



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년09월29일
(11) 등록번호 10-2161347
(24) 등록일자 2020년09월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 1/08 (2006.01) C22C 1/02 (2006.01)
C25F 3/02 (2006.01) H01G 11/24 (2013.01)
(52) CPC특허분류
C22C 1/08 (2013.01)
C22C 1/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0108987
(22) 출원일자 2018년09월12일
심사청구일자 2018년09월12일
(65) 공개번호 10-2020-0030295
(43) 공개일자 2020년03월20일
(56) 선행기술조사문헌
KR101459700 B1*
KR101684856 B1*
KR1020130063393 A
JP2004244689 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
충주대학교 산학협력단
충청북도 청주시 청원구 대성로 298 (내덕동)
(72) 발명자
김도향
서울특별시 서초구 방배로5길 33, 1001호
공경호
서울특별시 서대문구 연희로10가길 51-12 청호하인즈 305호
현재익
서울특별시 서대문구 연희로10길 83, 201호
(74) 대리인
김권석

전체 청구항 수 : 총 14 항

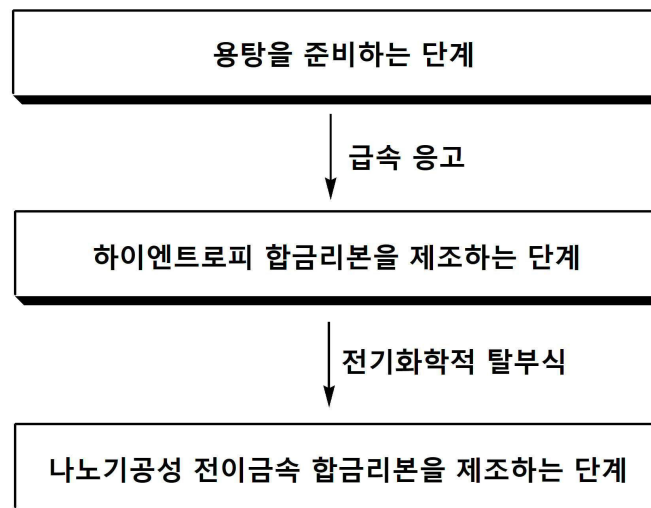
심사관 : 구본승

(54) 발명의 명칭 나노기공성 전이금속 합금 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 나노기공성 전이금속 합금리본 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 합금 원료로서 급속 응고법에 의해 상 분리되는 특성의 전이금속을 선택하고, 합금 원료로 선택된 전이금속이 가지는 전기화학적 부식 경향의 차이를 이용하여 특성의 전이금속만을 선택적으로 제거하여 제조된 나노기공성 전이금속 합금리본 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C25F 3/02 (2013.01)

H01G 11/24 (2013.01)

Y02E 60/13 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2016R1A2B2013838

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원사업

연구과제명 비정질 합금의 탈성분 부식법에 의한 나노 다공성 복합체

제조(3/4)(2016.06.01.~2019.05.31.)

기 여 율 1/2

과제수행기관명 연세대학교 산학협력단

연구기간 2018.04.01 ~ 2019.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2016R1A2B2013838

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원사업

연구과제명 비정질 합금의 탈성분 부식법에 의한 나노 다공성 복합체

제조(2/3)(2016.06.01.~2019.05.31.)

기 여 율 1/2

과제수행기관명 연세대학교 산학협력단

연구기간 2017.06.01 ~ 2018.03.31

명세서

청구범위

청구항 1

Ni, Ti, Zr, Nb, Cr, Cu, Fe, Co, Al 및 Mn으로 이루어진 군으로부터 선택된 5원계 이상의 금속으로 구성되며, 나노 스케일로 분포된 제 1 상을 갖는 나노 다공성 하이엔트로피 합금을 포함하며,

상기 나노 다공성 하이엔트로피 합금의 기공율은 30 부피% 내지 70 부피% 범위 내이고,

상기 제 1 상은 상기 Ni, Ti, Zr, Nb, Cr, Cu, Fe 및 Co 중 하나 이상의 제 1 금속의 함유량이 상기 Al 및 Mn 중 하나 이상의 제 2 금속의 함유량보다 상대적으로 높은 상으로 정의되고,

상기 제 1 상과 상분리되는 제 2 상은 상기 제 2 금속의 함유량이 상기 제 1 금속의 함유량보다 상대적으로 높은 상으로 정의되며,

상기 Ni, Ti, Zr, Nb, Cr, Cu, Fe 및 Co의 금속 원소들은 각각 5 at.% 내지 40 at.% 함유량을 가지며, 등원자 조성비(equiatomic ratio)를 이루는 슈퍼 캐패시터용 전극.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 상을 구성하는 금속 원소는 원자 크기 및 결정 구조가 유사한 경향이 있고,

상기 제 2 상을 구성하는 금속 원소는 상기 제 1 상을 구성하는 (전이) 금속과 대비하여 혼합열의 값(H_{mix})이 음 또는 양으로 크면서 전기화학적 부식 경향이 큰 슈퍼 캐패시터용 전극.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 나노 다공성 하이엔트로피 합금의 두께는 20 μm 내지 100 μm 범위를 가지고,

상기 나노 다공성 하이엔트로피 합금의 기공 크기는 20 nm 내지 100 nm 범위를 갖는 슈퍼 캐패시터용 전극.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 나노 다공성 하이엔트로피 합금의 기공은 상기 제 1 상과 상분리되는 제 2 상이 선택적으로 제거됨으로써 형성된 슈퍼 캐패시터용 전극.

청구항 5

Ni, Ti, Zr, Nb, Cr, Cu, Fe, Co, Al 및 Mn으로 이루어진 군으로부터 선택된 5원계 이상의 금속의 용탕을 준비하는 단계;

상기 용탕을 급속 응고법에 의해 응고시켜, 서로 상분리되는 제 1 상과 제 2 상을 포함하는 하이엔트로피 합금을 생성하는 단계; 및

상기 하이엔트로피 합금으로부터 제 2 상을 선택적으로 제거하여, 나노 다공성 하이엔트로피 합금을 형성하는 단계를 포함하며,

상기 나노 다공성 하이엔트로피 합금의 기공율은 30 부피% 내지 70 부피% 범위 내이고,

상기 제 1 상은 상기 Ni, Ti, Zr, Nb, Cr, Cu, Fe 및 Co 중 하나 이상의 제 1 금속의 함유량이 상기 Al 및 Mn 중 하나 이상의 제 2 금속의 함유량보다 상대적으로 높은 상으로 정의되고,

상기 제 2 상은 상기 제 2 금속의 함유량이 상기 제 1 금속의 함유량보다 상대적으로 높은 상으로 정의되며,

상기 Ni, Ti, Zr, Nb, Cr, Cu, Fe 및 Co의 금속 원소들은 각각 5 at.% 내지 40 at.% 함유량을 가지며, 등원자 조성비(equiatomic ratio)를 이루는 슈퍼 캐패시터용 전극의 제조 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 제 1 상을 구성하는 금속 원소는 원자 크기 및 결정 구조가 유사한 경향이 있고,

상기 제 2 상을 구성하는 금속 원소는 상기 제 1 상을 구성하는 전이 금속에 대비하여 혼합열의 값(H_{mix})이 크면서 전기화학적 부식경향이 큰 슈퍼 캐패시터용 전극의 제조 방법.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 제 1 상과 상기 제 2 상을 구성하는 상의 크기를 조절하여 나노 다공성 하이엔트로피 합금의 기공 크기 및 비표면적을 제어하는 슈퍼 캐패시터용 전극의 제조 방법.

청구항 8

제 5 항에 있어서,

상기 제 1 상과 상기 제 2 상을 구성하는 상은 $A_{(100-x)}B_x$ 로 정의되며,

상기 x는 전체 상 중 제 2 상을 구성하는 상의 분율로서 30 부피% 내지 70 부피% 범위를 가지며,

$A_{(100-x)}$ 는 100-x 범위의 상기 제 1 상을 지칭하고,

B_x 는 x 범위의 상기 제 2 상을 지칭하는 슈퍼 캐패시터용 전극의 제조 방법.

청구항 9

제 5 항에 있어서,

상기 제 1 상과 상기 제 2 상의 상의 크기가 20 nm 내지 100 nm의 크기로 상분리가 일어나는 슈퍼 캐패시터용 전극의 제조 방법.

청구항 10

제 5 항에 있어서,

상기 용탕을 10^4 K/sec 내지 10^6 K/sec의 냉각 속도로 조절하면서 급속 응고시키는 단계를 포함하는 슈퍼 캐패시터용 전극의 제조 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 급속 응고시키는 단계는 멜트스피닝법 (melt spinning method)에 의해 수행되는 슈퍼 캐패시터용 전극의 제조 방법.

청구항 12

제 5 항에 있어서,

상기 제 2 상을 선택적으로 제거하는 단계는,

상기 하이엔트로피 합금을 산성 또는 염기성 용액에 침지시켜 전기적화학적으로 부식시키는 단계를 포함하는 슈퍼 캐패시터용 전극의 제조 방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 제 1 상은 부동태 현상으로 나노 다공성 전이 금속 합금 내에 잔존하는 슈퍼 캐패시터용 전극의 제조 방법.

청구항 14

제 12 항에 있어서,

상기 제 2 상을 선택적으로 제거하는 단계는,

상기 산성 또는 염기성 용액의 농도 및 침지 시간을 조절하여 합금의 기공율을 제어하는 슈퍼 캐패시터용 전극의 제조 방법.

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 슈퍼 캐패시터 전극에 관한 것으로서 더욱 상세하게는 슈퍼 캐패시터 전극 소재로 유용한 나노기공성 전이금속 합금 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근 스마트폰, 노트북, 전기자동차, 웨어러블 기기 등의 장치들이 개발됨에 따라 고효율의 에너지 저장 장치에 대한 관심이 높아지고 있다. 그 예로서 슈퍼 캐패시터는 고출력 및 고내구성으로 인해 에너지 저장 장치 분야에서 각광받고 있다. 그러나, 슈퍼 캐패시터는 리튬이온 배터리에 비해 낮은 에너지 밀도를 가진다는 단점이 있다.

[0004] 최근에는 높은 에너지 밀도를 구현할 수 있는 수산화 니켈($\text{Ni}(\text{OH})_2$)을 이용한 슈퍼 캐패시터가 연구된 바도 있다. 적층 나노 구조의 수산화 니켈은 격자 사이의 층간 간격이 넓어서 이온을 저장할 수 있는 공간이 많은 장점이 있으나, 수산화 니켈은 전도도가 낮기 때문에 고전류 밀도와 같은 조건에서 전하 트랩(charge trap)이 자주 일어나는 단점이 있다. 이에 수산화 니켈 슈퍼 캐패시터는 고성능이 요구되는 다양한 분야에 적용시키는데 어려움이 있다.

[0005] 또한, 슈퍼 캐패시터의 전류 집전체로서 나노기공성 금 (NPG) 전극이 연구된 바도 있다. 예를 들면, 상기 NPG를 슈퍼 캐패시터의 집전체로 이용하기 위하여 MnO_2/NPG , SnO_2/NPG 등의 전극이 개발된 바 있지만, 전기 용량이 높지 않거나 고전류 밀도 및 장시간 사용과 같은 다양한 조건에서 유지되지 못하는 문제가 있다. 이는 금속산화물/NPG 전극이 금속/반도체 접촉 형태로 되어 있어 높은 전기용량에 이상적이지 않기 때문이고, NPG 집전체의 기공을 활성물질들이 채우고 있어 저장되는 전하량이 감소되고 NPG 네트워크 내의 기공들을 통한 전해질의 이온 수송을 방해하기 때문인 것으로 판단된다.

[0006] 이에, 본 발명자들이 연구한 결과, 종래의 슈퍼 캐패시터용 전극 재료를 대체할 수 있는 신규의 하이엔트로피 합금리본을 개발함으로써 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 한국등록특허 10-1540357호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는, 높은 에너지 밀도를 갖는 슈퍼 캐패시터용 나노기공성 전이금속 합금을 제공하는 것이다.
- [0010] 또한, 본 발명이 해결하고자 하는 다른 기술적 과제는, 전술한 이점을 갖는 슈퍼 캐패시터용 나노기공성 전이금속 합금의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0011] 또한, 본 발명이 해결하고자 하는 다른 기술적 과제는, 전술한 이점을 갖는 슈퍼 캐패시터용 나노기공성 전이금속 합금이 포함된 전극을 제공하는 것이다.
- [0012] 또한, 본 발명이 해결하고자 하는 다른 기술적 과제는, 전술한 이점을 갖는 나노기공성 전이금속 합금이 포함된 전극, 상대 전극 및 전해질을 포함하는 슈퍼 캐패시터를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 나노 스케일로 균일하게 분포되는, Ni, Ti, Zr, Nb, Cr, Cu, Fe 및 Co로 이루어진 균으로부터 선택된 3원계 이상의 금속으로 구성된 하이엔트로피 합금인 제 1 상과 Al 및 Mn으로 이루어진 균으로부터 선택된 1종 이상의 전이 금속으로 구성되고 상기 제 1 상과 혼화되지 않는 제 2 상을 포함하는 하이엔트로피 합금으로부터, 상기 제 2 상이 선택적으로 제거된 나노 다공성 전이 금속 합금이 제공될 수 있다.
- [0015] 일 실시예에 따르면, 상기 제 1 상을 구성하는 원소는 원자 크기 및 결정 구조가 유사한 경향이 있고, 상기 제 2 상을 구성하는 전이 금속은 상기 제 1 상을 구성하는 전이 금속과 대비하여 혼합열의 값(Hmix)이 음 또는 양으로 크면서 전기화학적 부식 경향이 클 수 있다.
- [0016] 일 실시예에 따르면, 상기 나노 다공성 전이 금속 합금의 두께는 20 μm 내지 300 μm 범위를 가지고, 상기 나노 다공성의 크기는 20 nm 내지 200 nm 범위를 가질 수 있다.
- [0017] 일 실시예에 따르면, 상기 나노 다공성 전이 금속 합금의 기공율은 30 내지 70 부피%일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 하이엔트로피 합금인 제1상을 구성하게 되는 Ni, Ti, Zr, Nb, Cr, Cu, Fe 및 Co로 이루어진 균으로부터 선택된 3원계 이상의 금속과, 상기 제 1 상과 혼화되지 않는 제 2 상을 구성하는 Al 및 Mn로 이루어진 균으로부터 선택된 1종 이상의 전이금속의 전구체가 용융되어 있는 용탕을 준비하는 단계; 상기 용탕을 금속 응고법에 의해 응고시켜, 하이엔트로피 합금인 제 1 상과 상기 제 1 상과 혼화되지 않는 제 2 상이 나노 스케일로 균일하게 분포되어 있는 하이엔트로피 합금을 생성하는 단계; 및 상기 하이엔트로피 합금으로부터 제 2 상을 선택적으로 제거하는 단계를 포함하는 나노 다공성 전이 금속 합금의 제조 방법이 제공될 수 있다.
- [0019] 일 실시예에서, 상기 제 1 상을 구성하는 원소는 원자 크기 및 결정 구조가 유사한 경향이 있고, 상기 제 2 상을 구성하는 전이 금속은 상기 제 1 상을 구성하는 전이 금속에 대비하여 혼합열의 값(Hmix)이 크면서 전기화학적 부식경향이 클 수 있다. 상기 제 1 상과 상기 제 2 상을 구성하는 금속의 조성비를 조절하여 합금의 기공율을 제어할 수 있다. 상기 제 1 상과 상기 제 2 상을 구성하는 전이 금속의 조성비가 $A(100-x)Bx$ (이때, x는 전체 전이금속 중 제 2 상을 구성하는 전이금속의 조성비로서 10 내지 70 범위를 가짐)일 수 있다.
- [0020] 일 실시예에서, 상기 제 1 상을 구성하는 전이금속은 5 내지 40 at.% 오차 허용 범위 내에서 동원자비(equiatom ratio)를 이룰 수 있다.
- [0021] 일 실시예에서, 상기 하이엔트로피 합금을 생성하는 단계는, 상기 용탕을 104 K/sec 내지 106 K/sec의 냉각 속도로 조절하면서 금속 응고시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0022] 일 실시예에서, 상기 금속 응고시키는 단계는 멜트스피닝법(melt spinning method)에 의해 수행될 수 있다.
- [0023] 일 실시예에서, 상기 제 2 상을 선택적으로 제거하는 단계는, 상기 하이엔트로피 합금을 산성 또는 염기성 용액에 침지시켜 전기적화학적으로 부식시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0024] 일 실시예에서, 상기 제 1 상은 부동태 현상으로 나노 다공성 전이 금속 합금 내에 잔존할 수 있다.
- [0025] 일 실시예에서, 상기 제 2 상을 선택적으로 제거하는 단계는, 상기 산성 또는 염기성 용액의 농도 및 침지 시간을 조절하여 합금의 기공율을 제어할 수 있다.
- [0026] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 제 1 항에 기재된 나노 다공성 전이 금속 합금을 포함하는 슈퍼 캐패시터가 제공될 수 있다.

발명의 효과

- [0028] 본 발명에 따르면, 상 분리 현상을 보이면서 전기화학적 부식 경향이 서로 다른 다원계의 전이금속 용탕(또는 하이엔트로피 합금 용탕)을 금속 응고시킴으로써, 균일한 다수 상들의 분포를 갖는 전구체 합금을 제공할 수 있다.
- [0029] 또한, 상기 다원계의 전이금속 합금이 갖는 균일한 다수의 상들 중 전기화학적으로 활성화된 상을 선택적으로 제거함으로써, 나노 스케일의 균일한 다공성을 갖는 전이금속 합금을 제공할 수 있다.
- [0030] 또한, 상기 전기화학적으로 활성화된 상과 비활성화된 상의 조성비를 조절하거나, 상기 전기화학적으로 활성화된 상의 제거 정도를 조절함으로써, 상기 전이금속 합금의 표면 또는 내부에 분포하는 나노 기공의 크기 및 기공율을 용이하게 제어할 수 있다.
- [0031] 또한, 상기 나노 스케일의 균일한 다공성을 갖는 전이금속 합금은 슈퍼 캐패시터용 전극 소재로 사용되어서는 동적 특성 및 수명 안정성이 현저히 개선할 수 있으며, 그 결과로 고용량, 고에너지 밀도 및 반영구적 수명을 갖는 개선된 슈퍼 캐패시터를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0033] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 나노 스케일의 균일한 다공성을 갖는 전이금속 합금의 제조 방법을 설명하기 위한 순서도이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 적어도 2 개 이상의 상들이 균일하게 분포하는 전이금속 합금을 생성하기 위한 멜트스피닝 장치의 구조를 설명하기 위한 개략도이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 다원계의 전이금속 합금이 갖는 전기화학적으로 활성화된 상을 선택적으로 제거하기 위한 방법을 설명하기 위한 도면이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 균일한 다수 상들의 분포를 갖는 전구체 합금의 단면도이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 전기화학적 탈부식 전후의 합금 표면의 변화를 비교하기 위한 전자주사현미경(SEM) 사진이다.
- 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 전기화학적 탈부식 전후의 합금 표면의 변화를 비교하기 위한 X-선 회절 분석 결과 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [0035] 본 발명의 실시예들은 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이며, 하기 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 오히려, 이들 실시예는 본 개시를 더욱 충실하고 완전하게 하고, 당업자에게 본 발명의 사상을 완전하게 전달하기 위하여 제공되는 것이다.
- [0036] 또한, 이하의 도면에서 각 층의 두께나 크기는 설명의 편의 및 명확성을 위하여 과장된 것이며, 도면상에서 동일 부호는 동일한 요소를 지칭한다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "및/또는"는 해당 열거된 항목 중 어느 하나 및 하나 이상의 모든 조합을 포함한다.
- [0037] 본 명세서에서 사용된 용어는 특정 실시예를 설명하기 위하여 사용되며, 본 발명을 제한하기 위한 것이 아니다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 단수 형태는 문맥상 다른 경우를 분명히 지적하는 것이 아니라면, 복수의 형태를 포함할 수 있다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 경우 "포함한다(comprise)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급한 형상들, 숫자, 단계, 동작, 부재, 요소 및/또는 이들 그룹의 존재를 특정하는 것이며, 하나 이상의 다른 형상, 숫자, 단계, 동작, 부재, 요소 및/또는 그룹들의 존재 또는 부가를 배제하는 것이 아니다.
- [0038] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 나노 스케일의 균일한 다공성을 갖는 전이금속 합금의 제조 방법을 설명하기 위한 순서도이다.
- [0039] 도 1를 참조하면, 제조 방법은 다원계의 금속 전구체가 용융되어 있는 용탕을 준비하는 제 1 단계, 상기 용탕을 금속 응고시킴으로써, 균일하게 분포된 다원계의 전이금속 원소들 또는 상(phase)들을 갖는 전이금속 합금을 생

성하는 제 2 단계, 그리고 상기 전이금속 합금으로부터 전기화학적 부식 경향이 다른 원소 또는 상을 제거하는 제 3 단계를 포함할 수 있다.

- [0040] 상기 다원계의 금속 전구체는 적어도 3 개 이상의 전이금속 원소를 포함할 수 있다. 일 실시예에서, 상기 전이금속 원소는 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 나이오븀(Nb), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni) 및 구리(Cu)를 포함할 수 있다. 그러나, 본 발명은 이들 전이금속 원소에 제한되지 않는다. 예컨대, 상기 다원계의 금속 전구체는 알루미늄(Al) 같은 전이 후 금속 원소 또는 붕소 및 실리콘 같은 준금속 원소를 더 포함할 수 있다.
- [0041] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 다원계의 금속 전구체는 Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Hf 및 W 중 적어도 5 개 이상의 금속 원소를 포함하며, 나노 스케일의 상분리 현상이 나타나는 하이엔트로피 합금을 포함할 수 있다. 상기 상분리 현상은 상기 하이엔트로피 합금의 각각의 금속 성분으로 나타나거나, 적어도 2 개 금속 성분들을 포함하는 합금 성분으로 나타날 수 있다. 또는, 1 개의 금속 성분의 상분리와 복수의 금속 성분들을 포함하는 합금 성분의 상분리가 혼합되어 나타날 수 있다.
- [0042] 일 실시예에서, 상기 하이엔트로피 합금을 구성하는 적어도 하나의 금속 원소 또는 적어도 하나의 상은 전기화학적인 부식 경향이 서로 다를 수 있다. 구체적으로, 어떤 금속 원소 또는 상은 전기화학적인 부식 경향이 크고, 다른 금속 원소 또는 상은 전기화학적인 부식 경향이 작을 수 있으며, 또 다른 금속 원소 또는 상은 전기화학적인 부식이 일어나지 않을 수 있다.
- [0043] 일 실시예에서, 하이엔트로피 합금은 Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Hf 및 W로 이루어진 군으로부터 선택된 5원계 이상의 금속으로 2개 이상의 상이 나타나는 하이엔트로피 합금을 포함할 수 있다. 상기 제 1 상은 부동태 피막을 잘 만든 원소를 다량 포함하거나 제 2상에 비해 전기화학적으로 비활성화된 상을 지칭하며, 상기 제 2 상은 부식 경향성이 강한 합금 원소를 다량 함유하거나 제 1상에 비해 전기화학적으로 활성화된 상을 지칭할 수 있다. 예컨대, Ni, Co, Cr, Fe 및 Al로 구성된 하이엔트로피 합금에서 Al으로 이루어진 제 2 상이 선택적으로 부식될 수 있다.
- [0044] 제 2 단계는 후술할 멜트 스피닝(melt spinning method) 같은 금속 응고법을 통해 수행될 수 있다. 상기 멜트 스피닝을 통해 상기 용탕을 금속 응고시킴으로써, 균일하게 분포된 나노 스케일의 적어도 2 개 이상의 상들을 포함하는 하이엔트로피 합금이 생성될 수 있다. 상기 적어도 2 개 이상의 상들은 전기화학적으로 활성화된 상과 전기화학적으로 비활성화된 상으로 구분될 수 있으며, 상기 전기화학적으로 활성화된 상은 부식 경향 정도에 따라 세분화하여 구분할 수 있다. 본 발명은 금속 응고법으로, 멜트 스피닝(melt spinning method)을 이용하였지만, 본 발명은 이에 제한되지 않으며, 하이엔트로피 합금 내에 나노 스케일의 균일하게 분포된 상을 형성할 수 있는 방법이라면 모두 적용할 수 있다.
- [0045] 이후, 나노 스케일의 균일한 다공성 전이금속 합금을 형성하도록, 상기 제 2 단계에서 생성된 균일하게 분포된 나노 스케일의 적어도 2 개 이상의 상들을 포함하는 하이엔트로피 합금으로부터, 선택적으로 적어도 하나의 전기화학적으로 활성화된 상을 제거하는 제 3 단계가 수행될 수 있다.
- [0046] 제 3 단계는 상기 하이엔트로피 합금을 산성 용액 또는 알칼리성 용액에 담근 후 전기화학적 부식이 발생함으로써, 선택적으로 상기 하이엔트로피 합금의 전기화학적으로 활성화된 상을 부식시킬 수 있다. 이때, 상기 하이엔트로피 합금의 전기화학적으로 비활성화된 상에는 부동태 현상이 나타나서 전기화학적으로 비활성화된 상이 부식되지 않고 잔존하게 된다.
- [0047] 다시 도 1를 참조하면, 하이엔트로피 합금을 구성하는 금속 원소를 선택함에 있어서는, 각 전이 금속이 갖는 혼합열의 값(H_{mix})과 전기화학적 부식 경향정도 중 적어도 하나 이상을 고려하여 전기화학적으로 비활성화된 상인 제 1 상과 전기화학적으로 활성화된 상인 제 2 상의 구성 원소로 구분하여 선택할 수 있다.
- [0048] 또한, 하이엔트로피 합금의 구성 원료로 선택된 전이 금속은 상분리 현상이 나타나는 특징을 포함할 수 있다. 특히, 상기 제 1 상과 상기 제 2 상을 나타내는 전이금속 원소를 선정함에 있어, 전이금속의 혼합열과 전기화학적 부식 경향 정도를 동시에 고려함으로써 제 1 상과 제 2 상간의 보다 완벽한 상분리를 유도할 수 있다. 또한, 제 2 상의 전이금속은 상대적으로 전기화학적 부식 경향이 크기 때문에 이후에 수행하게 되는 부식 공정에서 제 2 상이 선택적으로 용이하게 제거될 수 있을 뿐만 아니라, 상기 제 2 상의 제거율을 조절하는 것이 용이하므로 전이금속 합금의 기공률 제어가 용이해질 수 있다.
- [0049] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 제 1 상을 구성하는 전이 금속은 혼합열의 차이(ΔH_{mix})가 ± 10 kJ/mole of atom 이하로서 서로 유사한 경향이 있고, 상기 제 2 상을 구성하는 전이금속은 상기 제 1 상을 구성하는 전

이금속에 대비하여 혼합열의 값(Hmix)이 크면서 전기화학적 부식경향이 클 수 있다.

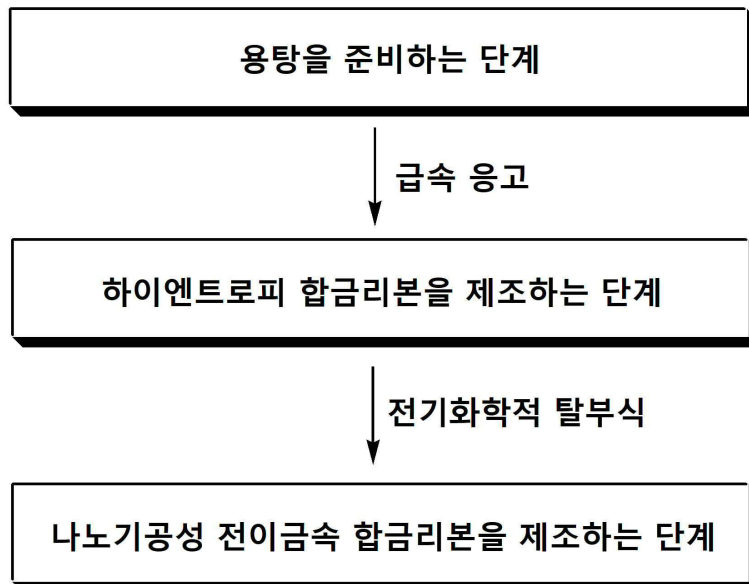
- [0050] 구체적으로, 상기 제 1 상을 구성하는 원소는 Al, Co, Cr, Fe, Ni로 이루어진(앞에하이엔트로피 합금에서 Fe-Cr 이 제 2상에 비해 다량 함유하고 있는 상이며, 제 2상은 제 1상에 비해 Al-Ni를 다량 함유하고 있는 상이다. (실시예에서 제1상(Al-Co-Cr-Fe-Ni 조성에서 Fe-Cr 함량이 제 2상에 비해 높은 상) 과 2상 (Al-Co-Cr-Fe-Ni 조성에서 Al-Ni 함량이 제 1상에 비해 높은 상) 모두 5원계 하이엔트로피 합금 (Al-Co-Cr-Fe-Ni)조성으로 이루어져 있습니다.) 그러나, 본원 발명에서 전이금속, 전이후 금속, 준금속은 이들에 원소에 한정되지 않는다.
- [0051] 상기 하이엔트로피 합금을 형성하기 위해선 원소는 원자 크기, 결정 구조가 유사한 것을 선택 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 일 실시예에서, 하이엔트로피 합금은 합금 원소 내에서 혼합열의 값(Hmix)의 차이로 상기 제 1 상과 제 2상으로 분리될 수 있다. 또한, 상기 제 2 상은 상기 제 1 상에 대비하여 전기화학적 가능성이 높은 상 일 수 있다. 구체적으로, 상기 제 2 상을 구성하는 전이금속은 합금내에서 상대적으로 활성화된 1종 이상의 전이금속일 수 있다. 상기 제 1 상 및 제2 상의 전이금속 간의 상 분리 현상은 후술할 금속 냉각 공정에 의해 확인될 수 있다.
- [0052] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 제 1 상과 상기 제 2 상을 구성하는 전이금속의 조성비 조절을 통해 상의 분율을 조절할 수 있으며, 상기 제 1 상과 상기 제 2 상을 구성하는 상은 $A_{(100-x)}B_x$ (이때, A는 제 1상을 구성하는 상을 나타내고, B는 제 2 상을 구성하는 상을 나타내고, x는 전체 상 중 제 2 상을 구성하는 상의 분율로서 30 부피% 내지 70 부피% 범위를 가질 수 있다)으로 표시될 수 있다. 상기 제 1 상과 상기 제 2 상을 구성하는 상의 분율에서, x가 30 미만이면 최종적으로 제조되는 나노기공성 전이금속 합금리본의 기공율이 너무 낮아질 수 있고, x가 70을 초과하면 나노기공성 전이금속 합금리본의 기공율을 높게 유지할 수 있지만, 오히려 나노 기공성 전이 금속 리본의 기계적 물성이 저하될 수 있다.
- [0053] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 제 1 상을 구성하는 전이금속의 함량비는 5 내지 40 at.% 오차 허용 범위 내에서 동원자비(equiatom ratio)를 이루는 것이 하이엔트로피 합금 형성에 바람직할 수 있다.
- [0054] 제 2 단계 과정은, 제 1 상과 제 2 상이 나노 스케일로 균일하게 분포되어 있는 하이엔트로피 합금을 생성하는 단계이다. 구체적으로 상기 하이엔트로피 합금은 리본 형태로써 금속 응고법에 의해 제조될 수 있다.
- [0055] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 제 1 상과 상기 제 2 상이 나노 스케일로 균일하게 분포되도록 하기 위하여, 상기 용탕을 10^4 K/sec 내지 10^6 K/sec의 냉각속도로 조절하면서 금속 응고시킬 수 있다. 나노 스케일의 균 일한 상의 분포를 가지는 하이엔트로피 합금 제조를 위해서는 금속 응고 과정에서의 냉각 속도 조절이 중요할 수 있으므로, 상기에서 제안된 냉각속도 범위를 유지하는 것이 바람직할 수 있다.
- [0057] 도 2에는 금속 응고법의 하나인 멜트스피닝 장치의 구조를 설명하기 위한 개략도이다.
- [0058] 도 2를 참조하면, 멜트스피닝 장치(10)는 합금 원료를 용융시켜 얻은 합금 용탕이 용융 상태로 유지하도록 하는 히터 (11)가 구비된 전기로 (Furnace, 12)와, 합금 용탕을 압출하기 위해 전기로 (12)의 상부에 배치된 피스톤 (13)과, 전기로 (12)로부터 합금 용탕을 유출시키기 위해 전기로 (12)의 하부에 마련된 세라믹 노즐 (14)과, 세 라믹 노즐 (14)을 통해 유출되는 합금 용탕을 금속 응고하여 리본 형태로 형성하기 위해 세라믹 노즐 (14) 아래 쪽에 마련된 구리 소재의 회전휠(15)을 포함할 수 있다.
- [0059] 세라믹 노즐 (14) 아래쪽에는 고속으로 회전하는 구리 소재의 회전휠(15)이 구비되어 있으며, 이로써 전기로 (12)로부터 배출되는 합금 용탕은 회전휠 (15)에 접촉되어 급속하게 응고될 수 있다. 이때, 회전휠(15)의 회전 속도와 합금 용탕의 냉각속도를 조절함으로써 합금리본 내에 제 1 상과 제 2 상을 나노 스케일로 균일하게 분포 시킬 수 있다. 예컨대, 회전휠 (15)의 회전 속도는 3,000 rpm 이상의 고속을 유지할 수 있으며, 구체적으로 4,000 rpm 내지 6,000 rpm 범위 내에서 회전 속도를 조절할 수 있다. 또한, 회전휠(15)에 접촉하는 합금 용탕 은 냉각속도 약 10^3 K/sec 이상으로 급속 응고시킬 수 있으며, 구체적으로 합금 용탕의 냉각속도는 10^3 K/sec 내 지 10^6 K/sec 범위 내에서 조절할 수 있다. 상기 냉각 속도는 금속회전체의 회전속도를 높여서 증가시킬 수 있 으며, 또한 합금 용탕의 온도와 응고 온도차를 증가시켜 조절할 수 있다. 이러한 회전휠(15)은 싱글 물 또는 트윈 롤 형태로 구성할 수 있고, 모터 등과 같은 통상의 구동원을 이용하여 회전시킬 수 있다. 상기한 급속 냉 각을 수행하여 제조되는 하이엔트로피 합금의 두께는 50 μ m 내지 200 μ m 범위로 조절할 수 있다.
- [0060] 도 1의 제 3 단계 과정은, 하이엔트로피 합금으로부터 제 2 상을 선택적으로 제거하여 나노 다공성 전이금속 합 금을 제조하는 단계이다.

- [0061] 구체적으로, 제 1 상과 제 2 상이 균일하게 분포된 하이엔트로피 합금으로부터 제 2 상을 선택적으로 제거하여 하이엔트로피 합금인 제1상을 남기고, 제 2 상이 제거된 부분에는 나노 기공이 형성됨으로써, 나노기공성 전이 금속 합금이 제조될 수 있다. 상기 하이엔트로피 합금으로부터 제 2 상을 선택적으로 제거하기 위하여, 전기 화학적 탈부식 공정을 수행하며, 구체적으로는 산성 또는 염기성 용액에 상기 하이엔트로피 합금을 침지시키고 수 분 내지 수십 시간 유지시킴으로써 탈부식 공정이 수행될 수 있다. 상기 나노 다공성 합금의 기공률은 탈부식 공정 조건으로서 예를 들면, 산 또는 염기성 용액의 종류 및 농도, 침지 시간, 침지 온도 등의 탈부식 조건을 변화시킴으로써 조절할 수도 있다. 또한, 합금 중에 분포된 제 2 상을 완전히 제거시켜 기공율을 극대화시키는 효과도 기대할 수 있지만, 목적에 따라서는 제 2 상의 잔류를 통해 기공율을 조절할 수도 있다.
- [0063] 도 3은 탈부식 공정을 설명하기 위한 모식도로서, 하이엔트로피 합금의 시편을 산 용액에 침지시키면, 하이엔트로피 합금 내 제 1 상 및 제 2 상 중 제 2 상을 선택적으로 제거할 수 있다. 이때, 산 용액은 질산, 염산, 황산 등의 무기산 또는 아세트산 등의 유기산이 사용될 수 있으나 이들 재료에 한정되지 않는다. 이들 산 용액의 종류 및 농도, 침지 시간, 침지 온도 등의 탈부식 조건은 기공율을 조절하는 중요한 요인이 될 수 있으며, 이러한 탈부식 조건은 적절히 조절될 수 있다.
- [0065] 도 4는 선택적 탈부식 공정을 보다 구체적으로 설명하기 위한 모식도이다. 이때 ‘부동태 (passivation)’라는 용어가 부식 경향이 큰데도 불구하고 부식전위를 높게 유지시키면 오히려 부식 속도가 현저하게 감소하여 우수한 내식성을 나타내는 상태를 지칭할 수 있다. 이러한 부동태 거동을 보이는 대표적인 금속은 Ni, Ti, Zr, Ti, Nb, Cr, Fe, Co와 같은 전이금속이 포함될 수 있으며, 이들은 산 용액에 침지되어 수 nm 두께의 부동태 피막 (Passivity Layer)이라고 하는 산화피막이 생성되어 산 용액에서 쉽게 부식되지 않을 수 있다. 이에 반하여, 전이금속으로서 Al, Mn는 전기화학적 부식경향이 크며, 산 용액에 침지되어 부동태 피막이 형성되지 않으므로 산 용액 중에서 쉽게 부식될 수 있다.
- [0066] 도 5는 본 발명의 일 실시예로서 탈부식 공정 전후의 합금리본 시편의 표면을 비교하기 위한 전자주사현미경 (SEM)이다.
- [0067] 도 5를 참조하면, 탈부식하기 전(500)의 사진에 의하면, 하이엔트로피 합금인 제 1 상과 전기화학적인 부식 경향이 큰 제 2 상이 나노 스케일로 균일하게 분포되어 있음을 확인할 수 있다. 또한, 탈부식한 후(510)의 사진에 의하면, 제 2 상이 제거된 부분에 기공이 형성되어 있음을 확인할 수 있다.
- [0068] 도 6은 본 발명의 일 실시예로서 탈부식 공정 전후의 합금리본 시편의 표면을 비교하기 위한 X-선 회절 분석도이다.
- [0069] 도 6를 참조하면, X-선 회절 분석 결과에 의하면 전기화학적 탈부식하기 전의 합금리본 시편에는 제 2 상(Al-Ni rich 상)이 존재하였지만, 탈부식한 후의 합금리본 시편에서는 제 2 상이 함량이 현저하게 감소됨을 확인할 수 있다.
- [0071] 전술한 바와 같이, 본 발명에서는 상 분리 현상을 나타내는 전이금속을 합금 원료로 포함시키되, 부동태 경향을 나타내는 특징의 전이금속을 제 1 상 구성 원소로 분류하고, 부동태 경향을 나타내지 않는 특징의 전이금속을 제 2 상 구성 원소로 분류시켜 포함시키며, 합금화 과정에서는 금속 용고법에 의해 이들 두 상이 나노 스케일로 균일하게 상분리되며, 탈부식 공정을 통해 제 2 상이 선택적으로 제거되어 합금의 표면 및 내부에 균일한 크기로 나노 기공을 부여할 수 있다.
- [0072] 상기 방법으로 제조된 나노기공성 전이금속 합금의 두께가 20 μm 내지 200 μm 범위일 수 있고, 상기 합금 리본의 표면 및 내부에는 나노 스케일의 기공이 균일하게 분포되어 있으며, 상기 기공의 크기는 20 nm 내지 100 nm 이고, 기공율은 30 부피% 내지 70 부피% 범위일 수 있다.
- [0073] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 나노 다공성 전이금속 합금은 나노 기공이 합금의 표면 및 내부에 균일하게 분포되어 비표면적이 증가되므로 화학적 또는 전기화학적 촉매 또는 담체로 사용될 수 있다. 또한 상기 나노기공성 전이금속 합금리본은 전지의 전극으로의 활용도가 있으며, 새로운 광학물질로도 응용될 수 있다.
- [0074] 또한, 본 발명은 상기에서 제조된 나노 다공성 전이금속 합금을 포함하는 슈퍼 캐패시터용 전극과, 상기 전극을 포함하는 슈퍼 캐패시터를 제공한다.
- [0075] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 슈퍼 캐패시터는 음극, 양극, 상기 음극과 양극 사이에 위치하는 전해질을 포함하며, 상기 음극 및 양극 중 하나 이상이 나노기공성 전이금속 합금리본을 포함하는 전극일 수 있다. 상기 슈퍼 캐패시터는 분리막을 더 포함할 수 있다.

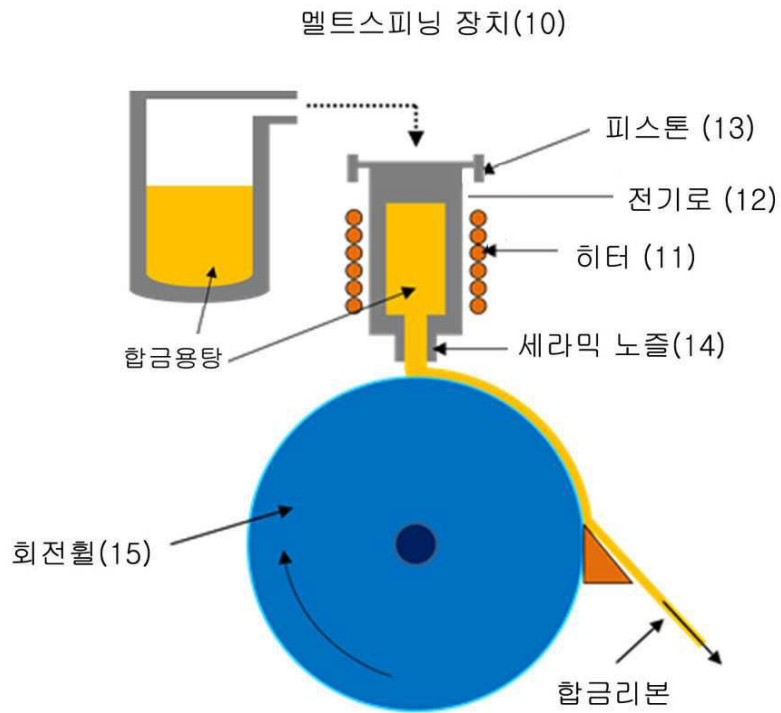
- [0076] 상기 음극과 양극은 서로 동일하거나 다를 수 있다. 상기 음극은 당해 기술 분야에서 알려진 모든 음극이 사용될 수 있다. 상기 음극과 양극 사이에 위치하는 전해질은 고체 전해질 또는 액체 전해질일 수 있다. 상기 액체 전해질은 유기용매에 염을 용해시킨 용액일 수 있다.
- [0077] 상기 액체 전해질에 사용되는 유기용매는 아세토니트릴, 디메틸케톤, 에틸메틸케톤, 디에틸케톤, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 감마부티로락톤, 디옥시메탄, 디옥시에탄, 2-메틸테트라하이드로퓨란 및 설포란으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0078] 상기 염은 H_2SO_4 , Na_2SO_4 , Li_2SO_4 , $LiPF_6$, 리튬 퍼클로레이트, 리튬 트리플레이트, 리튬 테트라플루오로보레이트, 리튬 헥사플루오로포스페이트, 리튬 비스트리플루오로메틸설포닐이미드, 테트라메틸암모늄테트라플루오로보레이트, 테트라에틸암모늄 테트라플루오로보레이트, KCl , KOH 및 1-에틸-3-메틸이미다졸리움 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드 ([EMIM][TFSI])로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 상기 액체 전해질은 농도가 0.5 내지 3 M이고, 상기 슈퍼 캐패시터의 작동 전압 범위에서 전기적으로 불활성이다.
- [0079] 상기 분리막은 슈퍼 캐패시터의 내부 공간을 음극 및 양극으로 분리하고, 상기 전극들 사이의 전기적 단락(short)을 방지하기 위하여 이들 사이에 배치될 수 있다. 상기 분리막 재료는 폴리에틸렌 (PE), 폴리프로필렌 (PP), 테프론 (teflon) 등이 사용될 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0080] 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 보호범위는 특정 실시예가 아니라 특허청구범위에 기재된 사항에 의해 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술적 사상도 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

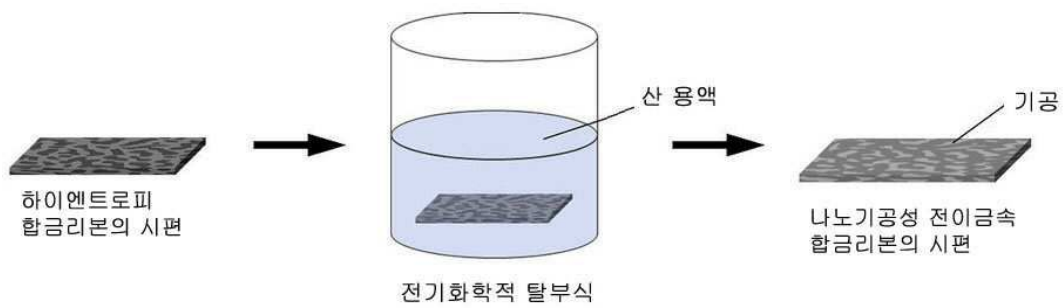
도면1



도면2



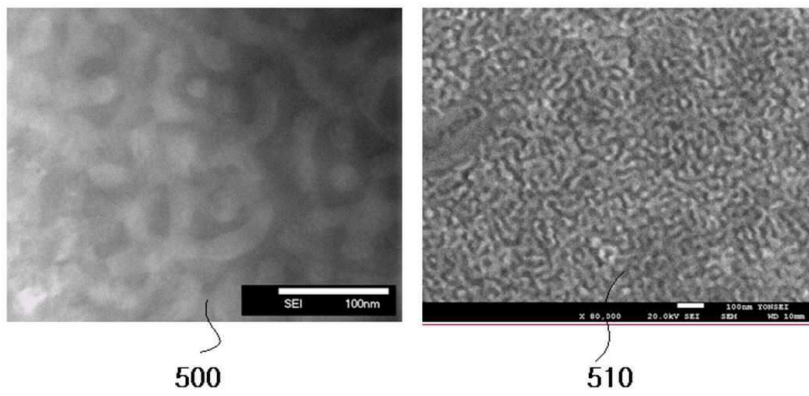
도면3



도면4



도면5



도면6

