

코일 구조를 가지는 섬유탄성 유연/신축성 소재 및 소자

Coiled Yarns for Flexible and Stretchable Materials and Devices

전기찬 · 김지은 · 유성준 · 최창순 | Gichan Jeon · Jeeun Kim · Seongjun Yu · Changsoon Choi

Department of Energy and Materials Engineering, Dongguk University,
30, Pildong-ro 1-gil, Seoul 04620, Korea
E-mail: cschoi84@dongguk.edu

1. 서론

4차산업혁명 시대에는 들고 다니는 휴대용(portable) 전자기기에서부터 입을 수 있는 웨어러블(wearable) 전자기기까지 무궁무진한 패러다임의 전환이 예상되고 있다. 특히 얇은 지름을 가지면서 길이의 제한이 없는 섬유는 우리가 일상에서 사용하는 직물의 기본 재료이며, 다양한 형태로 확장 가능하고, 소형화/경량화에 유리하기에 응용성이 매우 뛰어나다고 말할 수 있다. 따라서, 이러한 섬유에 전기전도성을 부여하고, 섬유가 구부러지거나 늘러지는 등 다양한 외부 변형에 노출되었을 때에도 전기전도성을 일정하게 유지할 수 있다면 이는 기존에 보고된 유연 및 신축 전극의 다양한 단점을 극복하여 새로운 연구 패러다임을 제시할 수 있을 것이다. 뿐만 아니라 유연하고 늘릴 수 있는 섬유탄성 전극의 표면에 다양한 기능성 또는 활물질을 도포함으로써 다양한 기능을 내포하고 있는 웨어러블 소자의 구현이 가능할 것으로 기대된다.

흥미로운 사실은 이러한 섬유탄성 전극의 한쪽 끝에 인위적으로 꼬임을 인가하게 되면, 꼬임을 구조적으로 흡수하는 과정에서 해당 섬유의 구조가 스프링 모양과 유사한 코일형태로 변형될 수 있다는 것이다. 이러한 코일 구조는 나선형을 띠는 은하에서부터 DNA의 이중나선 구조까지 자연계의 다양한 스펙트럼에서 관측되는 독특한 구조로서, 특히 (1) 길이성분을 고도로 압축/저장할 수 있는 새로운 구조이며, (2) 길이방향으로 탄성적으로 늘어날 수 있는 신축 변형 특성과 (3) 단위 길이, 면적, 부피 당 저장 가능한 정보량 및 표면적이 월등히 높다는 등 다양한 구조적 장점을 보유하고 있다. 최근에는 이러한 코일의 구조적 장점을 활용한 다양한 분야에서의 연구들이 활발하게 보고되고 있다. 코일 구조가 기계적으로 늘어나면서 전기전도성이 유지되는 스트레처블 신축 전극과 이를 통해 구현 가능한 늘릴 수 있는 슈퍼커패시터, 기계적 에너지를 전기에너지로 바꿔주는 에너지 하베스터, 그리고 외부 다양한 자극에 의해 길이 방향으로 수축 운동을 하는 인공근육 등이 대표적인 응용 분야이다. 이러한 관점에서, 본 보고서에서는 코일 형태의 섬유를 기반으로 하여 에너지를 저장하고 생성할

Author



전기찬

2016-현재

동국대학교 융합에너지신소재공학과
(학/석사 연계과정)



유성준

2015-현재

동국대학교 융합에너지신소재공학과
(학/석사 연계과정)



김지은

2017
2021-현재

대진대학교 화학과 (학사)
동국대학교 융합에너지신소재공학과
(석사 과정)



최창순

2011
2017
2017-2020
2020-현재

부산대학교 나노소재공학과
(학/석사)
한양대학교 생체공학과 (박사)
DGIIST 선임연구원
동국대학교 융합에너지신소재공학과
조교수

뿐만 아니라, 기계적인 구동을 수행하는 등 다양한 기능을 수행할 수 있는 신축성 웨어러블 소재 및 소자에 대한 연구를 소개하고자 한다.

2. 본론

2.1 코일형 탄소나노튜브 실 제작

인류는 석기 시대부터 자연에서 얻은 다양한 섬유(fiber) 재료들을 손으로 비벼 꼬아(spinning) 실(yarn)로 만들어 사용해 왔다. 근래에는 탄소나노튜브(CNT)와 같은 나노 단위의 섬유 다발(bundle)을 꼬아 더 큰 스케일의 실을 제작하고, 이를 다방면으로 활용하고자 하는 시도가 이어져 오고 있다. 특히, 탄소나노튜브가 가지고 있는 고유의 뛰어난 기계적/전기적 특성을 그대로 유지하면서 거시적인 규모의 실로 스케일 업(scale-up)하는데 존재하는 다양한 기술적 문제들을 해결하기 위한 연구들이 활발하게 진행되고 있다.

최근에는 탄소나노튜브 실에 인가되는 꼬임 횟수를 매우 늘렸을 때, 탄소나노튜브 실이 꼬임을 흡수하기 위해 스프링 모양과 유사한 코일(coil) 형태로 그 구조의 변형이 스스로 일어나는 현상이 발견되었다(그림 1).¹

이렇게 만들어진 코일형 탄소나노튜브 실은 대략 200 μm 의 지름을 가지며 1 mm길이 당 최대 44개의 균일한 코일 루프(loop)로 구성되어 있어 실생활에서 사용되는 스프링의 100분의 1 수준의 크기이다. 또한 주목할 만한 사실은 이 코일형 탄소나노튜브 실이 길이 방향으로 늘렸을 때, 끊어지기 직전까지 최대 285%의 신축성을 보였다는 것이다. 이는 일반 탄소나노튜브 실이 7~8% 정도 늘어나는 것에² 비해 비약적으로 향상된 값으로 생각될 수 있다. 이와 같이 향상된 값은 최종

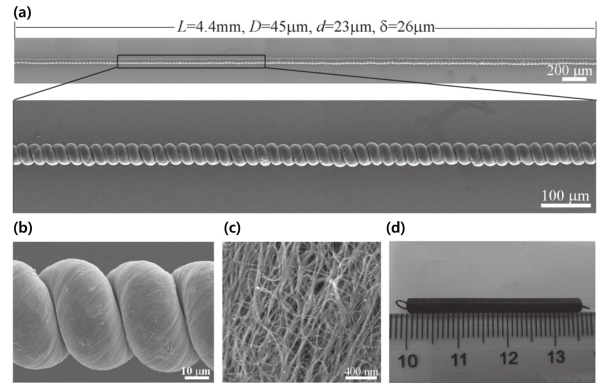


그림 1. (a) 코일형 탄소나노튜브 실의 전자현미경 사진, (b) 이를 더욱 확대하여 코일 루프를 촬영한 사진, (c) 가장 높은 배율에서 탄소나노튜브 번들을 촬영한 사진, (d) 실생활에서 사용되는 스프링 사진.

적으로 높은 인성(toughness)값으로 귀결되는데, 코일형 탄소나노튜브 실의 인성값은 28.7 J/g으로 보고되었다.

2.2 늘릴 수 있는 신축성 전극 응용

코일 형태의 실에 존재하는 루프와 루프 사이 거리가 가역적으로 늘어날 수 있다면 이는 외부 길이 변형에 대해 전기 전도성을 유지할 수 있는 훌륭한 신축성 전극의 후보군이 될 수 있다. 이러한 코일 실의 신축성 전극으로의 활용 가능성에 대한 연구가 본 저자의 그룹에 의해 최근 보고되었다.³ 기계적 신축성이 매우 뛰어난 고분자 섬유를 중심에 두고 그 표면에 전도성 탄소나노튜브를 코팅하여 복합체 섬유를 만든 뒤 이를 과도하게 꼬임을 인가함으로써 매우 복잡한 코일 구조를 성공적으로 제작하였다(그림 2).

특히, 해당 논문에서 제안된 코일은 기존 코일과는 다르게,

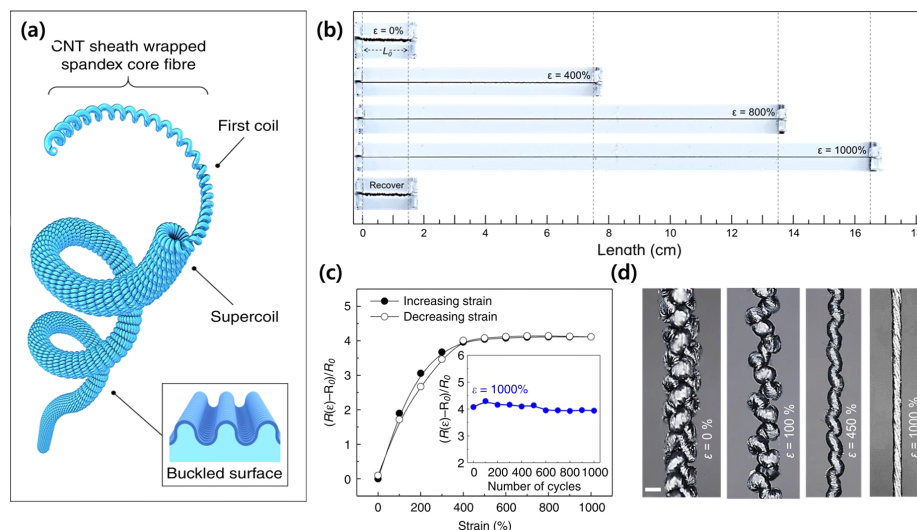


그림 2. (a) 슈퍼코일 실의 구조를 나타낸 모식도, (b) 초기 길이가 1.5 cm인 슈퍼코일 실이 길이 방향으로 16.5 cm까지 늘어났다가 다시 가역적으로 원래 길이로 돌아오는 모습을 나타낸 사진, (c) 슈퍼코일 실이 1000% 늘어났다가 다시 돌아오는 동안에 측정된 단위 길이당 저항 변화 그래프와 (d) 슈퍼코일 실이 1000% 늘어나는 동안에 광학 현미경으로 측정된 구조들의 연속 사진.

코일구조가 2번 반복되어 코일이 한 번 더 코일을 이루는 슈퍼코일(supercoil) 구조이다. 이는 세포의 DNA에서 관측되는 구조와 유사한 구조로서, 일반 코일구조에 인가된 꼬임 횟수보다 충분히 더 큰 꼬임이 인가되었을 때 형성된다. 이러한 사실을 바탕으로 본 연구진은 기계적으로 견고한 재료를 실험체로 사용함으로써 꼬임에 대한 파단을 견뎌낸 2차코일인 슈퍼코일이 구현됨을 실험적으로 확인하였다. 이 슈퍼코일은 초기 길이 1.5 cm의 실이 16.5 cm까지 가역적으로 늘어날 수 있는 것으로 측정되어 대략 약 1000% 이상의 신축성을 가질 수 있는 것으로 확인되었다.

이렇게 높은 신축 변형이 인가되는 동안에 초기 저항 대비 대략 4배의 저항 증가가 발생되는 것을 확인하였고, 이는 최초 닫혀 있던 루프와 루프 사이 접촉면이 전자가 다니는 통로로써 활용되다가, 신축 변형이 인가되는 상황에서는 루프 간 공간이 벌어지면서 이와 같은 전도성 통로의 감소에 의해 발생하는 구조적 원인에서 기인함을 알 수 있다. 따라서 재료의 파괴나 구조적 붕괴에 의한 저항 증가가 아니므로, 코일 구조가 가역적 범위에서 작동하기만 한다면 약 1,000 회의 반복 신축 변형 사이클 실험에서도 지속적으로 일정한 저항 변화율이 유지될 수 있음이 관측되었다.

이러한 안정적인 저항 변화 성능을 이용하여 소리 신호, 화상 신호, 생체 신호 등 다양한 전기 자극이 인가되는 동안에 실시간으로 신축 변형되는 슈퍼코일 실이

안정적으로 전기 신호를 전송할 수 있음을 실험을 통해 보여줌으로써, 신축 변형 가능한 고성능 전극으로의 활용 가능성을 제안하였다.

2.3 웨어러블 섬유형 슈퍼커패시터 응용

코일형 탄소나노튜브 실 표면에 에너지를 저장할 수 있는 다양한 활물질을 로딩함으로써 늘릴 수 있는 섬유형 슈퍼커패시터 및 배터리를 구현할 수 있다. 특히, 코일 구조에 저장된 높은 선형 및 면 밀도를 고려했을 때, 섬유 소자의 성능을 단위 길이 또는 면적으로 나누어(normalization) 비용량 값을 계산하는 경우 높은 값을 구현할 수 있을 것으로 기대할 수 있다.

그림 3에는 코일형 탄소나노튜브 실 표면에 유사 커패시턴스(pseudo-capacitance) 물질인 이산화망간을 전기 화학적 방법으로 로딩한 후 이를 PVA 기반의 반고체 전해질(quasi-solid-state electrolyte)로 코팅하여 구성된 슈퍼커패시터에 대한 연구 내용이 보고되었다.⁴

이렇게 구현된 코일형 슈퍼커패시터는 약 34.6 F/cm^3 (단일 전극 기준)의 높은 용량값을 가지고 있다. 또한 길이 방향으로 최대 37.5% 늘어날 수 있고, 늘어나고 줄어드는 가역적 길이 변형이 인가되는 동안에 실시간으로 측정된 다이내믹한 순환 전압전류 곡선(dynamic cyclic voltammetry curve)을 통해

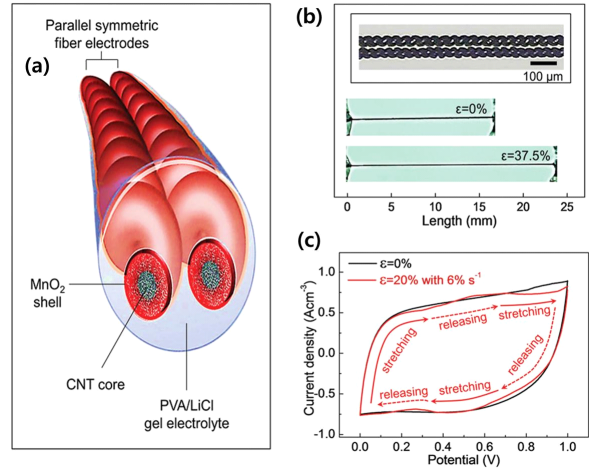


그림 3. (a) MnO_2 가 코팅된 코일형 탄소나노튜브 실에 고체전해질을 코팅하여 완성된 신축성 슈퍼커패시터의 모식도 (b) 실제 광학현미경으로 촬영한 37.5% 신축 변형이 인가된 슈퍼커패시터 및 (c) 실시간으로 측정된 순환전압전류 곡선.

에너지 저장 성능이 외부 신축 변형과 무관하게 안정적으로 유지됨을 확인하였다.

앞서 소개된 슈퍼코일 전극 표면에 각각 MnO_2 와 Zn 를 각각 양극과 음극 활물질로 로딩한 수계 전해질 기반 알카라인 배터리 시스템이 보고되었다.⁵ 이는 슈퍼코일 전극을 배터리 응용으로 보고한 첫 사례로서, 신축성 1000% 및 면적용량 0.12 mWh/cm^2 의 높은 성능이 구현됨으로써, 원래 슈퍼코일 전극이 보유하고 있던 뛰어난 성능이 그대로 배터리 시스템으로 구현될 수 있음을 증명하였다.

2.4 기계적 에너지 하베스터 응용

코일형 탄소나노튜브 실은 앞서 소개된 에너지 저장용 신축성 전극의 역할 뿐만 아니라 기계적 에너지를 전기에너지로 바꿔 유용하게 사용하도록 해 주는 일종의 에너지 하베스터(energy harvester)로의 응용 가능성도 최근에 보여주었다.⁶ 이와 같은 현상은 그림 4에 제시된 바와 같이 전해질에 담긴 코일형 탄소나노튜브 실의 순환전압전류 곡선을 측정하는 실험에서 길이 방향으로 늘어난 코일형 탄소나노튜브의 곡선의 폐면적보다 늘어나지 않은 초기의 코일형 탄소나노튜브 실의 폐면적이 더 작아지는 현상에서 발견되었다.

이와 같이 코일형 탄소나노튜브 실을 잡아당기기 위해 외부에서 인가된 기계적 에너지가 실 내부 탄소나노튜브 번들의 표면적 및 전기이중층 기반 커패시턴스 값의 변화를 유도하게 되고, 이는 최종적으로 전압변화를 생성해 내어 하베스터로 작동할 수 있음을 발견하였다.

이러한 전기화학적 에너지 하베스터는 약 수십 마이크로 그램 무게로 매우 가벼운 코일형 탄소나노튜브 실을 길이 방향으로 약 30% 잡아당겼을 때, 대략 100 mV 이상의 개방

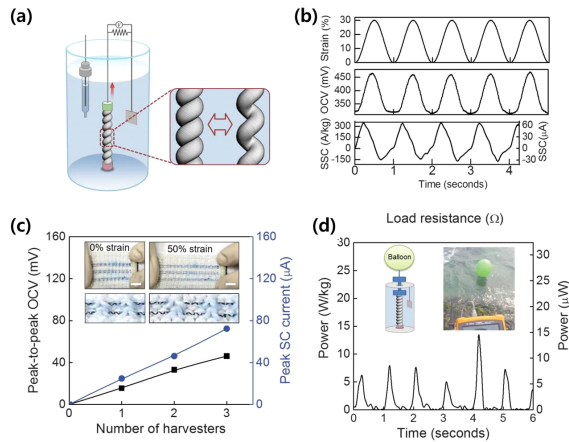


그림 4. (a) 코일형 탄소나노튜브 실의 에너지 하베스팅 성능 측정을 위한 3전극 실험장치(전해질, Ag 기준전극, 백금 전극으로 구성). (b) 코일형 탄소나노튜브 실에 인가된 기계적 변형에 의해 유도된 개방전압과 단락전류값 변화. (c) 하베스터 실을 식물에 기워 넣고 고체전해질을 코팅하여 완성한 식물형 에너지 하베스터 센서, (d) 바닷물 속에서 파도의 움직임에 의해 전기를 생성하고 있는 에너지 하베스터의 성능과 모습.

전압을 유도하였다. 이는 최대 250 W/kg의 전력과 맞먹는 수치이다. 사용된 탄소나노튜브 실 하베스터는 지름이 수십 마이크로 미터로 매우 얇아서 식물에 기워 넣을 수 있으며, 외부 전원장치의 도움없이 스스로 구동하는 웨어러블 기반 변위 또는 호흡 센서로의 사용 가능성을 실험적으로 확인하였다. 뿐만 아니라 전해질 조건에서 사용되어야 한다는 점을 이용하여, 바다의 파도에서 끊임없이 발생하는 기계적 에너지를 이용해서 손 쉽게 전기 에너지를 얻을 수 있는 새로운 컨셉의 에너지 하베스터의 가능성도 해당 논문에서 제시하였다.

2.5 수축형 인공근육으로의 응용

외부의 다양한 자극을 기계적 운동으로 변환시키는 장치를 총칭하여 액추에이터(actuator)라고 한다. 최근에는 간단하고

딱딱한 형태에서 벗어나 인체의 근섬유와 같이 부드럽고 가벼우며 큰 범위의 수축량과 일을 수행할 수 있는 액추에이터를 인공 근육이라고 정의하며, 차세대 액추에이터로서 탄소나노튜브가 큰 각광을 받고 있다. 코일형 탄소나노튜브 실 내부에 파라핀 왁스를 침투시켜 수축 이완형 인공근육으로 활용한 연구 사례가 제시되었다.⁷ 무거운 물체를 코일 실 한쪽 끝에 매달아 코일을 늘어뜨린 상태로 초기 상태를 설정하고, 외부에서 열을 인가하면 침투된 왁스가 부분적으로 녹아서 유도된 부피 팽창 변화에 의해서 코일 구조의 루프와 루프 사이의 거리가 줄어드는 수축 방향으로 운동이 발생하게 된다. 이는 전체 코일형 실 인공근육의 길이가 짧아지는 수축 운동을 통해 한쪽 끝에 매달려 있는 물체가 중력 반대 방향으로 이동하면서 기계적 일을 수행하는 것으로 간주될 수 있다.

하지만 이러한 인공근육은 내부 파라핀 왁스를 녹이기 위해 상대적으로 많은 에너지가 요구되며, 구동량이 크지 않아 실제 응용에 한계가 있었다. 최근에는 실생활에서 낚시줄이나 바느질 실로 많이 사용되는 나일론을 이용해서 저렴하고 손쉽게 인공근육을 만들 수 있는 연구가 보고되었다.⁸ 해당 연구에서는 다양한 나일론 및 폴리에틸렌 실을 이용하여 실험을 진행하였는데, 코일 구조가 아닌 일반 형태와 코일 구조의 인공근육의 수축 성능을 비교했을 때 각각 최대 4%와 35%로 매우 큰 차이가 남을 알 수 있었다. 이는 코일 구조가 길이 방향의 수축 운동을 수행하는 관점에서 매우 유리한 구조임을 증명하는 실험 결과라고 해석할 수 있다.

3. 결론

코일형태의 탄소나노튜브 또는 고분자 실을 이용해서 에너지를 저장하고, 하베스팅 할 수 있을 뿐만 아니라 기계적으로 움직이는 액추에이터로의 응용 가능성도 확인하였다. 코일 구조는 표면이

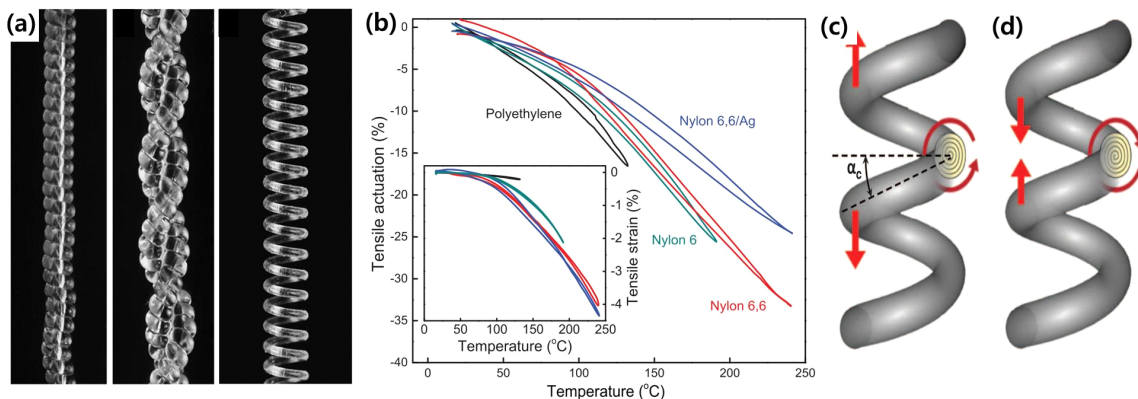


그림 5. (a) 나일론 실을 꼬아 만든 다양한 코일 실의 모습, (b) 코일 구조 기반 다양한 나일론 및 폴리에틸렌 실의 온도에 따른 신축 성능을 비교하여 나타낸 그래프. inset에는 코일이 아닌 일반적인 구조의 실의 신축 성능 그래프임. 코일형 나일론 인공근육의 구동 원리를 나타낸 모식도로서 (c) 한쪽 끝에 물체를 매달았을 때 코일 루프 간 거리가 커지고 코일각이 커진 모습, (d) 외부 열에너지에 의해 코일 루프 간 거리가 짧아지고 코일 각도가 작아지면서 수축 구동을 하는 인공근육의 모습.

매끄러운 일반적인 실에 단위 길이 및 면적당 더 많은 재료를 빼곡히 저장할 수 있는 구조이므로 특히 넓은 비표면적이 중요한 요소로 작용하는 전기화학 기반의 다양한 응용에 폭 넓게 사용될 수 있다. 뿐만 아니라 기본적으로 수십~수백 마이크로 미터의 지름을 가지기 때문에 직접 직조를 하거나 기존 직물에 기워 넣어 사용 가능하다는 점에서 다양한 웨어러블 소재 및 소자로의 응용이 가능할 것으로 기대된다. 최근 본 연구자에 의해 2차 코일 형태의 섬유가 최초로 발표되었으며, 향후 2차코일보다 더욱 복잡하게 꼬여있는 3차 코일 이상의 고차원 슈퍼코일에 대한 연구도 진행된다면 기존의 코일 구조에서 구현된 다양한 성능 지표들을 더욱 높일 수 있는 흥미로운 연구가 될 것으로 기대된다.

참고문헌

1. Y. Shang, Y. Li, X. He, S. Du, L. Zhang, E. Shi, S. Wu, Z. Li, P. Li, J. Wei, K. Wang, H. Zhu, D. Wu, and A. Cao, *ACS Nano*, **7**, 2 (2013).
2. M. Zhang, K. R. Atkinson, and Ray H. Baughman, *Science*, **306**, 5700 (2004).
3. 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).
4. C. Choi, H. J. Sim, G. M. Spinks, X. Lepró, and Ray H. Baughman, S. J. Kim, *Adv. Energy Mater.*, **6**, 5 (2016).
5. J. M. Lee, S. Chun, W. Son, D. Suh, S.H. Kim, H. Kim, D. Lee, Y. Kim, Y. K. Kim, S. K. Lim, and C. Choi, *Nano Energy*, **85**, 106034 (2021).
6. S. H. Kim, C. S. H., N. Li, K. J. Kim, T. J. Mun, C. Choi, J. Di, Y. J. Oh, J. P. Oviedo, J. Bykova, S Fang, N. Jiang, Z. Liu, R. Wang, P. Kumar, R. Qiao, S. Priya, K. J. Cho, M. Kim, M. S. Lucas, L. F. Drummy, B. Maruyama, D. Y. Lee, X. Lepró, E. Gao, D. Albarq, R. Ovalle-Robles, S. J. Kim, and Ray H. Baughman, *Science*, **357** (2017).
7. M. D. Lima, N. Li, M. Jung de Andrade, S. Fang, J. Oh, G. M. Spinks, M. E. Kozlov, C. S. Haines, D. Suh, J. Foroughi, S. J. Kim, Y. Chen, T. Ware, M. K. Shin, L. D. Machado, A. F. Fonseca, J. D. Madden, W. E. Voit, D. S. Galvao, and Ray H. Baughman, *Science*, **338**, 6109 (2012).
8. C. S. Haines, M. D. Lima, N. Li, G. M. Spinks, J. Foroughi, J. D. Madden, S. H. Kim, S. Fang, M. Jung de Andrade, F. Goktepe, O. Goktepe, S. M. Mirvakili, S. Naficy, X. Lepro, J. Oh, M.E. Kozlov, S. J. Kim, X. Xu, B. J. Swedlove, G. G. Wallace, and Ray H. Baughman, *Science*, **343**, 6173 (2014).