向に強く磁化する性質のことを言う。強磁性体は M-H カーブにおいてヒステリシスを持ち、これが磁場に対する保持力を示している。

超常磁性



金属ナノ粒子は通常は超常磁性をもつ。磁性ナノ粒子では磁化の向きが温度の影響でランダムに反転することがある。この反転が起こるまでの時間をネール緩和時間という。外場の無い状態で、磁性ナノ粒子の磁化測定時間がネール緩和時間よりもずっと長い時、磁化は平均してゼロであるように見える状態を超常磁性という。

SQUID (超伝導量子干渉計)

微小な磁気を計測するのに用いられる。

参考文献

エネルギーサイクルに関して

- [1] T. Okada, T. Saiki, S. Taniguchi, T. Ueda, K. Nakamura, Y. Nishikawa, and Y. Iida, "Hydrogen Production using Reduced-iron Nanoparticles by Laser Ablation in Liquids", *ISRN Renewable Energy* **2013**, ID 827681-1-7 (2013).
- [2] T. Saiki, T. Okada, K. Nakamura, T. Karita, Y. Nishikawa, Y. Iida, Air Cells Using Negative Metal Electrodes Fabricated by Sintering Pastes with Base Metal Nanoparticles, *International Journal of Energy Science* **2**, 228-234 (2012).
- [3] T. Saiki, S. Uchida, T. Karita, K. Nakamura, Y. Nishikawa, S. Taniguchi, Y. Iida, "Recyclable metal air fuel cells using sintered magnesium pastes with reduced Mg nanoparticles by high-repetitive ns pulse laser ablation in liquid", *International Journal of Sustainable and Green Energy* **3**, 143-149 (2014).
- [4] 佐伯 拓、谷口誠治、中村和広、飯田幸雄
"太陽光励起レーザー開発とその応用"、電気学会A部門、(2015)、Vol. 125 No.10, Oct., pp.559-564.
- [5] T. Saiki, M. Nakatsuka, K. Imasaki, "Highly efficient lasing action of Nd³⁺- and Cr³⁺-doped yttrium aluminum garnet ceramics based on phonon-assisted cross-relaxation using solar light source", *Jpn. J. App. Phys.* **49**, 082702-1-8 (2010).

焼成金属板の試作

T. Saiki, T. Okada, K. Nakamura, T. Karita, Y. Nishikawa, Y. Iida, "Air Cells Using Negative Metal Electrodes Fabricated by Sintering Pastes with Base Metal Nanoparticles for Efficient Utilization of Solar Energy", *Int. J. of Energy Science*, Vol.



2 Iss. 6 Dec. (2012) pp.228-234.

強磁性の発現

稲田貢, 佐伯拓, 松尾晶, 金道浩一, 飯田幸雄, 齊藤正,
"液相レーザーアブレーション法を利用して作成した超凝集アルミニウムの磁化特性", 第61回応用物理学会春期学術講演会、神奈川 相模原、青山学院大学、2014年 3月17日 17a-F10-4.

レーザー焼成に関して

T. Saiki, Y. Iida, K. Ri, M. Yoshida, Y. Koga,
"Electrical property of laser-sintered nanopastes with reduced metal nanoparticles prepared by laser ablation in liquids",
Advances in Materials, Vol. 3 No. 6 Dec. (2014) pp.75-88.