



# 웨어러블 응용을 위한 섬유형 슈퍼커패시터

이재명, 손원경, 김주완, 노준호, 오명은, 최진형, 최창순 

동국대학교 융합에너지신소재공학과

## Fiber Based Supercapacitors for Wearable Application

Jae Myeong Lee, Wonkyeong Son, Juwan Kim, Jun Ho Noh, Myoungun Oh,  
Jin Hyeong Choi, Changsoon Choi

Department of Energy and Materials Engineering, Dongguk University, Seoul 04620, Korea

(Received April 28, 2023; Revised May 23, 2023; Accepted May 25, 2023)

**Abstract:** Flexible fiber- or yarn-based one-dimensional (1-D) energy storage devices are essential for developing wearable electronics and have thus attracted considerable attention in various fields including ubiquitous healthcare (U-healthcare) systems and textile platforms. 1-D supercapacitors (SCs), in particular, are recognized as one of the most promising candidates to power wearable electronics due to their unique energy storage and high adaptability for the human body. They can be woven into textiles or effectively designed into diverse architectures for practical use in day-to-day life. This review summarizes recent important development and advances in fiber-based supercapacitors, concerning the active materials, fiber configuration, and applications. Active materials intended to enhance energy storage capability including carbon nanomaterials, metal oxides, and conductive polymers, are first discussed. With their loading methods for fiber electrodes, a summary of the four main types of fiber SCs (*e.g.*, coil, supercoil, buckle, and hybrid structures) is then provided, followed by demonstrations of some practical applications including wearability and power supplies. Finally, the current challenges and perspectives in this field are made for future works.

**Keywords:** Wearable devices, 1-D energy storages, Fiber supercapacitors, Flexibility, Stretchability

## 1. 서론

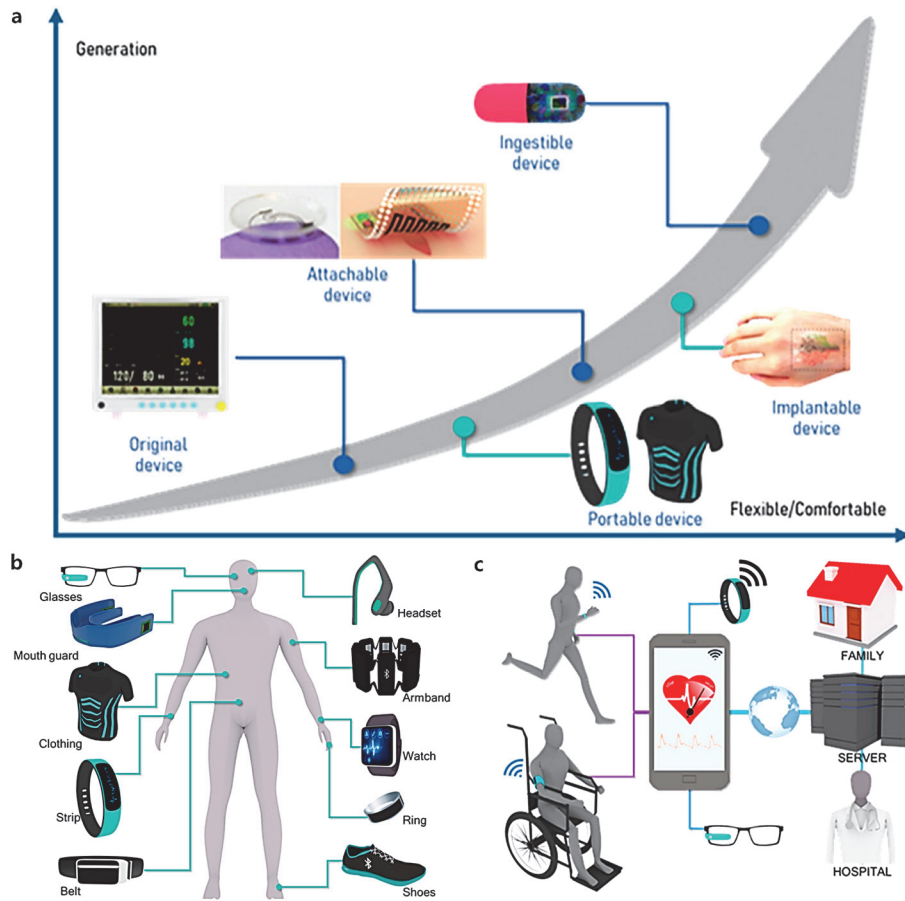
### 1.1 섬유형 슈퍼커패시터 연구의 필요성

초개인화(hyper-personalization)와 초연결화(hyper-connectivity)로 대표되는 4차 산업혁명의 도래로 우리는 개인화된 모든 전자기기가 서로 연결되는 시대를 맞이하

고 있다 [그림 1(a)]. 특히 기계적으로 유연하며 변형 가능한 웨어러블 전자기기는 신체에 착용한 채로 생체 및 주변 환경 정보를 취합/전송하고 주변 장치와 연동할 수 있어 핵심적인 4차 산업 첨단기술로 주목받고 있다 [1]. 삼성, LG, 구글 등 다양한 글로벌 IT 기업들이 웨어러블 센서, 디스플레이 등이 포함된 다양한 시제품을 선보이며 약 10년 이상 시장을 주도하고 있는 가운데 [2] [그림 1(b)], 딱딱하고 정형화된 기존 배터리에서 벗어나 외부의 기계적 변형 및 사용자의 움직임에 적응하면서도 안정적으로 에너지를 공급할 수 있는 웨어러블 에너지 저장장치에 대한 요구가 날이 갈수록 증가하고 있다 [3]. 특히 스마트 의류 분야가 2024년 40억 달러(약 5조 원)에 달하는 시장규모와 50%

✉ Changsoon Choi; [cschoi84@dongguk.edu](mailto:cschoi84@dongguk.edu)

Copyright ©2023 KIEEME. All rights reserved.  
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

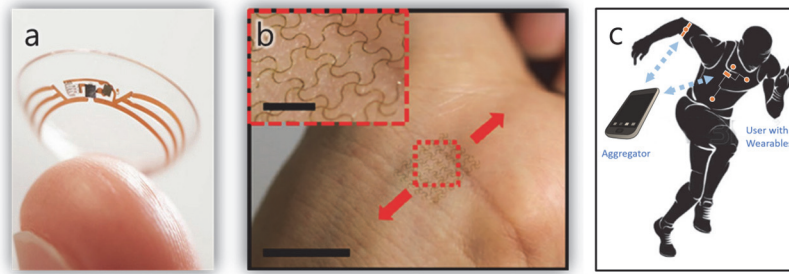


**Fig. 1.** (a) Evolution of wearable devices, (b) schematic illustration of the application of wearable devices in healthcare and biomedical monitoring systems, and (c) schematic illustration of the portable medical and healthcare devices worn on body parts (reproduced under the terms of the CC BY 4.0 license [5]).

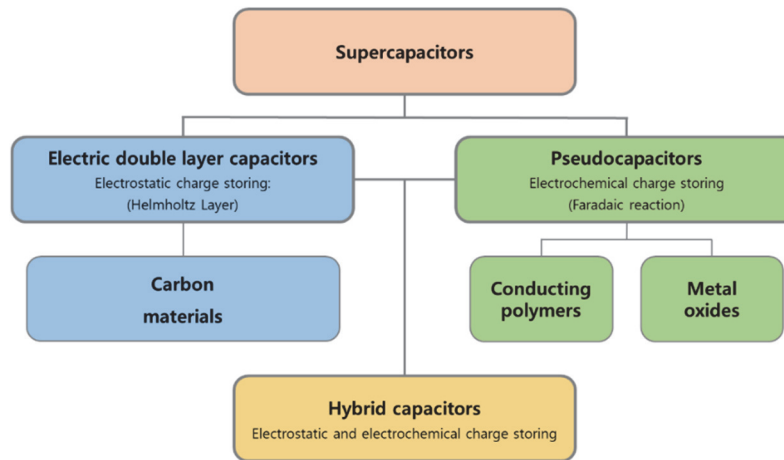
이상의 연평균 성장률을 보일 것으로 전망되며, 섬유 형태의 에너지 저장장치가 차세대 웨어러블 에너지 공급원으로 활발하게 연구되고 있다 [4].

섬유는 일반적으로 직경이 수십에서 수백 마이크로미터, 길이가 수 미터에 이르러 높은 종횡비(aspect ratio)를 가진다. 이러한 1차원적 구조는 높은 기계적 유연성, 변형성, 폭넓은 확장성 등 단단하고 부피가 큰 3차원 구조와 차별화되는 장점이 있다. 대표적 에너지 저장장치로는 배터리(battery)와 슈퍼커패시터(supercapacitor)가 존재하는데, 슈퍼커패시터는 다음과 같은 특징으로 인해 섬유형 에너지 저장장치 연구의 대부분을 차지하고 있다 [6]. 첫째, 독특한 에너지 저장 메커니즘으로 배터리보다 빠른 충전 속도와 우수한 전력 밀도를 제공한다. 둘째, 작동 온도 범위가 넓고, 수명 특성이 우수하여 교체 주기가 길다 [7]. 셋째, 우수한 안전성과 환경 친화성을 보유하고 있다.

배터리는 일반적으로 유해한 공해물질 및 유기 전해질을 포함하고 있어 누출에 의한 화재나 폭발의 위험성이 있다. 넷째, 배터리에 비해 상대적으로 구성요소가 간단하여 섬유형으로 제작하기 용이하다. 이러한 장점으로 인해 섬유형 슈퍼커패시터는 기존 에너지 저장장치의 한계를 넘어 의류, 건강, 헬스케어 분야를 포함한 다양한 산업 분야에서 큰 잠재력을 가진 것으로 여겨진다 [8] (그림 2). 이에 본 리뷰는 현재까지의 섬유형 슈퍼커패시터 연구를 분석하고 최신 연구 동향에 대해 살펴보고자 한다. 우선 슈퍼커패시터의 특성과 작동 원리를 소개한다. 다음으로 사용된 재료, 제작 방식, 전극 구조 등에 따라 국내외 연구 동향을 분석하며 마지막으로, 섬유형 슈퍼커패시터의 기술적 이슈와 향후 전망을 제시하고자 한다.



**Fig. 2.** Photographs of (a) smart contact lens sensor that can check blood sugar with tears in real time and send it to an external smart device (reproduced with permission [9]. Copyright 2014, Wiley-VCH), (b) skin implantable sensors that are implanted into the skin to measure body temperature and heart rate (reproduced with permission [10]. Copyright 2016, Wiley-VCH), and (c) wearable based smart clothing (reproduced under the terms of the CC BY 4.0 license [11]).



**Fig. 3.** Supercapacitor types: electrochemical double-layer capacitors, pseudocapacitors, hybrid capacitors defined over their designs.

## 1.2 슈퍼커패시터 특성

### 1.2.1 슈퍼커패시터 특성

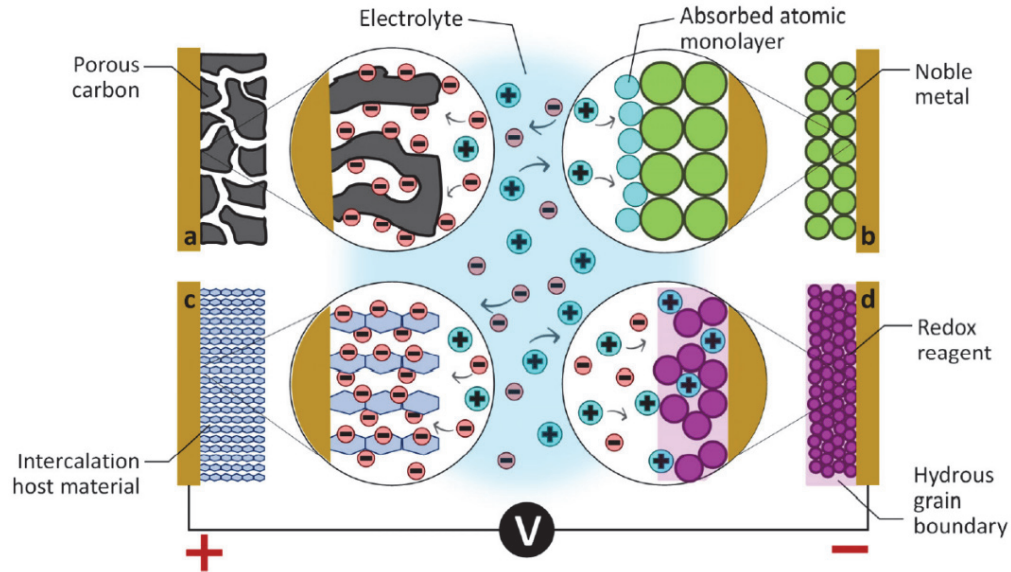
전기화학식 커패시터(electrochemical capacitor) 혹은 울트라커패시터(ultra-capacitor)라고도 불리는 슈퍼커패시터는 전극-전해질 계면(electrode-electrolyte interface)에서 일어나는 물리적 이온 흡/탈착 혹은 국소적 화학반응으로 전기 에너지를 저장하는 에너지 저장 장치의 일종이다 [12-14]. 산화환원 반응을 사용하는 배터리와는 달리 빠른 충/방전이 가능하여 출력이 높고 수명 특성이 좋다는 장점이 있다.

### 1.2.2 슈퍼커패시터 분류 및 작동 원리

슈퍼커패시터는 전기화학적 반응이 일어나는 두 개의 전극(electrode), 두 전극 사이에 위치하며 이온이 이동하는 통로인 전해질(electrolyte), 두 전극 간의 물리적 접촉을

방지하는 분리막(separator) 등 기본적으로 배터리와 유사한 요소로 구성된다. 전극에 사용되는 물질에 따라 전기 이중층 커패시터(electric double layer capacitor, EDLC), 유사커패시터(pseudocapacitor), 하이브리드 커패시터(hybrid capacitor)로 분류할 수 있으며 (그림 3), 각 종류마다 고유한 전하 저장 메커니즘을 가지고 있다.

전기이중층 커패시터는 전극-전해질 계면에서의 전기 이중층 형성을 통해 전하를 저장한다. 전해질에 담긴 두 전극에 전압을 인가하면 정전기적 인력에 의해 전극 표면에 이온이 축적된다 (그림 4). 축적된 이온들은 극성 용매 분자가 이루는 내부 헬름홀츠 평면(inner Helmholtz plan, IHP)에 의해 전극과 분리되어 전기이중층(electric double layer)이라는 구조를 형성하는데 [15,16], 이러한 구조는 유전체와 두 평행판으로 구성된 기존 커패시터와 구조적 유사성을 가진다. 기존 커패시터에서 전하를 저장하는 능력(정전용량)을 의미하는 커패시턴스  $C$ 는 저장한 총 전하



**Fig. 4.** Schematic illustration of the different mechanisms of capacitive energy storage [electric double layer capacitance (EDLC) develops at electrodes comprising (a) porous carbon, (b) noble metal, (c) intercalation host material, and (d) redox pseudocapacitance material (reproduced with permission [17]. Copyright 2021, Wiley-VCH)].

량  $Q$ 와 인가된 전압  $V$ 의 비율로 정의된다 ( $C=Q/V$ ). 이때 커패시턴스  $C$ 는 유전체의 유전율  $\epsilon$ 와 전극 표면적  $A$ 에 비례하고 전극 사이 거리에  $d$ 에 반비례하는데 ( $C=\epsilon A/d$ ), 전기이중층 슈퍼커패시터는 넓은 표면적의 전극( $A$  증가)과 옴스트롱 단위( $\text{\AA}$ ,  $10^{-10}$  m)에 달하는 이중층 간 거리( $d$  감소)에 의해 기존 커패시터보다 훨씬 높은 에너지 밀도를 달성할 수 있게 한다.

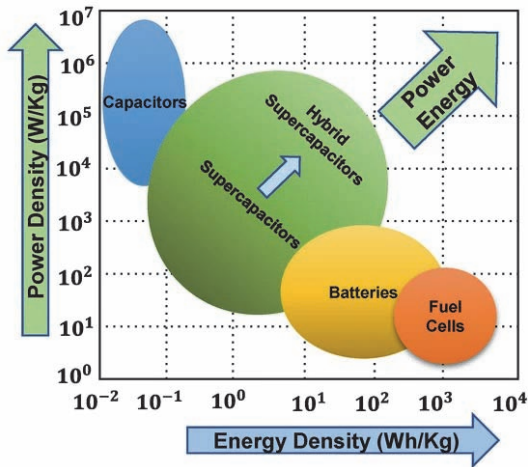
유사커패시터는 전극과 전해질 사이에서 일어나는 패러데이 반응(faradaic)을 통해 전하를 저장하는 커패시터이다. 전하의 저장은 전해질에서의 이온 이동, 전극 표면에서의 산화환원반응(redox reaction), 전극-전해질 계면에서의 전자 전달 과정을 통해 이루어진다. 배터리의 경우 부피가 큰 활물질이 전극 전체에 분포하여 특정 전극 전위에서만 산화환원 반응이 일어난다. 하지만 나노 사이즈의 물질이 전극 표층에 밀접하게 분포하는 경우 인접한 원자 간 전자 궤도가 중첩되어 연속적인 에너지 밴드를 이루게 되고, 각 에너지 상태로의 연속적 전자 전달로 인해 넓은 전압 범위에서 산화환원 반응이 일어난다 [18]. 이러한 현상을 유사커패시턴스 현상이라 부르며, 물리적 흡/탈착을 통해 전하를 저장하는 전기이중층 슈퍼커패시터보다 동일 면적 대비 5~100배 이상의 커패시턴스 증가를 보인다. 유사커패시턴스 현상은 1970년대 산화루테늄(ruthenium oxide,  $\text{RuO}_2$ ) 전극을 연구하던 Conway에 의해 처음 발견되었고 현재는 질화물, 탄화물 및 이산화망간(manganese

dioxide,  $\text{MnO}_2$ )을 비롯한 여러 금속 산화물에서도 확인되었다 [17,19].

하이브리드 커패시터는 한쪽 극에 고출력 특성(커패시터 특성) 물질, 반대쪽 극에 고용량 특성(배터리 특성) 물질을 사용하여 커패시터와 배터리의 특성을 혼합한 커패시터이다. 비대칭적인 전극 물질로 인해 동작 전압이 넓어지고 에너지 밀도를 향상시킬 수 있지만, 충방전 특성이 비선형적이고 제어가 어렵다는 단점이 있어 아직 보편화되지는 못했으며, 이러한 단점들을 극복하고자 하는 연구가 활발하게 진행되고 있다 [14,19].

### 1.2.3 에너지 저장장치 특성 비교

그림 5는 다양한 에너지 저장장치의 에너지 밀도 및 전력 밀도를 비교한 라곤 플롯(Ragone plot)이다. 슈퍼커패시터가 기존 커패시터와 배터리 사이 영역에 위치함을 통해 기존 커패시터보다 높은 에너지 밀도를, 배터리보다 높은 전력 밀도를 가진다는 것을 알 수 있다. 이러한 특성 차이는 각 장치가 가지는 고유한 에너지 저장 메커니즘에서 기인한다. 산화환원 반응을 기반으로 하는 배터리는 많은 양의 에너지를 저장할 수 있지만, 전력 밀도가 낮아 충방전에 오랜 시간이 필요하고 반복 충방전에 대한 수명 특성이 낮다. 하지만 슈퍼커패시터는 전극 표면에서의 반응을 이용하기 때문에 빠른 충방전이 가능하고 높은 전력 특성 및 우수한 충방전 효율, 그리고 반영구적인 수명 특성을 가진다 [18].



**Fig. 5.** Ragone plot of the power-energy density ranges for various electrochemical energy storage devices (reproduced under the terms of the CC BY 4.0 license [20]).

무엇보다 배터리는 화학반응을 위해 용량과 부피가 큰 물질을 필요로 하고 복잡한 구성 요소와 제작 공정이 필요하기 때문에 유연성 섬유 구조에는 적합하지 않다. 또한 낮은 에너지 효율과 사용 후 공해물질 배출 등의 문제점도 있어 웨어러블 에너지 공급원으로 사용하기에는 더욱 알맞지 않다 [14]. 반면 슈퍼커패시터는 고전력, 고수명 특성 외에도 기계적 변형에 대응 가능한 전극 및 나노 사이즈 활물질을 사용하고 상대적으로 구성요소가 단순하며 친환경성이 있어 차세대 웨어러블 섬유형 에너지 저장장치에서 큰 잠재력을 가지고 있다 [14,19]. 따라서 향후 지속적인 연구를 통해 에너지 밀도의 개선이 이루어진다면 현재 사용되는 배터리를 대체할 수 있는 상당한 파급효과를 보일 것으로 기대된다.

## 2. 섬유형 슈퍼커패시터 연구 동향

섬유형 슈퍼커패시터 구현을 위해서는 우선 기반이 되는 섬유 구조의 전극이 필요하다. 섬유 전극은 전자 수송을 위한 집전체(current collector)와 구조를 유지하는 지지체(substrate) 역할을 동시에 수행해야 한다. 지금까지 초미세 금속, 폴리머, 탄소나노재료, 폴리머 등 다양한 종류의 물질을 사용한 섬유 전극이 개발되었다. 여러 후보 물질 중 CNT, 그래핀 등의 탄소나노재료는 우수한 기계적, 전기적 특성과 높은 비표면적, 가벼운 무게로 고성능 섬유형 슈퍼커패시터의 전극으로 사용하기에 가장 적합하다고 여겨진다. 비록 전해질도 중요한 기능을 하지만 이에 대한 연

구는 전극 부분에 비해 상당히 제한적이므로, 다음 부분에서는 탄소나노재료 기반의 섬유형 슈퍼커패시터 연구와 금속 산화물 및 전도성 고분자를 전극 활물질로 사용하는 최근 연구 동향을 소개한다.

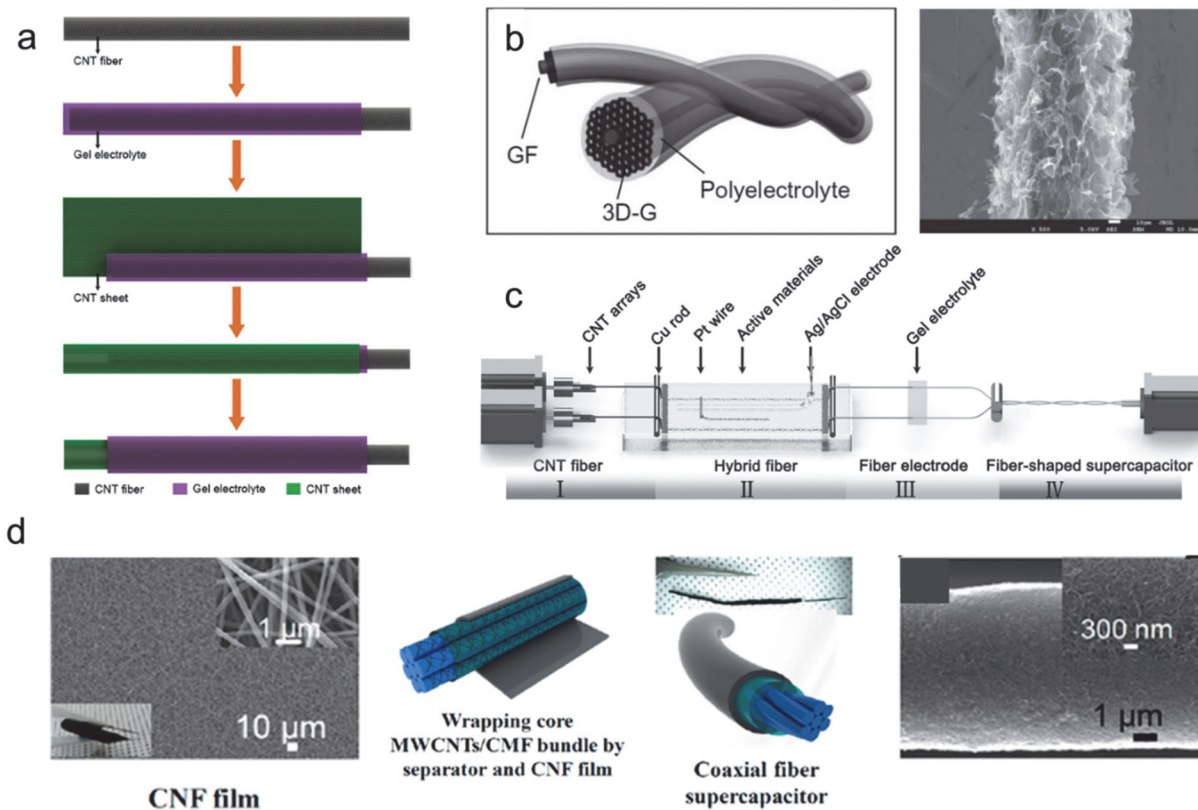
### 2.1 탄소나노재료를 이용한 섬유형 슈퍼커패시터 연구

탄소나노재료는 우수한 전기전도성, 넓은 비표면적, 가벼운 무게, 열적 및 화학적 안정성, 취급의 용이성 등 특징이 있어 섬유형 슈퍼커패시터의 전극 물질로 가장 널리 사용되고 있다. 대표적으로 그래핀, CNT, 탄소 섬유(carbon fiber) 등을 활용한 연구들이 많이 보고되었다. 탄소나노재료 기반의 슈퍼커패시터는 일반적으로 전기이중층 효과로 전하를 저장하기 때문에 전기이중층 커패시터라고 명명된다. 전하는 물리적인 이온의 흡/탈착을 통해 전극-전해질 표면에 정전기적으로 저장되며, 전해질에서 전극으로 전달된다.

Fudan University의 Huisheng Peng 교수는 탄소나노재료를 사용한 섬유형 슈퍼커패시터를 개척하고 연구해왔다. 그림 6(a)는 CNT 섬유와 CNT 시트를 활용한 섬유형 슈퍼커패시터 전극의 제조 공정을 개략적으로 보여준다. CNT 섬유를 PVA/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 전해질에 침전시켜 섬유를 겔 기반 전해질로 코팅한 후, CNT 시트를 한 번 더 래핑하여 제작하였다. 최종적으로 섬유 장치를 동일한 겔 전해질에 침전시켜 시트의 모든 CNT가 전해질에 침투되도록 했다. 이렇게 제작된 섬유형 슈퍼커패시터는 높은 비용량(50 F/g)과 에너지 밀도(1.88 Wh/kg), 전력 밀도(755.9 W/kg)를 보였다 [21].

그래핀 또한 섬유형 슈퍼커패시터의 전극 물질로 널리 사용되고 있다. Liangti Qu 그룹은 그래핀 코어 섬유를 3-D 다공성 그래핀 네트워크로 감싼 그래핀 기반의 섬유형 슈퍼커패시터를 보고했다 [그림 6(b)]. 그래핀 섬유는 전자 전도도가 높고 3-D 그래핀 네트워크의 비표면적이 높기 때문에 제작된 섬유형 슈퍼커패시터는 순수한 에너지 밀도(0.17 μWh/cm<sup>2</sup>)와 전력 밀도(100 μW/cm<sup>2</sup>)를 보였다 [22]. 또한, 산화 그래핀(graphene oxide, GO) 섬유를 레이어를 통해 환원시켜 제작한 환원된 그래핀(reduce graphene oxide, rGO)이 함유된 rGO-GO-rGO 전극을 하나의 섬유에 일체화시킨 섬유 슈퍼커패시터도 보고되었다. rGO는 활성 전극 물질 및 집전체 기능을 하며 rGO 사이에 위치하는 GO 부분이 분리막으로 작용한다 [23].

한편, 연속적인 제조가 가능한 섬유 전극 제조 공정은 섬유형 슈퍼커패시터의 실용화에 필수적인 요소이다. 습식 방사법은 CNT 및 그래핀 섬유를 대량으로 생산할 수 있는



**Fig. 6.** (a) Schematic illustration of the fabrication of coaxial EDLC fiber based on CNT fiber and sheet as two electrodes (reproduced with permission [21]. Copyright 2013, Wiley-VCH), (b) schematic and SEM images of the graphene fiber covered with 3D porous network graphene (reproduced with permission [22]. Copyright 2013, Wiley-VCH), (c) experimental setup for the continuous fabrication of rGO/CNT supercapacitor fiber (reproduced with permission [25]. Copyright 2015, Wiley-VCH), and (d) schematic and SEM images of the MWCNTs/carbon micro-fiber bundle wrapped with separator and CNF film (reproduced with permission [26]. Copyright 2013, American Chemical Society).

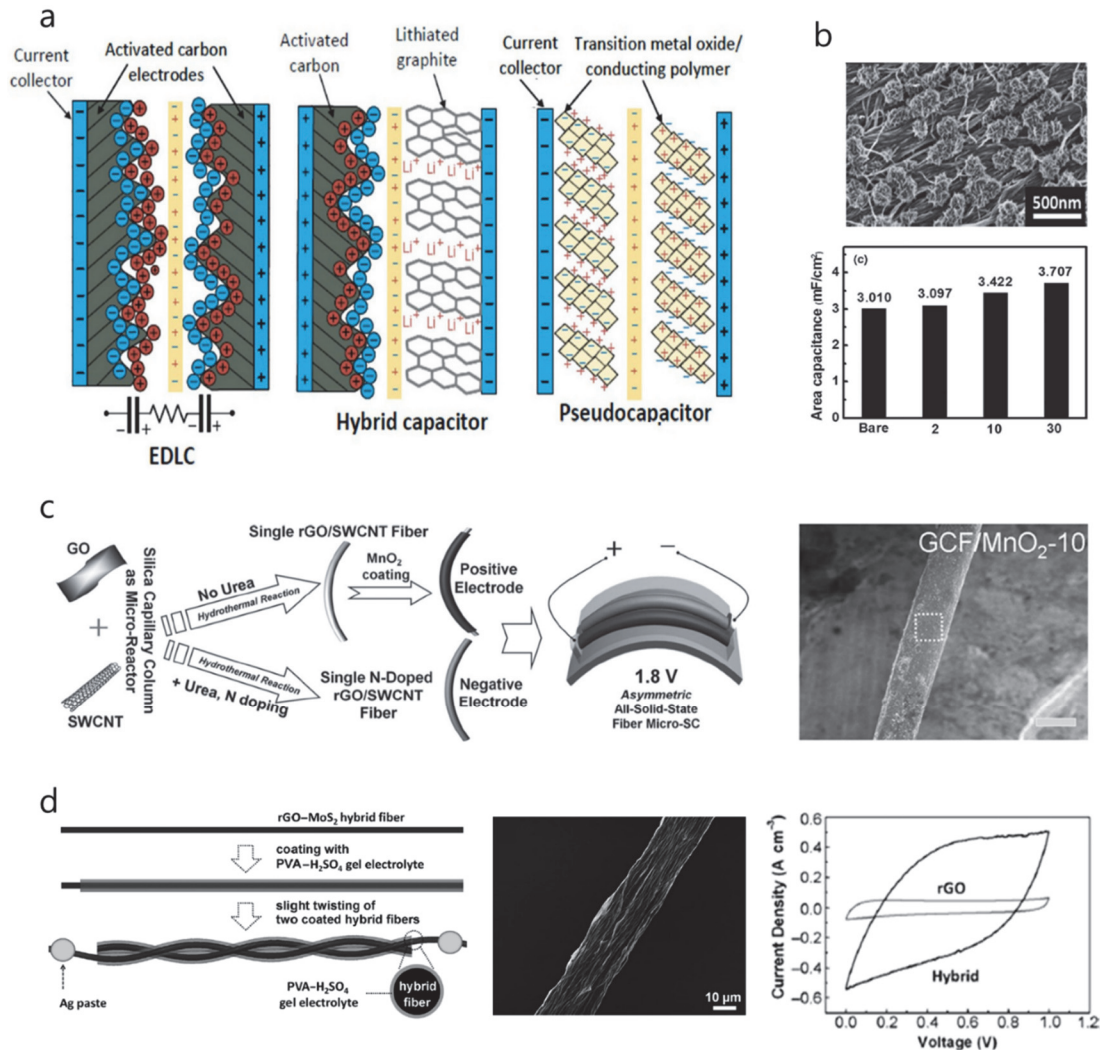
방법으로 알려져 있다. 일반적인 습식 방사 공정을 사용하여 GO 분산 용액을 수 미터 길이의 GO 섬유로 제조하였으며, 이후 산 용액을 사용한 화학적 처리를 통해 그래핀을 환원시켜 전도성이 높고 기계적 안정성이 우수한 rGO 기반 그래핀 섬유 전극을 생성하였다 [24].

더 나아가, 두 종류의 물질을 혼합한 복합체 섬유 기반 슈퍼커패시터도 보고되었다. 그림 6(c)는 rGO/CNT 복합 섬유 기반 슈퍼커패시터 제조 공정을 보여준다. CNT array에서 방적된 CNT 섬유를 회전하는 모터에 고정하고, GO 분산 용액에 침전시켜 활물질을 전기화학적으로 증착하였다. 이러한 과정을 통해 CNT 섬유 외부에 GO가 코팅되고 환원 처리되어 rGO와 CNT가 혼합된 복합 섬유 기반 섬유형 슈퍼커패시터를 제조하였다. 이후 연속적인 공정을 통해 두 복합 섬유에 겔 전해질을 코팅하고 꼬임을 인가하여 일체형의 섬유형 슈퍼커패시터를 완성하였다 [25]. 이러한 그래핀/CNT 복합체 외에도, 카본 마이크로섬유 변

들 등 다른 탄소 기반 재료를 사용한 섬유형 슈퍼커패시터도 보고되었다. 제작된 슈퍼커패시터는 구조는 카본섬유 번들을 중심으로 하며 전기방사법으로 제조한 탄소나노섬유 필름을 외부전극으로 감싸서 동축의 구조를 형성하였다 [그림 6(d)]. 그 결과 동축 케이블 구조의 슈퍼커패시터는  $86.8 \text{ mF/cm}^2$ 의 면적 대비 용량,  $9.8 \text{ } \mu\text{Wh/cm}^2$ 의 에너지 밀도 및  $189.4 \text{ } \mu\text{W/cm}^2$ 의 전력 밀도를 보였으며, 우수한 굽힘 변형 특성을 보여주어 효율적이고 유연하며 착용 가능한 에너지 저장장치의 가능성을 제공했다 [26].

## 2.2 금속 산화물을 이용한 섬유형 슈퍼커패시터 연구

금속 산화물은 고성능 섬유형 슈퍼커패시터를 구현하기 위한 핵심 전략으로 여겨진다. 나노 사이즈의 금속 산화물이 전극 표면에 밀접하게 분포하는 경우 원자의 전자 궤도가 중첩되며 형성된 연속적인 에너지 밴드로 인해 넓은 전



**Fig. 7.** (a) Brief scheme of the mechanism of the supercapacitor and pseudo capacitor (reproduced under the terms of the CC BY 4.0 license [27]), (b) SEM images of aligned MWCNT fibers after electrodeposition of MnO<sub>2</sub> nanoparticles and electrochemical performance comparison between bare and composite fibers with the increasing MnO<sub>2</sub> weight percentage at a current (reproduced with permission [28]. Copyright 2012, Wiley-VCH), (c) fabrication of the asymmetric fiber-based MnO<sub>2</sub>/rGO/SWCNT electrode micro-supercapacitor and SEM image of the fiber supercapacitor (reproduced with permission [30]. Copyright 2017, Wiley-VCH), and (d) fabrication of an rGO/MoS<sub>2</sub> hybrid fiber supercapacitor and electrochemical performance of fiber supercapacitor (reproduced with permission [32]. Copyright 2014, Wiley-VCH).

압범위에서 각 에너지 상태로 연속적인 전자 전달이 일어나는 유사커패시턴스 현상을 보이는데, 이러한 현상을 통해 전기이중층 슈퍼커패시터보다 동일 면적 대비 최대 100 배 이상 성능을 증가시킬 수 있다. 유사커패시턴스 물질을 활용한 슈퍼커패시터는 유사커패시터라고 명명된다. 그림 7(a)는 전기이중층 커패시터와 슈도커패시터의 전하저장 원리를 개략적으로 보여준다 [27]. 1970년 Conway에 의해 RuO<sub>2</sub>에서 유사커패시턴스 현상이 발견된 이후 현재까지 질화물, 탄화물, 금속 산화물 등 다양한 물질에서 유사커패시턴스 현상이 발견되었으며, 현재는 가격이 저렴한

고 유해성분이 없으며 나노 입자로 만들기 쉬운 MnO<sub>2</sub>가 주요한 유사커패시터 활물질로 사용되고 있다. 다만, 금속 산화물의 낮은 전기전도성으로 인한 저장 효율 감소 등의 한계는 향후 지속적인 연구를 통해 극복해야 할 주요 연구 주제이다.

Huisheng Peng 교수 연구팀은 MWNT와 MnO<sub>2</sub>를 사용한 와이어 타입의 슈퍼커패시터를 보고하였다. 정렬성을 가진 CNT 시트를 꼬아 섬유형 CNT 전극을 제작하였고, 전기화학적 증착 방법을 통해 섬유 전극에 MnO<sub>2</sub>를 증착하였으며 증착 횟수를 통해 함량을 조절하였다. 그림

7(b)는 전기화학 증착 후  $\text{MnO}_2$ 가 증착된 섬유 전극( $\text{MnO}_2$  증착량 약 4.1 wt%)의 표면 SEM 이미지와 증착량에 따른 커패시턴스의 변화를 보여준다. 에너지 저장 성능은  $\text{MnO}_2$  증착 시간 증가에 따라 증가하였으며 최종적으로  $3.01 \text{ mF/cm}^2$ 의 향상된 면적 대비 용량 및  $13.31 \text{ F/g}$ 의 비용량을 보였다 [28].

Donghua University의 Meifang Zhu 교수 연구팀은 GO와  $\text{MnO}_2$ 를 사용한 섬유형 슈퍼커패시터를 보고하였다. 저온수열합성법(low temperature hydrothermal method)으로 제조한  $\text{MnO}_2$  나노와이어와 허머스법(Hummers method)으로 제조한 GO를 혼합한 용액을 습식방사하여 섬유를 제작하고 화학 반응을 통한 GO 환원 과정을 통해 rGO와  $\text{MnO}_2$ 로 구성된 섬유형 슈퍼커패시터 전극을 제작하였다. 혼합 용액 내 GO와  $\text{MnO}_2$ 의 질량비에 따른 에너지 저장 성능을 최적화하였으며 그 결과 약 40%의  $\text{MnO}_2$  함량을 가진 섬유형 슈퍼커패시터에서  $66.1 \text{ F/cm}^3$ 의 체적 대비 용량과  $5.8 \text{ mWh/cm}^3$  및  $0.51 \text{ W/cm}^3$ 의 에너지 및 전력 밀도를 나타내었다 [29].

나아가, 양극과 음극에 서로 다른 물질을 사용하여 제조한 섬유형 비대칭 전극 슈퍼커패시터도 보고되었다 [30]. 그림 7(c)는 GO와 SWNT, 그리고  $\text{MnO}_2$ 를 사용하여 제작한 비대칭 전극 슈퍼커패시터의 제작 과정과 구성을 보여준다. Yuan Chen 그룹은 수열합성법을 통해 GO와 SWNT가 혼합된 섬유형 전극을 합성하고 각각  $\text{MnO}_2$  코팅과 요소 첨가를 통한 N 도핑으로 각각 양극과 음극을 제조하였다. 서로 다른 활물질을 함유한 비대칭 전극으로 구동 전압 범위를  $1.8 \text{ V}$ 까지 증가시켰고, 그 결과 높은 길이 대비 용량( $3.3 \text{ mF/cm}$ )과 에너지, 전력 밀도(각각  $5 \text{ mWh/cm}^3$ ,  $929 \text{ mW/cm}^3$ )를 나타내었다.

한편,  $\text{MnO}_2$  외에도 유사커패시턴스 현상을 보이는 다양한 물질을 사용하여 섬유형 슈퍼커패시터를 제작한 논문들이 보고되었다. 이 외에도 전기방사법으로 제작한 카본 섬유에  $\text{RuCl}_3$  용액에 함침시키고 열처리를 통해  $\text{RuO}_2$ 가 함유된 섬유형 슈퍼커패시터 전극 제작하고 최대 12.23%의  $\text{RuO}_2$  함량을 가진 전극을 통해 높은 비용량 ( $544 \text{ F/g}$ ) 성능을 확인한 논문도 보고되었다 [31].

Peng Chen 교수는 전이금속 칼코겐화합물(transition metal dichalcogenides, TMDs)의 일종인  $\text{MoS}_2$ 를 사용하였다. GO와  $\text{MoS}_2$ 가 혼합된 용액을 습식방사하고 화학 반응 환원 과정을 통해 섬유 전극을 제작하였으며, 2.2 wt%의  $\text{MoS}_2$ 의 함량에서 rGO로 구성된 슈퍼커패시터 대비 10배 이상 향상된 체적 대비 용량( $30 \text{ F/cm}^3$ )을 보고하였다 [그림 7(d)] [32].

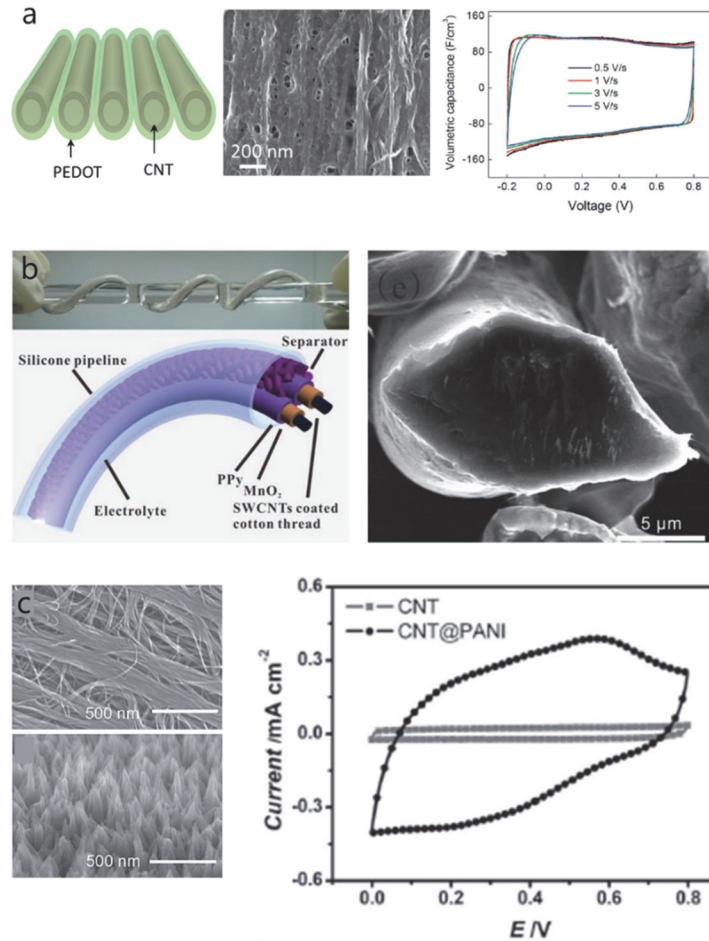
## 2.3 전도성 고분자를 이용한 섬유형 슈퍼커패시터 연구

전도성 고분자 역시 금속 산화물과 같이 유사커패시턴스 현상을 보이는 대표적인 유사커패시턴스 물질이다. 단일결합과 이중결합이 번갈아가며 연결된 공액구조(conjugated structure)를 포함하는 일부 고분자는 비편재화된 전자들로 인해 전기전도도와 연속된 전자 전달을 통한 유사커패시턴스 현상이 나타난다. 전도성 고분자는 고유의 전도성, 기계적 유연성, 친환경성 및 경제성 등 장점을 가지고 있어 섬유형 슈퍼커패시터의 활물질로 활발하게 연구되고 있으며, 대표적으로 Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT), Polypyrrole (PPy), Polyaniline (PANI) 등 고분자가 널리 사용되고 있다. 다만 상대적으로 낮은 용량과 수명특성에 대한 보완이 필요하다.

한양대학교 김선정 교수는 전기전도성과 기계적 특성이 우수한 정렬성 CNT 시트에 기상 중합반응을 통해 PEDOT을 로딩하고 꼬임을 인가하여 섬유형 슈퍼커패시터 전극을 제조하였다. 그림 8(a)는 전도성 고분자가 로딩된 CNT 번들의 개략도와 SEM 이미지를 보여준다. 그 결과 85 wt%의 PEDOT을 함유한 섬유형 슈퍼커패시터 전극은 우수한 에너지 밀도( $47 \text{ mWh/cm}^3$ ) 및 전력 밀도( $538 \text{ W/cm}^3$ )를 보였으며 5,000번의 반복 충방전 동안 94%의 에너지 저장 성능을 유지하였다 [33]. 또한 후속 연구로 섬유 내부까지 전도성 고분자 활물질을 함유시키는 바이스크롤링(biscrolling) 기법을 통해 섬유형 슈퍼커패시터를 구현하였으며 Pt 와이어와 엮은 구조를 통해  $100 \text{ V/s}$ 에 달하는 빠른 충방전이 가능함을 확인하였다. 또한 고체 전해질을 사용하여 섬유형 슈퍼커패시터의 실제적 활용 가능성을 검증하였다 [34].

Wuhan national laboratory의 Yihua Gao 교수 연구팀은 다공성 면 섬유에 SWNT를 로딩하고  $\text{MnO}_2$ 를 증착한 후 PPy로 래핑한 케이블형 슈퍼커패시터를 보고하였다 [그림 8(b)].  $\text{MnO}_2$ 는 높은 전하 저장 용량을 보이는 유사커패시턴스 물질이지만 전기 및 이온 전도성이 낮다는 치명적인 단점이 있다. 이러한 한계를 극복하기 위해 전기전도성과 용량이 우수한 PPy를 증착하였고 높은 비용량 ( $1,370 \text{ F/g}$ )과 에너지 밀도( $33 \text{ } \mu\text{Wh/cm}^2$ ), 전력 밀도 ( $0.67 \text{ mW/cm}^2$ )를 보여주었다. 또한 길이 2 m 이상의 섬유 전극을 제작하여 상용화, 실제적 활용 가능성, 대량생산 가능성을 보여주었다 [35].

PEDOT과 PPy 외에도 PANI를 활용한 섬유형 슈퍼커패시터도 보고되었다. 그림 8(c)에 제시된 대로 정렬된 CNT 시트를 꼬아 만든 CNT 섬유에, PANI를 증착하여 CNT 섬유



**Fig. 8.** (a) Schematic representation of a PEDOT-coated CNS nano-membrane. SEM image showing the morphology of a hybrid nano-membrane. CV curves at various scan rates ranging from 0.5 to 5 V/s (reproduced with permission [33]. Copyright 2012, American Chemical Society), (b) optical images of a two-meter-long SWCNTs coated cotton thread wound on a Teflon rod. Cross-sectional SEM image of a SWCNTs coated micro-fibril (reproduced with permission [35]. Copyright 2013, Wiley-VCH), and (c) SEM images of PANI/CNT composite yarn. Ordered PANI nanowire arrays can be seen on the surface of CNT yarn in the PANI/CNT composite yarn. CV curves at various scan rates ranging from 0 to 0.8 V/s (reproduced with permission [36]. Copyright 2013, Wiley-VCH).

유 대비 16배의 용량 향상(38 mF/cm<sup>2</sup>)을 보였다 [36]. 한편 CNT 섬유 전극에 Au 나노 입자를 증착한 후 PANI를 전기증착하여 제작한 섬유형 슈퍼커패시터가 보고되었으며, Au 및 PANI 증착 후 CNT 섬유 기반 슈퍼커패시터 대비 5배 이상의 용량 향상(8.7 F/g)을 보여주었다. 최종적으로는 코일 구조를 통해 신축이 가능한 섬유형 슈퍼커패시터를 제작하였다 [37]. 한편 Suzhou Institute의 Qingwen Li는 PANI가 증착된 CNT film을 꼬아 만든 섬유 전극의 표면에 polyacrylonitrile (PAN)을 전기방사하여 분리막을 입히고 PANI/CNT 전극을 다시 한 번 랩핑하는 공정을 통해 동심원 구조를 가진 섬유형 슈퍼커패시터를 제작하였다. 두 전극 사이가 전해질로 분리되어 전기적

인 쇼트의 위험이 있던 기존 섬유형 슈퍼커패시터와는 달리 약 1 μm 두께의 초박형 분리막을 사용하여 쇼트의 위험성을 원천 차단하였다. 그 결과 560 mF/cm<sup>2</sup>의 면적 대비 용량 및 49.7 μWh/cm<sup>2</sup>의 에너지 밀도를 달성하였다 [38]. 표 1에 다양한 재료를 이용한 섬유형 슈퍼커패시터들의 성능을 요약하였다.

#### 2.4 다양한 소재를 활용한 섬유형 슈퍼커패시터의 응용 가능성

위에서 살펴본 섬유형 슈퍼커패시터의 응용 가능성을 확

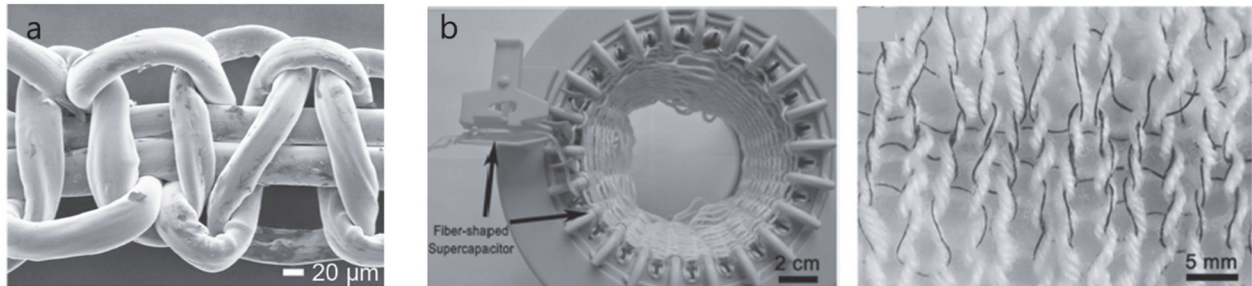
**Table 1.** Comparison of the electrochemical energy storing performances using various materials.

Category	Fiber or yarn electrode (Ref. no.)	$C_L$ (mF/cm)	$C_A$ (mF/cm <sup>2</sup> )	$C_V$ (F/cm <sup>3</sup> )	$C_{sp}$ (F/g)
Carbon materials	CNT fiber/CNT sheet coaxial fiber [21]	0.029	8.66	32.09	59
	Graphene fiber/3D-graphene hybrid fiber [22]	0.02	1.2~1.7	-	25~40
	rGO-GO-rGO all-in one fiber electrode [23]	-	1.2~2	-	-
	Wet spinning rGO continuous fiber electrode [24]	-	-	340	279
	CNT/rGO composite fiber electrode [25]	-	-	68.4	126.7
	Carbon fiber/MWCNT coaxial fiber electrode [26]	6.3	86.8	14.1	3.6~11.1
Metal oxides	MnO <sub>2</sub> /MWCNT composite fiber electrodes [28]	0.015	3.01	-	13.31
	MnO <sub>2</sub> nanowire/graphene hybrid fiber electrodes [29]	-	82.6	66.1	-
	MnO <sub>2</sub> /GCF (rGO/SWCNT) fiber electrodes [30]	1.76~3.30	-	-	-
	RuO <sub>2</sub> /carbon fiber composite electrodes [31]	-	-	-	544
	MoS <sub>2</sub> /rGO hybrid fiber-based electrodes [32]	-	-	30	-
Conductive polymer	PEDOT/CNS hybrid yarn electrode [33]	-	-	40	21.5
	PEDOT/MWNT bistructured yarn electrode [34]	-	-	179	-
	PPy/MnO <sub>2</sub> /CNT/cotton thread cable electrode [35]	-	1,490	-	-
	PANI/CNT composite yarn electrode [36]	-	38	-	-
	PANI/Au/CNT fiber electrode [37]	-	-	-	8.7
	PAN@PANY/CNT fiber electrode [38]	-	560	-	-

인하였다. 섬유형 슈퍼커패시터의 실제적 사용을 위해서는 기존 상용화 및 상업화된 직물, 의류와의 호환성이 필요하다. 섬유 전극은 직물 방적 및 의류 제작 과정 동안 강도 높은 기계적 자극과 실제 구동환경에서 신체 움직임에 의해 다양하고 지속적인 움직임이 가해지기 때문에 충분한 기계적 강도와 유연성, 그리고 안정적인 유지 성능이 필수적이다.

그림 9(a)은 여러 가닥이 엮인 CNT 섬유 기반 슈퍼커패시터 전극을 보여준다. 전극의 구조적 변형 없이 복합적인 기계적 변형이 가능하였다 [21]. 연속적 제조 공정을 통해 섬유형 슈퍼커패시터의 대량 생산 가능성을 보여주었던

Huisheng Peng은 제작한 섬유형 슈퍼커패시터의 직조를 통해 스케일 업이 가능함을 확인했다. 그림 9(b)은 제작한 전극을 상용화된 섬유와 함께 직조한 니트 직물로 웨어러블 에너지원으로서의 사용 가능성을 보여준다 [25]. 직물 구조 외에도 PANI/CNT 기반 섬유형 슈퍼커패시터의 직병렬 연결을 통해 10개의 LED를 구동 가능한 전력을 확보하였다. 또한 다양한 각도의 굽힘 변형에서도 성능의 저하가 없음을 확인하여 섬유형 슈퍼커패시터를 통해 실제적인 디바이스의 구동이 가능함을 간접적으로 보여주었다 [38].



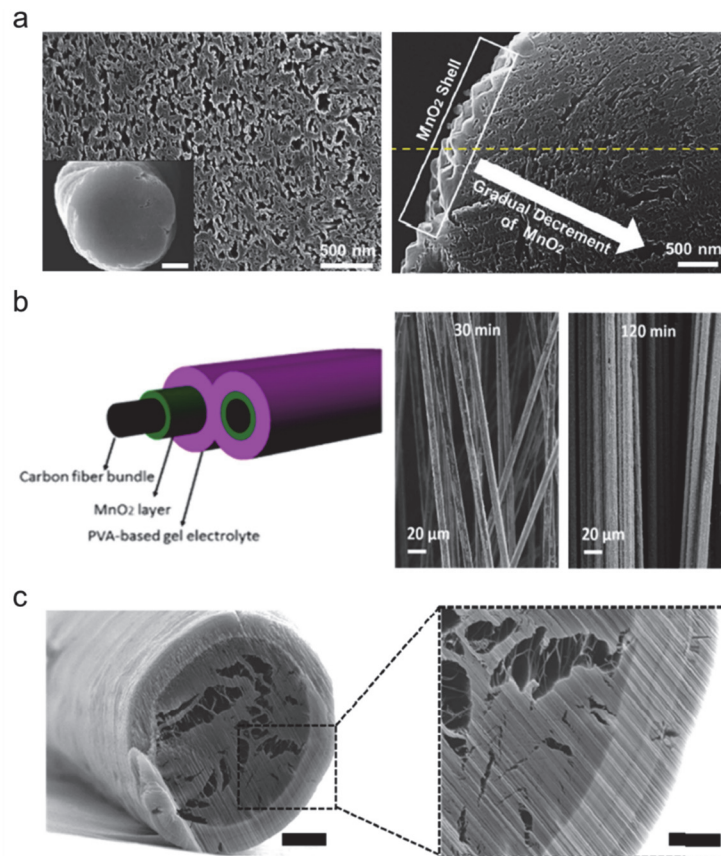
**Fig. 9.** (a) SEM image of several EDLC fibers (CNT fiber/CNT sheet) being woven into a textile structure (reproduced with permission [21]. Copyright 2013, Wiley-VCH) and (b) photograph of the knitting process and integrated fabric woven from cotton yarns (white fibers) and supercapacitor fibers (black fibers) (reproduced with permission [25]. Copyright 2015, Wiley-VCH).

### 3. 효율적 활물질 로딩 방식 및 섬유 전극 구조 연구

섬유형 에너지 저장장치로 전자기기를 구동하기 위해서는 에너지 저장밀도를 높이는 것이 필요하다. 이를 위해 넓은 비표면적의 전극 및 유사커패시턴스 물질 등을 사용하는 방식이 개발되었다. 하지만 마이크로미터 스케일의 직경이라는 섬유가 가진 고유의 구조적 한계로 인해 전극의 면적 및 부피를 최대한 활용하여 활물질을 효율적으로 로딩하는 전극 구조 및 로딩 방식을 개발하는 것이 무엇보다 중요하다. 또한 섬유형 슈퍼커패시터는 다양한 종류의 기계적 자극이 지속적으로 발생하는 환경에서 사용되기 때문에 디바이스의 성능 유지 관점에서 구조 및 로딩 방식 개발의 중요성이 드러난다. 다음 부분에서는 에너지 저장 성능을 향상을 위한 효율적인 활물질 로딩 방식 및 섬유 전극 구조에 대한 연구 동향을 소개한다.

### 3.1 코어-셸 구조 전극

섬유형 슈퍼커패시터의 전극 구조는 일반적으로 섬유 전극 제작 단계와 활물질 로딩 단계의 선후관계에 의해 결정된다. 코어-셸(core-shell) 구조는 섬유 전극을 제작한 후 활물질을 로딩하는 경우 형성되는 구조로, 코어에 집전체 역할을 하는 섬유 구조체가 위치하며 에너지 저장 기능을 가진 활물질이 코어 주위에 증착되어 셸을 구성한다. 대표적인 코어 셸 구조 제조 방법에는 전기화학증착(electrochemical deposition), 침지(dipping), 드롭캐스팅(drop-casting), 스프레이(spray) 방법 등이 있다. 이러한 구조는 상대적으로 제작하기 용이하며 활물질의 로딩량을 제어하기가 쉽고 대량 생산에 이점이 있어 섬유형 슈퍼커패시터 초기에 활발하게 연구 및 보고되었다. 하지만 코어인 집전체가 전기화학 반응에 참여하지 않아 에너지 저



**Fig. 10.** (a) Cross-sectional SEM images of  $\text{MnO}_2$  deposited yarn electrode (reproduced with permission [39]. Copyright 2013, Wiley-VCH), (b) schematic illustration of the three-dimensional assembled device. FESEM image of  $\text{MnO}_2$  deposited carbon fiber with different deposition times (reproduced with permission [41]. Copyright 2017, American Chemical Society), and (c) cross-sectional and magnified, images of  $\text{Ag}/\text{MnO}_2$  composite sheath yarn electrode (scale bar = 10 and 4  $\mu\text{m}$ , respectively) (reproduced with permission [43]. Copyright 2018, Springer Nature).

장 성능이 상대적으로 낮으며, 이를 보상하기 위해 활물질 로딩량의 증가가 강제되어 두꺼운 셀을 형성한다. 두터운 활물질층은 전기전도성이 낮은 금속 산화물로 구성되어 산화환원 반응을 통해 생성된 전자 및 이온 전달 거리를 증가시켜 내부 저항이 증가하고, 과전압이 커져 출력 특성 저하의 원인이 된다. 또한 섬유형 디바이스의 취성이 증가하여 기계적 물성의 저하를 초래하고 외력에 의해 활물질이 떨어져 나갈 위험성이 증가한다는 단점 또한 존재한다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 코어로 넓은 비표면적을 가지는 다공성 집전체를 사용하거나 금속 산화물 셀 내부에 전도성 증가를 위해 첨가제를 사용하는 방법 등이 연구되고 있다.

한양대학교 김선정 교수 및 본 연구진은 CNT 시트를 꼬아 제작한 섬유형 전극에  $\text{MnO}_2$ 를 전기화학적으로 증착하여 코어-셀 구조의 섬유형 슈퍼커패시터를 제작하였다 [그림 10(a)]. 나노 번들로 구성되어 수많은 기공과 다공성 구조를 가진 CNT 섬유로 인해 최외곽에 두터운 금속 산화물 층이 형성되는 기존코어-셀 구조와 달리 활물질이 섬유 전극 내부까지 점진적 구배를 이루며 분포하기 때문에 코어-셀 구조의 단점인 제한적인 로딩량을 극복하고 우수한 체적 대비 용량( $25.4 \text{ F/cm}^3$ )을 보였으며, 빠른 충방전 시 기존 코어-셀 구조 대비 약 10배의 유지 성능( $3 \text{ V/s}$ 에서  $28.3\%$ )을 보였다 [39].

Donghua University의 Qinghua Zhang 교수 연구팀은 전기화학적 방법을 통해  $\text{MnO}_2$ 가 증착된 코어-셀 구조의 섬유 전극을 제작하고 증착량을 최적화하였다. 그 결과 500초의 증착 시간에서 최대의 체적 대비 용량( $58.7 \text{ F/cm}^3$ ) 및 비용량( $428 \text{ F/g}$ ) 성능을 얻었다 [40].

Huisheng Peng 교수는 CNT array에서 직조한 방직 한 CNT 섬유에 활물질을 증착하고 고체 전해질을 코팅한 후 한 가닥으로 꼬는 과정을 일체화하여 연속적으로 섬유형 슈퍼커패시터를 제조할 수 있는 공정을 보고하였다. rGO,  $\text{MnO}_2$ , PANI, PPy 등 다양한 유사커패시터스 물질을 로딩할 수 있으며, 전체 제조 공정이 약 5분 이내로 대량 생산의 가능성을 보여주었다. 그 결과로  $\text{MnO}_2$ 를 증착한 경우  $20.2 \text{ F/cm}^3$ 의 체적 대비 용량 및  $34.9 \text{ F/g}$ 의 비용량을 보였다 [25].

이 외에도 탄소섬유에 최대 2시간  $\text{MnO}_2$ 를 증착한 섬유형 슈퍼커패시터 [그림 10(b)]와 그래핀 섬유에  $\text{MnO}_2$ 를 증착한 연구가 보고되었다. 두 섬유형 슈퍼커패시터 모두 두터운 활물질 셀을 형성된 것을 확인할 수 있으며 각각  $23 \text{ mF/cm}$  및  $0.143 \text{ mF/cm}$ 의 길이 대비 용량과  $62 \text{ F/g}$  및  $36 \text{ F/g}$ 의 비용량을 보였다 [41,42].

한편 활물질층에 전도성이 좋은 물질을 첨가하여 두꺼운 금속 산화물층에 의한 성능 저하를 극복한 논문도 보고

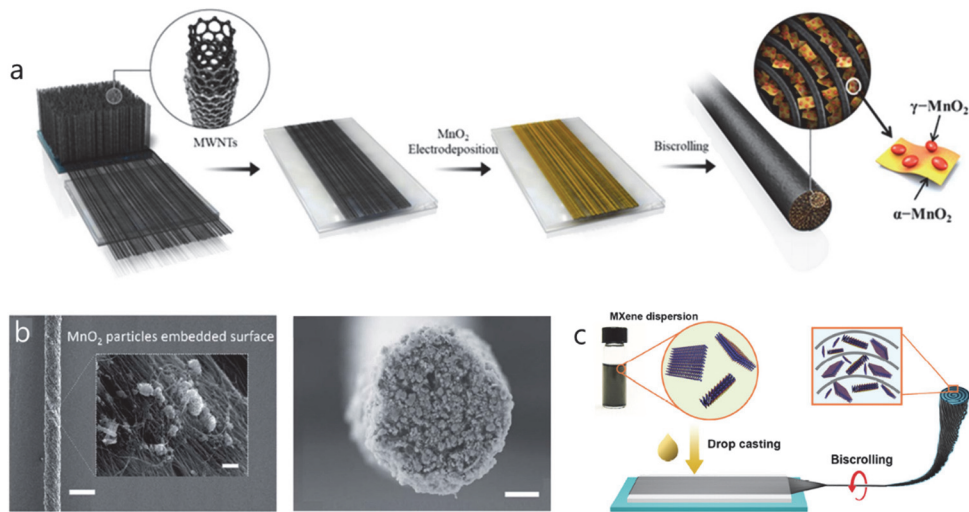
되었다. 상용화된 CNT 섬유에  $\text{MnO}_2$ 와 Ag를 교대로 증착하여 에너지 저장 기능 물질( $\text{MnO}_2$ )과 높은 전기전도성이 물질(Ag)이 혼합된 셀을 형성하였다 [그림 10(c)]. 최종적으로 우수한 면적 대비 용량( $322 \text{ mF/cm}^2$ )과 함께 빠른 충방전 시 기존 코어-셀 구조 대비 약 2배의 유지 성능( $100 \text{ mV/s}$ 에서  $42.6\%$ )을 나타내었다 [43].

### 3.2 임베디드 구조 전극

코어-셀 구조는 제작이 용이하지만 코어 부분이 에너지 저장에 기여하지 못하고 활물질 로딩량에 제한( $20 \text{ wt\%}$  이하)이 있는 치명적인 단점이 있다. 이러한 구조적 단점을 극복하고 에너지 저장 성능을 향상시키기 위해서는 내부 코어 영역까지 활물질을 포함시켜야 한다. 임베디드 (embedded) 구조는 활물질을 로딩한 전극으로 섬유를 제작하는 경우 형성되는 구조로 섬유 전극의 모든 영역을 활물질의 로딩 사이트로 활용한다. 이러한 구조는 금속 산화물이 다공성 전극의 틈에 고르게 분포(혹은 층간 삽입)하여 활물질의 함량을  $99 \text{ wt\%}$  이상으로 극대화(전극 무게의 99배에 달하는 활물질 함유)할 수 있으며 전자 및 이온 전달 거리를 효과적으로 줄일 수 있어 매우 높은 에너지 저장 성능을 보인다. 또한 전극이 활물질을 물리적으로 고정시켜 외력이나 기계적 변형에도 활물질의 탈락 및 유출을 방지한다. 하지만 활물질 함량의 세밀한 제어가 어렵고, 극대화된 활물질 함량이 섬유 전극의 기계적 물성을 저하시키기 때문에 에너지 저장 성능과 활물질 함량 간의 최적화가 요구된다. 임베디드 구조를 구현하기 위해서는 집전체 역할의 기면(host)과 에너지 저장 기능을 가진 활물질(guest)이 혼합된 전극에 꼬임을 가하여 섬유형 전극을 제작하는 바이스크롤링(biscrolling) 방법이 있다.

한양대학교 김선정 교수는 전기전도성과 기계적 특성이 우수한 정렬성 CNT 시트에 PEDOT을 로딩한 뒤 꼬임을 인가하여 임베디드 구조의 섬유형 슈퍼커패시터 전극을 제작하였다. 이러한 전극은 섬유 내부까지 전도성 고분자가 함유되어 있으며, 이로 인해 우수한 에너지 밀도( $47 \text{ mWh/cm}^3$ ) 및 전력 밀도( $538 \text{ W/cm}^3$ )와 함께  $25 \text{ V/s}$ 의 아주 빠른 충방전 속도에서도 우수한 유지 성능을 나타내었다 [34].

전도성 고분자 외에도 우수한 유사커패시터스 특성을 보이는  $\text{MnO}_2$ 는 역시 임베디드 구조에서 널리 사용되었다. 그림 11(a)는  $\text{MnO}_2$ 를 포함한 임베디드 구조의 섬유형 슈퍼커패시터 전극을 제조하는 과정을 보여준다. 이러한 방법을 통해 활물질의 함량을  $96 \text{ wt\%}$ 까지 향상시켰으며 우수한 면적 대비 용량( $3.54 \text{ mF/cm}^2$ ), 에너지 밀도( $93.8 \mu \text{ Wh/cm}^2$ ), 전력 밀도( $193 \mu \text{ W/cm}^2$ )를 보였다 [44].



**Fig. 11.** (a) Schematic illustrations showing the fabrication processes of bistructured MnO<sub>2</sub> deposited MWNT yarn supercapacitor (reproduced with permission [44]. Copyright 2019, Springer Nature), (b) SEM images of the surface of a 70 wt% MnO<sub>2</sub> embedded yarn cathode (scale bar = 300 μm) and high magnification (inset, scale bar = 600 μm) image showing well dispersion MnO<sub>2</sub> particle. Cross-sectional SEM images of MnO<sub>2</sub> embedded yarn (reproduced with permission [45]. Copyright 2018, Royal Society of Chemistry), and (c) schematic illustration of the fabrication method for MBW yarns. MXene dispersion drop cast on CNT sheet and bistructured to form a composite yarn (reproduced with permission [48]. Copyright 2018, Wiley-VCH).

**Table 2.** Comparison of the electrochemical energy storing performances using various yarn structures.

Category	Fiber or yarn electrode (Ref. no.)	$C_L$ (mF/cm)	$C_A$ (mF/cm <sup>2</sup> )	$C_V$ (F/cm <sup>3</sup> )	$C_{sp}$ (F/g)
Core-shell structure	CNT/MnO <sub>2</sub> composite yarn [39]	-	3.707	25.4	-
	Single MnO <sub>2</sub> /CFs fiber [40]	-	-	58.7	428
	MnO <sub>2</sub> /carbon fiber [41]	24	-	-	63
	MnO <sub>2</sub> /G/GF [42]	0.143	9.6	-	36
	Ag/MnO <sub>2</sub> composite sheath yarn [43]	-	322.2	208.1	-
Embedded structure	PEDOT/MWNT yarn [32]	0.47	73	179	-
	MnO <sub>2</sub> /CNT fiber [44]	-	3,540	-	-
	rGO/CNT-MnO <sub>2</sub> /CNT fiber [45]	-	322.4	57.2	-
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /CNT yarn (BFY) [46]	-	8.28	1.34	-
	PEDOT:PSS/ferritin/MWNT fiber [47]	-	32.9	12.0	24.1
	MXene/CNT (BMX) yarns [48]	118	3,188	1083	428

나노 사이즈의 MnO<sub>2</sub>, rGO 플레이크 등 입자 형태의 활물질은 분산용액을 CNT 시트에 드롭캐스팅 한 후 꼬임을

인가하는 바이스크롤링 방법으로 임베디드 구조를 구현할 수 있다. 그림 11(b)는 MnO<sub>2</sub> 나노 입자가 함유된 섬유형

슈퍼커패시터의 표면 및 단면 SEM 이미지를 보여준다. 섬유 내부에 고르게 분포한 활물질들은 짧은 이온 및 전자 전달 거리를 통해 내부 저항을 효과적으로 줄일 수 있다. 본 논문은 양극에  $\text{MnO}_2$ , 음극에 rGO를 포함한 임베디드 구조의 섬유 전극을 사용하여  $43 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 의 에너지 밀도를 달성하였다 [45].

바이스크롤링 방법에서 게스트 물질은 일반적으로 분산 용액을 사용하여 로딩한다. 따라서  $\text{MnO}_2$ , rGO 외에도 분산 용액을 만들 수 있다면 물질의 종류에 관계없이 바이스크롤링이 가능하다. 현재까지 금속 산화물, 생체고분자, 세라믹 등 다양한 종류의 물질을 사용한 섬유형 슈퍼커패시터 연구가 보고되었다. 자성을 띠는 금속 산화물  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 를 사용한 섬유 전극이 보고된바 약 90 wt%의 활물질 함량에서 면적 대비 용량  $8.28 \text{ mF}/\text{cm}^2$ 과 체적 대비 용량  $1.34 \text{ F}/\text{cm}^3$ 을 나타냈다 [46]. 생체 고분자인 ferritin을 사용한 섬유형 슈퍼커패시터도 보고되었으며, 72 wt% 함량에서  $32.9 \text{ mF}/\text{cm}^2$ 의 성능으로 상대적으로 함량은 낮지만 생체물질을 활용한 슈퍼커패시터의 가능성을 보여주었다 [47]. 또한 2차원 평면 구조의 세라믹 물질인 MXene을 사용한 섬유형 슈퍼커패시터도 보고되었다. 활물질의 함량을 98 wt% 이상으로 극대화하였으며, 그 결과 매우 높은 면적 및 체적 대비 용량(각각  $3,188 \text{ mF}/\text{cm}^2$ ,  $1,083 \text{ mF}/\text{cm}^3$ )을 보여주었다 [그림 11(c)] [48]. 표 2에 다양한 전극 구조의 섬유형 슈퍼커패시터 성능을 요약하였다.

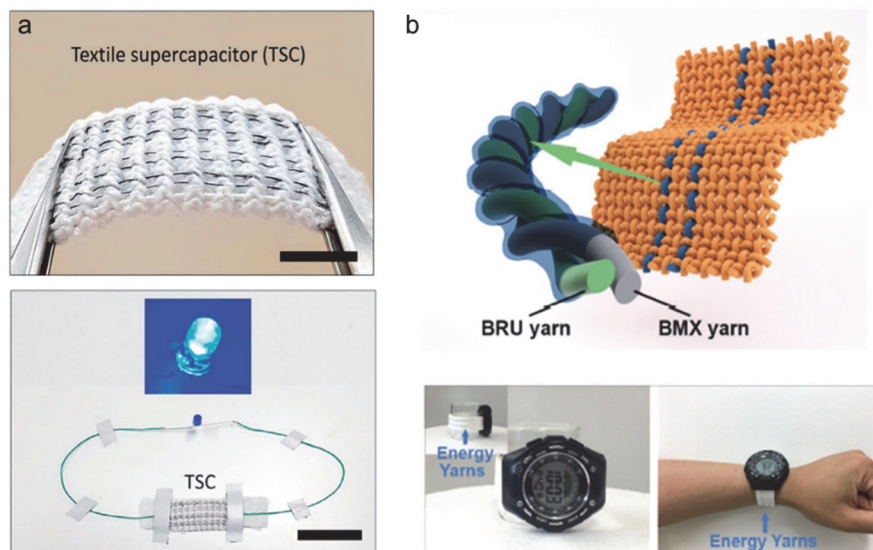
### 3.3 다양한 활물질 로딩 방식을 활용한 섬유형 슈퍼커패시터의 응용 가능성

코어-셸 및 임베디드 구조 기반 섬유형 슈퍼커패시터의 응용 가능성을 확인하였다. 유사커패시턴스 물질 및 효율적인 활물질 로딩을 통해 실제 디바이스를 구동할 수 있는 수준의 에너지 저장 성능을 확보하였다.

기계적 변형이 가해진 임베디드 구조의  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNT}$  전극은 90 wt%의 높은 활물질 로딩량에도 와인딩(winding), 노팅(knotting) 등의 기계적 변형이 가능함을 확인하였다 [46]. 그림 12(a)에서 제시된 바와 같이 바이스크롤링 방법을 통해 제작한  $\text{MnO}_2$  양극, rGO 음극으로 구성된 섬유형 슈퍼커패시터를 통해 LED의 구동이 가능함을 보였고 [45], 생체 고분자 ferritin을 함유한 섬유형 슈퍼커패시터는 생체 내 이식을 통해 in vivo 환경에서 구동 가능함을 검증하였다 [47]. 또한 그림 12(b)에서 제시된 바와 같이 직물에 기워 넣은 임베디드 구조의  $\text{RuO}_2$  양극, MXene 음극 기반 섬유형 슈퍼커패시터는 약 60초 이상 LED를 구동하였으며, 더 나아가 전자 손목시계, 디지털 타이머 등 상용화된 실제 전자기기 구동이 가능함을 검증하였다 [48].

## 4. 다양한 구조의 섬유형 슈퍼커패시터 연구

기존의 섬유형 슈퍼커패시터 전극은 유연성은 있지만 탄

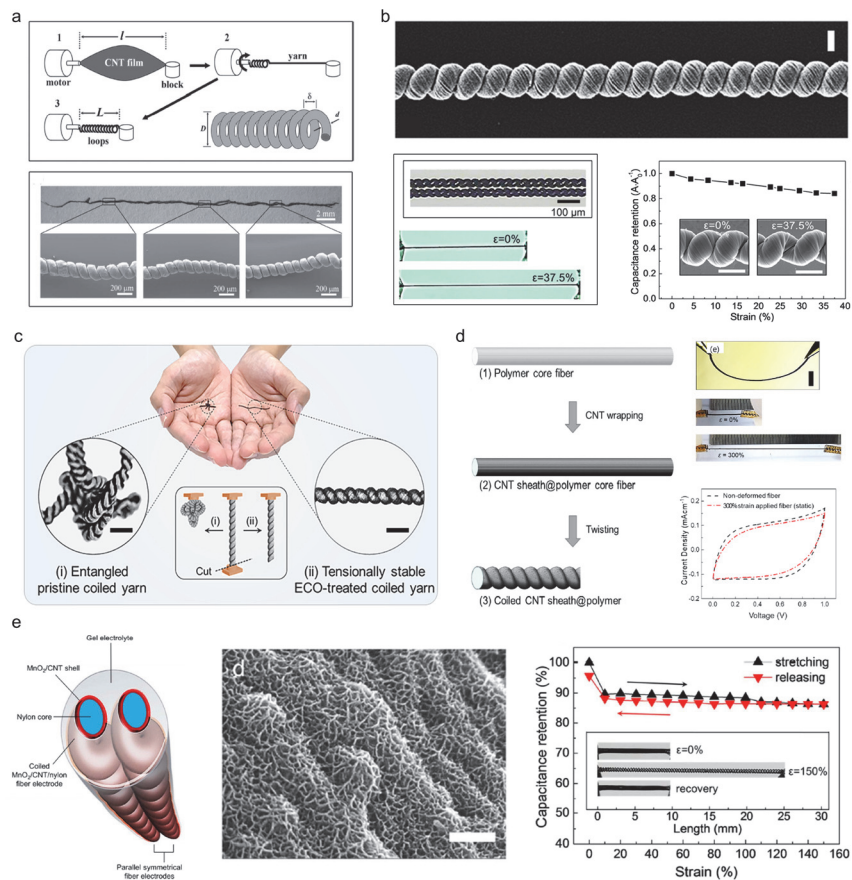


**Fig. 12.** (a) TSC can power Blue LED (scale bar = 4 cm) (reproduced with permission [45]. Copyright 2018, Royal Society of Chemistry) and (b) schematic illustration of the energy textile prototype. Photographs showing energy textile prototype can power an LED, a digital timer, and a digital watch (reproduced with permission [48]. Copyright 2018, Wiley-VCH).

성은 부족한 재료들로 구성되어 신축 변형에 대응하기에는 제한적이다. 따라서 이러한 한계를 극복하고 인체의 다양하고 복합적인 움직임에도 안정적으로 에너지를 공급하기 위해 신축성 슈퍼커패시터를 개발하는 것이 필수적이다. 특정 물질이 신축성을 가지기 위해서는 탄성이 있는 재료로 구성되거나 기하학적 형태 변화가 가능한 구조를 설계하여 전체 구성 요소에 신축성을 부여하는 방법이 있다. 섬유형 슈퍼커패시터의 경우 신축성 구현을 위해 구조적인 접근법이 활발하게 진행 중이며 대표적인 구조로는 코일, 슈퍼코일, 버클, 혼합 구조 등이 있다. 다음 부분에서는 구조적으로 신축성을 가지는 슈퍼커패시터에 대한 연구를 소개하고자 한다.

### 4.1 코일 구조

신체의 복합적인 움직임에 대응하고 안정적으로 에너지를 공급하기 위해서는 유연성뿐만 아니라 신축성이 필수적으로 요구된다. 탄소나노재료, 금속 산화물 등 신축성이 없는 소재를 사용하는 섬유형 슈퍼커패시터에 신축성을 구현하기 위해서는 구조적인 접근 방법이 필요하다. 이러한 구조적 접근 방식에는 대표적으로 코일링(coiling)과 버클링(buckling)이 있다. 코일링은 전하선 및 기타 다양한 전자 케이블에서 쉽게 볼 수 있는 구조로 효율적으로 대규모의 신축성 전극을 제작할 수 있어 신축성 1-D 장치를 제작하기 위해 가장 널리 사용되고 있다. 섬유 전극의 한쪽 끝에 지속적인 꼬임을 인가하면, 섬유가 기계적 스트레스를



**Fig. 13.** (a) Schematic illustration to the fabrication of coiled CNT yarn (reproduced with permission [49]. Copyright 2012, Wiley-VCH), (b) SEM and optical images of MnO<sub>2</sub>/CNT core-shell-structured coiled electrode (reproduced with permission [50]. Copyright 2016, Wiley-VCH), (c) photographs of (i) entangled pristine coiled yarn and (ii) tensionally stable ECO-treated coiled yarn placed on both palms, respectively, and optical images of its magnification (scale bars = 300 μm) (reproduced with permission [52]. Copyright 2022, American Chemical Society), (d) schematic for the fabrication of coiled CNT/polymer composite fibers. CV curves measured at applied strain (up to 300%) (reproduced under the terms of the CC BY 4.0 license [53]), and (e) schematic illustration of coiled MnO<sub>2</sub>/CNT/nylon fiber electrodes. Capacitance retention is plotted during a stretch-release cycle (reproduced with permission [54]. Copyright 2015, Springer Nature).

구조적으로 흡수하는 과정에서 스프링 형태의 코일 루프를 형성하게 된다. 코일 구조는 섬유 길이 성분을 고도로 압축 및 저장할 수 있으며, 코일 루프의 열림을 통해 길이 방향의 신축 변형이 가능하여 탄성이 없는 소재에 신축성을 부여할 수 있다는 구조적 특징을 가지고 있다. 최근 이러한 구조적 장점으로 인해 신축성 전극, 에너지 저장장치, 에너지 하베스터, 액추에이터 등 다양한 분야에서 코일 구조가 활발히 응용되고 있다.

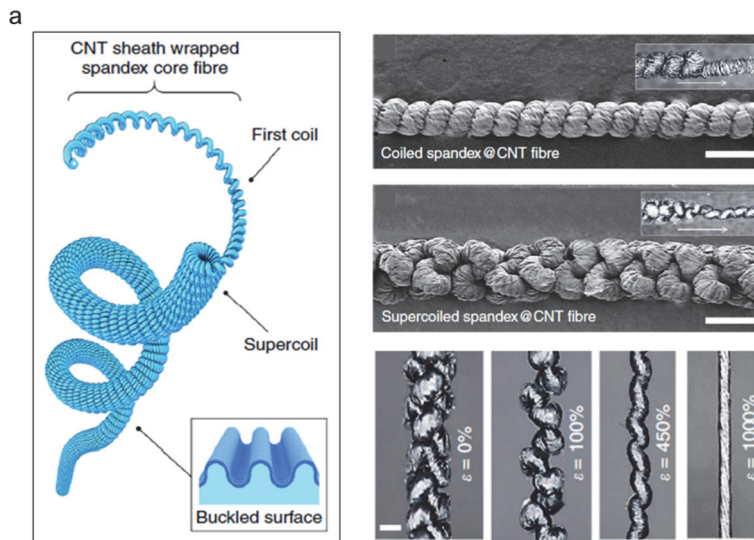
Anyuan Cao 그룹은 스프링 형태를 지닌 CNT 섬유를 최초로 보고하였다 [그림 13(a)] [49]. 지속적인 꼬임을 통해 CNT 필름이 약 200 마이크로미터의 지름을 가진 스프링 구조로 변형되었다. 이 과정에서 섬유 길이는 약 70% 감소하였고, 파단 직전까지 최대 285%의 신축성을 보였다. 이러한 코일 구조를 바탕으로 본 연구진은 코일 구조 기반의 신축성 슈퍼커패시터를 제작했다. 그림 13(b)는  $MnO_2$ 가 로딩된 신축성 CNT 코일 섬유 전극을 보여준다. CNT 코일 섬유는 정렬성 CNT 시트에 거대한 꼬임(미터당 50,000번)을 인가하여 제조하였고, 높은 이론적 용량, 저렴한 비용 및 환경 친화성을 가진  $MnO_2$ 를 증착했다. 이렇게 제작된 코일형 슈퍼커패시터는 약  $34.6 F/cm^3$  (단일 전극 기준)의 준수한 체적 대비 용량을 가지며 길이 방향으로 최대 37.5%의 신축성을 보여주었다 [50]. 나아가 임베디드 구조의 섬유 전극으로 코일 구조를 구현하여 에너지 저장 용량을 비약적으로 증가시킨 연구도 보고되었다. 또한, CNT 시트 내부에 유사커패시턴스 물질인  $MnO_2$ 를 로딩하고 꼬임을 인하여 임베디드 구조의 섬유형 전극을 제조한

후, 추가적인 꼬임을 통해 최대 30%의 신축성을 보이면서 약  $104.7 F/cm^3$ 의 체적 대비 용량을 보이는 초고성능 신축성 슈퍼커패시터도 연구되었다 [51].

한편, 외부 물질의 첨가없이 CNT 네트워크의 활성화만으로 용량을 향상시킨 연구도 보고되었다. 전해질에 침지한 CNT 코일 섬유에 3전극 전기화학 시스템에서 전압을 인가하여 CNT 전극의 표면을 산소작용기로 개질하였다 [그림 13(c)]. 작용기의 생성에도 불구하고 코일의 형상은 유지되어 최대 80%까지 가역적인 신축 성능을 보였으며, 산소 작용기의 유사커패시턴스 효과로 처리 전 대비 약 17배 향상된 에너지 저장 성능을 보였다 [52]. 다양한 코일 구조가 보고되었지만 신축성 물질 없이는 신축성 증가에 한계가 있다. 그림 13(d and e)에 제시된 바와 같이, 기계적 신축성이 뛰어난 탄성 섬유를 코어로 사용하고 표면에 전도성 탄소나노튜브를 코팅하여 이를 코일 형태로 제작하는 연구가 진행되었다 [53,54]. 탄성체의 고유 신축성과 코일 구조의 시너지 효과에 의해 최대 300%의 신축성을 보였으며, 신축 변형 동안에도 에너지 저장 성능이 안정적으로 유지됨을 확인하였다.

## 4.2 슈퍼코일 구조

본 연구진은 앞서 살펴본 코일 구조 외에도 코일 루프가 훨씬 복잡하게 형성된 고차원 코일 구조를 성공적으로 제작하여 세계 최초로 보고하였다 [그림 14(a)] [55]. 해당 연구에서 제안된 구조는 코일 루프가 두 번 반복되어 코일의

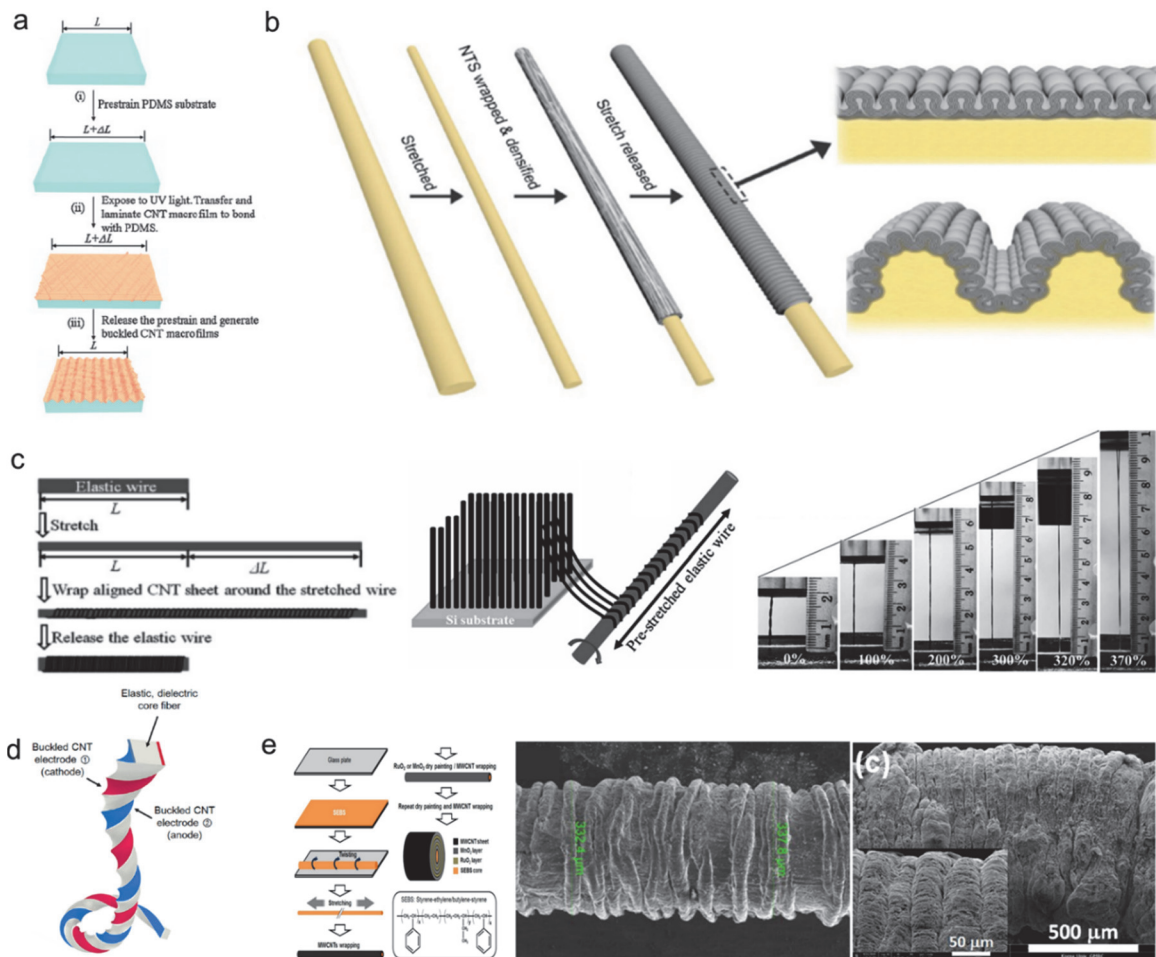


**Fig. 14.** (a) Schematic illustration and SEM image of supercoiled CNT/spandex fiber. Optical image showing loop opening process of supercoiled fiber under stretching (reproduced with permission [55]. Copyright 2019, Springer Nature).

코일을 이루는 슈퍼코일(supercoil) 구조이다. 이는 엄청난 양의 유전정보를 효율적으로 저장하는 DNA에서 영감을 받은 구조로 슈퍼코일 구조 제작 시 초기 길이 대비 약 15%의 길이 압축률을 보여주었으며, 신축 시 최대 1,500% 까지 늘어날 수 있음을 확인하였다. 또한 제작된 슈퍼코일 전극 표면에  $MnO_2$ 를 로딩하여 약 17.7 wt%의 로딩양에서 1,000%의 신축성과  $92.1 \text{ mF/cm}^2$ 의 높은 면적 대비 용량 성능을 확인하였고, 약 2주 동안 에너지 저장 성능을 유지하는 것을 확인함으로써 슈퍼코일 구조의 섬유 전극이 슈퍼커패시터의 신축성 전극으로 활용될 수 있음을 증명하였다 [56].

### 4.3 탄성체를 활용한 복합체 전극과 버클 구조

버클 구조는 신축성을 얻기 위한 또 다른 구조적 접근 방식이다. 탄성이 있는 기판에 길이 방향으로 사전 변형을 인가한 후 신축성이 없는 전극 재료(CNT, 그래핀 등)를 로딩하는 과정을 거치는데, 사전 변형이 인가된 기판의 탄성력과 전극 재료의 응력 간에 불일치(strain mismatch)가 발생하며 버클 구조가 형성된다. 이러한 형성된 버클의 파장은 탄성률, 포아송비, 활물질 필름의 두께 등 탄성 기판의 기계적 성질에 따라 달라진다. 길이 방향의 사전 변형을 인가하기 때문에 꼬임을 인가에 의한 구조적 불안정성을 가



**Fig. 15.** (a) Fabrication steps of a buckled SWNT macrofilm on the elastomeric PDMS substrate (reproduced with permission [57]. Copyright 2009, Wiley-VCH), (b) fabrication process of buckled nanotube sheets on an elastomeric fiber (reproduced with permission [59]. Copyright 2015, Wiley-VCH), (c) Schematic illustration of fabricating stretchable conducting wire. Photograph showing a typical wire-shaped supercapacitor with a being stretched from strains of 0% to 370% (reproduced with permission [60]. Copyright 2015, Wiley-VCH), (d) schematic illustration of a twist-inserted rectangular sandwich fiber (reproduced with permission [61]. Copyright 2016, American Chemical Society), and (e) fabrication process and SEM images of buckled  $MnO_2/RuO_2/CNT$  fiber (reproduced with permission [62]. Copyright 2017, Springer Nature).

지는 코일 구조와는 달리 신축성을 가지면서도 구조적으로 안정하다는 특징이 있다.

그림 15(a)에 제시된 바와 같이, Jiang과 Wei 그룹은 사전 인가 변형이 가해진 탄성 폴리머 필름에 CNT 필름을 올려 신축성 CNT 필름을 제작하였다. 사전 인가 변형에 의해 신축한 폴리머 필름과 CNT 필름 간 스트레인 미스매치에 의해 버클 구조가 형성되었다. 전기적 특성의 손실 없이 40%의 신축이 가능함을 확인하였다 [57].

이러한 연구를 토대로, 본 연구진은 탄성 폴리머 섬유와 정렬성 CNT 시트를 사용하여 CNT 버클 구조를 그대로 재현하였다. 그 결과 표면에 버클 구조를 가진 신축성 섬유 전극을 구현하였으며 굽힘 및 신축 등의 변형성과 슈퍼커패시터로서의 에너지 저장 성능을 확인하였다. 사전 인가 변형 조건을 최적화한 결과, 최대 600%의 신축성과 함께 버클이 없는 플레인(plain) 구조 대비 에너지 저장 용량이 약 310배 증가한 것을 확인하였다 [58].

한편, 버클 구조를 더욱 극대화하여 버클 구조 내에 버클이 형성된 계층적(hierarchical) 버클 구조의 섬유 전극도 보고되었다 [그림 15(b)]. 계층적 버클 구조 전극은 미리 신장된 탄성 섬유에 로딩하는 탄소나노튜브 양을 극히 증가시켜 스트레인 미스매치를 극대화하는 방법으로 제작되었다. 그 결과 CNT의 로딩양에 따른 버클 구조의 형태학적 변화가 관찰되었으며, 1,000%의 기계적 신축에도 95% 이상의 전도도 유지 특성을 나타내 초신축성 슈퍼커패시터 전극으로의 응용 가능성이 제시되었다 [59].

또한 버클 구조 표면에 활물질을 첨가하여 슈퍼커패시터의 에너지 저장 성능을 개선하는 연구도 진행되어 왔다. 그림 15(c)에서 제시된 바와 같이 Chen 그룹은 사전 변형된 탄성 폴리머 와이어에 CNT 박막을 래핑하여 300%의 신축 가능한 버클 구조의 섬유 전극을 제작하였으며, 제작된 버클 전극 표면에 PEDOT:PSS를 코팅하여 30.7 F/g의 비용량을 보이는 섬유 슈퍼커패시터로 활용하였다. 이러한 신축성 슈퍼커패시터는 350%의 변형률에서도 본래 용

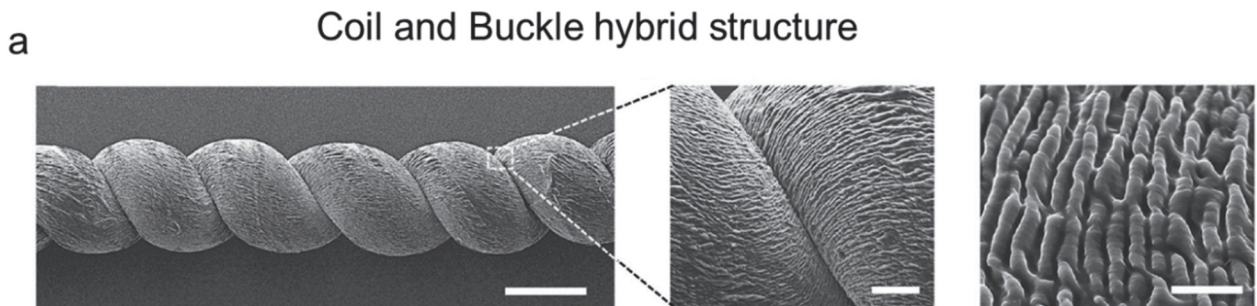
량의 97%를 유지하는 우수한 유지 특성을 보여주었다 [60].

이 외에도,  $MnO_2$ ,  $RuO_2$  등의 금속 산화물 계열 유사커패시터스 물질을 버클 구조에 로딩하여 제작한 신축성 슈퍼커패시터도 보고되었다. 그림 15(d)는 유전체 코어를 중심으로 양쪽에 CNT 버클 전극을 배치한 후  $MnO_2$ 를 로딩한 샌드위치 구조의 섬유 슈퍼커패시터를 보여준다. 제작된 신축성 섬유 슈퍼커패시터는 길이, 회전, 굽힘 등 다양한 종류의 변형에서도 95% 이상의 에너지 저장 성능을 유지했다 [61]. 그림 15(e)는 SEBS 섬유 표면에 버클화된 CNT에  $MnO_2$  및  $RuO_2$ 를 반복적으로 로딩한 동심원 구조의 신축성 슈퍼커패시터를 보여준다 [62].

#### 4.4 두 가지 구조가 혼합된 복합 구조

섬유형 슈퍼커패시터의 신축성을 더욱 향상시키기 위한 전략으로 코일과 버클 구조를 혼합한 하이브리드(hybrid) 구조가 연구되었다. 그림 16(a)는 거시적 코일 구조 내에 미시적 버클 구조가 존재하는 신축성 전극을 보여준다. 코일 및 버클 버클 구조의 시너지 효과로 800%의 길이 변형 동안 90% 이상의 우수한 에너지 저장 성능을 보여주었다 [63].

한편, 길이 변형을 외에도 구조 회복 속도는 신축성 슈퍼커패시터를 평가하는 또 다른 중요 요소이다. 기계적 변형 시 코일 및 주름 구조가 가진 구조적/재료적 탄성력은 즉각적인 구조 회복에 기여할 수 있다. Li 그룹은 코일 두 가닥을 플라이(ply) 한 더블-헬릭스(double-helix) 구조의 슈퍼커패시터를 보고하였다. 제작된 슈퍼커패시터는 우수한 구조적 안정성으로 길이 변형을 포함한 임의의 변형에서도 안정적으로 구동하였으며, 10 Hz로 1,000번의 변형을 반복하는 반복적 길이 변형에도 97% 이상의 유지 특성을 보였다 [64]. 표 3에 다양한 신축성 섬유 구조를 가진 슈퍼커패시터 성능을 요약하였다.



**Fig. 16.** (a) SEM image of the buckled coiled fiber and its magnification (reproduced with permission [63]. Copyright 2017, Wiley-VCH).

**Table 3.** Comparison of the electrochemical energy storing performances using various stretchable yarn structures.

Category	Fiber or yarn electrode (Ref. no.)	$C_L$ (mF/cm)	$C_A$ (mF/cm <sup>2</sup> )	$C_V$ (F/cm <sup>3</sup> )	$C_{sp}$ (F/g)	Stretchability (%)
Coil	Coiled MnO <sub>2</sub> /CNT yarn [50]	5.4	40.9	3.8	-	37.5
	Coiled, biscrolled MnO <sub>2</sub> /CNT yarn [51]	17.7	382.2	104.7	-	30
	ECO-treated coiled CNT yarn [52]	12.48	172.93	-	-	80
	Coiled CNT/polymer fiber [53]	1.12	11.89	-	-	300
	Coiled MnO <sub>2</sub> /CNT/nylon fiber [54]	5.4	40.9	3.8	-	150
	Coiled CNT/graphene/PANI fiber [66]	10.3	273.7	91.2	137.5	800
Supercoil	MnO <sub>2</sub> /CNT/spandex supercoil [55]	21.7	92.1	-	-	1,000
	9-ply CNT/spandex supercoil [56]	1.32	3.74	-	-	800
Buckle	Buckled CNT/ecoflex fiber [58]	0.47	-	-	-	600
	Buckled CNT/rubber fiber [59]	-	-	-	≅40	300
	Buckled CNT/polyurethane wire [60]	-	-	-	30.7	350
	Buckled MnO <sub>2</sub> /CNT/rubber sandwich [61]	2.38	11.88	-	-	200
	Buckled MnO <sub>2</sub> /RuO <sub>2</sub> /CNT fiber [62]	-	-	-	25	200
	Buckled PANI/CNT/rubber fiber [65]	-	50.1	-	111.6	400
Others	Buckled, Coiled MnO <sub>2</sub> /CNT/rubber [63]	4.8~1.2	22.8~5.1	-	-	400~800
	Plied, Coiled PPy/H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /CNT yarn [64]	-	-	-	63.6	150

#### 4.5 신축성 섬유형 슈퍼커패시터의 응용 가능성

위에서 살펴본 신축성 섬유형 슈퍼커패시터를 직물 기반의 실제 구동 환경에서 사용함으로써 응용 가능성을 확인하였다. 그림 17(a)에 제시된 바와 같이, 면사로 이루어진 목장갑에 기워 넣은 후 손의 움직임 및 60% 이상의 기계적 변형에도 전극의 손상 없이 형태 및 에너지 저장 성능을 유지하였다 [61]. 또한, 섬유의 직경을 조절을 통해 면 마스크와 같은 조밀한 직물에도 직조가 가능함을 확인하였다. 특히, 섬유형 슈퍼커패시터의 직렬 연결을 통해 충분한 구동 전력을 확보하고, 이를 통해 LED를 점등함으로써 신축성 슈퍼커패시터의 활용 가능성을 입증하였다 [그림 17(b)] [52]. 마지막으로, 섬유의 구조적 특징을 응용하여 직물로의 확장성을 확인하였다. 18가닥의 신축성 섬유 전극이 가로-세로 방향으로 교차하는 평직 직물을 직조하였고, 100%의 신축변형에서도 섬유 전극 및 직물의 외형

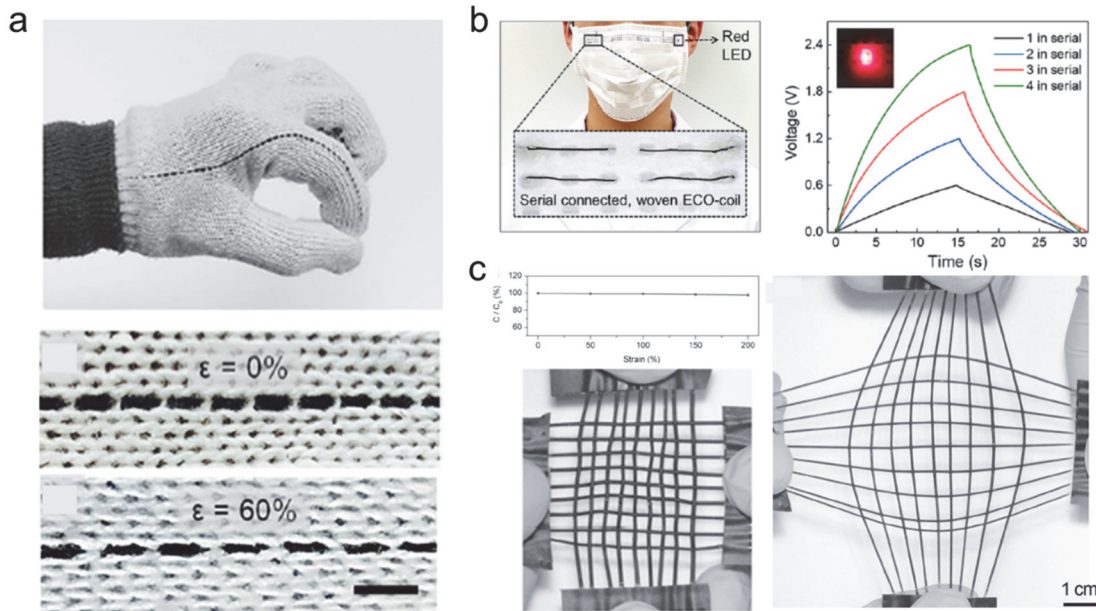
손상 없이 형태를 잘 유지하는 것을 확인하였다 [그림 17(c)] [65].

### 5. 기술적 이슈와 전망

#### 5.1 기술적 이슈

섬유형 웨어러블 슈퍼커패시터는 활물질 및 집전체 소재, 섬유 전극 구조 설계 및 공정 기술의 도입으로 혁신적인 발전을 이루었지만 실제 웨어러블 기기 및 의류에 적용하기 위해서는 아직 극복해야 할 과제가 많다.

첫째, 소재적 관점에서 CNT 및 그래핀 등의 탄소나노재료는 기계적으로 유연하면서도 우수한 전기전도성이 있어 섬유형 슈퍼커패시터의 집전체로 사용하기에 매우 유용하지만, 현재 기술 수준으로 이러한 나노 소재를 대량 생산하



**Fig. 17.** (a) Photograph showing buckled CNT/rubber fiber supercapacitors woven into a work glove (reproduced with permission [61]. Copyright 2016, American Chemical Society), (b) photograph showing ECO-treated coiled yarn supercapacitors woven into a mask (reproduced with permission [52]. Copyright 2022, American Chemical Society), and (c) photograph of stretchable textile woven with 18 buckled CNT fibers (reproduced with permission [65]. Copyright 2015, Wiley-VCH).

여 섬유 산업에 적용하는 것에는 한계가 있다. 나노 소재는 합성 시 온도, 압력, 물질 농도 등 다양한 외부 환경 조건에 민감하여 작은 조건 차이로도 물리, 화학, 및 전기화학적 특성이 달라지기 때문에 생산 과정 중 균일한 물성과 규격 유지가 어렵다. 또한 복잡한 제조 및 처리 과정으로 인한 높은 생산 단가로 소재의 생산성과 경제성이 떨어진다. 이러한 한계를 극복하기 위해서 제조 및 합성 조건의 최적화를 통한 균일한 물성 유지, 제조 공정 개발을 통한 CNT 및 그래핀 대규모 생산 시스템 구축, 탄소 섬유를 활용한 저비용 생산 소재 개발 등이 활발하게 연구되고 있으며, 앞으로도 소재의 다각화, 합성/제조/생산 기술 개발을 통해 지속적인 개선이 이루어질 것으로 판단된다.

다음으로, 스케일업 관점에서 기존 섬유형 슈퍼커패시터는 실험실 스케일에서 혁신적이고 효율적인 에너지 저장장치로 보고되어 왔지만, 길이, 너비, 부피가 증가한 스케일업 상황에서 활용성이 검증된 바는 없다. 섬유는 물체의 너비(섬유의 경우 지름)와 길이의 비를 의미하는 종횡비가 매우 큰 구조로, 단위 면적 대비 유효 반응 면적이 높아 에너지 저장 전하량을 향상시키기에 매우 유리하지만 수십~수백 마이크로미터라는 작은 지름으로 인해 전류가 흐르는 집전체 관점에서는 불리한 구조이다. 이는 전기 저항이 전도체의 길이에 비례하고 단면적에 반비례하기 때문이다. 따라서 스케일업 할수록 섬유 구조의 전기 저항은

길이에 비례하여 증가하며 이는 섬유형 슈퍼커패시터의 에너지 저장 및 사용 효율, 수명 특성을 저하시킬 수 있다. 이러한 한계를 극복하기 위해서는 전자 전달 경로를 줄여 효율적 전자 흐름이 가능한 고전도성 집전체 소재 및 미세 나노구조 처리 기술 개발, 개발과 활물질-집전체의 접촉저항을 줄이기 위한 활물질 로딩 공정 및 전극 구조 등이 개발되어야 할 것이다.

마지막은 실제적 의류 관점에서의 사용 가능성이다. 우선, 구성 요소들의 유해성이 평가되어야 한다. 슈퍼커패시터를 비롯한 전기화학 원리를 기반으로 하는 에너지 저장 장치들은 에너지 저장 활물질과 집전체로 구성된 두 개의 전극 외에도 전해질, 분리막 등 다양한 요소로 구성되어 있는데 주로 금속 산화물 나노 입자를 사용하는 활물질, 산/염기 용액이 사용되는 전해질 등이 유해 가능 인자로 여겨진다. 따라서 각 요소에 대한 유해성 평가 기준을 마련하고 유해성이 없는 소재를 사용하여야 한다. 또한 의류는 사용 후 세탁할 필요가 있으므로 다양한 기계적, 화학적 자극이 가해지는 환경에서 다양한 구성요소들에 손상이 가지 않고 성능을 유지하는 세탁 가능성이 확보되어야 한다. 이와 관련해서는 피복층을 통해 외부 환경과 구성요소를 완전 분리하여 기계적, 화학적 자극으로부터 슈퍼커패시터를 보호하여 세탁이 가능하면서 내부 유해 인자의 유출까지도 원천 차단할 수 있는 패키징 기술이 활발하게 연구되고

있다. 이 외에도 의류의 착용감, 타 섬유와의 합사(合絲) 가능성이, 직물 제작을 위한 직조 가능성, 디자인 여부 등도 고려되어야 할 것이다.

## 5.2 전망

본 논문에서는 섬유형 슈퍼커패시터의 국내외 연구 동향에 대하여 살펴보았다. 대부분의 섬유형 슈퍼커패시터는 탄소나노튜브, 그래핀 등의 탄소나노재료를 활용하였으며, 슈도커패시턴스 원리를 통해 에너지 저장 성능을 향상시키기 위해 MnO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub> 등의 금속 산화물이나 PPy 등의 전도성 고분자가 사용되기도 하였다. 이러한 에너지 저장 활물질을 효율적으로 로딩하기 위해서 코어-셸, 바이스 크롤 등의 활물질 로딩 방식 및 제조 공정이 개발되었으며, 코일, 주름 등 구조적 접근으로 통해 신축성과 성능을 향상시킨 연구 또한 보고되었다.

개인에 맞추어 첨단 기술을 제공하는 초개인화와 모든 것이 상호 연결되는 초연결 사회인 4차 산업혁명 시대에서 섬유형 슈퍼커패시터는 웨어러블 디바이스, IoT 등의 개인화된 기술요소에 시공간적 제약 없이 고효율의 에너지를 공급함으로써 상호 연결을 가능하게 하고 유지시키는 핵심 기반 기술로 여겨진다. 향후 탄소나노재료 제조 공정의 최적화 및 대량생산 시스템 구축과 집전체 소재 설계, 패키징 기술 개발 등을 통해 지속적인 개발과 성공적인 상용화를 이룬다면 웨어러블 기기와 스마트 의류, 스포츠, 의료 및 군사 분야를 넘어 IoT, 전기차, 로봇 등 폭넓은 분야에 적용 가능할 것으로 기대된다. 18세기 중반 1차 산업혁명을 이끌었던 전통의 섬유 기술은 현재 최선의 나노 신소재 및 에너지 저장 기술과의 융합으로 300년 만에 또 다른 혁명을 준비하고 있다.

## ORCID

Changsoon Choi

<https://orcid.org/0000-0003-4456-4548>

## 감사의 글

이 논문은 2023년도 정부의 재원으로 한국연구재단 기초연구사업의 지원을 받아 수행된 연구임(No.RS-2023-00240008).

## REFERENCES

- [1] B. K. Sharma and J. H. Ahn, *Adv. Electron. Mater.*, **2**, 1600105 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1002/aelm.201600105>]
- [2] Y. Shao, M. F. El-Kady, L. J. Wang, Q. Zhang, Y. Li, H. Wang, M. F. Mousavi, and R. B. Kaner, *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 3639 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C4CS00316K>]
- [3] J. A. Rogers, T. Someya, and Y. Huang, *Science*, **327**, 1603 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1182383>]
- [4] J. E. Mück, B. Ünal, H. Butt, and A. K. Yetisen, *Trends Biotechnol.*, **37**, 563 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2019.02.001>]
- [5] K. Guk, G. Han, J. Lim, K. Jeong, T. Kang, E. K. Lim, and J. Jung, *Nanomaterials*, **9**, 813 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.3390/nano9060813>]
- [6] Q. Xue, J. Sun, Y. Huang, M. Zhu, Z. Pei, H. Li, Y. Wang, N. Li, H. Zhang, and C. Zhi, *Small*, **13**, 1701827 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1002/sml.201701827>]
- [7] B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications* (Springer Science & Business Media, 2013).
- [8] S. Pan, J. Ren, X. Fang, and H. Peng, *Adv. Energy Mater.*, **6**, 1501867 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.201501867>]
- [9] N. M. Farandos, A. K. Yetisen, M. J. Monteiro, C. R. Lowe, and S. H. Yun, *Adv. Healthcare Mater.*, **4**, 792 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adhm.201400504>]
- [10] S. Han, M. K. Kim, B. Wang, D. S. Wie, S. Wang, and C. H. Lee, *Adv. Mater.*, **28**, 10257 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201603878>]
- [11] N. Starliper, F. Mohammadzadeh, T. Songkakul, M. Hernandez, A. Bozkurt, and E. Lobaton, *Sensors*, **19**, 441 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.3390/s19030441>]
- [12] H. W. Chun and I. K. You, *Electron. Telecommun. Trends*, **29**, 186 (2014).
- [13] C. Choi, D. S. Ashby, D. M. Butts, R. H. DeBlock, Q. Wei, J. Lau, and B. Dunn, *Nat. Rev. Mater.*, **5**, 5 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1038/s41578-019-0142-z>]
- [14] J. Xie, P. Yang, Y. Wang, T. Qi, Y. Lei, and C. M. Li, *J. Power Sources*, **401**, 213 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.08.090>]
- [15] M. R. Islam, S. Afroj, K. S. Novoselov, and N. Karim, *Adv. Sci.*, **9**, 2203856 (2022). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adv.202203856>]
- [16] M. S. Halper and J. C. Ellenbogen, The MITRE Corporation, McLean, Virginia, USA, **1** (2006).
- [17] M. Setayeshmehr, M. Haghghi, and K. Mirabbaszadeh, *Energy Storage*, **4**, e295 (2022). [DOI: <https://doi.org/10.1002/est2.295>]
- [18] S. W. Zhang and G. Z. Chen, *Energy Mater.*, **3**, 186 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1179/174892409X427940>]
- [19] M. S. Son and J. H. Ryu, *Clean Technol.*, **27**, 277 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.7464/ksct.2021.27.4.277>]
- [20] M. Wayu, *Solids*, **2**, 232 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.3390/>]

- solids2020015]
- [21] X. Chen, L. Qiu, J. Ren, G. Guan, H. Lin, Z. Zhang, P. Chen, Y. Wang, and H. Peng, *Adv. Mater.*, **25**, 6436 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201301519>]
- [22] Y. Meng, Y. Zhao, C. Hu, H. Cheng, Y. Hu, Z. Zhang, G. Shi, and L. Qu, *Adv. Mater.*, **25**, 2326 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201300132>]
- [23] Y. Hu, H. Cheng, F. Zhao, N. Chen, L. Jiang, Z. Feng, and L. Qu, *Nanoscale*, **6**, 6448 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C4NR01220H>]
- [24] S. Chen, W. Ma, Y. Cheng, Z. Weng, B. Sun, L. Wang, W. Chen, F. Li, M. Zhu, and H. M. Cheng, *Nano Energy*, **15**, 642 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.05.004>]
- [25] B. Wang, X. Fang, H. Sun, S. He, J. Ren, Y. Zhang, and H. Peng, *Adv. Mater.*, **27**, 7854 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201503441>]
- [26] V. T. Le, H. Kim, A. Ghosh, J. Kim, J. Chang, Q. A. Vu, D. T. Pham, J. H. Lee, S. W. Kim, and Y. H. Lee, *ACS Nano*, **7**, 5940 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nn4016345>]
- [27] N. Kularatna, K. Subasinghage, K. Gunawardane, D. Jayananda, and T. Ariyaratna, *Electronics*, **10**, 1697 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.3390/electronics10141697>]
- [28] J. Ren, L. Li, C. Chen, X. Chen, Z. Cai, L. Qiu, Y. Wang, X. Zhu, and H. Peng, *Adv. Mater.*, **25**, 1155 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201203445>]
- [29] W. Ma, S. Chen, S. Yang, W. Chen, Y. Cheng, Y. Guo, S. Peng, S. Ramakrishna, and M. Zhu, *J. Power Sources*, **306**, 481 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.12.063>]
- [30] D. Yu, K. Goh, Q. Zhang, L. Wei, H. Wang, W. Jiang, and Y. Chen, *Adv. Mater.*, **26**, 6790 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201403061>]
- [31] M. Y. Chung and C. T. Lo, *Electrochim. Acta*, **364**, 137324 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137324>]
- [32] G. Sun, J. Liu, X. Zhang, X. Wang, H. Li, Y. Yu, W. Huang, H. Zhang, and P. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 12576 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201405325>]
- [33] J. A. Lee, M. K. Shin, S. H. Kim, S. J. Kim, G. M. Spinks, G. G. Wallace, R. Ovalle-Robles, M. D. Lima, M. E. Kozlov, and R. H. Baughman, *ACS Nano*, **6**, 327 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nn203640a>]
- [34] J. A. Lee, M. K. Shin, S. H. Kim, H. U. Cho, G. M. Spinks, G. G. Wallace, M. D. Lima, X. Lepró, M. E. Kozlov, R. H. Baughman, and S. J. Kim, *Nat. Commun.*, **4**, 1970 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1038/ncomms2970>]
- [35] N. Liu, W. Ma, J. Tao, X. Zhang, J. Su, L. Li, C. Yang, Y. Gao, D. Golberg, and Y. Bando, *Adv. Mater.*, **25**, 4925 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201301311>]
- [36] K. Wang, Q. Meng, Y. Zhang, Z. Wei, and M. Miao, *Adv. Mater.*, **25**, 1494 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201204598>]
- [37] W. Zhu, Y. Zhang, X. Zhou, J. Xu, Z. Liu, N. Yuan, and J. Ding, *Nanoscale Res. Lett.*, **12**, 448 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2215-5>]
- [38] Y. Cao, H. Zhang, Y. Zhang, Z. Yang, D. Liu, H. Fu, Y. Zhang, M. Liu, and Q. Li, *Energy Storage Mater.*, **49**, 102 (2022). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2022.03.011>]
- [39] C. Choi, J. A. Lee, A. Y. Choi, Y. T. Kim, X. Lepró, M. D. Lima, R. H. Baughman, and S. J. Kim, *Adv. Mater.*, **26**, 2059 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201304736>]
- [40] J. Zhang, X. Zhao, Z. Huang, T. Xu, and Q. Zhang, *Carbon*, **107**, 844 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.06.064>]
- [41] A. Rafique, A. Massa, M. Fontana, S. Bianco, A. Chiodoni, C. F. Pirri, S. Hernández, and A. Lamberti, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 28386 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.7b06311>]
- [42] Q. Chen, Y. Meng, C. Hu, Y. Zhao, H. Shao, N. Chen, and L. Qu, *J. Power Sources*, **247**, 32 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.08.045>]
- [43] J. H. Kim, C. Choi, J. M. Lee, M. J. de Andrade, R. H. Baughman, and S. J. Kim, *Sci. Rep.*, **8**, 13309 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-018-31611-2>]
- [44] J. H. Jeong, J. W. Park, D. W. Lee, R. H. Baughman, and S. J. Kim, *Sci. Rep.*, **9**, 11271 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-019-47744-x>]
- [45] C. Choi, J. W. Park, K. J. Kim, D. W. Lee, M. J. De Andrade, S. H. Kim, S. Gambhir, G. M. Spinks, R. H. Baughman, and S. J. Kim, *RSC Adv.*, **8**, 13112 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C8RA01384E>]
- [46] D. W. Lee, S. Yu, J. Kim, and C. Choi, *Sens. Actuators, A*, **342**, 113623 (2022). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sna.2022.113623>]
- [47] H. J. Sim, C. Choi, D. Y. Lee, H. Kim, J. H. Yun, J. M. Kim, T. M. Kang, R. Ovalle, R. H. Baughman, C. W. Kee, and S. J. Kim, *Nano Energy*, **47**, 385 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.03.011>]
- [48] Z. Wang, S. Qin, S. Seyedin, J. Zhang, J. Wang, A. Levitt, N. Li, C. Haines, R. Ovalle-Robles, W. Lei, Y. Gogotsi, R. H. Baughman, and J. M. Razal, *Small*, **14**, 1802225 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1002/sml.201802225>]
- [49] Y. Shang, X. He, Y. Li, L. Zhang, Z. Li, C. Ji, E. Shi, P. Li, K. Zhu, Q. Peng, C. Wang, X. Zhang, R. Wang, J. Wei, K. Wang, H. Zhu, D. Wu, and A. Cao, *Adv. Mater.*, **24**, 2896 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201200576>]
- [50] C. Choi, H. J. Sim, G. M. Spinks, X. Lepró, R. H. Baughman, and S. J. Kim, *Adv. Energy Mater.*, **6**, 1502119 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.201502119>]
- [51] C. Choi, K. M. Kim, K. J. Kim, X. Lepró, G. M. Spinks, R. H. Baughman, and S. J. Kim, *Nat. Commun.*, **7**, 13811 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1038/ncomms13811>]
- [52] W. Son, S. Chun, J. M. Lee, G. Jeon, H. J. Sim, H. W. Kim, S. B. Cho, D. Lee, J. Park, J. Jeon, D. Suh, and C. Choi, *ACS Nano*, **16**, 2661 (2022). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c09465>]
- [53] J. H. Choi, J. H. Noh, and C. Choi, *Sensors*, **23**, 2359 (2023). [DOI: <https://doi.org/10.3390/s23042359>]
- [54] C. Choi, S. H. Kim, H. J. Sim, J. A. Lee, A. Y. Choi, Y. T. Kim, X.

- Lepró, G. M. Spinks, R. H. Baughman, and S. J. Kim, *Sci. Rep.*, **5**, 9387 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1038/srep09387>]
- [55] W. Son, S. Chun, J. M. Lee, Y. Lee, J. Park, D. Suh, D. W. Lee, H. Jung, Y. J. Kim, Y. Kim, S. M. Jeong, S. K. Lim, and C. Choi, *Nat. Commun.*, **10**, 426 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-018-08016-w>]
- [56] W. Son, J. M. Lee, J. H. Choi, D. Suh, and C. Choi, *Sens. Actuators, B*, **373**, 132775 (2022). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.132775>]
- [57] C. Yu, C. Masarapu, J. Rong, B. Wei, and H. Jiang, *Adv. Mater.*, **21**, 4793 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200901775>]
- [58] S. Yu, W. Son, G. Jeon, J. Kim, J. You, S. Ko, and C. Choi, *Composites, Part B*, **256**, 110664 (2023). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2023.110664>]
- [59] H. Wang, Z. Liu, J. Ding, X. Lepró, S. Fang, N. Jiang, N. Yuan, R. Wang, Q. Yin, W. Lv, Z. Liu, M. Zhang, R. Ovalle-Robles, K. Inoue, S. Yin, and R. H. Baughman, *Adv. Mater.*, **28**, 4998 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201600405>]
- [60] T. Chen, R. Hao, H. Peng, and L. Dai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 618 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201409385>]
- [61] C. Choi, J. M. Lee, S. H. Kim, S. J. Kim, J. Di, and R. H. Baughman, *Nano Lett.*, **16**, 7677 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b03739>]
- [62] D. W. Lee, J. H. Lee, N. K. Min, and J. H. Jin, *Sci. Rep.*, **7**, 12005 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-017-12375-7>]
- [63] C. Choi, J. H. Kim, H. J. Sim, J. Di, R. H. Baughman, and S. J. Kim, *Adv. Energy Mater.*, **7**, 1602021 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.201602021>]
- [64] Y. Shang, C. Wang, X. He, J. Li, Q. Peng, E. Shi, R. Wang, S. Du, A. Cao, and Y. Li, *Nano Energy*, **12**, 401 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.11.048>]
- [65] Z. Zhang, J. Deng, X. Li, Z. Yang, S. He, X. Chen, G. Guan, J. Ren, and H. Peng, *Adv. Mater.*, **27**, 356 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201404573>]
- [66] Z. Lu, J. Foroughi, C. Wang, H. Long, and G. G. Wallace, *Adv. Energy Mater.*, **8**, 1702047 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.201702047>]