



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0163895
(43) 공개일자 2024년11월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 32/05 (2017.01) C23C 16/40 (2006.01)
G03F 7/20 (2006.01) G03F 7/38 (2006.01)
H01G 11/32 (2013.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/96 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C01B 32/05 (2017.08)
C23C 16/407 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0061073

(22) 출원일자 2023년05월11일

심사청구일자 2023년05월11일

(71) 출원인

서강대학교산학협력단

서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)

(72) 발명자

문준혁

서울특별시 양천구 목동남로2길 60-7, 103동 603호 (신정동, 양천중앙하이츠)

김철호

전라북도 익산시 동천로1길 14-24, 6동 701호 (동산동, 삼호아파트)

(74) 대리인

특허법인엠에이피에스

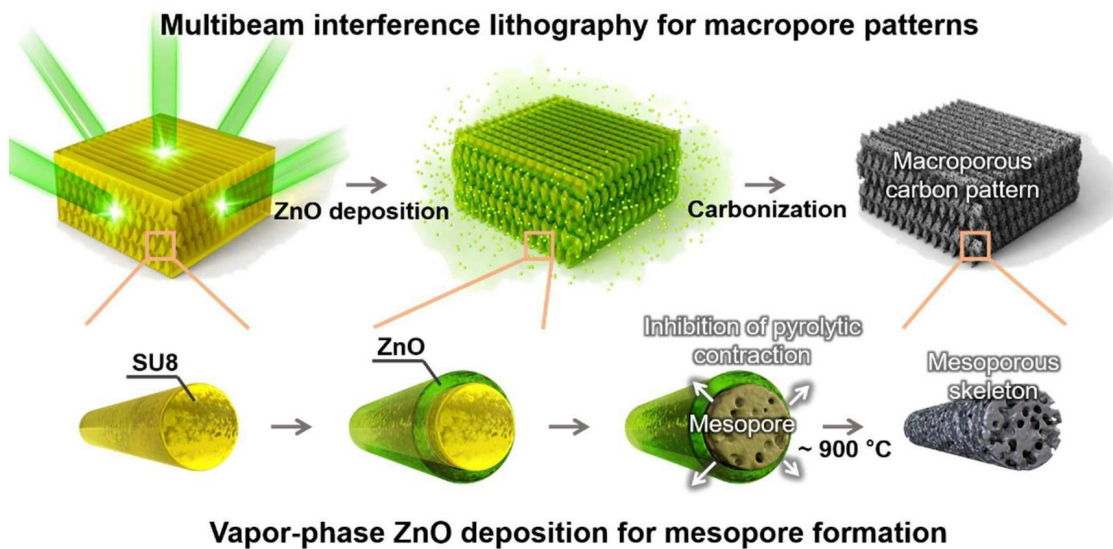
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 구조체 및 이의 제조방법

(57) 요약

본원은 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 구조체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대표도



(52) CPC특허분류

G03F 7/38 (2013.01)
 G03F 7/70408 (2023.05)
 H01G 11/32 (2023.08)
 H01M 10/052 (2013.01)
 H01M 4/96 (2013.01)
 C01P 2004/32 (2013.01)
 C01P 2006/16 (2013.01)
 Y02E 60/10 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1055001200
과제번호	2021M3D3A1A01022112
부처명	기획재정부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기후변화대응기술개발
연구과제명	메탄 전환용 전기화학 촉매 반응공정 개발
기 여 율	2/10
과제수행기관명	서강대학교
연구기간	2023.01.01 ~ 2023.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711191403
과제번호	2022R1A2C2005228
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	압축응력-부착력 제어에 의한 고분자 유래-탄소 나노구조 형성및 에너지 소자 응용
기 여 율	8/10
과제수행기관명	서강대학교
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

포토리지스트 층을 준비하는 것;

상기 포토리지스트 층에 3차원 광간섭 리소그래피를 이용하여 3차원 다공성 패턴을 형성하여 3차원 다공성 포토리지스트를 수득하는 것;

상기 3차원 다공성 포토리지스트의 표면에 ZnO를 코팅하는 것; 및

상기 ZnO가 코팅된 포토리지스트를 탄화하여 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 구조체를 수득하는 것

을 포함하는,

멀티스케일 3차원 다공성 탄소 구조체의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 ZnO는 5 nm 내지 50 nm 미만의 두께로 코팅되는 것인, 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 구조체의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 ZnO는 원자층 증착법(atomic layer deposition; ALD)으로 코팅되는 것인, 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 구조체의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 탄화는 500℃ 내지 1,500℃의 온도에서 수행되는 것인, 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 구조체의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 탄화는 불활성 기체 분위기에서 수행되는 것인, 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 구조체의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 3차원 다공성 패턴을 형성하는 것은 상기 포토리지스트 층에 복수의 간섭성 평행광을 이용하여 3차원 광간섭 패턴을 조사하는 것을 포함하며,

상기 3차원 광간섭 패턴은, 3 이상 5 이하의 간섭성 평행광을 중첩 조사하여 형성되는 것인, 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 구조체의 제조 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 3차원 광간섭 패턴이 조사된 포토레지스트를 열처리 및 세척하여 상기 포토레지스트를 현상하는 것을 추가 포함하는, 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 구조체의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항에 따른 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 구조체의 제조 방법으로 제조되며,

3차원적으로 연결된 매크로기공 및 메조기공을 포함하며,

상기 매크로기공은 상기 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 구조체의 골격 사이에 포함되는 것이고, 상기 메조기공은 상기 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 구조체의 골격 내에 포함되는 것인,

멀티스케일 3차원 다공성 탄소 구조체.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 매크로기공의 크기는 $500\text{ nm} \times 500\text{ nm}$ 내지 $750\text{ nm} \times 750\text{ nm}$ 인 것인, 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 구조체.

청구항 10

제 8 항에 있어서,

상기 메조기공의 직경은 3 nm 내지 5 nm 인 것; 또는 10 nm 이상인 것인, 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 구조체.

청구항 11

제 8 항에 따른 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 구조체를 포함하는,

에너지 저장 장치.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 에너지 저장 장치는 배터리, 커패시터 또는 배터리-커패시터 하이브리드인 것인, 에너지 저장 장치.

청구항 13

제 11 항에 있어서,

상기 에너지 저장 장치는 마이크로슈퍼커패시터 또는 리튬 산소 전지인 것인, 에너지 저장 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 구조체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 혁신적인 폼팩터(form factors)를 보유한 휴대용 및 소형화된 전자기기에 대한 수요가 높아지면서, 광범위한 전력 및 높은 에너지 밀도를 보유한 소형 에너지 저장 장치가 요구되고 있다. 상기 에너지 저장 장치의 전극으로서 사용되는 다공성 탄소는 수 μm 두께의 박막이어야 하며, 탄소 전극의 두께가 얇아질수록 이온 또는 전하의 확산 경로를 제공하는 기공 구조의 설계가 특히 중요해진다. 일반적으로, 탄소 전극으로서 매크로기공, 마이크로기공 및 메조기공을 모두 포함하는 멀티스케일 3차원 다공성 탄소가 바람직하다. 메조기공은 에너지 밀도를 제어하는 다공성 탄소의 표면적을 결정하며, 매크로기공은 높은 전류 밀도 또는 높은 속도에서 성능을 결정하는 이온 확산 경로를 제공한다. 그러나, 탄소 박막에 멀티스케일 기공을 형성하는 것은 물리적 제약으로 인해 어려운 실정이다.

[0003] 현재, 멀티스케일 기공을 갖는 에너지 저장 장치용 첨단 박막 탄소 전극이 다양하게 제조되고 있으며, 대부분 나노탄소 분산 용액(nano-carbon-dispersed solutions)을 이용하는 용액 공정으로 제조된다. 종래의 슈퍼커패시터용 전극의 제조방법으로서, 그래핀 전도성 잉크를 활용하는 스크린 프린팅 방법; 전기화학적 박리 그래핀(electrochemical exfoliated graphene; ECG)/CNT 용액을 이용하는 층별 프린팅(layer-by-layer printing) 방법; 및 진공 여과를 기반으로 N-도핑된 다공성 그래핀 프레임워크 제조방법 등이 있으며, 상기 박막들은 50 nm 내지 500 nm 범위의 멀티스케일 기공을 포함하고 있다. 그러나, 종래의 용액 기반 제조 방법은 기공의 크기를 제어하여 형성하기에는 한계가 있다.

[0004] 최근, 잘 정의된(well-defined) 3D 네트워크 탄소/기공 구조체를 제조하는 방법으로서, 나노탄소 분산 잉크를 사용하는 3D 프린팅이 주목을 받고 있다. 이와 관련된 선행 연구로서, 약 500 μm 매크로기공 및 1 nm 내지 10 nm 마이크로 및 메조기공을 포함하는 슈퍼커패시터 전극용 멀티스케일 그래핀 에어로겔; 매크로기공을 포함하는 Na-이온 배터리용 rGO/CNT 마이크로 격자 에어로겔; 및 5 μm 내지 20 μm 범위의 기공을 포함하는 산화 그래핀 플레이크의 박막이 제조되었다.

[0005] 이러한 3D 프린팅 탄소 전극은 전하의 빠른 전달로 인하여 우수한 성능을 보유하고 있으나, 현재의 프린팅 해상도는 수백 μm 로서, 해상도가 작아질수록 시간이 오래 걸리는 단점이 있다. 따라서, 수 μm 두께의 탄소 필름에 적용하기 위한 추가 연구가 필요한 실정이다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0006] (비특허문헌 0001) Chandra S. Sharma et al., "Multiscale Carbon Structures Fabricated by Direct Micropatterning of Electrospun Mats of SU-8 Photoresist Nanofibers", Langmuir 2010, 26, 4, 2218-2222.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본원은 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 구조체 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.

[0008] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본원의 제 1 측면은, 포토레지스트 층을 준비하는 것; 상기 포토레지스트 층에 3차원 광간섭 리소그래피를 이용하여 3차원 다공성 패턴을 형성하여 3차원 다공성 포토레지스트를 수득하는 것; 상기 3차원 다공성 포토레지스트의 표면에 ZnO를 코팅하는 것; 및 상기 ZnO가 코팅된 포토레지스트를 탄화하여 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 구조체를 수득하는 것을 포함하는, 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 구조체의 제조 방법을 제공한다.

[0010] 본원의 제 2 측면은, 제 1 측면에 따른 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 구조체의 제조 방법으로 제조되며, 3차원 적으로 연결된 매크로기공 및 메조기공을 포함하며, 상기 매크로기공은 상기 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 구

조체의 골격 사이에 포함되는 것이고, 상기 메조기공은 상기 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 구조체의 골격 내에 포함되는 것인, 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 구조체를 제공한다.

[0011] 본원의 제 3 측면은, 제 2 측면에 따른 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 구조체를 포함하는, 에너지 저장 장치를 제공한다.

발명의 효과

[0012] 본원의 구현예들에 따른 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 구조체의 제조방법은 간섭 리소그래피(interference lithography)를 이용하는 것으로서, 탄소 구조체에 규칙적인 기공 구조가 형성될 수 있다.

[0013] 본원의 구현예들에 따른 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 구조체의 제조방법은 원자층 증착법(atomic layer deposition; ALD)을 이용하여 ZnO의 증착 두께를 제어하여, 형성되는 기공을 제어할 수 있다.

[0014] 본원의 구현예들에 따른 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 구조체의 제조방법은 ZnO층을 포토레지스트에 코팅한 후 탄화하여 메조기공(mesopores)을 형성하는 것으로서, 다량의 에칭 용액 또는 분자 템플릿을 소비하는 종래의 에칭 또는 템플릿 방식에 비해 공정이 간단할 수 있으며 효율적일 수 있다.

[0015] 본원의 구현예들에 따른 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 구조체의 제조방법은 반도체 공정에 기반하는 것으로서, 대량 생산에 용이할 수 있다.

[0016] 본원의 구현예들에 따른 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 구조체는 규칙적인 기공 구조를 갖는 것으로서, 전해질이 전극 내부까지 용이하게 침투하게 하여 전극 전체에 대한 활용도를 높일 수 있다.

[0017] 본원의 구현예들에 따른 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 구조체는 미세한 단위 공간이 규칙적으로 배열된 구조를 가지므로, 높은 비표면적 및 높은 정전용량을 구현할 수 있다.

[0018] 본원의 구현예들에 따른 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 구조체는 마이크로 에너지 저장장치에 적용될 수 있다.

[0019] 본원의 구현예들에 따른 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 구조체는 배터리, 커패시터(capacitor) 또는 배터리-커패시터 하이브리드에 적용될 수 있다.

[0020] 본원의 구현예들에 따른 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 구조체는 규칙적인 기공 구조를 가지므로, 초고속 스캔 속도에서도 이상적인 커패시터 동작이 가능할 수 있다.

[0021] 본원의 구현예들에 따른 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 구조체를 포함하는 에너지 저장 장치는 고용량 및 고에너지 밀도를 구현할 수 있다.

[0022] 본원의 구현예들에 따른 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 구조체를 포함하는 에너지 저장 장치는 높은 초기 용량을 구현할 수 있다.

[0023] 본원의 구현예들에 따른 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 구조체를 포함하는 에너지 저장 장치는 안정적인 충방전 사이클을 나타낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은, 본원의 일 실시예에 있어서, 반도체 공정 제작에 의한 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 구조체의 제조 방법의 모식도이다.

도 2a 내지 2c는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각, 3차원 다공성 탄소 구조체의 단면 주사전자현미경(scanning electron microscopy; SEM) 이미지 (스케일 바: 5 μm), 고배율 표면 이미지 (스케일 바: 500 nm), 및 디지털 이미지이다.

도 3a 내지 3c는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각, 40 nm의 ZnO가 코팅된 3차원 다공성 탄소 구조체의 단면 SEM 이미지 (스케일 바: 5 μm), 고배율 표면 이미지 (스케일 바: 500 nm), 및 디지털 이미지이며, 도 3d는, 본원의 일 실시예에 있어서, 상기 40 nm의 ZnO가 코팅된 3차원 다공성 탄소 구조체의 패턴 가닥의 TEM 이미지이며, 도 3e는, 본원의 일 실시예에 있어서, 도 3d에 표시된 초록색 선을 따라 분석한, 상기 40 nm의 ZnO가 코팅된 3차원 다공성 탄소 구조체의 투과전자현미경(transmission electron microscope; TEM) 라인 원소 맵핑(elemental mapping) 그래프이며, 도 3f는, 본원의 일 실시예에 있어서, 상기 40 nm의 ZnO가 코팅된 3차원 다공성 탄소 구조체(ZnO-pattern) 및 유리 표면(Pure pattern)의 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron

spectroscopy; XPS) 스펙트럼이다.

도 4a는, 본원의 일 실시예에 있어서, 40 nm의 ZnO가 코팅된 3차원 다공성 탄소 구조체 단면의 SEM 이미지이며, 도 4b 내지 4d는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각, 상기 40 nm의 ZnO가 코팅된 3차원 다공성 탄소 구조체의 C, O, 및 Zn의 원소 맵핑 이미지이다.

도 5a 내지 5c는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각, 40 nm의 ZnO가 코팅된 후 탄화된 3차원 다공성 탄소 구조체(이하, 'x nm ZnO-탄소 구조체'로 표기; x는 10, 20, 30, 40, 또는 50임) 단면의 SEM 이미지 (스케일 바: 5 μ m), 고배율 표면 이미지 (스케일 바: 500 nm), 및 디지털 이미지이다.

도 6a는, 본원의 일 실시예에 있어서, 40 nm ZnO-탄소 구조체의 단면 SEM 이미지이며, 도 6b 내지 6d는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각, 40 nm ZnO-탄소 구조체의 C, O, 및 Zn의 원소 맵핑(elemental mapping) 이미지이다.

도 7a 및 7b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 40 nm ZnO이 코팅된 열처리되지 않은 포토레지스트(Bare), 300°C, 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 및 900°C의 온도에서 열처리된 40 nm ZnO이 코팅된 포토레지스트의 *ex-situ* X-선 회절(X-ray diffraction; XRD) 분석 스펙트럼; 및 열중량분석(thermogravimetric analysis; TGA) 그래프이다.

도 8은, 본원의 일 실시예에 있어서, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 및 900°C의 온도에서 열처리된 40 nm ZnO이 코팅된 포토레지스트의 라만 스펙트럼(Raman spectrum)이다.

도 9는, 본원의 일 실시예에 있어서, 900°C에서 탄화된 40 nm ZnO이 코팅된 SU-8 포토레지스트의 고해상도 (high-resolution) TEM 이미지이다.

도 10a 내지 10d는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각, 10 nm ZnO-탄소 구조체, 20 nm ZnO-탄소 구조체, 30 nm ZnO-탄소 구조체, 및 40 nm ZnO-탄소 구조체 단면의 SEM 이미지(스케일바: 5 μ m)이며, 도 10e 및 10f는, 본원의 일 실시예에 있어서, 50 nm ZnO-탄소 구조체의 SEM 이미지(스케일바: 500 nm); 및 50 nm ZnO-탄소 구조체 단면의 SEM 이미지(스케일바: 5 μ m)이다.

도 11a 내지 11d는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각, 10 nm ZnO-탄소 구조체, 20 nm ZnO-탄소 구조체, 30 nm ZnO-탄소 구조체, 및 40 nm ZnO-탄소 구조체 패턴의 고해상도 TEM 이미지(스케일바: 10 nm)이다.

도 12는, 본원의 일 실시예에 있어서, 1 M의 H₂SO₄에서, 10 nm ZnO-탄소 구조체, 20 nm ZnO-탄소 구조체, 30 nm ZnO-탄소 구조체, 및 40 nm ZnO-탄소 구조체의 순환전압전류(cyclic voltammetry; CV) 곡선이다.

도 13은, 본원의 일 실시예에 있어서, 40 nm ZnO-탄소 구조체의 고해상도 0 1s XPS 스펙트럼이다.

도 14는, 본원의 일 실시예에 있어서, 40 nm ZnO-탄소 구조체의 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 등온선(isotherm)이다.

도 15는, 본원의 일 실시예에 있어서, 40 nm ZnO-탄소 구조체의 BJH(Barrett-Joyner-Halenda) 기공 사이즈 분포 그래프이다.

도 16은, 본원의 일 실시예에 있어서, 인터디지트(interdigit) 전극 및 40 nm ZnO-탄소 구조체가 적용된 고체상(all-solid-state) MSC (이하, '멀티스케일 3차원 다공성 탄소 전극 MSC'로 표기)의 제조 공정을 나타낸 모식도이다.

도 17a는, 본원의 일 실시예에 있어서, 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 전극 MSC의 디지털 카메라 이미지이며, 도 17b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 전극 MSC의 인터디지트 전극의 저해상도 SEM 이미지이다.

도 18a는, 본원의 일 실시예에 있어서, 100 mV/s의 스캔 속도에서 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 전극 MSC 및 매크로 다공성 탄소 전극 MSC의 CV 곡선이며, 도 18b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 100 mV/s, 200 mV/s, 400 mV/s, 600 mV/s, 800 mV/s, 및 1,000 mV/s의 스캔 속도에서 각각 측정된 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 전극 MSC의 CV 곡선이다.

도 19는, 본원의 일 실시예에 있어서, 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 전극 MSC의 주파수에 따른 임피던스 위상각(phase angle) 그래프이다.

도 20은, 본원의 일 실시예에 있어서, 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 전극 MSC의 전기화학 임피던스 분광(electrochemical impedance spectroscopy; EIS) 스펙트럼이다.

도 21은, 본원의 일 실시예에 있어서, 30,000 사이클까지의 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 전극 MSC의 사이클 유지율 그래프이다.

도 22는, 본원의 일 실시예에 있어서, 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 전극 MSC의 첫번째 사이클 및 30,000 사이클을 비교하여 나타낸 CV 프로파일이다.

도 23은, 본원의 일 실시예에 있어서, 0.1 mA/cm^2 (삽입된 그래프), 0.2 mA/cm^2 , 0.4 mA/cm^2 , 0.6 mA/cm^2 , 0.8 mA/cm^2 , 및 1.0 mA/cm^2 의 전류 밀도에서 각각 측정된 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 전극 MSC의 정전류 충방전 곡선(galvanostatic charge/discharge curves)이다 (상기 삽입된 그래프의 가로축 및 세로축은 각각 Elapsed time(s); 및 potential(V)이다).

도 24는, 본원의 일 실시예에 있어서, 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 전극 MSC 및 종래의 MSC의 전력 밀도에 따른 에너지 밀도를 나타낸 그래프이다.

도 25a 및 25b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각, 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 구조체가 적용된 리튬-산소 배터리(이하, '멀티스케일 3차원 다공성 탄소 전극 LOB'로 표기)의 디지털 카메라 이미지; 및 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 전극 LOB 코인 셀 구조의 모식도이다.

도 26a는, 본원의 일 실시예에 있어서, 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 전극 LOB와 매크로 다공성 탄소 전극 LOB의 CV 곡선으로서, 상기 매크로 다공성 탄소 전극은 10 nm ZnO -탄소 구조체가 적용된 것이며, 도 26b는, 본원의 일 실시예에 있어서, Ar 및 O_2 환경에서의 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 전극 LOB의 CV 곡선이다.

도 27은, 본원의 일 실시예에 있어서, 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 전극 LOB와 매크로 다공성 탄소 전극 LOB의 충방전 거동 측정(galvanostatic charge/discharge; GCD) 그래프이다.

도 28a 및 28b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각, 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 전극 LOB의 캐소드; 및 매크로 다공성 탄소 전극 LOB의 캐소드의 방전 후의 SEM 이미지(스케일바: $1 \mu\text{m}$)이다.

도 29는, 본원의 일 실시예에 있어서, 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 전극 LOB의 캐소드 및 매크로 다공성 탄소 전극 LOB의 캐소드의 충방전 후의 XRD 그래프이다.

도 30a는, 본원의 일 실시예에 있어서, 100 mA/g , 200 mA/g , 300 mA/g , 400 mA/g , 및 500 mA/g 의 전류 밀도에서 각각 측정된 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 전극 LOB의 GCD 곡선이며, 도 30b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 전극 LOB와 매크로 다공성 탄소 전극 LOB의 사이클 성능 비교 그래프이며, 도 30c는, 본원의 일 실시예에 있어서, 100 mA/g 의 전류 밀도에서, 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 전극 LOB의 1^{st} , 10^{th} , 20^{th} , 30^{th} , 40^{th} , 및 50^{th} 사이클에서 각각 측정된 충방전 프로파일이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0026] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.
- [0027] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0028] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0029] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가

제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.

- [0030] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~ 하는 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.
- [0031] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0032] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.
- [0034] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0036] 본원의 제 1 측면은, 포토레지스트 층을 준비하는 것; 상기 포토레지스트 층에 3차원 광간섭 리소그래피를 이용하여 3차원 다공성 패턴을 형성하여 3차원 다공성 포토레지스트를 수득하는 것; 상기 3차원 다공성 포토레지스트의 표면에 ZnO를 코팅하는 것; 및 상기 ZnO가 코팅된 포토레지스트를 탄화하여 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 구조체를 수득하는 것을 포함하는, 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 구조체의 제조 방법을 제공한다.
- [0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 포토레지스트 층에 3차원 광간섭 리소그래피를 이용하여 상기 포토레지스트 층에 3차원 광간섭 패턴을 조사함으로써 3차원 다공성 포토레지스트 패턴을 형성하는 것일 수 있다.
- [0038] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 ZnO가 코팅된 포토레지스트를 탄화함으로써 ZnO를 제거하는 것일 수 있다.
- [0039] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 ZnO는 약 5 nm 내지 약 50 nm 미만의 두께로 코팅되는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 ZnO는 약 5 nm 내지 약 50 nm 미만, 약 5 nm 내지 약 45 nm, 약 5 nm 내지 약 40 nm, 약 5 nm 내지 약 35 nm, 약 5 nm 내지 약 30 nm, 약 5 nm 내지 약 25 nm, 약 5 nm 내지 약 20 nm, 약 5 nm 내지 약 15 nm, 약 10 nm 내지 약 50 nm 미만, 약 10 nm 내지 약 45 nm, 약 10 nm 내지 약 40 nm, 약 10 nm 내지 약 35 nm, 약 10 nm 내지 약 30 nm, 약 10 nm 내지 약 25 nm, 약 10 nm 내지 약 20 nm, 약 10 nm 내지 약 15 nm, 약 15 nm 내지 약 50 nm 미만, 약 15 nm 내지 약 45 nm, 약 15 nm 내지 약 40 nm, 약 15 nm 내지 약 35 nm, 약 15 nm 내지 약 30 nm, 약 15 nm 내지 약 25 nm, 약 15 nm 내지 약 20 nm, 약 20 nm 내지 약 50 nm 미만, 약 20 nm 내지 약 45 nm, 약 20 nm 내지 약 40 nm, 약 20 nm 내지 약 35 nm, 약 20 nm 내지 약 30 nm, 약 20 nm 내지 약 25 nm, 약 25 nm 내지 약 50 nm 미만, 약 25 nm 내지 약 45 nm, 약 25 nm 내지 약 40 nm, 약 25 nm 내지 약 35 nm, 약 25 nm 내지 약 30 nm, 약 30 nm 내지 약 50 nm 미만, 약 30 nm 내지 약 45 nm, 약 30 nm 내지 약 40 nm, 약 30 nm 내지 약 35 nm, 약 35 nm 내지 약 50 nm 미만, 약 35 nm 내지 약 45 nm, 또는 약 35 nm 내지 약 40 nm의 두께로 코팅되는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 ZnO는 약 10 nm, 약 20 nm, 약 30 nm, 또는 약 40 nm 미만의 두께로 코팅되는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 ZnO는 약 40 nm의 두께로 코팅되는 것이 가장 바람직할 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 ZnO가 약 10 nm 이하의 두께로 코팅되는 경우, 상기 탄화 후 상기 포토레지스트에 매크로기공만이 형성될 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 ZnO가 약 50 nm 이상의 두께로 코팅되는 경우, 상기 포토레지스트에 과도한 다공성 구조가 형성될 수 있으며, 각 기공의 크기가 불균일할 수 있다.
- [0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 ZnO는 원자층 증착법(atomic layer deposition; ALD)으로 코팅되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄화는 약 500℃ 내지 약 1,500℃의 온도에서 수행되는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄화는 약 500℃ 내지 약 1,500℃, 약 500℃ 내지 약 1,400℃, 약 500℃ 내지 약 1,300℃, 약 500℃ 내지 약 1,200℃, 약 500℃ 내지 약 1,100℃, 약 500℃ 내지 약 1,000℃, 약 600℃ 내지 약 1,500℃, 약 600℃ 내지 약 1,400℃, 약 600℃ 내지 약 1,300℃, 약 600℃ 내지 약 1,200℃, 약 600℃ 내지 약 1,100℃, 약 600℃ 내지 약 1,000℃, 약 700℃ 내지 약 1,500℃, 약 700℃ 내지 약 1,400℃, 약 700℃ 내지 약 1,300℃, 약 700℃ 내지 약 1,200℃, 약 700℃ 내지 약 1,100℃, 약 700℃ 내지 약 1,000℃, 약 800℃ 내지 약 1,500℃, 약 800℃ 내지 약 1,400℃, 약 800℃ 내지 약 1,300℃, 약 800℃ 내지 약 1,200℃, 약 800℃ 내지 약 1,100℃, 약 800℃ 내지 약 1,000℃, 약 900℃ 내지 약 1,500℃, 약 900℃ 내지 약 1,400℃, 약 900℃ 내지 약 1,300℃, 약 900℃ 내지 약 1,200℃, 약 900℃ 내지 약 1,100℃, 약 900℃ 내지 약 1,000℃, 약 1,000℃ 내지

약 1,500℃, 약 1,000℃ 내지 약 1,400℃, 약 1,000℃ 내지 약 1,300℃, 약 1,000℃ 내지 약 1,200℃, 약 1,000℃ 내지 약 1,100℃, 약 1,100℃ 내지 약 1,500℃, 약 1,100℃ 내지 약 1,400℃, 약 1,100℃ 내지 약 1,300℃, 약 1,100℃ 내지 약 1,200℃, 약 1,200℃ 내지 약 1,500℃, 약 1,200℃ 내지 약 1,400℃, 약 1,200℃ 내지 약 1,300℃, 약 1,300℃ 내지 약 1,500℃, 약 1,300℃ 내지 약 1,400℃, 또는 약 1,400℃ 내지 약 1,500℃의 온도에서 수행되는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄화는 약 900℃ 이상, 약 1,000℃ 이상, 약 1,100℃ 이상, 약 1,200℃ 이상, 약 1,300℃ 이상, 또는 약 1,400℃ 이상의 온도에서 수행되는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄화는 약 900℃ 이상의 온도에서 수행되는 것이 가장 바람직할 수 있다.

[0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄화는 불활성 기체 분위기에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 불활성 기체는 헬륨(He), 네온(Ne), 아르곤(Ar), 및 크세논(Xe)에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0043] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 3차원 다공성 패턴을 형성하는 것은 상기 포토레지스트 층에 복수의 간섭성 평행광을 이용하여 3차원 광간섭 패턴을 조사하는 것을 포함하며, 상기 3차원 광간섭 패턴은, 3 이상 5 이하의 간섭성 평행광을 중첩 조사하여 형성되는 것일 수 있다. 상기 3차원 광간섭 패턴이 6 이상의 간섭성 평행광을 중첩 조사하여 형성하는 경우, 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 구조체의 성능 향상의 이점은 미미하고, 제조 공정이 복잡해지며, 설비 비용이 증가하여, 제조 시의 이점이 적어질 수 있다.

[0044] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 3차원 광간섭 리소그래피를 이용하여 3차원 다공성 패턴을 형성하는 것은 4 개 또는 5 개의 간섭성 평행광을 이용하여 형성된 3차원 광간섭 패턴을 포토레지스트 층에 조사하는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 간섭성 평행광은 하나의 간섭성 평행광을 복수의 광으로 분할되거나, 하나의 간섭성 평행광을 다면체의 프리즘에 조사하는 방법을 적용하여 생성할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 구체적으로, 상기 3차원 광간섭 리소그래피를 이용하여 3차원 다공성 패턴을 형성하는 것은 포토레지스트 층이 구비되어 있는 기재 위에 다면체 프리즘을 고정시킨 후, 약 300 nm 내지 약 400 nm의 UV 광원; 또는 약 400 nm 내지 약 450 nm의 가시광을 레이저 조사하여 형성되는 복수의 평행광을 이용하여 상기 3차원 광간섭 패턴을 형성하여 상기 포토레지스트 층에 조사하는 것일 수 있다.

[0045] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 3차원 광간섭 리소그래피를 이용하여 3차원 다공성 패턴을 형성하는 것은 포토레지스트 층에 3차원 광간섭 리소그래피를 이용하여 3차원 광간섭 패턴을 조사하여 상기 포토레지스트 층에 3차원의 다공성 고분자 패턴을 형성하는 것일 수 있다. 상기 광간섭 패턴은 보강 간섭과 상쇄 간섭이 주기적으로 반복되는 무늬이며, 상기 포토레지스트 층에 상기 3차원 광간섭 패턴을 조사하는 경우에, 보강 간섭 영역에서만 상대적으로 광반응이 진행되며, 상쇄 간섭 영역에서는 광반응이 진행되지 않게 되는 것일 수 있다.

[0046] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 3차원의 다공성 고분자 패턴의 격자 상수는 상기 조사되는 간섭성 평행광의 입사각에 따라 조절될 수 있다.

[0047] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 구조체의 단위 공간의 크기는 상기 조사되는 간섭성 평행광의 세기 또는 조사 시간에 따라 조절될 수 있다. 또한, 상기 포토레지스트 층에 형성된 패턴은 구형상 또는 육면체 형상의 단위 공간이 반복되는 형상을 가질 수 있으며, 조사되는 빛의 각도 및 방향을 조절하여 다양한 격자 구조로 형성 가능하므로, 상기 형상에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 조사되는 간섭광의 조사(exposure) 시간 및 가교(post-exposure baking) 시간 등을 조절하여, 상기 단위 공간의 크기를 조절할 수 있다.

[0048] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 포토레지스트 층을 준비하는 것은 기재 상에 포토레지스트 고분자를 이용하여 포토레지스트 층을 형성하는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 포토레지스트 층을 준비하는 것은, 다양한 코팅 방법을 통하여 포토레지스트 고분자를 도포하는 것을 포함할 수 있다. 상기 포토레지스트 고분자는 광반응에 의해 가교되거나 화학 구조가 변화되어 선택적으로 용해도가 바뀌는 다양한 고분자를 사용할 수 있다. 구체적으로, 상기 포토레지스트 고분자는 네거티브 타입, 포지티브 타입, 또는 그 외의 것을 모두 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 네거티브 타입의 에폭시-기재 네거티브 포토레지스트인 SU-8을 사용할 수 있으며, 포토레지스트 용액은 SU-8 포토레지스트와 광개시제(PI, 예를 들어, IRGACURE 261 등)를 γ -부티로락톤(γ -butyrolactone; GBL)에 용해시켜 제조할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 기재와 상기 포토레지스트 층 사이에 접착층이 추가로 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

- [0049] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 구조체를 수득하는 것은, 상기 3차원 광간섭 패턴이 조사된 포토레지스트 층을 열처리 및 세척하여 상기 포토레지스트 층을 현상하는 것을 포함할 수 있다.
- [0050] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 열처리는 약 50℃ 내지 약 100℃에서 수행되는 것일 수 있다. 상기 열처리를 통하여, 상기 포토레지스트 층을 안정화시키는 것일 수 있다.
- [0051] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 세척은 현상액을 이용하여 상기 포토레지스트 층의 소정 부위를 제거하는 것을 포함하는 것일 수 있다. 상기 포토레지스트 층의 소정 부위는 사용되는 포토레지스트에 따라 노광된 포토레지스트 영역 또는 노광되지 않은 포토레지스트 영역일 수 있다.
- [0052] 본원의 일 구현예에 있어서, 3차원 광간섭 패턴을 조사하여 한번의 공정으로 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 구조체의 기공 패턴, 즉 단위 공간을 형성할 수 있으므로, 종래 적층형 전극에서의 큰 층간 접촉 저항 및 불균일한 층간 간격으로 인한 이온 활성 표면의 감소와 같은 문제점을 극복할 수 있는 장점이 있다.
- [0054] 본원의 제 2 측면은, 제 1 측면에 따른 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 구조체의 제조 방법으로 제조되며, 3차원 적으로 연결된 매크로기공 및 메조기공을 포함하며, 상기 매크로기공은 상기 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 구조체의 골격 사이에 포함되는 것이고, 상기 메조기공은 상기 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 구조체의 골격 내에 포함되는 것인, 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 구조체를 제공한다.
- [0055] 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 2 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.
- [0056] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 매크로기공의 크기는 약 500 nm × 약 500 nm 내지 약 750 nm × 약 750 nm인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 매크로기공의 크기는 약 500 nm × 약 500 nm 내지 약 750 nm × 약 750 nm, 약 500 nm × 약 500 nm 내지 약 700 nm × 약 700 nm, 약 550 nm × 약 550 nm 내지 약 750 nm × 약 750 nm, 약 550 nm × 약 550 nm 내지 약 700 nm × 약 700 nm, 약 600 nm × 약 600 nm 내지 약 750 nm × 약 750 nm, 또는 약 600 nm × 약 600 nm 내지 약 700 nm × 약 700 nm인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 매크로기공의 크기는 약 650 nm × 약 650 nm인 것일 수 있다.
- [0057] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 메조기공의 직경은 약 3 nm 내지 약 5 nm인 것; 또는 약 10 nm 이상인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 메조기공의 직경은 약 3 nm 내지 약 5 nm, 약 3 nm 내지 약 4 nm, 또는 약 4 nm 내지 약 5 nm인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 메조기공의 직경은 약 10 nm 이상, 약 12 nm 이상, 약 14 nm 이상, 또는 약 16 nm 이상인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 메조기공의 직경은 약 4 nm인 것일 수 있다.
- [0059] 본원의 제 3 측면은, 제 2 측면에 따른 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 구조체를 포함하는, 에너지 저장 장치를 제공한다.
- [0060] 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 3 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.
- [0061] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 에너지 저장 장치는 배터리, 캐패시터 또는 배터리-캐패시터 하이브리드인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0062] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 에너지 저장 장치는 마이크로슈퍼캐패시터 또는 리튬 산소 전지인 것일 수 있다.
- [0063] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 에너지 저장 장치는 슈퍼캐패시터일 수 있다. 구체적으로, 상기 에너지 저장 장치는 마이크로 슈퍼캐패시터일 수 있다. 상기 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 구조체는 종래 슈퍼캐패시터용 전극으로 사용되는 활성탄 전극에 비하여 월등하게 높은 비표면적 및 균일한 내구 구조를 가지고 있으므로, 슈퍼캐패시터의 성능을 크게 향상시킬 수 있다.
- [0064] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 슈퍼캐패시터는 빗형으로 패턴닝한 상기 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 구조체를 포함하는 전극을 서로 교차 구비한 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 슈퍼캐패시터는 인터디지트 구조

로 전극이 서로 맞물려 있는 구조를 포함할 수 있으며, 이를 통하여 보다 높은 커패시터 용량을 구현할 수 있다.

[0066] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0068] [실시예]

[0069] 1. 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 구조체의 제조 (도 1)

[0070] 1-1. SU-8의 패터닝

[0071] γ -부티로락톤(γ -butyrolactone, Sigma-Aldrich) 용매에 포함된 SU-8(Miller-Stephenson) 10 중량%, 및 양이온 광개시제인 (5-사이클로펜타디에닐)(6-이소프로필벤젠) 철 헥사플루오로포스페이트[(5-cyclopentadienyl)(6-isopropylbenzene) iron hexafluorophosphate; BASF] 2 중량%를 함유한 SU-8 포토레지스트 용액이 사용되었다. 스핀 코팅된 상기 포토레지스트 용액을 65℃ 및 95℃에서 각각 10 분 동안 소프트 소성(soft baking)하여 포토레지스트 필름을 수득하였다.

[0072] 상기 포토레지스트 필름은 멀티빔 간섭 리소그래피를 이용하여 다공성 패터닝되었다. 상기 간섭은 레이저 빔(532 nm 파장, Nd:YVO₄, Coherent)으로 톱-컷(top-cut)된 4 면 실리콘 프리즘을 통과시켜 생성되었다. 상기 빔의 파동 벡터는 다음과 같다: $k_0 = k(0, 0, 0)$, $k_1 = k(-0.36, 0, 0.93)$, $k_2 = k(0, -0.36, 0.93)$, $k_3 = k(0.36, 0, 0.93)$, 및 $k_4 = k(0, 0.36, 0.93)$; 여기서, $k = 2\pi / \lambda$ 이며, 상기 λ 는 레이저의 파장임. 5 개의 빔에 의해 형성된 간섭 패턴은 3 초 동안 포토레지스트 필름에 노출되었으며, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(propylene glycol methyl ether acetate; Sigma-Aldrich) 용액으로 처리되었다.

[0073] 도 2a를 참조하면, 상기 패턴은 타원형의 원통으로 이루어진 우드파일(woodpile)의 모티브를 나타내며, 도 2b를 참조하면, 상기 포토레지스트 표면의 실린더의 교차에 의해 정의되는 창(window)의 크기는 약 650 nm × 650 nm 이다. 또한, 도 2c를 참조하면, 디지털 이미지를 통하여 백색의 상기 포토레지스트 필름을 확인하였다.

[0074] 1-2. SU-8 표면에 ZnO층 코팅

[0075] 전구체로서 디에틸아연[diethylzinc; (C₂H₅)₂Zn, Sigma-Aldrich]; 및 탈이온수를 사용하여 원자층 증착(atomic layer deposition; ALD) 공정으로 상기 포토레지스트 필름에 산화아연(ZnO)을 코팅하였다. 반응기의 온도는 80 ℃였으며, 상기 전구체의 노출 사이클 횟수를 50 회 내지 200 회 범위로 조절하여, 코팅되는 ZnO의 두께를 10 nm, 20 nm, 30 nm, 및 40 nm로 제어하였다.

[0076] 도 3a 및 3b를 참조하면, SEM 분석을 통하여 40 nm의 ZnO로 코팅된 포토레지스트 표면의 패턴을 확인하였으며, 도 3c를 참조하면 백색의 상기 포토레지스트 필름을 확인하였다. 도 3d 및 3e를 참조하면, 상기 ZnO이 코팅된 포토레지스트 필름의 패턴 단면에 대하여 도 3d에 표시된 초록색 선을 따라 원소 매핑 분석(TEM/line-EDS) 결과, Zn 피크를 명확하게 확인하였다. 도 3f를 참조하여 설명하면, 40 nm의 ZnO로 코팅된 포토레지스트와 유리 표면을 XPS로 분석한 결과, Zn 2p는 1,021.3 eV 및 1,044.4 eV 주변에서 각각 Zn²⁺의 Zn 2p_{3/2} 및 Zn 2p_{1/2} 피크를 나타내었다. ZnO이 코팅된 포토레지스트는 상기 피크를 더 넓은 범위로 나타내었으며, 이는 ZnO이 포토레지스트에 강하게 증착 되어있음을 의미한다.

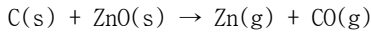
[0077] 상기 ZnO가 코팅된 포토레지스트의 SEM/EDS 분석 결과, 단면에 대한 SEM 이미지(도 4a 참조)를 확인하였으며, 도 4b 내지 4d를 참조하면, 원소 매핑 이미지를 통하여 C, O, 및 Zn의 존재를 확인하였다.

[0078] 1-3. ZnO이 코팅된 SU-8의 탄화

[0079] ZnO 코팅된 포토레지스트는 Ar 분위기에서 900℃에서 3 시간 동안 탄화되었으며, 이때 가열 속도는 4 ℃/min으로 조절되었다. 탄화시, ZnO 코팅층은 포토레지스트의 열분해 수축을 억제하여 탄소 매트릭스에 메조기공(mesopore)을 형성하였다. ZnO 코팅층은 800℃ 내지 900℃의 온도 범위에서 하기 반응식 1에 따라 탄소열 환원에 의하여 제거되었으며, 이에 따라 매크로기공(macropore) 및 메조기공을 포함하는 멀티스케일 3차원 다공성

탄소 구조체를 수득하였다:

[반응식 1]



[실험예]

이하의 실험예의 기재에서, 각각 10 nm, 20 nm, 30 nm, 및 40 nm의 ZnO이 코팅된 후 탄화되어 ZnO가 제거된 다공성 탄소 구조체를, 각각, '10 nm ZnO-탄소 구조체', '20 nm ZnO-탄소 구조체', '30 nm ZnO-탄소 구조체', 및 '40 nm ZnO-탄소 구조체'로서 표기하였다. 상기 '탄소 구조체'의 기재는 '탄소 박막(thin film)'의 의미를 포함한다.

[실험예 1] 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 구조체의 특성 분석

1-1. 단면 패턴, 표면 및 원소 확인

도 5a를 참조하면, 40 nm ZnO-탄소 구조체의 단면 이미지를 통하여 상기 탄소 구조체는 탄화된 후, 포토레지스트 패턴 구조를 유지함을 확인하였다. 도 5b를 참조하면, 상기 탄소 구조체의 표면은 포토레지스트 패턴과 유사한 크기의 기공을 나타내었으며, 이를 투과전자현미경(transmission electron microscope; TEM)으로 분석한 결과, 메조기공을 확인하였다. 또한, 도 5c를 참조하면, 디지털 이미지를 통하여 탄화되어 검은색을 나타내는 상기 포토레지스트를 확인하였다.

상기 40 nm-탄소 구조체의 SEM/EDS 분석 결과, 단면에 대한 SEM 이미지(도 6a 참조)를 확인하였으며, 도 6b 및 6c를 참조하면, 원소 매핑 이미지를 통하여, 도 4b 및 4c와 같이 C 및 O 원소의 존재를 확인하였다. 도 6d의 Zn의 원소 맵핑 분석 결과, 도 4d와 비교하여 Zn을 확인할 수 없었으며, 이로 인하여 Zn이 탄화 후 제거된 것을 확인하였다.

1-2. X-선 회절 (X-ray diffraction; XRD) 분석

40 nm ZnO이 코팅된 포토레지스트 패턴을 300℃, 400℃, 500℃, 600℃, 700℃, 800℃, 및 900℃의 온도에서 각각 열처리하여 ex-situ X-선 회절(XRD) 분석하였다. 도 7a를 참조하면, 스펙트럼의 강도는 800℃에서 감소하기 시작하여 900℃에서 완전히 사라졌으며, 이로 인하여 900℃ 이상의 온도에서 탄소열 반응이 일어나 코팅된 ZnO이 기화됨을 확인하였다. 20° 부근의 회절 피크는 흑연 탄소의 (002)로서, 500℃에서 나타나며, 온도가 증가함에 따라 심화되고 800℃ 이상의 온도에서도 강도를 유지한다. 포토레지스트는 500℃에서부터 탄화되며 800℃ 이상의 온도에서 풍부한 흑연 특성을 나타낸다.

도 7b를 참조하면, 상기 포토레지스트는 500℃ 내지 700℃의 온도 범위에서 약 65%의 상당한 양의 질량 손실을 나타내었으며, 이를 고려하면, 상기 온도 범위에서 ZnO 코팅층이 상기 포토레지스트의 지지체 역할을 하는 것을 확인할 수 있다.

1-3. 라만 스펙트럼 (Raman spectrum)

40 nm ZnO이 코팅된 포토레지스트를 300℃, 400℃, 500℃, 600℃, 700℃, 800℃, 및 900℃의 온도 범위에서 각각 열처리하여 라만 분광법으로 분석하였다. 도 8을 참조하면, 1,350 cm⁻¹ 및 1,600 cm⁻¹에 해당하는 피크는 각각 D 밴드 및 G 밴드에 해당하며, 각각, sp² 탄소 도메인에 의한 산란; 및 sp² 탄소의 결합을 나타낸다. 유사한 강도로 서로 중첩되는 D 밴드 및 G 밴드는 작은 흑연 도메인으로 구성된 유리상 탄소(glassy carbon)의 전형적인 예시이다. 도 9를 참조하면, 900℃의 탄화 이후 포토레지스트에서 여러 흑연층의 난층 구조(turbostratic structure)를 확인할 수 있다.

온도가 증가함에 따라 D 밴드 및 G 밴드는 더 날카로워지고, D 밴드의 상대적 강도는 증가한다. 이는 마이크로도메인 흑연의 형성에 따른 sp³ 결합과 같은 결합의 증가를 의미한다. 흑연 영역에서의 결합의 정도를 결정하기 위하여, 피크 강도의 비율(I_D/I_G)을 계산하였다. 900℃에서 I_D/I_G 값은 1.02로서, 이는 부피가 큰 단량체 중합체에서 유도된 탄소의 I_D/I_G 값의 범위에 속한다. 라만 스펙트럼은 900℃에서 탄화된 포토레지스트에 대하여 관찰되지 않은 ZnO의 진동 모드에 해당하는 438 cm⁻¹에서 피크를 나타내며, 이는 상기 XRD 분석(도 7a 참조)에서, ZnO 코팅층이 제거된 결과와 일치하였다.

[0094] **1-4. 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 구조체의 SEM 및 TEM 이미지**

[0095] 10 nm ZnO-탄소 구조체, 20 nm ZnO-탄소 구조체, 30 nm ZnO-탄소 구조체, 및 40 nm ZnO-탄소 구조체의 기공을 주사전자현미경(scanning electron microscopy; SEM) 및 투과전자현미경(transmission electron microscope; TEM)으로 분석하였다.

[0096] 도 10a 내지 10d를 참조하면, 코팅되는 ZnO 쉼의 두께가 두꺼워질수록 탄화시 포토레지스트의 수축이 더욱 억제되었다. 10 nm ZnO-탄소 구조체의 두께는 6.2 μm 인 반면, 40 nm ZnO-탄소 구조체의 두께는 10.6 μm 로서, 11.0 μm 포토레지스트 패턴막과 유사한 두께를 나타내었다. 기공의 크기는 ZnO의 두께와 상관없이 유사하였으며, 이는 포토레지스트 패턴이 기판에 부착됨에 따라 면내 수축(in-plane shrinkage)이 방지되기 때문이다.

[0097] 상기 10 nm ZnO-탄소 구조체, 20 nm ZnO-탄소 구조체, 30 nm ZnO-탄소 구조체, 및 40 nm ZnO-탄소 구조체의 골격(skeleton)의 두께는 각각 약 120 nm, 약 150 nm, 약 180 nm 및 약 210 nm이며, ZnO 코팅층의 두께가 증가함에 따라 골격의 부피 수축이 더욱 억제되었다. 상기 4 개의 다공성 탄소 구조체에서, ZnO 코팅층의 두께와 상관없이 열분해 질량 손실이 모두 동일하다는 점을 고려하면, 상기 다공성 탄소 구조체의 두꺼운 골격은 탄소 매트릭스에서의 높은 공극률을 갖는다.

[0098] 도 10e 및 10f를 참조하면, 포토레지스트에 50 nm 두께로 ZnO를 코팅하여 탄화시킨 후, SEM으로 분석한 결과, 포토레지스트의 부피 수축이 상당히 억제되어 과도한 다공성 구조가 형성되었으며, 기공의 크기가 불균일하며, 탄소 구조체의 결합이 관찰되었다. 이에 따라 적절한 ZnO 코팅층의 두께는 50 nm 미만인 것을 확인하였다.

[0099] 도 11a 내지 11d를 참조하면, ZnO 코팅 두께가 10 nm에서 40 nm로 두꺼워질수록 다공성이 증가하였다. 10 nm ZnO-탄소 구조체는 촘촘한 질감(dense texture)을 보이는 반면, 40 nm ZnO-탄소 구조체는 수 나노미터의 기공을 포함하는 다공성을 나타내었다.

[0100] **1-5. 전기 이중층 정전용량 (electric double-layer capacitance; EDLC)**

[0101] 상기 10 nm ZnO-탄소 구조체, 20 nm ZnO-탄소 구조체, 30 nm ZnO-탄소 구조체, 및 40 nm ZnO-탄소 구조체 각각의 전기 이중층 정전용량(electric double-layer capacitance; EDLC)을 측정하여 특정 영역을 비교하였다. EDLC의 크기는 다공성 탄소 구조체의 전기화학적 활성 면적에 비례한다.

[0102] 도 12를 참조하면, 상기 다공성 탄소 구조체의 순환전압전류(cyclic voltammetry; CV) 곡선은 특징적으로 반사각형 모양을 나타내었다. EDLC는 상기 엔벨로프(envelope)의 적분 영역에서 수득되며, 10 nm ZnO-탄소 구조체, 20 nm ZnO-탄소 구조체, 30 nm ZnO-탄소 구조체, 및 40 nm ZnO-탄소 구조체 패턴의 EDLC 비율은 1 : 2.5 : 3.7 : 4.7이다. 코팅되는 ZnO의 두께가 증가함에 따라 메조기공성(mesoporosity)이 증가하며, 이에 따라 활성 면적이 증가한다.

[0103] 도 13을 참조하면, 상기 40 nm ZnO-탄소 구조체의 O 1s XPS 분석 결과, O=C, C-O-C, 및 O-C=O와 같은 산소를 포함하는 스펙트럼 피크가 관찰되었으며, 이러한 산소를 포함하는 작용기에 의하여 CV 곡선은 산화 환원의 원소를 나타낸다.

[0104] **1-6. 40 nm ZnO-탄소 구조체의 표면적**

[0105] 도 14를 참조하면, 상기 40 nm ZnO-탄소 구조체의 BET 표면적 (Brunauer-Emmett-Teller)은 532 m^2/g 로서, 이는, 용액공정으로 제조된 N 도핑된 다공성 그래핀 프레임워크 (N-doped porous graphene framework; 408.6 m^2/g); 3D 프린팅으로 수득한 그래핀 에어로겔 (graphene aerogel; 82 m^2/g); 및 rGO/CNTs 마이크로 격자 에어로겔 (rGO/CNTs microlattice aerogel; 414.6 m^2/g)을 포함하는 종래의 다공성 탄소 박막의 표면적보다 높은 값이다.

[0106] **1-7. 40 nm ZnO-탄소 구조체의 기공 크기 분포**

[0107] BJH (Barrett-Joyner-Halenda) 분석법으로 기공 크기의 분포를 분석한 결과, 도 15를 참조하면, 메조기공의 직경은 4 nm에서 가장 많이 확인되었으며, 직경 10 nm 이상의 범위 또한 확인되었다.

[0108] **1-8. 40 nm ZnO-탄소 구조체의 기공도**

[0109] 기하학적 접근법을 사용하여, 40 nm-ZnO 탄소 구조체에서 매크로기공과 메조기공의 기공도를 계산하였다. 10 nm ZnO-다공성 탄소 구조체; 및 ZnO 코팅 없이 제조된 탄소 구조체의 겉보기 부피를 비교한 결과, 10 nm ZnO-탄소

구조체는 매크로 다공성만을 나타내었다. 상기 10 nm ZnO의 유무에 따라 얻어진 탄소막의 겉보기 두께를 각각 H_{10} 및 H_0 으로 정의하면, 매크로기공의 기공도는 $(H_{10}-H_0)/H_{10}$ 이다. 상기 10 nm ZnO의 유무에 따라 수득된 탄소막의 겉보기 부피를 각각 V_{10} 및 V_0 로 정의하면, 매크로기공의 기공도는 $(V_{10}-V_0)/V_{10}$ 이다. 탄소 구조체의 겉보기 영역은 동일하므로, 기공도는 $(H_{10}-H_0)/H_{10}$ 와 동일하며, 여기서, H_{10} 및 H_0 은 각각 5.6 μm 및 3.2 μm 이므로, 상기 10 nm ZnO-탄소 구조체의 매크로기공도는 약 43%이다. 상기 10 nm, 20 nm, 30 nm, 및 40 nm ZnO-탄소 구조체 각각의 매크로기공도는 유사할 수 있으며, 이는, 두꺼운 ZnO 코팅층이 매크로기공 단위전지의 부피를 증가시키지만, 셀 벽(cell wall)의 두께가 셀 부피의 증가를 상쇄하기 때문이다. 상기 40 nm ZnO-탄소 구조체 패턴의 프레임워크 내의 메조기공도는 매크로 다공성 탄소(즉, 10 nm ZnO-탄소 구조체 패턴)의 프레임워크 부피와 비교하여 계산할 수 있다. 상기 40 nm ZnO-탄소 구조체 프레임워크 내의 메조기공도는 하기의 계산식 1로서 계산될 수 있으며, 여기서 d_{40} 및 d_{10} 은, 각각, 40 nm ZnO-탄소 구조체 및 10 nm ZnO-탄소 구조체 패턴의 골격의 폭이다:

[계산식 1]

$$\text{기공도} = (d_{40}^2 H_{40} - d_{10}^2 H_{10}) / d_{40}^2 H_{40}$$

상기 계산식 1에 따른 메조기공도는 약 81%이고, 40 nm ZnO-탄소 구조체 패턴에서 매크로기공과 메조기공의 총 기공도는 약 89%이며, 이는 역 오판 구조와 같은 구형 기공의 폐쇄 충전 구조의 기공도인 74%보다 높은 값이다.

[실험예 2] 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 구조체의 디바이스 적용

정전 용량(capacitance)은 하기 계산식 2에 따라, 전체 전위 범위에 걸쳐 CV 곡선에서 통합된 전압 전류 방전 전류(voltammetric discharge current)로 계산되었다:

[계산식 2]

$$C_{device} = \frac{1}{v \cdot (V_f - V_i)} \int_{V_i}^{V_f} I(V) dV ;$$

여기서, C_{device} 는 전극의 정전 용량 기여도, v (V/s)는 스캔 속도, V_f 및 V_i 는 전압 전류 곡선의 적분 전위 한계이며, I (A)는 전압 전류 방전 전류임.

면적 용량(areal capacitance)은 활물질의 면적을 기준으로 하기 계산식 3에 따라 계산되었다:

[계산식 3]

$$C_{area} = C_{device} / A ;$$

여기서, C_{area} (F/cm²)는 각 디바이스의 면적 용량이며, A (cm²)는 각 디바이스의 전극의 총 면적임.

디바이스의 면적 에너지 밀도는 하기 계산식 4에 따라 계산되었다:

[계산식 4]

$$E = \frac{1}{2} \times C_{area} \times \frac{(\Delta V)^2}{3600} ;$$

여기서, E (Wh cm⁻²)는 면적 에너지 밀도이며, ΔV (V)는 전위창(potential window)임.

디바이스의 면적 전력 밀도(areal power density)는 하기 계산식 5 및 계산식 6에 따라 계산되었다:

[계산식 5]

$$P = \frac{E}{\Delta t} \times 3600 ;$$

[0129] [계산식 6]

$$\Delta t = \frac{\Delta V}{v} ;$$

[0130]

[0131] 여기서, P (W cm^{-2})는 전력 밀도임.

[0132] 2-1. 마이크로 슈퍼 커패시터(microsuper capacitor; MSC)

[0133] 1) 40 nm ZnO 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 전극 MSC의 제조 (도 16)

[0134] 상기 40 nm ZnO-다공성 탄소 구조체를 MSC에 적용하였다. 마이크로 구멍(microapertures)이 있는 새도우 마스크를 사용하여 인터디지트 전극(interdigit electrode) 형태의 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 박막 상에 Au 필름을 50 nm 두께로 열 증착하였다. 상기 Au 필름의 증착 공정은 10^{-6} Torr의 챔버에서 수행되었으며, 성장율은 약 $1 \text{ \AA/s}$ 로 제어되었다. 상기 Au 필름은 에칭 배리어(etch barrier) 및 집전체이다. 이후, Au를 제외한 다공성 탄소 구조체에만 반응성 이온 식각(reactive ion etching; RIE)이 수행되었으며, 상기 RIE는 유속 40 sccm의 O_2 및 200 W의 RF 전력으로 약 15 분 동안 수행되었다. 1 mL의 H_3PO_4 (80%, Sigma-Aldrich) 및 1 g의 폴리비닐 알코올[poly(vinyl alcohol); PVA, $M_w = 85,000$, Sigma-Aldrich]을 10 mL의 탈이온수에서 교반하여 PVA/ H_3PO_4 젤 전해질(gel electrolyte)을 수득하였으며, 상기 젤 전해질을 인터디지트 전극에 도포하여 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 박막이 적용된 MSC(이하, '멀티스케일 3차원 다공성 탄소 전극 MSC'로 표기)를 제조하였다 (도 17a 참조). 도 17b를 참조하면, 인터디지트 전극의 저배율 SEM 분석 결과, 전극의 폭은 $600 \mu\text{m}$ 로 확인되었다.

[0135] 2) CV 그래프

[0136] 상기 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 전극 MSC; 및 매크로기공 탄소 전극(10 nm ZnO-다공성 탄소 구조체) MSC의 CV 곡선을 100 mV/s의 스캔 속도에서 비교하였다. 도 18a를 참조하면, 상기 매크로기공 탄소 전극 MSC는 준직각(quasi-rectangular) 곡선을 모양의 EDLC 특성을 나타내었다. 상기 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 전극 MSC의 면적 용량은 4.72 mF/cm^2 로서, 상기 매크로 다공성 탄소 전극 MSC의 면적 용량 값의 4 배로 계산되었다. 상기 비율은 전기화학적 활성 영역의 비율과 유사하므로, 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 전극은 높은 메조기공도에 의하여 높은 용량을 갖는다. 도 18b를 참조하면, 상기 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 전극 MSC는 1,000 mV/s의 높은 스캔 속도에서도 이상적인 용량성 동작 프로파일을 나타내었다.

[0137] 3) 보드 선도(Bode plot)

[0138] 상기 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 전극 MSC의 이온 이동에 대한 응답 시간을 보드 선도(Bode plot)를 이용하여 분석하였다. 도 19를 참조하면, 상기 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 전극 MSC의 특성 주파수는 300 Hz 내지 400 Hz 범위이며, 주파수의 역수인 시간 상수 τ 는 2.51 ms 내지 3.16 ms 범위의 값을 가진다. 이는, 다층 적층된 맥신(Mxene; 최대 375 ms); 3D 상호 연결된 다공성 탄소(최대 1.56 ms); 및 기존의 활성탄계 전해질 커패시터(최대 10 ms)의 시간 상수와 비교하여 현저히 낮은 값으로서, 매우 빠른 응답 시간을 나타내었다.

[0139] 4) 전기화학 임피던스 분광(electrochemical impedance spectroscopy; EIS)

[0140] 도 20을 참조하면, 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 전극 MSC의 전기화학 임피던스 분광(electrochemical impedance spectroscopy; EIS) 분석 결과, 낮은 주파수 영역에서 거의 수직 형태의 그래프가 도출되었으며, 이는 신속한 전하 전달이 가능함을 의미한다.

[0141] 5) 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 전극 MSC의 안정성 및 성능

[0142] 도 21 및 22를 참조하면, 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 전극 MSC의 사이클 유지율을 측정한 결과, 충방전 사이클 동안의 정전용량 유지율은 30,000 사이클까지 97%에 달하였으며, 첫번째 사이클과 30,000 사이클의 CV 곡선을 비교한 결과, 거의 동일한 모양을 나타냄으로써, 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 전극 MSC의 안정성을 확인하였다.

[0143] 도 23을 참조하면, 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 전극 MSC의 최고 면적 에너지 밀도, 출력 밀도, 및 체적 에너지 밀도는 각각 $3.61 \mu\text{Wh/cm}^3$, 1.30 mW/cm^3 , 및 3.41 mWh/cm^3 로 계산되었다.

- [0144] 도 24를 참조하면, 라고네(Ragone) 플롯을 이용하여 상기 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 전극 MSC와 종래의 MSC의 에너지 밀도를 비교한 결과, 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 박막의 높은 표면적과 이온 채널로 인하여, 출력 밀도 및 에너지 밀도가 향상된 것을 확인하였다.
- [0145] **2-2. 리튬-산소 전지(lithium oxygen batteries; LOB)**
- [0146] **1) 40 nm ZnO 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 전극 LOB의 제조**
- [0147] 리튬-산소 전지(LOB)는 방전 중 전기적으로 절연된 Li_2O_2 의 성장이 전극을 수동적으로 만드는 본질적인 한계가 있으므로, Li_2O_2 의 성장을 효과적으로 수용하는 캐소드가 중요하다. 이를 위하여, 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 박막을 적용하는 경우, 마이크로 기공 및 메조기공은 Li_2O_2 와의 대면적 접촉을 가능하게 하여 반응 속도를 향상시키고, 매크로기공은 Li_2O_2 형태에서도 전해질 및 산소의 수송 경로를 유지할 수 있다.
- [0148] 도 25a 및 도 25b를 참조하면, 40 nm ZnO 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 박막을 포함하는 코인 셀을 제조하였다(이하, '멀티스케일 3차원 다공성 탄소 전극 LOB'로 표기). 상기 코인 셀은 펀칭 CR2032, 카본 페이퍼 가스 확산 층(Toray, TGP-H-060), 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 박막, 유리 섬유 분리막(Whatman, GF/C), 및 1 mm 두께의 리튬 호일을 포함한다. 상기 코인 셀은 전해질로서 1 M의 비스(트리플루오로메탄)설펜이미드리튬염[bis(trifluoromethane)sulfonimide lithium salt; LiTFSI]을 사용하였으며, Ar이 채워진 글로브 박스($\text{O}_2 < 0.1 \text{ ppm}$, $\text{H}_2\text{O} < 0.1 \text{ ppm}$)에서 제조되었다. 조립된 코인 셀은 산소 환경에서 2.0 V 내지 5 V (vs Li/Li^+)의 전압 범위로 정전류 충전 및 방전이 수행되었다.
- [0149] **2) CV 그래프**
- [0150] 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 전극 LOB과 매크로 다공성 탄소 전극 LOB의 순환전압전류법(cyclic voltammetry; CV) 곡선을 비교하였다. 상기 매크로 다공성 탄소 전극 LOB는 10 nm-탄소 구조체를 적용하여 제조되었다. 도 26a를 참조하면, CV 곡선은 2.0 V 내지 3.0 V 범위에서 Li_2O_2 가 생성되는 산소 환원 반응(oxygen reduction reaction; ORR); 및 3.0 V 내지 4.5 V 범위에서 Li_2O_2 가 분해되는 산소 발생 반응(oxygen evolution reaction; OER)을 나타내었다. 상기 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 전극 LOB의 최대 전류값 및 CV 엔벨로프 면적은 상기 매크로 다공성 탄소 전극 LOB의 값의 3 배인 것으로 측정되었다.
- [0151] Ar 및 O_2 환경에서의 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 전극 LOB의 CV 곡선을 비교하였다. 도 26b를 참조하면, O_2 환경에서는 명확한 산화환원 피크가 확인되는 반면, Ar 환경에서는 피크가 나타나지 않았으며, 이는 산화환원 피크가 O_2 의 산화환원과 관련이 있음을 의미한다.
- [0152] **3) 전지의 용량**
- [0153] 도 27을 참조하면, 100 mA/g의 전류밀도에서, 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 전극 LOB의 용량은 매크로 다공성 탄소 전극 LOB보다 3 배 높은 6,123 mAh/g의 방전 용량을 나타내었다. 이는 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 전지의 메조 다공성 프레임워크에서 Li_2O_2 와의 큰 접촉 계면 면적으로 인하여 완전한 충방전이 수행됨을 의미한다.
- [0154] 도 28a 및 28b를 참조하면, 상기 전지의 *ex-situ* SEM 분석 결과, 방전시 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 전극 LOB는 Li_2O_2 가 탄소 골격의 메조기공을 채우는 반면, 매크로 다공성 탄소 전극 LOB는 탄소 골격 상에서 환상면체(toroidal)의 Li_2O_2 이 빠르게 성장하며, 조기 방전시 기공이 막히게 된다.
- [0155] 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 전극 LOB 및 매크로 다공성 탄소 전극 LOB의 충방전 이후의 XRD 분석하였다. 도 29를 참조하면, 33° , 35° 및 59° 에서의 피크는 각각 Li_2O_2 의 (100), (101) 및 (110)에 해당한다. 매크로 다공성 탄소 전극 LOB은 충전 후, Li_2O_2 의 비가역 잔류물에 상응하는 피크를 나타내는 반면, 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 전극 LOB은 충전 후 Li_2O_2 에 대한 피크가 나타나지 않았다.
- [0156] **4) 방전 용량 및 안정성**
- [0157] 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 전극 LOB 및 매크로 다공성 탄소 전극 LOB의 방전 용량 및 안정성 분석 결과, 도 30a를 참조하면, 상기 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 전극 LOB의 캐소드는 100 mA/g, 200 mA/g, 300 mA/g, 400

mA/g 및 500 mA/g의 전류 밀도에서, 각각 6,123 mAh/g, 4,150 mAh/g, 2,416 mAh/g, 2,041 mAh/g, 및 1,771 mAh/g의 방전 용량을 나타내었다. 이는, 매크로 패터화된 CNT (5,312 mAh/g @ 100 mA/g), 기계적으로 강화된 CNT (4,800 mAh/g @ 100 mA/g), N-Co@GO (3,600 mAh/g @ 100 mA/g), 또는 중공(hollow) 탄소구 (3,505 mAh/g @ 200 MA/G) 등의 용액 처리된 종래의 탄소 캐소드의 방전 용량보다 우수한 값이다.

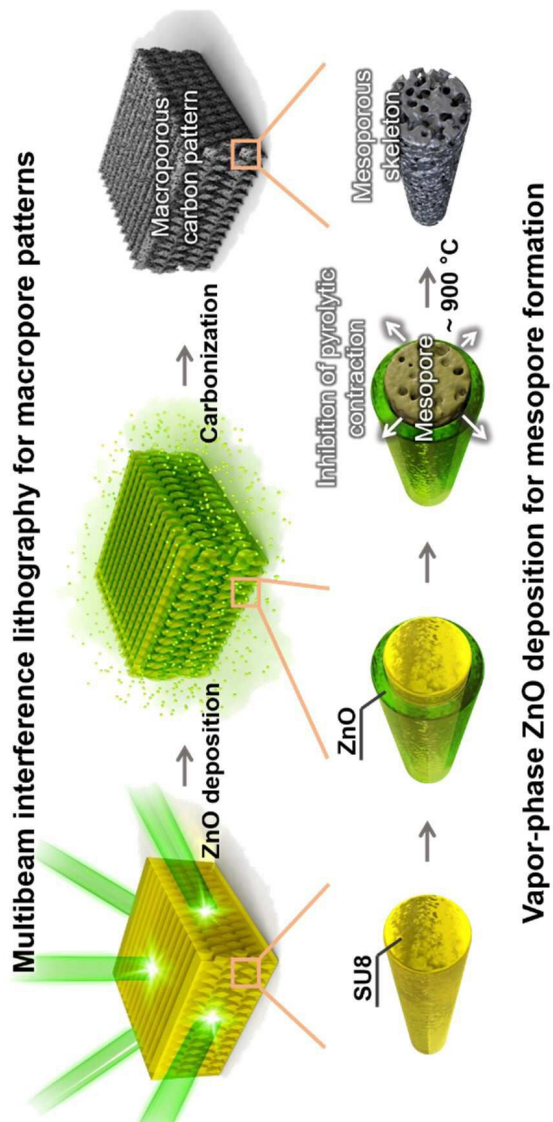
[0158] 도 30b 및 30c를 참조하면, 충방전 안정성은 500 mAh/g의 제한된 충방전 용량으로 100 mA/g에서 테스트되었다. 단자 방전 전압이 2 V 미만으로 감소하기 전, 매크로 다공성 탄소 전극 LOB는 10 사이클 이후 용량이 감소한 반면, 멀티스케일 3차원 다공성 탄소 전극LOB는 40 사이클까지 안정적인 용량 유지율을 나타내었다.

[0160] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.

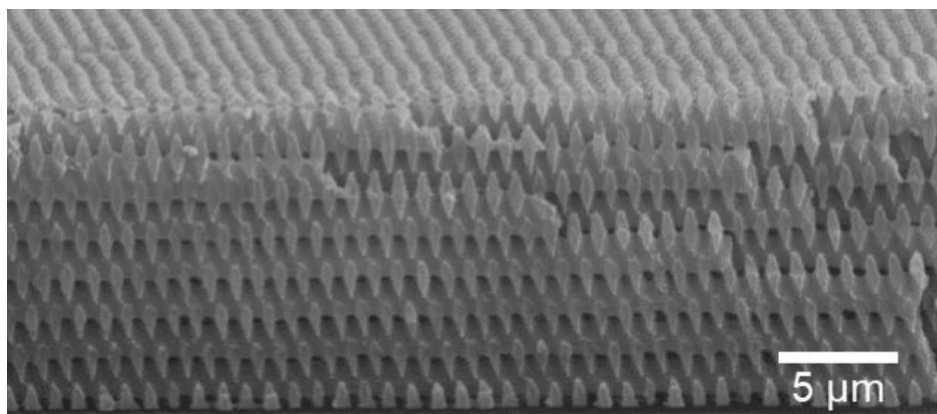
[0161] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

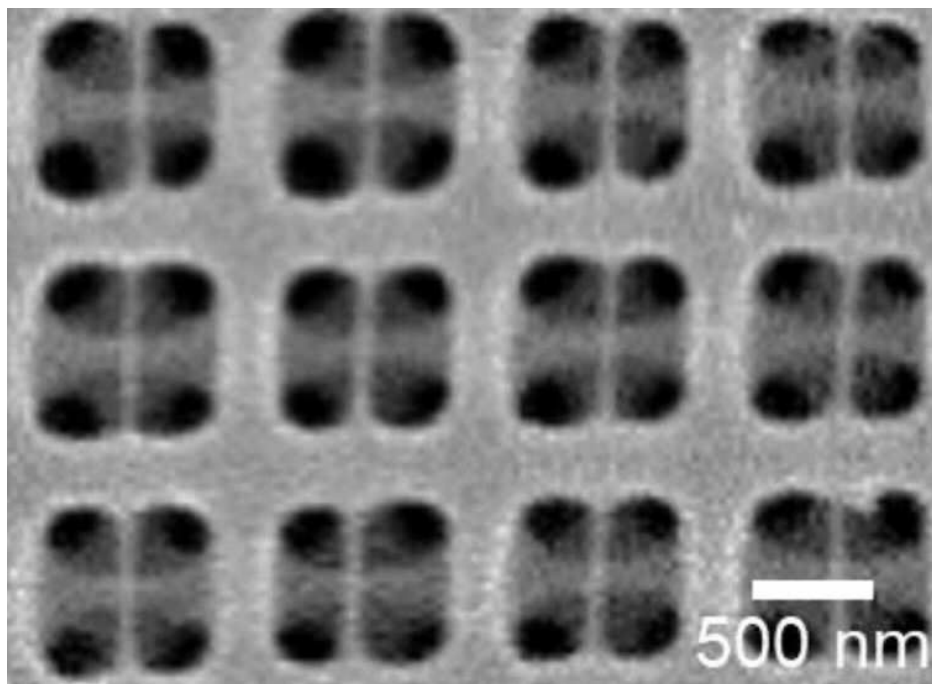
도면1



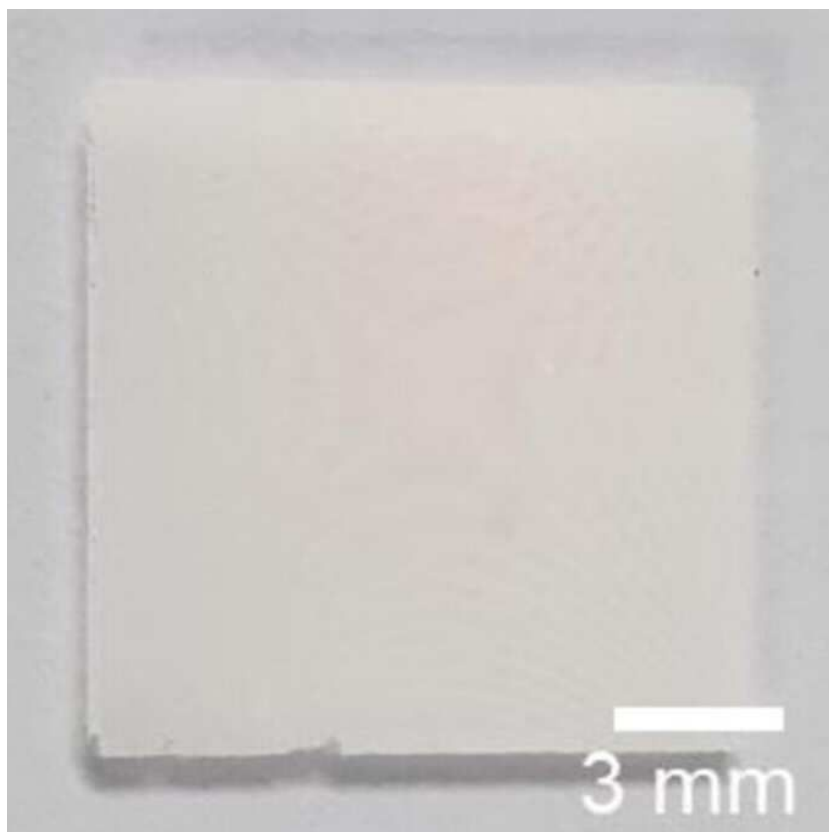
도면2a



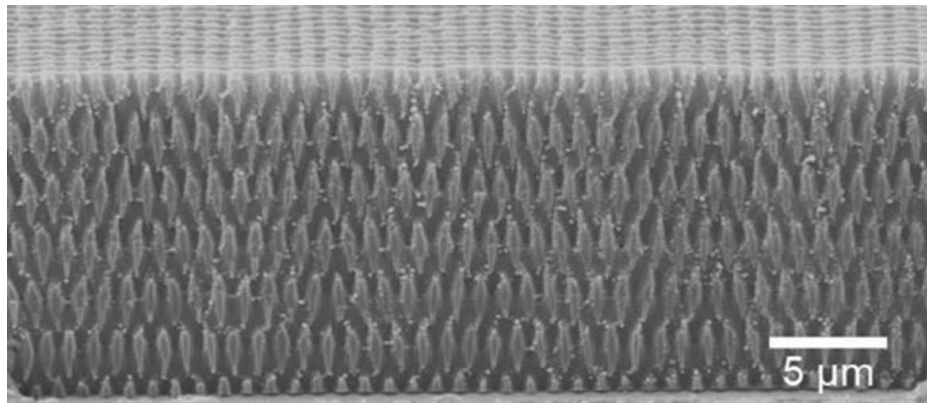
도면2b



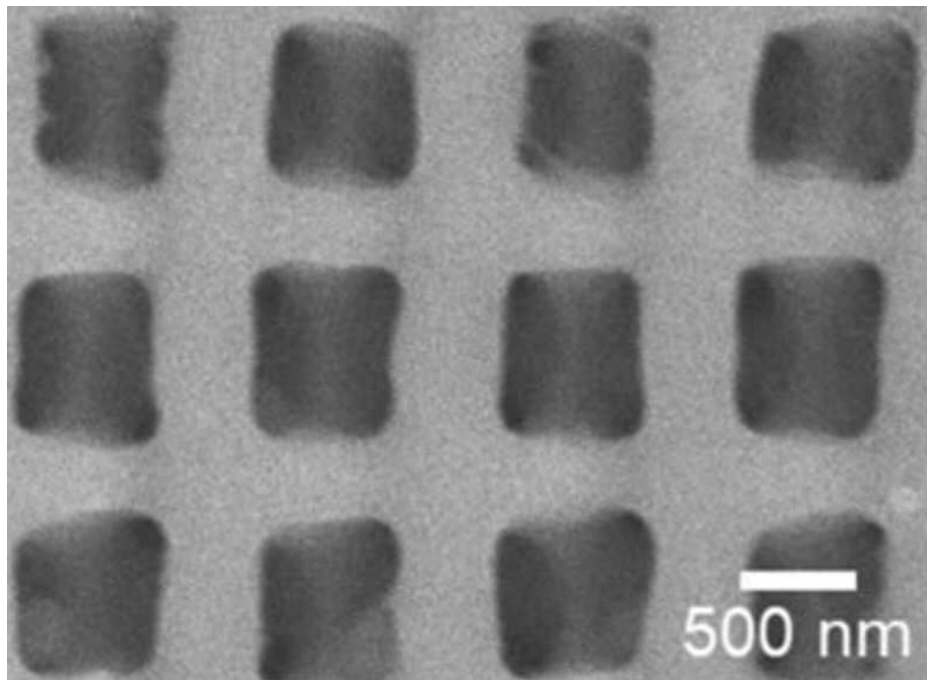
도면2c



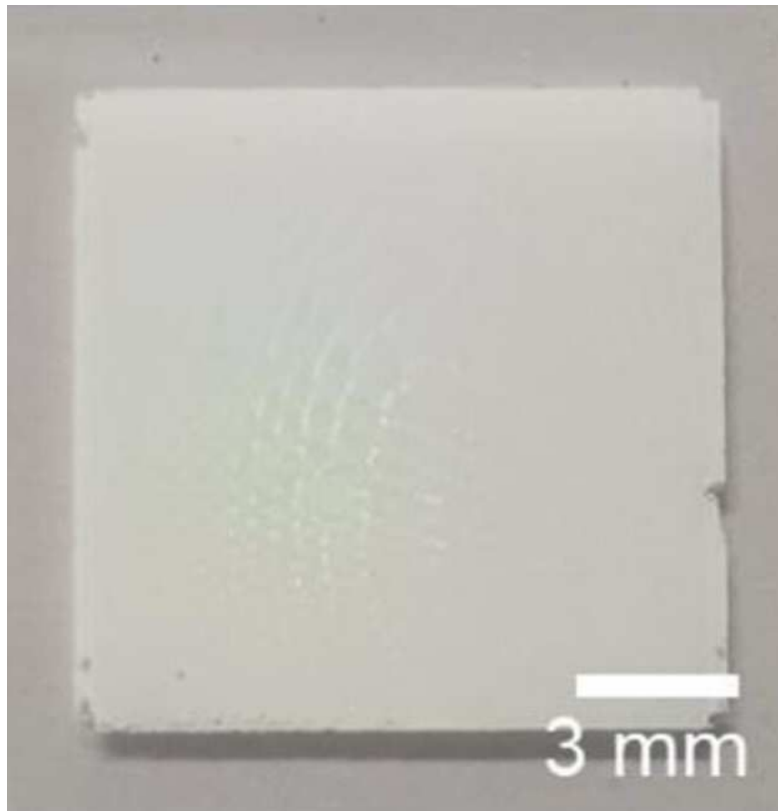
도면3a



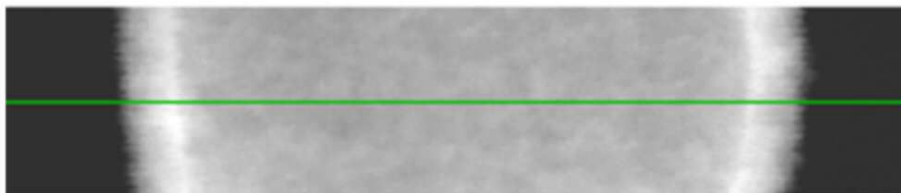
도면3b



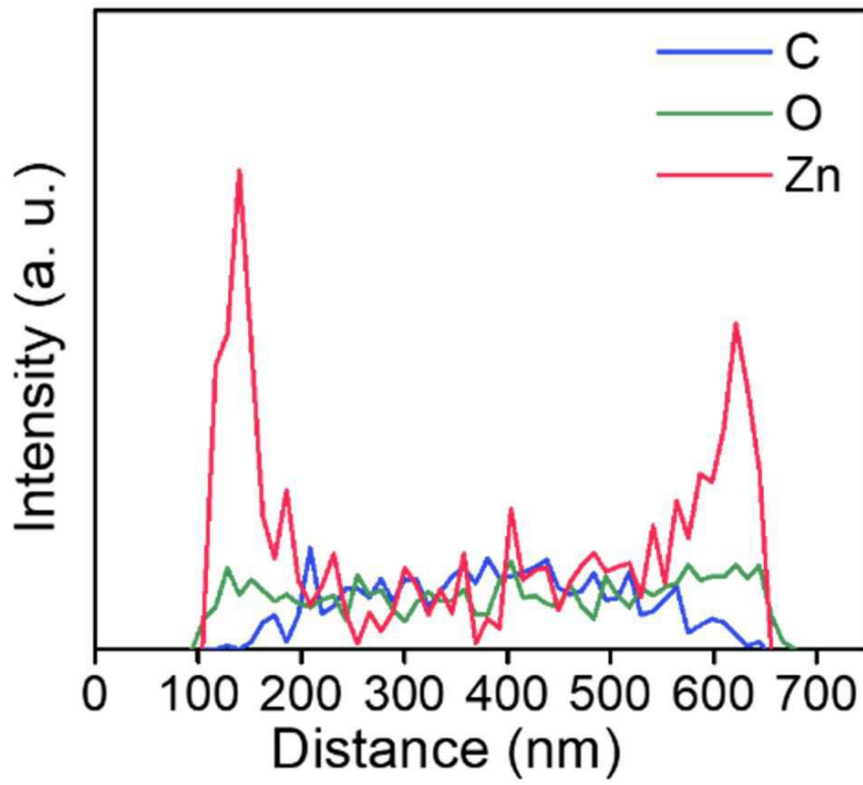
도면3c



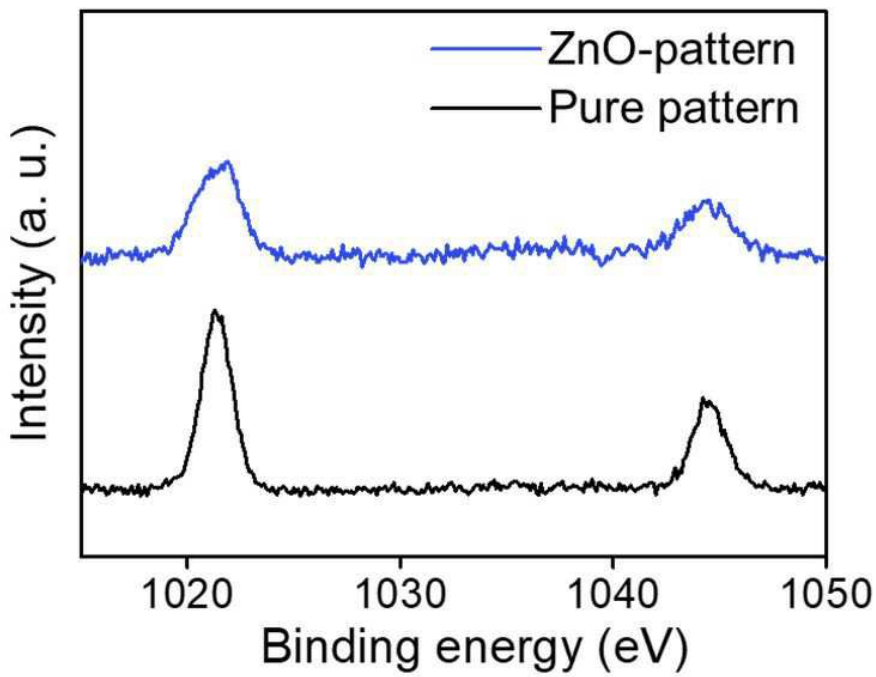
도면3d



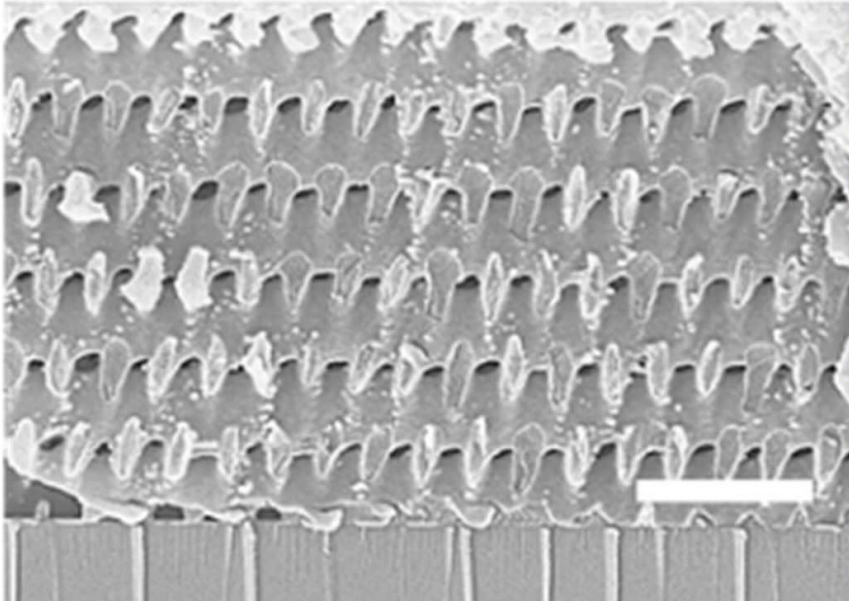
도면3e



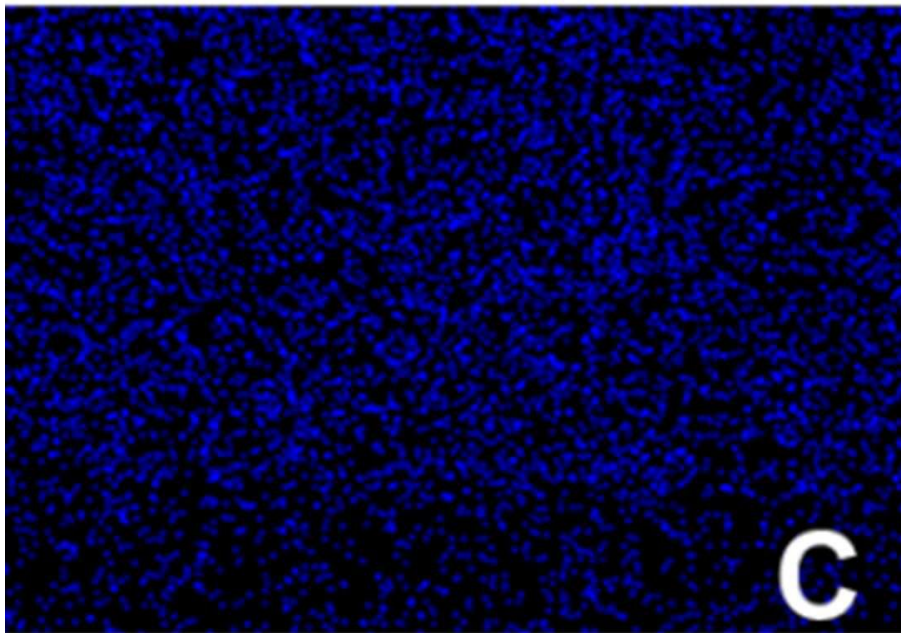
도면3f



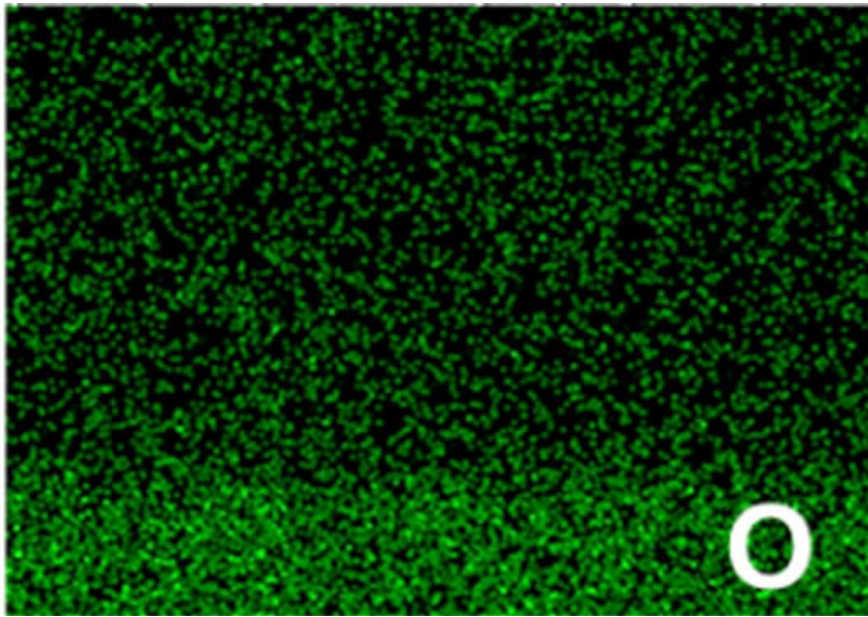
도면4a



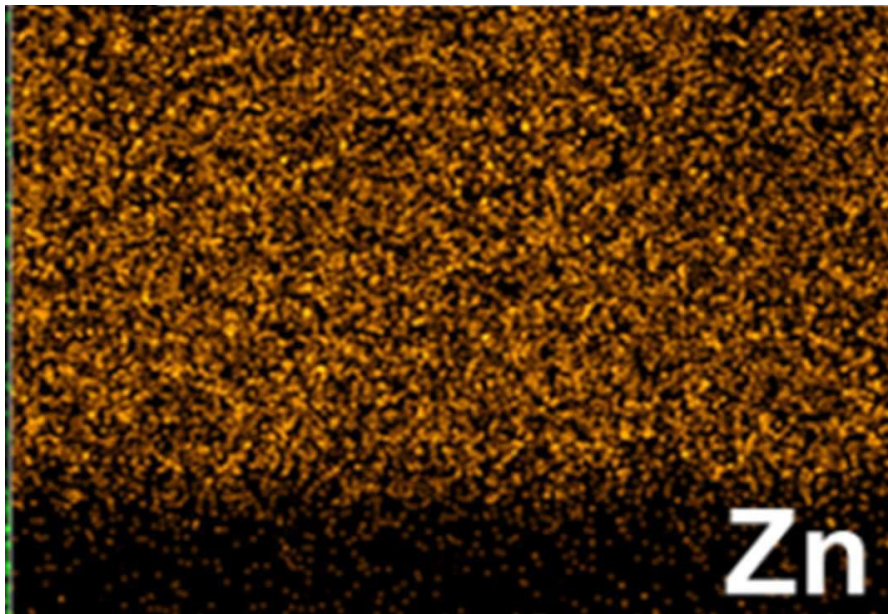
도면4b



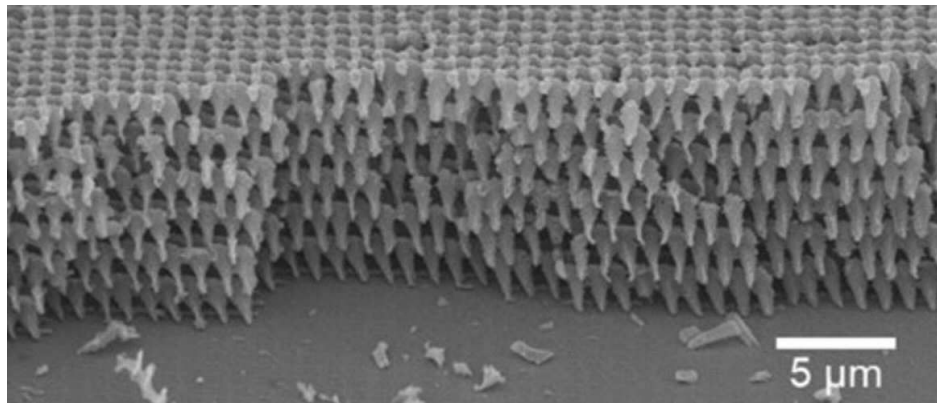
도면4c



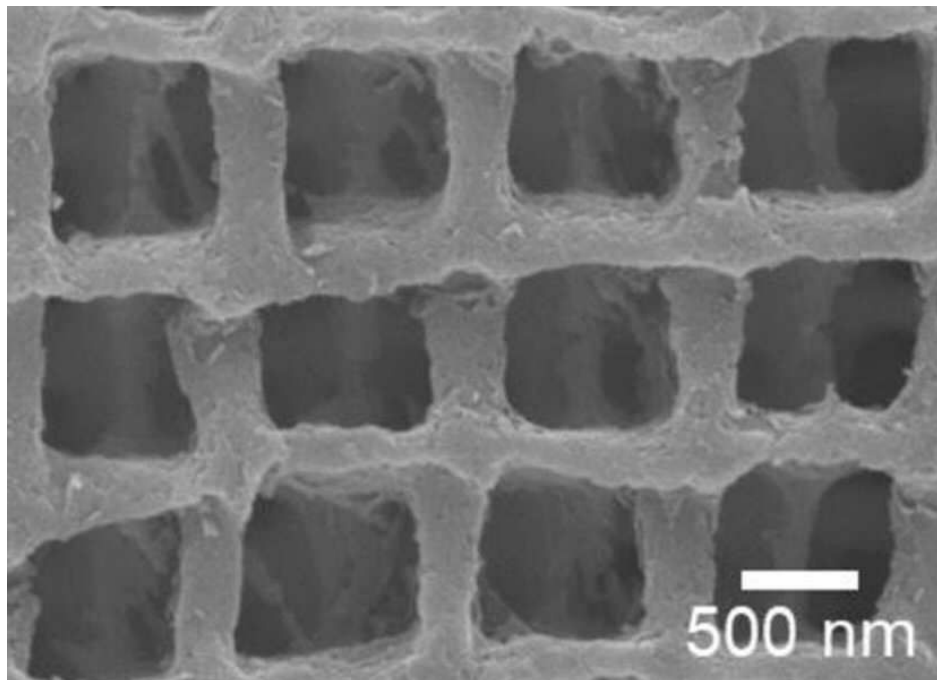
도면4d



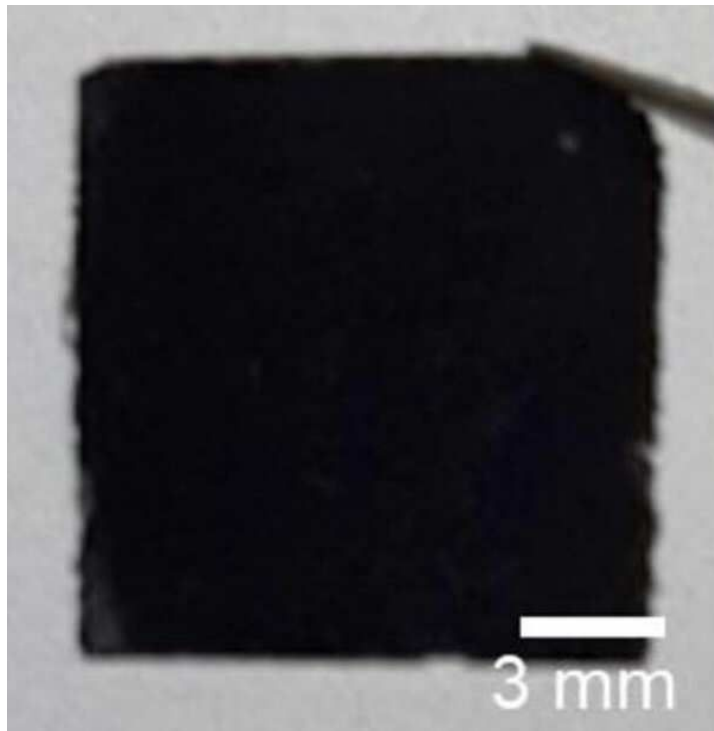
도면5a



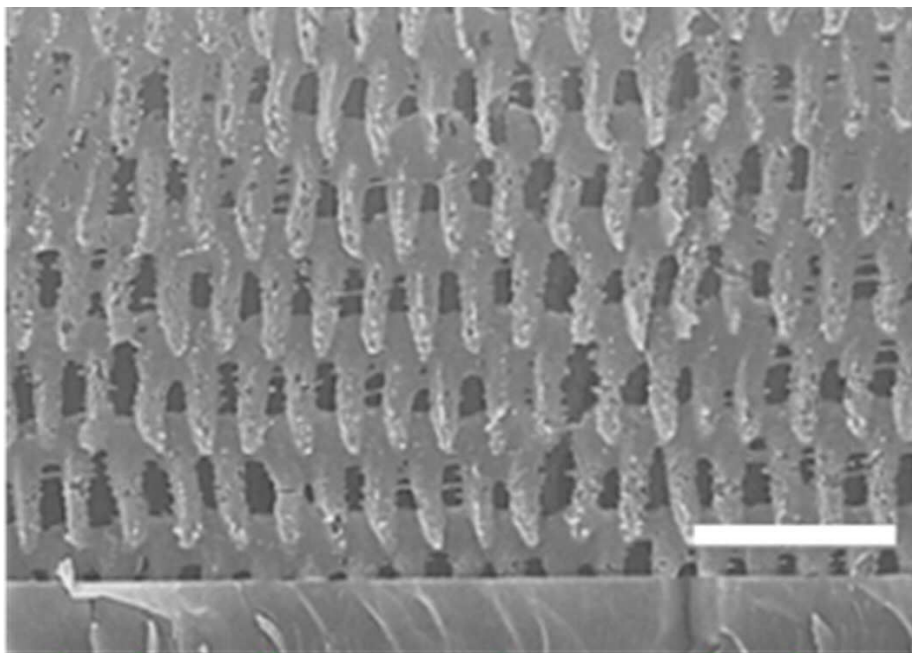
도면5b



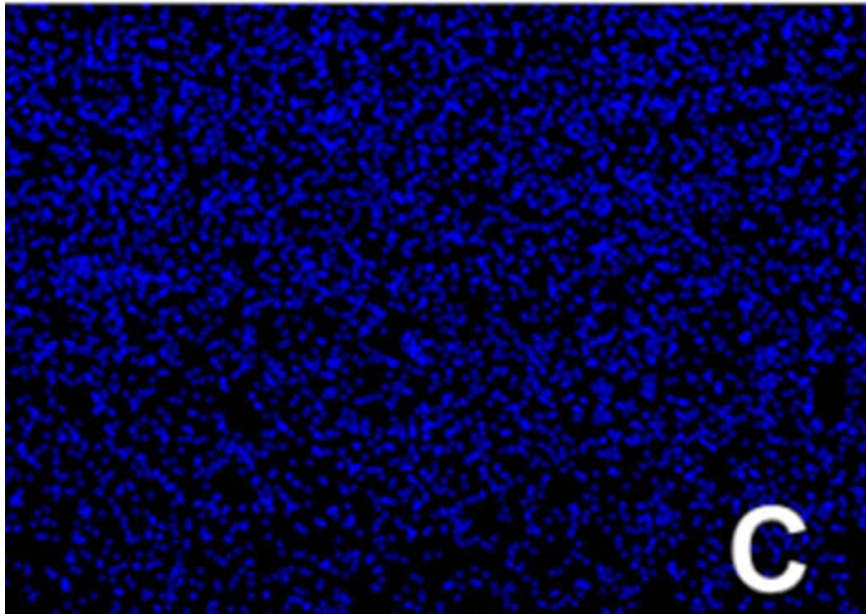
도면5c



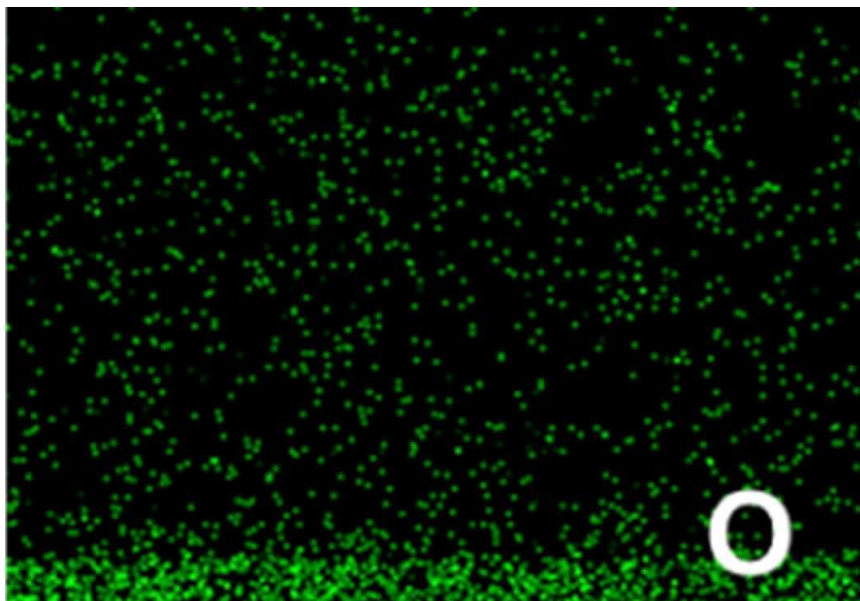
도면6a



도면6b



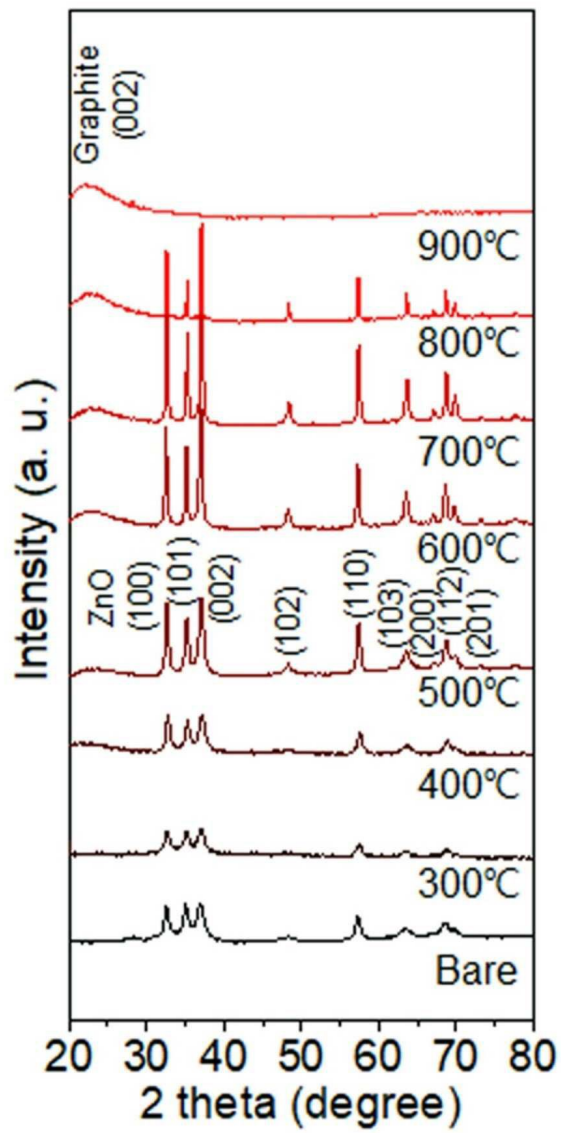
도면6c



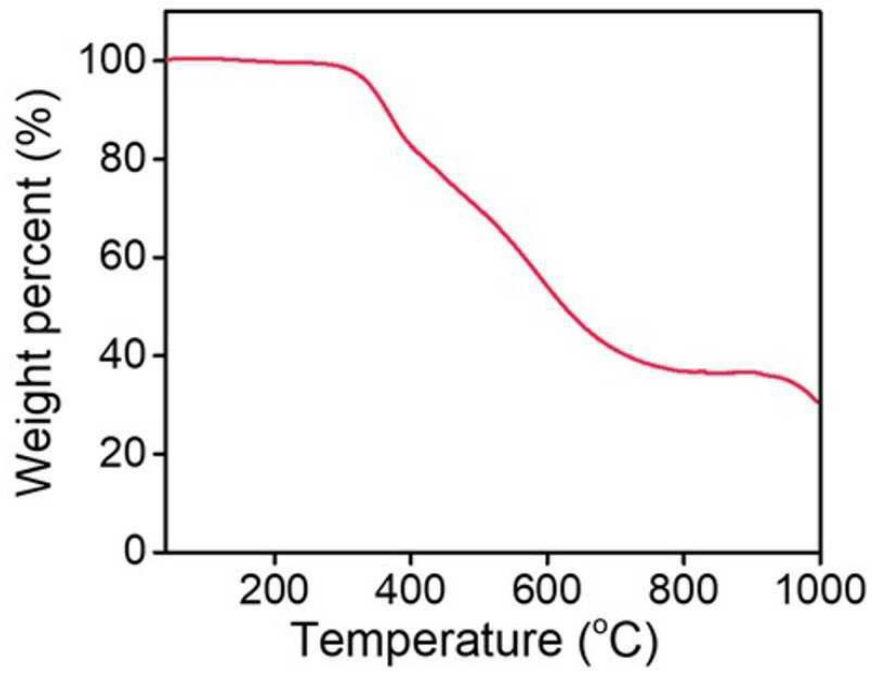
도면6d



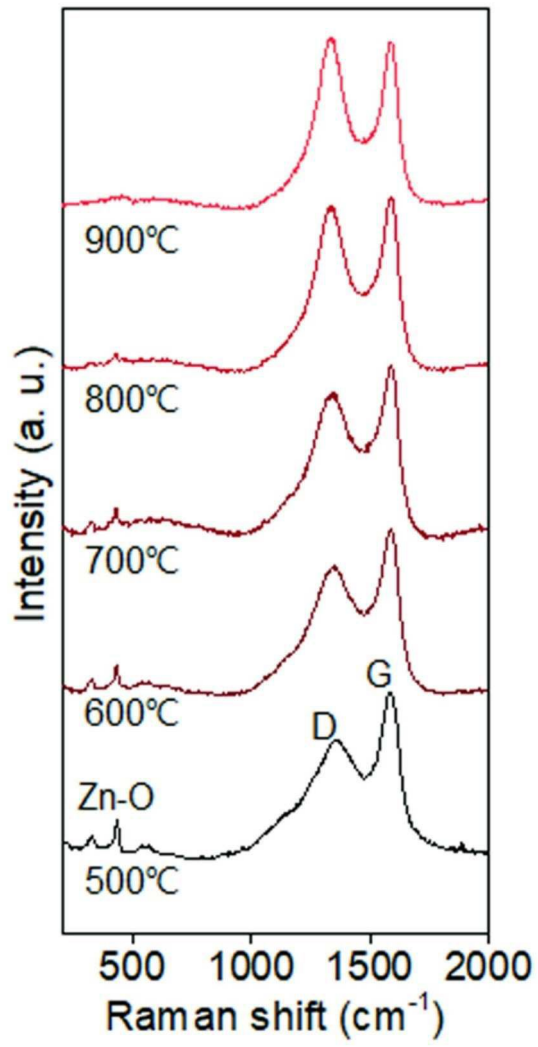
도면7a



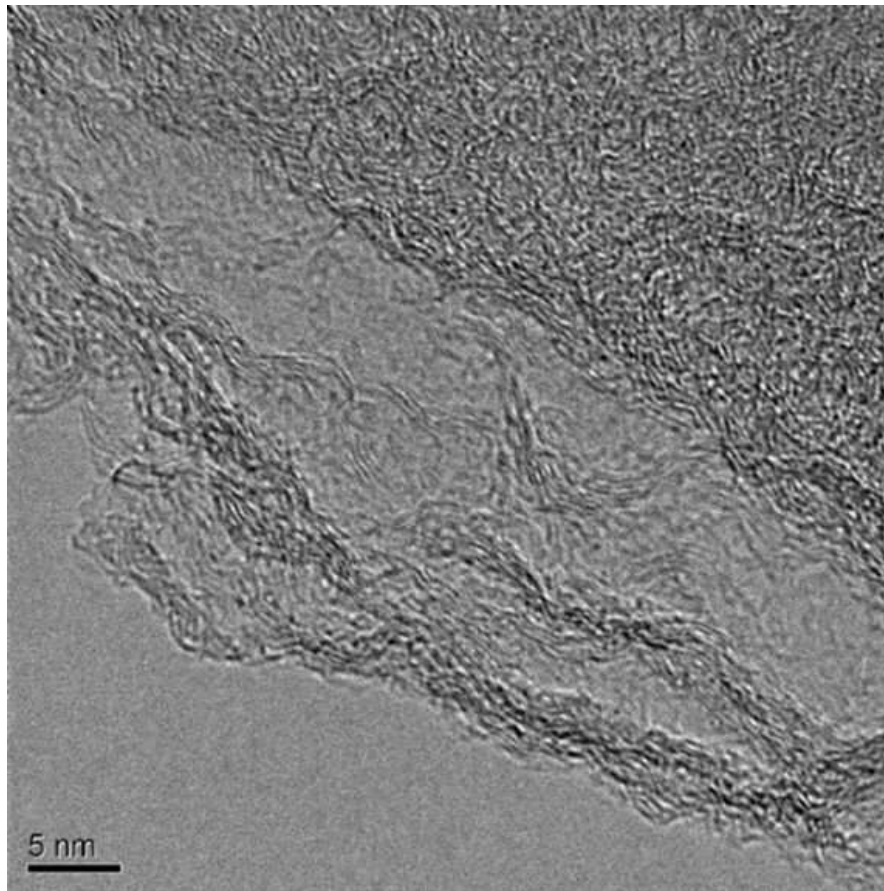
도면7b



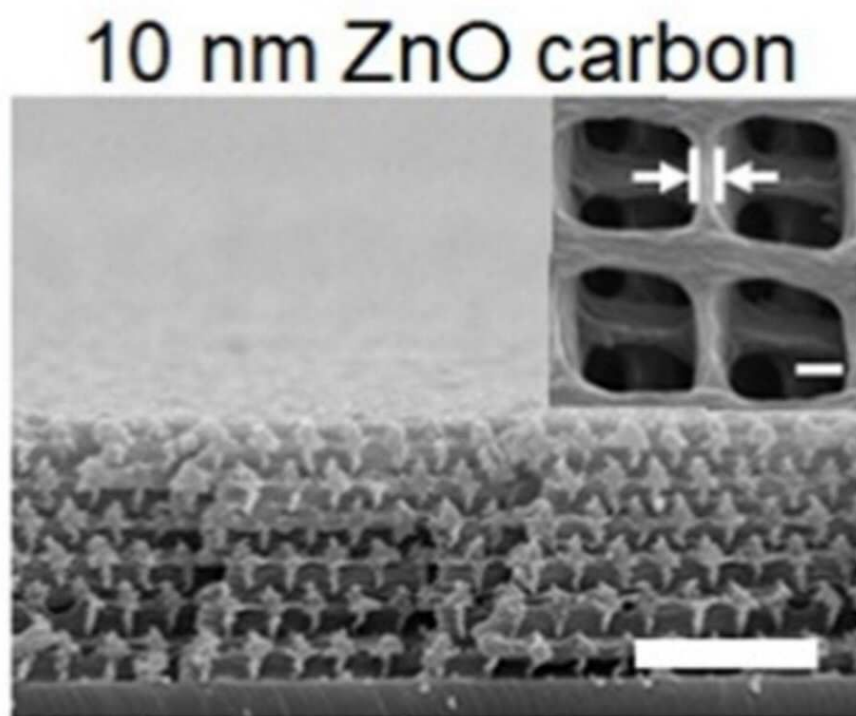
도면8



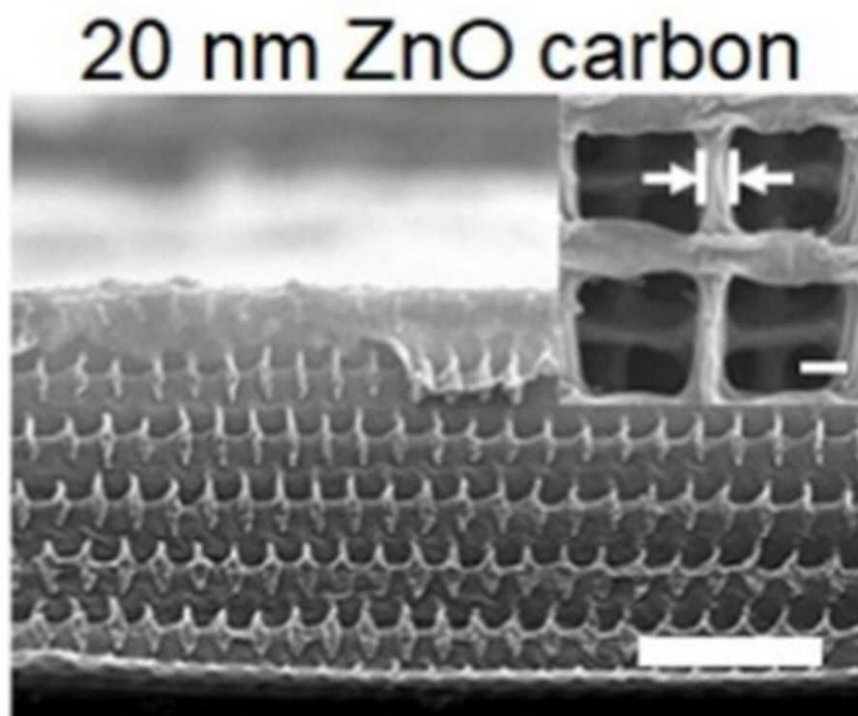
도면9



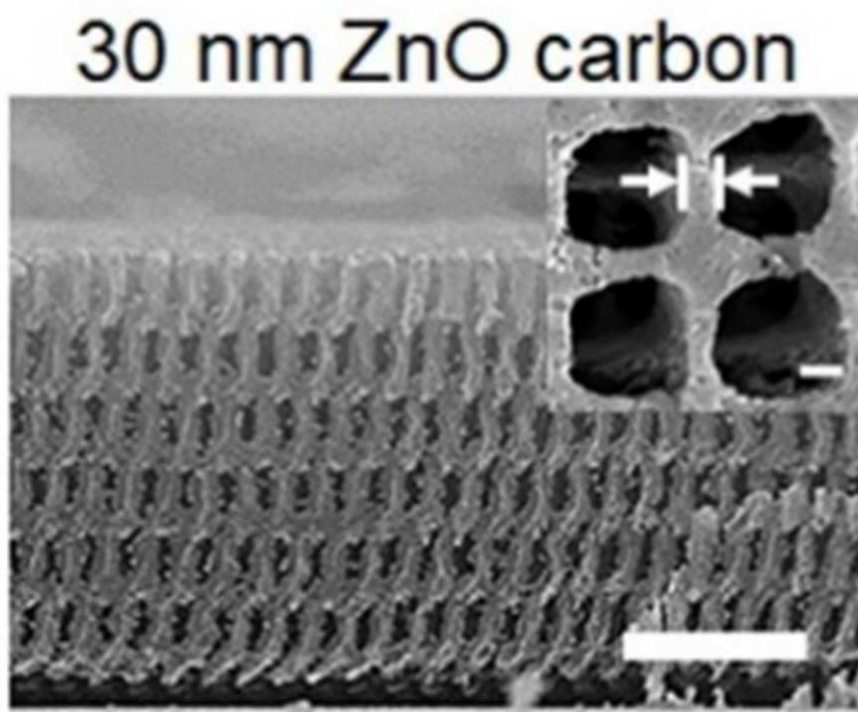
도면10a



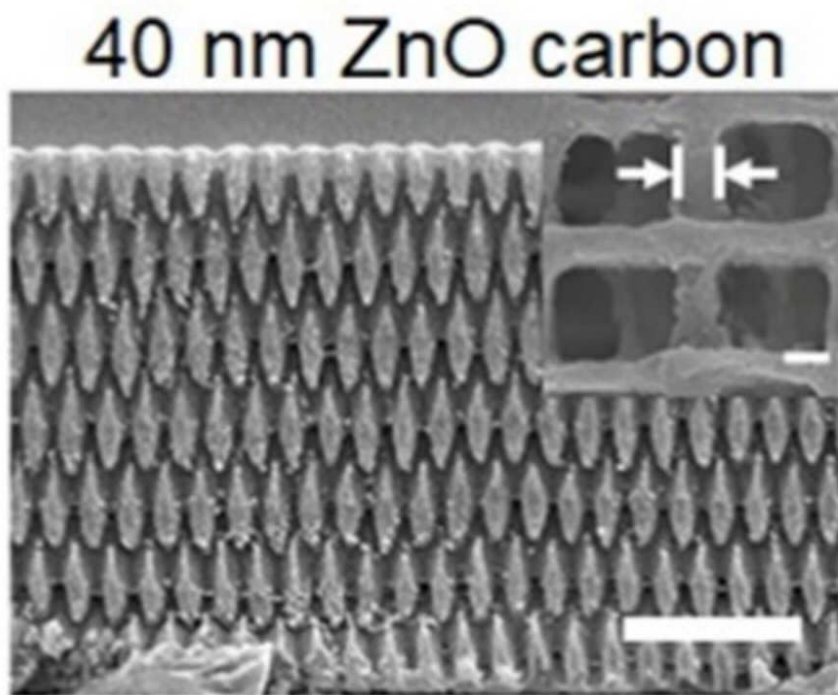
도면10b



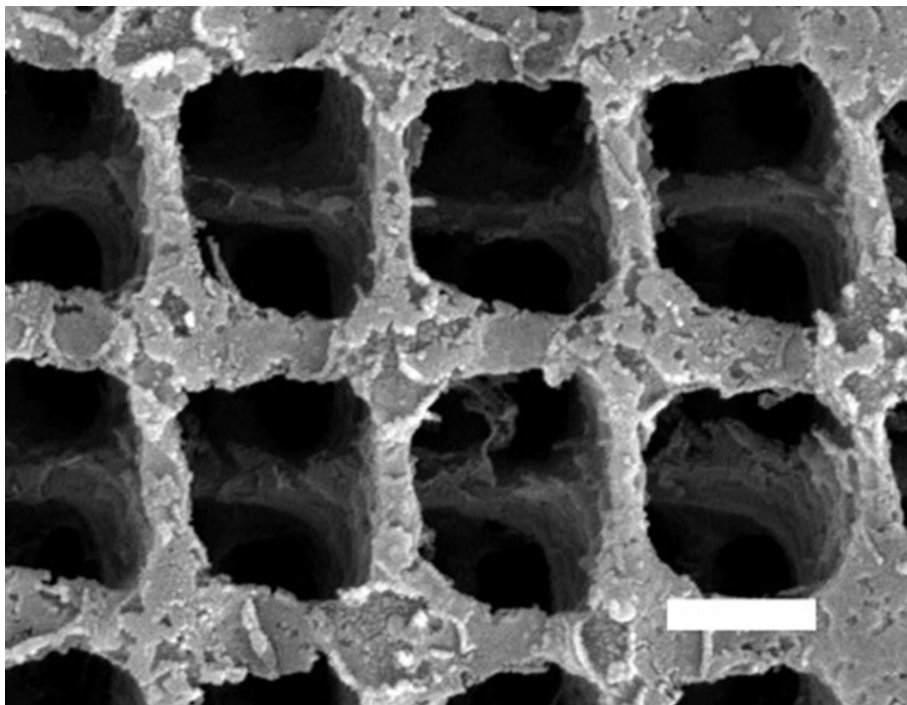
도면10c



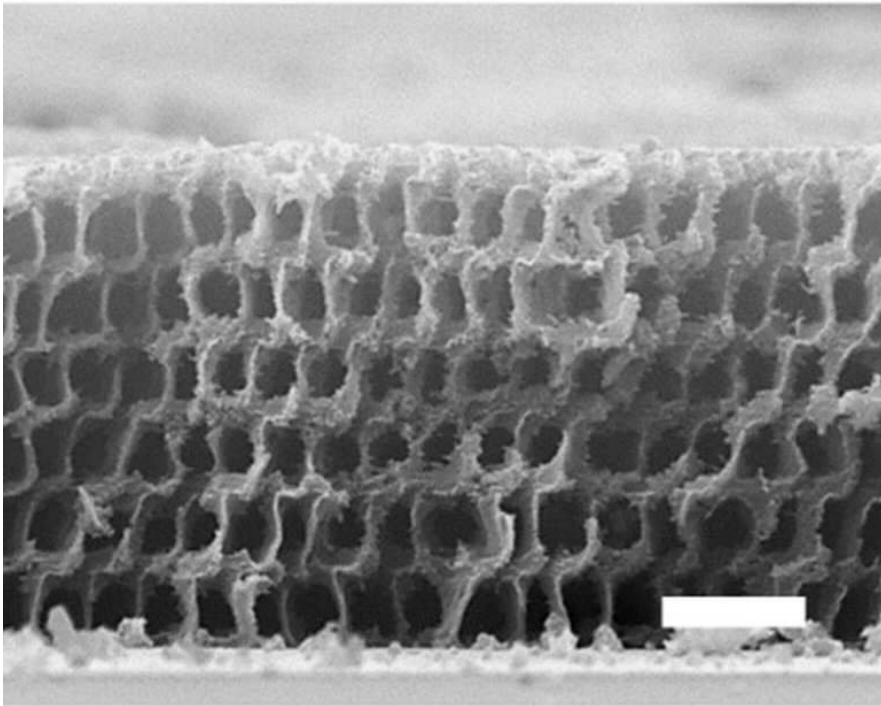
도면10d



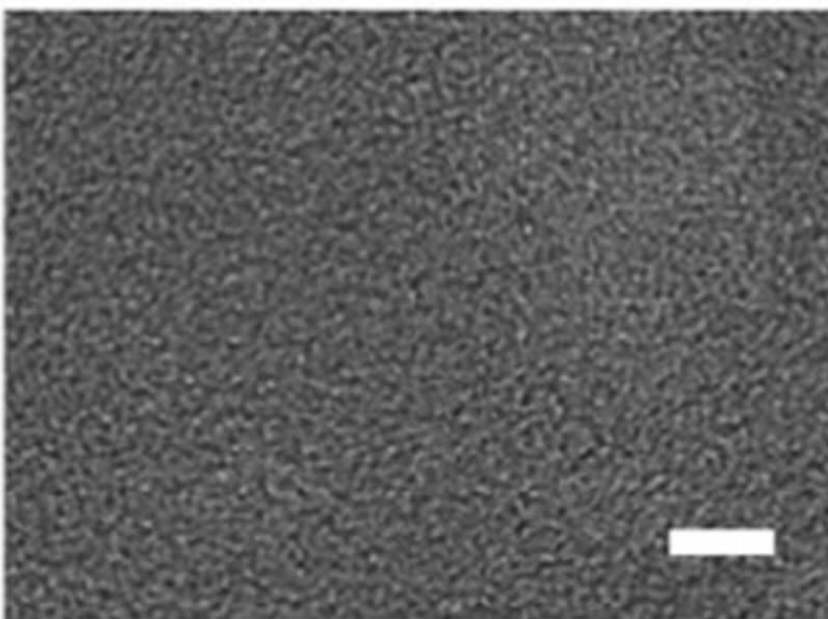
도면10e



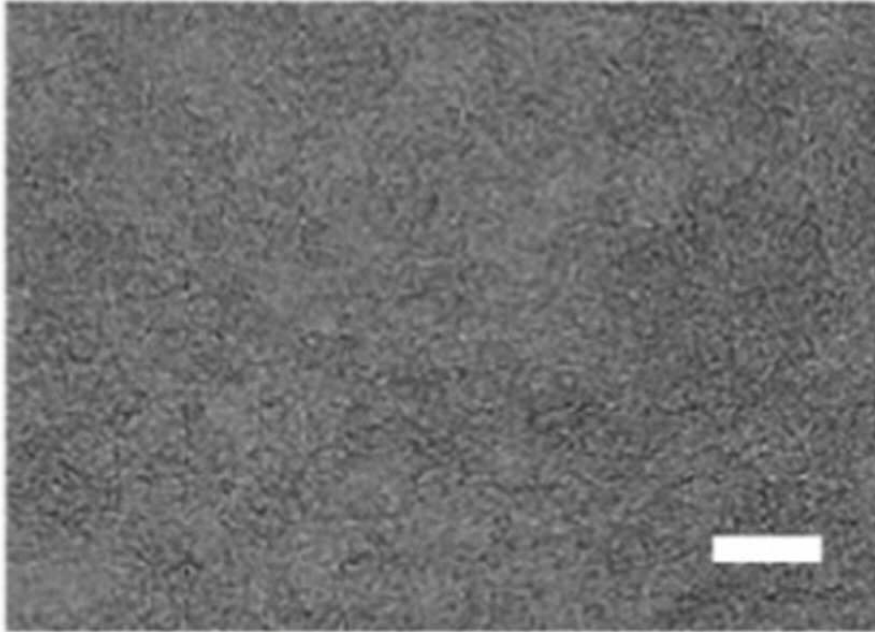
도면10f



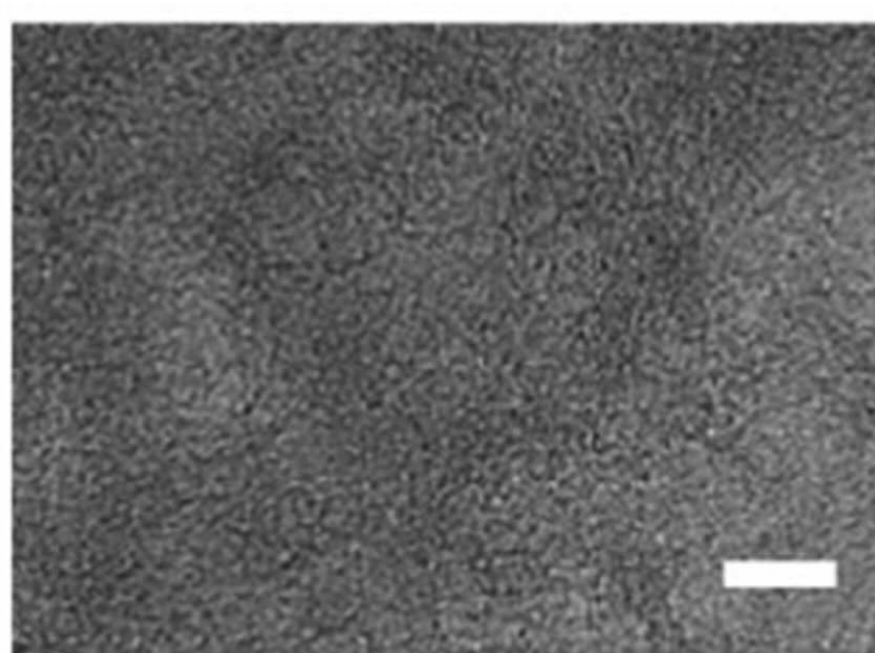
도면11a



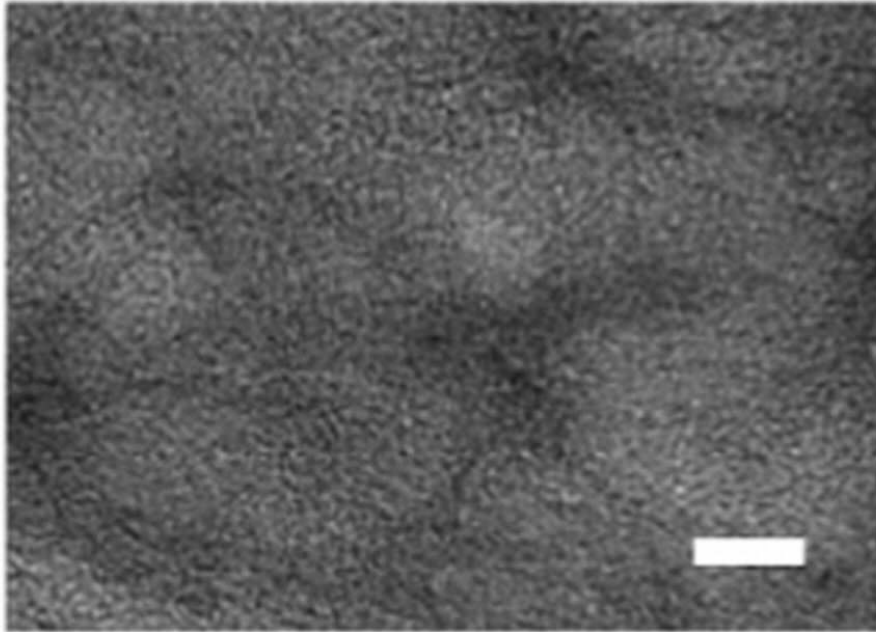
도면11b



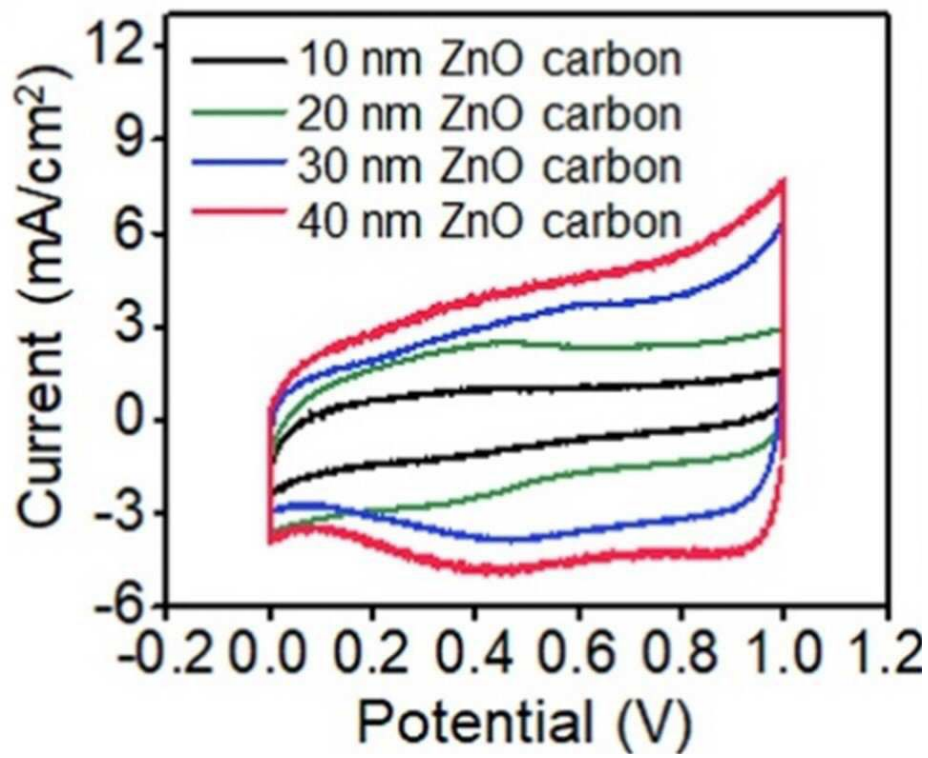
도면11c



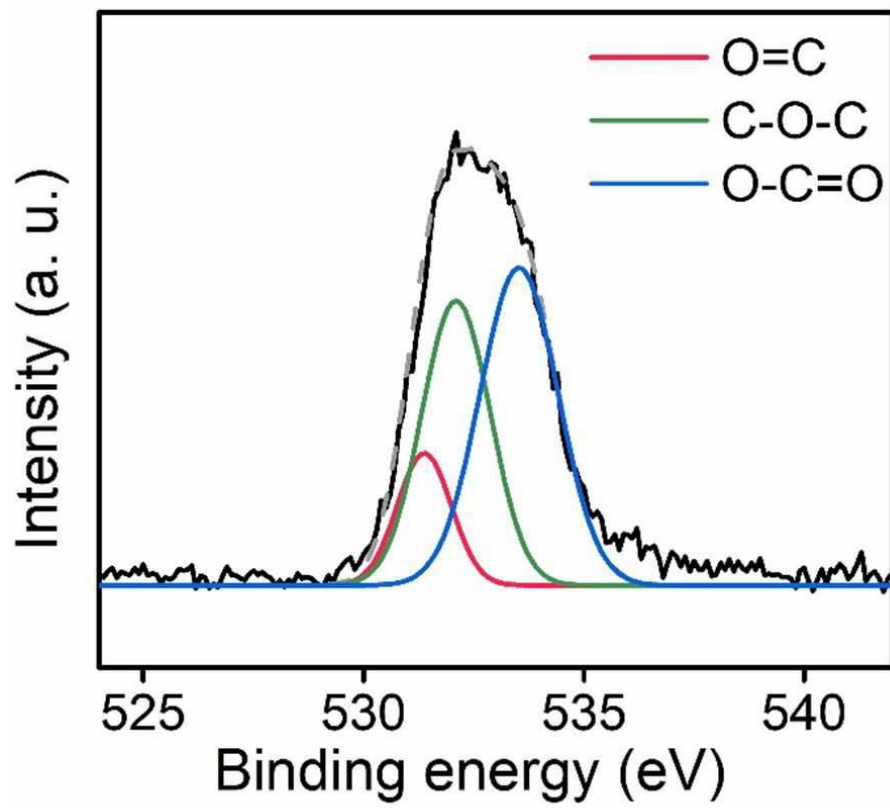
도면11d



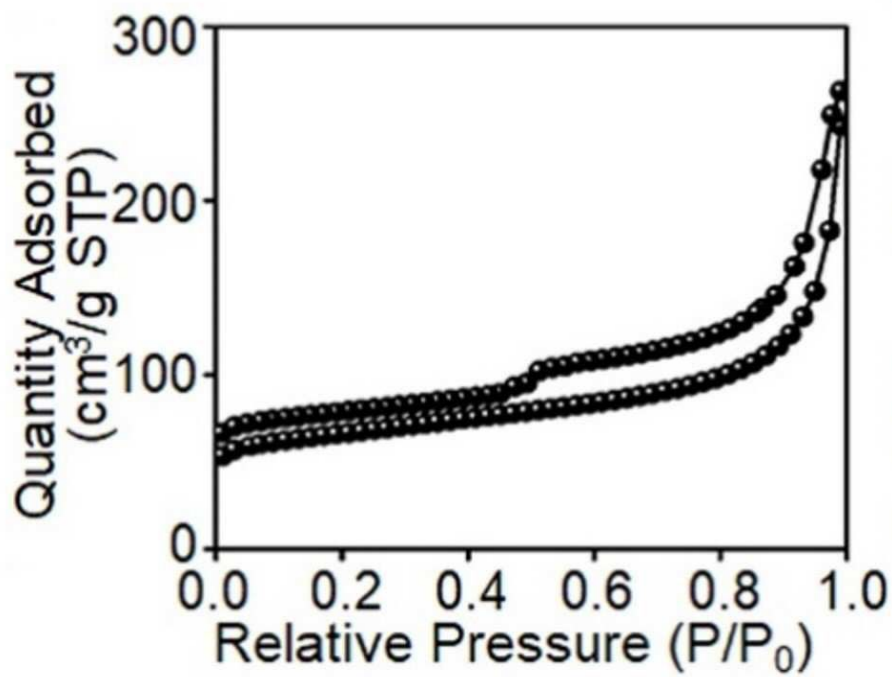
도면12



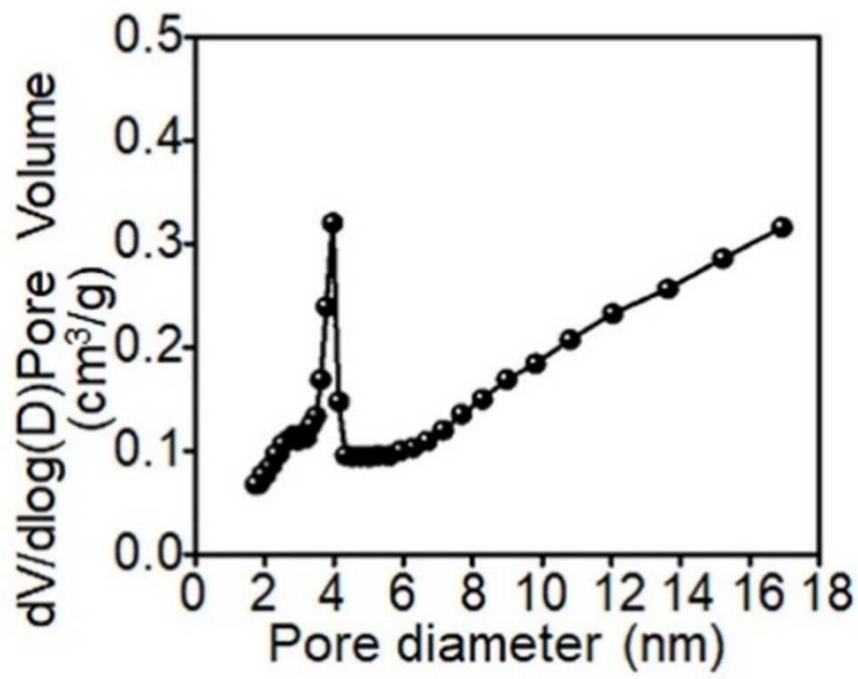
도면13



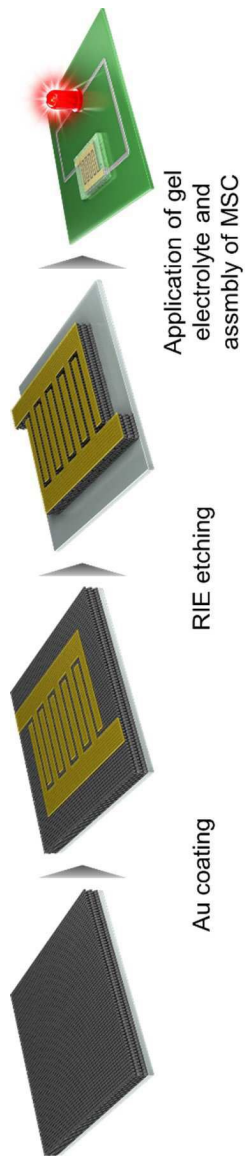
도면14



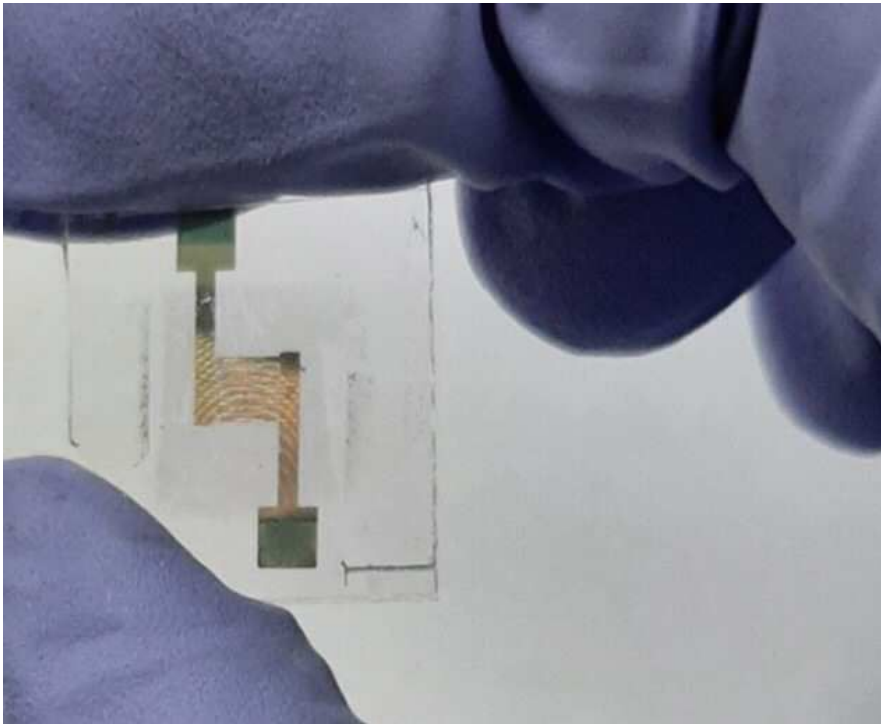
도면15



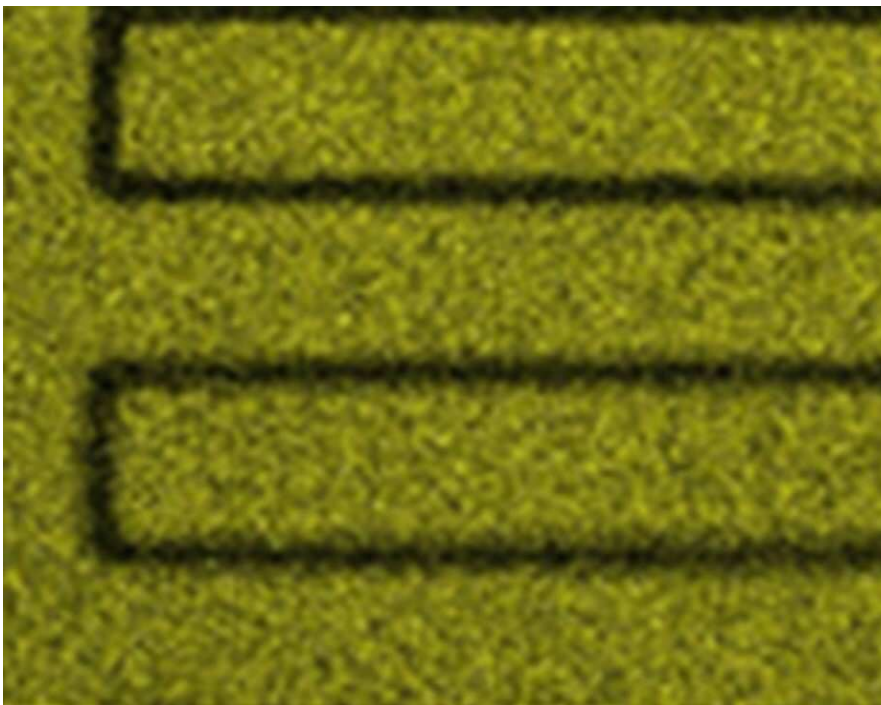
도면16



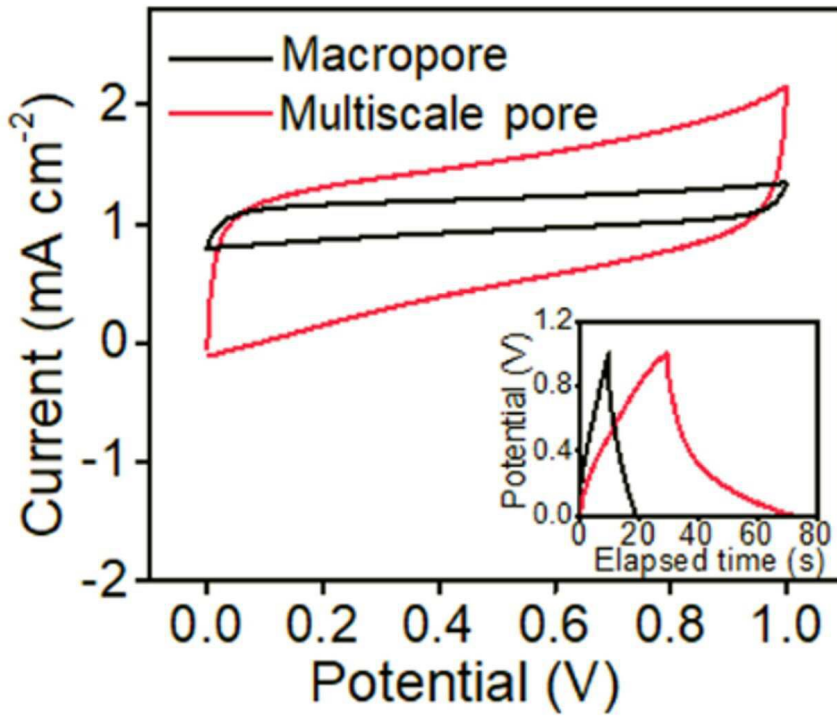
도면17a



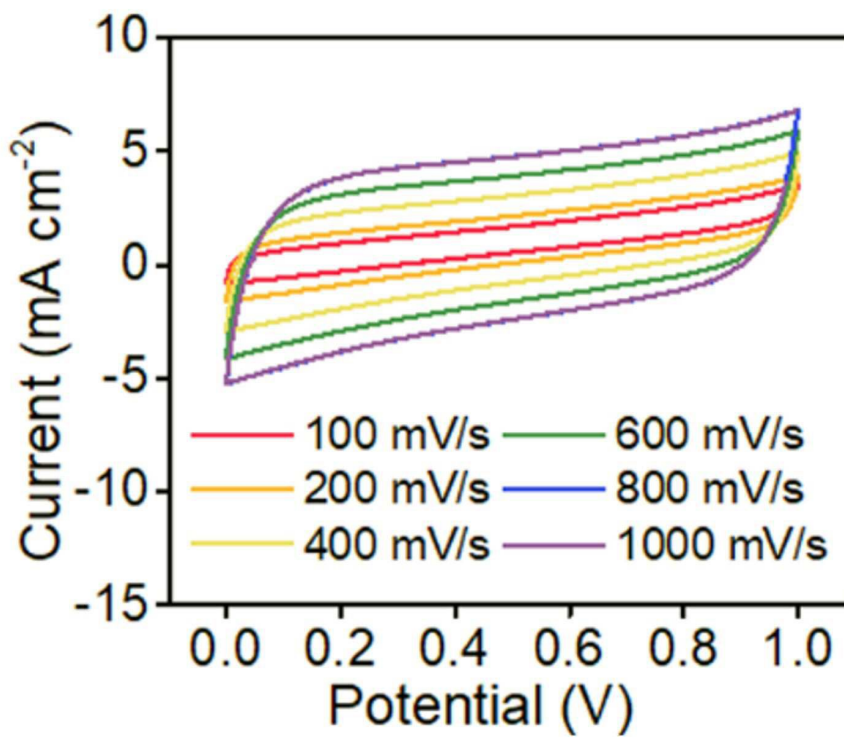
도면17b



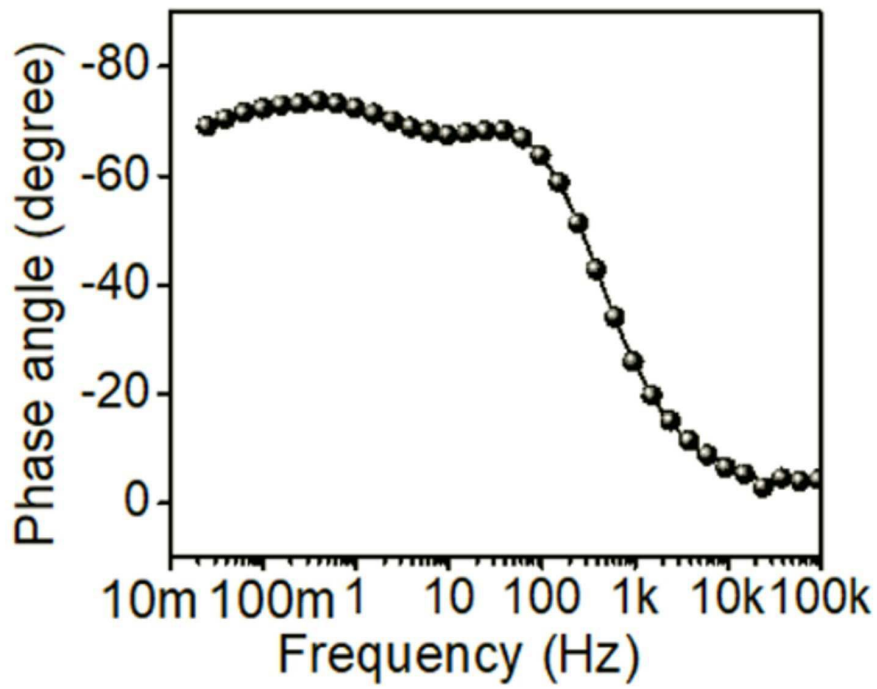
도면18a



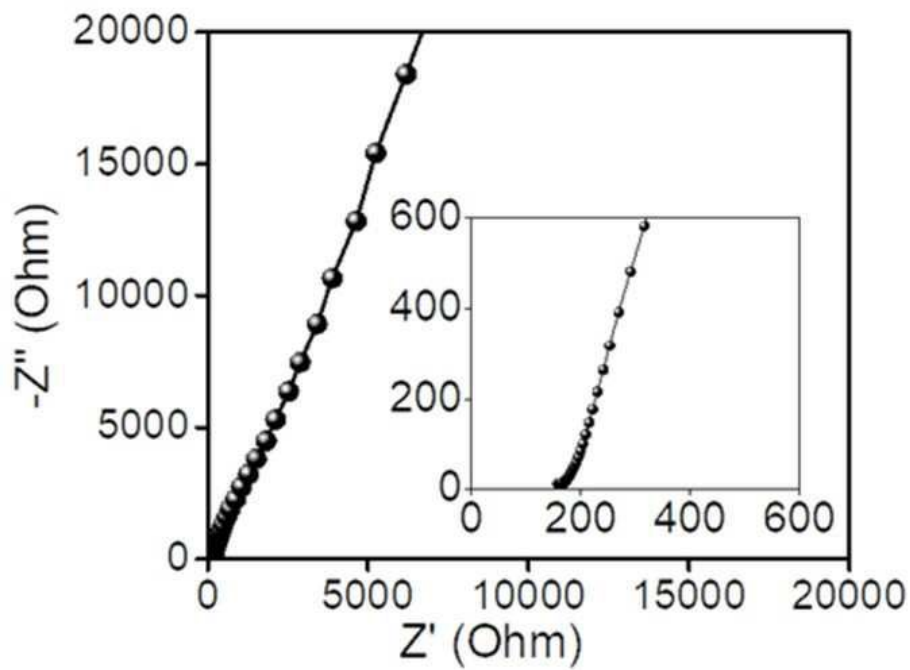
도면18b



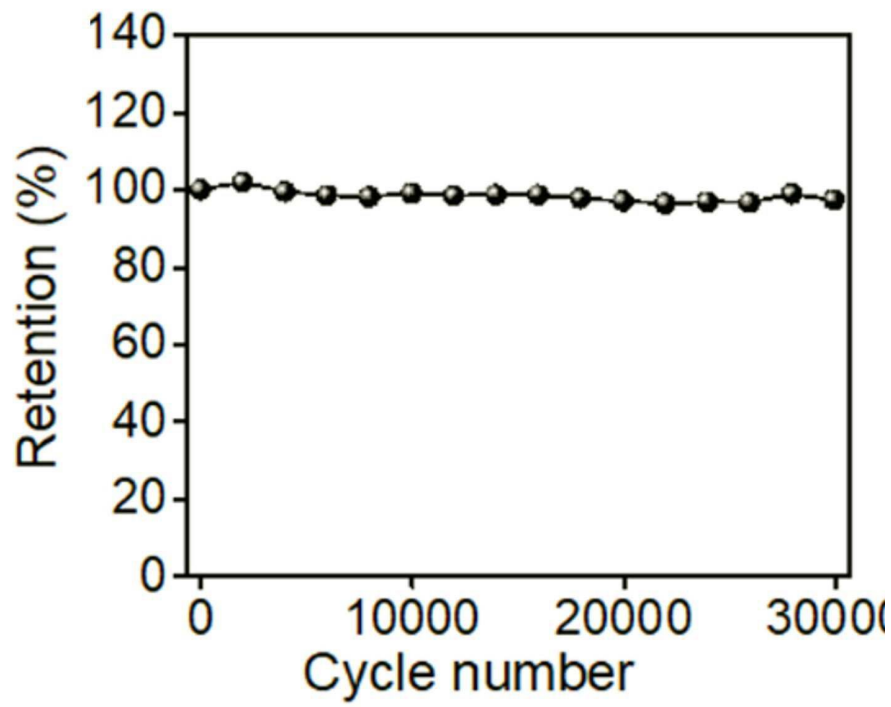
도면19



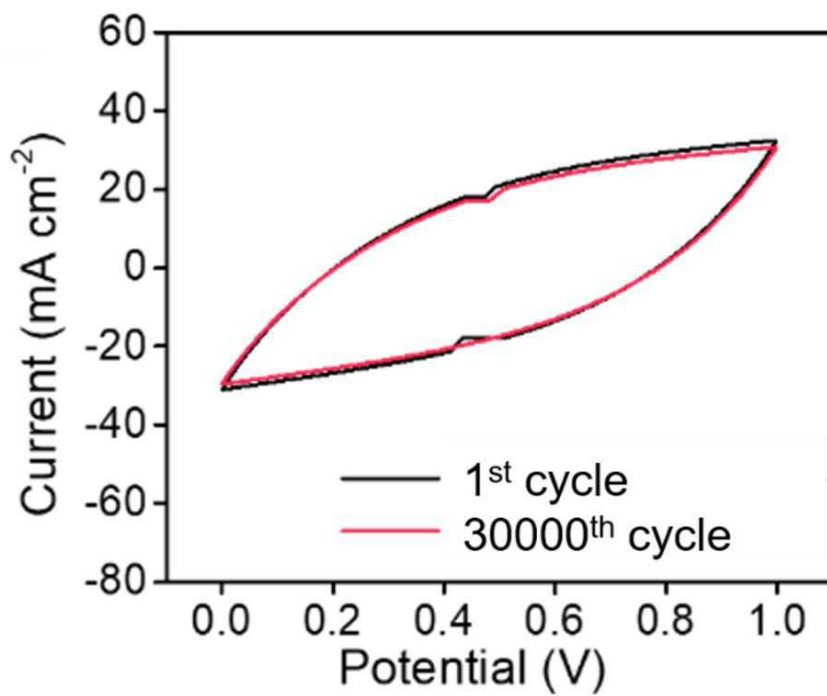
도면20



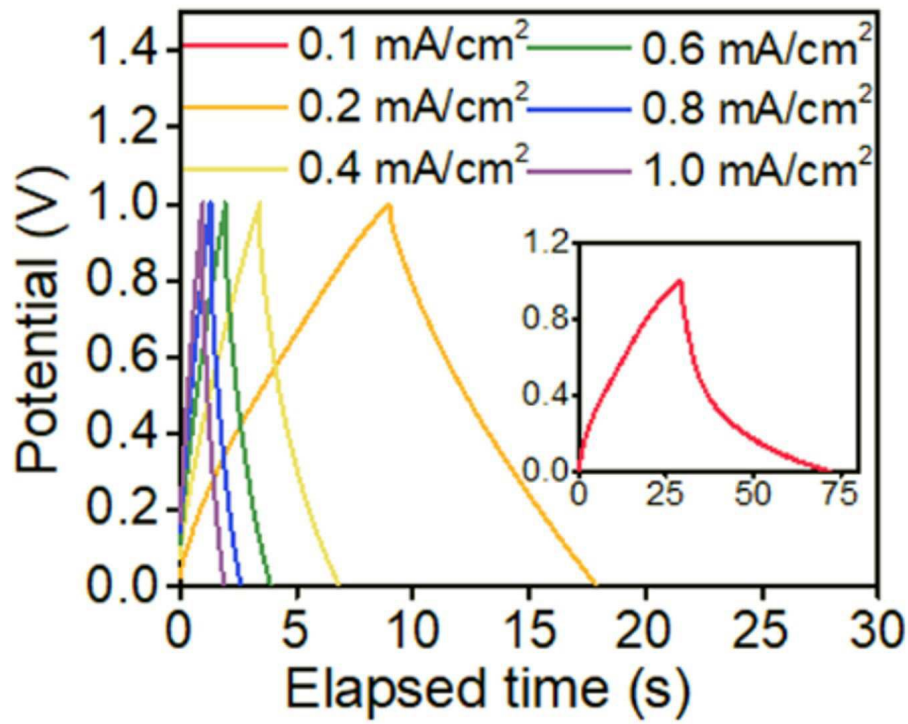
도면21



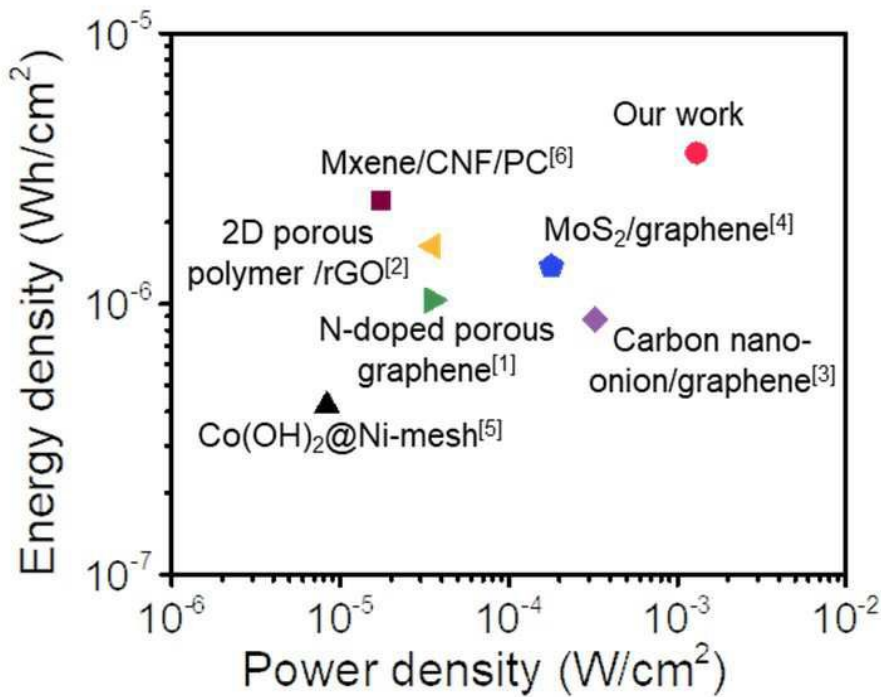
도면22



도면23



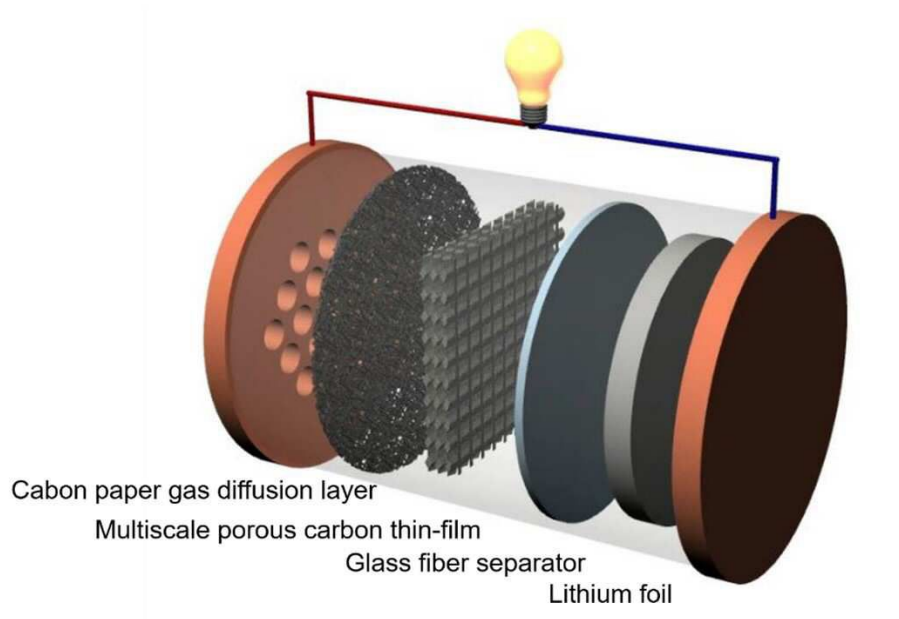
도면24



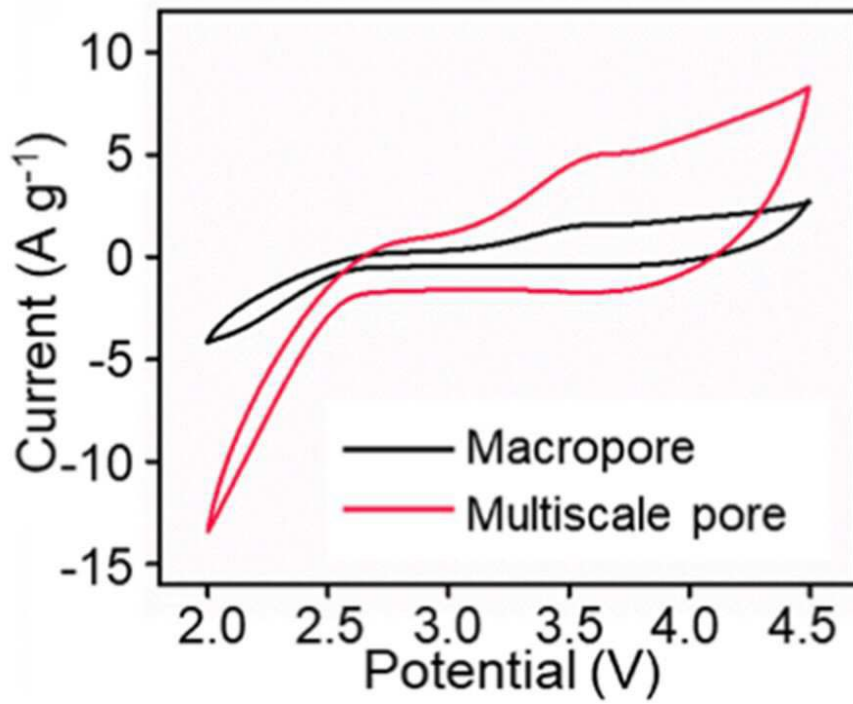
도면25a



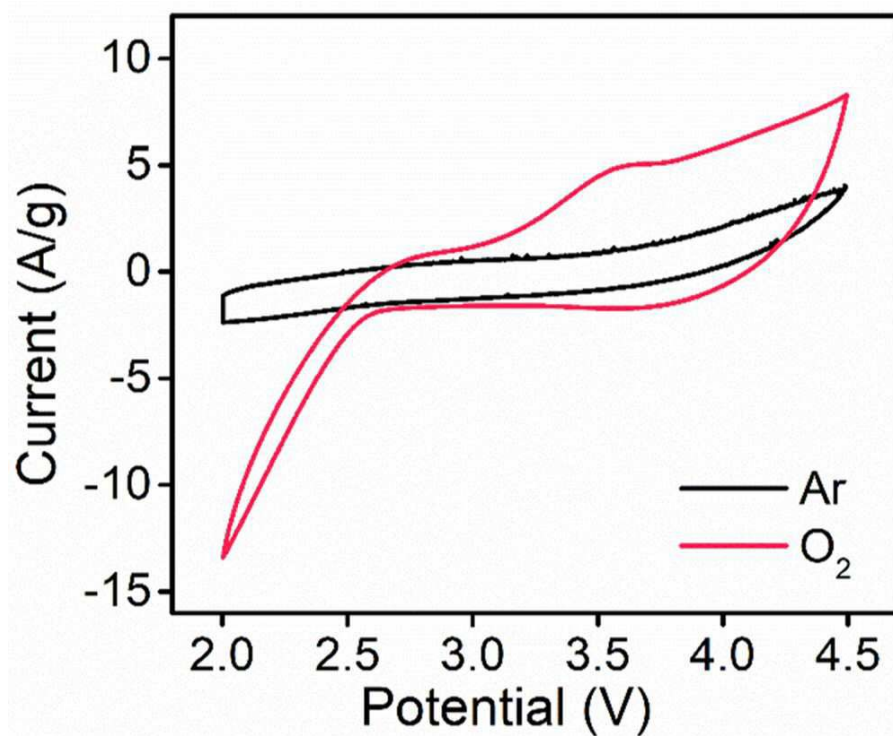
도면25b



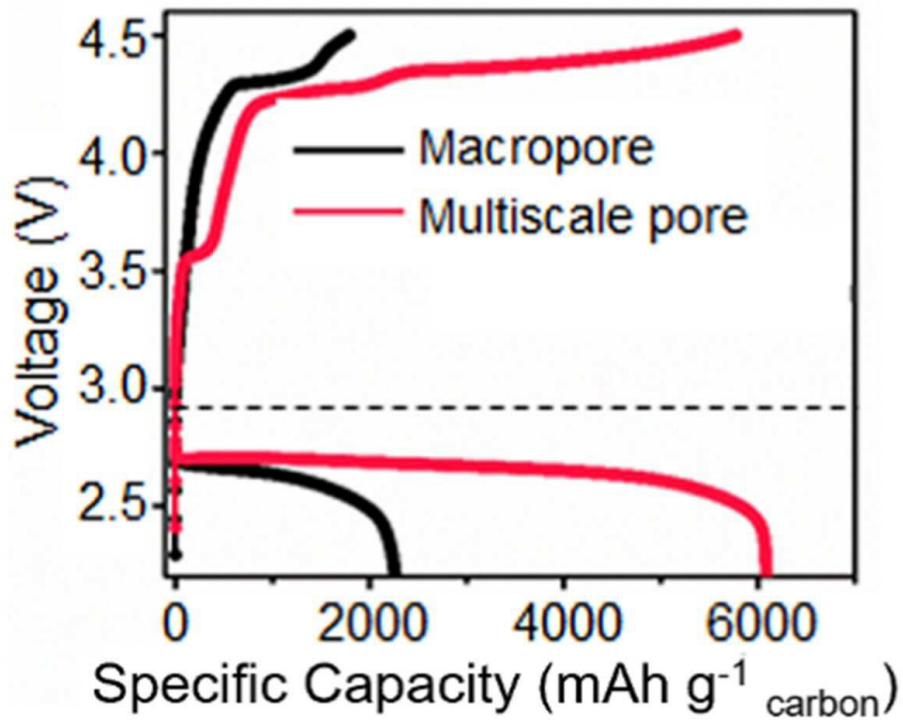
도면26a



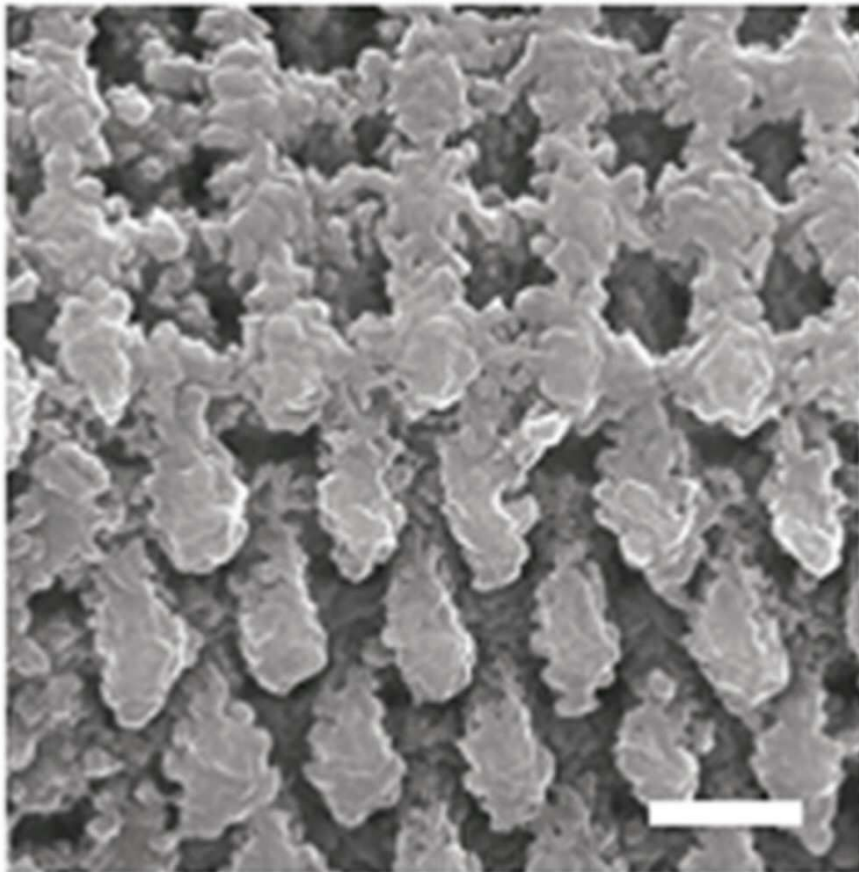
도면26b



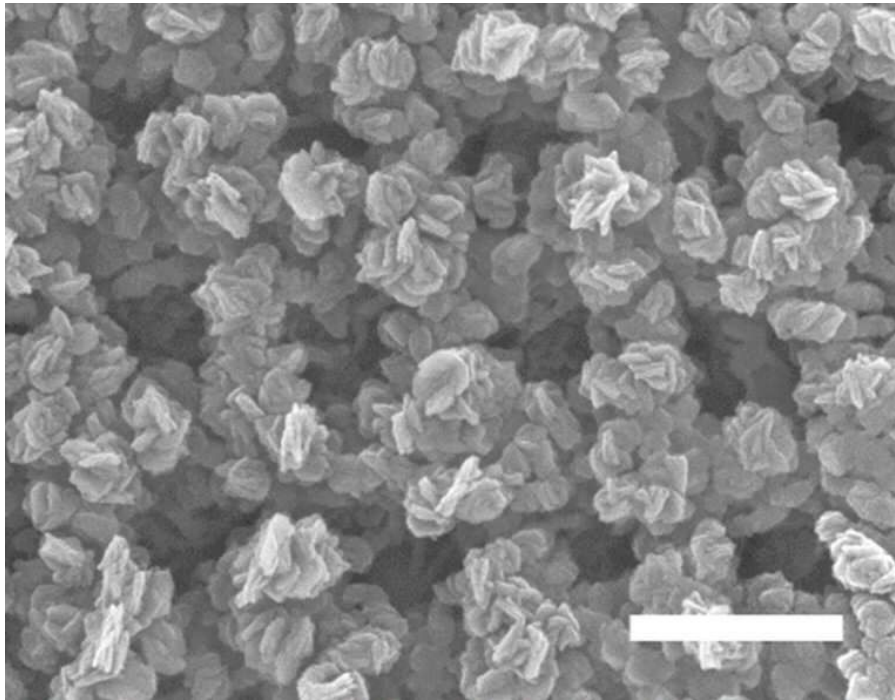
도면27



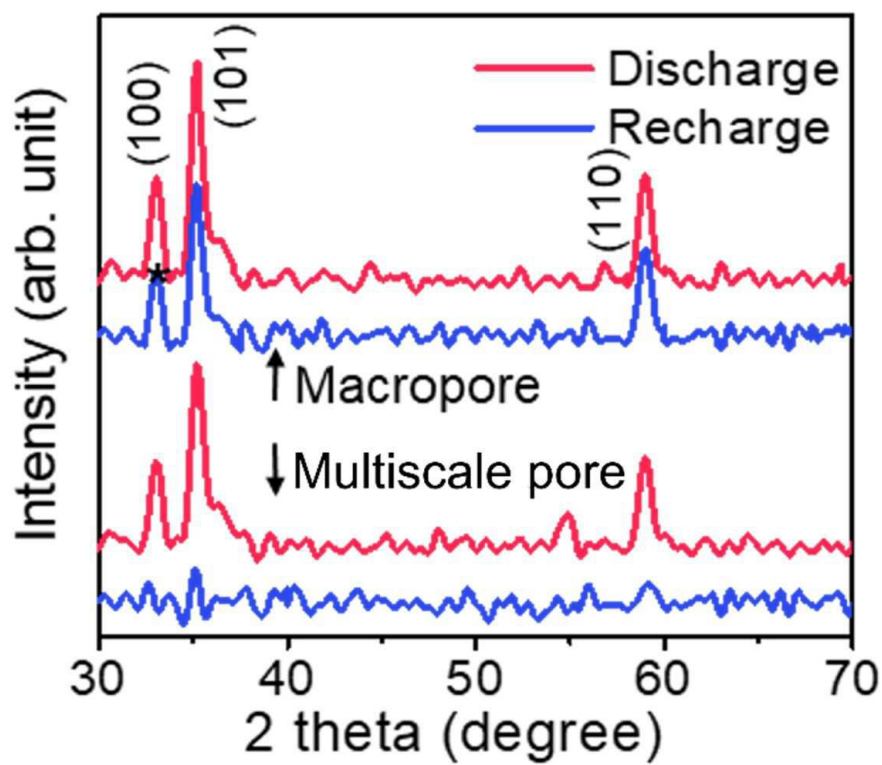
도면28a



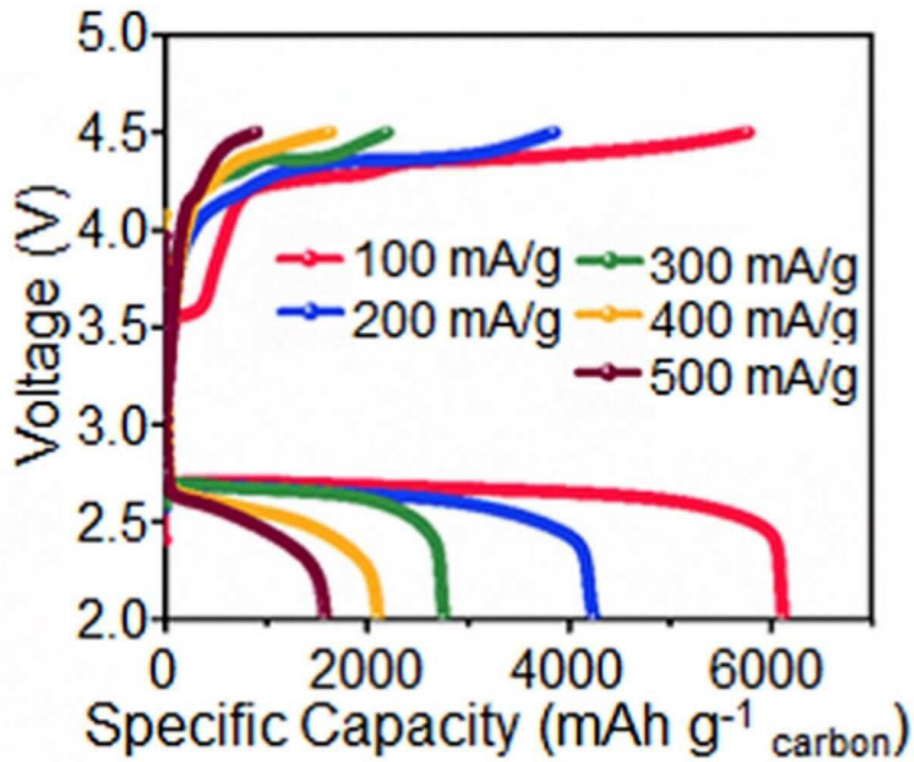
도면28b



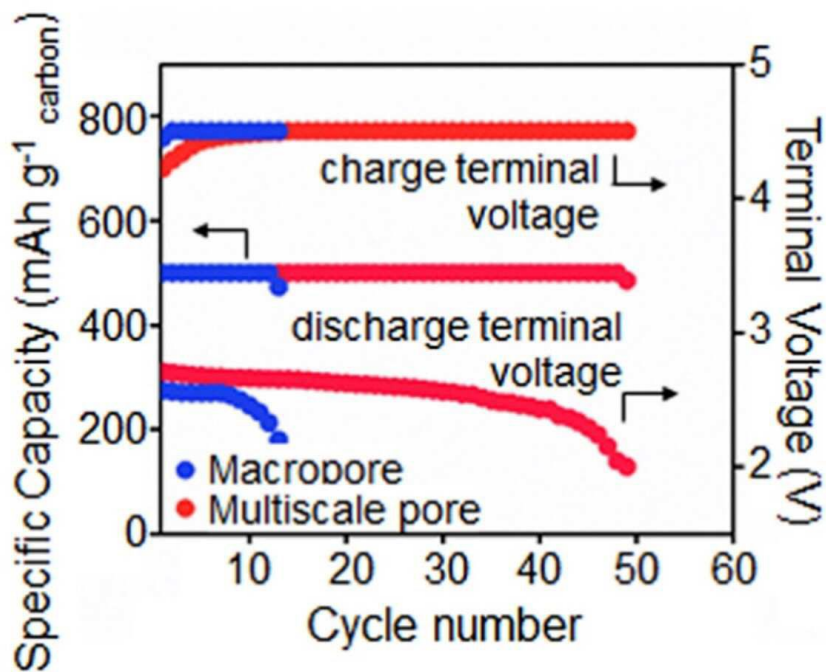
도면29



도면30a



도면30b



도면30c

