



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년08월09일

(11) 등록번호 10-2287073

(24) 등록일자 2021년08월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 1/04 (2006.01) *C22C 12/00* (2006.01)
H01L 35/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C22C 1/0491 (2013.01)
C22C 12/00 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0156142

(22) 출원일자 2019년11월28일

심사청구일자 2019년11월28일

(65) 공개번호 10-2021-0067008

(43) 공개일자 2021년06월08일

(56) 선행기술조사문헌

W02018038146 A1

JP2008053493 A

JP2011210870 A

Double Half-Heuslers, Anand et al., Joule 3,
 1226-1238, May 15, 2019 ^a 2019 Elsevier Inc.

(73) 특허권자

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대
 학교)

(72) 발명자

이규형

서울특별시 마포구 마포대로20길 26, 109-1201

황정윤

서울특별시 서대문구 연희동 연희궁빌딩 205-1호
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인

노경규

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 구분승

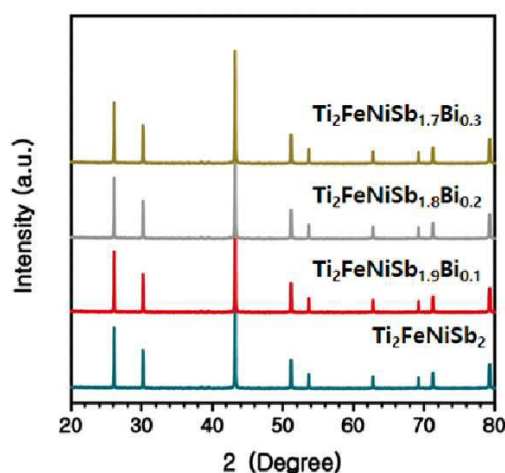
(54) 발명의 명칭 Bi 도핑된 $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ 더블 하프 호이즐러 합금 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 Bi 도핑된 $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ 더블 하프 호이즐러 합금 및 그 제조방법에 관한 것이다.

본 발명의 Bi 도핑된 $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ 더블 하프 호이즐러 합금은 Hf와 같은 고가의 희유금속을 사용하지 않으면서도 우수한 열전 변환 효율을 가지며, 본 발명의 제조방법을 이용하여 장시간의 열처리(어닐링) 없이 아크멜팅 및 핫프레스 공정을 이용하여 단시간 내에 단일상의 더블 하프 호이즐러 합금의 제조할 수 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

H01L 35/00 (2021.01)

C22C 2202/00 (2013.01)

(72) 발명자

하산 라이들

서울특별시 서대문구 성산로 16길 19, 2층

정형모

강원도 춘천시 강원대학길 1 공학2호관 208호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345301386
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	대학중점연구소지원(후속연구)
연구과제명	나노과학기술연구소
기 여 율	50/100
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2019.06.01 ~ 2020.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415161699
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	산업소재핵심기술개발-금속재료
연구과제명	중고온용 비희유 하프하이슬러 합금기반 열전발전 신물질 개발
기 여 율	50/100
과제수행기관명	강원대학교 산학협력단
연구기간	2018.07.01 ~ 2020.12.31

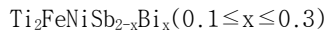
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 Bi 도핑된 $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ 하프 호이즐러 합금.

[화학식 1]



청구항 2

제1항에 있어서,

상기 x 는 $0.1 \leq x \leq 0.2$ 의 범위에 있는 것을 특징으로하는 Bi 도핑된 $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ 하프 호이즐러 합금.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 x 는 0.2인 것을 특징으로 하는 Bi 도핑된 $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ 하프 호이즐러 합금.

청구항 4

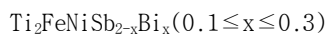
원료물질인 Ti, Fe, Ni, Sb, Bi 원료를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;

상기 혼합물을 아크 멜팅을 이용하여 합금화 처리하는 단계; 및

핫 프레스 공정을 수행하는 단계를 포함하여,

하기 화학식 1의 열전재료를 얻는 것을 특징으로 하는 Bi 도핑된 $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ 하프 호이즐러 합금의 제조방법.

[화학식 1]



청구항 5

제4항에 있어서,

상기 아크 멜팅을 이용한 합금화는 비활성 분위기에서 이루어지는 것을 특징으로하는 Bi 도핑된 $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ 하프 호이즐러 합금의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 하프 호이즐러 합금 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 고가의 희유금속을 사용하지 않으면서도 열전 특성이 우수한 Bi 도핑된 $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ 더블 하프 호이즐러 합금 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 에너지 자원 고갈 및 환경 오염 문제 해결을 위해 대체 에너지 개발 및 에너지 절약에 대한 관심이 높아지면서, 에너지 변환 신소재인 열전재료에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.
- [0003] 열전재료(Thermoelectric Materials)란 재료 양단 간에 온도차를 주었을 때 전기에너지가 발생하고 반대로 전기 에너지가 가해질 때는 온도차를 발생시키는 에너지 변환 재료를 말한다,
- [0004] 열전재료는 19세기 초에 열전현상인 제벡효과(Seebeck effect), 펠티에효과(Peltier effect), 톰슨효과(Thomson effect) 등이 발견된 후, 1930년대 후반부터 미국과 유럽을 중심으로 열전 발전을 이용한 우주용, 군사용 등의 특수 독립 전원장치로의 사용되고 있고, 자동차나 소각로 등의 배열과 폐열을 이용한 발전설비들이 개발되고 있다. 또한, 열전 냉각을 이용하여 냉온장고, 소형 에어컨 시스템 및 정밀한 온도제어가 필요한 컴퓨터 관련 소형 냉각기, 냉온수기의 냉각장치와 열교환기 등에도 광범위하게 사용되고 있다.
- [0005] 이러한 열전재료의 에너지 변환 효율은 열전재료의 성능 지수 값인 ZT에 의존한다. 여기서, ZT는 제벡(Seebeck)계수, 전기 전도도 및 열 전도도 등에 따라 결정되는데, 보다 구체적으로는 제벡 계수의 제곱 및 전기 전도도에 비례하며, 열 전도도에 반비례한다. 따라서, 열전 변환 소자의 에너지 변환 효율을 높이기 위하여, 제벡 계수 또는 전기 전도도가 높거나 열 전도도가 낮은 열전 변환 재료의 개발이 필요하다.
- [0006] 최근 들어, 하프 호이즐러(Half-Heusler)계 화합물이 500℃ 이상의 고온에서도 우수한 열적 안정성을 갖는 것으로 알려짐에 따라, 열전재료의 후보 물질 중 하나로서 관심이 증가하고 있다. 하프 호이즐러계 화합물은 ABC의 일반식(A는 전형 금속 원소, 전이 금속 원소 또는 희토류 금속 원소이며, B는 전형 금속 원소, 전이 금속 원소 또는 희토류 금속 원소이고, C는 전형 금속 원소이다.)으로 표시될 수 있다. 이러한 하프 호이즐러계 화합물은 비교적 높은 전기 전도도 및 제벡 계수 등을 나타내어 열전재료의 유력한 후보 군 중의 하나로서 각광받고 있다.
- [0007] 그러나, 이전에 알려진 하프 호이즐러계 화합물을 사용하더라도 상대적으로 높은 열 전도도 및 충분치 못한 전기 전도도와 제벡 계수 등으로 인해, 이의 에너지 변환 효율은 충분치 못하였다. 이로 인해, 이의 ZT 값, 즉 에너지 변환 효율을 더욱 높이기 위한 다양한 시도가 이루어진 바 있으나, 아직까지는 충분치 못한 실정이다.
- [0008] 이에, 본 발명자들은 위와 같은 종래 기술의 문제를 해결하기 위해 하프 호이즐러계 열전재료의 에너지 변환 효율을 향상시키기 위한 연구를 진행한 결과, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명의 목적은 Hf와 같은 고가의 희유금속을 사용하지 않으면서도 우수한 열전 변환 효율을 갖는 더블 하프 호이즐러 합금을 제공하는 것이다.
- [0010] 또한, 본 발명의 목적은 장시간의 열처리 없이 아크멜팅 및 핫프레스 공정을 이용하여 단시간 내에 단일상을 얻을 수 있는 더블 하프 호이즐러 합금의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0011] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 Bi 도핑된 $Ti_2FeNiSb_2$ 하프 호이즐러 합금을 제공한다.
- [0012] [화학식 1]
- [0013] $Ti_2FeNiSb_{2-x}Bi_x$ ($0 < x \leq 0.4$)
- [0015] 본 발명의 하프 호이즐러 합금은 XYZ의 화학식을 가지는 일반적인 하프 호이즐러 합금과 달리 Y자리에 2종류의 원소가 존재하여 더블 하프 호이즐러 합금의 구조를 갖는다. 이러한 더블 하프 호이즐러 합금은 일반 하프 호이즐러 합금과 비교하여 낮은 격자 열전도도를 나타낼 수 있다. 도 1은 더블 하프 호이즐러 합금 $Ti_2FeNiSb_2$ 의 구조를 도시한 도면이다.
- [0017] 상기 x는 $0.05 \leq x \leq 0.3$ 의 범위에 있는 것이 바람직하며, 상기 x는 0.2인 것이 더욱 바람직하다.

- [0018] $Ti_2FeNiSb_2$ 는 금속과 유사한 특성을 나타내어 제벡계수가 너무 낮은 이유로 열전성능이 매우 낮은 한계가 있는데, Bi를 첨가하면 반도체 특성을 나타내어 제벡계수가 증가하여 열전성능을 향상을 기대할 수 있다. 다만, Bi를 첨가함에 따라 전기전도도가 감소함에 따라 과량을 첨가할 경우 오히려 열전성능을 떨어뜨릴 수 있다.
- [0019] 열전성능은 전기전도도* $(\text{제벡계수})^2$ (이를 파워팩터라 함)*온도(절대온도)/열전도도로 정의되므로 높은 열전성능을 위해서는 파워팩터가 커야 하는데, 일반적으로 반도체 특성으로 전이되어 전하농도가 감소하게 되면 제벡계수는 증가하지만 전기전도도는 감소하기 때문에 Bi의 최적 함량을 찾는 것이 중요하다.
- [0020] 본 발명자들은 상기 하프 호이즐러 합금의 다양한 조성에 대하여 실험하여 본 결과, $x = 0.2$ 에서 최대 파워팩터를 나타냄을 확인하였고, x 가 0.3를 초과할 경우 전기전도도의 과도한 감소가 나타나 열전성능이 급격히 감소하고, x 가 0.05 미만일 때 역시 충분한 열전성능을 얻을 수 없음을 확인하였다.
- [0022] 본 발명은 또한, 원료물질인 Ti, Fe, Ni, Sb, Bi 원료를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 상기 혼합물을 아크 멜팅을 이용하여 합금화 처리하는 단계; 및 핫 프레스 공정을 수행하는 단계를 포함하여, 하기 화학식 1의 열전재료를 얻는 것을 특징으로 하는 Bi 도핑된 하프 호이즐러 합금의 제조방법을 제공한다.
- [0023] [화학식 1]
- [0024] $Ti_2FeNiSb_{2-x}Bi_x (0 < x \leq 0.4)$
- [0026] 상기 아크 멜팅을 이용한 합금화는 비활성 분위기에서 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0027] 구체적으로, 상기 아크 멜팅을 이용한 합금화는 아르곤 분위기 하에서 80-110 ampere의 세기로 5-10분 동안 멜팅을 수행하는 것이 바람직하다.
- [0028] 세기가 상기 하한에 미달할 경우 충분한 온도를 얻을 수 없기 때문에 재료가 용융되지 않고, 상한을 초과할 경우 과도한 온도가 인가되어 재료가 휘발되는 문제가 발생하여 바람직하지 못하다.
- [0029] 상기 핫 프레스 공정은 진공 상태, 1100K ~ 1400K의 온도에서 수행되는 것이 바람직하다.
- [0030] 또한, 상기 핫 프레스 공정은 진공 하 70-80MPa의 강도로 5-60시간동안 수행하는 것이 바람직하다.
- [0031] 강도가 60 MPa 보다 낮을 경우 상대밀도가 낮은 문제가 있고, 75 MPa를 초과하면 graphite가 파괴되는 문제가 있어서 바람직하지 못하다.
- [0032] 본 발명은 또한, 상기 본 발명의 Bi 도핑된 $Ti_2FeNiSb_2$ 하프 호이즐러 합금을 포함하는 열전 소자를 제공한다.

발명의 효과

- [0033] 본 발명의 Bi 도핑된 $Ti_2FeNiSb_2$ 더블 하프 호이즐러 합금은 Hf와 같은 고가의 희유금속을 사용하지 않으면서도 우수한 열전 변환 효율을 갖는다.
- [0034] 아울러, 본 발명의 제조방법을 이용하여 장시간의 열처리(어닐링) 없이 아크멜팅 및 핫프레스 공정을 이용하여 단시간 내에 단일상의 더블 하프 호이즐러 합금의 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0035] 도 1은 더블 하프 호이즐러 합금 $Ti_2FeNiSb_2$ 의 구조를 도시한 도면이다.
- 도 2는 실시예 1 내지 3의 하프 호이즐러 합금의 X선 회절 패턴이다.
- 도 3은 실시예 1 내지 3의 하프 호이즐러 합금에 대한 열전성능지수(ZT) 그래프이다

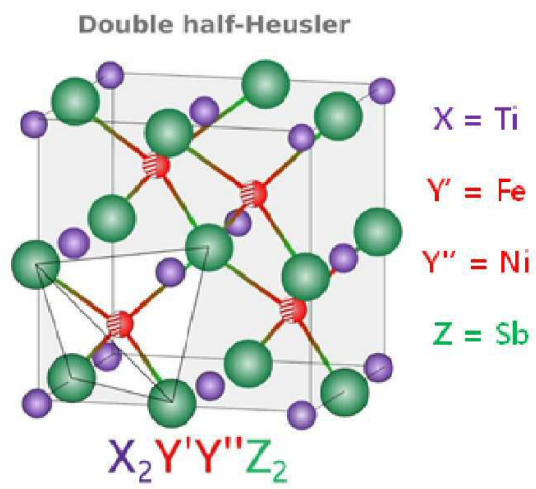
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0036] 이하, 본 발명을 하기 실시예 및 실험예에 의해 상세히 설명한다.
- [0037] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0039] <실시예 1>

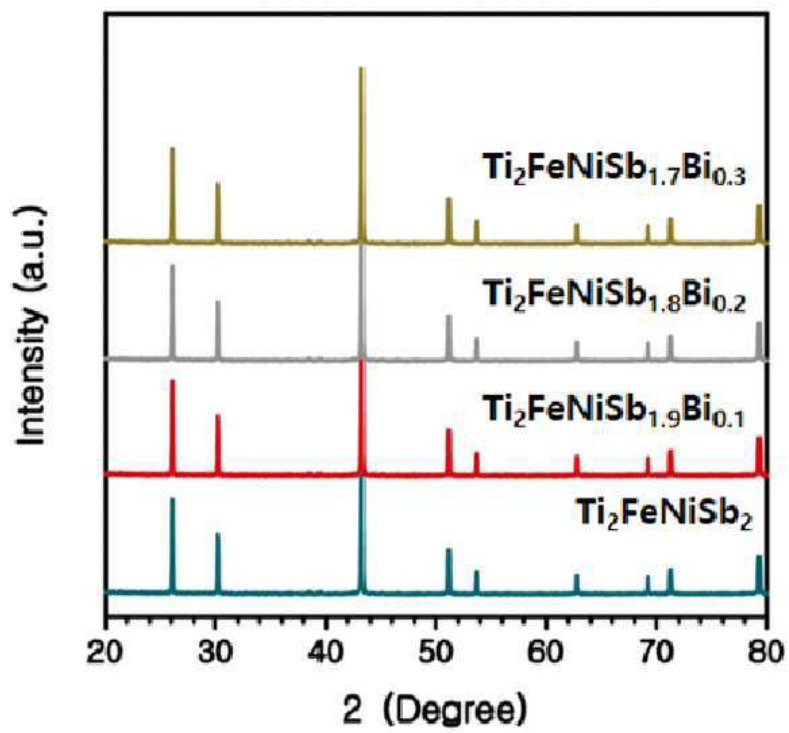
- [0040] 원료물질인 Ti, Fe, Ni, Sb, Bi 원료를 혼합하여(Ti 2몰 기준 Fe 1몰, Ni 1몰, Sb 1.8몰, Bi 0.2몰) 혼합물을 제조한 후, 상기 혼합물을 Arc beam이 발생될 수 있는 아르곤(Argon) 가스 분위기의 Arc melting furnace에서 80 ampere의 세기로 5 분 동안 멜팅을 수행하고, 1273K의 온도 및 진공 하에서 70 MPa의 강도로 10 분 동안 핫 프레스 공정을 수행하여, $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_{1.8}\text{Bi}_{0.2}$ 하프 호이즐러 합금을 제조하였다.
- [0042] <실시예 2>
- [0043] 원료물질인 Ti, Fe, Ni, Sb, Bi 원료를 혼합하여(Ti 2몰 기준 Fe 1몰, Ni 1몰, Sb 1.9몰, Bi 0.1몰) 혼합물을 제조한 후, 상기 혼합물을 Arc beam이 발생될 수 있는 아르곤(Argon) 가스 분위기의 Arc melting furnace에서 80 ampere의 세기로 5 분 동안 멜팅을 수행하고, 1273K의 온도 및 진공 하에서 70 MPa의 강도로 10 분 동안 핫 프레스 공정을 수행하여, $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_{1.9}\text{Bi}_{0.1}$ 하프 호이즐러 합금을 제조하였다.
- [0045] <실시예 3>
- [0046] 원료물질인 Ti, Fe, Ni, Sb, Bi 원료를 혼합하여(Ti 2몰 기준 Fe 1몰, Ni 1몰, Sb 1.7몰, Bi 0.3몰) 혼합물을 제조한 후, 상기 혼합물을 Arc beam이 발생될 수 있는 아르곤(Argon) 가스 분위기의 Arc melting furnace에서 80 ampere의 세기로 5 분 동안 멜팅을 수행하고, 1273K의 온도 및 진공 하에서 70 MPa의 강도로 10 분 동안 핫 프레스 공정을 수행하여, $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_{1.7}\text{Bi}_{0.3}$ 하프 호이즐러 합금을 제조하였다.
- [0048] <실험예 1> X선 회절 분석
- [0049] 도 2는 실시예 1 내지 3의 하프 호이즐러 합금의 X선 회절 패턴이다.
- [0050] 도 2의 X선 회절 패턴에 나타난 모든 피크들은 더블 하프 호이즐러의 구조로부터 나온 피크로 다른 불순물에 대한 피크는 전혀 관찰되지 않았다. 따라서, 본 실시예들에서 더블 하프 호이즐러 구조의 단일상이 형성되었음을 확인하였다.
- [0052] <실험예 2> 열전성능지수
- [0053] 상기 실시예 1 내지 3의 하프 호이즐러 합금에 대하여 열전성능지수(ZT)를 계산한 결과를 도 3에 도시하였다. 열전성능지수의 계산을 위하여 다음과 같이 실험 및 측정을 진행하였다.
- [0055] 제백계수(Seebeck coefficient)와 전기전도도 측정을 위해 실시예 1 내지 3의 더블 하프 호이즐러 합금을 $2 \times 2 \times 8\text{mm}^3$ 의 직사각형으로, 그리고 열전도도 측정을 위해 10mm (지름) $\times 1.5\text{mm}$ (두께)의 디스크 모양(disc shape)으로 잘랐다. 제백 계수(α)와 전기전도도(ρ)는 헬륨 분위기에서 (Ulvac-Riko ZEM-3) 장비로 각각 온도미분 및 2-포인트 프로브법(temperature differential and 2-point probe methods)을 사용하여 측정하였다. 열전도도(κ)는 진공에서 레이저 플래시 (Ulvac-Riko TC7000) 시스템을 사용하여 열확산도, 비열, 밀도로부터 측정하였다.
- [0056] 열전 특성의 변화와 이에 대한 온도 의존성은 300K~850K까지 제백 계수, 전기전저항, 열전도도 측정으로부터 파악할 수 있었다. 도 3은 온도에 따른 열전성능지수(ZT)를 나타낸 그래프로, 제백 계수(α)와 전기전도도(ρ), 열전도도(κ)의 값으로부터, 열전성능지수(ZT) 값을 계산한 결과를 나타내었다.
- [0057] 열전성능지수(ZT)를 계산한 결과, 최대값은 $x=0.2$ 인 경우이었으며, x 가 0.1, 0.3의 순으로 높은 열전성능지수(ZT)를 나타내었다. 실시예 1 내지 3 모두에서 $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ 에 비해 크게 향상된 결과를 나타내었다

도면

도면1



도면2



도면3

