

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) : Practical Applications of Materials Informatics– Exploration of New Functionality of Multi-element High-entropy Nanoalloys

📅 Wed. Mar 20, 2024 1:00 PM - 3:40 PM JST | Wed. Mar 20, 2024 4:00 AM - 6:40 AM UTC 🏠

A1431(1431, Bldg. 14 [3F])

[A1431-3pm] Practical Applications of Materials Informatics– Exploration of New Functionality of Multi-element High-entropy Nanoalloys

Chair, Symposium organizer: Kozo Tamura, Nobuyuki Zettsu

化学分野の材料開発はこれまで経験と勘に裏打ちされた実験的手法が中心的な役割を果たしてきましたが、新物質の発見から実用化までに長い時間とコストを必要としました。蓄積された多くのデータ・情報を駆使して所望の構造・材料候補を導き出すデータ駆動型科学、マテリアルズ・インフォマティクス(MI)の重要性が益々高まるなか、材料開発現場では、概念や理論の構築に留まらず、MI戦略を実践に移す段階にきました。本セッションでは、多元素化による未踏機能の開拓と材料創製インフォマティクスを主眼に、ハイスループット実験・計算やデジタル技術を駆使する、MI応用の新潮流に焦点をあて最新の研究成果について講演頂きます。

聴講後の[アンケート](#)へのご協力をお願いいたします。

🇯🇵 Japanese 🎯 Invited Lecture

1:00 PM - 1:40 PM JST | 4:00 AM - 4:40 AM UTC

[A1431-3pm-01]

Real-system Computational Chemistry for Data-driven Materials Discovery and Its Application to High-entropy Materials

○Michihisa Koyama¹ (1. Shinshu University)

🇯🇵 Japanese 🎯 Invited Lecture

1:40 PM - 2:20 PM JST | 4:40 AM - 5:20 AM UTC

[A1431-3pm-02]

Analysis of atomic arrangement and electronic states in multi-element nanoalloys using SPring-8

○NAOMI KAWAMURA¹, YASUMASA TAKAGI¹, SHOGO KAWAGUCHI¹, HIROKI YAMADA¹, Ibrahima GUEYE¹, HIROTAKA ASHITANI¹, KOJI OHARA², KEI HIROI², OSAMI SAKATA¹ (1. Japan Synchrotron Radiation Research Institute, 2. Shimane University)

🇯🇵 Japanese 🎯 Invited Lecture

2:20 PM - 3:00 PM JST | 5:20 AM - 6:00 AM UTC

[A1431-3pm-03]

Advanced Transmission Electron Microscopy for the Studies of Multi-Element Metal Nanoparticles

○Yasukazu Murakami¹, Tomokazu Yamamoto¹, Youichirou Kawami¹, Syo Matsumura² (1. Kyushu Univ., 2. Nat. Inst. Tech., Kurume College)

🇯🇵 Japanese 🎯 Invited Lecture

3:00 PM - 3:40 PM JST | 6:00 AM - 6:40 AM UTC

[A1431-3pm-04]

Efficient Materials Discovery for Exhaust Gas Purification Alloy Catalysts Using a high-throughput screening

○Hitoshi Mikami¹, Hiroto Tsuchiya¹, Azusa Kamiyama¹, Masafumi Sakota¹ (1. Honda R&D Co., Ltd.)

データ駆動型材料創製のための実在系計算化学とハイエントロピー材料への応用

(信州大先鋭研) ○古山 通久

Real-system Computational Chemistry for Data-driven Materials Development and Its Applications to Multi-elemental High Entropy Materials (*Research Initiative for Supra Materials, Shinshu University*) ○Michihisa Koyama

The challenges in applying materials informatics to functional materials are to predict not only functionality but also stability, and to realize activity prediction that incorporates the heterogeneity of the active site structure of the real system. The author has clarified the origin of the properties that differ from those of the bulk by first-principles calculations of real systems that incorporate the real system structure without simplification by using a supercomputer. In addition, about 10,000 data points have been accumulated using nano-alloy structural models. In order not only to discover active new materials but also to create materials useful to society, it is important to construct a digital twin corresponding to physical space (physical space) in virtual space (cyberspace) to explore and evaluate materials at a throughput that surpasses that of experimental science. The author will present the details of ongoing efforts and future prospects, based on concrete examples in the multi-elemental materials.

Keywords : *Computational Chemistry; Multi-element material; Real-system; Digital Screening*

マテリアルズ・インフォマティクスを機能材料に適用する際の課題は、機能のみならず安定性を考慮した予測すること、実在系の活性点構造の不均一性を取り込んだ活性予測を実現することである 1)。著者は、スーパーコンピュータを用いることで実在系構造を簡略化せずに取り込んだ実在系第一原理計算によりバルクと異なる特性の起源を明らかにしてきた 2-13)。さらに、ナノ合金構造モデルを用いたデータを約 10,000 点蓄積してきた。

単に活性な新物質を発見するのみならず、社会に役立つ材料を創製するために、物理空間（フィジカルスペース）に対応したデジタルツインを仮想空間（サイバースペース）に構築し、実験科学を凌駕するスループットでの材料の探索、評価を実現することが重要である 14)。著者らがこれまでに取り組んできた多元素材料を具体例とした取り組みの詳細と今後の展望について紹介する。

謝辞 本研究の一部は、科研費特別推進研究（20H05623）および環境省「地域資源循環を通じた脱炭素化に向けた革新的触媒技術の開発・実証事業」、科学技術振興機構 CREST（JPMJCR21B3）、内閣府戦略的イノベーション創造プログラム「マテリアル事業化イノベーション・育成エコシステムの構築」により実施された。第一原理計算の一部は東北大学金属材料研究所の MASAMUNE-IMR 上で実施した。

1) Unfolding adsorption on metal nanoparticles: Connecting stability with catalysis, J. Dean, M. G. Taylor, G. Mpourmpakis, *Sci. Adv.* **2019**, 5, eaax5101.

- 2) Thermodynamic stability of Pd–Ru alloy nanoparticles: Combination of density functional theory calculation, supervised learning, and Wang–Landau sampling, Y. Nanba, M. Koyama, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2022**, 24, 15452–15461.
- 3) Noble-Metal High-Entropy-Alloy Nanoparticles: Atomic-Level In-sight into the Electronic Structure, D. Wu, K. Kusada, Y. Nanba, M. Koyama, T. Yamamoto, T. Toriyama, S. Matsumura, O. Seo, I. Gueye, J. Kim, L. S. R. Kumara, O. Sakata, S. Kawaguchi, Y. Kubota, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 3365–3369.
- 4) Thermodynamic Stabilities of PdRuM (M = Cu, Rh, Ir, Au) Alloy Nanoparticles Assessed by Wang–Landau Sampling Combined with DFT Calculations and Multiple Regression Analysis, Y. Nanba, M. Koyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, 94, 2484–2492.
- 5) Density Functional Theory and Machine Learning Description and Prediction of Oxygen Atom Chemisorption on Platinum Surfaces and Nanoparticles, D. S. Rivera Rocabado, Y. Nanba, M. Koyama, *ACS Omega* **2021**, 6, 17424–17432.
- 6) Highly Stable and Active Solid-Solution-Alloy Three-Way Catalyst by Utilizing Configurational-Entropy Effect, K. Kusada, D. Wu, Y. Nanba, M. Koyama, T. Yamamoto, X. Quy Tran, T. Toriyama, S. Matsumura, A. Ito, K. Sato, K. Nagaoka, O. Seo, C. Song, Y. Chen, N. Palina, L. S. R. Kumara, S. Hiroi, O. Sakata, S. Kawaguchi, Y. Kubota, H. Kitagawa, *Adv. Mater.* **2021**, 2005206.
- 7) An Element-Based Generalized Coordination Number for Predicting the Oxygen Binding Energy on Pt₃M (M = Co, Ni, or Cu) Alloy Nanoparticles, Y. Nanba, M. Koyama, *ACS Omega* **2021**, 6 (2021) 3218–3226
- 8) Electronic Structure and Phase Stability of Pt₃M (M = Co, Ni, and Cu) Bimetallic Nanoparticles, D. S. R. Rocabado, Y. Nanba, M. Koyama, *Comput. Mater. Sci.* **2020**, 184, 109874.
- 9) NO Adsorption on 4d and 5d Transition Metal (Rh, Pd, Ag, Ir, and Pt) Nanoparticles: Density Functional Theory Study and Supervised Learning, Y. Nanba, M. Koyama, *J. Phys. Chem. C* **2019**, 123, 28114–28122.
- 10) The Effect of SnO₂(110) Supports on the Geometrical and Electronic Properties of Platinum Nanoparticles, D. S. R. Rocabado, T. Ishimoto, M. Koyama, *SN Appl. Sci.* **2019**, 1, 1485.
- 11) Theoretical study of tetrahedral site occupation by hydrogen in Pd nanoparticles, T. Ishimoto, M. Koyama, *J. Chem. Phys.* **2018**, 148, 034705.
- 12) Structural Stability of Ruthenium Nanoparticles: A Density Functional Theory Study, Y. Nanba, T. Ishimoto, M. Koyama, *J. Phys. Chem. C* **2017**, 121, 27445–27445.
- 13) Electronic Structure and Phase Stability of PdPt Nanoparticles, T. Ishimoto, M. Koyama, *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, 7, 736–740.
- 14) 特集：ありえない物質を作る “新元素”を生む現代の錬金術, *日経サイエンス*, **2024**, 54, pp. 28–39.

SPring-8 を利用した多元素ナノ合金の原子配列および電子状態の解析

(JASRI¹・島根大学²) ○河村 直己¹・高木 康多¹・河口 彰吾¹・山田 大貴¹・Ibrahima Gueye¹・芦谷 拓嵩¹・尾原 幸治²・廣井 慧²・坂田 修身¹

Analysis of Atomic Arrangement and Electronic States in Multi-element Nanoalloys using SPring-8 (¹JASRI, ²Shimane University) ○Naomi Kawamura,¹ Yasumasa Takagi,¹ Shogo Kawaguchi,¹ Hiroki Yamada,¹ Ibrahima Gueye,¹ Hirotaka Ashitani,¹ Koji Ohara,² Kei Hiroi,² and Osami Sakata¹

Multi-element nanoalloys are materials composed of many elements, and their crystal structures (including local atomic arrangements) and electronic states are of interest because of the potential for innovative functions that differ from the properties of each element. X-ray diffraction (XRD) to determine crystal structure and atomic arrangement, photoelectron spectroscopy (PES) and X-ray absorption spectroscopy (XAS) to determine element-specific electronic states are effective tools. In the case of multi-element nanoalloys, it is difficult to obtain detailed information on the atomic arrangement and electronic states. However, XRD, hard X-ray PES (HAXPES), and X-ray absorption and emission spectroscopy (XAS & XES) can be used for highly efficient and accurate analysis by utilizing their properties owing to SPring-8 with the low-emittance and high-brilliance synchrotron radiation X-rays emitted from undulator light source. Currently, in order to provide information for materials informatics, atomic arrangement and element-specified electronic states are analyzed by applying these methods to multi-element nanoalloys by promoting high-throughput and automation of these measurement methods. In this talk, we will introduce these techniques to elucidate the unique functionalities of multi-element nanoalloys from the viewpoint of atomic arrangement and electronic structure.

Keywords : Multi-element Nanoalloys; X-ray Diffraction, Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy, X-ray Absorption and Emission Spectroscopy

多元素ナノ合金は複数種の元素から合成された物質であり、個々の単元素で構成される物質と異なる革新的な機能を発現する可能性を秘めているため、その機能発現メカニズム解明において、結晶構造（局所的な原子配列）や電子状態に興味を持たれている。結晶構造や局所原子配列の決定には X 線回折（XRD）、元素選択的な電子状態の決定には光電子分光（PES）や X 線吸収（XAS）が有用な手法として挙げられるが、多元素ナノ合金の場合、平均粒子サイズが小さい、含有元素量が少ない、構成元素種が多く区別が困難、等の理由から実験室系の XRD 装置や従来の PES や XAS 法では、感度や精度に問題があり、多元素ナノ合金に対する原子配列や電子状態に関する詳細な情報の取得が困難であった。

大型放射光施設 SPring-8 では、挿入光源アンジュレータからの低エミッタンス・高輝度放射光 X 線が利用可能であり、その特性を活かすことによって XRD、硬 X 線 PES（HAXPES）、および X 線吸収・発光分光（XAS・XES）という手法が高感度でかつ高精度で実施可能である。これらの手法を多元素ナノ合金に適用し、原子配列や元

素選択的な電子状態の解析を進めている。また、マテリアルズ・インフォマティクスに寄与する情報の提供に向け、これらの手法のハイスループット化や自動化を実現し、現状では XRD 計測は 200 試料/日、HAXPES 計測は 10 試料/日、XES 計測は最大 5 試料の自動計測が可能となっている。また、実触媒環境での反応観察のための *in-situ/operando* 計測の開発にも取り組んでいる。本講演では原子配列および電子状態の視点から多元素ナノ合金特有の機能性解明を目指したこれらの手法について紹介する。

【謝辞】

本研究の一部は、環境省「地域資源循環を通じた脱炭素化に向けた革新的触媒技術の開発・実証事業」により実施された。

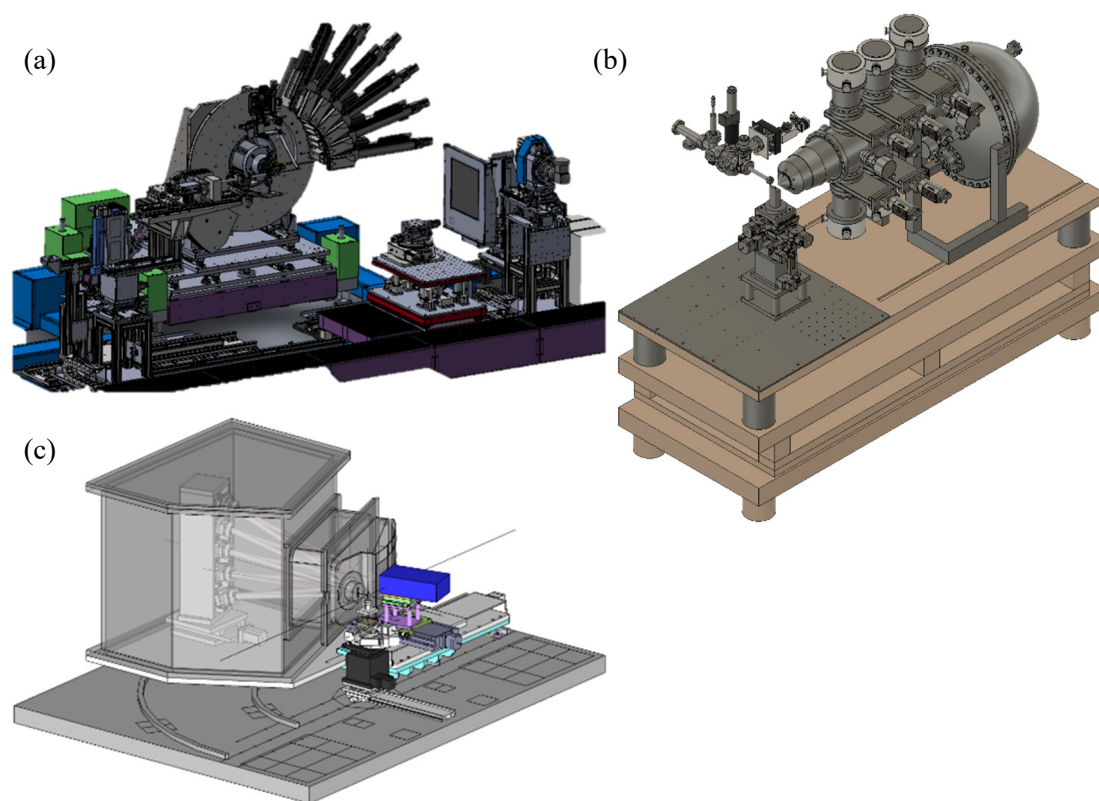


Fig. (a) High-throughput XRD measurement system at BL13XU, (b) HAXPES measurement system under actual reaction environment at BL46XU, and (c) High-efficiency XES measurement system at BL39XU.

多元素ナノ合金の解析に向けた電子顕微鏡技術の高度化

(九大院工¹、九大超顕微解析研究センター²、久留米高専³) ○村上恭和^{1,2}・山本知一^{1,2}・川見洋一郎²・松村晶³

Advanced Transmission Electron Microscopy for the Studies of Multi-Element Metal Nanoparticles (¹*Department of Applied Quantum Physics and Nuclear Engineering, Kyushu University*, ²*The Ultramicroscopy Research Center, Kyushu University*, ³*National Institute of Technology, Kurume College*) ○Yasukazu Murakami,^{1,2} Tomokazu Yamamoto,^{1,2} Youichiro Kawami,² Syo Matsumura³

Progress in the science and technologies of multi-element metal nanoparticles inspires further development in the scientific measurements which allow for high-throughput data collection and analysis of the catalytic nanoparticles. Transmission electron microscopy can be a powerful tool for the multidisciplinary research of multi-element metal nanoparticles in terms of the morphology, crystal structure, chemical composition, valency, etc. However, it remains yet challenging to achieve the automated data collection/analysis in transmission electron microscopy, as the data quality is highly dependent on the proficiency of scientists. To tackle this problem, the authors attempt to develop basic methods regarding the automated data collection/analysis of catalysts nanoparticles using scanning transmission electron microscopy (STEM).

As displayed in Fig. 1, STEM provides an element-sensitive image, in which metallic nanoparticles can be highlighted due to the difference in the cross section of inelastic electron scattering from that of support material. To determine the positions of nanoparticles in a STEM image, the authors applied the method of *objective detection* with the aid of deep learning. The other method referred to as *segmentation* enabled further advanced image analysis: that is, the latter method identifies the unfavored portion in STEM, in which two nanoparticles are overlaid with reference to the incident electrons. Application of those methods to analytical electron microscopy promotes high-throughput collection of chemical maps obtained by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and other such useful data.

This study was partly supported by “Demonstration Project of Innovative Catalyst Technology for Decarbonization through Regional Resource Recycling” from the Ministry of the Environment, Japan.

Keywords : *Electron Microscopy; Deep Learning; Nanoparticle; Catalyst; Image Analysis*

多元素ナノ合金触媒に対するハイスループット合成とマテリアルズインフォマティクスの推進に同期して、構造・状態解析を担う計測分野でも技術の革新が求められている。ナノ粒子の形状、結晶構造、化学組成、構成元素の価数等を多面的に評価できる透過電子顕微鏡法は、多元素ナノ合金触媒の解析に欠かせない基幹的な手法である。その一方、良質なデータの収集や、複雑な電子顕微鏡画像の解釈には熟練した研究者の作業に頼る場面が多い。このため電子顕微鏡は、データ収集・データ解析の自動化には縁遠い存在であったと言える。このような技術的問題を解決するために、著者等は走査透過電子顕微鏡法(STEM)におけるデータ収集・データ解析の自動化、高効率化に関わる要素技術の開発を進めている。

図1が示す通り、STEMでは電子の非弾性散乱断面積の違いに起因した、元素依存

性のあるコントラストが得られるため、像強度をもとに金属ナノ粒子と担体を区別することができる。著者等は、深層学習を用いた「物体検出」により、STEM 画像中の金属ナノ粒子の位置を高い確度で決定できる要素技術を整備した。これに続く最近の研究では、深層学習による「セグメンテーション」の技術をもとに、ナノ粒子の存在位置だけでなく、隣接する粒子の重なり具合など存在形態の細部を解析できる技術基盤を整えている。今後、これらの要素技術を分析電子顕微鏡に実装し、所望の金属ナノ粒子に対してエネルギー分散型X線分光法(EDS)による組成分析等を高効率で実施できる技術確立する計画である。

本研究の一部は、環境省「地域資源循環を通じた脱炭素化に向けた革新的触媒技術の開発・実証事業」により実施された。

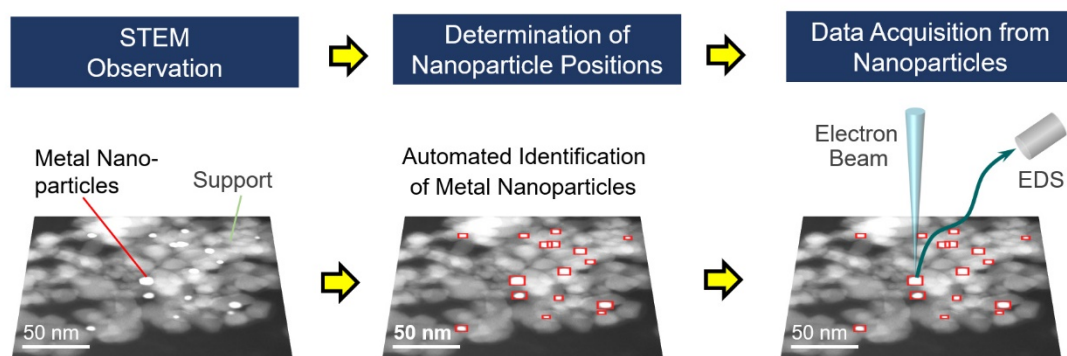


図1 多元素ナノ合金の電子顕微鏡による自動解析のワークフロー。

Fig.1 Schematic illustration of automated transmission electron microscopy for multi-element metal nanoparticles.

プロセス・インフォマティクスを用いた排ガス浄化用合金触媒の高効率材料探索

(本田技術研究所¹) ○三上仁志¹・土屋洋人¹・神山 梓¹・迫田昌史¹

Efficient Materials Discovery for Exhaust Gas Purification Alloy Catalysts Using Process Informatics (¹*Honda R&D Co., Ltd*) ○Hitoshi Mikami,¹ Hiroto Tsuchiya,¹ Azusa Kamiyama,¹ Masafumi Sakota,¹

High-entropy alloys (HEAs) consisting of five or more constituent elements have been applied to catalysts, and multi-element nano-alloy catalysts with specific reactivity and durability have been reported. HEAs, unlike conventional alloys, is characterized by incorporating a diverse array of elements. This alloy not only constitutes isoatomic fraction solid solution alloys but also encompasses compositionally complex alloys with non-uniform element ratios, alloys containing multiple principal elements, and precipitates with non-uniform ratios. Consequently, there exists the potential for the emergence of a novel alloy system that deviates from traditional alloy frameworks, offering anticipated superior properties.

In the discovery for HEAs catalysts, there is a huge search space for element and composition selection and optimization of synthetic conditions. In addition, alloy catalysts have alloy-specific degradation issues such as alloy separation and degradation of support materials due to separated elements, making it difficult to screen only by digital space and initial activity.

We have developed a high-throughput screening evaluation system with the ability to evaluate purification performance in consideration of durability and to collect, store, and analyze large amounts of data, coupled with efficient exploration of elements, compositions, and synthetic conditions using process informatics. This article introduces effective automotive exhaust gas purification catalysts for low-temperature activity and low cost, as well as practical applications and future developments.

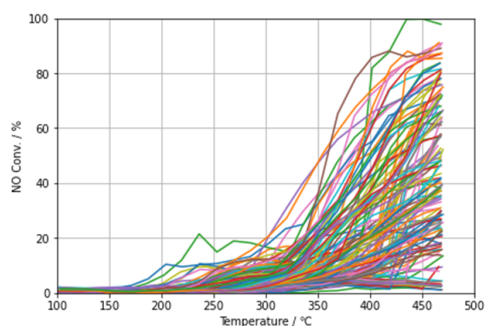
Keywords : high-throughput screening, initial degradation, Automotive catalyst, multi-element nano-alloy

排ガス浄化用2元合金触媒の効率的な探索として、触媒合成、活性評価による実験的スクリーニングとTEM観察、分光分析などによるメカニズム解明や計算化学とデータ科学によるデジタルスクリーニングに取り組んできた¹⁻²⁾。近年、5種類以上の構成元素からなるハイエントロピー合金(HEAs)による高機能化を触媒に応用し、特異的な反応性や耐久性を有す多元素ナノ合金触媒が報告されている³⁾。HEAsは、等原子分率固溶体合金だけでなく、Compositionally Complex AlloyやMulti Principal Element Alloyといった等原子分率から外れた高濃度固溶体合金や析出物を含めると、これまで探索されなかった多元系状態図の中央近傍領域の化学組成をもつ新規な合金であり、優れた特性を示す未踏の合金系創出の可能性を有す。一方、HEAs触媒探索は、5種類の元素、組成選択だけで 10^{98} 通りを超え、かつ合成条件を含めると最適

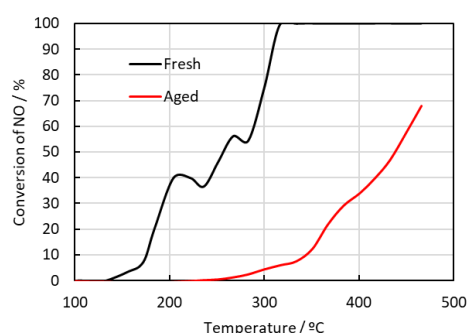
化には膨大な空間を探索する必要がある。また、合金触媒は、合金分離や分離元素によるサポート材劣化など合金特有の劣化課題を有するため、デジタル空間や初期活性のみでスクリーニングすることは困難である。

耐久性を考慮した NO_x, CO, HC 成分の浄化性能評価を実行する機能や大量サンプルの取り扱い、データ収集、格納、解析の自動化機能を備えたハイスループットスクリーニング評価システムと元素、組成および合成条件を効率的に探索するプロセス・インフォマティクスを融合し、自動車排ガス浄化触媒の課題である浄化性能の向上と貴金属使用コスト低減を解決する材料探索の実践的応用した取組み詳細と今後の展望について紹介する。

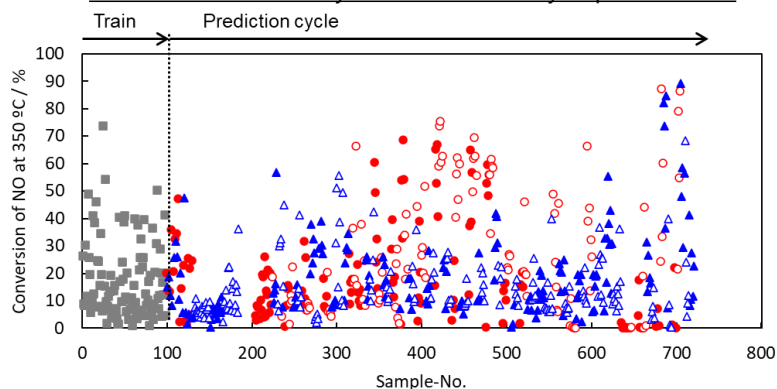
Catalytic performance on HEA catalysts



Comparison of Initial and Durability performance



Process informatics cycle trends of catalytic performance



- 1) Materials Research Method using Smart Materials Informatics, A. Furukawa, T. Ikeda, T. Okayama, *Honda R&D Technical Review*, **2017**, 29, 84.
- 2) Search for Alloy Catalyst for Automobile Exhaust Gas by Means of Integrated Flow of Experiments, First-principles Calculation, and Materials Informatics, S. Hirose, H. Mikami, M. Sakota, H. Takeori, T. Okayama, *Honda R&D Technical Review*, **2020**, 32, 97.
- 3) Highly Stable and Active Solid-Solution-Alloy Three-Way Catalyst by Utilizing Configurational-Entropy Effect, Kusada, K.; Wu, D.; Nanba, Y.; Koyama, M.; Yamamoto, T.; Tran, X. Q.; Toriyama, T.; Matsumura, S.; Ito, A.; Sato, K.; et al. *Adv. Mater.* **2021**, 33,2005206.