

# Application News

주사형 탐침 현미경 (원자간 힘 현미경) SPM-Nanoa™

## SPM 을 이용한 전고체 리튬이온전지 충전 시 전극-전해질 계면의 표면전위 측정

Iida Eiji, Kogure Ryouga, Miyamoto Takeshi

### User Benefits

- ◆대기에 노출되지 않은 조건에서 충전한 전지를 SPM (AFM)으로 관찰·측정할 수 있습니다.
- ◆전고체 리튬이온전지의 전극-전해질 계면의 표면 형상과 표면전위 분포를 가시화할 수 있습니다.
- ◆전고체 리튬이온전지 내 활물질의 충전 상태를 가시화할 수 있습니다.

### ■ 서론

지속가능한 개발 목표 SDGs 달성을 위해 재생 가능 에너지에 대한 수요가 높아져 고성능 축전지를 통해 에너지 이용 효율을 향상시키는 것이 중요한 과제로 자리잡고 있습니다. 전고체 리튬이온전지 (All-Solid-state Lithium-ion Battery : ASSLiB)는 긴 수명, 높은 안전성, 고에너지 밀도 등 뛰어난 성능으로 인해 전기차를 중심으로 개발이 이루어지고 있으며, 보다 고출력·고성능화가 기대되고 있습니다. ASSLiB 실용화를 위한 하나의 과제가 전극-전해질에서의 표면저항 저감입니다. 계면저항이 크면 계면의 리튬이온 이동도가 나빠지고 용량과 출력이 저하되어 고속 충방전이 불가능합니다. 전지 성능 향상을 위해서는 계면 결합상태의 개선이 핵심입니다. 그러나, 계면상의 현상과 성능 열화 메커니즘이 명확하지 않아 평가 방법도 확립되어 있지 않습니다.

계면 평가방법 중 하나로 주사형 탐침 현미경 [SPM (AFM)]을 이용한 현미경 스케일 측정이 있습니다. 본 자료의 경우 충전한 ASSLiB의 음극-전해질 계면의 표면전위 (KPFM) 측정 사례를 소개합니다 1).

### ■ SPM-Nanoa 와 Glovebox

본 측정의 경우 SPM-Nanoa 와 Flow 형 Glovebox 를 이용했습니다 (그림 1). SPM 은 시료 표면을 아주 작은 탐침으로 주사하여 시료의 삼차원 형상과 국소적 물성을 고배율로 관찰·측정하는 현미경입니다. Flow 형 Glovebox 는 박스 내 Ar gas 를 지속적으로 순환 정제하여 박스 내 산소와 수분을 1 ppm 이하까지 낮추는 구조로 이루어져 있습니다. ASSLiB 는 산소와 수분 환경에서 리튬이온이 반응하여 활물질로써 열화하므로 충전과 측정을 대기에 노출되지 않는 상태에서 실시해야 합니다.



(b) SPM-Nanoa™



(a) Flow 형 Glovebox

그림 1 SPM-Nanoa™ 과 Glovebox

### ■ 측정 시료

본 측정에 사용한 전지는 산화물계 고체 전해질을 이용한 NASICON 형 ASSLiB 입니다. 전지 셀은 양극 활물질 :  $\text{LiFePO}_4$ , 음극 활물질 :  $\text{TiO}_2$ , 고체 전해질 :  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  (LAGP), 도전재 : Acetylene Black (AB) 로 이루어져 있습니다.

전지 셀은 전극 단자인 집전체를 은 페이스트로 접착시켜 전체를 에폭시 수지로 고정하고, cross section polisher 로 가공 후 별도 시료 바로 위에서 가볍게 이온 밀링 처리를 하여 표면의 오염층을 제거했습니다 (그림 2). 이후, glovebox 내에서 전지 셀을 50 시간 충전했습니다. 충전 환경은 수분 농도 10.6 ppm (이슬점  $-60^\circ\text{C}$ ), 산소 농도 0.4 ppm 입니다. NASICON 형 ASSLiB 는 비교적 대기 환경에 강하므로 수분 농도 1 ppm 이상에서도 문제없습니다. 충전한 전지 셀을 glovebox 내에 설치한 SPM-Nanoa 에 장착 후 표 1 에 기재한 관찰 조건으로 음극-전해질 계면을 측정했습니다.

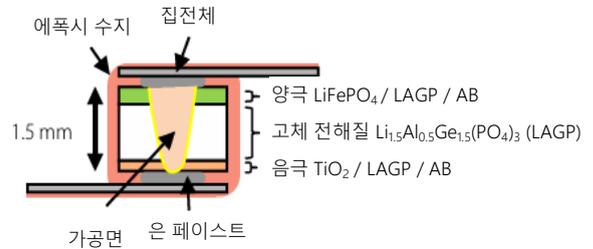


그림 2 전지 셀 모식도

표 1 관찰 조건

장치	: 주사형 탐침 현미경 SPM-Nanoa
스캐너	: 광역 스캐너 (XY : 125 $\mu\text{m}$ , Z : 7 $\mu\text{m}$ )
관찰 모드	: 표면전위 (KPFM) 모드
관찰 시야	: 30 $\mu\text{m}$ × 30 $\mu\text{m}$ (그림 3) 5 $\mu\text{m}$ × 5 $\mu\text{m}$ (그림 4)
화소수	: 256 × 256

### ■ 음극-전해질 계면의 형상 관찰

음극-전해질 계면의 표면 형상을 관찰했습니다. 하얀색 화살표 부분처럼 계면의 공극을 확인할 수 있습니다 (그림 3). 공극은 계면의 리튬이온 이동을 방해하므로 계면 저항의 원인이 됩니다.

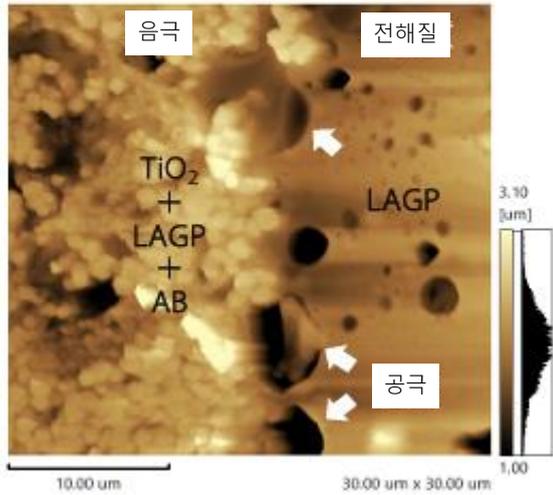


그림 3 전극-전해질 계면의 표면 형상 이미지

### 음극 활물질의 충전상태 평가

음극상 세 점 (a) 집전체 쪽 (b) 중심부, (c) 고체 전해질 쪽에서 표면 형상 관찰과 KPFM 을 측정했습니다. 그림 4 는 측정 부위를 나타낸 광학 현미경 이미지와 측정 결과입니다. 표면 형상 이미지에 착목하면 (a)의 경우 AB (입자 직경 : 수 100 nm)와 TiO<sub>2</sub> 입자 (입자 직경 : 약 1 μm)가 확인되며, (b)의 경우 시야 전체에서 TiO<sub>2</sub> 입자가 확인되고 (c)의 경우 LAGP 와 TiO<sub>2</sub> 입자가 확인됩니다. 각 KPFM 이미지 중 TiO<sub>2</sub> 입자의 전위에 착목하면 ○ : 평균 0.48 V, △ : 평균 0.57 V, X : 평균 0.67 V 로 나뉩니다.

충전 시 리튬이온 (Li<sup>+</sup>)은 LAGP 를 경유하여 양극에서 음극으로 이동하고, 전자 (e<sup>-</sup>)는 집전체에서 AB 를 경유하여 음극 내부로 이동합니다 (그림 5). 이때 TiO<sub>2</sub>는 Li<sup>+</sup> 및 e<sup>-</sup>와 반응하여 Li<sub>x</sub>TiO<sub>2</sub>로 바뀝니다. KPFM 이미지의 경우 전위 값이 낮을수록 전자량이 많지므로 전위가 낮은 입자일수록 충전이 진행된다는 것을 보여줍니다. 이를 고려하면 그림 4 에서 ○로 표시한 TiO<sub>2</sub> 입자는 충전이 진행되었지만, △와 X로 표시한 TiO<sub>2</sub> 입자는 충전이 진행되지 않은 것으로 판단됩니다. 관찰부위 (a), (b), (c)를 비교하면 음극 중심부에 해당하는 (b)에서 충전이 진행되는 경향이 있습니다.

따라서, 음극 중심부 (b)의 경우 집전체 쪽과 전해질 쪽에서 전달되는 e<sup>-</sup>와 Li<sup>+</sup>가 적당량 존재하는 것으로 생각됩니다. 다시 말해 (a) 집전체 쪽은 Li<sup>+</sup>가 부족하고 (c) 전해질 쪽은 e<sup>-</sup>가 부족하므로 충전이 그다지 진행되지 않은 것으로 생각됩니다. 이 결과는 본 시료의 경우 음극 내 e<sup>-</sup>와 Li<sup>+</sup> 전도 패스가 충분하지 않았을 가능성을 시사합니다.

이처럼 KPFM 측정으로부터 음극 활물질의 충전상태를 파악하여 충방전에 기여하는 활물질과 그렇지 못한 활물질을 구별할 수 있습니다.

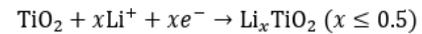
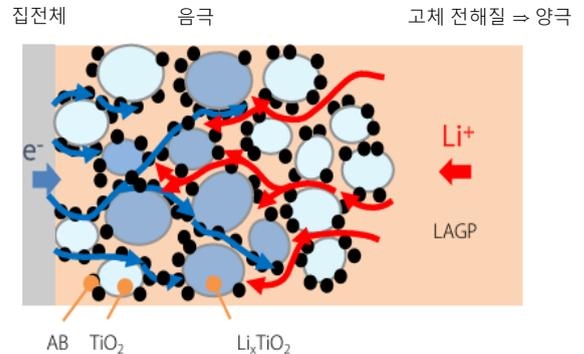


그림 5 충전 시 Li 이온과 전자의 전도 모델

### 요약

충전한 ASSLiB의 음극-전해질 계면의 경우, 대기에 노출되지 않은 조건에서 계면 공극을 확인하여 음극 활물질의 충전상태를 평가할 수 있습니다. 본 측정은 ASSLiB의 계면 저항이라는 과제 해결을 위한 계면 반응기구 해명에 기여할 것으로 기대됩니다.

#### <감사의 말>

본 자료 작성 시 시료 제공 및 평가에 있어 지도를 해 주신 나가사키대학 대학원 공학연구과 Yamada Hirotoishi 준교수, SAKAI CHEMICAL INDUSTRY CO.측에 감사의 말씀 전합니다.

#### <참고문헌>

1) E.lida, T.Miyamoto, A.Kogure, H.Mukohara, N.Morimoto, R.Yamasaki, H.Yamada, SPM/AFM Evaluation of Interface of All-Solid-State Lithium Ion Batteries., IVC-22, Sep 13, 2022; Sapporo,

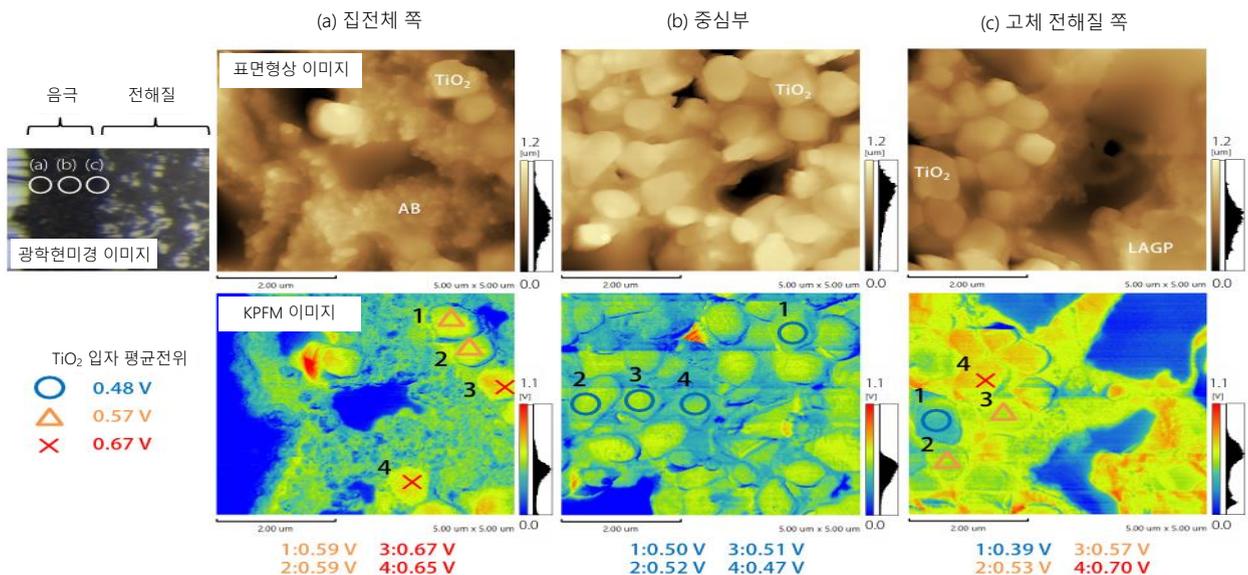


그림 4 음극 활물질의 충전상태 평가

SPM-Nanoa 는 일본 및 그 외 국가의 (주) 시마즈 제작소 또는 관련 회사  
상표입니다.

연구용으로만 사용하세요. 진단과정에 사용하지 마세요.

본 문서는 해당 국가에서 사용할 수 없는 내용이 포함되어 있을 수 있습니다. 확인이 필요하실 경우 시마즈 사이언티픽 코리아로 문의 바랍니다. 본 문서에 사용된 회사 이름, 제품/서비스 이름 및 로고는 상표기호 "TM" 또는 "®"와 함께 사용되는지 여부와 관계없이 Shimadzu Corporation, 자회사 또는 계열사의 상표 및 상표 이름입니다. 제 3자의 상표 및 상표명은 기호 "TM" 또는 "®"와 함께 사용되는지 여부와 관계없이 기업 또는 그 제품/서비스를 참조하기 위해 본 문서에 사용될 수 있습니다. 본 문서의 내용은 어떠한 종류의 보증 없이 "있는 그대로" 제공되며, 제품의 외관 및 사양은 성능 개량을 위해 예고 없이 변경될 수 있습니다. 사진에 포함된 PC 또는 프린터는 별도 구매 제품입니다. 시마즈, 시마즈 사이언티픽 코리아는 본 문서의 사용과 관련하여 직접 또는 간접적으로 어떠한 손상에 대한 책임을 지지 않습니다.