

신축성 리튬이온전지를 위한 DMSO 도핑 PEDOT:PSS 나노 섬유 집전체

권오현 · 이지혜 · 김재광*

청주대학교 에너지융합공학과

(2021년 7월 24일 접수 : 2021년 8월 23일 수정 : 2021년 9월 3일 채택)

Stretchable Current Collector Composing of DMSO-doped Nano PEDOT:PSS Fibers for Stretchable Li-ion Batteries

O. Hyeon Kwon, Ji Hye Lee, and Jae-Kwang Kim*

Department of Energy Convergence Engineering, Cheongju University, Cheongju, Chungbuk, 28503, Korea

(Received July 24, 2021 : Revised August 23, 2021 : Accepted September 3, 2021)

초 록

스트레처블 에너지 저장 장치 경량화를 위해 금속 집전체를 대체할 경량 물질 개발에 대한 관심이 높아지고 있다. 본 연구에서는 전도성 고분자인 PEDOT:PSS를 전기방사법으로 제조한 나노 섬유를 리튬이온전지용 집전체로 사용하였다. 나노 섬유는 도펀트인 DMSO를 사용해 향상된 전기 전도성을 나타냈으며, 신축성 평가결과로 부터 30% 이상의 신축률을 보여주었다. 또한, 나노 섬유 집전체를 사용함으로써 액체 전해질의 침투가 용이하며, 나노 섬유 네트워크를 통해 전자 전도성을 높이는 효과를 나타내었다. DMSO 도핑 PEDOT:PSS@PAM 나노 섬유 필름 집전체를 사용한 리튬이온전지는 135mAh g^{-1} 의 높은 방전용량을 보여주었으며, 1000 사이클 이후 73.5%의 높은 용량 유지율을 나타내었다. 따라서, 전도성 나노 섬유의 우수한 전기화학적 안정성과 기계적 특성은 신축성 에너지 저장 장치의 경량 집전체로서의 활용이 가능함을 보여주었다.

Abstract : In order to decrease the weight of stretchable energy storage devices, interest in developing lightweight materials to replace metal current collectors is increasing. In this study, nanofibers prepared by electrospinning a conductive polymer, PEDOT:PSS, were used as current collectors for lithium ion batteries. The nanofiber showed improved electrical conductivity by using DMSO, a dopant, and indicated a stretch rate of 30% or more from the elasticity evaluation result. In addition, the use of the nanofiber current collector facilitates penetration of the liquid electrolyte and exhibits the effect of increasing the electronic conductivity through the nanofiber network. The lithium-ion battery using the DMSO-doped PEDOT:PSS@PAM nanofiber current collector indicated a high discharge capacity of 135mAh g^{-1} , and indicated a high capacity retention rate of 73.5% after 1000 cycles. Thus, the excellent electrochemical stability and mechanical properties of conductive nanofibers showed that they can be used as lightweight current collectors for stretchable energy storage devices.

Keywords : PEDOT:PSS, DMSO, Stretchable batteries, Lithium-ion batterie

*E-mail: jaekwang@cju.ac.kr

1. 서 론

현재 새로운 연구 분야 중 하나로 주목받고 있는 스트레처블 전자장치는 외부 응력에 의해 장치의 형상이 자유롭게 퍼질 수 있으며, 웨어러블 디바이스, 전자 피부, 생체 통합 장치 등의 새로운 분야에 적용될 수 있다.¹⁻⁶⁾ 한편, 신축성 전자장치의 전원부로 이용되는 종래의 리튬이온전지는 무거운 금속 집전체(Al, Cu)를 적용하고 있으며, 이들의 낮은 탄성변형율은 새로운 스트레처블 전자장치의 개발에 제한을 초래한다.

최근, 스트레처블 에너지 저장 장치를 위해, 기존 금속 집전체를 대체할 수 있는 물질들에 대한 관심이 높아지고 있으며, 집전체용 경량 물질의 개발에 대한 많은 연구가 진행 중에 있다.⁷⁻¹⁰⁾ 더욱이 신축성 있는 전도성 물질은 기존 금속 집전체를 대체할 수 있는 필수적인 구성 요소이다. 금속 집전체의 신축성 도입을 위해 물결 구조, 버클 구조, 구불구불한 구조 등의 신축성 구조를 적용하는 노력이 이루어졌지만,¹¹⁻¹³⁾ 불균일한 신축성과 복잡한 제조 공정으로 인하여 신축성 집전체의 활용에 어려움을 겪고 있다. 따라서, 신축성과 전도성을 갖는 새로운 물질의 개발 및 제조공정을 간소화할 수 있는 신축성 집전체의 연구가 요구된다.

가벼운 그래핀과 탄소 나노 튜브를 포함한 탄소계 물질 및 전도성 고분자는 신축성 전극을 위해 다양한 개발이 이루어졌으며,¹⁴⁻¹⁶⁾ 그 중 PEDOT:PSS와 같은 전도성 고분자 필름을 기관으로 사용함으로써 가볍고 유연한 집전체를 제조할 수 있었다.¹⁷⁻¹⁹⁾ 그러나, 기존의 PEDOT:PSS 필름은 리튬이온전지의 금속 집전체에 비해 매우 낮은 전기 전도도(약 1 S/m)를 나타낸다. 이를 해결하기 위해 많은 연구자들은 화학적 첨가물을 통해 전도도를 향상시켰으며, 높은 유전율을 가지고 있는 DMSO, DMF와 같은 유기용매, 극성을 가지는 EG, Glycerol, Sorbitol과 같은 유기용매 첨가에 따른 2차 도핑을 통하여 전도도가 급격하게 상승한다는 사실을 보고하였다.²⁰⁻²⁵⁾

본 연구에서는, 신축성을 갖는 리튬이온전지의 집전체 제조를 위하여 신축성이 우수한 PEDOT:PSS 나노 섬유를 전기방사에 의해 네트워크 구조의 필름을 제조하였으며, 전도도 향상을 위하여 높은 유전율을 갖는 DMSO를 도펀트로 첨가하였다. 나노 섬유 PEDOT:PSS 필름은 30% 이상의 신장성을 얻을 수 있었으며, 이러한 구조에서의 우수한 전기 전도성과 구조적-전기화학적 안정성을 입증하였다. 또한, PEDOT:PSS 필름을 집전체로 적용함으로써 기존 금속(Al)에 비해 집전체의 밀도(PEDOT:PSS 집전체: 318 mg/cm³, Al 집전체: 3,820 mg/cm³)를 낮춤으로써 현저히 높은 에너지밀도

를 구현할 수 있다. 이러한 나노 섬유의 메커니즘 및 제조 방법, 스트레처블 전지의 전기 화학적 특성에 대해 상세하게 조사하였다.

2. 실험

2.1 재료(물질)

스트레처블 PEDOT:PSS 집전체를 제조하기 위해 1.3%의 PEDOT:PSS(Clevios, PH1000), Acrylamide (99%, Sigma Aldrich)를 사용하였고, 개시제로 과황산 암모늄(APS, 98%, Sigma Aldrich), 축진제로 Tetramethylethylenediamine (TEMED, 99%, Sigma Aldrich), 도펀트로 Dimethyl Sulfoxide (DMSO, 99.8%, SAMCHUN)를 사용하였다. 전극 활물질로는 LiFePO₄, 분리막은 PP막을, 전해질은 각각 1.2M LiPF₆ 염을 EC/DEC에 녹여 사용하였다.

2.2 LiFePO₄ (LFP) 제조

LiFePO₄ 제조 시 출발 물질로 Li₂CO₃, FeC₂O₄·2H₂O, NH₄H₂PO₄를 각각 양론비에 맞추어 탈이온 3차 증류수에 넣어 혼합하였다. 또 다른 한쪽에서는 구연산을 탈이온 3차 증류수에 넣고 용해시킨다. 각각 만들어진 이 두 용액을 혼합하고 70도에서 12시간 동안 교반 하면서 건조하여 겔 상태로 만들었다. 겔 상태의 물질을 진공 건조 과정을 걸쳐 수분을 제거한 후 전기로에서 두 단계 (500°C에서 3시간, 700°C에서 10시간)로 질소분위기에서 열처리하여 최종 6% 카본 코팅된 LiFePO₄ 얻었다.

2.3 스트레처블 PEDOT:PSS@Polyacrylamide (PAM) 나노 섬유 집전체 제조

1 M Acrylamide 용액 10 mL에 0.2 M APS 44.5 L를 개시제로, TEMED 3.78 mL를 축진제로 첨가하여 70°C에서 3시간동안 교반하여 polyacrylamide를 중합하였다. 그 후, 1.3%의 PEDOT:PSS 용액을 12.31 mL 첨가해 18시간동안 교반하였다. 제작된 PEDOT:PSS@PAM 용액으로 전압은 20 kV, 분사 속도는 0.5 mL/h, 컬렉터회전 속도는 400 rpm, 팁과 컬렉터 사이의 거리는 16 cm, 상온에서 전기방사를 진행하였다. 얻어진 나노 섬유에서 부도체 고분자인 polyacrylamide의 결합력 향상을 위해 120°C에서 24 h 열처리를 하였으며, 2차 도핑을 위해 유기 용매인 DMSO를 사용하였다.

2.4 미세구조 분석 및 전기화학 특성 평가

스트레처블 PEDOT:PSS@PAM 나노 섬유 집전체

에 대한 표면 특성 및 단면을 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM, JSM-7610F, JEOL)을 통해 분석하고 도펀트 양은 에너지 분산형 X선 분광법(EDS, JSM-7610F, JEOL)을 사용해 분포를 관찰했으며, PEDOT:PSS의 미세구조는 원자력간현미경(AFM, Atomic Force Microscopy, Pucotech)의 tapping 모드를 통해 관찰하였다. 결정 구조는 Cu K α 방사선($\lambda = 1.5418\text{\AA}$)을 사용하여 X선 회절(XRD, Bruker AXS, D8 Discover with GADDS)에 의해 조사되었다. 전기 방사된 PEDOT:PSS@PAM 나노 섬유는 DMSO 처리 전, 후의 표면 저항 및 전기 전도도는 4-point probe 방식을 이용한 hall effect를 통해 5 μA 의 전류 값으로 측정되었다. 또한, 나노 섬유 집전체의 전기 전도도 전기화학적 특성 분석은 정전류 충/방전 장치(WBCS3000 Power Supply)를 사용하였다. 스트레처블 PEDOT:PSS@PAM 나노 섬유 집전체를 사용한 LFP셀은 0.1 mV s $^{-1}$ 의 scan rate를 통해 50 사이클 동안 순환 전압전류법(cyclic voltammetry)을 수행했으며, 0.1 C~5.0 C의 다양한 전류 밀도에서 2.5~4.2 V의 작동 전압 범위로 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

PEDOT:PSS 필름의 DMSO 처리 전, 후에 대한 미세구조는 AFM의 tapping 모드를 통해 관찰되었다. DMSO 처리 전 상태의 PEDOT:PSS 필름(Fig. 1(a))과 비교하였을 때, Fig. 1(b)는 DMSO 처리된 PEDOT:PSS 필름의 모양으로 밝은 부분은 PEDOT-rich 영역과 어두운 부분은 PSS 영역을 나타내었다. 이는 어닐링 과정에서 PEDOT 체인의 π -stacking의 결정성 향상을 보여주며, PEDOT:PSS의 설펜산 그룹과 DMSO의 극성 그룹(SO, SCH $_3$) 사이에서 형성된 수소 결합에 의해 PEDOT-rich 영역의 면적이 증가되면서 전하 수송 장벽의 감소로 전하 캐리어 이동성이

향상되고 이로 인해 전자 전도도 향상에 기인한다. Fig. 1(c)는 PEDOT:PSS@PAM 나노 섬유에서 DMSO 처리 전, 후의 결정성 차이를 나타낸 XRD 패턴이다. DMSO 처리 전 나노 섬유는 결정성이 거의 없는 상태를 보였으며, DMSO 처리 후 약 20 $^\circ$ 에서 피크가 나타나며 PEDOT-rich의 결정화도가 향상된 것을 확인하였다.

전기 방사된 PEDOT:PSS@PAM 나노 섬유 집전체에 대한 표면 형상은 FE-SEM관찰을 통해 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2(a)에서 볼 수 있듯이 전기 방사된 PEDOT:PSS@PAM 나노 섬유는 평균 직경이 100~200 nm인 균일한 평균 직경을 갖으며, 섬유 속 PEDOT:PSS의 균일한 분포 또한 확인되었다. 다공성 나노 섬유의 균일한 분포는 경량화 및 높은 기계적 강도를 나타낸다. Fig. 2(b)는 2차 도핑용 유기용매인 DMSO로 처리된 PEDOT:PSS@PAM 나노 섬유의 이미지를 보여주며, DMSO로 인해 PEDOT과 PSS의 전

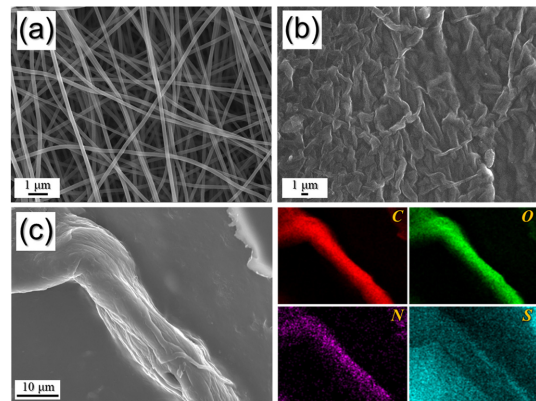


Fig. 2. FE-SEM images of PEDOT:PSS@PAM nanofiber films with (a) before and (b) after DMSO-doping, (c) EDS mapping images of DMSO-doped PEDOT:PSS@PAM film with C, O, N and S atoms.

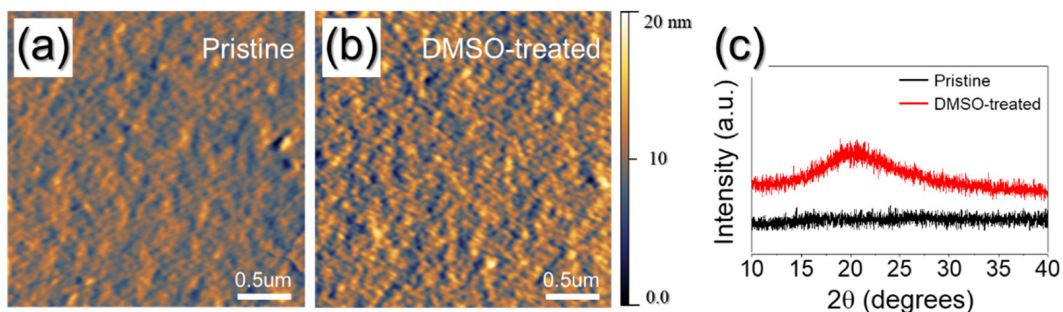


Fig. 1. AFM images of (a) pristine and (b) DMSO-doped PEDOT:PSS films, (c) XRD patterns of pristine and DMSO-doped PEDOT:PSS@PAM nanofiber films.

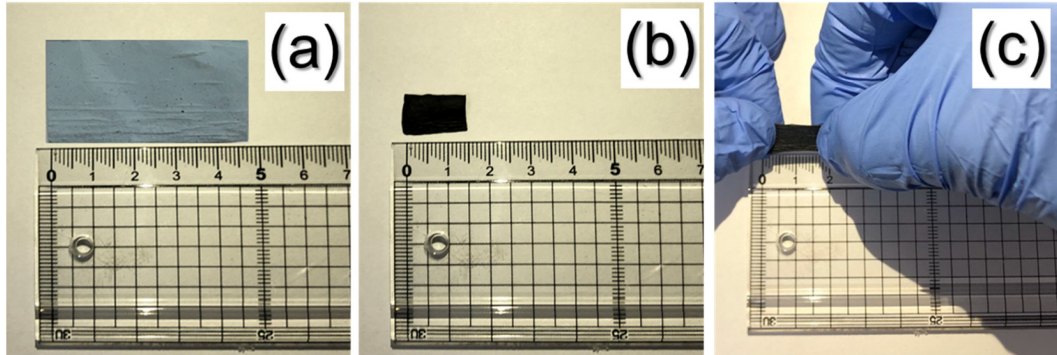


Fig. 3. Images of PEDOT:PSS@PAM films with (a) before and (b) after DMSO-doping, and (c) stretching test of DMSO-doped film.

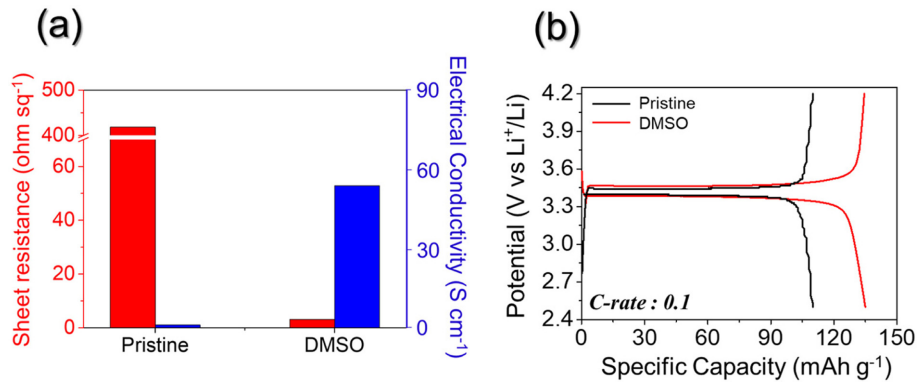


Fig. 4. (a) Sheet resistance, electrical conductivity of pristine and DMSO-doped PEDOT:PSS@PAM nanofibers. (b) Charge-discharge profile of pristine and DMSO-doped PEDOT:PSS@PAM nanofibers at 0.1C.

기적 결합력이 약해 지고 PEDOT-rich를 이루어 넓어진 PEDOT 면적을 통해 전도성 통로가 형성된다. 또한, 부도체인 polyacrylamide를 DMSO가 둘러싸게 되면 내부의 PEDOT-rich를 통해 전도성을 띄며 이러한 나노 섬유 네트워크로 인한 우수한 전자 전도성을 제공한다. PEDOT:PSS@PAM 나노 섬유에 대한 원소 매핑 이미지는 Fig. 2(c)에서 표시되었고, C,N,O 및 S 원소를 통해 PAM 나노 섬유 내에 PEDOT:PSS 및 DMSO가 균일하게 분포되었음을 의미한다.

PEDOT:PSS@PAM 나노 섬유의 DMSO 처리 전, 후 및 스트레칭에 대한 이미지는 Fig. 3에 나타내었다. 전기 방사된 PEDOT:PSS@PAM 나노 섬유는 120°C에서 열처리되었는데, 이는 고분자의 분해 온도 이하에서 결정화도를 향상시키기 위해 진행되었다. DMSO 처리된 PEDOT:PSS@PAM 나노 섬유(Fig. 3(b))는 기존 나노 섬유(Fig. 3(a)) 대비 면적이 줄어들면서 부드러워졌으며, Fig. 3(c)에서 볼 수 있듯이 높은 기

계적 강도와 신축성을 가지며 30% 이상의 스트레칭을 보였다.

Fig. 4는 DMSO 처리 전, 후에 대한 PEDOT:PSS@PAM 나노 섬유 집전체의 표면 저항 및 전기 전도도, 충·방전 특성 평가를 나타내었다. Fig. 4(a)에서는 DMSO 처리 전과 후의 PEDOT:PSS@PAM 나노 섬유의 표면 저항 및 전기 전도도를 측정 값을 그래프로 나타내고 있다. DMSO 처리 전 PEDOT:PSS@PAM 나노 섬유는 약 420 Ω의 높은 저항을 보이며, DMSO 처리된 나노 섬유의 표면 저항(3.15 Ω) 대비 약 133배의 차이를 확인하였다. 이는 PEDOT-rich 영역의 면적 증가로 인한 PSS와의 약해진 결합력으로 낮은 저항 값을 나타냈으며, 이로 인해 전기 전도도 역시 PEDOT:PSS@PAM 나노 섬유는 DMSO 처리 전과 후에 대해 각각 1 S cm⁻¹ 및 52.89 S cm⁻¹의 값으로 DMSO 처리된 나노 섬유가 50배 이상 높은 전도도 (오차 범위: ± 2)를 가졌다. DMSO 도핑한 스트레

처블 집전체의 전기화학적 특성 평가는 LiFePO₄셀을 제작하여 측정하였으며 첫번째 충전-방전 곡선은 Fig. 4(b)에서 보여주고 있다. DMSO를 도핑 하지 않은 셀은 100 mAh/g의 방전 용량을 보이지만 도핑 된 셀은 135 mAh/g의 상대적으로 높은 용량을 가지는데 이는 DMSO도핑과 함께 증가된 전기전도도의 영향으로 보인다.

다음은 전기 방사된 PEDOT:PSS@PAM 나노 섬유 집전체를 사용해 스트레처블 LiFePO₄ (LFP) 전극 제조 후, LFP-Li 반쪽 셀의 전기화학적 성능 평가는 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5(a)에서는 0.1 mV s⁻¹의

속도로 50 사이클까지 CV 커브를 나타낸 그래프로, 약 3.5 V와 3.35 V에서 각각 산화 피크 및 환원 피크가 발생하였다. 40 사이클까지 산화 피크 및 환원 피크가 높아짐에 따라 전지의 안정화 및 저항 감소가 나타났으며, 50 사이클까지 안정적인 피크를 보였다. Fig. 5(b)는 전류 밀도 1.0C-rate에서의 초기 및 1000 사이클 후의 충전-방전 프로파일을 보여주었다. 방전 용량에서 각각 127.3 및 93.3 mAh g⁻¹의 값을 나타냈으며, 1000사이클 후에도 비가역 용량은 발생하지 않은 것으로 보아 DMSO 처리된 나노 섬유 집전체의 안정성을 보여준다. Fig. 5(c)에서는 각각 다른 전류

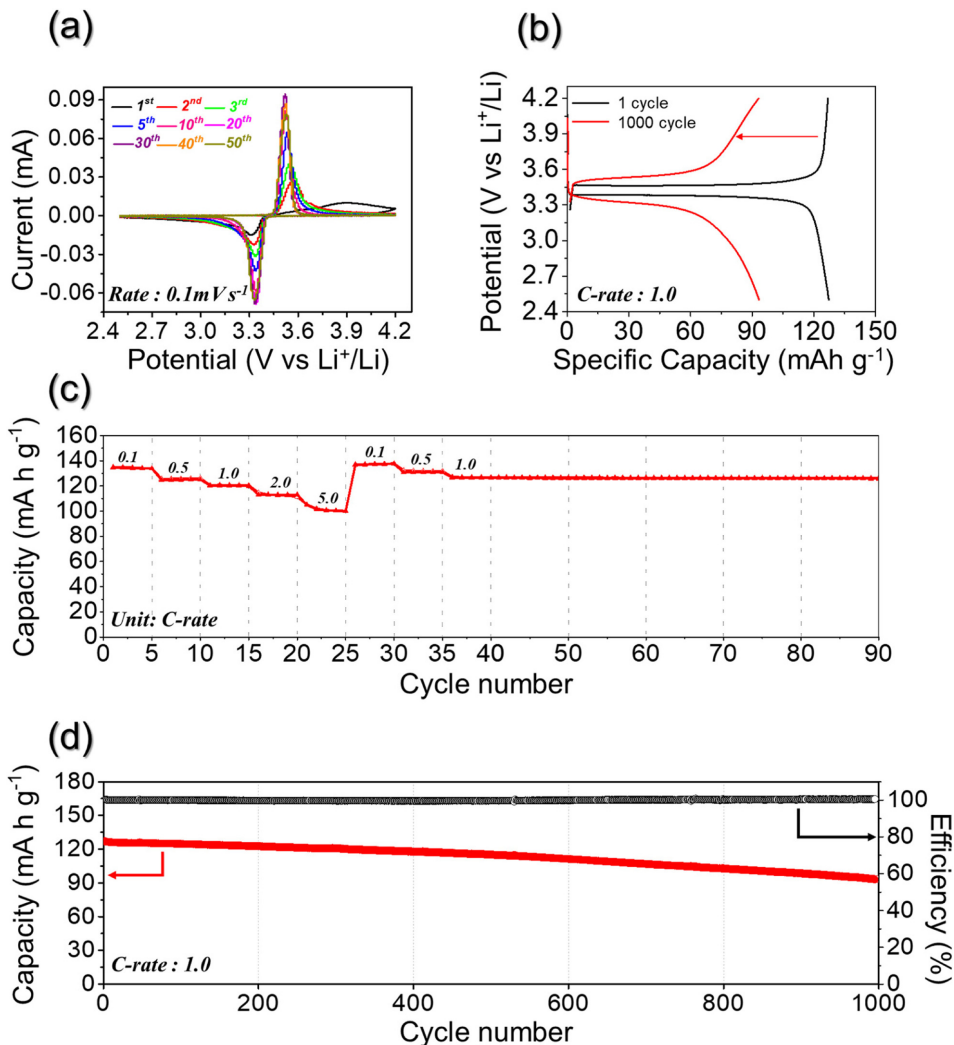


Fig. 5. Characterization of the electrochemical performance of LFP cells using DMSO-doped PEDOT:PSS@PAM nanofiber current collectors; (a) CV plot from initial to 50 cycles at 0.1 mV s⁻¹, (b) charge-discharge profile at 1.0C (1st and 1000th), (c) rate-capability at various C-rates, and (d) cycling performance at 1.0C.

속도에 따라 0.1C에서 5.0C로 단계적으로 증가하며 각 단계는 5 사이클 씩 수행되었다. 다양한 C-rate에서의 방전 용량은 0.1C, 0.5C, 1.0C, 2.0C, 5.0C에서 각각 134.9, 125.7, 120.8, 114.8, 105.2 mAh g⁻¹의 값이 나타났다. 또한, 5.0 C에서 0.1 C로 속도를 되돌렸을 때 용량은 137.1 mAh g⁻¹의 값으로 우수한 용량 회복 및 높은 가역성을 보였다. 이는 나노 섬유 집전체와 전극 구조에 액체 전해질이 효율적으로 들어올 수 있어 리튬 이온의 이동성을 높였으며, PEDOT:PSS로 인한 나노 섬유의 전기 전도도 향상에 도움을 주어 전극 사이의 전기적 접촉을 개선해 빠른 전자 전달을 촉진하였다.

Fig. 5(d)에서는 PEDOT:PSS@PAM 나노 섬유 집전체를 사용한 LFP-Li 반쪽 셀에 대한 용량 유지율을 보여준다. 1.0C의 전류 속도로 행해진 다음 그래프에서는 127.3 mAh g⁻¹의 초기 방전 용량을 얻었고, 500 사이클 이후 115.3 mAh g⁻¹의 방전 용량이 나타났으며 이는 89.8%의 용량 유지율을 나타내었다. 또한, 1000사이클 이후 93.2 mAh g⁻¹의 방전 용량을 보였으며 최종적으로 73.3%의 용량 유지율을 보였다. 이는 PEDOT:PSS@PAM 나노 섬유 집전체의 안정성과 전해질에 대한 낮은 반응성과 낮은 저항 그리고 높은 전기 전도도를 의미한다. 따라서 DMSO 도핑된 PEDOT:PSS@PAM 나노 섬유 필름 집전체는 스트레처블 이차전지의 집전체로서 우수한 특성을 보여주므로 이를 적용한 새로운 형태의 고성능 스트레처블 전지 개발이 가능할 것으로 보여진다.

Fig. 6은 첫번째 사이클과 1000번째 사이클에서 전압의 변화에 따른 전류량의 변화를 곡선으로 나타낸다. DMSO 도핑된 PEDOT:PSS@PAM를 집전체로 사용한 LFP 전지는 활물질 자체의 특성으로 인하여 뾰

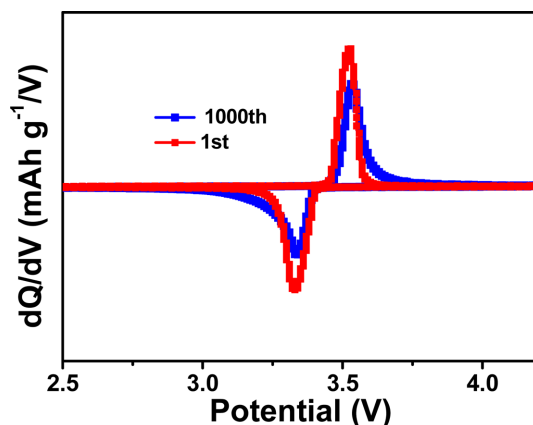


Fig. 6. Differential capacity (dQ/dV) as functions of cell voltage for these electrodes at the first and 1000th cycles

쪽한 한쌍의 봉오리를 가지며 1000사이클 후에도 추가적인 봉오리 없이 한쌍만 나타나는 것을 알 수 있어 전기화학반응 동안 집전체나 전극물질과의 부반응 없이 안정적이라는 것을 예측할 수 있다. 하지만 첫번째 사이클에 비하여 1000사이클에서 전류의 변화량 값이 감소하게 되는데 이는 Fig. 5(d)에서 보여준 것과 같이 사이클이 증가함에 따라 용량이 다소 감소하기 때문이다.

4. 결 론

본 연구에서는 신축성 및 전도성이 향상된 스트레처블 리튬이온 전지용 나노 섬유 집전체를 개발하였다. 전기 방사된 PEDOT:PSS@Polyacrylamide (PAM) 나노 섬유는 도판트인 DMSO를 처리함으로써 약 318 mg/cm³의 밀도를 가지며, 낮은 시트 저항 및 높은 전기 전도도를 얻을 수 있었다. DMSO 처리된 PEDOT:PSS@PAM 나노 섬유는 30% 이상의 신장성을 보였으며, 나노 섬유 집전체를 이용한 리튬이온전지는 전기 화학적 성능과 우수한 안정성이 입증되었다. 0.1 C에서의 135 mAh g⁻¹이라는 가역적 초기용량을 나타냈으며, 전류 속도 1.0 C로 진행된 사이클링 성능 평가에서 1000사이클 이후 73.5%의 용량 유지율을 보이며 집전체로서 전해액에 대한 낮은 반응성과 높은 안정성을 나타내었다. 이 연구에서 소개된 신축성 PEDOT:PSS 나노 섬유는 스트레처블 에너지 저장 장치를 포함한 다양한 응용 분야에 적용될 수 있을 것이다.

감사의 글

이 논문은 2021학년도에 청주대학교가 지원한 일반 연구과제에 의해 연구되었음(2021.03.01~2022.02.28).

참고문헌

1. Y.-L. Zheng, X.-R. Ding, C. C. Y. Poon, B. P. L. Lo, H. Zhang, X.-L. Zhou, G.-Z. Yang, N. Zhao and Y.-T. Zhang, 'Unobtrusive sensing and wearable devices for health informatics'. *IEEE Trans. Biomed. Eng.*, **61**, 1538 (2014).
2. S. Ding, J. Jiu, Y. Gao, Y. Tian, T. Araki, T. Sugahara, S. Nagao, M. Nogi, H. Koga and K. Suganuma, 'One-step fabrication of stretchable copper nanowire conductors by a fast photonic sintering technique and its application in wearable devices'. *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **8**, 6190 (2016).
3. H.-H. Chou, A. Nguyen, A. Chortos, J. W. To, C. Lu, J. Mei, T. Kurosawa, W.-G. Bae, J. B.-H. Tok and Z. Bao, 'A chameleon-inspired stretchable electronic skin with

- interactive colour changing controlled by tactile sensing'. *Nat. Commun.*, **6**, 1 (2015).
4. S. J. Benight, C. Wang, J. B. Tok and Z. Bao, 'Stretchable and self-healing polymers and devices for electronic skin'. *Prog. Polym. Sci.*, **38**, 1961 (2013).
 5. D.-H. Kim, N. Lu, R. Ghaffari and J. A. Rogers, 'Inorganic semiconductor nanomaterials for flexible and stretchable bio-integrated electronics'. *NPG Asia Mater.*, **4**, e15 (2012).
 6. S. Choi, H. Lee, R. Ghaffari, T. Hyeon and D. H. Kim, 'Recent advances in flexible and stretchable bio-electronic devices integrated with nanomaterials'. *Adv. Mater.*, **28**, 4203 (2016).
 7. G. Zhou, F. Li and H.-M. Cheng, 'Progress in flexible lithium batteries and future prospects'. *Energy Environ. Sci.*, **7**, 1307 (2014).
 8. K. Wang, S. Luo, Y. Wu, X. He, F. Zhao, J. Wang, K. Jiang and S. Fan, 'Super-aligned carbon nanotube films as current collectors for lightweight and flexible lithium ion batteries'. *Adv. Funct. Mater.*, **23**, 846 (2013).
 9. Y.-I. Jang, N. J. Dudney, T. N. Tieggs and J. W. Klett, 'Evaluation of the electrochemical stability of graphite foams as current collectors for lead acid batteries'. *J. Power Sources.*, **161**, 1392 (2006).
 10. X. Du, Z. Zhang, W. Liu and Y. Deng, 'Nanocellulose-based conductive materials and their emerging applications in energy devices-A review'. *Nano Energy.*, **35**, 299 (2017).
 11. Y. Sun, W. M. Choi, H. Jiang, Y. Y. Huang and J. A. Rogers, 'Controlled buckling of semiconductor nanoribbons for stretchable electronics'. *Nat. Nanotechnol.*, **1**, 201 (2006).
 12. W. Liu, J. Chen, Z. Chen, K. Liu, G. Zhou, Y. Sun, M. S. Song, Z. Bao and Y. Cui, 'Stretchable Lithium-Ion Batteries Enabled by Device-Scaled Wavy Structure and Elastic-Sticky Separator'. *Adv. Energy Mater.*, **7**, 1701076 (2017).
 13. S. Xu, Y. Zhang, J. Cho, J. Lee, X. Huang, L. Jia, J. A. Fan, Y. Su, J. Su and H. Zhang, 'Stretchable batteries with self-similar serpentine interconnects and integrated wireless recharging systems'. *Nat. Commun.*, **4**, 1 (2013).
 14. K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi and B. H. Hong, 'Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes'. *Nature.*, **457**, 706 (2009).
 15. T. Yamada, Y. Hayamizu, Y. Yamamoto, Y. Yomogida, A. Izadi-Najafabadi, D. N. Futaba and K. Hata, 'A stretchable carbon nanotube strain sensor for human-motion detection'. *Nat. Nanotechnol.*, **6**, 296 (2011).
 16. T. S. Hansen, K. West, O. Hassager and N. B. Larsen, 'Highly stretchable and conductive polymer material made from poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) and polyurethane elastomers'. *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 3069 (2007).
 17. S. Kirchmeyer and K. Reuter, 'Scientific importance, properties and growing applications of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)'. *J. Mater. Chem.*, **15**, 2077 (2005).
 18. Z. Xu, L. M. Chen, G. Yang, C. H. Huang, J. Hou, Y. Wu, G. Li, C. S. Hsu and Y. Yang, 'Vertical phase separation in Poly (3-hexylthiophene): fullerene derivative blends and its advantage for inverted structure solar cells'. *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 1227 (2009).
 19. D. J. Lipomi, J. A. Lee, M. Vosgueritchian, B. C.-K. Tee, J. A. Bolander and Z. Bao, 'Electronic properties of transparent conductive films of PEDOT: PSS on stretchable substrates'. *Chem. Mater.*, **24**, 373 (2012).
 20. J. Ouyang, Displays, "'Secondary doping" methods to significantly enhance the conductivity of PEDOT: PSS for its application as transparent electrode of optoelectronic devices'. *Displays.*, **34**, 423 (2013).
 21. H. Shi, C. Liu, Q. Jiang and J. Xu, 'Effective approaches to improve the electrical conductivity of PEDOT: PSS: a review'. *Adv. Electron. Mater.*, **1**, 1500017 (2015).
 22. J. Luo, D. Billep, T. Waechtler, T. Otto, M. Toader, O. Gordan, E. Sheremet, J. Martin, M. Hietschold and D. R. Zahn, 'Enhancement of the thermoelectric properties of PEDOT: PSS thin films by post-treatment'. *J. Mater. Chem. A.*, **1**, 7576 (2013).
 23. A. M. Nardes, M. Kemerink, M. De Kok, E. Vinken, K. Maturova and R. Janssen, 'Conductivity, work function, and environmental stability of PEDOT: PSS thin films treated with sorbitol'. *Org. Electron.*, **9**, 727 (2008).
 24. A. M. Nardes, M. Kemerink, R. A. Janssen, J. A. Bastiaansen, N. M. Kiggen, B. M. Langeveld, A. J. Van Breemen and M. M. De Kok, 'Microscopic understanding of the anisotropic conductivity of PEDOT: PSS thin films'. *Adv. Mater.*, **19**, 1196 (2007).
 25. M. Vosgueritchian, D. J. Lipomi and Z. Bao, 'Highly conductive and transparent PEDOT: PSS films with a fluorosurfactant for stretchable and flexible transparent electrodes'. *Adv. Funct. Mater.*, **22**, 421 (2012).