



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0028050

(43) 공개일자 2016년03월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B22F 9/24 (2006.01) B22F 3/105 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0116268

(22) 출원일자 2014년09월02일

심사청구일자 2014년09월02일

(71) 출원인

건양대학교산학협력단

충청남도 논산시 대학로 121 (내동)

(72) 발명자

김도경

대전광역시 서구 관저북로 87 원앙마을1단지아파트 106동 1903호

김세훈

경기도 화성시 동탄반석로 42 한화우림아파트 603동 1803호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김대영

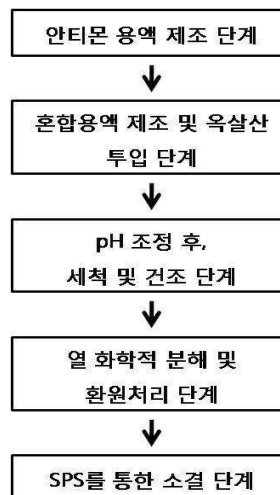
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 옥살산의 공침에 의한 CoSb₃ 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 (1) 염산, 증류수를 부피 대비 1:3 내지 1:5로 혼합 후, 안티몬 전구체를 투입하여 안티몬 용액을 제조하는 단계; (2) 상기 (1) 단계에서 얻어진 안티몬 용액과 코발트 전구체를 부피 대비 1: 2 내지 1:5로 혼합하여 혼합 용액을 제조한 후 옥살산에 투입하는 단계; (3) 상기 (2)단계에서 얻어진 용액에 수산화 암모늄을 투입하여 pH 2.6 내지 2.8로 조정하여 교반한 후, 세척 및 건조를 통해 침전물을 얻는 단계; (4) 상기 (3) 단계에서 얻어진 침전물을 세척 및 건조한 후, 300 내지 350 ℃에서 열 화학적 분해 후, 500 내지 550 ℃에서 환원 처리하는 단계; 및 (5) 상기 (4) 단계에서 얻어진 분말을 방전 플라즈마 소결법을 통해 소결하는 단계를 포함하는 CoSb₃ 나노입자 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김민숙

경기도 부천시 원미구 옥산로 65 꿈마을아파트
1022동 1302호

안종필

경기도 수원시 장안구 화산로 263 신일아파트 107
동 505호

문경숙

경기도 성남시 수정구 성남대로 1342 가천대학교
글로벌캠퍼스

구상모

서울특별시 노원구 광운로 20 광운대학교 전자재료
공학과

박주석

경기도 광명시 디지털로 64 한신아파트 103동 303
호

김광현

대전광역시 유성구 문화원로46번길 14 코아빌 401
호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012K1A3A7A03052292

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 국제화기반조성사업(해외과학기술자원활용사업)

연구과제명 나노 구조기반 열전 에너지 생성소자 연구

기 여 율 1/1

주관기관 가천대학교

연구기간 2012.10.01 ~ 2014.09.30

명세서

청구범위

청구항 1

- (1) 염산, 증류수를 부피 대비 1:3 내지 1:5로 혼합 후, 안티몬 전구체를 투입하여 안티몬 용액을 제조하는 단계;
- (2) 상기 (1) 단계에서 얻어진 안티몬 용액과 코발트 전구체를 부피 대비 1: 2 내지 1:5로 혼합하여 혼합 용액을 제조한 후 옥살산에 투입하는 단계;
- (3) 상기 (2)단계에서 얻어진 용액에 수산화암모늄을 투입하여 pH 2.6 내지 2.8로 조정하여 교반한 후, 세척 및 건조를 통해 침전물을 얻는 단계;
- (4) 상기 (3) 단계에서 얻어진 침전물을 세척 및 건조한 후, 300 내지 350 ℃에서 열 화학적 분해 후, 500 내지 550 ℃에서 환원 처리하는 단계; 및
- (5) 상기 (4) 단계에서 얻어진 분말을 방전 플라즈마 소결법(SPS)을 통해 소결하는 단계;를 포함하는 CoSb₃ 나노입자 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 (1) 단계에서 안티몬 전구체는 전체 질량 대비 5 내지 50 %인 것을 특징으로 하는 CoSb₃ 나노입자 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 (2) 단계에서 코발트 전구체는 코발트가 함유된 할라이드 계열 및 분자량이 작은 유기산과 결합된 형태인 것을 특징으로 하는 CoSb₃ 나노입자 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 (2) 단계에서 안티몬 전구체는, 안티몬 이온 전구체로 안티몬이 함유된 화합물은 모두 사용 가능한 것을 특징으로 하는 CoSb₃ 나노입자 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 (2) 단계에서 혼합용액과 옥살산은 부피 대비 1:0.8 내지 1:1.2 인 것을 특징으로 하는 CoSb₃ 나노입자 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 (3) 단계의 pH 2.6 내지 2.8로 조정하는 과정에서 산성에서 염기성쪽으로 조정될 수 있도록 수산화암모늄을 투입하는 것을 특징으로 하는 CoSb₃ 나노입자 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 (5) 단계의 방전 플라즈마 소결법(SPS)은 진공상태에서 480 내지 530 ℃의 온도에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 CoSb₃ 나노입자 제조방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 CoSb₃ 나노입자는 열전소자용인 것을 특징으로 하는 CoSb₃ 나노입자 .

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 옥살산 공침 및 방전플라즈마 소결법(이하 SPS라 함.)에 의한 CoSb₃의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 pH 2.6 내지 2.8의 범위 및 반응물의 일정한 농도의 조건하에 옥살산 공침 후, SPS법에 의한 CoSb₃ 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 열전소자는 무소음, 고신뢰성, 환경오염이 없고 정밀한 온도제어와 응답속도가 빠른 장점을 이용한 전기냉각, 폐열을 이용한 발전 등 차세대 전력소자로써 각광받고 있다. 열전소자는 열전변환 효율과 장치의 설계가 중요한 부분으로 인식되고 있는데, 열전변환효율을 열전변환 소재와 전극 소재에 의해 크게 영향을 받으며 장치의 신뢰성은 장치의 설계에 의하여 크게 영향을 받기 때문에 우수한 특성을 갖는 열전소자를 제조하기 위해서는 열전소재의 선정과 장치의 설계가 중요하다.

[0003] 열전소자는 저온에서 고온까지 다양한 온도조건에서 사용되어질 수 있는데 특히 중·고온 영역(약 600~900K)의 경우 Pb-Te계 소재에 대한 많은 연구가 이루어져 왔지만 Pb 사용에 따른 환경적인 문제로 인하여 문제가 발생할 수 있다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 최근에 스커테루다이트(skutterudite) 구조를 갖는 CoSb₃가 연구되어지고 있다.

[0004] 스커테루다이트 화합물은 격자 열전도도의 감소에 의한 열전에너지 변환특성의 향상이 기대되는 재료로 잠재력이 풍부하다. 스커테루다이트는 천연광물로서 (Fe, Co, Ni)As₃의 기본 화학식을 갖으며, 스커테루다이트 구조는 결정학적으로 Im3(T_h^5)의 공간군에 속하고 기본형이 CoAs₃으로서, 단위격자 안에 8개의 TX₃ group에 32개의 원자를 포함하고 있어 비교적 단위격자가 크기 때문에 격자 열전도도의 감소에 의한 열전특성의 향상이 가능한 결정 구조이다. 여기서 T는 전이원소로서 Co, Rh, Ir, Fe, Ru, Os 원소가 점유하고, X는 6족 원소로서 P, As, Sb 원소가 점유한다. 또한 T와 X 자리에 어느 원소가 점유하느냐에 따라 용점, 조성, 밴드갭 에너지 등이 달라지며, 이는 열전소재의 특정 사용온도에서의 요구를 충족시키기 위한 조성 및 도핑농도의 최적화가 가능하다는 것을 의미한다.

[0005] 일반적으로 우수한 열전 성능지수를 위한 기본 조건으로 복잡한 결정구조, 무거운 원자량 및 유효질량, 강한 공유결합성, 높은 운반자 이동도, 구성 원자 간의 작은 전기음성도 차이, 복잡한 에너지 밴드 구조 등이 요구된다. 스커테루다이트 구조는 위의 모든 조건을 만족시키는 재료로써 차세대 열전소자 재료로서 각광받고 있다.

[0006] CoSb₃는 2원계 스커테루다이트 재료 중 고온 열전특성이 가장 우수한 재료로 기대되어 연구가 활발히 진행되고 있는 재료로 중고온 영역에서 안정적이면서도 우수한 열전성능을 나타내고 있으며 도핑원소에 따라 n형과 p형의 열전반도체 제조가 동시에 가능하다. 또한, CoSb₃의 격자 상수는 9.0385 Å이고 공극반경은 1.892Å이며 포정 분해 온도는 876 ℃이다. CoSb₃는 반도체 특성을 보이며, 밴드갭 에너지가 약 0.5 eV이다. 도핑되지 않은 진성 CoSb₃는 p형 반도체이고, CoSb₃의 n형 도펀트로 Ni, Pd, Pt, Te 등이 사용된다. CoSb₃는 일반적으로 결정성장, 고주파 유도용해, 분말 야금법, 용융/소결 혼합법 등으로 제조되고 있다.

[0007] 그러나 단상의 CoSb₃ 합성은 복잡한 공정이 수반되어야 하고 CoSb₃를 제조하는 과정에서 CoSb 또는 CoSb₂가 생성

될 수 있는 문제점이 있으며, 특히 CoSb_3 는 통상 CoSb 또는 CoSb_2 에 비해 상대적으로 불안정한 상으로 알려질 정도로 CoSb_3 를 단일상으로 제조하기 어려운 문제점이 있다.

[0008]

CoSb_3 의 제조방법에 대한 종래기술로는 등록특허 제10-1395690호(2014.05.09.)는 고온주입 열분해법에 의한 CoSb_3 나노입자 제조방법에 대한 것으로, 보다 상세하게는 열분해 온도가 상이한 서로 다른 금속원소가 각기 포함된 두 화합물에서 상분리가 일어나지 않는 단상의 CoSb_3 나노입자를 제조하고 있다. 그러나 코발트 및 안티몬을 각각 열처리 하는 복잡한 제조과정, 전구체 물질의 비용문제 및 대량생산이 불가능하다는 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009]

(특허문헌 0001) 등록특허 제10-1395690호(2014.05.09.)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010]

본 발명의 첫 번째 목적은 금속 수산화물 또는 옥살산을 통해 단상의 CoSb_3 제조방법을 제공하는 것이다.

[0011]

또한, pH 2.6 내지 2.8의 조건하여 입자를 성장하고, SPS 치밀화 공정을 통해 CoSb_3 제조하여 열전 성능을 향상시킬 수 있는 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012]

본 발명은 (1) 염산, 증류수를 부피 대비 1:3 내지 1:5로 혼합 후, 안티몬 전구체를 투입하여 안티몬 용액을 제조하는 단계; (2) 상기 (1) 단계에서 얻어진 안티몬 용액과 코발트 전구체를 부피 대비 1: 2 내지 1:5로 혼합하여 혼합 용액을 제조한 후 옥살산에 투입하는 단계; (3) 상기 (2)단계에서 얻어진 용액에 수산화암모늄을 투입하여 pH 2.6 내지 2.8로 조정하여 교반한 후, 세척 및 건조를 통해 침전물을 얻는 단계; (4) 상기 (3) 단계에서 얻어진 침전물을 세척 및 건조한 후, 300 내지 350 °C에서 열 화학적 분해 후, 500 내지 550 °C에서 환원 처리하는 단계; 및 (5) 상기 (4) 단계에서 얻어진 분말을 방전 플라즈마 소결법(SPS)을 통해 소결하는 단계;를 포함하는 CoSb_3 나노입자 제조방법을 제공한다.

[0013]

일 실시예로, 상기 제 (1) 단계에서 안티몬 전구체는 전체 질량 대비 5 내지 50 %일 수 있다.

[0014]

일 실시예로, 상기 (2) 단계에서 코발트 전구체는 코발트가 함유된 할라이드 계열 및 분자량이 작은 유기산과 결합된 형태일 수 있으며, 안티몬 전구체는 안티몬 이온 전구체로 안티몬이 함유된 화합물은 모두 사용 가능할 수 있다.

[0015]

일 실시예로, 상기 제 (2) 단계에서 혼합 용액과 옥살산은 부피 대비 1:0.8 내지 1:1.2 일 수 있다.

[0016]

일 실시예로, 상기 (3) 단계의 pH 2.6 내지 2.8로 조정하는 과정에서 산성에서 염기성쪽으로 조정될 수 있다.

[0017]

일 실시예로, 상기 제 (5) 단계의 방전 플라즈마 소결법 (SPS) 은 진공상태에서 480 내지 530 °C의 온도에서 이루어 질 수 있으며 소결시간은 1분에서 60분까지 행하며 바람직하게는 10분 이내로 한다.

[0018]

일 실시예로, CoSb_3 나노입자는 열전소자용일 수 있다.

발명의 효과

[0019]

본 발명에 의하면, 본 발명에서는 옥살산에 공침을 통해 균일성을 갖는 단상의 CoSb_3 나노 입자를 제조하였으며, 코발트와 안티몬의 열처리를 한꺼번에 진행함으로써 보다 단순한 열처리과정을 통해 CoSb_3 나노 입자를 제조하였다.

[0020]

또한, 본 발명의 CoSb_3 나노 입자는 제백 계수, 전기전도도, 열전능 인자 등의 열전 특성을 향상시킬 수 있는

효과가 있다. CoSb₃ 나노 입자로 제조된 열전소자는 그 자체만으로도 사용가능하며 고분자나 세라믹 평판에 도포하여 박막형태로 제작하는 경우 전자 부품이나 생체자가 발전용으로 사용이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0021]

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 CoSb₃ 입자 제조방법의 흐름을 나타내는 순서도면을 나타낸 것이다.

도 2는 일반적인 공침반응에 따른 혼합용액의 pH에 따른 생성물의 농도 그래프를 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 [NH₃]:[H₂C₂O₄] 몰비에 따른 pH 변화로 도 3의 결과 와 동일한 결과를 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 코발트 이온이 포함된 C₂O₄²⁻의 NH₃ 농도에 따른 Fraction을 나타낸 것이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 XRD 분석을 나타낸 것이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 DSC 및 TGA 분석을 나타낸 것이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 FT-IR 분석을 나타낸 것이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 SEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 다른 열전도 특성을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022]

이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 용이하게 실시할 수 있는 바람직한 실시예를 포함한 발명의 구성을 상세히 설명한다. 본 발명의 각 도면에 있어서, 구조물들의 사이즈나 치수는 본 발명의 명확성을 기하기 위하여 실제보다 확대하거나 축소하여 도시한 것이고, 특징적 구성이 드러나도록 공지의 구성들은 생략하여 도시하였으므로 도면으로 한정하지는 아니한다. 본 발명의 바람직한 실시예에 대한 원리를 상세하게 설명함에 있어 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략한다.

[0023]

본 발명의 CoSb₃ 나노입자는 도 1과 같이, (1) 염산, 증류수를 부피 대비 1:3 내지 1:5로 혼합 후, 안티몬 전구체를 투입하여 안티몬 용액을 제조하는 단계, (2) 상기 (1) 단계에서 얻어진 안티몬 용액과 코발트 전구체를 부피 대비 1: 2 내지 1:5로 혼합하여 혼합 용액을 제조한 후 옥살산에 투입하는 단계, (3) 상기 (2)단계에서 얻어진 용액에 수산화 암모늄을 투입하여 pH 2.6 내지 2.8로 조정하여 교반한 후, 세척 및 건조를 통해 침전물을 얻는 단계, (4) 상기 (3) 단계에서 얻어진 침전물을 세척 및 건조한 후, 300 내지 350 ℃에서 열 화학적 분해 후, 500 내지 550 ℃에서 환원 처리하는 단계 및 (5) 상기 (4) 단계에서 얻어진 분말을 방전 플라즈마 소결법(PS)을 통해 소결하는 단계를 포함한다.

[0024]

본 발명의 상기 제 (1) 단계에서는 안티몬 용액을 제조하는 단계로 염산, 증류수를 부피 대비 1:3 내지 1:5로 혼합 후, 안티몬 전구체를 투입하는 단계이다. 바람직하게는 염산과 증류수는 1:4 부피비로 혼합할 수 있고, 안티몬 전구체는 전체 질량 대비 5 내지 50 질량 %를 사용하여 0.3 내지 0.6 M의 안티몬 용액을 제조할 수 있다.

[0025]

본 발명의 (2) 단계는 옥살산에 투입하여 공침하는 단계로, 상기 (1) 단계에서 얻어진 안티몬 용액과 코발트 전구체를 부피 대비 1:2 내지 1:5로 혼합하며, 상기 범위로 혼합되지 않을 경우 혼합 비율이 달라져 CoSb₃가 아닌 다른 이종의 상이 합성될 수 있다.

[0026]

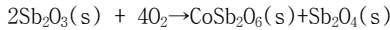
여기서, 상기 코발트 전구체는 코발트 이온 제조에 사용되는 전구체로, 코발트가 함유된 할라이드 계열 및 분자량이 작은 유기산과 결합된 형태이다. 보다 자세하게는 코발트, 코발트설페이트, 염화코발트, 코발트 아이오다이드, 코발트 브로마이드, 코발트옥사이드, 코발트 클로라이드, 코발트 클로라이드 헥사아이드레이트, 코발트 아세테이트, 헥사아민코발트톨로라이드, 코발트플로라이드 등의 코발트의 무기 및 유기산염을 포함하는 것 중 선택되는 어느 하나 이상을 사용할 수 있으며, 코발트가 함유된 화합물의 경우에는 형태에 무관하게 사용 가능하다. 이때, 코발트의 무기 및 유기산염이 수용액에 녹는 경우 바로 사용이 가능하며, 녹지 않는 경우에는 염산 및 질산 또는 그 혼합물에 녹여서 사용할 수 있다.

- [0027] 또한, 상기 안티몬 전구체는, 바람직하게는 안티몬 이온 전구체로 안티몬이 함유된 화합물은 모두 사용할 수 있다. 보다 자세하게는 안티모니 이온 전구체는 안티모니, 안티모니 클로라이드, 안티모니 셀파이드, 안티모니 셀페이트, 안티모니 플루오라이드, 안티모니 아이소프로폭사이드, 안티모니 브로마이드, 안티모니, 안티모니 아세테이트, 안티모니 에톡사이드, 안티모니 메톡사이드등의 안티모니의 무기 및 유기산염 중 선택되는 어느 하나 이상을 사용할 수 있으며, 안티몬이 함유된 화합물이라면 어떤 형태로도 사용할 수 있다. 또한, 안티몬의 무기 및 유기산염이 수용액에 녹는 경우 바로 사용이 가능하며 녹지 않는 경우 염산 및 질산 또는 그 혼합물에 녹여서 사용할 수 있다.
- [0028] 또한, 상기 혼합 용액을 제조한 후 옥살산에 투입하며, 이때 혼합 용액과 옥살산은 부피 대비 1:0.8 내지 1:1.2 일 수 있고, 바람직하게는 안티몬 용액과 코발트는 1:3일 수 있고, 사용되는 옥살산은 혼합용액 대비 1:1일 수 있다. 이때, 옥살산 함량이 상기의 범위가 아닐 경우, 추후 진행되는 열 화학적 분해 시 분해 및 환원처리과정이 제대로 이루어지지 않아 CoSb_3 나노입자의 생성에 영향을 미쳐 균일한 입경의 입자 제조가 어렵거나 단일한 결정상의 CoSb_3 나노입자를 제조하지 못할 수 있다.
- [0029] 이때, 안티몬 용액과 코발트가 혼합된 혼합용액은 $\text{H}_2\text{O}-\text{Co}^{2+}-\text{Sb}^{3+}-\text{H}^+-\text{Cl}^-$ 시스템으로 이루어져 CoSb_2 생성에 필요한 모든 군은 pH 8 내지 14의 범위에서 산화물 또는 수산화물의 형태로 존재하게 되며, 본 발명의 도 2에서 알 수 있듯이 pH 12의 강알칼리 조건에서 Co^{2+} 와 Sb^{3+} 형태로 존재할 수 있다. 또한, 상기 Co^{2+} 와 Sb^{3+} 형태의 원료는 옥살산을 사용하여 공침전될 수 있고, 반응식 1 내지 2를 통해 코발트의 공침전을 확인할 수 있다.
- [0030] [반응식 1]
- [0031]
$$\text{Co}^{2+} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + x\text{H}_2\text{O} = \text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 2\text{H}^+$$
- [0032] [반응식 2]
- [0033]
$$\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{CoC}_2\text{O}_4(\text{s}) + x\text{H}_2\text{O}(\text{l})$$
- [0034] 여기서, 상기 반응식에서의 $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 의 침전은 수산화 암모늄을 투입함으로써 향상될 수 있으며, 약 pH 9.5 범위에서는 고체상의 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 를 얻을 수 있다.
- [0035] 또한, 옥살산에 투입하여 공침전하는 상기 제 (2) 단계 이후, 제 (3) 단계로 수산화 암모늄을 투입하여 pH를 조절할 수 있다. 이때, 바람직하게는 pH 2.6 내지 2.8로 조정하여 교반한 후, 세척 및 건조를 통해 침전물을 얻을 수 있으며, 보다 바람직하게는 pH 2.7로 조정할 수 있으며, 이는 본 발명의 도 4를 통해서 확인할 수 있다.
- [0036] 여기서, 상기 pH 2.6 내지 2.8로 조정하는 과정에서 산성에서 염기성쪽으로 조정될 수 있다. 일 예로 pH가 3을 초과하여 이를 pH 2.6 내지 2.8로 맞추기 위해서 산을 첨가할 경우, 다량의 코발트가 이온상태로 수용액상에 남아 있기 때문에 pH를 낮춘다고 해서 원하는 상으로 돌아가지 않을 수 있으므로 반드시 산성에서 염기성 쪽으로 조정하는 것이 바람직하다. 즉, 산성에서 염기성 쪽으로 조정하여 pH를 상기의 범위로 유지하는 것이 코발트를 전부 침전시킬 수 있다.
- [0037] 본 발명에서 상기 (3) 단계 이후, 상기 (3) 단계에서 얻어진 침전물을 세척 및 건조한 후, 300 내지 350 ℃에서 열 화학적 분해 후, 500 내지 550 ℃에서 환원 처리하는 (4) 단계가 이루어진다. 여기서 침전물을 증류수로 3회 이상 세척 및 여과한 후, 80 ℃의 온도에서 12 ~ 24 시간동안 건조하여 분말 형태로 얻을 수 있다. 건조 후 얻어진 분말은 제어된 온도 및 가스 분위기 하의 관상로에서 두 단계로 열처리 할 수 있으며, 바람직하게는 공기 (산소 20%, 질소 80%)하의 350 ℃에서 열 화학적 분해를 실시한 후 냉각시킨 후, 530 ℃ 수소 분위기하에서 환원처리 할 수 있다.
- [0038] 본 발명의 하기 반응식 3 내지 5를 통해 210 내지 310 ℃의 온도 범위에서 코발트 옥살레이트 및 안티몬 옥살은 모두 금속 산화물로 분해될 수 있다.
- [0039] [반응식 3]
- [0040]
$$3\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{s}) + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4(\text{s}) + 6\text{CO}_2(\text{g})$$
- [0041] [반응식 4]

- [0042] $4\text{SbC}_2\text{O}_4(\text{OH}) (\text{s}) \rightarrow \alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3(\text{s}) + \beta\text{-Sb}_2\text{O}_3(\text{s}) + 4\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- [0043] [반응식 5]
- [0044] $2\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{s}) + 4\text{O}_2 \rightarrow \text{CoSb}_2\text{O}_6(\text{s}) + \text{Sb}_2\text{O}_4(\text{s})$
- [0045] 본 발명에서는 상기 (4) 단계 이후, 상기 (4) 단계에서 얻어진 분말을 방전 플라즈마 소결법을 통해 소결하는 (5)단계가 이루어진다. 여기서, 상기 방전 플라즈마 소결법은 진공상태에서 480 내지 530 ℃의 온도에서 방전 플라즈마 소결법(Spark Plasma Sintering, 이하 SPS라 함.)으로 이루어질 수 있으며, 바람직하게는 500 ℃의 온도에서 50 MPa의 압력으로 진공분위기에서 5 분 내지 10분 동안 CoSb₃의 제조가 이루어질 수 있다. 이때, 10분을 초과하는 경우 CoSb₃외의 다른 불순물 등이 생성될 수 있고, 5분 미만일 경우 제조된 입자의 크기는 작지만 결정성이 떨어질 수 있는 문제가 발생할 수 있다.
- [0046] 본 발명에서의 SPS는 압분체에 DC pulse를 인가하여 발생되는 방전 플라즈마를 이용하는 방법으로 빠른 시간에 치밀한 소결체의 제조가 가능하고 결정립의 성장을 용이하게 조절할 수 있다.
- [0047] 또한, 본 발명의 CoSb₃ 나노입자는 열전소자용일 수 있다.
- [0048] 이하 실시예를 통해 보다 자세하게 설명한다.
- [0049]
- [0050] (실시예)
- [0051] 0.5M 안티몬 용액을 제조하기 위해 염산 200 ml, 증류수 800 ml가 섞인 용매에 삼염화 안티몬(SbCl₃, 98 %) 114 g을 투입 후 완전 용해하였다.
- [0052] 상기 0.5M 안티몬 용액 300 ml와 0.5M 염화코발트(CoCl₂ · 6H₂O, 99 %) 100 ml를 혼합된 혼합용액을 교반시키는 한편, 따로 1L 비커에 0.5M 옥살산 400 ml를 투입 후 교반한다.
- [0053] 옥살산이 포함된 1L 비커에 코발트와 안티모니 혼합용액을 소량씩 drop하여 투입한 후, 최종적으로 30분 동안 교반한다. 이후, pH 2.7이 되도록 수산화암모늄(28~30%)을 투입 후, 1시간 동안 교반하여 침전된 분말을 증류수로 세척 및 여과하고 80 ℃에서 건조하였다.
- [0054] 얻어진 분말은 관상로에서 열처리할 수 있도록 준비하였으며, 350 ℃, 공기(산소 20%, 질소 80%)에서 유기물질을 열 화학적으로 분해 제거 후, 530 ℃ 수소 분위기하에서 환원하였다.
- [0055] 이후, 분말은 흑연몰드에 장입하고 방전플라즈마 소결법(SPS)으로 50 MPa, 진공상태, 500 ℃에서 10분 동안 소결하여 CoSb₃ 나노 입자를 제조하였다.
- [0056]
- [0057] (실험예)
- [0058] 본 발명의 도 2는 25 ℃에서 $[\text{Co}^{2+}]:[\text{Sb}^{3+}]:[\text{Cl}^-]=1:3:5$ 의 비율의 혼합용액을 공침반응 후, pH에 따른 생성물의 농도를 나타낸 것이다.
- [0059] 또한, 도 3은 $[\text{Co}^{2+}]:[\text{Sb}^{3+}]:[\text{Cl}^-]:[\text{H}^+]=1:3:5:40$ 로 포함된 혼합물의 공침과정에서 옥살산과 암모니아 수용액의 물비에 따른 pH 변화를 확인할 수 있다.
- [0060] 본 발명에서 도 4를 통해 코발트 이온이 포함된 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 의 NH₃ 농도에 따른 Fraction을 확인할 수 있으며, 또한, pH=2.7을 기준으로 침전 여부를 확인할 수 있다. 결과적으로 검정색 점선으로 나타낸 Co(C₂O₄)의 경우 Fraction이 0.8 이상일 경우 침전되는 것을 알 수 있으며, CoH(C₂O₄)⁺ 형태의 또다른 생성상(파란색 실선)의 경우 다른 pH 영역에서는 침전되지 않고 물에 녹아 있는 이온 형태로 존재하기 때문에 코발트를 전부 침전시키기 위한 최적 pH는 2.7인 것을 확인할 수 있다.
- [0061] 본 발명에서 CoC₂O₄ · 2H₂O 및 SbC₂O₄(OH) 전구체의 구조적 특성은 XRD(x-ray diffraction)에 의해 분석하였고,

그 결과를 도 5를 통해 나타내었다. 도 5 (a)는 공침된 $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{SbC}_2\text{O}_4(\text{OH})$ 전구체, (b) 350 °C에서 2시간 동안 분해된 $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{SbC}_2\text{O}_4(\text{OH})$ 전구체, (c) $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{SbC}_2\text{O}_4(\text{OH})$ 전구체를 공기분위기의 480 °C에서 1시간동안 가열한 분말, (d) 530 °C, 0.5 MPa에서 3 시간동안 4 L/min 의 수소 흐름 하에 환원된 $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{SbC}_2\text{O}_4(\text{OH})$ 전구체 (e) 상기 도 2 (c) 530 °C, 0.5 MPa에서 3 시간동안 4 L/min 의 수소 흐름 하에 환원된 분말을 나타냈다. 그 결과, 도 5 (a)에서 알 수 있듯이 $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{SbC}_2\text{O}_4(\text{OH})$ 전구체 패턴을 확인 할 수 있으며, 회절 피크를 통해 안티몬 옥살 수산화 분해가 발생된 것을 확인할 수 있다. 또한, XRD 결과로부터 하기 반응식 6을 알 수 있다.

[반응식 6]



한편 본 발명은 열중량측정분석(TGA), 시차주사열량(DSC) 및 시차 열분석(DTA)는 TA Instruments Q600을 사용하여 DSC-TGA-DTA를 사용하였으며, 10 °C/min 씩 승온하여 600 °C의 범위까지 측정하였다.

도 6을 통해 $\text{Co}^{2+}\text{-Sb}^{3+}\text{-C}_2\text{O}_4^{2-}\text{-OH}^-$ 이 포함된 혼합물의 TGA 및 DSC를 확인할 수 있으며, 그 결과 상기 반응식 3 내지 5에 따라 분해되는 것을 확인할 수 있다. 보다 자세하게는 165 °C에 $\text{Co}^{2+}\text{-Sb}^{3+}\text{-C}_2\text{O}_4^{2-}\text{-OH}^-$ 결정수를 잃기 시작하면서 4.78%의 중량손실이 발생되며, 300 °C에서 Co_3O_4 를 CoC_2O_4 분해에 따른 중량손실이 발생되고, 상기 반응식 6의 산화과정에 따라 400 내지 530 °C의 범위에서 추가적인 질량감소가 발생된 것을 확인할 수 있다.

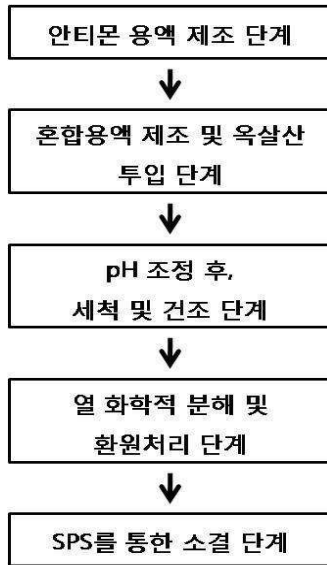
본 발명의 도 7 (a)는 옥살산에 공침된 $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{SbC}_2\text{O}_4(\text{OH})$, (b)는 350 °C에서 2 시간 열처리 후의 FT-IR 분석을 나타냈다.

또한, 도 8을 통해 $[\text{NH}_3]:[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 8.3$ 및 $[\text{Co}^{2+}]:[\text{Sb}^{3+}]:[\text{Cl}^-]:[\text{H}^+] = 1:3:5:40$ 조건의 혼합물의 SEM 결과를 확인할 수 있다. 도 8 (a)은 $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{SbC}_2\text{O}_4(\text{OH})$ 분말, (b) 530 °C, 0.5 MPa에서 3 시간동안 4 L/min 의 수소 흐름 하에서 처리된 CoSb_3 나노입자, (c) 530 °C에서 SPS로 얻어진 펠릿, (d) 550 °C, 50 MPa의 조건에서 10 분 동안 반응한 분말을 확인할 수 있으며, 균일한 입자크기를 확인할 수 있다.

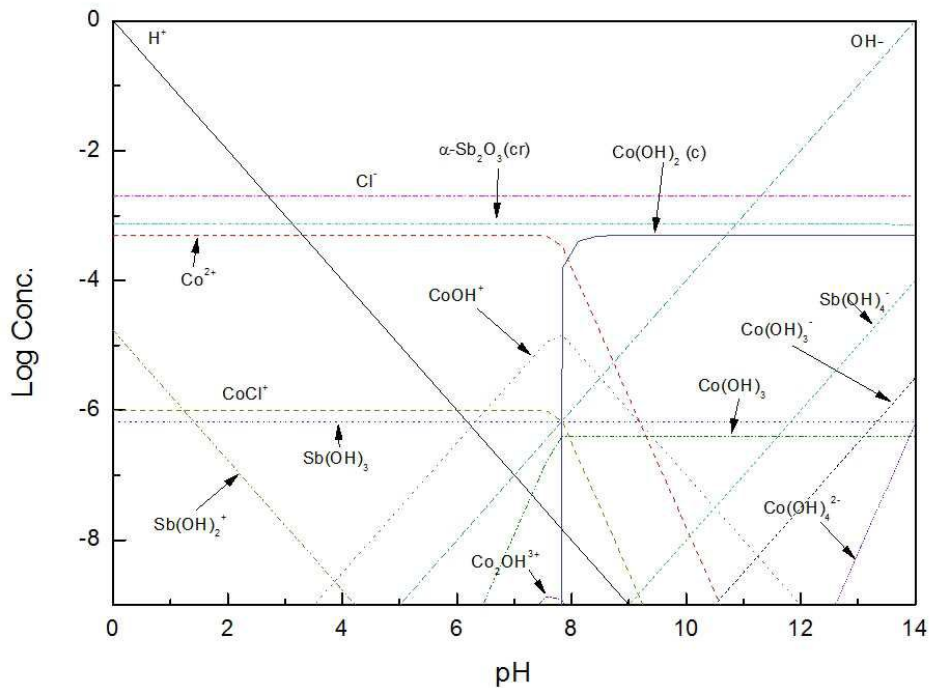
본 발명의 도 9는 SPS 소결을 통해 얻어진 벌크한 CoSb_3 를 볼 밀링 후 열전도 특성을 측정한 것으로 Ref. 군으로는 볼 밀링하지 않은 벌크한 CoSb_3 를 사용하였다. 결과적으로 도 9 (a) 제백 계수, (b) 전기저항, (c) 열전도도, (d) 열전기 분야의 전환효율을 확인할 수 있다.

도면

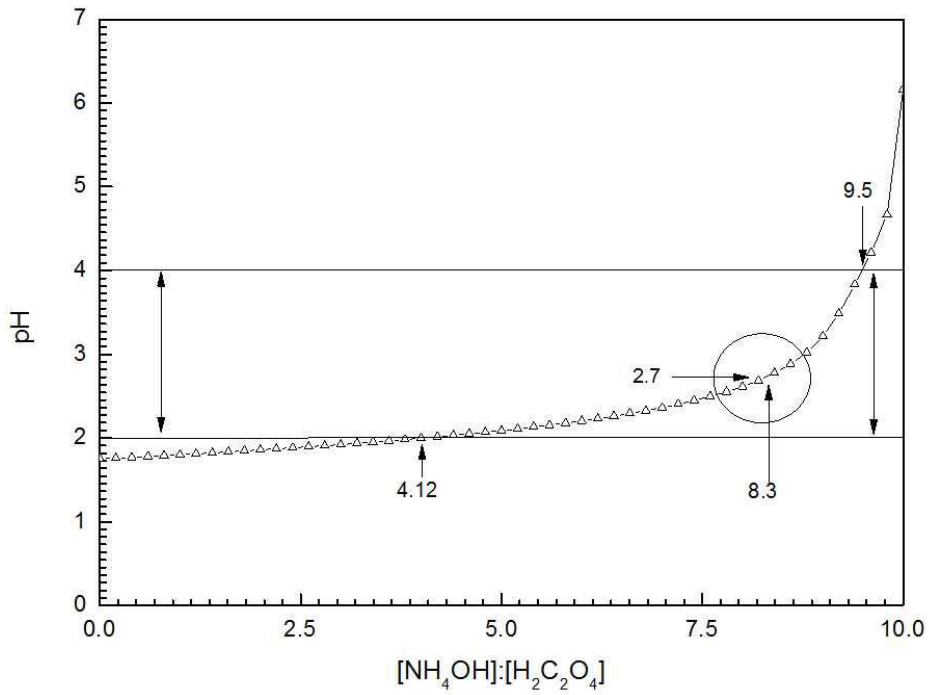
도면1



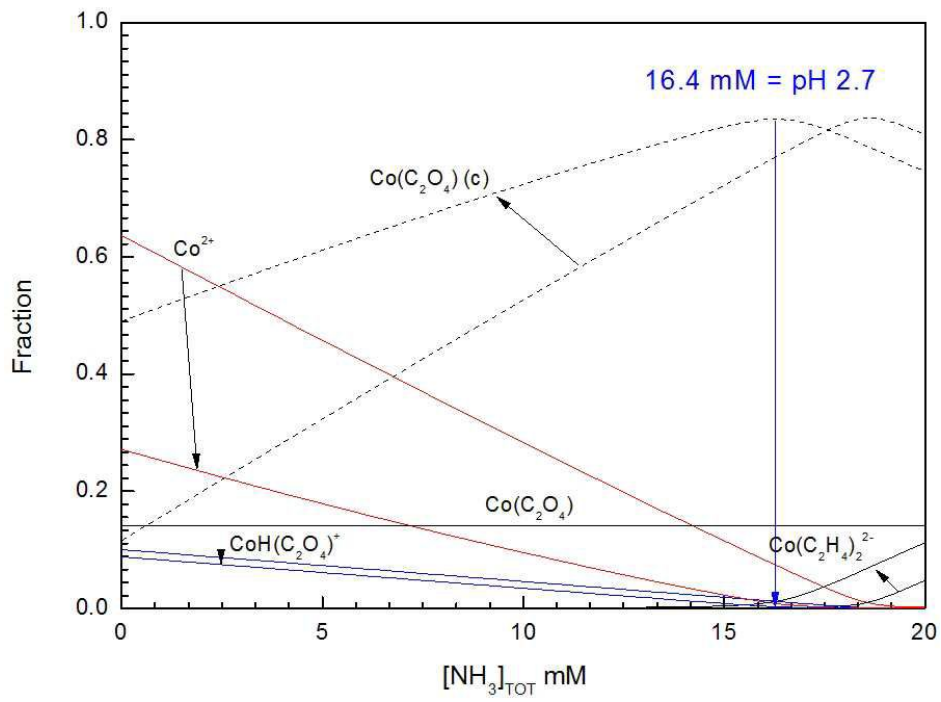
도면2



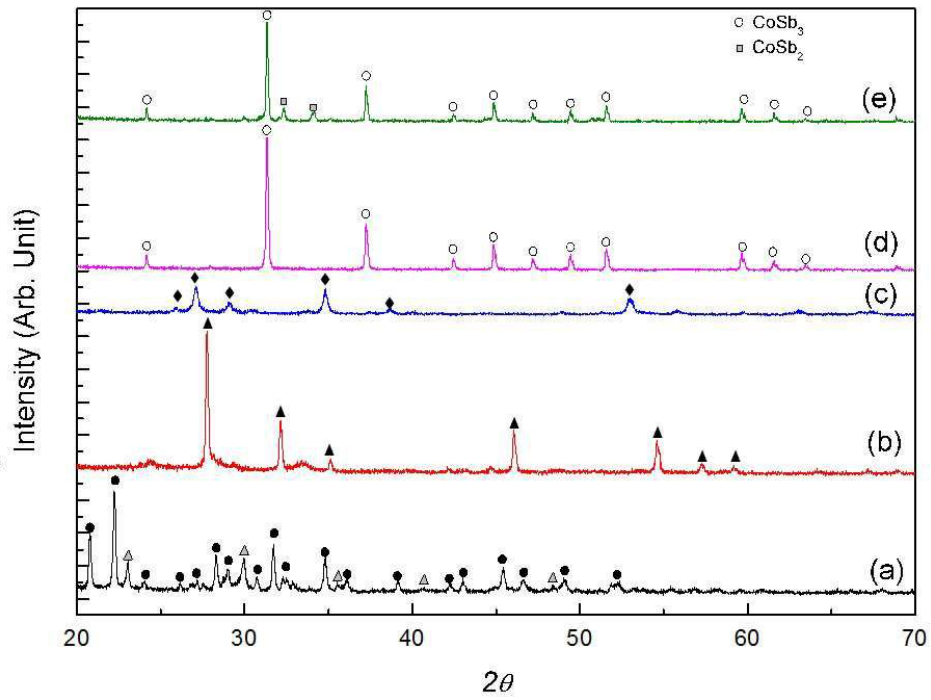
도면3



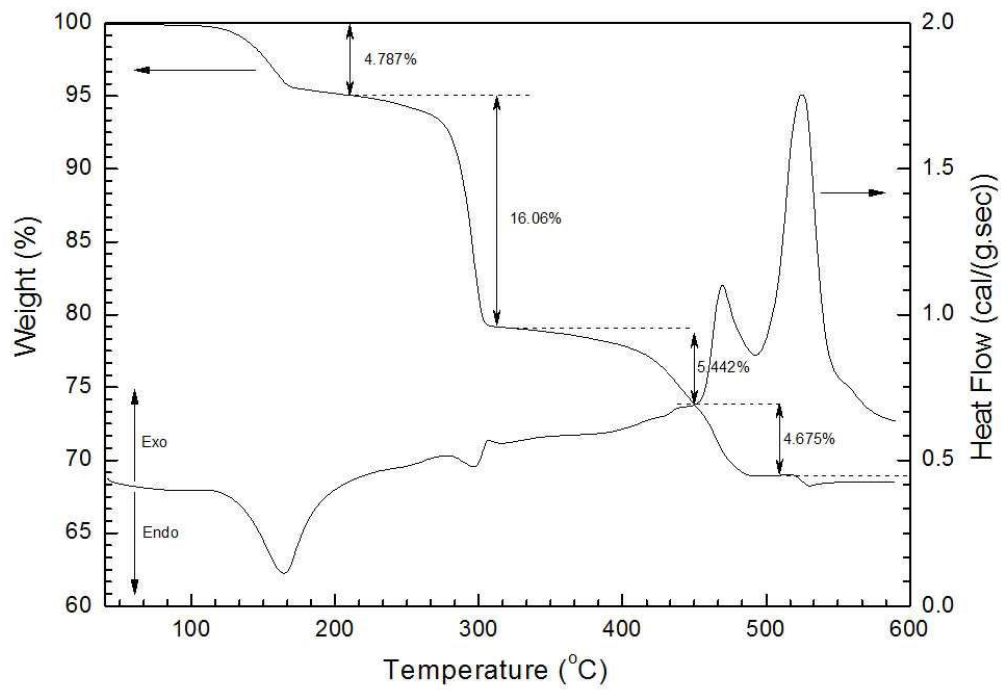
도면4



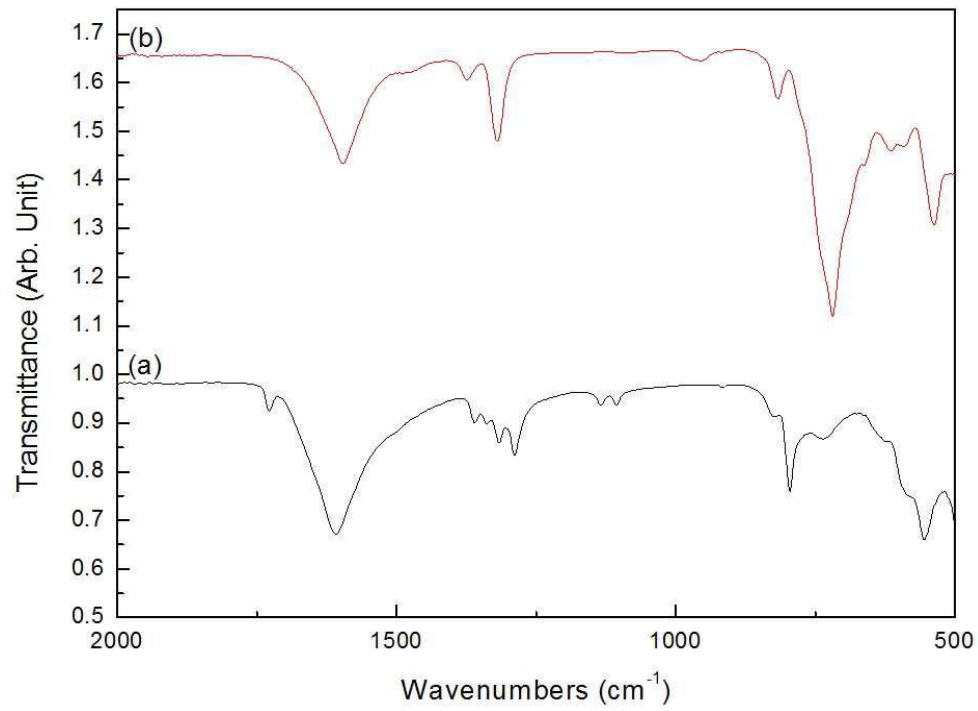
도면5



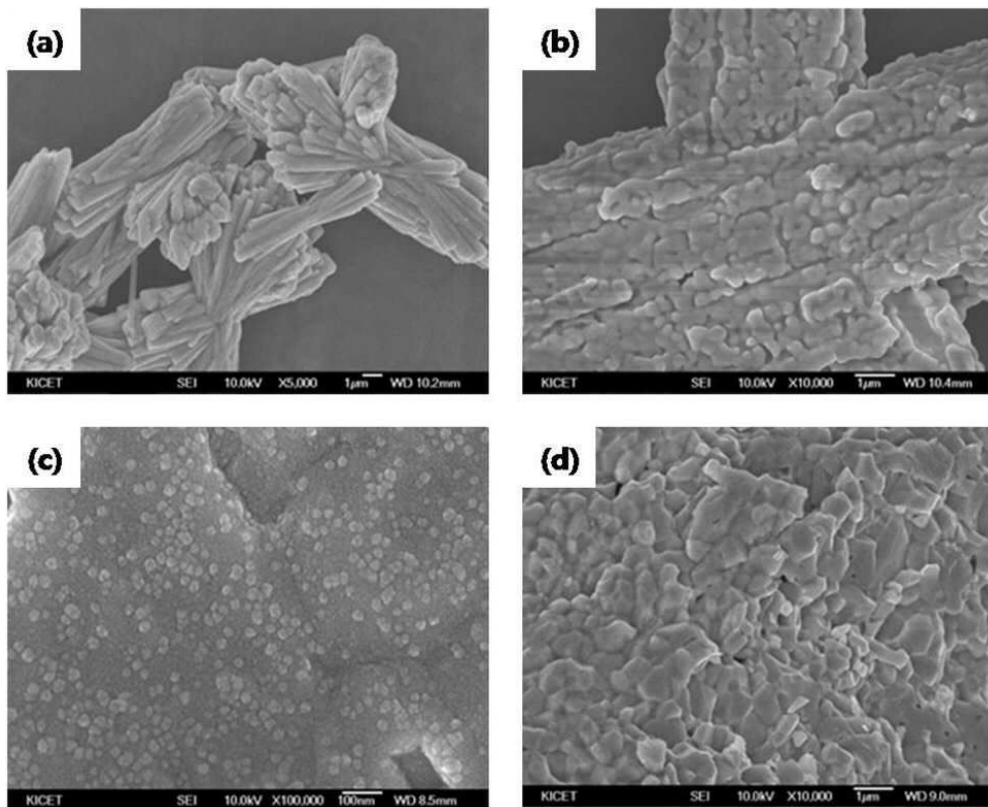
도면6



도면7



도면8



도면9

