

Thermal Decomposition Synthesis of CoSb₃ Nanoparticle by Hot Injection Method

Min-Suk Kim^{***}, Jong-Pil Ahn^{*}, Kyung-Ja Kim^{*†}, Joo-Seok Park^{*}, Kyoung-Hun Kim^{*}, and Hyung-Sun Kim^{**}

^{*}Business Cooperation Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea

^{**}School of Materials Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received October 3, 2013; Revised November 20, 2013; Accepted November 21, 2013)

열분해와 Hot Injection법을 이용한 CoSb₃ 나노분말합성

김민숙^{***} · 안종필^{*} · 김경자^{*†} · 박주석^{*} · 김경훈^{*} · 김형순^{**}

^{*}한국세라믹기술원 기업협력센터

^{**}인하대학교 신소재공학과

(2013년 10월 3일 접수 ; 2013년 11월 20일 수정 ; 2013년 11월 21일 채택)

ABSTRACT

CoSb₃ with its high electrical conductivity, Seebeck coefficient and rather low thermal conductivity is quite a promising material for thermoelectric conversion applications. A potentially high figure of merit (ZT) can be achieved by a nanostructure evolution of thermoelectric materials. In this work, CoSb₃ nanoparticles were synthesized through a thermal decomposition method in cooperation with a hot injection technique. Nano-sized CoSb₃ particles were obtained through the thermal decomposition reaction between the pre-heated cobalt-oleate at 320°C and the injected antimony oleate with room temperature. The results showed that the particle size was increased with increasing synthesis temperature and the crystallinity of particles was improved with temperature but the decomposition of CoSb₃ was observed at 320°C. The CoSb₃ particles synthesized at 300°C showed a high purity and an homogeneous shape with average particle size of 26 nm.

Key words: Cobalt oleate, Antimony oleate, CoSb₃ nanoparticle, Thermolysis, Hot-injection, Thermoelectric

1. 서 론

열전소자는 전기냉각 및 폐 열을 이용하여 전기에너지를 생산할 수 있는 친환경적인 에너지원으로 최근에 환경문제와 석유자원의 고갈과 맞물리면서 차세대 에너지원으로 각광받고 있다. 열전소재는 저온에서 고온까지 다양한 온도조건에서 사용될 수 있는데 특히 중 고온 영역(약 600~900 K)의 경우 Pb-Te계 소재에 대한 많은 연구와 검토가 이루어져 왔지만 Pb 사용에 따른 환경적인 문제로 인하여 제약이 따른다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 최근에 skutterudite 구조를 갖는 CoSb₃가 매우 주목을 받고 있는데 이는 CoSb₃가 중 고온 영역에서 안정적이면서도 우수한 열전성능을 나타내고 있으며 도핑원소에 따라 n형과 p형의 열전반도체 제조가 동시에 가능하기 때문이다.¹⁻⁵⁾

이러한 CoSb₃를 열전소재로 활용함에 있어 나노사이즈

의 분말은 열전성능지수(ZT)를 향상시키는데 유리한 것으로 알려져 있다.⁶⁻⁷⁾ CoSb₃의 합성방법으로는 결정성장법, 용해법, 분말야금법, 방전소결법, 복합제조법 등⁸⁻¹¹⁾ 다양한 방법이 있으며 현재까지 발표된 연구보고에 따르면 단상의 δ-CoSb₃의 합성은 복잡한 공정이 수반되어야 하고, 특히 이들 공정에서 γ-CoSb₂상의 출현 및 고온에서의 antimony의 증발이 문제시 되고 있다. 또한 포징반응 특성상 CoSb₃의 느린 상 변태 거동으로 인하여 단일상을 갖기 힘들고 단상의 CoSb₃를 합성한다 해도 균일한 사이즈의 나노분말을 합성하기에 어려움이 있다고 알려져 있다.¹²⁻¹⁴⁾ 이에 본 연구에서는 열분해 합성법에 quantum dot 합성에서 주로 이용되고 있는 hot injection¹⁵⁻¹⁷⁾ 방법을 도입하여 핵 생성 과정과 입장성장 과정을 분리 제어하여 단일상의 CoSb₃ 나노 분말을 합성하였다.

2. 실험방법

합성을 위한 출발원료로는 hexammine cobalt(III) chloride([Co(NH₃)₆]Cl₃, Sigma Aldrich)와 antimony(III) chlo-

[†]Corresponding author : Kyung-Ja Kim

E-mail : kjkim@kicet.re.kr

Tel : +82-2-3282-7757 Fax : +82-2-3282-2490

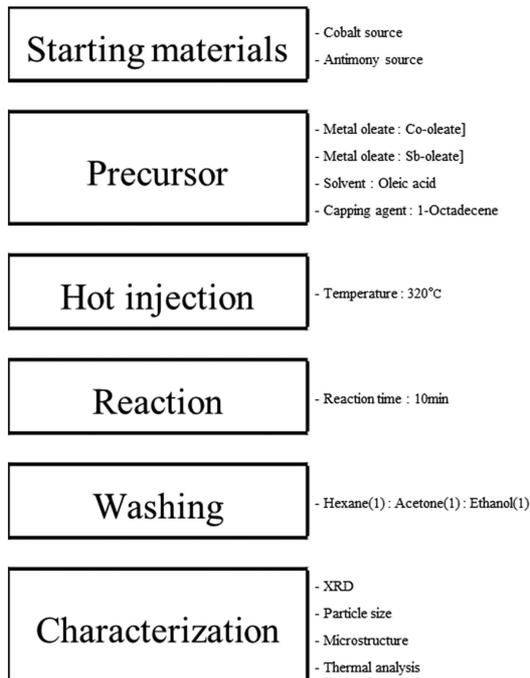
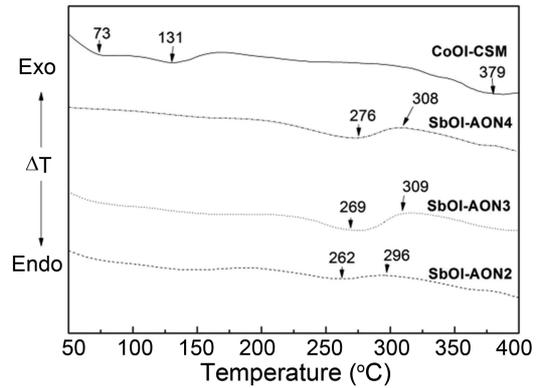


Fig. 1. Flowchart.

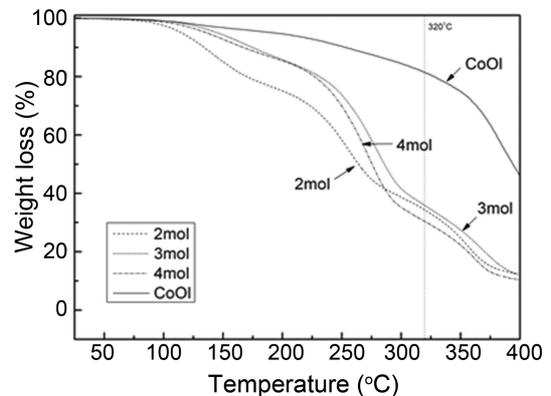
ride(SbCl₃, Junsei)을 사용하였고 surfactant로는 oleic acid (C₁₇H₃₃COOH, Samchun)와 Na-oleate(C₁₈H₃₃NaO₂, Junsei)을 사용하였다. 본 연구에서 사용한 cobalt precursor는 cobalt oleate(C₅₄H₉₉CoO₆, 이하 CoOl)의 형태로 수용액과 오일의 계면에서 이온 교환반응에 의하여 나타나는 생성물을 이용하는 것으로 비교적 간편하고 독성이 없는 합성방법으로 알려져 있다.¹⁸⁾ CoOl은 hexamine cobalt (III) chloride과 Na-oleate가 3 : 1 mol비로 들어가 있는 비커에 80 ml의 ethanol, 60 ml의 증류수, 140 ml의 hexane을 넣고 70°C에서 4시간 동안 교반시켰다. 상부의 CoOl부분을 원심분리기를 이용하여 증류수로 3회 세척한 후 여분의 hexane을 제거하기 위하여 진공분위기에서 6시간 동안 충분히 건조하였다. Antimony oleate(C₅₄H₉₉SbO₆, 이하 SbOl)는 antimony precursor로 3구 플라스크에 열 전대, 가스주입 구, 냉각기를 각각 장착한 후 질소분위기에서 antimony(III) chloride와 oleic acid를 각각 1 : 2, 3, 4 mol비로 하여 40°C에서 완전히 용해시켜 합성하였다. CoOl과 합성법이 다른 이유는 antimony(III) chloride와 물이 반응하여 쉽게 수화물을 형성하기 때문이다.

CoSb₃의 합성을 위하여 CoOl, SbOl 두 metal oleate를 사용하였고 1-octadecene(C₁₈H₃₆, Sigma Aldrich)을 용매로 하여 250 ml의 3구 플라스크에 CoOl과 SbOl을 각각 1 : 3 mol의 비율로 넣고 200°C의 온도에서 1시간 동안 가열하여 잔류할 수 있는 불순물을 제거한 뒤 반응 온도인 320°C까지 승온시켜 10분간 합성 한 후 공냉하였다.

Hot injection법은 고온의 용매에 용질을 빠르게 주입하



(a) DTA (Differential Thermal Analyzer)



(b) TGA (Thermo Gravimetric Analysis)

Fig. 2. TG-DTA result of CoOl and SbOl.

는 방법으로 본 실험에서는 320°C로 가열된 CoOl과 1-octadecene에 상온의 SbOl을 주입하고 250, 300, 320°C에서 10분간 유지 후 공냉하였다. 합성이 완료된 CoSb₃는 용매를 충분히 제거하기 위하여 원심분리기에서 세척액(hexane, acetone, ethanol)을 이용하여 3~5회 진행하였다(Fig. 1).

Precursor로 사용된 CoOl과 SbOl은 열분해 거동을 확인하여 합성조건을 선정하기 위하여 TG-DTA(DTG-60H, Shimadzu, Japan)를 분석하였고, 합성된 CoSb₃ 나노분말의 결정상 분석을 위하여 XRD(X-Ray Diffraction, Rigaku, Japan)를 사용하였다. 또한 분말의 입도 및 형상 분석을 위하여 FE-SEM(JSM-6700F, Jeol, Japan)을 분석하였다. 합성된 CoSb₃ 분말의 입도의 linear intercept(ASTM E112-96)법을 이용하였고 분석결과의 신뢰성을 확보하기 위하여 1,000개 이상의 결정립의 크기를 측정하여 그 평균값을 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

열분해 합성법을 이용하여 CoSb₃를 합성함에 있어 서로 다른 이중재료인 CoOl과 SbOl의 반응온도, 즉, carboxylic acid (RCOO⁻)에서 metal ion(⁺)의 결합이 분해되는

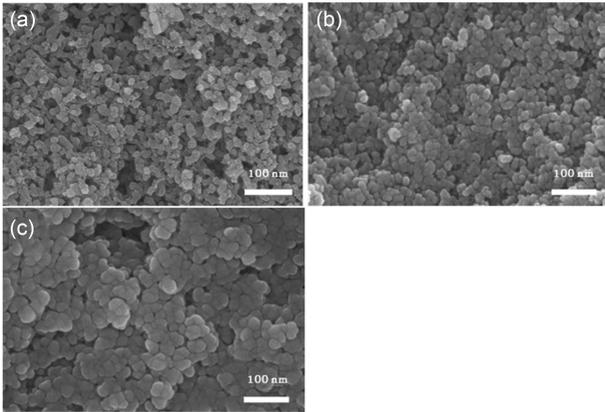


Fig. 3. SEM images of CoSb₃ nanoparticle were prepared by thermolysis of different reaction temperature: (a) 250°C, (b) 300, and (c) 320°C.

온도가 서로 다르기 때문에 각각 분리되어 핵이 생성이 되어 이종구조로 성장할 수 있다.¹⁹⁾ 이에 Fig. 2에서 TG-DTA를 이용하여 CoOI와 SbOI의 열분해거동을 확인하였다.

73°C에서 나타나는 CoOI의 첫 번째 peak는 CoOI의 합성 과정에서 이온교환이 이루어지는 metal ion(+)과, carboxylic acid(RCOO⁻) 사이에서 용매로 사용된 ethanol이 제거되면서 나타난 것이며 131°C에서의 흡열 peak는 결정수가 제거되면서 발생한 것이다. 반면 antimony(III) chloride와 oleic acid와의 반응에 의하여 생성된 SbOI은 합성과정 중에 ethanol이나 수분이 사용되지 않았기 때문에 CoOI에서 나타난 두 개의 흡열 peak가 나타나지 않았다. SbOI에서 첫 번째 흡열 peak는 262°C - 276°C 구간에서 나타났으며 이는 Sb와 oleate ligand의 해리가 시작되는 온도구간으로 oleic acid의 mol비가 2 mol%에서 4 mol%로 증가하면 흡열 peak의 온도가 올라가는 현상을 볼 수 있다(Fig. 2(a)). 이는 antimony ion이 oleate 분자에 의하여 배위면에서 안정화되고 oleate ligand와 antimony ion 간의 결합이 더 강해지면서 그로 인하여 SbOI의 분해 및 해리 온도가 증가한 것으로 사료된다.²⁰⁾

TGA(Fig. 2(b))에서 무게감량을 살펴보면 3 mol%의 oleate가 결합된 SbOI이 가장 낮은 무게감량을 나타내고 있고 또한 DTA 결과에서도 309°C로 높은 해리온도를 나타낸다. 이는 Sb⁺³에 충분히 결합된 3개의 carboxylic acid(RCOO⁻)가 상대적으로 안정한 결합상태를 가지고 있다고 판단된다. 때문에 CoSb₃의 합성에서 SbOI은 1:3 mol% 조성을 활용하여 합성에 사용하였고 hot injection법에서 non-coordination solvent로 사용된 1-octadecene의 끓는점이 315°C이며 1:3 mol%의 SbOI의 최종 분해온도가 309°C 인 것을 감안하여 Co와 Sb의 반응을 통해 CoSb₃가 충분히 합성될 수 있도록 hot injection 온도를 320°C로 설정하였다. 상기 실험결과(Fig. 2)를 토대로 hot injection 방법을 사용하여 SbOI의 주입온도를 320°C로 고정하

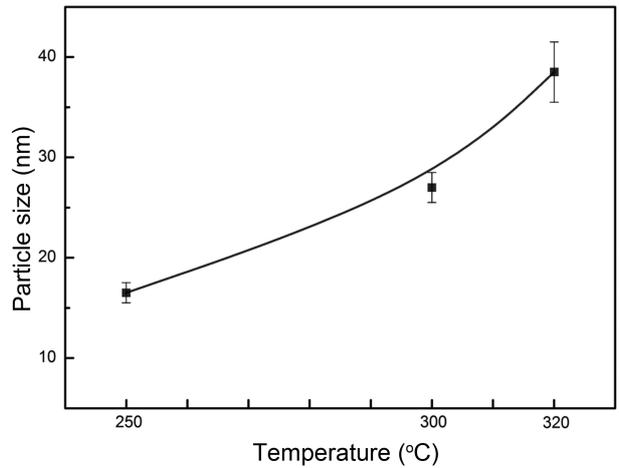


Fig. 4. Particle size of CoSb₃ was prepared by thermolysis of different reaction temperature.

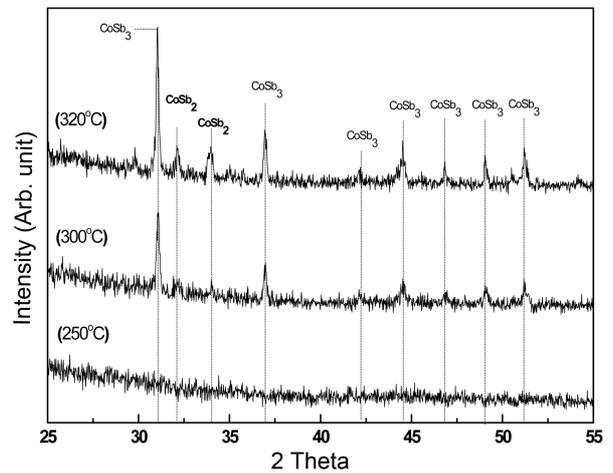


Fig. 5. XRD patterns of CoSb₃ nanoparticle were prepared by thermolysis at different reaction temperature.

고 합성온도를 250, 300, 320°C로 하여 10분간 합성하였다.

Fig. 3는 합성된 CoSb₃ 나노분말의 미세구조를 관찰한 사진으로 비교적 균일하면서도 구형의 나노입자가 합성된 것을 확인 할 수 있었고 합성온도가 증가함에 따라서 입자가 성장하는 것을 확인 할 수 있었다.

Fig. 4에서는 250°C, 300°C, 320°C의 온도조건으로 합성된 분말의 입도를 linear intercept(ASM E112-96) 법을 통해 계산하여 결과를 나타내었다. 그 결과 합성온도가 증가함에 따라 입도는 20 nm → 40 nm의 크기로 성장하였고 특히 상대적으로 고온구간인 300°C(26.5nm), 320°C(39 nm)에서 급격한 입자성장을 확인 할 수 있었다.

결정상의 경우 250°C의 온도 조건에서는 결정상이 확인되지 않는 것으로 보아 낮은 반응온도로 인하여 결정성이 확보되지 못한 것으로 판단된다. 300°C 온도에서는 상대적으로 결정성이 우수한 CoSb₃상을 확인하였고

antimony 및 불순물 등의 결정상은 확인되지 않았다(Fig. 5). 하지만 320°C의 온도에서는 CoSb₂ 상이 나타나는 것으로 보아 CoSb₃가 분해 되었다는 것을 확인 할 수 있었다. 이러한 현상에 대한 이유는 먼저 carboxylic acid (RCOO⁻)는 CoSb₃의 합성과 함께 반응 고리에서 떨어진 carboxylic acid에 의해 상대적으로 불안정한 상으로 알려진 CoSb₃가 CoSb₂와 Sb로 분해되면서 CoSb₂ 상이 관찰된 것으로 사료된다. 또한 Sb의 결정상이 추가적으로 관찰되지 않는 것은 휘발 및 증발에 의한 것으로 판단된다.¹²⁻¹⁴⁾

4. 결 론

Hot injection 방법이 도입된 열분해 합성방법을 이용하여 300°C-10 min 조건 하에서 결정성이 우수한 26.5 nm의 CoSb₃ 나노분말을 합성하였으며 합성온도에 따른 합성분말의 입도변화와 결정성 변화를 관찰하였다. 이는 열 분석 결과 서로 열분해 온도가 다른 Precursor를 이용하여 합성함에 있어 hot injection법을 도입 다수의 metal ion이 동시에 핵 형성에 참여 함으로서 균일한 입도와 단일상을 가진 CoSb₃가 합성이 되었다고 판단된다. 본 실험에서는 이중 재료를 열분해 합성하는 경우 용매에 따라서 열분해 온도를 제어할 수 있지만 그렇지 못한 상황에서 hot injection 방법이 유효하였음을 확인하였다.

REFERENCES

1. B. C. Sales, D. Mandrus, and R. K. Williams, "Filled Skutterudite Antimonides: A New Class of Thermoelectric Materials," *Science*, **272** [5266] 1325-25 (1999).
2. G. S. Nolas, J. L. Cohn, and G. A. Slack, "Effect of Partial Void Filling on the Lattice Thermal Conductivity of Skutterudites," *Phys. Rev. B*, **58** [1] 164-70 (1998).
3. X. F. Tang, L. M. Zhang, R. Z. Yuan, L. D. Chen, T. Goto, T. Hirai, W. Chen, and C. Uher, "High Temperature Thermoelectric Properties of n-type BayNi_xCO_{4-x}Sb₁₂," *J. Mater. Res.*, **16** [12] 3343-46 (2001).
4. M. Puyet, B. Lenoir, A. Dauscher, M. Dehmas, C. Stiewe, and E. Muller, "High Temperature Transport Properties of Partially Filled Ca_xCO₄Sb₁₂ Skutterudites," *J. Appl. Phys.*, **95** [9] 4852-55 (2004).
5. K. H. Kim, J. S. Park, and J. P. Ahn, "Joining and Properties of Electrode for CoSb₃ Thermoelectric Materials Prepared by a Spark Plasma Sintering Method," *J. Kor. Crystal Growth Tech.*, **20** [1] 30-34 (2010).
6. R. J. Buist, "CRC Handbook of Thermoelectrics," pp. 143-155, Ed. by D. M. Rowe, CRC Press, New York, 2005.
7. M. S. Toprak, C. Stiewe, D. Platzek, S. Williams, L. Bertini, E. Miller, C. Gatti, Y. Zhang, M. Rowe, and M. Muhammed, "The Impact of Nanostructuring on the Thermal Conductivity of Thermoelectric CoSb₃," *Adv. Funct. Mater.*, **14** [12] 1189-96 (2004).
8. M. J. Kim, H. M. Choi, S. C. Ur, and I. H. Kim, "Thermoelectric Properties of Co_{1-x}Ni_xSb₃ Prepared by Encapsulated Induction Melting," *Kor. J. Mater. Res.*, **16** [6] 377-81 (2006).
9. T. Caillat, A. Borschchevsky, and J. P. Fleurial, "Properties of Single Crystalline Semiconducting CoSb₃," *J. Appl. Phys.*, **80** [8] 4442-49 (1996).
10. Y. Kawaharada, K. Kurosaki, M. Uno, and S. Yamanaka, "Thermoelectric Properties of CoSb₃," *J. Alloys Compd.*, **315** [1-2] 193-97 (2001).
11. J. X. Zhang, Q. M. Lu, K. G. Liu, L. Zhang, and M. L. Zhou, "Synthesis and Thermoelectric Properties of CoSb₃ Compounds by Spark Plasma Sintering," *Mater. Lett.*, **58** [14] 1981-84 (2004).
12. J. W. Sharp, E. C. Jones, R. K. Williams, P. M. Martin, and B. C. Sales, "Thermoelectric Properties of CoSb₃ and Related Alloys," *J. Appl. Phys.*, **78** [2] 1013-18 (1995).
13. J. Yang, Y. C. Chen, J. Peng, X. Song, W. Zhu, J. Su, and R. Chen, "Synthesis of CoSb₃ Skutterudite by Mechanical Alloying," *J. Alloys Compd.*, **375** [1-2] 229-32 (2004).
14. S. C. Ur, I. H. Kim, and P. Nash, "Solid-State Syntheses and Properties of Zn₄Sb₃ Thermoelectric Materials," *J. Alloys Compd.*, **361** [1-2] 84-91 (2003).
15. S. G. Kwon and T. Hyeon, "Colloidal Chemical Synthesis and Formation Kinetics of Uniformly Sized Nanocrystals of Metals, Oxides, and Chalcogenides," *Acc. Chem. Res.*, **41** [12] 1696-709 (2008).
16. C. M. Donegá, P. Liljeroth, and D. Vanmaekelbergh, "Physicochemical Evaluation of the Hot-Injection Method, a Synthesis Route for Monodisperse Nanocrystals," *Small*, **12** [1] 1152-62 (2005).
17. S. G. Kwon, Y. Piao, J. Park, S. Angappane, Y. Jo, Nong-Moon Hwang, Je-Geun Park, and Taeghwan, "Kinetics of Monodisperse Iron Oxide Nanocrystal Formation by 'Heating-Up' Process," *J. Am. Chem. Soc.*, **129** [41] 12571-84 (2007).
18. J. Park, K. J. An, Y. S. Hwang, J. G. Park, H. J. Noh, J. Y. Kim, J. H. Park, N. M. Hwang, and T. Hyeon, "Ultra-Large-Scale Syntheses of Monodisperse Nanocrystals," *Nat. Mater.*, **3** [12] 891-95 (2004).
19. P. Mousaw, K. Saranteas, and B. Prytko, "Crystallization Improvements of A Diastereomeric Kinetic Resolution through Understanding of Secondary Nucleation," *Am. Chem. Soc.*, **12** [2] 243-48 (2008).
20. L. M. Bronstein, X. Huang, J. Retrum, A. Schmucker, M. Pink, B. D. Stein, and B. Dragnea, "Influence of Iron Oleate Complex Structure on Iron Oxide Nanoparticle Formation," *Chem. Mater.*, **19** [15] 3624-32 (2007)