

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「エネルギー高効率利用のための
相界面科学」
研究課題「ナノとマクロの相界面と物質移動
ナノサイクル」

研究終了報告書

研究期間 平成23年12月～平成27年3月

研究代表者：高柳邦夫
(東京工業大学理工学研究科、
特任教授)

§ 1 研究実施の概要

(1) 実施概要

エネルギー高効率利用のための相界面科学の課題として、モバイル機器から電気自動車まで移動用電源として利用されているリチウムイオン電池の電極反応の基礎研究を推進させた。リチウムイオン電池は、高エネルギー密度、低コスト、長寿命、安全性の改善が要求されているが、充放電サイクルにおける正極や正極/電解質界面でおこる構造変化に“長寿命”化を実現する鍵があるとして、最高分解能の電子顕微鏡を駆使した“その場”観察法で充放電過程の研究を行った。具体的には、マンガン酸リチウム(LiMn_2O_4)のナノワイヤを正極としたモデル電池を作製し、充放電過程におけるリチウム移動と正極構造変化を明らかにした。多数のナノワイヤ(NW)が束となった Bundle-NW 電池と1本のナノワイヤの Single-NW 電池の高速の充放電サイクル(20 分充電)を観察したところ、容量変化がないものが得られた。電解液-正極界面では Cubic 相($0 < x \leq 1$, $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$)から Tetragonal 相($\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$)への相変化が放電時に起きて Li 濃度が異常に高くなることが明らかとなった。一方、正極内部は常に Cubic 相であるが、リチウムイオンの高濃度域と低濃度域が境界域を挟んで共存する“構造”が形成され、この“構造”が充放電過程で可逆的に動くことを明らかにした。本研究の結果、早い充放電過程においては、従来の遅い充放電過程とは異なる構造変化が起きていることを明らかにし、“構造”と充放電の関連を明らかにした。全固体型電池(薄膜エポ膜、微粒子膜)について、高分解能“その場”観察が可能な電池の作製を連携して進め、正極と電界質の界面における構造と電池反応の関係を研究した。

相界面の課題として、CO 低温酸化触媒として知られているチタニアに担持された金ナノ粒子における SMSI(Strong Metal Support Interaction)効果を“その場”観察法で研究した。Sub-50pm 分解能電子顕微鏡で、チタニア結晶内の格子間チタンイオンを直接観察できることを明らかにした。チタンイオンは酸素ガス分子と結合して、非晶質様の $\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 相(チタン欠損相)を金粒子周縁に形成することを明らかにした。この $\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 相の酸素イオン価の測定結果、ならびにカソードルミネッセンスのスペクトル観察や CO 吸着実験から $\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 相による CO 酸化過程のシナリオを提示した。

固体型リチウムイオン電池や燃料電池(SOFC)の電池反応と関連する、平均内部電位や非晶質界面構造を局所解析(1nm 分解能)する方法として、TIE(Transport Intensity Equation)法や LAC(Local Autocorrelation)法を提示した。

連携研究や共同研究を進めた。固体型リチウムイオン電池(薄膜、微粒子膜)を動作させるのに必要な界面構造を探るため、Sub-50pm 分解能電子顕微鏡を使って分析した。また、燃料電池(SOFC)の SMSI 効果について連携研究を推進させた。

(2) 顕著な成果

< 科学技術イノベーションに大きく寄与する成果、領域趣旨(戦略目標)への貢献する成果 >

1. 容量低下が無い LMO リチウムイオン電池

概要:

マンガン酸リチウムの1本のナノワイヤを Pt(+)と電解質/LTO 負極/Cu(-)でつないだモデル電池は、80%の電池容量をもち、かつ20分の充放電サイクルで容量変化がない。ナノワイヤ正極は Free-standing であるため Mn イオンの電解質への溶出がない系である。速い充放電のため LMO 結晶で安定と言われる濃度の異なる3つの相(高濃度相、2相共存相、低濃度相)が同時形成されていることが、Co や Ni を含まない LMO 正極であるのに容量変化がない原因と考えられる。

< 優れた基礎研究としての成果 >

1. A freestanding-LMO-nanowire リチウムイオン電池の“その場”観察

概要:

マンガン酸リチウム(LMO)ナノワイヤ 1 本を正極としたリチウムイオン電池を作成して、4V 電池反応を電子顕微鏡で“その場”観察した。速い充放電(20 分)サイクルでも電池容量が全く減少しないことを見出した。これは、リチウムイオンの高濃度相と低濃度相とをつなぐ境界相(層)が可逆的に移動する充放電の機構によることが分かった。

2. ナノワイヤリチウムイオン電池の正極/電解質界面反応 “その場”観察

概要:

多数のマンガン酸リチウム(LMO)ナノワイヤを正極としたリチウムイオン電池を作成して、4V 電池反応を電子顕微鏡“その場”観察した。放電サイクルにおいて、電解質とナノワイヤ界面のリチウムイオン濃度は極めて高くなるために正方相に相変化するが、充電サイクルで正方相は本来の立方相に戻り、結果的には LMO 正極構造は可逆的にサイクルすることが分かった。

3. CO 低温酸化触媒 Au/TiO₂ ナノサイクル機構“その場”観察

概要:

低温 CO 酸化触媒である直径 3nm 以下の Au ナノ粒子を担持した TiO₂ 基板(Au/TiO₂)において、基板結晶内の格子間の Ti イオンを一個ずつ Sub-50pm 分解能顕微鏡で観察した結果から、酸素ガス被爆によって格子間 Ti イオンが拡散して Ti_xO₂(x<1)層を Au/TiO₂ 界面周辺部に形成することを明らかとした。観察結果から CO 酸化の機構を提案した。

4. Sub-50pm 電子顕微鏡観察によるリチウムイオンの移動“その場”観察

概要:

バナジウム酸リチウム結晶はマンガン酸リチウムと同じスピネル構造をもっている。リチウムイオン、酸素イオン、バナジウムイオンを Sub-50pm 分解能顕微鏡観察して、スピネルから変形 NaCl 型構造に相転移していく過程を原子分解能で捉えた。顕微鏡像の解析から、この相転移過程では酸素イオンは動かないことを明らかとした。

§ 2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

①「東京工業大学 高柳」グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
高柳 邦夫	東京工業大学大学院 理工学研究科	特任教授	H23.12～H27.3
谷城 康眞	東京工業大学 量子ナノエレクトロニクス 研究センター	助教	H23.12～H27.3
田中 崇之	名城大学理工学部 材料機能工学科	准教授	H23.12～H27.3
李 少淵	東京工業大学 量子ナノエレクトロニクス 研究センター	産学官連携 研究員	H23.12～H27.3
山本 直紀	東京工業大学 量子ナノエレクトロニクス 研究センター	准教授	H23.12～H27.3
和田 麻友香	東京工業大学 大学院理工学研究科	M2	H23.12～24.3
金井 篤	東京工業大学 大学院理工学研究科	M2	H24.4～H26.3
本田 昌寛	東京工業大学 大学院理工学研究科	M2	H24.4～H26.3
小澤 圭右	東京工業大学 大学院総合理工学研究科	M2	H25.4～H26.3
西尾 夏希	東京工業大学 大学院理工学研究科	M2	H25.4～H27.3
鈴木 喬博	東京工業大学 量子ナノエレクトロニクス 研究センター	産学官連携 研究員	H23.12～H25.11
遠藤 浩壽	東京工業大学 量子ナノエレクトロニクス 研究センター	産学官連携 研究員	H23.12～H27.3
森 登美子	東京工業大学 量子ナノエレクトロニクス 研究センター	産学官連携 研究補助員	H23.12～H27.3
三宮 工	東京工業大学大学院 総合理工学研究科	講師	H25.4～H27.3
張 曉賓	東京工業大学 量子ナノエレクトロニクス 研究センター	産学官連携 研究員	H25.4～H27.3
森田 真理	東京工業大学 量子ナノエレクトロニクス 研究センター	産学官連携 技術員	H26.2～H27.3

研究項目

- ・全固体型リチウムイオン電池相界面
 - ・全固体型リチウムイオン電池の作製と観察
 - ・電池反応“その場”観察システムの構築
 - ・電池反応“その場”観察
- ・ナノ粒子触媒の相界面ナノサイクル
 - ・0.5 Å 分解能電子顕微鏡による相界面と格子間チタン拡散場の観察
 - ・ガス導入による相界面構造・組成・状態ナノサイクルの観察
 - ・活性化される局所状態の分光計測
- ・非晶質相に埋もれた相界面
 - ・局所構造の顕微観察手法開拓
 - ・顕微観察材料応用
- ・国内外研究者との連携研究
 - ・全固体リチウムイオン電池の電極・電解質界面の相変化(東工大 菅野教授)
 - ・リチウム濃度変化に伴う正極材料の相変化(名工大 中山准教授)

②「北陸先端科学技術大学院大学 大島」グループ（大島義文 平成 26 年 4 月大阪大学より異動） 研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
大島 義文	北陸先端科学技術 大学院大学マテリアル サイエンス研究科	准教授	H23.12～H27.3
小野 倫也	大阪大学大学院 工学研究科附属超精密 科学研究センター	助教	H23.12～H26.3

研究項目

- ・液体型リチウムイオン電池相界面
 - ・電気化学反応観察ホルダーの開発
 - ・ナノリチウムイオン電池の作製
 - ・電池反応の“その場”観察
- ・国内外研究者との連携研究
 - ・SOFC 燃料極の Ni 触媒における SMSI 効果（東北大学 川田グループ）
 - ・イオン液体を用いたリチウムイオン電池（阪大 桑畑教授）

(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

二次電池の開発を目指す国内外研究者(東工大・菅野教授、AIST・周博士、KAIST・Choi 教授)と共同・連携研究し、試料作製と Sub-50nm 分解能の高分解能電子顕微鏡(Roo5 装置)による界面解析を遂行した。また、CNRS の Colliex 教授には分析実験の協力を依頼し、ICPS の E.Tossati 教授に理論面からの議論をしていただいた。理論的側面の連携(名工大・中山准教授)を含めて、Explore, develop, Resolve の協働体制を敷いた。また、イオン液体電解質を用いたリチウムイオン電池や液体型 SOFC 電池について、それぞれ、阪大・桑畑教授、東北大・川田教授らとの連携研究を実施した。民間企業(ルネサス、日本電子、日立ハイテク)の協力を得た。

§ 3 研究実施内容及び成果

3.1 ナノとマクロの相界面(東京工業大学 高柳グループ)

(1)研究実施内容及び成果

(1)全固体型リチウムイオン電池相界面

本研究課題は、全固体型リチウムイオン電池の電極ならびに電極-電解質界面での局所反応をナノスケールで捉え、電池の劣化の原因を探ることを目的として、電子顕微鏡内で充放電過程の“その場”観察が可能なモデル電池を作製して研究を推進させた。以下、ナノワイヤ電池“その場”観察と全固体型電池について概略を述べる。

Introduction

リチウムイオン電池は、高いエネルギー密度をもつため、小型化、軽量化が可能で、モバイ

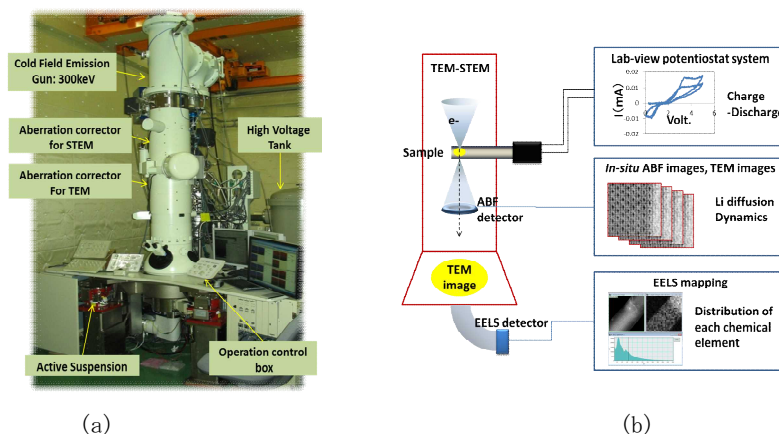


図 1 (a)Sub-50pm 分解能電子顕微鏡 (Roo5), (b) 電池反応“その場”観察システム

ル機器から電気自動車まで移動用電源として幅広く使われている。もっと高効率化に向けて、‘高エネルギー密度’、‘低コスト’、‘長寿命’、‘安全性’が要求されている。マンガン酸リチウム(LiMn_2O_4 、以下 LMO)は、豊富な埋蔵量があり、低コストで毒性がないため、重要な正極材料である。しかし、LMO は寿命低減が比較的に速く進むことが指摘されている。電池の寿命短縮は、充放電に伴う不可逆的な構造変化に起因すると報告されている(J. Vetter *et al.*, 2005)。電極と電解質の界面構造の変化によるリチウム動きの抵抗増加と、リチウムが挿入される電極内のサイトの減少が挙げられている。

(1.1) 電池反応“その場”観察システムの構築と電池反応“その場”観察

本研究課題では、LMO を正極にしたナノ電池を作製し、充放電過程の cyclic voltammetry (CV) と構造変化を Sub-50pm 分解能電子顕微鏡(Roo5)で“その場”観察して、電極や界面構造の変化過程と電池動作の劣化メカニズムを明らかにすることを目的として“その場”観察のシステムを構築した(図 1)。

マンガン酸リチウム(LMO)正極の電池動作のときの構造変化を観察するため、LMO のナノワイヤを用いたモデル電池を開発した。その構成は、図 2a に示されるように Pt/LMO/電解質/負極/Cu である。(電解質:イオン液体、負極:チタン酸リチウム) 図 2b の光学顕微鏡写真に示すように、ナノワイヤ電池は、直径 5 mm ϕ のステージに装着され、‘その場’観

察用のホルダー(図 2c)に組み込み、外から電圧印加できるようにした。

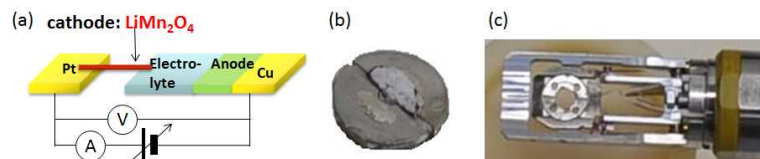


図 2 (a) ナノワイヤ電池の模式図 (b) 電極付き試料ステージ (c) “その場” 観察ホルダー

Pt 集電体と電解質/負極を橋渡ししている LMO ナノワイヤ正極の例を図 3,4 に示している。1 本の LMO ナノワイヤ(NW)だけの Single-NW 電池や多数の NW がつながっている Bundle-NW 電池がある。NW の直径は、100 nm~200 nm であり、長さは、10 μm ~200 μm である。NW は主に角柱状であるが、平板状のものもある。NW は多結晶であり、主にワイヤ軸に平行して分域がある。

NW 電池は、二つの電極間の電圧を変化させ、電流を測定する Cyclic-voltammetry (CV) で充放電した。その結果、図 4 に示すように、LMO 電池の 4 V 反応の特徴である“電流ピークペア”が充電過程と放電過程に見えた。

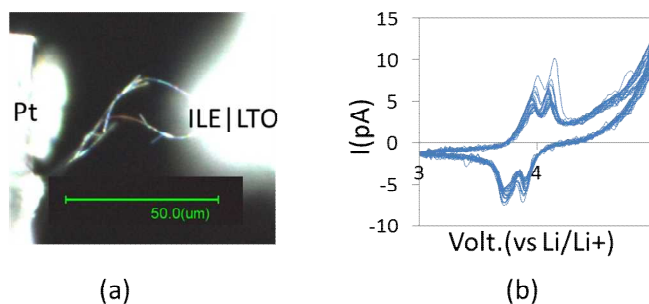


図 3 (a) Bundle-NW 電池の光学顕微鏡写真、(b) CV 曲線。

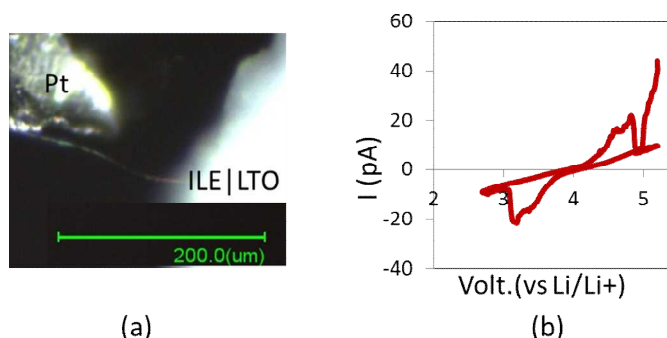


図 4 (a) Single-NW 電池の光学顕微鏡写真、(b) CV 曲線。

“その場”観察は、CV 計測と同時に行われ、TEM image と回折パターン(TED)で NW の構造変化を追跡した。CV 計測から見積もった NW 電池の電池容量は、TEM 観察からの形状で推定した NW 正極内の全 Li 量より少なく、約 80% 程度が最大であった。以下、Bundle-NW 電池と Single-NW 電池において“その場”観察の結果をまとめた。 サイクルによる容量減少が観られない Single-NW 電池が作製できた。

Bundle-NW 電池

図 5 は Bundle-NW 電池の構造と TEM 写真を示している。束になった NW が互いに接合して Pt とイオン液体電解質 (以下、ILE) 間を橋渡ししている。ILE の近所 ($2\sim3\ \mu\text{m}$) では、LMO の表面が ILE で薄く覆われているのが電子顕微鏡で確認された (図 6b)。ILE 被膜の厚さは、ILE から離れるにしたがって薄くなる。CV 測定と同時に、薄い ILE で覆われた場所 (図 6a) の構造変化を TEM-TED で観察した。TEM 観察は、毎秒 1 枚の frame rate で、照射ビームの電流密度は $1\ \text{pA}/\mu\text{m}^2$ で、照射ビームによる構造変化がないことを同じ条件の照射実験で確認した。

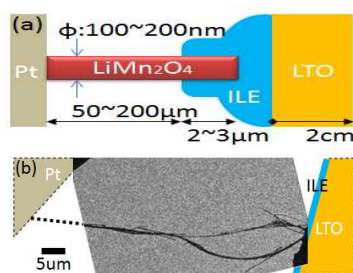


図 5 Bundle-NW 電池 (a) 構成、 (b) TEM 写真

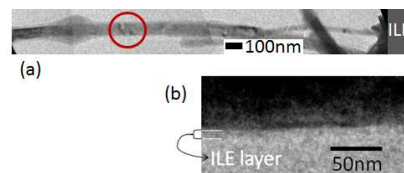


図 6 (a) ILE と界面付近での LMO NW の TEM 写真、(b) 観察領域(赤丸)の拡大 LMO を覆っている ILE 膜がある。

図 7 に CV の結果を、図 8 に TED の結果を示す。CV は $3.5\ \text{V}\sim 5.5\ \text{V}$ 範囲を $0.55\ \text{mV/s}$ の速度で電圧をスキャンした。充電は 20 分で完了され、高速充電過程である。黒三角印ペアで示すように、 $4.3\ \text{V}$ 前後に充電の二重ピークが現れ、 $3.8\ \text{V}$ 前後に放電の二重ピークが現れている。観察された TED 結果では、図 8 で示したように、放電時に LMO のスピネル構造が Tetragonal 構造に変化することが見出された。観察された Tetragonal 相は、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 構造と同程度の $c/a=1.1\sim 1.2$ を持っていた。一度 Tetragonal 相が形成されても、充電過程で Cubic 相に戻っていくことが観察された。

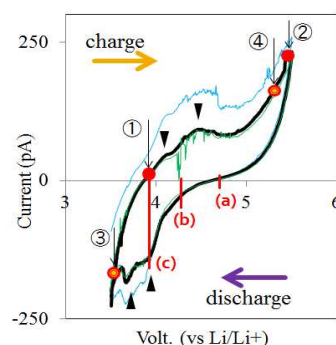


図 7 Bundle-NW 電池の CV 曲線、黒三角印は $4\ \text{V}$ 反応の Double peak。丸数字は図 7 の TED 観察時点で、丸アルファベットは図 8 (a), (b), (c) の TED 観察時点である。

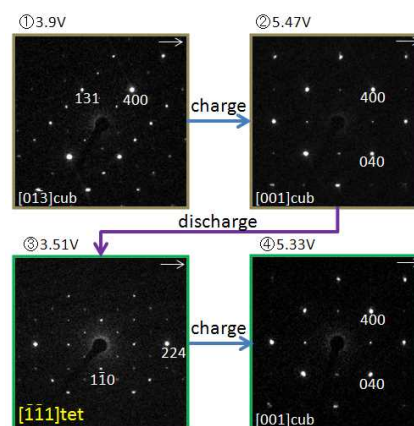


図 8 充放電過程の TED 写真、各 TED 写真①②③④は図 6 の①②③④で観察された。

通例 LMO 電池の $4\ \text{V}$ 反応でリチウム濃度が $0 < x < 1$ の範囲で変化していれば Cubic 構

造が現れる。Tetragonal 構造が現れるのは、リチウム濃度が高くなって $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 構造が形成された場合で、3 V(vs Li/Li^+) 以下にまで放電された場合である(M. Thackeray, et al., 1984)。今回の NW 電池で Tetragonal 相が形成されたのは、ILE と接する界面付近では Li 濃度が $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 構造が形成されるほどに高くなった結果である。局所的に Tetragonal 相が形成されると、周囲の Cubic 相との格子ミスフィット歪のため正極破壊が起こる恐れがある。しかし、今回の NW 電池では破壊は起こらなかったで、何らかの歪緩和の機構が働いているものと考えられる。

放電過程での Cubic から Tetragonal への相変化過程は、CV の 4.7 V から 3.9 V 区間で順次撮影された TED (図 9) から明らかになった。図解のように NW は $[110]$ 方向の軸を持っていた(図 9a)。放電が始まると、軸に垂直な $[1\bar{1}0]$ 方向にだけ膨張していく(図 9b)。この相は、Orthorhombic 格子で、Cubic 相と共存していて、NW 軸方向の格子間隔は同じである。この Orthorhombic 相は、 $[1\bar{1}0]$ 方向に 6.5% 膨張した後、Tetragonal 相に相変化した(図 9c)。リチウムイオンは NW 表面から NW 内に入ってくるので、NW 表面から相変化が始まるだろう。Cubic から Tetragonal への相変化を媒介する Orthorhombic 相が歪緩和の役割を果たし、NW の破壊をさけたのかと考えられる。

まとめると、充電した $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x \sim 0$) が放電過程で Li 濃度が増加するとき ILE との界面付近では Orthorhombic 相が Cubic 相と共存して形成されること。全容量の 1/2 に満たない放電量で Tetragonal 相への相変化が完了すること。ILE から LMO 内に伝導した Li イオンは、局所的に $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 相の濃度領域をもつほどに不均一であることが明らかとなった。

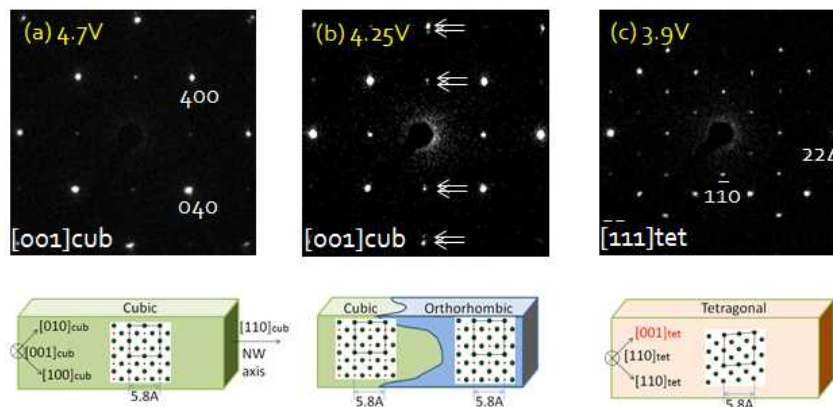


図 9 放電過程の TED 写真(a) (b) (c)、TED から解析された正極 LMO の構造模式図。各 TED 写真は図 6(a) (b) (c) で撮影。NW 軸は $[110]$ 方位で、TED の水平方向。TED (b) では、orthorhombic 相形成による TED spot の split (矢印) がみえる。

Single-NW 電池

正極の LMO NW が 1 本だけの電池 (Single-NW 電池) の観察結果を示す。図 10 に示したように、直径 200 nm で長さ 170 μm の 1 本の NW が Pt と ILE/負極間を橋渡ししている。観察場所は、ILE から 50 μm 離れたところで、ILE との界面ではなく LMO 内部での Li イオン移動の振舞いを観察した。Single-NW 電池の CV でも、図 11 に示すように LMO の 4 V 反応の二重ピークが現れている。充電時は、4.7 V 前後で、放電時は 3.3 V 前後で現

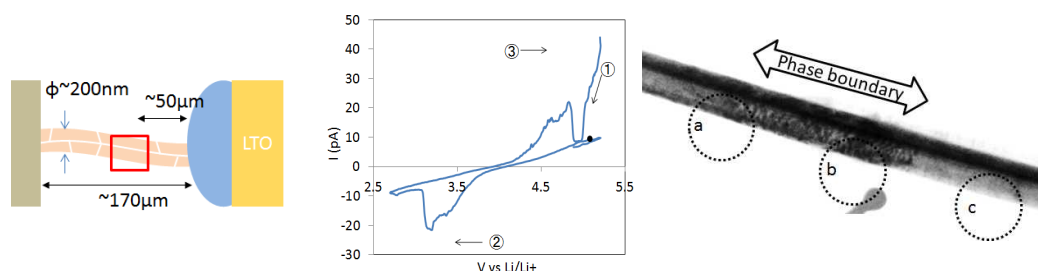


図 10 (左) Single-NW 電池の模式図、観察領域が赤い四角で示されている。
 図 11 (中央) Single-NW 電池の CV 曲線、充放電は、①から③の順番で行われた。
 黒丸の時点で撮られた TEM 写真が図 11 に、TED 写真が図 13 に示されている。
 図 12 (右) 充電終了後の TED 写真。1 つの snap shot の範囲は約 $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ 。
 TED 写真を撮った領域を点線の丸で示してそのアルファベットは図 12 に対応する。

れ、最大電流値は、20 pA である(バックグラウンドの値、5 pA を含めた数値である)。CV での電圧スキャン速度は 0.55 mV/s で 2.7 V ~ 5.2 V 区間を計測した。1 回の充電は 20 分で完了され、高速充電過程である。CV から見積もった 10 nC の容量は、TEM 観察で計測した NW 形状から見積もった容量の 80% に相当した。この容量は、他の Single-NW 電池でも確認されたように、充電過程と放電過程で差異がなかった。

CV 計測と同時に行った“その場”TEM 観察では、図 12 に示す黒白縞領域が観察された：図 11 の①で示すように 5.2 V からの初期充電が終わった後 $1 \mu\text{m}$ 程の幅をもつ黒白縞領域が現れ(4.5 V)、次の放電②と充電③過程に従って黒白縞領域が移動した。放電時、黒白縞領域が ILE 側(図の右側)へ移動し、充電時には、逆側へ戻ってきた。各過程で $4 \mu\text{m}$ 移動し、同じ移動量であった。

図 13 は、充電が終わった 5.1 V で、黒白縞領域の中心(b)とその左(a)、右(c)の領域から撮影した TED である。(TED を撮影した領域が図 12 に示されている。)TED の回折スポットを解析した結果、黒白縞領域の左側(a)は、電子線方向に[100]方位をもつ結晶であり、右側(c)は[11 $\bar{1}$]方位をもつ結晶であること、黒白縞領域(b)には、[100]と[11 $\bar{1}$]方位のスポットが同時に見え、[100]と[11 $\bar{1}$]スポット以外にも、NW の[011]軸周りに結晶を回転させた[10 $\bar{1}$ $\bar{1}$]、[81 $\bar{1}$]、[41 $\bar{1}$]方位のスポットが観察された。これから黒白縞領域は、左の[100]領域と右の[11 $\bar{1}$]領域の境界域であることが分かった。強度を解析すると、左の[100]領域は、Li 濃度が相対的に高く($x > 0.5$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$)、右の[11 $\bar{1}$]領域は Li 濃度が低い($x < 0.1$)ことが分かった。高濃度領域を Rich 相、低濃度領域を Poor 相と呼ぶこととする。黒白縞領域は、あたかも Rich と Poor が共存しているように[100]や[11 $\bar{1}$]ならびに回転方位の領域から構成されている、Rich 相と Poor 相の境界域を形成する境界相(層)と結論される。この黒白縞領域の Li 濃度は TED 解析から結論できないが、Rich 相と Poor 相を連続的に繋いでいると考えられる。

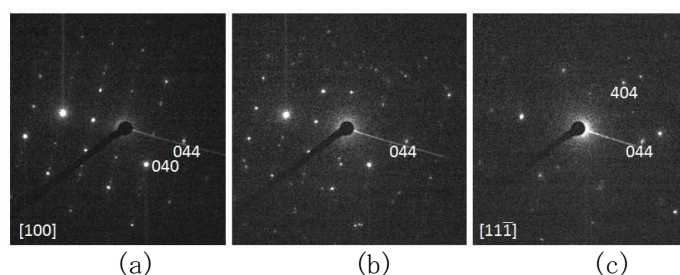


図 13 充電後の LMO 正極の TED 写真：図 12 の TEM (a) (b) (c) 領域からの TED。
TEM 写真に現れる黒白縞領域の (a) Li 濃度の高い領域、(b) 境界領域、(c) 低い領域。

黒白縞領域が Rich 相と Poor 相の境界域であることを基にすると、黒白縞領域(相境界と呼ぶ)の移動と充放電電流の関連は次のように纏められる。放電時は「Li の濃度が上がるにつれて、Rich 相の領域が拡大する」方向に相境界が移動し、充電時は「Li 濃度が下がるにつれて、Rich 相の領域が縮小する」方向に相境界が同じ量だけ移動する。そして、移動と関連して充電と放電が起こり、それぞれの容量(80%容量に相当)には変化が起こらない。

さらに注目すべきことは、この相境界が放電—充電の 1 サイクル中、消えないことである。これは、速い充放電で平衡状態が達成されていないためである。実際、遅い放電では、Li の低濃度相 ($\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ の $x=0.1\sim0.2$ 程度) から Li の濃度が上がるにつれて、高濃度相 ($x=0.3\sim0.4$ 程度) の核生成により 2 相共存相変態を経て高濃度 ($0.4 < x < 1$) の固溶相に変化していくことが言われている (T. Eriksson *et al.*, 2002)。

今回の高速充放電では容量劣化が見られなかった。一方、Manthiram らの研究グループは、LMO の 4V 反応で高濃度相と低濃度相の 2 相が共存による歪が劣化を起こし、容量減少に繋がると報告している (Y. Shin *et al.*, 2002)。今回の高速充放電で容量劣化が起こらなかった理由は、おそらく、高濃度相と低濃度相の間に常にある相境界が 2 相間の濃度や格子ミスマッチを緩和しているためだと考えられる。

今回観察された相境界は、Pristine な LMO 内には無かったが初期充電を行った後に形成された。初期充電の仕方に注意が必要かもしれない。

Summary

マンガン酸リチウムのナノワイヤ(NW)を正極としたナノワイヤ電池の“その場”観察によって、高速充放電サイクルでの容量劣化と電極構造変化について研究した。電解液と接している界面付近では、4V(Li/Li⁺)放電反応の際に $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ の Tetragonal 相が形成されてしまうことを明らかにした。また、この Tetragonal 相は放電サイクルの初期(3.9V) に形成されることを明らかにした。従来、遅い放電過程を Ex-situ TEM 観察した報告では、Deep-discharge(3V 付近)のときに電極表面に Tetragonal 相が形成されると報告され (M. Thackeray, *et al.*, 1998)、この相変化による格子ミスフィットが電池寿命に関わると指摘されている。本研究のナノワイヤ電極では Tetragonal 相と Cubic 相の格子や電位のミスマッチによる電極破壊は起こらなかった。球形粒子電極のときは、従来言われているように、電極表面は破壊されるだろう。

LMO 内部ではリチウム高濃度域と低濃度域の 2 相が常に境界相(層)を挟んで共存していて 2 相間の格子や電位ミスフィットを緩和していることを明らかにした。これは、低速充放電サイクルの場合には放電途中で低濃度相が消えて高濃度相に相変化するという X 線回折による報告結果 (T. Eriksson *et al.*, 2002) とは大きく異なっている。今回、境界層の移動

と充放電(80%容量)が関連していることと、Single-NW 電池では各充電・放電サイクルでの容量劣化が無いことを見出した。一方、速い充放電サイクルで電池寿命が変わる原因として、共存する2相間の境界歪が原因とする報告(Y. Shin et al., 2002)や、LMOにCoやNiを添加すると容量低下が防げるとの報告(Y. Shin et al., 2004)がある。しかし、今回見出した速い充放電サイクルで容量変化の無いナノワイヤ電池は、「CoやNi添加がなくて容量低下が無い電池」となっている。初期充電プロセスで形成される境界相が容量劣化を避ける要因となっている。

従来の“その場”TEM観察(J.Huang, et al., 2010)では、ナノ電池の微小電流を検知することができなかったため、構造変化と充放電過程との相関を観ることができなかった。本研究では、pAオーダーの電池信号とともに局所構造変化を同時に捉えるシステムを構築し、高速充放電サイクルでのマンガン酸リチウムの振る舞い、劣化メカニズムを明らかにすることができた。今後ドーパントされた電極を観察することで、ドーパントイオンの影響を明らかにすることが期待される。

(1-2) 全固体型リチウムイオン電池の作製と観察

全固体型リチウムイオン電池の充放電過程における正極 | 固体電解質界面での構造変化を高分解能電子顕微鏡法で明らかにすることを目的として、連携研究(東工大、菅野教授)を進めた。LMO/LLTO/LTOの三層膜構造薄膜電池について、正極 | 固体電解質界面での遷移金属の再分布の観察を進めた。

全固体型リチウム電池は、(I)LiCoO₂を正極とし、電解質をLi₃PO₄、負極をIn膜としたものと、(II)正極をLMO(Co, Ni固溶)とし、電解質をLLTO、負極をLi₄Ti₅O₁₂としたものを対象とした。基板上に成長させて電池構造に作成された薄膜電池のなかで、動作するもの、しないものについて断面試料観察をして原因追跡を行った。動作する薄膜電池については、さらに、動作している固体電池から一部を切り取ったナノ全固体電池を作成して、電子顕微鏡で“その場”観察をおこなった。ナノワイヤLMO電池と同様な手法で、CV計測と界面構造ならびに界面組成変化の観察を行った。

図14は(I)型の電池の断面像である。LiCoO₂(LCO)、Li₃PO₄(LPO)、In膜の構成が確認できる。さらに、LiCoO₂膜の成長の様子を基板結晶の界面付近から電解質に向けて観察した結果が、図15である。図15の高分解能像には、基板に成長したLCO膜の構造変化を高分解能像で示した。基板近くではエピタキシャル結晶であるが、成長に伴い結晶に乱れが入り、乱れた方位の結晶粒と非晶質な膜構造へと変化していつている。このLCO/LPO/In薄膜電池では、結晶性の良いLCO膜が基板近くで出来ているにも関わらず電池反応が得られなかった。

図16は、電池反応を示すAu/LCO/LPO/In固体電池から断面試料を作成して界面評価をした後に、同種の固体電池の一部を切り取って作成した“その場”観察用のナノ電池の構成(a)と電子顕微鏡像(b)である。この場合には、LCOはエピタキシャル結晶ではなく、方位の乱れた結晶粒や非晶質からなっている。その場観察したCVでは電池反応を示さなかった。おそらく、電池が部分的に作られていないためであろう。“その場”観察で動作するLCO/LPO/In型ナノ固体電池について実験を進めている。

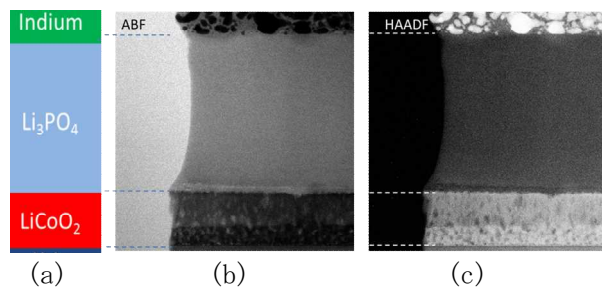


図 14 $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{In}$ 電池の断面 TEM 像 (a) 基板結晶に LiCoO_2 (赤), Li_3PO_4 (青), In (緑) の順番に結晶成長した構造、(b) STEM-明視野像 (c) STEM-暗視野像.

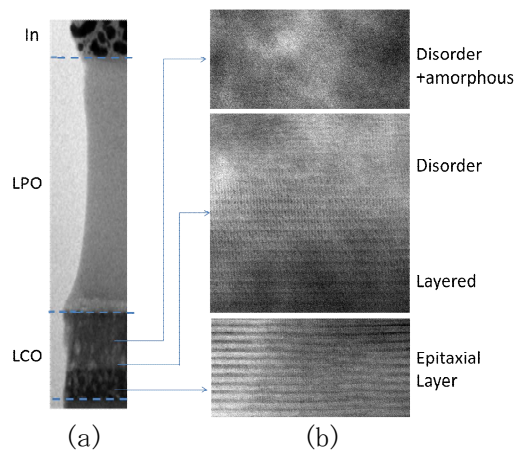
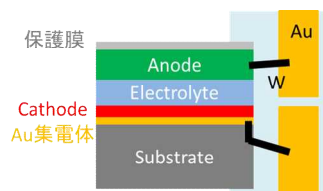
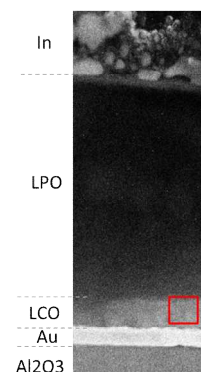


図 15 (a) $\text{LCO}/\text{LPO}/\text{In}$ 固体電池の断面像. (b) 基板結晶に成長した LCO 膜の高分解能 STEM 像. 基板近くではエピタキシャル結晶膜. 中間では Layer 構造から乱れた構造に変化し始め、方位の乱れた結晶域と Disorder 域の混在した構造になる。

図 16 (a) 電池反応を示す $\text{LCO}/\text{LPO}/\text{In}$ 固体電池の電子顕微鏡“その場”観察用の試料構成. (b) $\text{LCO}/\text{LPO}/\text{In}$ 電池の断面像.



(a)



(b)

Summary

全固体型リチウムイオン電池について、(I) LiCoO_2 を正極とし、電解質を Li_3PO_4 、負極を In 膜としたものと、(II) 正極を LMO (Co, Ni 固溶) とし、電解質を LLTO、負極を $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ としたもののについて、構造を評価した。構造評価ならびにその場観察から、動作する全固体型リチウムイオン電池に必要な要件を提案した。動作する電池の一部を切り取ったナノ固体電池を作成して電子顕微鏡“その場”観察を行った。電極反応による界面劣化の研究、とりわけ、正極と電解質の界面でのリチウムの移動と構造変化を明らかにして、高効率化への課題を解決していくことが課題である。

本研究で作製している「動作する全固体型リチウムイオン電池の一部を切り取ったナノ固体電池」のその場観察については、先行研究が有る。ホログラフィーを用いた電極と電解質界面でのポテンシャルの変化 (K. Yamamoto, et al. 2010), EELS を用いた負極と電解質の界面でのイオン濃度変化 (D. Santhanagopalan, et al., 2014) が報告されている。先行研究と比べて、本研究は正極と電解質界面での構造変化と電気化学的な変化を直接可視化したことに特徴がある。

(1-3) Sub-50pm 電子顕微鏡観察によるリチウムイオンの移動“その場”観察

正極 LMO と同じスピネル構造をもつ LiV_2O_4 結晶を ABF (環状明視野像) 観察した。リチウムイオンが安定な酸素 4 面体位置から移動したときに V イオンの移動が誘起されてスピネル構造(立方晶)が defective-NaCl 型に構造変化することを明らかとした。図 18 は [110] 方向から構造変化の過程を“その場”観察した結果である。原子カラムの像コントラストは、カラム内にあるイオンの数に比例する。イオンがカラムから移動すると像コントラストが変化する。Li, O, V- α サイト、V- β サイトのカラム像強度の変化の時間変化から、イオンがカラム間を移動する状況が知れる。

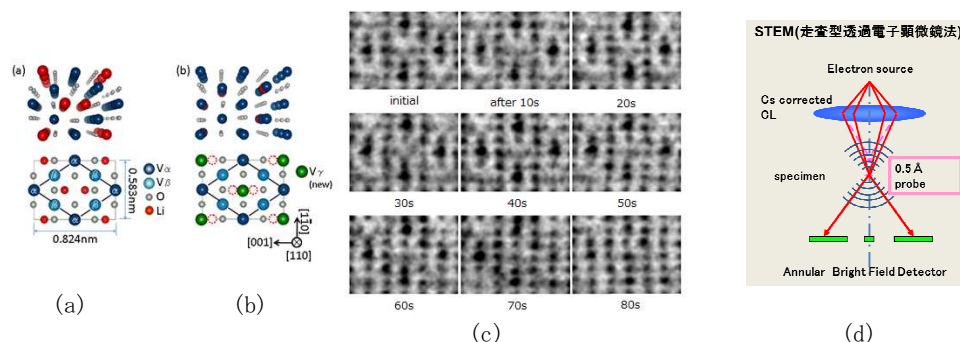


図 18 50pm 分解能電子顕微鏡による LiV_2O_4 結晶 “その場” 観察. (a) [110] 方向から見たスピネル構造模式図. (b) defective-NaCl 構造の模式図. (c) LiV_2O_4 結晶構造変化を示す ABF 像シリーズ. ABF 像のカラム強度変化は、Li イオン(赤色)が 4 面体位置から移動した結果、V イオン(青色)の移動が誘起されていることを示した. (d) ABF (環状明視野像) の観察方法の概念図.

(2) ナノ粒子触媒の相界面ナノサイクル

Introduction

固体表面が酸素や CO ガスに被爆したときの SMSI (Strong Metal Support Interaction) は相界面の大きな課題である。低温 CO 酸化触媒としての Au/TiO₂ 触媒は 20 年以上前に春田らによって見出された。反応は Au/TiO₂ 周縁で起こること、吸着した O₂ 分子への余剰電子の移動により反応が促進されることが定説となってきたが、Au/TiO₂ の相界面における吸着分子の反応過程や余剰電子の供給源については異論が残されている。本研究では、SMSI 効果に注目して、チタニア(TiO₂)基板に担持された直径 4 nm 以下の金ナノ粒子における Au/TiO₂ 界面でガス吸着時に誘起される構造や電子状態の変化を、環境電子顕微鏡による“その場”観察と“その場”カソードルミネッセンス分光で研究した。

Results

(2-1) 0.5 Å 分解能電子顕微鏡による相界面と格子間チタン拡散場の観察

ルチル基板に直径 2~4nm の金ナノ粒子 (Au/TiO₂) を蒸着した試料を用意し、電子顕微鏡内で O₂ ガスを導入して Au/TiO₂ 試料の構造変化を観察した。

本研究では、TiO₂ 結晶内や Au/TiO₂ 近傍の格子間チタンイオンを直接観察して、それらの濃度分布を明らかにし、Au/TiO₂ の界面周縁部 (perimeter) に格子間チタンイオンが集まっていることを明らかにした。図 19 は、(a) [110]結晶方位から電子顕微鏡で TiO₂ 結晶を観察した時の格子間チタンイオンの占有サイトを示す図、(b) Au/TiO₂ 界面にイオンが集まった結果 Au 粒子の周りに Ti イオン欠損域が作られている様子の模式図、(c) Au/TiO₂ 試料を Roo5 装置で観察した TEM 写真、(d) その写真から格子間にある Ti イオンだけを強調した像を示す。このように格子間チタンは Au/TiO₂ の界面周縁に集合することが分かった。この観察結果は、酸素ガスが導入されたときに Au と TiO₂ の界面に Ti と O の化合物 (Ti_{1-x}O₂, x>0) が成長するという実験結果 (T. Tanaka *et al.*, 2010) と符合する。図 20 には、参考のため、Au/TiO₂ 試料に酸素ガス雰囲気(100Pa)に晒す前と後の顕微鏡写真と Au 粒子と TiO₂ 基板の間に酸素ガスによって成長する Ti_{1-x}O₂ 相の模式図を示した。さらに、EELS 計測により成長した Ti_{1-x}O₂ 相の酸素が O^{y-}イオン(y < 1.5)となっていることが示された。酸素ガスで被爆された Au/TiO₂ 周縁には O₂⁻イオン (superoxide) が生成される可能性を示している。

これらの観察結果から、CO 酸化のシナリオとして以下のプロセスを提案した。Au/TiO₂ を CO と O₂ 共吸着させると、酸素ガスで被爆された Au/TiO₂ 周縁に Ti_{1-x}O₂ ピラーが形成され、そこに吸着した酸素ガスが O₂⁻イオン(superoxide)となる。この O₂⁻イオンが CO ガス分子の酸化反応を促進させる。

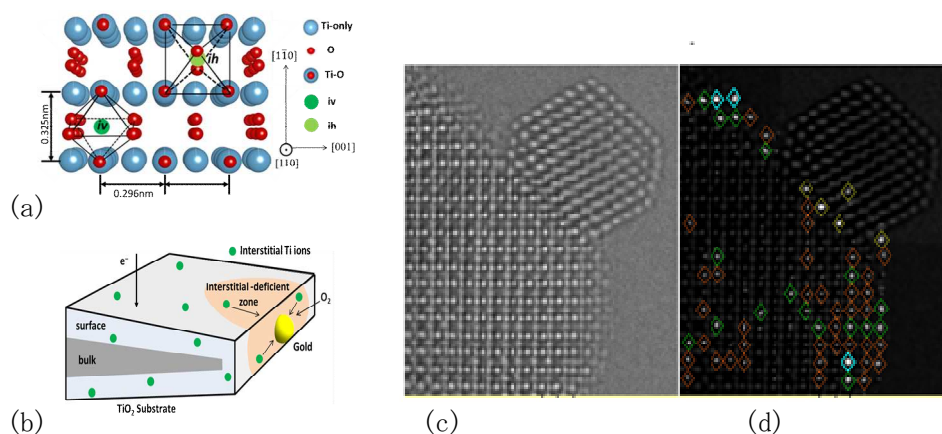


図 19 (a) TiO_2 (ルチル型) 結晶と格子間チタンイオンの模式図. (b) TEM 観察した楔形チタニア基板と付着した金ナノ粒子との周辺に形成される Ti イオンの欠損域模式図. (c) TiO_2 結晶の高分解能 TEM 写真と格子間チタンイオンの像. チタニア試料の端部に見える格子間チタンイオンを矢印で示す. (d) 金粒子とチタニア界面の縁に周集積した格子間チタンイオン. ならびに、チタニア基板内に分布している格子間チタンイオン. 格子間チタンイオンが見える場所を、オレンジ、緑、青色の菱形図形で示してある。

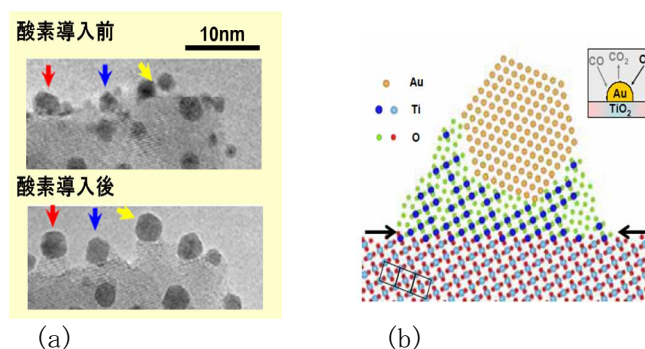


図 20 (a) Au/TiO_2 試料と酸素ガス (100Pa) を導入する前と導入した後の TEM 像、(b) 酸素ガスと Au/TiO_2 界面周縁に形成された $\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 相の模式図

(2-2) ガス導入による相界面構造・組成・状態ナノサイクルの観察

従来、 CO ガスは Au 粒子表面に吸着し粒子表面を拡散して、界面周縁の Ti サイトに吸着した O_2^- イオンと反応して CO_2 分子となって脱離していくとされている(M. Haruta *et al.*, 1989; Zhi-Pan Liu *et al.*, 1989; M. Okumura *et al.*, 2001)。そうした振る舞いは、 Au/TiO_2 で CO と O_2 共吸着実験で O_2^- が検出されることなどから示唆されている(M. Okumura *et al.*, 2001)。本研究では、 Au/TiO_2 系を CO ガス単独で被爆させたときの (100Pa) CO 分子の振る舞いを“その場”観察した(図 21 参照)。アモルファス被膜が金ナノ粒子を包み込むように形成されていくことが見出された。 CO と O_2 ガス共吸着実験を実施していく。

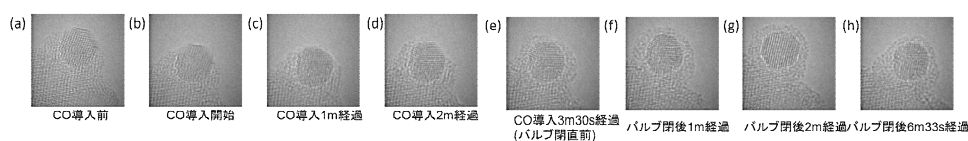


図 21 (a)CO ガス導入前の TEM 像、(b)–(e)CO ガス導入中、(f)–(h) CO ガス導入後

(2-3) 活性化される局所状態の分光計測

CO 酸化触媒である Au/TiO₂ を O₂ ガスに被爆させたときには格子状の Ti_{1-x}O₂ 相が形成され、CO ガスに被爆させたときには Au 粒子を覆う 2 分子層ほどのアモルファス被膜がつくられることが“その場”観察された。これらの吸着によって TiO₂ 結晶のギャップ近くに起こる状態変化がおこることをカソードルミネッセンス(CL)分光で追認した。電子顕微鏡内に CO, O₂, CO+O₂ ガスを導入し、Au/TiO₂ 試料からのカソードルミネッセンス(CL)分光スペクトル変化を観測した。

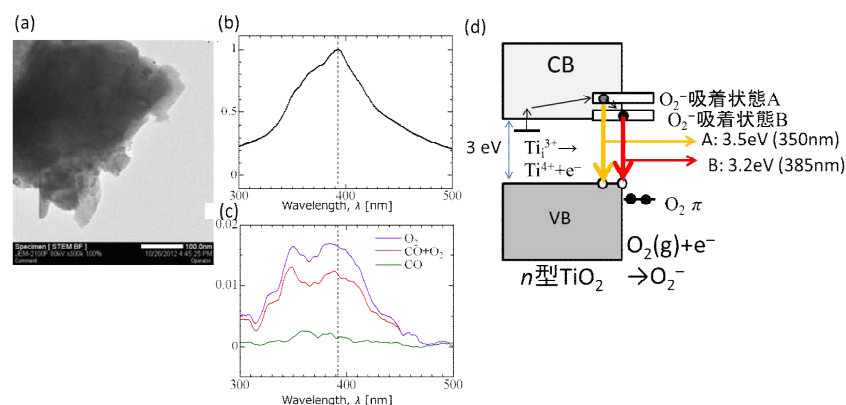


図 22 (a) Au/TiO₂ の BF-STEM 像、(b) ガス導入前に(a)の領域全体でとられた CL スペクトラム、(c) 1×10^{-4} Pa の O₂ 導入中にとられた(b)からの差分スペクトルを紫線で表す。同様に 1×10^{-4} Pa の CO 導入中にとられた差分スペクトルを緑線、CO と O₂ の同時導入(各ガス分圧は 1×10^{-4} Pa) 中にとられた差分スペクトルを赤線で表す。(d) O₂ 吸着による CL 発光モデル

図 22 に示すように、CO 導入前後では変化が殆どない。一方、O₂ や CO+O₂ 導入では、波長 350 nm と 385 nm 付近に新しい CL ピークが現れる。これらの発光は TiO₂ のギャップエネルギー (3.0 eV) よりも高いエネルギーをもつので、TiO₂ 結晶の伝導帯 (CB) 下端よりも少し高いエネルギー状態から価電子帯 (VB) 上端への電子遷移による(図 22(d)を参照)と考えられる。ここで、TiO₂ 表面に O₂ 分子が吸着したときに Ti–O₂⁻ 結合ないし Ti–O₂⁻–Au 結合を形成した O₂⁻ イオンが活性吸着種であるとするモデル (M. Haruta et al., 1989; Zhi-Pan Liu et al., 1989; M. Okumura et al., 2001) に基づいて以下のように考察する。今回のように O₂ や O₂+CO ガス導入したとき、形成される O₂⁻ が伝導帯 (CB) 下端よりも少し高いエネルギー準位をもち (図 22(d)を参照)、TiO₂ 伝導電子と共鳴状態をつくる(図 22(d)の A,B)と考えられる。CL 光の新しい 2 つのピークは、そうした共鳴状態の電子が VB 帯上に遷移する際に出射されたものと考えられる。一方、CO ガス導入で殆ど CL 変化が無いという実験結果は、CO ガスが TiO₂ 表面では吸着層をつくらぬという実験と符合する。

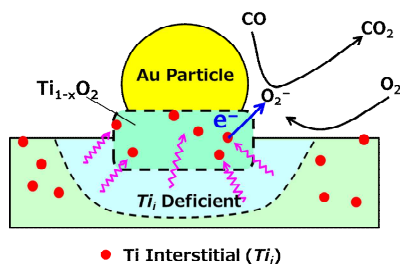


図 23 Au/TiO₂ の CO 酸化反応モデル

Ti と結合した O_2^- が CB 底近くに共鳴電子状態を形成すると同じように、“その場”観察で見出した Au/TiO₂ 周縁に形成される $Ti_{1-x}O_2$ 相 (Ti は 3 価であり、O は -1/2 価に近いイオン価) によっても O_2^- イオン状態が形成されていると考えられる(図 23 を参照)。触媒サイクルは、結局、 $Ti_{1-x}O_2$ 相 と O_2 ガスで、 $Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+} + e^-$, $O_2 + e^- \rightarrow O_2^-$ のように O_2^- が生成される。それによって、 $2CO + O_2^- \rightarrow 2CO_2 + e^-$ という CO 酸化反応が進む。そして生成した Ti^{4+} と e^- は、再び $Ti^{4+} + e^- \rightarrow Ti^{3+}$ のように 3 価の Ti イオンを造りだしてサイクルを繰り返す。

Summary

“その場”観察と“その場”CL 分光によって、チタニア基板に担持された金ナノ粒子が、酸素ガス単独導入により Au/TiO₂ 周縁に $Ti_{1-x}O_2$ 相を形成する SMSI 効果を呈する一方、CO ガス単独導入では見られなかった。CO 酸化反応は、 $Ti_{1-x}O_2$ で形成される共鳴電子状態 O_2^- によって促進されることが考えられる。今後、非晶質膜や金粒子の帯電による電位変化などの解析を合わせて、SMSI 効果の検討が必要である。

(3)非晶質相に埋もれた相界面

(3-1)顕微観察手法開拓

(3-1-1) TIE (transport intensity equation) 法を基にした異相界面のポテンシャル観察法

Introduction

リチウムイオン電池の正極や負極と電解質界面でのイオン伝導は界面ポテンシャルに依存している。本研究は、この界面ポテンシャル分布を透過型電子顕微鏡位相回復法で明らかにすることを目的としている。通常、ホログラフィー法が用いられることが多いが、装置上の制約および電場の影響がない参照波が必要であるため、今回のようなケースでは適用が難しい。そこで、光や電子の伝播原理から導出される位相回復法、TIE (transport intensity equation) 法を検討した。TIE 法では、3 枚の異なる focus で撮影された透過電子顕微鏡像(TEM)から試料を透過した電子波の位相変化が得られ、位相変化から試料ポテンシャルを知ることができる。

Results

TIE (transport intensity equation) 法は、電子顕微鏡では広く使われている。しかしながら、TEM 像の強度和が 3 枚で同じでなければならないという強度保存則を満たす必要がある。これは、グリーン定理により、TEM 像のエッジで位相変化がないことを必要としている。そのため、多くの場合、薄膜上に担持された金属ナノ粒子の内部ポテンシャルを求めるために用いられている(例えば、M. Mitome et al., J. Elec. Micro. 59 (2010) 33.)。一方、2 層界面への適用は理論的に検討されているものの(V. V. Volkov et al., Micron 33 (2002) 411.)、実験データへの適用はない。そして、もう一つ重要な問題がある。低周波ノイズの影響が強調されてしまうということである。

本研究では、前者については、ミラーシメトリー法を適用することで解決し、後者に対しては、位相再生する領域を狭くすることで解決することができることを明らかにした。この提案は、たいがいの系で適用できる簡便なものである。

図 24 は、アモルファス Ge 膜/真空界面から得られた位相マップを示す。ミラーシメトリー法、および、位相再生領域を狭くする方法で、この 2 相界面の位相マップを得ることができた。しかしながら、本来、位相が一定であるはずの真空領域にも弱い位相のモジュレーションが残っているのが分かる。このモジュレーションは、比較的低周波であること、そして、振幅が小さいことから、真空領域でモジュレーションを線形近似し、それを外挿した値を差し引くことで、最終的な位相マップを得た。この補正により、位相プロファイルからわかるように、TEM 像の a,c,d の領域で再現よく位相が求められている。場所によっては、b の領域の様にやや異なる位相変化も見られたが、これらはアモルファス Ge 膜が薄くなっていることなどが原因として考えられる。これらの方法は、シミュレーションなどを用いて検討し、妥当であることを確認している。

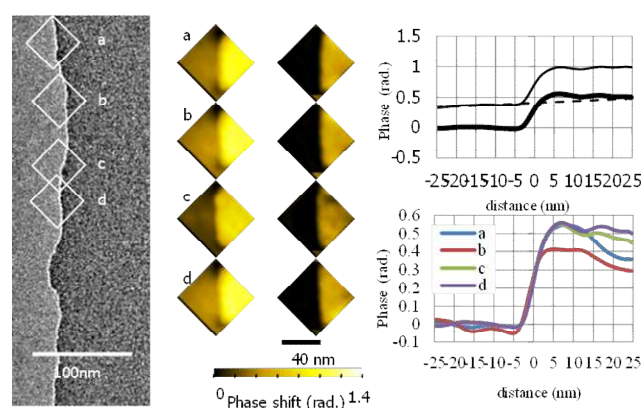


図 24 (左カラム)アモルファス Ge 膜/真空界面の TEM 像 (中央カラム) TEM 像の a-d から得られた TIE 位相回復法による位相マップ、および、弱いモジュレーションのバックグラウンドを差し引いた位相マップ (右カラム) 上は TIE 位相回復法から得られた位相プロファイルとバックグラウンドを差し引いた位相プロファイル。下は、a-d の各領域における界面の位相プロファイル

Summary

TIE 法を用いて2相界面の位相再生する方法を確立した。リチウムイオン電池の正極界面 LMO/LTO や LCO/LPO 試料における充放電過程における 2 相境界ポテンシャル観察が今後の課題である。

(3-1-2) 高分解能像のナノ領域相関解析法(LAC)

物質界面では吸着分子や被膜などが形成される。それらの形態や構造は界面反応を知る重要な手がかりとなる。それらは非晶質構造をもつことが多い。非晶質構造の観察法は、X 線回折法や EXAFS 法が一般的である。ナノスケールでの構造解析では電子顕微鏡が威力を発揮している。高分解能の透過顕微鏡像(TEM)や走査型透過電子顕微鏡(STEM)がナノメートル領域の構造解析に適用され、非晶質中に形成されているナノ結晶の構造が明らかに出来ることが示された。本課題では、「高分解能像のナノ領域相関解析法(LAC)」に

より非晶質原子配位が分かることを見出した。これは、0.5 Å分解能収差補正電子顕微鏡の収差補正を十分高い精度で行う方法を考案し、従来の電子顕微鏡では得られない分解能を達成したことによって可能となった方法である。図 25 は非晶質 Ge 膜の TEM 像と LAC を、図 26 は TEM 領域(各 1 nm²)と対応する LAC を示す。図 26 の LAC には中心の周りに白点が現れている。10³ 個程の LAC から得られる白点位置のヒストグラムを参照すると、白点は近接した Ge 原子の位置相関を与えることが示された。リチウムイオン電池の電極界面における 2 相境界でおこる SMSI 効果や非晶質様被膜形成などへの応用が今後の課題である。

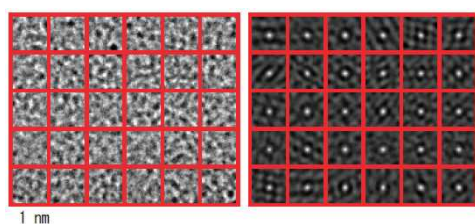


図 25 (左) 非晶質 Ge 膜の TEM 像、
(右) Local Auto Correlation (LAC)。
各 LAC は TEM 像の 1nm² 領域から
形成された。
[after M&M, Indianapolis, 2013]

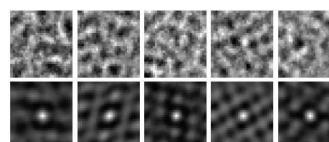


図 26 (上) 非晶質 Ge 膜の典型的な
TEM 像 (各 1 nm² 領域)、
(下) 上段の TEM 像と対応する LAC。
各 LAC に現れる白い点は非晶質 Ge 中の
Ge 原子の局所位置相関を与える。

3. 2 液体とナノ固体の相界面 (北陸先端科学技術大学院大学 大島グループ)

(1) 研究実施内容及び成果

(1) 液体型リチウムイオン電池相界面

本研究課題では、昨年度開発した電気化学反応観察ホルダーを使って液体型ナリチウムイオン電池の正極界面変化を“その場”観察を目標とした。

(1-1) 電気化学反応観察ホルダーの開発

液体型イオン電池を電子顕微鏡研究する上で必要な液体封止できる電気化学セルを開発した。開発した電気化学反応観察ホルダーを用いて金表面における銅の電着反応の顕微鏡“その場”観察を CV と同期させて行った。電解液は、0.2 M の希硫酸銅と 0.05 M の希硫酸の混合液とし、CV は -0.2 V と 0.2 V の範囲を 25 mV/s のレートで計測しながら行った。図 27(左)の CV 曲線(3 サイクル)に示すように、作用極が参照極に対し負バイアスになるにつれ、ゆるやかにマイナス電流が増加し、銅が析出した。一方、正バイアスの場合、ある臨界電圧でプラスの電流ピークが現れ、銅が溶解した。中央の図は、CV 曲線と同期して観察された顕微鏡像である。電着した銅粒子のサイズ分布を示している。電解液を封止する隔壁があるが分解能は十分得られている。電圧が -0.2 V から 0 V までは、銅粒子が成長していき、0 V から 0.1 V までは銅粒子の成長がなくなり、0.1 V から 0.2 V にかけて急激に粒子が小さくなっている。以上のように、電解液を閉じ込められる薄いセルを作製し、Cu 析出の電気化学反応を CV 計測と同期させて“その場”観察するシステムを構築できた。この結果、開発した電気化学セル内にリチウム塩を封止できれば、リチウムイオン電池の観測が可能となった。

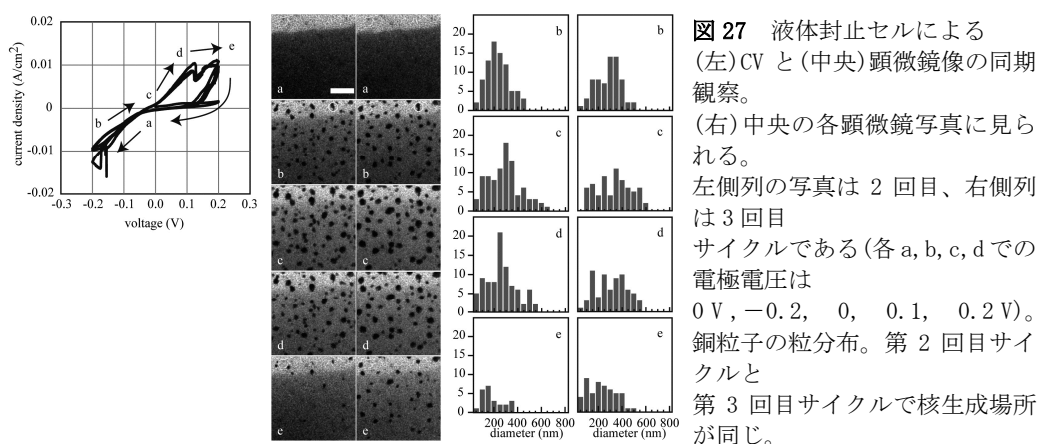


図 27 液体封止セルによる
(左)CV と(中央)顕微鏡像の同期
観察。
(右)中央の各顕微鏡写真に見ら
れる。
左側列の写真は 2 回目、右側列
は 3 回目
サイクルである(各 a, b, c, d での
電極電圧は
0 V, -0.2, 0, 0.1, 0.2 V)。
銅粒子の粒分布。第 2 回目サイ
クルと
第 3 回目サイクルで核生成場所
が同じ。

(1-2) ナリチウム電池の作製と電池反応の“その場”観察

グラファイトの負極とリチウム塩を含んだ有機溶液の電解液界面における SEI 相の直接“その場”観察を目的として、液体型ナリチウムイオン電池の作製に取り組んだ。グローボックス内で電解液(リチウム塩)を小さな“その場”観察用電気化学セル内に封止する技術の構築を進めた。

(1-3) 固体酸化物形燃料電池(SOFC)燃料極の Ni 触媒における SMSI 効果

(川田プロジェクトとの連携研究)

固体酸化物形燃料電池 (SOFC) の燃料極側では水素を取り込むため、Ni 粒子/酸化物が触媒として用いられている。SOFC は、一般に燃料極側では還元雰囲気中約 500℃以上で稼働させる必要があるが、この環境下では Ni 粒子/酸化物の触媒活性劣化が問題となっている。この対策の一つとして、SMSI (Strong Metal Support Interaction) 効果が期待されている。これは、上記環境下では、酸素欠損によって酸化物を構成する遷移金属の価数が下がるため、遷移金属イオンの表面拡散がしやすくなることに起因していると考えられている(価数が下がるとイオン半径が大きくなるため、表面に偏析しやすいと言われている)。SMSI 効果は、主に、オージェ電子分光法などによって調べられているものの、TEM 観察の結果はあまり報告例がない(例えば S. Zhang et al., J. Catal. 300 (2013) 201. STEM-EELS 法による Ce^{+3} と Ce^{+4} のマッピング)。

本研究では、最初に、東北大川田 CREST チームより提供された還元雰囲気下でアニールを行った Ni 粒子/GDC (Gadolinium Doped Ceria)、Ni 粒子/ TiO_2 などの試料について、断面試料を FIB 加工により作製し、R005 を用いて TEM/STEM 観察および EELS 測定を行った。

Ni/GDC東北大サンプル TEM(STEM)-EELS

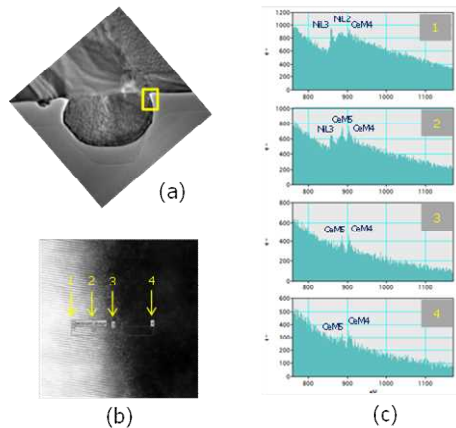
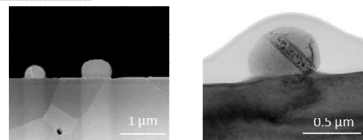


図 28 (a) Ni 粒子/GDC の断面 TEM 像、(b) 粒子右側表面近傍を拡大した TEM 像、(c) 各点での EELS スペクトル。試料の還元アニール:1000℃-1h

図 28 は、Ni 粒子/GDC の断面 TEM 像である。基板が GDC の場合、TEM 像(a)のように、比較的フラットな GDC 基板の上に丸い形状の Ni 粒子が形成していることが分かる。粒子サイズにばらつきがあるものの、粒子と基板の形状はここで示したようになっていた。TEM 像(b)は、TEM 像(a)において粒子右側表面近傍を拡大したものである。この像において、粒子表面を横切るライン上 1 から 4 の位置で EELS 測定を行った(図 28(c))。EELS 測定より、1 の位置では、Ni L3 端、Ni L2 端のスペクトルとともに、わずかであるが Ce M4 端が測定されている。2 の位置では、Ni 端に比べ、Ce M4 端、Ce M5 端のピーク値が高くなっている。3 の位置では、Ni 端が見えなくなり、Ce M4 端、Ce M5 端がはっきり見える。4 の位置では、Ce M4 端、Ce M5 端のピークが小さい。したがって、3 の位置は Ni 粒子の外側であろう。それで、Ni 粒子は Ce を含む被膜で覆われていると考えられる。

FIB 加工では、リデポ(スパッタ原子の再蒸着)現象が知られており、実際、Ni 粒子周りの保護膜でも Ce を測定することもあった。しかしながら、その Ce M4 端、Ce M5 端ピークは、3 の位置で示したそれよりもおよそ 10 分の 1 程度であった。したがって、Ni 粒子の被膜が Ce イオンによって構成されていることが結論付けられる。

Ni/GDC 東北大サンプル



Ni/TiO₂ 東北大サンプル

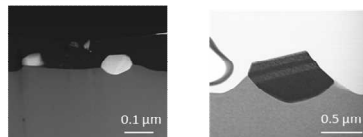


図 29 (上側 2 枚) Ni 粒子/GDC の断面 TEM 像、(下側 2 枚) Ni 粒子/TiO₂ の断面 TEM。試料の還元アニール:1000℃-1h

モデル実験の条件出し

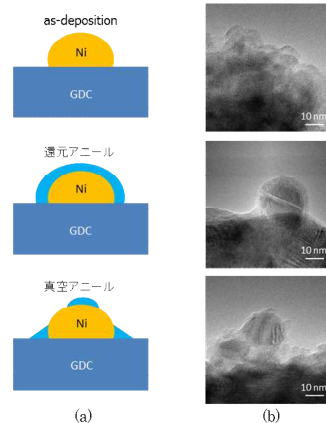


図 30 (a) モデル触媒を用いた SMSI 効果検証実験の模式図(b)それぞれの段階に対応した TEM 像。試料アニール: 500—1000℃, 2-3h

図 29 は、東北大学より提供された還元アニール後の Ni 粒子/GDC および Ni 粒子/TiO₂ の断面 TEM 像をそれぞれ示している。この2つでは、Ni 粒子と基板の関係が大きく異なることが分かった。Ni 粒子/GDC は、前述したように、比較的フラットな基板にほぼ丸い形状の Ni 粒子が吸着した関係になっている。一方、Ni 粒子/TiO₂ は、Ni 粒子の周りを取り囲むように TiO₂ 結晶領域を形成している。また、Ni 粒子は、TiO₂ 結晶の界面において丸い形状を保つのに対し、表面ではファセットを生成していることがわかった。このような違いは、Ni 粒子と GDC および TiO₂ 結晶の界面エネルギーの違いに起因していると推測される。そして、この形状の違いが触媒活性の違いをもたらすことが予想される。

SMSI 効果を真に調べるには、図 30(a)に模式的に示したように、同一粒子に対し、還元アニール、および、真空アニールにおける形状・組成変化の特徴を明らかにする必要がある。しかしながら、このような実験は、あまり行われていない(A. Caballero et al. Chem. Comm. 46 (2010) 1097)。そこで、モデル触媒の作製、還元アニールもできるチャンバーの作製などを行った。最終的に、総括裁量経費によって購入した R005 用試料加熱 2 軸傾斜ホルダーを用いて、実験を行っている。図 30(b)は、予備的に行って得られた、それぞれの状態で得られた TEM 像である。このような結果を得ることで、Ni 粒子/GDC 基板の触媒劣化に関わる SMSI 効果を明らかにしつつある。

3. 3 イオン液体を用いたリチウムイオン電池 (阪大 桑畑教授との連携研究)

液体電解質が使えない環境での 2 次電池として、イオン液体電解質のリチウムイオン電池の電極反応“その場”観察を目的として、試料作製を連携して進めた。電子線照射によってイオン液体電解質が影響を受けない試料構成などを工夫した。

§4 成果発表等

(1) 原著論文(国内(和文誌) 0件、国際(欧文誌) 19件)

1

Soyeon Lee^{1,4}, Yoshifumi Oshima^{2,4}, Seiji Niitaka³, Hidenori Takagi³, Yasumasa Tanishiro^{1,2}, and Kunio Takayanagi^{1,2} (¹Tokyo Institute of Technology ²Osaka University ³RIKEN ⁴CREST,JST), “In-situ Annular Bright-Field Imaging of Structural Transformation of Spinel LiV₂O₄ Crystals into Defective Li_xV₂O₄”, Jpn. J. Appl. Phys. Vol.51, No.2, 020202-1-3, 2012 (DOI:10.1143/JJAP.51.020202)

2

Yoshifumi Oshima¹ (¹Osaka University), “Study of ballistic gold conductor using ultra-high-vacuum transmission electron microscopy”, J. Electron Microscopy, vol.61 No.3, pp.133-144, 2012 (DOI:10.1093/jmicro/dfs019)

3

Suhyun Kim^{1,3}, Yoshifumi Oshima^{2,3}, Yasumasa Tanishiro^{1,3}, Kunio Takayanagi^{1,3} (¹Tokyo Institute of Technology ²Osaka University ³CREST,JST), “Study on probe current dependence of the intensity distribution in annular dark field images”, Ultramicroscopy, vol. 121 pp.38-41, 2012 (DOI:10.1016/j.ultramicro.2012.06.016)

4

Soyeon Lee^{1,4}, Yoshifumi Oshima^{2,4}, Hidetaka Sawada³, Fumio Hosokawa³, Eiji Okunishi³, Toshikatsu Kaneyama³, Yukihito Kondo³, Yasumasa Tanishiro^{1,4} and Kunio Takayanagi^{1,4} (¹Tokyo Institute of Technology ²Osaka University ³JEOL,Ltd., ⁴CREST, JST), “Surface Imaging by ABF-STEM: Lithium Ions in Diffusion Channel of LIB Electrode Materials”, e-J. Surf. Sci. and Nanotech. vol.10, pp.454-458, 2012 (ISSN

1348-0391)

5

Soyeon Lee^{1,4}, Yoshifumi Oshima^{2,4}, Eiji Hosono³, Haoshen Zhou³ and Kunio Takayanagi^{1,4} (¹Tokyo Institute of Technology ²Osaka University ³Energy Technology Research Institute ⁴CREST, JST), “Reversible Contrast in Focus Series of Annular Bright Field Images of a Crystalline LiMn₂O₄ Nanowire”, Ultramicroscopy, vol.125, pp.43-48, 2013 (DOI:10.1016/j.ultramic.2012.09.011)

6

Yoshifumi Oshima¹, Ryuji Nishi¹, Kyoichiro Asayama^{1,2}, Kazuto Arakawa³, Kiyokazu Yoshida¹, Takao Sakata¹, Eiji Taguchi¹ and Hidehiro Yasuda¹ (¹Osaka University ²Runesas Electronics Corp. ³Shimane University), “Lorentzian-like image blur of gold nanoparticles on thick amorphous silicon films in ultra-high-voltage transmission electron microscopy”, Microscopy, vol.62, pp.521-531, 2013 (DOI:10.1093/jmicro/dft031)

7

Takumi Sannomiya^{1,3}, Hidetaka Sawada², Tomohiro Nakamichi², Fumio Hosokawa², Yoshio Nakamura², Yasumasa Tanishiro^{1,3}, Kunio Takayanagi^{1,3} (¹Tokyo Institute of Technology ²JEOL Ltd., ³CREST,JST), “Determination of Aberration Center of Ronchigram for Automated Aberration-Corrected Scanning Transmission Electron Microscopy”, Ultramicroscopy, vol. 135, pp. 71-79, 2013 (DOI: 10.1016/j.ultramic.2013.05.024)

8

Yoshifumi Oshima¹ and Yoshihiko Kurui² (¹Osaka University ²Tokyo Institute of Technology), “In situ TEM observation of controlled gold contact failure under electric bias”, Physical Review B 87(R) .081404 (5 pages), 2013 (DOI:10.1103/PhysRevB.87.081404)

9

Takayuki Tanaka^{1,3}, Ami Sumiya¹, Hidetaka Sawada², Yukihiro Kondo², Kunio Takayanagi^{1,3} (¹Tokyo Institute of Technology ²JEOL Ltd. ³CREST, JST), “Direct observation of interstitial titanium ions in TiO₂ substrate with gold nanoparticle”, Surface Science, vol. 619, pp.39-43, 2014 (DOI:10.1016/j.susc.2013.06.017).

10

Jian Wang¹, Toshiki Omi¹, Takumi Sannomiya^{1,2}, Shinji Muraishi¹, Ji Shi¹, Yoshio Nakamura¹ (¹Tokyo Institute of Technology ²CERST,JST), “Strong perpendicular exchange bias in sputter-deposited CoPt/CoO multilayers”, Applied Physics Letters, vol. 103, pp. 042401, 2013 (DOI:10.1063/1.4816336)

11

Soyeon Lee^{1,5}, Yoshifumi Oshima^{2,5}, Eiji Hosono³, Haoshen Zhou³, Kyungsu Kim⁴, Hansen M. Chang⁴, Ryoji Kanno⁴ and Kunio Takayanagi^{1,5} (¹Department of material Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, Ookayama ²Osaka university ³Energy Technology Research Institute ⁴Department of material Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, Nagatsuta ⁵CREST,JST), “In Situ TEM Observation of Local Phase Transformation in a Rechargeable LiMn₂O₄ Nanowire Battery”, The Journal of Physical Chemistry C, vol.117, pp.24236-24241, 2013 (DOI:dx.doi.org/10.1021/jp409032r)

12

Seiji Niitaka¹, Hiroyuki Ohsumi², K. Sugimoto³, Soyeon Lee⁴, Yoshifumi Oshima⁵, Kenichi Kato², Daisuke Hashizume⁶, Takanao Arima², Masaki Takata² and Hidenori Takagi¹ (¹RIKEN ²RIKEN SPring-8 Center ³Japan Synchrotron Radiation Research Institute ⁴Tokyo Institute of Technology ⁵Osaka University ⁶RIKEN Center for Emergent Matter Science), “A-Type Antiferro-Orbital Ordering with $I4_1/a$ Symmetry and Geometrical Frustration in the Spinel Vanadate MgV_2O_4 ”, *Physical Review Letters*, vol.111, No. 26, pp.267201-1~5, 2013 (DOI:10.1103/PhysRevLett.111.267201)

13

Kunio Takayanagi^{1,3}, Yoshifumi Oshima^{2,3}, Soyeon Lee^{1,3}, Takayuki Tanaka^{1,3} and Yasumasa Tanishiro^{1,3} (¹Tokyo Institute of Technology ²Osaka University ³CREST,JST), “Nanocycles of Materials' Transport studied by in-situ Electron Microscopy and Diffraction”, *Journal of Physics: Conference Series* 522, 012005, 2014. (DOI:10.1088/1742-6596/522/1/012005)

14

Yoshifumi Oshima^{1,4}, Tetsuya Tsuda², Susumu Kuwabata², Hidehito Yasuda² and Kunio Takayanagi^{3,4} (¹Japan Advanced Institute of Science and Technology ²Osaka University ³Tokyo Institute of Technology ⁴CREST,JST), "Development of an electrochemical cell for in situ transmission electron microscopy observation", *Microscopy*, vol.63, pp471-486, 2014 (DOI: 10.1093/jmicro/dfu096)

15

Seiji Niitaka¹, Soyeon Lee², Yoshifumi Oshima³, Daisuke Hashizume⁴, Masaki Takata⁵ and Hidenori Takagi¹ (¹RIKEN ²Tokyo Institute of Technology ³Osaka University ⁴RIKEN Center for Emergent Matter Science ⁵RIKEN SPring-8 Center), “Synchrotron X-ray powder diffraction and convergent beam electron diffraction studies on the cubic phase of MgV_2O_4 spinel”, *Journal of Solid State Chemistry* 215, 184–188 2014 (DOI: 10.1016/j.jssc.2014.03.037)

16

Jaemin Lim¹, Soyeon Lee^{2,3}, Kota Suzuki¹, Kyungsu Kim¹, Sangryun Kim¹, Sou Taminato¹, Masaaki Hirayama¹, Yoshifumi Oshima^{3,4}, Kunio Takayanagi^{3,5} and Ryoji Kanno¹, (¹Department of Electronic Chemistry, Tokyo Institute of Technology, Nagatsuta ²Quantum Nano Electronics Research Center, Tokyo Institute of Technology, Ookayama ³CREST,JST ⁴Japan Advanced Institute of Science and Technology ⁵Department of Physics, Tokyo Institute of Technology, Ookayama) “Synthesis, structure and electrochemical properties of novel Li-Co-Mn-O epitaxial thin-film electrode using layer-by-layer deposition process”, *Journal of Power Sources* 279, 502-509, 2014 (DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.12.152)

17

Taro Uematsu¹, Masahiro Baba¹, Yoshifumi Oshima², Tetsuya Tsuda¹, Tsukasa Torimoto³, Susumu Kuwabata¹ (¹Osaka University, ²Japan Advanced Institute of Science and Technology, ³Nagoya University), "Atomic Resolution Imaging of Gold Nanoparticle Generation and Growth in Ionic Liquids" *Journal of the American Chemical Society* 136, 13789–13797, 2014 (DOI: 10.1021/ja506724w)

18

Soyeon Lee^{1,5}, Yoshifumi Oshima^{2,5}, Eiji Hosono³, Haoshen Zhou³, Kyungsu Kim⁴, Hansen M. Chang⁴, Ryoji Kanno⁴ and Kunio Takayanagi^{1,5} (¹Department of material Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, Ookayama ² ³Energy Technology Research Institute ⁴Department of Electronic Chemistry, Tokyo Institute of Technology, Nagatsuta ⁵CREST,JST), "Phase transitions in a LiMn2O4 nanowire battery observed by operando electron microscopy" ACS Nano 9, 626–632, 2015 (DOI: 10.1021/nn505952k)

19

Tetsuya Tsuda¹, Tsukasa Kanetsuku¹, Teruki Sano¹, Yoshifumi. Oshima^{2,5}, Koichi Ui³, Masaki Yamagata⁴, Masashi Ishikawa⁴, Susumu Kuwabata¹, (¹Osaka University, ²Japan Advanced Institute of Science and Technology, ³Iwate University, ⁴Kansai University ⁵CREST,JST), "In situ SEM observation of Si negative electrode reaction in ionic liquid-based lithium-ion secondary battery", Microscopy 64, dfv003 (10pages), 2015 (DOI: 10.1093/jmicro/dfv003).

(2)その他の著作物(総説、書籍など)

1

大島義文^{1,3}、李少淵^{2,3}、高柳邦夫^{2,3} (¹大阪大学超高压電子顕微鏡センター ²東京工業大学院理工 ³独立行政法人科学技術振興機構,CREST)、“超高分解能電子顕微鏡によるリチウム原子の可視化”、J. Vacuum Soc. Jpn. vol.55, pp.144-151 (2012).

2

大島義文^{1,3}、李少淵^{2,3}、高柳邦夫^{2,3} (¹大阪大学超高压電子顕微鏡センター ²東京工業大学院理工 ³独立行政法人科学技術振興機構,CREST)、“収差補正 ABF-STEM 法による Li 原子の直接観察”、顕微鏡 vol.47, pp.144-148 (2012).

3

大島義文^{1,3}、谷城康真^{2,3}、田中崇之^{2,3}、高柳邦夫^{2,3} 大島義文^{1,3}、李少淵^{2,3}、高柳邦夫^{2,3} (¹大阪大学超高压電子顕微鏡センター ²東京工業大学院理工 ³独立行政法人科学技術振興機構,CREST)、“球面収差補正透過型電子顕微鏡法を用いたアトミックスケールでの構造解析”、日本結晶学会誌 vol. 54 (3), pp.159-165 (2013).

4

高柳邦夫^{1,3}、大島義文^{2,3}、李少淵^{1,3}、田中崇之^{1,3}、谷城康真^{1,3} (¹東京工業大学院理工 ²大阪大学超高压電子顕微鏡センター ³独立行政法人科学技術振興機構,CREST)、“収差補正電子顕微鏡と表面・界面科学”、表面科学 vol.34,No.5, pp.226-233 (2013).

(3)国際学会発表及び主要な国内学会発表

① 招待講演 (国内会議 22 件、国際会議 13 件)

〈国内〉

1

高柳邦夫^{1,2} (¹東京工業大学院理工 ²独立行政法人科学技術振興機構,CREST)、“表面・ナノ構造と物質移動”、日本物理学会 2012 年秋季大会、横浜国立大学、2012 年 9 月 19 日

2

高柳邦夫^{1,2} (¹東京工業大学院理工 ²独立行政法人科学技術振興機構,CREST)、“その場観

察”、NIMS 微細構造解析プラットフォームワークショップ、九州大学伊都キャンパス、2012 年 10 月 12 日

3

高柳邦夫^{1,2} (1 東京工業大学院理工² 独立行政法人科学技術振興機構,CREST)、“収差補正電子顕微鏡による Li、カーボン原子の観察”、(株)KRIクライアントコンファレンス&ワークショップ、2012 年 10 月 26 日

4

高柳邦夫^{1,2} (1 東京工業大学院理工² 独立行政法人科学技術振興機構,CREST)、“収差補正電子顕微鏡によるナノ観察最前線”、学振 151 委員会研究会「ナノ観察最前線」、東京大学浅野キャンパス、2012 年 11 月 6 日

5

高柳邦夫^{1,2} (1 東京工業大学院理工² 独立行政法人科学技術振興機構,CREST)、“ナノ構造-リチウムを見る“その場”観察法”、第 32 回表面科学学術講演会、2012 年 11 月 21 日

6

高柳邦夫^{1,2} (1 東京工業大学院理工² 独立行政法人科学技術振興機構,CREST)、“顕微科学：評価と機能探索”、実用顕微評価技術セミナー2013「電子顕微鏡・走査プローブ顕微鏡関連技術の最先端」、東京大学、2013 年 1 月 31 日

7

大島義文^{1,2} (1 大阪大学超高压電子顕微鏡センター² 独立行政法人科学技術振興機構,CREST)、“収差補正 ABF-STEM 法による Li 原子の直接観察”、ナノテク産業化基盤技術の有効利用および 高度化と融合を目指した研究会 2013、九州大学、2013 年 3 月 8 日

8

谷城康眞^{1,2} (1 東京工業大学院理工² 独立行政法人科学技術振興機構,CREST)、“50pm 分解能電子顕微鏡が拓くナノ構造解析”、2013 年度精密工学会春季大会、東京工業大学、2013 年 3 月 15 日

9

高柳邦夫^{1,2} (1 東京工業大学院理工² 独立行政法人科学技術振興機構,CREST)、“電子波による顕微科学の最先端”、表面科学会中部支部平成 24 年度総会、名城大学名駅サテライト、2013 年 4 月 27 日

10

高柳邦夫^{1,2} (1 東京工業大学院理工² 独立行政法人科学技術振興機構,CREST)、“ナノ構造の収差補正電子顕微解析”、日立製作所日立総合技術研修所研修会「製品・システムの信頼性向上を実現する高度材料解析技術、清浄表面とナノ構造観察」、株式会社日立製作所 総合教育センター日立総合技術研修所(東京)、2013 年 7 月 22 日

11

Xiaobin Zhang^{1,2} (1Tokyo Institute of Technology²CREST,JST), “Investigation of the high resolution imaging conditions for Pt/graphene sample and the quantitative phase retrieval of gold nanoparticles using TIE method”, Transmission Electron Microscopy Station, NIMS, July 26, 2013.

12

山本直紀^{1,2} (1 東京工業大学院理工² 独立行政法人科学技術振興機構,CREST)、“高分解能力

ソードルミネッセンスのプラズモニックスへの応用”、第 29 回 分析電子顕微鏡討論会、幕張メッセ国際会議室、2013 年 9 月 4 日

13

高柳邦夫^{1,2} (1 東京工業大学院理工² 独立行政法人科学技術振興機構,CREST)、“リチウムイオン電池 Nanocycle の “その場” 観察”、電気学会第 30 回「センサマイクロマシンと応用システムシンポジウム」、仙台国際センター、2013 年 11 月 7 日

14

大島義文^{1,2} (1 大阪大学超高压電子顕微鏡センター² 独立行政法人科学技術振興機構,CREST)、“電気化学反応セルの開発と電着反応その場観察”、その場観察研究部会第 1 回研究討論、山梨大学、2013 年 11 月 22 日

15

李少淵^{1,3}、大島義文^{2,3}、谷城康真^{1,3}、高柳邦夫^{1,3} (1 東京工業大学院理工² 大阪大学超高压電子顕微鏡センター³ 独立行政法人科学技術振興機構,CREST)、“環状明視野法を用いたリチウムイオン電池材料の表面観察”、日本表面科学会第 33 回学術講演会、つくば国際会議場、2013 年 11 月 28 日

16

大島義文^{1,2} (1 北陸先端科学技術大学院大学² 独立行政法人科学技術振興機構,CREST)、“電気化学反応セルを用いたリチウムイオン電池その場観察”、日本顕微鏡学会第 70 回学術講演会、幕張メッセ、2014 年 5 月 11 日

17

上松太郎¹、馬場正博¹、大島義文^{2,4}、津田哲哉¹、鳥本司³、桑畑進¹ (1 大阪大学、² 北陸先端科学技術大学院大学、³ 名古屋大学⁴ 独立行政法人科学技術振興機構,CREST)、“イオン液体を用いた in situ 電子顕微鏡観察技術の開発”、日本顕微鏡学会第 70 回学術講演会、幕張メッセ、2014 年 5 月 11 日

18

李少淵^{1,5}、大島義文^{2,5}、細野英司³、周豪慎³、長 Hansen⁴、金敬洙⁴、菅野了次⁴、高柳 邦夫^{1,5} (1 東京工業大学院理工² 大阪大学超高压電子顕微鏡センター³ 独立行政法人産業技術総合研究所⁴ 東京工業大学院総理工⁵ 独立行政法人科学技術振興機構,CREST)、“ナノワイヤリチウムイオン電池の “その場” TEM 観察 (2)”、日本顕微鏡学会第 70 回記念学術講演会、幕張メッセ、2014 年 5 月 11 日

19

大島義文^{1,3}、李少淵^{2,3}、高柳邦夫^{2,3} (1 北陸先端科学技術大学院大学² 東京工業大学院理工³ 独立行政法人科学技術振興機構,CREST)、“透過型電子顕微鏡によるリチウムイオン電池のオペランド観測”、東京大学柏図書館メディアホール、日本放射光学会第 7 回若手研究会「最先端オペランド観測で明らかになる物性科学」 2014 年 9 月 29 日

20

李少淵^{1,2} (1 東京工業大学院理工² 独立行政法人科学技術振興機構,CREST) “In-situ electron microscope study on a LiMn2O4 Li-ion battery cathode”, セミナー, 名古屋工業大学, 2014 年 10 月 20 日

21

大島義文^{1,2} (1 北陸先端科学技術大学院大学² 独立行政法人科学技術振興機構,CREST)、

“電気化学のその場 TEM 観察”、2014 JEOL TEM ユーザーズミーティング、東京大学 武田先端知ホール、2014 年 12 月 12 日

22

三宮工^{1,2} (¹東京工業大学院総理工 ²独立行政法人科学技術振興機構,CREST)、“CL によるプラズモニックナノポアの観察”、日本顕微鏡学会 超高分解能顕微鏡法分科会、マホロバマインズ三浦、2015 年 2 月 20 日

23

高柳邦夫^{1,2} (¹東京工業大学院理工 ²独立行政法人科学技術振興機構,CREST)、“リチウムイオン電池の物質移動ナノサイクル”、独立行政法人物質・材料研究機構 共用・計測合同シンポジウム 2015、独立行政法人物質・材料研究機構つくば、2015 年 3 月 10 日

〈招待国際〉

1

Kunio Takayanagi^{1,2} (¹Tokyo Institute of Technology ²CREST,JST), “50pm-resolution electron microscopy of nano-in-macro“, ISSS-6, Tokyo, Japan, December 11. 2011.

2

Yoshifumi Oshima^{1,2} (¹Osaka University ²CREST,JST),“Microscopic Study for Nanoscience and Nanotechnology”, Korea Society of electron microscopy annular meeting, SungKyunKwan University, Korea, May 24. 2012.

3

Kunio Takayanagi^{1,2} (¹Tokyo Institute of Technology ²CREST,JST), “ Nano in Macro: Lithium ion imaging by a 50pm electron probe”, International Symposium Nanoscience and Quantum Physics (nanoPHYS'12), International House of Japan, December 18.2012

4

Yoshifumi Oshima^{1,2} (¹Osaka University ²CREST,JST), “Direct Observation of Electron or Mass Transport in Nano-Materials”, Japanese-German Workshop “Structure and Control of Interfaces”, Magnus-Haus Berlin, Germany, January 10, 2013.

5

Kunio Takayanagi^{1,2} (¹Tokyo Institute of Technology ²CREST,JST), “In-Situ study on phases of lithium ion battery electrodes at 50pm resolution”, EMAG2013 (Electron Microscopy and Analysis Group Conference2013), York University, UK, September 5 , 2013.

6

Kunio Takayanagi^{1,2} (¹Tokyo Institute of Technology ²CREST,JST), “Nano cycle in LIB: In-situ E-Microscopy on Li ion transport”, 150 Years Anniversary of Diplomatic Relations between Switzerland and Japan 2013/2014 Workshop “NANOSCIENCE: Materials Phenomena at Small Scale”, NIMS-MANA, Tsukuba, Japan, October 11, 2013.

7

Yoshifumi Oshima^{1,2} (¹Osaka University ²CREST,JST), “Electrical and mechanical properties of ballistic gold nanocontacts measured by in-situ TEM observation”,

Electron Microscopy and Multiscale Modeling (EMMM), Kyoto, Japan, November 13, 2013.

8

Kunio Takayanagi^{1,2} (¹Tokyo Institute of Technology ²CREST,JST), “In-situ EM studies on Lithium Ion Nanowire Battery”, Informal Seminar, CNRS-Orsay France, November 12, 2013.

9

Takayuki Tanaka^{1,2}, Naoki Yamamoto^{1,2}, Kunio Takayanagi^{1,2} (¹Tokyo Institute of Technology ²CREST,JST), “Low-temperature CO Oxidation Catalysis of Au/TiO₂ and Cathodoluminescence of Plasmonic Structures”, MANA Seminar, NIMS, Tsukuba, Japan, December 18, 2013.

10

Yoshifumi Oshima^{1,2} (¹Osaka University ²CREST,JST), “In-situ TEM observation of Electrochemical process”, Institute for Nuclear Waste Disposal, Karlsruhe Institute of Technology, Germany, January 20, 2014.

11

Yoshifumi Oshima^{1,2} (¹Osaka University ²CREST,JST), “In-situ TEM Observation: from quantized gold conductor to lithium ion battery”, Laboratory for Ultrafast Microscopy and Electron Scattering (LUMES), École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), Switzerland, January 22, 2014.

12

Yoshifumi Oshima^{1,2} (¹Japan Advanced Institute of Science and Technology ²CREST,JST), “TEM-STM study of quantized gold contacts”, KIM-JIM symposium, Kangwonland Convention Hotel, Korea, October 23, 2014.

13

Kunio Takayanagi^{1,2} (¹Tokyo Institute of Technology ²CREST,JST), “Lithium ion diffusion in Lithium ion battery”, International Symposium on the Functionality of Organized Nanostructures 2014, Miraikan Hall Tokyo, November 28, 2014.

14

Soyeon Lee^{1,2} (¹Tokyo Institute of Technology ²CREST,JST) “Electron microscope studies for better a Li-ion battery - LiMn₂O₄ cathode”, Informal Seminar, CEOS-Heidelberg Germany, March 19, 2015.

◎学会(口頭講演)

① 口頭講演 (国内 29 件、国際 22 件)
〈国内〉

1

田中崇之^{1,2}, 佐野健太郎¹, 炭屋亜美¹, 安藤雅文¹, 高柳邦夫^{1,2} (¹東京工業大学院理工 ²独立行政法人科学技術振興機構,CREST), “酸素ガス導入による金ナノ粒子触媒界面の構造・状態変化”, 表面・界面スペクトロスコピー2011、マホロバマインズ三浦、2011 年 12 月 3 日

2

李少淵^{1,3}, 大島義文^{2,3}, 谷城康眞^{1,3}, 高柳邦夫^{1,3} (¹東京工業大学院理工、²大阪大学超高压

電子顕微鏡センター、³ 独立行政法人科学技術振興機構,CREST)、“薄膜試料における環状明視野像メカニズムの解明”, 日本物理学会第 67 回年次大会、関西学院大学、2012 年 3 月 27 日

3

和田麻友香^{1,2}、谷城康真^{1,2}、高柳邦夫^{1,2} (1 東京工業大学院理工²独立行政法人科学技術振興機構)東京工業大学、“球面収差補正 STEM による Z コントラストイメージング”, 日本物理学会第 67 回年次大会、関西学院大学、2012 年 3 月 27 日

4

田中崇之^{1,2}、炭屋亜美^{1,2}、高柳邦夫^{1,2} (1 東京工業大学院理工²独立行政法人科学技術振興機構)、“低温 CO 酸化触媒 Au/TiO₂ における格子間 Ti イオンの直接 TEM 観察”, 日本顕微鏡学会第 68 回学術講演会、つくば国際会議場、2012 年 5 月 14 日

5

山本直紀^{1,2}、渡辺裕朗¹、森翼¹、高柳邦夫^{1,2} (1 東京工業大学院理工²独立行政法人科学技術振興機構)、“高分解能カソードルミネッセンスのプラズモニックスへの応用”, 日本顕微鏡学会第 68 回学術講演会、つくば国際会議場、2012 年 5 月 16 日

6

田中崇之^{1,2}、佐野健太郎¹、炭屋亜美¹、安藤雅文¹、高柳邦夫^{1,2} (1 東京工業大学院理工²独立行政法人科学技術振興機構,CREST)、“低温 CO 酸化触媒 Au/TiO₂ 界面に成長する Ti1-xO₂ピラー”, 第 73 回応用物理学会学術講演会、愛媛大学・松山大学、2012 年 9 月 12 日

7

田中崇之^{1,2}、炭屋亜美^{1,2}、高柳邦夫^{1,2} (1 東京工業大学院理工²独立行政法人科学技術振興機構)、“低温 CO 酸化触媒 Au/TiO₂ における格子間 Ti イオンの直接 TEM 観察”, 第 73 回応用物理学会学術講演会、愛媛大学・松山大学、2012 年 9 月 14 日

8

田中崇之^{1,2}、山本直紀^{1,2}、高柳邦夫^{1,2} (1 東京工業大学院理工²独立行政法人科学技術振興機構,CREST)、“金ナノ粒子触媒のカソードルミネッセンス分光”, 日本物理学会第 68 回年次大会、広島大学、2013 年 3 月 27 日

9

山本直紀^{1,2}、本田昌寛^{1,2}、渡辺裕朗¹ (1 東京工業大学院理工²独立行政法人科学技術振興機構,CREST)、“プラズモニク結晶中の Cavity からの光放射”, 日本物理学会第 68 回年次大会、広島大学、2013 年 3 月 27 日

10

李少淵^{1,3}、大島義文^{2,3}、高柳邦夫^{1,3} (1 東京工業大学院理工、² 大阪大学超高压電子顕微鏡センター、³ 独立行政法人科学技術振興機構,CREST)、“薄い試料における環状明視野像(ABF)像のフォーカス依存性”, 日本顕微鏡学会第 69 回学術講演会、大阪 ホテル阪急エキスポパーク、2013 年 5 月 20 日

11

鈴木喬博^{1,2}、高柳邦夫^{1,2} (1 東京工業大学院理工²独立行政法人科学技術振興機構,CREST)、“アモルファス原子位置の局所秩序”, 日本顕微鏡学会第 69 回学術講演会、大阪 ホテル阪急エキスポパーク、2013 年 5 月 21 日

12

山本直紀^{1,3}、小澤圭右^{2,3} (1 東京工業大学院理工² 東京工業大学院総理工³ 独立行政法人科学技術振興機構,CREST)、“プラズモニク構造のキャビティによるカソードルミネッセンス” 日本顕微鏡学会第 29 回分析電子顕微鏡討論会、幕張メッセ、2013 年 9 月 4 日

13

李少淵^{1,5}、大島義文^{2,5}、細野英司³、周豪慎³、長 Hansen⁴、金敬洙⁴、菅野了次⁴、高柳 邦夫^{1,5} (1 東京工業大学院理工² 大阪大学超高压電子顕微鏡センター³ 独立行政法人産業技術総合研究所⁴ 東京工業大学院総理工⁵ 独立行政法人科学技術振興機構,CREST)、“ナリチウム電池の開発とその場 TEM 観察” 日本顕微鏡学会第 29 回分析電子顕微鏡討論会、幕張メッセ、2013 年 9 月 4 日

14

田中崇之^{1,2}、山本直紀^{1,2}、高柳邦夫^{1,2} (1 東京工業大学院理工² 独立行政法人科学技術振興機構,CREST)、“金ナノ粒子触媒のガス雰囲気における TEM 観察とカソードルミネッセンス分光”、第 74 回応用物理学会秋季学術講演会、同志社大学、2013 年 9 月 18 日

15

西尾夏希^{1,3}、山本直紀^{1,3}、Chung Vu Hoang²、長尾忠昭²、Dao Duy Thang² (1 東京工業大学² 独立行政法人物質・材料研究機構³ 独立行政法人科学技術振興機構,CREST)、“STEM-CL 法による金ナノ構造体の表面プラズモン共鳴”、第 74 回応用物理学会秋季学術講演会、同志社大学、2013 年 9 月 17 日

16

李少淵^{1,3}、大島義文^{2,3}、高柳 邦夫^{1,3} (1 東京工業大学院理工、² 大阪大学超高压電子顕微鏡センター³ 独立行政法人科学技術振興機構,CREST)、“イオン液体とマンガン酸リチウム界面におけるリチウムイオン移動と電極相変化”、日本物理学会 2013 年秋季大会、徳島大学、2013 年 9 月 25 日

17

鈴木喬博^{1,2}、高柳邦夫^{1,2} (1 東京工業大学院理工² 独立行政法人科学技術振興機構,CREST)、“局所自己相関解析によるアモルファスの短距離秩序”、日本物理学会 2013 年秋季大会、徳島大学、2013 年 9 月 26 日

18

山本直紀^{1,2}、本田昌寛^{1,2} (1 東京工業大学院理工² 独立行政法人科学技術振興機構,CREST)、“プラズモニク結晶中の Cavity からの光放射 II”、日本物理学会 2013 年秋季大会、徳島大学、2013 年 9 月 27 日

19

李少淵^{1,5}、大島義文^{2,5}、細野英司³、周豪慎³、長 Hansen⁴、金敬洙⁴、菅野了次⁴、高柳 邦夫^{1,5} (1 東京工業大学院理工² 大阪大学超高压電子顕微鏡センター³ 独立行政法人産業技術総合研究所⁴ 東京工業大学院総理工⁵ 独立行政法人科学技術振興機構,CREST)、“LiMn2O4 ナノワイヤを用いたナノ電池のその場 TEM 観察”、電気化学会 2013 年電気化学秋季大会、東京工業大学、2013 年 9 月 27 日

20

田中崇之^{1,2}、山本直紀^{1,2}、高柳邦夫^{1,2} (1 東京工業大学院理工² 独立行政法人科学技術振興機構,CREST)、“金ナノ粒子触媒のガス雰囲気における TEM 観察とカソードルミネッセンス分光”、日本物理学会 2013 年秋季大会、徳島大学、2013 年 9 月 28 日

21

西尾夏希^{1,3}、山本直紀^{1,3}、Duy Dao Thang²、Chung Vu Hoang²、長尾忠昭²(¹東京工業大学院理工² 独立行政法人物質・材料研究機構³ 独立行政法人科学技術振興機構,CREST)、“STEM-CL 法による光アンテナの研究”、第 61 回応用物理学会春季学術講演会、青山学院大学、2014 年 3 月 17 日

22

田中崇之^{1,2}、山本直紀^{1,2}、高柳邦夫^{1,2}(¹東京工業大学院理工² 独立行政法人科学技術振興機構,CREST)、“ガス雰囲気における金ナノ粒子触媒の TEM 動画観察”、第 61 回応用物理学会春季学術講演会、青山学院大学、2014 年 3 月 19 日

23

林裁敏¹、李少淵^{2,4}、鈴木耕太¹、平山雅章¹、大島義文^{3,4}、高柳邦夫^{2,4}、菅野了次¹(¹東京工業大学院総理工² 東京工業大学院理工³ 大阪大学超高压電子顕微鏡センター⁴ 独立行政法人科学技術振興機構,CREST)、“Li-Co-Mn 系酸化物エピタキシャル薄膜電極の合成と電気化学特性”、電気化学会第 81 回大会、関西大学、2014 年 3 月 29 日

24

李少淵^{1,5}、大島義文^{2,5}、細野英司³、周豪慎³、長 Hansen⁴、金敬洙⁴、菅野了次⁴、高柳 邦夫^{1,5}(¹東京工業大学院理工² 大阪大学超高压電子顕微鏡センター³ 独立行政法人産業技術総合研究所⁴ 東京工業大学院総理工⁵ 独立行政法人科学技術振興機構,CREST)、“ナノワイヤリチウムイオン電池の“その場”TEM 観察(1)”、日本顕微鏡学会第 70 回記念学術講演会、幕張メッセ、2014 年 5 月 11 日

25

津田哲哉¹、鐘築司¹、佐野輝樹¹、大島義文^{2,5}、宇井幸一³、山縣雅紀⁴、石川正司⁴、桑畑進¹(¹大阪大学² 北陸先端科学技術大学院大学³ 岩手大学⁴ 関西大学⁵ 独立行政法人科学技術振興機構,CREST)、“イオン液体を用いたリチウムイオン二次電池負極反応の in situ SEM 観察”、日本顕微鏡学会第 70 回学術講演会、幕張メッセ、2014 年 5 月 11 日

26

三宮工^{1,2}、Junesch Juliane¹、史蹟¹、中村吉男¹、山本直紀^{1,3}(¹東京工業大学院総理工² 東京工業大学院理工³ 独立行政法人科学技術振興機構,CREST)、“プラズモニック・ナノポアの STEM カソードルミネセンス観察”、日本顕微鏡学会第 70 回記念学術講演会、幕張メッセ、2014 年 5 月 13 日

27

Jaemin Lim¹、Soyeon Lee¹、Kota Suzuki¹、Masaaki Hirayama¹、Yoshifumi Oshima²、Kunio Takayanagi¹、Ryoji Kanno¹(¹Tokyo Institute of Technology²Osaka University³CREST,JST)、“Synthesis and Electrochemical Properties of Epitaxial Li-Co-Mn oxide Thin-film Electrode”、日本金属学会 2014 年秋季講演大会、名古屋大学、2014 年 9 月 26 日

28

Nam Kwan Woo¹、Kim Sangryun¹、Lee Soyeon²、Kim Joo-Seong¹、Yang Eunjeong¹、Kim Ju-Sik³、Park Chan Sun¹、Chang Won-Seok³、Jo Yong Nam⁴、Lee Seok-Soo³、Jung Yousung¹、高柳 邦夫²、Choi Jang Wook¹(¹Korea Advanced Institute of Science and Technology (KAIST),²Tokyo Institute of Technology,³Samsung Advanced Institute of Technology (SAIT),⁴Korea Electronics Technology Institute (KETI))、“Facile Mg²⁺ diffusion in High Voltage Layered Metal Oxide”、第 55 回電池討論会、国立京都国際会館、2014 年 11 月 19 日

29

李少淵^{1,5}、大島義文^{2,5}、細野英司³、周豪慎³、Chang Hansen⁴、金敬洙⁴、菅野了次⁴、高柳邦夫^{1,5} (1 東京工業大学院理工 2 大阪大学超高压電子顕微鏡センター 3 独立行政法人産業技術総合研究所 4 東京工業大学院総理工 5 独立行政法人科学技術振興機構,CREST)、“高速充放電における LiMn_2O_4 正極の相変態の”その場”TEM観察”、第 55 回電池討論会、国立京都国際会館、2014 年 11 月 21 日

30

田中崇之^{1,3}、山本直紀^{2,3}、高柳邦夫^{2,3} (1 名城大学、2 東京工業大学 3 独立行政法人科学技術振興機構,CREST)、“透過型電子顕微鏡で触媒反応を可視化する”、応用物理学会春季学術講演会、東海大学、2015 年 3 月 11 日

31

田中崇之^{1,3}、山本直紀^{2,3}、高柳邦夫^{2,3} (1 名城大学、2 東京工業大学 3 独立行政法人科学技術振興機構,CREST)、“高速圧力変調型ガス導入 TEM ホルダの開発”、日本物理学会第 70 回年次大会、早稲田大学、2015 年 3 月 21 日

〈国際〉

1

Soyeon Lee^{1,4}, Yoshifumi Oshima^{2,4}, Hidetaka Sawada³, Fumio Hosokawa³, Eiji Okunishi³, Toshikatsu Kaneyama³, Yukihiro Kondo³, Yasumasa Tanishiro^{1,4} and Kunio Takayanagi^{1,4} (1Tokyo Institute of Technology 2Osaka University 3JEOL,Ltd., 4CREST, JST), “Surface/interface imaging by ABF-STEM method: Lithium ions in diffusion channel of LIB electrode materials”, ISSS-6, Tokyo, Japan, December 14, 2011.

2

Yoshifumi Oshima^{1,2} (1Osaka University 2CREST,JST),“Dopant analysis with R005”,JEOL Korea Users meeting, SungKyunKwan University, Korea, May 23, 2012.

3

Takayuki Tanaka^{1,2}, Ami Sumiya¹ and Kunio Takayanagi^{1,2} (1Tokyo Institute of Technology 2CREST,JST),“Direct Observation of Interstitial Titanium Ions in the CO Oxidation Model Catalyst Au/TiO₂”,M&M, Phoenix, USA, July 31, 2012.

4

Takayuki Tanaka^{1,2}, Kentaro Sano¹, Ami Sumiya¹, Masafumi Ando¹, Kunio Takayanagi^{1,2}, (1Tokyo Institute of Technology 2CREST,JST), “Catalytic mediation by Ti-deficient Ti_{1-x}O₂ pillars at a gold nanoparticle-TiO₂ boundary”, Proc. 6th Int. Conf. on Gold Sci. Keio Plaza Hotel , Japan, September 6, 2012.

5

Naoki Yamamoto^{1,2} (1Tokyo Institute of Technology 2CREST,JST), “High Resolution Cathodoluminescence Application to Plasmonics”, JSAP-OSA Joint Symposia, Ehime Univ. Matsuyama Univ. Japan, September 11-14, 2012.

6

Yoshifumi Oshima^{1,2} (1Osaka University 2CREST,JST), “In-situ TEM observation of electrochemical copper deposition on metal surfaces”, Microscopy and Microanalysis 2013 Meeting, Indianapolis, USA, August 5, 2013.

7

Soyeon Lee^{1,5}, Yoshifumi Oshima^{2,5}, Eiji Hosono³, Haoshen Zhou³, Kyungsu Kim⁴, Hansen M. Chang⁴, Ryoji Kanno⁴ and Kunio Takayanagi^{1,5} (¹Department of material Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, Ookayama ²Osaka university ³Energy Technology Research Institute ⁴Department of material Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, Nagatsuta ⁵CREST,JST), “in-situ TEM observation of rechargeable LiMn₂O₄ nanowire-battery”, Microscopy and Microanalysis 2013 Meeting, Indianapolis, USA, August 6, 2013.

8

Takayuki Tanaka^{1,2}, Naoki Yamamoto^{1,2}, Kunio Takayanagi^{1,2} (¹Tokyo Institute of Technology ²CREST,JST), “TEM Imaging and Cathode Luminescence Spectroscopy of CO Oxidation Catalyst of Gold Nanoparticle on TiO₂ in CO and O₂ Environments”, Electron Microscopy and Analysis Group Conference 2013, York University, UK, September 5, 2013.

9

Soyeon Lee^{1,5}, Yoshifumi Oshima^{2,5}, Eiji Hosono³, Haoshen Zhou³, Kyungsu Kim⁴, Hansen M. Chang⁴, Ryoji Kanno⁴ and Kunio Takayanagi^{1,5} (¹Department of material Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, Ookayama ²Osaka University ³Energy Technology Research Institute ⁴Department of material Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, Nagatsuta ⁵CREST,JST), “LiMn₂O₄ nanowire battery sustainable for cubic-tetragonal transformation”, Swiss-Japanese Workshop, NIMS, Tsukuba, Japan, October 10, 2013.

10

Xiaobin Zhang^{1,3} and Yoshifumi Oshima^{2,3} (¹Tokyo Institute of Technology ²Osaka University ³CREST,JST), “Quantitative phase retrieval of gold nanoparticles using the transport of intensity equation”, The First East-Asia Microscopy Conference (EAMC-1), China, October 15, 2013.

11

Yoshifumi Oshima^{1,2} (¹Osaka University ²CREST,JST), “In-Situ TEM Observation of Electrochemical Growth”, The 224th ECS Meeting, San Francisco, USA, October 29, 2013.

12

Soyeon Lee^{1,5}, Yoshifumi Oshima^{2,5}, Eiji Hosono³, Haoshen Zhou³, Kyungsu Kim⁴, Hansen M. Chang⁴, Ryoji Kanno⁴, Yasumasa Tanishiro^{1,5} and Kunio Takayanagi^{1,5} (¹Department Physics, Tokyo Institute of Technology, Ookayama ²Osaka university ³Energy Technology Research Institute ⁴Department of material Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, Nagatsuta ⁵CREST,JST), “In-situ TEM observation of LiMn₂O₄ nanowire battery”, The 224th ECS Meeting, San Francisco, USA, October 29, 2013.

13

Naoki Yamamoto^{1,2} (¹Tokyo Institute of Technology ²CREST,JST), “Cathodoluminescence Study of Plasmonic Cavities”, ACSIN-12&ICSIN21, Tsukuba, Japan, November 7, 2013.

14

Naoki Yamamoto^{1,2} (¹Tokyo Institute of Technology ²CREST,JST), “Dispersion in

plasmonic crystals probed with CL”, Electron Beam Spectroscopy for Nanophotonics, Amsterdam, June 2-4, 2014,

15

Naoki Yamamoto^{1,2} (¹Tokyo Institute of Technology ²CREST,JST), “ Cathodoluminescence of plasmonic crystals and cavities”, 12TH INTERNATIONAL WORKSHOP ON BEAM INJECTION ASSESSMENT OF MICROSTRUCTURES IN SEMICONDUCTORS - BIAMS 12, Tsukuba, Japan, June 22-26, 2014.

16

Naoki Yamamoto^{1,2} and Hikaru Saito¹ (¹Tokyo Institute of Technology ²CREST,JST), “Cathodoluminescence of Plasmonic Crystals and Cavities”, International Workshop on Nanoscale Spectroscopy and Nanotechnology (NSS-8), Chicago, USA. July 28-31, 2014.

17

Soyeon Lee^{1,5}, Yoshifumi Oshima^{2,5}, Eiji Hosono³, Haoshen Zhou³, Kyungsu Kim⁴, Hansen M. Chang⁴, Ryoji Kanno⁴ and Kunio Takayanagi^{1,5} (¹Department of material Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, Ookayama ²Japan Advanced Institute of Science and Technology ³Energy Technology Research Institute ⁴Department of material Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, Nagatsuta ⁵CREST,JST), “In-situ TEM and cycle voltammetry study of a single LiMn₂O₄ nanowire battery”, The 65th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Lausanne Switzerland, September 1, 2014.

18

Yoshifumi Oshima^{1,2} (¹Japan Advanced Institute of Science and Technology ²CREST,JST), “In situ TEM observation of electrochemical deposition process”, 18th International Microscopy Congress, Prague, September 8, 2014.

19

Tetsuya Tsuda¹, Teruki Sano¹, Tsukasa Kanetsuku¹, Yoshifumi Oshima², Koichi Ui¹, Masaki Yamagata¹, Masashi Ishikawa¹ and Susumu Kuwabata¹ (¹Osaka University ²Japan Advanced Institute of Science and Technology) “In situ SEM observation of electrode reactions in ionic liquid-based lithium-ion secondary battery”, 18th International Microscopy Congress, Prague, September 10, 2014.

20

Soyeon Lee¹, Yoshifumi Oshima² and Kunio Takayanagi¹ (¹Tokyo Institute of Technology ²Osaka University ³CREST,JST), “In-situ TEM observation of the Structure Change at the Interface between Li ion battery Cathode and Electrolyte during charge-discharge cycles”, the 7th International Symposium on Surface Science, Matsue, Japan, November 3, 2014.

21

Soyeon Lee¹, Yoshifumi Oshima² and Kunio Takayanagi¹ (¹Tokyo Institute of Technology ²Osaka University ³CREST,JST), “Imaging Phase Transition of LiMn₂O₄ Nanowire Battery by in-situ TEM”, 79th Annual Meeting of the DPG and DPG Spring Meeting, Berlin Germany, March 16, 2015.

22

Soyeon Lee¹, Yoshifumi Oshima² and Kunio Takayanagi¹ (¹Tokyo Institute of Technology ²Osaka University ³CREST,JST), “Lithium Ion Transport in LiMn₂O₄

Nanowire Cathode of Lithium Ion Battery”, 79th Annual Meeting of the DPG and DPG Spring Meeting, Berlin Germany, March 18, 2015.

◎学会(ポスター発表)

② ポスター発表 (国内 20 件、国際 19 件)

〈国内〉

1

李少淵^{1,3}、大島義文^{2,3}、高柳邦夫^{1,3} (1 東京工業大学院理工 2 大阪大学超高压電子顕微鏡センター 3 独立行政法人科学技術振興機構,CREST)、“薄膜試料におけるリチウムイオンの定量観察”、表面・界面スペクトロスコープ2011、マホロバマインズ三浦、2011 年 12 月 2 日

2

金井篤¹、江成めぐみ¹、山本直紀^{1,2}、高柳邦夫^{1,2} (1 東京工業大学院理工 2 独立行政法人科学技術振興機構,CREST)、“金属微粒子の表面プラズモンによるルミネッセンス増強”、日本顕微鏡学会第 68 回学術講演会、つくば国際会議場、2012 年 5 月 13 日

3

本田昌寛¹、渡辺裕朗¹、山本直紀¹ (1 東京工業大学院理工)、“STEM-カソードルミネッセンス法による 2 次元プラズモニック導波路の研究”、日本顕微鏡学会第 68 回学術講演会、つくば国際会議場、2012 年 5 月 13 日

4

李少淵^{1,3}、大島義文^{2,3}、谷城康真^{1,3}、高柳邦夫^{1,3} (1 東京工業大学院理工 2 大阪大学超高压電子顕微鏡センター 3 独立行政法人科学技術振興機構,CREST)、“環状明視野 STEM 像によるリチウムイオン電池材料の表面観察”、日本顕微鏡学会第 67 回学術講演会、つくば国際会議場、2012 年 5 月 14 日

5

鈴木喬博^{1,2} (1 東京工業大学院理工 2 独立行政法人科学技術振興機構,CREST)、“透明アモルファス酸化物半導体 InGaZnO のローカルオーダー観察”、日本物理学会第 68 回年次大会、広島大学、2013 年 3 月 26 日

6

田中崇之^{1,2}、山本直紀^{1,2}、高柳邦夫^{1,2} (1 東京工業大学院理工 2 独立行政法人科学技術振興機構,CREST)、“金ナノ粒子触媒のカソードルミネッセンス分光”、日本物理学会第 68 回年次大会、広島大学、2013 年 3 月 26 日

7

大島義文^{1,3}、保田英洋¹、高柳邦夫^{2,3} (1 大阪大学超高压電子顕微鏡センター 2 東京工業大学院理工 3 独立行政法人科学技術振興機構,CREST)、“透過型電子顕微鏡を用いた電気化学反応その場計測法”、日本物理学会第 68 回年次大会、広島大学、2013 年 3 月 26 日

8

田中崇之^{1,2}、山本直紀^{1,2}、高柳邦夫^{1,2} (1 東京工業大学院理工 2 独立行政法人科学技術振興機構,CREST)、“金ナノ粒子触媒のガス雰囲気カソードルミネッセンス分光”、日本顕微鏡学会第 69 回学術講演会、ホテル阪急エキスポパーク、2013 年 5 月 20 日

9

李少淵^{1,5}、大島義文^{2,5}、細野英司³、周豪慎³、長 Hansen⁴、金敬洙⁴、菅野了次⁴、高柳 邦夫^{1,5} (1 東京工業大学院理工² 大阪大学超高压電子顕微鏡センター³ 独立行政法人産業技術総合研究所⁴ 東京工業大学院総理工⁵ 独立行政法人科学技術振興機構,CREST)、“その場 TEM 観察用の LiMn2O4 ナノワイヤ電池の開発”、日本顕微鏡学会第 69 回学術講演会、ホテル阪急エキスポパーク、2013 年 5 月 20 日

10

Xiaobin Zhang^{1,3}、橋本綾子²、竹口雅樹² (1 東京工業大学院理工² 独立行政法人物質・材料研究機構³ 独立行政法人科学技術振興機構,CREST)、“A study of optimum high resolution imaging conditions of Pt adatom on graphene”、日本顕微鏡学会第 69 回学術講演会、ホテル阪急エキスポパーク、2013 年 5 月 20 日

11

西尾夏希^{1,3}、山本直紀^{1,3}、Chung Vu Hoang²、長尾忠昭²、Duy Dao Thang² (1 東京工業大学院理工² 独立行政法人物質・材料研究機構³ 独立行政法人科学技術振興機構,CREST)、“STEM-CL 法による Bow-tie 型光アンテナの研究”、第 74 回応用物理学会秋季学術講演会、同志社大学、2013 年 9 月 17 日

12

金井篤^{1,2}、深谷一樹¹、山本直紀^{1,2} (1 東京工業大学院理工² 独立行政法人科学技術振興機構,CREST)、“微粒子表面プラズモン共鳴の誘電体効果”、第 74 回応用物理学会秋季学術講演会、同志社大学、2013 年 9 月 17 日

13

田中崇之^{1,2}、山本直紀^{1,2}、高柳邦夫^{1,2} (1 東京工業大学院理工² 独立行政法人科学技術振興機構,CREST)、“金ナノ粒子触媒の O₂,CO ガス雰囲気における構造変化の TEM 観察”、日本物理学会第 69 回年次大会、東海大学、2014 年 3 月 28 日

14

金井篤^{1,2}、深谷一樹¹、山本直紀^{1,2} (1 東京工業大学院理工² 独立行政法人科学技術振興機構,CREST)、“金属微粒子の局在表面プラズモン共鳴における基板効果”、日本物理学会第 69 回年次大会、東海大学、2014 年 3 月 29 日

15

張曉賓^{1,3}、大島義文^{2,3} (1 東京工業大学² 北陸先端科学技術大学院大学³ 独立行政法人科学技術振興機構,CREST)、“Interface phase mapping retrieved by FFT based transport of intensity equation”、日本顕微鏡学会第 70 回学術講演会、幕張メッセ、2014 年 5 月 11-13 日

16

西尾夏希^{1,3}、山本直紀^{1,3}、Duy Dao Thang²、Chung Vu Hoang²、長尾忠昭² (1 東京工業大学院理工² 独立行政法人物質・材料研究機構³ 独立行政法人科学技術振興機構,CREST) “カソードルミネッセンス法によるプラズモニク光アンテナの研究”、日本顕微鏡学会第 70 回記念学術講演会、幕張メッセ、2014 年 5 月 11-13 日。

17

西尾夏希^{1,3}、山本直紀^{1,3}、Duy Dao Thang²、Chung Vu Hoang²、長尾忠昭² (1 東京工業大学院理工² 独立行政法人物質・材料研究機構³ 独立行政法人科学技術振興機構,CREST) “非対称 Bow-tie 型ナノアンテナのギャップ内表面プラズモン”、日本物理学会 2014 年秋季大会、中部大学、2014 年 9 月 7 日・10 日

18

Nishio Natsuki^{1,2}, Naoki Yamamoto^{1,2}, Dao Duy Thang³, Chung Vu Hoang³, Tadaaki Nagao³, (¹Tokyo Institute of Technology ²CREST,JST ³NIMS), “Characterization of plasmonic nano-antennas by cathodoluminescence”、第 74 回応用物理学会学術講演会 JSAP-OSA Joint Symposia、北海道大学、2014 年 9 月 17 日-20 日

19

張曉賓^{1,2}、大島義文^{2,3}(¹東京工業大学 ²CREST,JST ²北陸先端科学技術大学院大学), “強度輸送方程式を用いた界面ポテンシャルの測定”, 日本顕微鏡学会第 39 回関東支部講演会、工学院大学、2015 年 2 月 28 日

20

張曉賓^{1,2}、大島義文^{2,3}(¹東京工業大学 ²CREST,JST ²北陸先端科学技術大学院大学), “強度輸送方程式を用いた界面ポテンシャル計測法の提案”, 応用物理学会学術講演会、東海大学、2015 年 3 月 11 日-14 日

〈国際〉

1

Mayuka Wada^{1,2}, Yasumasa Tanishiro^{1,2} and Kunio Takayanagi^{1,2} (¹Tokyo Institute of Technology ²CREST,JST), “Z-contrast Imaging by Cs-corrected STEM”, ISSS-6, Tokyo, Japan, December 12, 2011.

2

Seoyon Lee^{1,3}, Yoshifumi Oshima^{2,3}, Yasumasa Tanishiro^{1,3} and Kunio Takayanagi^{1,3} (¹Tokyo Institute of Technology ²Osaka University ³CREST,JST), “In-situ ABF-STEM Observation of Structure Transformation of Spinel LiV_2O_4 Crystals”, M&M, Phoenix ,USA, July 31,2012.

3

Seoyon Lee^{1,3}, Yoshifumi Oshima^{2,3}, Yasumasa Tanishiro^{1,3} and Kunio Takayanagi^{1,3} (¹Tokyo Institute of Technology ²Osaka University ³CREST,JST), “Counting the number of lithium ions in a 123diffusion channel of LIB material”, IUMRS2012, Pusan, Korea, August 26-31, 2012.

4

Takahiro Suzuki^{1,2}, Kiyoshi Koyanagi¹, Yasumasa Tanishiro¹ and Kunio Takayanagi^{1,2} (¹Tokyo Institute of Technology ²CREST,JST), “Ordering in two dimensional amorphous atomic sheet”, DPG Spring meeting Regensburg2013, University of Regensburg , Germany, March 13, 2013.

5

Takahiro Suzuki^{1,2} and Kunio Takayanagi^{1,2} (¹Tokyo Institute of Technology ²CREST,JST) “Observation of amorphous InGaZnO by aberration corrected transmission electron microscope”, APS March Meeting 2013, Baltimore Convention Center, USA, March 20,2013.

6

Takayuki Tanaka^{1,2}, Naoki Yamamoto^{1,2} and Kunio Takayanagi^{1,2} (¹Tokyo Institute of Technology ²CREST,JST), “Cathode Luminescence Spectroscopy of Gold Nanoparticle Catalyst in CO and O_2 Environments”, APS March Meeting2013, Baltimore Convention Center, USA, March.20, 2013.

7

Takayuki Tanaka^{1,2}, Naoki Yamamoto^{1,2} and Kunio Takayanagi^{1,2} (¹Tokyo Institute of Technology ²CREST,JST), “Cathode Luminescence Spectroscopy of Gold Nanoparticle Catalyst in Gas Environments”, Microscopy and Microanalysis 2013, Indianapolis Convention Center, USA, August 6,2013.

8

Xiaobin Zhang^{1,3} and Yoshifumi Oshima^{2,3} (¹Tokyo Institute of Technology ²Osaka University ³CREST,JST), “Reproducible measurement of the mean inner potential of gold nanoparticles using TIE method”, Microscopy and Microanalysis 2013 Meeting, Indianapolis, USA, August 7, 2013.

9

Takahiro Suzuki^{1,2} and Kunio Takayanagi^{1,2} (¹Tokyo Institute of Technology ²CREST,JST), “Atomic Local Ordering in Amorphous InGaZnO”, Microscopy and Microanalysis 2013 Meeting, Indianapolis, USA, August 6, 2013.

10

Xiaobin Zhang^{1,3} and Yoshifumi Oshima^{2,3} (¹Tokyo Institute of Technology ²Osaka University ³CREST,JST), “Dependence of TIE retrieved phase map on defocus differences for gold nanoparticles”, The First East-Asia Microscopy Conference (EAMC-1), Chongqing, China, October 15, 2013.

11

Nishio Natsuki^{1,2}, Naoki Yamamoto^{1,2}, Dao Duy Thang³, Chung Vu Hoang³, Tadaaki Nagao³, (¹Tokyo Institute of Technology ²CREST,JST ³NIMS), “Surface plasmon resonance in nano-antennas studied by STEM-CL”, ACSIN-12&ICSIN21, Tsukuba, Japan, November 7, 2013.

12

Soyeon Lee^{1,3}, Yoshifumi Oshima^{2,3} and Kunio Takayanagi^{1,3} (¹Tokyo Institute of Technology ²Japan Advanced Institute of Science and Technology ³CREST,JST), “In-situ TEM Observation of Boundary Migration between Li-rich and Li poor phases in a Single LiMn₂O₄ Nanowire Battery”, Microscopy & Microanalysis 2014 Meeting, Hartford, USA, August 4, 2014.

13

Soyeon Lee^{1,5}, Yoshifumi Oshima^{2,5}, Eiji Hosono³, Haoshen Zhou³, Kyungsu Kim⁴, Ryoji Kanno⁴ and Kunio Takayanagi^{1,5} (¹Department of material Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, Ookayama ²Japan Advanced Institute of Science and Technology ³Energy Technology Research Institute ⁴Department of material Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, Nagatsuta ⁵CREST,JST), “A single LiMn₂O₄ nanowire battery developed for in-situ TEM and cyclic voltammetric study”, the 65th annual meeting of the International Society of Electrochemistry, Lausanne, Switzerland, September 2, 2014.

14

Takumi Sannomiya^{1,2}, Juliane Junesch¹, Ji Shi¹, Yoshio Nakamura¹, Naoki Yamamoto^{1,2} (¹Tokyo Institute of Technology ²CREST,JST), “Plasmonic Nanopores Observed by Scanning Transmission Electron Microscope Cathodoluminescence”, 18th International Microscopy Congress, Prague, Czech Republic, September 8-9, 2014.

15

Xiaobin Zhang^{1,3} and Yoshifumi Oshima^{2,3} (¹Tokyo Institute of Technology ²Japan Advanced Institute of Science and Technology ³CREST,JST),“Phase mapping at the interface retrieved by FFT based transport of intensity equation”,18th International Microscopy Congress, Prague, Czech Republic, September 8-9, 2014.

16

Soyeon Lee^{1,3}, Yoshifumi Oshima^{2,3} and Kunio Takayanagi^{1,3} (¹Tokyo Institute of Technology ²Japan Advanced Institute of Science and Technology ³CREST,JST), “In-situ TEM study of cathode-electrolyte interface structure change in a LiMn₂O₄ nanowire battery”, 18th International Microscopy Congress, Prague, Czech Republic, September 10-11, 2014.

17

Soyeon Lee^{1,3}, Yoshifumi Oshima^{2,3} and Kunio Takayanagi^{1,3} (¹Tokyo Institute of Technology ²Japan Advanced Institute of Science and Technology ³CREST,JST), “Quantitative study of defocus-dependent annular bright field images”, 18th International Microscopy Congress, Prague, Czech Republic, September 10-11, 2014.

18

Takayuki Tanaka^{1,2}, Naoki Yamamoto^{1,2} and Kunio Takayanagi^{1,2} (¹Tokyo Institute of Technology ²CREST,JST), “TEM Imaging of CO Oxidation Catalyst of Gold Nanoparticle on TiO₂ in CO and O₂ Environments”,18th International Microscopy Congress, Prague, Czech Republic, September 10-11,2014.

19

Xiaobin Zhang^{1,3} and Yoshifumi Oshima^{2,3} (¹Tokyo Institute of Technology ²Osaka University ³CREST,JST), “Quantitative potential map of two-phase interface retrieved by TEM images”, The 7th International Symposium on Surface Science, Matsue, Japan , November 4, 2014.

(4)知財出願

なし

(5)受賞・報道等

①受賞

日本学士院賞受賞（高柳邦夫、平成 24 年 3 月 12 日）

②マスコミ（新聞・TV等）報道

なし

③その他

なし

(6)成果展開事例

①実用化に向けての展開

開発したプログラム「LAC(非晶質局所構造解析)」は公開する予定です。

得られた「界面ポテンシャル TIE 観察法」は、特許取得ができれば、公開して利用いただく予定です。

②社会還元的な展開活動

なし

§ 5 研究期間中の活動

5.1 主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動

年月日	名称	場所	参加人数	概要
平成 23 年 12 月 9 日	チーム内ミーティング (非公開)	東京工業大学	6 人	研究進捗報告のための ミーティング
平成 24 年 1 月 6 日	チーム内ミーティング (非公開)	東京工業大学	6 人	研究進捗報告のための ミーティング
平成 24 年 2 月 29 日	チーム内ミーティング (非公開)	東京工業大学	6 人	研究進捗報告のための ミーティング
平成 24 年 3 月 9 日	チーム内ミーティング (非公開)	東京工業大学	6 人	研究進捗報告のための ミーティング
平成 24 年 3 月 31 日	チーム内ミーティング (非公開)	東京工業大学	6 人	研究進捗報告のための ミーティング
平成 24 年 5 月 25 日	チーム内ミーティング (非公開)	東京工業大学	8 人	研究進捗報告のための ミーティング
平成 24 年 6 月 29 日	チーム内ミーティング (非公開)	東京工業大学	6 人	研究進捗報告のための ミーティング
平成 24 年 7 月 27 日	チーム内ミーティング (非公開)	東京工業大学	7 人	研究進捗報告のための ミーティング
平成 24 年 8 月 3 日	研究における 意見交換	Arizona State University	5 人	研究における 意見交換
平成 24 年 8 月 6 日	研究紹介 (高柳)	Laurence Berkeley National Lab	20 人	研究における 意見交換

平成 24 年 8 月 24 日	チーム内ミーティング (非公開)	東京工業大学	6 人	研究進捗報告のための ミーティング
平成 24 年 9 月 28 日	チーム内ミーティング (非公開)	東京工業大学	8 人	研究進捗報告のための ミーティング
平成 24 年 11 月 1 日	チーム内ミーティング (非公開)	東京工業大学	6 人	研究進捗報告のための ミーティング
平成 24 年 12 月 21 日	チーム内ミーティング (非公開)	東京工業大学	8 人	研究進捗報告のための ミーティング
平成 25 年 1 月 11 日	CREST ワークショッ プ 東工大総理工 Kim Kyuug Su	東京工業大学	10 人	「リチウム電池の現状と今後 の課題」
平成 25 年 2 月 26 日	CREST ワークショッ プ 北陸先端大 水谷五郎 教授	東京工業大学	5 人	「SHG 分光法による酸化チ タン高指数表面の欠陥準位 の観察」
平成 25 年 3 月 6 日	CREST 研究紹介 (高柳)	SISSA Trieste Italy	50 人	Prof. Errio Tosatti
平成 25 年 3 月 19 日	チーム内ミーティング (非公開)	東京工業大学	5 人	来年度の計画書に関する 意見交換
平成 25 年 4 月 1 日	チーム内ミーティング (非公開)	東京工業大学	9 人	年度初めのミーティング
平成 25 年 4 月 26 日	チーム内ミーティング (非公開)	東京工業大学	8 人	研究進捗報告のための ミーティング
平成 25 年 5 月 31 日	チーム内ミーティング (非公開)	東京工業大学	10 人	研究進捗報告のための ミーティング
	第 1 回 CREST セミナー NIMS 三留正則氏	東京工業大学	8 人	「強度輸送方程式を用いた 位相回復法の利点と欠点」
平成 25 年 6 月 19 日	第 2 回 CREST セミナー 名古屋工業大学 中山将伸 准教授	東京工業大学	8 人	「第一原理計算による LiMn ₂ O ₄ 電極材料の界面 電気化学反応の解析」
平成 25 年 6 月 28 日	チーム内ミーティング (非公開)	東京工業大学	9 人	研究進捗報告のための ミーティング

平成 25 年 7 月 12 日	第 3 回 CREST セミナー 北陸先端大 笹原亮助 助教	東京工業大学	8 人	「原子分解能走査型プローブ顕微鏡が与える酸化チタン表面のナノ情報」
平成 25 年 9 月 9 日	研究室訪問 セミナー開催 (高柳)	Oxford Materials, York University	60 人	研究における意見交換、 セミナー開催 Prof. Angus Kirkland, Prof. Pratibha Gai
平成 25 年 9 月 20 日	チーム内ミーティング (非公開)	東京工業大学	9 人	研究進捗報告のための ミーティング
平成 25 年 10 月 25 日	チーム内ミーティング (非公開)	東京工業大学	9 人	研究進捗報告のための ミーティング
	第 4 回 CREST セミナー 東北大学 八代圭司 准教授	東京工業大学	8 人	「固体酸化物形燃料電池の 燃料極における炭素析出の 影響」
平成 25 年 11 月 13 日	研究室訪問 セミナー開催 (高柳)	CNRS-Orsay	30 人	Prof. Christian Collex
	研究室訪問	Paris University	3 人	Prof. Odeile Stephan
平成 25 年 12 月 20 日	チーム内ミーティング (非公開)	東京工業大学	9 人	研究進捗報告、次年度研究 計画のためのミーティング
平成 26 年 1 月 12 日	研究室訪問 セミナー開催 (高柳)	York University	25 人	Prof. Pratibha Gai, Prof. Jun Yuan
平成 26 年 1 月 15 日	研究室訪問	Oxford University	7 人	Prof. Angus Kirkland
平成 26 年 1 月 31 日	チーム内ミーティング (非公開)	東京工業大学	8 人	研究進捗報告、次年度研究 計画のためのミーティング
	第 5 回 CREST セミナー 東京大学 久保田純 准教授	東京工業大学	6 人	「SOFC における Ni 電極触 媒と固体酸化物電解質の 相互作用」
平成 26 年 2 月 28 日	チーム内ミーティング (非公開)	東京工業大学	7 人	研究進捗報告、成果報告の ためのミーティング
	第 6 回 CREST セミナー NIMS 梅澤直人氏	東京工業大学	5 人	「光触媒の理論設計」

平成 26 年 3 月 17 日	チーム内ミーティング (非公開)	東京工業大学	8 人	研究進捗報告、成果報告の ためのミーティング
平成 26 年 4 月 25 日	チーム内ミーティング (非公開)	東京工業大学	8 人	研究進捗報告のための ミーティング
	第 1 回 CREST セミナー 総理工物質電子化学 平山雅明 講師	東京工業大学	6 人	「全固体リチウム電池の現状 と課題」
平成 26 年 5 月 30 日	チーム内ミーティング (非公開)	東京工業大学	8 人	研究進捗報告のための ミーティング
平成 26 年 7 月 30 日	チーム内ミーティング (非公開)	東京工業大学	8 人	研究進捗報告、領域会議の ためのミーティング
	第 2 回 CREST セミナー スイス連邦工科大学 室岡義栄 研究員	東京工業大学	8 人	「Magnetic dynamics studied by time-resolved electron microscope」
平成 26 年 9 月 26 日	チーム内ミーティング (非公開)	東京工業大学	8 人	研究進捗報告のための ミーティング
平成 26 年 10 月 24 日	チーム内ミーティング (非公開)	東京工業大学	8 人	研究進捗報告のための ミーティング
平成 26 年 11 月 26 日	チーム内ミーティング (非公開)	東京工業大学	6 人	研究進捗報告、領域会議の ためのミーティング
平成 26 年 12 月 19 日	チーム内ミーティング (非公開)	東京工業大学	7 人	研究進捗報告のための ミーティング
平成 27 年 2 月 2 日	チーム内ミーティング (非公開)	東京工業大学	8 人	研究進捗報告のための ミーティング
平成 27 年 2 月 23 日	チーム内ミーティング (非公開)	東京工業大学	9 人	研究進捗報告のための ミーティング
平成 27 年 3 月 13 日	研究室訪問 セミナー開催 (高柳)	ICTP 研究所 イタリア トリエステ	50 人	「Transport of Lithium ions in a LiMn_2O_4 Nanowire Cathode of a nano Lithium Ion Battery」
平成 27 年 3 月 23 日	研究室訪問 セミナー開催 (高柳)	FHI(Fritz Harber Institute)	80 人	「In-situ Eletron Mirosopy on Ion Transport in Au/TiO_2 Catalysis and Lithium

				Ion Battery」
平成 27 年 3 月 27 日	チーム内ミーティング (非公開)	東京工業大学	9 人	研究最終報告、シンポジウム、電顕見学会のための ミーティング

§ 6 最後に

- ・領域趣旨および研究の目標等から見た達成度：リチウムイオン電池(LIB)その場観察法を開発し、電池寿命に関わるリチウム移動と電極変化を明らかにし、目標を達成した。
- ・得られた成果の意義等の自己評価：従来主流であった Ex-situ 評価法に対し、In-situ 研究法が導入され原子レベルでの反応 Dynamics 解明が可能となったので、新たな科学技術分野の形成が期待できる。
- ・今後の研究の展開：リチウムイオン 2 次電池や触媒反応における物質移動のナノ過程を明らかに出来る“その場”顕微解析法により基礎現象の理解が進むという期待が、本研究で確実なものとなった。リチウムイオン電池だけでなく、連携研究で手掛けた燃料電池(SOFC)などの“その場”観察に研究展開が進み、高効率化が進むと期待される。
- ・研究代表者としてのプロジェクト運営：
 - ①研究チームの体制として、東工大と阪大の 2 グループが核となって最先端の電池・触媒研究者との共同・連携体制を組んで、高効率化を目指すサイエンス・アプローチを展開した。
 - ②国内外の研究者・産業界との連携として、国内外の大学(東工大・菅野教授、AIST・周博士、KAIST・Choi 教授、阪大・桑畑教授、東北大・川田教授、名工大・中山准教授など)と共同・連携研究した。また、民間企業(日本電子、日立ハイテク、ルネサステクノロジー)の協力を得た。
 - ③研究費の効率的・効果的使用については、世界でもユニークな収差補正電子顕微鏡 Roo5 を十分に活用しており、効率的に執行した。
 - ④人材育成・倫理規範・アウトリーチ活動に関しては、助教から准教授や講師職への昇任、あるいは博士号取得の支援ができた。

