Atomic Force Microscopy Applications to the Next Generation Lithium-ion Batteries

Ji Hyun Lee, Sang Hyuk Gong, Hyeong Woo Kim, Hyung-Seok Kim[†]

Korea Institute of Science and Technology, Seoul 02792, Korea

차세대 리튬이온이차전지 연구에서의 원자력 현미경 활용

이지현, 공상혁, 김형우, 김형석[†]
한국과학기술연구원

(Received December 11, 2019; Accepted December 16, 2019)

Abstracts

Recently, demands for lithium-ion batteries (LIB) in various fields are increasing. In particular, understanding of the reaction mechanism occurring at the electrode-electrolyte surface/interface is significant for the development of advanced LIBs. Meanwhile, research and development of LIBs highly requires a new specific characterization approach. For example, atomic force microscopy (AFM) has been utilized to the LIB research field for various purposes such as investigation of topography, electrochemical reactions, ion transport phenomena, and measurement of surface potential at high resolution. Advances in the AFM analysis have made it possible to inspect various material properties such as surface friction and Young's modulus. Therefore, this technique is expected to be a powerful method in the LIB research field. Here, we review and discuss ways to apply AFM to LIB studies

Key words : Atomic force microscopy, Lithium-ion batteries, Solid electrolyte interphase

1. 서론

리튬 이온 배터리(LIB)는 1980년 John Bannister Goodenough에 의해 발명되고 1991년 Sony에 의해 상용화 된 이후 지금까지 계속해서 전세계의 주목을 받고 연구되고 있다.¹⁾ LIB는 현재 휴대용 전기 장치에 쓰이는

소형에너지 저장장치에서부터 전기 자동차 및 중대형 에너지저장시스템(ESS)에 적용되는 중대형 에너지 저장 장치에 이르기까지 널리 적용되고 있다. 특히, 블룸버그 신에너지 파이낸스(BNEF)는 전기 자동차 생산에 투입되는 LIB의 연간 수요가 2025년과 2030년 각각 408 GWh 1293 GWh에 도달 할 것으로 예측했다.²⁾

이처럼 LIB 관련 시장은 빠르게 성장하고 있는 것에 비해 소재 개발은 다소 정체되어 있다. LIB의 구성은 양극재, 음극재, 전해질, 분리막 등의 핵심소재로 이루어져 있으며, 고에너지밀도, 장수명, 가격 및 안전성 등은 차세대 LIB개발에 있어 핵심 요구사항이다. 이러한 특성들을 만족시키기 위해 지난 30년동안 LiCoO_2 , LiMnO_4 및 LiFeO_4 를 포함한 여러 유형의 양극 소재가 개발되어 상용화되었다.³⁾ 음극 소재의 경우 탄소 계 물질인 흑연이 개발되어 상용화 되어있고 실리콘과 리튬 금속 등 다양한 유형의 물질이 새로운 음극으로 제안되었지만 이러한 새로운 음극은 아직 까지 상용화에 이르기에는 안전성, 성능 및 신뢰성이 크게 못 미치는 실정이다.⁴⁾ 한편, 더 향상된 성능의 LIB 소재 개발을 위해 전극 소재의 특성 및 반응 메커니즘, 특히 전극-전해질 표면에서 일어나는 반응의 명확한 이해를 위해 다양한 분석법이 개발 및 도입되고 있다.⁵⁾

지난 몇 년 동안, LIB 소재의 특성을 연구하기 위해 주사 전자 현미경(SEM), 투과 전자 현미경(TEM), 투과 X-선 현미경(TXRM), 원자 힘 현미경(AFM) 및 중성자 회절 등의 분석법들이 이용되어 왔다.⁶⁾ 위 분석법들 중 AFM은 수 나노미터(nm)의 공간분해능으로 LIB소재의 기계적 및 전기화학적 특성 분석이 가능하다는 장점을 갖고 있다.⁷⁾ 예를 들어서, AFM의 다양한 측정 모드를 통해 충전 방전 과정 동안 전극의 지형 변화를 실시간으로 볼 수 있고 동시에 전기화학반응, 전류 분포, 표면 전위, 리튬 이온 전달 등 표면 특성을 고해상도로 조사 할 수 있다.⁸⁾ 본 지면에서는 다양한 측정 모드의 AFM의 작동원리에 대해 간단히 설명하고 AFM의 다양한 측정기술들을 이용한 LIB연구의 최신 동향과 앞으로의 연구 방향에 대해 논하려고 한다.

2. 본론

2.1 AFM의 원리

스캐닝 프로브 현미경(SPM)의 한 종류인 AFM은 1985년에 국소 부위 특성을 측정하기 위해 발명되었다.

AFM의 기본 작동원리는 그림1에서 볼 수 있듯이,

그림 1. AFM의 기본 원리 개략도.

AFM은 캔틸레버(cantilever)에 장착된 매우 날카로운 팁을 사용하여 샘플 표면을 스캔하며 프로브(probe) 원자와 시료 사이의 힘을 측정한다. AFM에서는 일반적으로 접촉 모드(팁이 시료에 닿음) 또는 탭핑(tapping) 모드(팁이 표면을 건드리면서 진행)의 두 가지 작동 모드가 사용된다. 캔틸레버 빔은 팁이 표면에 튕겨 지거나 끌어당겨지면서 편향되고 편향의 크기는 캔틸레버의 끝에서 비스듬한 각도로 반사되는 레이저에 의해 포착된다. 반사된 레이저 빔은 접촉 또는 탭핑 모드를 통해 획득된 표면 정보를 상관시키는 분할 포토다이오드(photodiode)에 의해 수집된다. AFM은 대기, 기타 가스, 액체, 및 고진공 분위기 등의 조건에서 측정이 가능하다. AFM의 초기 목적은 샘플의 표면 지형을 측정하는 것이었지만 AFM 분석 기술이 발달함에 따라 표면의 마찰 특성, 전기적 특성 및 영률(Young's modulus)과 같은 다양한 특성도 측정이 가능해졌다.⁹⁾

2.2 Electro Chemical-AFM(EC-AFM)

In-situ AFM과 전기화학특성 측정기로 구성된 EC-

그림 2. EC-AFM의 개략도(RE: 기준전극; WE: 작동전극; CE: 상대전극).¹⁰⁾

AFM은 AFM 탐지 및 전기 화학 분석에 동시에 사용될 수 있다. (그림 2)¹⁰⁾ 전기화학특성 측정기는 작동 전극, 상대 전극 및 기준 전극을 포함하는 전형적인 3전극 시스템을 이용하여 전기화학 특성을 측정한다.

C-AFM은 충/방전 사이클 동안 SEI(solid-electrolyte interphase)의 형성과 같은 전극 물질 표면의 변화를 심각화할 수 있다.¹²⁻¹⁴⁾ SEI는 전해질 용액의 환원 및 산화에 의해 전극 표면에 형성되는 피막이며 안정적인 SEI 층은 양극의 리튬 이온 손실을 방지하여 전지가 충/방전을 거듭하면서 발생하는 용량 손실을 낮출 수 있다. 이러한 SEI의 화학적 및 물리적 특성은 전해질의 조성, 전극 재료의 유형, 형성 온도 및 충/방전 속도를 포함하여 다수의 요인에 영향을 받으며, LIB의 전기 화학적 성능, 사이클 특성 및 안전성을 결정하는 데 중요한 역할을 한다.¹⁵⁾

따라서 EC-AFM을 이용해 음극 소재인 흑연¹¹⁻¹³⁾, Li₄Ti₅O₄(LTO)¹⁴⁾, 실리콘 소재 등의 SEI 층 형성을 관찰하거나, 그 특성을 파악하는 연구가 다수 진행되어왔다. 예를 들어 2014년 미 육군 연구소(ARL)에서는 highly ordered pyrolytic graphite(HOPG) 물질의 SEI 층 형성을 직접 관찰하였다. 그림 3(a)는 인가 전압에 따라 HOPG 전극 표면을 이미지화 한 것인데, 2.5 V에서 2.1 V 범위의 개방 회로 전압에서는 SEI 층이 형성되지 않았지만, 1.5 V 미만에서는 눈에 띄게 형성된 것을 확인할 수 있다. 1.0 V부터는 HOPG가 SEI 층으로 완전히 덮여 있는 형상이 관찰된다.¹⁵⁾ 그림 3(b), (c)의 Cyclic Voltammetry

그림 3. (a)전압 변화에 따른 HOPG전극 표면 변화 이미지. (b) HOPG CV그래프 (C)CV중 HOPG전극 표면 변화 이미지.¹⁵⁾

(CV)와 AFM 형상의 상관 관계를 통해 전지의 충/방전
과정 중 흑연에서의 SEI 형성을 더 명확하게 이해할 수
있다.¹⁶⁾

한편 양극의 경우, 음극 소재 보다 SEI 층 형성이 비교적 어렵기 때문에 지금까지는 양극 표면 SEI층의 성장 거동에 대한 연구가 주목을 받지 못했다. 하지만 최근 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, LiFePO_4 , 및 Li_xCoO_2 등의 양극 소재의 충/방전 시 SEI 층 형성에 대한 메커니즘을 연구하는데 EC-AFM이 이용되고 있다.

또한 최근에는 기존 LIB에서 더 나아가 차세대 전지로 거론되고 있는 리튬-황 전지¹⁷⁾, 리튬-공기 전지¹⁸⁾의 각 전극 표면에서의 생성물 형성과정을 연구하는데 EC-AFM 분석법이 적용되고 있다.

2.3 Current sensing-AFM (CS-AFM)

그림 4. CS-AFM의 개략도.¹⁹⁾

Conductive AFM(C-AFM)이라고도 불리는 CS-AFM은 바이어스가 적용될 때 팁과 시료 사이에 흐르는 전류를 측정하고 기록할 수 있다. CS-AFM은 1993년에 처음 개발되었고, SiO₂ 박막 연구에 최초로 사용되었다. CS-AFM의 주요 구성요소는 그림 4(a)에서 볼 수 있듯이, 전도성 프로브, 전치 증폭기 및 시료 바이어스가 있다. CS-AFM은 일반 AFM과는 달리 시료를 전도성 페이스트(paste) 또는 테이프를 사용하여 고정시킨다. 시료와 팁 사이의 바이어스(bias)는 두 구성 요소 사이에 순환 전류를 발생시켜 시료의 국소적 범위에서 전기적 특성을 높은 해상도로 분석하고 기록할 수 있게 해준다.

그림 5. (a) LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂의 표면 지형의 EC-AFM 이미지 및 사이클에 따른 전류 변화.²⁰⁾ (b) LTO 표면의 사이클에 따른 EC-AFM 이미지.¹⁹⁾

LIB의 전극 소재 연구에서는 CS-AFM을 이용하여 충/방전 동안 전극의 저항의 변화를 직접 관찰함으로써 리튬이온이 전극물질로의 삽입/탈리 시 일어나는 다양한 화학적 및 물리적 특성 변화에 대한 정보를 얻을 수 있다. 예를 들어 2013년 싱가포르 국립대학교(NUS)에서는 양극 소재인 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂의 충/방전 사이클 수에 따른 전기 전도도(conductance)의 변화를 CS-AFM을 활용하여 연구한 바 있다.²⁰⁾ 그림 5(a)에서 보이는 바와 같이 입자 내부 영역에서 우수한 전자 전도도를 나타내고 입자 경계 혹은 입자간 간극에서는 절연 특성을 나타낸다는 것을 알 수 있다. 그리고 사이클 수가 증가할수록 표면에서의 전류 값은 더 낮아지고, 이는 용량 감소 등의 전기화학적 열화를 초래하는 것으로 밝혀졌다. 2016년 캘리포니아 대학교 샌디에이고 캠퍼스(UCSD)에서는 음극 소재인 LTO에 대한 연구에 CS-AFM을 활용하였다. 그림 5(b)는 CS-AFM을 활용하여 충/방전 시 LTO의 상변화 및 분포를 시각화함으로써 충/방전 시 LTO에서의 리튬이온 삽입/탈리 과정에 대한 심도 있는 이해를 제공한 바 있다.¹⁹⁾

그림 6. (a) KPFM의 개략도. (b) LiCoO₂의 사이클에 따른 표면 이미지 및 특성 그래프.²³⁾

$$V_{CPD} = \frac{\phi_t - \phi_s}{e} \quad (1)$$

한편, CS-AFM은 스캔 중 측면 마찰뿐 만 아니라 팁과 샘플 사이의 직접적인 충돌로 인해 AFM 팁이 쉽게 마모된다는 단점이 있다. 게다가, 프로브에 코팅된 전도층이 스캔 중 손상되면 측정 전류가 손실된 결과를 가져올 수 있다. 따라서, CS-AFM의 경우, 실험이 더욱 주의 깊게 수행되어야 하고 얻어진 데이터는 표준 시료를 통해 그 신뢰도가 검증되어야만 한다.

2.4 Kelvin probe force microscope (KPFM)

KPFM은 다양한 재료의 접촉 전위 차(CPD혹은 표면 전위)를 감지하고 측정하는 도구이다. KPFM은 시료와 전도성 AFM팁 사이의 표면 전위를 높은 공간분해능으로 측정가능하다. KPFM은 발명된 이후로 전기장치, 반도체 및 금속 재료의 표면 전위 및 일 함수의 특성 분석에 사용되어왔다. VCPD는 다음과 같이 정의 할 수 있다.

여기서 ϕ_t 와 ϕ_s 는 각각 팁과 시료의 일 함수 이고 e 는 기본전하이다. 팁과 시료는 서로 다른 페르미 에너지 준위(Fermi energy level)을 나타내므로 팁이 시료 표면에 접근 할 때 전기력이 생성된다. 외부 직류 전압의 크기가 VCPD와 같으면 접촉 영역의 표면 전하는 0 이므로 VCPD를 얻을 수 있다. KPFM에서 정 전기력은 다음의 방정식으로 계산할 수 있다.

$$F_{\omega} = \frac{\partial C}{\partial z} (V_{DC} \pm V_{CPD}) V_{AC} \sin(\omega t) \quad (2)$$

여기서 C 는 팁과시료사이의 커패시턴스(capacitance) 이고, z 는 팁과 시료 사이의 거리이며, V_{DC} 와 V_{AC} 는 각각 팁에 적용된 직접 및 대체 전류의 전압이다

그림6(a)에서 볼 수 있듯이, KPFM의 정 전력은 진폭 또는 주파수 변조 모드를 조절하여 VCPD를 측정 할 수 있다. KPFM은 표면 전위 변화를 측정하여 국소부위의 불균일성을 이미지화해서 보여준다.

KPFM을 활용한 표면 전위 연구는 전극 재료의 에이징(aging) 및 열화 메커니즘을 조사하고 해석하는데 유용하다. 예를 들어서, LiFePO_4 양극 소재의 에이징 전, 후

의 전하 유지 능력을 조사하는데 KPFM이 이용되었는데, 연구결과 에이징된 전극이 더 낮은 전하 유지 능력을 나타내는 것을 확인하였다.²¹⁾ 또한, LIB의 흑연 음극에서 표면 전위 분포를 연구하는데 사용되었는데, 에이징 전과 후의 형상 분포가 다르다는 것을 확인하였다.²²⁾ KPFM은 사이클링 전/후의 표면 전위와 형태 변화를 나타내기 위해 사용되기도 했다. 그림 6(b)에서 LiCoO_2 양극 물질의 입자 크기 및 표면 거칠기는 사이클 수가 증가할 수록 증가하고 표면 전위는 감소했다는 것을 KPFM 결과를 통해서 알 수 있다.²³⁾ 이 외에도 일반적인 전극 소재와 복합 전극 소재 간의 표면 전위 차이와 일 함수 차이를 측정하여, 복합 전극 소재의 향상된 전기화학적 특성에 대한 원인을 규명하는 데에 KPFM이 활용되었다.²⁴⁾

2.5 AFM force spectroscopy and nano-mechanical measurements

AFM 팁과 시료 사이의 상호 작용 의해 측정되는 분자간 힘은 분자의 구조, 국소 탄성, 역학 및 기능에 의해 결정된다. AFM 기반 힘 분광법은 단일 분자 수준에서 발생하는 힘을 측정 할 수 있다. 따라서 이 기술은 분자 폴딩(molecular folding), 수용체 및 수용체 시스템의 역학, 화학 물질 인식 등을 연구하는 데 널리 사용되어 왔다.

그림 8. EC / DMC 및 FEC / DMC 전해질에서 형성된 SEI의 영률 이미지 및 이에 대한 영률 분포.²⁸⁾

최근에는 LIB 소재 연구 분야에서도 SEI 층을 조사하는 데에 힘 분광법이 적용되었다.²⁵⁾ 한 예로 2017년 오크리지 연구소(ORNL)에서는 힘 분광법을 이용하여 흑연에서 발생하는 SEI 층의 두께와 분포가 불균일한 것을 확인한 바 있다.¹⁵⁾

힘 분광법은 SEI 층 구조의 두께 혹은 분포 외에 다른 정보도 얻을 수 있다. 예를 들어 그림 7에서 보이는 바와 같이 SEI 층의 강도에 따라 힘-변위 곡선의 변화가 생긴다. 이것을 통해 SEI 층의 구조적, 기계적 특성에 대한 더 깊은 이해가 가능하다.^{26,27)} 한편, 정량적 나노 스케일 기계적 특성이 측정 가능해진 개선된 힘 분광법을 사용하면 영률 또한 측정이 가능하다. 이 모드에서 AFM 팁은 모든 스캐닝(scanning) 지점에서 힘 분광법을 수행하고 정보를 얻으므로, 스캐닝 영역의 맵핑(mapping) 이미지를 얻을 수 있고 사이클링 전 후 전극의 영률 변화를 알 수 있다. 중국과학원(CAS) Ningbo 재료 기술연구소에서는 2017년 이 기술을 이용해 흑연에서 SEI 층은 FEC/DMC 전해질을 사용할 때 EC/DMC보다 더 많이 형성된다는 것을 확인한 바 있다 (그림 8).²⁸⁾ 위 방법을 이용한 다른 연구로는 이온성 액체(ionic liquids)이나 유기 용매 전해질을 사용한 폴리프로필렌(polypropylene) 분리막의 영률 및 관련 기계적 특성을 측정한 연구들이 있다.²⁹⁾

한편, 힘 분광법은 SEI 층이 전극에 미치는 영향을 연구하는 데에도 적용이 가능하다. 2017년 Ningbo 재료 기술연구소에서는 마이크로 및 나노 크기 실리콘 전극에 형성된 SEI 층의 영률(Young's modulus)을 연구하였다. 1 M LiPF₆/EC/DMC의 전해질에서 충/방전 후, 마이크로,

나노 사이즈의 실리콘에 형성된 SEI 층의 영률은 각각 457 및 749 MPa였다. 1M LiPF₆/FEC/DMC 전해질에서 사이클링 한 후 이 값은 각각 686 및 980 MPa로 높아졌다. 따라서, 마이크로 실리콘 입자에 형성된 SEI 층은 나노 실리콘 입자에 형성된 것보다 낮은 강성을 갖는 것을 알 수 있다 (그림 10).³⁰⁾

2014년 중국 과학 기술 대학교(USTC) 연구팀은 첨가제의 유무에 따라 MnO 박막 전극에 형성된 SEI 층의 두께와 영률이 어떠한 상관 관계를 갖는지 힘 분광법을 통해 연구한 바 있다.³¹⁾ VC(vinylene carbonate) 첨가제를 전해질에 첨가한 경우, 충전 시에 안정성이 개선되는 대신 SEI층이 부분적으로 분해된다는 단점이 있다. 형성된 SEI층의 기계적 특성은 열악하지만 전기화학적 안정성을 향상시켜 사이클링 중 전해질 손실을 방지할 수 있는 Lithium bis (oxalate) borate LiBOB를 VC와 혼합하여 첨가할 경우 흥미롭게도, 사이클링시에 안정하고 전해질이 분해되지 않는 SEI 층이 형성되었다. 이처럼 실제 힘 분광법을 사용한 SEI의 분석을 통해 첨가제의 효과를 확인할 수 있다.

2.6 Scanning electrochemical microscopy (SECM)

SECM은 계면의 전기 화학 과정을 조사할 수 있는 기술이다. SECM의 기본 원리는 그림 10에 도시되어 있다. 모바일 초 미세 전극 (UME) 프로브의 정확한 3 차원 위치로 인해 국소적인 산화, 환원 반응에 의해 생성된 전류를 측정할 수 있다. 따라서, 시료의 화학적 활성을 포착하고 맵핑할 수 있다.³²⁾ SECM 작동 모드에는 피드백, 생성 수집, 침투, 이온 전달, 평형 섭동, 전위차 감지 등과 같은 다양한 모드가 있다.³³⁾ 이 중 피드백 모드가 가장 널리 사용되며 이는 네거티브(negative) 및 포지티브(positive) 피드백 모드를 포함한다.

피드백 모드의 기본 원리는 다음과 같다.³⁴⁾ 전극이 전기 활성 물질 용액에 삽입되고 전극에 음의 전위가 적용되면 다음과 같은 산화 반응이 발생한다.

프로브가 기판에서 멀리 떨어져 있을 때 프로브의 안정

그림 9. SEI-M, SEI-N의 계수 이미지 및 영률 분포.³⁰⁾

된 확산 전류는 다음 방정식으로 주어진다.

$$i_{T,\infty} = 4nFD_R C_R \quad (4)$$

그림 10. SECM 및 submarine 전극의 개략도³²⁾

여기서 $i_{T,\infty}$ 는 프로브의 안정된 확산 전류이며, n 은 전자 이동 수, F 는 패러데이 상수다. D_R 은 확산 계수이고, C_R 은 R 의 농도이며, a 는 프로브의 반경이다.

프로브가 기판에 충분히 가까이 있을 때나 기판이 도체인 경우, 발생된 O 는 기판으로 확산된 후 R 로 환원될 수 있다. 따라서 환원 및 산화 반응의 사이클이 일어날 수 있으며, 프로브 i_T 의 전류는 $i_{T,\infty}$ 보다 클 것이다. 이를 포지티브 피드백 모드라고 한다. 반대로 기판이 절연체인 경우 프로브 i_T 의 전류는 $i_{T,\infty}$ 보다 작으므로 네거티브 피드백 모드라고 한다.³³⁾

Bard가 발명 한 SECM은 표면 형태 뿐만 아니라 전기 화학적 역학, 전기 화학적 활성, 전기 촉매, 전하 이동 매커니즘 및 도체와 절연체의 표면 반응성과 관련된 기타 특성을 관찰하는 중요한 도구가 되었다.³⁵⁾ 또한 SECM은 in-situ 및 operando모드로 LIB 소재를 조사하는 데 널리

그림 11. 패턴화된 다층 그래핀 상에 SEI 형성의 피드백 SECM 이미지.³⁸⁾

리 사용되었다.

2017년 옥스포드 대학교에서는 양극 물질에 3개의 상이한 높은 작동전압에서 형성된 SEI 층의 형성 공정 및 전자 특성을 SECM in-situ모드를 통해 측정하였다. 이 연구는 고 에너지 밀도 LIB를 개발하는 길을 열었다.³⁶⁾ 또한, 2016년 칼텍오시즈키 대학에서는 HOPG 및 흑연 복합체 표면에 형성된 다양한 SEI 층의 특성을 측정하는데 SECM을 사용하여 HOPG에서 형성된 SEI 층이 흑연에서 형성된 SEI 층보다 더 안정적임을 밝혀냈다.³⁷⁾

그림 12. SECM 셀에서 전해질 용액을 충전한 후 기록된 SEI-피복 흑연 전극의 동일한 영역에 대한 SECM 피드백 이미지 내 가스-버블 형성의 검출.³⁹⁾

2016년 일리노이대학교 어바나-샴페인캠퍼스에서는 SEI 층의 형성 및 특성에 대한 VC 첨가의 효과를 SECM을 이용해 연구한 바 있다. VC가 없는 전해질에서 SEI는 0.8 V에서 형성되기 시작하였고, VC 함유 전해질에서 1.3 V로 증가 하였다. VC 분해의 초기 단계에서, 이중 전자 절연 층이 형성되는 것을 확인하였고 균일한 SEI 층을 형성하기 위해, 전위는 0.8 V보다 더 높아야 한다는 사실을 밝혀냈다. 또한 연구팀은 SEI 층의 형성 이외에도 SEI 층의 성장 과정에서 다층 그래핀(graphene)의 표면 전도성의 변화를 SECM를 이용하여 관찰하였다. 연구팀은 그래핀에서 리튬 이온 삽입을 가능하게 하는 이온 채널의 역할을 최근에 개발 된 리튬 이온 이미징(imaging) 기술을 사용하여 입증하였다. 이 결과는 SECM이 그래핀 소재에서의 이온 및 전자 거동을 분석하기 위한 강력한 기술임을 입증한다 (그림 11).³⁸⁾

그림 13. LiFePO₄ 전극의 topography 및 포텐셜 이미지.⁴³⁾

LIB에서 사이클링 중 가스 생성은 배터리의 안전성 및 신뢰성에 중요한 영향을 미친다. SECM은 가스 형성 및 분리 과정을 실시간으로 감지할 수 있다. 그림 12에서 확인할 수 있듯이, SECM을 이용해 LIB 사이클링 시 가스 형성 및 분리에 의해 흑연 소재에 형성된 SEI 층의 기계적 파괴 및 변형 현상을 확인할 수 있었다.³⁹⁾ SECM을 통

한 가스 생성 및 수집 실험은 리튬-공기 전지에서의 공기 전극을 지나는 전해질로 유입되는 O₂를 탐지하는데도 사용될 수 있다. 이 방법은 리튬-공기 전지의 방전 과정에서 공기 전극을 통한 산소 투과에 대한 다른 유사 연구에 적용된 바 있다.⁴⁰⁾ 리튬 이온 및 다른 알칼리 이온전도도는 Hg/Pt UME가 제공된 SECM으로 분석할 수 있다.

기본 SECM의 리튬 이온 농도 감지 한계는 20 μM로 낮다. 따라서, Hg/Pt UME를 활용하는 모드가 도입되었다. 이 모드는 리튬 및 다른 알칼리 이온에 대한 신뢰성 있는 데이터를 신속하게 얻을 수 있고 재료 결함이 반응 균일성에 미치는 영향을 높은 공간적 및 시간적 분해능으로 규명할 수 있는 새로운 방법이다.⁴¹⁾

2018년 싱가포르 국립 대학교(NUS)에서는 처음으로

그림 14. (a) 1M LiClO₄/PC에서 첫 방전 과정 동안 얻은 HOPG의 in-situ AFM 이미지. (b) 1M LiClO₄/PC 정전류 모드에서 첫 번째 환원 동안 기록된 HOPG의 in-situ 라만 스펙트럼.⁴⁵⁾ (c) 새 배터리 음극의 AFM 및 라만 이미지. (d) 오래된 배터리에서 제거된 동일한 음극 위치의 AFM 및 라만 이미지.⁴⁶⁾

SECM을 이용하여 $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ 의 사이클링 시 리튬 이온의 반응 속도 상수 (rate constant)를 계산하였다. 또한 위 연구팀은 시간대전류법을 SECM에 적용하여 $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ 의 사이클링 시 상전이 메커니즘의 통상적인 수축 코어 모델을 반박하였다.⁴²⁾

좀 더 고성능인 SECM모드로는 주사 전기 화학 셀 현미경(SECCM)모드가 있다. SECCM모드는 약 100nm의 해상도로 전극의 형태와 전기화학적 특성을 동시에 매핑할 수 있게 개발된 모드이다. 최근에 LiFePO_4 와 같은 양극의 전기화학적 특성을 조사하기 위해 사용되었다(그림 13).⁴³⁾

2.7 AFM in combination with spectroscopy

앞서 서술 한 바와 같이, 다양한 모드에서 동작하는 AFM은 LIB 소재의 다양한 특성을 분석하는데 사용될 수 있다. 그러나 전극의 화학적 그룹, 분자 구조 및 화학적 조성은 AFM에 의해서는 직접 얻을 수 없다. 따라서 AFM과 라만(Raman) 및 푸리에 변환 적외선 분광법(FT-IR)과 같은 다른 분광법을 결합하여 사용하는 것이 이를 이해하는데 도움이 될 것이다. AFM 및 라만 분광법을 결합하여 적용된 예로, 2018년 순천향대학교에서 그림 14(a), (b)에 도시 된 바와 같이 LiClO_4/PC 전해질 내에 있는 HOPG에서 리튬 이온의 산화, 환원 반응을 조사하기 위해 결합된 분석법을 사용하였다.⁴⁵⁾ 분석 결과를 통해 높은 전류 밀도에서 반응은 가역적이고 높은 쿨롱 효율(Coulombic efficiency)을 달성할 수 있으며, 용량에 영향을 미친다는 것을 명확하게 보여주었다. 이 결과는 시료에서 용매 공동 삽입(co-intercalation) 및 분해 현상을 규명해주었다. 위 방법을 이용한 다른 연구들로는 실리콘 박막 음극의 LiPON 기반 인공 SEI 층에 대한 연구가 있다.⁴⁴⁾

또한 AFM과 라만 분광법을 결합하여 양극의 동일한 영역을 매핑함으로써 리튬 이온 삽입 거동을 예측할 수 있다. 그림 14(c), (d)는 LiCoO_2 양극을 위의 방법을 통하여 분석한 결과이다. 이 결과를 통해 시료의 화학적 조성을 알 수 있다. 그리고 리튬 이온이 탈리된 영역은 녹색, 리튬 이온이 삽입된 영역은 빨간색으로 표시된 것을 바탕으로

새 배터리와 오래된 배터리의 양극을 구별할 수 있다.⁴⁶⁾ 최근에 개발된 단일 입자 마이크로 라만 분광법은 단일 입자 마이크로 배터리 및 마이크로 전극에 대한 분광 전기화학 연구를 할 수 있게 해주었다. 라만 분광법의 소형화는 개별 입자의 충전 상태를 모니터링 할 수 있게 하며, LIB에서 전하 흐름을 시각화하는 새로운 방법이 될 것이다. 예를 들어, 단일 입자 LiMn_2O_4 전극이 이 방법에 의해 조사되었다.⁴⁷⁾ 또한, 전기화학(EC)-팁 강화 라만분광법(TERS)을 주사 터널링 현미경(STM)과 결합하여 EC-STM-TERS 플랫폼(platform)을 형성할 수 있다. 이 플랫폼에 사용된 팁의 in-situ chemical functionalization은 플랫폼이 분자 수준에서 LIB 소재의 계면 특성을 연구하기 위한 이상적인 방법이 된다.⁴⁸⁾

3. Future and outlooks

AFM의 다양한 모드 및 기능은 표면 형태를 관찰하기 위해 사용될 뿐 만 아니라 리튬 이온 삽입/탈리 과정을 조사하기 위해서도 사용되어왔다. AFM은 LIB 전극 소재의 SEI 층의 물성에 대한 다양한 정보를 측정 가능하며, SEI 층을 in-situ방식으로 연구하기 위한 유용한 방법으로 많은 LIB 관련 연구에서 활용되었다.

AFM 기술의 큰 발전에도 불구하고 LIB 전극의 SEI 층 및 계면과 관련된 수많은 특성과 메커니즘은 여전히 밝혀져 있지 않다. 예를 들어, 리튬 금속의 활성 표면은 유기 전해질에서 안정한 SEI 층을 형성하는 것을 어렵게 하고, 동시에 리튬 금속 음극의 수지 상(dendrite) 성장과 관련된 안전성 문제를 촉진시킨다는 문제가 있다. In-situ EC-AFM 및 KPFM과 같은 고급 AFM 기술은 다양한 조건 하에서 전극 및 계면의 구조적 및 기계적 물성 변화를 관찰할 수 있기 때문에 위의 관련 연구에 유용하게 사용될 수 있다. 하지만 AFM 기술에는 이와 같은 장점들이 외에도 한계점 또한 존재한다. 예를 들어, 시료의 표면(100 nm 미만 깊이)만을 측정할 수 있고, 이미지를 얻는데 오랜 시간(수 분 수준)이 필요하다. 빠른 스캔이 가능한 AFM이 개발되었지만 상용화가 되기까지는 다소 시간이 걸릴 것으로 예상된다. LIB 소재의 미결된 문제를 해

결하기 위해서는 훨씬 더 복잡한 접근법이 필요하다. 따라서, 새로운 AFM 모드가 지속적으로 개발됨에 따라 향후 개선된 AFM이 LIB 소재 연구에 더 많은 부분 기여할 수 있다고 생각한다.

참고문헌

1. K.I. Ozoemena, Shaowei Chen, "Nanomaterials in Advanced Batteries and Supercapacitors", *Springer*, (2016)
2. C. Curry, "Lithium ion battery costs and market", *Bloomberg New Energy Finance*, "(2017).
3. Y.J. Yang, X.Z. Liu, Z.H. Dai, F.L. Yuan, Y. Bando, D. Golberg, X. Wang, "In Situ electrochemistry of rechargeable battery materials: status report and perspectives," *Adv. Mater* **29** 22 (2017).
4. J.M. Tarascon, M. Armand, "Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries," *Nature* **414** 359–367 (2001)
5. Y.-Z. Su, Y.-C. Fu, Y.-M. Wei, J.-W. Yan, B.-W. Mao, "The electrode/ionic liquid interface: electric double layer and metal electrodeposition," *ChemPhys Chem* **11** 2764–2778 (2010).
6. Z. Zhu, X. Chen, "Artificial interphase engineering of electrode materials to improve the overall performance of lithium-ion batteries," *Nano Res.* **10** 4115–4138 (2017).
7. L. Danis, S.M. Gateman, C. Kuss, S.B. Schougaard, J. Mauzeroll, "Nanoscale measurements of Lithium-ion-battery materials using scanning probe techniques," *ChemElectroChem* **4** 6–19 (2017).
8. S. Yang, J.X. Wu, B.G. Yan, L. Li, Y. Sun, L. Lu, K. Zeng, "Nanoscale characterization of charged/discharged lithium-rich thin film cathode by scanning probe microscopy techniques," *J. Power Sources* **352** 9–17(2017).
9. H.J. Butt, B. Cappella, M. Kappl, "Force measurements with the atomic force microscope: technique, interpretation, and applications," *Surf. Sci. Rep* **59** 1–152 (2003).
10. J.V. Macpherson, P.R. Unwin, "Combined scanning electrochemical-atomic force microscopy," *Anal. Chem.* **72** 276–285(2000).
11. A.M. Tripathi, W.N. Su, B.J. Hwang, "In situ analytical techniques for battery interface analysis," *Chem. Soc. Rev* **47** 736–851 (2018).
12. F. Dinkelacker, P. Marzak, J. Yun, Y. Liang, A.S. Bandarenka, "A Multistage Mechanism of Lithium Intercalation into Graphite Anodes in Presence of the Solid Electrolyte Interface," *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2018).
13. T. Minato, T. Abe, "Surface and interface sciences of Li-ion batteries—Research progress in electrode electrolyte interface," *Prog. Surf. Sci* **92** 240–280 (2017).
14. R. Guo, W. Yue, Y. Ren, W. Zhou, "Hierarchical structured graphene/metal oxide porous carbon composites as anode materials for lithium-ion batteries," *Mater. Res. Bull* **73** 102–110(2016).
15. S.J. An, J.L. Li, C. Daniel, D. Mohanty, S. Nagpure, D.L. Wood, "The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling," *Carbon* **105** 52–76(2017).
16. K.A. Hirasawa, K. Nishioka, T. Sato, S. Yamaguchi, S. Mori, "Investigation of graphite composite anode surfaces by atomic force microscopy and related techniques," *J. Power Sources* **69** 97–102(1997).
17. S. Huang, L.-Z. Cheong, S. Wang, D. Wang, C. Shen, "In-situ study of surface structure evolution of silicon anodes by electrochemical atomic force microscopy," *Appl. Surface Sci.* **452** 67–74(2018).
18. S.Y. Lang, Y. Shi, Y.G. Guo, D. Wang, R. Wen, L.J. Wan, "Insight into the interfacial process and mechanism in lithium-sulfur batteries: an In Situ AFM study," *Angew. Chem., -Int. Edit* **55** 15835–15839(2016).
19. R. Wen, M. Hong, H.R. Byon, "In Situ AFM imaging of Li–O₂ electrochemical reaction on highly oriented pyrolytic graphite with ether-based electrolyte," *J. Am. Chem. Soc.* **135** 10870–10876(2013).
20. R. Wen, H.R. Byon, "In situ monitoring of the Li–O₂ electrochemical reaction on nanoporous gold using electrochemical AFM," *Chem. Commun* **50** (2014) 2628–2631.
21. S.C. Nagpure, B. Bhushan, S.S. Babu, "Surface potential measurement of aged Li-ion batteries using Kelvin probe microscopy," *J. Power Sources* **196** 1508–1512(2011).
22. S.Y. Luchkin, H.Y. Amanieu, D. Rosato, A.L. Kholkin, "Li distribution in graphite anodes: a Kelvin Probe Force Microscopy approach," *J. Power Sources* **268** 887–894(2014).

23. J.X. Wu, S. Yang, W. Cai, Z.F. Bi, G.Y. Shang, J.N. Yao, "Multi-characterization of LiCoO₂ cathode films using advanced AFM-based techniques with high resolution," *Sci Rep* 7 9(2017).
24. K.Q. Zhou, M.L. Kang, X.Q. He, Z.S. Hong, Z.G. Huang, M.D. Wei, "A multi-functional gum arabic binder for NiFe₂O₄ nanotube anodes enabling excellent Li/Na ion storage performance," *J. Mater. Chem. A* 5 18138 – 18147(2017).
25. S.D. Lacey, J. Wan, A.v.W. Cresce, S.M. Russell, J. Dai, W. Bao, K. Xu, L. Hu, "Atomic force microscopy studies on molybdenum disulfide flakes as sodium-ion Anodes", *Nano Lett.* 15 1018 – 1024 (2015).
26. J. Zhang, R. Wang, X.C. Yang, W. Lu, X.D. Wu, X.P. Wang, H. Li, L.W. Chen, "Direct Observation of Inhomogeneous Solid Electrolyte Interphase on MnO Anode with Atomic Force Microscopy and Spectroscopy", *Nano Lett* 12 2153 – 2157 (2012).
27. Y. Gu, W.W. Wang, Y.J. Li, Q.H. Wu, S. Tang, J.W. Yan, M.S. Zheng, D.Y. Wu, C.H. Fan, W.Q. Hu, Z.B. Chen, Y. Fang, Q.H. Zhang, Q.F. Dong, B.W. Mao, "Designable ultra-smooth ultra-thin solid-electrolyte interphases of three alkali metal anodes", *Nat. Commun* 9 9(2018).
28. C. Shen, G. Hu, L.-Z. Cheong, S. Huang, J.-G. Zhang, D. Wang, "Direct observation of the growth of lithium dendrites on graphite anodes by operando EC-AFM", *Small Methods* 2 1700298 (2017).
29. J.H. Chen, H.J. Hu, S. Li, Y.L. He, "Evolution of mechanical properties of polypropylene separator in liquid electrolytes for lithium-ion batteries", *J. Appl. Polym. Sci.* 135 11 (2018).
30. S.Q. Huang, L.Z. Cheong, S.W. Wang, D.Y. Wang, C. Shen, "In-situ study of surface structure evolution of silicon anodes by electrochemical atomic force microscopy", *Appl. Surf. Sci* 452 67 – 74 (2018).
31. J. Zhang, X.C. Yang, R. Wang, W.L. Dong, W. Lu, X.D. Wu, X.P. Wang, H. Li, L.W. Chen, "Influences of additives on the formation of a solid electrolyte interphase on mno electrode studied by atomic force microscopy and force spectroscopy", *J. Phys. Chem. C* 118 20756 – 20762 (2014).
32. A.J. Bard, G. Denuault, C. Lee, D. Mandler, D.O. Wipf, "Scanning electrochemical microscopy – a new technique for the characterization and modification of surfaces", *Accounts Chem. Res* 23 357 – 363 (1990).
33. J. Kwak, A.J. Bard, "Scanning electrochemical microscopy – theory of the feedback mode", *Anal. Chem* 61 1221 – 1227 (1989).
34. F.O. Laforge, J. Velmurugan, Y.X. Wang, M.V. Mirkin, "Nanoscale imaging of surface topography and reactivity with the scanning electrochemical microscope", *Anal. Chem* 81 3143 – 3150 (2009).
35. G. Zampardi, R. Trocoli, W. Schuhmann, F. La Mantia, "Revealing the electronic character of the positive electrode/electrolyte interface in lithium-ion batteries", *Phys. Chem. Chem. Phys* 19 28381 – 28387 (2017).
36. H. Bulter, F. Peters, G. Wittstock, "Scanning Electrochemical microscopy for the insitu characterization of solid-electrolyte interphases: highly oriented pyrolyticMgraphite versus graphite composite", *Energy Technol* 4 1486 – 1494 (2016).
37. J. Hui, M. Burgess, J. Zhang, J. Rodríguez-López, "Layer number dependence of Li⁺ intercalation on few-layer graphene and electrochemical imaging of its solid – electrolyte interphase evolution", *ACS Nano* 10 4248 – 4257 (2016).
38. H. Bulter, F. Peters, J. Schwenzel, G. Wittstock, "Spatiotemporal changes of the solid electrolyte interphase in lithium-ion batteries detected by scanning electrochemical microscopy", *Angew. Chem. -Int. Edit* 53 10531 – 10535 (2014).
39. P. Schwager, D. Fenske, G. Wittstock, "Scanning electrochemical microscopy of oxygen permeation through air-electrodes in lithium-air batteries", *J. Electroanal. Chem.* 740 82 – 87 (2015).
40. Z.J. Barton, J. Rodriguez-Lopez, "Lithium ion quantification using mercury amalgams as in situ electrochemical probes in nonaqueous media", *Anal. Chem* 86 10660 – 10667(2014).
41. E. Ventosa, E. Madej, G. Zampardi, B. Mei, P. Weide, H. Antoni, F. La Mantia, M. Muhler, W. Schuhmann, "Solid Electrolyte Interphase (SEI) at TiO₂ Electrodes in Li-Ion Batteries: defining Apparent and Effective SEI Based on Evidence from X-ray Photoemission Spectroscopy and Scanning Electrochemical Microscopy", *Acs Appl. Mater. Interfaces* 9 3123 – 3130 (2017).
42. R.T. Yan, J. Ghilane, K.C. Phuah, T.N.P. Truong, S. Adams, H. Randriamahazaka, Q. Wang, "Determining Li⁺-coupled redox targeting reaction kinetics of battery materials with scanning electrochemical microscopy", *J. Phys. Chem. Lett.* 9 491 – 496 (2018).

43. Y. Takahashi, A. Kumatani, H. Munakata, H. Inomata, K. Ito, K. Ino, H. Shiku, P.R. Unwin, Y.E. Korchev, K. Kanamura, T. Matsue, "Nanoscale visualization of redox activity at lithium-ion battery cathodes", *Nat. Commun.* 5 7 (2014).
44. T.M. McEvoy, K.J. Stevenson, "Spatially Resolved Imaging of Inhomogeneous Charge Transfer Behavior in Polymorphous Molybdenum Oxide. I. Correlation of Localized Structural, Electronic, and Chemical Properties Using Conductive Probe Atomic Force Microscopy and Raman Microprobe Spectroscopy", *Langmuir* 21 3521–3528 (2005).
45. H.Y. Song, S.K. Jeong, "Electrochemical solvent intercalation into graphite in propylene carbonate-based electrolytes: a chronopotentiometric characterization", *J. Anal. Methods Chem* 5 (2018).
46. K. Ozawa, "Lithium Ion Rechargeable Batteries: Materials, Technology, and New Applications", *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA*, (2010).
47. A.J.J. Jebaraj, D.A. Scherson, "Microparticle Electrodes and Single Particle Microbatteries: electrochemical and in Situ MicroRaman Spectroscopic Studies", *Accounts Chem. Res* 46 1192–1205 (2013).
48. G. Goubert, X. Chen, S. Jiang, R.P. Van Duyne, "In Situ Electrochemical Tip-Enhanced Raman Spectroscopy with a Chemically Modified Tip", *J. Phys. Chem. Lett.* 9 3825–3828 (2018).

●● 이지현

- ◎ 2018년 가천대학교 화공생명공학과 학사
- ◎ 2019년-현재 고려대학교 화공생명공학과 석사과정, 한국과학기술연구원 에너지저장연구단 학연협동과정

●● 공상혁

- ◎ 2019년 경북대학교 신소재공학부 전자재료공학과 학사
- ◎ 2019년-현재 고려대학교 신소재공학과 석사과정, 한국과학기술연구원 에너지저장연구단 학연 협동과정

●● 김형우

- ◎ 2015년 전북대학교 신소재공학부 전자재료공학과 학사
- ◎ 2015년-현재 고려대학교 신소재공학과 석박사통합과정, 한국과학기술연구원 에너지저장연구단 학연협동과정

●● 김형석

- ◎ 2015년 University of California, Los Angeles 재료공학과 박사
- ◎ 2016-2017년 미국 Intel Corp. PTD Engineer
- ◎ 2017년-현재 한국과학기술연구원 에너지저장연구단 선임연구원