



Title	軽量ハイエントロピー合金の創製及び水素吸蔵合金への応用
Author(s)	橋本, 明賢
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第16836号
Issue Date	2026-03-25
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k16836
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/99681
Type	doctoral thesis
File Information	Hirotda_Hashimoto.pdf, 全文



2025 年度（令和 7 年度）学位論文

軽量ハイエントロピー合金の創製及び
水素吸蔵合金への応用

Synthesis of lightweight high entropy alloys and
their applications for hydrogen storage alloys

北海道大学大学院工学院材料科学専攻

橋本明賢

目次

第1章 序論

1-1 水素吸蔵合金	3
1-2 ハイエントロピー合金	7
1-3 ハイエントロピー合金の水素吸蔵特性	17
1-4 研究目的及び本論文の構成	20

第2章 軽量ハイエントロピー合金の創製

2-1 緒言	21
2-2 実験方法	21
2-3 Li-Mg-Al-Ti 系軽量 HEA に於ける MA 条件の検討	24
2-4 Li-Mg-Al-Ti 系及び Li-Mg-Al-Ti-M 系軽量 HEA の作製及び相評価	32
2-5 Li-Mg-Al-Ti-V 系軽量 HEA の作製及び相評価	43
2-6 MA における軽量 HEA の固溶体形成条件の検討	49
2-7 小括	53
Appendix 水素化物を用いた軽量 HEA 作製方法の検討	54

第3章 Li-Mg-Al-Ti-M 系軽量ハイエントロピー合金の水素吸蔵放出特性

3-1 緒言	60
3-2 実験方法	60
3-3 $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{V}_{20}$ の水素吸蔵放出特性	62
3-4 $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{V}_{28}$ の水素吸蔵放出特性	67
3-5 $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ の水素吸蔵放出特性	70
3-6 Li-Mg-Al-Ti-Nb 系軽量 HEA 中 Li 及び Mg の水素吸蔵に伴う挙動	82
3-7 小括	102

第4章 総括

参考文献	106
研究業績一覧	114
謝辞	119

第1章 序論

1-1 水素吸蔵合金

近年、地球温暖化や気候変動などの問題を解決するためカーボンニュートラル社会の実現が進められ、水素エネルギーの重要性が高まっている。水素が注目されているのは、ガソリンや液化石油ガスなどの二次エネルギーと異なり、水素は燃焼時に二酸化炭素を排出しないこと、同じ二次エネルギーである電気と水の電気分解・その逆反応を利用した燃料電池により相互変換可能であること、水素は物質であるため貯蔵・輸送が電気と比べ比較的容易であることなどが理由に挙げられる。水素の利活用を普及させるためには、水素の製造、貯蔵・輸送、利用技術の発展が必要不可欠である。水素は常温・常圧では気体であるため、水素を効率的に輸送・貯蔵するには水素をコンパクトに圧縮する必要がある。水素貯蔵方法には液体水素や高圧水素を用いた水素の状態変化を利用する方法や、アンモニアやメチルシクロヘキサンなど別の物質に変換する方法がある。水素吸蔵合金は後者の水素貯蔵方法であり、他の水素貯蔵方法と比べると、安全性の高さ、高い体積当たりの水素量を特徴としている。一方で、水素吸蔵合金は金属を用いて水素を貯蔵するため、重量水素密度が低いという欠点が存在するため、現時点では水素吸蔵合金の用途は移動を伴わない定置式が主流である。定置式水素吸蔵合金は、再生可能エネルギーにより発電された電気を水の電気分解により、水素に変換し貯蔵するといった用途に用いられている。重量水素密度を改善することができれば、車載用の用途にも水素吸蔵合金の応用が広がり、カーボンニュートラルの実現に貢献するであろう。車載用途の水素貯蔵は燃料電池自動車（FCV）用の水素貯蔵タンクなどがある。

Figure 1-1-1 に模式的に示すように、金属原子に比べ非常に小さい水素原子が金属格子の隙間に入り込むことで水素吸蔵合金は固体として水素を貯蔵している。水素吸蔵時には、ファンデルワールス力による合金表面への水素分子の吸着 → 合金表面での水素分子の水素原子への解離 → 合金内への水素の固溶+拡散 → 固溶体が水素で飽和され過剰水素が水素化物を形成、と反応が進行し、水素放出時には逆のプロセスにより反応が進行する。この反応は式（1）で表されるように、反応熱 ΔH を伴う。



ここで、Mは金属もしくは合金、 MH_n は水素化物である。nは水素化物の水素量であり、

1 や 2 の金属と定比となることもあるが、必ずしも整数となるわけではない。また、水素吸蔵量は金属原子数に対する水素原子数として H/M で表されることがある。例えば、 M が純金属であれば MH_n の水素吸蔵量は $H/M = n$ 、 $TiFeH_{1.9}$ であれば $H/M = 0.95$ である。水素吸蔵放出反応は式 (2) に示される平衡水素解離圧力 P_{eq} によって特徴付けられる。

$$\ln P_{eq} = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (2)$$

ここで、 R は気体定数、 T は温度、 ΔS は反応エントロピーである。昇圧コンプレッサー用の水素吸蔵合金などの特殊な用途を除き、実用上の観点から水素吸蔵合金の平衡水素解離圧力は大気圧に近いことが望まれる。水素吸蔵合金を加熱もしくは冷却することでも、所望の平衡水素解離圧力を得ることは可能であるが、水素の吸蔵放出に伴う余分なエネルギーの投入を省くために、常温付近で平衡水素解離圧力が大気圧に近いことが望ましい。 ΔS は合金によらずほぼ一定の値 $120 \pm 25 \text{ J/mol H}_2 \cdot \text{K}$ をとるため、平衡水素解離圧力は合金ごとに固有の値をもつ ΔH によって決定される。したがって、 ΔH を制御し、また用途に応じた特性を持たせるために、水素との親和性の高い元素と低い元素を組み合わせることや微量元素の添加などにより、種々の水素吸蔵合金がこれまで開発されてきた。

定置式の水素吸蔵合金として実用化されている代表的な水素吸蔵合金に $LaNi_5$ 、 $TiFe$ がある。これらの合金は室温・大気圧付近で水素の吸蔵放出が可能であり、水素を吸蔵すると $LaNi_5H_6$ 、 $TiFeH_{1.9}$ を形成し、それぞれ 1.4 wt.% H_2 、1.8 wt.% H_2 の水素吸蔵量をもつ。 $LaNi_5$ は水素圧が水素吸蔵量に左右されない（多段プラトーでない）、吸蔵時と放出時の水素圧の差が小さい（ヒステリシスが小さい）、水素吸蔵放出の反応速度が速い、活性化が容易であるという理想的な特徴を持つ水素吸蔵合金である。しかし、原料となる La 、 Ni が高価であるため、水素吸蔵合金も高価になってしまうという課題がある。低コスト化を目的に La を希土類金属の混合物であるミッシュメタルに置き換えた合金や、 Ni の一部を Al や Fe などの安価な元素で置き換えた合金も作製されているが、十分な低コスト化は未だ達成されていない。これに対し、 $TiFe$ は原料が安価な Ti と Fe から構成されている。組成制御により改善しているが、 $TiFe$ は $LaNi_5$ と比べるとヒステリシスが大きく、多段プラトーであるという欠点がある。 $TiFe$ の最大の欠点は活性化に高温・高圧（450 °C、5 MPa H_2 ）を必要とし、製造コストを引き上げていることである。そのため、 $TiFe$ の水素吸蔵合金としてのコストは $LaNi_5$ と変わらない程度になっている。これらの合金は重量水素密度以外の特性は車載用水素吸蔵合金に適している

が、2 wt.%H₂ に満たない重量水素密度のため、FCV 用の水素貯蔵材料には適していない。

移動用の水素吸蔵合金に用いられている代表的な水素吸蔵合金に Mg 系合金、BCC 固溶体合金がある。Mg は豊富に存在し比較的安価であり、水素と反応し MgH₂ を形成し、7.6 wt.%H₂ と高い重量水素密度をもつ、移動用途の水素吸蔵合金として魅力的な金属である。一方で、水素吸蔵放出に 300 °C 程度の高温を要すること、反応速度が遅いことが欠点となっている。反応温度が高いことは生成熱が -75 J/mol H₂ と大きく (LaNi₅H₆ : -30 J/mol H₂、TiFeH_{1.9} : -23 J/mol H₂) 水素化物が安定であること、反応速度が遅いことは Mg 表面での水素分子の水素原子への解離能が低いことがそれぞれ原因となっている。これを改善するために水素との親和性が低く、水素分子の解離に有効な元素との合金化が試みられている。0.1 MPa での解離圧で比較すると、MgH₂ は 290 °C、Mg₂NiH₄ は 250 °C、Mg₂Cu は 239 °C と改善してはいるものの、依然として水素放出温度は高いままである。他にも触媒の添加や微細化による性能の改善が行われているが、熱力学的安定性と動力学が、移動用途での水素吸蔵合金の応用の妨げとなっている[1-5]。

BCC 固溶体合金は約 4 wt.%H₂ の水素吸蔵量をもち、LaNi₅ 系合金と同等の反応速度であり、高価な希土類金属元素を使用しないことから、最初期の FCV に Ti 系の BCC 固溶体合金が採用されている[6]。しかしながら、BCC 固溶体合金は Figure 1-1-2 に示す圧力—組成—等温線図 (PCT) から分かるように、一水素化物が非常に安定であり実用上の条件では水素を放出させることが難しく、水素貯蔵材料として利用できるのは二水素化物のみとなり、有効水素吸蔵量は最大でも 3 wt.%H₂ に制限されてしまうという欠点がある。2025 年現在、FCV に採用されている水素貯蔵方法は高压ガスによるものが主流となっている。FCV への水素吸蔵合金の適用性を考慮するために一例を挙げる。アメリカ合衆国エネルギー省 (DOE) が掲げていた 2025 年における目標数値は 5.5 wt.%H₂ の重量水素密度かつ作動温度範囲が -40 ~ 85 °C であったが[7]、これは達成されていない。したがって、FCV への水素吸蔵合金の実用化には、高い重量水素密度を有する新たな水素吸蔵合金の開発が必要と考えられる。

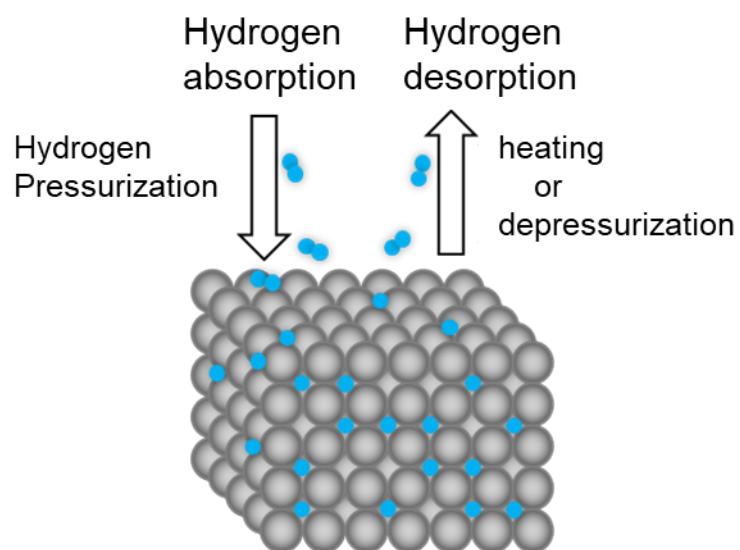


Figure 1-1-1 Schematic diagram of hydrogen storage alloy.

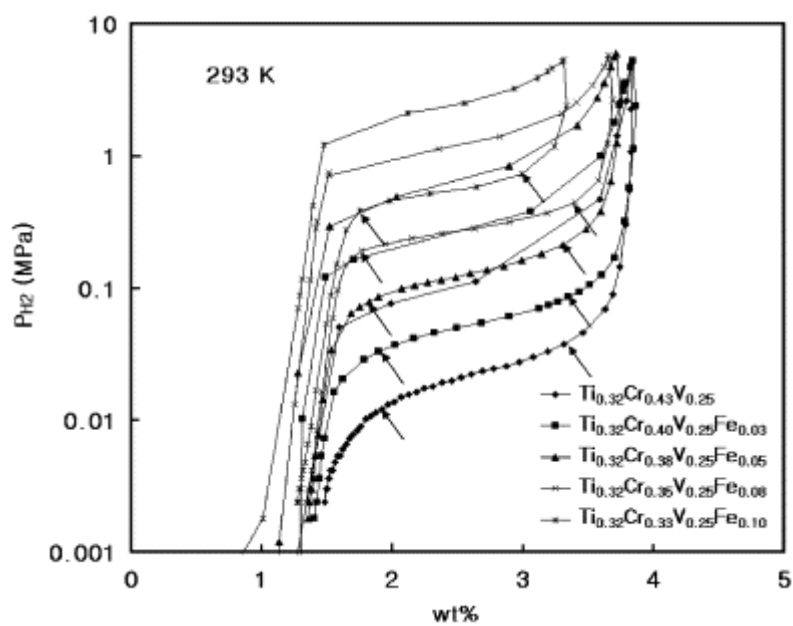


Figure 1-1-2 PCT curves of the $Ti_{0.32}Cr_{0.43-x}V_{0.25}Fe_x$ alloys at 293 K [8].

1-2 ハイエントロピー合金

新たな水素吸蔵合金開発のアプローチとして、近年、ハイエントロピー合金（HEA）の概念を取り入れた合金設計が注目されている。HEA は水素吸蔵合金に限らず、強度－延性バランスや、高温強度、耐照射性、磁気特性などの優れた特性から、構造物材料、機能性材料として広範な用途で革新的な次世代材料になり得ると期待されている合金である[9,10]。従来の合金設計は基本的にベースとなる金属元素と添加元素から行われる。例えば、鋼であれば Fe に C を、ジュラルミンであれば Al に Cu や Mg を加えて作製される。一方、HEA はほぼ同一の割合の複数種の元素から構成される合金である。例えば、代表的な HEA である FCC 単相構造の Cantor 合金 $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{20}$ はいずれも 20 at.% の Co、Cr、Fe、Mn、Ni から構成されている。HEA はこれまで探索されてこなかった組成領域に存在する合金であり、従来合金を上回る特性を発現する可能性を秘めた材料と言える。

HEA の起源は 2004 年の Yeh ら[11]、Cantor ら[12]の報告に端を発する。式 (3) に示す混合のエントロピー ΔS_{mix} とギブスの自由エネルギー ΔG の関係が基本的なアイデアとなっている。

$$\Delta G = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (3)$$

ここで、 ΔH_{mix} は混合のエントルピー、 T は温度である。また、 ΔS_{mix} は式 (4) で表される。

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i \quad (4)$$

ここで、 R は気体定数、 x_i は元素 i のモル分率、 n は構成元素数である。式 (4) からわかるように混合のエントロピーは元素種に依存せず、同じ元素数では等原子組成比の場合に最大となる。等原子組成比の場合、Figure 1-2-1 に示すように元素数が多いほど混合のエントロピーは大きくなる。不規則固溶体相では原子配列に規則性がないため、式 (3) への ΔS_{mix} の寄与は式 (4) そのままとなる。一方、規則相では ΔS_{mix} の寄与は式 (4) より小さくなる。したがって、 ΔS_{mix} が大きな組成では固溶体相が安定になるという考えが HEA のコンセプトである。研究の行われた当初は 5 元素以上の元素が等原子組成比から構成され、単相固溶体を形成する合金が HEA とされていたが、研究が進むにつれ HEA の定義は拡張された。現時点では明確な定義は定まっていないが、HEA の定義として扱われるものは大きく 2 つある。1 つは 5 元素以上で構成され各元素の濃度が 5 ～

35 at.%以内の組成の合金[13]、もう 1 つは $\Delta S_{mix} \geq 1.5R$ を満たす組成の合金である[14]。 ΔS_{mix} の値により定義される場合には $1.0R < \Delta S_{mix} < 1.5R$ の合金はミディアムエントロピー合金 (MEA)、 $\Delta S_{mix} \leq 1.0R$ の合金はローエントロピー合金 (LEA) と呼称される場合もある。本論文では、HEA の概念に基づき作製された合金を広く扱うために、HEA の思想に基づき作製され $\Delta S_{mix} \geq 1.0R$ を満たす組成の合金を総称し HEA と呼ぶこととする。また、HEA の表記方法も統一されておらず、研究者によって異なっている。構成元素をアルファベット順(例：CoCrFeMnNi)や原子番号順(例：CrMnFeCoNi)に並べられることがある。組成については等原子組成比のものを省略し組成比を各元素の後に付け示すもの(例 Cr_{0.5}MnFeCoNi_{1.5})や合金全体の組成を 100 at.%として各元素の at.%を示すもの(例 Cr₁₀Mn₂₀Fe₂₀Co₂₀Ni₃₀)などがある。本論文では、以降、HEA の構成元素は原子番号順とし、合金全体の組成を 100 at.%として各元素の at.%を示す。

HEA の特徴として、ハイエントロピー効果(High entropy effect)、格子ひずみ効果(Lattice distortion effect)、遅い拡散効果(Sluggish diffusion effect)、カクテル効果(Cocktail effect)の 4 つがよく挙げられ、これらは 4 つのコア効果と呼ばれている[15,16]。それぞれの詳細は以下の通りである。ハイエントロピー効果とは HEA の組成に起因し混合のエントロピーが大きくなることで、熱力学的に固溶体相が安定に存在するという効果である。この効果は HEA のコンセプトそのものである。原子配置の場合の数の増加がこの効果の本質であるため、固溶体安定化以外に合金の特性にも影響する可能性が考えられる。格子ひずみ効果とは多種の異なる原子半径の元素から構成されるため、結晶格子が大きく歪むことで固溶強化量が多くなり優れた力学特性が発現するだろうという考えである。遅い拡散効果は原子結合の揺らぎに起因したトラップ効果により原子の拡散が遅くなる効果である。原子の拡散が遅いことにより固溶体が安定に存在し、耐クリープ特性も優れると考えられている。しかし、近年ではこの効果に否定的な報告もされているため注意が必要である[17]。カクテル効果とは各構成元素単独での物性の単純混合則からでは予測できない物性を HEA が発現する現象の総称である。特に機能性材料の開発において重要な役割を果たす可能性がある。遅い原子拡散効果に限らず近年では、HEA であれば必ずしもコア効果を発現するわけではなく、発現する HEA も存在するという見方がされることも少なくない。HEA の特性やコア効果など、未だ解明されていない点も少なくないが、HEA が革新的な材料になる可能性を秘めていることに

違いはない。

HEA はその構成元素種・組成範囲の多様さから合金設計の困難さに課題を抱えている。例えば、等原子組成比に限ったとしても 60 種類の元素から 5 種類の構成元素を選択する組み合わせだけで約 546 万通り存在する。ここから組成を等原子比からずらすとなると、合金の選択肢は文字通り無数に存在することとなる。そこで、HEA は種々の手法に基づいた合金設計が行われている。HEA の合金設計に用いられる代表的な手法として、第一原理計算、CALPHAD 法、経験的パラメーターが挙げられる[9,10,18]。第一原理計算は結晶構造と構成元素の情報から計算により構造を得ることが出来る手法である。非常に精度よく構造を得られる反面、計算に時間がかかるため、大規模な組成探索を必要とする合金設計には不向きである。CALPHAD 法は実験的に得られた熱力学的情報を元に、計算状態図を作成する手法である。多元系における状態図を簡便に入手可能な手法であるが、対象とする元素種に関する熱力学的情報が必要である。コンシューマー版のデータベースがリリースされているが、これらは主に耐火金属元素や Cantor 合金系の遷移金属元素を対象としており、Li や Mg などの軽金属元素は対象とされていないため[19,20]、現状では全ての合金系において有効な手法とは言えない。経験的パラメーターによる手法は、Hume-Rothery の法則及びギブスの自由エネルギーに関する熱力学的パラメーターに基づいて考案された手法である。Hume-Rothery の法則は 2 元系状態図を基に考案された、合金元素の原子半径差、電気陰性度差、価電子濃度差などが固溶体の形成し易さに関連するという一般則である[21]。Hume-Rothery の法則及びギブスの自由エネルギーに基づき考案された代表的なパラメーターは式 (4) ～式 (9) で表される、混合のエントロピー ΔS_{mix} 、混合のエンタルピー ΔH_{mix} 、混合のエントロピー $-\Delta S_{mix}$ と混合のエンタルピー ΔH_{mix} の比 Ω 、原子サイズ差 δ 、電気陰性度差 $\Delta\chi$ 及び価電子濃度 VEC である[10,22–25]。

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1, i \neq j}^n c_i c_j 4\Delta H_{ij} \quad (5)$$

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{mix}}{|\Delta H_{mix}|} \quad (6)$$

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i (1 - \frac{r_i}{\bar{r}})^2} \times 100 \quad (7)$$

$$\Delta\chi = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i (\chi_i - \bar{\chi})^2} \quad (8)$$

$$VEC = \sum_{i=1}^n c_i VEC_i \quad (9)$$

ここで、 c_i 、 c_j は i 、 j 番目の元素の原子割合、 n は元素数、 ΔH_{ij} は $i-j$ 2 元系合金における等原子比組成の液相における混合のエントルピー、 T_m は平均融点($T_m = \sum_{i=1}^n c_i T_i$)、 r_i は i 番目の元素の原子半径、 $\bar{r}$ は平均原子半径($\bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i$)、 χ_i は i 番目の元素のポーリングの電気陰性度、 $\bar{\chi}$ は平均電気陰性度($\bar{\chi} = \sum_{i=1}^n c_i \chi_i$)、 VEC_i は元素 i の VEC である。Figure 1-2-2 に示すように、実際に溶解法で作製された Cantor 系や耐火金属系 HEA の相構造とこれらのパラメーターの傾向から、 $-22 \leq \Delta H_{mix} \leq 5 \text{ kJ/mol}$ 、 $\Omega \geq 1.1$ 、 $\delta \leq 6.6\%$ 、 $\Delta\chi \leq 0.175$ の範囲内であると固溶体が形成されやすいということが報告されている[24]。また、 VEC は HEA で形成される固溶体相の結晶構造を予測する指標として用いられている。 VEC が大きい場合($VEC \geq 8.0$)には FCC 構造を、小さい場合($VEC \leq 6.87$)には BCC 構造をとり、その中間($6.87 \leq VEC \leq 8.0$)では FCC と BCC の 2 相構造をとり易いことが報告されている[25]。これらのパラメーターは元素種とその組成比のみによって決定され簡便に利用可能であるため、精度が完全ではないものの HEA で固溶体を得るための合金設計における指標の一つとして用いられている。

合金の軽量性が必要となる用途に対応するため、例えば磁性材料や構造材料として、HEA においても軽金属元素を含んだ軽量 HEA の研究が行われている[24,26]。軽量 HEA においても合金設計は課題の一つであり、経験的パラメーターについて検討が行われている。Figure 1-2-3 に示すように、Yang らは軽量 HEA では Li や Mg の化学結合特性に起因し、規則相が導入されやすいため、軽量 HEA における固溶体形成の閾値は、 $-1 \text{ kJ/mol} < \Delta H_{mix} < 5 \text{ kJ/mol}$ 、 $\Omega > 10$ 、 $\delta < 4.5 \%$ 、 $\Delta\chi < 0.175$ 、と従来の HEA における閾値よりも狭まること、 $\Delta\chi$ が HEA の固溶体形成条件の指標として最も有効な可能性があることを報告している[24]。この軽量 HEA における閾値を満たすように設計された $\text{Li}_8\text{Mg}_5\text{Al}_{21}\text{Ti}_{34}\text{Nb}_{32}$ 、 $\text{Li}_7\text{Mg}_6\text{Al}_{19}\text{Ti}_{35}\text{Nb}_{33}$ は溶解法により作製され BCC 単相構造を示し、パラメーターの有効性が確かめられている[27,28]。一方で、この閾値を満たさない組成の軽量 HEA も単相固溶体を形成している。これまでに報告されている軽量 HEA の相、作製方法、経験的パラメーター、密度を Table 1-2-1 に示す。密度は実測値ではなく式 (10) で表せる理論密度 ρ_{th} を示している。

$$\rho_{th} = \frac{\sum_i^n c_i A_i}{\sum_i^n c_i A_i / \rho_i} \quad (10)$$

ここで、 A_i は元素 i の原子量、 ρ_i は元素 i の密度である。閾値を満たさないものの単相固溶体を形成した軽量 HEA の作製方法に着目すると、いずれもメカニカルアロイング法 (MA) により作製されている。軽量 HEA における固溶体形成の閾値は溶解法により作製された軽量 HEA の形成相を基に考案されている[24]。したがって、固溶体形成の閾値は合金系だけでなく、合金の作製方法にも依存している可能性が考えられる。Li や Mg などの軽金属元素は遷移金属元素と物性が異なるため、軽量 HEA の作製方法には MA が適している。Li、Mg は融点が高い (それぞれ、181 °C、650 °C) ことに加え蒸気圧が高いため、例えば、1668 °Cと融点が高い Ti などの元素と溶解法により合金化させることは簡単ではない。一方で MA は、機械的エネルギーによる出発原料金属の破壊と冷間溶接により異種原子同士が拡散可能な距離まで異種原子間の距離を縮めることで、固相—固相反応により合金化を行う手法であり、MA は融点差の大きい元素同士の合金化に有効な手法である[29,30]。したがって、軽量 HEA の開発を今後発展させていく上で、MA における軽量 HEA の単相固溶体形成条件を明らかにすることが必要だと考えられる。

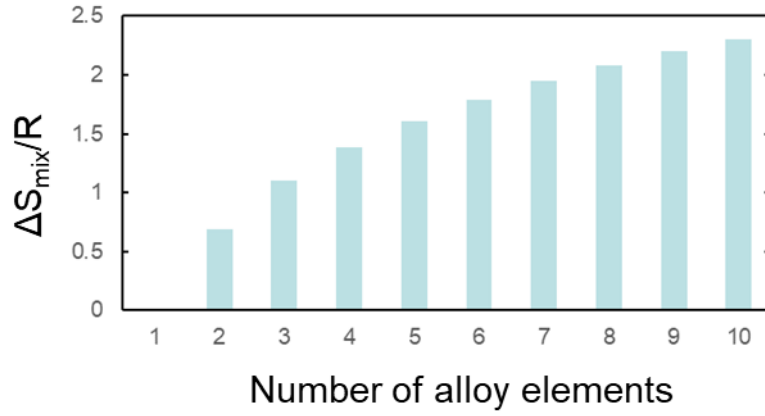


Figure 1-2-1 Relationship between number of alloy elements and mixing enthalpy ΔS_{mix} .

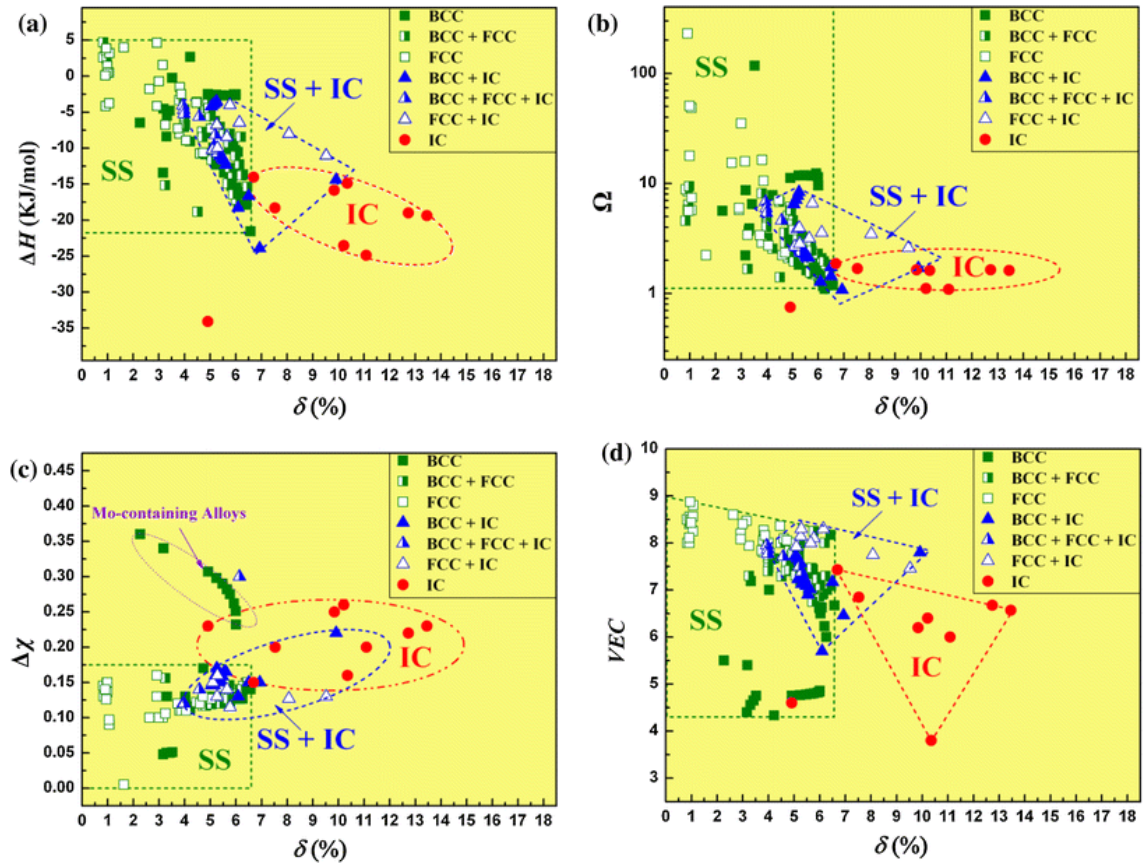


Figure 1-2-2 The relationship between parameters δ and ΔH_{mix} (a), Ω (b), $\Delta\chi$ (c), and VEC (d) for previously reported multicomponent HEAs. “SS” indicates the region where only solid

solution will form for multicomponent alloys. “IC” indicates the region where the multicomponent alloys will mainly contain intermetallic compounds and other ordered phases. “S + I” indicates the region where both solid solutions ordered compounds could form [24].

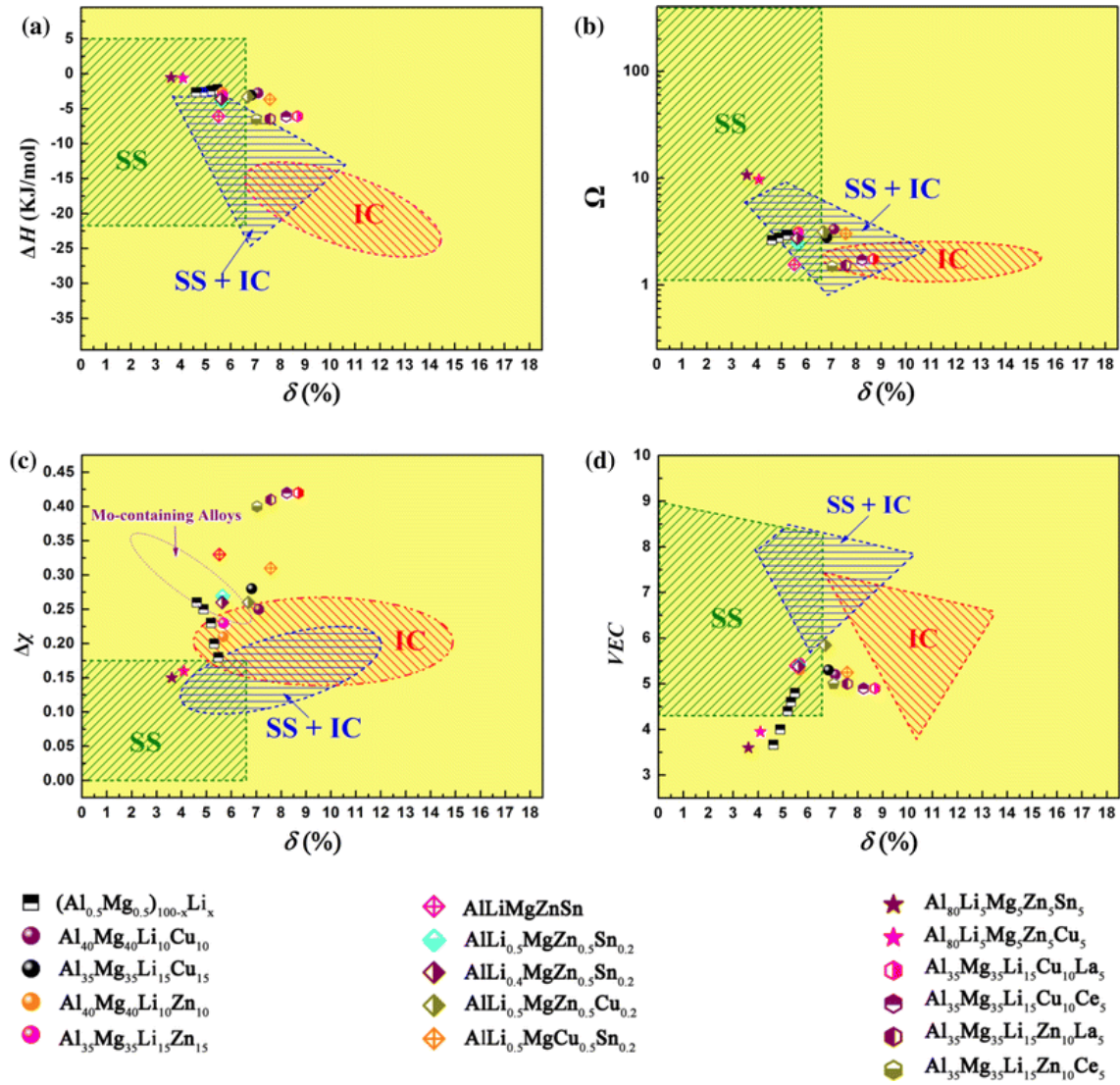


Figure 1-2-3 Phase constituent prediction maps: (a) δ - ΔH_{mix} , (b) δ - Ω , (c) δ - $\Delta\chi$ and (d) δ - VEC plots for multicomponent alloys in this work overlaid on cross-hatched regions developed in previous HEA investigations. For $(Al_{0.5}Mg_{0.5})_{100-x}Li_x$, $x = 5, 10, 15, 25$, and 33.33 [24].

Table 1-2-1 Parameters and density of reported lightweight HEAs. Bold: lightweight HEA consisted of single phase solid solution. BM: ball milling. IM: induction melting.

Composition	Phase	Synthesis method	ΔH_{mix} , kJ/mol	$\Delta S_{\text{mix}}/R$, kJ/K · mol	Ω	δ (%)	χ	ρ_{th} (g/cm ³)	Ref.
MgAlSiCrFeNi	BCC, Si	BM	-19.33	1.79	1.2	11.4	0.209	4.3	[31]
Al₂₀Li₂₀Mg₁₀Sc₂₀Ti₃₀	FCC	BM	-0.40	1.56	42.6	5.2	0.225	2.7	[32]
BeCoMgTiZn	amorphous	BM	-10.56	1.61	1.7	12.0	0.184	4.5	[33]
BeCoMgTi	amorphous	BM	-11.50	1.39	1.6	13.5	0.203	3.9	[33]
MgAlTiFeNi	BCC(B2)	BM	-14.24	1.61	1.4	9.8	0.214	4.4	[34]
AlCuFeMnMgTi	BCC, BCC	BM	-4.33	1.79	4.9	8.7	0.196	4.9	[35]
MgAlMnFeCu	BCC, γ (brass type)	MA	1.44	1.61	12.2	9.3	0.211	5.0	[36]
NiTiAlLiSi	FCC, Si	BM	-33.76	1.61	0.5	10.2	0.339	3.2	[37]
Mg ₃₅ Al ₁₅ Ti ₂₅ V ₁₀ Zn ₁₅	BCC, Mg	BM	-0.38	1.51	42.1	6.5	0.141	3.5	[38]
AlFeCuCrMg _{0.5}	BCC, Cu	BM	4.05	1.58	4.9	9.0	0.178	5.5	[39]
AlFeCuCrMg	BCC, BCC	BM	6.24	1.61	3.1	10.2	0.206	4.9	[39]
AlFeCuCrMg _{1.7}	BCC, BCC	BM	7.99	1.58	2.3	11.0	0.225	4.3	[39]
Al₃₅Cr₁₄Mg₆Ti₃₅V₁₀	BCC	BM	-18.13	1.41	1.0	6.2	0.080	4.0	[40]
MgAlSiCrFe	BCC, Si	MA	-15.84	1.61	1.3	12.1	0.206	3.7	[41]
AlFeMgTiZn	BCC or FCC, Fe, Ti	BM	-6.40	1.61	2.6	8.1	0.169	4.3	[42]
AlFeMgNiTi	BCC, FCC	BM	-14.24	1.61	1.4	9.8	0.214	4.4	[26]
AlMgFeCuCrNi _{4.75}	FCC, BCC	BM	-4.55	1.52	4.4	8.8	0.192	6.5	[43]
AlMgNiCrTi	BCC	BM	-13.76	1.61	1.3	9.2	0.228	4.6	[44]
MgZrTiFe _{0.5} Co _{0.5} Ni _{0.5}	BCC, Unkown	BM	-13.38	1.74	1.8	10.7	0.242	5.1	[45]
AlMgNiCrTiMn	BCC	BM	-11.11	1.79	2.1	9.0	0.178	4.7	[46]
AlLiMgZnSn	Mg ₂ Sn/Li ₂ MgSn, Zn, Al, Sn	IM	-6.08	1.61	1.5	5.9	0.332	3.9	[24]
AlLi _{0.4} MgZn _{0.5} Sn _{0.2}	Mg ₂ Sn, Li ₂ MgSn, Mg ₃₂ (AlZn) ₄₉ , Al	IM	-3.68	1.47	2.7	5.8	0.257	3.0	[24]
AlLi _{0.5} MgZn _{0.5} Cu _{0.2}	Mg ₃₂ (AlZn) ₄₉ , Unkown	IM	-3.30	1.48	3.1	6.5	0.260	2.7	[24]
AlLi _{0.5} MgCu _{0.5} Sn _{0.2}	AlCuMg, Mg ₂ Sn/Li ₂ MgSn, Sn	IM	-3.65	1.48	3.0	7.7	0.309	3.0	[24]
Al ₈₀ Li ₅ Mg ₅ Zn ₅ Sn ₅	Al, Mg ₂ Sn, Li ₂ MgSn, Sn	IM	-0.53	0.78	10.7	3.9	0.173	3.0	[24]

$\text{Al}_{80}\text{Li}_5\text{Mg}_5\text{Zn}_5\text{Cu}_5$	Al, Al_2Cu , AlCu_3	IM	-1.14	0.78	5.2	3.9	0.167	2.9	[24]
$(\text{Al}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})_{95}\text{Li}_5$	$\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$, LiMg, Unknown phase	IM	-2.19	0.86	2.9	5.4	0.180	2.1	[24]
$(\text{Al}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})_{90}\text{Li}_{10}$	$\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$, LiMg, Unknown phase	IM	-2.34	0.95	3.0	5.3	0.202	2.0	[24]
$(\text{Al}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})_{85}\text{Li}_{15}$	$\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$, LiMg, Unknown phase	IM	-2.47	1.01	2.9	5.2	0.220	1.9	[24]
$(\text{Al}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})_{75}\text{Li}_{25}$	$\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$, LiMg, Unknown phase	IM	-2.63	1.08	2.8	4.8	0.245	1.7	[24]
AlMgLi	$\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$, LiMg, Unknown phase	IM	-2.67	1.10	2.6	4.6	0.257	1.6	[24]
$\text{Al}_{40}\text{Mg}_{40}\text{Li}_{10}\text{Cu}_{10}$	$\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$, $\text{Mg}_{32}\text{Al}_{47}\text{Cu}_7$, AlCuMg	IM	-2.76	1.19	3.3	7.0	0.246	2.4	[24]
$\text{Al}_{35}\text{Mg}_{35}\text{Li}_{15}\text{Cu}_{15}$	$\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$, $\text{Mg}_{32}\text{Al}_{47}\text{Cu}_7$, AlCuMg	IM	-3.11	1.30	3.2	7.5	0.282	2.5	[24]
$\text{Al}_{40}\text{Mg}_{40}\text{Li}_{10}\text{Zn}_{10}$	$\text{Mg}_{32}(\text{AlZn})_{49}$, HCP	IM	-2.68	1.19	3.2	5.6	0.209	2.3	[24]
$\text{Al}_{35}\text{Mg}_{35}\text{Li}_{15}\text{Zn}_{15}$	$\text{Mg}_{32}(\text{AlZn})_{49}$, HCP	IM	-3.08	1.30	2.9	5.6	0.232	2.5	[24]
$\text{AlLi}_{0.5}\text{MgZn}_{0.5}\text{Sn}_{0.2}$	$\text{Mg}_2\text{Sn}/\text{Li}_2\text{MgSn}$, $\text{Mg}_{32}(\text{AlZn})_{49}$, Al	IM	-3.89	1.48	2.5	5.7	0.267	2.9	[24]
$\text{Al}_{35}\text{Mg}_{35}\text{Li}_{15}\text{Cu}_{10}\text{La}_5$	Al_7CuLa_2 , AlCuMg , $\text{Mg}_{32}\text{Al}_{47}\text{Cu}_7$, $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$, Li-rich phase	IM	-6.07	1.40	1.8	8.7	0.272	2.7	[24]
$\text{Al}_{35}\text{Mg}_{35}\text{Li}_{15}\text{Cu}_{10}\text{Ce}_5$	Al_3CeCu , AlCuMg , $\text{Mg}_{32}\text{Al}_{47}\text{Cu}_7$, $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$, Li-rich phase	IM	-6.04	1.40	1.7	8.2	0.271	2.7	[24]
$\text{Al}_{35}\text{Mg}_{35}\text{Li}_{15}\text{Zn}_{10}\text{La}_5$	Al_2LaZn_2 , $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$, Mg-rich phase	IM	-6.25	1.40	1.6	7.5	0.235	2.6	[24]
$\text{Al}_{35}\text{Mg}_{35}\text{Li}_{15}\text{Zn}_{10}\text{Ce}_5$	Al_4Ce , $\text{Mg}_{32}(\text{AlZn})_{49}$, Mg-rich phase	IM	-6.22	1.40	1.6	7.0	0.234	2.6	[24]
AlMgLiCa	Al_2Ca , $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$	Cast	-8.25	1.39	1.2	12.7	0.258	1.6	[47]
Al_2MgLiCa	Al_2Ca , $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$	Cast	-9.44	1.33	1.0	12.7	0.277	1.7	[47]
AlMgLiCa _{0.3}	Al_2Ca , $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$, Al_3Mg_2 , $\text{Al}_{1.6}\text{Li}_{0.4}$	Cast	-5.18	1.30	1.7	9.5	0.260	1.6	[47]

$\text{Mg}_{50}(\text{MnAlZnCu})_{50}$	HCP, Icosahedral, Mg, Mg_7Zn_3	IM	-1.00	1.39	11.8	8.5	0.207	3.4	[48]
$\text{Mg}_{45.6}(\text{MnAlZnCu})_{54.4}$	HCP, Icosahedral, Mg, Mg_7Zn_3	IM	-1.23	1.44	10.1	8.5	0.208	3.6	[48]
$\text{Mg}_{43}(\text{MnAlZnCu})_{57}$	HCP, Icosahedral, Mg, Mg_7Zn_3	IM	-1.38	1.47	9.2	8.6	0.208	3.8	[48]
$\text{Mg}_{33}(\text{MnAlZnCu})_{67}$	HCP, Icosahedral, Mg, Mg_7Zn_3	IM	-2.02	1.56	6.8	8.4	0.204	4.2	[48]
MgMnAlZnCu	HCP, Icosahedral, Mg, Mg_7Zn_3	IM	-3.04	1.61	4.8	7.7	0.189	4.9	[48]
$\text{Al}_{35}\text{Mg}_{25}\text{Zn}_{30}\text{Cu}_5\text{Si}_5$	Mg-Al-Zn, Mg_2Si , FCC, Si	IM	-5.54	1.37	1.9	7.8	0.174	3.7	[49]
$\text{Al}_{35}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{30}\text{Cu}_5\text{Si}_{10}$	Mg-Al-Zn, Mg_2Si , FCC, Si	IM	-8.51	1.43	1.3	8.6	0.176	3.8	[49]
$\text{Al}_{35}\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{30}\text{Cu}_5\text{Si}_{15}$	Mg-Al-Zn, Mg_2Si , FCC, Si	IM	-10.96	1.45	1.1	9.1	0.174	3.8	[49]
$\text{Al}_{21}\text{Li}_8\text{Mg}_5\text{Ti}_{34}\text{Nb}_{32}$	BCC	Cast	-0.83	1.41	25.7	2.9	0.171	4.9	[28]
$\text{Al}_{19}\text{Li}_7\text{Mg}_6\text{Ti}_{35}\text{Nb}_{33}$	BCC	Cast	0.05	1.40	446.4	3.0	0.164	5.0	[27]

1-3 ハイエントロピー合金の水素吸蔵特性

水素吸蔵合金として研究されている HEA は大きく分け、C14 ラーベス相合金と BCC 固溶体合金の 2 種類が存在する。C14 ラーベス相 HEA は室温で水素吸蔵可能であり優れた特性を示すが、その特性はニッケル水素電池の高性能化で行われてきた研究から予測可能な範囲であり、HEA の水素吸蔵特性として特筆すべき性能は観測されていない[50]。一方、BCC 固溶体合金では従来の合金とは異なる水素吸蔵特性が HEA において報告されている。従来の BCC 系水素吸蔵合金では $H/M = 2$ が最大の水素吸蔵量だとされてきたが、 H/M が 2 を超える BCC 構造の HEA が報告されている[51,52]。Figure 1-3-1 に示すように BCC 構造の $Ti_{20}V_{20}Zr_{20}Nb_{20}Hf_{20}$ では H/M が 2 を超え、 $H/M = 2.5$ の水素を吸蔵した[51]。HEA が $H/M = 2$ を超えた理由として、HEA 特有の大きな格子歪みに起因するという報告がされている[51,52]。一方で、格子歪みと HEA における大きな H/M に相関はないとする報告もされている[53]。BCC 構造の HEA における大きな H/M とその要因については未だ決着はついておらず解決されるべき課題の一つではあるが[54]、HEA を水素貯蔵材料として用いることは革新的な水素吸蔵合金の開発に繋がる可能性を秘めており、近年 HEA の水素吸蔵特性に関する研究が盛んに行われている。

$Ti_{20}V_{20}Zr_{20}Nb_{20}Hf_{20}$ は $H/M = 2.5$ という高い水素吸蔵量を示したが、その構成元素が高重量であることに起因し、その重量水素密度は $2.7 \text{ wt.\%H}_2$ にしか達しなかった[51]。そこで、軽量 HEA を水素吸蔵合金に用いることによる HEA の重量水素密度の向上が試みられている。重量水素密度向上を目指し作製された軽量 HEA のほとんどは Mg を構成元素として含んでいる[34,38,55–61]が、その中で最大の重量水素密度は $Mg_{10}Ti_{30}V_{25}Zr_{10}Nb_{25}$ の $2.7 \text{ wt.\%H}_2$ に留まっている[55]。HEA は多元素から構成されるため、Mg を構成元素の一つとすることによる軽量化だけでは重量水素密度への貢献が十分ではない可能性がある。そのため、今後、HEA を水素吸蔵合金に用いることによるさらなる重量水素密度の向上には、例えば $12.6 \text{ wt.\%H}_2$ の重量水素密度を有する Li など Mg 以外の軽金属元素も構成元素に含めた合金開発が必要になると考えられる。しかし、Li を水素吸蔵合金に用いるに当たり、水素吸蔵に伴い相分離しやすいことが課題の一つに挙げられる。例えば、Li-Mg 合金は固溶体を形成するが、水素を吸蔵すると固溶体のままではなく LiH と MgH_2 を形成し水素を吸蔵する[62,63]。つまり、Li-Mg 合金は水

素吸蔵に伴い相分離が生じてしまう。この課題を HEA により解決できる可能性がある。HEA の特徴でもある高い混合のエントロピーによる固溶体相の高い熱的安定性により水素吸蔵放出による相分離の抑制を期待できるためである。一方で、Li を含む軽量 HEA の水素吸蔵特性に関する報告例は極めて少なく、その潜在性は十分には明らかになっていないのが現状である。Li を含む軽量 HEA を水素吸蔵合金に用いることが、今後の重量水素密度の高い水素吸蔵合金の開発にとって有効か否かを明らかにする必要があると考えられる。

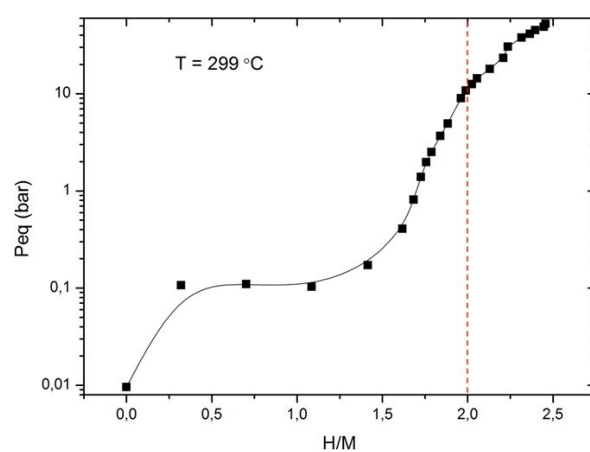


Figure 1-3-1 PCT curve of $Ti_{20}V_{20}Zr_{20}Nb_{20}Hf_{20}$ at $299\text{ }^{\circ}C$ [51].

1-4 研究目的及び本論文の構成

本研究は、車載用水素吸蔵合金の実現に向けた、水素吸蔵合金の重量水素密度の向上を目的に、Li 及び Mg を構成元素とする軽量 HEA の水素吸蔵合金としての潜在性の解明を目指した。

第 2 章では、水素吸蔵合金に用いるために BCC 構造の軽量 HEA を得ること、また、軽量 HEA の合金設計の指針を定めるために、MA により種々の組成の軽量 HEA の作製及びその構成相の評価を行い、MA における軽量 HEA の固溶体形成条件の検討を行った。

第 3 章では、軽量 HEA の水素吸蔵合金としての潜在性を明らかにするため、第 2 章で作製した BCC 構造の軽量 HEA の水素吸蔵特性を調査した。また、得られた結果から水素吸蔵特性を向上させるため組成を制御した軽量 HEA を作製し、水素吸蔵特性、水素吸蔵プロセスを調査した。

第 4 章では、総括を述べる。

第2章 メカニカルアロイング法による軽量ハイエントロピー合金の創製

2-1 緒言

HEA を水素吸蔵合金として用いる場合、1-3 節で述べたように BCC 構造が適していると考えられる。したがって BCC 構造の軽量 HEA を得るために種々の軽量 HEA を MA により作製した。また、軽量 HEA の作製方法として MA が適する理由は 1-2 節で述べた通りであるが、軽量 HEA を水素吸蔵合金に用いる場合、MA の利点がもう一点ある。水素吸蔵合金は粉末として利用されるため、溶解法により作製された場合、合金を粉末化する工程が増加する。しかし、MA では金属粉末を出発原料とし、作製される合金も粉末であるため、合金化後の粉末化の工程を必要としない。したがって、水素吸蔵軽量 HEA の作製には MA が適していると考えられる。一方、1-2 節で述べたように、MA により作製された軽量 HEA の固溶体形成条件は溶解法での固溶体形成条件とは異なる可能性が考えられる。そこで、本章では、MA により種々の組成の軽量 HEA の作製及びその構成相の評価を行い、MA における軽量 HEA の固溶体形成条件の検討を行った。

本研究では単相固溶体を形成すると報告されている軽量 HEA $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{10}\text{Al}_{20}\text{Sc}_{20}\text{Ti}_{30}$ [32]を参考にして、Li-Mg-Al-Ti 系及び Li-Mg-Al-Ti-M 系の 4、5 元系軽量 HEA を MA により作製した。

2-2 実験方法

合金作製は MA 法により行った。遊星型ボールミル装置(FRITSCH P-7 classic line)、SKD11 製ミリングポット、SUJ2 製ボールを合金作製に使用した。ミリング雰囲気は 0.1 MPa Ar とした。ボール対試料質量比は 96:1 とした。使用した原料の詳細は Table 2-2-1 の通りである。ミリング中の過度な温度上昇を防ぐため、30 min 回転、15 min 停止を 1 セットとして、このサイクルを 1~100 回繰り返し、合計ミリング時間を 0.5~50

h とした。ミリング回転速度は 400 rpm とした。なお MA 条件は $\text{Li}_{25}\text{Mg}_{12.5}\text{Al}_{25}\text{Ti}_{37.5}$ を、ミリング回転速度を 400 rpm に固定しミリング時間を 0.5 ~ 20 h、及びミリング時間を 20 h に固定しミリング回転速度を 200 ~ 700 rpm の条件で作製し検討した。試料の取り扱いは酸素及び水分の影響を可能な限り低減させるため Ar 雰囲気(酸素値 1 ppm 以下、露点-81 °C以下) のグローブボックス (美和製作所 DBO-2LNKP-MM01) 内で行った。

結晶構造解析を XRD (リガク SmartLab (Cu $K_{\alpha 1}$)) により行った。XRD 測定はポリイミドフィルムを用いた大気非曝露ホルダーを使用し実施した。

SEM-EDS (日本電子 JSM-6510LA)、AES (日本電子 JAMP-9500F)、STEM-EDS (日立ハイテク HD-2000) による組織観察及び元素分析を行った。AES 及び STEM 観察は大気非曝露ホルダーを使用し、実施した。AES 用試料は CP (日本電子 IB-19520CCP) を用いた断面出しを、STEM 用試料は FIB (日立ハイテク FB-2100) を用いた薄片作製をそれぞれ実施した。CP 及び FIB 加工においても大気非曝露ホルダーを使用し、大気非曝露で実施した。ホルダーへの試料セット及びホルダー間の試料交換はグローボックス内で実施した。可能な限り試料と酸素・水分との接触を断ち、実験は実施された。CP による断面出しは、カーボンブロックにカッターで傷を付け、その溝に粉末試料を埋め込むことで実施した。

Table 2-2-1 The purity and particle size of the raw materials.

	purity	particle size	Manufacturer
Li	99 %	granular	Sigma-Aldrich
Mg	99.5 %	180 μm	HIGH PURITY CHEMICALS
Al	99.99 %	45 μm	HIGH PURITY CHEMICALS
Si	99 %	43 μm	Sigma-Aldrich
Ti	99.98 %	45 μm	NILACO
V	99.7 %	140 μm	TAIYO KOKO
Cr	99 %	43 μm	Sigma-Aldrich
Mn	99.6 %	10 μm	Alfa Aesar
Fe	99.9 %	53 μm	HIGH PURITY CHEMICALS
Co	99.8 %	1.6 μm	Alfa Aesar
Ni	99 %	100 nm	Sigma-Aldrich
Cu	99.8 %	100 μm	NILACO
Zn	99 %	50 nm	Sigma-Aldrich
Ga	99.9 %	850 μm	HIGH PURITY CHEMICALS
Ge	99.99 %	300 μm	HIGH PURITY CHEMICALS
Y	-	-	-
Zr	-	140 μm	Sigma-Aldrich
Nb	99.9 %	45 μm	HIGH PURITY CHEMICALS
Sn	99.8 %	45 μm	Sigma-Aldrich

2-3 Li-Mg-Al-Ti 系軽量 HEA に於ける MA 条件の検討

ミリング回転速度 400 rpm で 0.5 ~20 h の MA を実施し作製した $\text{Li}_{25}\text{Mg}_{12.5}\text{Al}_{25}\text{Ti}_{37.5}$ の XRD 測定結果を Figure 2-3-1 に示す。0.5 h のミリング後試料では構成元素である Li、Mg、Al、Ti の 4 元素全ての存在が確認された。ミリング時間が 1 h になると、Li に起因する回折パターンは確認されず、Mg、Al、Ti に起因する回折ピークのみが確認された。さらにミリング時間が伸びると、2 h 及び 5 h のミリングでは純 Ti に近い格子定数の HCP 相が、10 h 及び 20 h のミリングでは純 Ti とやや格子定数の異なる HCP 相に起因する回折パターンが確認された。2 ~ 20 h で確認された HCP 相の格子定数は Table 2-3-1 に示す通りである。2 h から 5 h、5 h から 10 h の MA で作製した試料では格子定数の変化が確認されたが、10 h から 20 h ではほぼ変化が観られなかった。このことから 10 h 以上の MA で HCP 相が形成されたと考えられる。Chen らは HEA のメカニカルアロイングでは、元素の拡散性に起因し融点の低い元素から固溶していく傾向にあることを報告している[64]。Li、Mg、Al、Ti の融点はそれぞれ 181、650、660、1668 °C であり、 $\text{Li}_{25}\text{Mg}_{12.5}\text{Al}_{25}\text{Ti}_{37.5}$ においてミリング時間の増加により XRD プロファイルからピークの消失した順番と融点の低い順番は一致している。このことから、MA により融点の最も高い Ti に他元素が固溶したと考えられる。2 h のミリングで Ti 以外のピークが確認されなくなり、Ti (HCP 相) の格子定数は 10 h 以降のミリング時間では顕著な変化が確認されなかったことから、5 ~10 h の間で合金化が完了したと考えられる。Figure 2-3-2 に EDS 測定により取得した $\text{Li}_{25}\text{Mg}_{12.5}\text{Al}_{25}\text{Ti}_{37.5}$ の 0.5 ~ 20 h のミリング時間ごとの元素マップを示す。0.5 ~ 2 h のミリングにより作製された試料では、Mg と Al は似た元素分布であることが確認されたが、Mg、Al 濃度の低い領域で Ti が濃化していることが確認され、元素分布が不均一であることが確認された。一方で、5 ~ 20 h のミリングにより作製された試料では Mg、Al、Ti 共にほぼ均一な元素分布であることが確認された。また、Figure 2-3-3 に示すように、点分析から取得した Mg、Al、Ti の濃度から、0.5 ~ 2 h のミリングでは各点における組成のバラツキが大きいですが、5 h 以上ミリングを行うと各点における組成のバラツキが小さくなり、公称組成に近い組成になっていることが分かる。2 h のミリングにより作製された試料は、XRD 結果は Ti 由来の回折ピークのみを示したが、EDS 結果は元素分布が不均一であることを示している。

これは Li、Mg、Al の回折ピークの消失が合金化だけでなく、ミリングによる結晶性の低下など他の要因にも影響されている可能性を示唆している。10 h 以上のミリングでは、HCP 相のみが XRD から確認され格子定数がほぼ変化していないこと、EDS から元素分布がほぼ均一であり組成のバラツキも小さいことから、Li-Mg-Al-Ti 系で MA により合金化を行うには 10 h 以上のミリングが必要であることが明らかになった。

Figure 2-3-4 にミリング時間を 20 h とし、回転速度を 200 ~700 rpm に設定し作製した $\text{Li}_{25}\text{Mg}_{12.5}\text{Al}_{25}\text{Ti}_{37.5}$ の各回転速度における XRD 測定結果を示す。いずれの回転速度で作製した試料においても Ti もしくは HCP 相に帰属される回折パターンのみが確認され、Li、Mg、Al に帰属される回折パターンは確認されなかった。各ミリング回転速度で作製された試料の格子定数を Table 2-3-2 に示す。300 ~ 700 rpm ではほぼ一定の格子定数であったが、200 rpm で作製した試料では 300 ~ 700 rpm で作製した試料の格子定数と比べやや大きく、400 rpm で 2 h、5 h のミリングで作製された試料と近い格子定数を示した。EDS により取得した各ミリング回転速度で作製した試料の元素マップを Figure 2-3-5 に示す。200 rpm で作製された試料は元素分布が不均一であったが、300 ~ 700 rpm で作製された試料では元素分布が均一であることが確認された。また、Figure 2-3-6 に示すように、平均組成はいずれの回転速度で作製された試料においてもほぼ公称組成と同じであったが、各分析点での組成は 200 rpm で作製された試料のものは他の回転速度で作製された試料と比べ大きなバラツキが確認された。600、700 rpm で作製された試料の組成の各分析点でのバラツキは 300 ~ 500 rpm で作製されたものと比べやや大きくなっていたことが確認された。これらの XRD、EDS の結果から、Li-Mg-Al-Ti 系の MA による合金化は 200 rpm では十分には進行せず、ミリング回転速度が速すぎると合金の結晶性の低下及び組成の不均一化を引き起こすため、ミリング回転速度を 300 ~ 500 rpm として MA を実施することが適当であることが示唆された。

種々のミリング時間、ミリング回転速度で作製した $\text{Li}_{25}\text{Mg}_{12.5}\text{Al}_{25}\text{Ti}_{37.5}$ の結晶構造、元素分布から、Li-Mg-Al-Ti 系の MA 条件は 10 h 以上のミリング時間及び 300 ~ 500 rpm のミリング回転速度が適当であることが分かった。したがって、以降の Li-Mg-Al-Ti 系及び Li-Mg-Al-Ti-M 系における MA 条件はミリング時間を 20 h 以上、ミリング回転速度を 400 rpm として実施した。

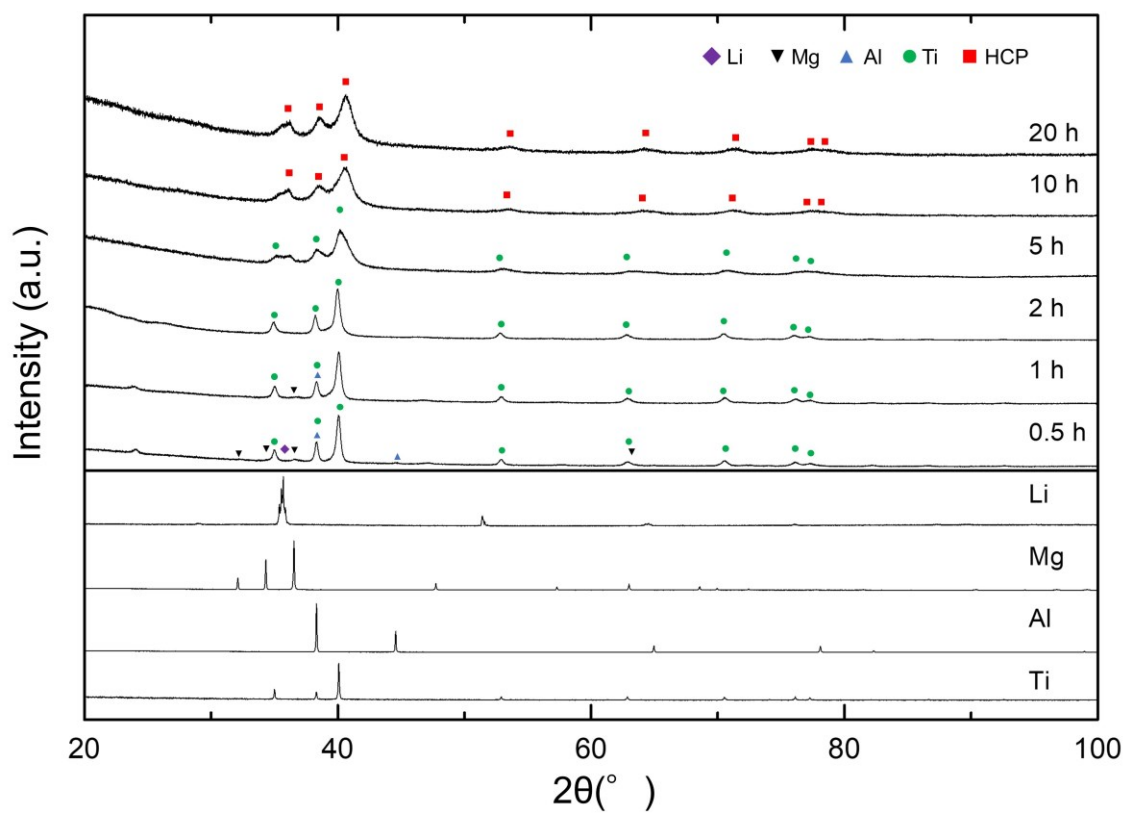


Figure 2-3-1 XRD patterns of $\text{Li}_{25}\text{Mg}_{12.5}\text{Al}_{25}\text{Ti}_{37.5}$ synthesized at 400 rpm and different milling times.

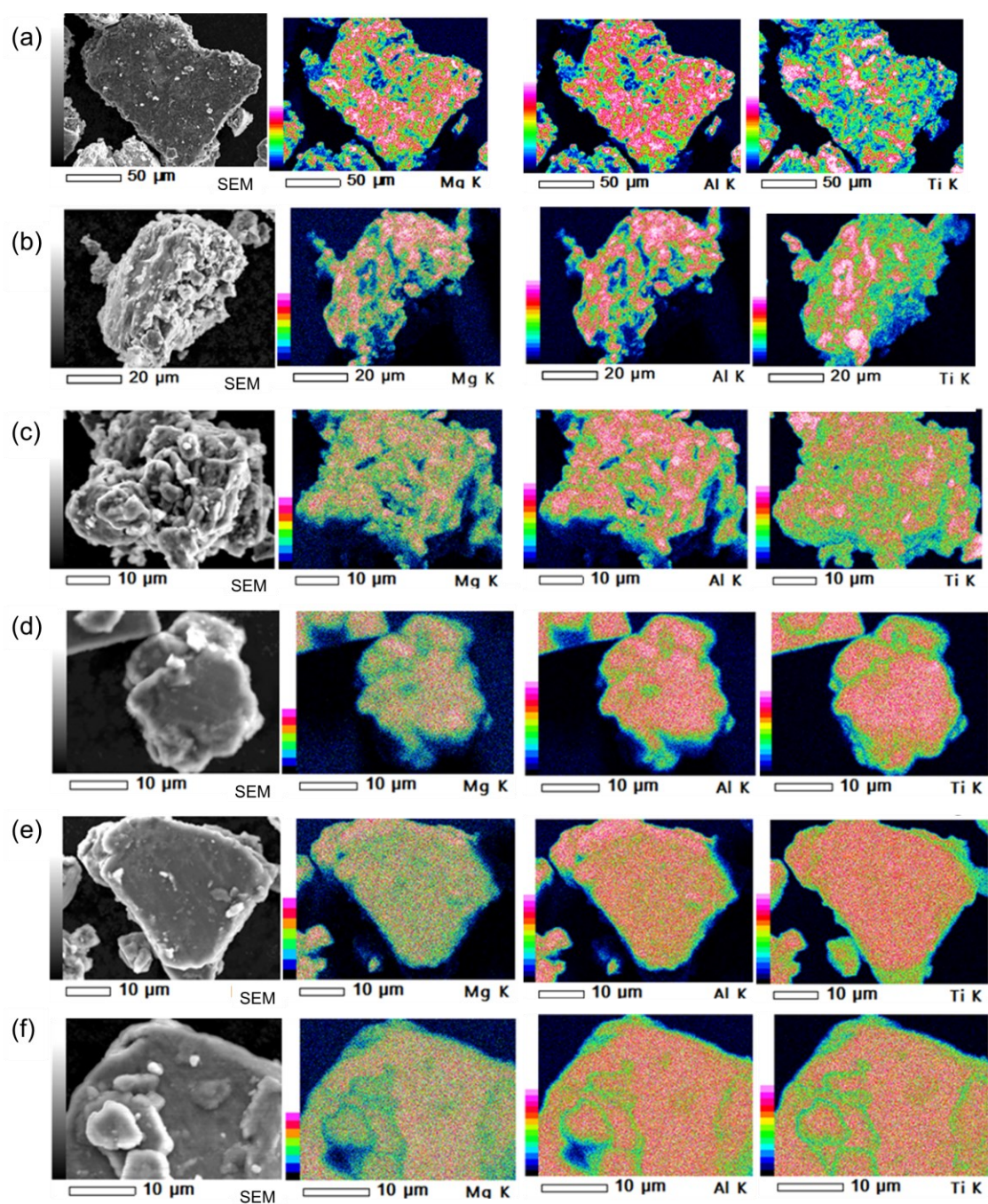


Figure 2-3-2 SEM image and EDS maps of $\text{Li}_{25}\text{Mg}_{12.5}\text{Al}_{25}\text{Ti}_{37.5}$ after milling for (a) 0.5 h, (b) 1 h, (c) 2 h, (d) 5 h, (e) 10 h and (f) 20 h.

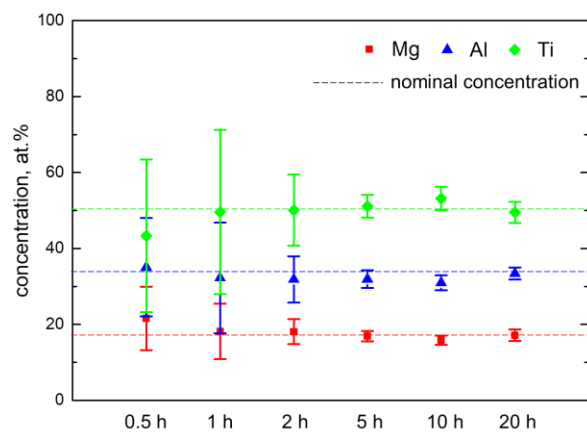


Figure 2-3-3 Mg, Al, and Ti concentrations in $\text{Li}_{25}\text{Mg}_{12.5}\text{Al}_{25}\text{Ti}_{37.5}$ corresponding each milling time. Symbols and error bars represent the average and standard deviation of the point analysis by EDS.

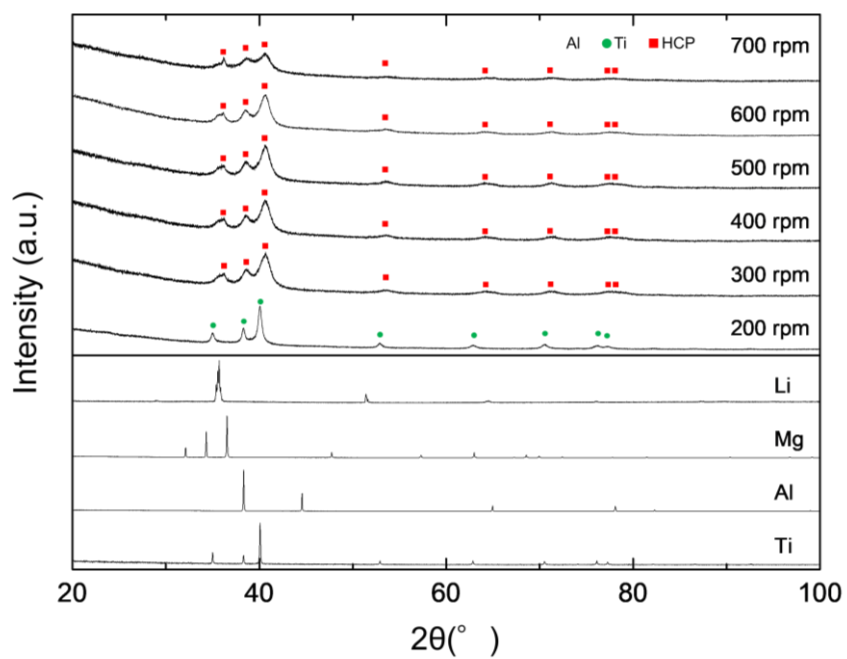


Figure 2-3-4 XRD patterns of $\text{Li}_{25}\text{Mg}_{12.5}\text{Al}_{25}\text{Ti}_{37.5}$ synthesized at 20 h and different rotation speed.

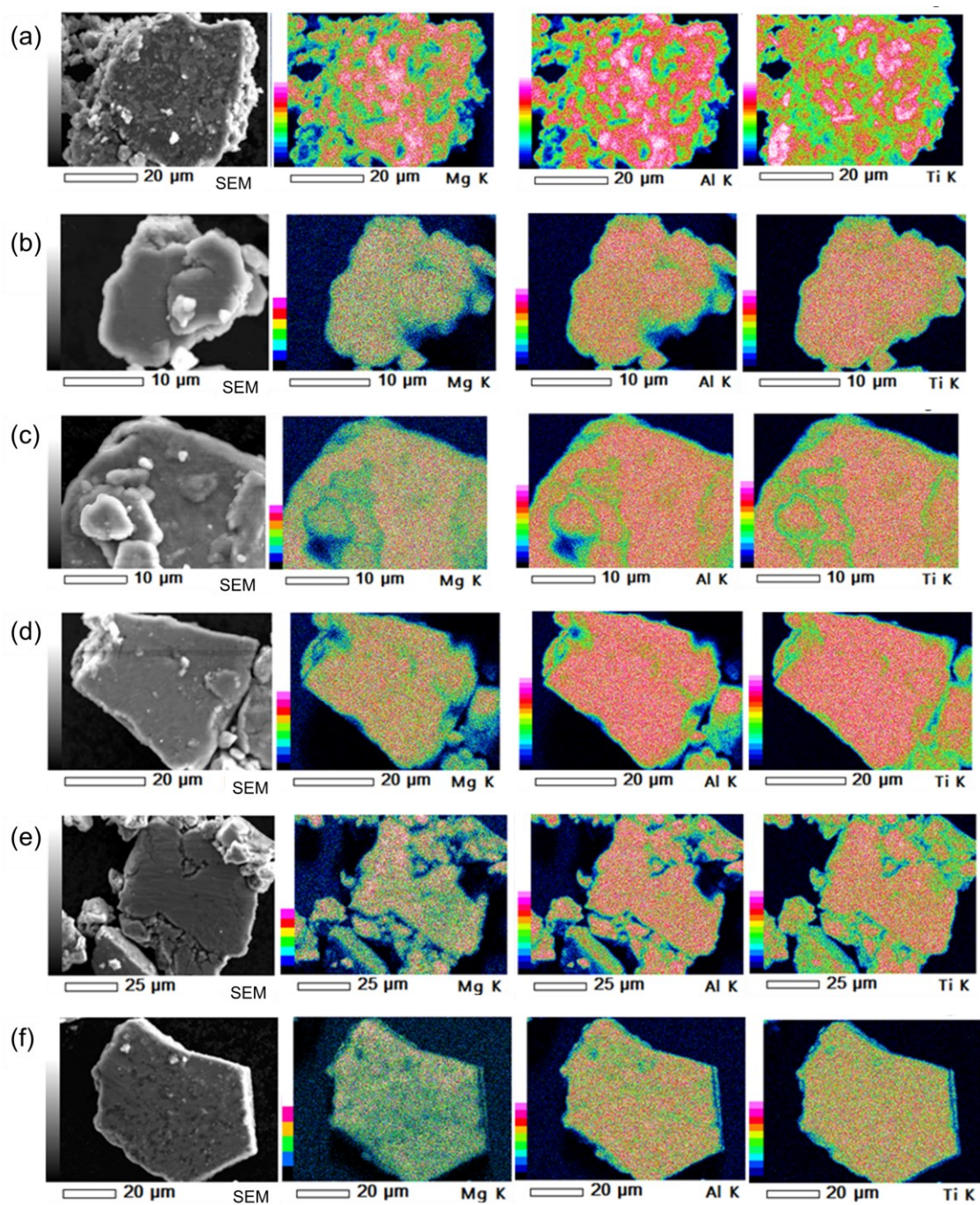


Figure 2-3-5 SEM image and EDS maps of $\text{Li}_{25}\text{Mg}_{12.5}\text{Al}_{25}\text{Ti}_{37.5}$ synthesized by each rotation speed (a) 200 rpm, (b) 300 rpm, (c) 400 rpm, (d) 500 rpm, (e) 600 rpm and (f) 700 rpm.

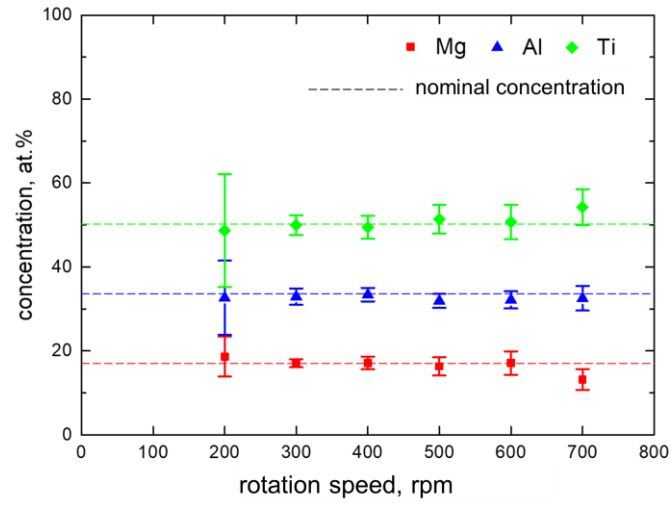


Figure 2-3-6 Mg, Al, and Ti concentrations in $\text{Li}_{12.5}\text{Mg}_{12.5}\text{Al}_{25}\text{Ti}_{37.5}$ corresponding each rotation speed. Symbols and error bars represent the average and standard deviation of the point analysis by EDS.

Table 2-3-1 Lattice constant of HCP phase in $\text{Li}_{25}\text{Mg}_{12.5}\text{Al}_{25}\text{Ti}_{37.5}$ (Å).

milling time, h	a	c
2	2.959	4.699
5	2.934	4.689
10	2.901	4.668
20	2.901	4.662

Table 2-3-2 Lattice constant of HCP phase in $\text{Li}_{25}\text{Mg}_{12.5}\text{Al}_{25}\text{Ti}_{37.5}$ (Å).

Rotation speed, rpm	a	c
200	2.949	4.686
300	2.888	4.645
400	2.901	4.662
500	2.890	4.653
600	2.904	4.675
700	2.880	4.667

2-4 Li-Mg-Al-Ti 系及び Li-Mg-Al-Ti-M 系軽量 HEA の作製及び相評価

Figure 2-4-1 に MA により作製した Li-Mg-Al-Ti 系 4 元系軽量 HEA の XRD 測定結果を示す。各試料の XRD パターンは Ti 割合で並べている。これらの軽量 HEA のうち、Ti の組成が 22 at.% 以上のものでは HCP 相が形成されていることが確認された。Ti の組成が 20 at.% 以下の試料では、ピークのブロードニングにより結晶構造の同定は行えなかった。MA により作製した Li-Mg-Al-Ti 系 4 元系軽量 HEA の EDS により取得した元素マップを Figure 2-4-2 に示す。XRD で HCP 構造を示した試料、結晶構造の判別が行えなかった試料のいずれも、元素分布は均一であった。したがって、Ti の組成が 22 at.% 以上の試料では HCP 单相を形成したと考えられる。これらの結果は、2-3 節で得られた $\text{Li}_{25}\text{Mg}_{12.5}\text{Al}_{25}\text{Ti}_{37.5}$ は Ti に他元素が固溶し HCP 相を形成するという結果と一致する。Ti に Li、Mg、Al が MA により固溶し HCP 相を形成するが、溶媒となる Ti が十分に存在しない場合には HCP 相を形成できなかったと考えられる (HEA においては本来、溶媒と溶質の区別が付かない高濃度多元系合金であるが、MA での合金化過程からここでは溶媒と表現している)。

Li-Mg-Al-Ti 系 4 元系軽量 HEA では HCP 構造は得られたが、BCC 構造は得られなかった。そこで、Li-Mg-Al-Ti 系 4 元系軽量 HEA に第 5 元素 M を合金元素として加えた、Li-Mg-Al-Ti- M 系 5 元系軽量 HEA を MA により作製した。第 5 元素 M として Si、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Zr、Nb、Sn の 15 元素を用いた。組成は等原子組成比の $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}M_{20}$ とした。MA により作製された $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}M_{20}$ の結晶構造は第 5 元素 M によって 4 種類に大別された。それぞれ、i ($M=\text{Cr}$ 、 Mn 、 Fe) 第 5 元素 M が全く混ざらなかった非混和のグループ、ii ($M=\text{Ga}$ 、 Ge 、 Sn) 金属間化合物を形成したグループ、iii ($M=\text{Si}$ 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Y 、 Zr) 結晶性に乏しく結晶構造の判別が行えなかったグループ、iv ($M=\text{V}$ 、 Nb) 单相ではないものの固溶体を形成したグループ、である。各グループについての詳細を以下に述べる。

i ($M=\text{Cr}$ 、 Mn 、 Fe) 第 5 元素 M が全く混ざらなかった非混和のグループ

Figure 2-4-3 に $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Cr}_{20}$ 、 $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Mn}_{20}$ 、 $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Fe}_{20}$ の XRD 測定結果を示す。 $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Cr}_{20}$ では Cr 及び Ti の、 $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Mn}_{20}$ では Mn の、 $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Fe}_{20}$ では Fe に帰属される回折パターンがそれぞれ確認された。

これらの格子定数は出発原料の格子定数と近い値であり、ほとんど合金化されていないことが予想される。Figure 2-4-4 に EDS 及び AES により取得した $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Cr}_{20}$ の元素マッピング及び元素分析の結果を示す。灰色の大きな粒の中に明るいコントラストの異なる粒が存在することが、粉末試料の断面 SEM 像から分かる。大きな粒の周囲の黒いコントラストの領域は、粉末試料を埋め込んでいるカーボンブロックである。AES による灰色の領域と明るいコントラストの領域の点分析結果を見ると、灰色の領域では Li、Mg、Al、Ti が検出されているのに対し、コントラストが明るい領域では Cr のみが検出された。EDS による元素マッピングにおいても Cr は他元素とは元素分布が異なることが確認された。また、Mg、Al、Ti の元素分布も均一ではないことが確認された。元素分析の結果は $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Mn}_{20}$ 、 $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Fe}_{20}$ においても $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Cr}_{20}$ と同様に、第 5 元素の Mn と Fe はそれぞれの試料中で他元素とは異なる元素分布を取ることが確認された。これらの XRD、AES、EDS の結果から、 $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Cr}_{20}$ 、 $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Mn}_{20}$ 、 $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Fe}_{20}$ は第 5 元素が他元素と合金化されないことが明らかになった。また、Li、Mg、Al、Ti は Li-Mg-Al-Ti 系の 4 元系において形成された HCP を形成しなかった。このことから、Cr、Mn、Fe は他元素と合金化しないだけでなく、MA 条件に作用し Li、Mg、Al、Ti の合金化を阻害したと考えられる。

ii ($M = \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Sn}$) 金属間化合物を形成したグループ

Figure 2-4-5 に $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Ga}_{20}$ 、 $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Ge}_{20}$ 、 $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Sn}_{20}$ の XRD 測定結果を示す。それぞれの試料で確認された回折パターンは $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Ga}_{20}$ では GaLi_2M 、 $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Ge}_{20}$ では GeMg_2 、 $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Sn}_{20}$ では SnMg_2 で指数付けされた。Figure 2-4-6 に $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Ga}_{20}$ の SEM 像及び AES による点分析プロファイルを示す。SEM 像ではほぼ均一なコントラストであることが確認された。AES 分析の結果、複数箇所で行った点分析が、いずれも Figure 2-4-6 に示すように Li、Mg、Al、Ti、Ga の存在が確認された。 $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Ge}_{20}$ 、 $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Sn}_{20}$ においても $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Ga}_{20}$ と同様の結果が得られた。XRD 及び AES の結果から、 $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Ga}_{20}$ 、 $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Ge}_{20}$ 、 $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Sn}_{20}$ は単相の金属化合物相を形成したと考えられる。

iii ($M = \text{Si}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Y}, \text{Zr}$) 結晶性に乏しく結晶構造の判別が行えなかつ

たグループ

Figure 2-4-7 に $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Si}_{20}$ 、 $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Co}_{20}$ 、 $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Ni}_{20}$ 、 $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Cu}_{20}$ 、 $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Zn}_{20}$ 、 $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Y}_{20}$ 、 $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}$ の XRD 測定結果を示す。これらの試料は結晶性に乏しく、結晶構造を判別できなかった。本研究では、固溶体に着目しているため、これらの試料に対する詳細な調査は実施しなかった。

iv ($M = \text{V}$ 、Nb) 単相ではないが固溶体を形成したグループ

Figure 2-4-8 に $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{V}_{20}$ 、 $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Nb}_{20}$ の XRD 測定結果を示す。 $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{V}_{20}$ の回折ピークは 2 つの BCC 相で指数付けができ、その格子定数はそれぞれ、 $a = 3.175 \text{ \AA}$ 、 $3.522 \text{ \AA}$ であった。この格子定数はそれぞれ、BCC 構造である等原子比の Ti-V 合金の格子定数 $a = 3.165 \text{ \AA}$ [65]、BCC 構造である等原子比の Li-Mg 合金の格子定数 $a = 3.484 \text{ \AA}$ [66] に近い値であった。Li と Mg は平衡状態では Ti、V と非混和であることから、 $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{V}_{20}$ は Ti-V ベース BCC 相と Li-Mg ベース BCC 相から構成され则认为られる。同様に、 $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Nb}_{20}$ では Ti-Nb ベースの BCC 相と Li-Mg ベースの BCC 相に帰属され则认为られる回折ピークが確認された。Figure 2-4-9 に EDS により取得した $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{V}_{20}$ の元素マッピングを示す。Mg、Al、Ti、V の元素分布はほぼ均一な分布であったが、一部で濃化した V の存在が確認され固溶しきらなかった V の存在が示唆された。一方で、XRD で確認された Li-Mg 相に対応する元素分布は確認されなかった。XRD で得られたピークの半値幅から結晶子サイズを求めると、Ti-V ベースの BCC は $4 \sim 6 \text{ nm}$ 、Li-Mg ベースの BCC は $3 \sim 8 \text{ nm}$ であったことから、MA により作製されたこれらの相が微細に混在されているため、SEM-EDS の空間分解能では Ti-V ベース BCC 相と Li-Mg ベース BCC 相を分離できなかったと认为られる。式 (11) で表されるように EDS では分析点だけでなく、 z_m の深さ方向の情報を含んだ分析である。

$$z_m = 0.033 (E_0^{1.7} - E_c^{1.7}) \frac{A}{\rho Z} \quad (11)$$

ここで、 E_0 は印加電圧、 E_c は最小のエミッション電圧、 A は原子量、 ρ は密度、 Z は原子番号である。今回の分析では約 1μ 以上の広がりが生じるため、XRD から得られた結果と異なり元素マップでは均一な元素分布になったと认为られる。 $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Nb}_{20}$ においても Nb の濃化した粒は確認されたが、Ti-Nb ベース BCC と Li-Mg ベース BCC

相は元素分析では確認されなかった。これらの結果から、MA により作製された $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{V}_{20}$ 、 $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Nb}_{20}$ は固溶体を形成し、微細な Ti-V（もしくは Ti-Nb）ベース BCC と Li-Mg ベース BCC の 2 相から構成されていることが明らかになった。

15 元素の M を第 5 の構成元素として MA により作製した Li-Mg-Al-Ti- M 系軽量 HEA のうち、固溶体を形成した第 5 元素は V 及び Nb のみであった。4 元系の $\text{Li}_{25}\text{Mg}_{25}\text{Al}_{25}\text{Ti}_{25}$ では HCP の固溶体相が形成されていた。仮に HEA の相形成において混合のエントロピーが支配的であれば、 $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}M_{20}$ は $\text{Li}_{25}\text{Mg}_{25}\text{Al}_{25}\text{Ti}_{25}$ に対して混合のエントロピーが $1.4R$ から $1.6R$ に増加するため、固溶体をより形成しやすくなると予測される。しかしながら、実際に固溶体を形成したのはわずか $2/15$ の組成であった。この結果は HEA の相形成において混合のエントロピーが必ずしも支配的な要因になるわけではないことを示唆している。Cantor 系の HEA においても形成相に対して混合のエントロピーが支配的ではないことが報告されているように[67]、HEA で形成される相に対しては混合のエントロピー以外の要因についても考慮する必要がある。本研究では MA により合金化を行っているため、MA の進行過程に着目した。2-3 節で述べたように、HEA の MA では融点の低い元素から固溶していく傾向にあることが報告され[64]、 $\text{Li}_{25}\text{Mg}_{12.5}\text{Al}_{25}\text{Ti}_{37.5}$ での合金化進行過程はその傾向に一致していた。したがって、Li-Mg-Al-Ti 系では最も融点の高い Ti が、Li-Mg-Al-Ti- M 5 元系では Ti もしくは M が溶媒のように振舞うと考えられる。そこで、Ti と M の 2 元系状態図に着目すると、固溶体を形成した V 及び Nb は広い組成範囲で Ti と固溶体を形成する。また、 $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{10}\text{Al}_{20}\text{Sc}_{20}\text{Ti}_{30}$ は FCC 単相固溶体を形成すると報告があり[32]、Sc も Ti と広い組成範囲で固溶体を形成する。このことから、MA の過程で溶媒となる元素同士が固溶体を形成しやすい場合、その HEA も固溶体を形成しやすい傾向にあると考えられ、2 元系状態図の情報を参考にした合金設計が有効な可能性がある。一方で、Ti は Zr と広い組成範囲で固溶体を形成するが、MA により作製された $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}$ は固溶体を形成しなかったため、2 元系状態図から MA における軽量 HEA での形成相を完全に予測することは困難だと推察される。また、2 元系状態図に基づいた HEA の形成相の予測手法として、拡張 Pettifor マップも提案されているが[68]、MA により作製された $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{10}\text{Al}_{20}\text{Sc}_{20}\text{Ti}_{30}$ などの軽量 HEA の固溶体相形成は予測できないことから、2 元系状態図から MA における軽量

HEA での形成相を完全に予測することの困難さが見られる。

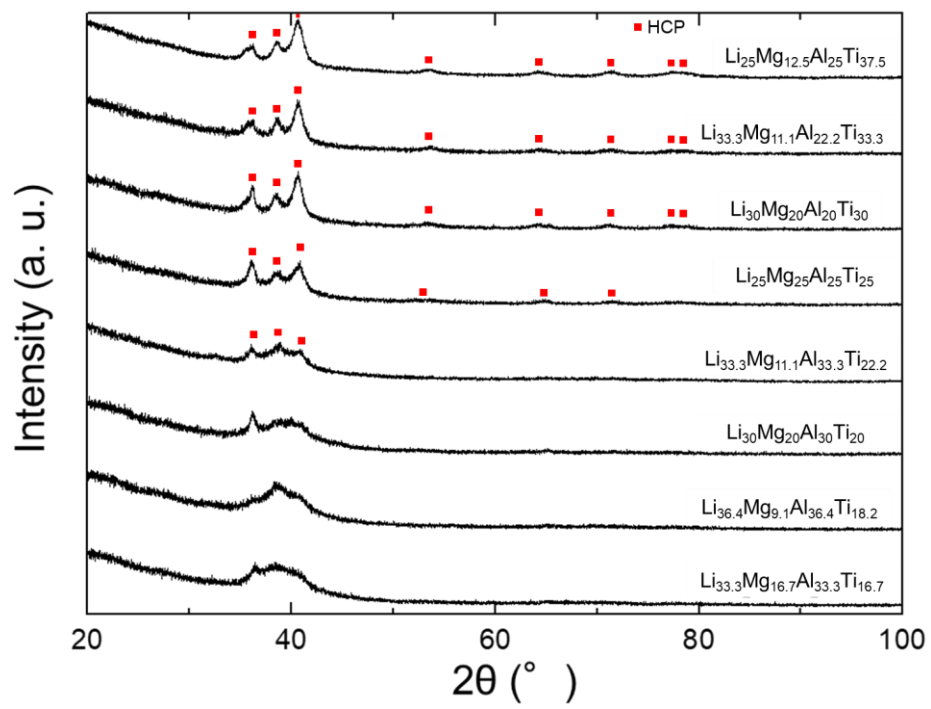


Figure 2-4-1 XRD patterns of Li-Mg-Al-Ti system lightweight HEAs.

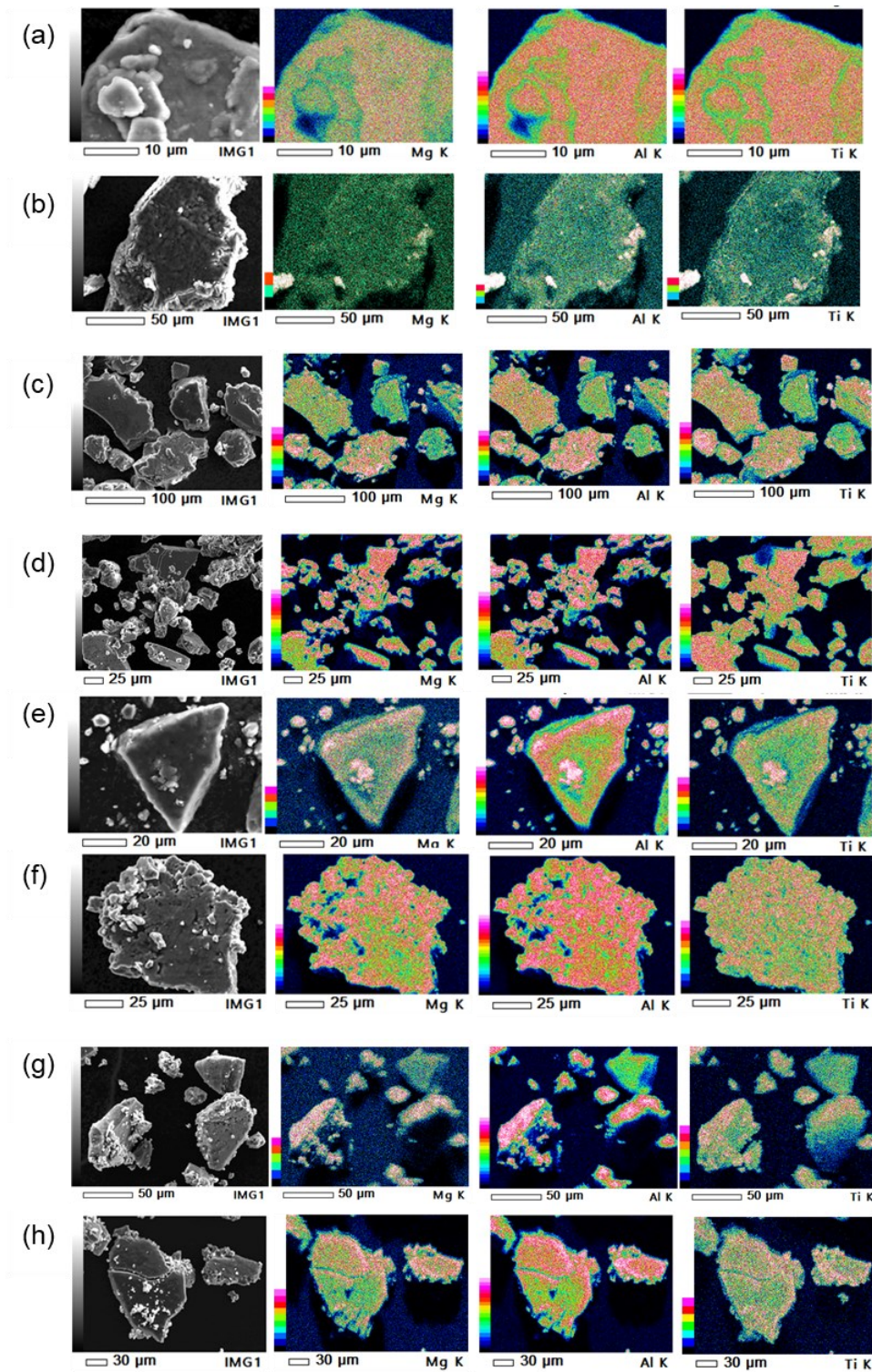


Figure 2-4-2 SEM image and EDS maps of Li-Mg-Al-Ti system lightweight HEAs. (a) $\text{Li}_{25}\text{Mg}_{12.5}\text{Al}_{25}\text{Ti}_{37.5}$, (b) $\text{Li}_{33.3}\text{Mg}_{11.1}\text{Al}_{22.2}\text{Ti}_{33.3}$, (c) $\text{Li}_{30}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{30}$, (d) $\text{Li}_{25}\text{Mg}_{25}\text{Al}_{25}\text{Ti}_{25}$, (e) $\text{Li}_{33.3}\text{Mg}_{11.1}\text{Al}_{33.3}\text{Ti}_{22.2}$, (f) $\text{Li}_{30}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{30}\text{Ti}_{20}$, (g) $\text{Li}_{36.4}\text{Mg}_{9.1}\text{Al}_{36.4}\text{Ti}_{18.2}$, (h) $\text{Li}_{33.3}\text{Mg}_{16.7}\text{Al}_{33.3}\text{Ti}_{16.7}$.

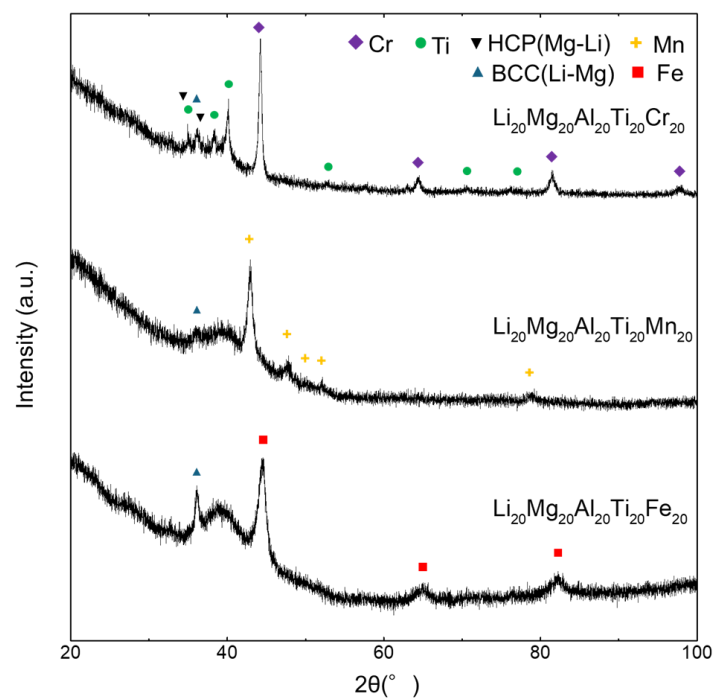


Figure 2-4-3 XRD patterns of $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Cr}_{20}$, $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Mn}_{20}$ and $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Fe}_{20}$.

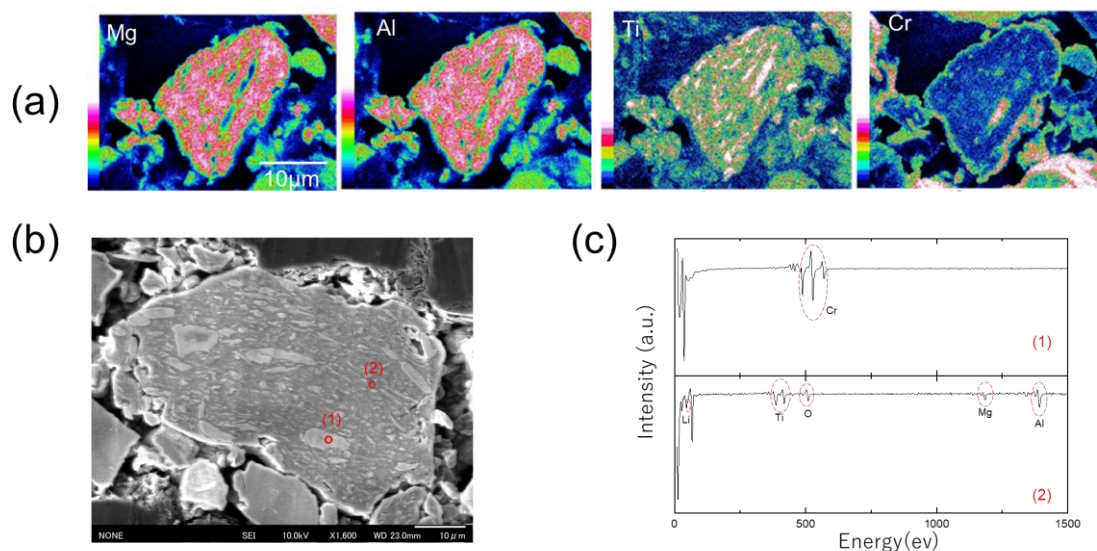


Figure 2-4-4 (a) EDS maps of $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Cr}_{20}$. (b) SEM image of $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Cr}_{20}$. (c) Results of AES point analysis. Analysis point corresponds to red point in (b).

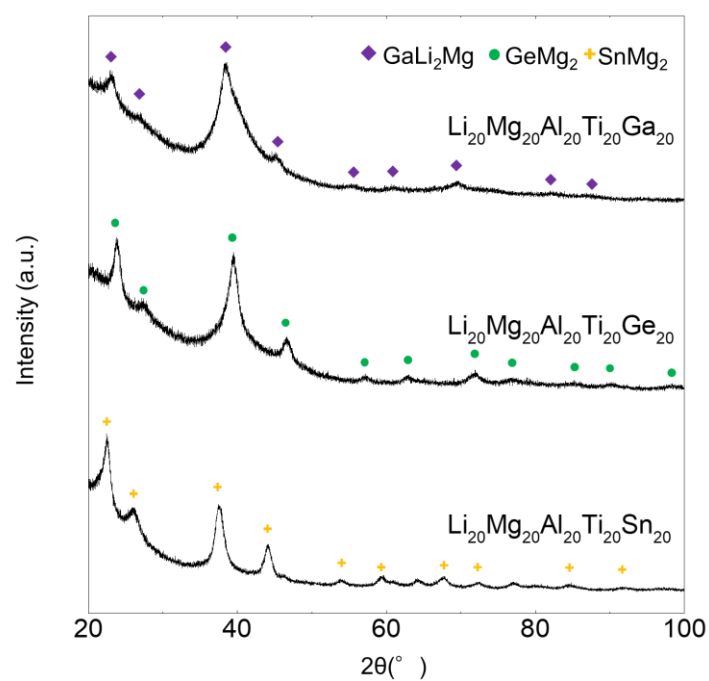


Figure 2-4-5 XRD patterns of $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Ga}_{20}$, $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Ge}_{20}$ and $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Sn}_{20}$.

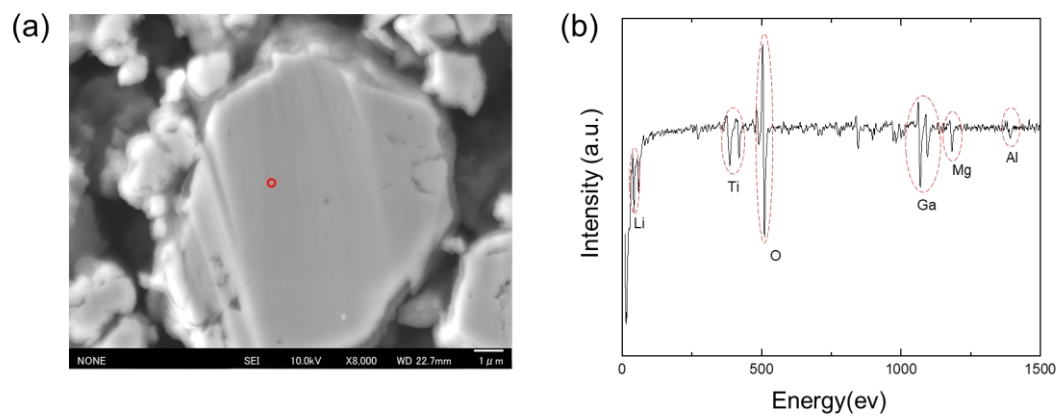


Figure 2-4-6 (a) SEM image of $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Ga}_{20}$. (c) Results of AES point analysis. Analysis point corresponds to red point in (b).

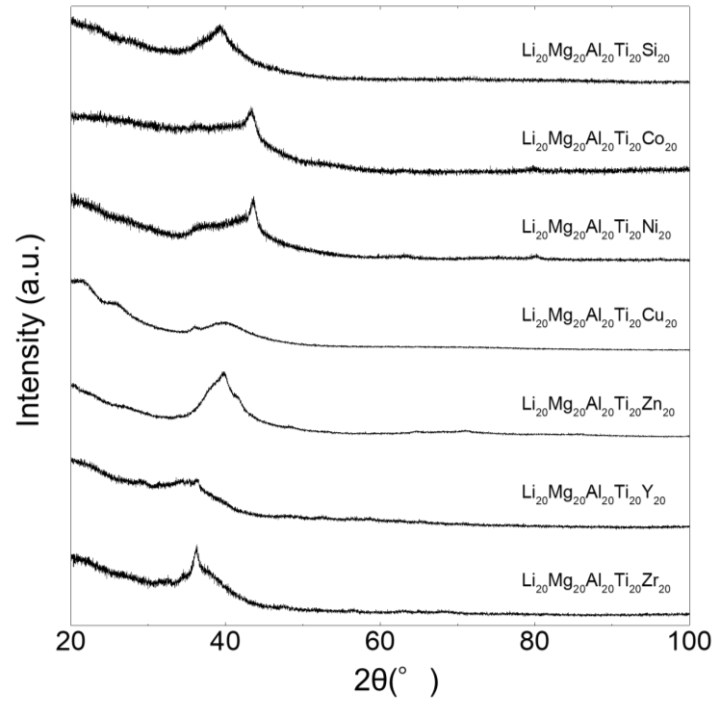


Figure 2-4-7 XRD patterns of $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Si}_{20}$, $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Co}_{20}$, $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Ni}_{20}$, $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Cu}_{20}$, $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Zn}_{20}$, $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Y}_{20}$ and $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}$.

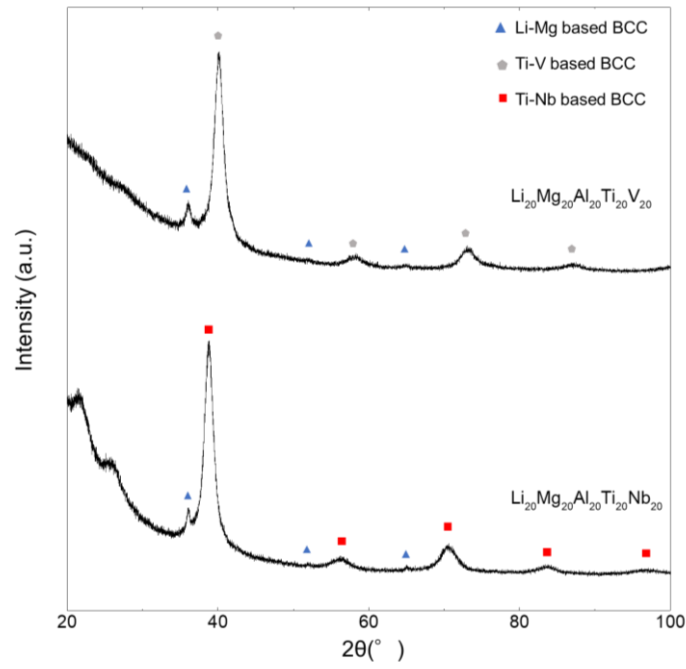


Figure 2-4-8 XRD patterns of $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{V}_{20}$ and $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Nb}_{20}$.

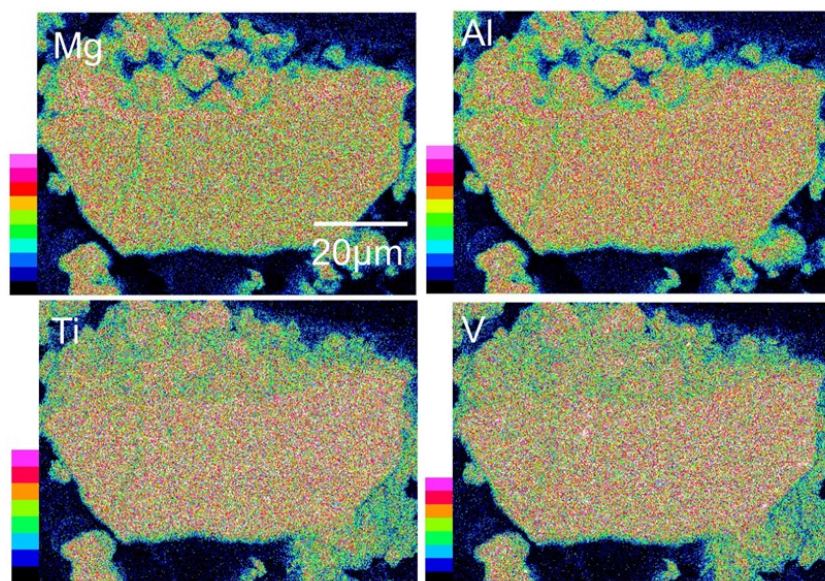


Figure 2-4-9 EDS maps of $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{V}_{20}$.

2-5 Li-Mg-Al-Ti-V 系軽量 HEA の作製及び相評価

15 種の元素 M を用いた Li-Mg-Al-Ti- M 系 5 元系軽量 HEA においては $M = V$ 、Nb の系でのみ固溶体相が形成されることを 2-4 節で述べた。Li₂₀Mg₂₀Al₂₀Ti₂₀V₂₀、Li₂₀Mg₂₀Al₂₀Ti₂₀Nb₂₀ は BCC 固溶体を形成したが、どちらの試料も単相合金ではなかった。そこで、本節ではより詳細な調査を行うために種々の組成の Li-Mg-Al-Ti-V 系軽量 HEA を作製し評価した。V と Nb では V の方がより軽量な金属であるため、ここでは Li-Mg-Al-Ti-V 系に着目した。まず、Li-Mg-Al-Ti-V 系から Li、Mg、Al、Ti の各 1 元素ずつ除いた 4 種の等原子比 4 元系軽量 HEA を作製した。4 種の 4 元系軽量 HEA 及び Li₂₀Mg₂₀Al₂₀Ti₂₀V₂₀ の XRD 測定結果を Figure 2-5-1 に示す。いずれの組成においても (Ti-) V ベース BCC 相に帰属される回折ピークが確認された。また、Mg₂₅Al₂₅Ti₂₅V₂₅ では Mg 相に、Li₂₅Al₂₅Ti₂₅V₂₅ では Li 相に、Li₂₅Mg₂₅Ti₂₅V₂₅ 及び Li₂₅Mg₂₅Al₂₅V₂₅ では Li-Mg 相に帰属される回折ピークが確認され、等原子比では単相は得られなかった。

HCP 相を形成した 4 元系の Li₂₅Mg₂₅Al₂₅Ti₂₅ に対し V が与える影響について調査するために、Li、Mg、Al、Ti を等原子比に固定し、V の割合を $x = 0 \sim 50$ at.% で調整した (LiMgAlTi)_{100-x}V_x を作製した。Figure 2-5-2 に (LiMgAlTi)_{100-x}V_x の XRD 測定結果を示す。V 割合に応じて、HCP 相、Ti-V ベース BCC 相、Li-Mg ベース BCC 相の 3 相が、(LiMgAlTi)_{100-x}V_x では確認された。V 割合の低い $x = 0 \sim 5$ at.% では、4 元系等原子比である Li₂₅Mg₂₅Al₂₅Ti₂₅ において HCP 相が確認されたのと同様に HCP 相に帰属される回折ピークが確認されたが、V 割合が 7 at.% 以上に増加すると HCP 相に帰属される回折ピークは確認されなくなった。V 割合 x が 3 at.% 以上の試料では Ti-V ベース BCC 相が確認された。Table 2-5-1 に示すように、Ti-V ベース BCC 相の格子定数が、V 割合 x の増加に伴い小さくなっていることが確認された。これらの結果から、Li-Mg-Al-Ti 系に第 5 元素として V を加えると、4 元系で確認される HCP 相に対し Ti-V ベース BCC 相が安定になると考えられる。平衡状態図上で V は Ti に対し固溶し HCP 相を形成するが、固溶量は数 at.% であり温度域も狭いことに対し、BCC 相は全率固溶体である。MA により作製されているため非平衡状態ではあるが、(LiMgAlTi)_{100-x}V_x で V 割合 x が低い組成では HCP 相が確認され、V 割合 x が増加すると Ti-V ベース BCC 相が現れることは、平衡状態での相安定性を一部反映していると考えられる。Li-Mg ベース BCC 相に帰属

される回折ピークは $x = 1 \sim 40$ at.% の範囲で確認され、V 割合の増加に伴ってピーク強度が減少することが確認された。また、Table 2-5-1 に示すように、Li-Mg ベース BCC 相の格子定数は V 割合 x によって特定の変化をするという傾向は確認されなかった。これらの結果から、Li-Mg-Al-Ti-V 系軽量 HEA において Ti-V ベース BCC 相単相を得ることが可能であることが明らかになった。

各元素の組成を変化させ作製した 12 種の Li-Mg-Al-Ti-V 系軽量 HEA の XRD 測定結果を Figure 2-5-3 に示す。今回作製した試料のうち、Li、Mg 割合の低い 7 試料が Ti-V ベース BCC 単相であることが確認された。これらの軽量 HEA の固溶体形成パラメーターは Table 2-5-2 に示した通りであり、1-2 節で述べた軽量 HEA で固溶体を形成しやすいとされる閾値を全てのパラメーターで満たすわけではない。作製した軽量 HEA の中で単相固溶体を形成し最も軽量である $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{V}_{28}$ の元素分析を STEM-EDS により行った。Figure 2-5-4 に $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{V}_{28}$ の元素マップを示すように、Mg、Al、Ti、V がほぼ均一に分布していることが確認された。各元素の濃度は Table 2-5-3 に示す通りである。公称組成と比べ、Mg 及び Al の濃度が高く検出されたが、これは試料組成がずれているのではなく、STEM ホルダーに A5056 合金 (Al-Mg 合金) が用いられていることにより、Mg 及び Al の定量値が実際よりも高く検出されたと推察される。実際に、この STEM 用薄膜試料の元素分析を SEM-EDS により行い、その結果を Table 2-5-3 に示しているが、公称組成と近い組成比であることが確かめられている。 $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{V}_{28}$ は XRD 結果より Ti-V ベース BCC 単相であり、元素分布が STEM の空間分解能でほぼ均一であることが確かめられた。これらの結果から、単相固溶体を形成する軽量 HEA の作製に成功したと言える。

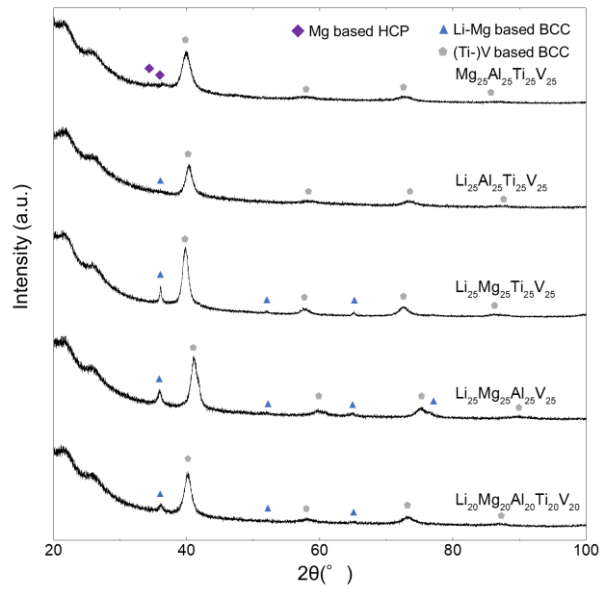


Figure 2-5-1 XRD patterns of $\text{Mg}_{25}\text{Al}_{25}\text{Ti}_{25}\text{V}_{25}$, $\text{Li}_{25}\text{Al}_{25}\text{Ti}_{25}\text{V}_{25}$, $\text{Li}_{25}\text{Mg}_{25}\text{Ti}_{25}\text{V}_{25}$, $\text{Li}_{25}\text{Mg}_{25}\text{Al}_{25}\text{V}_{25}$ and $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{V}_{20}$.

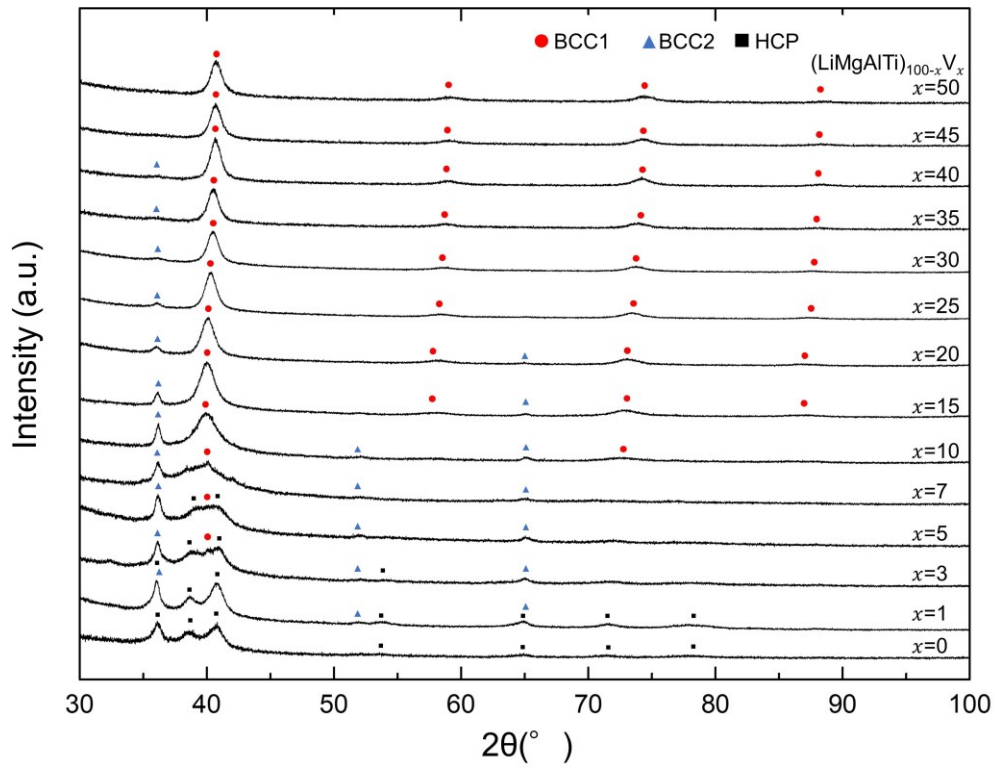


Figure 2-5-2 XRD patterns of $(\text{LiMgAlTi})_{100-x}\text{V}_x$.

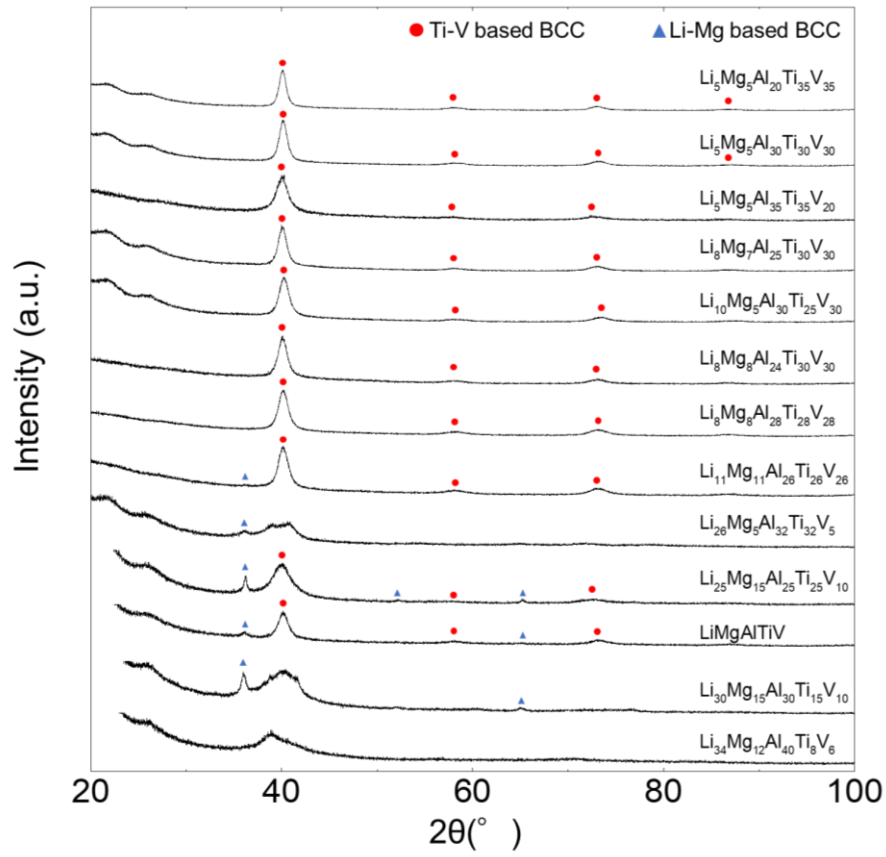


Figure 2-5-3 XRD patterns of the non equiatomic Li-Mg-Al-Ti-V system.

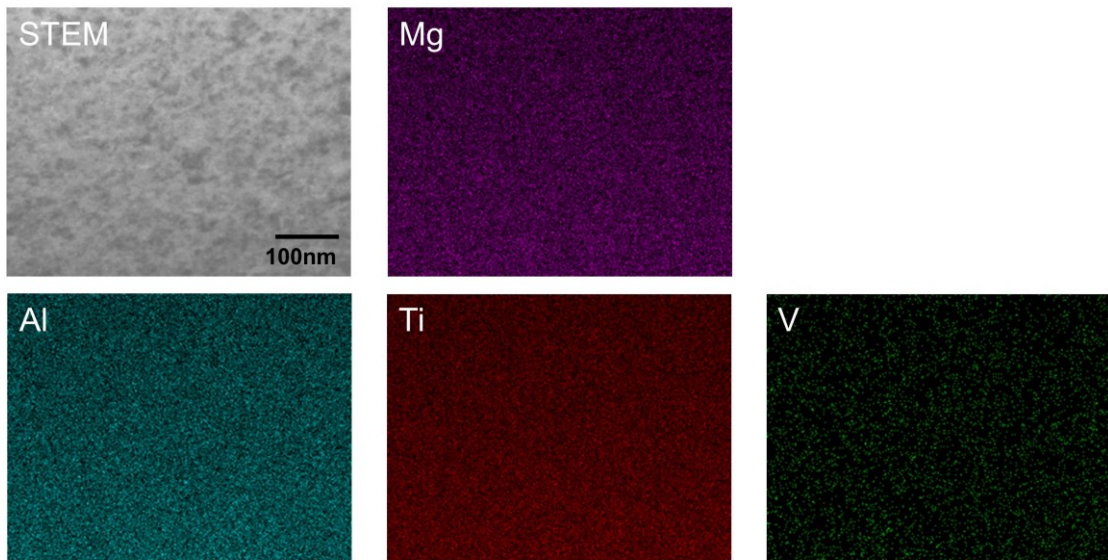


Figure 2-5-4 STEM image and elemental maps of $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{V}_{28}$.

Table 2-5-1 Lattice constant of Ti-V based BCC phase and Li-Mg based BCC phase in $(\text{LiMgAlTi})_{100-x}\text{V}_x$.

x in $(\text{LiMgAlTi})_{100-x}\text{V}_x$.	Ti-V based BCC (Å)	Li-Mg based BCC (Å)
1	-	3.513
3	-	3.509
5	3.188	3.510
7	3.228	3.509
10	3.187	3.510
15	3.178	3.512
20	3.169	3.507
25	3.159	3.514
30	3.147	3.524
35	3.143	3.523
40	3.131	3.508
45	3.127	-
50	3.127	-

Table 2-5-2 Parameters of non-equiatomic Li-Mg-Al-Ti-V lightweight HEAs.

	ΔH_{mix} (kJ/mol)	$\Delta S_{mix}/R$ (kJ/Kmol)	Ω	δ (%)	$\Delta\chi$	VEC	T_m (°C)
Suitable range for solid solution formation[24]	-1~5	-	10<	<4.5	<0.175	-	-
$\text{Li}_5\text{Mg}_5\text{Al}_{20}\text{Ti}_{35}\text{V}_{35}$	-6.4	1.4	3.0	5.71	0.149	3.9	1426
$\text{Li}_5\text{Mg}_5\text{Al}_{30}\text{Ti}_{30}\text{V}_{30}$	-11.0	1.4	1.7	5.43	0.149	3.8	1313
$\text{Li}_5\text{Mg}_5\text{Al}_{35}\text{Ti}_{35}\text{V}_{20}$	-14.3	1.4	1.2	4.84	0.147	3.6	1238
$\text{Li}_8\text{Mg}_7\text{Al}_{25}\text{Ti}_{30}\text{V}_{30}$	-4.9	1.5	3.9	5.81	0.179	3.7	1298
$\text{Li}_{10}\text{Mg}_5\text{Al}_{30}\text{Ti}_{25}\text{V}_{30}$	-5.9	1.4	3.1	5.60	0.194	3.6	1239
$\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{24}\text{Ti}_{30}\text{V}_{30}$	-3.9	1.5	5.0	5.94	0.180	3.7	1298
$\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{V}_{28}$	-5.7	1.5	3.3	5.82	0.181	3.6	1253

Table 2-5-3 Results of elemental analysis on the $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{V}_{28}$ by STEM-EDS and SEM-EDS (at.%).

	Mg	Al	Ti	V
STEM	13.4	37.2	24.4	25.0
SEM	8.0±1.2	26.4±3.0	33.5±2.1	32.2±2.1
Nominal composition	8.7	30.4	30.4	30.4

2-6 MA における軽量 HEA の固溶体形成条件の検討

軽量 HEA を MA により作製する場合における、固溶体形成条件を考察するために、1-2 節にて述べた固溶体形成パラメーター（混合のエンタルピー ΔH_{mix} 、混合のエントロピーと混合のエンタルピーの比 Ω 、原子サイズ差 δ 、電気陰性度差 $\Delta\chi$ ）を整理した。なお、価電子濃度VECは、固溶体形成の可否ではなく、形成される固溶体の結晶構造の傾向を予測する指標であり、FCC 構造の軽量 HEA が極めて少ないため、VEC については、今回は対象としなかった。2-4、5 節にて述べた本研究で作製した軽量 HEA に加え、先行研究で報告されている MA により作製された軽量 HEA [26,31–34,37–46,60]を対象とした。先行研究では MA 後に焼結を行っている軽量 HEA もあるが、条件を統一するため、as-MA における形成相のみを対象とした。Figure 2-6-1 に、横軸に各パラメーターを取った図を示す。縦軸は何らかの数値により並べているのではなく、形成相ごとにまとめ無秩序に並べられている。軽量 HEA において固溶体を形成しやすいと報告されている範囲[24]は黄色で塗りつぶされた範囲である。いずれのパラメーターも、黄色の範囲と固溶体を形成した合金のプロット位置は完全には一致せず、黄色の範囲の外側にも存在した。 ΔH_{mix} では低い値から高い値まで、固溶体を形成しやすいと報告された範囲よりも広い範囲で固溶体を形成しており、特定の範囲内の ΔH_{mix} であれば固溶体が形成されやすいわけではないということがわかる。また、固溶体以外の相においても、 ΔH_{mix} の値によって特定の相が形成しやすいという傾向は観られなかった。 Ω も ΔH_{mix} と同様であり、特定の範囲内の Ω で特定の相が形成されやすいという傾向は観られなかった。 δ においても固溶体は広い範囲で形成されており、特定の範囲内で固溶体形成の可否を判断することは不向きだと考えられる。一方で、固溶体ではないが、 δ が大きい場合にはアモルファス相が形成しやすい傾向にあることがわかる。 $\Delta\chi$ では FCC を形成した $\Delta\chi = 0.33$ のプロットを除き固溶体を形成した合金の $\Delta\chi$ は全て 0.28 以下であり、 $\Delta\chi = 0.18 \sim 0.28$ では固溶体を形成しない相も存在するものの、固溶体を形成する範囲と固溶体以外が形成する範囲の重なりが 4 つのパラメーターの中で最も小さく、 $\Delta\chi$ が 0.28 以下では固溶体を形成しやすい傾向にあることが観られた。また、 $\Delta\chi$ が 0.2 よりも大きい場合には金属間化合物を形成しやすい傾向が観られた。 $\Delta\chi = 0.28$ を境に、この値以下では单相固溶体を形成する可能性が観られることから、 $\Delta\chi < 0.28$ が MA で作製する

軽量 HEA において单相固溶体を得るための必要条件になる可能性がある。これらのことから、MA で軽量 HEA を作製する場合の固溶体形成パラメーターとして、 δ はアモルファスを形成するか否かの閾値として、 $\Delta\chi$ は固溶体を得るための必要条件として有効な可能性が示唆された。また、提案されている範囲外のパラメーターとなる合金組成であっても、MA では固溶体が形成されていることから、MA では固溶体形成条件が溶解法と比べ緩和される可能性が示唆された。本研究の結果に基づくと、 δ 及び $\Delta\chi$ は溶解法で提案されている閾値 $\delta < 4.5\%$ 、 $\Delta\chi < 0.175$ から、MA では $\delta < 12\%$ 、 $\Delta\chi < 0.28$ に緩和されるが予測の精度が落ちることがわかった。また、 ΔH_{mix} 及び Ω は固溶体形成に有効な閾値が溶解法と MA で異なるのではなく、MA では溶解法の場合に比べ固溶体形成の指標としての有効性が低下することがわかった。

平衡状態図上では固溶体をほとんど形成しない非混和 2 元系であっても MA によって固溶体を形成されることが多数報告されている[69–72]。非混和 2 元系の MA メカニズムを参考に MA と溶解法で固溶体形成パラメーターの有効性が異なる原因について考察する。非混和 2 元系の MA での固溶のメカニズムは未だ完全には解明されていないが、微粒子の毛細管圧、MA により生じる高密度転位による応力場、粒界に蓄えられるエンタルピー等が関与し固溶体形成の駆動力になっていると提案されている[73]。つまり、固溶体形成の熱力学を考える際に考慮すべき自由エネルギー変化に寄与する要因が溶解法より多数存在する可能性がある。そのため、ギブスの自由エネルギーに基づいたパラメーターである ΔH_{mix} 及び Ω は MA においては固溶体形成予測の指標としての有効性が低下したと考えられる。一方で、 δ 及び $\Delta\chi$ はギブスの自由エネルギーではなく、Hume-Rothery の法則に基づいているため非平衡状態においても固溶体形成パラメーターとしてある程度機能した可能性が考えられる。

合金の作製方法によって有効となる固溶体形成パラメーターが異なることが示唆された。このことから MA のメカニズムに基づいた、特有の固溶体形成パラメーターがあるのではないかと考えた。既に述べているように、HEA では MA 過程で融点の低い元素から合金化することが報告されている[64]。また、MA のメカニズムは合金の機械的性質に左右され、延性–脆性の組み合わせによって MA メカニズムが異なるという報告もされている[73]。合金元素の融点や機械的性質は溶解法で合金を作製する際には大きな要素とはならないが、MA は固相–固相反応により反応が進行するためこれ

らの要因が関係すると考えられる。機械的性質と融点には相関があり、低融点金属は軟らかく、高融点金属は硬い、という傾向にあるため、ここでは融点に着目し固溶体形成パラメーターとして有効か否か検討をした。式(12)で表わされる融点差 δT_m をパラメーターとした。

$$\delta T_m = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i (1 - \frac{T_i}{\bar{T}})^2} \times 100 \quad (12)$$

ここで、 $\bar{T}$ は重みづけした平均融点($\bar{T} = \sum_{i=1}^n c_i T_i$)である。Figure 2-6-2 に δT_m を横軸にとり、各合金のパラメーターをプロットした図を示す。融点差と MA で作製された軽量 HEA の形成相に顕著な相関は確認されなかった。融点差は MA における固溶体形成パラメーターとして有効ではなかったが、他の要因が有効な固溶体形成パラメーターとなる可能性はある。しかし、より詳細な議論を行うには MA による合金化メカニズムの解明が必要であり、本研究の目的とする範囲を超えるため、その議論は行わない。

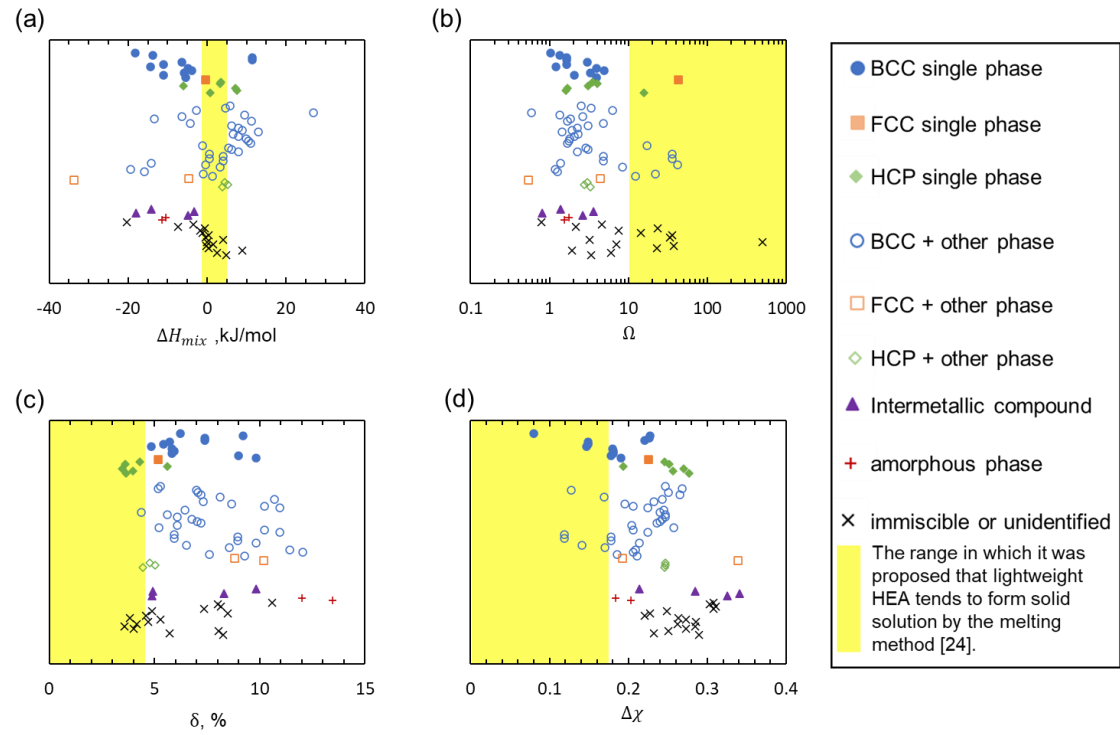


Figure 2-6-1 Plot of the indicators for predicting solid solution formation. Parameters are the lightweight HEAs synthesized by mechanical alloying this study and previous studies [26,31–35,37–46,60,74]. (a) mixing enthalpy ΔH_{mix} , (b) Ω parameter, (c) atomic size difference δ , (d) electronegativity difference $\Delta\chi$.

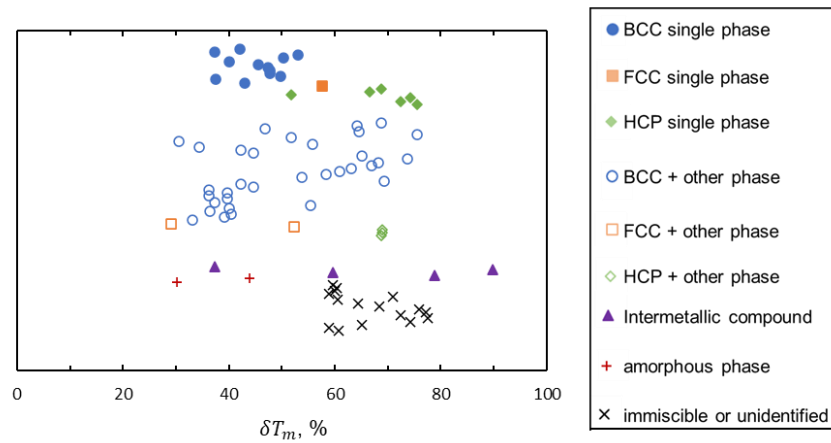


Figure 2-6-2 Plot of the δT_m . Parameters are the lightweight HEAs synthesized by mechanical alloying this study and previous studies [26,31–35,37–46,60,74].

2-7 小括

本章では、水素吸蔵合金に適していると考えられる BCC 構造の軽量 HEA を得るために種々の組成の軽量 HEA を作製した。また、MA における軽量 HEA の固溶体形成パラメーターと溶解法で提案されている固溶体形成パラメーターの有効性について議論した。得られた知見は以下の 3 点である。

1. Li-Mg-Al-Ti 系軽量 HEA は HCP 構造を形成し、第 5 元素 M を加えた 15 種の等原子比 $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}M_{20}$ 軽量 HEA は $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{V}_{20}$ 及び $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Nb}_{20}$ でのみ BCC 固溶体を形成した。
2. MA により作製した Li-Mg-Al-Ti-V 系軽量 HEA は組成制御することによって、STEM レベルで元素分布が均一な BCC 単相構造が得られた。
3. 溶解法と比べ、MA では固溶体形成パラメーターを用いた形成相の予測精度は落ちるが、閾値が緩和され溶解法では固溶体を得られないと考えられる組成であっても固溶体相を得ることができる。MA における軽量 HEA で固溶体を得るために、電気陰性度差 $\Delta\chi < 0.28$ 、原子サイズ差 $\delta < 12$ が必要条件となる可能性が示唆された。

Appendix 水素化物を用いた軽量 HEA 作製方法の検討

MA では金属粉末を出発原料に用いて合金化を行うため、合金元素とする金属の粉末を準備する必要がある。一方で、軽量の金属元素はアルカリ金属元素やアルカリ土類金属元素に多く存在し、これらの元素は活性が高く、バルク体であっても容易に環境中の酸素や水分と反応してしまう。そのため、これらの元素を表面積が大きい粉末として扱うことは容易ではない。軽量 HEA の合金設計をより広範な組成で可能とするために、これらの元素が合金元素の選択肢となることが望ましいと考え、これらの元素を合金元素とするために、水素化物を MA の出発原料とすることを検討した。水素吸蔵 HEA では、水素雰囲気での反応性ミリングにより水素を吸蔵した合金が作製されている[34,38,74]。ミリング雰囲気中の水素を出発原料の水素化物中の水素とすることで、同様の反応性ミリングを実施できるのではないかと考えた。純金属では扱いにくいアルカリ金属元素やアルカリ土類金属元素も水素化物であれば、粉末であっても比較的扱いやすいため、軽量 HEA の構成元素の選択肢を増やす手段の一つになり得ると考えた。

出発原料に金属元素として、Li、Mg、Sc、Ti、V、Y、Zr を、水素化物として、LiH、MgH₂、CaH₂、TiH₂ を用いた。2 元系での試料組成は水素化物を形成した際に水素の過不足が生じないようにした（例：2(LiH)-Ti、2Li-CaH₂、MgH₂-Ti）。水素化物を用いた軽量 HEA は、Li₂₀Mg₂₀Al₂₀Ca₂₀Ti₂₀ (Ca は CaH₂)、Li₁₇Mg₁₇Al₁₇Ca₁₇Sc₁₇Ti₁₇ (Ca は CaH₂) を作製した。ミリングには、遊星型ボールミル装置(FRITSCH P-7 classic line)、SKD11 製ミリングポット、SUJ2 製ボールを合金作製に使用した。ミリング雰囲気は 0.1 MPa Ar とした。ボール対試料の質量比は 96:1 とした。ミリング中の過度な温度上昇を防ぐため、30 min 回転、15 min 停止を 1 セットとして、このサイクルを 40 回繰り返し、合計ミリング時間を 20 h とした。ミリング回転速度は 400 rpm とした。試料の取り扱いには酸素及び水分の影響を可能な限り低減させるため Ar 雰囲気（酸素値 1 ppm 以下、露点 -81 °C 以下）のグローブボックス（美和製作所 DBO-2LNKP-MM01）内で行った。結晶構造解析を XRD（リガク SmartLab (Cu K_{α1})）により行った。XRD 測定はポリイミドフィルムを用いた大気非曝露ホルダーを使用し実施した。SEM-EDS（日本電子 JSM-7200F）による元素分析を行った。SEM-EDS 分析は、グローブボックス内で試料台座にポリイミドフィルムを被せ、予備排気室でポリイミドフィルムを剥がすことで、簡易的で

はあるが、大気非曝露下で実施した。

まず、水素化物と金属元素を MA した際の反応を確かめるため、水素化物—金属の 2 元系（水素を含めると 3 元系）での MA を実施した。Figure A-1 に水素化物—金属の 2 元系の MA 後の XRD 測定結果を示す。これらの XRD プロファイルは形成相によって赤、青、黒の三色で分類した。赤のプロファイルは出発原料の水素化物が MA 後は金属に、出発原料の金属は MA 後に水素化物に成ったものである。青のプロファイルは、MA 後に出発原料の水素化物は水素化物のまま、出発原料の金属は金属のままであったものである。黒のプロファイルは赤と青のどちらでもなかったものである。出発原料の水素化物に CaH_2 を用いた場合、金属元素に Y、Sc を用いると水素が出発原料時点での水素化物から金属に移り、金属元素に Li、Ti、V、Mg を用いると水素化物及び金属は未反応のままであった。出発原料の水素化物に TiH_2 を用いた場合、金属元素に Li を用いると、ミリング後に LiH が形成された。出発原料の水素化物に MgH_2 を用いた場合、金属元素に Sc、Zr、Li、Ti、を用いると、ミリング後にそれぞれ ScH_2 、 LiH 、 TiH_2 が形成された。出発原料の水素化物に LiH を、金属元素に Ti を用いると、ミリング後も LiH と Ti のままであり未反応であった。水素化物と金属の組み合わせによって、水素が水素化物から金属に移る組み合わせと未反応のままの組み合わせが存在することがわかった。この傾向について考察するために水素化物の生成エンタルピーに着目した。Table A-1 に Li、Mg、Ca、Sc、Ti、V、Y、Zr の水素化物生成エンタルピーを示す。各元素の水素化物生成エンタルピーとミリング後の水素化物と金属の組み合わせに着目すると、生成エンタルピーの低い元素が水素化物として存在し、生成エンタルピーの高い元素が金属として存在していることが分かる。次に黒のプロファイルについて考える。 MgH_2 -V では、 MgH_2 と $\text{V}_2\text{H}_{0.96}$ の両方の水素化物が形成されているが、これは両者の生成エンタルピーが -74 、 -81 kJ/mol H_2 と近いために両方の水素化物がミリング後に存在していると考えられる。 TiH_2 -Sc、Zr、V は Ti と各元素は 2 元系で合金を作り易いため、合金化し水素化物を形成した可能性がある。 CaH_2 -Zr では水素化物のピークは同定できなかったが、Ca に帰属される回折ピークが確認されていることから金属 Ca と水素化 Zr が形成されていると考えられる。以上のことから、金属と水素化物のミリングでミリング後に得られるものは基本的に生成エンタルピーの低い元素は水素化物、生成エンタルピーの高い元素は金属として存在するが、合金化しやすい組み合わせの場合はそ

の限りでなく、合金化し水素化物を形成することもあることが明らかになった。Mg と Ti は平衡状態では非混和な元素の組み合わせであるが、MA により合金相を形成し、水素を吸蔵することで合金相は水化物相を形成することが報告されている[72,75,76]。しかし、 $\text{MgH}_2\text{-Ti}$ のミリングでは合金相及び水素化した合金相は確認されず、Mg と TiH_2 のみが確認されている。このことは、水素化物をミリングの出発原料に用いると、金属元素同士の MA では形成される合金相が形成されない可能性を示唆している。

水素化物と金属のミリングによる反応過程を調査するため、 $\text{CaH}_2\text{-Sc}$ に対して 0~20 h のミリングを実施した。各ミリング時間における XRD 測定結果を Figure A-2 に示す。0.5 h のミリングを行った時点で CaH_2 と Sc は反応し Ca と ScH_2 が確認された。1 h のミリング後にはほとんどの CaH_2 と Sc は反応し Ca と ScH_2 が確認され、20 h 後には出発原料である CaH_2 及び Sc に起因する回折ピークは確認されなかった。Ca、 CaH_2 、Sc、 ScH_2 の結晶子サイズは Table A-2 の通りであり、0.5 h 以降では結晶子サイズに顕著な変化は確認されなかった。Figure A-3 に各ミリング時間における元素マップを示す。0.5 h、1 h では Ca と Sc は不均一な元素分布であり、20 h のミリング後には均一な元素分布になっていることが確認された。これらの結果から、水素化物と金属のミリングでは、十分に混ざり合わずとも水素は拡散が可能であり反応は短時間で生じると考えられる。

CaH_2 を出発原料に用いて作製した軽量 HEA の XRD 測定結果を Figure A-4 に示す。 $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ca}_{20}\text{Ti}_{20}$ 、 $\text{Li}_{17}\text{Mg}_{17}\text{Al}_{17}\text{Ca}_{17}\text{Sc}_{17}\text{Ti}_{17}$ とともに合金相及び水素化した合金相の回折ピークは確認されず、合金元素の中で最も水素化物生成エンタルピーの低い CaH_2 、 ScH_2 の存在がそれぞれ確認された。これは 2 元系で確認された生成エンタルピーの低い安定な水素化物がミリング後に存在する傾向と一致している。また、軽金属元素は他元素と平衡状態では合金を形成しにくいいため、水素化物を出発原料に用いた場合に合金相の形成は期待しにくいと考えられる。以上より、本研究では水素吸蔵合金用の軽量 HEA 作製に、水素化物を MA の出発原料として用いなかった。

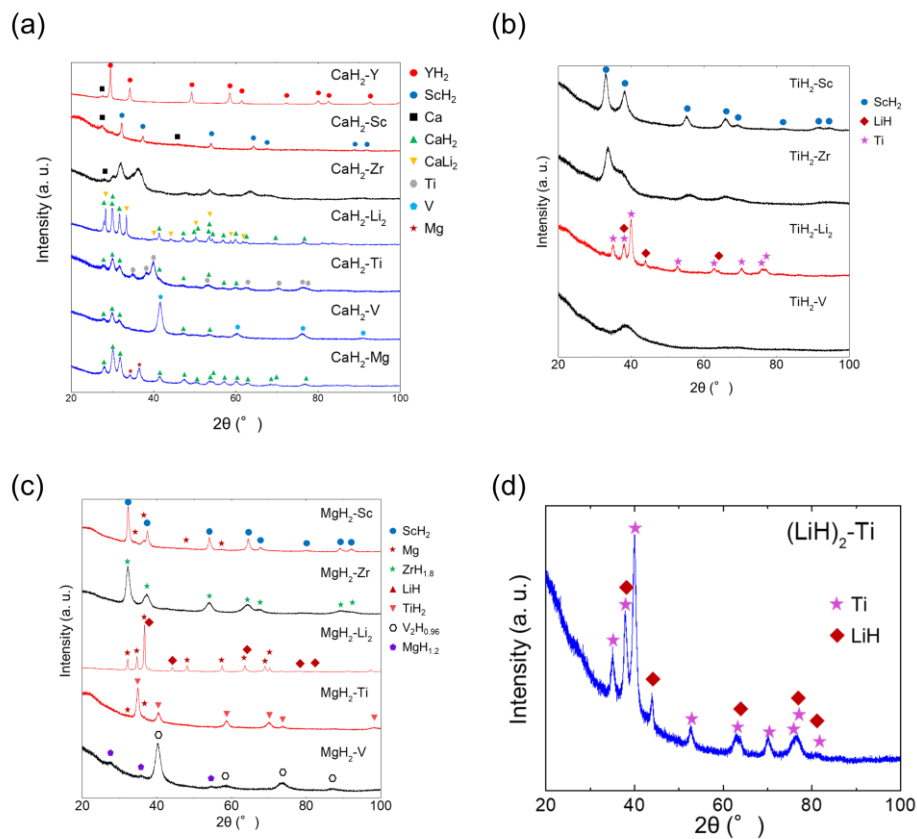


Figure A-1 XRD patterns of hydride and metal. (a) $\text{CaH}_2\text{-}M$ ($M = \text{Y, Sc, Zr, Li, Ti, V, Mg}$). (b) $\text{TiH}_2\text{-}M$ ($M = \text{Sc, Zr, Li, V}$). (c) $\text{MgH}_2\text{-}M$ ($M = \text{Sc, Zr, Li, Ti, V}$). (d) LiH-Ti .

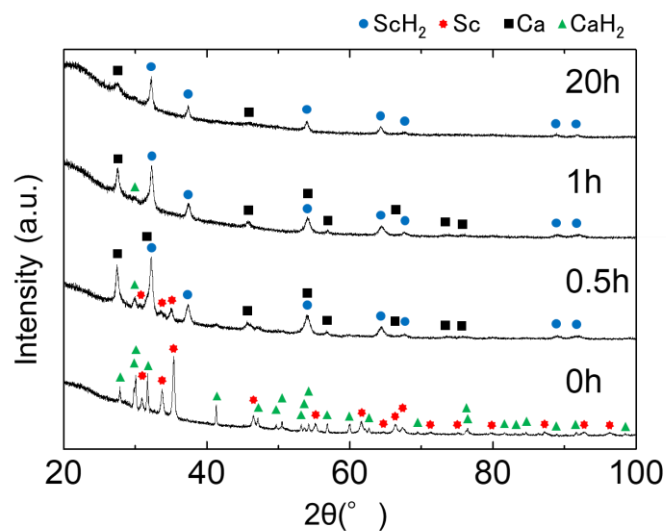


Figure A-2 XRD patterns of $\text{CaH}_2\text{-Sc}$ correspond to each milling time.

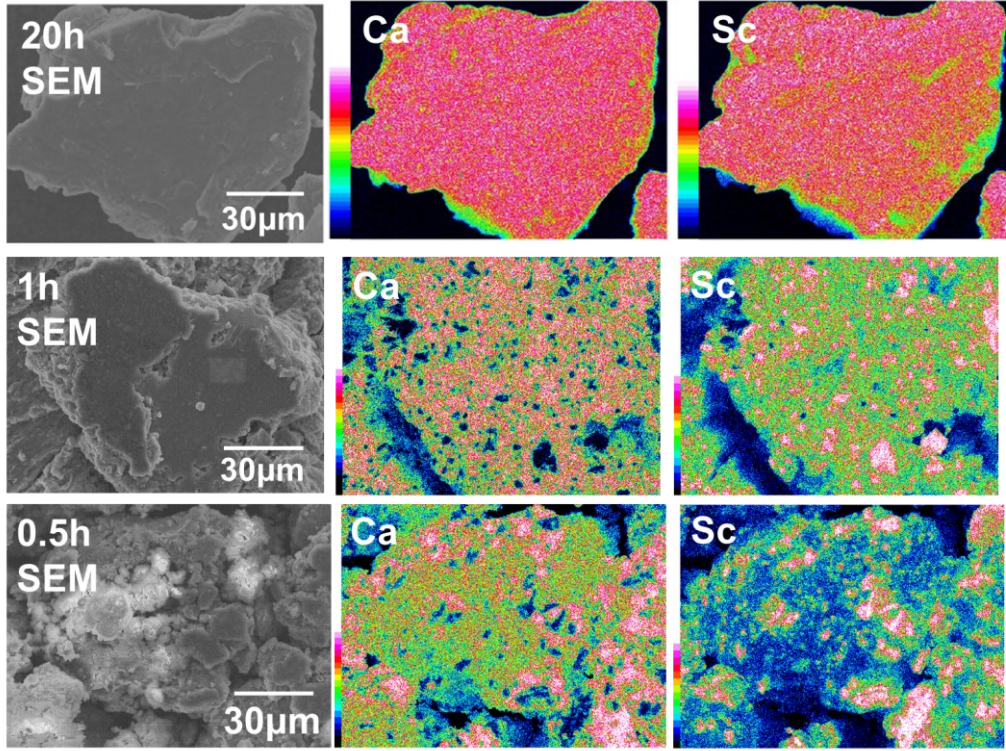


Figure A-3 SEM images and EDS maps of $\text{CaH}_2\text{-Sc}$ correspond to each milling time.

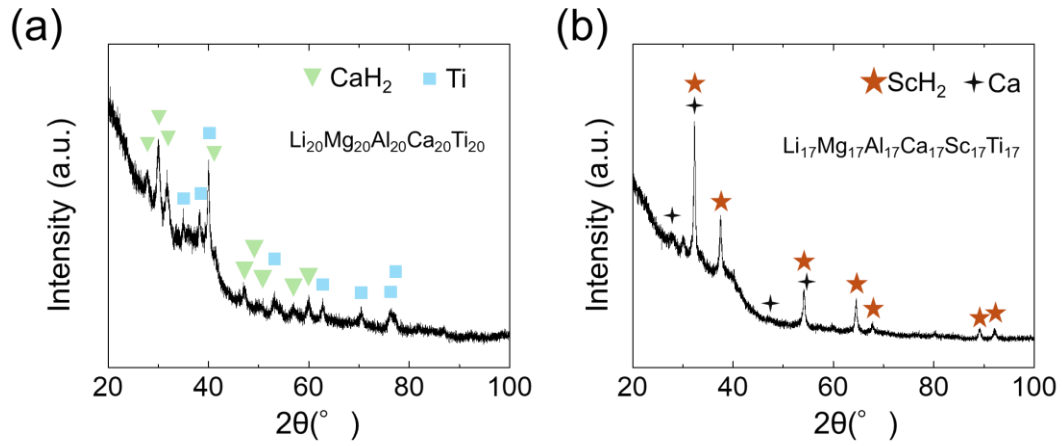


Figure A-4 XRD pattern of lightweight HEAs synthesized from hydride and metal powder. (a) $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ca}_{20}\text{Ti}_{20}$. Ca is hydride (CaH_2). (b) $\text{Li}_{17}\text{Mg}_{17}\text{Al}_{17}\text{Ca}_{17}\text{Sc}_{17}\text{Ti}_{17}$. Ca is hydride (CaH_2).

Table A-1 Formation enthalpy of hydride [77].

	Formation enthalpy kJ/mol H ₂
YH ₂	-226
ScH ₂	-200
ZrH ₂	-188
CaH ₂	-182
LiH	-158
TiH ₂	-130
V ₂ H	-81
MgH ₂	-74
VH ₂	-40

Table A-2 Crystallite size of Ca, CaH₂, Sc and ScH₂. (nm)

Milling time	Ca	CaH ₂	Sc	ScH ₂
20h	13	-	-	20
1h	19	15	-	22
0.5h	20	16	22	20
0h	-	50	27	-

第3章 Li-Mg-Al-Ti-M 系軽量 HEA の水素吸蔵放出特性

3-1 緒言

水素吸蔵合金の重量水素密度を向上させる方針の一つとして軽量 HEA を水素吸蔵合金に用いることが挙げられる。Mg を構成元素に含む水素吸蔵軽量 HEA が研究されているが、さらなる重量水素密度の向上を目指すには、より重量水素密度の高い Li を軽量 HEA の構成元素に含むことが重要だと考えられる。一方で、Li を含んだ軽量 HEA の水素吸蔵特性に関する報告は極めて少なく、Li を含んだ軽量 HEA が水素吸蔵合金として有望な材料となり得るか、その潜在性は解明されていない。特に水素吸蔵に伴う相分離が生じるか否かが問題になるだろう。Li-Mg 合金は、その組成によって Li ベース BCC 相と Mg ベース HCP 相が形成される。Li-Mg 合金は BCC、HCP どちらかの単相であっても水素吸蔵によって LiH、MgH₂ の両方が形成され、単相のままは水素吸蔵しないことが報告されている[63]。この水素吸蔵放出に伴う相分離が、HEA では固溶体相の熱力学的安定性により抑制できる可能性が考えられる。軽量 HEA が水素を吸蔵放出可能であること、水素吸蔵放出に伴う相分離を抑制可能であること、の2点を示すことが、今後の軽量 HEA を用いた水素吸蔵合金開発に必要不可欠だと考える。したがって、本章では、軽量 HEA の水素吸蔵合金としての潜在性を明らかにするために、2章で作製した BCC 構造を有する軽量 HEA の水素吸蔵特性を調査した。

3-2 実験方法

合金作製は MA 法により行った。試料組成は Li₂₀Mg₂₀Al₂₀Ti₂₀V₂₀、Li₈Mg₈Al₂₈Ti₂₈V₂₈、Li₈Mg₈Al₂₈Ti₂₈Nb₂₈、Li₁₆Al₂₈Ti₂₈V₂₈、Mg₁₆Al₂₈Ti₂₈V₂₈である。遊星型ボールミル装置(FRITSCH P-7 classic line)、SKD11 製ミリングポット、SUJ2 製ボールを合金作製に使用した。ミリング雰囲気は 0.1 MPa Ar とした。ボール対試料の質量比は 96:1 とした。ミリング中の過度な温度上昇を防ぐため、30 min 回転、15 min 停止を 1 セットとして、このサイクルを 40 回繰り返し、合計ミリング時間を 20 h とした。ミリング回

転速度は 400 rpm とした。試料の取り扱いには酸素及び水分の影響を可能な限り低減させるため Ar 雰囲気（酸素値 1 ppm 以下、露点 -81°C 以下）のグローブボックス（美和製作所 DBO-2LNKP-MM01）内で行った。

ジーベルツ型装置を用いて圧力—組成—等温線図（PCT）測定を室温、 250°C で、活性化処理を施さず実施した。ジーベルツ型装置を用いて水素吸蔵速度試験を室温、 2 MPa H_2 で、活性化処理を行わずに実施した。試料の水素放出特性を、グローブボックス内に設置している熱重量・示差熱同時分析（TG-DTA、Bruker 2000SA）を用いて評価した。試験条件は昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、He フローとし、Al パンを使用し実施した。また、水素雰囲気での水素放出特性をグローブボックス内に設置している示差走査熱量計（DSC、リガク DSC8230HP）を用いて評価した。

結晶構造解析を XRD（リガク SmartLab (Cu $K_{\alpha 1}$)、RINT-2500V (Cu K_{α})) により行った。XRD 測定はポリイミドフィルムを用いた大気非曝露ホルダーを使用し実施した。

STEM-EDS (FEI Titan3 G2 60-300) による組織観察及び元素分析を行った。STEM 観察は大気非曝露ホルダーを使用し、実施した。STEM 用試料は FIB (日立ハイテク FB-2100) によるピックアップ、FIB-SEM (日本電子 JIB-4600F/HKD) による薄膜化を行い作製した。各 FIB 装置への試料の出し入れは大気非曝露ホルダーを使用し、大気非曝露で実施した。ホルダーへの試料セット及びホルダー間の試料交換はグローブボックス内で実施した。

アトムプローブトモグラフィー (APT) による局所濃度解析を局所アトムプローブ (CAMECA LEAP5000XS) により実施した。分析は 50 K で、レーザーエネルギー 100 pJ 、パルスレート 250 kHz のレーザーパルスモードにより実施された。APT 用の針状試料は FIB-SEM (FEI Helios G4 UX、Helios 5 UX) により as-MA 及び重水素吸蔵後の試料をそれぞれ加工した。針状に加工した試料は真空冷却運搬器 (VCTM) を用いて大気非曝露の状態でアトムプローブ装置に導入された。冷却機能は使用せず搬送は室温で行った。APT は水素を検出することが可能であるが、試料中の水素と装置内の残留水素を区別することができないため、APT に用いる試料は軽水素の代わりに重水素を用いた重水素化試料を使用した。重水素化は室温、 2.5 MPa D_2 、 24 h の条件でジーベルツ型装置を用いて行われた。

^2H 及び ^7Li の化学状態を固体核磁気共鳴 (NMR、Bruker AVANCE600、AVANCE400) により調査した。スペクトルの周波数スケールは ^2H では D_2O を、 ^7Li は LiCl を 0 ppm の基準として調整した。NMR では試料中の水素と環境中の水素を区別することができないため、NMR 測定には軽水素の代わりに重水素を吸蔵させた試料を用いた。

3-3 $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{V}_{20}$ の水素吸蔵放出特性

Ti-V ベース BCC 相と Li-Mg ベース BCC 相を有する $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{V}_{20}$ の水素吸蔵特性を調査した。Figure 3-3-1 に室温で実施した $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{V}_{20}$ の PCT 測定結果を示す。 $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{V}_{20}$ は室温で $\text{H}/\text{M} = 0.64$ (2.0 wt.% H_2) の水素を吸蔵したが、ほとんど水素を放出しなかった。Figure 3-3-2 に PCT 測定後の $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{V}_{20}$ の XRD 測定結果を示す。PCT 測定では水素がほとんど放出されていないため、PCT 測定後の試料は水素を吸蔵した状態に対応する。2-4、2-5 節で述べたように、as-MA の $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{V}_{20}$ は Ti-V ベース BCC 相と Li-Mg ベース BCC 相から構成されるが、PCT 測定後には Ti-V ベース BCC 相と MgH_2 相が確認された。水素吸蔵後の Ti-V ベース BCC 相の格子定数は $a = 3.237 \text{ \AA}$ であり、水素吸蔵前と比べ約 $0.07 \text{ \AA}$ の格子膨張が確認された。このことから、 $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{V}_{20}$ は Ti-V ベース BCC 相への水素固溶及び MgH_2 の形成により水素を吸蔵する可能性が示唆された。

Figure 3-3-3 に 250°C で実施した $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{V}_{20}$ の PCT 測定結果を示す。 $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{V}_{20}$ は最終的に $\text{H}/\text{M} = 0.74$ 、重量水素密度では 2.3 wt.% H_2 の水素を吸蔵した。水素吸蔵過程において、 $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{V}_{20}$ は $0.04 \sim 0.10 \text{ MPa}$ でプラトー圧を示し、そのプラトー幅は $\text{H}/\text{M} = 0.37$ であった。放出過程では、 $0.02 \sim 0.03 \text{ MPa}$ でプラトー圧が確認され、そのプラトー幅は $\text{H}/\text{M} = 0.23$ であった。また、 $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{V}_{20}$ は 250°C では水素を放出しきらずに約 $\text{H}/\text{M} = 0.4$ の水素が PCT 測定後に残存していることがわかった。Figure 3-3-4 に PCT 測定前後の $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{V}_{20}$ の XRD 測定結果を示す。PCT 測定前は Ti-V ベース BCC 相と Li-Mg ベース BCC 相が確認されたが、PCT 測定後には Li-Mg ベース BCC 相は確認されず、Ti-V ベース BCC 相と Mg ベース HCP 相が確認さ

れた。

250 °Cで実施した PCT 測定において、 $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{V}_{20}$ は水素放出過程で 0.02 ~0.03 MPa のプラトー圧を示したが、これはボールミル処理を施された純 Mg の水素放出プラトー圧とかなり近い値である[78]。BCC 相の Li-Mg 合金、AZ31 に 15wt.%の Li を添加した BCC 構造の合金は水素吸蔵に伴い MgH_2 が形成されることが報告されている[62,63]。これらのことから、水素吸蔵により $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{V}_{20}$ 中の Mg が MgH_2 を形成し、水素放出過程で MgH_2 が水素を放出したため、PCT 測定後の XRD では Li-Mg 相ではなく Mg 相が確認されたと考えられる。また、 $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{V}_{20}$ 中の Mg がすべて MgH_2 を形成した場合、 $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{V}_{20}$ の H/M は 0.4 となる。この H/M は $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{V}_{20}$ のプラトーフ幅 $\text{H/M}=0.37$ と近い値であることから、 $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{V}_{20}$ 中の大部分の Mg は MgH_2 を形成し、 $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{V}_{20}$ で確認されたプラトー領域は MgH_2 の形成に起因している可能性が示唆された。PCT 後に確認された Mg 相と純 Mg の格子定数はそれぞれ、 $a = 3.209 \text{ \AA}$ 、 $c = 5.211 \text{ \AA}$ 及び $a = 3.214 \text{ \AA}$ 、 $c = 5.219 \text{ \AA}$ であり、純 Mg に比べ格子定数が小さいことが確認された。Li と Mg の原子半径はそれぞれ、152 pm、160 pm であり、Li の原子半径の方が小さい。また、Mg-Li 合金で Li 量が少ない場合に形成される水素化物が MgH_2 のみである[63]。したがって、PCT 測定後に確認された Mg ベース HCP 相は純 Mg ではなく、少量の Li を含んだ Mg 相であることが示唆される。Li-Mg ベース BCC 相は水素吸蔵によって Mg ベース HCP 相への相分離が生じた一方で、Ti-V ベース BCC 相は PCT 測定後にもその存在が確認された。PCT 測定前後の格子定数はそれぞれ、 $a = 3.175 \text{ \AA}$ 及び $a = 3.204 \text{ \AA}$ であり、PCT 測定後に格子が膨張していることが確認された。PCT 測定後の $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{V}_{20}$ には $\text{H/M}=0.38$ の水素が残存しているため、水素が Ti-V ベース BCC 相に固溶し吸蔵されたことで、格子が膨張したと考えられる。格子の膨張が全て水素の存在に起因すると仮定すると、その水素量は $\text{H/M} = 0.14 \sim 0.23$ になる。水素原子が T-site を占める場合は 1 水素原子当たり $2.9 \pm 0.3 \text{ \AA}^3$ 、O-site を占める場合は $2.2 \pm 0.3 \text{ \AA}^3$ の体積膨張が生じることが知られており[79]、これを基に $\text{H/M}=0.14 \sim 0.23$ は計算された。格子膨張から計算された水素量 $\text{H/M}=0.14 \sim 0.23$ と PCT 測定後の $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{V}_{20}$ の水素量 $\text{H/M} = 0.38$ には解離が観られたことから、Ti-V ベース BCC 相以外にも PCT 測定後に水素を吸蔵した状態の相が存在する可能性が考えられる。PCT 測定前に確認された Li-Mg ベース BCC 相が PCT 測定後に

Mg は Mg ベース HCP 相として確認されたが Li の存在は確認されていない。仮に、水素吸蔵に伴い $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{V}_{20}$ 中の Li が LiH を形成すると、Li の水素放出には 5×10^{-3} MPa で 710 °C と高温が必要であるため[80]、PCT 測定温度の 250 °C では水素を放出しないと予測される。全ての Li が LiH を形成した場合、 $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{V}_{20}$ の H/M では 0.2 に相当する。したがって、LiH の水素量 ($\text{H/M} \leq 0.2$) と Ti-V ベース BCC 相の格子膨張による水素量 ($\text{H/M} = 0.14 \sim 0.23$) を合わせると、PCT 後の試料に残存している水素量 ($\text{H/M} = 0.38$) と近い値となる。Li は原子散乱因子が小さいため、XRD では LiH の存在が確認できなかった可能性がある。以上のことより、 $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{V}_{20}$ は Ti-V ベース BCC 相への水素固溶、 MgH_2 及び LiH の形成によって水素を吸蔵すると考えられる。

以上より、 $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{V}_{20}$ は水素の吸蔵放出が可能であり、室温で $\text{H/M} = 0.64$ (2.0 wt.% H_2)、250 °C では $\text{H/M} = 0.74$ (2.3 wt.% H_2) の水素を吸蔵し、250 °C での吸蔵と放出のプラトー圧はそれぞれ 0.04 ~ 0.10 MPa、0.02 ~ 0.03 MPa であることがわかった。一方で、 $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{V}_{20}$ の水素吸蔵は Ti-V ベース BCC 相への水素固溶、 MgH_2 及び LiH の形成に起因し、Li-Mg ベース BCC 相が水素吸蔵放出に伴い相分離が生じてしまうことが明らかとなった。

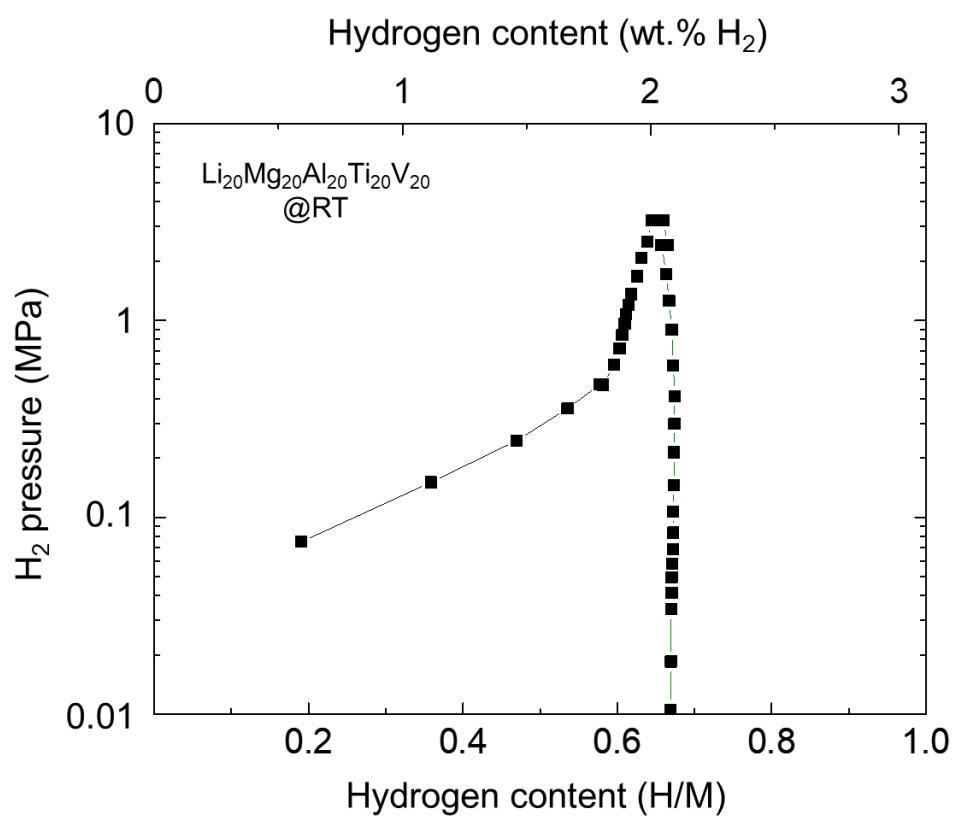


Figure 3-3-1 PCT curve of Li₂₀Mg₂₀Al₂₀Ti₂₀V₂₀ at RT.

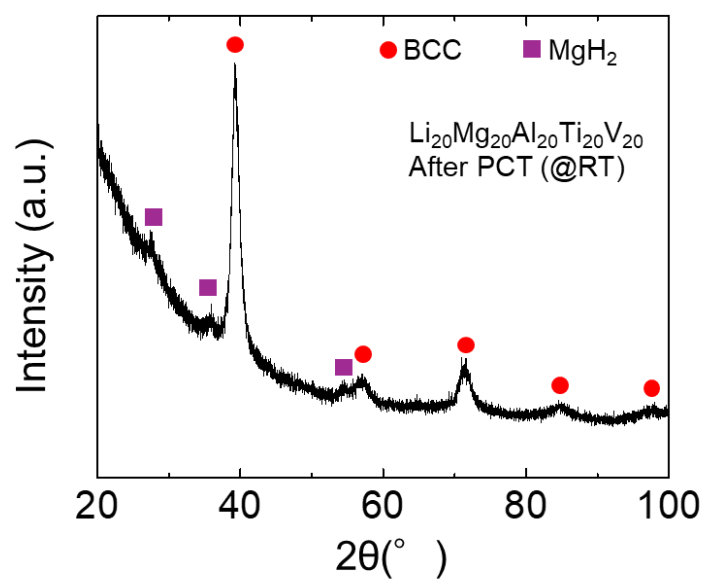


Figure 3-3-2 XRD pattern of Li₂₀Mg₂₀Al₂₀Ti₂₀V₂₀ after PCT measurement at RT.

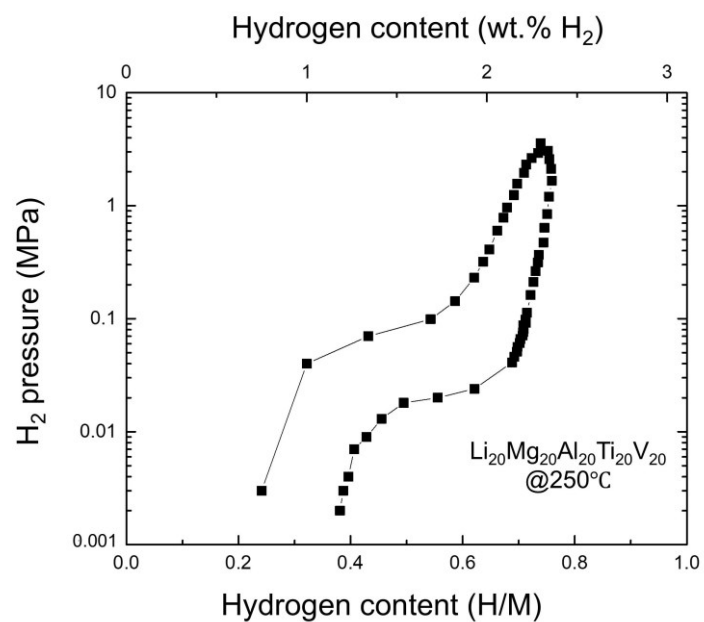


Figure 3-3-3 PCT curve of Li₂₀Mg₂₀Al₂₀Ti₂₀V₂₀ at 250 °C.

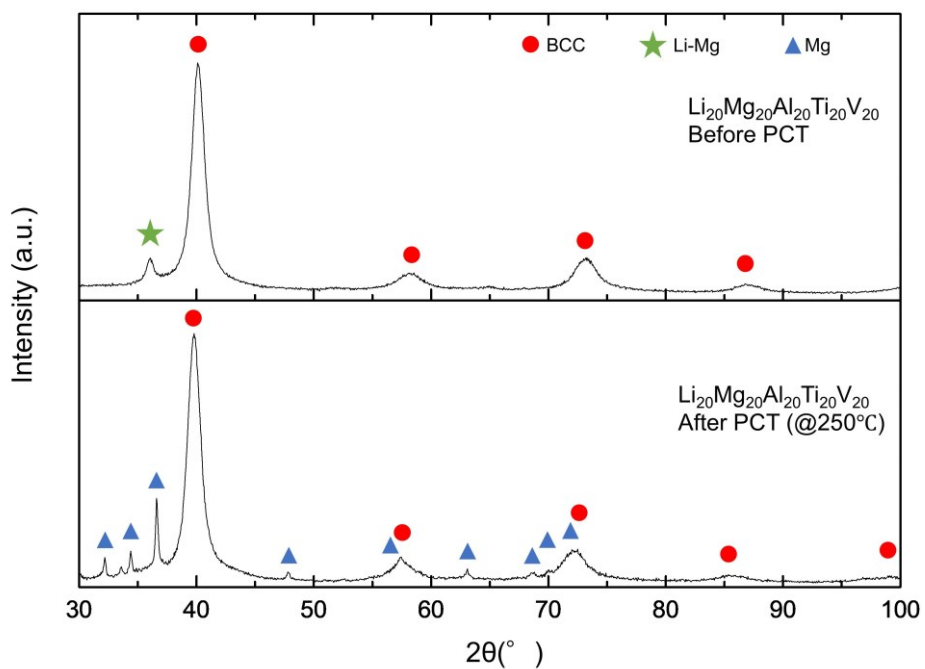


Figure 3-3-4 XRD patterns of Li₂₀Mg₂₀Al₂₀Ti₂₀V₂₀ before and after PCT measurement at 250 °C.

3-4 $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{V}_{28}$ の水素吸蔵放出特性

$\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{V}_{20}$ の Li-Mg ベース BCC 相は水素吸蔵放出に伴い相分離が生じた。一方で、Ti-V ベース BCC 相は水素吸蔵放出に伴う相分離が生じないことが、3-3 節で明らかとなった。そこで、相分離せずに水素吸蔵放出が可能な軽量 HEA を目指し、Ti-V ベース BCC 相に着目し、2-5 節で Ti-V ベース BCC 単相であることが確認されている $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{V}_{28}$ の水素吸蔵放出特性を調査した。

$\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{V}_{28}$ の PCT 測定は、室温及び 250 °C で実施した。Figure 3-4-1 (a) に $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{V}_{28}$ の室温での PCT 測定結果を示す。 $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{V}_{28}$ は室温で水素を吸蔵し、その最大水素吸蔵量は $\text{H/M} = 0.43$ (1.1 wt.% H_2) であった。一方、室温では水素はほとんど放出されなかった。また、プラトー領域は吸蔵過程、放出過程のどちらにも確認されなかった。Figure 3-4-2 (a) に室温での PCT 測定前後の $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{V}_{28}$ の XRD 測定結果を示す。PCT 測定前後ともに $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{V}_{28}$ は BCC 相のみが確認された。PCT 測定後の BCC 相の回折ピークは PCT 測定前と比べ、低角度側にシフトし、格子定数が $a = 3.177 \text{ \AA}$ から $a = 3.204 \text{ \AA}$ に膨張していることが確認された。PCT 測定でプラトー領域が確認されなかったこと、水素吸蔵後に BCC 相の格子が膨張していることから、 $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{V}_{28}$ は BCC 相への水素固溶により水素を吸蔵していると考えられる。

Figure 3-4-1 (b) に $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{V}_{28}$ の 250 °C での PCT 測定結果を示す。 $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{V}_{28}$ は 250 °C で $\text{H/M} = 1.14$ (3.0 wt.% H_2) の水素を吸蔵した。室温での PCT 測定と同様に、250 °C での PCT 測定においても明確なプラトー領域は吸蔵、放出のどちらからも確認されなかった。室温での PCT 測定では水素は放出されなかったが、250 °C では、 $\text{H/M} = 0.80$ (2.1 wt.% H_2) の水素放出が確認された。Figure 3-4-2 (b) に示すように、 $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{V}_{28}$ の 250 °C での PCT 測定前後ともに BCC 相のみが確認された。PCT 測定で吸蔵した水素が全て放出されたわけではないため、PCT 測定前と比べると回折ピークは低角度側にシフトしており、格子定数が $a = 3.175 \text{ \AA}$ から $a = 3.196 \text{ \AA}$ に膨張していることが確認された。これらの結果から、250 °C においても $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{V}_{28}$ は BCC 相への水素固溶により水素を吸蔵すると考えられる。

$\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{V}_{28}$ の PCT 測定後の状態は、室温は水素吸蔵後、250 °C は水素放出後にそれぞれ相当する。いずれの状態でも XRD では格子定数の異なる BCC 相のみ

が確認され、他の相の存在は確認されなかった。これは、 $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{V}_{28}$ が明確な相分離することなく、水素の吸蔵放出が可能であることを示唆している。

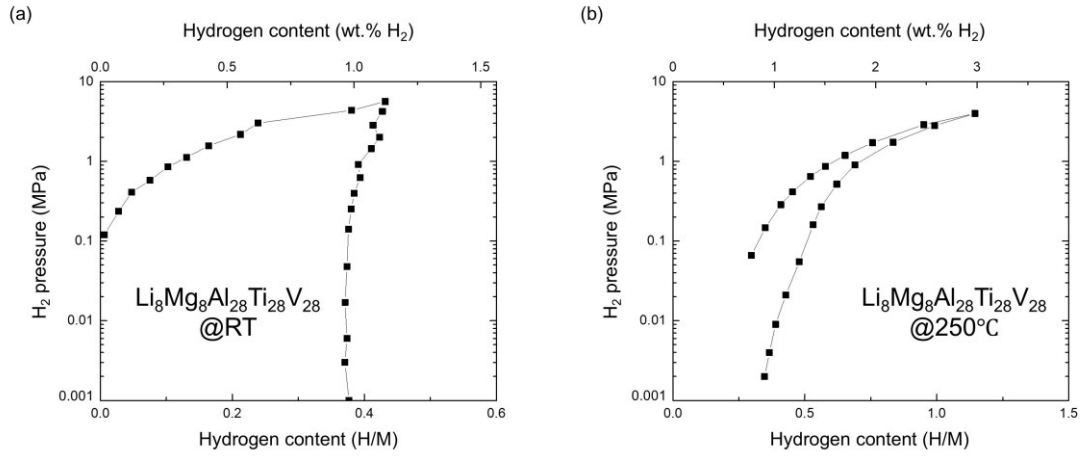


Figure 3-4-1 Initial PCT curves of $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{V}_{28}$ (a) at room temperature (b) at 250 °C.

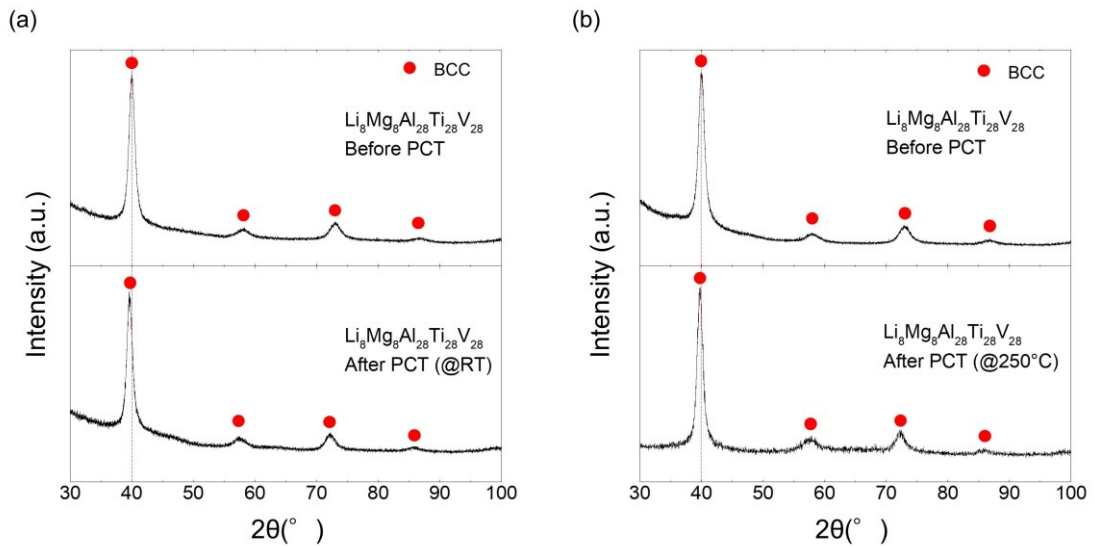


Figure 3-4-2 XRD patterns of $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{V}_{28}$ before and after PCT measurement (a) at room temperature (b) at 250 °C.

3-5 $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ の水素吸蔵放出特性

3-4 節で $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{V}_{28}$ は明確な相分離なく水素の吸蔵放出が可能なことが示唆されたが、その水素吸蔵量は高くはなく、今後軽量 HEA の水素吸蔵量をさらに向上させる必要があると考えられる。HEA では水素吸蔵量を向上させるために、合金設計に用いるパラメーターが様々に提案されている。VEC が低いほど水素吸蔵量が高くなるという報告がある[81]一方で、同じ VEC の合金であっても異なる水素吸蔵量を示したことが報告されている[82]。また、水素吸蔵合金では格子定数が大きいほど水素原子が間隙に入り込みやすく水素吸蔵量が高くなると考えられているが、Ti-V-Cr-Nb-Mo 系 HEA では格子定数が小さい合金ほど水素吸蔵量が高くなっており、これは Mo の水素親和性が低いいためこのような結果になったのではないかと考察されている[82]。このように、HEA における水素吸蔵量向上に有効なパラメーターは提案されているものの、未だどの要因が支配的なのかは解明されていない。そのため、古典的ではあるが、本研究では水素親和性の高い元素による元素置換による水素吸蔵量の向上を試みた。2-4 節で述べたように、Li-Mg-Al-Ti-Nb 系は Li-Mg-Al-Ti-V 系と同様に Ti-Nb ベース BCC 相と Li-Mg ベース BCC 相から構成される。 $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{V}_{28}$ で Ti-V ベース BCC 単相が得られたことに加え、第 2 章で見出した軽量 HEA で単相固溶体を形成する必要条件電気陰性度差 $\Delta\chi < 0.26$ 、原子サイズ差 $\delta < 12$ を $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ ($\Delta\chi : 0.16$, $\delta : 3.3$) は満たすことから、 $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ において Ti-Nb ベース BCC 単相が得られると期待できる。そこで、本節では、軽量 HEA の元素置換による水素吸蔵量向上が可能か否かを明らかにするため、V をより水素との親和性が高い Nb で置換した $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ を作製し、その構成相を評価し水素吸蔵特性を調査した。

Figure 3-5-1 の上段に示すように、as-MA の $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ は BCC 単相構造を示し、その格子定数は $a = 3.271 \text{ \AA}$ であった。 $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{V}_{28}$ の格子定数とくらべると $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ の格子定数の方が大きい、これは原子半径が V は 132 pm であるのに対し、Nb は 143 pm と大きいことに起因すると考えられる。STEM-EDS により取得した元素マップを Figure 3-5-2 に示す。Mg、Al、Ti、Nb の各元素がほぼ均一に分布していることが確かめられた。汎用 EDS であるため Li を検出することはできなかったが、他元素の濃度が顕著に低下している領域が確認されなかったことから、Li も均一に分

布していると考えられる。各元素の濃度は Table 3-5-1 の通りであり、ほぼ公称組成の通りであることが確かめられた。以上の結果から、 $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ は元素分布が均一な BCC 単相合金であることが確かめられた。

室温で実施した PCT 測定の結果を Figure 3-5-3 に示す。 $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ は室温で $\text{H/M} = 0.68$ (1.4 wt.% H_2) の水素を吸蔵したが、ほとんど水素を放出しなかった。また、PCT 曲線からプラトー領域は確認されなかった。Figure 3-5-1 の下段に示した XRD 測定結果から、PCT 測定後の $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ は BCC 相のみが存在することが確認された。PCT 測定前の BCC 相と比べ、PCT 測定後の BCC 相に起因する回折ピークは低角度側へのピークシフトが観られ、その格子定数は $a = 3.348 \text{ \AA}$ に膨張していることが確認された。これらの結果から、 $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ は明確な相分離を生じることなく、BCC 相への水素固溶により水素を吸蔵することが示唆された。

$\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ は $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{V}_{28}$ と同様に、プラトー領域を示さずに室温で水素を BCC 相への固溶によって吸蔵するが、ほとんど放出せず、似た水素吸蔵特性を示した。一方で、V を Nb に元素置換することで室温での水素吸蔵量は、 $\text{H/M} = 0.43$ (1.1 wt.% H_2) から $\text{H/M} = 0.68$ (1.4 wt.% H_2) に向上した。これは、V と Nb の水素親和性の違いによるものと考えられ、軽量 HEA における元素置換による水素吸蔵量の向上が可能であることを示唆する。 $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ 及び $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{V}_{28}$ の密度はそれぞれ 4.5 g/cm^3 、 3.8 g/cm^3 と $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ の方が高密度であるが、V から Nb への元素置換により重量水素密度も向上していることが確認された。しかしながら、軽量 HEA の最終的に目指す重量水素密度 5.5 wt.% H_2 には及ばなかったため、さらなる重量水素密度の向上は必要である。BCC 系の水素吸蔵合金では Al 含有量の増加に伴い水素吸蔵量が低下するという報告があり [83–85]、本研究で作製した $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{V}_{28}$ 、 $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ の H/M が低い理由の一つとして高い Al 量が考えられる。 $\text{Ti}_{20}\text{V}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Hf}_{20}$ では $\text{H/M} = 2.4$ の水素を吸蔵したことが報告されている [51] が、仮に $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ が $\text{H/M} = 2.4$ を達成した場合、その重量水素密度は 6 wt.% H_2 を超える。軽量 HEA は元素置換による水素吸蔵量の向上が可能であることが示され、組成制御により目標とされている重量水素密度を達成する可能性を秘めているといえるだろう。

$\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{V}_{28}$ と比べ高い水素吸蔵量を示した $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ の水素吸蔵

放出特性についてより詳細に調査した。室温、2 MPa H₂ 雰囲気で行った Li₈Mg₈Al₂₈Ti₂₈Nb₂₈ の水素吸蔵速度試験の結果を Figure 3-5-4 に示す。Li₈Mg₈Al₂₈Ti₂₈Nb₂₈ は最終的に H/M = 0.65 と PCT 測定とほぼ同量の水素を吸蔵したが、吸蔵量が飽和するまでに 10 時間以上を要し、Li₂₅Mg₂₅Ti₂₅V₂₅、Li₂₀Mg₂₀Ti₂₀V₂₀Fe₂₀ で報告されている Li を含む軽量 HEA よりも Li₈Mg₈Al₂₈Ti₂₈Nb₂₈ の吸蔵速度の方が遅かった[86]。活性化処理を行っていない第 1 サイクルでの結果であるが、水素吸蔵曲線には明確な潜伏時間は確認されなかった。これは、試料が MA により作製されていることに起因すると考えられる。水素吸蔵後の Li₈Mg₈Al₂₈Ti₂₈Nb₂₈ の元素分布を STEM-EDS により行った。その結果を Figure 3-5-5 に示す。as-MA と同様に、Mg、Al、Ti、Nb の元素分布が均一であることが確かめられ、電子線回折パターンからは BCC 相のみが確認された。このことから、Li₈Mg₈Al₂₈Ti₂₈Nb₂₈ は水素吸蔵後も元素分布が均一な BCC 相であることが示唆された。

Li₈Mg₈Al₂₈Ti₂₈Nb₂₈ の水素放出特性を TG-DTA により評価した。水素吸蔵速度試験を実施した試料の TG-DTA 結果を Figure 3-5-6 に示す。Li₈Mg₈Al₂₈Ti₂₈Nb₂₈ は 500 °C の昇温により H/M = 0.59 (1.2 wt.%H₂) の水素を放出した。Li₈Mg₈Al₂₈Ti₂₈Nb₂₈ は吸蔵した水素のほとんどを 500 °C までの昇温により放出することがわかった。報告されている軽量 HEA の水素放出温度は 200~400 °C のものがほとんどであり[34,38,55-58,60,86]、Li₈Mg₈Al₂₈Ti₂₈Nb₂₈ の水素放出温度はこれらの合金と大きくは変わらなかった。Li₈Mg₈Al₂₈Ti₂₈Nb₂₈ の水素放出は 100 °C 付近から 300 °C 付近までの約 H/M = 0.14、及び 300 °C 付近から 500 °C までの約 H/M = 0.46 の 2 段階であることがわかった。詳細については 3-6 節で述べるが、この 2 段階の水素放出の原因の特定には至れなかった。Figure 3-5-7 に as-MA、水素吸蔵後、水素放出後 (TG 後) の Li₈Mg₈Al₂₈Ti₂₈Nb₂₈ の XRD 測定結果を示す。いずれの XRD プロファイルも BCC 相に起因する回折ピークのみが確認されたことから、Li₈Mg₈Al₂₈Ti₂₈Nb₂₈ は明確な相分離することなく水素の吸蔵放出を行う可能性が示唆された。各状態での格子定数はそれぞれ $a = 3.266$ 、 3.341 、 3.254 Å であり、水素の吸蔵による格子膨張、水素の放出による格子収縮が確認された。一方で、as-MA の格子定数よりも水素放出後の格子定数の方が小さくなっていた。この理由の一つとして、BCC 相の化学組成が水素放出によって変化した可能性が考えられる。MA により等原子組成比の Al₃₃Ti₃₃Nb₃₃ を作製したところ、その格子定数は $a = 3.254$ Å と水素放出後の Li₈Mg₈Al₂₈Ti₂₈Nb₂₈ とかなり近い格子定数であり、Al、Ti、Nb の原子半径は 143~146

pm であるのに対し、Li 及び Mg の原子半径は 152 pm 以上あるため、 $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ の BCC 相から Li、Mg 濃度が減少すると格子定数も減少すると考えられる。

STEM-EDS により取得した水素放出後の $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ の元素マップを Figure 3-5-8 に示す。元素分布が均一であった as-MA、水素吸蔵後とは異なり、水素放出後の元素分布は不均一であった。Mg が濃化し、Al、Ti、Nb の濃度が低い領域の存在が確認された。また、Mg も含め 4 元素の濃度が低く、高角度環状暗視野 (HAADF) 像で暗いコントラストの領域が存在することから、Li も Mg と同様に濃化している可能性が示唆された。 $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ では水素放出のために 500 °C まで昇温しているため、この Li 及び Mg の濃化が水素放出によるものか、熱によるものかは不明である。そこで、水素を吸蔵させずに 500 °C に昇温した $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ の STEM-EDS 分析を行った。その結果を Figure 3-5-9 に示す。水素の吸蔵放出をせずに 500 °C に昇温した $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ においても、元素分布が不均一であることが確認された。このことから、水素放出後に生じた $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ の Li、Mg の濃化は水素放出だけでなく、熱の影響も受け生じたことが明らかになった。

$\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ は水素を 2 段階で放出するが、500 °C まで昇温すると、Li、Mg が濃化することがここまでの実験から明らかになった。そこで 2 段階の水素放出のうち、低温側の水素放出に着目し、水素吸蔵放出のサイクル特性を調査した。ジーベルツ型装置を用いて室温、2 MPa H_2 雰囲気での水素化、真空排気しつつ昇温速度 5 °C/min で 250 °C への昇温を繰り返し行うことで、高温側の水素を可能な限り放出させずに、低温側の水素吸蔵放出のサイクル特性を評価した。Figure 3-5-10 に各サイクルでの水素吸蔵曲線を、Figure 3-5-11 に TG による各サイクルでの水素放出挙動を示す。1st サイクルでの水素吸蔵曲線には、水素放出時の低温側だけでなく高温側も水素吸蔵に寄与しているため、2 サイクル目以降の水素吸蔵量と比べ、高い吸蔵量を示している。2nd サイクルでは、水素吸蔵は低温側のみとなるため減少した。水素放出は 2nd サイクルでも低温側での水素放出が確認された。水素吸蔵量、水素放出量ともに僅かに減少したが、3rd サイクルでも低温側の水素吸蔵及び放出が確認された。一方で、4th、5th サイクルでは吸蔵量は 3rd サイクルと比べて減少し、低温での水素放出は確認されなかった。このことから、 $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ の低温側での水素吸蔵放出の可逆性は 3 サイクル程度で失われることが示唆された。Figure 3-5-12 に各サイクルでの水素吸蔵前後での XRD 測定結

果を示す。(110)付近を拡大した XRD プロファイルから、いずれのサイクルにおいても水素吸蔵に伴う低角度側へのピークシフトが確認された。各サイクルにおいて、格子定数から求めた H/M、水素吸蔵曲線から求めた H/M は Table 3-5-2 の通りであり、それぞれから求めた H/M の差異は大きくはなかった。TG では低温側の水素放出が確認されなかった 4th、5th サイクルであるが、水素吸蔵曲線、XRD 測定結果のいずれもが水素を吸蔵していることを示していることから、低温側と高温側での水素放出を完全には分離できていなかったことが分かった。水素吸蔵合金では水素吸蔵放出を繰り返し行うことで相分離等が生じ、サイクル特性が失われることが一般的であるが、 $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ は 1st～5th サイクルのいずれにおいても BCC 相以外の相は XRD 測定結果からは確認されていない。また、5th サイクル後の $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ の元素分布はほぼ均一であることが、Figure 3-5-13 に示すように STEM-EDS 観察から確かめられており、サイクル特性が失われた原因は明らかにはならなかった。一方で、室温での水素吸蔵と 250 °C までの昇温による水素放出を 5 回繰り返し行った後でも、元素分布が均一であることは、 $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ は低温であれば、明確な相分離することなく水素を放出することが可能なことを示唆した。

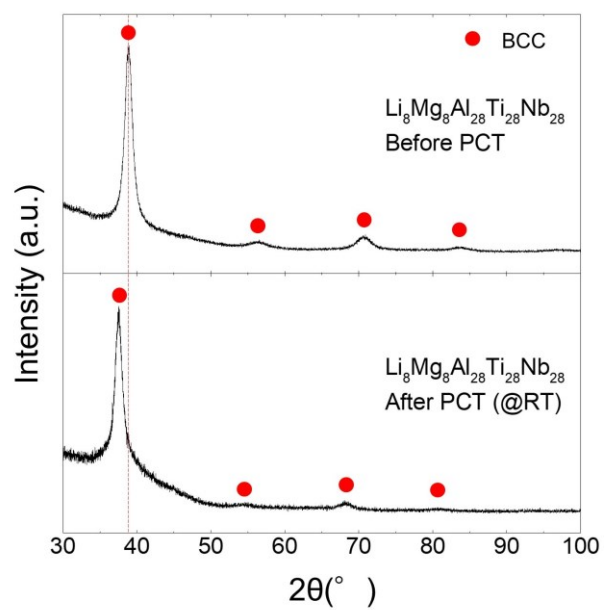


Figure 3-5-1 XRD patterns before and after PCT measurement of $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ at room temperature.

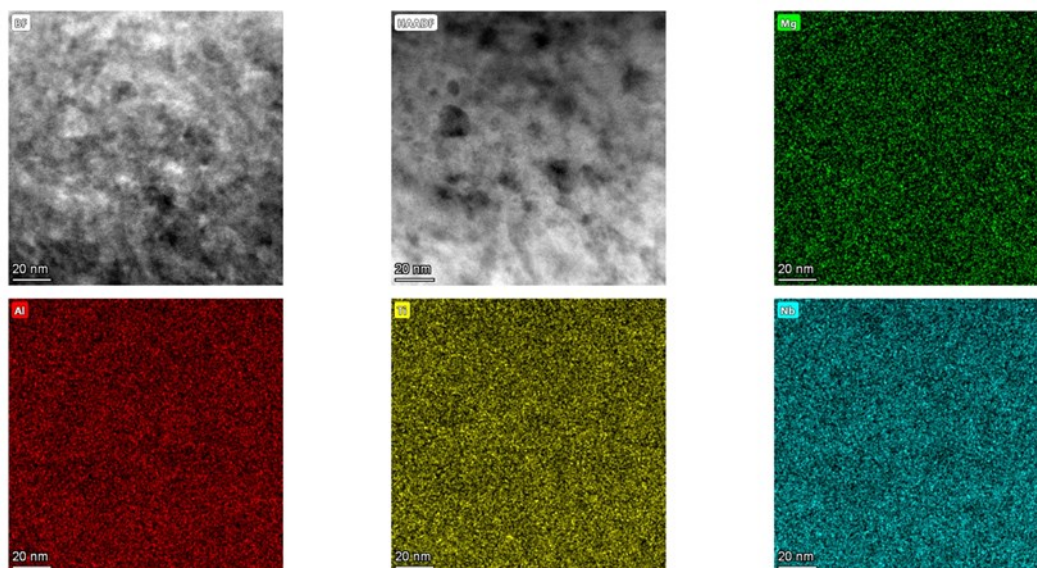


Figure 3-5-2 STEM-EDS images of as-MA $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$.

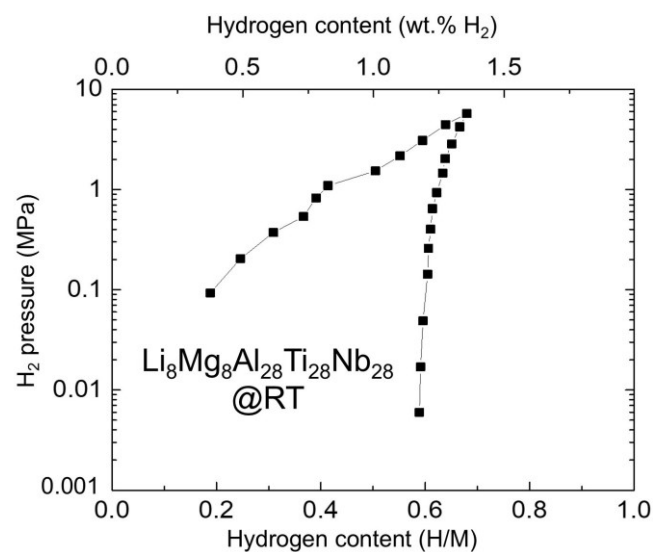


Figure 3-5-3 Initial PCT curve of Li₈Mg₈Al₂₈Ti₂₈Nb₂₈ at room temperature.

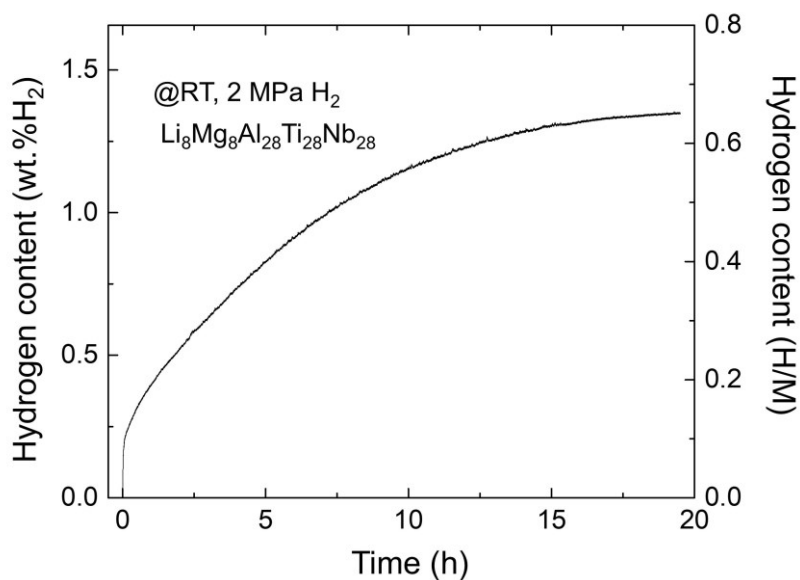


Figure 3-5-4 Hydrogen absorption curve of Li₈Mg₈Al₂₈Ti₂₈Nb₂₈ under 2 MPa H₂ at room temperature.

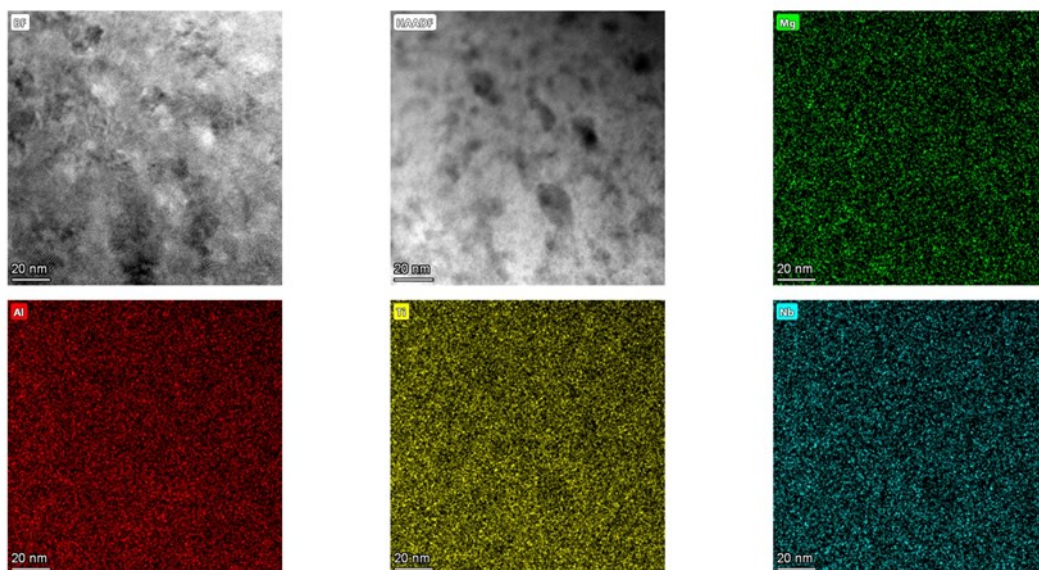


Figure 3-5-5 STEM-EDS images of hydrogenated $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$.

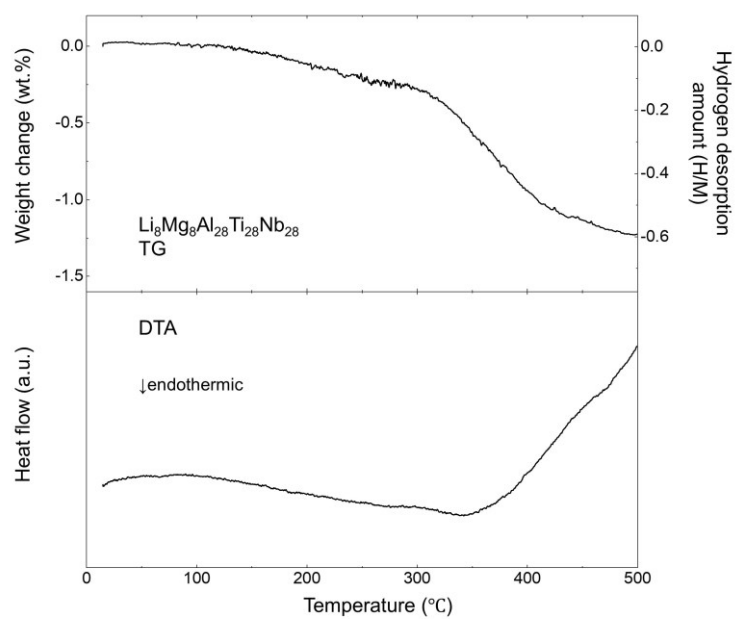


Figure 3-5-6 Hydrogen desorption property of $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ by TG-DTA.

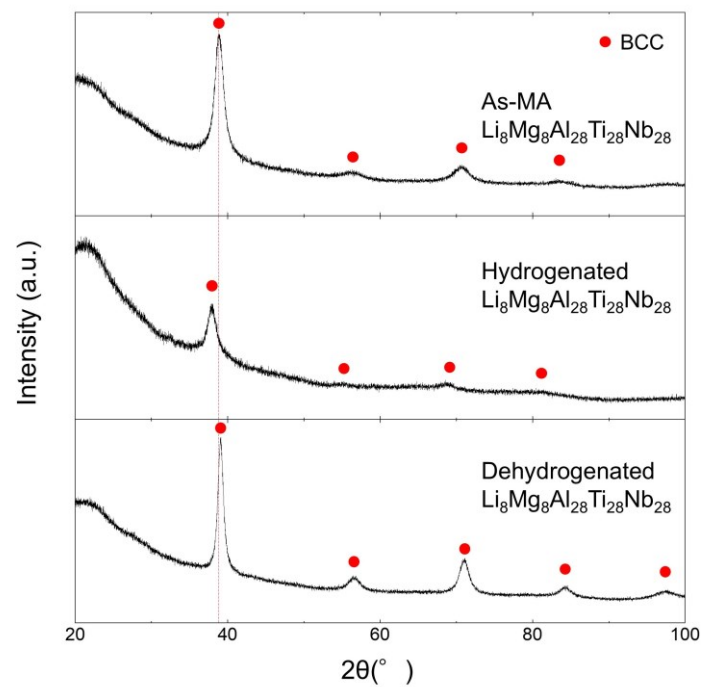


Figure 3-5-7 XRD patterns of $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ before and after hydrogenated/dehydrogenated. Hydrogenated state is after hydrogen absorption kinetics test (Figure 3-5-4). Dehydrogenated state is after TG-DTA measurement (Figure 3-5-6).

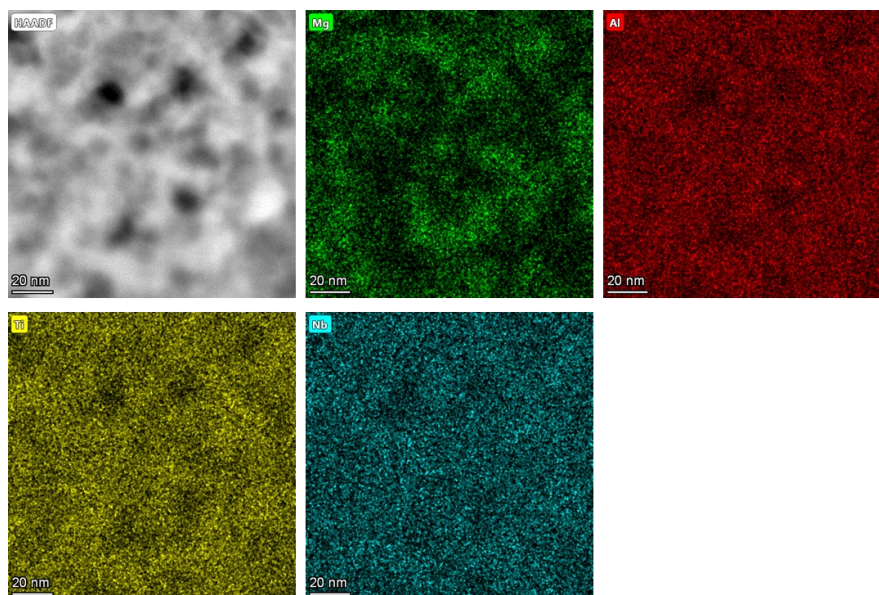


Figure 3-5-8 STEM-EDS images of $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ after hydrogen desorption at 500 °C.

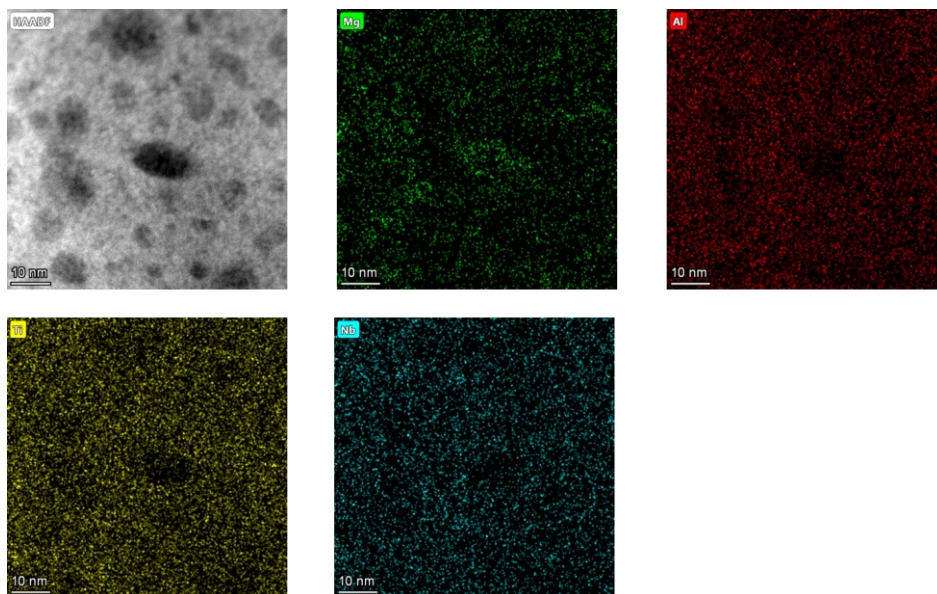


Figure 3-5-9 STEM-EDS images of $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ after heating at 500 °C.

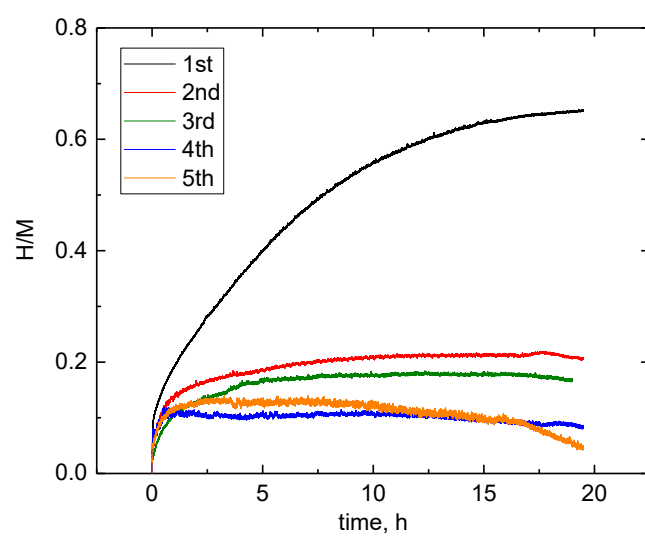


Figure 3-5-10 Hydrogen absorption curves of $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ under 2 MPa H_2 at room temperature. Hydrogen absorption of 2nd ~ 5th was conducted after a part of hydrogen desorption.

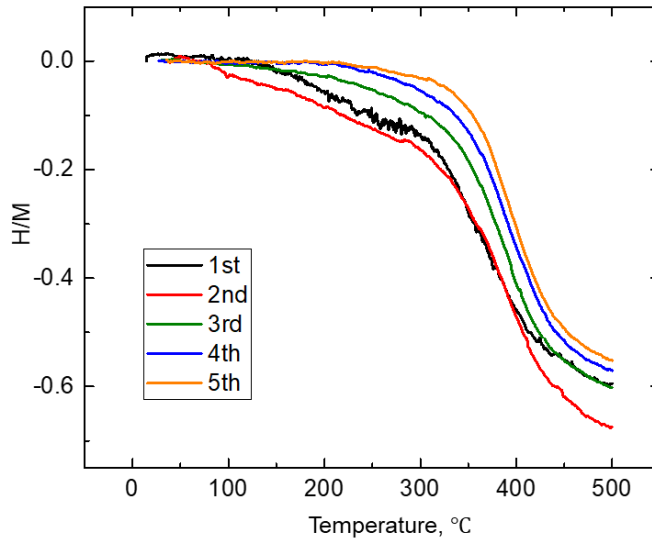


Figure 3-5-11 Hydrogen desorption property of $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ by TG-DTA. Hydrogen absorption of 2nd ~ 5th was conducted after a part of hydrogen desorption.

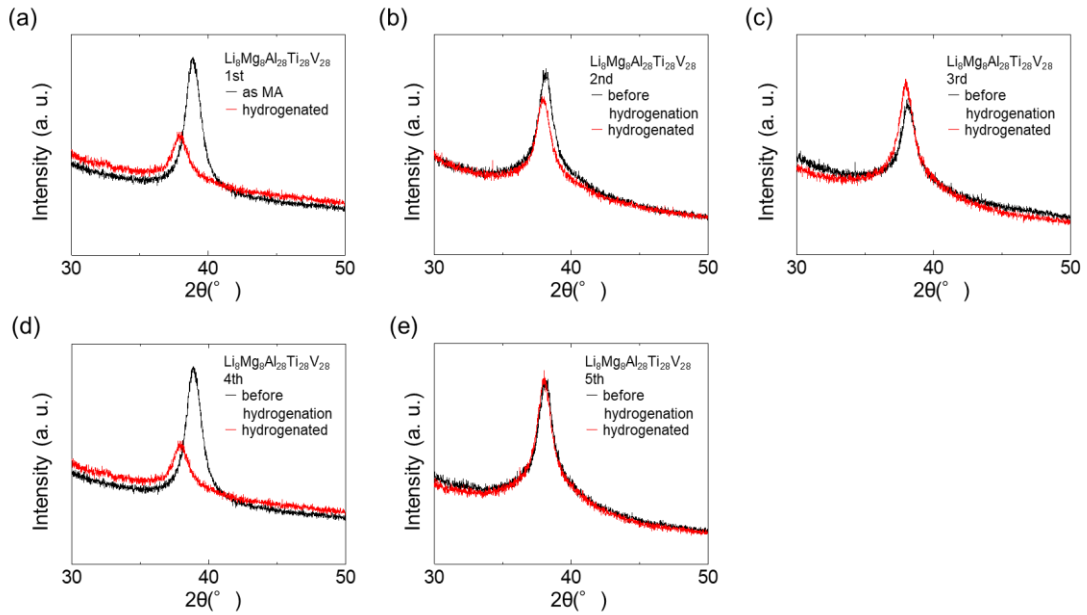


Figure 3-5-12 XRD patterns of $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ each hydrogen absorption/desorption cycle. (a) 1st. (b) 2nd. (c) 3rd. (d) 4th. (e) 5th.

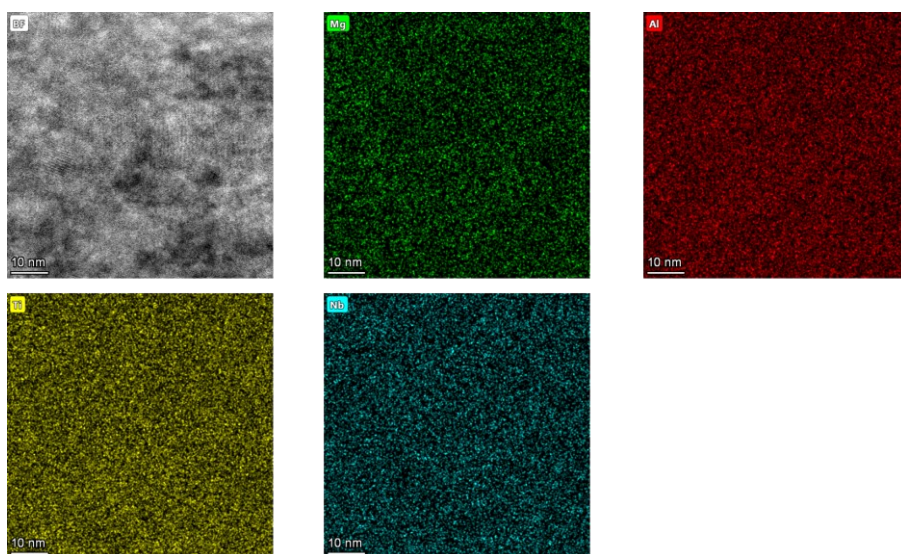


Figure 3-5-13 STEM-EDS images of $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ after 5 times hydrogen absorption and desorption cycle.

Table 3-5-1 Nominal and chemical composition of $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ by STEM-EDS (at. %).

	nominal	as MA
Li	-	-
Mg	8.7	9.5
Al	30.4	32.4
Ti	30.4	29.2
Nb	30.4	28.9

Table 3-5-2 Lattice constant of BCC phase of $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ in each cycle.

Cycle	Before absorption, a, Å	After absorption, a, Å	From lattice expansion, H/M	From hydrogen absorption curve H/M
1st ab	3.266	3.340	0.38~0.64	0.645
2nd ab	3.320	3.342	0.11~0.19	0.209
3rd ab	3.322	3.343	0.11~0.18	0.178
4th ab	3.316	3.341	0.13~0.22	0.107
5th ab	3.331	3.340	0.04~0.08	0.131

3-6 Li-Mg-Al-Ti-Nb 系軽量 HEA 中 Li 及び Mg の水素吸蔵に伴う挙動

3-5 節で $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ の水素吸蔵放出特性の調査を行い、 $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ は室温で明確な相分離を生じることなく水素を吸蔵可能であることが明らかとなった。 $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ には Li が含まれているが、汎用 EDS では Li を分析することができず、水素吸蔵に伴う $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ 中の Li の挙動は完全には解明されていない。一方で、Li を含んだ軽量 HEA の水素吸蔵合金としての潜在性を明らかにし、今後の開発を行う上で、水素吸蔵に伴う軽量 HEA 中の Li の挙動に関する知見を得ることは不可欠だと考えられる。そこで、本節では水素吸蔵に伴う $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ 中の Li の挙動について調査した。

Li を分析可能な手法として本研究では APT 及び NMR を用いた。いずれの手法も、Li だけでなく水素の分析を行うことも可能である。しかし、試料中の水素と環境中の水素を区別することができないため、APT 及び NMR に用いる試料には軽水素の代わりに重水素を用いた。APT 及び NMR を実施する前に、まず、 $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ の水素吸蔵特性に対する、軽水素と重水素による同位体効果が無視できる程度であることを確かめた。Figure 3-6-1 に室温、重水素で行った $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ の PCT 測定の結果を示す。 $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ は室温で明確なプラトー領域を示さずに $D/M = 0.74$ の重水素を吸蔵し、重水素をほとんど放出しなかった。PCT 測定前後の XRD 測定結果を Figure 3-6-2 に示す。PCT 測定前後ともに BCC 相に起因する回折ピークのみが確認され、他の相の存在は確認されなかった。重水素吸蔵後の回折ピークは as-MA に比べ、低角度側へのピークシフトが確認され、重水素吸蔵前後で格子定数は $a = 3.265 \text{ \AA}$ から $a = 3.353 \text{ \AA}$ に膨張していることが確認された。Figure 3-6-3 に示すように、重水素吸蔵後の $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ は元素分布が均一であり、BCC 構造のナノ結晶から構成されることが、STEM-EDS による元素マップ及び電子線回折パターンから確認された。室温、2.5 MPa D_2 雰囲気中で 24 h 重水素を吸蔵させた $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ の重水素放出特性を TG により評価した。その結果を Figure 3-6-4 に示す。 $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ は 500 °C までの昇温により $D/M = 0.57$ の重水素を放出した。低温側、高温側の 2 段階での重水素放出が確認され、それぞれの重水素放出量は約 $H/M = 0.10$ 、 0.47 であった。これらの結果から、 $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ は明確な相分離することなく元素分布が均一な BCC 相のまま、BCC

相への重水素固溶により重水素を室温で吸蔵し、昇温により重水素を2段階で放出することが分かった。これらの結果は、軽水素を用いた際に観られた $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ の水素吸蔵特性と重水素を用いた際の水素吸蔵特性に顕著な差異が存在しないことを意味する。 $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ における軽水素と重水素による同位体効果は無視できる程度であることが確認できたため、これらの重水素を吸蔵した試料を用いて APT 及び NMR を実施した。

APT による元素分析を重水素吸蔵前後の $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ に対して実施した。Figure 3-6-5 に as-MA の $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ から得られた Li、Mg、Al、Ti、Nb の 3D 原子マップを示す。分析した針状試料のほぼ全領域に5種の構成元素が存在していることが確認された。Al、Ti、Nb はほぼ均一に分布していることが確認された。Li、Mg も大部分は均一に分布していることが確認されたが、一部の Li 及び Mg は濃化していることが確認された。as-MA の $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ の化学組成を Table 3-6-1 に示す。APT から得られた組成と公称組成に顕著な違いは観られなかった。APT から得られた Li 及び Mg の組成がそれぞれ 4.2、6.1 at.% と公称組成の 8 at.% に比べやや低い値になっている。この理由は Li と Mg が電界蒸発されやすいためだと考えられる。APT では原子を電界蒸発させ検出することで分析を行うが、電界蒸発する閾値は元素によって異なる[87]。電界蒸発しやすい Li、Mg は優先的に電界蒸発されるために、合金中では他元素よりも濃度が低く評価されることが報告されている[88,89]。3D 原子マップから母相に固溶している Li 及び Mg と、濃化している Li 及び Mg が存在することが示唆された。定量的に評価するために、Figure 3-6-6 (a) に示すように赤茶色の細長い直方体 (A~B) を作製し、その直方体から 1D 濃度プロファイルを取得した。1D 濃度プロファイルを Figure 3-6-6 (b) に示す。1D 濃度プロファイルから、母相中の Li 及び Mg の濃度は 0 at.% ではなく、確かに母相中に存在していることが確かめられた。固溶している Li 及び Mg の濃度はそれぞれ、1~4 at.%、3~6 at.% であった。このことから、組成を適切に制御することによって原子レベルで単相の軽量 HEA を作製可能であることが示唆された。また、1D 濃度プロファイルから Al、Ti、Nb は Li または Mg が濃化している領域では濃度が低下しているが、それ以外の領域では大きな濃度変化がないことが確認された。XRD 及び STEM-EDS の結果からは予測されなかったが、Li 及び Mg の濃化している領域の存在が 3D 原子マップ及び 1D 濃度プロファイルから確認された。Figure 3-6-7 に示すように、

Li 及び Mg の等濃度面をそれぞれ 45 at.%、30 at.%を閾値として作製した。等濃度面から Li 及び Mg の濃化領域の平均サイズはそれぞれ 15 nm³、5 nm³であることが分かった。

Figure 3-6-8 に重水素吸蔵後の Li₈Mg₈Al₂₈Ti₂₈Nb₂₈ から得られた Li、Mg、Al、Ti、Nb 及び D の 3D 原子マップを示す。分析した針状試料のほぼ全領域に 5 種の構成元素及び重水素が存在していることが確認された。D を除く 5 元素は重水素吸蔵後においても as-MA とほぼ同一の元素分布を示した。Al、Ti、Nb はほぼ均一に分布し、Li、Mg は母相に固溶しているもの及び、Li 及び Mg が濃化している領域の存在が確認された。分析した針状試料全体での化学組成は Table 3-6-1 の通りであり、as-MA と大きくは変わらなかった。Figure 3-6-9 (a)に示すように、赤茶色の細長い直方体 (A~B) を作製し、その直方体から 1D 濃度プロファイルを取得した。1D 濃度プロファイルを Figure 3-6-9 (b)に示す。1D 濃度プロファイルから、重水素吸蔵後の Li₈Mg₈Al₂₈Ti₂₈Nb₂₈ においても Li 及び Mg が母相中に固溶していることが確かめられた。母相中に固溶している Li 及び Mg の濃度はそれぞれ、2 ~ 4 at.%、3 ~ 6 at.%であった。この濃度範囲は as-MA の Li₈Mg₈Al₂₈Ti₂₈Nb₂₈ のものと同程度である。また、1D 濃度プロファイルは as-MA と同様に、重水素吸蔵後も Al、Ti、Nb は Li または Mg が濃化している領域では濃度が低下しているが、それ以外の領域では大きな濃度変化がないことが確認された。したがって、Li₈Mg₈Al₂₈Ti₂₈Nb₂₈ の母相中に固溶した Li 及び Mg は水素吸蔵に伴って LiH、MgH₂ として析出しない可能性、つまり、Li₈Mg₈Al₂₈Ti₂₈Nb₂₈ の BCC 相は Li 及び Mg を固溶したまま相分離することなく水素吸蔵可能であることが示唆された。一方で、重水素吸蔵後の Li₈Mg₈Al₂₈Ti₂₈Nb₂₈ においても Li 及び Mg の濃化した領域の存在が 3D 原子マップ及び 1D 濃度プロファイルから確認された。45 at.%で作製した Li の等濃度面及び 30 at.%で作製した Mg の等濃度面を Figure 3-6-10 に示す。等濃度面から、Li 及び Mg の濃化した領域の平均サイズはそれぞれ 14 nm³、4 nm³であることが分かった。これは as-MA でのサイズとほぼ同等である。したがって、濃化した Li 及び Mg は水素吸蔵によって粗大化、微細化のどちらも生じないことが確認された。Li の濃化した領域の数が as-MA に比べ重水素吸蔵後の試料では 15 個から 42 個に増加しているが、これは水素吸蔵による母相から Li が析出していることを示すわけではないと考えられる。母相中の Li 濃度の範囲は as-MA と重水素吸蔵後で同程度であり、APT 分析した針状試料全体での Li 濃度

が異なり重水素吸蔵後試料の方が Li 濃度が高い。そのため、Li 濃化領域の数の増加は試料中の Li 濃度の違いに起因する可能性が高いと考えられる。

as-MA 及び重水素吸蔵後 $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ の一連の APT 分析により、Li 及び Mg は水素吸蔵前後ともに BCC 相に固溶していることが確かめられた。このことから、組成を適切に制御することにより、原子レベルで元素分布が均一な完全に単相の軽量 HEA を作製可能であり、その軽量 HEA は相分離することなく水素吸蔵可能であることが示唆された。一方で、APT 分析により、 $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ 中には濃化した Li 及び Mg の領域が存在していることが明らかとなった。これらは、XRD や STEM-EDS の結果からは予測できない結果であった。XRD で回折ピークが確認されなかったのは、Li 及び Mg の原子番号が小さいためだと考えられる。原子散乱因子は原子番号の 2 乗に比例するため、原子番号の小さい Li や Mg の原子散乱因子が小さく XRD で確認されなかったと考えられる。実際に、水素化 $\text{Mg}_{25}\text{Ti}_{75}$ 中の MgH_2 クラスタは X 線二体分布関数(PDF)からは原子散乱因子の違いにより存在が確認できなかったことが報告されている[90]。STEM-EDS によって Li 及び Mg の濃化した領域が確認されなかったのは、濃化した領域のサイズ ($4 \sim 15 \text{ nm}^3$) に対して、STEM 試料の厚みが約 100 nm と厚いため、濃化した領域が母相に埋もれてしまい差異を検出できなかったと考えられる。

APT 分析は $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ の構成元素である Li、Mg、Al、Ti、Nb だけでなく、D の分布についても示した。Figure 3-6-11 (a), (b)に Figure 3-6-5, 8 に対応するデータセットから取得した as-MA 及び重水素吸蔵後 $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ のマススペクトルをそれぞれ示す。重水素吸蔵後試料でのみ 3、4 Da に明確なピークが確認された。このピークはそれぞれ H^+D^+ 分子及び D_2^+ に対応している。確かに重水素吸蔵後試料において D が確認され、Figure 3-6-8 に示したように、これらのイオンは分析体積中にほぼ均一に分布していることが確認された。しかしながら、重水素吸蔵後試料中の重水素量は Figure 3-6-4 に示した TG によると $\text{D}/\text{M}=0.6$ であるが、APT で検出されたのは $\text{D}/\text{M}=0.1$ と少ないことに注意する必要がある。これは、吸蔵した重水素の大部分が FIB 加工もしくは試料の搬送過程で抜けてしまったことを意味する。したがって、試料中の重水素の分布を議論するためには、針状加工後に重水素を吸蔵させることや FIB 加工及び搬送を冷却し極低温で行うなど、実験手法を改善する必要があることが分かった。

これまでの実験結果から、 $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ には極小さな Li 及び Mg の濃化

した領域が存在し完全な BCC 単相ではないが、BCC 相への水素固溶により水素を吸蔵し、BCC 相は相分離することなく水素を吸蔵することが明らかになった。一方で、重水素吸蔵後 $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ 中の重水素についての詳細な議論は APT 分析結果からは行うことができなかった。そこで、水素吸蔵後 $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ 中の水素の化学状態を調査するためにマジック角回転 (MAS) NMR を実施した。Figure 3-6-12 (a)に示すように、重水素吸蔵後 $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ の ^2H MAS NMR には -1.3 ppm、 -41.2 ppm の二つのシグナルとスピニングサイドバンドが確認された。 TiD_2 における ^2H MAS NMR スペクトルは -160.4 ppm にシグナルが確認されるが[90]、 $\text{Mg}_{0.65}\text{Ti}_{0.35}\text{D}_{1.2}$ 、 $\text{Mg}_{0.63}\text{Ti}_{0.27}\text{D}_{1.3}$ 、 $\text{Mg}_{0.63}\text{Ti}_{0.27}\text{Si}_{0.10}\text{D}_{1.1}$ の Ti リッチナノドメインに起因する ^2H MAS NMR のシグナルはそれぞれ“ -30 and -73 ppm”、 -40 ppm、 -47 ppm に確認される[91]。したがって、重水素吸蔵後 $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ の ^2H MAS NMR において確認された -41.2 ppm のシグナルは重水素が固溶した Ti-Nb ベース BCC 相に起因すると考えられる。 LiD 及び MgD_2 の ^2H MAS NMR スペクトルは -1.9 ppm、 -1.7 ppm にそれぞれシグナルが確認されることから[90]、重水素吸蔵後 $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ の ^2H MAS NMR において確認された -1.3 ppm のシグナルは“ LiD and/or MgD_2 ”に起因すると考えられる。ここで、“ LiD and/or MgD_2 ”は“ LiD と MgD_2 の両方が存在している、もしくは LiD と MgD_2 のどちらかが存在している”ことを表す。今回得られたデータからは、 -1.3 ppm のシグナルを LiD 及び MgD_2 に分離することはできなかった。APT 分析の結果から、Li 及び Mg は水素吸蔵によって母相から析出しないことが確かめられているので、Li 及び Mg の濃化した領域が水素吸蔵により“ LiH and/or MgH_2 ”を形成したと考えられる。NMR シグナルの面積比から BCC 相に固溶した重水素と“ LiD and/or MgD_2 ”の重水素の比は 11:1 であることがわかった。したがって、 $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ の水素吸蔵は BCC 相への水素固溶が支配的である。

$\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ の水素吸蔵により形成される“ LiH and/or MgH_2 ”が、“ LiH and MgH_2 ”なのか、“ LiH or MgH_2 ”なのかを確かめるために、 ^7Li MAS NMR を実施した。Figure 3-6-12 (b)に示すように、as-MA $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ の ^7Li MAS NMR スペクトルは -1.1 ppm の鋭いシグナルと 143.5 ppm のブロードなシグナルを示した。 -1.1 ppm のシグナルは酸化 Li に起因すると考えられる。Li は非常に酸化しやすく、 10^{-8} Pa の真空である AES の鏡筒内であっても酸化することが確認されており、実験過程で一部の Li が酸化していた可能性がある。金属 Li の ^7Li MAS NMR スペクトルは 261.2 ppm に現れ、as-MA

$\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ の ^7Li MAS NMR スペクトルで確認されたシグナルは金属 Li よりも負側の 143.5 ppm で確認された。これは、合金元素により Li の電子が純 Li に比べ奪われた状態になることが反映されたものと考えられる。一方で、重水素化後 $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ の ^7Li MAS NMR スペクトルでは -1.4 ppm のシグナルのみ確認された。-1.4 ppm のシグナルを酸化 Li と LiD を分離することはできなかったが、重水素吸蔵後に 0 ppm 付近のシグナル面積が増加していることから、重水素吸蔵により LiD が形成されたと考えられる。したがって、 $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ の水素吸蔵により形成される “LiH and/or MgH_2 ” は、“LiH and MgH_2 ” もしくは “LiH” であることが示唆された。次に、 MgH_2 の形成について考える。PCT 測定後の $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ は $\text{D}/\text{M} = 0.71$ の重水素を吸蔵していること、NMR から BCC 相に固溶している重水素と “LiD and/or MgD_2 ” の重水素の比は 11:1 であることから、“LiD and/or MgD_2 ” の重水素吸蔵量は $\text{D}/\text{M} = 0.06$ と見積もられる ($0.71 \times 1/(11+1)$ より)。仮に、 MgD_2 が形成されずにこの D/M を LiD のみで賄うには $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ 中の 6 at.% の Li が LiD を形成する必要があるが、APT で検出された Li 量はこれよりも少なく、 $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ には LiD を形成しない母相中の Li も存在している。したがって、LiD だけでなく MgD_2 も形成されている可能性が高いと考えられる。

$\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ の水素吸蔵は BCC 相への水素固溶が支配的であるが、“LiH and MgH_2 ” も形成されると考えられる。水素吸蔵に伴い LiH と MgH_2 の両方が形成されることを確かめるため、Li、Mg のどちらかのみを構成元素に含んだ軽量 HEA $\text{Li}_{16}\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ 及び $\text{Mg}_{16}\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ を作製し水素吸蔵特性を調査した。Figure 3-6-13 に示すように MA により作製された $\text{Li}_{16}\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ 及び $\text{Mg}_{16}\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ は $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ と同じく、BCC 単相であることが確認された。Figure 3-6-14 に室温での PCT 測定結果を示す。 $\text{Li}_{16}\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ は $\text{H}/\text{M} = 0.66$ の水素を、 $\text{Mg}_{16}\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ は $\text{H}/\text{M} = 0.40$ の水素をそれぞれ吸蔵した。 $\text{Li}_{16}\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ 及び $\text{Mg}_{16}\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ は、室温で明確なプラトー領域を示さずに水素を吸蔵するが、水素をほぼ放出しないことが確認された。Figure 3-6-13 に示すように、PCT 測定後の $\text{Li}_{16}\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ 及び $\text{Mg}_{16}\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ の BCC 相は as-MA と比べ低角度側へのピークシフトが確認され、格子定数がそれぞれ $a = 3.255 \text{ \AA}$ から $a = 3.342 \text{ \AA}$ 、 $a = 3.282 \text{ \AA}$ から $a = 3.302 \text{ \AA}$ に膨張していることが確認された。 $\text{Li}_{16}\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ では PCT 測定後も BCC 相のみが確認されたが、 $\text{Mg}_{16}\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ では

BCC 相の他に MgH_2 に帰属される回折ピークの存在が確認された。異なる水素圧力での DSC を $\text{Mg}_{16}\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ に対し実施した。Figure 3-6-15 (a)に示すように、水素放出過程の DSC では全ての水素圧下において吸熱ピークが 2 つ確認された。この 2 つのピークのうち、低い温度での放出を A、高い温度での放出を B と呼ぶこととする。この水素圧と水素放出温度から式 (2) を用いて、Figure 3-6-15 (b)に示す van't Hoff プロットから水素放出のエンタルピーとエントロピーを求めた。その結果を Table 3-6-2 に示す。A の水素放出エンタルピーは MgH_2 の標準生成エンタルピーと近い値である。B の水素放出エンタルピーが Ti 水素化物の標準生成エンタルピーとは一致しないのは、A が Ti-Nb ベース BCC 相への水素固溶のためだと考えられる。XRD 及び DSC 結果から、 $\text{Mg}_{16}\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ は水素吸蔵に伴い MgH_2 を形成すると考えられる。 $\text{Li}_{16}\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ 及び $\text{Mg}_{16}\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ を室温、2 MPa D_2 雰囲気で重水素化し NMR を実施した。Figure 3-6-16 に示すように、重水素吸蔵後 $\text{Li}_{16}\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ 及び $\text{Mg}_{16}\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ の ^2H MAS NMR スペクトルは、0 ppm 付近及び -40 ppm 付近の 2 つのシグナルとスピニングサイドが確認された。 $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ と同様に、 $\text{Li}_{16}\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ 及び $\text{Mg}_{16}\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ の -40 ppm 付近で確認されたそれぞれ -42.4 ppm、-38.5 ppm のシグナルは BCC 相に固溶した重水素に起因すると考えられる。また、0 ppm 付近で確認された $\text{Li}_{16}\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ の -1.3 ppm のシグナルは LiD に、 $\text{Mg}_{16}\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ の -1.3 ppm のシグナルは MgD_2 に起因すると考えられる。 $\text{Li}_{16}\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ 及び $\text{Mg}_{16}\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ の BCC への固溶重水素と LiD または MgD_2 の重水素の存在比は NMR シグナルの面積比がそれぞれ、22:1、16:1 であったことから $\text{Li}_{16}\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ 及び $\text{Mg}_{16}\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ においても水素吸蔵は BCC への水素固溶が支配的であると考えられる。 $\text{Li}_{16}\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ 及び $\text{Mg}_{16}\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ においてそれぞれ LiD 及び MgD_2 の形成が確認されたことから、 $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ の水素吸蔵において形成される“LiH and/or MgH_2 ”は、やはり“LiH and MgH_2 ”であると考えられる。さらにスピニングサイドバンドに着目すると、 $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ 、 $\text{Li}_{16}\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ 、 $\text{Mg}_{16}\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ の 0 ppm 付近のシグナル強度を 100 として規格化したスピニングサイドバンドの強度は $\text{Mg}_{16}\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ が 24 と最も強く、次いで $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ の 7、 $\text{Li}_{16}\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ の 4 となる。スピニングサイドバンドの強度はその結晶の対称性が低いほど強くでることが知られている。ここで、 MgH_2 は正方晶系、LiH は立方晶系の構造であり、LiH と MgH_2 では MgH_2 の方が対称性は低い。したがって、このことから、 $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ の水

素吸蔵において形成される“LiH and/or MgH₂”は“LiH and MgH₂”であることが示唆される。

Li₈Mg₈Al₂₈Ti₂₈Nb₂₈ の水素吸蔵は主に BCC 相への水素固溶と少量の LiH 及び MgH₂ の形成から行われる。また、水素放出では 2 段階に分かれて水素を放出する。この 2 段階の水素放出と、BCC に固溶した水素、LiH、MgH₂ に関連がないか検討を行った。TG での高温側と低温側での重水素放出量の比は約 5:1 である。これに対して、NMR から判明した BCC 相への固溶重水素と“LiD and MgD₂”の重水素の比は約 11:1 である。このことから、低温側と高温側の放出が BCC 相への固溶水素、LiH の水素、MgH₂ の水素と単純な一対一では対応しない可能性が示唆される。室温、2 MPa D₂ 雰囲気で重水素を吸蔵した後に、250 °C まで昇温し低温側の水素を主に放出させた Li₈Mg₈Al₂₈Ti₂₈Nb₂₈ に NMR を行った。Figure 3-6-17 に示すように ²H MAS NMR スペクトルは -39.0 ppm、-1.2 ppm のシグナルが確認された。それぞれ、-39.0 ppm のシグナルは BCC への固溶重水素に、-1.2 ppm のシグナルは“LiD and MgD₂”に対応する。この面積比から BCC への固溶重水素と“LiD and MgD₂”の重水素の比は 12:1 であることがわかる。この 250 °C に昇温し主に低温側で重水素を放出した後の重水素比は、重水素を放出する前の BCC への固溶重水素と“LiD and MgD₂”の重水素の比 11:1 とほとんど変化していない。したがって、低温側の放出がどの水素に起因しているのかは不明である。一方で、Mg₁₆Al₂₈Ti₂₈Nb₂₈ は DSC 結果から低温側で MgH₂ が水素を放出していることが確認されている。このことから、Li₈Mg₈Al₂₈Ti₂₈Nb₂₈ においても低温側で MgH₂ が水素を放出している可能性がある。MgH₂ はバルクでは水素を放出しにくく、水素放出には約 400 °C の高温を必要とするが、MgH₂ のサイズが小さくなるとサイズ効果によって水素放出温度が低下することが報告されている[92]。Li₈Mg₈Al₂₈Ti₂₈Nb₂₈ 中の MgH₂ もサイズ効果によって水素放出温度が低温化した可能性が考えられる。また、LiH においてもサイズ効果による水素放出温度の低下が報告されていることから[93]、Li₈Mg₈Al₂₈Ti₂₈Nb₂₈ 中の LiH もバルクで必要な 700 °C よりも低温で水素を放出する可能性が考えられる。Li₈Mg₈Al₂₈Ti₂₈Nb₂₈ の 2 段階の水素放出と BCC 相への水素固溶、LiH、MgH₂ との関係を完全には解明することはできなかったが、Li₈Mg₈Al₂₈Ti₂₈Nb₂₈ の 2 段階の水素放出のうち、低温側には MgH₂ の水素放出が関与している可能性が示唆された。

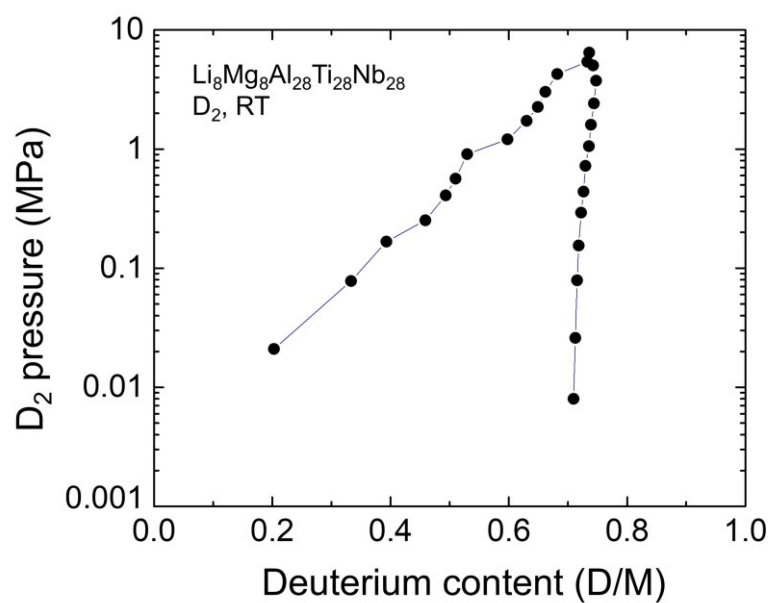


Figure 3-6-1 PCT curve of Li₈Mg₈Al₂₈Ti₂₈Nb₂₈ at room temperature by deuterium.

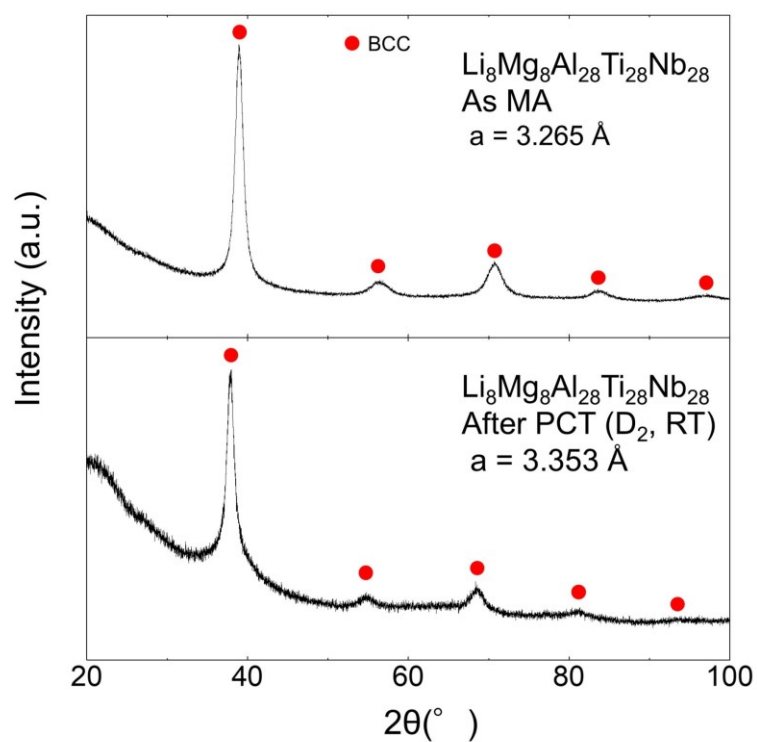


Figure 3-6-2 XRD patterns of Li₈Mg₈Al₂₈Ti₂₈Nb₂₈ as MA and after PCT measurement at room temperature by deuterium.

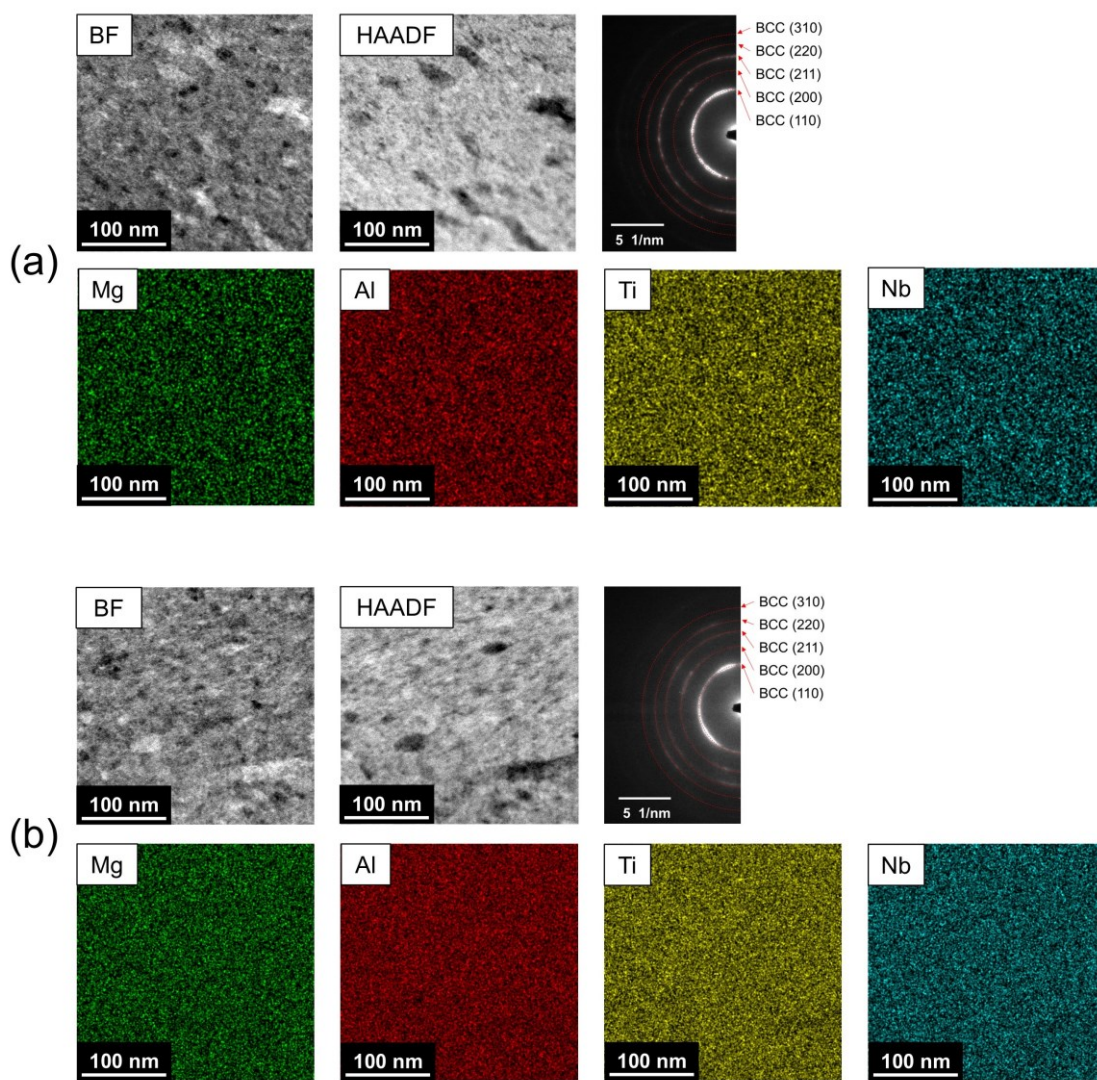


Figure 3-6-3 STEM-EDS images and diffraction patterns of $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$. (a) before deuterated (as-MA). (b) after deuterated.

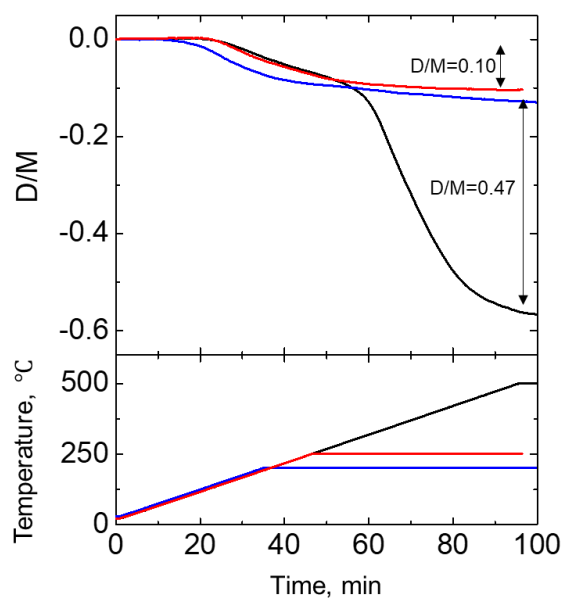


Figure 3-6-4 Deuterium desorption property of $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ by TG. Black line is heat up to 500 °C. Red line is heat up to 250 °C. Blue line is heat up to 200 °C.

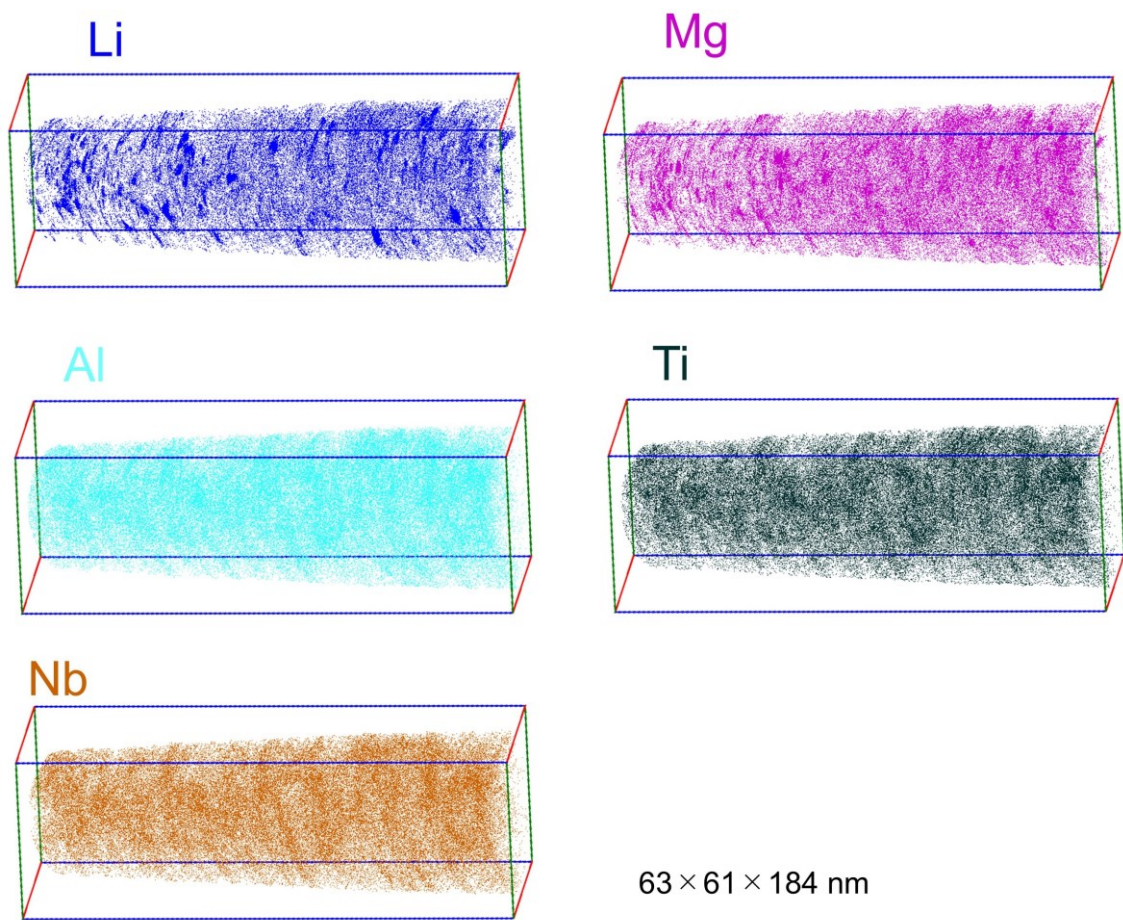


Figure 3-6-5 APT reconstructed 3D atom maps of Li, Mg, Al, Ti and Nb in as-MAed $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ alloy.

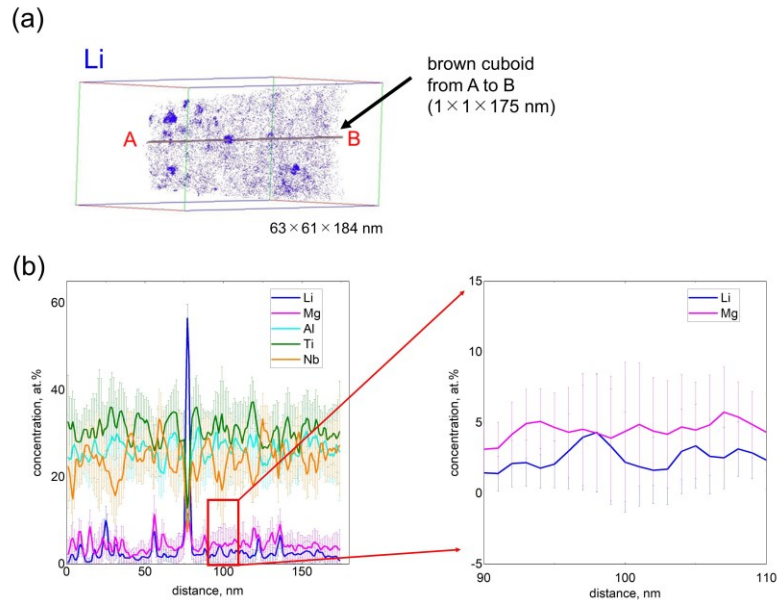


Figure 3-6-6 3D atom map and corresponding 1D concentration profile of as-MAed $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ alloy obtained by APT. (a) Sliced APT reconstructed 3D map of Li. (b) 1D concentration profile obtained from cuboid (A to B) in (a). All range figure (left side) and expanded figure (right side).

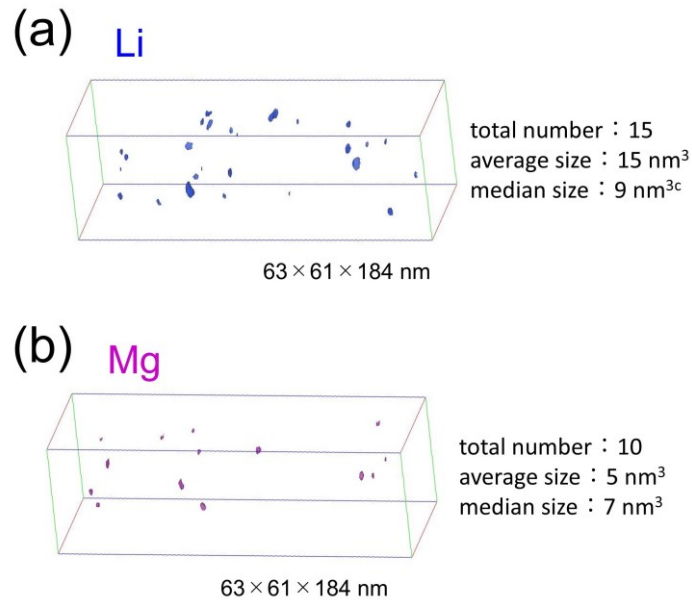


Figure 3-6-7 (a) APT reconstructed 3D map of as-MAed $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ alloy showing Li-rich regions delineated by 45 at% Li isoconcentration. (b) APT reconstructed 3D map of as-MAed $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ alloy showing Mg-rich regions delineated by 30 at% Mg isoconcentration.

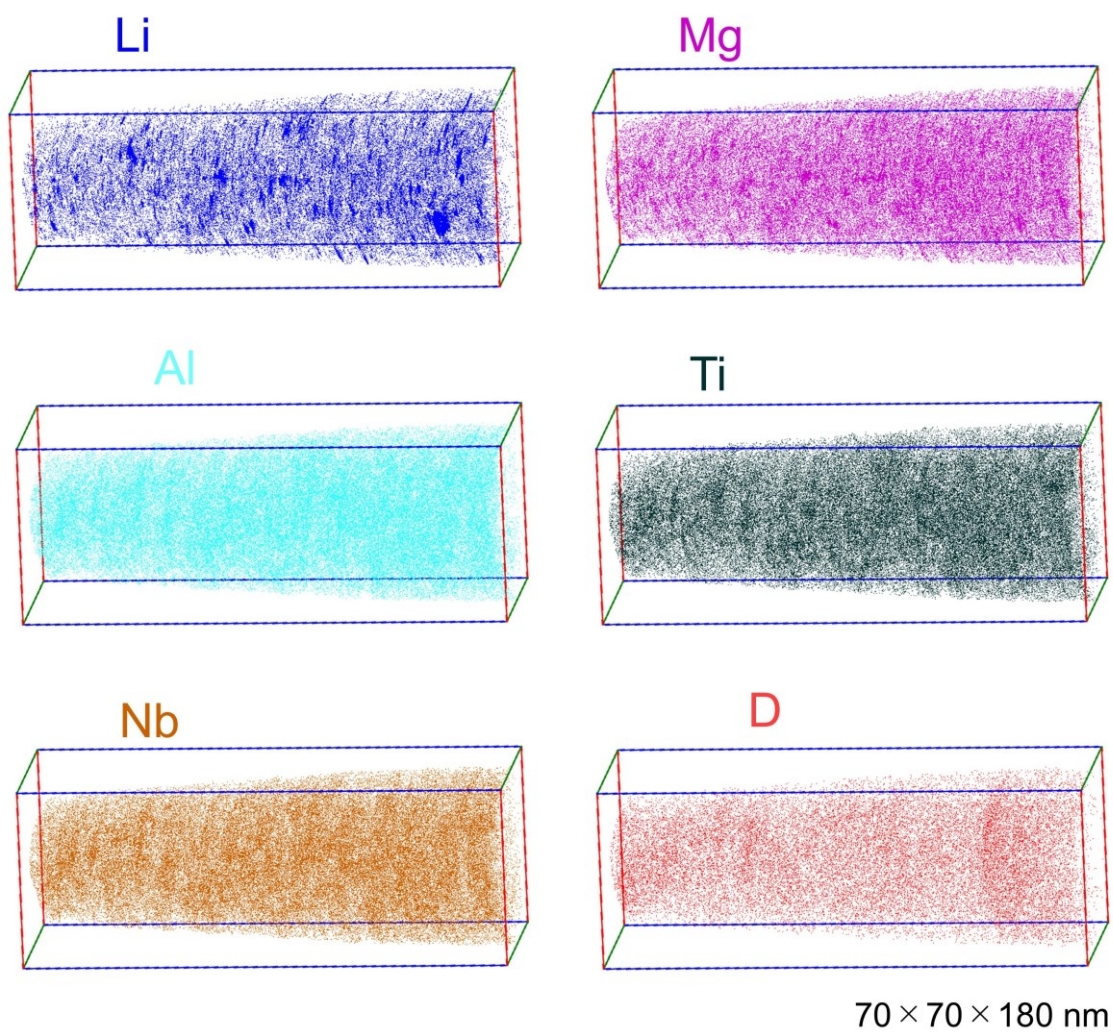


Figure 3-6-8 APT reconstructed 3D atom maps of Li, Mg, Al, Ti and Nb in deuterated $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ alloy.

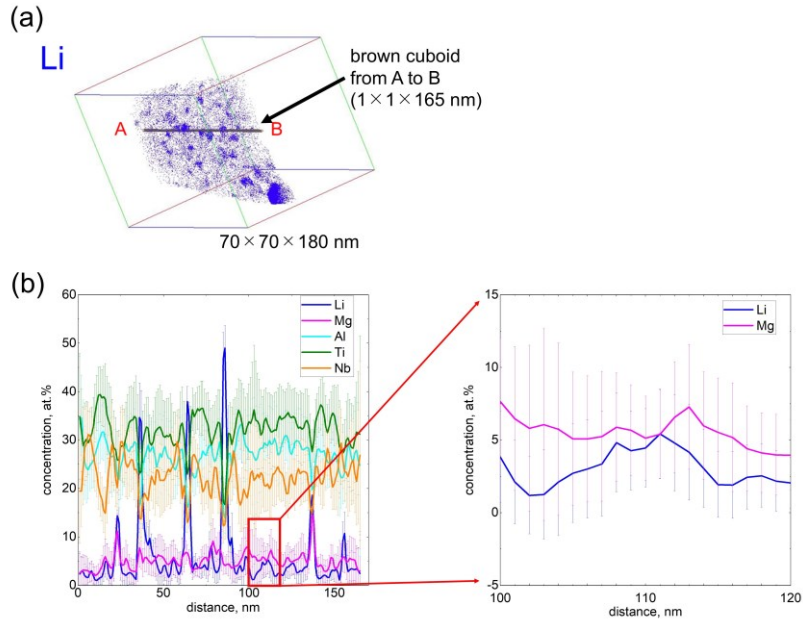


Figure 3-6-9 3D atom map and corresponding 1D concentration profile of deuterated $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ alloy obtained by APT. (a) Sliced APT reconstructed 3D map of Li. (b) 1D concentration profile obtained from cuboid (A to B) in (a). All range figure (left side) and expanded figure (right side).

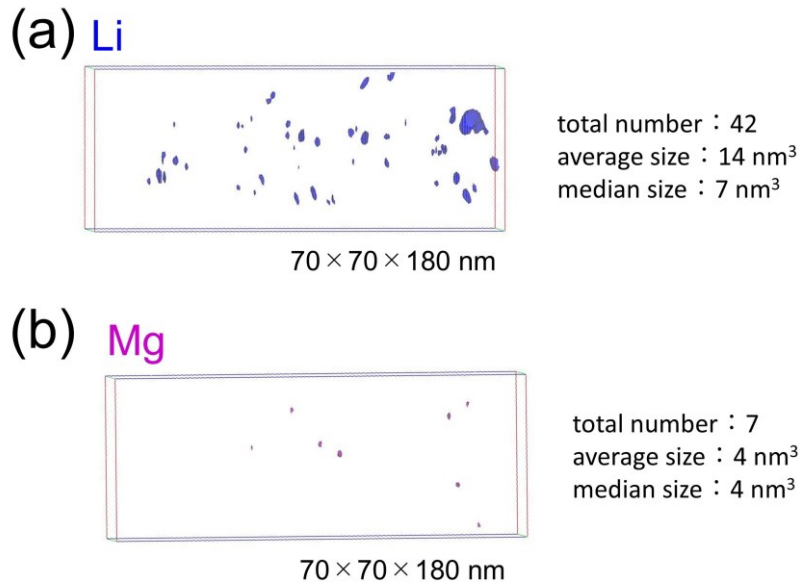


Figure 3-6-10 (a) APT reconstructed 3D map of deuterated $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ alloy showing Li-rich regions delineated by 45 at% Li isoconcentration. (b) APT reconstructed 3D map of deuterated $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ alloy showing Mg-rich regions delineated by 30 at% Mg isoconcentration.

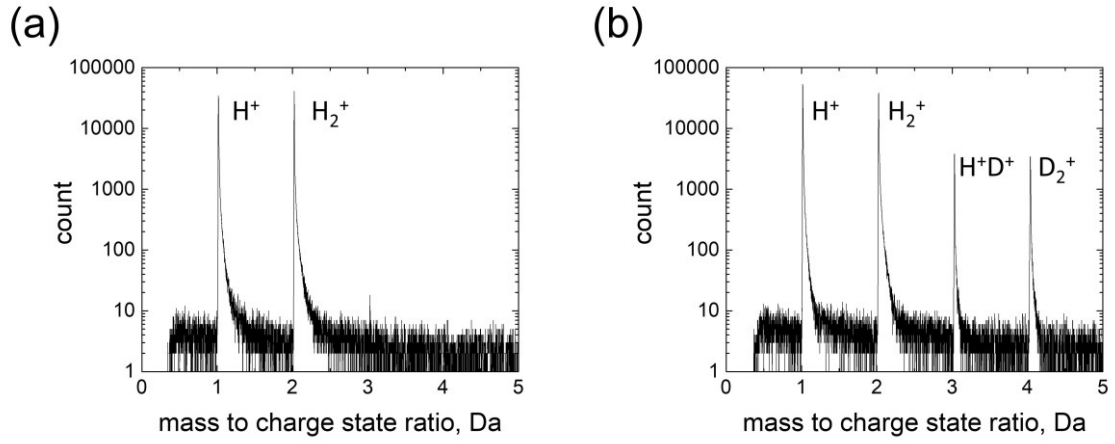


Figure 3-6-11 (a) Mass spectra of APT obtained from the datasets of as-MAed $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ alloy, for which the 3D atom maps are shown in Figures 3-6-5. (b) Mass spectra of APT obtained from the datasets of deuterated $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ alloy, for which the 3D atom maps are shown in Figures 3-6-8.

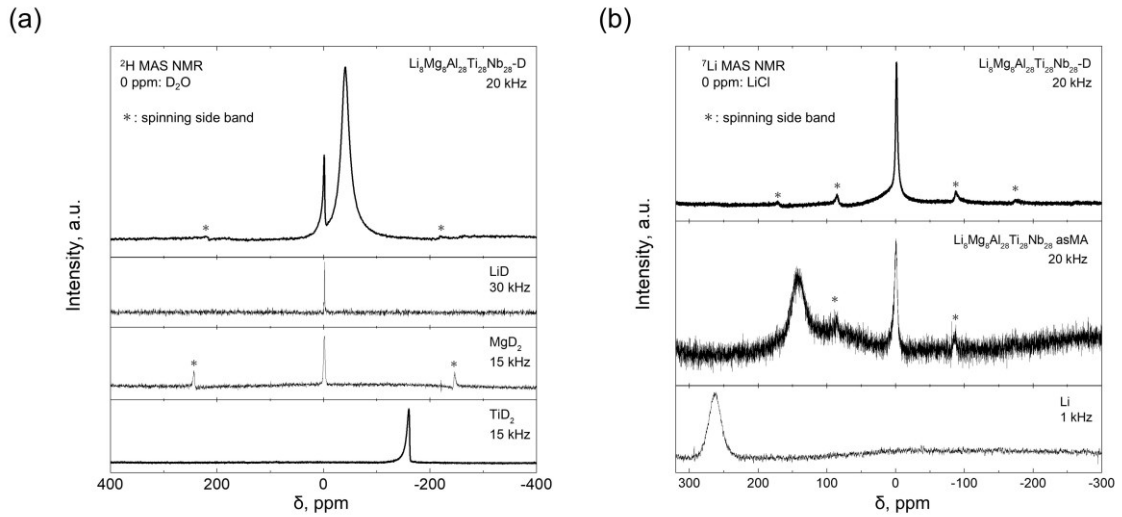


Figure 3-6-12 (a) ^2H MAS NMR spectra of deuterated $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ and reference spectra (LiD , MgD_2 [90] and TiD_2 [90]). (b) ^7Li MAS NMR spectra of before and after deuterated $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ alloy and reference spectrum (Li).

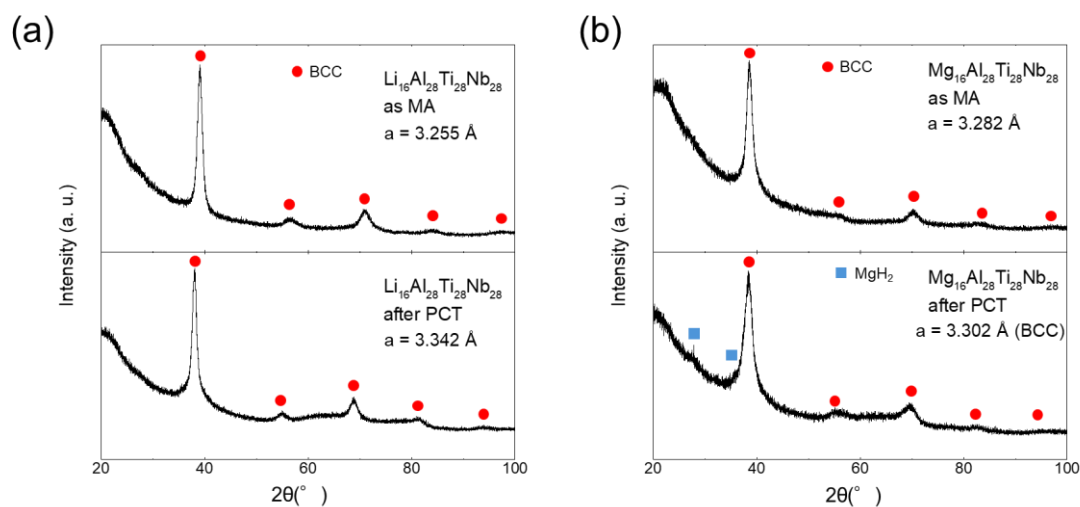


Figure 3-6-13 (a) XRD patterns of $\text{Li}_{16}\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ as MA and after PCT measurement at room temperature. (b) XRD patterns of $\text{Mg}_{16}\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ as MA and after PCT measurement at room temperature.

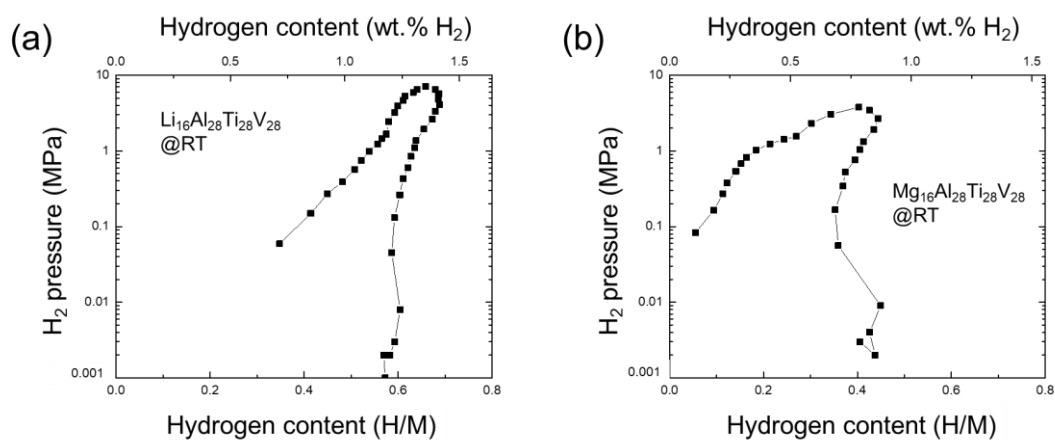


Figure 3-6-14 (a) PCT curve of $\text{Li}_{16}\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ at room temperature. (b) PCT curve of $\text{Mg}_{16}\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ at room temperature.

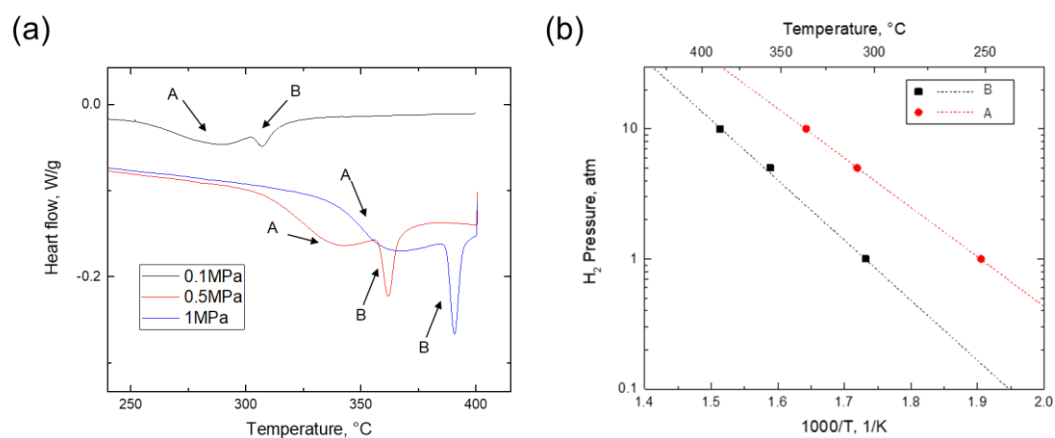


Figure 3-6-15 (a) DSC curves of $\text{Mg}_{16}\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ at different hydrogen pressure in cooling process. (b) van't Hoff plot of $\text{Mg}_{16}\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$.

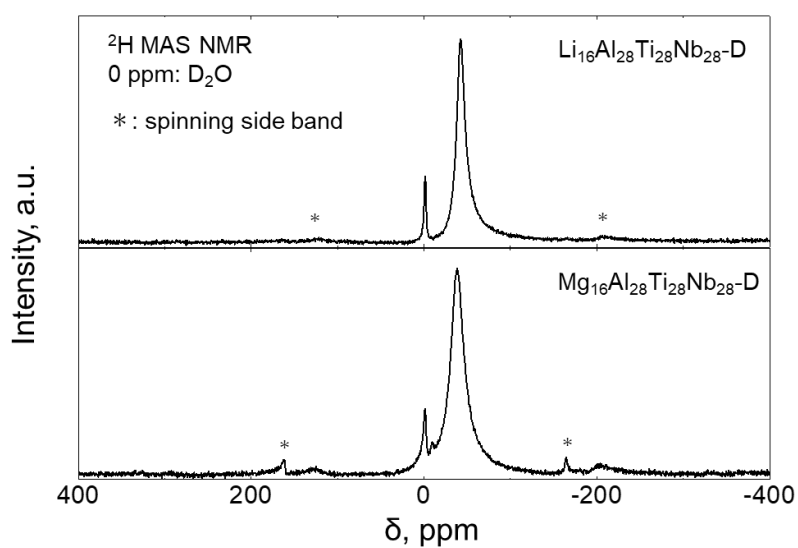


Figure 3-6-16 ^2H MAS NMR spectra of deuterated $\text{Li}_{16}\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ and $\text{Mg}_{16}\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ at 15 kHz.

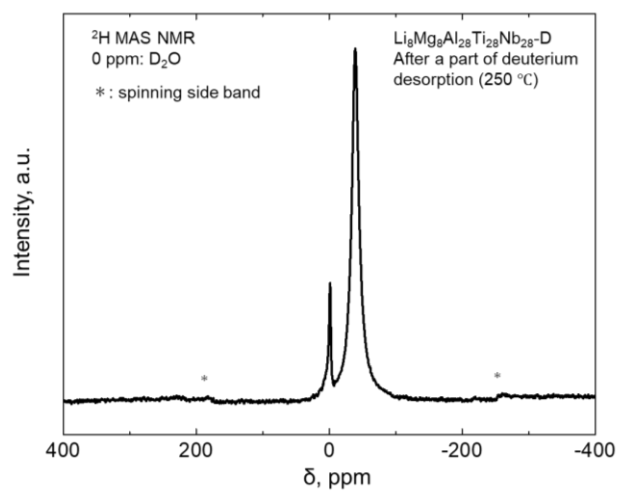


Figure 3-6-17 ^2H MAS NMR spectra of deuterated $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$. The sample desorbed a part of deuterium at 250 °C at 20 kHz.

Table 3-6-1 Nominal and chemical composition by APT of $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ alloy (at. %).

	nominal	as-MAed	deuterated
Li	8	4.2	5.6
Mg	8	6.1	6.0
Al	28	30.0	29.5
Ti	28	33.8	34.6
Nb	28	26.3	24.3

Table 3-6-2 Hydrogen desorption enthalpy and entropy of reaction A and B in Figure 3-6-15 (a) and that of hydride [77].

	ΔH (kJ/mol H_2)	ΔS (J/mol $H_2 \cdot K$)
B	88.5	153
A	72.7	138
MgH ₂	74.8	135
TiH ₂	126	126

3-7 小括

本章では、軽量 HEA の水素吸蔵合金としての潜在性を明らかにするために、BCC 構造を有する軽量 HEA の水素吸蔵特性、特に水素吸蔵に伴う相分離の有無を調査した。得られた知見は以下の通りである。

Ti-V ベース BCC 相及び、Li-Mg ベース BCC 相から構成される $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{V}_{20}$ は 250 °C で $\text{H/M} = 0.74$ (2.3 wt.% H_2) の水素を吸蔵したが、 $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{V}_{20}$ のプラトー圧は MgH_2 に起因しており、水素吸蔵放出によって Li-Mg ベース BCC 相から Mg 相の相分離が生じことが明らかになった。一方で、Ti-V ベース BCC 相は水素吸蔵放出に伴う相分離は確認されなかった。

Ti-V ベース BCC 相単相の $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{V}_{28}$ は室温で水素を BCC 相への水素吸蔵によって水素を吸蔵可能であり、250 °C での水素放出後に相分離が確認されなかったことから、軽量 HEA が相分離無しに水素を吸蔵できる可能性が示唆された。

$\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{V}_{28}$ の V を Nb に置換した $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ を作製し、その水素吸蔵特性を調査したところ、 $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ は $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{V}_{28}$ と同様に BCC 相への水素固溶によって水素を吸蔵し、室温での水素吸蔵量が $\text{H/M} = 0.43$ (1.1 wt.% H_2) から $\text{H/M} = 0.68$ (1.4 wt.% H_2) に向上した。したがって、組成制御による軽量 HEA の水素吸蔵量の向上が可能であることが明らかになった。

$\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ は原子スケールでは Li 及び Mg の濃化した領域が存在していたが、確かに母相中に Li 及び Mg が固溶していることが確認された。Li 及び Mg の固溶限は 8 at.% 以下であると推察され、適切な組成制御によって原子スケールで単相の軽量 HEA が作製可能であることが示唆された。 $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ の水素吸蔵の大部分は BCC 相への水素固溶であるが、濃化している Li 及び Mg も水素吸蔵によって水素化合物を形成していることが分かった。一方で、BCC 相に固溶した Li 及び Mg は水素吸蔵による BCC 相からの析出は確認されなかった。このことから、完全に単相の軽量 HEA を作製可能であり、その合金は相分離することなく水素吸蔵が可能であると考えられ、軽量 HEA は水素吸蔵合金として有望だと考えられる。

第4章 総括

本論文は、水素吸蔵合金の重量水素密度を向上させる手段の一つとして、Li 及び Mg を構成元素とする軽量 HEA を水素吸蔵合金に用いることが有効な手段であるか否かを明らかにするために、種々の軽量 HEA を作製しその水素吸蔵特性を調査し、まとめたものである。以下に各章の概要を示す。

第1章では、水素吸蔵の概要と現状についてまとめ、車載用水素吸蔵合金の実現に必要な要素について述べた。また、車載用水素吸蔵合金の実現に向けたアプローチの一つとして HEA を取り挙げその課題について述べ、本論文の目的を示した。

第2章では、BCC 構造の軽量 HEA の作製を試み、また、MA における固溶体形成パラメーターについて議論した。まず、Li-Mg-Al-Ti 系軽量 HEA を用いて、軽量 HEA に適した MA 条件を探索した。合金化には十分なミリング時間が必要であること、回転速度は遅すぎると合金化が達成されず、速すぎると合金組成が不均一になり結晶性が低下することが明らかとなった。MA 条件の検討を行った後に、Li-Mg-Al-Ti-*M* 系 5 元系軽量 HEA を作製した。15 元素の *M* (Si、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Zr、Nb、Sn) を用いて等原子組成比の軽量 HEA を作製すると、*M* によって大きく 4 つのグループに分類された。i (*M*=Cr、Mn、Fe) 第5元素 *M* が全く混ざらなかった非混和のグループ、ii (*M*=Ga、Ge、Sn) 金属間化合物を形成したグループ、iii (*M*=Si、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr) 結晶性に乏しく結晶構造の判別が行えなかったグループ、iv (*M*=V、Nb) 単相ではないものの固溶体を形成したグループである。これらの形成相のうち固溶体については、精度は高くはないが、合金元素の中で高融点である Ti と *M* の 2 元系状態図による予測が有効な可能性が窺われた。*M*=V、Nb では BCC 固溶体の形成が確認されたため、BCC 単相を得るために種々の組成の Li-Mg-Al-Ti-V 系 5 元系軽量 HEA を作製した。組成を制御することで BCC 単相の軽量 HEA が得られることが明らかとなった。HEA の合金設計に用いられる固溶体形成パラメーターについて、本研究で得られた軽量 HEA の相情報をもとに議論した。これまで、遷移金属元素系・耐火金属元素系 HEA と軽量 HEA では固溶体形成パラメーターの閾値が異なることが報告されていたが、固溶体形成パラメーターは合金の作製方法にも依存していることが本研究で明らかとなった。軽量 HEA を MA で作製する場合、溶解法と比べ固溶体形成

パラメーターの有効性が低下することが明らかとなった。また、単相固溶体を得るために重要視すべきパラメーターは、原子サイズ差 δ 及び電気陰性度差 $\Delta\chi$ であり、満たすべき条件は $\delta < 12\%$ 、 $\Delta\chi < 0.28$ であることがわかった。

第3章では、BCC構造の軽量HEAの水素吸蔵特性を調査し、その潜在性について議論した。Ti-VベースBCC相及び、Li-MgベースBCC相から構成される $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{V}_{20}$ は250℃で $H/M = 0.74$ (2.3 wt.% H_2)の水素を吸蔵したが、 $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{V}_{20}$ のプラトー圧は MgH_2 に起因しており、水素吸蔵放出によってLi-MgベースBCC相からMg相の相分離が生じることが明らかになった。一方で、Ti-VベースBCC相は水素吸蔵放出に伴う相分離は確認されなかったことから、Ti-VベースBCC単相の $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{V}_{28}$ の水素吸蔵特性を調査した。 $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{V}_{28}$ は室温で水素を吸蔵可能であり、水素放出後に明確な相分離が確認されなかったことから、軽量HEAが相分離無しに水素を吸蔵できる可能性が示唆された。 $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{V}_{28}$ のVをNbに置換した $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ を作製し、その水素吸蔵特性を調査したところ、室温での水素吸蔵量が $H/M = 0.43$ (1.1 wt.% H_2)から $H/M = 0.68$ (1.4 wt.% H_2)に向上した。したがって、組成制御による軽量HEAの水素吸蔵量の向上が可能であることが明らかになった。as-MAの $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ は原子スケールではLi及びMgの濃化した領域が存在していたが、確かに母相中にLi及びMgが固溶していることが確認された。Li及びMgの固溶限は8 at.%以下であると推察され、適切な組成制御によって原子スケールで単相の軽量HEAが作製可能であることが示唆された。 $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ の水素吸蔵の大部分はBCC相への水素固溶であるが、濃化しているLi及びMgも水素吸蔵によって水素化物を形成していることが分かった。一方で、BCC相に固溶したLi及びMgは水素吸蔵に伴うBCC相からの析出は確認されなかった。このことから、完全に単相の軽量HEAを作製可能であり、その合金は相分離することなく水素吸蔵が可能であると考えられる。

以上より、本論文では軽量HEAの水素吸蔵合金としての潜在性を明らかにした。相分離することなく水素吸蔵可能な原子スケールで単相の軽量HEAを作製可能であり、軽量HEAの水素吸蔵量は組成制御によって向上することが可能であると確かめられたことから、軽量HEAは水素吸蔵合金として有望だと考えられる。軽量HEAの水素吸蔵合金としての潜在性が明らかになったことで、今後の研究の発展が期待される。また、本論文で明らかとなった軽量HEAをMAで作製する場合の固溶体形成パラメー

ターの閾値が溶解法で作製する場合と異なるという知見は、水素吸蔵合金に限らず様々な分野への貢献があると考えられる。

参考文献

- [1] I.P. Jain, C. Lal, A. Jain, Hydrogen storage in Mg: A most promising material, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 5133–5144. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.08.088>.
- [2] C. Liu, Z. Yuan, X. Li, Y. Sun, T. Zhai, Z. Han, L. Zhang, T. Li, Review on improved hydrogen storage properties of MgH₂ by adding new catalyst, *J. Energy Storage* 97 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.est.2024.112786>.
- [3] H. Wang, J. Li, X. Wei, Y. Zheng, S. Yang, Y. Lu, Z. Ding, Q. Luo, Q. Li, F. Pan, Thermodynamic and Kinetic Regulation for Mg-Based Hydrogen Storage Materials: Challenges, Strategies, and Perspectives, *Adv. Funct. Mater.* 34 (2024). <https://doi.org/10.1002/adfm.202406639>.
- [4] Y. Xu, Y. Zhou, Y. Li, Y. Hao, P. Wu, Z. Ding, Magnesium-Based Hydrogen Storage Alloys: Advances, Strategies, and Future Outlook for Clean Energy Applications, *Molecules* 29 (2024). <https://doi.org/10.3390/molecules29112525>.
- [5] M. Zhu, Y. Lu, L. Ouyang, H. Wang, Thermodynamic tuning of mg-based hydrogen storage alloys: A review, *Materials* 6 (2013) 4654–4674. <https://doi.org/10.3390/ma6104654>.
- [6] H. Iba, T. Mouri, M. Shionoya, E. Akiba, Hydrogen Absorbing Alloys with High Capacity for New Energy Carrier., *Materia Japan* 36 (1997) 640–642. <https://doi.org/10.2320/materia.36.640>.
- [7] DOE, DOE Technical Targets for Onboard Hydrogen Storage for Light-Duty Vehicles, <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-onboard-hydrogen-storage-light-duty-vehicles>, (accessed 8 October 2025).
- [8] J.H. Yoo, G. Shim, S.W. Cho, C.N. Park, Effects of desorption temperature and substitution of Fe for Cr on the hydrogen storage properties of Ti_{0.32} Cr_{0.43} V_{0.25} alloy, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 2977–2981. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.01.012>.
- [9] M.H. Tsai, J.W. Yeh, High-entropy alloys: A critical review, *Mater. Res. Lett.* 2 (2014) 107–123. <https://doi.org/10.1080/21663831.2014.912690>.
- [10] 乾晴行, ハイエントロピー合金カクテル効果が生み出す多彩な新物性, 内田老鶴圃, 2020.
- [11] J.W. Yeh, S.K. Chen, S.J. Lin, J.Y. Gan, T.S. Chin, T.T. Shun, C.H. Tsau, S.Y. Chang, Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes, *Adv. Eng. Mater.* 6 (2004) 299–303. <https://doi.org/10.1002/adem.200300567>.
- [12] B. Cantor, I.T.H. Chang, P. Knight, A.J.B. Vincent, Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys, *Materials Science and Engineering A* 375–377 (2004) 213–218.

- <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257>.
- [13] D.B. Miracle, O.N. Senkov, A critical review of high entropy alloys and related concepts, *Acta Mater.* 122 (2017) 448–511. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>.
 - [14] J.W. Yeh, Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys, *JOM* 65 (2013) 1759–1771. <https://doi.org/10.1007/s11837-013-0761-6>.
 - [15] J.-W. Yeh, Recent progress in high-entropy alloys, *Annales de Chimie Science Des Matériaux* 31 (2006) 633–648. <https://doi.org/10.3166/acsm.31.633-648>.
 - [16] D.B. Miracle, High-Entropy Alloys: A Current Evaluation of Founding Ideas and Core Effects and Exploring “Nonlinear Alloys,” *JOM* 69 (2017) 2130–2136. <https://doi.org/10.1007/s11837-017-2527-z>.
 - [17] W. Kucza, J. Dąbrowa, G. Cieślak, K. Berent, T. Kulik, M. Danielewski, Studies of “sluggish diffusion” effect in Co-Cr-Fe-Mn-Ni, Co-Cr-Fe-Ni and Co-Fe-Mn-Ni high entropy alloys; determination of tracer diffusivities by combinatorial approach, *J. Alloys Compd.* 731 (2018) 920–928. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.108>.
 - [18] W. Sun, X. Huang, A.A. Luo, Phase formations in low density high entropy alloys, *CALPHAD* 56 (2017) 19–28. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2016.11.002>.
 - [19] CompuTherm LLC, PanRHEA, <https://Computherm.Com/Panrhea>, (accessed 14 November 2025)
 - [20] Thermo-Calc Software, High Entropy Alloys Databases, <https://Thermocalc.Com/Products/Databases/High-Entropy-Alloys/>, (accessed 14 November 2025).
 - [21] 須藤一, 田村今男, 西澤泰二, 金属組織学, 丸善出版株式会社, 2016.
 - [22] S. GUO, C.T. LIU, Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase, *Progress in Natural Science: Materials International* 21 (2011) 433–446. [https://doi.org/10.1016/S1002-0071\(12\)60080-X](https://doi.org/10.1016/S1002-0071(12)60080-X).
 - [23] X. Yang, Y. Zhang, Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys, *Mater. Chem. Phys.* 132 (2012) 233–238. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.11.021>.
 - [24] X. Yang, S.Y. Chen, J.D. Cotton, Y. Zhang, Phase Stability of Low-Density, Multiprincipal Component Alloys Containing Aluminum, Magnesium, and Lithium, *JOM* 66 (2014) 2009–2020. <https://doi.org/10.1007/s11837-014-1059-z>.
 - [25] S. Guo, C. Ng, J. Lu, C.T. Liu, Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys, in: *J. Appl. Phys.*, 2011. <https://doi.org/10.1063/1.3587228>.
 - [26] R.K. Mishra, R.R. Shahi, A novel low-density semi-hard magnetic Al₂₀Fe₂₀Mg₂₀Ni₂₀Ti₂₀ high entropy alloy, *J. Magn. Magn. Mater.* 516 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167342>.

- [27] H. Heydari, M. Tajally, A. Habibolahzadeh, Calculations to introduce some light high entropy alloys based on phase formation rules, *J. Alloys Compd.* 912 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165222>.
- [28] H. Heydari, M. Tajally, A. Habibolahzadeh, Computational analysis of novel AlLiMgTiX light high entropy alloys, *Mater. Chem. Phys.* 280 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.125834>.
- [29] 新宮秀夫, メカニカルアロイング, 軽金属 40 (1990) 850–855.
- [30] 新宮秀夫, メカニカルアロイングの熱力学, 日本金属学会会報 27 (1988) 805–807.
- [31] N. Singh, Y. Shadangi, V. Shivam, N.K. Mukhopadhyay, MgAlSiCrFeNi low-density high entropy alloy processed by mechanical alloying and spark plasma sintering: Effect on phase evolution and thermal stability, *J. Alloys Compd.* 875 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159923>.
- [32] K.M. Youssef, A.J. Zaddach, C. Niu, D.L. Irving, C.C. Koch, A novel low-density, high-hardness, high-entropy alloy with close-packed single-phase nanocrystalline structures, *Mater. Res. Lett.* 3 (2014) 95–99. <https://doi.org/10.1080/21663831.2014.985855>.
- [33] Y.L. Chen, C.W. Tsai, C.C. Juan, M.H. Chuang, J.W. Yeh, T.S. Chin, S.K. Chen, Amorphization of equimolar alloys with HCP elements during mechanical alloying, *J. Alloys Compd.* 506 (2010) 210–215. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.06.179>.
- [34] K.R. Cardoso, V. Roche, A.M. Jorge, F.J. Antikeira, G. Zepon, Y. Champion, Hydrogen storage in MgAlTiFeNi high entropy alloy, *J. Alloys Compd.* 858 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158357>.
- [35] M.J. Chae, A. Sharma, M.C. Oh, B. Ahn, Lightweight AlCuFeMnMgTi High Entropy Alloy with High Strength-to-Density Ratio Processed by Powder Metallurgy, *Metals and Materials International* 27 (2021) 629–638. <https://doi.org/10.1007/s12540-020-00823-5>.
- [36] V.K. Pandey, Y. Shadangi, V. Shivam, J. Basu, K. Chattopadhyay, B. Majumdar, B.N. Sarma, N.K. Mukhopadhyay, Synthesis, Characterization and Thermal Stability of Nanocrystalline MgAlMnFeCu Low-Density High-Entropy Alloy, *Transactions of the Indian Institute of Metals* 74 (2021) 33–44. <https://doi.org/10.1007/s12666-020-02114-4>.
- [37] U.L. Ganesh, H. Raghavendra, G.C.M. Patel, A. Lakshmikanthan, E. Linul, C. Prakash, D. Buddhi, B. Singh, Design and Development of Low Density and Refractory Based on Ni-Ti-Al-Li-Si Pentanary Equiatomic High Entropy Alloys: Microstructure and Phase Analysis, *International Journal on Interactive Design and Manufacturing* (2022). <https://doi.org/10.1007/s12008-022-01070-1>.
- [38] M. de B. Ferraz, W.J. Botta, G. Zepon, Synthesis, characterization and first hydrogen absorption/desorption of the Mg₃₅Al₁₅Ti₂₅V₁₀Zn₁₅ high entropy alloy, *Int. J. Hydrogen Energy* 47 (2022) 22881–22892. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.05.098>.

- [39] O. Maulik, V. Kumar, Synthesis of AlFeCuCrMgx ($x = 0, 0.5, 1, 1.7$) alloy powders by mechanical alloying, *Mater. Charact.* 110 (2015) 116–125. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2015.10.025>.
- [40] P. Chauhan, S. Yebaji, V.N. Nadakuduru, T. Shanmugasundaram, Development of a novel light weight Al₃₅Cr₁₄Mg₆Ti₃V₁₀ high entropy alloy using mechanical alloying and spark plasma sintering, *J. Alloys Compd.* 820 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153367>.
- [41] N. Singh, Y. Shadangi, N.K. Mukhopadhyay, Phase Evolution and Thermal Stability of Low-Density MgAlSiCrFe High-Entropy Alloy Processed Through Mechanical Alloying, *Transactions of the Indian Institute of Metals* (2020). <https://doi.org/10.1007/s12666-020-02039-y>.
- [42] V.H. Hammond, M.A. Atwater, K.A. Darling, H.Q. Nguyen, L.J. Kecskes, Equal-Channel Angular Extrusion of a Low-Density High-Entropy Alloy Produced by High-Energy Cryogenic Mechanical Alloying, *JOM* 66 (2014) 2021–2029. <https://doi.org/10.1007/s11837-014-1113-x>.
- [43] H. Khanchandani, P. Sharma, R. Kumar, O. Maulik, V. Kumar, Effect of sintering on phase evolution in AlMgFeCuCrNi_{4.75} high entropy alloy, *Advanced Powder Technology* 27 (2016) 289–294. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2016.01.001>.
- [44] A.M. Rameshbabu, P. Parameswaran, V. Vijayan, R. Panneer, Diffraction, microstructure and thermal stability analysis in a double phase nanocrystalline Al₂₀Mg₂₀Ni₂₀Cr₂₀Ti₂₀ high entropy alloy, *J. Mech. Behav. Mater.* 26 (2017) 127–132. <https://doi.org/10.1515/jmbm-2017-0021>.
- [45] G. Zepon, D.R. Leiva, R.B. Strozi, A. Bedoch, S.J.A. Figueroa, T.T. Ishikawa, W.J. Botta, Hydrogen-induced phase transition of MgZrTiFe_{0.5}Co_{0.5}Ni_{0.5} high entropy alloy, *Int. J. Hydrogen Energy* 43 (2018) 1702–1708. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.11.106>.
- [46] P. Parameswaran, A.M. Rameshbabu, V. Vijayan, G. Sathish Kumar, C. Sakthivel, N. Pargunam, A. Godwin Antony, Phase evolution and characterization of mechanically alloyed hexanary Al_{16.6}Mg_{16.6}Ni_{16.6}Cr_{16.6}Ti_{16.6}Mn_{16.6} high entropy alloy, *Metal Powder Report* 75 (2020) 209–214. <https://doi.org/10.1016/j.mprp.2019.08.001>.
- [47] T. Nagase, A. Terayama, T. Nagaoka, N. Fuyama, T. Sakamoto, Alloy design and fabrication of ingots of AlMgLiCa light-weight medium entropy alloys, *Mater. Trans.* 61 (2020) 1369–1380. <https://doi.org/10.2320/matertrans.F-M2020825>.
- [48] R. Li, J.C. Gao, K. Fan, Study to Microstructure and Mechanical Properties of Mg Containing High Entropy Alloys, *Materials Science Forum* 650 (2010) 265–271. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.650.265>.
- [49] C. Ji, A. Ma, J. Jiang, Mechanical properties and corrosion behavior of novel Al-Mg-Zn-Cu-Si lightweight high entropy alloys, *J. Alloys Compd.* 900 (2022).

- <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163508>.
- [50] 秋葉悦男, ハイエントロピー合金による水素吸蔵, in: 金属, アグネ技術センター, 2022: pp. 44–50.
 - [51] M. Sahlberg, D. Karlsson, C. Zlotea, U. Jansson, Superior hydrogen storage in high entropy alloys, *Sci. Rep.* 6 (2016). <https://doi.org/10.1038/srep36770>.
 - [52] C. Zlotea, M.A. Sow, G. Ek, J.P. Couzinié, L. Perrière, I. Guillot, J. Bourgon, K.T. Møller, T.R. Jensen, E. Akiba, M. Sahlberg, Hydrogen sorption in TiZrNbHfTa high entropy alloy, *J. Alloys Compd.* 775 (2019) 667–674. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.108>.
 - [53] M.M. Nygård, G. Ek, D. Karlsson, M. Sahlberg, M.H. Sørby, B.C. Hauback, Hydrogen storage in high-entropy alloys with varying degree of local lattice strain, *Int. J. Hydrogen Energy* 44 (2019) 29140–29149. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.223>.
 - [54] F. Marques, M. Balcerzak, F. Winkelmann, G. Zepon, M. Felderhoff, Review and outlook on high-entropy alloys for hydrogen storage, *Energy Environ. Sci.* 14 (2021) 5191–5227. <https://doi.org/10.1039/d1ee01543e>.
 - [55] J. Montero, G. Ek, M. Sahlberg, C. Zlotea, Improving the hydrogen cycling properties by Mg addition in Ti-V-Zr-Nb refractory high entropy alloy, *Scr. Mater.* 194 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.113699>.
 - [56] R.B. Strozi, D.R. Leiva, J. Huot, W.J. Botta, G. Zepon, An approach to design single BCC Mg-containing high entropy alloys for hydrogen storage applications, *Int. J. Hydrogen Energy* 46 (2021) 25555–25561. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.05.087>.
 - [57] M.O. de Marco, Y. Li, H.W. Li, K. Edalati, R. Floriano, Mechanical Synthesis and Hydrogen Storage Characterization of MgVCr and MgVTiCrFe High-Entropy Alloy, *Adv. Eng. Mater.* 22 (2020). <https://doi.org/10.1002/adem.201901079>.
 - [58] G. Zepon, D.R. Leiva, R.B. Strozi, A. Bedoch, S.J.A. Figueroa, T.T. Ishikawa, W.J. Botta, Hydrogen-induced phase transition of MgZrTiFe_{0.5}Co_{0.5}Ni_{0.5} high entropy alloy, *Int. J. Hydrogen Energy* 43 (2018) 1702–1708. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.11.106>.
 - [59] R.B. Strozi, K. Sakaki, H. Kim, A. Machida, Y. Nakahira, J. Cizek, O. Melikhova, G. Zepon, W.J. Botta, C. Zlotea, High entropy alloys containing immiscible Mg and refractory elements: Synthesis, structure, and hydrogen storage properties, *J. Alloys Compd.* 969 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.172415>.
 - [60] R.B. Strozi, D.R. Leiva, J. Huot, W.J. Botta, G. Zepon, Synthesis and hydrogen storage behavior of Mg–V–Al–Cr–Ni high entropy alloys, *Int. J. Hydrogen Energy* 46 (2021) 2351–2361. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.10.106>.
 - [61] A. Martinez-Garcia, I. Estrada-Guel, E. Reguera, R. Amaro-Hernandez, S. González, C.G. Garay-Reyes, R. Martínez-Sánchez, Design and mechanosynthesis of Low-Weight High-Entropy Alloys with hydrogen storage potential properties, *Int. J. Hydrogen Energy* 50 (2024)

- 670–684. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.07.341>.
- [62] M. Pęska, T. Czujko, M. Polański, Hydrogenation ability of Mg-Li alloys, *Energies* (Basel). 13 (2020). <https://doi.org/10.3390/en13082080>.
- [63] M. Pęska, A. Dębski, W. Gąsior, S. Dyjak, W. Gierlotka, A. Baran, D.J. Zasada, M. Polański, Hydrogenation Behavior of Mg-Li Alloys, *ACS Appl. Energy Mater.* (2025). <https://doi.org/10.1021/acsaem.4c02396>.
- [64] Y.L. Chen, Y.H. Hu, C.A. Hsieh, J.W. Yeh, S.K. Chen, Competition between elements during mechanical alloying in an octonary multi-principal-element alloy system, *J. Alloys Compd.* 481 (2009) 768–775. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.03.087>.
- [65] L. -c. Ming, M.H. Manghnani, K.W. Katahara, Phase transformations in the Ti-V system under high pressure up to 25 GPa, *Acta Metallurgica* 29 (1981) 479–485. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(81\)90071-7](https://doi.org/10.1016/0001-6160(81)90071-7).
- [66] D.W. Levinson, On the lattice parameter of Mg-Li β alloys, *Acta Metallurgica* 3 (1955) 294–295. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(55\)90069-9](https://doi.org/10.1016/0001-6160(55)90069-9).
- [67] F. Otto, Y. Yang, H. Bei, E.P. George, Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys, *Acta Mater.* 61 (2013) 2628–2638. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.01.042>.
- [68] 山中終生, 低次状態図情報に基づくハイエントロピー合金の相平衡理解と複相合金展開, 博士論文, 2023.
- [69] S. Chithra, S. Lele, K. Chattopadhyay, Structure evolution and phase change in Ag-5.1 at.% Bi alloy during mechanical alloying, *Acta Mater.* 59 (2011) 2009–2019. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.11.066>.
- [70] E. Musu, G. Mura, G. Ligios, F. Delogu, Formation of metastable solid solutions by mechanical alloying of immiscible Ag and Bi, *J. Alloys Compd.* 576 (2013) 80–85. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.04.124>.
- [71] Z.F. Wu, J. Wu, L. Zhang, C. Liu, R. Wu, Solid solubility extension of copper-tin immiscible system during mechanical alloying, *Materwiss. Werksttech.* 49 (2018) 54–60. <https://doi.org/10.1002/mawe.201700125>.
- [72] K. Asano, H. Enoki, E. Akiba, Synthesis of HCP, FCC and BCC structure alloys in the Mg-Ti binary system by means of ball milling, *J. Alloys Compd.* 480 (2009) 558–563. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.01.086>.
- [73] C. Shuai, C. He, S. Peng, F. Qi, G. Wang, A. Min, W. Yang, W. Wang, Mechanical Alloying of Immiscible Metallic Systems: Process, Microstructure, and Mechanism, *Adv. Eng. Mater.* 23 (2021). <https://doi.org/10.1002/adem.202001098>.
- [74] F. Marques, H.C. Pinto, S.J.A. Figueroa, F. Winkelmann, M. Felderhoff, W.J. Botta, G. Zepon, Mg-containing multi-principal element alloys for hydrogen storage: A study of the

- MgTiNbCr_{0.5}Mn_{0.5}Ni_{0.5} and Mg_{0.68}TiNbNi_{0.55} compositions, *Int. J. Hydrogen Energy* 45 (2020) 19539–19552. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.069>.
- [75] K. Asano, H. Kim, K. Sakaki, K. Page, S. Hayashi, Y. Nakamura, E. Akiba, Synthesis and structural study of Ti-rich Mg–Ti hydrides, *J. Alloys Compd.* 593 (2014) 132–136. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.01.061>.
- [76] K. Asano, H. Enoki, E. Akiba, Synthesis process of Mg–Ti BCC alloys by means of ball milling, *J. Alloys Compd.* 486 (2009) 115–123. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2009.06.140>.
- [77] 深井有、田中一英、内田裕久, 材料学シリーズ 水素と金属 次世代への材料学, 内田老鶴圃, 2002.
- [78] T. Kimura, H. Miyaoka, T. Ichikawa, Y. Kojima, Hydrogen absorption of catalyzed magnesium below room temperature, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 13728–13733. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.08.043>.
- [79] Y. Fukai, *The Metal-Hydrogen System*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2005. <https://doi.org/10.1007/3-540-28883-X>.
- [80] E. Veleckis, E.H. Van Deventer, M. Blander, Lithium-lithium hydride system, *J. Phys. Chem.* 78 (1974) 1933–1940. <https://doi.org/10.1021/j100612a013>.
- [81] C. Zlotea, A. Bouzidi, J. Montero, G. Ek, M. Sahlberg, Compositional effects on the hydrogen storage properties in a series of refractory high entropy alloys, *Front. Energy Res.* 10 (2022). <https://doi.org/10.3389/fenrg.2022.991447>.
- [82] B. Cheng, L. Kong, H. Cai, Y. Li, Y. Zhao, D. Wan, Y. Xue, Pushing the Boundaries of solid-state hydrogen storage: A Refined study on TiVNbCrMo high-entropy alloys, *Int. J. Hydrogen Energy* 60 (2024) 282–292. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.02.192>.
- [83] N. Pineda-Romero, C. Zlotea, Uncovering the Effect of Al Addition on the Hydrogen Storage Properties of the Ternary TiVNb Alloy, *Materials* 15 (2022). <https://doi.org/10.3390/ma15227974>.
- [84] S. Kumar, P.K. Singh, Y. Kojima, V. Kain, Cyclic hydrogen storage properties of V–Ti–Cr–Al alloy, *Int. J. Hydrogen Energy* 43 (2018) 7096–7101. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.103>.
- [85] Y. Yan, Y. Chen, H. Liang, C. Wu, M. Tao, T. Mingjing, Effect of Al on hydrogen storage properties of V₃₀Ti₃₅Cr₂₅Fe₁₀ alloy, *J. Alloys Compd.* 426 (2006) 253–255. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.12.122>.
- [86] Y. Shang, Z. Lei, E. Alvares, S. Garroni, T. Chen, R. Dore, M. Rustici, S. Enzo, A. Schökel, Y. Shi, P. Jerabek, Z. Lu, T. Klassen, C. Pistidda, Ultra-lightweight compositionally complex alloys with large ambient-temperature hydrogen storage capacity, *Materials Today* 67 (2023) 113–126. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2023.06.012>.
- [87] T.T. Tsong, Field ion image formation, *Surf. Sci.* 70 (1978) 211–233.

- [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(78\)90410-7](https://doi.org/10.1016/0039-6028(78)90410-7).
- [88] B. Gault, X.Y. Cui, M.P. Moody, F. De Geuser, C. Sigli, S.P. Ringer, A. Deschamps, Atom probe microscopy investigation of Mg site occupancy within δ' precipitates in an Al-Mg-Li alloy, *Scr. Mater.* 66 (2012) 903–906. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2012.02.021>.
 - [89] D. Santhanagopalan, D.K. Schreiber, D.E. Perea, R.L. Martens, Y. Janssen, P. Khalifah, Y.S. Meng, Effects of laser energy and wavelength on the analysis of LiFePO₄ using laser assisted atom probe tomography, *Ultramicroscopy* 148 (2015) 57–66. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2014.09.004>.
 - [90] K. Asano, H. Kim, K. Sakaki, K. Jimura, S. Hayashi, Y. Nakamura, K. Ikeda, T. Otomo, A. Machida, T. Watanuki, Structural Variation of Self-Organized Mg Hydride Nanoclusters in Immiscible Ti Matrix by Hydrogenation, *Inorg. Chem.* 57 (2018) 11831–11838. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b02015>.
 - [91] T.G. Manivasagam, P.C.M.M. Magusin, M. Ilikso, P.H.L. Notten, Influence of nickel and silicon addition on the deuterium siting and mobility in fcc Mg-Ti hydride studied with ²H MAS NMR, *Journal of Physical Chemistry C* 118 (2014) 10606–10615. <https://doi.org/10.1021/jp500535q>.
 - [92] M. EL Kassaoui, J. Labrousse, M. Loulidi, A. Benyoussef, O. Mounkachi, Ni/V-Mg_nH_m nanoclusters: Recent advances toward improving the dehydrogenation thermodynamics for efficient hydrogen storage, *Int. J. Hydrogen Energy* 89 (2024) 272–278. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.09.300>.
 - [93] L. Wang, M.Z. Quadir, K.F. Aguey-Zinsou, Direct and reversible hydrogen storage of lithium hydride (LiH) nanoconfined in high surface area graphite, *Int. J. Hydrogen Energy* 41 (2016) 18088–18094. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.073>.

研究業績一覧

原著論文（博士論文関係）

1. Hirotsada Hashimoto, Sigehito Isobe, Naoyuki Hashimoto, Hiroshi Oka, “Synthesis of Li-Mg-Al-Ti based lightweight high entropy alloys by mechanical alloying and investigation of conditions for solid solution formation”, Journal of Alloys and Metallurgical Systems 4 (2023) 100037.
<https://doi.org/10.1016/j.jalmes.2023.100037>
2. Hirotsada Hashimoto, Sigehito Isobe, Tatsuya Minami, Kohta Asano, Kouji Sakaki, Naoyuki Hashimoto, Hiroshi Oka, “Hydrogen absorption and desorption properties of Li-Mg-Al-Ti-M based lightweight high entropy alloys”, Next Materials 9 (2025).
<https://doi.org/10.1016/j.nxmate.2025.101067>
3. Hirotsada Hashimoto, Kohta Asano, Taisuke T. Sasaki, Kouji Sakaki, Tadakatsu Ohkubo, Mineyuki Hattori, Emiko Oonuma, Shigehito Isobe, “Element distribution and hydrogen states in $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ lightweight high entropy alloy before and after hydrogen absorption”, Journal of Alloys and Compounds 1053 (2026) 186207.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2026.186207>

学会発表（博士論文関係）

1. 橋本明賢、磯部繁人、岡弘、橋本直幸、「軽量ハイエントロピー合金 $\text{LiMg}_{0.5}\text{AlTi}_{1.5}$ の創製」、日本金属学会・日本鉄鋼協会両北海道支部合同冬季講演大会、2021/1、オンライン、口頭
2. 橋本明賢、磯部繁人、岡弘、橋本直幸、「新規軽量ハイエントロピー合金の創製」、日本金属学会 2021 年春期 (第 168 回) 講演大会、2021/3、オンライン、ポスター
3. 橋本明賢、磯部繁人、岡弘、橋本直幸、「 LiMgAlTi 軽量ハイエントロピー合金の相形成における添加元素効果」、日本金属学会 2021 年秋期 (第 169 回) 講演大会、2021/9、オンライン、口頭
4. Hirotsada Hashimoto, Isobe Shigehito, Naoyuki Hashimoto and Hiroshi Oka, “Effect of a fifth element on phase formation in LiMgAlTi lightweight high entropy alloys”, The 10th Hokkaido University – Seoul National University Joint Symposium on Materials Science and

Engineering, 2021/12、オンライン、口頭

5. 橋本明賢、礒部繁人、橋本直幸、岡弘、「LiMgAlTiM 及び LiMgAlTiV 系軽量ハイエントロピー合金に於ける形成相調査」、日本金属学会 2022 年春期 (第 170 回) 講演大会、2022/3、オンライン、ポスター
6. Hirotda Hashimoto, Shigehito Isobe, Tatsuya Minami, Naoyuki Hashimoto, Hiroshi Oka, Kouji Sakaki and Kohta Asano, “Investigation of mechanical properties and hydrogen absorption/desorption properties of Li-Mg-Al-Ti-M lightweight high entropy alloys”, 新学術領域研究「ハイエントロピー合金」国際ワークショップ、2023/2、京都、ポスター
7. 橋本明賢、礒部繁人、橋本直幸、岡弘、「メカニカルアロイングにおける軽量ハイエントロピー合金の固溶体形成条件」、日本金属学会 2022 年春期 (第 172 回) 講演大会、2023/3、東京、ポスター
8. 橋本明賢、礒部繁人、岡弘、橋本直幸、「水素化物を用いた軽量ハイエントロピー合金の創製」、第 17 回水素若手研究会、2023/8、東京、ポスター
9. 橋本明賢、礒部繁人、岡弘、橋本直幸、「金属—水素化物のメカニカルアロイングによる相形成の調査」、日本金属学会 2023 年秋期 (第 173 回) 講演大会、2023/9、富山、ポスター
10. 橋本明賢、礒部繁人、南達哉、橋本直幸、岡弘、「Li-Mg-Al-Ti-V 系単相固溶体合金の創製」、第 8 回 北海道大学 微小部・表面分析研究ユーザーズミーティング、2023/11、北海道、口頭
11. 橋本明賢、礒部繁人、南達哉、橋本直幸、岡弘、榊浩司、浅野耕太、「Li-Mg-Al-Ti-M 系軽量ハイエントロピー合金の創製及び水素吸放出特性評価」、第 1 回日本金属学会 「水素が関わる材料科学の課題共有研究会」、2023/12、東京、口頭
12. 橋本明賢、礒部繁人、橋本直幸、岡弘、「Li を含む軽量な単相固溶体合金の創製」、令和 5 年度 日本顕微鏡学会 北海道支部学術講演会、2023/12、北海道、口頭
13. 橋本明賢、礒部繁人、南達哉、浅野耕太、榊浩司、岡弘、橋本直幸、「Li-Mg-Al-Ti-Nb 系軽量ハイエントロピー合金の水素放出可逆性」、日本金属学会 2024 年春期(第 174 回) 講演大会、2024/3、東京、口頭
14. Hirotda Hashimoto, Shigehito Isobe, Tatsuya Minami, Kohta Asano, Kouji Sakaki, Naoyuki Hashimoto, Hiroshi Oka, “Synthesis of lightweight high-entropy alloys based on Li-Mg-Al-

Ti-M system for hydrogen storage”, 18th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems MH2024, 2024/5, France Saint-Malo、口頭

15. Hirotsada Hashimoto, Shigehito Isobe, Tatsuya Minami, Kohta Asano, Kouji Sakaki, Naoyuki Hashimoto, Hiroshi Oka, “Investigation of hydrogen absorption and desorption properties of Li-Mg-Al-Ti-M based lightweight high entropy alloys”, HYPOTHESIS XIX, 2024/7、広島、ポスター
16. 橋本明賢、礒部繁人、橋本直幸、岡弘、「STEM-EDS による軽量 HEA $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}\text{-H}$ 中の水素化物特定」、第 18 回水素若手研究会、2024/9、北海道、ポスター
17. 橋本明賢、礒部繁人、浅野耕太、榊浩司、服部峰之、大沼恵美子、岡弘、橋本直幸、「Li-Mg-Al-Ti-Nb 系軽量 HEA 中の Li および Mg 水素化物クラスターの形成」、日本金属学会 2024 年秋期(第 175 回) 講演大会、2024/9、大阪、口頭
18. 橋本明賢、礒部繁人、浅野耕太、榊浩司、服部峰之、大沼恵美子、岡弘、橋本直幸、「水素化した $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ 中の水素化物クラスター」、第 2 回日本金属学会「水素が関わる材料科学の課題共有研究会」、2024/11、愛知、口頭
19. 橋本明賢、礒部繁人、佐々木健斗、浅野耕太、榊浩司、岡弘、橋本直幸、「水素吸蔵放出に伴う軽量ハイエントロピー合金中の Mg 偏析」、日本金属学会 2025 年春期(第 176 回) 講演大会、2025/3、東京、口頭
20. 橋本明賢、礒部繁人、浅野耕太、榊浩司、岡弘、橋本直幸、「STEM-EDS による水素吸蔵放出前後の軽量ハイエントロピー合金の組織観察」、日本顕微鏡学会 第 81 回学術講演会、2025/6、福岡、口頭
21. 橋本明賢、礒部繁人、橋本直幸、岡弘、「水素吸蔵前後の $\text{Mg}_{16}\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ 及び $\text{Li}_{16}\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ の微細組織観察」、第 19 回水素若手研究会、2025/9、石川、ポスター
22. 橋本明賢、礒部繁人、佐々木泰祐、大久保忠勝、岡弘、橋本直幸、「APT による水素吸蔵 HEA $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ の 3 次元元素マッピング」、日本金属学会 2025 年秋期(第 177 回) 講演大会、2025/9、北海道、口頭
(共同研究者)
1. 南達哉、礒部繁人、橋本明賢、橋本直幸、岡弘、榊浩司、浅野耕太、「Li-Mg-Al-Ti 系軽量ハイエントロピー合金の水素吸放出特性評価」、2022 年度日本金属学会・日本

鉄鋼協会両北海道支部合同サマーセッション、2022/7、北海道、ポスター

2. 南達哉、橋本明賢、磯部繁人、橋本直幸、岡弘、榊浩司、浅野耕太、「Li-Mg-Al-Ti 系軽量ハイエントロピー合金の創製とその水素吸放出特性」、日本金属学会 2022 年秋期 (第 171 回) 講演大会、2022/9、福岡、口頭
3. Tatsuya Minami, Sige-hito Isobe, Hiro-tada Hashimoto, Kouji Sakaki, Kohta Asano, Naoyuki Hashimoto, Hiroshi Oka, “Evaluation of hydrogen storage properties in Li-Mg-Al-Ti based high entropy alloys”, The 11th Hokkaido University – Seoul National University Joint Symposium on Materials Science and Engineering, 2022/11、韓国ソウル、口頭
4. 南達哉、橋本明賢、磯部繁人、橋本直幸、岡弘、榊浩司、浅野耕太、「Li-Mg-Al-Ti-Nb 系軽量ハイエントロピー合金の水素吸放出特性評価」、日本金属学会 2023 年秋期 (第 173 回) 講演大会、2023/9、富山、口頭
5. 南達哉、橋本明賢、磯部繁人、橋本直幸、岡弘、榊浩司、浅野耕太、「Li-Mg-Al-Ti-Nb 系軽量ハイエントロピー合金の創製及び水素吸蔵特性」、2023 年度日本金属学会・日本鉄鋼協会両北海道支部合同冬季講演大会、2024/1、北海道、口頭

原著論文（その他）

1. Kohta Asano, Lars J. Bannenberg, Herman Schreuders, Hiro-tada Hashimoto, Shige-hito Isobe, Yuki Nakahira, Akihiko Machida, Hyunjeong Kim, Kouji Sakaki, “Distortion and Destabilization of Mg Hydride Facing High Entropy Alloy Matrix”, ACS Applied Energy Materials Vol 7 Issue 24 11644–11651. <https://doi.org/10.1021/acsaem.4c02569>

学会発表（その他）

1. 橋本明賢、磯部繁人、岡弘、橋本直幸、「Li-Mg-Al-Ti-V 系軽量ハイエントロピー合金の機械特性調査」、日本金属学会 2022 年秋期 (第 171 回) 講演大会、2022/9、福岡、口頭
(共同研究者)
1. 渡邊宥太、池田一貴、磯部繁人、南達哉、橋本明賢、橋本直幸、岡弘、「中性子全散乱測定による Li-Mg-Al-Ti-Nb ハイエントロピー合金の局所構造解析」、2024 年度日

- 本金属学会・日本鉄鋼協会両北海道支部合同冬季講演大会、2025/1、北海道、口頭
2. 長島洸生、伊藤秀真、橋本明賢、磯部繁人、浅野耕太、納富充雄、「Mg-Fe 系非混合性コンポジットの組織と水素吸蔵放出反応」、第3回日本金属学会「水素が関わる材料科学の課題共有研究会」、2025/11、北海道、ポスター
 3. 小林圭介、橋本明賢、磯部繁人、橋本直幸、岡弘、「軽量 HEA 合金 $\text{Li}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Ti}_{40}\text{V}_{20}$ における水素吸蔵前後の Mg 偏析」、2025 年度日本金属学会・日本鉄鋼協会両北海道支部合同冬季講演大会、2025/12、北海道、口頭

受賞

1. 日本顕微鏡学会北海道支部長賞、「Li を含む軽量の単相固溶体合金の創製」、公益社団法人日本顕微鏡学会北海道支部、2023 年 12 月
2. 優秀若手表彰（オーラルの部）、「水素化した $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{Nb}_{28}$ 中の水素化物クラスター」、公益社団法人日本金属学会 水素が関わる材料科学の課題共有研究会、2024 年 11 月

謝辞

本学位論文の執筆並びに研究の遂行に当たり、多大なご指導ご鞭撻を頂きました北海道大学 工学研究院 材料科学専攻 磯部繁人准教授に深甚なる謝意を表します。加えて、北海道大学 工学研究院 材料科学専攻 橋本直幸教授並びに岡弘准教授から多大なご助言をいただきましたことをここに謝します。また、研究室秘書の小林薫様、学生の皆様には常日頃からのサポートを賜りました。

また、本研究の遂行にご協力いただきました産業技術総合研究所 エネルギープロセス研究部門 水素材料研究グループ 浅野耕太氏並びに榊浩司氏、国立研究開発法人物質・材料研究機構 構造材料研究センター 材料評価分野 微細組織解析グループ 佐々木泰祐氏、国立研究開発法人物質・材料研究機構 磁性・スピントロニクス材料研究センター 大久保忠勝氏、産業技術総合研究所 分析計測標準研究部門 ナノ材料計測研究グループ 服部峰之氏に心より感謝いたします。

本研究は、JST 次世代研究者挑戦的プログラム JPMJSP2119 の支援を受けたものです。

改めて、本研究の遂行にあたり、ご協力いただいた皆様に感謝いたします。