



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년10월11일
(11) 등록번호 10-2715356
(24) 등록일자 2024년10월04일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01G 11/26 (2013.01) H01G 11/30 (2013.01)
H01G 11/84 (2013.01)
- (52) CPC특허분류
H01G 11/26 (2023.08)
H01G 11/30 (2023.08)
- (21) 출원번호 10-2023-0015659
- (22) 출원일자 2023년02월06일
심사청구일자 2023년02월06일
- (65) 공개번호 10-2024-0123116
- (43) 공개일자 2024년08월13일
- (56) 선행기술조사문헌

- (73) 특허권자
서울대학교산학협력단
서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동)
- (72) 발명자
박은수
서울특별시 관악구 관악로 1 서울대학교
카담 스네할
서울특별시 관악구 관악로 1 서울대학교
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
강문호

인용발명 1: Joshua Gild et al., "A high-entropy silicide: (Mo_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}Ti_{0.2}W_{0.2})Si₂", Journal of Materiomics, Volume 5, Issue 3, September 2019, Pages 337-343. 1부.*

인용발명 2: Da Liu et al., "A novel of MSi₂ high-entropy silicide: Be expected to improve mechanical properties of MoSi₂", Materials Letters, Volume 268, 1 June 2020, 127629. 1부.*

인용발명 3: Guoming Yi et al., "Development and oxidation behavior of high entropy silicide (NbMoTaWV)Si₂ coatings on NbMoTaWV alloy", Journal of Alloys and Compounds, Volume 916, 25 September 2022, 165384. 1부.*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 24 항

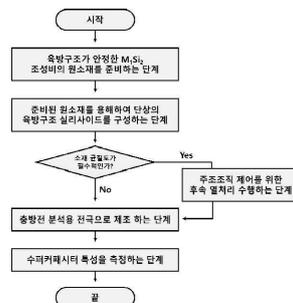
심사관 : 김기완

(54) 발명의 명칭 **육방구조를 가지는 복잡 과고용 실리사이드 및 그 제조 방법**

(57) 요약

본 발명에서는 육방구조를 가지는 복잡 과고용 실리사이드 및 이를 제조하는 방법을 제공한다. 이와 같은 복잡 과고용 실리사이드는 슈퍼커패시터 특성에 최적화된 육방구조를 가지기 때문에, 우수한 충방전 특성을 보이는 것은 물론, 기존의 상용 실리사이드 소재와 비교하여 높은 상안정성을 가지기 때문에, 잦은 충방전에도 그 안정성 (뒷면에 계속)

대표도 - 도1



을 유지하는 장점이 있다. 이러한 육방구조의 복잡조성 실리사이드의 개발은 기존에 구조용 금속 소재에만 편중되었던 복잡 과고용 조성 소재의 폭넓은 응용을 위한 새로운 기능성 소재 설계 방향을 제시할 수 있었다는 점에서 큰 의의가 있다.

(52) CPC특허분류
H01G 11/84 (2023.08)

김재권
서울특별시 관악구 관악로 1 서울대학교

(72) 발명자
윤국노
서울특별시 관악구 관악로 1 서울대학교

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711159030
과제번호	2019M3D1A1079215
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래소재디스커버리지원
연구과제명	지능형 자가변환 기반 자가치유 센테니얼 합금 합성기술 개발
기여율	1/1
과제수행기관명	서울대학교
연구기간	2019.07.15 ~ 2025.06.30

명세서

청구범위

청구항 1

아래 [화학식]으로 표현되는 실리사이드 소재로써,



[화학식]

A는 Si 과 1:2 로 합금화되어 합치 용융점 거동을 하는 육방 구조 실리사이드를 형성하는 원소인 Cr, V, Nb, Mo 및 Ta에서 선택된 1종 이상의 원소,

B는 Si 과 1:2 로 합금화되어 육방 구조 이외의 안정한 구조를 가지는 실리사이드를 형성하는 원소인 Ti, Fe, Co, Ni, Zr, Hf 및 W에서 선택된 1종 이상의 원소일 때,

각각 A 및 B 의 구성 원소비를 의미하는 a 및 b 의 합량이 모두 0 이상이고,

a + b = 1 이며,

합금화 중 피할 수 없는 불순물을 소량 포함하는 것이되,

상기 원소비로 구성된 실리사이드의 높은 상안정성을 확보하기 위하여, 하기 [수학식]을 통해 계산된 육방구조를 가지기 위해 필요한 깃스 자유에너지 값이 상온에서도 음의 값을 가지는 것을 특징으로 하는 육방구조를 가지는 복잡 과고용 실리사이드.

$$\Delta G = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{config}$$

[수학식]

단, [수학식]에서의 ΔH 는 혼합엔탈피 값으로, 새로운 원소 투입에 의한, 상형성 에너지(Formation energy) 값이고, T는 절대 온도, 그리고 ΔS 는 새로운 원소 투입에 따른 구성엔트로피(Configurational entropy)의 변화 값이다.

청구항 2

삭제

청구항 3

청구항 1에 있어서,

A가 Cr, V, Nb, Mo 및 Ta 에서 선택된 2종 이상인 것을 특징으로 하는 육방 구조 복잡 과고용 실리사이드.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

A가 Cr, V 및 Nb인 것을 특징으로 하는 육방 구조 복잡 과고용 실리사이드.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

A가 Cr, V 및 Mo인 것을 특징으로 하는 육방 구조 복잡 과고용 실리사이드.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

A가 Cr, V 및 Ta인 것을 특징으로 하는 육방 구조 복잡 과고용 실리사이드

청구항 7

청구항 1에 있어서,

A가 V, Nb 및 Mo인 것을 특징으로 하는 육방 구조 복잡 과고용 실리사이드.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

A가 V, Nb 및 Ta인 것을 특징으로 하는 육방 구조 복잡 과고용 실리사이드.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

A가 Nb, Mo 및 Ta인 것을 특징으로 하는 육방 구조 복잡 과고용 실리사이드.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

A가 Cr, V, Nb 및 Mo인 것을 특징으로 하는 육방 구조 복잡 과고용 실리사이드.

청구항 11

청구항 1에 있어서,

A가 Cr, V, Nb 및 Ta인 것을 특징으로 하는 육방 구조 복잡 과고용 실리사이드.

청구항 12

청구항 1에 있어서,

A가 V, Nb, Mo 및 Ta인 것을 특징으로 하는 육방 구조 복잡 과고용 실리사이드.

청구항 13

청구항 1에 있어서,

A가 Cr, V, Nb, Mo 및 Ta인 것을 특징으로 하는 육방 구조 복잡 과고용 실리사이드.

청구항 14

청구항 1에 있어서,

A 및 B에서 선택된 5종 이상의 원소로 구성되어 구성엔트로피가 극대화된 육방구조를 가지는 복잡 과고용 실리사이드.

청구항 15

청구항 14에 있어서,

A 및 B에서 선택된 5종이 Cr, V, Nb, Mo 및 Ti 원소로 구성되어 구성엔트로피가 극대화된 육방구조를 가지는 복잡 과고용 실리사이드.

청구항 16

청구항 1에 있어서,

청구항 2의 [수학식]을 통해 계산된 육방구조를 가지기 위해 필요한 깃스 자유에너지 값이 상온에서 음의 값을 가지지 않는 경우, 음의 값을 가지는 온도 이상에서 열처리하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 육방구조를 가지는 복잡 과고용 실리사이드의 제조 방법.

청구항 17

청구항 1에 있어서,

제조된 실리사이드의 균질한 특성 확보를 위하여, 제조된 실리사이드 (절대온도 대비) 용점의 70% 이상 용점 미만의 온도에서 1시간 이상 100 시간 이하 균질화 후속 열처리를 수행한 것을 특징으로 하는 육방구조를 가지는 복잡 과고용 실리사이드.

청구항 18

청구항 1에 있어서,

제조된 실리사이드 소재를 분말 형태로 분쇄하여 제조된 것을 특징으로 하는 육방구조를 가지는 복잡 과고용 실리사이드 전극 물질.

청구항 19

청구항 18에 있어서,

제조된 전극 물질의 특성 균질도를 위하여 100 μ m 이하의 입도 크기를 가지는 분말만을 활용하여 제조된 것을 특징으로 하는 육방구조를 가지는 복잡 과고용 실리사이드 전극 물질.

청구항 20

청구항 18에 있어서,

제조된 전극 물질의 면적 커패시터 특성이 0.1 F/cm² 이상의 우수한 값을 가지는 것을 특징으로 하는 육방구조를 가지는 복잡 과고용 실리사이드 전극 물질.

청구항 21

청구항 18에 있어서,

제조된 전극 물질이 2000회 이상의 충방전에도 특성을 유지하는 것을 특징으로 하는 육방구조를 가지는 복잡 과고용 실리사이드 전극 물질.

청구항 22

제1항, 제3항 내지 제14항 중 어느 한 항의 육방구조를 가지는 복잡 과고용 실리사이드를 포함하는 전극.

청구항 23

육방구조를 가지는 복잡 과고용 실리사이드를 구성하는 단계가,

청구항 1의 [화학식]을 따르는 고순도의 모원소를 준비하는 단계;

청구항 1의 [수학식]을 통해 계산된 육방구조를 가지기 위해 필요한 깃스 자유에너지 값이 상온에서도 음의 값을 가지는 조성인지 확인하는 단계;

과고용 단상의 실리사이드를 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는

육방구조를 가지는 복잡 과고용 실리사이드의 제조 방법.

청구항 24

삭제

청구항 25

청구항 23에 있어서,

청구항 1의 [화학식]을 따르는 고순도의 모원소를 준비하는 단계에서

청구항 1의 [수학식]을 통해 계산된 육방구조를 가지기 위해 필요한 깃스 자유에너지 값이 상온에서 음의 값을 가지지 않는 경우, 음의 값을 가지는 온도 이상에서 열처리하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 육방구조를 가지는 복잡 과고용 실리사이드의 제조 방법.

청구항 26

청구항 23에 있어서,

과고용 단상의 실리사이드를 제조하는 단계에서 균질한 특성 확보를 위하여, 제조된 실리사이드 (절대온도 대비) 용점의 70% 이상 용점 미만의 온도에서 1시간 이상 100시간 이하 균질화 후속 열처리를 수행한 것을 특징으로 하는 육방구조를 가지는 복잡 과고용 실리사이드의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 육방구조(Hexagonal structure)를 가지는 복잡 과고용 실리사이드 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 특히 본 기술을 통해 제조된 육방구조의 실리사이드는 금속 원소(이후 M으로 명명)와 Si이 1:2의 원소비를 가지는 것으로써, 다종의 M이 육방구조 부격자(Sublattice)에 복잡 과고용 된 단상의 실리사이드를 구성하는 것을 특징으로 한다. 특히 본 발명의 육방구조 복잡 과고용 실리사이드(Complex concentrated silicide)는 커다란 상안정성 기반 높은 수퍼커패시터(초고성능 축전지) 특성은 물론, 우수한 반복 충방전 성능을 가지는 것일 수 있다.

배경 기술

[0003] 고엔트로피 합금으로 대변되는 다성분계 복잡 과고용 합금은 독특한 미세구조뿐만 아니라 극저온·극고온의 극한 환경에서 우수한 기계적 물성을 보여 다양한 관심을 받고 있다. 특히, 최근에는 다성분계 복잡 과고용 합금의 개발과 더불어, 복잡 과고용 세라믹 소재의 개발이 다수 보고되고 있으며, 이들이 가지는 커다란 구성엔트로피 및 각테일 효과에 의해, 복잡 과고용 세라믹 소재들은 매우 높은 상안정성을 가지는 것으로 알려져 있다.

[0004] 한편, 슈퍼커패시터 및 배터리 등의 반복 충방전이 필요한 소재들은, 충방전의 반복 사이클 속에서 지속적인 부피 팽창과 수축에 의해 구조적/열역학적 상안정성을 쉽게 잃게 되기 때문에, 이에 대한 해결책이 필요하다. 따라서, 이미 상용 슈퍼커패시터 등으로 활용되는 1:2 화학양론비를 가지는 육방구조의 실리사이드를 복잡 과고용 조성으로 구성하면, 우수한 충방전 특성을 가지면서도, 고반복 충방전 사이클에도 수명을 유지하는 소재를 개발할 수 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0006] (비특허문헌 0001) [문헌 1] Applied Surface Science, Volume 456, (2018) Pages 515-525
 (비특허문헌 0002) [문헌 2] APL Materials, Volume 10, Issue 12, (2022) 121105

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 전술한 종래의 문제점들을 해결하기 위한 것으로써, 우수한 슈퍼커패시터 특성을 가지는 것으로 알려진 육방구조의 1:2 화학양론비를 가지는 실리사이드를 다종의 M이 육방구조 부격자에 복잡 과고용된 단상의 실리사이드로 제조하는 것을 그 목적으로 한다. 특히 이와 같은 실리사이드 소재의 상 안정성을 극대화하기 위하여, 상형성 에너지 (Formation energy) 및 구성 엔트로피(Configurational entropy)를 열역학적인 방법으로 계산하고, 이를 파라미터화하여 육방구조 단상의 복잡 과고용 실리사이드 제조가 가능한 조성을 효과적으로 최적화하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기의 목적을 달성하기 위해, 본 발명에 의한 육방구조를 가지는 슈퍼커패시터용 복잡 과고용 실리사이드는 (1) 육방구조가 안정한 M_1Si_2 화학양론비의 원소재를 준비하는 단계, (2) 준비된 원소재를 용해하여 육방구조 단상의 실리사이드를 구성하는 단계, 그리고 (3) 균질화 후속 열처리를 추가로 수행하는 단계 및 (4) 전극으로 제조하여 그 특성을 평가하는 단계로 구성된다. 이를 통해 기존 소재 대비 우수한 충방전 특성 및 충방전 반복 특성을 제공하는 효과를 평가한다.

발명의 효과

[0011] 본 발명에 의한 육방구조를 가지는 복잡 과고용 실리사이드는 기존의 단일 조성 실리사이드가 가지는 문제점에서 벗어나, 매우 우수한 슈퍼커패시터 특성을 보임과 동시에, 높은 상 안정성을 가져, 많은 충방전 사이클 이후에도 그 특성을 유지하는 것을 특징으로 한다.

[0012] 이에 더하여, 본 발명의 소재는 육방구조가 아닌 실리사이드를 안정화하는 금속 원소까지 육방구조 내에 추가적으로 고용시켜, 더 큰 구성 엔트로피를 가지게 하는 효과가 있다. 이와 같은 커다란 구성 엔트로피는 높은 상 안정성을 제공할 뿐만 아니라, 높은 충방전 효율을 갖게 하는데 필수적인 요인이다. 전술한 구성 엔트로피를 바탕으로 한 육방구조 실리사이드 내 상 안정성 조절은 상 형성 에너지 및 구성 엔트로피를 파라미터화하여 계산하고, 이에 따른 최적 조성을 도출할 수 있으며, 이러한 계산을 컴퓨터 시뮬레이션 등을 통한 조성 및 특성 최적화에 활용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 본 발명의 육방구조 복잡 과고용 실리사이드를 제조하고, 그 특성을 평가하는 방법에 관한 순서도이다.
 도 2는 Si과 합금화되어 1:2의 화학양론비에서 합치 용융 거동(Congruent melting)을 하는 단상의 육방구조 실

리사이드를 형성하는 원소인 Cr, V, Nb, Mo 및 Ta의 각 원소들과 Si의 2원 상태도를 나타낸다.

도 3은 Si과 합금화되어 1:2의 화학양론비에서 육방구조 이외에 실리사이드를 형성하는 원소인 Ti, Fe, Co, Ni, Zr, Hf 및 W의 각 원소들과 Si의 2원 상태도를 나타낸다.

도 4는 본 발명의 **실시예 1, 6, 10, 11 및 13**의 주조 후 결정구조를 XRD를 통해 분석한 결과를 나타낸다.

도 5는 본 발명의 **비교예 15 내지 17**의 주조 후 1500도에서 2시간 열처리한 시편의 결정구조를 XRD를 통해 분석한 결과를 나타낸다.

도 6은 본 발명의 **실시예 10** 조성에 Ti 첨가량 변화 및 후속 열처리 온도에 따른 실리사이드의 열역학적 안정도를 나타낸 도면이다.

도 7은 본 발명의 **실시예 23** 및 **비교예 21**의 결정구조를 XRD를 통해 분석한 결과를 나타낸다.

도 8은 본 발명의 **실시예 6, 10, 11 및 13** 조성 육방구조 복잡 과고용 실리사이드의 면적 커패시턴스 값을 나타내는 도면이다.

도 9는 본 발명의 **실시예 13** 조성 육방구조 복잡 과고용 실리사이드의 반복 충방전 수명을 나타내는 도면이다.

도 10은 본 발명의 **실시예 10** 조성에 대해 열처리 조건에 따른 미세조직 차이를 나타내는 SEM 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 아래에서는 첨부한 도면을 참고로 하여 본 발명의 실시예에 대해 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 동일 또는 유사한 구성요소에 대해서는 동일한 도면부호가 사용되었다. 또한, 널리 알려져 있는 공지기술의 경우 그 구체적인 설명은 생략한다. 이때, 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0017] 본 발명은 육방구조를 가지는 복잡 과고용 실리사이드 및 그 제조 방법에 관한 것으로서, 기존의 단일금속 원소를 포함하는 실리사이드 소재와 비교하여 더욱 우수한 충방전 효율 및 반복 안정성을 제공한다. **[도 1]**은 본 발명의 육방구조 복잡 과고용 실리사이드 제조 및 그 특성 평가에 관한 순서도를 보여준다. 이와 같은 발명을 실시하는 방법에 대한 자세한 사항은 후술한다.

[0019] 육방구조가 안정한 M₁Si₂ 조성의 원소재를 준비하는 단계 및 이를 실리사이드로 합금화하는 단계

[0020] 본 단계에서는 다종의 M을 가진 과고용 단상의 육방구조 실리사이드 구성을 위한 원소재(Raw material)를 준비하는 단계에 대해 상술한다. 보다 자세하게는 아래 **[화학식 1]**으로 표현되는 조성의 실리사이드 소재를 용해하여 제조하고,

화학식 1



[0022] (여기서, A는 Si 과 1:2 로 합금화되어 합치 용융점 거동을 하는 육방 구조 실리사이드를 형성하는 원소인 Cr, V, Nb, Mo 및 Ta 에서 선택된 1종 이상의 원소, B는 Si 과 1:2 로 합금화되어 육방 구조 이외의 안정한 구조를 가지는 실리사이드를 형성하는 원소인 Ti, Fe, Co, Ni, Zr, Hf 및 W 에서 선택된 1종 이상의 원소일 때, 각각 A 및 B 의 구성 원소비를 의미하는 a 및 b 의 함량이 모두 0 이상이고 a + b = 1 이며, 합금화 중 피할 수 없는 불순물을 소량 포함하는 것)

[0023] 최종 산물인 실리사이드를 구성하였을 때, 열역학적 안정성에 따라 해당 소재가 육방구조를 가질 수 있는지 평가하는 기준에 관한 것이다.

[0025] 이를 보다 상세히 기술하면, 우수한 수퍼커패시터 성능을 나타내기 위해서는 금속 원소인 M과 Si이 화학양론비로써 1:2를 가짐과 동시에, 이와 같은 M₁Si₂ 형태의 실리사이드가 육방구조를 가지는 것이 중요하다. 아래 **[표**

1]은 Si과 합금화되어 쉽게 1:2 의 화학양론비(Stoichiometry)의 금속간 화합물을 구성하는 금속 원소 및 이들의 안정한 결정구조를 나타낸다.

표 1

[0026]

구분	금속 원소	안정 구조 [번호]
원소군 1	Cr	P6222 [180]
	V	P6222 [180]
	Nb	P6222 [180]
	Mo	P6222 [180]
	Ta	P6222 [180]
원소군 2	Ti	Cmcm [63]
	Fe	Cmce [64]
	Co	Fm3m [225]
	Ni	Fm3m [225]
	Zr	Cmcm [63]
	Hf	Cmcm [63]
	W	I4/mmm [139]

[0027]

이때, 본 발명에서는 각 구성원소가 Si과 1:2로 합금화되어 P6222 (육방구조)를 이루는 경우를 원소군 1 (Cr, V, Nb, Mo, Ta)로, 그 이외의 실리사이드 결정구조가 안정화되는 원소들인 Ti, Fe, Co, Ni, Zr, Hf 및 W를 원소군 2로 구분하였다. [도 2] 및 [도 3]은 각각 원소군 1의 (a) Cr-Si (b) V-Si (c) Nb-Si (d) Mo-Si (e) Ta-Si과 원소군 2에 해당하는 원소들인 (a) Ti-Si (b) Fe-Si (c) Co-Si (d) Ni-Si의 (e) Zr-Si (f) Hf-Si (g) W-Si 2원계 열역학 안정 상태도를 나타낸다. 두 도면에 나타난 바와 같이, 상기의 8개 실리사이드 시스템은 각각이 1:2 화학양론비의 실리사이드를 안정상으로 구성하는 것을 보여준다. (빨간색 선으로 표시)

[0028]

먼저, M_1Si_2 복잡 과고용 실리사이드 내 다중 금속원소 M가 원소군 1로만 구성된 경우, 원소군 1 중 2종 이상의 원소가 어떤 조성으로 Si과 1:2 화학양론비로 합금화되어도 흡-로터리 법칙을 만족하여 M의 부격자 자리에 상호 고용되어 합치 용융 거동(Congruent melting)을 하는 단상의 실리사이드를 구성할 수 있다. 부연하면, [도 2]에 도시한 육방구조 Cr_1Si_2 , V_1Si_2 , Nb_1Si_2 , Mo_1Si_2 및 Ta_1Si_2 는 합금화시 금속원소 부격자 자리에 Cr, V, Nb, Mo 및 Ta 가 상호 고용되어, Cr_1Si_2 , V_1Si_2 , Nb_1Si_2 , Mo_1Si_2 및 Ta_1Si_2 중 2종의 합금화시 육방구조 복잡 과고용 준이원계 실리사이드(Pseudo binary silicide), 3종의 합금화 시 $Cr_1Si_2-V_1Si_2-Nb_1Si_2$, $Cr_1Si_2-V_1Si_2-Mo_1Si_2$, $Cr_1Si_2-V_1Si_2-Ta_1Si_2$, $V_1Si_2-Nb_1Si_2-Mo_1Si_2$, $V_1Si_2-Nb_1Si_2-Ta_1Si_2$ 및 $V_1Si_2-Mo_1Si_2-Ta_1Si_2$ 의 육방구조 복잡 과고용 준삼원계 실리사이드(Pseudo ternary silicide), 4종의 합금화시 $Cr_1Si_2-V_1Si_2-Nb_1Si_2-Mo_1Si_2$, $Cr_1Si_2-V_1Si_2-Nb_1Si_2-Ta_1Si_2$, 및 $V_1Si_2-Nb_1Si_2-Mo_1Si_2-Ta_1Si_2$ 가 육방구조 복잡 과고용 실리사이드 사면체(Silicide tetrahedron), 그리고 5종의 합금화시 $Cr_1Si_2-V_1Si_2-Nb_1Si_2-Mo_1Si_2-Ta_1Si_2$ 가 육방구조 복잡 과고용 6원계 (senary) 실리사이드를 형성한다.

[0030]

아래 [표 2]의 합금들은 M_1Si_2 의 조성을 가지는 실리사이드를 준비하고, 이를 용해하여 그 구조를 분석한 결과를 나타낸다. 이때, 준비된 원소재를 합금화하는 방법으로써, 본 발명의 모든 예시에서는 99.9% 이상의 순도를 가지는 모원소를 준비하고, 빠르게 벌크 형태의 균질한 고용체를 형성할 수 있는 아크 용해(Arc-melting)법으로 제조하였으나, 이에 대응 가능한 상용 주조 방법은 본 발명에서 개발하고자 하는 실리사이드 제조에 모두 적용할 수 있다.

[0031]

예를 들어 균질한 합금의 제조가 가능한 인덕션 주조법(Induction casting) 또는 정밀한 온도제어가 가능한 저항 가열법(Resistance heating) 등 다양한 상용 주조 공정을 통해 제조하는 것이 가능하다. 또한, 원료 금속의 용해가 가능한 상용 주조법뿐 아니라, 원료를 분말 형태로 제조하여 기계적 합금화법 등 분말 야금법(Powder metallurgy)을 이용해 합금화한 후 스파크 플라즈마 소결(Spark plasma sintering) 혹은 열간 정수압 소결(Hot isostatic pressing)을 이용하여 고온/고압으로 소결하여 벌크 시편으로 제조할 수도 있다. 이러한 소결법을 이용하는 경우는 보다 정밀한 미세 조직제어 및 원하는 형상의 부품 제조가 용이한 장점이 있다.

표 2

구분	M 원소	육방구조 형성 여부	비고
실시예 1	Cr	0	
실시예 2	V	0	
실시예 3	Nb	0	
실시예 4	Mo	0	
실시예 5	Ta	0	
비교예 1	Ti	X	Cmcm 구조
비교예 2	Fe	X	Cmce 구조
비교예 3	Co	X	Fm3m 구조
비교예 4	Ni	X	Fm3m 구조
비교예 5	Zr	X	Cmcm 구조
비교예 6	Hf	X	Cmcm 구조
비교예 7	W	X	I/4mmm 구조
실시예 6	Cr-V	0	
실시예 7	Cr-Nb	0	
실시예 8	Cr-Mo	0	
실시예 9	Cr-Ta	0	
비교예 8	Cr-Ti	X	상분리
비교예 9	Cr-Fe	X	상분리
비교예 10	Cr-Co	X	상분리
비교예 11	Cr-Ni	X	상분리
비교예 12	Cr-Zr	X	상분리
비교예 13	Cr-Hf	X	상분리
비교예 14	Cr-W	X	상분리
실시예 10	Cr-V-Nb	0	
실시예 11	Cr-V-Nb-Mo	0	
실시예 12	Cr-V-Nb-Mo-Ta	0	
실시예 13	Cr-V-Nb-Mo-Ti	0	

[0033] 상기 표의 실시예 1 내지 5에서 확인할 수 있는 바와 같이, 열역학적으로 안정한 육방구조의 실리사이드를 가지는 경우 아크 펄팅을 통해 제조하더라도 쉽게 단상의 육방구조를 가지는 것을 알 수 있었다. 마찬가지로, 상기 표의 비교예 1 내지 7에서 확인할 수 있는 바와 같이, 열역학적으로 다른 결정구조를 안정상으로 가지는 실리사이드의 경우에는 1:2의 화학양론비를 맞추어 제조하더라도, 육방구조를 가질 수 없다는 사실 역시 확인하였다. 이와 같이 제조된 실리사이드에서 상 구성은 X-ray 회절 분석을 통해 확인하였으며, [도 4]에 나타내었다. [도 4]는 1원계 내지 5원계의 실리사이드 중에서 육방구조를 가지는 실시예 1, 6, 10, 11 및 13의 실리사이드들의 분석 결과이다. 이 실시예들에서 확인할 수 있는 바와 같이, M 원소를 1:2의 화학양론비를 맞추어 실리사이드를 제조하는 경우, 전이금속이 2개 및 그 이상의 다성분 원소를 가지더라도 쉽게 단상의 육방구조를 형성하는 것을 확인하였다. 특히, 이와 같이 실리사이드를 구성하는 금속 원소의 개수가 2, 3, 4, 그리고 5개로 점차 늘어나는 것은 전체 소재의 구성 엔트로피(Configurational entropy)를 증가시켜, 상 안정성을 향상시키는 효과가 있다.

[0034] 한편, 이와 반대로, 같은 1:2의 화학 양론비를 맞추더라도 원소군 2를 50% 이상 포함하는 비교예 8 내지 11의 경우에는 2종 이상의 상분리 현상을 통해 2종 이상의 복합상이 형성되어, 단상의 육방구조 실리사이드를 형성하지 못하였다. 하지만, 본 발명에 의한 실시예 13의 경우 원소군 1의 원소들뿐만 아니라, 원소군 2의 구성 원소인 Ti을 포함하였음에도 불구하고, 단상의 육방구조를 가지는 것을 볼 수 있었다. 이와 같은 현상은 전술한 구성 엔트로피 증가에 따른 상 안정성 향상에 의한 것임을 알 수 있다. 이때, 특정 원소의 투입에 의한 상 안정성 변화는 아래의 [수학식 1]의 깁스 자유에너지 식에 의해 계산을 통해 평가할 수 있다.

수학식 1

[0035]
$$\Delta G = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{config}$$

[0036] 위 식에서의 ΔH_{mix} 는 혼합엔탈피 값으로, 새로운 원소 투입에 의한, 상형성에너지 값이고, T는 절대온도, 그리고 ΔS_{config} 는 새로운 원소 투입에 따른 구성 엔트로피의 변화 값이다.

표 3

[0037]

원소		상형성 에너지 (eV)				ΔE (eV)
		P6222	Cmcm	Cmce	Fm3m	
원소군 1	Cr	-0.3578	-0.1324	-0.0638	0.2360	-
	V	-0.4827	-0.2949	-0.2044	0.2378	-
	Nb	-0.5514	-0.4021	-0.3207	0.3536	-
	Mo	-0.4669	-0.1378	-0.1530	0.3422	-
원소군 2	Ti	-0.5415	-0.5624	-0.3418	0.1490	0.0210
	Fe	-0.1333	-0.0666	-0.4467	-0.2646	0.3134
	Co	-0.0895	-0.0323	-0.4678	-0.4678	0.3783
	Ni	0.0103	0.0138	-0.3500	-0.3492	0.3604

[0038]

위 [표 3]은 각 원소군의 전이금속 원소들이 Si 과 1:2 화학양론비를 맞추어 합금화될 때 형성 가능한 실리사이드의 상형성 에너지 값을 나타낸 표이다. 상기의 상형성 에너지는 DFT 시뮬레이션을 통해 계산된 결과이다. 기존의 [표 1]에서 예상했던 바와 같이, 각각의 구조가 가장 안정한 경우에 음으로 가장 큰 값의 상형성 에너지를 보였으며, 이와 같은 이유에서 원소군 1의 원소들은 모두 육방구조인 P6222 구조의 실리사이드에서 음으로 가장 큰 값의 상형성 에너지 값을 보였다.

[0039]

반대로 원소군 2의 원소들은 Si 과 1:2 화학양론비를 맞추어 실리사이드를 형성할 때, 각각의 원소가 상태도에서 안정상으로 확인된 구조 시 형성한 구조에서 음으로 가장 큰 값의 상형성 에너지값을 보였다. 또, Ni의 경우 육방구조를 형성하기 위한 상형성 에너지가 양의 값을 가졌기 때문에, 구조를 통한 육방구조 실리사이드 제조가 불가능함을 알 수 있었다.

[0040]

이때, 상기 표에서 ΔE 는 원소군 2의 원소들이 형성하는 가장 안정한 상과 육방구조 상형성 에너지 간의 차이로 각각 1:2 화학양론비를 유지하면서, 육방구조를 형성하기 위해 필요한 에너지 값을 나타낸다. (P6222 상 형성 에너지와 각각의 안정상 형성 에너지 간의 차이 값) 다시 말해, 원소군 2의 원소를 첨가하는 경우에도 [수학식 1]의 ΔH 값에 해당하는 상형성 에너지 값 차이(ΔE)를, 육방구조 실리사이드 제조를 위해 투입한 다종의 원소에 의해 증가된 구성 엔트로피 값(ΔS_{config})을 통해 보상함으로써, 단상의 실리사이드 제조가 가능함을 예상할 수 있으며, 이는 실시예 13에서 원소군 2의 Ti을 첨가한 경우에도 육방구조 복잡 과고용 실리사이드가 형성됨을 통해 확인할 수 있다. 다만, 상기 표에 계산된 원소들의 형성에너지 값은 단순히 예시를 제공한 것일 뿐, 본 발명에 의한 청구 범위가 이 원소들에 의해 한정되는 것은 아니다. 즉, 이는 본 발명에서 제시하는 상 형성 원리를 규명하기 위해 제시한 단순한 예시로 인정하여야 한다.

표 4

[0041]

구분	M 원소 구성	ΔG	육방구조 형성 여부	열처리 온도 (°C)
실시예 14	Cr25V25Nb25-Ti25	-0.20606	0	1500
비교예 15	Cr25V25Nb25-Fe25	0.13866	X	1500
비교예 16	Cr25V25Nb25-Co25	0.13875	X	1500
비교예 17	Cr25V25Nb25-Ni25	0.21929	X	1500
실시예 15	(CrVNb)95-Ti5	-0.31403	0	727
실시예 16	(CrVNb)90-Ti10	-0.43596	0	727
실시예 14*	(CrVNb)75-Ti25	-0.45507	0	727
실시예 17	(CrVNb)60-Ti40	-0.2071	0	727
비교예 18	(CrVNb)50-Ti50	0.05033	X	727
비교예 19	(CrVNb)40-Ti60	0.36356	X	727
비교예 20	(CrVNb)30-Ti70	0.72319	X	727
실시예 18	(CrVNb)95-Ti5	-0.63497	0	1500

실시예 19	(CrVNb)90-Ti10	-0.92933	0	1500
실시예 20	(CrVNb)75-Ti25	-1.19766	0	1500
실시예 21	(CrVNb)60-Ti40	-0.99242	0	1500
실시예 22	(CrVNb)50-Ti50	-0.69226	0	1500
실시예 23	(CrVNb)40-Ti60	-0.29315	0	1500
비교예 21	(CrVNb)30-Ti70	0.18823	X	1500

[0042] 이때, 위 [표 4]는 실제로 제조할 수 있는 복잡 과고용 조성 실리사이드에 대하여 ΔG 값을 계산한 결과를 나타낸다. 수학적식에 나타난 것과 같이 이 값은 온도에 영향을 받는 함수로써, 보다 자세한 상 구성을 확인하기 위해서, 이 단계에서는 각각의 실리사이드를 특정 온도에서 열처리하여 그 변화를 확인하였다. 다만 이와 같은 열처리는 상 구성을 확인하기 위한 것으로써, 본 발명에 의한 복잡 과고용 실리사이드의 특성을 구현하기 위한 필수적 요소는 아니다. 이는 이후 단계에서 상술한다.

[0043] 먼저 실시예 14 및 비교예 15 내지 17에서 확인할 수 있는 바와 같이, 원소군 1만으로 구성된 실시예 10의 (CrVNb)₁Si₂ 조성에 원소군 2의 금속 원소를 최대 구성 엔트로피를 가지는 조건인 (M 구성 원소 중 25%)의 같은 비율로 합금화하는 경우, 육방구조 형성의 ΔG의 값에 따라 형성되는 상이 달랐다. 부연하면, [표 3]에 제시한 ΔE 값이 0에 가까운 값을 가지는 Ti 만이 실시예 10의 (M 구성 원소 중 25%)가 합금화되더라도 쉽게 단상의 육방 구조를 형성하였다. Ti 이외에 Fe, Co, Ni 첨가 시의 상분리 현상은 [도 5]의 비교예 15 내지 17의 XRD 분석 결과에서 보다 자세히 확인할 수 있다. 도면에서 알 수 있는 바와 같이, Fe, Co, Ni을 실시예 10의 (M 구성 원소 중 25%) 첨가한 경우, 단상의 육방구조가 아닌 새로운 상이 추가로 형성된 것을 확인할 수 있다. 도면에서 본 발명의 목적에 부합하는 육방구조 복잡 과고용 실리사이드 이외의 상은 기타 구조로 표시하였다.

[0044] 한편, 실시예 15 내지 23 및 비교예 21는 실시예 10 조성에 원소군 2 중 가장 많이 합금화 되어도 육방구조가 안정한 것으로 확인한 Ti의 양을 변화시켜가며 첨가할 때, 실제 형성되는 상을 확인한 결과를 보여준다. 이에 대한 온도 및 조성에 따른 상 형성 에너지값 변화는 [도 6]에도 나타내었다. 도면에 나타난 것과 같이, 다른 원소군 2의 원소들과는 다르게 Ti의 경우, 50% 내외의 많은 함량을 합금화하더라도 쉽게 단상의 육방구조 실리사이드를 구성하였다. 예를 들어 상대적으로 낮은 열처리 온도인 723℃에서 열처리한 시편의 경우, 비교예 18에서 확인한 바와 같이, 전체 금속 원소 중, Ti가 50% 이상 합금화 되는 경우에, 새로운 상의 석출이 발생하였다. 이와 반대로, 1500℃의 상대적으로 높은 온도에서 열처리한 실리사이드의 경우에는 실시예 23에서와 같이, 포함된 금속 원소 대비 60% 이상 Ti 원소를 포함하더라도 석출이 발생하지 않는 것을 예측할 수 있었다.

[0045] 한편, [도 7]은 실시예 23과 비교예 21의 결정구조를 분석한 XRD 결과를 나타낸다. 상기 표에 나타난 바와 같이 깃스 에너지 값이 음수를 가지는 실시예 23의 경우에는 단상의 육방 구조를 보였으나, 단지 전체 금속원소 대비 10%의 Ti을 더 포함하는 비교예 21의 경우에는 1500도에서 열처리 하더라도 다른 상의 석출을 보였다. 이는 육방 구조의 형성이 깃스 에너지에 의해 좌우됨을 증명하는 것이다.

[0046] 한편, [표 4]에서는 Ti을 제외하면, 주요하게는 원소군 1의 원소들을 활용하여 실시예들을 구성하였으나, 이는 단순히 조성 변화에 따라 상의 형성을 명확하게 확인하기 위함이며, 이에 따라 본원 발명이 제안하는 복잡 과고용 실리사이드의 조성이 이에 국한되는 것은 아니다. 따라서, [수학적식 1]의 ΔG 값이 음수를 가지는 한, 원소군 1 및 원소군 2의 원소를 다양하게 조합하여도, 본원 발명의 목적에 해당하는 복잡 과고용 조성 실리사이드의 구성이 가능하다고 이해되어야 하며, 실제로 이와 같은 사실은 원소군 2에 포함된 Ti의 분율을 다양하게 변화하여도, 상기 실시예들에서와 같이 육방구조의 실리사이드 형성이 가능하다는 사실로부터 뒷받침될 수 있다

[0047] 상기 결과를 종합하면, 전술한 실시예 및 비교예들의 상형성 경향성으로 미루어보아, 1:2 원소비를 가지는 실리사이드가 원소군 2의 합금원소를 포함하더라도, 상형성 에너지가 충분히 작아, 구성 엔트로피에 의해 극복될 수 있는 경우(ΔG의 값이 음수인 경우)에는 그 원소의 수 및 분율에 상관없이 쉽게 과고용 단상의 육방구조 실리사이드를 구성할 수 있음을 확인하였다.

[0049] **제조된 복잡 과고용 실리사이드의 층/방전 분석 결과**

[0050] 본 단계에서는 상기 단계들에서 개발한 실리사이드 소재를 분쇄하여, 전극으로 만들고, 이에 대한 특성을 평가한 결과를 나타낸다. 특성 평가를 위해서 제조된 실리사이드를 기계적 방법을 통해 분쇄하여 전극 물질을 제조하였다. 이때, 분쇄된 실리사이드의 입자 크기의 균일성 확보하기 위해 100μm의 메쉬를 이용해 걸러내었다. 이와 같이 걸러진 분말 형태의 실리사이드를 전극에 도포하고, 포텐시오미터(Potentiometer)를 활용해 그 층방전

특성을 평가하였다. 다만 이와 같은 제조 방법은 단순한 예시를 제시한 것일 뿐, 본 발명의 제조 방법을 한정하는 것은 아니다. 따라서, 같은 효과를 낼 수 있는 전극 제조 방법으로써, 다양한 기술을 활용할 수 있다.

[0051] [도 8]은 상기의 방법으로 측정된 실시예 6, 10, 11 및 13의 복잡 과고용 조성 실리사이드의 충전 실험 결과를 나타낸다. 구성하는 전이금속 원소의 개수가 1, 2, 3, 4 그리고 5로 증가함에 따라, 구성 엔트로피에 의한 상 안정성이 높아지기 때문에, 더욱 우수한 면적 캐패시턴스 값을 나타내었다. 특히 5원계 이상의 금속 원소를 포함하여 고엔트로피 조건을 만족하는 실시예 13의 경우 0.1 F/cm^2 이상의 우수한 캐패시턴스 값을 나타내었다.

[0052] [도 9]는 전술한 실시예 13의 실리사이드를 반복 충전하여, 해당 소재의 전극 수명을 평가한 결과이다. 본 발명에 의한 실시예 13은 최대 2000회 이상의 충전에도 그 특성을 잃지 않고 유지하였으며, 이와 같은 특성은 구성 엔트로피 증가에 기반한 높은 상 안정성에 의한 것일 수 있다. 이와 같은 분석을 통해, 본원 발명에서 개발한 복잡 과고용 실리사이드 소재를 활용한 전극이 슈퍼커패시터 등으로 적용시 우수한 특성을 나타낼 수 있음을 확인하였다.

[0054] **균질화 후속 열처리를 수행하는 단계**

[0055] 마지막으로, 본 단계에서는 상기와 같이 제조한 실리사이드의 미세조직을 제어하는 방법에 대해 상술한다. 이전의 단계들에서 설명한 바와 같이, 열역학적 상 안정성은 온도에 따라 결정되는 변수이기 때문에, 준비된 실리사이드의 전이금속 원소 구성에 따라 후속 열처리가 필요할 수 있다. 이 경우, [표 3]의 상 형성 에너지를 기준으로, 특정 조성의 실리사이드가 [수학식 1]의 ΔG 값이 음수를 가지도록 하는 온도 이상에서 열처리하는 단계를 추가하여, 단상의 실리사이드를 제조할 수 있다.

[0056] 뿐만 아니라, 금속 원소 M과 실리콘 원소 간의 용점 차이가 매우 크기 때문에, 같은 육방구조를 가지더라도 주조 시에 용질 재분배에 의해 쉽게 수지상의 주조 조직을 가질 수 있다. 단, 전극 소재의 경우 결정구조 뿐 아니라 조성적 균질화를 통해 일정한 특성이 발현되는 것이 요구되는 경우가 있기 때문에, 수지상 분리 구조를 제거하고 싶은 경우 역시, ΔG 값이 음수를 가지도록 하는 온도 이상에서 열처리하는 단계를 추가하여, 그 특성을 개선할 수 있다.

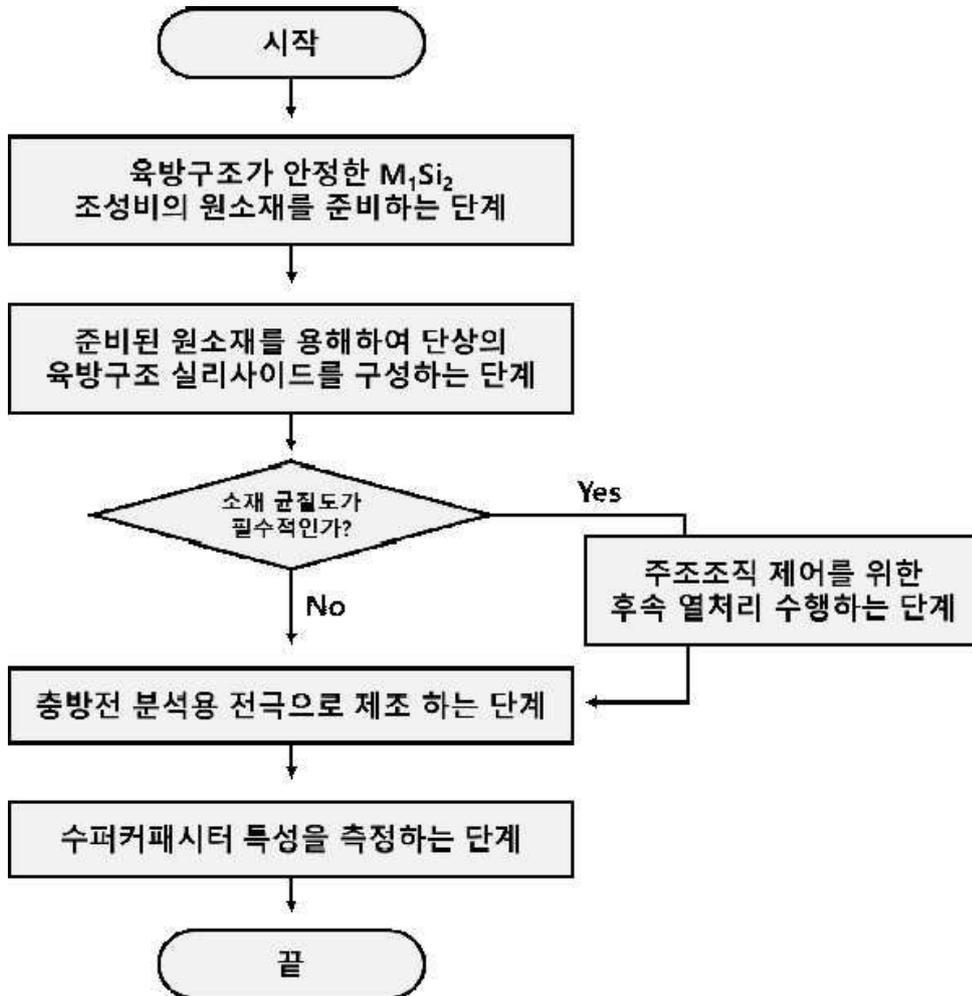
[0057] 다만, 이와 같은 수지상 구조는 단순한 응고 과정의 주조 조직으로써, 일부 조성적 편차(Compositional fluctuation)를 갖지만, 같은 결정구조의 소재를 가지는 것이기 때문에, 새로운 상의 분화로 이해되어서는 안 된다.

[0058] [도 10]은 본 발명의 가장 대표적인 실시예 10 조성 실리사이드의 주조 조직 및 주조 후 1500℃에서 2시간 동안 열처리한 시편의 미세조직을 나타낸다. 이때, 열처리 온도는 해당 실리사이드가 합치 용융 거동(Congruent melting)을 가지기 때문에 용점을 기준으로 구성원소의 확산이 활성화되는 (절대온도 기준) 70% 이상인 80% 수준으로 결정되었다. [도 4]에 도시한 바와 같이, 실시예 10 조성 실리사이드 주조 조직의 X-선 회절 분석에서 본 소재가 단상의 육방구조를 가지고 있음을 확인하였음에도 불구하고, SEM 이미지 상에서 명암 대비 차이를 보인다. 따라서, 이는 새로운 상의 형성이 아닌, 응고 과정 중 M 원소 간 용질 재분배(Solute partitioning)로 발생한 조성 편차에 의한 것으로 이해할 수 있다. 이때, 두 실리사이드 간의 캐패시턴스 값은 각각 0.08536 F/cm^2 및 0.087242 F/cm^2 로 거의 차이가 없었다. 따라서 이와 같은 수지상 분화는 소재의 특성을 낮추지는 않지만, 전극 소재 등으로 활용 시에, 보다 균질한 특성의 발현을 위해 수행될 수 있다. 종합하면, 이와 같은 균질한 구조의 실리사이드 형성을 위해서는 후속 열처리가 필요할 수 있으며, 열처리 효율 향상을 위해 실리사이드 용점의 70% 이상의 온도 내지 용융이 일어나지 않는 용점 미만의 온도에서 1시간 이상 처리된 것일 수 있다. 열처리 시간의 특별한 상한은 없으나, 효율적인 공정 수행을 위해 100시간 이하로 처리할 수 있다. 이때, 용점의 70% 이하의 온도는 장시간의 열처리를 필요로 하여 비효율적이고, 1시간 미만의 경우는 균질화가 충분히 일어나지 않을 수 있다.

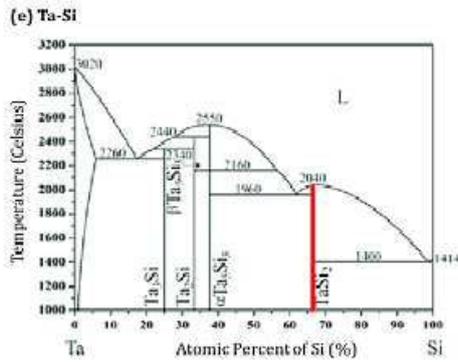
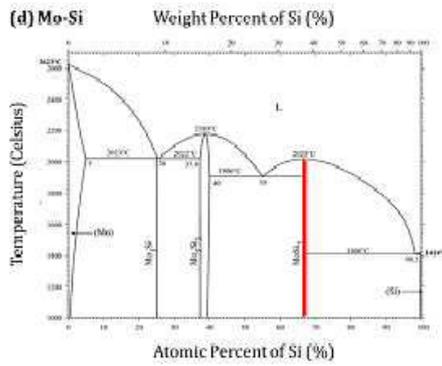
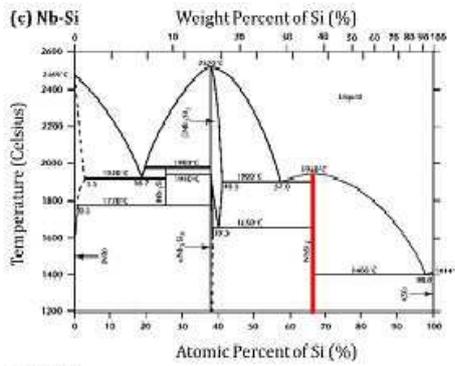
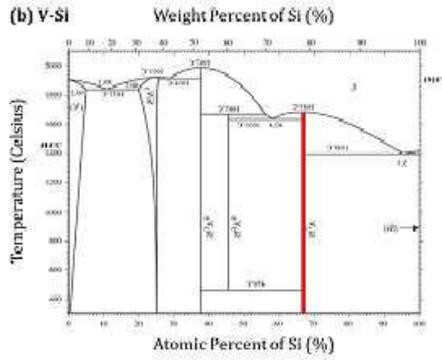
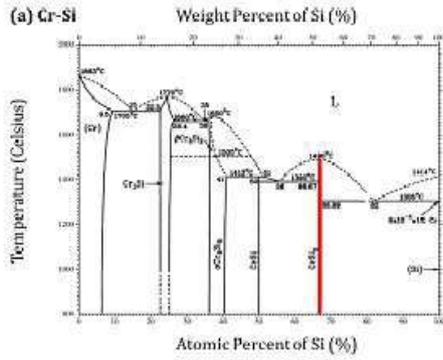
[0060] 이상 본 발명을 바람직한 실시예를 통하여 설명하였는데, 상술한 실시예는 본 발명의 기술적 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과하며, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 변화가 가능함은 이 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이해할 수 있을 것이다. 따라서 본 발명의 보호 범위는 특정 실시예가 아니라 특허 청구 범위에 기재된 사항에 의해 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술적 사상도 본 발명의 권리 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

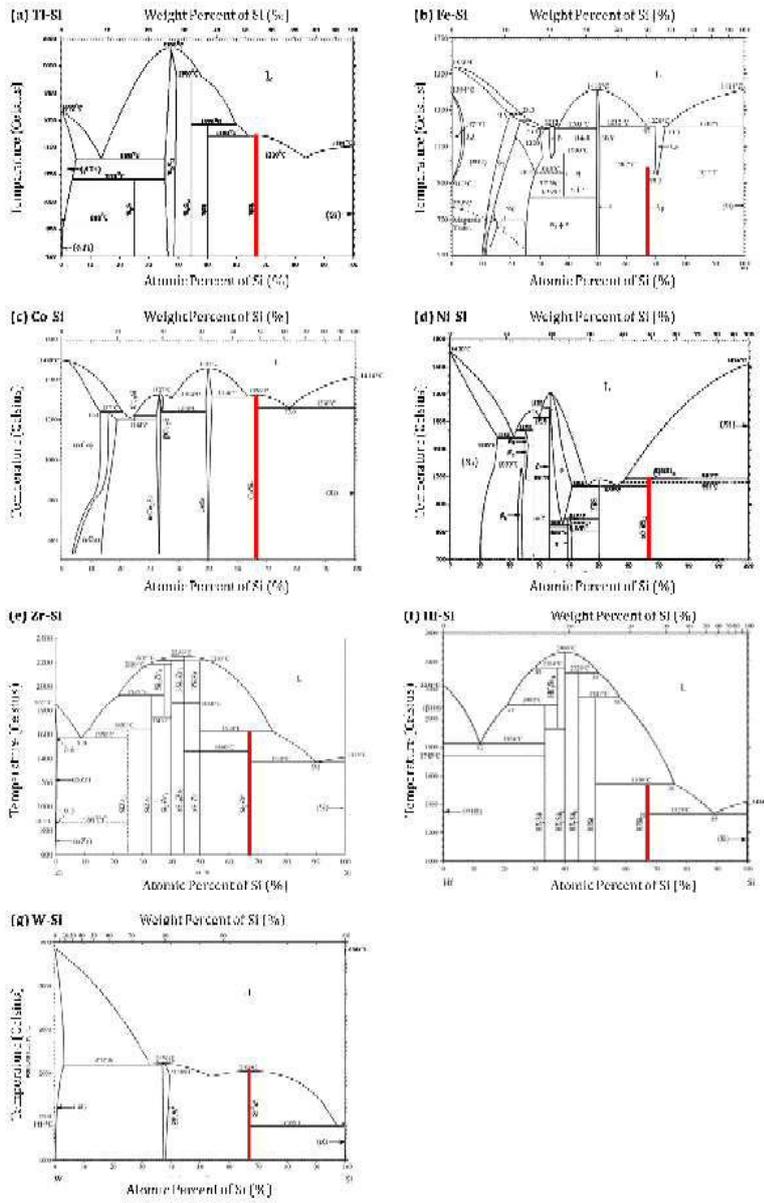
도면1



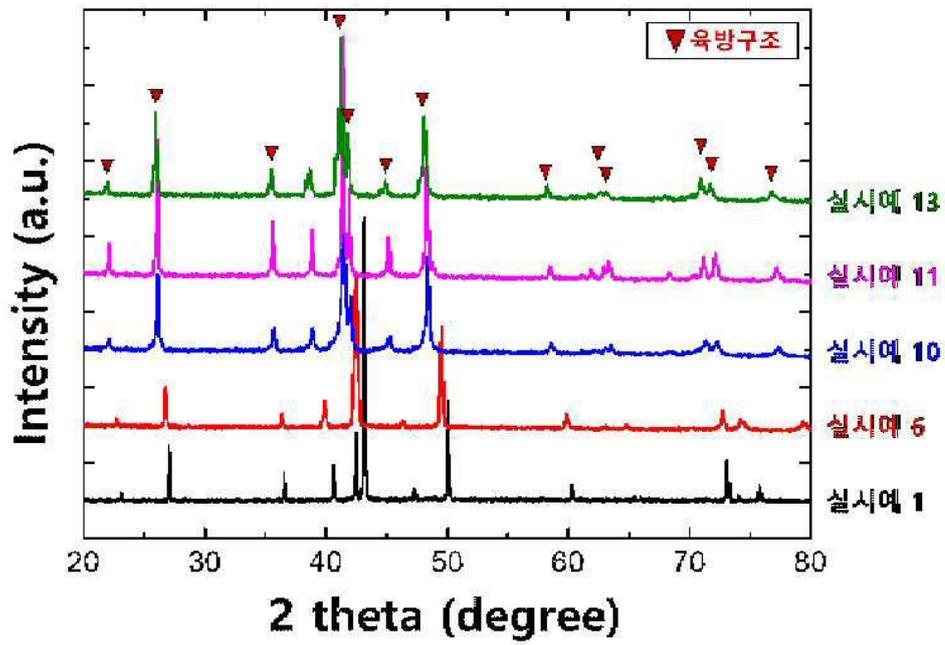
도면2



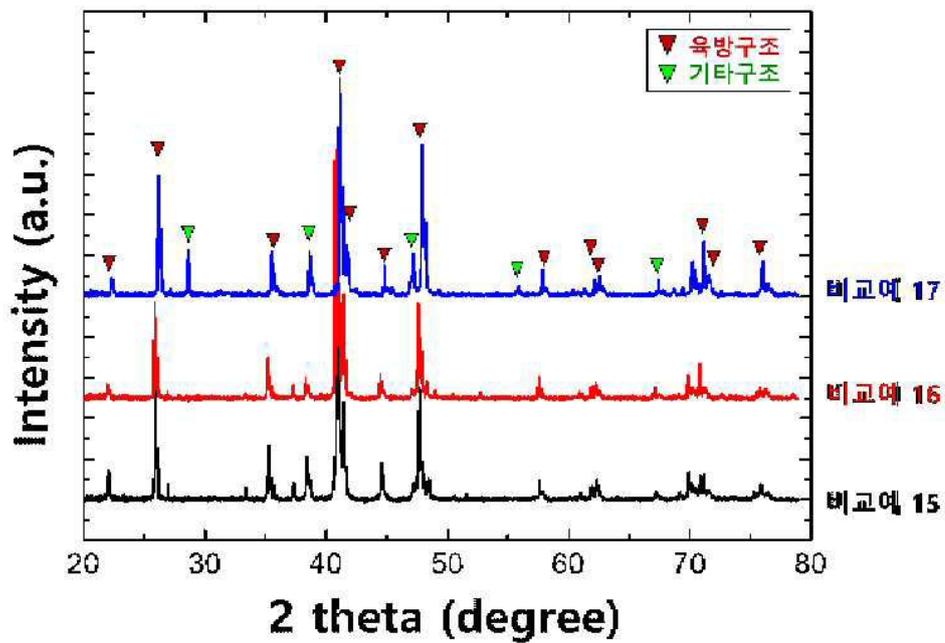
도면3



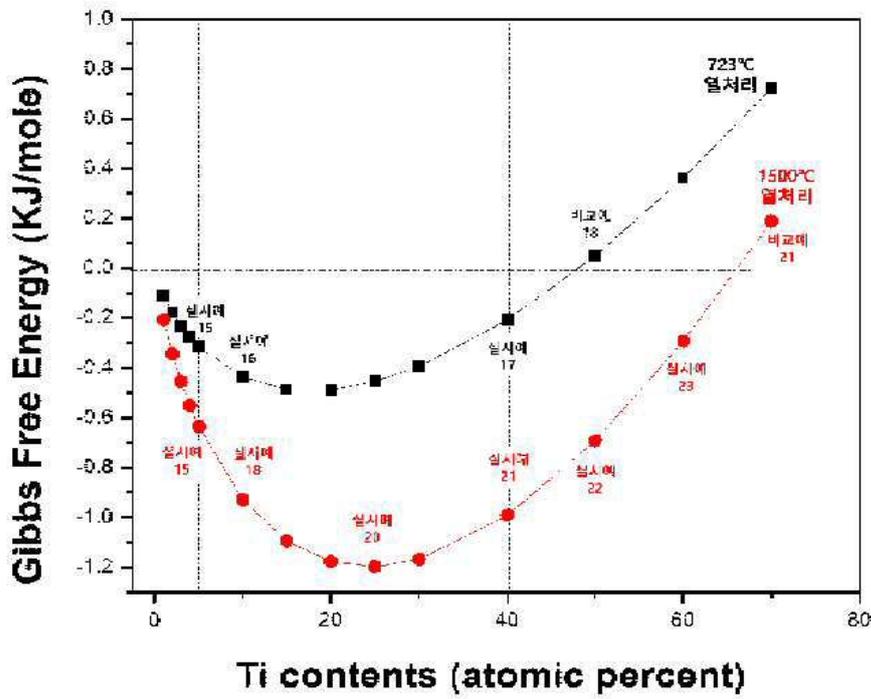
도면4



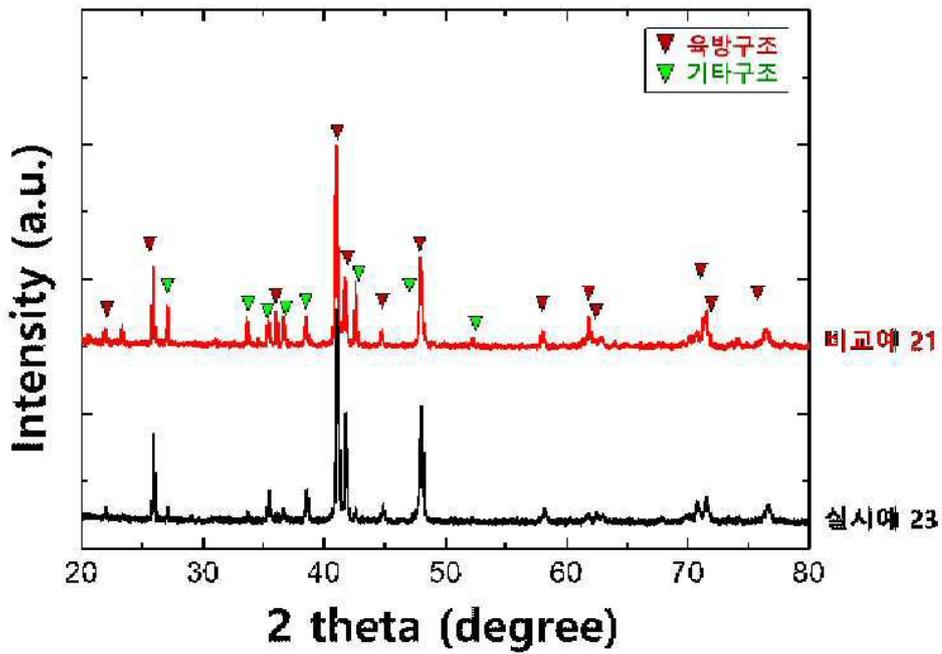
도면5



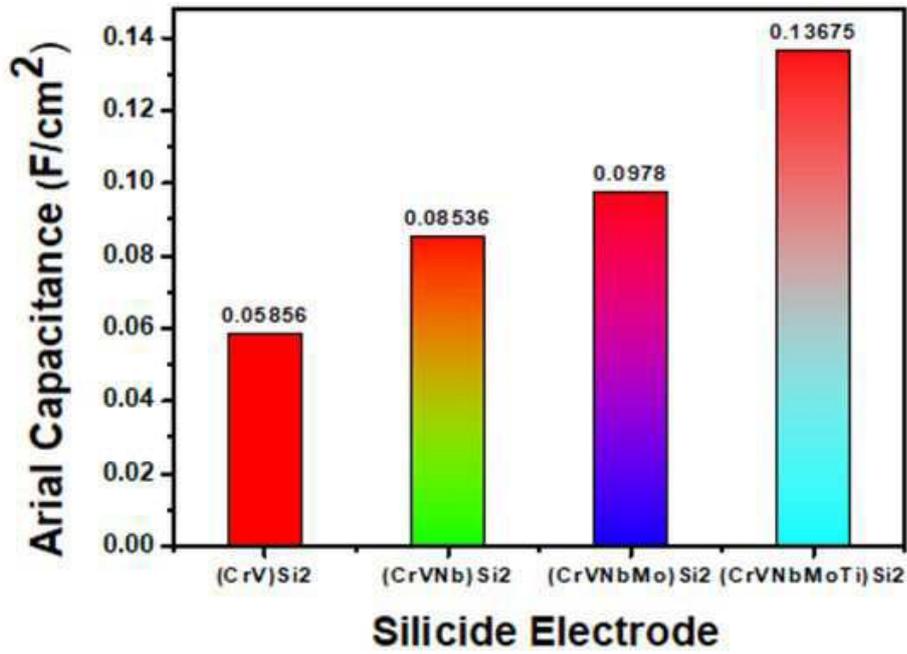
도면6



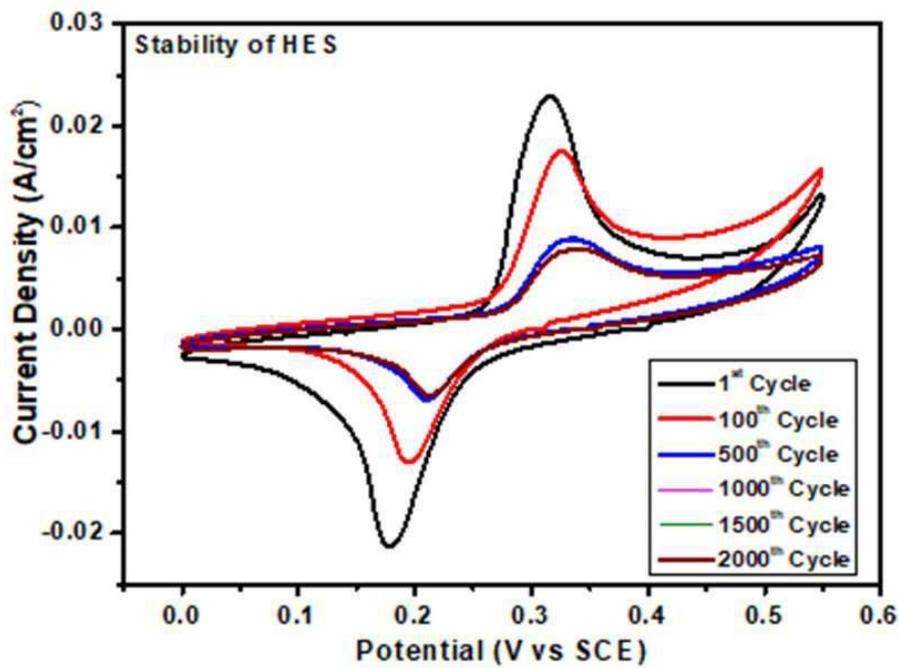
도면7



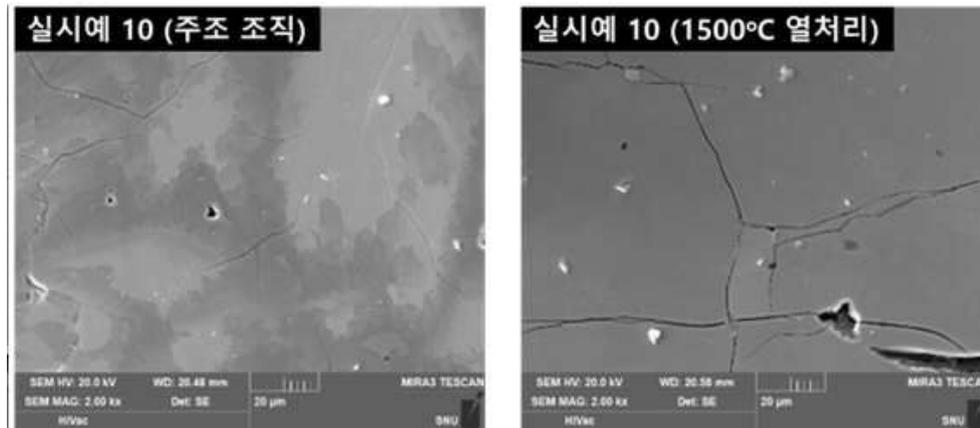
도면8



도면9



도면10



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 22

【변경전】

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항의 육방구조를 가지는 복잡 과고용 실리사이드를 포함하는 전극.

【변경후】

제1항, 제3항 내지 제14항 중 어느 한 항의 육방구조를 가지는 복잡 과고용 실리사이드를 포함하는 전극.

【직권보정 2】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 25

【변경전】

청구항 23에 있어서,

청구항 1의 [화학식]을 따르는 고순도의 모원소를 준비하는 단계에서

청구항 2의 [수학식]을 통해 계산된 육방구조를 가지기 위해 필요한 깃스 자유에너지 값이 상온에서 음의 값을 가지지 않는 경우, 음의 값을 가지는 온도 이상에서 열처리하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 육방구조를 가지는 복잡 과고용 실리사이드의 제조 방법.

【변경후】

청구항 23에 있어서,

청구항 1의 [화학식]을 따르는 고순도의 모원소를 준비하는 단계에서

청구항 1의 [수학식]을 통해 계산된 육방구조를 가지기 위해 필요한 깃스 자유에너지 값이 상온에서 음의 값을 가지지 않는 경우, 음의 값을 가지는 온도 이상에서 열처리하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 육방구조를 가지는 복잡 과고용 실리사이드의 제조 방법.