원자현미경(AFM)을 이용한 리튬이온 이차전지 소재 분석

Analysis of Li-ion Rechargeable Battery Materials by Atomic Force Microscopy

오정연 · 엄태식 | Jeong Yeon Oh · Taeshik Earmme Department of Chemical Engineering, Hongik University, Science Hall I-413, Wausan-ro 94, Mapo-gu, Seoul 04066, Korea E-mail: earmme@hongik.ac.kr

1. 서론

이차전지는 반복적인 충전과 방전이 가능하기 때문에 장기적으로 사용 가능한 에너지 저장소자로서 환경 보호와 경제성 측면에서 뛰어난 이점이 있다. 그 중에서도 리튬이온 이차전지(lithium-ion rechargeable battery)는 무게가 가볍고 질량/부피당 에너지 밀도가 높기에 소형 휴대용 전자기기를 비롯하여 대형 전기자동차에 이르기까지 다양한 분야에서 에너지 저장장치(energy storage system, ESS)로 사용되고 있다. 일반적인 리튬이온 이차전지는 양극활물질, 음극활물질, 전해질, 분리막 소재들로 구성되어 있다. 양극활물질로는 리튬코발트산화물(LiCoO₂) 또는 리튬망간산화물(LiMn₂O₄) 등의 여러 금속산화물이 사용되며, 음극활물질로는 흑연, 비경질 탄소계, 실리콘, 리튬메탈 등이 사용되고 있다. 전해질로는 액상 전해액과 고분자 겔-전해질, 또는 산화물/황화물계의 무기물 고체전해질이 사용되기도 한다.

이차전지의 안전성과 신뢰성에 중요한 영향을 끼치는 요인은 충방전 과정에서 일어나는 다양한 현상이다. 반복적인 충방전 과정으로 인하여 전극 표면에 쉽게 나타나는 금속 덴드라이트(dendrite)는 심각한 배터리의 성능 열화 또는 안전성 문제를 야기시킬 수 있다. 이차전지 성능을 좌우하는 또 다른 중요한 요소로는 전해질과 전극 사이 SEI(solid electrolyte interphase)의 형성이 있다. SEI는 첫 충전시 음극 표면에 전해질과의 반응으로 생기는 얇은 고체막으로, 적당하고 안정한 SEI층의 형성은 장기적인 전지 성능에 도움이 되지만 SEI층이 너무 얇거나 두꺼울 경우 열화를 가져올 수 있다.

이차전지 전극 또는 전해질 소재의 계면과 표면을 쉽고 정확하게 분석할 수 있어야 소자 내부에서 발생하는 물리적 및 화학적 작용을 이해하고 성능 향상을 도모할 수 있다. 주사탐침현미경(scanning probe microscope, SPM)은 크게 원자현미경(atomic force microscope, AFM)과 주사터널링현미경(scanning tunneling microscope, STM)으로 구분될 수 있다. AFM과 STM은 3차원 표면의 원자 단위 형상을 얻을 수 있고 작동방식은 거의 같다. 다만 AFM은 반-데르발스 힘을 이용하는 반면, STM은 시료와 탐침 사이의 터널링 전류를 이용한다. 더하여 AFM은 고진공이 필요한 STM과는 다르게 일반적인 상압 대기 환경에서 특별한 시료의 전처리 없이 사용할 수 있다는 큰 장점이 있다. 또한 기체, 액체는 물론 부도체에서도 측정이 가능하여 여러 분야에 사용되고 있다. 여기에서는 AFM 작동원리 및 이를 활용한 리튬이온 이차전지 소재 분석, 그리고 향후 발전 방향에 대해 간략하게 소개하고자 한다.



2. 본론

2.1 원자현미경(AFM)의 기본원리

AFM은 1982년 Binning 등에 의해 개발되었다.¹ 그림 1에서 볼 수 있듯이 AFM 분석기기의 팁은 외팔보(cantilever) 끝에 달려있는 구조이다. 이 팁은 시료 표면을 스캔하며 지나가는데 이 때 그 사이에 원자간 힘이 작용한다. 팁과 샘플사이에 작용하는 힘은 cantilever의 휘어짐을 측정함으로써 계산된다. 시료 표면의 높이에 따라 cantilever가 휘어지게 되고 이 cantilever에 반사된 레이저의 위치도 변하게 된다. 이를 detector가 감지하여 3차원 이미지를 얻어낸다 이러한 cantilever의 수직적인 굽힘을 통해 힘-거리 곡선을 관찰할 수 있으며 이를 force spectroscopy라고 한다.²

그림 1a와 1b에 나타낸 것과 같이 AFM의 구동방식에는 접촉모드(contact mode)와 태핑모드(tapping mode)가 있다. 접촉모드는 팁이 시료 표면을 직접 지나가면서 표면의 형상 (topography)를 얻을 수 있다. 직접 접촉하기 때문에 고해상도를 얻을 수 있으나 시료와 팁의 마찰로 인해 시료의 표면에 손상이 일어날 수 있다는 단점이 있다. Tapping mode에서는 팁이 표면 위에서 10 nm와 100 nm 범위에서 진동한다. Tapping mode로는 팁과 시료 사이 상호작용으로 인한 진동 진폭 변화를 측정하여 표면 형상을 얻을 수 있다.³

2.2 Conductive AFM(C-AFM)

접촉모드는 척력을 이용하며 접촉 시 탐침이나 시료가 받는 수직 힘(F)은 다음의 후크의 법칙을 따른다.

$$F = -kx$$

여기서 k는 스프링 상수(spring constant)이고 x는 cantilever의 편향이다. 접촉모드는 단위 거리 변화에 따른 힘 변화가 커 해상도가 뛰어나다. 따라서 1~10 nN의 미세한 힘으로도 Å



그림 1. AFM의 모식도와 작동 원리; (a) contact mode, (b) tapping mode.



그림 2. Conductive AFM의 모식도와 활용 예: (a) Topography, (b) Li₂MnSiO₄/C 복합재료의 전류 이미지.⁷

단위까지 측정이 가능하다. 접촉모드는 시료를 측면에서 측정 시 시료와 팁에 손상이 갈 수 있어 연질소재인 팁을 사용해야 한다. Huang *et al*은 접촉모드를 이용해 AFM 팁으로 micro-Si 표면에 스크래치를 내면서 긁어진 SEI 층의 두께가 ~24 nm라는 것을 측정하였다.⁴

C-AFM(conductive AFM)는 탐침에 전압을 가하고, 이 전위차로 인해 팁과 시료사이에 흐르는 전류를 측정하는 기술이고 접촉모드 중 하나이다(그림 2). C-AFM은 내마모성을 가지고 표면이 전도성을 가진 팁을 사용해야 한다.⁵ 이러한 접촉을 통한 전류를 측정하는 C-AFM 기술을 이용하여 리튬이온 이차전지의 충전과정 중 Li_xCoO₂양극에서의 단결정의 anisotropic conductivity를 측정할 수 있었다.⁶ 또한 그림 2a와 2b에서 볼 수 있듯이 C-AFM을 사용해 Li₂MnSiO₄/C 복합체의 표면현상과 국소적인 전류 이미지를 얻어 복합체 내부의 interlinked high current region의 존재를 밝혀 내기도 하였다.⁷

2.3 Electrochemical Strain Microscopy(ESM)

Contact mode AFM을 기반으로 개발된 ESM(electrochemical strain microscopy)은 강유전체물질을 측정하는 PFM(piezcelectric force microscopy)과 비슷하다.⁸ ESM의 팁에 전압을 가하여 시료 표면과 화학 반응이 일어나고 시료 내부에 있던 이온이 팁 쪽으로 이동하면서 표면의 미세 변위를 일으키게 된다. ESM은 이를 측정하여 이온거동 및 전기화학특성을 파악할 수 있다. ESM을 이용하여 나노미터 크기 수준에서의 리튬이온 이차전지의 양극 및 음극의 물성에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.⁹ Balke *et al*은 탑에 1 V의 교류전압을 걸어주어 LiCoO₂ 양극의 ~20 nm 영역에서 부피변화를 측정함으로써 리튬이온의 이동현상을 관찰하였다.¹⁰ 또한 비정질 고체인 실리콘 음극의 경우 ESM을 이용하여 분석한 표면 형상은 결정립계 (grain boundary)와 같은 구조를 보여준다. 이러한 분석을



그림 3. 실리콘 음극의 (a,b) ESM 이미지 및 (c) 자기 이력 곡선.¹¹

통하여 국소적인 위치에서의 자기 이력 곡선을 그릴 수 있다 (그림 3).¹¹ 한편 ESM은 NSOM(near field scanning optical microscopy)과 함께 사용하면 국소적인 화학적 민감성으로 팁과 표면 사이의 전기화학적 반응을 분석할 수 있다. 또한 synchrotron X-ray micro-diffraction이나 micro-fluorescence 기술과 함께 이용하면 상 구성, 결정방향, micron크기 수준의 화학적인 변화도 관찰할 수 있다.¹²

2.4 Electro Chemical AFM(EC-AFM)

EC-AFM(electro chemical AFM)은 그림 4에서 보이듯이 기준 전극(reference electrode), 작동 전극(working electrode), 상대전극(counter electrode)으로 이루어진 삼전극 시스템을 이용하여 표면의 변화와 전기화학 특성을 측정 분석한다. EC-AFM은 in-situ, operando 기술을 이용하여 리튬이온 이차전지에서 리튬이온의 intercalation/deintercalation, SEI (solid electrolyte interphase)나 CEI(cathode electrolyte interphase)의 형성, 활물질의 부피팽창/축소, 덴드라이트 형성, 전기전도성 변화 등을 확인할 수 있다.⁵ EC-AFM을 이용하여 배터리 성능에서 중요한 역할을 하는 SEI 층의 형성 및 변화과정을 확인할 수 있다. SEI는 분리막과 비슷한 역할을 하여 내부 단락의 위험성을 낮춰주고 전해질의 추가 분해반응을 막아준다. 하지만 과도한 SEI 층은 리튬이온에 대한 저항이



그림 4. EC-AFM의 모식도.

커져 배터리 수명이 저하된다. 따라서 SEI층의 화학적 및 물리적 특성을 파악하는 것은 중요하다. 그림 5에서 보이듯이 HOPG(highly oriented pyrolytic graphite)는 전압이 1.35 V 부터 SEI가 생겨나기 시작해서 전압이 내려가면서 크기가 커진다. 이는 cyclic voltammetry(CV) 그래프와 비교하여 SEI의 형성을 명확하게 이해할 수 있다.¹³

2.5 Peak Force Tapping(PFT) AFM

Peak force tapping mode(PFT mode)는 앞서 설명한



그림 5. HOPG의 CV 그래프와 EC-AFM 이미지.¹³



그림 6. PFT mode를 이용하여 얻은 힘-시간 그래프.¹⁶

tapping mode와 비슷하지만 보다 낮은 힘으로 작동되어 측정 시 샘플의 손상을 줄여주며 샘플의 넓은 범위의 화학적이고 물리적인 성질을 관찰할 수 있다. PFT mode는 배경 제거 알고리즘(background subtraction algorithm)으로 거친 샘플의 표면 때문에 발생하는 기생신호의 효과를 지울 수 있다.¹⁴ 또한 PFT mode는 동기화 알고리즘(synchronization algorithm)을 이용해 팁과 샘플사이에 상호작용이 있는 곳과 없는 곳을 효과적으로 분리해주어 높은 스캔 속도를 가진다.¹⁵ Ryder *et al.*은 PFT mode를 이용하여 리튬이온 이차전지의 양극 표면을 분석한 바 있다. 그림 6에서 나타났듯이 설정한 힘까지 probe가 샘플에 접촉하면서 이미지의 모든 픽셀에서 힘-시간 그래프가 생성되었고 approach/retract force curve와 Young's modulus로부터 양극 소재의 기계적 특성을 밝혀냈다.¹⁶

PFT mode는 신뢰성 문제와 다른 기기와의 적용성이 어려워 고대역폭을 갖는 피드백 루프 probe와 첨단 제어 방식의 도입이 필요하다. 또한 PFT는 매초마다 수천개의 힘 곡선을 자동으로 기록할 수 있지만 불확실한 probe의 모양 및 교정에 의해 왜곡될 수 있어 확실한 모형과 내마모성이 큰 probe의 사용과 자동 파라미터 보정이 필요하다.¹⁵

3. 결론

본 글에서는 원자현미경(AFM)의 기본원리와 다양한 측정 모드를 이용하여 리튬이온 이차전지를 분석한 사례를 소개하였다. AFM은 미세 탐침으로 나노 크기 수준의 관찰이 가능하며 STM과 달리 일반대기 조건 액체 속 시료, 부도체에서 측정이 가능하다는 장점을 가지고 있다. 최근 전세계적으로 리튬이온 이차전지에 대한 관심이 높아지면서 전지의 수명에 영향을 끼치는 덴드라이트의 형성, SEI층에 대한 연구의 중요성은 점점 커지고 있다. 따라서 AFM을 이용한 분석을 통해 이차전지 소재의 계면/표면을 완전히 이해함으로써 더 좋은 성능의 전지의 개발이 가능하다. 더하여 전고체 전지를 비롯한 차세대 이차전지 소재 개발 가속화를 위한 분석도구로도 AFM이 많은 부분 기여할 수 있을 거라 기대한다. 하지만 상대적으로 좁은 국소적 영역만 측정이 가능하고 소재 표면 아래의 심층 부위까지 완벽하게 분석하기 어렵다는 부분은 향후 다른 병행 기술의 개발을 통한 개선이 필요하다.

참고문헌

- G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 930 (1986).
- H. J. Butt, B. Cappella, and M. Kappl, *Surf. Sci. Rep.*, **59**, 1 (2005).
- P. J. De Pablo, J. Colchero, M. Luna, J. Gomez-Herrero, and A. M. Baro, *Phys. Rev. B*, **61**, 14179 (2000).
- S. Huang, L. Z. Cheong, S. Wang, D. Wang, and C. Shen, *Appl. Surf. Sci.*, 452, 67 (2018).
- Z. Zhang, S. Said, K. Smith, R. Jervis, C. A. Howard, P. R. Shearing, and D. Brett, *Adv. Ener. Mater.*, **11**, 2101518 (2021).
- H. Kang, J. Lee, T. Rodgers, J. H. Shim, and S. Lee, *J. Phys. Chem. C*, **123**, 17703 (2019).
- A. Bhaskar, M. Deepa, T. N. Rao, and U. V. Varadaraju, J. Electrochem. Soc., 159, A1954 (2012).
- K. A. Hirasawa, K. Nushioka, T. Sato, S. Yamaguchi, and S. Mori, *J. Power Sources*, 69, 97 (1997).
- A. Gruverman and A. Kholki, *Rep. Prog. Phys.*, **69**, 2443 (2005).
- N. Balke, S. Jesse, A. N. Morozovska, E. Eliseev, D. W. Chung, Y. Kim, L. Adamczyk, R. E. Garcia, and R. E. Dudney, *Nat. Nanotechnol.*, 5, 749 (2010).
- N. Balke, S. Jesse, Y. Kim, L. Adamczyk, A. Tselev, I. N. Ivanov, N. J. Dudney, and S. V. Kalinin, *Nano Lett.*, **10**, 3420 (2010).
- O. M. Barabash, R. I. Barabash, G. E. Ice, Z. Feng, and D. Gandy, *Mater. Sci. Eng. A*, **524**, 10 (2009).
- X. Deng, X. Liu, H. Yan, D. Wang, and, L. Wan, *Sci. China Chem.*, **57**, 178 (2014).
- S. A. Gazze, I. Hallin, G. Quinn, E. Dudley, G. P. Matthews, P. Rees, G. Keulen, S. H. Doerr, and L. W. Francis, *Nanoscale*, **10**, 520 (2018).
- K. Xu, W. Sun, Y. Shao, F. Wei, X. Zhang, W. Wang, and P. Li, *Nanotech. Rev.*, 7, 605 (2018).
- J. S. Terreblanche, D. L. Thompson, I. M. Aldous, J. Hartley, A. P. Abbott, and K. S. Ryder, *J. Phys. Chem. C*, **124**, 14622 (2020).