



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0125895
(43) 공개일자 2014년10월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 45/00 (2006.01) C01G 49/00 (2006.01)
F25B 21/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0040740
(22) 출원일자 2013년04월15일
심사청구일자 2013년04월15일

(71) 출원인
창원대학교 산학협력단
경상남도 창원시 의창구 창원대학교 20(퇴촌동)
(72) 발명자
구본흔
경상남도 창원시 성산구 원이대로 495, 229동 20
6호 (반림동, 트리비아아파트)
모하마드 사피그 안와르
경남 창원시 사림동 9번지 창원대학교 54호관 32
2호
이승록
경상남도 창원시 의창구 퇴촌로3번길 6-1 (사림동)
(74) 대리인
특허법인충정

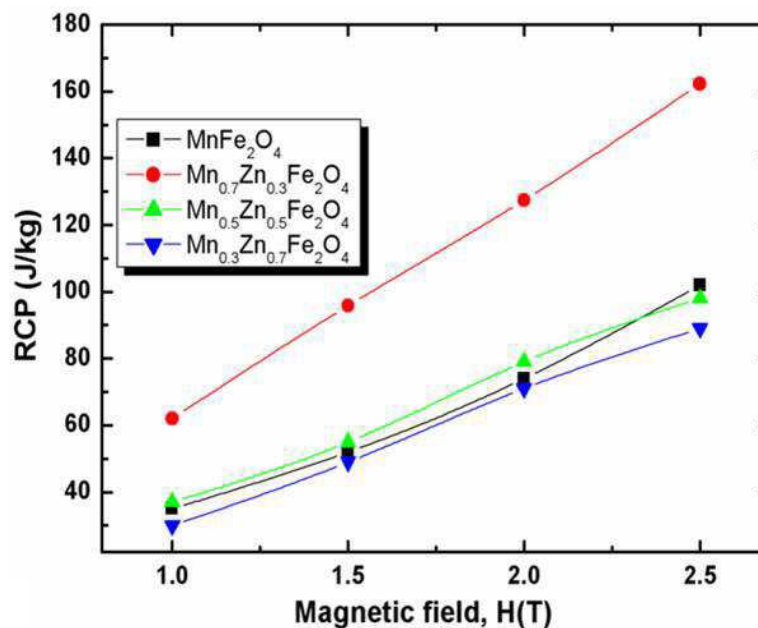
전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 발명의 명칭 **공간을 포함하는 실온 자기 냉동용 페라이트 화합물**

(57) 요약

본 발명은 지구 온난화의 주범으로 인식되고 있는 증기 압축 기술(vapor compression approach)의 친환경 대체 기술로서 주목 받고 있는 자기 냉동(magnetic refrigeration) 기술에서 냉각재로 사용될 수 있는, 편재 자기적 금속(ubiquitous magnetic metals)의 일부 비자기적 치환을 통해 제조된 자기 냉동용 페라이트 화합물 및 이를 포함하는 실온 자기 냉동용 냉각재에 관한 것으로, 본 발명의 페라이트 화합물은 큐리 온도가 비교적 낮으면서도, 우수한 저온 자기화(magnetization), 최대 자기 엔트로피 변화(maximum magnetic entropy changes) 및 상대 냉각력(relative cooling power, RCP) 특성을 나타내므로, 실온 자기 냉동 기술을 이용한 친환경 냉장고, 에어컨 등의 친환경 냉장, 냉동 및 냉방 기기 개발에 유용하게 활용될 수 있다.

대표도 - 도10



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2012-R1A1B3000784
부처명	교육과학기술부
연구관리전문기관	창원대학교 산학협력단
연구사업명	기초연구사업
연구과제명	친환경 냉각 시스템용 회토류계 자성재료 개발
기 여 율	1/2
주관기관	한국연구재단
연구기간	2012.05.01 ~ 2015.04.30이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	2010-3030080010
부처명	지식경제부
연구관리전문기관	한국에너지기술평가원
연구사업명	지식경제 기술혁신사업
연구과제명	폴리머 소재를 적용한 보급형 평판 태양열 집열기 개발
기 여 율	1/2
주관기관	(주)강남
연구기간	2012.05.01 ~ 2015.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

실온 자기 냉동용 페라이트 화합물, $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($0.0 < x \leq 0.7$).

청구항 2

제 1 항에 있어서,

$x=0.3$ 인 것을 특징으로 하는 실온 자기 냉동용 페라이트 화합물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항의 실온 자기 냉동용 페라이트 화합물을 포함하는 실온 자기 냉동용 냉각제.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 실온 자기 냉동용 페라이트 화합물 및 이를 포함하는 실온 자기 냉동용 냉각제(refrigerant)에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 지구 온난화의 주범으로 인식되고 있는 증기 압축 기술(vapor compression approach)의 친환경 대체 기술로서 주목 받고 있는 자기 냉동(magnetic refrigeration) 기술에서 냉각제로 사용될 수 있는, 편재 자기적 금속(ubiquitous magnetic metals)의 일부 비자기적 치환을 통해 제조된 자기 냉동용 페라이트 화합물 및 이를 포함하는 실온 자기 냉동용 냉각제에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 자기 냉동(magnetic refrigeration)은 자기열량효과(magnetocaloric effect)에 기초한 냉각 방법으로서, 지속적인 에너지 소비 증가로 인해 발생한 지구 온난화에 대한 관심이 급증함에 따라 과거 10년 이상 크게 성장해온 기존 증기 압축 기술(vapor compression approach)을 대체할만한 신규한 고상(solid state) 냉각 기술로 인식되고 있다. 이러한 자기 냉동 기술이 에어컨, 냉장고 등의 대량 생산 기기에 보편화되기 위해서는 편재하는 원소(ubiquitous elements)들로부터 만들어진 냉각제(refrigerant)를 사용하는 것이 필수적이다.

[0003] 이렇게 용이하게 제조될 수 있는 금속으로는, 예를 들면 Mg, Al, Mn, Fe, Zn, Cd 및 Pb 등이 있으며, 이중 Cd 및 Pb의 경우 가정기기의 무독성(nontoxic) 요건을 만족시킬 수 없으므로 제외된다. 또한, 자기 냉동 기술에서 냉각제로 사용되기 위해서는 산화-방지성(oxidation-proof property) 및 내열사이클성(high thermal cycle resistance)과 같은 내구성을 필요로 하므로, 이러한 편재 금속들로부터의 냉각제 제조에는 구조적 변화를 수반하는 상 변이(phase transitions) 공정을 거의 사용하지 않고, 공지된 자성체(magnets)의 개조(modification)를 통한 연구가 주를 이루고 있다.

[0004] 이러한 연구들의 한 예로서, 자성체 일부를 비자기적 원소들(nonmagnetic elements)로 치환시켜 높은 퀴리 온도(Curie temperatures)를 낮출 수 있음이 알려져 있으며, 이러한 메커니즘을 이용하여 비자기적 치환을 통해 자기열량효과를 변화시키는 연구가 활발히 이루어지고 있다.

[0005] 이에 본 발명자들은 부분 비자기적 치환을 통한 자기열량효과 변화 메커니즘을 이용하여 우수한 실온 자기 냉동용 냉각제로서의 특성을 갖는 무독성 자기물질을 개발하기 위해 예의 연구한 결과, 망간 및 아연을 포함하는 무독성의 망간아연페라이트 화합물이 퀴리 온도가 낮으면서도, 우수한 저온 자기화(magnetization), 최대 자기 엔트로피 변화(maximum magnetic entropy changes) 및 상대 냉각력(relative cooling power, RCP) 특성을 나타냄을 확인하여 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 따라서 본 발명의 목적은 무독성의 편재 금속으로부터 제조될 수 있으면서 실온 자기 냉동용 냉각제로서의 우수한 구조적, 자기적 및 자기열량적 특성을 갖는 페라이트 화합물을 제공하는 것이다.

[0007] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 페라이트 화합물을 포함하는 실온 자기 냉동용 냉각재를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 실온 자기 냉동용 페라이트 화합물, $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($0.0 < x \leq 0.7$)을 제공한다.

[0009] 본 발명의 일실시예에 따르면, 상기 화합물에서 $x=0.3$ 일 수 있다.

[0010] 상기 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 상기 페라이트 화합물을 포함하는 실온 자기 냉동용 냉각재를 제공한다.

발명의 효과

[0011] 본 발명은 실온 자기 냉동용 페라이트 화합물 및 이를 포함하는 실온 자기 냉동용 냉각재(refrigerant)에 관한 것으로, 구체적으로 일부 비자기적 치환을 통한 자기열량효과 변화 메커니즘을 이용하여 무독성의 편재 금속으로 제조된 실온 자기 냉동용 페라이트 화합물, $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($0.0 < x \leq 0.7$)은 큐리 온도가 비교적 낮으면서도, 우수한 저온 자기화(magnetization), 최대 자기 엔트로피 변화(maximum magnetic entropy changes) 및 상대 냉각력(relative cooling power, *RCP*) 특성을 나타내므로, 실온 자기 냉동 기술을 이용한 친환경 냉장고, 에어컨 등의 친환경 냉장, 냉동 및 냉방 기기 개발에 유용하게 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 실시예 1 내지 5의 페라이트 화합물, $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (각각 $x=0.0, 0.1, 0.3, 0.5$ 또는 0.7)의 X-선 회절분석(X-ray diffraction, XRD) 결과이다.

도 2는 실시예 1 내지 5의 페라이트 화합물, $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (각각 $x=0.0, 0.1, 0.3, 0.5$ 또는 0.7)의 XRD 분석 결과에서 피크 (311) 근방을 확대 비교한 결과이며, 삽입도면은 XRD 분석으로부터 산출된 격자상수 결과이다.

도 3은 실시예 1 내지 5의 페라이트 화합물, $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (각각 $x=0.0, 0.1, 0.3, 0.5$ 또는 0.7)의 X-선 밀도(X-ray density), 부피 밀도(Bulk density) 및 공극율(Porosity)을 나타낸 그래프이다.

도 4는 실시예 1 내지 5의 페라이트 화합물, $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (각각 $x=0.0, 0.1, 0.3, 0.5$ 또는 0.7)의 SEM 분석 사진(각각 (a) 내지 (e)) 및 평균 입경(f) 결과이다.

도 5는 실시예 1 및 3 내지 5의 페라이트 화합물, $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (각각 $x=0.0, 0.3, 0.5$ 또는 0.7)의 온도에 따른 자기화(*M-T*) 정도를 나타낸 그래프이다.

도 6은 실시예 1, 3 및 5의 페라이트 화합물, $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x = 0.0, 0.3$ 및 0.7)을 대상으로 자기장을 2.5 T까지 적용하면서 *T_c* 근방 온도들에서 분석된 등온 자기화 측정(isothermal magnetization measurements) 결과(각각 (a) 내지 (c)) 및 이로부터 도출된 애롯 플롯 분석(Arrott plots, H/M vs. M^2) 결과(각각 (d) 내지 (f))를 나타낸 그래프이다.

도 7은 역 스피넬 페라이트(inversed spinel ferrites)(a), 역전 정도(inversion degrees, δ)가 0.2인 $MnFe_2O_4$ (b) 및 Mn^{2+} 와 Zn^{2+} 의 치환이 일어난 망간아연페라이트(c)의 자기 모멘트 특성을 설명하는 도면이다.

도 8은 실시예 1 및 3 내지 5의 페라이트 화합물, $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (각각 $x=0.0, 0.3, 0.5$ 또는 0.7)의 $\Delta H = 1$ T 존재 하에 온도에 따른 총 자기 엔트로피 변화(total magnetic entropy change, ΔS_M)를 나타낸 그래프이다.

도 9는 실시예 1 및 3 내지 5의 페라이트 화합물, $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (각각 $x=0.0$ (a), 0.3 (b), 0.5 (c) 또는 0.7 (d))의 $\Delta H = 1, 1.5, 2.0$ 또는 2.5 T 존재 하에 온도에 따른 총 자기 엔트로피 변화(total magnetic entropy change, ΔS_M)를 나타낸 그래프이다.

도 10은 실시예 1 및 3 내지 5의 페라이트 화합물, $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x = 0.0, 0.3, 0.5$ 또는 0.7)의 상대 냉각력 (relative cooling power, *RCP*)을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0014] 본 발명은 실온 자기 냉동용 페라이트 화합물, $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($0.0 < x \leq 0.7$)을 제공한다.

[0015] 본 발명의 페라이트 화합물은 무독성의 편재 금속 산화물로부터 제조될 수 있으며, 구체적으로 통상적인 고상 반응법(solid-state reaction method)에 따라 Mn_2O_3 , ZnO 및 Fe_2O_3 의 고순도 분말을 에탄올 내에서 혼합한 후 이를 대상으로 볼 밀링(ball milling), 건조, 정미(grinding), 소결 및 냉각 공정을 수행하여 다결정(polycrystalline) 형태로 제조할 수 있다.

[0016] 본 발명의 일실시예에 따르면, 본 발명의 실온 자기 냉동용 페라이트 화합물, $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($0.0 < x \leq 0.7$)의 구조적 특성을 조사한 결과, X-선 회절 분석을 통해 본 발명의 페라이트 화합물은 $Fd3m$ 공간군을 갖는 입방계 스피넬 구조로 결정화된 것을 확인하였으며, 아연 함량이 증가함에 따라 X-선 밀도 및 부피 밀도는 증가하는 반면 평균 입경은 감소하는 것을 확인하였다.

[0017] 또한, 본 발명의 일실시예에 따르면, 본 발명의 실온 자기 냉동용 페라이트 화합물, $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($0.0 < x \leq 0.7$)의 자기적 및 자기열량학적 특성을 조사한 결과, 본 발명의 페라이트 화합물은 자기적(magnetic) Mn^{2+} 이온이 비자기적(nonmagnetic) Zn^{2+} 이온으로 치환됨에 따라 퀴리 온도 T_c 가 체계적으로 감소하는 것을 나타내었다. 한편, 저온에서의 자기화(magnetization) 정도도 Zn 치환에 따라 감소하는 것을 확인하였는데, 이는 실시예 페라이트 화합물 내 아연의 불균질한 초과로 인해 일부 자기적 커플링(magnetic coupling)을 방해하고 전반적인 자기화의 감소를 유도하기 때문인 것으로 추정하였다. 또한, 아연 치환에 따른 최대 자기 엔트로피 변화(maximum magnetic entropy changes, $|\Delta S_M^{max}|$) 수준에서의 감소도 확인되었다. 반면, 상대적 냉각력(relative cooling power, *RCP*)에 있어서는 $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ 페라이트 화합물의 아연함량인 x 가 0.3 또는 0.5인 경우에 증가하는 것을 확인하였으며, 특히 $Mn_{0.7}Zn_{0.3}Fe_2O_4$ 시료의 경우에는 자기장이 2.5 T일 때 162 J/kg의 *RCP*와 함께 자기 엔트로피에서의 최대 변화치가 1.11 J/kgK에 달하는 것을 확인하였다. 따라서, $|\Delta S_M^{max}|$ 및 *RCP* 값을 비교한 결과, 실온 자기 냉동용 활성 자기 냉각재로서 $Mn_{0.7}Zn_{0.3}Fe_2O_4$ 시료가 가장 바람직하다고 판단되었다.

[0018] 따라서, 본 발명의 바람직한 일실시예에 따르면, 상기 화합물에서 $x=0.3$ 일 수 있다.

[0019] 본 발명의 페라이트 화합물은 일부 비자기적 치환을 통한 자기열량효과 변화 메커니즘을 이용하여 무독성의 편재 금속으로 제조되어 퀴리 온도가 비교적 낮으면서도, 우수한 저온 자기화(magnetization), 최대 자기 엔트로피 변화(maximum magnetic entropy changes) 및 상대 냉각력(relative cooling power, *RCP*) 특성을 나타내므로, 실온 자기 냉동 기술을 이용한 친환경 냉장고, 에어컨 등의 친환경 냉장, 냉동 및 냉방 기기 개발에 유용하게 활용될 수 있다.

[0020] 따라서, 본 발명은 상기 페라이트 화합물을 포함하는 실온 자기 냉동용 냉각재를 제공한다.

[0021] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는 것은 당 업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

제조예: 본 발명에 따른 페라이트 화합물의 제조

[0023] 본 발명에 따른 페라이트 화합물, $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($0.0 < x \leq 0.7$)은 Mn_2O_3 , ZnO 및 Fe_2O_3 (사용된 모든 화합물은 각각 순도 99.99%의 화합물들로서 Sigma Aldrich사로부터 구매함)의 고순도 분말을 사용하여 다음과 같은 통상적인

고상 반응법(solid-state reaction method)에 따라 다결정(polycrystalline) 형태로 제조되었다.

[0024] 우선, 상기 고순도 분말들을 에탄올 내에서 화학양론적 비(stoichiometric ratio)에 따라 서로 혼합한 후 이를 대상으로 10시간 동안 볼 밀링(ball milling) 공정을 수행하였다. 혼합된 슬러리(slurry)를 80℃에서 10시간 동안 건조한 후 공기 중에서 800℃, 10 시간 조건으로 가열하였으며, 정미(grinding) 공정 후 혼합 분말에 압력을 가하여 지름 7 mm, 두께 2 mm의 원반 형태(disk-shape)로 수득하였다. 수득된 원반 시료들을 950℃에서 10시간 가열한 다음 1100℃에서 12 시간 소결(sintering)하고 이후 정미하는 공정을 반복하였으며, 이때 마지막 소결 공정은 머플로(muffle furnace) 내에서 1200℃, 10 시간 조건으로 수행되었다. 그 후, 수득된 반응물을 4℃/분의 냉각 속도로 실온으로 냉각시켜 본 발명에 따른 페라이트 화합물, $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($0.0 < x \leq 0.7$)을 제조하였다.

[0025] 이하, 상기 제조예에서와 동일한 방법으로 제조된 실시예 1 내지 5의 페라이트 화합물, 즉 $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x=0.0, 0.1, 0.3, 0.5$ 또는 0.7)을 대상으로 하기 시험예에서와 같이 특성 분석을 수행하였다. 이때, 각 시료에 대한 상 순도(phase purity), 결정 구조(crystal structure), 셀 크기(cell dimensions) 및 X-선 밀도(X-ray density)는 Rigaku MiniFlex II X-선 회절분석기(X-ray diffractometer, with Cu K α radiations ($\lambda = 1.5406$ Å) operated at voltage of 40 kV and current of 30 mA, Rigaku)를 이용한 실온에서의 분말 X-선 회절분석을 통해 결정하였다. 또한, 표면 형태(surface morphology) 및 평균 입자 크기(average grain size)는 주사 전자 현미경(scanning electron microscope, SEM-JSM5610, JEOL)을 이용하여 분석하였으며, 자기장 측정(magnetic measurements)은 양자설계 진동시료 자화율 측정기(quantum design vibrating sample magnetometer PPMS-6000 ($2 \leq T \leq 400K$, $0 \leq H \leq 9T$) VSM)를 이용하여 주파수 40 Hz에서 분석하였다.

[0026] 시험예: 본 발명에 따른 페라이트 화합물의 특성 분석

[0027] 1) 구조적 특성(structural properties)

[0028] 실시예 1 내지 5의 페라이트 화합물, $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (각각 $x=0.0, 0.1, 0.3, 0.5$ 또는 0.7)을 대상으로 시료 내 결정상(crystalline phases)의 존재를 확인하기 위해 X-선 회절분석(X-ray diffraction, XRD)을 수행한 후 이들 패턴을 Powder-X software를 통해 분석하여 다음과 같이 Zn 치환에 따른 영향을 확인하였다.

[0029] 그 결과, 우선 도 1에서 볼 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 페라이트 화합물들은 모두 Fd3m 공간군(Fd3m space group)을 갖는 단일상의 입방정계 스핀넬 구조(single-phase cubic spinel structure)로 결정화된 것을 확인하였다. 또한, 불순물상(impurity phase)에 대응하는 여분의 피크(extra peak)는 발견되지 않았으며, 이로써 이차상(secondary phase) 형성이 배제되었음을 알 수 있었다. 한편, $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ 의 XRD 패턴의 경우 JCPDS(joint committee on powder diffraction standards) 카드(card) No. 742403과 우수한 일치율을 나타내는 것을 확인하였다.

[0030] 또한, 도 2에서 볼 수 있는 바와 같이, $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ 페라이트 내 Zn의 함량(x)이 증가함에 따라 XRD 패턴에서의 피크 (311)의 위치가 더 높은 회절각(diffraction angle, 2θ) 값으로 약간 쉬프트(shift)하는 것을 확인하였는데, 이는 Zn의 함량에 따라 격자상수(lattice constant)가 변한 것을 의미한다.

[0031] 격자상수는 하기 식 1에 따라 XRD 결과로부터 산출할 수 있으며[B. D. Cullity, *Element of X-Ray Diffraction*, 2nd ed., Addison-Wesley, London, 1978], 이러한 아연함량에 따른 격자상수의 산출 결과를 도 2의 삽입 도면에 나타내었다:

[0032] <식 1>

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

[0033]

[0034] 상기 식 1에서, d 는 결정면간 거리(interplanar spacing)를, a 는 격자상수를, 그리고 h, k 및 l 은 각각 밀러지수(miller indices)를 의미한다.

[0035] 도 2의 삽입도면에서 볼 수 있는 바와 같이, 각 시료의 격자상수는 Zn 함량에 비례하여 감소하는 것을 확인하였으며, 이는 당 분야에 공지된 바[T. Abbas 등, Solid State Commun. (1992), 82: 701 및 Modern Ferrite Technology Alex Goldman, Van Nostrand Reinhold(Publisher) Ltd., New York, 1990]와 같이, Mn^{2+} (0.83 Å)과 비교하여 작은 이온 반경(ionic radius)을 갖는 Zn^{2+} (0.74 Å) 함량 증가에 따른 직접적인 결과이다.

[0036] 또한, 페라이트 화합물의 아연 함량에 따른 X-선 밀도(X-ray density, D_x)를 하기 식 2에 따라 산출하였다[U. Ghazanfar 등, Materials Science and Engineering B (2005), 118: 84]:

[0037] <식 2>

$$D_x = \frac{8M}{Na^3}$$

[0038]

[0039] 상기 식 2에서, 8은 스피넬 격자(spinel lattice)의 단위 셀(unit cell) 내 분자들의 수를, M 은 시료의 분자량을, a 는 페라이트의 격자상수를, 그리고 N 은 아보가드로의 수(Avogadro's number)를 의미한다.

[0040] 상기 X-선 밀도(D_x)는 격자상수 및 시료의 분자량에 따라 결정되는 반면, 시료의 부피 밀도(bulk density, D)는 기하학적 구조(geometry) 및 질량(mass)으로부터 산출할 수 있다. 또한, 시료의 공극율(percentage porosity, P)은 공지된 바[D. R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 76th ed., CRC Press, London, 1995]와 같이 하기 식 3에 따라 산출할 수 있다:

[0041] <식 3>

$$P = 1 - \frac{\text{bulk density}}{\text{Xray density}}$$

[0042]

[0043] 따라서, 상기 페라이트 화합물들의 아연 함량에 따른 D_x , D 및 P 값을 산출하여, 도 3 및 하기 표 1에서와 같이 비교하였다.

표 1

[0044]

실시예	화학식	격자상수 a (Å)	X-선 밀도 (g/cc)	부피밀도 (g/cc)	공극율 (%)
1	$MnFe_2O_4$	8.5110	4.96	4.81	3.04
2	$Mn_{0.9}Zn_{0.1}Fe_2O_4$	8.5062	5.01	4.84	3.18
3	$Mn_{0.7}Zn_{0.3}Fe_2O_4$	8.4992	5.06	4.86	3.73
4	$Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$	8.4827	5.13	4.88	4.88
5	$Mn_{0.3}Zn_{0.7}Fe_2O_4$	8.4570	5.22	4.89	6.31

[0045] 그 결과, 상기 표 1 및 도 3에서 볼 수 있는 바와 같이, Zn의 함량이 증가함에 따라 감소하는 격자상수와는 반대로, X-선 밀도 및 부피 밀도의 경우 Zn의 함량이 증가함에 따라 증대되는 것을 확인하였으며, 부피 밀도의 경우 시료들의 공극율로 인해 X-선 밀도보다 낮은 수준을 나타냄을 확인하였다. 또한, 페라이트 화합물의 공극율의 경우 Zn의 함량이 증가함에 따라 증가하는 것을 확인하였으며, 이는 하기 SEM 분석 결과에서도 확인되었다.

[0046] 실시예 1 내지 5의 페라이트 화합물, $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (각각 $x=0.0, 0.1, 0.3, 0.5$ 또는 0.7)를 대상으로 SEM 분석을 수행하여 분석 사진(각각 도 4의 (a) 내지 (e)) 및 아연 함량에 따른 평균 입경(도 4의 (f))을 도 4에 나타내었다.

[0047] 그 결과, 모든 실시예 화합물들이 불균질한 입자들로 이루어짐을 확인하였으며, 평균 입경은 접선법(line intercept method)을 사용하여 산출한 결과 아연 함량이 0.0, 0.1, 0.3, 0.5 및 0.7로 증가함에 따라 각각 31, 29, 24, 21 및 $17\mu m$ 로 감소하는 것을 확인하였다. 이는 ZnO의 용해점(melting point)이 Mn_2O_3 와 비교하여 높으

므로 입자의 성장을 방해하기 때문인 것으로 추정되었다.

[0048] 2) 자기적 및 자기열량학적 특성

[0049] 실시예 1 및 3 내지 5의 페라이트 화합물, $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (각각 $x=0.0, 0.3, 0.5$ 또는 0.7)을 대상으로 자기장 냉각 자기화(field cooled(FC) magnetization) 분석을 통해 자기상 전이(magnetic phase transition) 특성을 다 음과 같이 확인하였다. 이때 상기 FC 분석은 시료들을 0.1 T 자기장 존재 하에 305 K 에서 50 K 로 냉각시킨 후, 동일 자기장 존재 하에 50 K 에서 750 K 로의 워밍업 사이클(warming up cycle)이 이루어지는 동안 자기화 측정(magnetization measurement)을 수행하여 실시하였다.

[0050] 그 결과, 도 5에서 볼 수 있는 바와 같이, 온도에 따른 자기화($M-T$) 분석 결과 실시예 화합물들이 퀴리 온도(Curie temperature, T_c) 이하에서는 페리자성(ferrimagnetic behavior)을, 그리고 T_c 이상에서는 상자성(paramagnetic behavior)을 나타냄을 확인하였다. 상기 퀴리 온도는 dM/dT vs. T 곡선(curve)이 최소점에 이르렀을 때의 온도로 정의되므로 $M-T$ 곡선으로부터 결정되었으며, 실시예 1, 3, 4 및 5의 화합물의 경우 각각 $571, 435, 348$ 및 240 K (실험적 오차는 $1/1000$ 미만)로 확인되었다. 또한, 이러한 퀴리 온도(T_c)는 아연 함량이 증가함에 따라 체계적으로 감소하는 것을 확인하였는데, 이는 자기적 Mn^{2+} 이온이 비자기적 Zn^{2+} 이온으로 치환됨에 따른 것으로 추정되었다.

[0051] 통상의 경우, 스핀넬 페라이트(spinel ferrites)의 자기적 특성(magnetic properties)은 두 상호 부격자(interactive sublattice) A 및 B 상에서의 금속 이온들의 교환상호작용(exchange interaction)에 의해 통제될 수 있다. 따라서, 상기 T_c 에서의 변화는 결정립계(boundaries), 기하학적 구조(geometry) 및 상호작용(interaction)에 따라 긍정적으로 또는 부정적으로 바뀔 수 있다[H. Shokrollahi 등, J. Magn. Magn. Mater. (2007), 308: 238]. 또한, 도 4에서 Zn 치환에 따른 미세구조의 변화로 인해 T_c 가 감소하는 것에서 알 수 있는 바와 같이, 페라이트 화합물의 자기적 특성은 미세구조에 의해서도 변할 수 있다. 이때, 미세구조의 입경 및 다공성 중에서도 입경이 페라이트의 자성 특성에 좀더 중요한 파라미터(parameter)로 작용하는데, 이러한 입경은 입계이동도(grain boundary mobility)와 밀접한 관련이 있으므로, 재결정화(recrystallization) 및 입자 성장 역시 입자 경계의 이동과 관련이 있다. Chandana Rath 등[C. Rath 등, J. Appl. Phys. (2002), 91: 2211] 및 Arulmurugan 등[R. Arulmurugan 등, J. Magn. Magn. Mater. (2005), 288: 470]은 Zn 함량이 증가된 여러 시료들에서 커스프(cusp)를 확인하였으며, Zn 함량이 낮을수록 이러한 커스프가 더 적게 나타난다고 제시하고 있다. 그러나, 도 5에서와 같이, 본 발명의 실시예 화합물들에서는 이러한 커스프가 관찰되지 않았다.

[0052] 실시예 화합물들의 자성 특성을 좀 더 확인하기 위해, $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x = 0.0, 0.3$ 및 0.7) 시료들을 대상으로 2.5 T 까지 자기장을 적용하여 T_c 근방 여러 온도에서의 등온 자기화 측정(isothermal magnetization measurements)을 수행하였으며, 그 결과 도 6의 (a) 내지 (c)에서 볼 수 있는 바와 같이, 자기장 H 가 0.2 T 미만인 경우에는 T_c 이하에서의 자기화가 급격히 증가하는 것과 0.5 T 이상인 경우에는 자기화가 포화되는 것을 확인하였다. 또한, 이러한 포화 자기화(saturation magnetization) 수준은 Zn 함량이 증가함에 따라 감소하는 것을 확인하였는데, 이는 스핀넬 페라이트 내 자기 배열(magnetic ordering)에 근거하여 설명될 수 있다. 구체적으로, 도 7에서 볼 수 있는 바와 같이, 역 스핀넬 페라이트(inversed spinel ferrites)의 경우(도 7의 (a)), 페라이트 내 Fe^{3+} 의 절반은 A-위치(A-sites)에, 그리고 다른 반은 B-위치(B-sites)에 존재하는데, 이들의 자기 모멘트(magnetic moments)는 서로 보상되므로 페라이트의 결과 모멘트는 B-위치에서의 2가 양이온 Me^{2+} 의 자기 모멘트에 따라 결정된다. 또한, 역전 정도(inversion degrees, δ)가 0.2 인 $MnFe_2O_4$ 의 경우는 도 7의 (b)에서와 같으며, 여기서 Mn^{2+} 과 Zn^{2+} 의 치환이 일어나는 경우(도 7의 (c))에는 비자성 Zn^{2+} 이온이 A-위치로 도입되면서 포화 자기화 수준이 증가하게 된다. 이러한 자기화 수준은 Zn의 함량이 $0.4(0\text{ K})$ 가 될 때까지는 선형으로 증가하다가 Zn 함량이 더 증가하는 경우($x > 0.4$)에는 일반적인 스핀넬 특성을 나타내게 되는데, 이는 B-위치에서의 Mn^{2+} 및 A-위치에서의 Fe^{3+} 가 더 이상 존재하지 않는 것을 의미한다. 따라서, $x > 0.4$ 인 경우에는 A-B 교환상호작용이 약해지고 B-B 상호작용의 역할이 증대되므로[A. S. Albuquerque 등, J. Appl. Phys. (2000), 87: 4352], 이로 인해 Fe^{3+} 이온부의 자기 모멘트(B-위치에서만 존재)는 페라이트 내 총 자기 모멘트의 감소를 가역적으로 유도하게 된다[R. C. Handley, Modern Magnetic Materials: Principles and Applications, Wiley, New

York, 2000]. 그러나, 상기 실시예들의 경우에는는 시료 내 입자들의 불균질성(inhomogeneity)으로 인해 자기화가 $x = 0.3$ 인 페라이트부터 감소하는 것을 확인하였다.

[0053] 또한, 자기상 전이(magnetic phase transition)의 형태를 확인하기 위해, $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x = 0.0, 0.3$ 또는 0.7) 페라이트 화합물에 대한 $M-H$ 측정 결과로부터 애롯 플롯 분석(Arrott plots, H/M vs. M^2)을 수행하여 그 결과를 각각 도 6의 (d) 내지 (f)에 나타내었다. 또한, 시료들의 자기상 전이 배열을 Banerjee 기준(Banerjee criterion)[S. K. Banerjee, Phys. Lett. (1964), 12:16]에 따라 확인하였다.

[0054] 그 결과, 모든 시료들의 애롯 플롯 분석 결과는 양의 기울기(positive slope)를 나타냄을 확인하였으며, Banerjee 기준에 따라 이로써 페리자성 및 상자성 상태 간의 전이는 이차 배열(second order)인 것을 확인하였다.

[0055] 실시예 화합물들의 자기열량적 특성을 확인하기 위해, 상기 등온 자기화 분석 결과로부터 다양한 온도에서 적용된 자기장에 따른 총 자기 엔트로피 변화(total magnetic entropy change, ΔS_M)를 하기 식 4에 따라 산출하였다:

[0056] <식 4>

$$|\Delta S_M| = \sum_i \frac{M_i(T_i, H) - M_{i+1}(T_{i+1}, H)}{T_{i+1} - T_i} \Delta H$$

[0057]

[0058] 상기 식 4에서, M_i 및 M_{i+1} 은 자기장 H 의 존재 하에 각각 온도 T_i 및 T_{i+1} 에서의 자기화 측정치를 의미한다.

[0059] 그 결과, 도 8의 $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x = 0.0, 0.3, 0.5$ 및 0.7) 시료들에 대한 자기장 $\Delta H = 1$ T일 때의 온도에 따른 ΔS_M 결과에서 볼 수 있는 바와 같이, 각 큐리 온도 T_C 근방에서 나타나는 자기 엔트로피 변화 $|\Delta S_M^{max}|$ 값의 최대치가 Zn 함량이 증가함에 따라 감소하는 것과 자기 엔트로피 변화 커브가 넓어지는 것을 확인하였다. 또한, 하기 표 2에서 볼 수 있는 바와 같이, 자기장이 2.5 T인 경우에도 Zn 함량이 증가함에 따라 최대 엔트로피 변화 값이 감소하는 것을 확인하였다.

표 2

[0060]

실시예	시료 조성	T_C (K)	자기장 (T)	엔트로피 ($ \Delta S_M^{max} $) (J/kgK)	RCP (J/kg)
1	$MnFe_2O_4$	571	2.5	1.25	102
3	$Mn_{0.7}Zn_{0.3}Fe_2O_4$	435	2.5	1.11	162
4	$Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$	348	2.5	1.07	96
5	$Mn_{0.3}Zn_{0.7}Fe_2O_4$	240	2.5	0.64	89

[0061] 상기에서, Zn 치환에 따라 자기 엔트로피 변화 커브가 넓어지는 것은 $MnFe_2O_4$ 에서 Zn의 함량이 늘어남에 따라 망간 페라이트의 자기 전이가 더 넓어짐으로써 유도된 것으로 추정되었다.

[0062] 또한, 도 9에서는 적용된 자기장에 따른 자기 엔트로피 변화를 나타낸 것인데, 그 결과 이러한 자기 엔트로피 변화는 적용된 자기장에 의해서도 강력히 영향 받는 것을 확인하였으며, 구체적으로 $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x = 0.0, 0.3, 0.5$ 또는 0.7)에 대한 $|\Delta S_M^{max}|$ 값이 자기장이 증가함에 따라 점진적으로 증가하는 것을 확인하였다. 이는 스핀-격자 커플링 반응(spin-lattice coupling)이 시료 내 자기 배열 과정(magnetic ordering process)에 영향을 끼치기 때문인 것으로 추정된다.

[0063] 또한, 본 발명의 실시예 화합물 $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x = 0.0, 0.3, 0.5$ 또는 0.7) 시료들의 냉각 효율(cooling efficiency)을 확인하기 위해, 이상적인 냉각 사이클(ideal refrigeration cycle) 내 냉(cold) 및 온(hot) 성

크들(sinks)간의 열전이 양에 대응되는 상대 냉각력(relative cooling power, *RCP*)을 산출하였다.

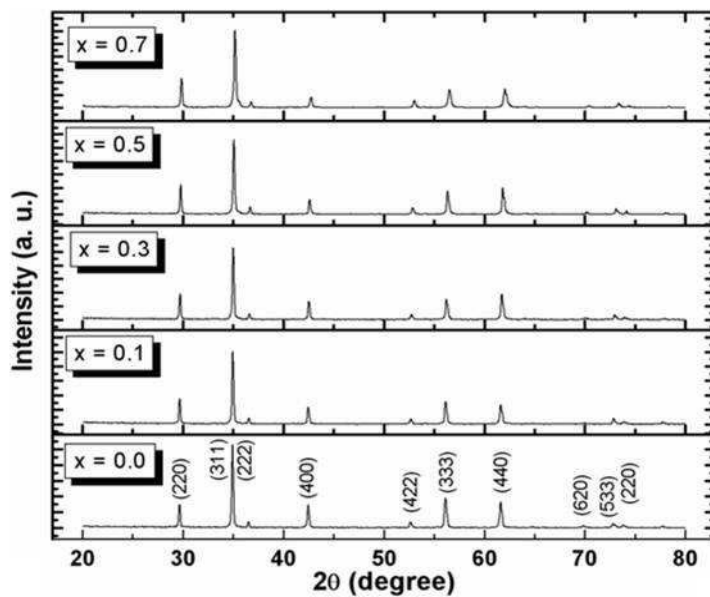
[0064] 그 결과, 상기 표 2 및 도 10에서 볼 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ 화합물들의 *RCP* 값은 적용된 자기장에 따라 선형적으로 증가하는 것을 확인하였으며, 특히 $Mn_{0.7}Zn_{0.3}Fe_2O_4$ 시료의 *RCP* 값의 경우 다른 화합물들과 비교하여 현저히 높을 뿐 아니라 기존 페로브스카이트(perovskite) 자기냉동 소재들과 비교하여도 우수함을 확인하였다.

[0065] 따라서, 본 발명에 따른 $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ 화합물은 실온 자기 냉동용 냉각재(refrigerant)로서 우수한 특성을 가짐을 알 수 있다.

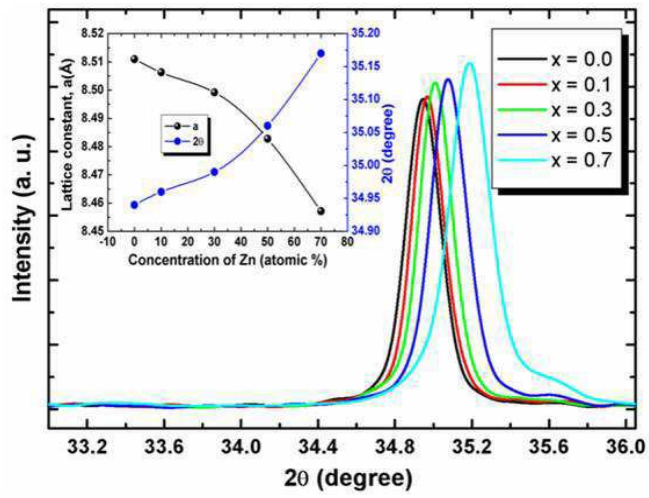
[0066] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

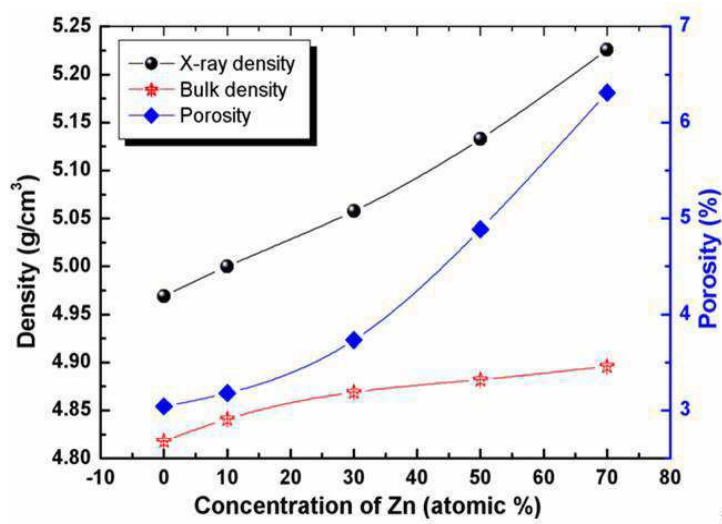
도면1



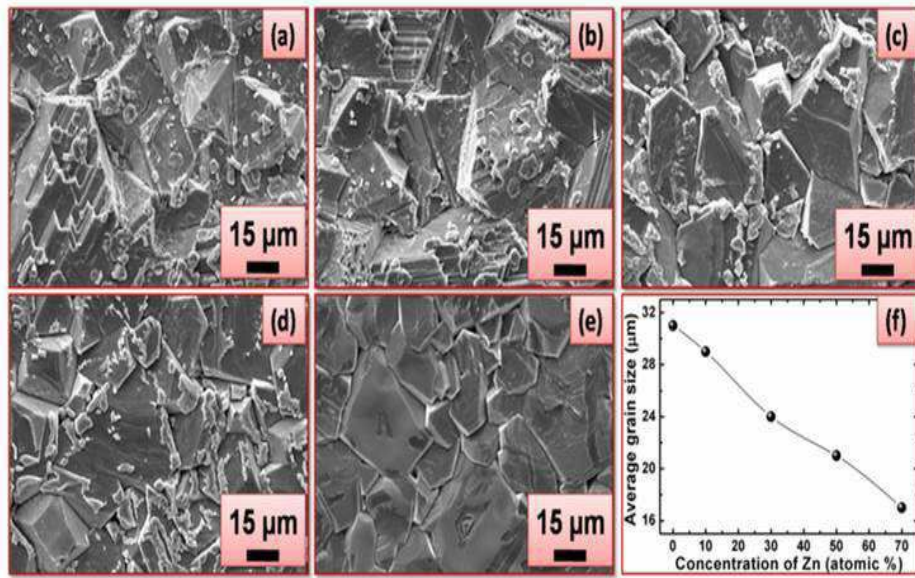
도면2



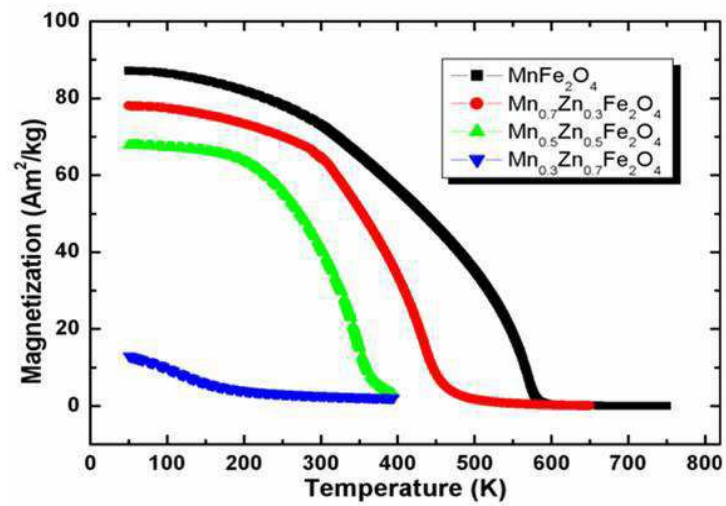
도면3



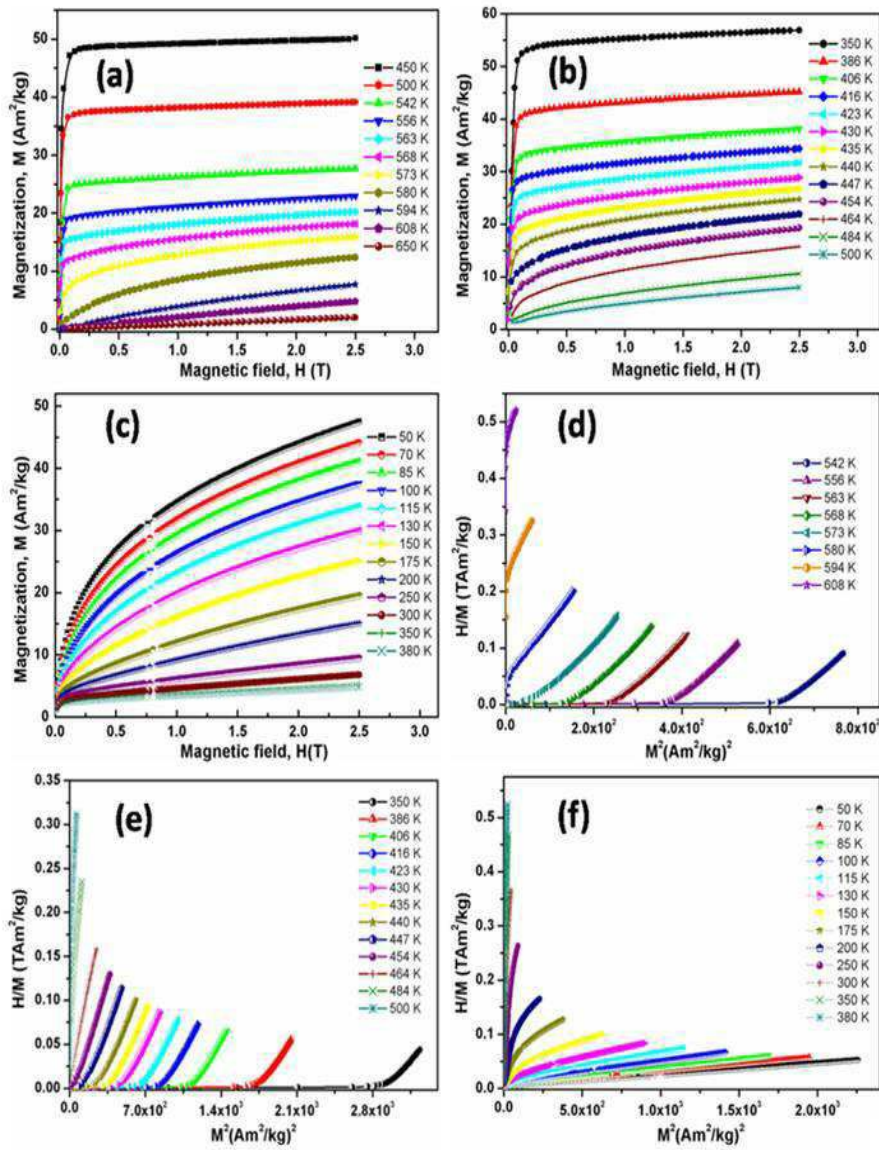
도면4



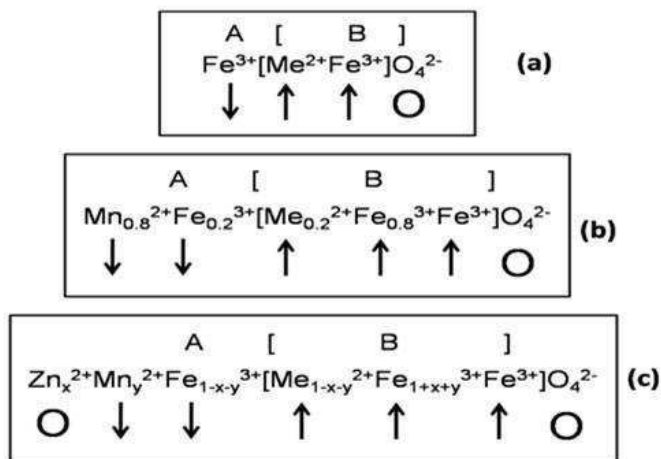
도면5



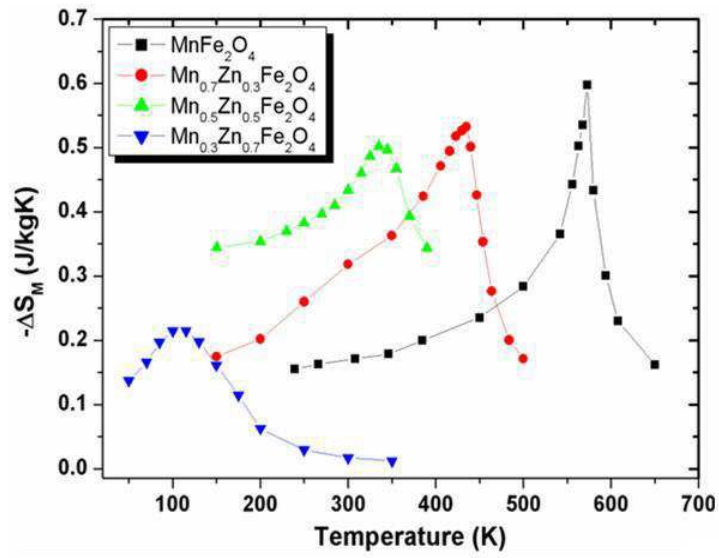
도면6



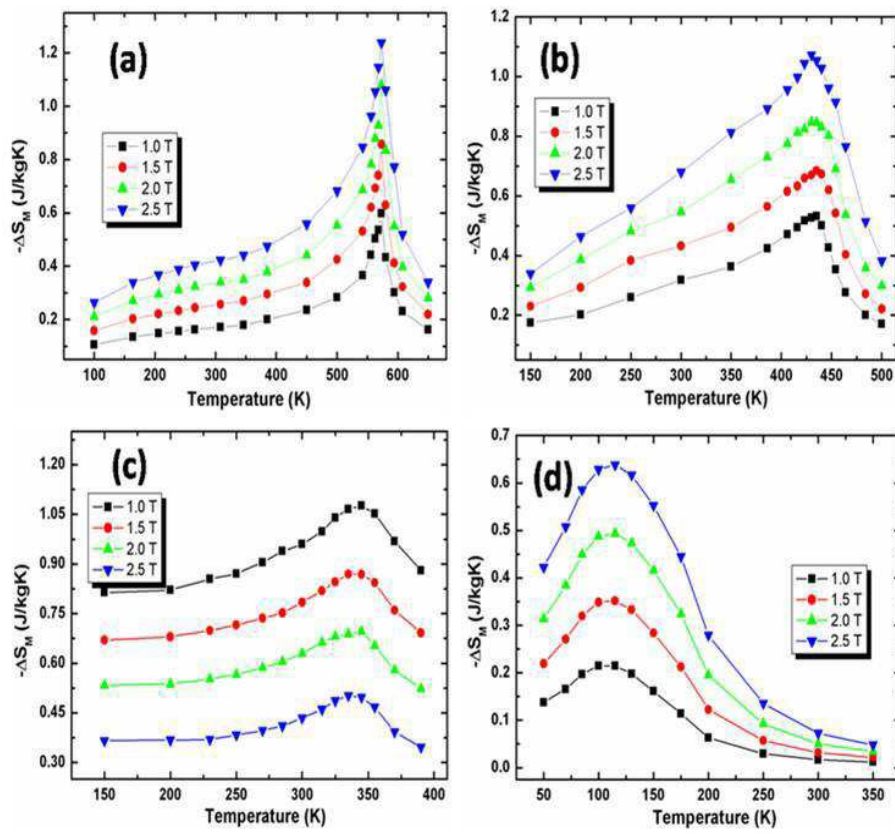
도면7



도면8



도면9



도면10

