

Synthesis of thermoelectric Mg_3Sb_2 by melting and mechanical alloying

In-Ki Kim[†]

Department of Materials Science and Engineering, Hanseo University, Seosan 356-706, Korea

(Received August 6, 2012)

(Revised August 8, 2012)

(Accepted August 10, 2012)

Abstract A single phase Mg_3Sb_2 alloy was synthesized by melting the mixture of Mg and Sb metal powders at 1173 K. The figure of merit of the Mg_3Sb_2 prepared by melting method increased with temperature and showed a value of 2.39×10^{-2} at 593 K. When the Mg_3Sb_2 powders were milled at high speed in a planetary ball mill for 12~48 h, Zintl phase (Mg_3Sb_2) was maintained as a main phase, but its crystallinity became deteriorated and elemental Sb phase appeared. Sb phase free Mg_3Sb_2 could be obtained by the mechanical alloying of high speed ball milling for 24 h using elemental Mg and Sb powder mixtures.

Key words Thermoelectric, Mg_3Sb_2 , Mechanical alloying, Planetary ball mill

용융법과 기계적 합금화에 의한 열전재료 Mg_3Sb_2 의 제조

김인기[†]

한서대학교 신소재공학과, 서산, 356-706

(2012년 8월 6일 접수)

(2012년 8월 8일 심사완료)

(2012년 8월 10일 게재확정)

요약 Mg와 Sb 분말을 사용하여 1173 K에서 결정성이 좋은 단일상의 Mg_3Sb_2 합금을 제조하였다. 이 합금의 열전성능 지수 zT 는 온도상승에 따라 크게 증가하였고 593 K에서 2.39×10^{-2} 의 값을 나타내었다. 얻어진 Mg_3Sb_2 합금을 planetary ball mill에서 12~48시간 볼밀링할 경우 주 결정상 Mg_3Sb_2 는 유지가 되었으나 결정성이 나빠졌고 금속원소 Sb상이 나타났다. Mg와 Sb를 섞고 24시간 볼밀링에 의한 합금화 방법으로 합성할 경우 원소금속 Sb가 나타나지 않은 Mg_3Sb_2 결정상을 얻을 수 있었다.

1. 서 론

열전재료(thermoelectric material)는 재료의 끝단에 온도 차가 있을 경우 기전력이 발생, 전력을 얻을 수 있거나(열전발전) 반대로 재료에 전기를 통과시키면 한쪽이 냉각되는 성질(열전냉각)을 가지고 있다. 특히 열전발전은 군사용 전원장치를 비롯한 특수 소형 장치 등으로 이미 상업화되어 왔지만[1] 열전성능지수가 좋은 재료가 출현하기 시작한 1990년 초부터 친환경적인 전력 생산의 방법으로 다시금 주목받기 시작했다[2, 3]. 열-전기의 전환 효율이 높을 경우 자동차와 같은 각종 열기관의 배

기열, 산업기관에서 배출되는 배기열, 태양열등을 이용한 대용량 발전이 가능하므로 화석연료의 상당부분을 대체할 수 있을 것으로 전망된다[4].

열전재료의 열-전기 전환 능력은 열전성능지수(Figure-of-Merit), z 으로 나타내며 재료의 전기적, 열적성질에 의존한다. 일반적으로 온도와 함께 나타내는 열전성능 지수는 다음 식으로 표시된다. $zT = S^2T/\rho\kappa$. 여기서 S 는 Seebeck 계수이고 T 는 온도, ρ 는 전기비저항, 그리고 κ 는 열전도도를 나타낸다[5]. 좋은 열전성능을 나타내기 위해서는 전기전도도가 크고 열전도도는 낮아야 하는 재료의 성질이 필요하다.

열전재료로서의 Mg_3Sb_2 는 Bredt and Kendall[6]에 의해 처음으로 보고되었는데 비교적 밀도가 작고 증기압이 낮은 장점을 가지고 있으나 조성이 비화학양론적이고 낮은 열전성능계수($zT \sim 0.1$)를 가지는 문제점을 가지고 있

[†]Corresponding author
Tel: +82-41-660-1443
Fax: +82-41-660-1443
E-mail: karuso@hanseo.ac.kr

다. Kajikawa 등[7]은 hot pressing의 방법으로 323~773 K 온도에서 Mg_3Sb_2 를 합성하여 높은 값의 zT 를 얻었다. Condron 등[8] 또한 673 K에서 20,000 psi의 고압 하에서 Mg_3Sb_2 화합물의 결정상을 합성하였으나 일부 미반응의 Sb 상이 관찰되는 결과를 얻었고 출발물질의 조성을 몰비로 3.5 Mg : 2 Sb로 했을 때 Mg_3Sb_2 의 단독으로 이루어진 결정상을 얻을 수 있었다.

한편 기계적 합금법(mechanical alloying, MA)은 고속으로 회전하는 볼밀 작용에 의해 연속적인 파괴와 냉간 압점(cold welding) 현상이 발생하여 다결정상의 합금을 제조하는 방법으로 매우 미세한 입계와 균일한 조직을 얻을 수 있다. 또한 기존의 열처리 합성법과 달리 고온이 필요없어 특정성분의 휘발이나 조성의 불균일을 피할 수 있고 낮은 비용으로 쉽게 제조할 수 있는 장점이 있다 [9].

본 연구에서는 용융 가열에 의해 Mg_3Sb_2 화합물을 합성하고 이의 열전특성을 알아보았다. 또한 최근 사용하고 되고 있는 기계적 합금법을 적용시켰을 때 일어나는 상의 변화를 관찰하고 아울러 직접 기계적 합금법으로 Mg_3Sb_2 화합물을 합성하여 용융법으로 얻어진 화합물과 그 결정 성상의 특징을 비교하였다.

2. 실험방법

Mg_3Sb_2 합금을 제조하기 위한 출발원료로 순도 99.9%의 Mg와 Sb의 분말상 금속을 사용하였다. 이들 금속분말을 3:2의 몰 비로 혼합한 후 20 g을 취하여 직경 1 cm의 스틸재질의 몰드에 넣었다. 이어서 시료가 채워져 있는 몰드를 석영 튜브에 넣고 튜브내의 상태를 10^{-3} Torr의 진공으로 유지하면서 석영튜브의 끝단을 가열하여 밀봉시켰다. 밀봉된 시료는 1173 K에서 충분히 용융시킨 후 응고시켰으며 Mg_3Sb_2 합금상의 발달을 촉진하기 위하여 시료를 673 K의 온도에서 24시간 유지, 열처리함으로써 Mg_3Sb_2 합금을 제조하였다.

또한 기계적인 방법으로 합금을 제조하고 또 용융법으로 제조된 Mg_3Sb_2 합금의 기계적인 힘에 따른 상변화를 알아보기 위하여 planetary ball mill(Fritsch Pulverisette 5) 장치로 볼밀링을 실시하였다. 내부직경 10 cm의 크기의 스틸 재질의 용기에 스틸 재질의 직경 0.5 cm의 볼 400 g과 금속혼합분말 20 g을 넣은 후 비산화성 분위기를 유지시키기 위하여 10^{-3} Torr까지 감압한 후 순도 99.999%의 Ar 가스를 채웠다. 감압 및 Ar 가스 충전 과정을 3회 반복한 후 100 ml/min의 Ar 가스를 30분간 흘려주었다. 이후 planetary ball mill에서 350 rpm으로 0~48시간 동안 볼밀링을 실시하였다.

얻어진 시료의 상 분석을 위하여 Cu K α 선을 이용한

X선회절분석(XRD: Rigaku RINT2000)을 실시하였고 전자현미경(SEM: JEOL JSM-5600)을 이용하여 미세조직을 관찰하였다. Seebeck 계수와 전기전도도는 323 K부터 593 K의 온도범위에서 시차온도분석방법과 4점법(Ulvac-Rico ZEM2-M8)으로 측정하였다. 열전도도는 $\kappa = aCd$ 의 식으로 구하였으며 여기서 a 는 열확산계수, C 는 비열, 그리고 d 는 밀도이다. 열확산계수는 레이저 섬광법(laser flash method, Ulvac-Rico TC7000)으로 구하였다. 무차원 열전성능지수(dimensionless thermoelectric figure of merit, ZT)는 홀계수(Hall coefficient)와 캐리어 농도 그리고 이동도로부터 구하였다. 홀계수는 상온에서 1 T의 자기장과 50 mA의 전류를 흘려보내면서 캐리어의 농도와 이동도를 측정하여 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 용융에 의한 Mg_3Sb_2 의 제조

순도 99.9%의 Mg와 Sb 금속 분말을 3:2의 몰비로 혼합한 후 스틸재질의 몰드에 넣어 1173 K의 온도에서 용융시키고 673 K에서 24시간 열처리하여 얻어진 Mg_3Sb_2 합금시료의 XRD 분석결과를 Fig. 1(a)에 나타내었다. X선 회절도형에서 $2\theta = 26.5^\circ$ 부근에서 강한 피크가 나타나고 있는데 이는 Mg_3Sb_2 화합물의 (101)면에 해당하는 피크이며 나머지 피크들 또한 Mg_3Sb_2 회절도형의 피크와 잘 일치하고 있어 Mg_3Sb_2 결정상이 잘 합성된 것을

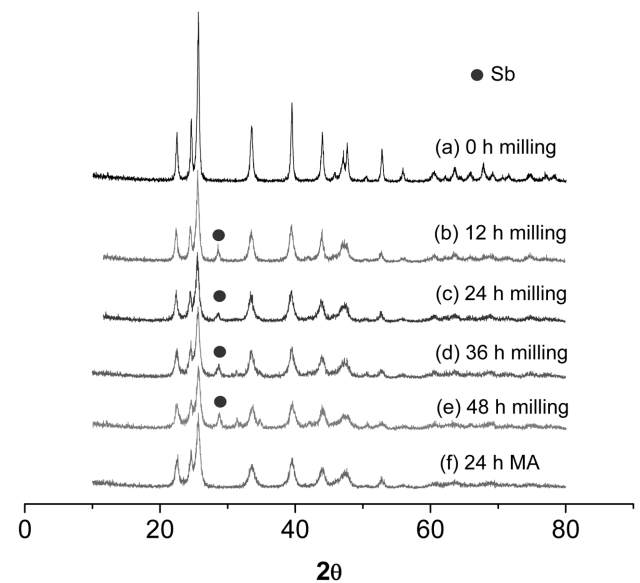


Fig. 1. XRD patterns of Mg_3Sb_2 powders prepared by melting elemental Mg and Sb powder mixtures at 1173 K (a) and by ball milling the Mg_3Sb_2 compounds for (b) 12 h, (c) 24 h, (d) 36 h, (e) 48 h and by mechanical alloying of elemental Mg and Sb powder mixtures for 24 h (f).

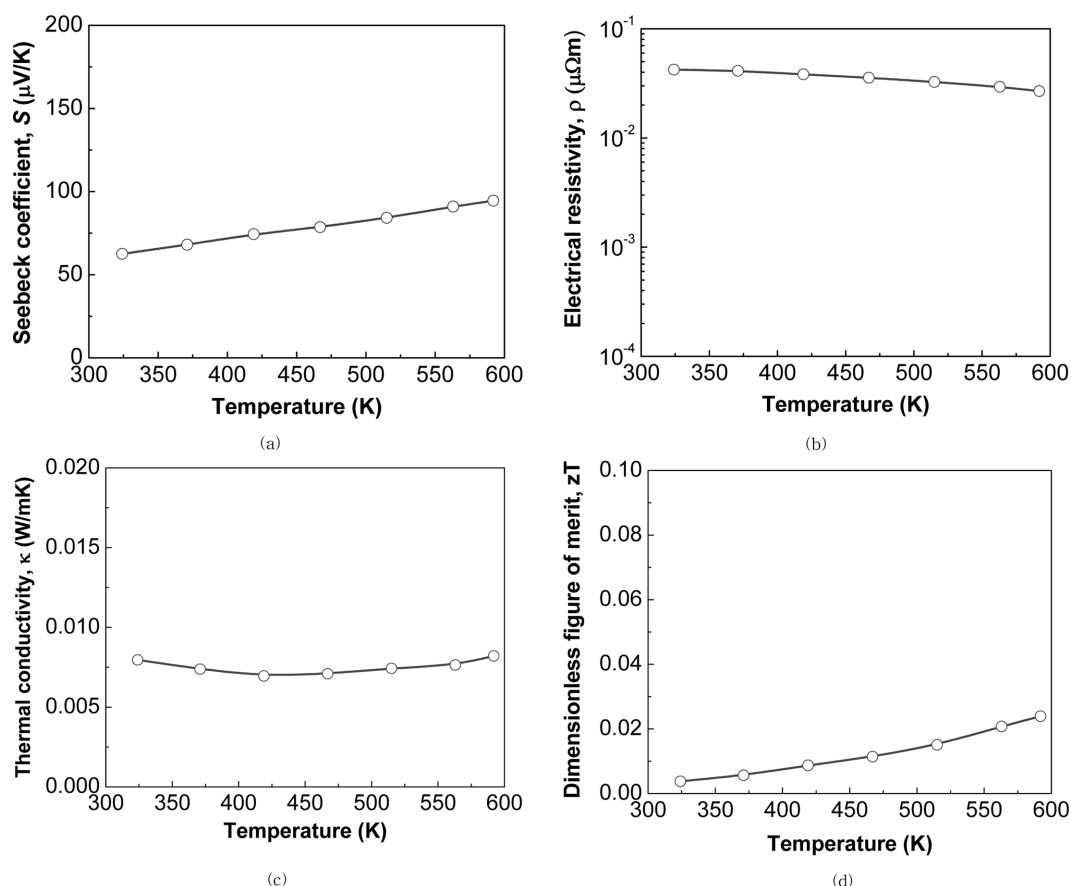


Fig. 2. Temperature dependence of the (a) Seebeck coefficient, (b) electrical resistivity, (c) thermal conductivity, and (d) figure-of-merit of the Mg₃Sb₂ prepared by melting elemental Mg and Sb powder mixtures at 1173 K.

알 수 있었다.

Condron 등[8]은 673 K에서 20,000 psi의 hot press 방법으로 Mg₃Sb₂ 화합물을 합성하였는데 몰비로 Mg : Sb 가 3~3.25 : 2의 조성에서는 Mg₃Sb₂ 결정상과 함께 금속 Sb 상이 얻어졌고 3.5 : 2의 조성에서만 Mg₃Sb₂의 단일 상이 얻어졌다. 그렇지만 본 연구의 용융 실험조건하에서 얻은 결과에서는 Mg₃Sb₂의 단일상만 얻어졌고 원소 상인 Sb가 존재하지 않고 있다.

Fig. 2에 1173 K에서 합성한 Mg₃Sb₂ 시료의 온도에 따른 Seebeck 계수, 전기비저항, 열전도도 그리고 무차원 열전성능지수 zT를 나타내었다. 제조한 Mg₃Sb₂ 화합물의 Seebeck 계수는 323 K에서 62.5 μV/K의 값을 나타내었고 온도상승에 따라 증가하다가 593 K에서는 94.5 μV/K의 값을 나타내었다. Mg₃Sb₂는 반도체 거동을 나타내므로 온도상승에 따라 전기비저항 값이 감소하게 되는데 323 K에서 4.23 × 10⁻² μΩ · cm, 593 K에서 2.69 × 10⁻² μΩ · cm로 서서히 감소하는 경향을 보였다. 한편 측정된 열전도도 값은 323 K에서 7.96 × 10⁻³ W/mK의 매우 낮은 측정값을 나타내었고 온도상승에 따라 약간 감소하다가 다시 증가하였는데 큰 차이는 없었다.

다른 문헌상에 나타난 상온 부근에서의 Seebeck 계수와

전기비저항, 열전도도 값을 보면 Kajikawa 등은 330 K에서 각각 ~250 μV/K, ~0.08 μΩ · cm, ~2 W/mK를, Condron 등은 310 K에서 ~25 μV/K, ~50 Ω · cm, ~4.2 W/mK를, F. Ahmadpour 등은 300 K에서 ~363 μV/K, ~3.30 μΩ · cm(300 K), 2.08 W/mK의 값을 얻는 등 Mg₃Sb₂ 화합물 제조조건에 따라 큰 차이를 나타내고 있다[10]. 이들과 제조방법이 다른 본 연구의 결과도 323 K에서 각각 62.5 μV/K, 4.23 × 10⁻² μΩ · cm, 7.96 × 10⁻³ W/mK로 얻어져 제조 조건이 열전물성에 큰 영향을 주고 있음을 확인할 수 있었다.

이들 Seebeck 계수와 전기비저항, 열전도도로부터 구한 열전성능지수 zT는 323 K에서 3.75 × 10⁻³의 값을 나타내었고 온도증가에 따라서 큰 폭으로 상승하였고 593 K에서는 2.39 × 10⁻²으로 나타났다. Seebeck 계수가 다소 작음에도 불구하고 열전성능지수가 비교적 큰 값으로 얻어진 것은 열전성능지수 식 zT = S₂T/ρκ으로부터 열전도도가 매우 작았기 때문이라는 것을 알 수 있었다.

3.2. 기계적 합금화 방법의 적용

한편 기계적 합금법에 의해 Mg₃Sb₂ 결정상을 얻고자

Mg와 Sb를 3:2로 혼합한 뒤 planetary ball에서 24시간 동안 밀링하여 얻은 시료의 X선 회절 결과를 Fig. 1(b)에 나타내었다.

(101) 회절 면을 나타내는 $2\theta = 25.6^\circ$ 부근의 주 피크를 비롯한 Mg_3Sb_2 상의 전형적인 결정면 피크들이 나타났다. 따라서 기계적 합금법에 의해서도 Mg_3Sb_2 의 결정 화합물이 잘 얻어진다는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 H.X. Xin 등[11]의 실험결과와도 일치하고 있는데 H.X. Xin 등은 20 mm의 볼과 볼의 무게 비를 55:1로

하여 255 rpm으로 10시간 밀링하였을 때는 Sb 상이 나타났다으나 20시간 이상 볼밀링하였을 때에는 단일상의 Mg_3Sb_2 화합물을 얻었다. 본 연구에서는 볼밀링 회전속도를 350 rpm으로 하였으나 볼의 크기가 5 mm로 작은 데다가 볼과 시료의 무게비가 20:1이었으므로 비교적 낮은 기계적 에너지를 소모하면서 Mg_3Sb_2 결정상을 얻었다고 볼 수 있다.

기계적 합금방법으로 얻어진 결과와 1173 K에서 열처리에 의해 얻어진 시료의 결과인 Fig. 1(a)와 비교해 볼

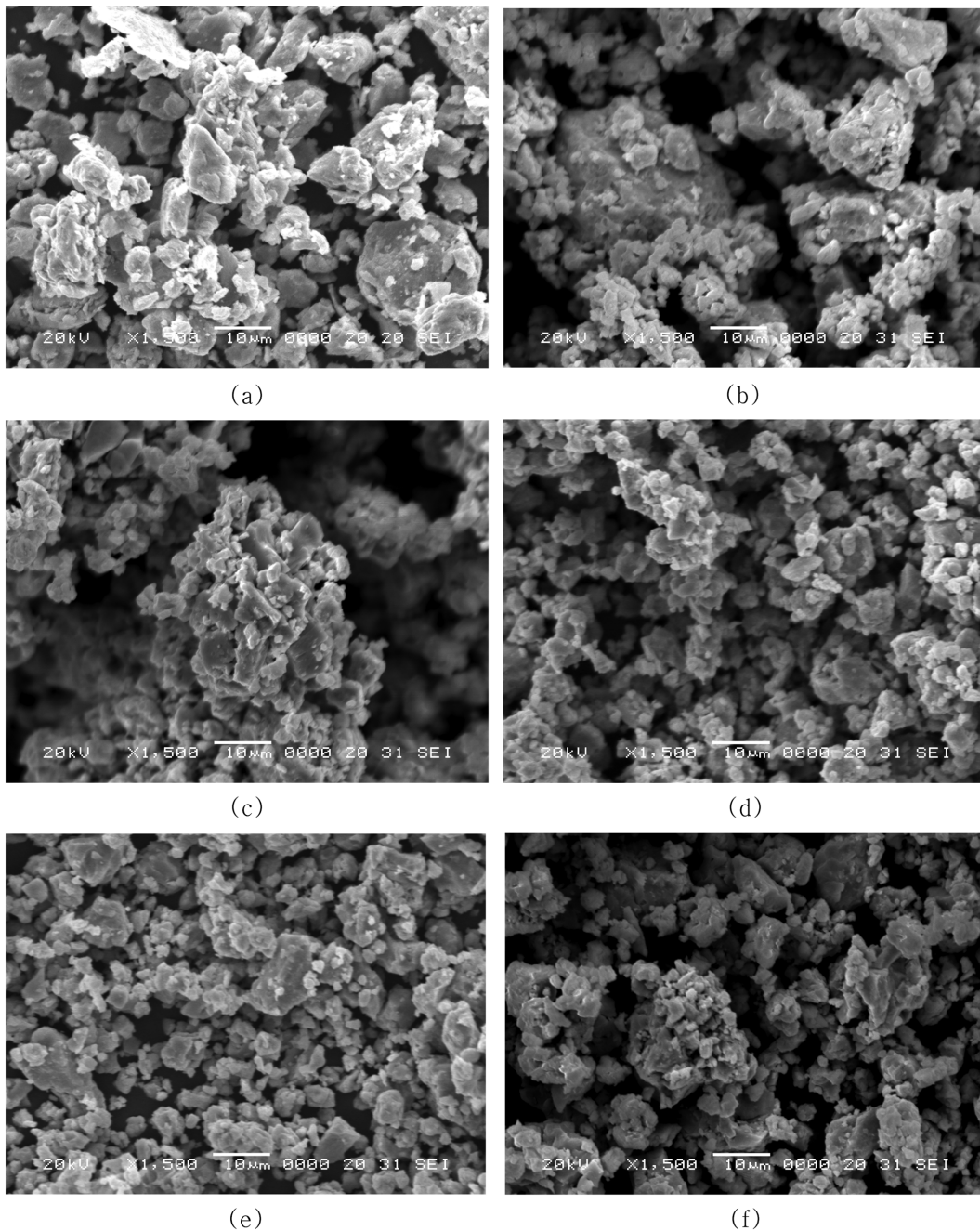


Fig. 3. Scanning electron micrographs of Mg_3Sb_2 powders prepared by melting elemental Mg and Sb powder mixtures at 1173 K (a) and by ball milling the Mg_3Sb_2 compounds for (b) 12 h, (c) 24 h, (d) 36 h, (e) 48 h and by mechanical alloying of elemental Mg and Sb powder mixtures for 24 h (f).

때 피크의 위치나 상대강도의 비가 일치하고 있으나 피크가 날카롭지 못해 결정성이 다소 떨어지는 것으로 나타났다. 따라서 불밀링 초기 과정에서는 고에너지의 기계적 힘이 Mg 입자와 Sb 입자간의 충돌 및 냉간 압접 작용에 의해 Mg_3Sb_2 결정화합물을 형성하는데 도움이 되겠지만 이 이후에는 격자에 큰 기계적 응력을 제공하므로 결정성을 방해하는 요인으로 작용한다고 판단할 수 있다.

이러한 효과를 알아보기 위하여 1173 K의 온도에서 열처리된 합성된 시료를 기계적 합금법과 동일한 조건으로 Fritsch Pulverisette 5에서 12~48시간 동안 불밀링하여 X선회절분석한 결과를 Fig. 1(b)~(e)에 나타내었다.

12시간 동안 불밀링한 시료의 경우 주 피크들은 Mg_3Sb_2 결정상을 나타내고 있으나 28.6° 부근에 원소금속인 Sb 결정상의 피크가 나타나면서 대부분의 피크들이 불밀링하지 않은 시료에 비해 날카롭지 못하게 되었다. 불밀링에 의해 결정상에 전달된 높은 에너지가 결정 격자의 안정성을 떨어뜨리면서 Sb가 결정으로 석출하게 되었고 이에 따라 Mg_3Sb_2 의 결정성이 다소 저하된 것으로 판단된다. 불밀링 시간을 24, 36, 48시간으로 늘려 갈 때에 비슷한 결과가 얻어졌다. Mg_3Sb_2 결정상은 유지되고 있으나 피크의 폭이 다소 넓어지고 날카로움이 둔화되어 가고 있었고 Sb 석출물 피크는 대체로 발달하는 경향을 띠었다.

한편 H.X. Xin 등[11]은 유사한 성질을 가지고 있는 Mg_3Sb_2 에 대하여 불밀링 시간을 140시간까지 실시하여 Mg_3Sb_2 결정상의 생성량을 계산하였는데 불밀링 시간에 크게 영향을 받지 않았고 대체로 80~90% 범위에 머물렀다. 이러한 이유를 기계적 합금법은 합금화와 분해의 동시과정이기 때문으로 해석하고 있다.

Fig. 1(f)는 기계적 합금방법을 사용하여 원소 금속분말 Mg와 Sb로부터 직접 제조한 Mg_3Sb_2 분말의 상분석 결과이다. 용융법의 경우와 마찬가지로 Mg_3Sb_2 의 단일상이 얻어졌고 용융법에 비해 다소 결정성이 나빠진 하지만 Sb 결정상이 나타나지 않았다. 기계적 합금방법은 높은 기계적 에너지에 의해 금속의 전성(ductility)과 구조 내에 불균일 변형의 축적[12] 혹은 구조의 불안정을 가져 올 수 있다. 본 연구 결과에서 24시간 불밀링하여 얻어진 Mg_3Sb_2 결정상은 합금화와 분해가 동시에 일어나는 과정에서 형성된 일종의 준안정의 불완전 결정상이라고 생각된다. 이러한 이유 때문에 원소 금속 Sb는 결정상을 형성하지 못한 것으로 보여진다.

1173 K의 온도에서 합성한 시료와 이를 12~48시간 planetary ball mill에서 불밀링하여 얻은 분말 시료의 조직 관찰 사진을 Fig. 3에 나타내었다. 불밀링 전에는 $10\mu m$ 전후의 큰 입자들이 관찰되는데 예상대로 불 밀링 시간이 늘어감에 따라 분쇄효과에 의해 입자 크기가 작아지

는 것을 볼 수 있었다. 특히 24시간 불밀링한 시료의 경우 입자가 가장 작고 균일한 모습을 하고 있었고 이는 열처리하지 않고 기계적 합금법에 의해 제조한 Mg_3Sb_2 시료의 경우(Fig. 3(f))에도 비슷한 성상을 띠고 있었다. 이후 불밀링 시간이 48시간까지 늘어나면 입자 모서리가 다소 둥글어졌고 입자크기가 오히려 커진 입자들이 나타났다. Fig. 1의 XRD 분석결과를 고려해 보면 불밀링 시간이 늘어나면 Sb 금속 원소의 석출도 증가하고 합금분말 입자의 크기가 증가하게 되므로 합금화법의 경우 불밀링 24시간의 조건이 결정상이나 분말의 성장면에서 가장 적절했다는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

1) Mg와 Sb 분말을 1173 K에서 열처리하여 결정성이 좋은 Mg_3Sb_2 합금을 제조하였고 얻어진 합금은 단일상으로 원소금속 Sb가 나타나지 않았다. 이 합금의 열전성능지수 zT 는 온도상승에 따라 크게 증가하여 323 K에서 3.75×10^{-3} 의 값이 593 K에서 2.39×10^{-2} 의 값을 나타내었다.

2) 1173 K에서 용융으로 합성된 합금은 고에너지의 planetary ball mill에서 12~48시간 불밀링함에 따라 주 결정상은 Mg_3Sb_2 는 유지가 되었으나 결정성이 나빠졌고 금속원소 Sb가 석출하기 시작하였다. 분말입자의 성장 또한 불밀링 시간에 따라 점차 변하였는데 24시간 불밀링 시 분말입자의 크기가 작고 가장 균일하였다.

3) 원소금속 Mg와 Sb로부터 24시간의 불밀링에 의한 기계적 합금화 방법으로 결정성의 Mg_3Sb_2 를 제조할 수 있었다. 결정성은 용융에 의해 얻어진 시편보다 좋지 않았으나 불밀링한 시편임에도 불구하고 원소금속 Sb가 나타나지 않았다.

참 고 문 헌

- [1] W.C. Hall, "CRC Handbook of Thermoelectrics" (edited by D.M. Rowe, CRC press, Boca Ranton, 1995) p. 503.
- [2] G. Chen, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, J.P. Fleurial and T. Caillat, "Recent developments in thermoelectric materials", Int. Mater. Rev. 48 (2003) 45.
- [3] K.H. Kim, J.S. Park and J.P. Ahn, "Joining and properties of electrode for $CoSb_3$ thermoelectric materials prepared by a spark plasma sintering method", Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology 20(1) (2010) 30.
- [4] S.B. Riffat and X. Ma, "Thermoelectrics: a review of present and potential applications", Appl. Therm. Eng. 23 (2003) 913.
- [5] C. Wood, "Materials for thermoelectric energy conver-

- sion”, Rep. Prog. Phys. 51 (1988) 459.
- [6] M. Martinez-Ripoll, A. Haase and G. Brauer, “Structural Crystallography and Crystal Chemistry”, Acta Cryst. B 30 (1974) 2006.
- [7] T. Kajikawa, N. Kimura and T. Yokoyama, “Thermoelectric properties of intermetallic compounds: Mg_3Bi_2 and Mg_3Sb_2 for medium temperature range thermoelectric elements”, Proc. the 22nd Int. Conf. on Thermoelectrics (2003) 305.
- [8] C.L. Condon, S.M. Kauzlarich, F. Gascoin and G.J. Snyder, “Thermoelectric properties and microstructure of Mg_3Sb_2 ”, J. Solid State Chem. 179 (2006) 2253.
- [9] C. Suryanarayana, E. Ivanov and V.V. Boldyrev, “The science and technology of mechanical alloying”, Mater. Sci. Eng. A 304-306 (2001) 151.
- [10] F. Ahmadpour, T. Kolodiaznyi and Y. Mozharivsky, “Structural and physical properties of $Mg_{3-x}Zn_xSb_2$ ($x = 0-1.34$)”, J. Solid State Chem. 180 (2007) 2427.
- [11] H.X. Xin, X.Y. Qin, X.G. Zhu, J. Zhang and M.G. Kong, “Fabrication of nanocrystalline Mg_3X_2 ($X = Bi, Sb$) with supersaturated solid solubility by mechanical alloying”, Mater. Sci. Eng. B 128 (2006) 192.
- [12] C.H. Lee, “Fabrication and characterization of Mn-Si thermoelectric materials by mechanical alloying”, Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology 21(6) (2011) 123.