

리튬 이온 전지용 건식 전극을 위한 PTFE 바인더 섬유화 메커니즘

Fibrillation Mechanism of PTFE Binder for Dry Electrodes in Lithium-Ion Batteries

박현수 · 김정은 · 김그린 · 이재영 · 류훈희

Hyeon-Su Park · Jeong Eun Kim · Geurin Kim · Jaeyeong Lee · Hoon-Hee Ryu

Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University,
99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Korea
E-mail: hryu@cnu.ac.kr

1. 서론

최근 드론, 휴머노이드, 도심항공교통, 우주 산업 등으로 배터리 적용 분야가 다변화되면서 고에너지 밀도 배터리에 대한 요구가 커지고 있다. 이와 더불어 배터리 산업의 경쟁력과 수익성을 높이기 위해 제조 공정의 친환경성과 효율성을 강화하려는 흐름이 확산되고 있다. 그러나 현재 상용화된 배터리 제조 공정은 여전히 환경적, 경제적 부담이 크다는 한계를 안고 있으며, 그 대표적 사례가 전극 제조 공정에서 드러난다. 현행 전극 공정은 활물질, 도전재, 바인더의 균일 혼합, N-methyl-2-pyrrolidone(NMP) 또는 탈이온수에 의한 슬러리 제조, 집전체 위 캐스팅, 건조, 및 압연 등의 여러 단계로 구성되며, 이 가운데 NMP 용매 증발 및 회수 단계가 셀 제조 전체 에너지의 절반 이상을 차지한다는 보고가 있을 만큼 비용과 환경 부담의 핵심을 이룬다.¹ 또한 NMP를 용매로 사용하는 습식 공정은 건조 과정에서 바인더 이동 현상이 동반되어 전극 상부의 바인더 과밀화와 하부의 접착력 약화를 초래하고, 결과적으로 전지 성능을 저하시킨다. 특히 에너지 밀도 극대화를 위해 활물질 함량을 높인 후막 전극 제조 시에는 바인더 이동이 더욱 심화되어 전극 내부의 균열 발생 또는 집전체로부터의 박리 문제로 이어지기도 한다.²

이러한 한계를 극복하기 위해 용매를 배제한 건식 공정이 차세대 전극 제조 기술로 주목받고 있다. 건식 공정은 유독성 유기 용매 없이 고체 분말 상태의 전극 구성 물질(활물질, 도전재, 바인더 등)을 혼합하여 전극을 제조하는 방식으로, 공정 단계의 단순화를 통해 비용과 공간 효율성을 개선하며, 무엇보다 용매 건조 단계가 없으므로 후막 전극 제조의 물리적 제약이 크게 완화된다는 점이 가장 큰 장점이다.

현재까지 보고된 건식 전극 제조 공정은 크게 6가지 유형으로 분류된다. 건식 분사 증착, 기상 증착, 용융 압출, 3차원 프린팅, 직접 가압, 그리고 고분자 섬유화이다.³ 각 공정은 고유의 강점을 보유하지만, 양산성, 전극

Author



박현수

2022
2026-현재

한국기술교육대학교
응용화학공학 (학사)
충남대학교
응용화학공학과
(석사과정)



김정은

2026
2026-현재

충남대학교
응용화학공학 (학사)
충남대학교
응용화학공학과
(석사과정)



김그린

2026
2026-현재

충남대학교
응용화학공학 (학사)
충남대학교
응용화학공학과
(석사과정)



이재영

2026
2026-현재

강원대학교
재료공학 (학사)
충남대학교
응용화학공학과
(석사과정)



류훈희

2016
2022
2023
2024
2024-현재

한양대학교 에너지공학과 (학사)
한양대학교 에너지공학과 (박사)
한양대학교 (Post-Doc.)
Lawrence Berkeley National Lab. (Post-Doc.)
충남대학교 응용화학공학과 조교수

두께 제어, 기존 라인과의 장비 호환성 측면에서 상이한 제약을 가진다. 이 가운데 고분자 섬유화 방식은 건식 공정 중 가장 실질적인 양산 잠재력을 가진 기술로, 건식 분말을 혼합하고 바인더의 사전 섬유화를 거친 후 자립형 막 성형 및 집전체와의 복합화의 절차로 진행된다.⁴ 이 방식의 핵심은 전단 응력 하에서 섬유 구조를 형성할 수 있는 고분자 바인더를 통해 활물질 입자와 도전재를 효과적으로 연결하는 데 있으며, 현 시점에서 이 요건을 가장 잘 만족시키는 소재가 바로 polytetrafluoroethylene(PTFE)이다. 이에 본 논문에서는 PTFE 바인더의 섬유화 메커니즘을 분자, 결정, 거시의 다층 관점에서 종합적으로 정리하여 차세대 바인더 연구 개발 방향을 논의하고자 한다.

2. 본론

2.1 나선형 구조와 사슬간 반발력

PTFE는 $-(CF_2-CF_2)_n-$ 의 단순한 반복 단위로 구성된 선형 폴리불화탄소지만, 그 단순한 화학식 뒤에는 다른 폴리올레핀과 본질적으로 구별되는 입체화학적 제약이 존재한다. F 원자의 반데르발스 반경은 1.47 Å로, H 원자의 1.20 Å보다 현저히 클 뿐 아니라 C-C 결합 길이 1.54 Å와 거의 동등하다는 점이 결정적이다.⁵ 이러한 F의 큰 입체 부피로 인해 PTFE 분자 사슬은 폴리에틸렌과 같은 평면 지그재그 형태로 배열될 수 없으며, 강한 비결합 입체적 반발을 완화하기 위해 자연스럽게 나선 형태로 비틀어진다(그림 1).⁶

이 나선 구조는 결정상에 따라 변화한다는 점이 특징이다. 상 II(< 19 °C)에서는 13개의 CF_2 단위가 6회전을 이루는 13/6 나선 형태를 가지며, 사슬 축 방향 반복 거리는 1.69 nm이다.⁷ 19 °C 이상의 상 IV에서는 이 구조가 15개 $-CF_2-$ 단위 7회전의 15/7 나선으로 풀리면서 반복 거리가 1.95 nm로 증가한다. 이러한 나선 변화는 단순한 결정학적 세부 사항이 아니라 섬유화 메커니즘의 결정학적 기반이 된다.

나선형 사슬은 거시 물성에도 직접적으로 기여한다. F 원자들이 사슬 표면을 둘러싸 형성하는 'F 외피'는 일반 폴리올레핀의 절반 이하의 매우 낮은 표면 에너지와 낮은 정마찰계수를 만들어낸다. 또한 F 외피는 인접 사슬 간 상호

침투를 차단하므로, 사슬이 서로 미끄러지기 쉬운 조건을 만든다.

한편 F는 모든 원소 중 가장 강한 전기음성도를 가지며, 그 결과 C-F 결합은 상당히 분극된 공유결합 특성을 갖는다. C 원자의 전자 밀도가 F쪽으로 강하게 편극되어 F 원자 표면은 부분적 음전하를 띠게 된다. 이러한 분극은 동일 사슬 내에서는 강한 결합 안정성으로 작용하지만, 인접한 두 사슬 사이에서는 양쪽 표면이 모두 음전하 영역으로 작용하므로 정전기적 반발이 발생한다.⁸ 분자 내 강한 결합과 분자 간 약한 반발 상호작용의 비대칭은 PTFE의 거시 거동에 영향을 미친다. 외부 전단력이 가해질 때 사슬 자체는 끊어지지 않으면서 사슬 간에는 쉽게 미끄러지는 이상적인 섬유화 조건이 제공되기 때문이다.^{9,10}

2.2 결정상과 상전이 거동

PTFE는 압력과 온도의 함수로 4개의 결정상을 갖는다(그림 2).^{7,11} 약 19 °C에서 일어나는 II→IV 전이는 결정학적으로 삼사정→육방정의 1차 상전이이며, 단순한 격자 부피 변화 이상의 정성적 변화를 동반한다. 상 II의 삼사정 격자는 $a \neq b \neq c$, 모든 격자각이 90°와 다른 매우 낮은 대칭성을 가지며, 사슬을 특정 위치와 특정 회전각에 동시에 구속한다. 즉 사슬은 격자 내에서 위치가 정해져 있을 뿐 아니라, 사슬 축 주변의 회전각도 고정되어 있다. 반면 19 °C 이상의 온도에서는 격자가 육방정으로 재구성되면서 사슬 축 주변에 6회 대칭이 형성되고, 동시에 사슬의 회전 자유도가 발현된다. 사슬은 격자 내에서 위치는 여전히 고정되어 있으나, 자기 축을 중심으로 자유롭게 회전할 수 있게 되는 것이다. 또한 II→IV 전이 시 나선이 13/6에서 15/7로 풀리면서 사슬 축 방향 반복 거리가 1.69 nm에서 1.95 nm로 증가한다. 이는 나선 자체가 더 가늘고 길어지는 것을 의미하며, 인접 사슬과의 패킹 밀도가 낮아지는 효과를 동반한다. 이때 분자 단위에서 항상 존재하던 F-F 반발력이 비로소 사슬 간 거리를 벌리는 방향으로 발현될 수 있게 되어 거시적 사슬 미끄러짐의 구동력으로 작용한다.^{7,12}

약 30 °C에서 일어나는 IV→I 전이는 육방정 → 유사 육방정으로 표현되지만, 명칭의 유사성에 비해 본질은 크게 다르다. 상 I의 유사 육방정은 거시적으로는 육방정 대칭을 유지하지만 사슬 수준에서 형태 무질서가 추가로 발생한 상태를 의미하며, 이는 형태 무질서 결정에 해당한다.¹³ 따라서 30 °C 이상에서의 상 I은 사슬 형태의 무질서까지 추가로 발생하여 나선 형태 자체가 유동성을 띤 상태를 의미한다.

상 IV에서는 사슬 슬립과 측면 슬립이 가능하나 라멜라 결정 자체는 거의 그대로 유지되므로 섬유 인출은 매우 제한적이다. 반면 상 I에서는 나선 형태 자체가 유동성을

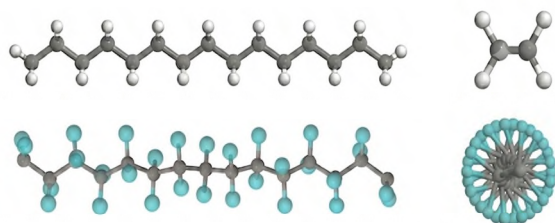


그림 1. 측면(좌) 및 사슬 축 방향(우)에서의 폴리에틸렌과 PTFE의 사슬 배열 형태 비교(검정, 흰색, 청록색은 각각 C, H, F를 나타냄).

따면서 사슬이 라멜라로부터 길게 인출될 수 있게 되며, 이로 인해 미세결정 풀림이 활성화되어 연속적 섬유 형성이 가능해진다.

실제 다수의 PTFE 기반 전식 전극 보고에서 사용된 공정 온도(예: 50 °C, 80 °C) 모두 상 I 영역에 위치한다.^{11,14} 이들은 II→IV 전이만 활용하는 경우보다 섬유 인출 효율이 본질적으로 높다. 반면 200 °C 이상의 고온은 산화 분해 위험을 동반하므로, 50-80 °C 구간이 섬유화 처리량과 열적 안정성을 동시에 만족시키는 최적 영역이 된다.

2.3 입자에서 섬유로의 거시적 변환

PTFE 분말은 균일한 구형 입자가 아니라 명확한 계층 구조를 갖는다. 일반적인 PTFE 입자는 평균 직경 약 500 μm의 편구형 형태를 가지며, 각 입자 내부는 다수의 접힌 라멜라 결정이 적층된 구조로 이루어진다.¹¹ 각 라멜라 내부에서 사슬은 두께 방향으로 여러 번 접힌 형태로 배열된다.¹²

PTFE 결정도는 일반적으로 97% 이상에 도달한다고 알려져 있다.¹¹ 이는 일반적인 열가소성 수지의 결정도와 비교하여 매우 높은 값인데, 결정도가 낮은 고분자라면 상전이는 일부 결정 영역에서만 일어나므로 거시 변형 거동에 미치는 영향이 제한적이지만, PTFE는 거의 전체가 결정 영역이므로 상전이의 효과가 직접적으로 반영된다. 산업 응용 측면에서 주목할 점은, 주요 공급사의 등급에 따라 분자량, 입자 크기, 결정도가 모두 다르며, 이는 동일한 공정 조건에서도 결과의 재현성을 저해하는 근본 원인이 된다는 것이다. Lee *et al.*은 결정도를 18.8%, 41.3%, 88.1%로 제어한 PTFE를 사용하여 황화물 기반 전고체 전지에서 결정도가 셀 성능에 직접적으로 영향을 미침을 보였으며, 고결정도 PTFE가 더 강한 기계적 물성과 활물질과의 더 밀접한 접촉을 제공함을 확인하였다.¹⁵ 이러한 결과는 결정도가 단순한 부수 변수가 아니라 전식 전극 설계의 핵심

제어 변수임을 시사한다.

전단력이 PTFE 입자에 가해질 때 일어나는 섬유화는 단일 사건이 아니라, 계층 구조의 각 층에서 순차적으로 일어나는 변화의 4단계로 정리할 수 있다.¹⁶

① 사전 섬유화(pre-fibrillation): 입자 표면에서 일부 사슬이 풀리며 원섬유 핵(fibril seed)이 형성되고, 활물질과 도전재 입자가 PTFE 표면에 균일하게 분산된다. 거시적으로는 유동성 있는 분말 응집체 상태로 나타나며, 19-30 °C (상 IV) 영역에서도 진행이 가능하다.¹⁶

② 미세 결정 풀림(microcrystalline unfolding): 라멜라 결정의 접힌 사슬이 풀려나오는 단계이다.¹⁷ 상 I의 사슬 형태 유동성이 활성화된 조건에서 효율적으로 진행되며, 이것이 50-80 °C 공정 온도의 결정학적 근거이다.

③ 섬유 형성(fiber formation): 풀려나온 사슬이 전단 방향으로 정렬되며 nm-μm 수준으로 섬유화된다.¹⁸ 이 섬유는 F 외피의 낮은 표면 에너지로 인해 안정적으로 분리 유지된다.

④ 네트워크 형성(network formation): 다수의 섬유가 서로 얹히며 자립형 막 구조를 형성한다. 이 네트워크는 활물질과 도전재 입자를 고정하면서 도전성 연결을 형성한다.¹⁸

핵심은 사전 섬유화 단계와 미세 결정 풀림 단계가 본질적으로 다른 동역학적 조건을 요구한다는 점이다. 사전 섬유화는 낮은 전단으로도 충분한 시간을 투입하면 균일 분산을 달성할 수 있으나, 미세결정 풀림은 상 I 진입과 충분한 전단 응력의 동시 인가가 필수적이다. PTFE 섬유화 거동은 등방적이지 않다. 분자 수준의 나선형 사슬 이방성이 결정 수준의 라멜라 정렬, 거시 수준의 섬유 정렬, 그리고 공정 수준의 압연 방향성으로 일관되게 전파된다. Zhang *et al.*은 PTFE/PP 복합체의 섬유화 메커니즘 연구에서 전단률이 형상 진화의 가장 중요한 변수임을 보였다.¹⁹ 동일한 총 변형량이라도 전단률이 다르면 섬유화 정도와 섬유 형상이

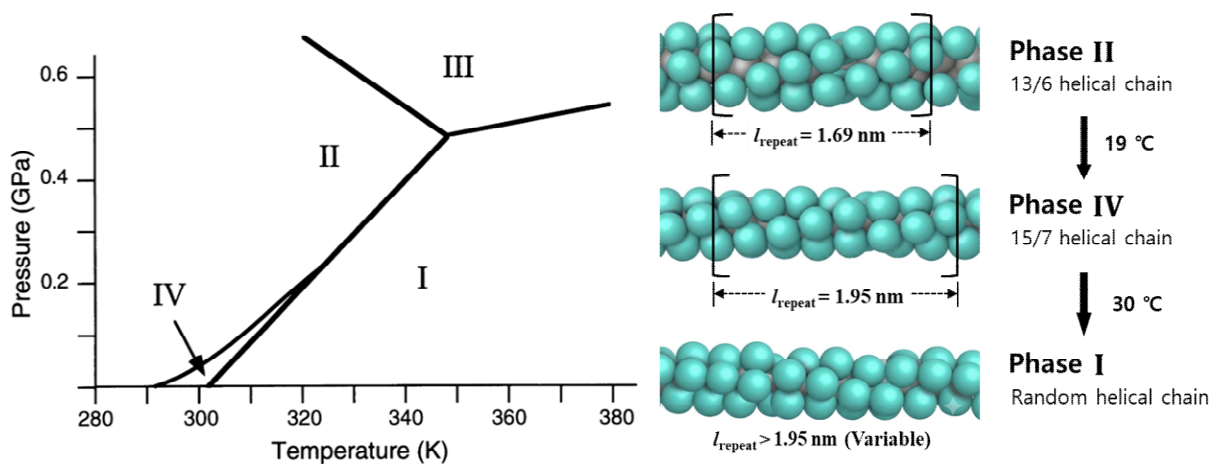


그림 2. PTFE의 압력-온도 상평형도와 결정상에 따른 나선 사슬 구조 변화 비교.

본질적으로 달라진다. 또한 PTFE의 선형 사슬은 인장 방향으로 쉽게 정렬되기 때문에 사슬 미끄러짐은 c축 방향으로 우세하게 일어난다(그림 3). 결과적으로 미끄러짐 변형은 사슬에 평행한 방향에서 나노섬유 형성에 가장 유리하다. 이는 거시 섬유 네트워크가 본질적으로 이방성 구조를 갖게 되는 분자 수준 원인이다. Liu *et al.*은 인장된 PTFE에 강한 이방성이 존재함을 보고하였으며,²⁰ Sinnott *et al.*은 동역학 시뮬레이션을 통해 미끄러짐 계면에서 PTFE 분자 구조의 배향이 마찰 마모에 미치는 영향을 원자 수준에서 검증하였다.^{21,22} 이러한 점을 고려할 때 건식 전극을 제조하는 공정에서 섬유 배향을 고려해야 하고, 동일한 방향성이 나타나는 일관성은 PTFE 섬유화 메커니즘의 강건성을 의미함과 동시에, 전극 설계 시 활물질 결합, 이온 수송, 기계적 강도를 모두 같은 축 위에서 상충 관계로 다루어야 한다는 한계도 함의한다. 이 이방성은 전극 두께 방향과 평면 방향의 임피던스 차이로 직접 발현되며, 두꺼운 전극에서 영향이 특히 커진다.

2.4 PTFE 대체 바인더

앞서 살펴본 PTFE의 메커니즘은 현 시점 건식 전극 공정의 표준 메커니즘이지만, 과불화 화합물(PFAS) 규제 강화와²³ 계면 안정성 한계 및 양산 단순화 요구 등 실무적 압력에 따라 다양한 비PTFE 대안 바인더가 활발히 탐색되고 있다. 현재 보고된 비PTFE 바인더 시스템 중 일부를 메커니즘 중심으로 정리하였다.

첫째, PTFE의 섬유 네트워크 형성을 모사하는 비PTFE 후보로 ultra-high molecular weight polyethylene(UHMWPE)이

대표적이다. UHMWPE는 매우 긴 선형 사슬의 풍부한 사슬 얽힘 덕분에, 용점(약 135 °C) 근처의 열-기계적 전단 조건에서 PTFE에 견줄 만한 섬유 네트워크와 자립막을 형성할 수 있다고 보고되었다.²⁴ 한편 같은 불소계 고분자 계열인 PVDF는 흔히 섬유화가 되지 않는다고 묘사되는데, 이는 정확히는 PTFE식 상온 고체 전단 섬유화가 불가능하다는 의미이며, 용점(약 170 °C) 이상의 열압착 조건에서는 열가소성 용착에 의한 입자 간 용착점 형성을 통해 자립막을 형성할 수 있다고 보고되었다.²⁵ 두 경우 모두 PTFE의 상온 공정과 달리 각각의 용점 근처 가열이 필수이기 때문에 양산 라인의 열용량 부담과 활물질 산화 안정성 측면에서 제약으로 작용할 수 있다.

둘째, 섬유화 메커니즘 자체를 회피하는 접근이다. Kim *et al.*은 파라필름 기반 바인더를 도입하여 낮은 유리전이온도에 힘입어 상온 저압 조건에서 활물질 결합과 집전체 부착을 동시에 달성하였으며, 600회 이상 안정적 사이클 성능과 우수한 에너지 밀도를 보고하였다.²⁶ 이는 섬유 네트워크가 아닌 점착성 매트릭스 기반의 새로운 결합 패러다임으로, 공정 단순성과 PFAS 규제 회피라는 두 장점을 동시에 제공한다. 다만 점착성 매트릭스는 PTFE의 섬유 네트워크가 제공하는 기계적 결합, 이온 수송 통로 형성 측면에서 본질적으로 열위이며, 이를 보완하기 위한 후속 설계가 요구된다.

셋째, 압력 감응 점착 메커니즘으로 탄성체 사슬의 점탄성과 표면 에너지를 의도적으로 조율하여 상온에서 캘린더링 압력만으로 강한 점착성이 발현되도록 하는 바인더가 보고되었다. Kim *et al.*은 스티렌 부타디엔 고무

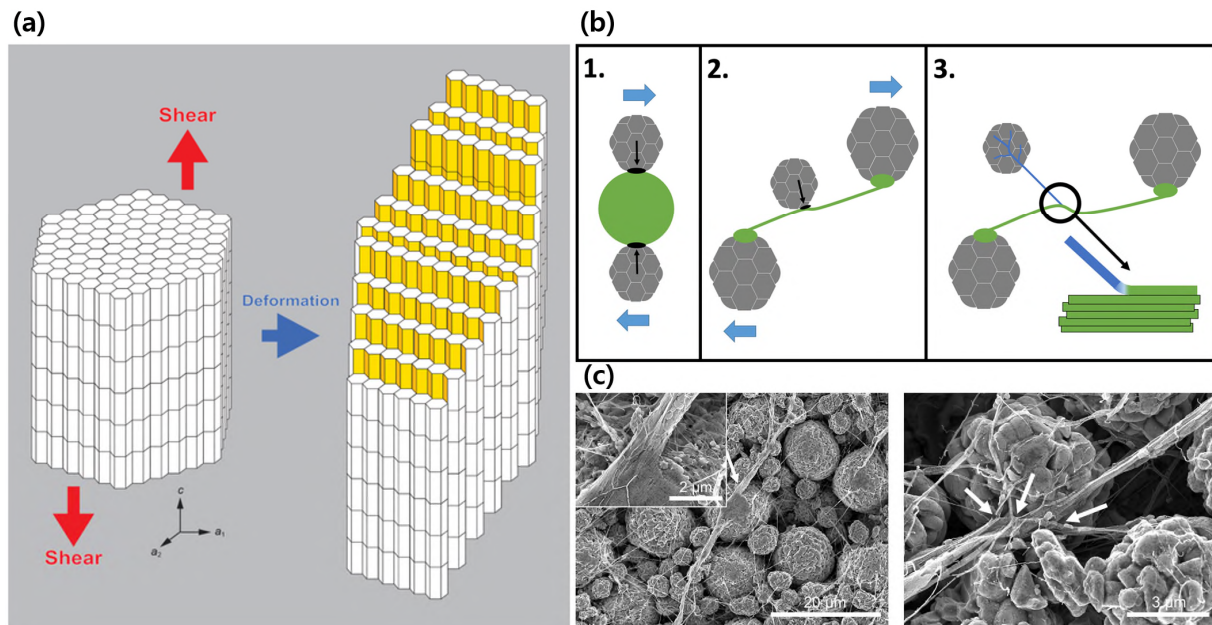


그림 3. (a) 전단력에 의한 PTFE 육방정계 결정립의 미끄러짐 및 층상 변형 모식도,¹² (b) 전단력 인가에 따른 PTFE 섬유화의 단계별 진행 과정,¹⁸ (c) 섬유화에 의해 형성된 PTFE 섬유 얽힘 구조의 SEM 이미지.¹⁸

기반 바인더를 제안하여, 상온 압력 활성화만으로 코로딩 흑연 음극에서 안정적 자립막 형성을 보고하였다.²⁷ 이러한 접근은 첫째의 UHMWPE형 섬유화에 비해 가열 단계를 원천적으로 배제하므로 활물질 산화 안정성과 공정 에너지 측면에서 유리하다. 다만 PTFE 섬유 네트워크가 제공하는 기계적 견고성과 이온 수송 경로의 구조적 일관성에는 아직 미치지 못하며, 장기 사이클 및 고전압 양극으로의 확장 검증이 추가적으로 요구된다.

3. 결론

본 논문은 PTFE 바인더의 섬유화 메커니즘을 분자, 결정, 거시의 관점에서 정리하였다. 나선형 사슬과 F 외피는 사슬 미끄러짐의 구동력을 제공하고, PTFE의 온도에 따른 상전이는 라멜라 결정으로부터의 연속 섬유 인출을 가능하게 하며, 이는 거시 층위의 사전 섬유화→미세 결정 풀림→섬유 형성→네트워크 형성의 단계적 변환과 이방성 네트워크 형성으로 발현된다. 50-80 °C 공정 구간은 이 메커니즘이 최적으로 작동하는 영역이며, PTFE 등급 간 분자량, 입자 크기, 결정도 편차는 양산 재현성을 좌우하는 핵심 변수이므로 향후 정량 사양의 표준화가 우선 과제로 다루어질 필요가 있다. 한편 PFAS 규제 강화와 차세대 전지의 코로딩 요구를 함께 고려할 때, 비PTFE 대안 메커니즘이 PTFE의 정량 표준화와 병행 발전되어야 한다. 본 특집에서 정리한 메커니즘 체계는 비PTFE 대안 바인더의 메커니즘 정합적 평가 및 비교에도 적용될 수 있으며, 이는 차세대 전식 전극 바인더 연구의 핵심 축이 될 것이다.

참고문헌

1. Y. Liu, R. Zhang, J. Wang, and Y. Wang, *iScience*, **24**, 102332 (2021).
2. N. Kumano, Y. Yamaguchi, Y. Akimoto, A. Ohshima, H. Nakamura, and M. Yamamura, *J. Power Sources*, **591**, 233883 (2024).
3. Y. Zhang, S. Lu, Z. Wang, V. Volkov, F. Lou, and Z. Yu, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **183**, 113515 (2023).
4. Y. Lu, C.-Z. Zhao, H. Yuan, J.-K. Hu, J.-Q. Huang, and Q. Zhang, *Matter*, **5**, 876 (2022).
5. A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **68**, 441 (1964).
6. C. W. Bunn and E. R. Howells, *Nature*, **174**, 549 (1954).
7. E. S. Clark and L. T. Muus, *Z. Kristallogr.*, **117**, 119 (1962).
8. J. C. F. Millett, E. N. Brown, G. T. Gray, N. K. Bourne, D. C. Wood, and G. Appleby-Thomas, *J. Dyn. Behav. Mater.*, **2**, 326 (2016).
9. E. N. Brown, P. J. Rae, D. M. Dattelbaum, B. Clausen, and D. W. Brown, *Exp. Mech.*, **48**, 119 (2008).
10. E. N. Brown, D. M. Dattelbaum, D. W. Brown, P. J. Rae, and B. Clausen, *Polymer*, **48**, 2531 (2007).
11. X. Wang, S. Chen, K. Zhang, L. Huang, H. Shen, Z. Chen, C. Rong, G. Wang, and Z. Jiang, *Materials*, **16**, 7232 (2023).
12. K. Sato, Y. Tominaga, Y. Imai, T. Yoshiyama, and Y. Aburatani, *Polym. Test.*, **113**, 107690 (2022).
13. M. D'Amore, F. Auriemma, C. De Rosa, and V. Barone, *Macromolecules*, **37**, 9473 (2004).
14. J. Kim, K. Park, M. Kim, H. Lee, J. Choi, H. B. Park, H. Kim, J. Jang, Y. H. Kim, T. Song, and U. Paik, *Adv. Energy Mater.*, **14**, 2303455 (2024).
15. D. Lee and A. Manthiram, *Small Methods*, **7**, 2201680 (2023).
16. Y. Liang, H. Long, Z. Huang, T. He, X. Chen, M. Li, H. Chen, and S. Zhang, *Adv. Funct. Mater.*, **36**, e18619 (2026).
17. A. Ranjbarzadeh-Dibazar, J. Barzin, and P. Shokrollahi, *Polymer*, **121**, 75 (2017).
18. G. A. B. Matthews, S. Wheeler, J. Ramírez-González, and P. S. Grant, *Front. Energy Res.*, **11**, 1336344 (2024).
19. A. Zhang, J. Chai, C. Yang, J. Zhao, G. Zhao, and G. Wang, *Mater. Des.*, **211**, 110157 (2021).
20. X.-X. Liu, T.-S. Li, X.-J. Liu, R.-G. Lv, and P.-H. Cong, *Wear*, **262**, 1414 (2007).
21. P. R. Barry, P. Y. Chiu, S. S. Perry, W. G. Sawyer, S. R. Phillpot, and S. B. Sinnott, *J. Phys. : Condens. Matter*, **21**, 144201 (2009).
22. I. Jang, D. L. Burris, P. L. Dickrell, P. R. Barry, C. Santos, S. S. Perry, S. R. Phillpot, S. B. Sinnott, and W. G. Sawyer, *J. Appl. Phys.*, **102**, 123509 (2007).
23. A. Rensmo, E. K. Savvidou, I. T. Cousins, X. Hu, S. Schellenberger, and J. P. Benskin, *Environ. Sci. Processes Impacts*, **25**, 1015 (2023).
24. V. Gottsmann, F. Schmidt, T. Wöhrle, S. Stojcevic, A. Trenkler, V. Fröhler, and S. Lux, *Next Mater.*, **9**, 101181 (2025).
25. B. Ludwig, Z. Zheng, W. Shou, Y. Wang, and H. Pan, *Sci. Rep.*, **6**, 23150 (2016).
26. M. K. Kim, T. Yu, S. Jang, J. Lee, H. Oh, M. Jang, H. Cha, H. Lee, J. Kang, S. M. Lee, H. Shim, K.-H. Lee, G. Song, W. Jin, T.-H. Kim, S. Choi, K.-M. Jeong, J. T. Han, J.-K. Yoo, H.-G. Jung, S. Song, M. Park, J. Seong, D. Kim, H. Choi, M. Seong, M. J. Lim, W. R. Hwang, J. Nam, S. Jo, and J. Kim, *Nat. Commun.*, **16**, 11174 (2025).
27. J. Kim, J. S. Park, J.-J. Woo, S. Choi, J. Ma, J. Kim, and S. Choi, *ACS Energy Lett.*, **10**, 2670 (2025).