중성자소각산란을 활용한 이차전지소재 분석

Analysis of Secondary Battery Materials Using Neutron Small-Angle Scattering

허인범 · 김경준 · 진형민 | In Beom Heo · Gyeongjun Kim · Hyeong Min Jin
Department of Organic Materials Engineering, Chungnam National University,
99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Korea
E-mail: hyeongmin@cnu.ac.kr

1. 서론

이차전지는 전기자동차, 대규모 에너지 저장 시스템, 휴대용 전자기기 등 다양한 분야에서 핵심적인 요소를 담당하고 있으며, 성능과 수명, 안정성은 전극과 전해질을 구성하는 미세 구조와 밀접하게 연관되어 있다.[1] 충·방전 과정에서 발생하는 전극의 기공 구조 변화, 활성 물질의 상분리, 전해질 분해에 따른 계면층 형성 등은 모두 수 나노미터에서 수백 나노미터 범위의 구조적 변화로 나타난다.[2,3] 이러한 나노구조 변화는 전기화학적 성능 열화의 근본 원인이 되기 때문에, 이를 정량적으로 이해하고 제어하는 것이 차세대 이차전지 소재 개발의 핵심 과제로 인식되고 있다.

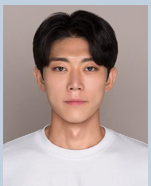
이차전지 소재의 나노구조 분석을 위해 주사전자현미경(SEM), 투과전자현미경(TEM), 소각산란 기법 등 다양한 분석 기법이 활용되고 있다. SEM이나 TEM과 같은 전자현미경 기술은 높은 공간 분해능과 직관적인 분석을 제공하지만 시편 준비가 까다롭고, 국부적인 영역을 관찰하므로 시료 전체를 대표하는 구조 정보를 얻는데 한계가 있다.[4] 또한 고진공 조건에서 측정이 이루어지므로, 실제 전지 작동 환경을 반영한 실시간(in-situ) 혹은 구동중(in-operando) 분석에는 제약이 따른다.[5] X선소각산란(SAXS)은 비교적 넓은 체적에서 통계적인 구조 정보를 제공할 수 있으나, 전자 밀도 대비에 기반한 산란 특성으로 인해 리튬이나 수소와 같은 경원소에 대한 민감도가 낮고, 제한적인 투과 깊이로 인해 두꺼운 전극이나 실제 셀 구조에 적용하는 데 어려움이 있다.[6-8]

중성자소각산란(small-angle neutron scattering, SANS)은 이러한 한계를 보완하는 수준을 넘어, 이차전지 나노구조 분석에 특히 적합한 핵심 분석기술로 자리 잡고 있다.[9,10] 중성자는 전자가 아닌 원자핵과 상호작용하므로

Author

허인범

2024 충남대학교 유기재료공학과 (학사)
2024-현재 충남대학교 신소재공학과-고분자재료전공 (석·박사통합과정)



김경준

2025 충남대학교 유기재료공학과 (학사)
2025-현재 충남대학교 신소재공학과-고분자재료전공 (석사과정)

진형민

2011 연세대학교 금속시스템공학과 (학사)
2013 한국과학기술원 신소재공학과 (석사)
2017 한국과학기술원 신소재공학과 (박사)
2018 University of Chicago/NIST-CHiMaD (Post-Doc.)
2019-2022 한국원자력연구원 중성자과학부 선임연구원
2022-현재 충남대학교 유기재료공학과 부교수

경원소에 대한 감도가 높고, 높은 투과 깊이를 바탕으로 실제 완전지에 가까운 조건에서도 비파괴적 측정이 가능하다. 이러한 특성으로 인해 SANS는 충·방전 중 전극과 전해질 내부에서 발생하는 나노구조 변화를 실시간으로 추적할 수 있는 독보적인 분석 수단을 제공한다.[11-14] 또한 벌크 체적에서 획득되는 통계적 구조 정보는 시료 전체를 대표하는 신뢰도 높은 구조 해석을 가능하게 하며, 이는 국부 분석에 의존하는 기존 기법과 뚜렷한 차별성을 갖는다.[15,16]

이러한 이유로 이차전지 분야에서 SANS를 활용한 연구는 구조-성능 상관관계를 규명하는 핵심 접근법으로 주목받고 있다. 따라서 본 지상강좌에서는 SANS의 기본 원리와 특징을 소개하고, 이차전지 소재 분석에 적용된 대표적인 연구 사례를 통해 SANS가 제공하는 구조적 통찰과 그 활용 가능성을 살펴보고자 한다.

2. 본론

2.1 중성자소각산란의 기본 원리와 특징

SANS는 파장이 수 옹스트롬에 해당하는 중성자를 시료에 조사하고, 작은각(small-angle) 영역에서 발생하는 탄성 산란 패턴을 분석하여 나노구조 정보를 얻는 기법이다. 소각산란 분석에서는 산란각 Θ 대신 시료의 구조적 길이 스케일을 직접적으로 반영하는 보편적 물리량인 산란 벡터 q를 사용하며, q는 중성자 파장 λ와 산란각 Θ로부터 다음과 같이 정의된다.

$$q = (4\pi/\lambda)\sin(\Theta/2)$$

이때 q의 범위는 실험 조건(*e.g.* 시료와 검출기 사이거리, 중성자 파장)에 따라 조절 가능하며, 일반적으로 약 1 nm에서 수백 nm에 이르는 구조를 연속적으로 분석할 수 있다. 따라서 SANS는 나노크기의 전극 내 기공, 입자석출, 입자 집합-구조 상분리 도메인과 같은 구조 분석에 특히 적합하다. 중성자 산란의 가장 중요한 특징은 산란 강도가 전자 밀도가 아닌 원자핵의 산란 길이(scattering length)에 의해 결정된다는 점이다. 산란 길이는 원자 번호에 따라 단조롭게 증가하지 않으며, 동일한 원소라도 동위원소에 따라 크게 달라질 수 있다.[17] 대표적으로 수소와 중수소는 산란 길이가 크게 다르기 때문에, 동위원소 치환을 통한 대비 조절(contrast variation)이 가능하다. 이 방법을 이용하면 다성분계 이차전지 소재에서 특정 구성 요소의 구조적 기여를 선택적으로 강조하거나 제거할 수도 있다.

SANS의 특성을 타 분석 기법과 비교하면 그 장점이 보다 명확해진다. 표 1은 TEM, SAXS, SANS의 주요 특성을 비교한 것으로, 감지 가능한 길이 스케일, 원소 민감도, 침투 깊이, 시편 조건 및 측정 환경 측면에서의 차이를 요약한 것이다. 표 1에서 알 수 있듯이, SANS는 경원소에 대한 높은 민감도와 큰 침투 깊이를 동시에 제공한다는 점에서 이차전지 소재 분석에 장점을 갖는다. 특히 리튬, 수소, 탄소, 산소와 같이 이차전지의 핵심 구성 원소들이 모두 중성자에 대해 유의미한 산란 대비를 가지므로, 전극과 전해질, 계면 구조 등을 SANS를 통해서 체계적으로 분석할 수 있다.

표 1. TEM, SAXS, SANS의 나노구조 분석 특성 비교

	TEM	SAXS	SANS
조사 입자	전자선	X선	중성자선
분석 길이 스케일	Å-μm	약 1-100 nm	약 1-300 nm
산란 대비	원자 번호(Z) 의존	전자 밀도 대비	핵 산란 길이 대비 (동위원소 민감)
경원소 감도	낮음	낮음	매우 높음 (H, Li 등)
침투 깊이	~100 nm	mm 수준	mm-cm 수준
시편 조건	박막/박편 필요	비교적 자유	벌크 및 풀셀 가능
조사 손상	큼	중간	매우 적음
실시간/구동중 분석	제한적	적합	매우 적합

또한 중성자는 빔에너지가 meV 수준으로 매우 낮아 시편 손상이 거의 발생하지 않으며, 장시간 측정이나 반복 측정에도 소재 열화나 구조 변화가 유발되지 않는다. 이러한 특성은 충·방전 중 구조 변화를 실시간으로 추적하는 실시간 및 구동중 실험에 매우 유리하다.

2.2 SANS 데이터 해석과 모델링 접근법

SANS 실험에서 얻어지는 산란 데이터는 일반적으로 산란 벡터 q에 따른 산란 강도 $I(q)$의 형태의 1차원 산란 프로파일 형태로 처리하여 분석하며, 이 데이터는 시료 내부 나노구조의 물리적 정보를 포함하고 있다. 일반적으로 중성자 산란 강도는 다음과 같은 형태로 기술된다.

$$I(q) = \Phi \cdot V \cdot (\Delta\rho)^2 \cdot P(q) \cdot S(q) + B$$

여기서 Φ는 산란체의 부피 분율, V는 산란체의 체적, $\Delta\rho$는 산란체와 배경 간의 산란 길이 밀도(scattering length density, SLD)의 차이를 의미한다. $P(q)$는 개별 산란체의 형상과 크기에 의해 결정되는 형상인자(form factor)이며, $S(q)$는 산란체 간의 공간적 상관관계를 나타내는 구조인자(structure factor)이다. B는 배경 산란 항으로, 외부 기여나 비탄성 산란 성분을 포함한다.[18] 이 관계식은 SANS 데이터를 해석하는 기본적인 출발점으로서, 실험에서 얻어진 산란 곡선을 물리적 구조 파라미터와 연결하는 역할을 한다. 적절한 형상인자와

표 2. 이차전지 소재 SANS 데이터 해석을 위한 대표적 모델 요약

분석 구조	주로 사용되는 모델	주요 추출 정보	해석 시 유의점
입자/기공 크기	· Guinier · 기하학적 형상인자 (구, 실린더 등) · Two phase 모델 (Teubner-Strey model, DAB model 등)	평균 크기, 크기분포, 분율 등	형상 가정 타당성 필수, 절대 강도 보정 중요
계면 특성	· Porod 모델 · Surface fractal 모델 등	비표면적, 계면거칠기 등	절대 강도 보정 중요
표면층/계면층	· Core-shell 모델 등	셸 두께, 계면 밀도	과도한 파라미터 증가 주의
집합 구조	· Mass fractal 모델	집합체 조밀도, 프랙탈 차원	타 분석기법과의 교차 검증 필요

구조인자 모델을 선택하고 피팅(fitting)을 진행함으로써 기공의 크기와 분포, 입자 집합 구조, 계면 면적과 같은 구조적 특성을 정량적으로 도출할 수 있으며, 이는 이후에 논의될 이차전지 소재의 나노 구조 분석의 이론적 기반을 이룬다.

표 2는 이차전지 소재 SANS 분석에서 자주 사용되는 대표적인 모델과, 각 모델을 통해 얻을 수 있는 구조 정보를 요약한 것이다. 이와 같이 SANS 데이터 해석은 산란 곡선의 형태와 구조적 특징을 연결하는 모델 선택 과정이 핵심이다.

더 나아가 이차전지 소재와 같이 서로 다른 시료나 상태를 정량적으로 비교하기 위해서는 절대강도보정(absolute calibration)이 중요한 역할을 한다. 절대 보정이 이루어진 SANS 데이터에서는 산란 강도가 임의 단위(arbitrary unit)가 아닌 절대 단위(cm^{-1})로 표현되며, 이를 통해 시료 단위 부피당 기공의 부피, 계면 면적, 산란체의 수밀도와 같은 물리량을 직접적으로 산출할 수 있다. 이때 산란 강도는 시료의 단위 부피당(per unit volume) 산란으로 해석되며, 전극의 두께나 측정 조건이 달라지더라도 구조적 특성을 직접 비교할 수 있는 기준을 제공한다.

특히 충·방전 전후 또는 서로 다른 전극 설계 간의 구조적 차이를 비교할 때, 절대강도보정은 실험 조건에 따른 인위적인 강도 차이를 제거하고 구조 변화만을 정량적으로 평가할 수 있게 해준다. 더 나아가 시료의 밀도 정보를 함께 고려하면, 절대 강도로부터 단위 무게당(per unit mass) 산란을 환산할 수 있어 서로 다른 조성이나 충진율을 갖는 전극 간의 구조 비교도 가능해진다.

지금까지 살펴본 SANS 데이터 해석 개념과 모델링은 실제 이차전지 시스템 분석에서 일반적으로 그림 1과 같은 워크플로우를 거쳐 단계적 진행된다. 이차전지 시스템에 대해 SANS 측정을 수행하면, 2차원의 산란데이터가 획득되며, 1차원 데이터변환(1D reduction)과 절대강도보정을 통해 산란 강도 $I(q)$ 데이터가 획득된다. 이후 다른 구조분석 결과 등을 참고하여 최대한 적합한 모델을 산정하고 주요 피팅 변인을 고정, 선택하고 피팅을 진행함으로써 기공 구조, 입자 집합 형태, 계면 특성, 침전 반응 거동과 같은 정량적 나노구조 정보를 도출할 수 있다. 최종적으로 분석된 구조 정보와 전기화학적 특성변화 간의 상관관계를 규명함으로써 이차전지 소재 설계 및 공정 최적화에 기여하게 된다.

2.3 SANS를 활용한 이차전지소재 분석 연구

2.3.1 양극 소재의 기공 및 결함 구조 분석

리튬 이온 전지 양극 소재는 합성 과정이나 구동중에 형성되는 나노크기 기공 및 상변화에 의해 전기화학적 성능이 크게 좌우된다. SANS는 이러한 양극소재 나노구조 변화를 정량적으로 분석할 수 있어, 구조변화와 성능 간의 상관관계를 규명하는 데 활용되고 있다. 예를 들어 니켈 함량이 높은 층상

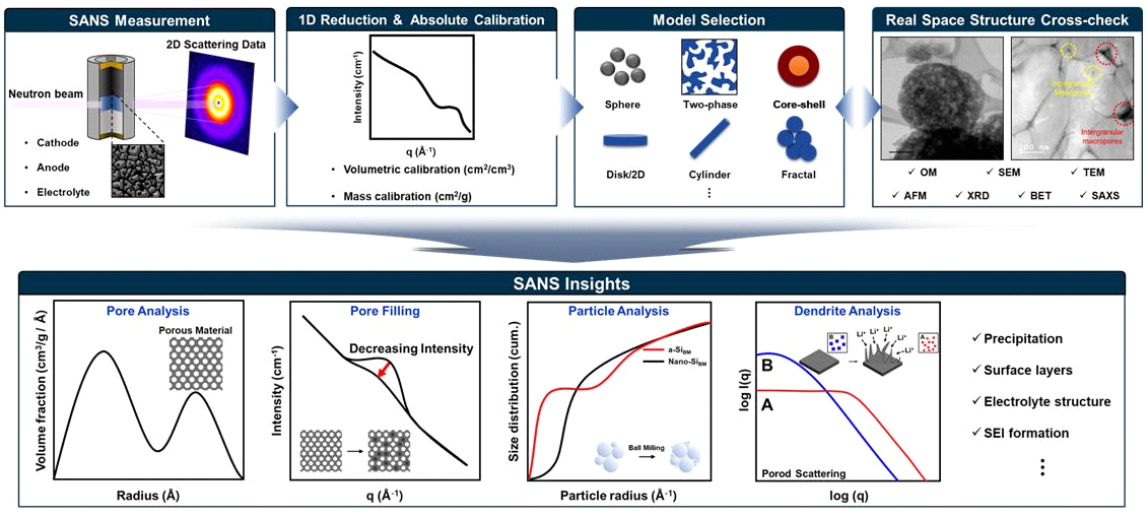


그림 1. 이차전지 소재분석을 위한 SANS 분석 workflow.

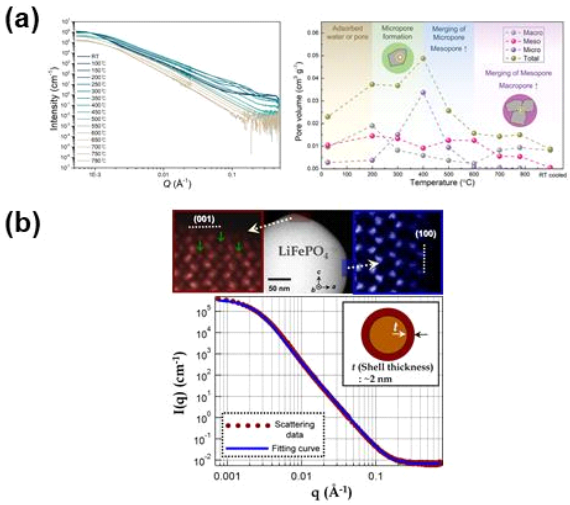


그림 2. (a) 전구체 혼합물을 25 ℃부터 780 ℃에서 소성한 시료에 대해 모델 피팅으로 계산한 기공 부피.[19] (b) $LiFePO_4$의 SANS 강도 프로파일과 서로 다른 표면을 보여주는 HAADF-STEM 이미지.[20]

산화물 양극에서 열처리 조건에 따라 나노 기공결함의 생성과 성장 거동을 추적함으로써, 기공 억제가 장기 사이클 안정성 향상에 기여함을 밝힌 연구가 보고된 바 있다(그림 2a).[19]

또한 SANS는 시료 전체를 대표하는 평균적인 벌크 구조 정보를 제공하므로, 국부 영역 관찰에 국한되는 전자현미경 분석의 한계를 효과적으로 보완한다. 실제로 $LiFePO_4$ 계열 양극재의 경우, SANS 분석을 통해 코어-셸 형태의 나노구조가 전극 전반에 걸쳐 형성되어 있음을 확인할 수 있으며, 이는 제한된 관찰 영역에 기반한 국부 분석이 아닌, 전극 전체를 대표하는 구조적 특성으로 해석될 수 있다(그림 2b).[20]

2.3.2 음극 소재의 리튬 삽입·탈리 거동

흑연 및 실리콘 기반 음극 소재에서 리튬의 삽입과 탈리는 입자 내부의 나노구조 변화를 동반한다. SANS를 이용하면 충·방전 상태에 따른 산란 강도 변화를 통해 리튬 농도 분포와 구조적 팽창 거동을 분석할 수 있다(그림 3a). 특히 코어-셸 모델과 같은 모델을 적용하여 분석하면, 리튬 삽입이 입자 표면에서 중심부로 점진적으로 진행됨을 정량적으로 해석할 수 있다(그림 3b).[21]

이외에도 실리콘 나노입자 음극재가 사이클 전후 어떠한 형태로 변화하는지를 추적하여, 실리콘 음극재의 열화 거동을 분석할 수도 있다.[22] 이러한 분석은 음극 소재의 반응 및 열화 메커니즘을 이해하는 데 중요한 정보를 제공하며, 입자 크기 설계나 표면 개질 전략 수립에도 활용될 수 있다.

2.3.3 전해질 및 계면 구조 분석

이차전지 성능과 안정성은 전극-전해질 계면에서 형성되는 고체전해질계면(SEI)의 구조와 조성에 크게 의존한다. SEI는 수 나노미터 두께의 복합층으로 이루어져 있어 기존 분석

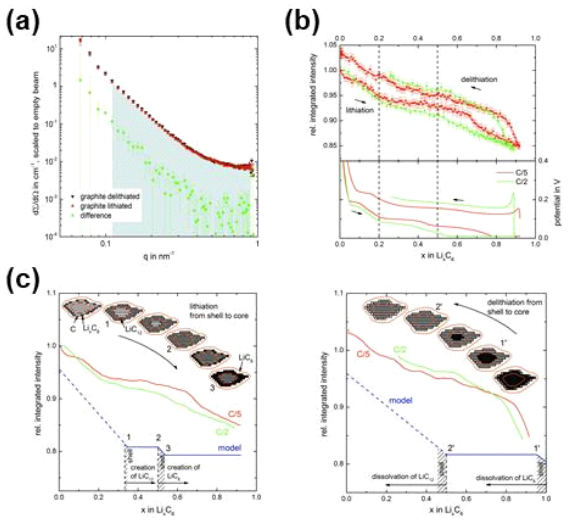


그림 3. (a) 완전 탈륨화된 흑연과 완전 리튬화된 LiC_6의 operando SANS 데이터. (b) 리튬/흑연 반쪽 전지의 integrated intensity와 셀 전위. (c) 흑연의 리튬화(왼쪽) 및 탈리튬화(오른쪽) 과정 동안의 SANS 데이터.[21]

기법으로 정량 분석이 어렵다. SANS는 중성자의 높은 침투 깊이와 대비 조절 기법을 활용하여, SEI 형성과 성장 과정을 실시간으로 관찰할 수 있는 이점을 가진다.

중수소 치환 전해질을 이용한 대비 변화 실험을 통해, SEI 내 유·무기 성분의 분포와 기공 구조를 분리하여 분석한

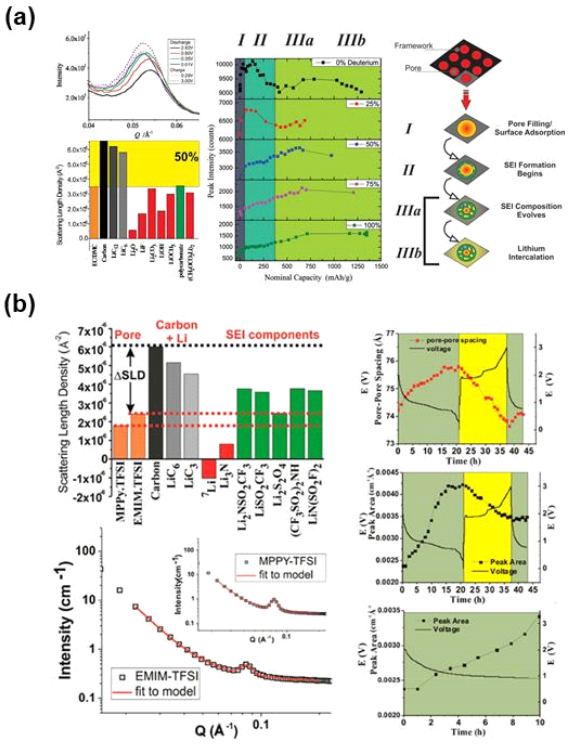


그림 4. In situ SANS 데이터, 반쪽 전지 구성 성분의 SLD와 초기 1회 충·방전 사이클의 다양한 단계를 나타낸 도식.[23] (b) 0.5 M LiTFSI/MPPY·TFSI 전해질에서 반쪽 전지에 대해 계산한 구성 성분의 SLD, 충·방전 곡선 및 in situ SANS 데이터.[24]

사례들이 보고된 바 있다. 중수소화 전해질을 활용해 충·방전 중 기공/표면 구조 변화를 부각하여 관찰하고, 이를 통해 전압 구간에 따라 SEI가 어떠한 형태와 조성으로 형성됨을 규명한 바 있다(그림 4a).[23] 이온성 액체 전해질 비교 연구에서도 전해질 종류에 따른 골격 팽창의 가역성 및 SEI 성장 거동을 SANS로 정량 분석하였으며, 전해질 조성이 전극 안정성을 좌우함을 확인한바 있다(그림 4b).[24]

SANS를 활용한 이러한 연구들은 전해질 및 계면의 치밀도와 안정성에 미치는 영향을 규명하는 데 중요한 기여를 했으며, 현재도 고안정성 전해질 설계에 중요한 기초 정보를 획득하는데 활용되고 있다.

2.3.4 리튬-황 전지 시스템

리튬-황 전지는 높은 이론 용량을 가지지만, 충·방전 과정에서 발생하는 황(S_8) 및 황화리튬(Li_2S_X, Li_2S)의 침전과 용출 거동이 전극 구조를 불균일하게 변화시키며 성능 저하를 유발하는 주요 원인으로 작용한다.[25-27] SANS는 황 반응종과 전해질, 탄소 지지체 간의 산란 대비 차이를 활용하여, 나노 크기에서 반응 종의 침전 위치와 성장 과정을 비파괴적으로 분석할 수 있다(그림 5).[28] 특히 산란대비가 조절된 전해질 조건에서 SANS 측정을 수행함으로써, 황 반응종이 탄소미세 기공 내부에서 균일하게 형성되는지, 또는 기공 외부 표면에서 선택적으로 성장하는지를 구분할 수 있음이 보고된 바 있다. 이렇듯 SANS 기반 분석은 리튬-황 전지에서 반응 종 거동과 전극 구조 간의 상관관계를 이해하고, 합리적인 전극 설계

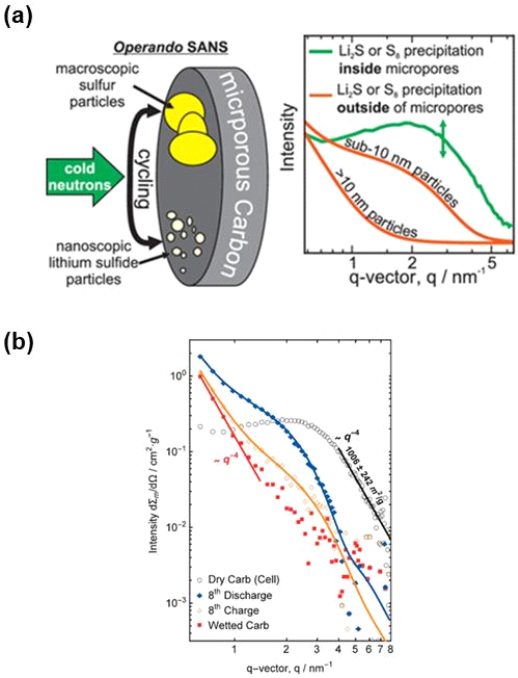


그림 5. (a) Operando SANS를 이용한 Li_2S 및 S_8 침전 분석. (b) 리튬-황 전지의 충·방전 과정에서 측정한 operando SANS 곡선.[28]

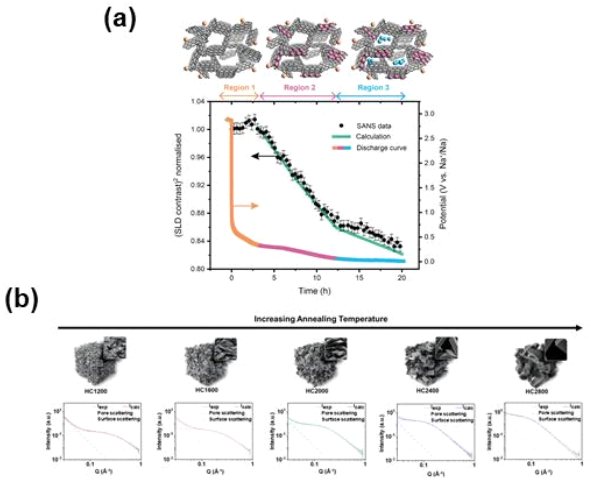


그림 6. (a) 방전 중 시간에 따른 SLD^2 변화(SANS 피팅, 검은 원)와 이론값(녹색 선) 비교 및 방전 곡선.[29] (b) 열처리 조건에 따른 시료의 SANS 곡선에 대한 모델 피팅 결과 및 Teubner-Strey 모델을 이용해 도출한 기공의 형태학적 파라미터.[30]

전략을 수립하는 데 필요한 중요한 정보를 확보하는데 활용되고 있다.

2.3.5 소듐 이온 전지 및 차세대 전지 시스템

소듐 이온 전지(SIB)는 자원 풍부성과 비용 경쟁력을 바탕으로 차세대 에너지 저장 시스템으로 주목받고 있으며 음극으로는 하드 카본이 가장 널리 활용된다. 그러나 하드 카본의 나노기공 구조와 소듐 저장 메커니즘 간 상관성이 복잡해 이온 전달 및 용량 유지 특성을 정밀하게 해석할 구조 분석이 요구된다. Operando SANS 분석을 통해 하드 카본 음극에서의 소듐 저장이 표면 흡착 및 SEI 형성, 층간 삽입, 기공 충전의 단계로 진행됨을 규명한 바 있다(그림 6a).[29] 또한 SANS를 통해 하드 카본의 열처리 조건에 따른 기공도 및 기공의 무질서도 변화를 정량분석하고, 해당 인자들이 소듐이온전지의 용량과 직접적인 상관관계를 가짐을 보고한바 있다(그림 6b).[30]

이외에도 리튬공기전지, 전고체 전지 등 다양한 차세대 전지 시스템에 SANS가 적용되고 있으며, 앞서 언급한 SANS의 여러 장점들로 인해, 그 중요성이 더욱 부각되고 있다.[31-33]

3. 결론

중성자소각산란은 경원소에 대한 높은 감도와 우수한 침투 깊이, 비파괴 특성을 바탕으로 이차전지 소재의 나노구조를 정량적으로 분석할 수 있는 강력한 도구이며, 특히 실제 전지 환경에 가까운 조건에서의 in-situ, operando 분석이 가능하다는 점에서, 구조-성능 상관관계를 이해하는 데 중요한 역할을 맡아오고 있다.

최근에는 실제 구동 조건을 정밀하게 모사할 수 있는 시료

환경 장치의 고도화와 더불어, 딥러닝 기반 데이터 해석 기법도 활발하게 연구되고 있다. 이러한 기술적 발전을 바탕으로, SANS는 향후에도 이차전지 소재 설계 및 공정 최적화를 위한 핵심 나노구조 분석 기술로서 중요한 역할을 할 것으로 기대된다.

참고문헌

1. J. P. Pender, G. Jha, D. H. Youn, J. M. Ziegler, I. Andoni, E. J. Choi, A. Heller, B. S. Dunn, P. S. Weiss, R. M. Penner, and C. B. Mullins, *ACS Nano* **14**, 1243 (2020).
2. Y. Chen, W. Wu, S. Gonzalez-Munoz, L. Forcieri, C. Wells, S. P. Jarvis, F. Wu, R. Young, A. Dey, M. Isaacs, M. Nagarathinam, R. G. Palgrave, N. Tapia-Ruiz, and O. V. Kolosov, *Nat. Commun.*, **14**, 1321 (2023).
3. Y. Gu, E.-M. You, J.-D. Lin, J.-H. Wang, S.-H. Luo, R.-Y. Zhou, C.-J. Zhang, J.-L. Yao, H.-Y. Li, G. Li, W.-W. Wang, Y. Qiao, J.-W. Yan, D.-Y. Wu, G.-K. Liu, L. Zhang, J.-F. Li, R. Xu, Z.-Q. Tian, Y. Cui, and B.-W. Mao, *Nat. Commun.*, **14**, 3536 (2023).
4. Y. Yuan, K. Amine, J. Lu, and R. Shahbazian-Yassar, *Nat. Commun.*, **8**, 15806 (2017).
5. Q. Liu, W. Brenneis, G. Nagy, M. Doucet, J. Lopez, and J. J. Richards, *J. Mater. Chem. A*, **12**, 33114 (2024).
6. T. Jousseaume, J. F. Colin, M. Chandesris, S. Lyonnard, and S. Tardif, *ACS Energy Lett.*, **8**, 3323 (2023).
7. A. P. Black, A. Sorrentino, F. Fauth, I. Yousef, L. Simonelli, C. Frontera, A. Ponrouch, D. Tonti, and M. R. Palacín, *Chem. Sci.*, **14**, 1641 (2023).
8. A. Senyshyn, M. J. Muhlbauer, O. Dolotko, M. Hofmann, and H. Ehrenberg, *Sci. Rep.*, **5**, 18380 (2015).
9. S. F. Parker, P. J. Baker, and R. McGreevy, *ACS Phys. Chem. Au*, **4**, 439 (2024).
10. G. E. Pérez, J. M. Brittain, I. McClelland, S. Hull, M. O. Jones, H. Y. Playford, S. A. Cussen, P. J. Baker, and E. M. Reynolds, *J. Mater. Chem. A*, **11**, 10493 (2023).
11. D. Atkins, E. Capria, K. Edström, T. Famprikis, A. Grimaud, Q. Jacquet, M. Johnson, A. Matic, P. Norby, H. Reichert, J.-P. Rueff, C. Villevieille, M. Wagemaker, and S. Lyonnard, *Adv. Energy Mater.*, **12**, 2102694 (2021).
12. T. K. Zakharchenko, M. V. Avdeev, A. V. Sergeev, A. V. Chertovich, O. I. Ivankov, V. I. Petrenko, Y. Shao-Horn, L. V. Yashina, and D. M. Itkis, *Nanoscale*, **11**, 6838 (2019).
13. C. J. Jafta, X.-G. Sun, G. M. Veith, G. V. Jensen, S. M. Mahurin, M. P. Paranthaman, S. Dai, and C. A. Bridges, *Energy Environ. Sci.*, **12**, 1866 (2019).
14. N. Martinez, L. Porcar, S. Escribano, F. Micoud, S. Rosini, A. Tengattini, D. Atkins, G. Gebel, S. Lyonnard, and A. Morin, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2**, 8425 (2019).
15. P.-C. Chen, R. Shevchuk, F. M. Strnad, C. Lorenz, L. Karge, R. Gilles, A. M. Stadler, J. Hennig, and J. S. Hub, *J. Chem. Theory Comput.*, **15**, 4687 (2019).
16. S. Xie, B. Zhang, Y. Mao, L. He, K. Hong, F. S. Bates, and T. P. Lodge, *Macromolecules*, **53**, 7141 (2020).
17. I. Manke, H. Markötter, C. Tötzke, N. Kardjilov, R. Grothausmann, M. Dawson, C. Hartnig, S. Haas, D. Thomas, A. Hoell, C. Genzel, and J. Banhart, *Adv. Eng. Mater.*, **13**, 712 (2011).
18. J. B. Guilbaud and A. Saiani, *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 1200 (2011).
19. S. H. Song, H. S. Kim, K. S. Kim, S. Hong, H. Jeon, J. Lim, Y. H. Jung, H. Ahn, J. D. Jang, M.-H. Kim, J. H. Seo, J.-H. Kwon, D. Kim, Y. J. Lee, Y.-S. Han, K.-Y. Park, C. Kim, S.-H. Yu, H. Park, H. M. Jin, and H. Kim, *Adv. Funct. Mater.*, **34**, 2306654 (2023).
20. S.-Y. Chung, S.-Y. Choi, T.-H. Kim, and S. Lee, *ACS Nano*, **9**, 850 (2015).
21. J. Hattendorff, S. Seidlmayer, H. A. Gasteiger, and R. Gilles, *J. Appl. Crystallogr.*, **53**, 210 (2020).
22. S. Y. Lai, K. D. Knudsen, B. T. Sejersted, A. Ulvestad, J. P. Mæhlen, and A. Y. Koposov, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2**, 3220 (2019).
23. C. A. Bridges, X.-G. Sun, J. Zhao, M. P. Paranthaman, and S. Dai, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 7701 (2012).
24. C. A. Bridges, X.-G. Sun, B. Guo, W. T. Heller, L. He, M. P. Paranthaman, and S. Dai, *ACS Energy Lett.*, **2**, 1698 (2017).
25. C.-X. Bi, M. Zhao, L.-P. Hou, Z.-X. Chen, X.-Q. Zhang, B.-Q. Li, H. Yuan, and J.-Q. Huang, *Adv. Sci.*, **9**, 2103910 (2022).
26. P. Zeng, C. Yuan, J. An, X. Yang, C. Cheng, T. Yan, G. Liu, T.-S. Chan, J. Kang, L. Zhang, and X. Sun, *Energy Storage Mater.*, **44**, 425 (2022).
27. X. Yang, X. Li, K. Adair, H. Zhang, X. Sun, *Electrochem. Energy Rev.*, **1**, 239 (2018).
28. S. Risse, E. Hark, B. Kent, M. Ballauff, *ACS Nano*, **13**, 10233 (2019).
29. E. M. Reynolds, J. Fitzpatrick, M. O. Jones, N. Tapia-Ruiz, H. Y. Playford, S. Hull, I. McClelland, P. J. Baker, S. A. Cussen, and G. E. Pérez, *J. Mater. Chem. A*, **12**, 18469 (2024).
30. H. Kim, J. C. Hyun, D.-H. Kim, J. H. Kwak, J. B. Lee, J. H. Moon, J. Choi, H.-D. Lim, S. J. Yang, H. M. Jin, D. J. Ahn, K. Kang, H.-J. Jin, H.-K. Lim, and Y. S. Yun, *Adv. Mater.*, **35**, 2209128 (2023).
31. G. Yang, R. Tao, C. J. Jafta, C. Shen, S. Zhao, L. He, I. Belharouak, and J. Nanda, *J. Phys. Chem. C*, **125**, 13146 (2021).
32. J. Yang, F. Mo, J. Hu, S. Li, L. Huang, F. Fang, D. Sun, G. Sun, F. Wang, and Y. Song, *Appl. Phys. Lett.*, **121**, 163901 (2022).
33. H. Salazar, B. F. Gon¢alves, A. Valverde, R. Gon¢alves, C. M. Costa, L. P. Cavalcanti, J. M. Porro, V. Petrenko, S. Lanceros-Mendez, and Q. Zhang, *Electrochim. Acta*, **509**, 145299 (2025).