

AFM을 이용한 에너지소재의 전기화학 특성 연구

글 _ 권오웅, 김윤석
성균관대학교 신소재공학부

1. 서론

전기화학(Electrochemistry)이란 전기적 현상이 수반되는 화학 현상을 의미한다. 일상생활에서 쉽게 관찰이 가능한 금속의 부식 현상을 비롯하여서, 전기도금, 제련, 센서, 배터리와 저장장치 등의 다양한 분야에서 전기화학 현상이 관찰 및 활용됨에 따라서, 전기화학 특성 관찰에 대한 연구가 지속적으로 이뤄지고 있다.¹⁻⁵⁾ 특히나 최근에는 리튬이온 배터리^{1,2)} 및 연료 전지³⁾ 등의 다양한 소재 응용에 대한 연구가 활발히 이뤄지고 있으며, 그에 따라 나노 구조체 및 박막 등의 다양한 형태의 나노 크기 에너지소재에 대한 분석 방법의 중요성 역시 대두되고 있다.^{6,7)}

이러한 에너지소재에서의 전기화학 현상을 분석하기 위해서, 기존 분석 방법의 경우는 작게는 수십에서 수백 마이크로미터(μm) 크기의 상부 전극을 통한 전기적 측정 방법이 주로 이용되었으며, 이를 통해서 대상 시편의 거시적인 전기화학 특성을 판단하게 된다. 그러나 입계를 포함한 결함 혹은 제2상 등이 존재하여 시편이 균일하지 않은 상황에서는, 기존의 거시적인 측정 방법으로는 시편의 전체적인 평균 정보만을 분석할 수 있으며, 특정 위치에서의 국부적인 전기화학 특성 분석은 현실적으로 불가능하게 된다. 따라서 국부적인 영역에 대한 전기화학 분석 도구 및 그 방법에 대한 고찰은 필수적이라고 말할 수 있다.

국부적인 영역 측정을 위한 대표적인 도구로는 atomic

force microscopy(AFM)를 예로 들 수 있다. AFM을 이용할 경우, 수 나노에서 수십 마이크로미터 크기의 물질의 다양한 특성 분석이 가능하다. 예를 들어서, 표면 형상이나 표면의 마찰력과 같은 시편의 기계적 특성에 대한 정보를 측정할 수 있을 뿐만 아니라, 표면 포텐셜과 같은 시편 표면 전하의 상태 등의 전기적인 특성 또한 측정할 수 있다. 뿐만 아니라, 최근 들어서는 전기화학 반응 및 이온의 거동에 대한 실시간적 분석이 가능한 다양한 방법이 제시되고 있다.^{8,9)} 이와 같은 다양한 전기화학 측정 방법 중, 대표적인 AFM 측정 기술로는 electrochemical strain microscopy(ESM)와 전압-전류 곡선이 있으며, 이를 통해 시편의 이온 거동 혹은 전기화학 반응을 수 피코미터(pm)의 수직 분해능과 수 나노미터(nm) 수준의 공간 분해능으로 분석이 가능하게 되었다. 본 지면을 통해 AFM 측정 기술인 ESM 및 전압-전류 곡선 등을 이용한 에너지 소재의 전기화학 특성을 연구하는 방법에 대해서 논하려고 한다.

2. 본론

2.1 ESM의 원리

에너지소재의 시편 표면에 충분한 전압을 인가할 경우, [Fig. 1]과 같이 산화물 내부에 존재하는 산소 공공 혹은 금속 이온이 전압이 인가되는 AFM tip쪽으로 이동할 수 있게 되며, 국부적인 이온 농도의 변화는 전기화학응력(electrochemical strain)을 통해 표면의 미세 변위를 일

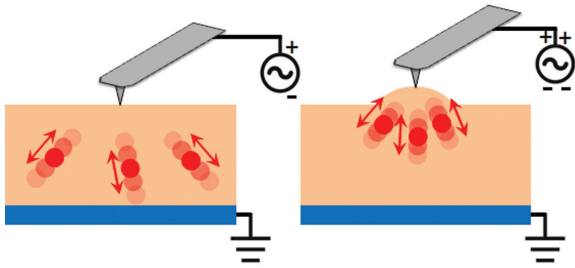


Fig. 1. AFM tip으로의 전압인가에 따른 전하의 이동 모식도

크게 된다. 전압 인가 환경에 따라서, 단순히 이온 이동뿐만 아니라, 시편 표면에 산화/환원 반응을 일으킬 수 있기도 한다¹⁰⁻¹³). 그런데 전압인가에 따른 시편 표면의 부피변화의 크기는 매우 작기 때문에, topography 등의 단순한 표면 형상 관찰을 통해서서는 측정이 어려운 경우도 생기게 된다.

이와 같이 이온 거동 및 전기화학 반응에 따른 시편 표면의 미세 표면 변위를 측정하기 위해 제안된 AFM 기술이 ESM이다. ESM은 [Fig. 2 (a)]의 ESM 구동 모식도와 같이 동작하여, 시편에 인가하는 교류 전압에 따른 시편의 미세 변위를 측정하게 된다. 시편의 미세 변위를 확인하기 위하여 lock-in amp.의 교류 전압을 전도성 AFM tip을 통하여 시편에 인가하게 되며, 이 때 교류 전압이 인가되는 AFM tip 사이즈가 수 나노미터 크기에 해당하므로, 이에 상응하는 국소 면적에 시편의 미세 변위를 유도할 수 있게 된다. 국부적 부피변화에 따른 수직방향의 미세 변위는 AFM tip의 움직임을 통하여 읽혀지게 되며,

이러한 AFM tip의 움직임을 분석하여 실제 시편의 이온 거동 및 전기화학 특성을 관찰 할 수 있게 된다.

일반적으로 미세 변위의 신호를 측정하기 위해서는 Lock-in amp.를 이용하여[Fig. 2(b)]의 위쪽 그림과 같이 단일 주파수의 교류 전압을 인가하여 그 측정을 하게 된다. 단일 주파수를 이용할 경우, 미세 변위의 크기가 작을 경우 신호대 잡음비(signal to noise ratio)가 작아서 정확한 분석이 어려운 경우도 빈번히 발생하게 된다. 이러한 단일 주파수 측정의 단점을 보완하고자, 최근 단일 주파수가 아닌, Fig. 2(b)의 아래쪽 그림과 같이 일정 주파수 영역대 전체를 인가해주는 band excitation(BE) 방법이 새롭게 제안되었다.¹⁴ BE 파형을 이용하여 신호를 측정할 경우, lock-in 기술과 달리 특정 인가 주파수 영역대 전체에 대해서 교류 전압을 인가하고, 그에 따른 신호를 확인 할 수 있다. 이 때, 접촉 공진 주파수(contact resonance frequency, ω_0)를 포함한 영역대에서 전압을 인가할 경우, 공진주파수 영역대에서 ESM 측정을 진행할 수 있으므로, 일반적인 단일 주파수 측정 방식에 비해서 수십~수백 배 증폭된 신호를 얻을 수 있으며, 이에 따라서 보다 월등히 향상된 신호대 잡음비를 얻을 수 있게 된다.

위의 과정을 통하여 측정된 ESM 신호의 크기 확인은 시편 및 인가 전압에 대한 각 요소에 의하여 그 크기를 짐작 할 수 있는데, 이를 식으로 나타내면 다음과 같다.¹³⁾

$$\frac{u_3}{V_{ac}} = \frac{2(1+\nu)\beta\sqrt{D}}{\eta} \frac{1}{\sqrt{\omega}} \quad (1)$$

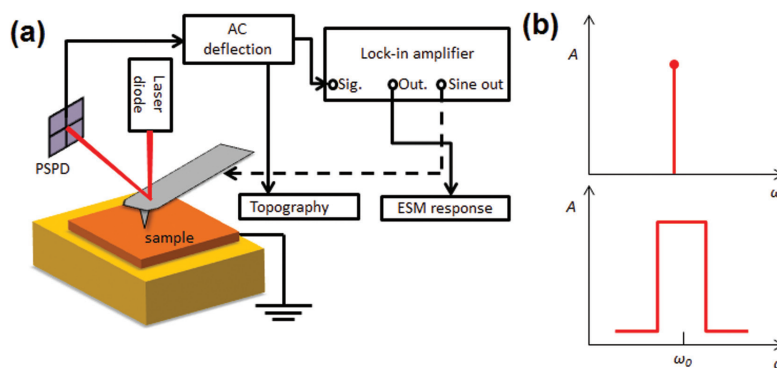


Fig. 2. (a) ESM의 기본 모식도 및 (b) 단일 주파수 및 band excitation에서의 주파수 스펙트럼

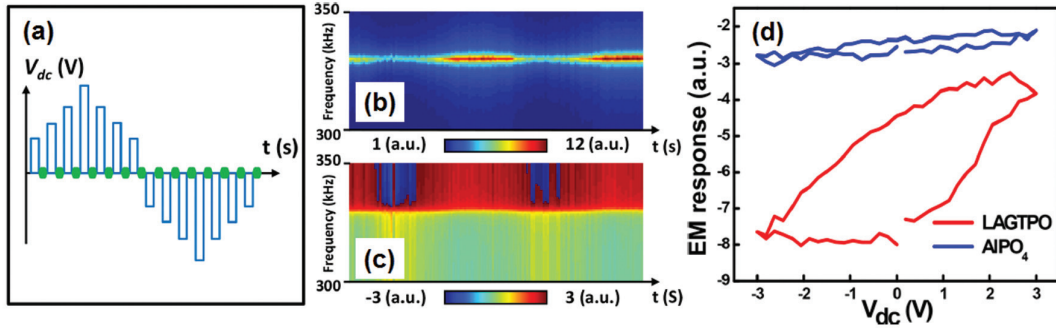


Fig. 3. (a) ESM 측정을 위한 인가한 전압 파형, (b) 진폭 및 (c) 위상 스펙트럼 및 (d) 측정된 이력 곡선. Reproduced with permission from [D. Seol, H. Seo, S. Jesse and Y. Kim, J. Appl. Phys. 118 (2015) 072014. Copyright 2015, AIP Publishing LLC].²⁾

($\pm u_s$: 시편 표면 변위, V_{ac} : 인가전압, ν : 푸아송비, D : 이온의 확산계수, η : 인가한 전기장에 대한 화학포텐셜의 선형 관계상수, ω : 인가한 교류전압의 주파수, β : 베가드 상수(Vegard coefficient))

이는 실제 변위에 대한 이온 거동 혹은 전기화학 특성의 기여분에 대한 정보를 제공한다. 즉, 이온 이동에 따른 변위는 전압의 주파수 증가에 따라 감소하며, 시편의 확산계수에 따라 변한다는 것을 알 수 있다. 따라서 이온의 종류 혹은 산화 상태나 물분율의 차이로 인하여 전기화학적 신호의 크기가 다르게 나타난다는 것을 알아낼 수 있다.

2.2 리튬 이온 전도체에서의 ESM 측정

기존의 리튬 이온 배터리 응용 연구에서는 리튬 이온 주입 및 추출 등의 효율 위주의 연구가 진행되고 있었으나, 보다 높은 효율 혹은 안정성 확보를 위해 재료의 국부적 반응에 대한 확인의 중요성이 최근 대두되고 있으며 그에 따라 양/음극 재료에서의 나노크기의 반응성에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.^{1,2,15)} 따라서 에너지소재의 전기화학 특성 측정에 대한 모델 시편으로 $\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Ge}_y\text{Ti}_{2-x-y}\text{P}_3\text{O}_{12}$ (LAGTPO)의 리튬 이온상과 AlPO_4 의 압전상으로 구성된 리튬 이온 전도체를 선정하여, 리튬 이온 거동을 살펴보고자 한다.

[Fig. 3(a)]는 리튬 이온 전도체에서의 리튬 이온 움직임에 대한 이력곡선(hysteresis loop) 특성을 측정하기 위해 인가한 삼각 파형 및 그에 따른 스펙트럼을 나타낸

다. [Fig. 3(b)]에서 인가전압에 따라 진폭이 점진적으로 변하는 것을 알 수 있는데, 이는 낮은 전압에서는 리튬 이온의 움직임이 거의 보이지 않다가, 임계점 이상의 전압 인가 시 리튬 이온의 움직임이 커지는 것으로 해석될 수 있다. [Fig. 3(c)]의 위상의 경우 변화하지 않는 모습을 보이는데, 이는 전압인가에 따라 전기화학응력이 변하는 방향이 일정함을 의미한다. [Fig. 3(d)]는 인가 전압에 따른 전기기계적 특성 변화를 나타내는 이력곡선으로 여기서 나타난 이력곡선의 넓이는 이온거동의 크기와 직접적인

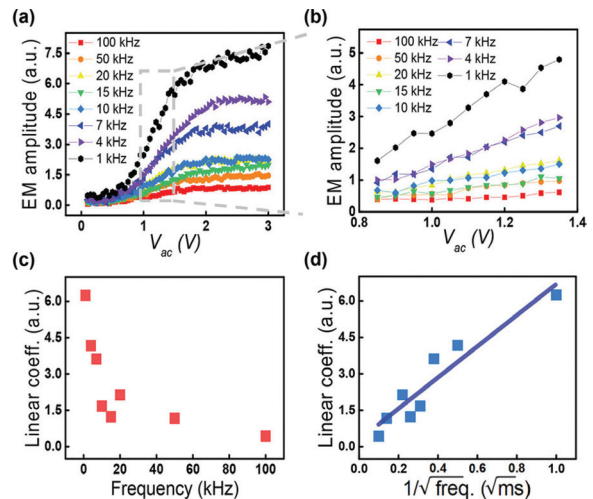


Fig. 4. (a) 주파수와 인가 교류 전압에 따른 진폭 변화 그래프 및 (b) 이에 대한 확대 그래프, (c) Fig. (b)의 주파수별 진폭 변화의 기울기 값 변화 그래프, (d) 기울기와 주파수 간의 상관관계 그래프. Reproduced with permission from [D. Seol, S. Park, O.V. Varenyk, S. Lee, H.N. Lee, A.N. Morozovska and Y. Kim, Sci. Rep. 6 (2016) 30579].¹⁵⁾

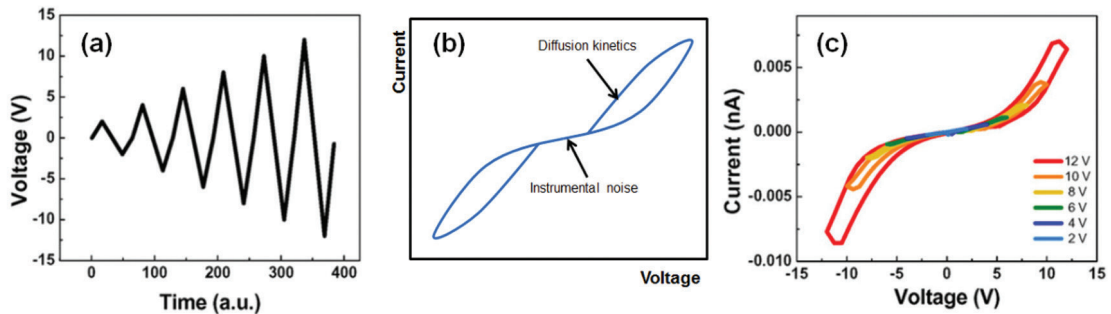


Fig. 5. (a) 이온 거동 확인을 위한 전압 인가 FORC 파형 및 (b) 이온 이동에 따른 전압-전류 곡선의 모식도, 실제 NiO 에서의 인가 파형에 따른 (c) 전압-전류 곡선 그래프. Reproduced with permission from [Y. Kim, E. Strelcov, I. R. Hwang, T. Choi, B. H. Park, S. Jesse, S. V. Kalinin, Sci. Rep. 3 (2013) 02924].⁴⁾

관련이 있다. LAGTPO는 이온 거동을 나타내는 물질이므로, 인가 전압에 따른 이온 이동으로 이력 곡선이 열리는 형태를 보이나, AlPO_4 는 압전성을 지니는 물질로 이온 및 내부 분극의 등에 의한 변화가 없기 때문에 이력곡선이 열리지 않는 형태를 보임을 알 수가 있다.

리튬 이온 전도체의 이온 이동 특성은 이력곡선뿐만 아니라 교류 전압인가에 따른 ESM 진폭 측정을 통해서도 확인이 가능하다. [Fig. 4]는 리튬 이온 전도체에서 주파수에 따른 교류전압 인가 시의 ESM 진폭 크기 분석 결과를 나타낸다. 특이한 점으로 [Fig. 4(a)]에서 반응의 크기 변화가 3단계로 나뉘는데 첫 번째로 낮은 전압에서 약하게 증가하는 지점, 급격히 증가하는 지점 그리고 포화상태 반응의 크기가 증가하지 않는 지점으로 나뉘는 것을 볼 수 있다. 낮은 전압에서는 이온의 이동이 거의 이루어지지 않기 때문에 교류전압에 따른 매우 작은 신호의 증가를 확인 할 수 있으며 특정 전압 이상에서 이온의 이동으로 인하여 커다란 변화가 나타남을 확인 가능하다. 마지막으로 이동할 수 있는 이온의 양이 한정적이기 때문에 더 이상 이동할 수 있는 이온이 존재 하지 않아 포화상태로 신호의 크기가 커지지 않음을 알 수 있다. 그리고 모든 영역에 걸쳐 인가 교류전압의 주파수에 따른 일정한 경향성이 관찰되는데 선형적으로 증가하는 가운데 부분에서 확대해서 분석하면, ESM 진폭의 증가량과 주파수가 반비례 관계임을 명확히 알 수 있으며, 이는 식 (1)을 통해서 확인이 가능하다. 즉, 이온 및 공공의 움직임의 메커니즘이 확산에 의하여 발생하는 현상이기 때문에 높은 주

파수의 교류전압의 인가는 확산이 일어날 충분한 시간을 주지 못해서 신호가 오히려 작아지는 것을 볼 수 있다. 뿐만 아니라 식 (1)을 통해 전압인가에 따른 화학포텐셜의 변화 역시 확인 가능하다.

2.3 전압-전류 곡선 측정

앞에서 ESM을 통해 이온 거동에 의한 전계 인가에 따른 시편의 전기기계적인 신호를 읽어 들여 전기화학 특성을 분석하는 방법에 대하여 살펴보았다. 시편에 인가한 전압에 의하여 이온, 공공 등의 움직이거나 전기화학 반응에 의해서 산화/환원 반응이 일어날 경우, 그에 따라 국부적인 영역에 대한 stoichiometry의 변화에 의해서 전기적 특성의 변화가 야기될 수 있다. 즉, AFM tip을 전극으로 사용하여 전압-전류 곡선을 측정하는 방법은 시편의 국소 면적에서의 전기화학 특성의 확인을 가능케 할 수 있다. 전압 인가에 따른 전압-전류 곡선 측정 방법을 실제 에너지소재에 적용하기 앞서서, 전압-전류 곡선에 대해 많이 연구된 NiO를 모델시스템으로써 사용하여 그 예를 들고자 한다.

[Fig. 5 (a)]는 전기화학 특성의 단계적 변화 관찰을 위해, 시편에 인가한 first order reversal curve(FORC) 형태의 전압 인가 파형을 나타낸다. 삼각 파형 형태의 전압을 인가했을 때, ESM 측정을 통해 나타난 특성과 마찬가지로 낮은 전압의 영역에선 이온 거동이 거의 없으므로, 전압-전류 곡선이 이력곡선의 형태를 나타내지 않게 된다. 그러나 이온 이동이 충분한 혹은 전기화학 반응이

충분한 전압을 인가했을 경우는 [Fig.5(b)]와 같이 이력 곡선 형태로 나타나게 된다. 따라서 [Fig. 5 (c)] 상에서 2 ~ 6 V 정도의 낮은 전압 영역 내에서는 전압-전류 곡선에 이력이 생기지 않고 직선과 같은 그래프가 나타난다. 그러나 8 V 이상의 전압이 인가된 후, 전류-전압 곡선에 이력이 생기는데 이는 높은 전압에 의해 환원 반응과 같은 전기화학 반응에 의해 물질의 상태가 변화했으며 화학적 상태에 대한 relaxation 과정이 느리다는 것을 의미한다. 또한 측정된 전압-전류 곡선의 경우 AFM tip과 시편 하부 전극 사이에 저항에 관한 정보를 의미하는데, 이는 결국 시편에 전압인가에 따른 화학적 상태변화에 의한 전기저항 스위칭(electroresistive switching) 현상이 일어난 것으로 파악 된다.⁵⁾

3. 맺음말

지금까지 AFM의 측정 기술들을 이용하여 에너지소재의 전기화학적 특성 연구 방법 및 이에 대한 기본적인 원리에 대하여 살펴보았다. AFM을 이용한 전기화학 특성 측정은 물질의 다양한 기계적, 전기적 특성에 대한 기초적인 제공이 가능할 뿐만 아니라, 기존 벌크 크기의 전기화학 특성 연구에서의 한계점 극복이 가능하다는 점을 확인했다. ESM 및 전압-전류 곡선 측정 등을 통해 이온 및 공공의 거동에 대한 직접적인 정보 제공이 가능하며, 산화/환원과 같은 반응에 따른 나노 크기의 물질의 기계적/전기적 특성 변화 및 메커니즘에 대한 정보 또한 제공할 수 있다는 사실을 알 수 있다. 위 기술을 통한 전기화학 특성 분석은 국가 주요기술인 나노 기술 중 나노 크기 분석 기법에 대한 발전도 도모할 수 있을 것이라 예상된다.

참고문헌

1. N. Balke, S. Jesse, A.N. Morozovska, E. Eliseev, D.W. Chung, and Y. Kim, L. Adamczyk, R.E. Garcia, N. Dudney, S.V. Kalinin, "Nanoscale mapping of ion diffusion in a lithium-ion battery cathode," *Nat. Nanotechnol.*, **5** [10] 749-54 (2010)
2. D. Seol, H. Seo, S. Jesse, and Y. Kim, "Nanoscale mapping of electromechanical response in ionic

- conductive ceramics with piezoelectric inclusions," *J. Appl. Phys.*, **118** [7] (2015)
3. S.V. Kalinin, and N. Balke, "Local Electrochemical Functionality in Energy Storage Materials and Devices by Scanning Probe Microscopies: Status and Perspectives," *Adv. Mater.*, **22** [35] 193-209 (2010)
4. Y. Kim, E. Strelcov, I.R. Hwang, T. Choi, B.H. Park, S. Jesse, and S.V. Kalinin, "Correlative Multimodal Probing of Ionically-Mediated Electromechanical Phenomena in Simple Oxides," *Sci. Rep.*, **3** (2013)
5. Y. Kim, S.J. Kelly, A. Morozovska, E.K. Rahani, E. Strelcov, E. Eliseev, S. Jesse, M.D. Biegalski, N. Balke, N. Benedek, D. Strukov, J. Aarts, I. Hwang, S. Oh, J.S. Choi, T. Choi, B.H. Park, V.B. Shenoy, P. Maksymovych, and S.V. Kalinin, "Mechanical Control of Electroresistive Switching," *Nano Lett.*, **13** [9] 4068-74 (2013)
6. D. Seol, B. Kim, and Y. Kim, "Non-piezoelectric effects in piezoresponse force microscopy," *Curr. Appl. Phys.*, [accepted]
7. A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, Y.A. Genenko, I.S. Vorotiahin, M.V. Silibin, Y. Cao, Y. Kim, M.D. Glinchuk, and S.V. Kalinin, "Flexocoupling impact on size effects of piezoresponse and conductance in mixed-type ferroelectric semiconductors under applied pressure," *Phys. Rev. B*, **94** [17] (2016)
8. A. Kumar, F. Ciucci, A.N. Morozovska, S.V. Kalinin, and S. Jesse, "Measuring oxygen reduction/evolution reactions on the nanoscale," *Nat. Chem.*, **3** [9] 707-13 (2011)
9. S. Jesse, A. Kumar, T.M. Arruda, Y. Kim, S.V. Kalinin, and F. Ciucci, "Electrochemical strain microscopy: Probing ionic and electrochemical phenomena in solids at the nanometer level," *MRS Bulletin*, **37** [7] 651-58 (2012)
10. E. Strelcov, Y. Kim, S. Jesse, Y. Cao, I.N. Ivanov, I.I. Kravchenko, C.H. Wang, Y.C. Teng, L.Q. Chen, Y.H. Chu, and S.V. Kalinin, "Probing Local Ionic Dynamics in Functional Oxides at the Nanoscale," *Nano Lett.*, **13** [8] 3455-62 (2013)
11. S.V. Kalinin, Y. Kim, A. Kumar, E. Strelcov, N. Balke, T.M. Arruda, S. Jesse, D. Leonard, and A. Borisevich, "Electrochemical Strain Microscopy: Probing Electrochemical Transformations in Nanoscale Volumes," *Microscopy Today*, **20** [6] 10-15 (2012)

12. D. Seol, S. Jesse, S.J. Park, W. Lee, S.V. Kalinin, and Y. Kim, "Nanosculpting of complex oxides by massive ionic transfer," *Nanotechnology*, **27** [50] (2016)
13. A. Kumar, T.M. Arruda, Y. Kim, I.N. Ivanov, S. Jesse, C.W. Bark, N.C. Bristowe, E. Artacho, P.B. Littlewood, C.B. Eom, and S.V. Kalinin, "Probing Surface and Bulk Electrochemical Processes on the LaAlO_3 - SrTiO_3 Interface," *Acs Nano*, **6** [5] 3841-52 (2012)
14. S. Jesse, S.V. Kalinin, R. Proksch, A.P. Baddorf, and B.J. Rodriguez, "The band excitation method in scanning probe microscopy for rapid mapping of energy dissipation on the nanoscale," *Nanotechnology*, **18** [43] (2007)
15. D. Seol, S. Park, O.V. Varenyk, S. Lee, H.N. Lee, A.N. Morozovska, and Y. Kim, "Determination of ferroelectric contributions to electromechanical response by frequency dependent piezoresponse force microscopy," *Sci. Rep.*, **6** (2016)

●● 권오웅



- 2008-2014년 성균관대학교 신소재공학부 학사
- 2014-현재 성균관대학교 신소재공학과 석박통합과정

●● 김윤석



- 1998-2002년 고려대학교 재료금속공학부 학사
- 2002-2004년 한국과학기술원 신소재공학과 석사
- 2004-2007년 한국과학기술원 신소재공학과 박사
- 2007-2009년 한국과학기술원 응용과학연구소 박사후연구원
- 2008-2010년 독일 Max Planck Institute of Microstructure Physics 박사후연구원
- 2011-2012년 미국 Oak Ridge National Laboratory 박사후연구원
- 2012-2016년 성균관대학교 신소재공학부 조교수
- 2016년-현재 성균관대학교 신소재공학부 부교수