

전기화학 분야에서 활용되는 오페란도 측정법의 연구동향

한재희^{1†} · 문만기^{1†} · 배준호^{2*}

¹가천대학교 신소재공학과

²가천대학교 물리학과

(2024년 11월 6일 접수 : 2024년 11월 21일 수정 : 2024년 11월 21일 채택)

Trends in Operando Measurement Techniques for Electrochemical Research

Jae-Hee Han^{1†}, Man-Ki Moon^{1†}, and Joonho Bae^{2*}

¹Department of Materials Science and Engineering, Gachon University, Seongnam-si, Gyeonggi-do, 13120, Republic of Korea

²Department of Physics, Gachon University, Seongnam-si, Gyeonggi-do, 13120, Republic of Korea

(Received November 6, 2024 : Revised November 21, 2024 : Accepted November 21, 2024)

초 록

Operando (오페란도) 측정 기법은 전기화학 분야에서 장치 내에서 발생하는 전기화학적 반응과 물질 변화에 대한 실시간 통찰을 제공하는 필수 도구로 자리 잡았다. 본 리뷰는 배터리, 연료 전지, 전기화학 촉매 연구에 활용되는 분광법, 현미경, 회절법을 포함한 최신 Operando 분석 기법의 발전을 중점적으로 다룬다. 각 기법의 강점과 한계, 향후 발전 방향을 고찰함으로써 연구자들이 특정 전기화학 시스템에 가장 적합한 Operando 분석 기법을 선택하는 데 도움을 주고자 한다. 또한, 복합 반응에 대한 보다 포괄적인 이해를 위해 다중 Operando 기법을 통합할 가능성에 대해서도 논의한다.

Abstract : Operando measurement techniques have become indispensable tools in electrochemistry, providing real-time insights into the electrochemical processes and material transformations occurring within devices. This review focuses on recent advances in operando methodologies, including spectroscopy, microscopy, and diffraction techniques, emphasizing their applications in studying batteries, fuel cells, and electrochemical catalysts. By examining the strengths, limitations, and future directions of each method, this paper aims to guide researchers in selecting the most suitable operando technique for specific electrochemical systems. The potential for integrating multiple operando techniques for a more comprehensive understanding of complex reactions is also discussed.

Keywords : Operando, Electrochemical measurements, Battery

서 론

Operando (오페란도) 측정법¹⁻³⁾은 배터리와 같은 전

기화학적 에너지 저장 장치의 실시간 작동 중에 발생하는 물리적, 화학적 변화를 분석하는 중요한 기술이다. 이 방법은 실험 조건이 실제 작동 환경과 일치하도록 설계되어 장치의 성능과 작동 원리를 이해하는데 중요한 정보를 제공한다. 특히, 이는 *in situ* 측정법과 유사하지만, 실제 작동 중인 시스템에서 측정이

[†]These authors contributed equally.

*E-mail: baejh2k@gachon.ac.kr

이루어진다는 점에서 차별화된다. In situ 기술이 특정 조건 하에서의 변화를 분석하는 데 중점을 두는 반면, Operando 측정법은 작동 중인 장치 내부의 동적 반응을 실시간으로 모니터링함으로써 보다 실제적인 환경에서의 데이터를 수집한다는 특징을 지닌다. 이러한 차이점에 대한 명확한 이해는 두 기술을 올바르게 활용하기 위해 필수적이다.

Operando 측정법은 전기화학적 에너지 저장 장치, 특히 배터리 연구에서 다음과 같은 중요한 역할을 수행한다:

- (1) 실제 조건에서의 작동 특성 파악: 배터리는 작동 중에는 복잡한 전기화학적 반응이 발생하며, 이러한 반응을 실시간으로 이해하는 것은 매우 중요하다. Operando 측정기술은 전압, 전류, 온도, 압력 등의 작동 조건 하에서 전극 및 전해질 내의 반응을 직접 모니터링할 수 있는 강력한 도구를 제공한다.
- (2) 전극 및 전해질의 변화 관찰: 충방전 과정에서 배터리 내부의 전극 물질은 물리적·화학적 변화를 겪는다. Operando 기술을 사용하면 이러한 변화를 실시간으로 추적하여, 전극 재료의 구조적 변형이나 화학적 조성 변화를 분석할 수 있다.
- (3) 효율성 및 수명 향상: Operando 분석을 통해 수집된 데이터는 배터리 소재 및 설계 개선에 기여한다. 특히, 전기화학적 성능 저하 요인을 조기에 발견함으로써 보다 안정적이고 효율적인 에너지 저장 장치를 개발할 수 있는 기회를 제공한다.

현재까지 Operando 기술은 다양한 전기화학적 에너지 저장 장치, 예를 들어 리튬이온 배터리, 금속-공기 전지, 연료전지와 같은 기기에서 광범위하게 응용되어 왔다. 예를 들어, Operando X선 흡수 분광법(XAS)^{4,6} 및 라만 분광법⁶⁻⁹ 등의 기술은 배터리의 전극과 전해질 사이에서 발생하는 복잡한 전기화학적 반응을 실시간으로 모니터링하여 반응 메커니즘을 규명하고, 재료의 성능 저하 및 열화 현상을 파악하는 데 기여한다.^{10,11} 이러한 기술의 도입은 배터리 연구 분야에서 매우 중요한 전환점으로 여겨지며, 배터리 내부에서 실제 작동 중 발생하는 화학적 및 물리적 변화를 이해하는 데 기여하고 있다. 특히, 리튬이온 배터리^{4,8,12,13}, 금속-공기 전지^{6,14-16}, 연료전지¹⁷와 같은 다양한 전기화학 시스템에서의 활용 가능성이 증대되고 있다. 이들 시스템에서 발생하는 전자 및 이온의 전달 과정을 실시간으로 추적함으로써, 전극 재료의 변화를 분석하고, 이러한 정보를 바탕으로 재료의 안정성을 개선하는 방향으로 연구가 진행되고 있다.^{6,18,19}

본 논문에서는 배터리를 중심으로 전기화학 에너지

저장 장치에서의 Operando 측정법과 관련된 최신 연구 개발 동향을 종합적으로 검토하고, 향후 연구 방향을 제안함으로써 에너지 저장 장치의 성능 및 수명 향상을 개선하는 실질적인 방안에 대해 고찰하고자 한다. 이를 통해 실시간 모니터링 기술이 배터리와 같은 전기화학적 에너지 저장 장치에서 어떻게 응용되고 있는지, 그리고 이러한 기술이 이러한 장치의 성능, 수명, 그리고 효율성 향상에 어떻게 기여하는지를 논의하고자 한다.

2. Operando (오페란도) 측정법의 개요

2.1 실시간 전기화학 반응 모니터링의 필요성

전기화학적 에너지 저장 장치, 특히 배터리와 같은 시스템에서 복잡한 전기화학적 반응의 실시간 분석은 해당 장치의 성능 및 안정성을 평가하고 개선하는 데 있어 필수적이다. Operando 분석법은 장치가 실제 작동 조건에 놓인 상태에서 반응 메커니즘과 재료 변화 과정을 동적으로 관찰할 수 있는 강력한 도구로, 전압, 전류, 온도와 같은 변수에 따른 물리적·화학적 변화를 동시에 추적할 수 있다.^{6,20,21} 이 과정에서 Operando 기술은 다음과 같은 핵심 역할을 한다. 먼저, 배터리 내부에서 발생하는 이온 및 전자의 이동 경로를 명확히 규명함으로써 충방전 과정 중 전극 재료의 구조적 안정성과 화학적 성능을 예측할 수 있다. 또한, 이를 통해 에너지 저장 장치의 수명 연장 및 성능 저하 요인 제거를 목표로 한 재료 설계 전략 수립이 가능하다. 예를 들어, Operando X선 흡수 분광법(X-ray absorption spectroscopy, XAS)과 같은 고급 분석 기술은 전극-전해질 계면에서 발생하는 반응 메커니즘

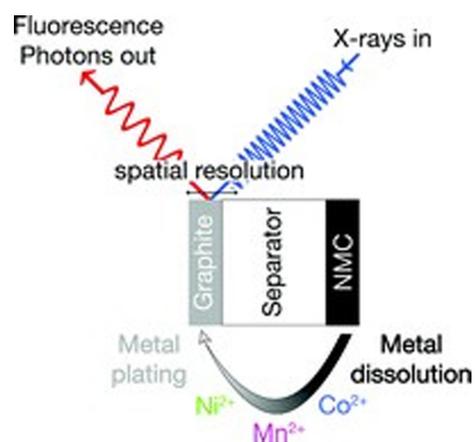


Fig. 1. Schematic showing Operando X-ray absorption spectroscopy, originally featured as a graphical abstract representation, rather than within the main text of the source document.⁴⁾ [Permission obtained from the publisher].

을 실시간으로 추적하며, 기타 다른 분광법과 결합하면 더욱 정밀한 화학적 정보를 제공할 수 있다. 이러한 접근법은 배터리와 같은 시스템의 열화 과정을 조기에 진단하고, 그 결과를 기반으로 실질적인 개선안을 도출하는 데 기여한다. 아래 Fig. 1에서는 Operando X-선 흡수 분광법에 관한 원리를 개략적으로 도시하였다.

2.2 전극 및 전해질의 변화를 실시간으로 분석하는 Operando 기술

전극과 전해질 간의 상호작용은 배터리 성능에 중요한 영향을 미치며, 특히 충전과 방전 과정에서 발생하는 물리적, 화학적 변화를 추적하는 것이 핵심이다. 예를 들어, 리튬이온 배터리의 경우, 리튬 이온의 삽입 및 탈리 과정에서 전극 재료의 구조적 변화가 발생하며, 이를 실시간으로 분석하는 것이 성능 저하를 예방하는 데 중요한 역할을 한다. Operando X-선 흡수 분광법을 통해 이러한 변화를 실시간으로 모니터링하면, 전극 재료의 안정성과 관련된 중요한 데이터를 얻을 수 있다.^{4,6)} 이러한 연구는 배터리 재료 설계

와 성능 최적화에 중요한 기여를 하고 있으며, 특히 고속 충전 중에 발생할 수 있는 전극의 변형을 예방하는 데 기여한다.

2.3 배터리 성능 향상을 위한 효율적 분석 도구

효율성을 극대화하고 배터리 성능을 유지하기 위해서는 Operando 분석법이 수집하는 실시간 데이터를 바탕으로 전극 및 전해질의 반응성을 평가하고, 이를 바탕으로 재료의 설계와 제조 과정에서 개선점을 도출할 수 있다. 이를 통해, 전기화학적 성능을 저하시키는 요인을 조기에 발견하여 해결할 수 있는 기회를 제공한다. 최근 연구에서는 이와 같은 Operando 분석법을 활용하여 전기화학 에너지 저장 장치의 성능을 최적화하는 데 많은 진전이 이루어지고 있다.^{6,15,22)}

3. 최근 연구개발 동향

3.1 Operando X-선 흡수 분광법(XAS)

Operando X-선 흡수 분광법(XAS)은 배터리와 같은

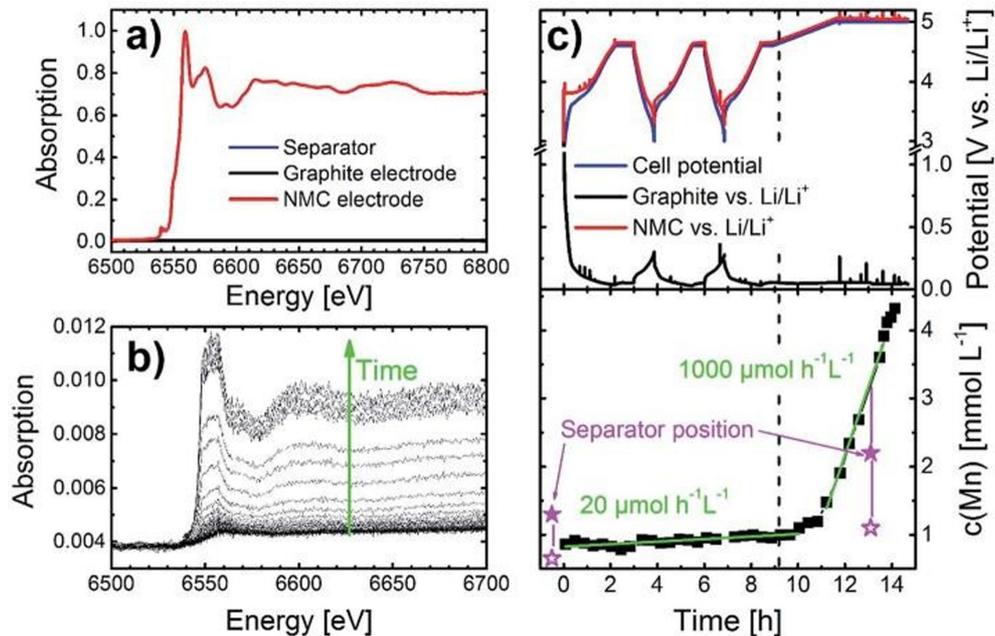


Fig. 2. Operando XAS data for a graphite/NMC full-cell obtained using a 1 M LiPF_6 in EC/EMC (3:7) electrolyte. (a) Initial Mn K-edge spectra (non-normalized) recorded from the separator, graphite electrode, and NMC electrode, demonstrating spatial resolution prior to electrochemical cycling. (b) Non-normalized Mn K-edge spectra on the graphite electrode during cell cycling. (c) Upper panel: cell potential and individual electrode potentials (vs. Li/Li^+) during cycling. Lower panel: manganese concentrations on the graphite electrode derived from the edge height of Mn K-edge spectra. The filled pink stars indicate manganese concentration in the electrolyte, while the empty pink stars represent the theoretical concentration assuming no accumulation on the graphite surface. [This figure is adapted from Fig. 1 of Ref. 4 with permission from the publisher.]

전기화학적 에너지 저장 장치 내 전극 물질의 원자 수준 구조 변화를 실시간으로 분석하는 데 사용되는 핵심 기술이다. 이 기술은 리튬 이온의 삽입 및 탈리 과정에서 발생하는 전극 물질의 산화 상태와 원자 구조 변화를 동적으로 모니터링하여 재료의 성능 저하 메커니즘 및 안정성을 이해하는 데 중요한 정보를 제공한다.

Operando XAS의 필요성은 최근 Wandt et al.⁴⁾ 등의 연구를 통해 강조되고 있다. 특히 Wandt et al. 연구에서는 리튬 이온 배터리 내에서 전이금속(망간, 코발트, 니켈)의 용해 및 재증착 과정을 실시간으로 관찰했으며, 그래파이트 전극에서 리튬 삽입 상태와 무관하게 +2 산화 상태를 유지한다는 점을 확인했다. 이는 기존 ex situ 분석에서 금속 상태의 망간이 리튬화된 그래파이트에서 검출된 결과와 상반되는 것으로, 전극 동작을 정확히 평가하기 위한 Operando 기술의 필요성을 뒷받침한다. 이 논문에 보고된, 아래 보이는 Fig. 2는 Graphite/NMC 풀셀(full-cell)에서 얻어진 Operando XAS 데이터를 보여준다. (a) 패널은 분리막, 흑연 전극, NMC 전극의 초기 망간 K-엣지 스펙트럼을 비교한 결과를 나타내며, 각 구성 요소 간의 스펙트럼 차이를 명확히 드러낸다. (b) 패널은 작동 시간에 따라 흑연 전극 내 망간 K-엣지 스펙트럼의 변화를 시계열적으로 보여주며, 이를 통해 전극 구조의 동적 변화가 전기화학적 반응과 어떻게 연관되어 있는지를 확인할 수 있다. 마지막으로, (c) 패널은 전지 사이클 동안 셀의 전위, 각 전극의 개별 전위, 그리고 전해질 내 망간 농도의 변화를 나타낸다. 이 데이터는 망간이 전해질 내에서 전극 표면으로 축적되는 과정을 이해하는 데 중요한 통찰을 제공한다.

이러한 연구는 Operando XAS가 단순히 정적인 데이터를 제공하는 기술을 넘어, 전기화학 시스템의 복잡한 반응을 정량적으로 이해하고 실시간 정보를 제공하는 데 필수적인 도구임을 보여준다. 특히, 이 기술은 리튬이온 배터리뿐만 아니라 다양한 금속-공기 전지 시스템에서도 같은 다양한 전기화학 시스템에서도 활용 가능하며, 실시간 분석을 통해 배터리 및 전지 시스템의 성능을 극대화하고, 안정성을 향상시키는 데 필요한 정보를 제공한다.⁴⁻⁶⁾

3.2 Operando 라만 분광법

Operando 라만 분광법은 리튬이온 배터리 성능 열화 및 구조적 변화를 실시간으로 분석하는 데 매우 효과적인 도구로 사용되고 있다. 특히, LiCoO₂와 같은 전극 물질에서 발생하는 리튬 삽입 및 탈리 과정 중 미세한 구조적 변화와 전기화학적 반응 메커니즘을 실시간으로 감지할 수 있다는 점에서 중요한 역할

을 한다. 이 기술은 전극 물질 내부에서의 반응 뿐만 아니라 전자 및 이온 전달 과정에서 발생하는 비균질적 문제를 규명하고, 배터리 성능 저하 메커니즘을 조기에 발견하여 이를 해결할 수 있는 새로운 재료 설계 전략을 제시하는 데 중요한 역할을 한다. 또한, 배터리 내 전자 및 이온 전도 과정에서 발생하는 비균질성 문제를 해결하는 데 중요한 역할을 한다. 이를 통해 배터리 성능을 장기간 유지하고, 열화 메커니즘을 정확히 규명하여 재료 설계에 반영한다.⁶⁻⁹⁾

최근 Shimizu et al.의 연구에서는 Operando 라만 분광법을 활용하여 potassium (K) 이온 배터리의 충전 과정 중 흑연 복합 전극 내에서 G-band의 이동

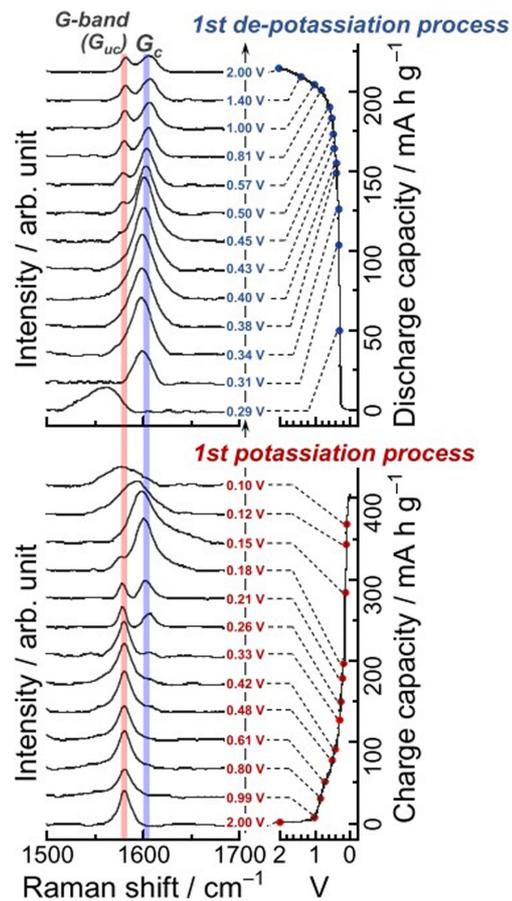


Fig. 3. In situ Raman spectra of a graphite composite electrode in 1 mol kg⁻¹ KFSA/EC electrolyte, obtained under a constant current density of 28 mA g⁻¹ (0.1 C). The acquisition time for each spectrum was 600 s, with a potential variation of no more than 20 mV during measurements. Adapted from Fig. 5 in Ref. 9 with permission, Copyright 2011 American Chemical Society.

과 관련된 구조적 변화를 상세히 분석하여 이를 보고하였다.⁹⁾ 예를 들어 이 논문에 보고된, 아래 보이는 Fig. 3에서는 1 mol kg^{-1} KFSA/EC 용액 내에서 28 mA g^{-1} (0.1 C)의 일정한 전류 밀도 하에서 흑연 복합 전극의 in situ 라만 분광 데이터를 보여주고 있다.⁹⁾ 특히 Fig. 3(a)는 탈리(de-potassiation) 과정 중 G-band의 이동과 방전 용량의 변화를 나타내며, 전극 표면에서의 K^+ 이온 탈착 과정과 관련된 구조적 불규칙성이 라만 스펙트럼에서 어떻게 반영되는지를 보여준다. 이는 흑연 전극 내에서 이온의 이동과 전기화학적 반응 메커니즘 간의 상관관계를 규명하는 데 기여한다. Fig. 3(b)는 삽입(potassiation) 과정 중 G-band 이동 및 충전 용량 변화를 나타내며, K^+ 이온 삽입이 흑연 층 구조에 미치는 영향을 보여준다. 이 연구에서는 K^+ 이온이 Li^+ 이온에 비해 약한 루이스 산성을 가지고 있어 전기화학 반응에서 유리한 동역학적 특성을 제공함을 보여주었다. 또한, 반복적인 K^+ 삽입/탈착 과정으로 인한 흑연 구조의 초기 변형(co-intercalation) 및 표면층 형성의 결과가 사이클 안정성과 밀접하게 연관되어 있음을 보고하였다.

3.3 Operando X-선 회절(XRD) 연구

Operando X-선 회절(XRD) 연구는 배터리 충·방전 과정에서 발생하는 구조적 변화를 실시간으로 모니터링할 수 있는 강력한 도구로, 전극 재료의 결정 구조 변화를 관찰하여 배터리 성능 저하의 원인을 명하고 이를 해결하기 위한 설계 전략을 제시하는 데 필수적인 정보를 제공한다. 이 방법은 전극 재료 내에서 발생하는 결정격자 변형이나 상전이와 같은 구조적 안정성 문제를 고속 충전 조건에서도 실시간으로 관찰할 수 있어, 배터리 성능 저하의 원인을 파악하고 안정성을 향상할 수 있는 실용적인 재료 설계를 가능하게 한다.^{6,23-25)} 특히, 극도로 빠른 충전(XFC, ≤ 15 분 충전 시간)은 전기차의 상업적 매력을 증가시키기 위한 주요 목표로 제시되고 있지만, 이러한 충전 방식은 배터리 성능 저하 및 안전성 문제와 연관되어 있다.

최근 Paul et al.은 XFC 환경에서 발생하는 복잡한 열화 메커니즘을 정량적이고 동시적으로 관찰하기 위해 고에너지 X선 회절을 이용한 in situ 분석 기법이 제안하였다.²⁵⁾ 이 연구에서는 고해상도 XRD를 통해 흑연 음극과 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC) 양극의 구조적 변화를 조사하였다. 이 방법은 셀 전체(cm 단위)에서의 열화 메커니즘을 전역적(global)으로 추적하는 동시에, 미소 단위(mm 단위)에서 국소적(local)으로 분석할 수 있는 다중 규모(multiscale) 접근 방식을 보고하였다. 이를 통해 음극 표면에 석출된 리튬의 총량과 공간적 분포를 정량화하고, 양극과 음극의 구조적

특성과 상관관계를 규명하였다.

또한, 이 연구는 흑연 음극 표면에서 리튬 석출이 비균질하게 발생하며, 이는 음극 리튬화 정도와 밀접하게 연관되어 있음을 입증하였다. XRD 분석 결과는 리튬 석출 및 구조적 변화가 셀 용량 손실과 밀접하게 연결되어 있음을 보여주며, 배터리 열화 메커니즘의 공간적 이질성을 해석하는 데 중요한 통찰을 제공한다. 이러한 실시간 구조 분석은 고속 충전 환경에서 발생하는 배터리 열화를 정확히 이해하고, 차세대 에너지 저장 시스템의 안정성 및 성능을 개선하기 위한 설계 전략을 수립하는 데 기여할 것이다.

3.4 Operando 투과전자현미경(TEM) 연구

Operando transmission electron microscopy (TEM)은 전극과 전해질 간의 나노 구조적 변화와 계면에서 발생하는 복잡한 화학적 반응을 원자 수준에서 실시간으로 시각화 할 수 있는 독보적인 기법이다. 예를 들어, 실리콘(Si)과 같은 고용량 음극 소재는 충·방전 과정에서 심각한 팽창과 수축이 일어나, 균열이나 분해와 같은 물리적 변형이 발생하기 쉽다. 이러한 변화는 소재의 전기화학적 성능에 직접적인 영향을 미치며, Operando TEM을 통해 관찰할 수 있는 이러한 동적 변형은 고에너지 밀도 배터리 설계에 있어 중요한 통찰을 제공한다. 또한, 리튬 금속 음극에서 Operando TEM을 이용한 덴드라이트(dendrite) 성장 관찰은, 덴드라이트 형성이 배터리 단락과 안전성 문제를 야기하는 메커니즘을 파악하는 데 필수적이다. 이를 통해 연구자들은 덴드라이트 억제 전략을 개발하고, 보다 안전한 리튬 금속 배터리 시스템을 설계할 수 있는 기회를 얻을 수 있다.²⁶⁻²⁸⁾ 최근 연구에서는 리튬 삽입 및 탈리 과정에서 실리콘 나노와이어 내부에서 발생하는 구조적 변화와 전자 전달 경로를 in situ TEM으로 분석하였다(Fig. 4). 연구 결과, 실리콘 나노와이어는 리튬 삽입 초기에 핵(core)-셸(shell) 구조를 형성하며, 이러한 구조가 진행됨에 따라 균열(cracking) 및 표면 변형(surface deformation)이 발생하였다. Fig. 4(a)는 리튬 삽입에 따른 핵-셸 구조의 진화를 보여주며, 스케일 바 5 nm 수준에서의 정밀한 관찰을 가능하게 한다. Fig. 4(b)는 실리콘 나노와이어 직경의 변화가 균열 발생 및 표면 안정성에 미치는 영향을 시각적으로 나타냈으며, 특정 직경 이하에서 균열 형성을 방지할 수 있음을 입증하였다. 또한, Fig. 4(c)는 리튬화 과정에서의 자기제한적(self-limiting) 거동을 관찰하였으며, 이는 특정 조건에서 리튬화가 진행됨에 따라 나노와이어의 구조적 변화를 제한하여 추가적인 손상을 방지할 수 있음을 보여준다. 이러한 자기제한적 거동에 대한 연구는 실리콘 기반 음극 재

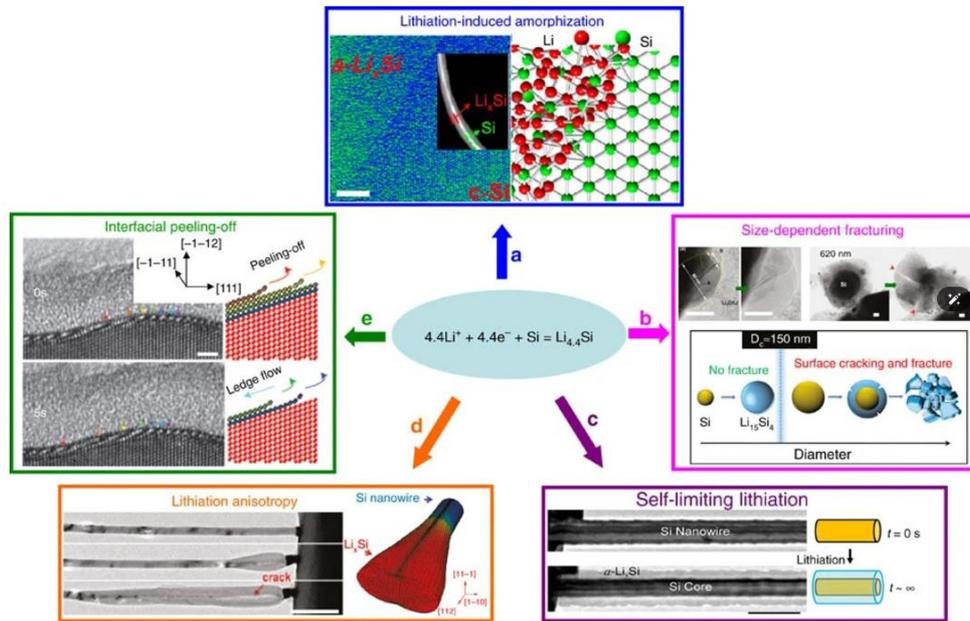


Fig. 4. Alloying reactions between Li and Si as studied by in situ TEM. (a) Evolution of the two-phase microstructure (Si-LixSi core-shell) in one Si nanowire during lithiation, showing the progression from initial Si core to final alloy. Scale bar, 5 nm. (b) Size-dependent fracturing of lithiated c-Si at different diameters, highlighting the transition from no fracture to surface cracking. Scale bars, 50 nm. (c) Self-limiting lithiation observed in single c-Si nanowire, depicting lithium diffusion constraints. Scale bar, 250 nm. (d) Anisotropic expansion of the lithiated c-Si nanowire, emphasizing the dumbbell-like shape developed due to expansion along specific crystal directions. Scale bar, 1 μm . (e) Lithiation of c-Si ledges along {111} atomic planes, revealing anisotropic lithiation behavior. Scale bar, 2 nm.²⁸⁾ Adapted with permission under the terms of the Creative Commons CC-BY license from Yuan et al., Nature Communications, 2017.

료의 수명을 연장하고 열화를 방지하기 위한 중요한 설계 전략을 제시한다.²⁸⁾

3.5 다중(multimodal) Operando 기법을 활용한 고체 전해질-금속 계면의 화학적 반응성 및 성장 메커니즘 연구

고체 전해질은 리튬이온 배터리의 성능을 크게 향상시킬 수 있는 차세대 기술로 주목받고 있다. 액체 전해질이 가지는 화학적 불안정성과 유동성 문제를 해결할 수 있기 때문에, 고체 전해질은 에너지 밀도 증가와 함께 리튬 금속 배터리와 같은 고에너지 밀도 배터리의 안정성을 높이는 데 있어 중요한 역할을 한다. 그러나 알칼리 금속과 대부분의 고체 전해질(solid electrolyte) 간의 화학적 반응성은 저항계 층(solid electrolyte interphase, SEI)을 형성하여 배터리 성능에 부정적인 영향을 미친다. 이러한 인터페이스의 화학적 조성 및 성장 속도를 정량적으로 이해하기 위해서는 계면에서의 반응을 실시간으로 모니터링할 수 있는 정교한 분석 기술이 요구된다.

최근 Quérel et al.의 연구³⁰⁾에서는 NaSiCON

($\text{Na}_{3.4}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.4}\text{P}_{0.6}\text{O}_{12}$ or NZSP) 기반의 고체 전해질-금속 인터페이스를 대상으로 Operando X-선 광전자 분광법(XPS)과 전기화학적 임피던스 분광법(EIS)을 조합하여 NZSP와 금속 Na 간의 계면 형성 및 화학적 변화를 실시간으로 분석하였다. 이 연구에서 XPS는 Na_xPO_y 층과 금속 Na의 화학적 특성을 명확히 보여주는 주요 도구로 사용되었다. 이 연구에서는 NZSP-금속 Na 인터페이스에서의 XPS 분석 결과를 보여주며, 초기 상태에서 금속 Na 증착 시작 후 시간이 지남에 따라 계면 변화를 단계적으로 보여주었다. 또한 O 1s와 Zr 3d 영역의 스펙트럼 변화를 통해 금속 전해질 계면 층(solid electrolyte interphase, SEI) 형성과 관련된 복잡한 화학적 상호작용을 보여준다. 추가적으로, EIS는 NZSP와 금속 Na 간의 계면 저항 변화를 시간에 따라 정량적으로 분석하는 데 활용되었다. 이를 통해 인터페이스에서의 전기화학적 성능 저하와 관련된 요인을 규명하고, 안정적인 계면 형성을 위한 설계 전략을 제안할 수 있었다. 특히, XPS와 EIS를 조합한 다중 Operando 분석 접근법은 개별 분

석 기법으로는 얻기 어려운 화학적, 전기적 특성 간의 상호작용을 통합적으로 이해하는 데 기여하였다. 이 연구는 다중 Operando 접근법의 강력함을 보여주며, NZSP 기반 고체 전해질 시스템의 안정성과 성능 향상을 위한 계면 설계 전략 수립에 중요한 통찰을 제공한다. 나아가, 이러한 통합적 분석 방법은 차세대 에너지 저장 장치의 계면 반응 메커니즘을 심층적으로 이해하는 데 핵심적인 역할을 할 것으로 기대된다. 이외에도 다양한 Operando 실시간 분석 기술은 고체 전해질 기반 배터리에서 화학적 및 전기화학적 반응을 실시간으로 모니터링할 수 있는 강력한 도구로, 차세대 에너지 저장 장치에서 계면의 안정성과 성능을 최적화하기 위한 재료 설계에 중요한 통찰을 제공할 수 있다.^{6,13,29,30)}

3.6 촉매 시스템에서의 Operando 분석 기술 연구

연료전지와 같은 촉매 시스템에서 발생하는 전자 전송 과정은 에너지 효율을 극대화하는 데 중요한 역할을 한다. 촉매 반응이 일어나는 활성 부위에서 전자의 이동을 실시간으로 모니터링할 수 있는 Operando 분석 기술은 촉매 시스템의 효율을 크게 향상시킬 수 있다. 특히, 전자 전달 속도와 반응 활성 부위에서 발생하는 에너지 장벽을 낮추는 것이 촉매 성능 향상의 핵심이다. 이러한 연구는 새로운 촉매 설계를 통해 연료전지와 같은 에너지 시스템의 성능을 극대화하는 데 기여한다. 촉매 시스템의 효율을 높이기 위해서는 전자 전송 과정에서 발생하는 비정상성을 해결하는 것이 중요하며, 이를 통해 연료전지의 상용화에 기여할

수 있다.^{6,32-34)} 최근 연구에서는 Operando Fourier transform infrared (FTIR) 분광법을 사용하여 Rh/Al₂O₃ 촉매에서 에틸렌 하이드로포밀화(ethylene hydroformylation) 반응 중 표면 중간체의 생성 및 소멸을 실시간으로 분석하였다(Fig. 5). 구체적으로 아래 Fig. 5(a)는 반응 중 특정 시간 간격에서 IR 스펙트럼을 기록하여, 1636 cm⁻¹에 해당하는 C=O 신호가 반응 중간체의 형성 및 소멸 과정을 반영함을 보여준다. 이러한 신호는 반응이 진행됨에 따라 변화하며, 반응의 동역학적 특성을 나타낸다. Fig. 5(b)는 시간에 따른 C=O 신호 강도의 변화를 시각화하여, 반응 중간체의 전환 속도와 반응 메커니즘에 대한 정량적 정보를 제공한다.^{33,34)}

3.7 Operando 금속-공기 전지 연구

금속-공기 전지는 높은 에너지 밀도와 이론적으로 긴 수명을 제공할 수 있는 차세대 에너지 저장 시스템으로 각광받고 있다. 금속-공기 전지는 금속(예: 리튬, 아연, 철)과 산소의 전기화학적 반응을 통해 전력을 생산하는데, 이 과정에서 공기 중의 산소가 전극 반응에 직접 관여한다. 하지만 금속-공기 전지는 산소 환원 반응이 느리며, 이로 인해 전지의 출력 성능이 제한되는 문제가 있다. 이를 해결하기 위해, 전극 재료의 촉매 활성화와 산소 반응 메커니즘을 이해하고, 이를 바탕으로 성능을 극대화하기 위한 연구가 진행되고 있다. 촉매 설계와 산소 반응 속도를 높이기 위한 새로운 재료 개발이 금속-공기 전지의 상용화를 앞당기기 위한 핵심 연구로 자리잡고 있다.^{6,14-16)} Fig. 6

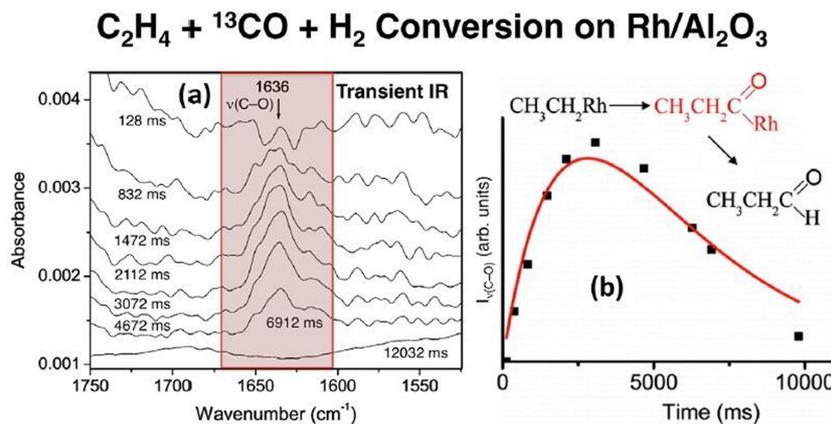


Fig. 5. Example of the use of IR in operando mode to follow the formation and consumption of surface intermediates during ethylene hydroformylation over Rh/Al₂O₃. (a) IR spectra at different times, highlighting the peak at 1636 cm⁻¹ due to C=O stretching. (b) Peak signal intensity over time, showing transient nature and kinetic parameters of the reaction. Adapted from Ref. 33 under the terms of the Creative Commons CC-BY license, which itself was adapted from Ref. 34 with permission, Copyright 2011 American Chemical Society.

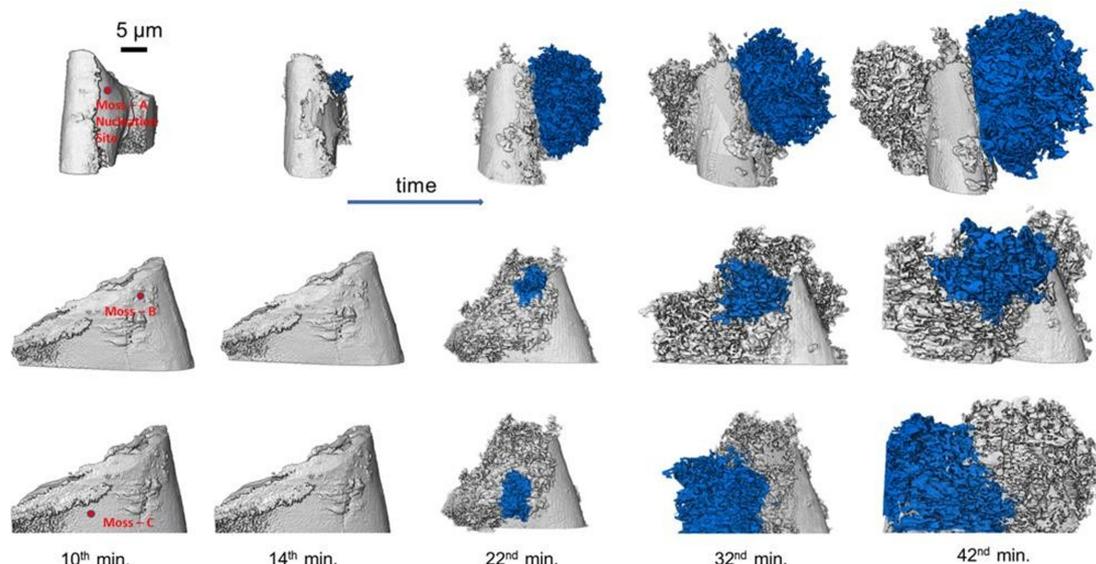


Fig. 6. Nucleation and growth of three zinc moss colonies on a Cu substrate during constant voltage plating. The 3D reconstruction of the zinc deposits on the Cu wire tip is obtained using operando nanotomography and visualized at different time intervals. Blue highlights the three moss colonies, labeled as A, B, and C, across different rows. The nucleation points of these colonies are indicated by red circles.¹⁶⁾ [Reprinted with permission from Ref. 16. ACS Energy Letters, 2024, American Chemical Society.]

는 알칼리성 전해질 내 아연(Zn)-공기(air) 배터리에서 아연 moss 콜로니(Zn moss colonies)의 핵 생성과 성장, 해리 과정을 Operando 나노토포그래피(nanotomography) 기법을 통해 실시간으로 관찰한 결과를 나타낸 그림이다. 구리 기판 위에서 아연 moss 콜로니(A, B, C)의 성장이 시간에 따라 어떻게 진행되는지를 다양한 방향에서 3D로 시각화하였으며, 파란색으로 표시된 부분은 아연 moss의 성장 과정을 보여준다. 또한, 빨간색 원은 moss 콜로니의 핵 생성 지점을 강조하여 표시한 것으로, 아연의 성장이 시작되는 위치를 명확히 나타내고 있다.¹⁶⁾

4. 결 론

본 리뷰에서 다룬 Operando 측정법의 전기화학기 응용은 전기화학적 반응에 대한 심층적 이해와 분석에 큰 기여를 하고 있다. 이러한 기술들은 에너지 저장 장치 및 전기화학 시스템의 효율성, 안정성, 그리고 수명을 향상시키는 데 중요한 역할을 한다. 특히 배터리, 연료 전지, 전기화학적 촉매와 같은 다양한 시스템에서 Operando 측정법은 실제 작동 조건에서 물질의 구조적, 화학적 변화를 모니터링함으로써, 전통적인 *ex situ* 방법으로는 접근할 수 없는 정보들을

제공한다.

Operando 측정법 분야는 실제 작동 조건에서 전기화학 시스템 내의 반응을 실시간으로 모니터링하고 분석하는 기술을 중심으로 연구가 진행되고 있다. 이 분야의 주요한 발전 방향은 다음과 같다:

고해상도 분석 기법의 발전: 높은 시간적 및 공간적 해상도를 갖춘 Operando 측정법이 개발되면서, 배터리와 같은 전기화학 시스템에서 일어나는 빠른 화학 반응과 구조 변화를 더욱 정밀하게 추적할 수 있게 되었다.

다중(multimodal) Operando 분석의 통합: 여러 Operando 측정법을 결합함으로써 전기화학적 반응에 대한 종합적인 이해가 가능해졌으며, 이를 통해 반응 메커니즘과 재료 열화 과정을 상세히 분석할 수 있다.

다양한 에너지 저장 시스템으로의 적용 확대: Operando 측정법은 리튬 이온 배터리를 넘어 나트륨 이온 배터리, 연료 전지, 슈퍼커패시터 등 다양한 에너지 저장 기술에 적용되며 혁신을 촉진하고 있다.

지속 가능성과 효율성에 대한 초점: 연구에서는 Operando 측정을 활용하여 더욱 지속 가능하고 효율적인 전기화학 시스템을 설계하는 데 주목하고 있으며, 이는 에너지 및 환경 지속 가능성 문제 해결에 중요한 역할을 하고 있다.

이러한 연구 동향은 Operando 기술이 고성능 전기화학 기기의 발전에 필수적인 도구임을 보여 주며, 이 분야에서의 지속적인 연구가 에너지 및 환경 문제 해결에 핵심적 기여를 할 수 있을 것이다.

Acknowledgments

This work was supported by project # 202311800001. This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF-2021R1A2C1008272).

References

1. D. Liu, Z. Shadike, R. Lin, K. Qian, H. Li, K. Li, S. Wang, Q. Yu, M. Liu, S. Ganapathy, (...), B. Li, Review of recent development of in situ/operando characterization techniques for lithium battery research, *Adv. Mater.*, **31(28)**, 1806620 (2019).
2. A. J. Bard and L.R. Faulkner, Electrochemical methods: Fundamentals and applications, *Surf. Technol.*, **20(1)**, 91–92 (1983).
3. D. K. Hong, *A Study on Chromatographic Separation of Penicillin-Family Antibiotic Compounds*, PhD Dissertation, Seoul National University, Seoul, Korea (1996).
4. J. Wandt, A. Freiberg, R. Thomas, Y. Gorlin, A. Siebel, R. Jung, H. A. Gasteiger, and M. Tromp, Transition metal dissolution and deposition in Li-ion batteries investigated by X-ray absorption spectroscopy, *J. Mater. Chem. A*, **4**, 18300–18305 (2016).
5. J. R. Croy, M. Balasubramanian, D. Kim, S.-H. Kang, and M. M. Thackeray, Designing high-capacity, lithium-ion cathodes using X-ray absorption spectroscopy, *Chem. Mater.*, **23(24)**, 5415–5424 (2011).
6. A. Deb and E. J. Cairns, In situ X-ray absorption spectroscopy—A probe of cathode materials for Li-ion cells, *Fluid phase equilibria*, **241(1–2)**, 4–19 (2006).
7. Z. Wei, A. Salehi, G. Lin, J. Hu, X. Jin, E. Agar, and F. Liu, Probing Li-ion concentration in an operating lithium ion battery using in situ Raman spectroscopy, *J. Power Sources*, **449**, 227361 (2020).
8. M. Heber and C. Hess, Monitoring electrode/electrolyte interfaces of Li-ion batteries under working conditions: A surface-enhanced Raman spectroscopic study on LiCoO₂ composite cathodes, *Surf. Interface Anal.*, **54(8)**, 847–854 (2022).
9. M. Shimizu, T. Koya, A. Nakahigashi, N. Urakami, T. Yamakami, and S. Arai, Kinetics study and degradation analysis through raman spectroscopy of graphite as a negative-electrode material for potassium-ion batteries, *J. Phys. Chem. C*, **124(24)**, 13008–13016 (2020).
10. P. Ghigna and E. Quartarone, Operando X-ray absorption spectroscopy on battery materials: a review of recent developments, *J. Phys. Energy*, **3**, 032006 (2021).
11. T. Yamanaka, H. Nakagawa, S. Tsubouchi, Y. Domi, T. Doi, T. Abe, Z. Ogumi, In situ diagnosis of the electrolyte solution in a laminate lithium ion battery by using ultrafine multi-probe Raman spectroscopy, *J. Power Sources*, **359**, 435–440 (2017).
12. S.-M. Bak, Z. Shadike, R. Lin, X. Yu, X.-Q. Yang, In situ/operando synchrotron-based X-ray techniques for lithium-ion battery research, *NPG Asia Mater.*, **10**, 563–580 (2018).
13. F. Strauss, D. Kitsche, Y. Ma, J. H. Teo, D. Goonetilleke, J. Janek, M. Bianchini, and T. Brezesinski, Operando characterization techniques for all-solid-state lithium-ion batteries, *Adv. Energy Sustain. Res.*, **2(6)**, 2100004 (2021).
14. M. Gauthier, M. H. Nguyen, L. Blondeau, E. Foy, and A. Wong, Operando NMR characterization of a metal-air battery using a double-compartment cell design, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, **113**, 101731 (2021).
15. T. J. Leckie, S. D. Robertson, and E. Brightman, Recent advances in in situ/operando characterization of lithium-sulfur batteries, *Energy Adv.*, **3**, 2479–2502 (2024).
16. Y. Savsatli, F. Wang, H. Guo, Z. Y. Li, A. Hitt, H. Z. Zhan, M. Y. Ge, X. H. Xiao, W. K. Lee, H. Agarwal, R. M. Stephens, and M. Tang, In situ and operando observation of zinc moss growth and dissolution in alkaline electrolyte for zinc-air batteries, *ACA Energy Lett.*, **9(7)**, 3516–3525 (2024).
17. Q. Meyer, Y. C. Zeng, and C. Zhao, In Situ and operando characterization of proton exchange membrane fuel cells, *Adv. Mater.*, **31(40)**, 1901900 (2019).
18. C. Fear, T. Adhikary, R. Carter, A. N. Mistry, C. T. Love, and P. P. Mukherjee, In operando detection of the onset and mapping of lithium plating regimes during fast charging of lithium-ion batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12(27)**, 30438–30448 (2020).
19. X. Wu, B. Song, P.-H. Chien, S. M. Everett, K. Zhao, J. Liu, and Z. Du, Structural evolution and transition dynamics in lithium ion battery under fast charging: An operando neutron diffraction investigation, *Adv. Sci.*, **8(21)**, 2102318 (2021).
20. S. Schweidler, S. L. Dreyer, B. Breitung, and T. Brezesinski, Operando acoustic emission monitoring of degradation processes in lithium-ion batteries with a high-entropy oxide anode, *Sci. Rep.*, **11**, 23381 (2021).
21. X. W. Wang, J. G. Zhu, H. F. Dai, and X. Z. Wei, Operando temperature monitoring through optical fiber sensor in lithium-ion battery, *2023 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC)*, Milan, Italy, 1–6 (2023).
22. L. Zhang, H. Fan, Y. Dang, Q. Zhuang, H. Arandiyani, Y. Wang, N. Cheng, H. Sun, H. H. P. Garza, R. Zheng, Z. Wang, S. S. Mofarah, P. Koshy, S. K. Bhargava, Y. Cui, Z. Shao, and Y. Liu, Recent advances in in situ and operando characterization techniques for Li₇La₃Zr₂O₁₂-based solid-state lithium batteries, *Mater. Horiz.*, **10**, 1479–1538 (2023).

23. P. Bleith, H. Kaiser, P. Novák, and C. Villevieille, In situ X-ray diffraction characterisation of $\text{Fe}_{0.5}\text{TiOPO}_4$ and $\text{Cu}_{0.5}\text{TiOPO}_4$ as electrode material for sodium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, **176**, 18–21 (2015).
24. L. de Biasi, A. Schiele, M. Roca-Ayats, G. Garcia, T. Brezesinski, P. Hartmann, and J. Janek, Phase transformation behavior and stability of LiNiO_2 cathode material for Li-ion batteries obtained from in situ gas analysis and Operando X-ray diffraction, *ChemSuschem*, **12(10)**, 2240–2250 (2019).
25. P. P. Paul, C. Cao, V. Thampy, H.-G. Steinrück, T. R. Tanim, A. R. Dunlop, S. E. Trask, A. N. Jansen, E. J. Dufek, J. N. Weker, and M. F. Toney, Using in situ high-energy X-ray diffraction to quantify electrode behavior of Li-ion batteries from extreme fast charging, *ACS Appl. Energy Mater.*, **4(10)**, 11590–11598 (2021).
26. T. Shang, Y. Wen, D. Xiao, L. Gu, Y.-S. Hu, and H. Li, Atomic-scale monitoring of electrode materials in lithium-ion batteries using in situ transmission electron microscopy, *Adv. Energy Mater.*, **7(23)**, 1700709 (2017).
27. L. Wheatcroft, D. Özkaya, J. Cookson, and B. J. Inkson, Towards in-situ TEM for Li-ion battery research, *Energy Procedia*, **151**, 163–167 (2018).
28. Y. Yuan, K. Amine, J. Lu, and R. Shahbazian-Yassar, Understanding materials challenges for rechargeable ion batteries with transmission electron microscopy, *Nat. Commun.*, **8**, 15806 (2017).
29. A. Jena, Z. Tong, B. Bazri, K. Iputera, H. Chang, S.-F. Hu, and R.-S. Liu, In situ/operando methods of characterizing all-solid-state Li-ion batteries: Understanding Li-ion transport during cycle, *J. Phys. Chem. C*, **125(31)**, 16921–16937 (2021).
30. E. Quérel, N. J. Williams, I. D. Seymour, S. J. Skinner, and A. Aguadero, Operando characterization and theoretical modeling of metal|electrolyte interphase growth kinetics in solid-state batteries. Part I: Experiments, *Chem. Mater.*, **35(3)**, 853–862 (2023).
31. B. R. Cuenya and M. A. Banares, Introduction: Operando and in situ studies in catalysis and electrocatalysis, *Chem. Rev.*, **124(13)**, 8011–8013 (2024).
32. J. M. Yoo, H. Shin, S. Park, and Y.-E. Sung, Recent progress in analysis tools for oxygen electrocatalysis, *J. Phys. D:Appl. Phys.*, **54**, 173001 (2021).
33. F. Zaera, In-situ and operando spectroscopies for the characterization of catalysts and of mechanisms of catalytic reactions, *J. Catal.*, **404**, 900–910 (2021).
34. N. Sivasankar and H. Frei, Direct observation of kinetically competent surface intermediates upon ethylene hydroformylation over $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ under reaction conditions by time-resolved Fourier transform infrared spectroscopy, *J. Phys. Chem. C*, **115(15)**, 7545–7553 (2011).