



초음파 분무 열분해법에 의한 산화물 환원 공정의 구형 Bi₂Te₃ 분말 합성

송철한, 장대환, 진연호, 공만식*

고등기술연구원 신소재공정센터

Spherical Bi₂Te₃ Powder Synthesized by Oxide-Reduction Process via Ultrasonic Spray Pyrolysis

Chul-Han Song, Dae-Hwan Jang, Yun-Ho Jin, and Man-Sik Kong*

Advanced Materials & Processing Center, Institute for Advanced Engineering (IAE), Yongin 17180, Korea

(Received April 14, 2017 ; revised April 26, 2017 ; accepted April 26, 2017)

Abstract

Bismuth telluride (Bi₂Te₃) and its alloys are well-known thermoelectric materials for ambient temperature applications. In this study, the dissolved Bi-Te precursor solution was used to synthesis metallic Bi₂Te₃ powder via ultrasonic spray pyrolysis and reduction process. The droplets of the Bi-Te precursor solution were decomposed to Bi-Te oxide powders by ultrasonic spray pyrolysis. The spherical Bi₂Te₃ powders were synthesized by reduction reaction in atmosphere of hydrogen gas at the temperature above 375°C for 6h. The reduced Bi₂Te₃ powders have a mean particle size of 1.5 μm. The crystal structure of the powder was evaluated by X-Ray diffraction(XRD), and the microstructure with size and shape powders was observed by field-emission scanning electron microscope(FE-SEM) and transmission electron microscope(TEM).

Keywords : Ultrasonic Spray Pyrolysis, Thermoelectric materials, Bismuth telluride, Spherical, Reduction

1. 서 론

전 세계적으로 기존 화석에너지의 고갈과 CO₂가스로 인한 환경문제 등으로 차세대 대체에너지의 관심이 급격히 높아지고 있다. 차세대 대체에너지인 열전재료는 열에너지를 전기에너지로, 전기에너지를 열에너지로 상호 변환시키는 기능을 갖는 특징으로, 열전냉각, 발전, 광통신, 태양에너지, 전기장치, 의료시스템 등에 응용이 가능하다. 또한 에너지의 효율적 활용을 위한 각종 폐열 발전에서의 에너지 회수하는 녹색에너지 기술이 주목받고 있다 [1,2].

최근에 가장 많이 쓰이는 열전재료는 Bi₂Te₃ (Bismuth Telluride)이며, 이는 rhombohedral 구조를 가지며, (-Te(1)-Bi-Te(2)-Bi-Te(1)-Te(1)-Bi-Te(2)-Bi-Te(1)-) 형태의 c축으로 쌓인 구조를 가지기 때문에, 0.16 eV로 좁은 밴드갭으로 상온에서 높은 ZT값을 가진다 [3].

열전재료의 성능은 성능지수 ZT로 나타내며 다음의 식(1)과 같이 정의된다.

$$ZT = (\sigma \times S^2 / \kappa) T \quad (1)$$

이 식에서 σ 는 전기전도도(electrical conductivity), S는 제벡계수(Seebeck coefficient), T는 절대온도이며, κ 는 열전도도(thermal conductivity)이다. 전기전도도와 제벡계수의 제곱을 곱한 값을 파워팩터(power factor)라 한다. 위 식에서와 같이 열전재료의 성능지수(ZT)가 높다는 것은 열전재료의 에너지 변환효

*Corresponding Author: Man-Sik Kong(Advanced Materials & Processing Center, Institute for Advanced Engineering (IAE))
Tel: +82-31-330-7480 ; Fax: +82-31-330-7116
E-mail: mskong@iae.re.kr

율이 높다는 것을 의미하는데, 이러한 성능지수를 높이기 위해서는 전기전도도를 높이거나 열전도도를 감소시켜야 한다. 일반적으로 재료의 전기전도도와 열전도도는 서로 영향을 끼치게 되는데, 즉, 전기전도도가 높은 재료는 높은 열전도도를 가지며, 전기전도도가 낮은 재료는 낮은 열전도도를 가지므로 알려져 있다. 열전재료의 경우, 상기 무차원의 성능지수(ZT)에서 확인하는 바와 같이 높은 전기전도도와 낮은 열전도도의 적절한 조합이 필요하다 [4].

일반적으로 벌크형태의 열전재료는 결정의 격자 진동(phonon)에 의해 열이 전달되고, 원자간 강한 결합과 가벼운 원자로 구성되어 대칭성이 높을수록 포논의 산란이 제한적이기 때문에 높은 열전도율을 가지게 된다 [5]. 최근에는 열전재료의 결정립을 나노화시킴으로써 새롭게 형성된 수많은 나노계면에서 포논의 산란을 증가시켜 열전도도 감소를 유도하여 성능지수를 향상시키는 연구가 활발히 진행되고 있다 [6,7]. 또한, 나노입자의 응집과 불균일한 분포도는 전기전도도를 저하시키므로, 높은 충진율의 균일한 입자 분말을 제조하여 소결체의 전기전도도를 향상시키는 방안도 있다 [4]. 일반적으로 나노결정립 형태의 열전재료를 제조하는 방법은 기계적 분쇄(milling)를 이용하여 열전나노분말을 제조하고, 이를 다시 소결하여 나노구조화된 열전재료를 제조한다 [8-10]. 또한, 기계적 밀링법, 아크 용해법, 공침법, 수열합성법, 용매열합성법, 등을 이용하여 합성되고 있다 [11-15]. 이러한 방법들은 분말의 입자 크기 제어가 어렵고, 장시간의 반응시간을 요구하거나 고온 고압 반응, 반응기 크기 등 제한적인 부분이 있다. 초음파 분무 열분해법은 주파수를 이용하여 출발 물질의 용액을 미립의 액적으로 분무시켜, 제조 분체의 입도 분포 및 평균 크기를 결정하게 되고, 초음파 분무에 의해 발생된 액적은 열분해 영역을 통과하면서 고온의 열에 의해 건조 및 열분해 반응이 일어난다. 열분해 온도, 잔류 시간, 운반가스 유량 등 공정변수 제어를 통하여, 합성된 분말의 결정성, 크기 및 형상을 확보할 수 있다. 초음파에 의해 생성된 액적은 표면장력을 최소화하고자 고밀도의 구의 형태를 갖기 때문에, 결정화 속도가 매우 느린 경우를 제외하면, 열분해 공정으로 생성된 분말은 구형을 나타내는 것이 일반적이다. 이는 입자크기 또한 수십 nm~수십 μm 까지 입자 제어가 가능하며, 세척 및 하소 공정이 필요하지 않고, 연속 및 대량생산 공정으로의 설계가 용이하다는 장점을 가지고 있다 [16,17].

본 연구에서는 높은 충진율의 균일한 구형 입자 분말을 제조하고자 초음파 분무 열분해법을 이용하

여 Bi-Te계 산화물 합성을 시도하였다. 합성된 Bi-Te계 산화물로부터 환원 열처리 공정에 의하여, Bi₂Te₃ 열전재료를 합성하고, 환원 온도에 따라 높은 충진율의 구형 입자 분말 형성에 주안점을 두고 있다.

2. 실험방법

Bi-Te계 합금분말 합성을 위한 초기원료로서, 비스무스 염(Bi(NO₃)), 텔루륨 염(Te(OH)₆)을 사용하였다. 초음파 분무 열분해법을 이용하여, 환원 열처리 공정으로 Bi₂Te₃ (Bismuth Telluride) 분말을 제조하였다. 전구체 용액은 1.0 M Bi(NO₃)₃·5H₂O (High Purity Chemical, 99.99%)를 100 ml 질산용액(HNO₃, Daejung, 70%)에 용해시키고, 1.5 M Te(OH)₆ (High Purity Chemical, 99.9%)를 탈 이온수(Deionized Water) 100 ml에 용해하여 제조하였다. 그림 1은 초음파 분무 열분해법 공정 모식도이다. 이는 초음파 진동자에 의해 전구체 용액에서 액적을 형성하고, 형성된 액적은 운반 가스(Carrier gas)인 질소로 3 L/min의 속도로 수직형 관상로 내부로 분무시켜, 열분해 반응존에 의한 핵생성 및 결정화로 상부에 위치한 포집부로 이동시켰다. 분무된 액적의 열분해, 핵생성 및 결정화를 위해 관상로의 내

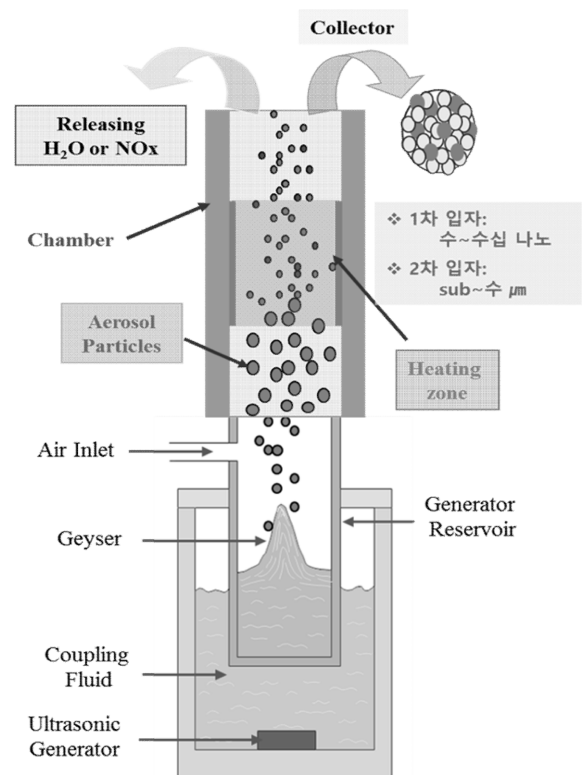


Fig. 1. Schematic diagram of ultrasonic spray pyrolysis apparatus.

부 온도를 400~800°C로 제어하였고, 포집부 내 필터를 이용하여 Bi-Te계 산화물 분말을 포집하였다. 분말은 ADVANTEC Filter Papers(No. 5C TOYO, JAPAN)로 포집하여 80°C 오븐에 건조하여 진공 데시케이터에 보관하였다.

이들 Bi-Te계 산화물 분말을 수소가스 분위기 중에서 각각 300°C, 350°C, 375°C에서 6시간 환원 열처리를 하였다. 초음파분무 열분해 및 환원 열처리에 따른 분말입자의 크기, 형상 및 상(phase) 변화는 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM, S-4800, Hitachi, JAPAN)와 X-선 회절분석기(X-ray diffraction, XRD-6100, Simadzu, JAPAN)를 이용하여 분석하였다. 초음파분무 열분해법으로 합성된 Bi-Te계 산화물 분말과 환원 열처리로 제조된 Bi₂Te₃ 열전 분말의 미세구조는 TEM(Transmission Electron Microscope, TEM, JEM-2100, JEOL, USA)을 이용하여 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

높은 충전율의 열전 분말을 제조하는 목적으로, 초음파 분무 열분해법의 공정 온도에 따라 결정구조의 변화를 확인하기 위해 반응로 내부의 온도를 400, 600, 800°C로 변화시켜 Bi-Te계 산화물 분말을 합성하였다. $(1-x)/2 \text{ Bi}_2\text{O}_3 + x\text{TeO}_2 = \text{Bi}_{(1-x)}\text{Te}_x\text{O}_{(3+x)/2}$ 은 Bi₂O₃-TeO₂의 화학반응식이며, 그림 2는 합성된 Bi-Te 산화물 분말의 공정온도에 따른 X-선 회절패턴을 분석한 결과이다. 400°C에서는 Bi₂Te₂O₇ 상임을, 600°C에서는 Bi₂Te₂O₇와 BiTe₃O_{7.5}의 혼재상임을 관찰하였고, 800°C에서는 BiTe₃O_{7.5} 단일상을 확인하였다. 이는 초음파분무 열분해 공정에서 열분해 온도에 의한 산화물의 상호간 고용과 화합물화 반응으로 결정화가 일어남을 보여준다. TeO₂의 높은 증기압으로 인하여, 열분해 온도가 증가할수록 준안정상인 Bi₂Te₂O₇에서 BiTe₃O_{7.5} 상 변화가 일어남을 확인하였다 [18-20]. 즉, 이는 열분해 온도에 따른 결정화도 부분이므로, 열역학적으로 BiTe₃O_{7.5}는 안정한 상임을 알 수 있다.

그림 3은 각각의 온도에서 합성된 Bi-Te계 산화물 분말의 형상 및 입도 변화를 보여주는 FE-SEM 사진과 Size analyzer program을 통해 분석한 결과이며, 고온의 열분해 공정으로 합성된 분말은 우수한 진구도를 갖는 구형입을 확인하였다. 400°C의 경우, 합성된 분말 표면의 거칠기가 존재하는 것으로 관찰되었는데, 이는 열분해에 의한 핵생성, 결정화 및 액적의 수축이 충분히 일어나지 않은 상태인

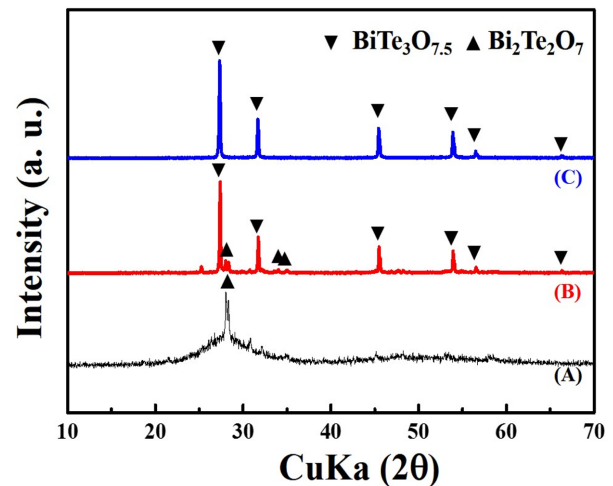


Fig. 2. XRD patterns of the powders synthesized by ultrasonic spray pyrolysis at (A) 400°C, (B) 600°C, and (C) 800°C

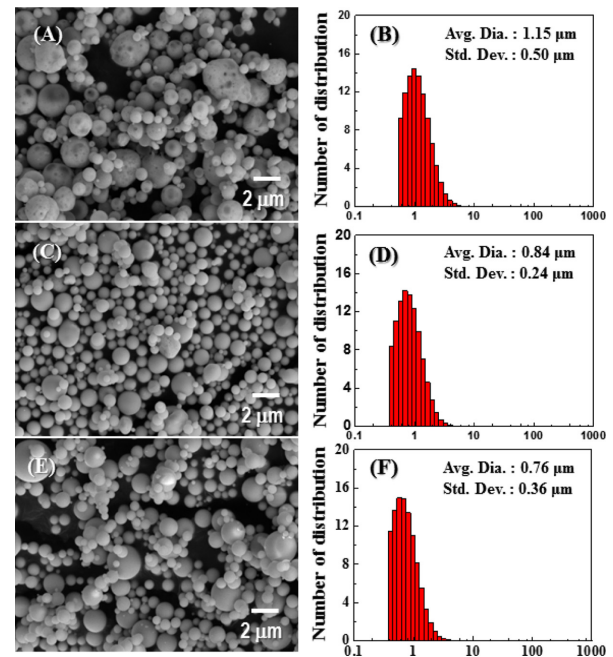


Fig. 3. FE-SEM images and size distribution of Bi-Te oxide powders synthesized by ultrasonic spray pyrolysis at (A, B) 400°C, (C, D) 600°C, and (E, F) 800°C

것으로 사료된다. 600°C 이상의 경우, 충분한 액적 수축이 발생함에 따라 1차 입자의 응집도가 증가함으로써 상대적으로 매끈한 표면을 갖는 것으로 확인되었다. 또한, 공정상의 열분해 온도가 증가할수록 평균 입도가 감소하는 것을 확인할 수 있으며, 이는 액적 내부의 비스무스 염, 텔루륨 염 및 수화물이 고온의 열분해 공정에서 표면에너지 차이에 의한 표면장력을 최소화함에 따라 핵생성 및 결정화가 기인한 것으로 판단된다 [17]. 잔류 물질의 완전한 열분해를 고려하여 800°C의 온도를 적절한 합

성조건으로 결정하였다.

초음파 분무 열분해법으로 합성된 고밀도 구형 입자 분말로부터 열진 분말을 제조하고자 수소가스 분위기 중에서 합성을 시도하였다. 그림 4는 각각 300°C, 350°C, 375°C의 온도에서 6시간 환원 열처리한 분말의 X선 회절패턴을 분석한 결과이다. 300°C에서 6시간 환원 열처리한 경우에는 환원이 일어나지 않고, 산화물 형태인 BiTe₃O_{7.5} 상으로 존재함을 관찰하였다. 350°C에서 환원 열처리한 분말은 Bi₂Te₃ 상과 Bi₂Te₂O₇ 상의 혼재상이 관찰되었으며, 이는 구형분말 내부까지 충분히 환원되지 못하여, 준안정상인 Bi₂Te₂O₇ 상으로 확인되었다. 375°C에서는 6시간 동안 환원 열처리한 분말은 Bi₂Te₃ 상만 관찰되었으며, 열전소재 분말 합금화의 구동력

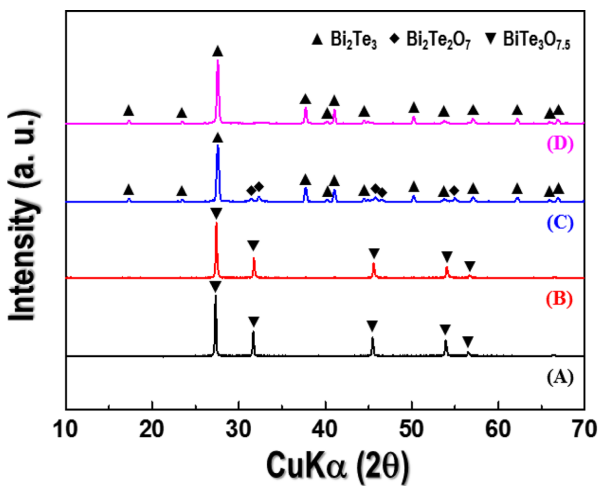


Fig. 4. Comparison of XRD patterns between Bi-Te oxide powders at 800°C (A), and the reduced Bi₂Te₃ powders at (B) 300°C, (C) 350°C, (D) 375°C for 6h.

인 온도의 영향으로, 환원될 수 있는 충분한 에너지를 갖고 있기에, 구형 형상을 유지할 수 있는 Bi₂Te₃ 열진 분말로 모두 환원되어짐을 알 수 있었다.

그림 5는 800°C에서 초음파 분무 열분해법으로 합성된 산화물 분말과 375°C에서 환원 열처리 공정으로 제조된 Bi₂Te₃ 분말의 FE-SEM 사진, TEM 사진 및 FFT (Fast Fourier Transformation) 분석 결과이다. 제조된 분말은 약 1.5 μm의 이하의 입자 크기를 가지는 구형 형상의 입자들로 구성되어 있다. 환원 열처리를 통하여, 산화물 분말의 환원과 동시에 입자 성장이 발생하여 입자가 커짐을 확인하였다. TEM 사진에서 보듯이, 초음파 분무 열분해법으로 합성된 BiTe₃O_{7.5} 산화물 분말은 고밀도 형태의 구형 분말임을 관찰하였고, 375°C에서 6시간 동안 환원 열처리에 의해 제조된 Bi₂Te₃ 분말은 1차상 입자들이 응집하여 2차상 입자를 형성하고 있다는 것을 보여준다. FFT 분석 결과로부터 제조된 분말이 우수한 결정화도를 가지고 있고, rhombohedral 구조의 Bi₂Te₃ 결정구조라는 것을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 비스무스 염, 텔루륨 염을 초기 원료로 하여, 고밀도의 입자 분말을 합성하기 위해 연속 공정이 가능한 초음파분무 열분해법으로, 구형의 Bi-Te계 산화물 분말을 합성하였다. 800°C의 열분해 온도에서 합성된 분말은 약 1 μm 크기의 평균 입도를 나타내었으며, 열역학적으로 안정한 BiTe₃O_{7.5} 상을 갖는 것을 확인하였다. 고밀도의 구

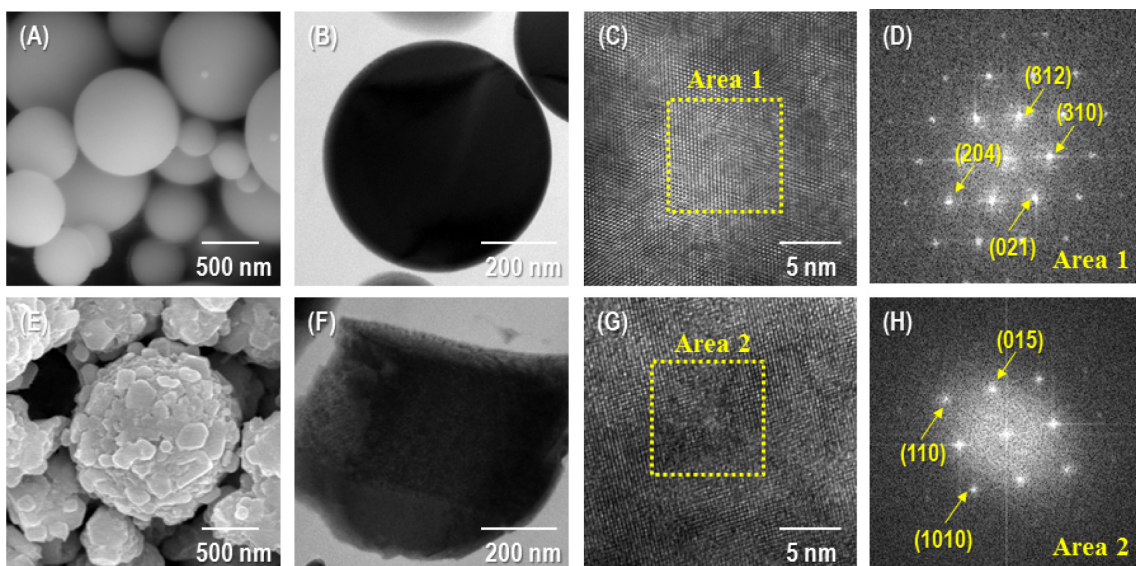


Fig. 5. FE-SEM images, TEM images, and FFT images converted from the area 1, and 2 of TEM images between Bi-Te oxide powders at 800°C (A, B, C, D) and the reduced Bi₂Te₃ powders at 375°C (E, F, G, H)

형 입자로부터 온도별 환원 열처리를 통하여, Bi_2Te_3 열전 분말이 형성되는 것을 관찰하여 제조되는 분말의 결정구조를 제어할 수 있는 적절한 공정 조건을 제시하였다. 375°C 에서 6시간 동안 환원 열처리를 통해 충분히 환원되었음을 나타내었고, 고밀도의 구형 형상이 유지됨을 확인하였다. 환원 공정에 의해 제조된 rhombohedral 구조의 Bi_2Te_3 구형 입자 분말은 소결체 제조시, 잔류 기공 제어를 통해 열전특성 향상을 기대하는 바이다.

후 기

본 연구는 2017년도 산업통상자원부 및 산업기술 평가관리원(KEIT) 전략적핵심소재기술개발사업(10063286) 연구비 지원으로 수행되었습니다.

References

- [1] Duck-Young Chung, Tim Hogan, Paul Brazis, Melissa Rocci-Lane, Carl Kannewurf, Marina Bastea, Citrad Uher and Mercuri G. Kanatzidis, CsBi_4Te_6 : A High-Performance Thermoelectric Material for Low-Temperature Applications, *Sci.* 287 (2000) 1024-1027
- [2] Terry M. Tritt, Harald Botner, and Lidong Chen, Thermoelectrics : Direct Solar Thermal Energy Conversion, *MRS. Bull.* 33 (2008) 366-368
- [3] Na-Ri Heo, Kwang-Ho Kim, Jae-Hong Lim, Study on Thermoelectric Properties of Cu Doping of Pulse-Electrodeposited n-type $\text{Bi}_2(\text{Te-Se})_3$ Thin Films, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.* 49 (2016) 40-45
- [4] Allon I. Hochbaum, Renkun Chen, Raul Diaz Delgado, Wenjie Liang, Erik C. Garnett, Mark Najarian, Arun Majumdar and Peidong Yang, Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires, *Nature.* 451 (2008) 163-167
- [5] Kyu Hyoung Lee, Jong-Young Kim, Soon-Mok Choi, Recent Progress in Bi-Te-based Thermoelectric Materials, *J. Korean Ceram. Soc.* 52 (2015) 1-8
- [6] Arun Majumdar, Thermoelectricity in Semiconductor Nanostructures, *Sci.* 303 (2004) 777-778
- [7] Kim W, Zide J, Gossard A, Klenov D, Stemmer S, Shakouri A, Majumdar A, Thermal conductivity reduction and thermoelectric figure of merit increase by embedding nanoparticles in crystalline semiconductors, *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006) 045901
- [8] Bed Poudel, Qing Hao, Yi Ma, Yucheng Lan, Austin Minnich, Bo Yu, Xiao Yan, Dezhi Wang, Andrew Muto, Daryoosh Vashaee, Xiaoyuan Chen, Junming Liu, Mildred S. Dresselhaus, Gang Chen, Zhifeng Ren, High-Thermoelectric Performance of Nanostructured Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys, *Sci.* 320 (2008) 634-638
- [9] Jin-Cheng ZHENG, Recent advances on thermoelectric materials, *Front. Phys. China.* 3 (2008) 269-279
- [10] Giri Joshi, Hohyun Lee, Yucheng Lan, Xiaowei Wang, Gaohua Zhu, Dezhi Wang, Ryan W. Gould, Diana C. Cuff, Ming Y. Tang, Mildred S. Dresselhaus, Gang Chen and Zhifeng Ren, Enhanced Thermoelectric Figure-of-Merit in Nanostructured p-type Silicon Germanium Bulk Alloys, *Nano Lett.* 8 (2008) 4670-4674
- [11] Min Soo Park, Hye Young Koo, Gook Hyun Ha, and Yong Ho Park, Thermoelectric Properties in the Cu Doping Effects of the n-type Bi-Te Powders, *J. Kor. Powd. Met. Inst.* 22 (2015) 254-259
- [12] Yongbin Xu, Zhongming Ren, Weili Ren, Guanghui Cao, Kang Deng, Yunbo Zhong, Hydrothermal synthesis of single-crystalline Bi_2Te_3 nanoplates, *Materials Lett.* 62 (2008) 4273-4276
- [13] Sang-Hyon Chu, Sang H. Choi, Jae-Woo Kim, Glen C. King, James R. Elliott, Ultrasonication of Bismuth Telluride Nanocrystals Fabricated by Solvothermal Method, *Proc. SPIE.* 6172 (2006) 61720A.1-61720A.8
- [14] M. Gharsallah, F. Serrano-Sánchez, J. Bermúdez, N. M. Nemes, J. L. Martínez, F. Elhalouani and J. A. Alonso, Nanostructured Bi_2Te_3 Prepared by a Straightforward Arc-Melting Method, *Nanoscale Res. Lett.* 11 (2016)
- [15] Jin Heui Koo, Byeong Woo Lee, Synthesis of Aligned ZnO Nanorod Arrays via Hydrothermal Route, *J. Korean Inst. Surf. Eng.* 49 (2016) 472-476
- [16] Young-In Lee and Yong-Ho Choa, Synthesis and Characterization of a Ceria Based Composite Electrolyte for Solid Oxide Fuel Cells by an Ultrasonic Spray Pyrolysis Process, *J. Kor. Powd. Met. Inst.* 21 (2014) 222-228
- [17] Young Hwangbo, and Young-In Lee, Synthesis and Optical Property of a TiOF_2 Powder via an Ultrasonic Spray Pyrolysis Process, *J. Kor. Powd. Met. Inst.* 23 (2016) 307-310
- [18] Marko Udovic, Matjaz Valant, and Danilo Suvorov, Phase Formation and Dielectric Characterization of the Bi_2O_3 - TeO_2 System Prepared in an Oxygen Atmosphere, *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (2004) 591-597
- [19] L. Poppl and Zsuzsanna Szaller, REACTIONS AND PHASES WITHIN THE TeO_2 -RICH PART OF THE Bi_2O_3 - TeO_2 SYSTEM, *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, 74 (2003) 375-386
- [20] Bae-Gun Park, Gil-Geun Lee, Woo-Yeol Kim, and Gook-Hyun Ha, Thermoelectric Properties of $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ Powder Synthesized by an Oxide-Reduction Process, *J. Kor. Powd. Met. Inst.* 18 (2011) 437-442