HOKKAIDO UNIVERSITY

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	Hirotada_Hashimoto_abstract.pdf, 論文内容の要旨 https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学　位　論　文　内　容　の　要　旨

博士の専攻分野の名称　　博士（工学）　　氏名　橋本　明賢

学　位　論　文　題　名

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)

水素吸蔵合金はコンパクトに水素を貯蔵可能であり比較的安全性が高い水素貯蔵技術であるが、重量水素密度が低いという欠点がある。そのため、水素吸蔵合金は主に定置式として利用されている。定置式での利用だけでなく、燃料電池自動車の車載用途でも水素吸蔵合金を利用できるよう水素吸蔵合金の重量水素密度の向上が試みられており、その方針の一つに軽量ハイエントロピー合金 (HEA) を水素吸蔵合金に用いることが挙げられる。軽量 HEA の構成元素に軽量な金属元素である Li や Mg を用いることは、重量水素密度の向上が期待される。一方で、これまでに Li を構成元素に含んだ軽量 HEA の水素吸蔵特性に関する報告例は極めて少なく、軽量 HEA を水素吸蔵合金に用いることの潜在性は明らかになっていない。本論文では、メカニカルアロイング法により軽量 HEA を作製し、その水素吸蔵特性を調査することで、軽量 HEA の水素吸蔵合金としての潜在性を明らかにした。

第 1 章では、序論として代表的な水素吸蔵合金の特徴及び課題、課題の解決策の一つとして HEA を取り上げ、HEA の特徴、HEA の水素吸蔵特性について述べ、本研究の研究動機並びに目的について記述した。

第 2 章では、BCC 構造が水素吸蔵合金に適すると考えられるため、BCC 構造の軽量 HEA の作製を試みた。また、メカニカルアロイング法における軽量 HEA の固溶体形成パラメーターについて議論した。まず、ミリング時間を 0.5～20 h、ミリング回転速度を 200～700 rpm として種々のミリング条件において $Li_{25}Mg_{12.5}Al_{25}Ti_{37.5}$ を作製し、Li-Mg-Al-Ti 系に適するミリング条件を検討した結果、10 h 以上のミリング時間、300～500 rpm のミリング回転速度が適していることが判明した。$Li_{25}Mg_{12.5}Al_{25}Ti_{37.5}$ は HCP 構造を形成したため、BCC 構造の軽量 HEA を作製すべく、Li-Mg-Al-Ti 系に第 5 元素 M を添加した等原子比 $Li_{20}Mg_{20}Al_{20}Ti_{20}M_{20}$ を作製した。15 種の $Li_{20}Mg_{20}Al_{20}Ti_{20}M_{20}$ は形成した結晶構造によって大きく 4 種に大別された。第 5 元素 M が全く混ざらなかった非混和のグループ (M = Cr、Mn、Fe)、金属間化合物相を形成したグループ (M = Ga、Ge、Sn)、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 (M = Si、Co、Ni 、Cu、Zn、Y、Zr)、そして単相ではないものの BCC 相を形成したグループである (M = V、Nb)。$Li_{20}Mg_{20}Al_{20}Ti_{20}V_{20}$ は Ti-V ベース BCC 相及び Li-Mg ベース BCC 相、$Li_{20}Mg_{20}Al_{20}Ti_{20}Nb_{20}$ は Ti-Nb ベース BCC 相及び Li-Mg ベース BCC 相から構成されることが明らかとなった。Nb と比べ V は軽量であるため Li-Mg-Al-Ti-V 系に着目し、組成を制御することにより Li-Mg-Al-Ti-V 系軽量 HEA は BCC 単相構造を形成することが明らかとなり、BCC 構造を有する軽量 HEA の作製に成功した。また、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整理すると、従来の溶解法では有効であった固溶体形成パラメーターがメカニカルアロイング法においては有効性が低下することが確認された。

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 $Li_{20}Mg_{20}Al_{20}Ti_{20}V_{20}$ は 250 ℃で H/M = 0.74 (2.3 wt.%H_2) の水素を吸蔵したが、$Li_{20}Mg_{20}Al_{20}Ti_{20}V_{20}$ 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 相単相の $Li_8Mg_8Al_{28}Ti_{28}V_{28}$ の水素吸蔵特性を調査したところ、$Li_8Mg_8Al_{28}Ti_{28}V_{28}$ は室温で H/M = 0.43 (1.1 wt.%H_2) の水素を吸蔵し、水素吸蔵後に明確な相分離は確認されなかった。軽量 HEA の水素吸蔵量の向上が組成制御によって可能であることを確かめるために、$Li_8Mg_8Al_{28}Ti_{28}V_{28}$ の V を Nb に置換した $Li_8Mg_8Al_{28}Ti_{28}Nb_{28}$ を作製し、その水素吸蔵特性を調査した。$Li_8Mg_8Al_{28}Ti_{28}Nb_{28}$ は Ti-Nb ベース BCC 単相であり、室温で H/M = 0.68 (1.4 wt.%H_2) の水素を吸蔵したことから、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。$Li_8Mg_8Al_{28}Ti_{28}Nb_{28}$ の水素吸蔵特性について、APT 及び NMR を用いてより詳細に調査した結果、メカニカルアロイング法により作製された $Li_8Mg_8Al_{28}Ti_{28}Nb_{28}$ 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ること、$Li_8Mg_8Al_{28}Ti_{28}Nb_{28}$ の水素吸蔵の大部分は BCC 相への水素固溶であるが、濃化した 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、BCC 相に固溶している Li 及び Mg は水素吸蔵過程では BCC 相から析出しないことが分かった。これらのことから、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 が作製可能であり、その単相軽量 HEA は相分離することなく水素吸蔵が可能であることが示唆された。

第 4 章では総括として、軽量 HEA は水素吸蔵合金として高い潜在性を有することを述べた。