

회수된 Bi_2Te_3 의 계면활성제에 따른 합성 및 성장 거동

소형섭 · 송은필^a · 좌용호^a · 이근재*
단국대학교 에너지공학과, ^a한양대학교 융합화학공학과

The Preparation and Growth Mechanism of the Recovered Bi_2Te_3 Particles with Respect to Surfactants

Hyeongsob So, Eunpil Song^a, Yong-Ho Choa^a, and Kun-Jae Lee*

Department of Energy Engineering, Dankook University, Cheonan-si 31116, Republic of Korea

^aDepartment of Fusion Chemical Engineering, Hanyang University, Ansan 15588, Republic of Korea

(Received March 6, 2017; Revised March 27, 2017; Accepted March 28, 2017)

Abstract Bi_2Te_3 powders are recovered by wet chemical reduction for waste n-type thermoelectric chips, and the recovered particles with different morphologies are prepared using various surfactants such as cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS), and ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA). When citric acid is added as the surfactant, the shape of the aggregated particles shows no distinctive features. On the other hand, rod-shaped particles are formed in the sample with CTAB, and sheet-like particles are synthesized with the addition of SDBS. Further, particles with a tripod shape are observed when EDTA is added as the surfactant. The growth mechanism of the particle shapes depending on the surfactant is investigated, with a focus on the nucleation and growth phenomena. These results help to elucidate the intrinsic formation mechanism of the rod, plate, and tripod structures of the Bi_2Te_3 recovered by the wet reduction process.

Keywords: Recovered Bi_2Te_3 , Chemical reduction, Morphology control, Growth mechanism, Surfactant

1. Introduction

열전 소자는 고체상태에서 열 에너지와 전기 에너지를 서로 가역적으로 변환시키는 반도체 소자로서[1], 에너지 하베스팅 및 정밀 가열/냉각 장치 등의 다양한 응용을 위한 활발한 연구가 진행 중이다. 그러나 아직까지는 열전성능 및 효율향상이 기대에 미치지 못하고 있는 실정으로서, 열전성능 향상을 위한 연구도 병행되고 있다[2-5].

열전 소자의 변환 효율은 $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$ 의 무차원 지수로써 표현되며, 여기서 T는 절대온도, α 는 seebeck 계수, σ 와 κ 는 각각 전기전도도와 열전도도를 나타낸다. 전기전도도와 열전도도는 서로 상호보완적인 관계를 가지고 있다. 소자 내에 전하의 수가 증가하면 전기전도도가 향상되고 증가한 전하로 인해 열전도도 또한 동시에 증가하게

된다. 이러한 현상은 전기전도도를 향상시키고 열전도도를 감소시켜야 하는 열전 소자에서 치명적인 단점으로 작용하지만, 이는 저차원 나노입자를 도입함으로써 열전도도의 증가는 최소화하며 전기전도도를 향상시켜 해결될 수 있다[6-11].

특정한 형상을 가지는 입자는 전기적, 광학적, 자기적 및 화학적 특성이 달라질 수 있으므로, 열전 소재의 ZT 지수를 비롯한 다양한 기능성 나노 소재(CdSe, ZnO, Ag 등)의 특성을 향상시킬 수 있는 것으로 알려져 있다. 따라서 열전 소자의 실온 작동에 최적화 되어 있는 소재로 알려진 Bi_2Te_3 의 경우, 미세조직의 나노구조화를 적용하여 전하와 격자진동 거동의 독립적인 제어를 통해 ZT 지수를 향상시킬 수 있을 것으로 기대되고 있다[12-16]. 이에 대한 연구로 A. Purkayastha et al.은 낮은 온도(100°C)에서 단결정

*Corresponding Author: Kun-Jae Lee, TEL: +82-41-550-3684, FAX: +82-41-559-7914, E-mail: kjlee@dankook.ac.kr

Bi₂Te₃ 나노막대를 제조방법을 제시하였으며, Y. Zhang et al.은 ethylene glycol을 사용한 용매열 합성법을 사용하여 Bi₂Te₃ 나노시트를 제조하는데 성공하여 높은 수율을 나타내는 연구를 발표하였다[17, 18]. 또한 Q. Wei et al.은 vapor-liquid-solid(VLS) 공정을 활용하여[110] 성장 방향을 따르는 Bi₂Te₃ 단결정 나노벨트를 합성하는 연구를 발표하였으며, G. Zhang et al.은 용매로 ethylene glycol과 계면활성제로 PVP를 사용하여 Bi₂Te₃ 나노와이어의 합성하는 연구를 보고하였고, F. Xiao et al.은 Ni 나노와이어로 갈바니치환을 사용하여 Bi₂Te₃ 나노튜브를 제조하였다[19-21].

열전소재의 주요원소인 Te와 Bi는 현재 다양한 분야(thermoelectric semiconductor, PV cell, catalyst, gas sensing etc.)에서 사용되고 있으며, 산업의 발달로 인해 수요가 급증하고 있다[22]. 본 연구에서는 폐 열전소재에서 열전소재를 회수 및 재활용 시 입자의 형상과 입도를 제어하여 기존의 열전소재보다 특성이 향상된 재활용 소재를 제조하고자 하였다. 폐 열전 모듈에서 n-type의 Bi₂Te₃ 열전소재를 용액상으로 회수한 후 습식 야금 공정을 통해 다양한 형상을 가지는 Bi₂Te₃ 입자를 제조하였으며, 입자 합성 중 첨가제에 따른 입자의 형상 제어와 형성 메커니즘을 제시하였다.

2. Experimental

폐 열전 모듈을 250°C에서 가열시킨 후 solder를 분리하여 p-type (Bi₂Te₃)과 n-type (Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃) chip을 모듈로부터 분리하였으며, chip 표면에 남아 있는 solder의 제거를 위하여 분리된 chip들을 HCl (DAEJUNG, 35%)에 6시간 동안 반응시켜 solder를 제거하였다.

Solder가 제거된 열전 chip들은 p-type과 n-type chip의 분류를 위해 각 0.14 mmol의 HNO₃ (J.T.Baker, 70%):H₂O = 2:1 비율의 30 mL 용액에 장입하여 24시간동안 용해시켰다. 이후 고체상의 p-type chip을 분리와 회수된 용액에 존재할 수 있는 불순물의 제거를 위하여 syringe filter를 이용하여 여과시켰다.

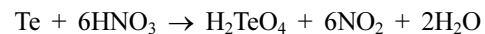
여과된 용액에 NaOH(DAEJUNG, 98.0%)를 첨가하여 pH 10으로 적정하였고, 3 mL의 ethylene glycol(DAEJUNG, 99.0%)에 계면활성제를 조건 별로 첨가하였다. 계면활성제로는 각각 0.5 mmol의 citric acid(DAEJUNG, 99.9%), cetyltrimethylammonium bromide(CTAB, DAEJUNG, 99.0%), sodium dodecylbenzenesulfonate(SDBS, SIGMA ALDRICH, 99.9%), ethylenediaminetetraacetic acid(EDTA, ACROS ORGANICS, 99.0%)를 사용하였다. 각 계면활성제가 첨가된 용액의 온도가 80°C가 되었을 때, 3 mL의 hydrazine monohydrate(N₂H₄·H₂O, ACROS ORGANICS, 100%)을

넣어 12시간동안 환원 반응을 진행하였다. 반응이 완료된 후에는 원심분리와 초음파 세척기를 사용하여 세척과정을 진행하였으며 세척수로는 DI Water와 에탄올을 사용하였다. 세척과정이 끝난 분말은 상온에서 건조시켜 분말을 회수하였다.

얻어진 분말의 결정 구조는 40 kV, 40 mA에서 Cu Kα(λ = 0.154 nm)의 방사선을 사용하는 X-ray diffractometer (XRD, ULTIMA IV, Rigaku)에 의해 분석되었으며, 입자의 형상은 Field emission scanning electron microscope(FE-SEM, ZEISS, Gemini)를 사용하여 분석하였다.

3. Results and Discussion

기존에 보고된 연구에 따르면, n-type chip은 HNO₃에 용해되지만, p-type chip은 표면에 antimony oxide의 형성으로 인하여 더 이상의 용해가 이루어지지 않기 때문에 p-type chip은 고상 형태 그대로 회수할 수 있다[23]. 반면, n-type chip은 HNO₃와 반응하여 다음과 같은 반응식에 따라 용해된다.



여기서 H₂TeO₄는 수용액 상태에서 TeO₄²⁻의 형태로 존재하며 용해된 Bi 및 Te를 회수하기 위하여 hydrazine monohydrate를 첨가하면 다음과 같은 반응에 의하여 Bi₂Te₃로 합성된다.

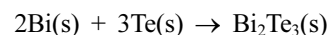
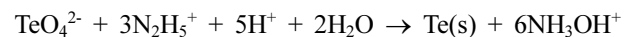
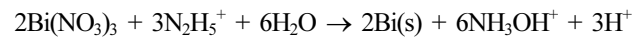


그림 1은 n-type chip이 용해된 용액을 출발물질로 하여 제조된 분말을 첨가된 계면활성제의 종류(Citric acid, CTAB, SDBS, EDTA)에 따라 XRD 결과를 나타낸 것이다. 회절 패턴은 (006), (101), (015), (1010), (110), (113)/(1015)/(116), (205), (208), (0210), (1115), (2110), (300)면의 회절이 각각 17.4°, 23.6°, 27.6°, 37.7°, 41.2°, 44.3°/45.0°/45.2°, 50.3°, 57.1°, 62.8°, 67.0°, 72.8°, 75.1°에서 나타났다. 습식 화학 공정을 통해 제조된 분말들은 계면활성제 종류와 관계없이 R3m (166) 공간군을 가지는 Bi₂Te₃의 능면체(rhombohedral) 결정구조(JCPDS #15-0863)를 나타내었으며, 이외의 2차상 출현은 없는 것으로 분석되었다.

그림 2는 계면활성제 종류에 따라 제조된 환원시킨 분말의 FE-SEM 분석 결과를 나타낸 것이다. 그림 2(a)의 경

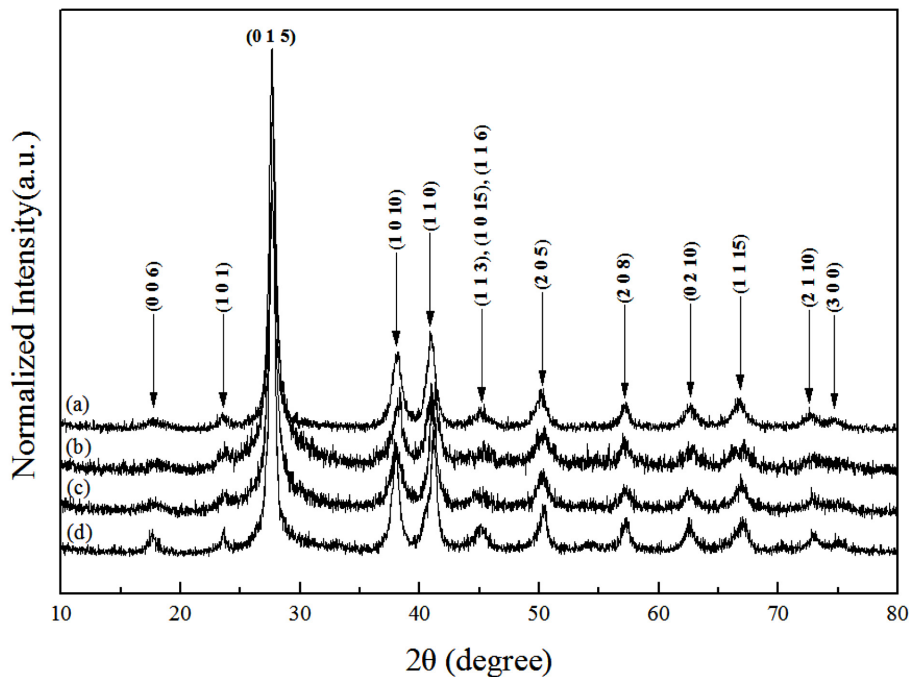


Fig. 1. The XRD patterns of the Bi₂Te₃ products prepared by wet-chemical method using waste thermoelectric module at 80°C with respect to surfactants: (a) Citric acid; (b) CTAB; (c) SDBS; (d) EDTA.

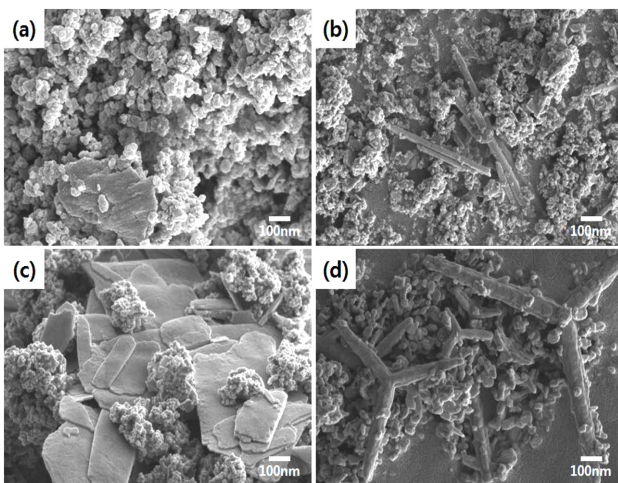


Fig. 2. SEM images of prepared Bi₂Te₃ powders with respect to surfactants: (a) Citric acid; (b) CTAB; (c) SDBS; (d) EDTA.

우, citric acid를 계면활성제로 사용하여 얻어진 분말로, 불규칙한 형상을 가지고 있으며, 수십 nm 크기의 입자들로 구성되어 있는 것으로 분석되었다. 반면 CTAB를 사용해 얻어진 분말의 경우(그림 2(b)), 일부 막대모양의 입자들이 존재하고 있는 것을 확인할 수 있었다. 이처럼 막대모양의 입자가 형성되는 메커니즘은 CTAB의 친수성 그

룹(hydrophilic group) 및 소수성 그룹(hydrophobic group)과 연관되어 있다. 그림 3(a)을 보면, CTAB는 탄소와 수소로 이루어져있는 사슬(chain)부분과 질소, 브롬, 탄소, 수소로 이루어져 있는 머리(head) 부분이 존재하며, 브롬이 물에 이온화되어 CTA⁺의 형태로 용액 안에서 이온상태로 존재한다[24]. 환원반응이 시작되어 핵이 형성된 후 CTAB의 소수성 그룹은 Bi₂Te₃ 핵의 가장자리에 연결되며 친수성 그룹은 용액과 마주하게 된다. 이와 유사한 현상을 살펴보면, Te nano-rod 성장은 용액 내에서 계면활성제가 둘러싼 입자의 [001] 방향 성장으로 인해 형성된다고 보고된 바가 있다[25]. Bi₂Te₃는 Te과 같은 육각형 결정 구조를 가지므로 입자 성장이 유사하게 진행될 것으로 예상된다. 즉, [001]축을 제외한 다른 축으로의 입자 성장은 제한되며, 그림 3(b)에서 확인할 수 있는 바와 같이 핵 형성 이후의 입자성장은 [001] 방향으로만 이루어지게 되어 방향성을 띄는 막대모양이나 와이어모양의 입자를 형성하게 된다.

그림 2(c)는 SDBS를 계면활성제로 사용하여 제조한 분말로서, c축 성장보다는 2차원의 성장이 이루어진 판상의 Bi₂Te₃ 입자가 존재하고 있는 것을 관찰할 수 있다. 기존 연구들에 의하면, SDBS를 계면활성제로 사용하면 nano-plate의 성장에 중요한 역할을 한다는 연구 결과가 보고된 바 있다[26, 27]. 그림 4는 nano-plate 형성과정을 모식화

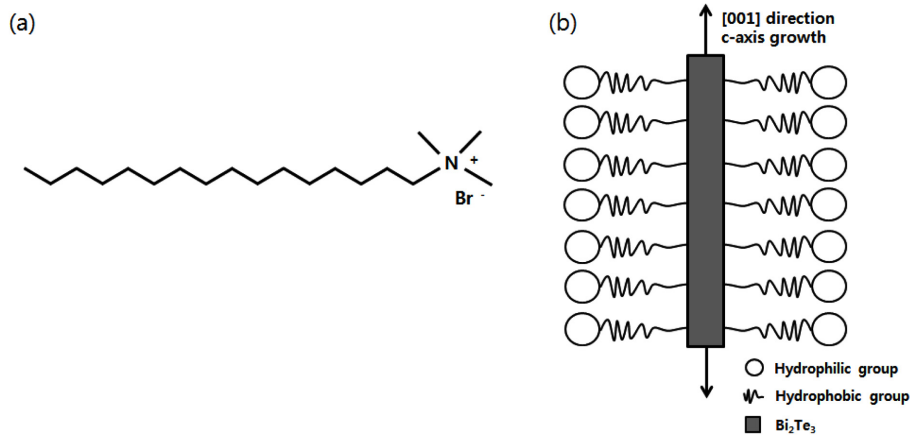


Fig. 3. Preparation of powder using CTAB as a surfactant. (a) CTAB structural formula and (b) formation process of rod-shape particles with hydrophilic and hydrophobic groups.

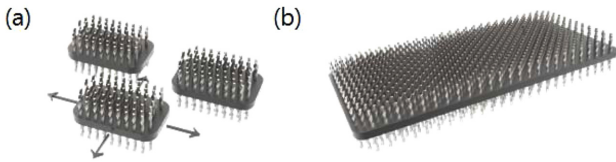


Fig. 4. Bi_2Te_3 growth mechanism using SDBS as a surfactant. (a) Anisotropic growth of particles after Bi_2Te_3 nucleation and (b) sheet-shape particles grown by coalescence of previous particles.

한 것이다. 성장 메커니즘은 그림 4(a)와 같이 초기에 nano-plate가 형성되며, 판상의 형상을 유지하며 성장하게 되는 것으로 판단된다(그림 4(b)). 이는 음이온 하전된 SDBS는 Bi_2Te_3 의 (001)면에 부착되어 표면을 안정화시키며, 동시에 [001] 방향으로의 성장을 억제시키는 현상에 기인한 것이다. 즉, 형성된 입자는 SDBS의 영향으로 [001] 방향을 제외한 다른 방향으로의 입자성장이 유도되어, nano-plate의 입자 성장과정을 거쳐 넓은 면적의 판상을 가지게 된다.

그림 2(d)는 EDTA를 계면활성제로 사용하여 제조한 분말의 FE-SEM 사진으로써, 제조된 분말은 [001] 방향을 따라 성장하는 c축 성장을 따르지 않고 이방성 성장의 tripod 형태의 입자가 존재하고 있는 것으로 분석된다. 그림 5(a)에서 보듯이 Bi_2Te_3 의 결정계는 육방정계로써 한 평면상에서 3개의 수평축이 서로 60°로 교차하고 있다. 이때 하나의 수평축은 [100]과 $[\bar{1}00]$ 방향의 축이며, 다른 수평축은 [010]과 $[0\bar{1}0]$ 방향의 축이고, 나머지 하나의 수평축은 [110]과 $[\bar{1}\bar{1}0]$ 방향의 축이다[28]. 즉, tripod의 성

장은 [100], [010], $[\bar{1}\bar{1}0]$ 방향 또는 $[\bar{1}00]$, $[0\bar{1}0]$, [110] 방향으로 이루어질 것으로 예상된다. Bi_2Te_3 의 성장은 초기에 입자가 형성되고 입자의 병합으로 인해 육각형 격자구조에 따라 성장하여 육각형의 입자를 형성해야 한다[29]. 그러나 D. Deng et al.에 의하면, pod 입자 형성에 있어서 EDTA는 우선적으로 c축 성장을 방해하고 동시에 pod 성장을 유리하게 이끌어주기 때문에 입자의 성장은 EDTA로 인한 제한적인 환경에서 표면에너지가 유리한 방향으로 성장하여 삼각형 모양의 입자가 형성된다고 보고하였다[30]. 그림 5(b)에서 볼 수 있듯이 Bi_2Te_3 는 Se와 같은 육각형 결정구조를 가지고 있으므로, 입자의 성장이 이와 유사한 메커니즘으로 진행될 것으로 예상된다. 형성된 입자는 ostwald ripening 과정을 통해 점차 조대한 pod 입자로 성장하게 된다. 이러한 사실은 성장한 Bi_2Te_3 의 세 개의 가지가 120°로 서로 최대한 분리되어 있다는 사실에서 확인할 수 있다.

SDBS와 EDTA는 음이온 계면활성제로 사용되는 대표적인 계면활성제이다. 같은 음이온 계면활성제임에도 입자의 형상이 차이가 나는 이유는 SDBS에는 존재하지 않고 EDTA에 존재하는 카르복실기(-COOH)의 영향으로 예상된다. Hexagonal 결정 구조를 가지고 있는 Se으로 실험한 기존 연구에 따르면, EDTA의 분자 구조가 pod 형상의 형성을 유리하게 이끌어준다는 연구가 보고된 바 있다[30]. 마찬가지로 유사한 hexagonal 결정구조를 가지는 Bi_2Te_3 또한 EDTA의 -COOH에 영향을 받아 tripod 형상으로 성장한 것으로 예상된다.

그림 2(b)~2(d)에서의 FE-SEM 분석결과, 제조된 분말에서는 막대, 판상, tripod 형상의 입자 주변에 불규칙한 입자가 관찰되었다. 이러한 입자의 성장 이유로는 계면활성

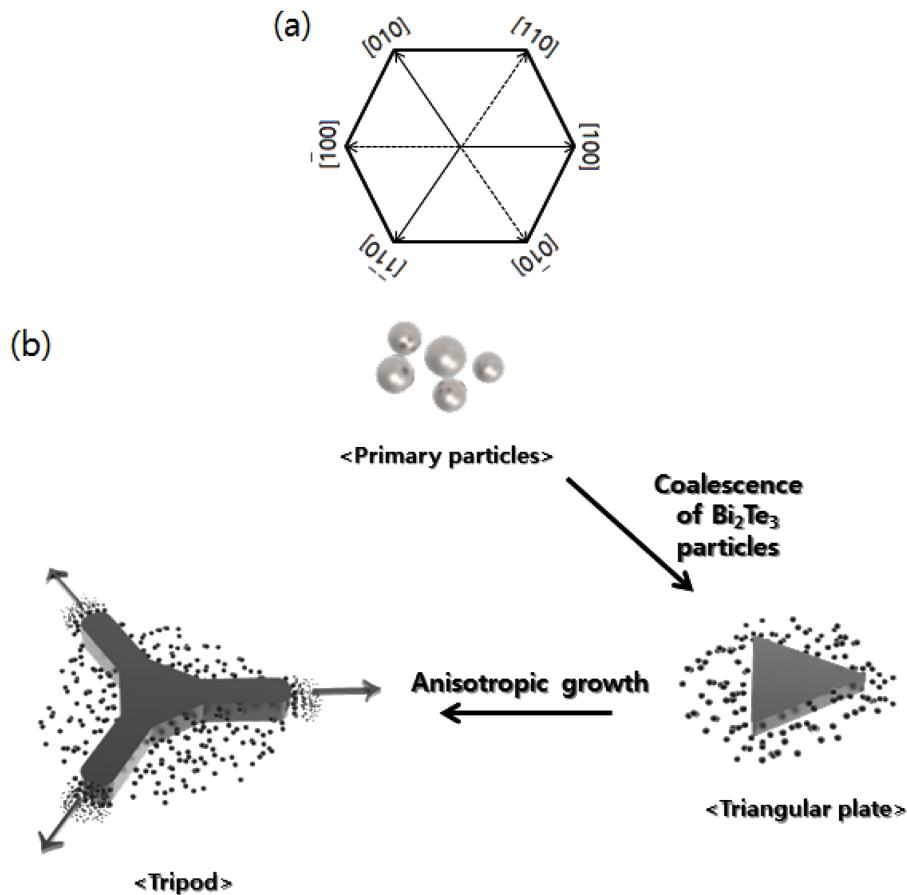


Fig. 5. Preparation of powder using EDTA as a surfactant. (a) Hexagonal miller index viewed from the c-axis, (b) growth mechanism of tripod particle.

제 농도의 영향에 관련이 있을 것으로 예상된다. 계면활성제의 농도가 임계 마이셀 농도(critical micelle concentration; CMC)에 도달하면 구형의 마이셀이 형성되며 더 높아질수록 마이셀 구조가 변형되어 다양한 구조를 가지게 된다 [31-33]. 환원 공정 중에 입자의 수가 증가하고 크기가 커질수록 더 많은 계면활성제가 흡착되며 계면활성제의 농도가 CMC 이하로 감소하면서 마이셀의 형성이 중단된다 [34]. 즉, 입자 형성으로 감소한 마이셀 농도로 인해 마이셀 구조가 제거되었으며 분석결과와 마찬가지로 계면활성제로 인한 입자의 형상 제어가 저하되었다고 추측된다.

4. Conclusion

본 연구에서는 폐 열전 모듈을 HNO₃ 수용액에 용해시켜 환원반응을 통해 다시 Bi₂Te₃를 회수한 후 서로 다른 형태의 입자를 제조하는 연구를 진행하였다. 계면활성제에 따라 Bi₂Te₃ 입자 형상에 미치는 영향을 분석하기 위해 습식

야금 공정을 사용하여 실험을 진행하였으며, 환원 공정을 통해 제조한 분말의 XRD 분석결과 같은 Bi₂Te₃ 스펙트럼을 나타냈다. 이를 통해 계면활성제가 Bi₂Te₃의 제조에 영향을 미치지 않은 것을 알 수 있었으나, FE-SEM 측정 결과 계면활성제에 따라 제조된 분말마다 상이한 결과를 관찰할 수 있었다. Citric acid를 사용했을 때에는 특정한 입자의 형상이 보이지 않았으나 CTAB을 사용하였을 때에는 막대 모양, SDBS를 사용하였을 때에는 판상, EDTA를 사용하였을 때에는 pod 모양이 측정되었다. 막대 형상 입자가 제조된 경우에는 CTAB의 친수성 부분과 소수성 부분의 배열로 인해 막대 형상이 제조되었으며, SDBS를 사용한 판상 형태의 입자는 계면활성제가 [001] 방향으로의 성장을 억제하여 2차원적으로 성장된 것으로 예상되었다. EDTA의 경우에는 3개의 방향으로 입자가 성장하였고 서로의 다리의 각도는 120° 정도로 성장함으로 보아 EDTA의 역할은 [001] 방향으로의 성장을 억제함과 동시에 pod의 성장을 유리하게 이끌어주는 것으로 예상되었다.

References

- [1] P. Rimal, S. M. Yoon, E. B. Kim, C. H. Lee and S. J. Hong: *J. Korean Powder Metall. Inst.*, **23** (2016) 126.
- [2] L. E. Bell: *Science*, **321** (2008) 1457.
- [3] Y. Zhang, G. Xu, P. Ren, Z. Wang and C. Ge: *J. Electron. Mater.*, **40** (2011) 835.
- [4] Y. Deng, X. S. Zhou, G. D. Wei, J. Liu, C. W. Nan and S. J. Zhao: *J. Phys. Chem. Solids*, **63** (2002) 2119.
- [5] H. T. Zhang, X. G. Luo, C. H. Wang, Y. M. Xiong, S. Y. Li and X. H. Chen: *J. Cryst. Growth*, **265** (2004) 558.
- [6] T. C. Harman, P. J. Taylor, M. P. Walsh and B. E. Laforge: *Science*, **297** (2002) 2229.
- [7] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, X. Sun, Z. Zhang, S. B. Cronin and T. Koga: *Phys. Solid State*, **41** (1999) 679.
- [8] T. Sun, X. B. Zhao, T. J. Zhu and J. P. Tu: *Mater. Lett.*, **60** (2006) 2534.
- [9] A. Purkayastha, Q. Yan, M. S. Raghuveer, D. D. Gandhi, H. Li, Z. W. Liu, R. V. Ramanujan, T. Borca-Tasciuc and G. Ramanath: *Adv. Mater.*, **20** (2008) 2679.
- [10] C. Kim, D. H. Kim, Y. S. Han, J. S. Chung, S. H. Park, S. Park and H. Kim : *Mater. Res. Bull.*, **46** (2011) 407.
- [11] K. T. Kim, T. S. Min and D. W. Kim: *J. Korean Powder Metall. Inst.*, **23** (2016) 263.
- [12] D. Dhak and P. Pramanik: *J. Am. Ceram. Soc.*, **89** (2006) 534.
- [13] F. Wu, H. Z. Song, F. Gao, W. Y. Shi, J. F. Jia and X. Hu: *J. Electron. Mater.*, **42** (2013) 1140.
- [14] C. Bouet, B. Mahler, B. Nadal, B. Abecassis, M. D. Tessier, S. Ithurria, X. Xu and B. Dubertret: *Chem. Mater.*, **25** (2013) 639.
- [15] L. Vayssieres: *Adv. Mater.*, **15** (2003) 464.
- [16] H. B. Mao, J. Y. Feng, X. Ma, C. Wu and X. J. Zhao: *J. Nanopart. Res.*, **14** (2012) 887.
- [17] A. Purkayastha, F. Lupo, S. Kim, T. Borca-Tasciuc and G. Ramanath: *Adv. Mater.*, **18** (2006) 496.
- [18] Y. Zhang, L. P. Hu, T. J. Zhu, J. Xie and X. B. Zhao: *Cryst. Growth Des.*, **13** (2013) 645.
- [19] Q. Wei, Y. Su, C. J. Yang, Z. G. Liu, H. N. Xu, Y. D. Xia and J. Yin: *J. Mater. Sci.*, **46** (2011) 2267.
- [20] G. Zhang, B. Kirk, L. A. Jauregui, H. Yang, X. Xu, Y. P. Chen and Y. Wu : *Nano Lett.*, **12** (2012) 56.
- [21] F. Xiao, B. Yoo, K. H. Lee and N. V. Myung: *J. Am. Chem. Soc.*, **129** (2007) 10068.
- [22] K. J. Lee, Y. H. Jin and M. S. Kong: *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **14** (2014) 7919.
- [23] B. Swain and K. J. Lee: *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **92** (2017) 614.
- [24] X. M. Sun, X. Chen, Z. X. Deng and Y. D. Li: *Mater. Chem. Phys.*, **78** (2002) 99.
- [25] Z. Liu, Z. Hu, J. Liang, S. Li, Y. Yang, S. Peng and Y. Qian: *Langmuir*, **20** (2004) 214.
- [26] F. GuoLi, C. Guang, W. Xiong and L. J. Qiang: *Sci. China. Tech. Sci.*, **54** (2011) 19.
- [27] L. Zhang, D. Chen and X. Jiao: *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) 2668.
- [28] P. G. Partridge: *Metall. Rev.*, **12** (1967) 169.
- [29] W. Lu, Y. Ding, Y. Chen, Z. L. Wang and J. Fang: *J. Am. Chem. Soc.*, **127** (2005) 10112.
- [30] D. Deng, J. Wang and J. S. Yu: *CrystEngComm*, **17** (2015) 4349.
- [31] T. Hargreaves: *Chem. Brit.*, **39** (2003) 38.
- [32] S. Bandyopadhyay, J. C. Shelley, M. Tarek, P. B. Moore and M. L. Klein: *J. Phys. Chem. B*, **102** (1998) 6318.
- [33] S. Perkin, N. Kampf and J. Klein: *Phys. Chem. B*, **109** (2005) 3832.
- [34] T. J. Crowley, E. S. Meadows, E. Kostoulas and F. J. Doyle Jr.: *J. Process. Contr.*, **10** (2000) 419.