

2.6.2 ナノ・オペランド計測

(1) 研究開発領域の定義

材料やデバイス等の機能発現中に刻々と変化する現象の実時間または経時観測によって、観測対象のナノスケール構造と実環境中の機能との相関を見出すことを目的とした研究開発領域である。最近ではオペランドという用語が初めて使われた触媒分野にとどまらず、生きた細胞や組織などの生体試料から、半導体や蓄電池などの実デバイスにまで測定対象は急速な広がりを見せ、学术界と産業界の両方において不可欠な研究手法となりつつある。実環境に即したモデル環境の構築、計測装置の高感度化・高分解能化、大量データを効率的に処理し階層スケール間をつなぐデータ科学技術、ユーザーの利便性を考慮した計測・解析システム構築、などの研究開発課題がある。

(2) キーワード

オペランド計測、その場 (in situ) 計測、走査型透過電子顕微鏡 (STEM)、透過型電子顕微鏡 (TEM)、パルス電子顕微鏡、光-電子相関顕微鏡 (CLEM)、走査型プローブ顕微鏡 (SPM)、ケルビンプローブフォース顕微鏡 (KPFM)、超解像顕微鏡、蛍光顕微鏡、ラマン散乱顕微鏡、走査透過軟X線顕微鏡 (STXM)、X線吸収分光、軟X線発光分光、コヒーレントX線、中性子イメージング

(3) 研究開発領域の概要

[本領域の意義]

微細構造や局所的な電子状態等が材料機能発現に寄与していることがある。ナノ金属触媒は言葉通りナノサイズの微細構造が触媒機能を持ち、巨大な誘電率を持つリラクサーと呼ばれる誘電材料は内部の局所的な電荷揺らぎや格子歪が特性と相関を持つと考えられている。このように、分散や非対称度や尖度が異なるような集合、平均的なデータだけで判断すると本質を見逃す恐れがあり、不均一なものを不均一なまま計測する、つまり材料の異なる位置における構造、電子状態等をそのまま観測するナノ計測は、材料の真の特性を見出す有効な手段である。

しかし、材料を別の環境に取り出していわゆる ex situ で測定しても、特性発現の要因を決定できないことがある。そこで、温度・圧力・雰囲気等をコントロールして、実際の動作条件と似た状態に保って計測するのが、その場 (in situ) 測定である。触媒を例にとると、典型的な不均一系触媒において、反応中に導入するガスによって活性点たる金属微粒子表面の酸化・還元・吸着・解離・脱離等の様々な反応場を提供しているため、ex situ 測定では、別環境に取り出す際に金属表面が酸化され触媒の機能に結びつく構造を見出せないことがある。しかし、in situ 測定であれば、性能と直接繋がる情報が得られやすい。この in situ 測定をより一歩進め、オペランド計測では、現実の動作環境を計測装置内に作り出し、構造、電子状態、分光特性等の時間変化を観測する。近年では、イン・オペランド計測 (*in-operando* measurement) の用語も用いられる。さらに、「場のアクティブ制御」をナノ計測技術に融合させた概念も日本から提案されている。

[研究開発の動向]

• 透過型電子顕微鏡 (TEM)

TEMでは試料は電子が透過できる厚みに限られ真空中に置かれるため、オペランド計測を行うためには、軽元素から成る薄膜によって試料と反応ガスなどを試料ホルダーに封入することが必須である。MEMS技術を用いた様々な試料ホルダが開発され、ガス中、液中、電圧印加、加熱、冷却、磁場印加、加重、引張試験など特殊な環境下における観察が可能になった。さらに、近年先端クライオ電子顕微鏡の商用化によって、生体中環境を模擬した生物分野への応用が広がっている。

• 走査プローブ顕微鏡 (SPM)

高温場やガス雰囲気場で稼働する原子分解能SPM、外部制御された応力場における原子分解能SPMなどの材料イノベーションに関連した環境場制御SPM計測技術の開発が進展している。1000K程度までの高温場SPMでは、原子ステップ分解能の原子間力顕微鏡 (AFM) や原子分解能の走査型トンネル顕微鏡 (STM) が達成されている。触媒応用に関連したガス雰囲気高圧場や高温場を制御し、反応生成物の計測も融合させた反応場オペランドSPMは、Reactor STMやReactor AFMとも呼ばれている。このタイプのオペランドSPMは、オランダ・ライデン大学のFrenkenらが精力的に開発しており、モデル触媒における原子分解能での触媒反応解析に応用している。

• ラマン散乱顕微鏡

従来ラマン分光法が利用されて来なかった生物試料の分析に関して、蛍光色素等による標識を利用した観察法では得られない試料情報を取得できるため、細胞や生体組織の状態や応答を非破壊で検出できる技術として大きく注目されている。さらに、ラマン散乱で試料中の多種の標的を同時に観察する技術も注目を集めている。ラマン散乱の鋭い発光ピークにより、複数のプローブを同時に使用する事が可能となり、20程度の異なる標的を同時に観察した例 (蛍光は5色程度まで) が示されている。

• 超解像顕微鏡法

古典的な光学顕微鏡を上回る空間分解能を有する超解像顕微鏡は非線形な相互作用を利用して回折限界以下の空間分解能に到達する。光照射による発蛍光性の切り替え、蛍光分子のプリンキング効果、誘導放出や光励起の飽和などを活用し、超解像観察技術が実現されている。超解像顕微鏡の空間分解能は数10-100 nmであり、生体試料の内部観察や生きたままでの観察、また各種材料の内部構造の観察など、オペランド計測技術として高い拡張性を実現している。ラマン散乱顕微鏡や、光吸収 (明視野) 顕微鏡、散乱顕微鏡などでも、超解像観察が可能であることが示されている。特にラマン散乱顕微鏡に関しては、近接場光を利用した超解像顕微鏡の開発が進んでおり、製品化もされている。

• X線吸収分光 (X-ray absorption fine structure: XAFS) 法

XAFS法は元素選択性と局所構造敏感という2つの特徴があり、それらは特に不均一系触媒の解析に関しては相性が良い。初期のオペランドXAFS測定は、主に自動車触媒のような気体-固体界面反応の観測に使われた。大型放射光施設 (SPring-8) で、燃料電池の正極触媒として使われるPt₃Co/C電極触媒の電位を変化させた際における金属微粒子の表面吸着・構造変化を、PtのL₃吸収端のXAFSを用いてその場かつ実時間分割測定している。

一方、軟X線領域 (200-4000 eV) は透過能力が低く、あまりオペランド測定への適用はなされてこなかったが、100 nm程度の厚みのSiCまたはSi₃N₄を軟X線用の窓材として使うことで軟X線でも透過率を50%程度確保できるようになり、それを利用したオペランド測定が広がっている。

• X線回折 (X-ray diffraction: XRD) 法

XAFS法とは異なりX線エネルギーを掃引する必要が無いことから、必ずしも放射光源を必要としない。光学系を動かさずに測定できることから条件を細かく変更しつつ連続的に測定することが容易であり、温度や雰囲気を制御してのin situ XRDは汎用的な手法となっている。XRDと同様な配置でより幅広くX線散乱パターンを測定する、いわゆる全散乱測定を行うことで、原子対レベルの局所構造から数十Å程度の中距離構造の距離範囲に至るまでの構造が得られる二体分布関数 (Pair distribution function: PDF) 法でもin situ測定が発展してきている。

• 放射光X線イメージング

タイコグラフィはコヒーレンス性を利用したX線回折イメージング手法であり、異なる位置からのコヒーレントX線回折パターンを得た後、位相回復計算を実行することで位置分解像を得るものである。SPring-8において10 nmの位置分解像を得ることに成功している。さらに、X線CT等のイメージングと分光計測の統合によって、日本では燃料電池触媒の失活に関わるオペランド反応可視化など主にエネルギー関連材料のオペランド計測で多数の成果が上がっている。

• 放射光の高輝度化とコヒーレントフラックス増大

世界中に50カ所ある放射光施設のうち、第3世代の放射光光源（DBA：ダブルベントアクロマット方式：蓄積リングを構成する1セルあたり、磁石列に偏向電磁石を2つ配置）では、十分なコヒーレントフラックスを得ることができない。最もエミッタンスの低いSPring-8でさえ、0.1%のコヒーレントフラックスしかない。近年、主要な国際的放射光施設の多くはMBA（マルチベントアクロマット方式）の低エミッタンス光源へのアップグレードを実施または、予定している。日本では、低エミッタンス光源としてNanoTerasuが2023年完成、2024年より運用が開始される。

• 中性子線

中性子線の特徴として、相互作用が弱く物質透過性が高いこと、LiやHなどの軽元素測定に有利なこと、同位体を見分けること、磁気構造を測定できること、物質構造を測定できること、物質の運動（速度）を見やすいことなどがあげられる。一方、放射光X線と比較すると強度が弱く、ハイスループットや微小領域測定には不利である。オペランド計測では、中性子粉末回折法（Neutron Powder Diffraction: NPD）、広角中性子回折法（Wide-angle Neutron Diffraction: WAND）、小角中性子散乱法（Small Angle Neutron Scattering: SANS）、中性子反射率（Neutron Reflectivity: NR）測定法、中性子イメージング法（Neutron Imaging: NI）が主に用いられ、結晶構造の解析、金属部材の残留応力の測定やバルク材料中のナノ析出物の同定および分布の測定が、オングストロームオーダーからセンチメートルオーダーまで可能である。

(4) 注目動向

[新展開・技術トピックス]

• X線光電子分光（X-ray photoelectron spectroscopy: XPS）法

XPSは直接的に電子状態を知ることができる手法であり、特に電子分光器にて電圧を精密制御することで高いエネルギー分解能での観測が可能なることから、電子状態の詳細観測に広く利用されている。窓材をSiO₂の薄膜とすることで、固液界面のその場X線光電子分光が行なわれている。

• 共鳴X線非弾性散乱（Resonant inelastic X-ray scattering: RIXS）法

RIXSは物質にX線が入射して内殻電子を外殻状態に共鳴励起し、その励起状態が入射光よりも小さなエネルギーのX線を発光して緩和する現象であり、非弾性X線散乱の一種である。RIXSは電場、磁場、圧力などの外場の下での電子状態の観測に適している。例えば、RIXS測定によってリチウムイオン電池の正極材料に充電過程に固有の価電子帯の電子励起が観測されている。

• 中性子線によるオペランド分析

電極界面のSEI（Solid Electrolyte Interphase）被膜の生成過程のオペランド測定がNR法を用いて行われている。また、中性子による回折とイメージングの原理を組み合わせたブラッグエッジイメージングと呼ばれる新しい解析手法により、リチウムイオン電池の劣化が負極におけるリチウムの空間分布の変化として

観測されている。

• エネルギー・環境分野への応用

対象表面の接触電位差 (Contact Potential Difference: CPD) のナノスケール計測が可能なケルビンプローブフォース顕微鏡 (KPFM) およびナノ・オペランド計測に必要な基盤技術 (断面創製、断面計測、光照射など) の開発が急速に進展し、太陽光発電デバイスにおいて光照射下や電圧印加状態において、励起中心近傍の電位・電子状態・電荷分布などの計測で光電変換過程の知見が得られている。

• 量子マテリアル研究への応用

また、量子マテリアルの特異な性質は、電子の持つ電荷、スピン、軌道といった性質の複雑な絡み合いにより発現するため、ナノ・オペランド計測の相補的な利用は、量子マテリアルの特異な性質の解明とその応用を加速すると期待される。RIXS では電荷・軌道・スピン・格子などの素励起の分散を観測できるため、量子マテリアル研究への活用が期待される。また、極限環境場で動作可能な超高分解能ナノ・オペランドSPM計測の開発と応用が米国、欧州 (ドイツ、スイス)、アジア (中国、日本) などで着実に進展している。東大と装置メーカーが共同開発した原子分解能磁場フリー電子顕微鏡は原子磁場の直接観察を可能とし、先端量子マテリアル研究への活用が注目される。

• バイオ分野への応用

生体における筋収縮や細胞分裂などのプロセスはタンパク質分子の働きに依存している。このため、生体環境である液中でのタンパク質分子の動態を実空間かつナノスケールで可視化することが求められてきた。高速原子間力顕微鏡 (High-Speed Atomic Force Microscopy: HS-AFM) は、金沢大の安藤教授グループが1993年に着手し、2008年に世界最速AFMとして完成した。さらに最近では、更なる高速化と広域範囲走査に成功している。

• データ科学応用

マルチスケール、高解像度、時分割イメージングは、データの容量を指数関数的に増加させる。例えば、放射光施設では年間に60ペタバイトに上るデータが生み出されるとされており、スマートサンプリングやデータトリージ手法の開発が重要である。機械学習を用いて必要とする部分のみ重点的に計測する方法、などの開発と基盤化が必要である。さらに、対象の真の姿を見るためには、複数のマルチスケールな手法を駆使して、同じ試料を計測するマルチモーダル計測と、複数の計測データを繋ぎ必要な情報を抽出するデータ科学応用がますます重要になる。

[注目すべき国内外のプロジェクト]

[日本]

CREST/さきがけ「計測技術と高度情報処理の融合によるインテリジェント計測・解析手法の開発と応用」(2016～) およびCREST「社会課題解決を志向した革新的計測・解析システムの創出」(2022～)、ERATO「柴田超原子分解能電子顕微鏡プロジェクト」(2022～) などで、様々な計測技術に関する研究開発が進んでいる。さらに、光計測・センシング技術をヘルスケア、医療、創薬に活用する拠点「フォトンクス生命工学研究開発拠点」がJST共創の場形成支援プログラム (2020年育成型、2022年本格型) に採択されている。

文部科学省世界トップレベル研究拠点 (WPI) プログラム「金沢大学ナノ生命科学研究所 (NanoLSI)」(2017～) は、バイオSPM技術と超分子化学技術を融合・発展させ、細胞の表層や内部におけるタンパク質や核酸などの動態を分析、操作するためのナノ内視鏡技術を開発する。

[米国]

Chan Zuckerberg Initiativeが2020年に32Mドル、2021年には5Mドルの研究助成を生体イメージングに関して行っている。またEikon Therapeuticsが超解像技術を利用した創薬技術の実用化に対して多額の投資(519Mドル、シリーズB)を得たことが話題になっている。

UCバークレーのAdvanced Bioimaging Centerは高度な光学イメージングの研究開発と開発した技術を広くユーザーに提供する研究開発型のイメージングセンターとして、2020年に設置された。最先端の技術開発を行いながら、その技術をいち早くユーザーに届け、その恩恵を得て最新の科学を開拓するというサイクルを形成している。

コネチカット大内UCONN TechParkにIn-Situ/Operando Electron Microscopy (InToEM) Centerが設立されている。

[欧州]

2019年よりEURO BIOIMAGINGという生体イメージングに関するネットワーク形成が進んでおり、加盟する機関が有する技術(ハードウェア、ソフトウェア)とデータとの共有を速やかにするインフラが形成されている。

EU加盟国の国立標準研究所の共同アライアンスであるEURAMET (European Association of National Metrology Institutes) は様々なメトロロジーにおける諸課題の研究開発を共同で推進している。Horizon EuropeにおいてもEMPIR (European Metrology Programme for Innovation and Research) プロジェクト等を通じて、全固体LIBを含むエネルギー貯蔵材料のイン・オペランド計測を推進してきた。

(5) 科学技術的課題

• オペランド測定用試料セル設計

高圧触媒反応のオペランド観測では10気圧以上に耐えるセルが求められているが、高圧ガス保安法の問題もあり、あまり進んでいない。窓材を厚くすることが可能な中性子分野ではこの意味においてセル開発が進んでいる。赤外や可視・紫外光の分野においては、裾野が広いことと、機器メーカーが光源・検出器の統合的開発を行っていることもあって、オペランド計測用の試料セルの汎化・製品化・共通化が高いレベルまで進んでいる。産学連携の観点からも、各種ニーズにおけるオペランド測定用試料セルの開発が不可欠である。

• オペランド計測のための試料調製技術

各種デバイスの断面計測のために、全工程を不活性雰囲気もしくは超高真空環境で行う平坦な断面試料調製技術は開発途上にあり、汎用性のある最適化された手法は確立されていない。

• オペランド計測のための環境場創製

対象デバイス・材料のニーズに応じて、非侵襲測定、機能発現環境創製、外部回路系とのインターフェースを新たに創製する必要がある。

• オペランド計測のためのビッグデータ解析

複数の測定を行う多次元計測・イメージングでは膨大なデータを創出することになる。データの解析を効率的かつ効果的に行うには、多変量解析や機械学習などの情報科学の活用が必要である。データ処理の速度の向上だけでなく、計測段階から必要なデータのみを取得や計測条件の最適化などを行い、計測データ自体の質を高めることも重要である。

• 低エミッタンス放射光の活用

現在、X線レーザーを除き、コヒーレントX線をオペランド計測に十分な輝度で活用できる放射光施設は、MAX-IVやESRF-EBSなどに限られている。我が国では、次世代型の低エミッタンス光源 NanoTerasu が2024年より利用可能となり、本格的なコヒーレント放射光の活用が始まる。NanoTerasuはナノ・オペランド計測を工学、生命科学、農学、食品科学、医療、医薬など様々な応用分野に一気に広め、日本の研究力強化、産業競争力強化の源泉となる計測技術となることが期待される。

(6) その他の課題

• 産学連携

ナノ・オペランド計測の基盤技術及び装置の研究開発においては、最先端の計測分析技術・装置開発に関わる企業技術者との連携と協働が必要である。

• 人材育成

物理学、化学、生物学、情報数学など、様々な分野の技術が融合する学際的な研究分野となっており、複数の分野の知見と技術を活用できる人材を育成する必要がある。先端半導体デバイスの研究開発においてもナノ・オペランド計測は重要であり、今後、ナノ・オペランド計測の基盤技術や装置開発から応用展開までを担う若手人材の育成が望まれる。

• 標準化

国際標準化の現場において、英国をはじめとする欧米はアジア各国に対して比較的優位にある。今後は、ナノ・オペランド計測においても、標準化のニーズが高まることは容易に想定できる。

(7) 国際比較

国・地域	フェーズ	現状	トレンド	各国の状況、評価の際に参考にした根拠など
日本	基礎研究	◎	↗	<ul style="list-style-type: none"> エネルギー・環境分野では文科省「ナノテクノロジーを活用した環境技術開発プログラム」等によりナノ・オペランド計測の要素技術開発が進展。 軟X線に強みを持つ低エミッタンス光源として2024年にNanoTerasuが稼働予定。今後の活用に期待。
	応用研究・開発	◎	↗	<ul style="list-style-type: none"> エネルギー環境分野での新規材料・デバイス開発に資する応用研究、特に太陽電池や全固体電池の内部を可視化するナノ・オペランドSPM計測の応用展開がNIMSを中心として進展している。 生体由来物質 (biological materials) 等を対象とするバイオ・ライフサイエンス応用では高速AFMによる動的観察や走査型イオン伝導顕微鏡 (SICM) による非接触細胞形状可視化などで金沢大学ナノ生命科学研究所 (WPI-NanoLSI) が世界を先導している。
米国	基礎研究	◎	↗	<ul style="list-style-type: none"> エネルギー材料デバイスを対象とし、Advanced Photon Source (7 GeV)、Advanced Light Source (1.9 GeV) などの放射光X線オペランド解析 (XRD、XAS、xPDF、TXM、STXM、XPS) の開発で先導している。 オークリッジ国立研究所 (ORNL) では材料機能の多次元計測のための新規多次元SPM計測手法、多元次元測定ビッグデータのデータ駆動型解析技術の開発を先導している。
	応用研究・開発	◎	↗	<ul style="list-style-type: none"> 国立標準技術研究所 (NIST) などで、リチウムイオン電池、太陽電池、触媒などのエネルギーデバイス分野のナノ・オペランドSPM、オペランド放射光解析、オペランドTEM、オペランドラマン顕微分光解析などによる応用研究が活発に行われている。

欧州	基礎研究	○	↗	<ul style="list-style-type: none"> European Synchrotron Radiation Facility (6 GeV)、Swiss Light Source (2.4 GeV) などが中心。 高温・高圧ガス雰囲気環境でのオペランドSPMの基礎研究と装置開発ではライデン大学(オランダ)やデンマーク工科大学(DTU)で進展。 ハンブルグ大学(ドイツ)では量子応用のためのナノ・オペランド複合極限場SPM(STM/AFM)の開発で先導。
	応用研究・開発	◎	↗	<ul style="list-style-type: none"> 様々な触媒材料のナノ・オペランドSPMを用いた応用研究ではライデン大学(オランダ)が先導。 エネルギー関連材料への展開では、ドイツが最も多く、英国、オランダ、フランス、ベルギー、スイス、スペイン、イタリアなどの欧州各国において、次世代太陽電池とリチウムイオン電池などの次世代二次電池のオペランドSPM(特にKPFM)やオペランドTEMを用いた応用研究が行われている。
中国	基礎研究	○	↗	<ul style="list-style-type: none"> Shanghai Synchrotron Radiation Facility (3.4 GeV), National Synchrotron Radiation Laboratory (0.8 GeV) などを中心に研究が進められている。 ナノ・オペランドSPM計測技術は、界面超伝導やナノフォトニクスなどの量子効果応用を指向した複合極限場SPMの研究開発で、清華大学、中国科学院物理研究所(IOP)、中国科学技術大学(USTC)などが先導。
	応用研究・開発	○	↗	<ul style="list-style-type: none"> エネルギーナノデバイス分野でのナノ・オペランドSPMの応用研究が進展しており、論文等の出版数も米国に次いで多い。光触媒、次世代薄膜太陽電池、リチウムイオン二次電池等のエネルギーデバイス応用を指向したオペランドSPMの応用研究開発では、蘇州ナノテクノバイオニクス研究所(SINANO)、USTC、大連化学物理研究所などが先導している。 加速器中性子施設CAS-CSNSが2018年に実運転を開始し、2020年には100 kW定常運転を実現している。
韓国	基礎研究	○	→	<ul style="list-style-type: none"> Phohang Light Source (PLS-II, 3 GeV) を中心に研究が進められている。水酸化反応触媒に関するオペランド観測で顕著な成果を表すなど、存在感が高まっている。 極限場SPMの基礎研究で、ソウル大学やナノ量子サイエンスセンターで基礎研究が進展している。
	応用研究・開発	○	↗	<ul style="list-style-type: none"> 半導体プロセスライン用大型SPM、エネルギーデバイス応用やバイオ・ライフサイエンス応用を志向した次世代SPM等の装置開発が顕著に進展している。

(註1) フェーズ

基礎研究：大学・国研などでの基礎研究の範囲

応用研究・開発：技術開発(プロトタイプの開発含む)の範囲

(註2) 現状 ※日本の現状を基準にした評価ではなく、CRDSの調査・見解による評価

◎：特に顕著な活動・成果が見えている

○：顕著な活動・成果が見えている

△：顕著な活動・成果が見えていない

×：特筆すべき活動・成果が見えていない

(註3) トレンド ※ここ1~2年の研究開発水準の変化

↗：上昇傾向、→：現状維持、↘：下降傾向

関連する他の研究開発領域

- ・トライボロジー(環境・エネ分野 2.6.2)
- ・破壊力学(環境・エネ分野 2.6.3)
- ・物質・材料シミュレーション(ナノテク・材料分野 2.6.3)
- ・光学イメージング(ライフ・臨床医学分野 2.3.5)

参考・引用文献

- 1) 藤田大介「アクティブナノ計測知的基盤」『まてりあ』41 巻 9 号 (2002) : 623-627., <https://doi.org/10.2320/materia.41.623>.
- 2) Joost Frenken and Irena Groot, eds., *Operando Research in Heterogeneous Catalysis*, in Springer Series in Chemical Physics 114 (Cham: Springer International Publishing, 2017).
- 3) Lu Wei, et al., “Super-multiplex vibrational imaging,” *Nature* 544, no. 7651 (2017) : 465-470., <https://doi.org/10.1038/nature22051>.
- 4) Li Gong, et al., “Saturated Stimulated-Raman-Scattering Microscopy for Far-Field Superresolution Vibrational Imaging,” *Physical Review Applied* 11, no. 3 (2019) : 034041., <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.11.034041>.
- 5) Kozue Watanabe, et al., “Structured line illumination Raman microscopy,” *Nature Communications* 6 (2015) : 10095., <https://doi.org/10.1038/ncomms10095>.
- 6) Kentaro Nishida, et al., “Using saturated absorption for superresolution laser scanning transmission microscopy,” *Journal of Microscopy* 288, no. 2 (2022) : 117-129., <https://doi.org/10.1111/jmi.13033>.
- 7) Shi-Wei Chu, et al., “Measurement of a Saturated Emission of Optical Radiation from Gold Nanoparticles: Application to an Ultrahigh Resolution Microscope,” *Physical Review Letters* 112, no. 1 (2014) : 017402., <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.017402>.
- 8) Sheng-Chih Lin, et al., “Operando time-resolved X-ray absorption spectroscopy reveals the chemical nature enabling highly selective CO₂ reduction,” *Nature Communications* 11 (2020) : 3525., <https://doi.org/10.1038/s41467-020-17231-3>.
- 9) J. R. Dahn, et al., “Mechanisms for Lithium Insertion in Carbonaceous Materials,” *Science* 270, no. 5236 (1995) : 590-593., <https://doi.org/10.1126/science.270.5236.590>.
- 10) Yuanyuan Tan, et al., “Pt-Co/C Cathode Catalyst Degradation in a Polymer Electrolyte Fuel Cell Investigated by an Infographic Approach Combining Three-Dimensional Spectroimaging and Unsupervised Learning,” *The Journal of Physical Chemistry C* 123, no. 31 (2019) : 18844-18853., <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b05005>.
- 11) Jiajun Wang, et al., “Visualization of anisotropic-isotropic phase transformation dynamics in battery electrode particles,” *Nature Communications* 7 (2016) : 12372., <https://doi.org/10.1038/ncomms12372>.
- 12) Ziyang Ning, et al., “Visualizing plating-induced cracking in lithium-anode solid-electrolyte cells,” *Nature Materials* 20, no. 8 (2021) : 1121-1129., <https://doi.org/10.1038/s41563-021-00967-8>.
- 13) Dmitry Karpov, et al., “Three-dimensional imaging of vortex structure in a ferroelectric nanoparticle driven by an electric field,” *Nature Communications* 8 (2017) : 280., <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00318-9>.
- 14) Jiecheng Diao, et al., “Evolution of ferroelastic domain walls during phase transitions in barium titanate nanoparticles,” *Physical Review Materials* 4, no. 10 (2020) : 106001., <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.4.106001>.
- 15) Tomoya Kawaguchi, et al., “Electrochemically Induced Strain Evolution in Pt-Ni Alloy Nanoparticles Observed by Bragg Coherent Diffraction Imaging,” *Nano Letters*. 21, no. 14 (2021) : 5945-5951., <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c00778>.
- 16) Rafael A. Vicente, et al., “Bragg Coherent Diffraction Imaging for In Situ Studies in

Electrocatalysis,” *ACS Nano* 15, no. 4 (2021) : 6129-6146., <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c01080>.

- 17) Lucas Schneider, et al., “Precursors of Majorana modes and their length-dependent energy oscillations probed at both ends of atomic Shiba chains,” *Nature Nanotechnology* 17 (2022): 384-389., <https://doi.org/10.1038/s41565-022-01078-4>.
- 18) Yonghao Yuan, et al., “Evidence of anisotropic Majorana bound states in 2M-WS₂,” *Nature Physics* 15, no. 10 (2019) : 1046-1051., <https://doi.org/10.1038/s41567-019-0576-7>.
- 19) Fan-Fang Kong, et al., “Probing intramolecular vibronic coupling through vibronic-state imaging,” *Nature Communications* 12 (2021) : 1280., <https://doi.org/10.1038/s41467-021-21571-z>.
- 20) Yuji Kohno, et al., “Real-space visualization of intrinsic magnetic fields of an antiferromagnet,” *Nature* 602, no. 7896 (2022) : 234-239., <https://doi.org/10.1038/s41586-021-04254-z>.
- 21) Molang Cai, et al., “Control of Electrical Potential Distribution for High-Performance Perovskite Solar Cells,” *Joule* 2, no. 2 (2018) : 296-306., <https://doi.org/10.1016/j.joule.2017.11.015>.
- 22) William E. Gent, et al., “Coupling between oxygen redox and cation migration explains unusual electrochemistry in lithium-rich layered oxides,” *Nature Communications* 8 (2017): 2091., <https://doi.org/10.1038/s41467-017-02041-x>.
- 23) Jingtao Fan, et al., “Video-rate imaging of biological dynamics at centimetre scale and micrometre resolution,” *Nature Photonics* 13, no. 11 (2019) : 809-816., <https://doi.org/10.1038/s41566-019-0474-7>.
- 24) Tetsuro Ueno, et al., “Automated stopping criterion for spectral measurements with active learning,” *npj Computational Materials* 7, no. 1 (2021) : 139., <https://doi.org/10.1038/s41524-021-00606-5>.
- 25) Yuchen Zhu, et al., “In-situ transmission electron microscopy for probing the dynamic processes in materials,” *Journal of Physics D: Applied Physics* 54, no. 44 (2021) : 443002., <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ac1a9d>.
- 26) Shibabrata Basak, et al., “Operando transmission electron microscopy of battery cycling: thickness dependent breaking of TiO₂ coating on Si/SiO₂ nanoparticles,” *Chemical Communications* 58, no. 19 (2022) : 3130-3133., <https://doi.org/10.1039/D1CC07172F>.
- 27) Steven R. Spurgeon, et al., “Towards data-driven next-generation transmission electron microscopy,” *Nature Materials* 20, no. 3 (2021) : 274-279., <https://doi.org/10.1038/s41563-020-00833-z>.
- 28) Zheng Fan, et al., “In Situ Transmission Electron Microscopy for Energy Materials and Devices,” *Advanced Materials* 31, no. 33 (2019) : 1900608., <https://doi.org/10.1002/adma.201900608>.
- 29) Shunsuke Muto, et al., “Environmental high-voltage S/TEM combined with a quadrupole mass spectrometer for concurrent in situ structural characterization and detection of product gas molecules associated with chemical reactions,” *Microscopy* 68, no. 2 (2019) : 185-188., <https://doi.org/10.1093/jmicro/dfy141>.
- 30) Takayuki Nakamuro, et al., “Capturing the Moment of Emergence of Crystal Nucleus from Disorder,” *Journal of the American Chemical Society* 143, no. 4 (2021) : 1763-1767., <https://doi.org/10.1021/jacs.0c12100>.

2.6