



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0013359
(43) 공개일자 2019년02월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 32/05 (2017.01) H01G 11/32 (2013.01)
H01M 4/583 (2010.01)
(52) CPC특허분류
C01B 32/05 (2017.08)
H01G 11/32 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0097851
(22) 출원일자 2017년08월01일
심사청구일자 2017년08월01일

(71) 출원인
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
문준혁
서울특별시 양천구 목동남로2길 60-7, 103동 603호(신정동, 양천중앙하이츠아파트)
강다영
인천광역시 부평구 마장로 121, 311동 705호(산곡동, 현대아파트)
김철호
전라북도 익산시 동천로1길 14-24, 6동 701호(동산동, 삼호아파트)
(74) 대리인
특허법인 피씨알

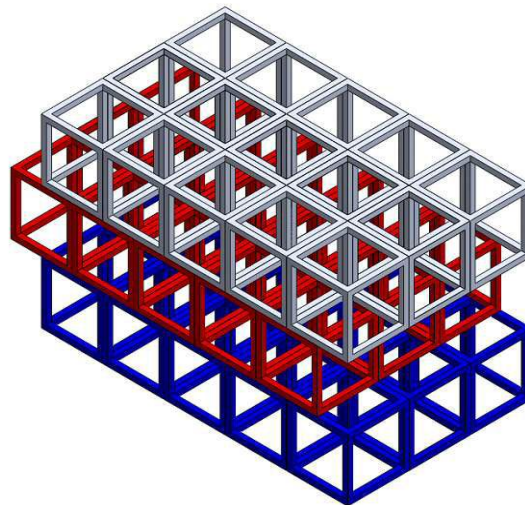
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 3차원 탄소 네트워크 구조체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 전극

(57) 요약

본 명세서는 3차원 탄소 네트워크 구조체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 전극을 제공한다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

H01M 4/583 (2013.01)

C01P 2002/54 (2013.01)

C01P 2004/32 (2013.01)

C01P 2006/40 (2013.01)

Y02E 60/13 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 SRFC-MA1401-08

부처명 삼성전자

연구관리전문기관 삼성전자

연구사업명 연구용역

연구과제명 리소그래피 기반 마이크로-에너지 저장소재/소자 개발

기 여 율 1/1

주관기관 삼성전자

연구기간 2016.07.01 ~ 2017.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

복수의 노드 및 인접하는 노드를 연결하는 섬유로 이루어지고,
상기 노드 및 상기 섬유에 의하여 구획되는 복수의 단위 공간이 3차원적으로 서로 접하여 반복적으로 배열되며,
어느 하나의 노드 중심과 이에 인접한 노드 중심과의 거리는 100 nm 이상 3 μ m 이하이고,
어느 하나의 단위 공간의 부피는 다른 하나의 단위 공간의 부피의 90 % 이상 110 % 이하이며,
상기 노드 및 상기 섬유는 붕소-도핑 탄소 소재를 포함하는 3차원 탄소 네트워크 구조체.

청구항 2

청구항 1에 있어서,
어느 하나의 노드 및 이와 인접한 노드를 연결하는 섬유의 직경은 50 nm 이상 1.5 μ m 이하인 것인 3차원 탄소 네트워크 구조체.

청구항 3

청구항 1에 있어서,
상기 3차원 탄소 네트워크 구조체 내부의 상기 노드는 4개의 분지를 가지고,
상기 3차원 탄소 네트워크 구조체 내부의 상기 단위 공간은 8개의 노드 및 이를 연결하는 섬유로 구획되는 것인 3차원 탄소 네트워크 구조체.

청구항 4

청구항 3에 있어서,
상기 단위 공간의 형상은 구형인 것인 3차원 탄소 네트워크 구조체.

청구항 5

청구항 1에 있어서,
상기 3차원 탄소 네트워크 구조체 내부의 상기 노드는 5개의 분지를 가지고,
상기 3차원 탄소 네트워크 구조체 내부의 상기 단위 공간은 12개의 노드 및 이를 연결하는 섬유로 구획되는 것인 3차원 탄소 네트워크 구조체.

청구항 6

청구항 5에 있어서,
상기 단위 공간의 형상은 육면체인 것인 3차원 탄소 네트워크 구조체.

청구항 7

청구항 1에 있어서,
어느 하나의 단위 공간과 접하는 적어도 하나의 단위 공간의 중심축은 서로 엇갈려 구비되는 것인 3차원 탄소 네트워크 구조체.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 붕소-도핑 탄소 소재의 붕소 함량은 1 at% 이상 10 at% 이하인 것인 3차원 탄소 네트워크 구조체.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 붕소-도핑 탄소 소재는 붕소-도핑 탄화물인 것인 3차원 탄소 네트워크 구조체.

청구항 10

포토리저스트 층을 준비하는 단계;

상기 포토리저스트 층에 복수의 간섭성 평행광을 이용한 3차원 공간섭 패턴을 조사하는 단계;

3차원 공간섭 패턴이 조사된 포토리저스트 층을 현상하여 3차원 고분자 네트워크 구조체를 형성하는 단계; 및

상기 3차원 고분자 네트워크 구조체 및 붕소 전구체를 함께 소결하여, 붕소가 도핑된 3차원 탄소 네트워크 구조체를 형성하는 동시 소결 단계;를 포함하며,

상기 3차원 탄소 네트워크 구조체는 복수의 노드 및 인접하는 노드를 연결하는 섬유로 이루어지고,

상기 노드 및 상기 섬유에 의하여 구획되는 복수의 단위 공간이 3차원적으로 서로 접하여 반복적으로 배열되며,

상기 노드 및 상기 섬유는 붕소-도핑 탄소 소재를 포함하는 3차원 탄소 네트워크 구조체의 제조방법.

청구항 11

청구항 10에 있어서,

상기 동시 소결 단계는, 액상의 붕소 전구체를 상기 3차원 고분자 네트워크 구조체 표면에 코팅한 후, 동시 소결하는 것인 3차원 탄소 네트워크 구조체의 제조방법.

청구항 12

청구항 10에 있어서,

상기 동시 소결 단계는, 기상의 붕소 전구체를 주입하며 상기 3차원 고분자 네트워크 구조체와 동시 소결하는 것인 3차원 탄소 네트워크 구조체의 제조방법.

청구항 13

청구항 10에 있어서,

상기 동시 소결 단계는, 동시 소결을 통하여 고상의 붕소 전구체 또는 액상의 붕소 전구체가 기상의 붕소 전구체로 전환되어 상기 3차원 고분자 네트워크 구조체에 흡착되는 것인 3차원 탄소 네트워크 구조체의 제조방법.

청구항 14

청구항 10에 있어서,

상기 동시 소결 단계에서의 소결 온도는 500 °C 내지 1,500 °C 인 것인 3차원 탄소 네트워크 구조체의 제조방법.

청구항 15

청구항 10에 있어서,

상기 3차원 공간섭 패턴은, 3 이상 5 이하의 간섭성 평행광을 중첩 조사하여 형성되는 것인 3차원 탄소 네트워크 구조체의 제조방법.

청구항 16

청구항 10에 있어서,

상기 3차원 고분자 네트워크 구조체를 형성하는 단계는, 상기 3차원 공간섭 패턴이 조사된 포토리저스트 층을

열처리 및 세척하여 상기 포토레지스트 층을 현상하는 것을 포함하는 3차원 탄소 네트워크 구조체의 제조방법.

청구항 17

청구항 1에 따른 3차원 탄소 네트워크 구조체를 포함하는 전극.

청구항 18

청구항 17에 있어서,

상기 전극은 이차전지용 전극, 연료전지용 전극 또는 슈퍼커패시터용 전극인 것인 전극.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 3차원 탄소 네트워크 구조체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 전극에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 고성능 휴대용 전원에 대한 수요가 증가하고 있다. 이러한 휴대용 전원은 모든 휴대용 정보통신기기, 전자 기기 등에 필수적으로 사용되는 완제품 기기의 핵심 부품이다. 지금까지 가장 많이 개발된 에너지 저장 시스템은 리튬 이차전지와 슈퍼커패시터가 대표적이다. 특히, 이차전지는 단위 무게 당 축적할 수 있는 에너지의 밀도 면에서는 우수한 특성을 나타내지만, 낮은 수명 특성과 출력 특성이 문제점으로 남아있어 개선이 필요하다. 이와 비교하여 슈퍼커패시터는 이차전지 대비 충방전에 걸리는 시간이 매우 짧고, 우수한 출력밀도와 수명 특성을 가지고 있다. 하지만 에너지 밀도 면에서 이차전지보다 낮은 특성을 나타내기 때문에 이를 향상시키기 위한 연구개발이 진행되고 있다.

[0003] 슈퍼커패시터는 유전체 커패시터와 배터리 중간의 에너지 저장 시스템을 나타내며 높은 수명 특성과 안정성을 나타내며 급속 충전 등의 다양한 장점으로 인해 미래 에너지 저장수단으로서 급부상하고 있다. 슈퍼커패시터는 전기이중층커패시터와 유사커패시터 두 종류의 커패시터로 구성되어 있으며, 고용량 특성을 나타내기 위해서는 두 가지 커패시터를 동시에 나타내는 것이 필요하다. 전기이중층커패시터는 뛰어난 안정성을 갖는 탄소 재료를 전극물질로서 이용한다. 특히, 전극의 표면이 갖는 비표면적이 넓을수록 넓은 영역의 전기이중층이 형성되어 에너지 저장 용량이 향상되는데, 이에 따라서 다양한 기공 구조를 갖는 탄소 재료가 사용된다. 또한, 유사커패시터는 전극 물질의 표면에서 일어나는 화학반응에 의한 용량으로 재료가 갖는 작용기와 전해질 간의 반응에 크게 영향을 받는다.

[0004] 특히, 최근에는 초소형 정밀기계 부품 소자 또는 극미세 전기 전자 소자의 개발이 진행되고 있는데, 이러한 정밀 극미세 소자에 에너지를 공급하기 위해서 마이크로 크기의 에너지 공급 장치 개발이 요구된다. 그러나 마이크로 크기의 에너지 공급 장치 개발이 아직 초기 단계에 머무르고 있어, 에너지 밀도 및 출력 밀도를 향상시키는 연구가 진행단계에 있다. 이러한 마이크로 소자용 에너지 공급 장치에 적용되는 전극 소재로는 박막형 탄소 소재가 주로 이용된다.

[0005] 박막형 탄소 소재를 제작하는 방법은 화학기상증착(Chemical Vapor Deposition, CVD) 방법이나 전기증착(Electrodeposition), 또는 식각 공정(Lithography)을 이용한 방법이 주로 이용되었다. 마이크로 소자에 적합하게 적용되기 위해서 박막 내에 기공 구조를 디자인하거나, 수직으로 배열된 (vertically aligned) 탄소나노튜브 구조를 이용하여 비표면적을 넓히려는 시도가 진행중이다.

[0006] 한편, 대한민국 등록특허 제10-1356791호는 박막형 슈퍼커패시터 및 그의 제조 방법에 관한 것으로서, 그래핀 혹은 그래핀 산화물을 이용하여 전극필름을 제조하는 방법, 그래핀 혹은 그래핀 산화물 전극필름을 패터닝 기법을 통해 독립된 두 전극으로 분리하여 이차원 전극을 형성하는 방법, 이차원 전극이 가지는 인플레인(in-plane) 구조, 집전체(current collector)를 전극에 형성하는 방법 및 이차원 전극에 전해질을 공급하여 마이크로미터 규모의 두께를 가지는 슈퍼커패시터를 제조하는 방법에 대해서 개시하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명은 3차원 탄소 네트워크 구조체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 전극을 제공하고자 한다.
- [0008] 다만, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 상기 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 하기의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명의 일 실시상태는, 복수의 노드 및 인접하는 노드를 연결하는 섬유로 이루어지고, 상기 노드 및 상기 섬유에 의하여 구획되는 복수의 단위 공간이 3차원적으로 서로 접하여 반복적으로 배열되며, 어느 하나의 노드 중심과 이에 인접한 노드 중심과의 거리는 100 nm 이상 3 μ m 이하이고, 어느 하나의 단위 공간의 부피는 다른 하나의 단위 공간의 부피의 90 % 이상 110 % 이하이며, 상기 노드 및 상기 섬유는 붕소-도핑 탄소 소재를 포함하는 3차원 탄소 네트워크 구조체를 제공한다.
- [0010] 본 발명의 다른 실시상태는, 포토레지스트 층을 준비하는 단계; 상기 포토레지스트 층에 복수의 간섭성 평행광을 이용한 3차원 공간섭 패턴을 조사하는 단계; 3차원 공간섭 패턴이 조사된 포토레지스트 층을 현상하여 3차원 고분자 네트워크 구조체를 형성하는 단계; 및 상기 3차원 고분자 네트워크 구조체 및 붕소 전구체를 함께 소결하여, 붕소가 도핑된 3차원 탄소 네트워크 구조체를 형성하는 동시 소결 단계;를 포함하며,
- [0011] 상기 3차원 탄소 네트워크 구조체는 복수의 노드 및 인접하는 노드를 연결하는 섬유로 이루어지고, 상기 노드 및 상기 섬유에 의하여 구획되는 복수의 단위 공간이 3차원적으로 서로 접하여 반복적으로 배열되며, 상기 노드 및 상기 섬유는 붕소-도핑 탄소 소재를 포함하는 3차원 탄소 네트워크 구조체의 제조방법을 제공한다.
- [0012] 본 발명의 또 다른 실시상태는, 상기 3차원 탄소 네트워크 구조체를 포함하는 전극을 제공한다.

발명의 효과

- [0013] 본 발명의 일 실시상태에 따른 3차원 탄소 네트워크 구조체는 미세한 단위 공간이 규칙적으로 배열된 구조를 가지므로, 높은 비표면적 및 높은 정전 용량을 구현할 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일 실시상태에 따른 3차원 탄소 네트워크 구조체는 높은 용적 에너지 밀도(VED; volumetric energy density) 및 높은 면적 에너지 밀도(AED; areal energy density)를 동시에 구현할 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일 실시상태에 따른 3차원 탄소 네트워크 구조체는 규칙적인 기공 구조를 가지므로, 초고속 스캔 속도에서도 이상적인 커패시터 동작이 가능한 장점이 있다.
- [0016] 본 발명의 일 실시상태에 따른 제조방법은 간단한 방법으로, 높은 함량으로 붕소가 도핑된 3차원 탄소 네트워크 구조체를 제조할 수 있는 장점이 있다.
- [0017] 본 발명의 일 실시상태에 따른 제조방법은 종래의 화학 증착 등을 이용하여 전극을 제작하는 방법과는 달리, 간단한 공정으로 규칙적인 3차원 탄소 네트워크 구조체를 제조할 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 실시상태에 따른 3차원 탄소 네트워크 구조체는 모놀리식 구조체로서, 종래 적층형 전극에서의 큰 층간 접촉 저항 및 불균일한 층간 간격으로 인한 이온 활성 표면의 감소와 같은 문제점을 극복할 수 있는 장점이 있다.
- [0019] 본 발명의 일 실시상태에 따른 3차원 탄소 네트워크 구조체는 슈퍼커패시터용 전극물질로 적용이 가능하며, 마이크로 전자기계 시스템(MEMS) 등의 초소형 전자기기 분야에 적용되어 기존에 비해 높은 성능을 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1은 본 발명의 일 실시상태에 따른 3차원 탄소 네트워크 구조체의 일면을 나타낸 주사전자현미경 이미지이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시상태에 따른 3차원 탄소 네트워크 구조체의 일면을 나타낸 주사전자현미경 이미지이다.
- 도 3은 도 2의 3차원 탄소 네트워크 구조체의 구조를 모식화한 것이다.
- 도 4는 실시예 1에 따라 제조된 3차원 고분자 네트워크 구조체의 주사 전자 현미경 이미지를 나타낸 것이다.

- 도 5는 실시예 1에 따른 3차원 탄소 네트워크 구조체의 주사 전자 현미경 이미지를 나타낸 것이다.
- 도 6은 실시예 1에 따른 3차원 탄소 네트워크 구조체의 일면을 나타낸 주사전자현미경 이미지이다.
- 도 7은 실시예 1에 따른 3차원 탄소 네트워크 구조체의 깊이에 따른 붕소 도핑의 분포를 SIMS(secondary-ion mass spectrometry)를 사용하여 측정된 결과이다.
- 도 8은 실시예 1 내지 4에 따른 3차원 탄소 네트워크 구조체에 도핑된 붕소의 함량 및 전기 전도도를 나타낸 것이다.
- 도 9는 실시예 1 내지 4 및 비교예 2에 따른 3차원 탄소 네트워크 구조체의 전기 화학적 용량을 나타낸 것이다.
- 도 10은 실시예 1에 따른 3차원 고분자 네트워크 구조체 및 실험예 3에 따른 마이크로 슈퍼커패시터의 제조 과정을 모식화한 것이다.
- 도 11은 실험예 3에 따른 마이크로 슈퍼커패시터 및 이를 확대한 이미지를 나타낸 것이다.
- 도 12는 실험예 3에 따른 인터디지트 구조의 마이크로 슈퍼커패시터 전극을 주사 전자 현미경으로 확대한 이미지이다.
- 도 13은 실험예 3에 따른 마이크로 슈퍼커패시터의 다양한 스캔 속도에서의 정전류 충방전 곡선을 나타낸 것이다.
- 도 14는 실험예 3에 따른 마이크로 슈퍼커패시터의 주사율(scan rate)에 따른 면적 용량을 나타낸 것이다.
- 도 15는 실험예 3에 따른 마이크로 슈퍼커패시터의 사이클에 따른 저장 용량을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.
- [0022] 본 명세서에서 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.
- [0023] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용 오차가 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.
- [0024] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.
- [0026] 이하, 본 명세서에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.
- [0027] 본 발명의 일 실시상태는, 복수의 노드 및 인접하는 노드를 연결하는 섬유로 이루어지고, 상기 노드 및 상기 섬유에 의하여 구획되는 복수의 단위 공간이 3차원적으로 서로 접하여 반복적으로 배열되며, 어느 하나의 노드 중심과 이에 인접한 노드 중심과의 거리는 100 nm 이상 3 μ m 이하이고, 어느 하나의 단위 공간의 부피는 다른 하나의 단위 공간의 부피의 90 % 이상 110 % 이하이며, 상기 노드 및 상기 섬유는 붕소-도핑 탄소 소재를 포함하는 3차원 탄소 네트워크 구조체를 제공한다.
- [0028] 본 발명의 일 실시상태에 따른 상기 3차원 탄소 네트워크 구조체는 모놀리식 3차원 탄소 네트워크 구조체로서, 종래의 적층형 구조체에서 문제되었던 층간 접촉 저항 문제를 최소화 또는 제거할 수 있는 장점이 있다.
- [0029] 본 발명의 일 실시상태에 따른 3차원 탄소 네트워크 구조체는 균일한 단위 공간이 일정하게 배열되어 있으므로, 종래의 다공성 구조체에 비하여 안정적인 전극 성능을 발휘할 수 있는 장점이 있다.
- [0030] 종래와 같이 발포제 또는 전기 방사와 같은 방법으로 다공성 구조체를 제조하는 경우, 규칙적인 기공 형성이 불가능 하므로 위치 별로 상이한 성능이 발현될 수 있으며, 내구성 측면에서도 문제가 있었다. 이에 반하여, 본 발명의 일 실시상태에 따른 상기 3차원 탄소 네트워크 구조체는 기공에 해당하는 단위 공간이 규칙적으로 배열

된 구조로 제어되므로, 상기와 같은 문제점을 제거할 수 있는 장점이 있다.

- [0031] 또한, 최근 활발하게 연구되고 있는 3D 프린팅 방법을 통하는 경우에도, 본 발명의 일 실시상태에 따른 3차원 탄소 네트워크 구조체와 같이 인접한 노드 중심 간의 거리가 $3\ \mu\text{m}$ 이하로 제어하는 것은 불가능하며, 3D 프린팅 방법의 특성상 밀리미터 단위의 규칙적인 구조체를 제조할 수 있을 뿐, 본 발명과 같이 인접한 노드 중심 간의 거리가 $3\ \mu\text{m}$ 이하로 제어된 규칙적인 3차원 구조체를 제조하는 것은 불가능하다.
- [0032] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 노드는 상기 섬유가 2 이상 교차하는 부위를 의미할 수 있다.
- [0033] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 단위 공간은 상기 3차원 탄소 네트워크 구조체 내의 기공 또는 채널을 의미할 수 있다. 구체적으로, 상기 단위 공간은 상기 노드 및 상기 섬유가 상기 노드들을 연결하는 경우 형성되는 가상의 평면으로 둘러싸인 3차원의 폐쇄공간을 의미할 수 있다.
- [0034] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 단위 공간은 인접하는 단위 공간과 서로 접하여 상기 3차원 탄소 네트워크 구조체 내의 채널을 형성할 수 있다. 구체적으로, 인접하는 상기 단위 공간은 3차원적으로 서로 접하게 되며, 상기 단위 공간은 규칙적인 패턴으로 배열될 수 있다.
- [0035] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 3차원 탄소 네트워크 구조체는 상기 노드 간의 거리를 일정하게 제어할 수 있으며, 이를 통하여 상기 단위 공간의 크기를 일정하게 제어할 수 있다.
- [0036] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 어느 하나의 노드 중심과 이에 인접한 노드 중심과의 거리는 $100\ \text{nm}$ 이상 $3\ \mu\text{m}$ 이하일 수 있다. 구체적으로, 어느 하나의 노드 중심과 이에 인접한 노드 중심과의 거리는 $100\ \text{nm}$ 이상 $1\ \mu\text{m}$ 이하, $200\ \text{nm}$ 이상 $800\ \text{nm}$ 이하, $400\ \text{nm}$ 이상 $800\ \text{nm}$ 이하, $500\ \text{nm}$ 이상 $750\ \text{nm}$ 이하, 또는 $600\ \text{nm}$ 이상 $750\ \text{nm}$ 이하일 수 있다.
- [0037] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 어느 하나의 노드 및 이와 인접한 노드를 연결하는 섬유의 직경은 $50\ \text{nm}$ 이상 $1.5\ \mu\text{m}$ 이하일 수 있다. 구체적으로, 상기 섬유의 직경은 $50\ \text{nm}$ 이상 $500\ \text{nm}$ 이하, $100\ \text{nm}$ 이상 $400\ \text{nm}$ 이하, $200\ \text{nm}$ 이상 $400\ \text{nm}$ 이하, $200\ \text{nm}$ 이상 $350\ \text{nm}$ 이하, 또는 $200\ \text{nm}$ 이상 $300\ \text{nm}$ 이하, $200\ \text{nm}$ 이상 $250\ \text{nm}$ 이하일 수 있다.
- [0038] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 섬유의 직경은 2개의 노드의 가운데 지점에서의 직경을 의미할 수 있다.
- [0039] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 어느 하나의 단위 공간의 부피는 다른 하나의 단위 공간의 부피의 90 % 이상 110 % 이하일 수 있다.
- [0040] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 3차원 탄소 네트워크 구조체 내부의 상기 노드는 4개의 분지를 가지고, 상기 3차원 탄소 네트워크 구조체 내부의 상기 단위 공간은 8개의 노드 및 이를 연결하는 섬유로 구획되는 것일 수 있다.
- [0041] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 3차원 탄소 네트워크 구조체의 최외곽 면의 노드의 경우, 내부에 위치하는 노드보다 1개의 분지를 적게 가질 수 있다.
- [0042] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 3차원 탄소 네트워크 구조체 내부의 노드는 4개의 분지를 가지고, 상기 3차원 탄소 네트워크 구조체 내부의 상기 단위 공간은 8개의 노드 및 이를 연결하는 섬유로 구획되며, 상기 단위 공간의 형상은 구형일 수 있다.
- [0043] 상기 구형은 반드시 완전한 구 형상을 의미하는 것이 아니라, 다면체로서 구형에 가깝게 형성되는 경우를 포함할 수 있다.
- [0044] 도 1은 본 발명의 일 실시상태에 따른 3차원 탄소 네트워크 구조체의 일면을 나타낸 주사전자현미경 이미지이다. 도 1에 따르면, 내부의 노드는 4개의 분지를 가지고, 단위 공간은 8개의 노드 및 이를 연결하는 섬유로 구획되며, 단위 공간의 형상은 구형인 것을 알 수 있다.
- [0045] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 3차원 탄소 네트워크 구조체 내부의 상기 노드는 5개의 분지를 가지고, 상기 3차원 탄소 네트워크 구조체 내부의 상기 단위 공간은 12개의 노드 및 이를 연결하는 섬유로 구획되는 것일 수 있다.
- [0046] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 3차원 탄소 네트워크 구조체의 최외곽 면의 노드의 경우, 내부에 위치하는 노드보다 1개의 분지를 적게 가질 수 있다.
- [0047] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 3차원 탄소 네트워크 구조체 내부의 상기 노드는 5개의 분지를 가지고,

상기 3차원 탄소 네트워크 구조체 내부의 상기 단위 공간은 12개의 노드 및 이를 연결하는 섬유로 구획되며, 상기 단위 공간의 형상은 육면체일 수 있다.

[0048] 상기 육면체는 반드시 완전한 육면체 형상을 의미하는 것이 아니라, 육면체에 가깝게 형성되는 경우를 포함할 수 있다.

[0049] 도 2는 본 발명의 일 실시상태에 따른 3차원 탄소 네트워크 구조체의 일면을 나타낸 주사전자현미경 이미지이다. 구체적으로, 도 2는 하기의 실시예 1에 따른 3차원 탄소 네트워크 구조체의 일면을 나타낸 주사전자현미경 이미지이다. 또한, 도 3은 도 2의 3차원 탄소 네트워크 구조체의 구조를 모식화한 것이다. 도 2 및 도 3에 따르면, 내부의 노드는 5개의 분지를 가지고, 내부의 단위 공간은 12개의 노드 및 이를 연결하는 섬유로 구획되며, 단위 공간의 형상은 육면체인 것을 확인할 수 있다.

[0050] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 어느 하나의 단위 공간과 접하는 적어도 하나의 단위 공간의 중심축은 서로 엇갈려 구비되는 것일 수 있다. 구체적으로, 어느 하나의 단위 공간과 접하는 적어도 하나의 단위 공간의 중심축은 서로 일치하지 않는 것일 수 있다.

[0051] 도 1 및 도 2를 참고하면, 어느 하나의 단위 공간과 접하는 다른 단위 공간 중 적어도 하나는 서로 중심축이 일치하지 않고, 서로 엇갈리며 접는 것을 확인할 수 있다. 구체적으로, 어느 하나의 단위 공간과 접하는 다른 단위 공간 중 적어도 하나의 중심축은 상기 어느 하나의 단위 공간의 측면에 위치하는 것일 수 있다. 또한, 상기 3차원 탄소 네트워크 구조체의 단위 공간은 우드파일(woodpile)과 같은 구조로 배열될 수 있다.

[0052] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 3차원 탄소 네트워크 구조체는 붕소-도핑 탄소 소재로 이루어진 골격으로 이루어진 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 3차원 탄소 네트워크 구조체는 붕소-도핑 탄소 소재로 이루어진 복수의 노드 및 이를 연결하는 섬유로 이루어진 것일 수 있다.

[0053] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 붕소-도핑 탄소 소재의 붕소 함량은 1 at% 이상 10 at% 이하일 수 있다. 구체적으로, 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 붕소-도핑 탄소 소재의 붕소 함량은 5 at% 이상 10 at% 이하, 또는 7 at% 이상 8.5 at% 이하일 수 있다.

[0054] 본 발명의 일 실시상태에 따른 3차원 탄소 네트워크 구조체는 이를 구성하는 골격에 붕소를 상기 함량과 같이 도입하여 우수한 전기 전도성을 구현할 수 있으며, 슈도커패시터(pseudocapacitor) 용량을 크게 향상시킬 수 있다. 구체적으로, 상기 붕소-도핑 탄소 소재로 이루어진 3차원 탄소 네트워크 구조체는 긴 양성자 결합 거리로 인하여 슈도커패시터(pseudocapacitor) 용량을 크게 향상시킬 수 있다.

[0055] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 붕소-도핑 탄소 소재는 BC_2O , BCO_2 , BC_3 를 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 붕소 도핑 탄소 소재는 탄소 소재의 골격에 상기 BC_2O , BCO_2 , BC_3 의 형태로 붕소가 도핑된 것일 수 있다.

[0056] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 붕소-도핑 탄소 소재는 붕소-도핑 탄화물일 수 있다.

[0057] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 붕소-도핑 탄소 소재는 포토레지스트 고분자의 탄화물에 붕소가 도핑된 것일 수 있다. 상기 포토레지스트 고분자는 당업계에서 일반적으로 사용하는 고분자 물질을 적용할 수 있다.

[0059] 본 발명의 다른 실시상태는, 상기 3차원 탄소 네트워크 구조체를 제조하는 방법을 제공한다.

[0060] 구체적으로, 본 발명의 다른 실시상태는, 포토레지스트 층을 준비하는 단계; 상기 포토레지스트 층에 복수의 간섭성 평행광을 이용한 3차원 광간섭 패턴을 조사하는 단계; 3차원 광간섭 패턴이 조사된 포토레지스트 층을 현상하여 3차원 고분자 네트워크 구조체를 형성하는 단계; 및 상기 3차원 고분자 네트워크 구조체 및 붕소 전구체를 함께 소결하여, 붕소가 도핑된 3차원 탄소 네트워크 구조체를 형성하는 동시 소결 단계;를 포함하며,

[0061] 상기 3차원 탄소 네트워크 구조체는 복수의 노드 및 인접하는 노드를 연결하는 섬유로 이루어지고, 상기 노드 및 상기 섬유에 의하여 구획되는 복수의 단위 공간이 3차원적으로 서로 접하여 반복적으로 배열되며, 상기 노드 및 상기 섬유는 붕소-도핑 탄소 소재를 포함하는 3차원 탄소 네트워크 구조체의 제조방법을 제공한다.

[0062] 상기 3차원 탄소 네트워크 구조체의 제조방법에서의 3차원 탄소 네트워크 구조체, 노드, 섬유 및 단위 공간 등의 구성은 전술한 바와 동일한 것일 수 있다.

[0063] 본 발명의 일 실시상태에 따른 제조방법은, 3차원 광간섭 패턴을 조사하여 한번의 공정으로 3차원 탄소 네트워크 구조체의 기공 패턴, 즉 단위 공간을 형성할 수 있으므로, 종래 적층형 전극에서의 큰 층간 접촉 저항 및 불

균일한 층간 간격으로 인한 이온 활성 표면의 감소와 같은 문제점을 극복할 수 있는 장점이 있다.

- [0064] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 동시 소결 단계는 상기 3차원 고분자 네트워크 구조체 및 붕소 전구체를 동시에 소결하여, 높은 함량으로 붕소가 도핑된 3차원 탄소 네트워크 구조체를 형성할 수 있다.
- [0065] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 붕소 전구체는 액상, 고상 또는 기상일 수 있다. 구체적으로, 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 붕소 전구체가 액상인 경우, 상기 동시 소결 단계는, 액상의 붕소 전구체를 상기 3차원 고분자 네트워크 구조체 표면에 코팅한 후, 동시 소결하는 것일 수 있다.
- [0066] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 액상의 붕소 전구체를 상기 3차원 고분자 네트워크 구조체 표면에 코팅하는 것은 액상의 붕소 전구체에 상기 3차원 고분자 네트워크 구조체를 함침시키거나, 액상의 붕소 전구체를 상기 3차원 고분자 네트워크 구조체에 분사하는 것일 수 있다.
- [0067] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 붕소 전구체가 기상인 경우, 상기 동시 소결 단계는, 기상의 붕소 전구체를 주입하며 상기 3차원 고분자 네트워크 구조체와 동시 소결하는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 동시 소결 단계는, 챔버에 상기 3차원 고분자 네트워크 구조체를 구비한 후, 기상의 붕소 전구체를 주입하며 소결을 진행하는 것일 수 있다.
- [0068] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 붕소 전구체가 고상 또는 액상인 경우, 상기 동시 소결 단계는, 동시 소결을 통하여 고상의 붕소 전구체 또는 액상의 붕소 전구체가 기상의 붕소 전구체로 전환되어 상기 3차원 고분자 네트워크 구조체에 흡착되는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 동시 소결 단계는, 챔버에 상기 3차원 고분자 네트워크 구조체와 액상 또는 기상의 붕소 전구체를 함께 구비한 후, 소결을 진행하는 것일 수 있다. 이와 같이 소결하는 경우, 챔버 내의 액상 또는 기상의 붕소 전구체는 기체로 전환되어, 상기 3차원 고분자 네트워크 구조체에 흡착되어, 붕소 도핑된 3차원 탄소 네트워크 구조체가 제조될 수 있다.
- [0069] 상기 붕소 전구체는 붕소를 포함하는 화합물일 수 있으며, 구체적으로 B_2O_3 또는 $NaBH_4$ 를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 다양한 붕소 화합물을 이용할 수 있다.
- [0070] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 동시 소결 단계에서의 소결 온도는 500 °C 내지 1,500 °C일 수 있다. 구체적으로, 상기 소결 온도는 600 °C 내지 1,200 °C, 또는 700 °C 내지 1,200 °C일 수 있다.
- [0071] 동시 소결 시의 소결 온도가 500 °C 미만인 경우, 붕소 도핑 함량이 부족하여 3차원 탄소 네트워크 구조체의 성능 향상이 미미할 수 있다. 또한, 동시 소결 시의 소결 온도가 1,500 °C를 초과하는 경우, 3차원 탄소 네트워크 구조체의 성능 향상에 비하여 공정 비용이 지나치게 증가하여 제조 시의 이점이 적어질 수 있다.
- [0072] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 3차원 광간섭 패턴은, 3 이상 5 이하의 간섭성 평행광을 중첩 조사하여 형성되는 것일 수 있다.
- [0073] 상기 3차원 광간섭 패턴이 6 이상의 간섭성 평행광을 중첩 조사하여 형성하는 경우, 3차원 탄소 네트워크 구조체의 성능 향상의 이점은 미미하고, 제조 공정이 복잡해지며, 설비 비용의 증가가 발생하여, 제조 시의 이점이 적어질 수 있다.
- [0074] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 3차원 광간섭 패턴을 조사하는 단계는 4 또는 5개의 간섭성 평행광을 이용하여 형성된 3차원 광간섭 패턴을 포토레지스트 층에 조사하는 것일 수 있다. 이 경우 상기 간섭성 평행광은 하나의 간섭성 평행광을 복수의 광으로 분할하거나, 하나의 간섭성 평행광을 다면체의 프리즘에 조사하는 방법을 적용하여 생성할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 구체적으로, 상기 3차원 광간섭 패턴을 조사하는 단계는 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.
- [0075] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 3차원 광간섭 패턴을 조사하는 단계는 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.
- [0076] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 3차원의 다공성 고분자 패턴의 격자 상수는 상기 조사되는 간섭성 평행광의 입사각에 따라 조절될 수 있다.

- [0077] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 3차원 탄소 네트워크 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 제한되는 것은 아니다. 나아가, 조사되는 간섭광의 조사(exposure) 시간 및 가교(post-exposure baking) 시간 등을 조절하여, 상기 단위 공간의 크기를 조절할 수도 있다.
- [0078] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 포토레지스트 층을 준비하는 단계는 기재 상에 포토레지스트 고분자를 이용하여 포토레지스트 층을 형성하는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 포토레지스트 층을 준비하는 단계는, 다양한 코팅 방법을 통하여 포토레지스트 고분자를 도포하는 것을 포함할 수 있다.
- [0079] 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 제한되는 것은 아니다. 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 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 기재와 상기 포토레지스트 층 사이에 접착층이 추가로 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0080] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 3차원 고분자 네트워크 구조체를 형성하는 단계는, 상기 3차원 공간적 패턴이 조사된 포토레지스트 층을 열처리 및 세척하여 상기 포토레지스트 층을 현상하는 것을 포함할 수 있다.
- [0081] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 열처리는 50 °C 내지 100 °C에서 수행되는 것일 수 있다. 상기 열처리를 통하여, 상기 포토레지스트 층을 안정화시킬 수 있다.
- [0082] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 세척은 현상액을 이용하여 상기 포토레지스트 층의 소정 부위를 제거하는 것을 포함할 수 있다. 상기 포토레지스트 층의 소정 부위는 사용되는 포토레지스트에 따라 노광된 포토레지스트 영역 또는 노광되지 않은 포토레지스트 영역일 수 있다.
- [0084] 본 발명의 또 다른 실시상태는 상기 3차원 탄소 네트워크 구조체를 포함하는 전극을 제공한다.
- [0085] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 전극은 이차전지용 전극, 연료전지용 전극 또는 슈퍼커패시터용 전극일 수 있다.
- [0086] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 전극은 리튬 이온 이차전지용 전극일 수 있다. 상기 리튬 이온 이차전지용 전극은 음극일 수 있다. 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 3차원 탄소 네트워크 구조체는 종래의 리튬 이온 이차전지의 음극 활물질을 대체하는 물질로 적용될 수 있다. 상기 3차원 탄소 네트워크 구조체는 높은 비표면적 및 균일한 내구 구조를 가지고 있으므로, 기존의 이차전지용 전극재에 비하여 월등히 높은 성능을 구현할 수 있다. 나아가, 상기 3차원 탄소 네트워크 구조체는 붕소가 도핑되어 우수한 전기 전도성을 구현할 수 있는 이점도 있다.
- [0087] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 리튬 이온 이차전지용 전극은 상기 3차원 탄소 네트워크 구조체 및 바인더를 포함하는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 리튬 이온 이차전지용 전극은 상기 3차원 탄소 네트워크 구조체, 바인더 및 용매를 포함하는 전극 조성물을 집전체에 도포한 후 건조하여 형성되는 것일 수 있다. 상기 바인더 및 용매는 당업계에서 일반적으로 사용되는 것이면 제한없이 적용될 수 있다.
- [0088] 본 발명의 일 실시상태는, 상기 3차원 탄소 네트워크 구조체를 포함하는 전극을 포함하는 리튬 이온 이차전지를 제공한다. 구체적으로, 상기 리튬 이온 이차전지는 상기 3차원 탄소 네트워크 구조체를 포함하는 전극, 분리막, 전해질 및 반대 전극을 포함할 수 있다. 상기 반대 전극은 양극일 수 있으며, 상기 분리막, 전해질 및 반대 전극은 당업계에서 일반적으로 사용되는 것이면 제한없이 적용될 수 있다.
- [0089] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 전극은 연료전지용 전극일 수 있다. 구체적으로, 상기 전극은 연료전지의 전해질막의 일면 상에 구비되는 전극층일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 연료전지용 전극은 상기 3차원 탄소 네트워크 구조체를 지지체로 하여 전극 촉매가 구비된 것일 수 있다. 또한, 상기 전극은 연료전지의 막 전극 집합체의 어느 하나의 전극을 대체하여 구비될 수 있다.

- [0090] 본 발명의 일 실시상태는, 상기 3차원 탄소 네트워크 구조체를 포함하는 전극을 포함하는 연료전지를 제공한다. 구체적으로, 상기 연료전지는 상기 3차원 탄소 네트워크 구조체를 포함하는 전극을 적어도 하나의 전극에 포함하며, 나머지 구성은 당업계에서 일반적으로 사용되는 것이라면 제한없이 적용될 수 있다.
- [0091] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 전극은 슈퍼커패시터용 전극일 수 있다. 구체적으로, 상기 전극은 마이크로 슈퍼커패시터용 전극일 수 있다. 상기 3차원 탄소 네트워크 구조체는 종래 슈퍼커패시터용 전극으로 사용되는 활성탄 전극에 비하여 월등하게 높은 비표면적 및 균일한 내부 구조를 가지고 있으므로, 슈퍼커패시터의 성능을 크게 향상시킬 수 있다. 나아가, 상기 3차원 탄소 네트워크 구조체는 붕소가 도핑되어 우수한 전기 전도성을 구현할 수 있는 이점도 있다.
- [0092] 본 발명의 일 실시상태는, 상기 3차원 탄소 네트워크 구조체를 포함하는 전극을 포함하는 슈퍼 커패시터를 제공한다. 구체적으로, 상기 슈퍼 커패시터는 상기 3차원 탄소 네트워크 구조체를 포함하는 애노드 및 상기 3차원 탄소 네트워크 구조체를 포함하는 캐소드 사이에 전해질을 구비한 것을 포함할 수 있다. 상기 슈퍼커패시터의 전극을 제외한 나머지 구성은 종래 슈퍼커패시터의 구성을 제한없이 적용할 수 있다.
- [0093] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 슈퍼 커패시터는 빗형으로 패터닝한 상기 3차원 탄소 네트워크 구조체를 포함하는 전극을 서로 교차 구비한 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 슈퍼커패시터는 인터디지트 구조로 전극이 서로 맞물려 있는 구조를 포함할 수 있으며, 이를 통하여 보다 높은 커패시터 용량을 구현할 수 있다.
- [0095] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 기술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 명세서의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.
- [0096] **[실시예 1] - 붕소가 도핑된 3차원 탄소 네트워크 구조체의 제조**
- [0097] 네거티브 타입의 SU-8 포토레지스트 10 wt% 및 광개시제(IGACURE 261) 2 wt%를 γ -부티로락톤(γ -butyrolactone, GBL)에 용해시켜 포토레지스트 용액을 제조하였다. 제조된 포토레지스트 용액은 석영 기재 상에 1,500 rpm의 스핀 코팅 방식으로 도포한 후 95 °C에서 15분간 열처리하여 12 내지 14 μ m 두께의 포토레지스트 층을 형성하였다.
- [0098] 상기 포토레지스트 층이 형성된 기재 상부에 다면체 프리즘을 고정시킨 후, 레이저 빔(532 nm 파장, Nd:YVO₄)을 상기 다면체 프리즘에 통과시켜 형성되는 3차원 광간섭 패턴을 포토레지스트 층에 조사하였다.
- [0099] 그리고, 3차원 광간섭 패턴이 조사된 포토레지스트 층을 65 °C에서 5분 및 95 °C에서 2 분간 열처리하고, PGMEA(Propylene glycol monomethyl ether acetate) 용액으로 포토레지스트 층을 세척하는 방법으로 상기 포토레지스트 층을 현상하여 3차원 고분자 네트워크 구조체를 얻었다.
- [0100] 도 4는 실시예 1에 따라 제조된 3차원 고분자 네트워크 구조체의 주사 전자 현미경 이미지를 나타낸 것이다.
- [0101] 나아가, 상기 3차원 고분자 네트워크 구조체를 3 wt%의 붕산 용액에 침지시킨 후, 이를 4 °C/min의 가열 속도로 불활성 대기에서 1,000 °C 온도로 3시간 동안 소결하여, 3차원 탄소 네트워크 구조체를 제조하였다. 나아가, 잔류 붕소 전구체를 제거하기 위하여 상기 3차원 탄소 네트워크 구조체를 끓는 물로 수분간 세척하였다.
- [0102] 도 5는 실시예 1에 따른 3차원 탄소 네트워크 구조체의 주사 전자 현미경 이미지를 나타낸 것이다.
- [0103] 도 4 및 도 5의 주사 전자 현미경 이미지는 주사 전자 현미경의 특성상 초점과 거리가 먼 곳은 정확하지 않은 이미지를 나타낼 수 있다. 도 4의 경우, 가장 앞쪽의 3차원 고분자 네트워크 구조체의 단면에 초점이 맞추어져 있으며, 뒤로 갈수록 이미지의 왜곡이 발생한 것을 확인할 수 있다. 이는 주사 전자 현미경의 왜곡에 의한 것에 불과하며, 본 발명의 3차원 고분자 네트워크 구조체의 단위 공간의 부피는 일정하게 배열되어 있다.
- [0104] 나아가, 도 2 및 도 6은 실시예 1에 따른 3차원 탄소 네트워크 구조체의 일면을 나타낸 주사전자현미경 이미지이다.
- [0105] 도 4 및 도 6에 따르면, 실시예 1에 따른 3차원 탄소 네트워크 구조체는 소결 과정을 통하여, 3차원 고분자 네트워크 구조체의 체적에서 약 80 % 가량 수축하였으나, 구조체의 골격 패턴은 유지된 것을 확인할 수 있다.
- [0106] 또한, 상기 도 2, 도 5 및 도 6에 따르면, 실시예 1에 따른 3차원 탄소 네트워크 구조체는 약 700 nm 직경의 균

일한 단위 공간의 규칙적으로 배열되어, 균일한 구조를 가지고 있는 것을 확인할 수 있다.

[0107] 도 7은 실시예 1에 따른 3차원 탄소 네트워크 구조체의 깊이에 따른 붕소 도핑의 분포를 SIMS(secondary-ion mass spectrometry)를 사용하여 측정한 결과이다. 도 7에 따르면, 깊이에 따라 탄소(C)와 붕소(B)의 함량이 일정하게 측정되는 것을 확인할 수 있으며, 실시예에 따라 제조된 3차원 탄소 네트워크 구조체는 균일하게 붕소가 도핑된 것을 알 수 있다.

[0108] 나아가, BET를 통하여 측정된 실시예 1에 따른 3차원 탄소 네트워크 구조체의 비표면적은 약 115 m²/g이었다.

[0110] [실시예 2] - 붕소가 도핑된 3차원 탄소 네트워크 구조체의 제조

[0111] 3차원 탄소 네트워크 구조체를 수득을 위한 소결 온도를 700 °C로 조절한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 3차원 탄소 네트워크 구조체를 제조하였다.

[0113] [실시예 2] - 붕소가 도핑된 3차원 탄소 네트워크 구조체의 제조

[0114] 3차원 탄소 네트워크 구조체를 수득을 위한 소결 온도를 800 °C로 조절한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 3차원 탄소 네트워크 구조체를 제조하였다.

[0116] [실시예 3] - 별도의 방법으로 붕소가 도핑된 3차원 탄소 네트워크 구조체의 제조

[0117] 3차원 탄소 네트워크 구조체를 수득을 위한 소결 온도를 900 °C로 조절한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 3차원 탄소 네트워크 구조체를 제조하였다.

[0119] [비교예 1] - 3차원 탄소 네트워크 구조체의 제조

[0120] 실시예 1과 같은 방법으로 3차원 고분자 네트워크 구조체를 제조한 후, 이를 4 °C/min의 가열 속도로 불활성 대기에서 1,000 °C 온도로 3시간 동안 소결하여, 3차원 탄소 네트워크 구조체를 제조하였다. 그리고, 이와 같이 제조된 3차원 탄소 네트워크 구조체를 3 wt%의 붕산 용액에 침지시킨 후, 이를 4 °C/min의 가열 속도로 불활성 대기에서 900 °C 온도로 3시간 동안 소결하여, 3차원 탄소 네트워크 구조체에 붕소를 도핑하였다.

[0121] [비교예 2] - 붕소가 도핑되지 않은 3차원 탄소 네트워크 구조체의 제조

[0122] 붕소를 도핑하지 않기 위하여, 3차원 고분자 네트워크 구조체를 3 wt%의 붕산 용액에 침지시키지 않고, 실시예 1과 동일한 방법으로 3차원 탄소 네트워크 구조체를 제조하였다.

[0124] [실험예 1] - 도핑된 붕소의 함량 측정

[0125] 실시예 1 내지 4에 따른 3차원 탄소 네트워크 구조체에 도핑된 붕소의 함량을 측정하기 위하여, X선 광전자분광법(XPS; X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Thermo Fisher Scientific, ESCALAB 250 XPS System)을 이용하였다. 나아가, 전기 전도도 측정은 4 점 원통형 프로브 핸드(AIT, CMT-SR2000N)로 구성된 4-프로브 시스템을 사용하여 측정하였다.

[0126] 도 8은 실시예 1 내지 4에 따른 3차원 탄소 네트워크 구조체에 도핑된 붕소의 함량 및 전기 전도도를 나타낸 것이다. 구체적으로, 도 8에 따르면, 소결 온도가 증가함에 따라 도핑된 붕소의 함량이 증가하는 것을 알 수 있으며, 실시예 1(1,000 °C)의 경우 8.19 at%로 가장 높은 함량을 나타내었다. 나아가, 소결 온도가 증가함에 따라 BC₃의 함량이 증가하는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 전기 전도도의 상승에 큰 역할을 하는 것으로 판단된다.

[0127] 나아가, 비교예 1과 같이 제조된 3차원 탄소 네트워크 구조체의 경우에는, 도핑된 붕소의 함량은 1.33 at%에 불과하였으며, 전기 전도도는 1.1 S/cm 내지 1.3 S/cm에 불과하였다.

[0128] 참고로, 비교예 2와 같이 제조된 3차원 탄소 네트워크 구조체의 전기 전도도는 1.08 S/cm에 불과 하였다.

[0130] [실험예 2] - 전기 화학적 용량 측정

[0131] 실시예 1 내지 4, 및 비교예 2에 따른 3차원 탄소 네트워크 구조체의 전기 화학적 용량을 측정하기 위하여 3전극 셀에서의 순환 전압 전류법(cyclic voltammetry) 및 정전류충방전법을 이용하여 측정하였다. 구체적으로, 상기 3 전극 셀은 작동 전극으로서 3차원 탄소 네트워크 구조체, 기준 전극으로서 Ag/AgCl, 그리고 상대 전극으로서 Pt로 사용하였으며, 1.0 M H₂SO₄(Sigma-Aldrich) 용액을 전해질 용액으로 사용하고, 0 V 내지 1 V의 포텐셜 범위 및 100 mV/s의 주사율(scan rate)로 VersaSTAT 3(AMETEK)을 사용하여 순환 전압 전류법 및 정전류 충방전을 측정하였다.

[0132] 도 9는 실시예 1 내지 4 및 비교예 2에 따른 3차원 탄소 네트워크 구조체의 전기 화학적 용량을 나타낸 것이다. 구체적으로, 도 9에 따르면, 비교예 2(un-doped)에 비하여 실시예 1(1,000 °C), 실시예 2(700 °C), 실시예 3(800 °C) 및 실시예 4(900 °C)가 월등히 높은 전류 밀도를 나타내는 것을 알 수 있다. 나아가, 실시예 1 내지 4에 있어서, 소결 온도가 증가할수록 더 넓은 영역의 커브를 나타내는데, 이는 정전용량이 증가했다는 것을 의미하므로, 슈퍼커패시터용 전극물질로 더 높은 비용량을 가질 수 있음을 의미한다.

[0134] [실험예 3] - 마이크로 슈퍼커패시터의 제조

[0135] 인터디지트 형상의 마스크를 이용하여 실시예 1에 따라 제조된 3차원 탄소 네트워크 구조체 상에 100 nm 두께로 금(Au)을 증착하였다. 나아가, 상기 금이 증착된 상기 3차원 탄소 네트워크 구조체를 반응성 이온 에칭(RIE; reactive ion etching)을 이용하여 인터디지트 형상의 전극을 제조하였다.

[0136] 나아가, PVA/H₃PO₄ 겔 전해질 및 [BMIM][NTf₂](1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide) 이온성 액체와 평균 입경 7 nm의 건식 실리카 나노파우더를 혼합하여 수득된 이오노겔(ionogel) 전해질을 혼합한 후 상기 인터디지트 전극 간에 주입한 후 건조시켜 고상의 마이크로 슈퍼커패시터를 제조하였다.

[0137] 상기 마이크로 슈퍼 커패시터의 전극의 손가락 형태로 돌출된 부분의 폭은 200 μm이고, 길이는 3.2 mm이었으며, 전극 간의 이격 거리는 100 μm이었다. 나아가, 상기 마이크로 슈퍼커패시터의 유효 면적은 0.077 cm²였다.

[0138] 도 10은 실시예 1에 따른 3차원 고분자 네트워크 구조체 및 실험예 3에 따른 마이크로 슈퍼커패시터의 제조 과정을 모식화한 것이다. 구체적으로, 도 10의 (a)는 3차원 광간섭 패턴을 조사하여 3차원 고분자 네트워크 구조체를 형성한 것을 나타낸 것이고, (b)는 붕소-도핑 전구체로 코팅된 3차원 고분자 네트워크 구조체를 소결하여 붕소-도핑된 3차원 탄소 네트워크 구조체를 제조하는 것을 나타낸 것이며, (c)는 인터디지트 구조로 금이 증착된 3차원 탄소 네트워크 구조체를 에칭하여 인터디지트 형상의 전극을 제조하는 것을 나타낸 것이고, (d)는 상기 인터디지트 형상의 전극 간에 전해질을 주입하고, 이를 구동시키는 것을 나타낸 것이다.

[0139] 도 11은 실험예 3에 따른 마이크로 슈퍼커패시터 및 이를 확대한 이미지를 나타낸 것이다. 나아가, 도 12는 실험예 3에 따른 인터디지트 구조의 마이크로 슈퍼커패시터 전극을 주사 전자 현미경으로 확대한 이미지이다. 구체적으로, 도 12에 따르면, 전극 영역인 (A) 및 (C) 영역은 실시예에 따라 제조된 3차원 탄소 네트워크 구조체로 이루어진 것을 확인할 수 있으며, (A)와 (C) 영역 사이에 전해질 영역(B)가 존재하는 것을 확인할 수 있다.

[0140] 도 13은 실험예 3에 따른 마이크로 슈퍼커패시터의 다양한 스캔 속도에서의 정전류 충방전 곡선을 나타낸 것이다. 도 13에 따르면, 실험예 3에 따른 마이크로 슈퍼커패시터의 정전류 충방전 곡선은 대칭되는 삼각형의 형상을 나타내며, 약 0.01 V의 전압 강하를 가지는 것을 알 수 있다. 이는 인터디지트 구조로 구비된 3차원 탄소 네트워크 구조체로 형성된 전극을 통하여 매우 빠른 전하 이동이 일어나고 있는 것을 의미한다.

[0141] 도 14는 실험예 3에 따른 마이크로 슈퍼커패시터의 주사율(scan rate)에 따른 면적 용량을 나타낸 것이다. 도 14에 따르면, 실험예 3에 따른 마이크로 슈퍼커패시터는 주사율이 100 mV/s 에서 1,000 mV/s로 증가함에도, 81 %의 저장 용량(capacitance retention)을 나타내어 굉장히 우수한 성능을 발휘하는 것을 확인할 수 있다.

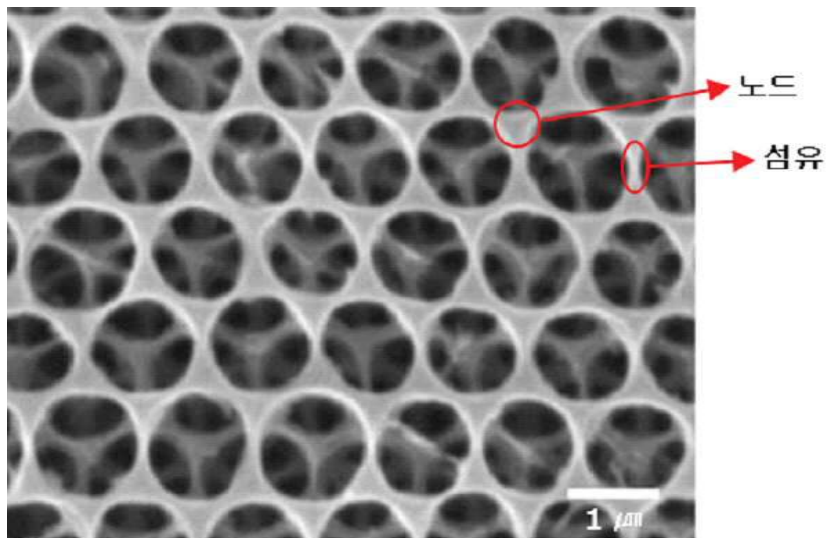
[0142] 참고로, 종래의 그래핀 산화물을 이용한 슈퍼커패시터의 경우, 저장 용량이 63 %, 도핑된 그래핀을 이용한 슈퍼커패시터의 경우에도 60 % 내외의 저장 용량을 구현할 뿐이었다.

[0143] 도 15는 실험예 3에 따른 마이크로 슈퍼커패시터의 사이클에 따른 저장 용량을 나타낸 것이다. 도 15에 따르면, 30,000회의 사이클 후에도 약 98 %의 저장 용량을 나타내며, 매우 안정된 사이클 성능을 구현하는 것을 알 수

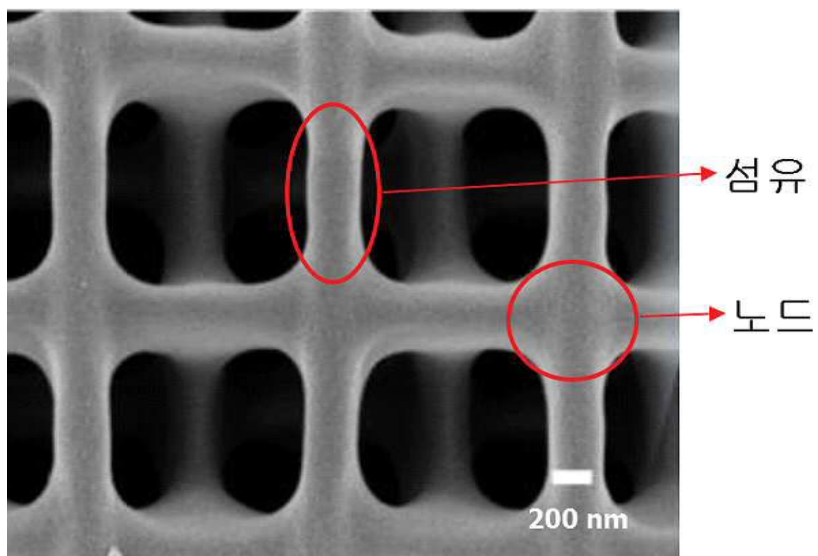
있다.

도면

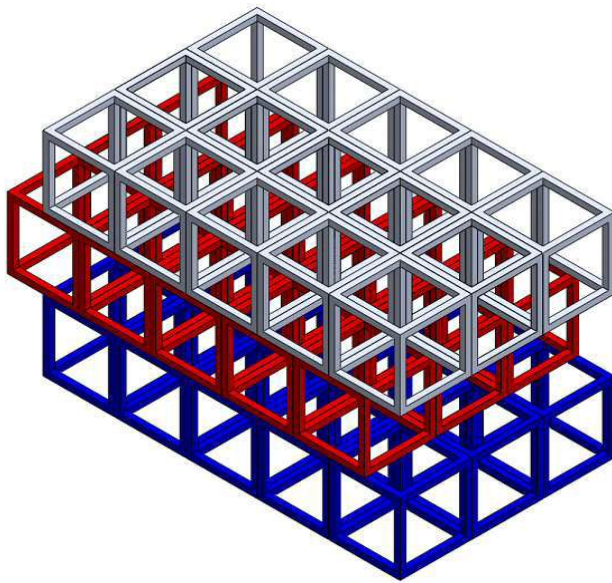
도면1



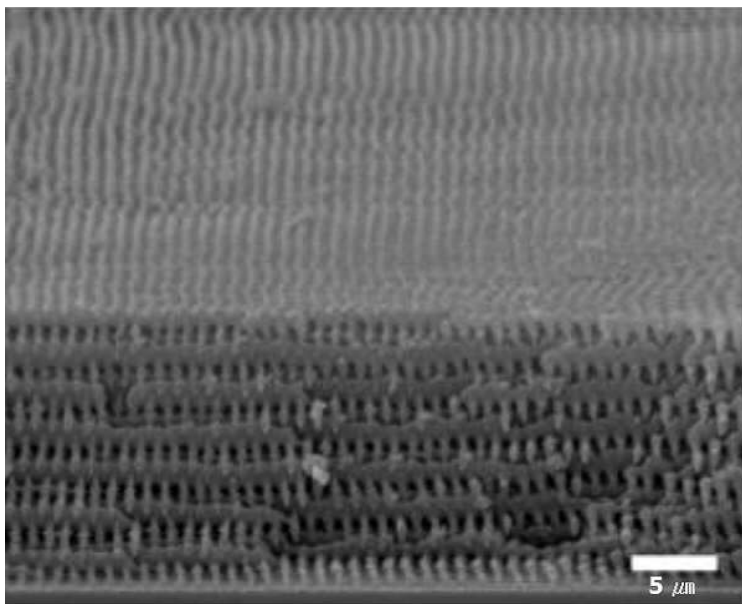
도면2



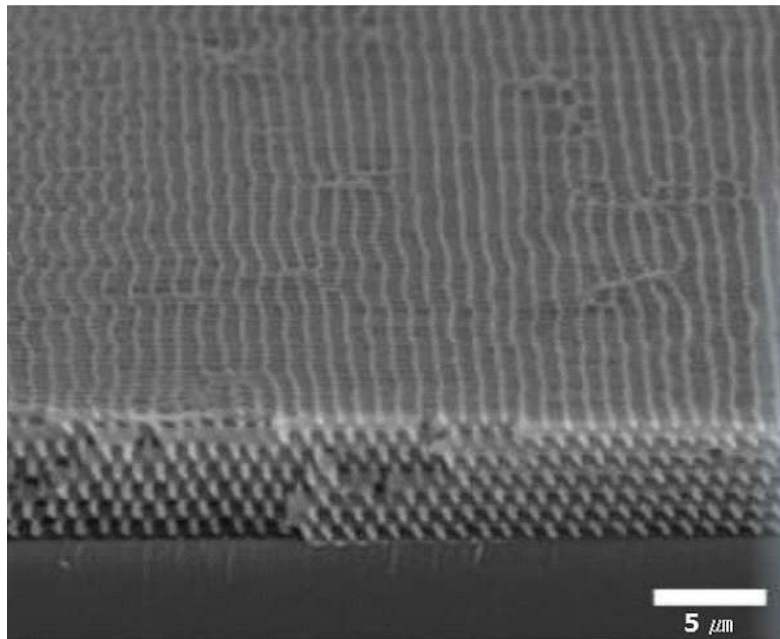
도면3



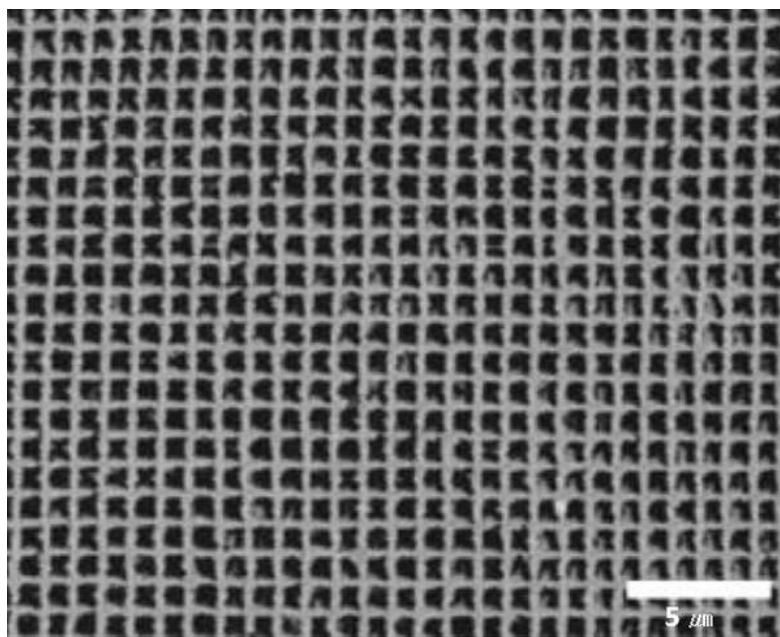
도면4



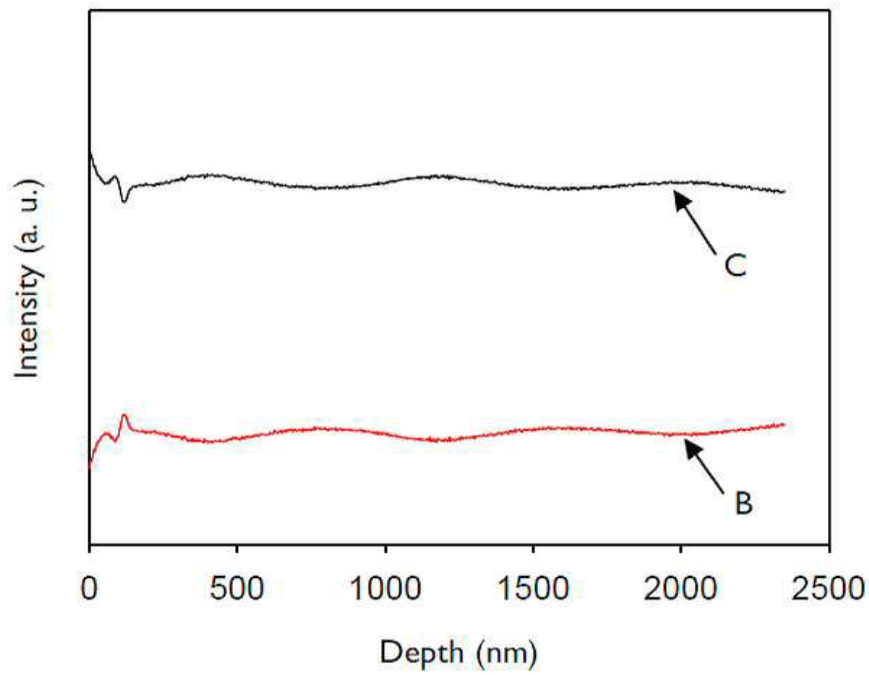
도면5



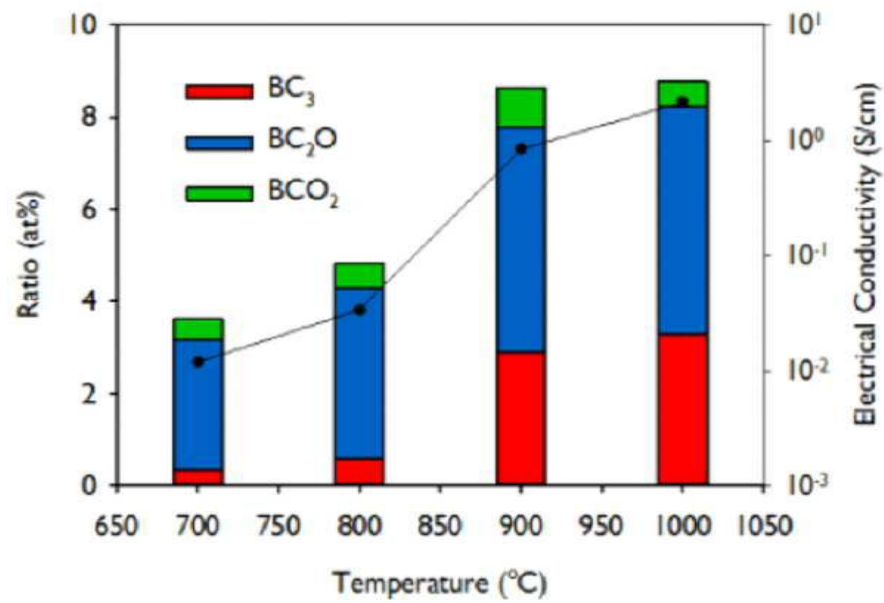
도면6



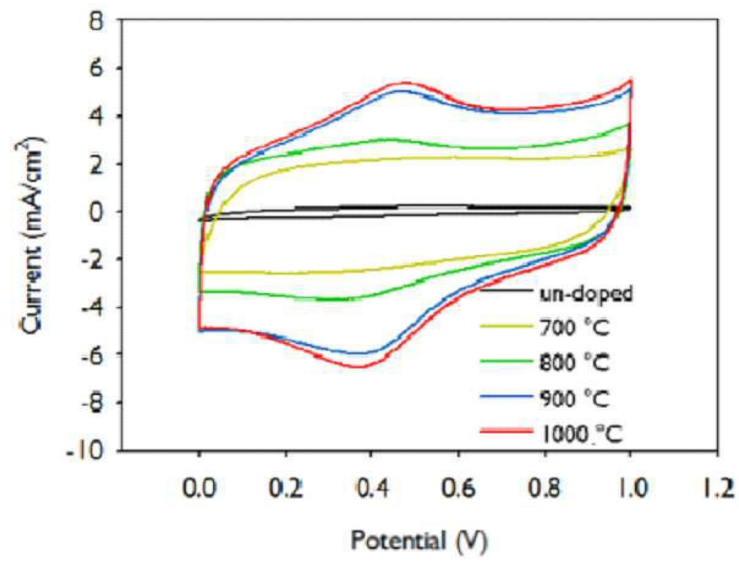
도면7



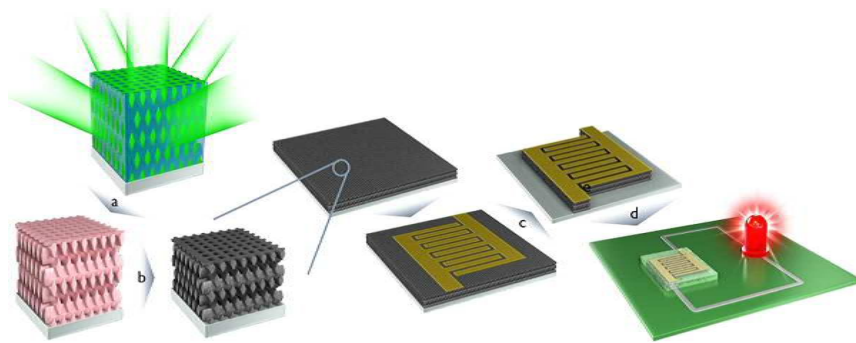
도면8



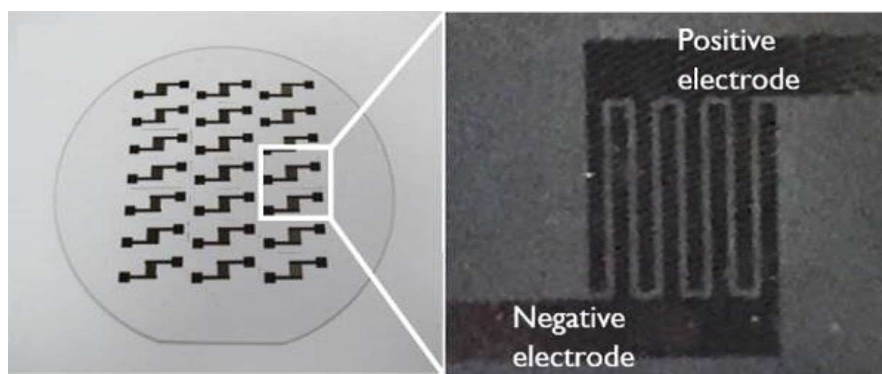
도면9



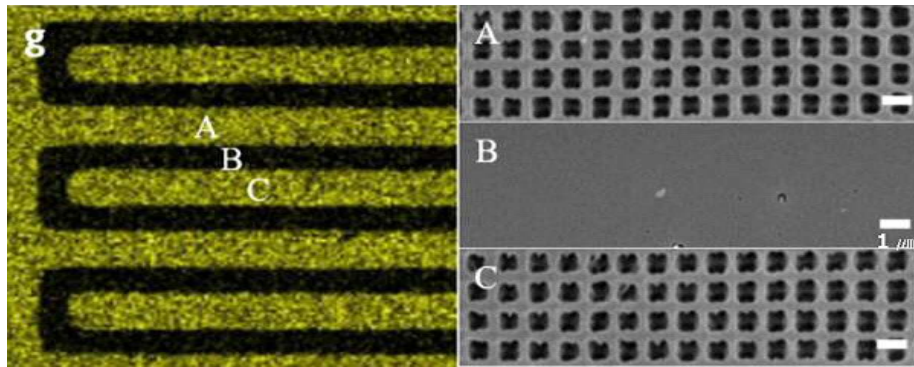
도면10



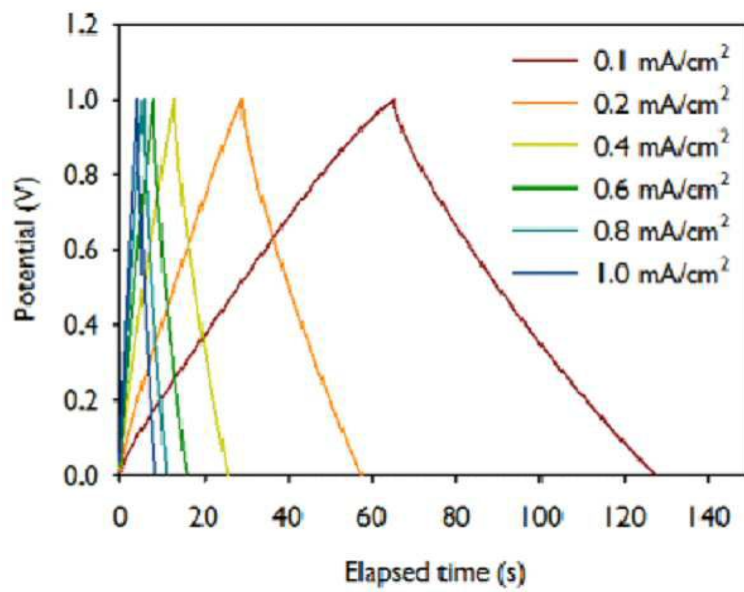
도면11



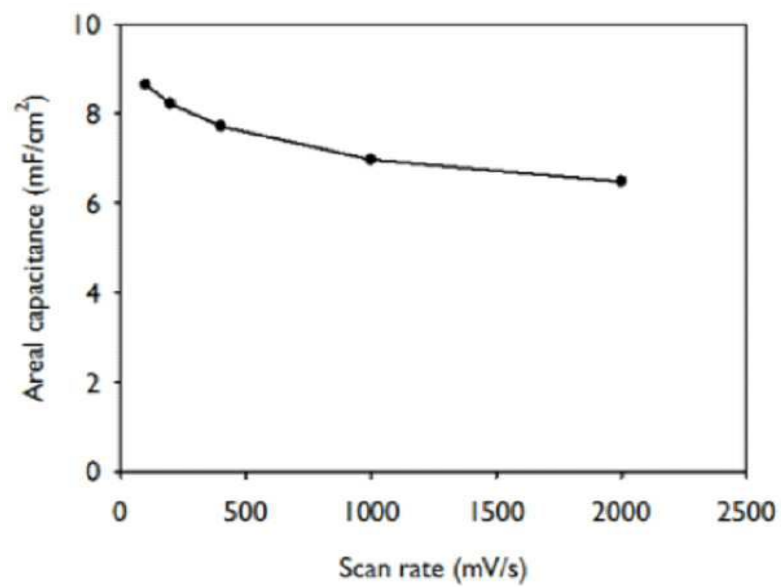
도면12



도면13



도면14



도면15

