

令和 2 年 9 月 7 日現在

機関番号：83906

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H02792

研究課題名(和文) オペランド電子顕微鏡技術を用いた全固体電池反応のナノスケール評価に関する研究

研究課題名(英文) Nanoscale evaluation of all-solid-state battery reactions by operando transmission electron microscopy

研究代表者

山本 和生 (Yamamoto, Kazuo)

一般財団法人ファインセラミックスセンター・その他部局等・主任研究員

研究者番号：80466292

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、全固体Liイオン電池内部の電極/固体電解質界面近傍の電気化学反応を視覚的に明らかにすることを目的に、走査/透過型電子顕微鏡(S/TEM)を用いたオペランド計測技術の開発および応用計測を行った。電子線ホログラフィーと電子エネルギー損失分光法(EELS)を用いて、金属電極/固体電解質界面の空間電荷層を観察することに成功した。また、オペランドSTEM-EELSを用いて、正極内部のLi分布の様子を充放電中に捉えることに成功し、界面抵抗の要因を明らかにした。さらに、スパースコーディングを用いて、従来より10倍高速化したLi分布の様子を、動画として捉えることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

全固体電池内部の電極/固体電解質界面近傍におけるイオン移動の様子は不明な点が多く残されているが、本研究で開発したオペランド電子顕微鏡技術により、イオン移動の様子や界面抵抗の要因を明らかにすることができた。この成果は、固体界面イオニクス of 学理構築に大きく貢献すると考えられる。また、高性能な全固体電池は、将来、電気自動車やハイブリッド自動車に搭載される可能性が高く、本研究の成果は地球温暖化対策の一助として社会的にも意義が高い。

研究成果の概要(英文)：In this study, we developed operando scanning/transmission electron microscopy (S/TEM) techniques to visualize the electrochemical reactions in all-solid-state Li-ion batteries. We succeeded in observing ionic space charge layer at Cu-metal-electrode/solid-electrolyte interface using electron holography and electron energy-loss spectroscopy (EELS). Moreover, we visualized dynamical behavior of Li-ions in LiCoO<sub>2</sub> electrode during charge-discharge reactions by operando STEM-EELS. In order to improve a time-resolution of the Li-map observations, we applied one of the information science techniques, sparse coding. As a result, we succeeded in visualizing 10-times more rapid behavior of Li-ions in the electrodes, in which the Li-ions move not only to the direction toward the electrolyte but also in the in-plane direction of the electrode film.

研究分野：電子線ホログラフィーおよび電子エネルギー損失分光法を用いた全固体電池のオペランド計測

キーワード：リチウムイオン電池 全固体電池 オペランド計測 電子線ホログラフィー 電子エネルギー損失分光法 電子顕微鏡 固体イオニクス 界面

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

## 1. 研究開始当初の背景

本研究課題の申請時(2016年11月)は、日本国内で全固体電池という言葉が、次世代電池として一般の世の中に広まった時期であった。もちろん基礎研究としては20世紀から始まっていたが、とりわけ日本はこの分野(固体イオニクス)を先導していたこともあり、多くの研究機関や企業が研究開発を活発化した。研究代表者である山本も、2007年から全固体電池のオペランド計測に着手しており、2010年5月に、世界で初めて透過型電子顕微鏡内で全固体リチウムイオン電池を動作させ、電子線ホログラフィーを用いて正極/固体電解質近傍の電位変化をオペランド観察することに成功した[K. Yamamoto et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **49** (2010) 4414-4417]。

全固体電池は、不燃性の固体電解質を用いているため安全性が高く、また、高エネルギー密度や長寿命といった多くの利点を持つ一方、電極/固体電解質界面におけるイオンの移動抵抗(界面抵抗)が極めて高く、実用化を妨げている大きな要因となっている。電池反応は、電極/固体電解質のナノ界面で起こっているが、固固界面での電気化学反応は、固液界面での反応と異なることが徐々に明らかにされてきた。

このような背景の下、本研究では、ナノメートル領域の変化を直接的に観察できる透過型電子顕微鏡を用いて、電極/固体電解質ナノ界面における電池反応を充放電中にオペランド観察・評価可能な技術の開発を目標に掲げた。

## 2. 研究の目的

本研究では、透過型電子顕微鏡(TEM)もしくは走査透過型電子顕微鏡(STEM)内で全固体リチウムイオン電池を充放電させ、電子線ホログラフィーと電子エネルギー損失分光法を用いて、電極/固体電解質界面における電池反応(Li分布、電位分布、遷移元素の電子状態など)を直接的に観察する技術(オペランド観察技術)を開発する。その評価技術を用いて、界面近傍におけるイオン移動のメカニズムを視覚的に観察し、界面抵抗の原因を明らかにすることを目的としている。

## 3. 研究の方法

ナノメートル領域の電位分布を定量的に観察・評価する手法として、電子線ホログラフィーを用いた。高い空間分解能と高い電位検出感度が必要な試料については、山本が独自に改良/開発を重ねてきた位相シフト電子線ホログラフィー[K. Yamamoto et al., *J. Electron Microsc.* **49** (2000) 31-39]を用いた。

電池内部のLi分布や遷移元素の価数分布を観察する手法として、電子エネルギー損失分光法(EELS)を用いた。特に、STEMを用いたEELSは、2次元のLi分布を観察することができるため、本研究の目的達成に対して極めて有効な手法である。

さらに、本研究計画時には無かったが、オペランド計測の時間分解能を向上させるため、情報科学的手法を取り入れた。従来以上の高速な観察を行うと、各画像内の信号量は必然的に少なくなり、Signal/Noise(S/N比)が著しく低下する。これを改善するために、機械学習の一種であるスパースコーディングを用いた。

## 4. 研究成果

### (1) オペランド電子線ホログラフィー計測のための電圧印加 TEM 試料作製技術の開発

(Y. Nomura, K. Yamamoto, T. Hirayama, K. Saitoh, *Microscopy* **67** (2018) 178-186)

TEM内で全固体電池に電圧を印加すると、電池反応をさせることは可能であるが、印加した電圧により、試料周辺に電場が漏れる。また、固体電解質は基本的に電子伝導性が低く(極めてゼロに近い)、入射電子によりチャージアップ(帯電)する。これらの電場は3次元的に漏れ拡がるため、試料に入射した電子は、試料内部の電位のみならず漏れ電場による電位も重畳して変調され、そのすべての情報が検出されることになる。電極/固体電解質界面の電位分布のみを、より高い精度で計測するためには、上記の漏れ電場の影響を抑制する必要がある。そこで本研究では、集束イオンビーム(FIB)装置を用いて作製した電圧印加用のTEM試料に、電場シールド膜を施す新しい技術開発した。

図1は、電場シールド膜の手順を示す。固体電解質として、Al, Si, Geをドーブした $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (LASGTP)シートを用い、電極としてCuをLASGTPシートの両面にスパッタ蒸着した。この試料の電圧印加用TEM試料をFIBにより作製した(図1(a))。その後、本研究で導入した原子層堆積装置(ALD)を用いて、TEM試料全体にアルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )の膜を20 nmコーティングし、電気的に絶縁した(図1(b))。その後、スパッタ蒸着により、導電膜であるアモルファスカーボンを10 nmコーティングした(図1(c))。試料の内部には電圧が印加できるように、電極の一部をマスキングしてコーティングした。カーボン膜はグラウンドに接地しているため、TEM試料外部に電場が漏れ出すことは無く、Cu/LASGTP/Cu内部の電位のみを検出できる試料作製技術を確立した。

この試料に対して、電圧を印加しながら電子線ホログラフィー計測を行った結果、漏れ電場の影響を99%除去することができ、極めて精度の高いオペランド電子線ホログラフィー計測法を確立することができた。両Cu電極間に電圧を印加すると、正電極側の固体電解質からはLiイオンが遠ざかり粗になる。一方、負極側の固体電解質ではイオンが集まり密になる。今回の計測の

結果、正極側界面の電位差と負極側界面の電位差は非対称になることがわかった。これは、正極側の固体電解質ではLiイオンが抜けやすく、負極側の固体電解質ではイオンが密に溜まりにくいことを示唆している。イオンは空孔にしか溜まらないことから、この差は、固体電解質の空孔率に依存しているのではないかと考えている。本論文は、Editor's Choiceに選定された。また、日本顕微鏡学会から、2020年度の論文賞を受賞した。

## (2) 金属電極/固体電解質界面に形成されたイオンによる空間電荷層の直接観察

(Y. Nomura, K. Yamamoto, T. Hirayama, S. Ouchi, E. Igaki, K. Saitoh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **58** (2019) 5292–5296)

電極/固体電解質の界面は、電極/半導体界面と同様にバンドベンディングが生じ、イオンによる空間電荷層が形成されることが予想されてきた。しかしながら、その様子を実験的に捉えられたことは無く、空間電荷層の幅や電位差はもちろんのこと、その存在すら不確かであった。そこで本研究では、電子線ホログラフィーとEELSを用いて、イオンによる空間電荷層を直接観察することを試みた。

固体電解質はLASGTPシートを用い、電極としては、解釈を簡単にするため今回はCu金属電極を用いた。Cu/LASGTPの断面TEM試料をFIBにより作製し、電子線ホログラフィー計測用に、上記の電場シールド膜を施した。図2(a)は断面TEM像であり、この領域にて電子波干渉パターンを撮影し、位相シフト電子線ホログラフィーを用いて電位分布を観察した。その結果を図2(b)に示す。Cu電極近傍で電位が急峻に変化している様子がわかる。図2(c)は、横方向のラインプロファイルである。急峻に変化する電位差は約1.3 V、その幅は10 nm以下であることがわかった。このTEM試料は電圧を印加していないため、金属電極と固体電解質が接したことによるbuilt-in電位を直接観察していることになる。バンドの曲がる方向を考慮すると、正電荷であるLiイオンが溜まることが予想される。

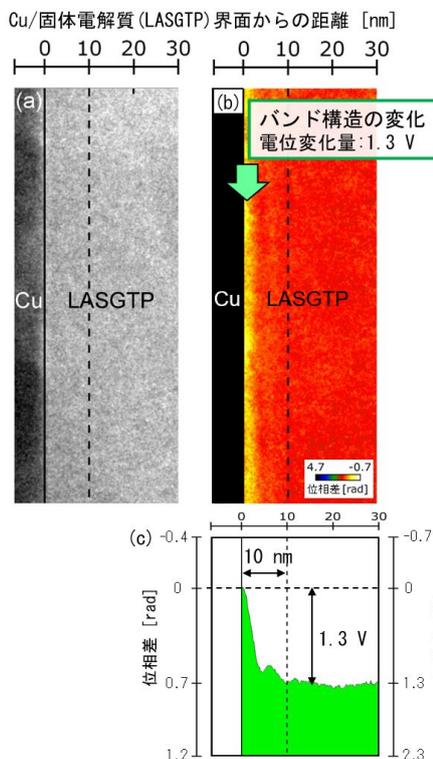


図2 Cu/LASGTP界面近傍の電位分布  
(a) Cu/LASGTP界面の断面TEM像。(b) 電子線ホログラフィーによって観察された位相分布像（電位分布像に相当する）(c) 界面近傍の電位プロファイル。Y. Nomura, K. Yamamoto et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58** (2019) 5292–5296.

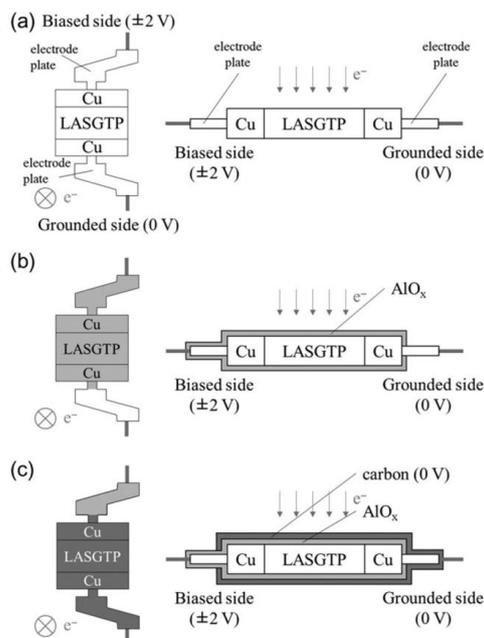


図1 電場シールド膜を施した電圧印加TEM試料作製手順  
(a) Cu/LASGTP/CuのFIB薄片化直後のTEM試料の模式図（上面図と断面図）。(b) ALDにより、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>絶縁膜をコーティングした後の図。グレーの部分のみをコーティングする。(c) カーボン導電膜をコーティングした後の図。黒の部分のみをコーティングする。カーボン膜を接地することにより、電場をシールドすることができ、外部に電場が漏れるのを防ぐことができる。Y. Nomura, K. Yamamoto et al., *Microscopy* **67** (2018) 178–186.

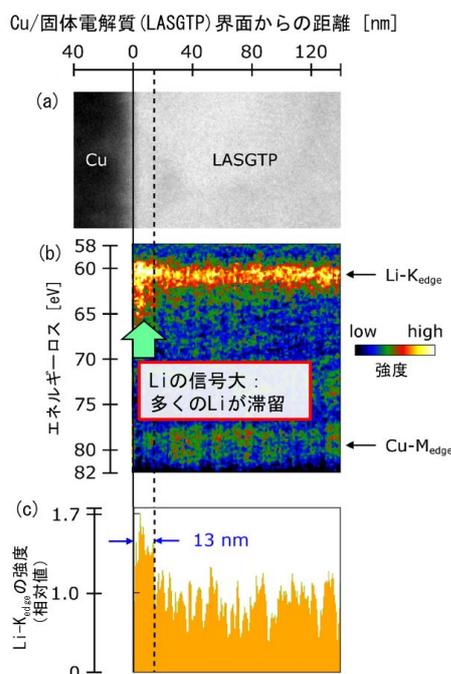


図3 Cu/LASGTP界面近傍のLi分布  
(a) Cu/LASGTP界面の断面TEM像。(b) LASGTP領域の位置分解型EELS像。(c) Cu/LASGTP界面の1次元Liプロフィール。Y. Nomura, K. Yamamoto et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58** (2019) 5292–5296.

次いで、界面近傍のLi分布を検出するため、位置分解型TEM-EELSを用いた[A. Shimoyamada, K. Yamamoto et al., *Microscopy* **64** (2015) 401-408.]. 図3(a)は、同じロットの試料の断面TEM像、図3(b)は、TEM-EELS像を示す。TEM-EELSで撮影されるEELS像は、縦軸に入射電子のエネルギーロス、横軸に試料の位置を示す。Liの信号(Li-Kのスペクトル)は通常60 eV付近に現れるため、EELS像に明瞭なコントラストが観察されている。Li-Kの1次元強度分布を図3(c)に示す。Cu/LASGTP界面から13 nmの領域で、明らかに強度の高いLiの信号が検出されている。Cuの代わりに、絶縁体であるSiO<sub>2</sub>をコーティングした試料も同様に観察した結果、このような特徴的な強度変化は観察されなかった。

以上の電子線ホログラフィーとEELSの結果から、Cu/LASGTP界面ではバンドベンディングが生じ、その結果、Liイオンによる空間電荷層が形成されることがわかった。

### (3) STEM-EELSを用いたLiCoO<sub>2</sub>正極内部のオペランドLi分布観察

(Y. Nomura, K. Yamamoto, T. Hirayama, M. Ohkawa, E. Igaki, N. Hojo, K. Saitoh, *Nano Lett.* **18** (2018) 5892-5898)

STEM-EELSは、2次元のLi分布を定量的に観察できる手法である。本研究では、LiCoO<sub>2</sub>/LASGTP/その場形成負極の全固体リチウムイオン電池をSTEM内で充放電させ、LiCoO<sub>2</sub>正極内部のLi分布を充放電中に観察することを試みた。

LiCoO<sub>2</sub>内のLiをEELSで検出する際に問題となるのは、Li-KのスペクトルとCo-Mのスペクトルが、ほぼ同じエネルギー損失(60 eV付近)にピークを持つことである。そこで、吉川ら[J. Kikkawa et al., *J. Phys. Chem. C* **119** (2015) 15823-15830]が提案したS<sub>A</sub>/S<sub>B</sub>法により、二つのスペクトルを分離しLiのマッピングを行った。その結果を図4に示す。(a)~(d)は、充電および放電時におけるLiCoO<sub>2</sub>正極内部のSTEM像である。通常のSTEM像ではLiを検出できないため、その変化は観察できない。(e)~(h)は、STEM-EELSを用いて観察した2次元Li分布の変化である。充電が進むにつれLi濃度が低下し、LiCoO<sub>2</sub>正極からLiが脱離していることがわかる。また、放電時にはLiイオンが戻ってくるため、集電体との界面からLiの信号強度が大きくなっていることがわかる。同一領域で2次元Li分布の変化を捉えたのは、世界で初めてである。また、LASGTP/LiCoO<sub>2</sub>界面近傍約20 nmの領域では、充電する前からLi濃度が低下していることがわかる(図4(e))。Co-Lスペクトルの多変量解析、電子線回折、および、ラマン分光法の結果から、界面近傍20 nmの領域では、LiCoO<sub>2</sub>とCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>が混在していることがわかった(原著論文参照)。Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>はLiイオン伝導度が低いため、この層が界面抵抗の原因であることが明らかになった。LiCoO<sub>2</sub>を成膜するときは、LASGTPシートの基板温度を550°Cに加熱するため、その影響で成膜直後にLiがLASGTPに拡散しCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>が形成されたと考えられる。界面抵抗をコントロールするためには、成膜温度が重要なファクターであることがわかった。

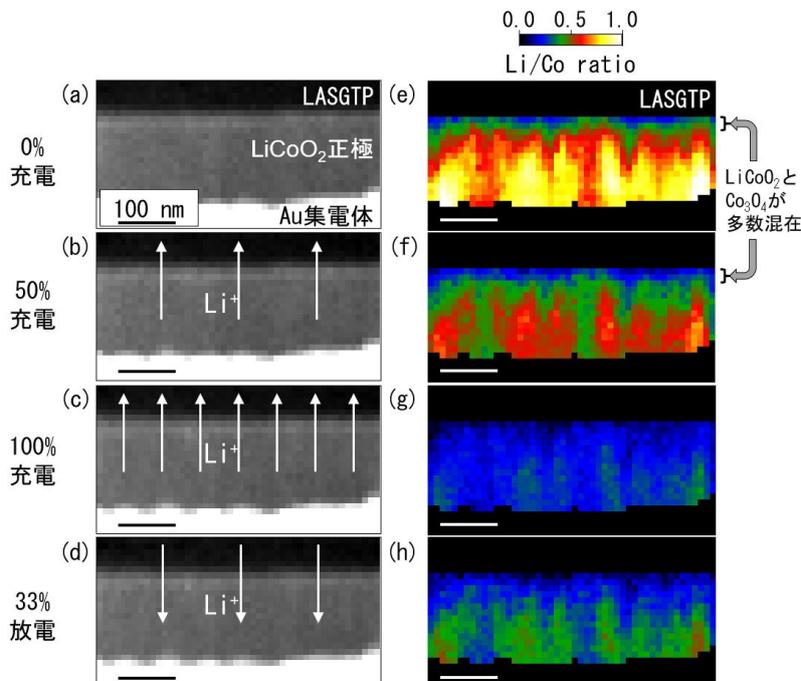


図4 充放電中におけるLiCoO<sub>2</sub>正極内部の2次元Li濃度分布  
(a)~(d) LASGTP/LiCoO<sub>2</sub>正極/Au集電体近傍の断面STEM像。それぞれ、0%充電(充電前)、50%充電、100%充電、33%放電後のSTEM像。(e)~(h) STEM-EELSと多変量解析を用いて画像化された同一箇所Li濃度分布。  
Y. Nomura, K. Yamamoto et al., *Nano Lett.* **18** (2018) 5892-5898.

#### (4) スパースコーディングを用いた高速オペランド STEM-EELS による Li 分布の動的観察

(Y. Nomura, K. Yamamoto, M. Fujii, T. Hirayama, E. Igaki, K. Saitoh, *Nat. Commun.* <https://doi.org/10.1038/s41467-020-16622-w>)

Li 分布観察の更なる高速化を図るために、情報科学的手法をオペランド STEM-EELS に適用した。観察に用いた全固体電池は、LiCoO<sub>2</sub>/LASGTP/その場形成負極であり、前述と同様に、FIB を用いて正極側を薄片化し、LiCoO<sub>2</sub> 内部の Li 分布を STEM-EELS でオペランド観察した。図 5 (a) は、充放電中における STEM 像である。1 枚の画像は、約 1 分で撮影しており、(3) の計測よりも約 10 倍速く撮影している。図 5 (b) は、STEM-EELS によりマッピングした Li 分布の変化を示す。高速撮影により各画像の S/N 比は極めて低く、充放電による Li 濃度の変化は見えるものの詳細については、議論は困難である。図 5 (c) は、Multiple Linear Least Squares (MLLS) フィッティングにより、ノイズを除去 (デノイズ: denoise) した結果である。この手法は、S/N 比の高い Li-K のスペクトルを reference に用い、オリジナルデータを reference にフィッティングさせることでデノイズする画像処理であり、EELS の解析手法として一般的に用いられているものである。この画像に対して、情報科学的手法の一つであるスパースコーディングを適用した結果を図 5 (d) に示す。ランダムなノイズを除去することで、極めてクリアな Li 分布像が得られていることがわかる。これらの画像は、充放電中において 157 枚撮影しており、その動画も構築することができた (動画は、原著論文の Supplementary Info でダウンロード可)。この高速撮影の結果、充電中または放電中において、Li イオンは正極膜内の水平方向 (図中の左右の方向) にも移動しながら、脱離/挿入していることがわかった。また、充放電を一旦中断した状態 (REST) においても、Li イオンは膜内で移動していることも明らかになった。このような Li イオンの詳細な移動は、高い空間分解能で高速撮影して初めて得られる情報であり、極めて高度なオペランド観察技術を開発することができた。

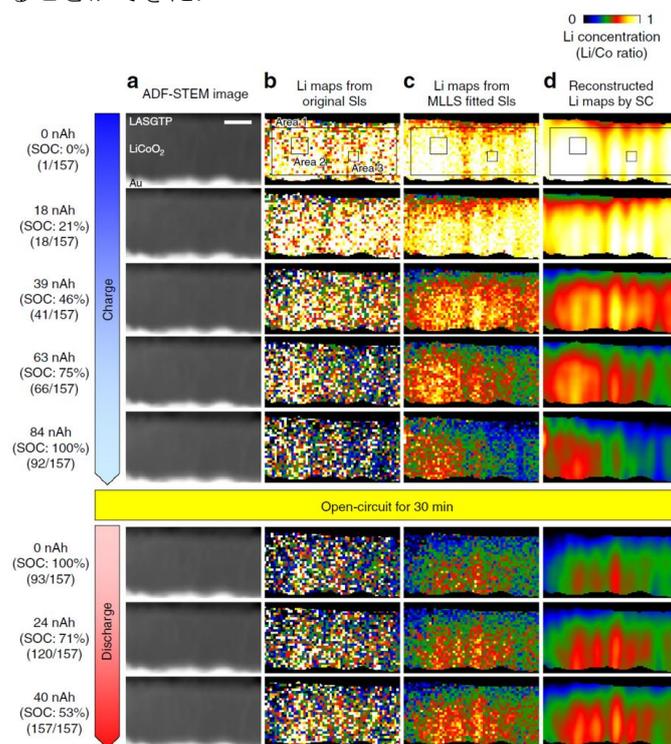


図 5 高速オペランド STEM-EELS による LiCoO<sub>2</sub> 内部の Li 分布観察  
充放電中における LiCoO<sub>2</sub> 正極内部の (a) STEM 像, (b) Li 分布像  
(オリジナルデータ), (c) MLLS フィッティングによるデノイズ  
後の Li 分布, (d) スパースコーディングによるデノイズ後の  
Li 分布像. Y. Nomura, K. Yamamoto et al., *Nat. Commun.*  
<https://doi.org/10.1038/s41467-020-16622-w>

本研究成果の国内外における位置づけおよびインパクト

本研究の成果により、電子線ホログラフィーと EELS が、全固体電池ナノ界面におけるイオンの振る舞いを視覚的に明らかにできることを実証できた。このような高度なオペランド観察は、国内/国外においても皆無である。特に、情報科学的手法の一つであるスパースコーディングは、オペランド観察の高速化に極めて有効な技術であることがわかった。この手法は、STEM-EELS だけでなく、あらゆる画像に適用することが可能であり、今後、オペランド電子線ホログラフィーや STEM-EDS、原子分解能像にも適用する予定である。また、今回得られた成果は、固体界面におけるイオニクスの学理構築に寄与でき、日本における高性能な全固体電池の開発に大きく貢献すると期待できる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Nomura Yuki, Yamamoto Kazuo, Hirayama Tsukasa, Ohkawa Mayumi, Igaki Emiko, Hojo Nobuhiko, Saitoh Koh	4. 巻 18
2. 論文標題 Quantitative Operando Visualization of Electrochemical Reactions and Li Ions in All-Solid-State Batteries by STEM-EELS with Hyperspectral Image Analyses	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Nano Letters	6. 最初と最後の頁 5892 ~ 5898
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.nanolett.8b02587	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Nomura Yuki, Yamamoto Kazuo, Hirayama Tsukasa, Ouchi Satoru, Igaki Emiko, Saitoh Koh	4. 巻 58
2. 論文標題 Direct Observation of a Li Ionic Space Charge Layer Formed at an Electrode/Solid Electrolyte Interface	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 5292 ~ 5296
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201814669	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Nomura Yuki, Yamamoto Kazuo, Hirayama Tsukasa, Saitoh Koh	4. 巻 67
2. 論文標題 Electric shielding films for biased TEM samples and their application to in situ electron holography	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Microscopy	6. 最初と最後の頁 178 ~ 186
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1093/jmicro/dfy018	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Nomura Yuki, Yamamoto Kazuo, Fujii Mikiya, Hirayama Tsukasa, Igaki Emiko, Saitoh Koh	4. 巻 11
2. 論文標題 Dynamic imaging of lithium in solid-state batteries by operando electron energy-loss spectroscopy with sparse coding	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-020-16622-w	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Nomura Yuki, Yamamoto Kazuo, Hirayama Tsukasa, Igaki Emiko, Saitoh Koh	4. 巻 5
2. 論文標題 Visualization of Lithium Transfer Resistance in Secondary Particle Cathodes of Bulk-Type Solid-State Batteries	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Energy Letters	6. 最初と最後の頁 2098 ~ 2105
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsendergylett.0c00942	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計27件 (うち招待講演 13件 / うち国際学会 11件)

1. 発表者名 山本和生
2. 発表標題 電子線ホログラフィー II (応用編)
3. 学会等名 大阪大学社会人教育プログラム (大阪) (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 野村優貴, 山本和生, 平山司, 齋藤晃
2. 発表標題 全固体リチウムイオン電池のオペランドSTEM-EELS観察
3. 学会等名 日本顕微鏡学会 第74回学術講演会 (久留米)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山本和生
2. 発表標題 最先端電子顕微鏡法による全固体Liイオン電池のオペランド評価
3. 学会等名 荷電粒子ビームの工業への応用 学振132委員会主催 研究会 (東京) (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山本和生, 穴田智史
2. 発表標題 透過型電子顕微鏡を用いた機能性デバイスのオペランド計測技術
3. 学会等名 JFCC研究発表会 (東京(7/6)、名古屋(7/13)、大阪(7/20))
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kazuo Yamamoto
2. 発表標題 Direct observation of electrochemical reactions in all-solid-state Li-ion batteries by electron holography and spatially-resolved TEM EELS
3. 学会等名 Open Seminar at Brookhaven National Laboratory, USA (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kazuo Yamamoto, Yuki Nomura, Tsukasa Hirayama, Koh Saitoh
2. 発表標題 Sample preparation technique with electric nano-shield films for in situ electron holography of battery materials
3. 学会等名 International Microscopy Cngress 19 at Sydney in Australia (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yuki Nomura, K. Yamamoto, T. Hirayama, K. Saitoh
2. 発表標題 In situ STEM-EELS observation in an all-solid-state lithium-ion battery
3. 学会等名 International Microscopy Cngress 19 at Sydney in Australia (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山本和生
2. 発表標題 最先端電子顕微鏡技術を用いた機能性デバイスのオペランド観察
3. 学会等名 nanotech 2019 (東京ビッグサイト) (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山本和生
2. 発表標題 最先端電子顕微鏡法を用いた全固体Liイオン電池のオペランド観察
3. 学会等名 新型電池オープンラボ第25回講演会(神奈川大学) (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 野村優貴, 山本和生, 斉藤晃, 平山司
2. 発表標題 in situ 電子線ホログラフィー観察のための漏れ電場遮断TEM試料作製技術の開発
3. 学会等名 日本顕微鏡学会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Kazuo Yamamoto, Tsukasa Hirayama
2. 発表標題 In situ and ex situ observations of solid-state electrochemical reactions in Li-ion batteries by advanced electron microscopy
3. 学会等名 21st International Conference on Solid State Ionics (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Yuki Nomura, Kazuo Yamamoto, Tsukasa Hirayama, Koh Saito
2. 発表標題 In situ TEM observation of the charge/discharge reactions at LiCoO <sub>2</sub> /solid-electrolyte interfaces
3. 学会等名 International Conference on Materials and Systems for Sustainability (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Kazuo Yamamoto
2. 発表標題 Direct visualization of solid-state electrochemical reactions in Li-ion batteries by spatially-resolved TEM-EELS
3. 学会等名 3rd East-Asia Microscopy Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 野村優貴, 山本和生, 斉藤晃, 平山司
2. 発表標題 全固体Liイオン電池におけるLiイオン分布のnm分解能その場観察
3. 学会等名 電池討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Kazuo Yamamoto, Yuki Nomura, Satoshi Anada, Tsukasa Hirayama
2. 発表標題 Direct evaluation of functional devices by operando transmission electron microscopy
3. 学会等名 The 6th International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuki Nomura, Kazuo Yamamoto, Tsukasa Hirayama, Emiko Igaki, Koh Saitoh
2. 発表標題 Visualization of a Li-ionic space-charge layer in a solid-electrolyte by transmission electron microscopy
3. 学会等名 The 6th International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山本和生, 野村優貴, 穴田智史, 平山司
2. 発表標題 Operando位相シフト電子線ホログラフィーによる全固体電池の電位分布観察
3. 学会等名 日本顕微鏡学会 学術講演会 (名古屋)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 野村優貴, 山本和生, 平山司, 大内暁, 井垣恵美子, 齋藤晃
2. 発表標題 電子線ホログラフィーとEELSによる固体電解質内の空間電荷層の可視化
3. 学会等名 日本顕微鏡学会 学術講演会 (名古屋)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuki Nomura, Kazuo Yamamoto, Tsukasa Hirayama, Emiko Igaki, Koh Saitoh
2. 発表標題 In situ observation of electrochemical reactions in a solid--state Li-ion battery
3. 学会等名 Microscopy and Microanalysis 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山本和生, 穴田智史, 野村優貴
2. 発表標題 機能性デバイスのオペランド観察に必要な電圧印加用TEM試料作製技術とその応用
3. 学会等名 第35回 分析電子顕微鏡討論会(幕張メッセ)(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山本和生, 野村優貴
2. 発表標題 金属/Liイオン伝導性固体電解質界面における空間電荷層の可視化
3. 学会等名 応用物理学会 秋季学術講演会(北大)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kazuo Yamamoto, Yuki Nomura
2. 発表標題 Dynamical visualization of Nano-Scale Electrochemical Reactions in Solid-State Batteries by Advanced Transmission Electron Microscopy
3. 学会等名 2nd World Conference on Solid Electrolyte for Advanced Applications: Garnets and Competitors(招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Yamamoto, Y. Nomura, S. Anada, T. Hirayama
2. 発表標題 Nano-scale evaluation of functional devices by in situ transmission electron microscopy
3. 学会等名 International Conference on Materials and Systems for Sustainability(招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山本和生, 野村優貴, 穴田智史
2. 発表標題 最先端電子顕微鏡法による機能性デバイス / 材料のin situ / operando観察と将来展望
3. 学会等名 学振158委員会「真空エレクトロニクス」研究会(名城大学)(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山本和生
2. 発表標題 透過型電子顕微鏡を用いた全固体電池の充放電中in situ / operando計測
3. 学会等名 技術情報協会(招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山本和生
2. 発表標題 In situ / Operando電子顕微鏡法による機能性デバイスの計測と将来展望
3. 学会等名 九州大学 伊都キャンパス ナノテクセミナー(招待講演)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計5件

1. 著者名 山本和生	4. 発行年 2017年
2. 出版社 日本セラミックス協会	5. 総ページ数 4
3. 書名 FC Report 「最先端電子顕微鏡法を用いた全固体Liイオン電池のオペランド観察」	

1. 著者名 山本和生, 野村優貴	4. 発行年 2019年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 5
3. 書名 MATERIAL STAGE 「最先端電子顕微鏡技術を用いた全固体電池のオペランド観察」	

1. 著者名 山本和生, 穴田智史, 野村優貴	4. 発行年 2019年
2. 出版社 日本工業出版	5. 総ページ数 5
3. 書名 クリーンテクノロジー 「最先端電子顕微鏡技術を用いた機能性デバイスのオペランド観察」	

1. 著者名 山本和生, 野村優貴	4. 発行年 2020年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 5
3. 書名 全固体電池の界面抵抗低減と作製プロセス, 評価技術 「第17節 オペランド電子エネルギー損失分光法 (Operando-EELS) を用いた全固体Liイオン電池の反応解析」	

1. 著者名 野村優貴, 山本和生	4. 発行年 2020年
2. 出版社 日刊工業新聞社	5. 総ページ数 4
3. 書名 工業材料 「透過電子顕微鏡を用いた全固体Liイオン電池のナノメートル分解能その場解析」	

〔産業財産権〕

〔その他〕

【プレスリリース】 次世代電池内部のリチウムイオンの動きを充放電中に可視化する技術を開発  
[http://www.jfcc.or.jp/25\\_press/r18\\_6.html](http://www.jfcc.or.jp/25_press/r18_6.html)  
【プレスリリース】 世界初！次世代電池内部の リチウムイオンの動きを充放電中に可視化  
<http://www.imass.nagoya-u.ac.jp/>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	野村 優貴  (Nomura Yuki)	パナソニック・テクノロジーイノベーション本部・主任研究員	左記は、現在の所属先