



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0129362
(43) 공개일자 2015년11월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01F 1/34 (2006.01) H01F 41/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0056225

(22) 출원일자 2014년05월12일

심사청구일자 2014년05월12일

(71) 출원인

창원대학교 산학협력단

경상남도 창원시 의창구 창원대학교 20(퇴촌동)

(72) 발명자

구본흔

경상남도 창원시 성산구 원이대로 495, 229동 20
6호(반림동, 트리비앙아파트)

모하마드 샤피그 안와르

경상남도 창원시 의창구 창원대학교 20, 54호관
322호(퇴촌동, 창원대학교)

이승록

경상남도 창원시 의창구 퇴촌로3번길 6-1 (사림
동)

(74) 대리인

특허법인충정

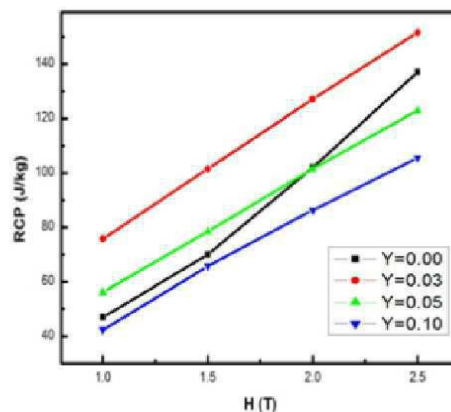
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 망가나이트와 페라이트의 혼합물로 된 자성체 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 란탄스트론튬망가나이트와 페라이트의 혼합물로 된 자성체에 관한 것으로서, 설정한 조성만큼의 La_2O_3 , Mn_2O_3 , SrO , ZnO , Fe_2O_3 , NiO 의 시작 분말을 에탄올과 함께 란탄스트론튬망가나이트와 페라이트별로 따로 일정시간 동안 혼합하고 건조하는 단계; 혼합 후 일정온도의 고온에서 일정시간 동안 하소하는 단계; 하소 후 일정온도의 고온에서 일정시간 동안 2번 소결하는 단계; 상기 2번의 소결 단계 사이에 분쇄와 성형을 반복하여 란탄스트론튬망가나이트와 페라이트를 제조하는 단계; 상기 란탄스트론튬망가나이트와 페라이트를 분쇄하여 분말로 만드는 단계; 상기 란탄스트론튬망가나이트와 페라이트의 분말을 혼합하여 혼합분말을 만드는 단계; 및 혼합분말의 완성 후 일정온도의 고온에서 일정시간 동안 소결하여 일정형상의 펠릿으로 만드는 단계;로 이루어진 란탄스트론튬망가나이트와 페라이트의 혼합물에 의해 상온 부근의 상전이 온도와 높은 자기적 특성이 있는 효과가 있다.

대표도 - 도33



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012-0066-0000

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 창원대학교 산학협력단

연구사업명 일반연구자 지원 사업

연구과제명 친환경 냉각 시스템용 회토류계 자성재료 개발

기 여 율 1/2

주관기관 창원대학교 산학협력단

연구기간 2012.05.01 ~ 2015.04.30이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012H1B8A2026212

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 창원대학교 산학협력단

연구사업명 지역혁신 인력양성사업

연구과제명 차세대 전자 디바이스용 산화물 기반 투명전극 개발

기 여 율 1/2

주관기관 창원대학교 산학협력단

연구기간 2012.05.01 ~ 2015.03.31

명세서

청구범위

청구항 1

란탄스트론튬망가나이트와 페라이트의 혼합물로 된 것을 특징으로 하는 자성체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 란탄스트론튬망가나이트는 $\text{La}_{0.5-0.9}\text{Sr}_{0.1-0.5}\text{MnO}_3$ 이며, 상기 페라이트는 $\text{Mn}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 또는 $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 조성식을 갖는 것을 특징으로 하는 자성체.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 x는 0~0.7중량%인 것을 특징으로 하는 자성체.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 란탄스트론튬망가나이트와 페라이트의 혼합비는 0.90~0.99:0.01~0.1인 것을 특징으로 하는 자성체.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 란탄스트론튬망가나이트($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$)와 $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 페라이트 혼합비 또는 란탄스트론튬망가나이트($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$)와 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 페라이트 혼합비는 0.97:0.03인 것을 특징으로 하는 자성체.

청구항 6

설정된 조성만큼의 La_2O_3 , Mn_2O_3 , SrO , ZnO , Fe_2O_3 , NiO 의 시작 분말을 에탄올과 함께 망가나이트와 페라이트별로 따로 일정시간 동안 혼합하고 건조하는 단계;

혼합 후 일정온도의 고온에서 일정시간 동안 하소(calcination)하는 단계;

하소 후 일정온도의 고온에서 일정시간 동안 2번 소결하는 단계;

상기 2번의 소결 단계 사이에 분쇄와 성형을 반복하여 란탄스트론튬망가나이트와 페라이트를 제조하는 단계;

상기 란탄스트론튬망가나이트와 페라이트를 분쇄하여 분말로 만드는 단계;

상기 란탄스트론튬망가나이트와 페라이트의 분말을 혼합하여 혼합분말을 만드는 단계; 및

혼합분말의 완성 후 일정온도의 고온에서 일정시간 동안 소결하여 일정형상의 펠렛으로 만드는 단계;

로 이루어지는 것을 특징으로 하는 자성체의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 시작분말의 혼합시간은 24시간이고, 8시간 동안 건조하는 것을 특징으로 하는 자성체의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 하소온도는 930℃이고, 하소시간은 12시간인 것을 특징으로 하는 자성체의 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 2번의 소결온도는 각각 1100℃ 및 1250℃이며, 각각의 온도에서의 소결시간은 24시간인 것을 특징으로 하는 자성체의 제조방법.

청구항 10

제6항에 있어서,

상기 혼합분말의 소결은 1200℃에서 12시간 동안 실시하는 것을 특징으로 하는 자성체의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 망가나이트와 페라이트의 혼합물로 된 자성체 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 상세히는 일정비율로 서로 혼합된 란탄스트론튬망가나이트와 페라이트의 혼합물로 인해 자기열량효과가 상승됨으로써 상온 부분의 상전이 온도(T_c , 큐리온도)를 보이는 란탄스트론튬망가나이트와 페라이트 혼합물로 된 자성체 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

자기냉동재료란 자기열량 효과(magnetocaloric effect, MCE)을 이용하여 기존의 기체냉각 시스템에 사용되는 프레온가스 없이 냉각시킬 수 있는 신개념의 에너지 변환 소재이다. 자기 냉동시스템은 에너지 손실이 적어 이론적으로 약 60%의 열효율을 가져올 수 있으며, 이는 기체 냉동시스템의 에너지 효율이 약 40% 정도인 것에 비교해 볼 때 에너지 측면에서의 고효율성 뿐만 아니라 프레온가스와 같은 환경 파괴 원인물질이 전혀 사용되지 않기 때문에 환경 친화적 특성을 가지고 있어 대표적 환경 슬로건인 “저탄소 녹색성장”에 부응하는 기술이다.

[0003]

자성체를 냉동시스템의 냉매체로서의 역할을 가능하게 하는 이론적인 배경은 외부 자기장에 따른 자기엔트로피 변화(magnetic entropy change, ΔS_m) 및 자성체의 단열온도 변화(adiabatic temperature change, ΔT_{ad})에 의해 발생하는 자기열량효과로 설명되어 진다. 자기열량효과의 크기는 냉동기의 성능을 좌우하는 중요한 요소로써, 등온적인 방법으로 외부 자장을 인가한 경우에 자성체 내부에 발생하는 열량은 아래의 수학적 식 1에 나타난 Maxwell 방정식을 이용하여 자기엔트로피의 변화율 ΔS_m 을 구함으로써 얻을 수 있다.

수학적 식 1

$$\Delta S_m = \mu_0 \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH$$

where) μ_0 : 투자율, M : 자화, H : 자장강도

[0004]

[0005]

대부분의 자성체는 자기 스핀의 무질서도가 급격히 증가하는 상전이 온도(T_c) 근처, 즉 강자성에서 상자성으로 변화하는 지점에서 외부자기장을 인가하였을 때 이에 의존한 자화가 급격하게 일어남으로써 최대치의 ΔS_m^{MAX} 을 실현할 수 있게 된다. 결론적으로 자기열량효과에 영향을 미치는 높은 자기엔트로피의 변화를 얻기 위해서는 상

기 수학적 식 1에서 표시하였듯이 일정 외부 자기장의 인가 시 Tc부근에서 얼마나 높은 $\partial M / \partial T$ 의 값을 가지는 재료를 개발하는 것이 필수적이다. 자성체가 단 1회의 냉동 사이클을 거치면서 자기열량효과에 따라 열량을 흡수 및 방출할 수 있는 최대의 값은 아래의 수학적 식 2에서 정의된 Relative Cooling Power(RCP)로 나타낼 수 있다.

수학적 식 2

$$RCP = -\Delta S_m^{MAX} \times \delta T_{FWHM}$$

여기서 δT_{FWHM} 은 ΔS_m 의 반가폭이다. 즉 고품성의 자기냉동재료를 구현할 수 있는 특성 중에서는 최대의 자기엔트로피 변화율(ΔS_m^{MAX})뿐만 아니라 δT_{FWHM} 도 중요한 요소가 되고 이에 자기 냉동재료는 최대한 큰 δT_{FWHM} 을 가짐으로써 $\partial M / \partial T$ 를 넓은 온도 범위에서 실현하는 것이 또한 중요하다.

자기냉동재료의 자기열량효과를 결정짓는 또 하나의 요소인자는 소위 단열온도 변화라고 일컬어지는 자성체 내의 단위 격자진동에 기인하는 엔트로피에 변화이다. 이는 격자진동에 기인하는 격자계의 엔트로피는 외부의 인가 자장 하에서도 거의 변화하지 않지만 온도상승에 기인하여 증가한다. 그 때문에 단열적 자장변화 과정에서는 자장계와 격자계가 밀접하게 관계를 유지할 수 있다. 즉 단열적으로 자장을 변화시키면 자기계와 격자계의 엔트로피 변화가 일종의 등 엔트로피 상태를 유지하도록 자기계의 질서도 변화하기 때문에 자성체의 온도가 이에 수반하여 변화하게 된다. 이와 같은 단열온도변화(ΔT_{ad})는 비열(C)를 이용해서 다음과 같이 수학적 식 3으로 표현된다.

수학적 식 3

$$\Delta T_{ad} = -\mu_0 \int_0^H (T/C) (\partial M / \partial T)_H dH$$

where) C: 비열

위의 수학적 식 3에서 나타나 있는 것처럼 ΔT_{ad} 에도 $\partial M / \partial T$ 의 크기가 관계 하지만 큰 ΔS_m 의 자기냉동재료가 반드시 큰 ΔT_{ad} 를 나타내지 않으므로 고품성 자기냉동재료로서의 자기 열량특성평가에는 ΔS_m 뿐만 아니라 ΔT_{ad} 도 동시에 평가해야 한다.

자기 냉동기는 다음의 표 1에서와 같이 자성체와 전자석, 자성체가 열을 방출하는 고온 열원과 흡열 시 냉각하는 저온 열원의 양 열원과 자성체 사이의 열 출입을 제어하고 등은 혹은 단열 조건을 조작하기 위한 2가지의 열 스위치 I 및 II로 구성되어 있다. 이 장치를 사용하여 냉각 작업을 행한 경우 자성체는 “등온 자화→단열 소자→역등온 자화→역단열 소자”의 4가지 과정으로 1사이클이 되어 이루어진다.

1단계: 자성체 중에 불필요한 자기 엔트로피는 열 형태로 열 스위치 I을 통하여 고열원으로 방출한다.

2단계: 자성체 온도를 낮추는 단열 소자 과정에서는 열 스위치 I, II를 통해 자장을 어느 정도 낮은 자장까지 감소시킨다. 자성체와 열원을 열적으로 차단시킬 때 자성체는 외부로부터 열을 받기가 불가능하므로 자성체의 엔트로피는 낮은 상태에서 일정하게 유지됨으로써 자성체의 온도는 내려가게 된다.

3단계: 자성체가 저열원에서 흡열하는 제3의 과정은 모두 제 1단계의 역과정이며, 열 스위치 II를 닫고, I을 열어 자장을 0까지 소자한다. 이 경우는 자장의 감소와 더불어 자성체의 온도는 더욱 낮아지지만, 저열원에서 열 스위치 II를 통하여 열이 유입됨으로써 이 열에 의해 자성체는 스스로 엔트로피를 증가시켜 흡열 과정으로 된다.

4단계: 열 발생 과정인 D→A의 단열 자화 과정에서는 2개의 열 스위치가 닫힌 상태로 자화한다. 이 경우 자성체 중의 자기모멘트가 외부자장에 의해 배열됨에 따라 불필요한 자기엔트로피를 외부로 방출하기가 불가능하므로, 이 불필요한 부분이 열의 형태로 자성체에 축적되기 때문에 자성체의 온도가 상승하게 되어 최초의 사이클 출발

시의 상태 A로 돌아가게 된다. 결론적으로 이러한 4가지의 과정이 한 사이클이고, 이것을 반복함으로써 자기냉동이 가능하게 된다.

표 1

과 정	외부자기장	열스위치 I	열스위치 II
1. 등온자화 (A-B)	증가 (H0-H1)	ON	OFF
2. 단열소자 (B-C)	감소 (H1-H2)	OFF	OFF
3. 등온자화 (C-D)	증가 (H2-0)	OFF	ON
4. 단열소자 (D-A)	증가 (0-H0)	OFF	OFF

최근 심각성이 증폭되는 환경문제 및 이로 인한 각종 세계적 규제로 인해 환경문제를 일으키는 대표적인 원인 중 하나인 기체냉동시스템을 대체할 수 있는 새로운 냉동시스템의 개발에 관하여 선진국을 중심으로 한 수많은 국가기관, 산업체 및 유수의 대학 등에서 경쟁적으로 연구가 수행되고 있다. 그 중에서도 자성체를 이용한 자기냉동재료에 관한 연구는 재료 자체의 특성상 친환경성은 물론이며 고효율 재료의 개발 시 기존 기체냉동시스템에 비하여 보다 월등한 고성능을 구현할 수 있는 가능성이 인정되어 활발한 연구가 진행되고 있다.

자기냉동 기술에 대한 선도 기술을 보유하고 있는 곳은 Astronautics Corporation of America와 Ames 국립연구소(미국)로 Gd₅(Si₂Ge₂)와 같은 Gd계열 재료 중심으로 연구되어, 현재에는 상당한 기술 진전을 보이고 있다. 이와 같은 결과로써 몇 년 후에는 가정용으로 자기냉동기가 사용될 것으로 예상하고 있다. 2001년 일본 교토대학에서는 MnAs-Sb화합물에서 Gd₅(Si₂Ge₂)와 비교해 약 2배의 자기 엔트로피변화가 나타나는 것을 발견하였으며, 그 외에도 캐나다 Quebec 대학, 중국 Zhongshan 대학과 Nanjing 대학, 러시아 Moscow 대학 등에서 자기냉동재료에 관해 활발하게 연구하고 있다. 또한, 2002년 일본 Chubu전력 주식회사가 영구자석을 사용하여 자성체의 자체 변화를 이용한 냉동 시스템의 개발에 성공한 이후 현재까지 냉동시스템 분야의 선두자리를 고수하고 있다.

그 후 초전도 마그네틱의 강력한 자장을 이용하여 실온에서 0도 정도까지 냉동할 수 있는 자기 냉동시스템을 개발하였으며, 2005년에는 영구자석의 약한 자장에서도 자석을 회전하여 구동시키는 시스템을 구축함으로써 -1도까지 냉각할 수 있는 시스템 개발의 성과를 거두었으나, 이 역시 가정용 냉장고 정도의 성능밖에 미치지 못하는 실정에 있다. 최근 캐나다의 Rowe 등은 5T를 발생시키는 초전도 자석을 이용하여, 다층구조의 자기냉동재료(Gd, Gd_{0.74} Tb_{0.26}, Gd_{0.85}Er_{0.15})를 이용하여 자기 냉동기 특성을 파악하였으며, 이러한 다층 구조로써 85K까지의 온도를 구현한 바 있다. 그러나 특수한 목적을 제외하고 상온 자기 냉동기의 상업화를 위해서는 자기냉동재료로써 초전도자석을 사용하는 시스템에서는 수 Tesla 이상의 고자장이 필요하기 때문에 이를 극복하기 위해서 희토류계의 화합물 자성재료 이용하여 1.5T 이하의 자기장 변화로써 자기 냉동기를 구현하고자 하는 노력이 절실하다는 것이 세계적인 추세이다.

국내의 경우, 자기냉동재료에 관한 연구는 몇몇 대학에서 이루어지고 있지만, 상온영역에서 자기냉동재료를 응용하기 위한 연구는 거의 없는 상태이며, 자기 냉동을 실생활에 응용하고자 하는 움직임도 없는 상태이다. 이러한 결과로써 국내에서 발표된 논문 및 특허는 상당히 부족한 실정이다. 하지만 세계적으로 실용화 연구가 착수된 것은 10년 정도에 불과하기 때문에 본 발명에 의한 자기냉동재료 및 시스템 개발에 관한 연구가 활성화되면 파급효과가 상당히 클 것으로 예상된다.

현재 자기냉동재료 가장 활발히 연구되고 있는 자성체로는 자기모멘트가 큰 희토류 화합물을 대상으로 하여 Gd, ReAl₂(Re: 희토류원소), ReN₂ 및 ReCo₂형 라베스상 화합물, Re₅(Si_xGe_{1-x})₄형 화합물 등의 재료가 주로 연구되고 있다. Gd계 화합물은 산화에 의한 특성 저하와 더불어 단열온도변화(ΔT_{ad}) 작다는 치명적인 단점이 있어, 더욱 높은 자기열량효과를 구현하는데 상당한 애로 사항이 있다. 또한 특성 발취 영역인 T_c가 상온 이하로 극히 낮고 좁을 뿐 아니라 수 Tesla 이상의 높은 외부자기장이 요구된다는 점에 비추어 볼 때 이는 경제적 및 실용화의 한계를 지니고 있다. ReAl₂, ReN₂ 및 ReCo₂형 라베스상 화합물은 저온에서는 값이 매우 크나 이 역시 T_c의 상승에 따라 그 값이 급격히 저하하는 문제점이 있다. 현재 위와 같은 다수의 연구결과가 발표되고 있지만 여전히 이를 상용화할 수 있는 상온 부근에서의 고품성 자기 열량 효과를 가지는 재료의 개발이 이루어지지 않고 있는 상태이다. 기체냉동시스템을 대체할 자기냉동시스템의 개발을 위해서는 상온 부근에서 보다 높은 자기열량효과를 나타내는 재료의 개발이 지극히 시급한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0022] (특허문헌 0001) 한국 공개특허공보 제10-2012-0022553호
(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 제10-2014-0026403호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0023] 본 발명은 상기한 바와 같은 제반 문제점을 개선하기 위해 안출된 것으로서, 그 목적은 란탄을 기반으로 한 LaSrMnO_3 의 망가나이트는 응용에 유리한 상온에 근접한 상전이 온도를 갖지만 저자장에서 높은 자기적 특성이 없고, $\text{MnZnFe}_2\text{O}_4$ 와 $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$ 의 페라이트는 상온보다 매우 높은 상전이 온도를 갖지만 높은 자기적 특성을 갖는 것으로 알려져 있으므로, 상기 망가나이트와 페라이트의 각각의 자성체의 장점만을 활용하여 두 자성체를 혼합물 형태로 제작함으로써, 상온에 근접한 상전이 온도를 가지면서도 높은 자기적 특성을 갖는 자성체 및 그 제조방법을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

- [0024] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위해 본 발명의 망가나이트와 페라이트의 혼합물로 된 자성체는, 란탄스트론튬망가나이트와 페라이트의 혼합물로 된 것을 특징으로 하고 있다.
- [0025] 또 상기 란탄스트론튬망가나이트는 $\text{La}_{0.5-0.9}\text{Sr}_{0.1-0.5}\text{MnO}_3$ 이며, 상기 페라이트는 $\text{Mn}_{(1-x)}\text{ZnxF}_2\text{O}_4$ 또는 $\text{Ni}_{(1-x)}\text{ZnxF}_2\text{O}_4$ 의 조성식을 갖는 것이 바람직하다.
- [0026] 또 상기 x는 0~0.7중량%인 것이 바람직하다.
- [0027] 또 상기 란탄스트론튬망가나이트와 페라이트의 혼합비는 0.90~0.99:0.01~0.1인 것이 바람직하며, 상기 란탄스트론튬망가나이트($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$)와 $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 페라이트 혼합비 또는 란탄스트론튬망가나이트($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$)와 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 페라이트 혼합비는 0.97:0.03인 것이 가장 바람직하다.
- [0028] 본 발명의 망가나이트와 페라이트의 혼합물로 된 자성체의 제조방법은, 설정한 조성만큼의 La_2O_3 , Mn_2O_3 , SrO , ZnO , Fe_2O_3 , NiO 의 시작 분말을 에탄올과 함께 망가나이트와 페라이트별로 따로 일정시간 동안 혼합하고 건조하는 단계; 혼합 후 일정온도의 고온에서 일정시간 동안 하소하는 단계; 하소 후 일정온도의 고온에서 일정시간 동안 2번 소결하는 단계; 상기 2번의 소결 단계 사이에 분쇄와 성형을 반복하여 란탄스트론튬망가나이트($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$)와 페라이트를 제조하는 단계; 상기 란탄스트론튬망가나이트($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$)와 페라이트를 분쇄하여 분말로 만드는 단계; 상기 란탄스트론튬망가나이트($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$)와 페라이트의 분말을 혼합하여 혼합분말을 만드는 단계; 및 혼합분말의 완성 후 일정온도의 고온에서 일정시간 동안 소결하여 일정형상의 펠릿으로 만드는 단계;로 이루어지는 것을 특징으로 하고 있다.
- [0029] 또 상기 시작분말의 혼합시간은 24시간이고, 8시간 동안 건조하는 것이 바람직하다.
- [0030] 또 상기 하소온도는 930℃이고, 하소시간은 12시간인 것이 바람직하다.
- [0031] 또 상기 2번의 소결온도는 각각 1100℃ 및 1250℃이며, 각각의 온도에서의 소결시간은 24시간인 것이 바람직하다.
- [0032] 또 상기 혼합분말의 소결은 1200℃에서 12시간 동안 실시하는 것이 바람직하다.

발명의 효과

- [0033] 본 발명의 망가나이트와 페라이트의 혼합물로 된 자성체에 의하면, 상기 혼합물 중 란탄스트론튬망가나이트에 의해 상온 부근의 상전이 온도(T_c , 큐리온도)를 형성하는 효과가 있다. 즉 종래 자성체의 상전이 온도가 극저온을 형성하기 때문에 응용을 위해서 극저온으로 상기 자성체를 냉각하여야 하나, 본 발명의 자성체는 상온 부근의 상전이 온도(T_c , 큐리온도)를 형성하기 때문에 응용을 위해서 굳이 냉각의 과정을 거치지 않아도 되는 효과

가 있다.

[0034] 또한 상기 혼합물 중 페라이트에 의해 높은 자기적 특성을 발휘하는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0035] 도 1은 본 발명에 따른 혼합물을 구성하는 망가나이트와 페라이트를 제조하기 위한 고상소결법의 제조순서도
- 도 2는 1차 전이와 2차 전이의 기울기 형태 그래프
- 도 3은 $(0.95)\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/(0.05)\text{Mn}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 Zn 조성(x)에 따른 혼합물의 결정 구조 그래프
- 도 4는 $(0.95)\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/(0.05)\text{Mn}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 Zn 조성(x)에 따른 SEM 이미지
- 도 5는 $(0.95)\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/(0.05)\text{Mn}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 Zn 조성(x)에 따른 자화-온도 곡선 그래프
- 도 6은 $(0.95)\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/(0.05)\text{MnFe}_2\text{O}_4$ 의 Arrott Plots
- 도 7은 $(0.95)\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/(0.05)\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 Arrott Plots
- 도 8은 $(0.95)\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/(0.05)\text{MnFe}_2\text{O}_4$ 의 자기 엔트로피 변화 그래프
- 도 9는 $(0.95)\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/(0.05)\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 자기 엔트로피 변화 그래프
- 도 10은 $(0.95)\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/(0.05)\text{Ni}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 Zn 조성(x)에 따른 혼합물의 결정 구조 그래프
- 도 11은 $(0.95)\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/(0.05)\text{Ni}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 Zn 조성(x)에 따른 SEM 이미지
- 도 12는 $(0.95)\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/(0.05)\text{Ni}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 Zn 조성(x)에 따른 자화-온도 곡선 그래프
- 도 13은 $(0.95)\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/(0.05)\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 의 Arrott Plots
- 도 14는 $(0.95)\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/(0.05)\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 Arrott Plots
- 도 15는 $(0.95)\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/(0.05)\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 의 자기 엔트로피 변화 그래프
- 도 16은 $(0.95)\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/(0.05)\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 자기 엔트로피 변화 그래프
- 도 17은 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ /페라이트의 RCP 그래프
- 도 18은 $(1-Y)\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/(Y)\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 혼합비(Y)에 따른 결정 구조 그래프
- 도 19는 $(1-Y)\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/(Y)\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 혼합비(Y)에 따른 SEM 이미지
- 도 20은 $(1-Y)\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/(Y)\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 혼합비(Y)에 따른 자화-온도 곡선 그래프
- 도 21은 $(0.97)\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/(0.03)\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 Arrott Plots
- 도 22는 $(0.95)\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/(0.05)\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 Arrott Plots
- 도 23은 $(0.90)\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/(0.10)\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 Arrott Plots
- 도 24는 $(1-Y)\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/(Y)\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 혼합비(Y)에 따른 자기 엔트로피 변화 그래프
- 도 25는 $(1-Y)\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/(Y)\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 혼합비(Y)에 따른 결정 구조 그래프
- 도 26은 $(1-Y)\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/(Y)\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 혼합비(Y)에 따른 SEM 이미지
- 도 27은 $(1-Y)\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/(Y)\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 혼합비(Y)에 따른 자화-온도 곡선 그래프

도 28은 $(0.97)\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/(0.03)\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 Arrott Plots

도 29는 $(0.95)\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/(0.05)\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 Arrott Plots

도 30은 $(0.90)\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/(0.10)\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 Arrott Plots

도 31은 $(1-Y)\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/(Y)\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 혼합비(Y)에 따른 자기 엔트로피 변화 그래프

도 32는 $(1-Y)\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/(Y)\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 RCP 그래프

도 33는 $(1-Y)\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/(Y)\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 RCP 그래프

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 이하, 본 발명에 따른 망가나이트와 페라이트의 혼합물로 된 자성체 및 그 제조방법의 바람직한 실시 예를 첨부한 도면을 참조로 하여 상세히 설명한다. 본 발명은 이하에서 개시되는 실시 예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시 예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하며 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위하여 제공되는 것이다.

[0037] 1.1 샘플준비

[0038] 먼저 망가나이트와 페라이트의 혼합물로 된 자성체를 제조하기 이전에 상기 망가나이트와 페라이트의 세라믹스를 제조하기 위한 방법에는 sol-gel법, 공침법, 소결법 등이 널리 알려져 있다. 다른 방법들보다 공정이 간단하고 화학적 안정성이 있기 때문에 고상소결법을 이용하여 샘플을 제작하였다. 샘플의 순도가 매우 중요하기 때문에, 시작 물질은 모두 99.9 %의 순도를 갖는 분말을 이용하였다. 고상소결법은 간단히 말해 고체 상태의 물질을 혼합하여 고온으로 가열하는 방법이다. 이온의 확산으로 안정적인 화합물을 형성하게 되는데, 이 과정에서 확산을 하기 위해 충분한 열적 에너지가 요구되며, 일반적으로 천천히 이루어진다.

[0039] 도 1에 도시한 바와 같이, 설정한 조성만큼의 La_2O_3 , Mn_2O_3 , SrO , ZnO , Fe_2O_3 , NiO 의 시작 분말을 각각 측정하고, 용기에 담아 에탄올을 용기의 절반 정도 넣고 볼밀링을 이용하여 망가나이트와 페라이트를 따로 혼합 과정을 실시한다. 분말 혼합 시간은 24시간으로 하여 실시한 후, 8시간 동안 건조시킨다. 혼합 후 930°C 에서 하소를 실시하였다. 하소 온도를 930°C 로 설정한 이유는 시작 분말 중 Mn_2O_3 가 가장 낮은 940°C 의 용융점을 가지기 때문인데, 가장 화학양론에 가까운 샘플을 제작하기 위함이다. 12시간의 하소를 거친 후, 샘플 펠릿 형태로 성형하여 단단히 밀착시키고 고결하기 위해 소결을 진행한다. 고순도의 펠릿을 제작하기 위해 24시간으로 1100°C , 1250°C 두 번의 소결을 실시하였다. 2번의 소결 과정 간에 분쇄와 성형을 반복하였다. 이 과정까지 최종적으로 제작된 LaSrMnO_3 의 망가나이트와 $\text{MnZnFe}_2\text{O}_4$, $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$ 의 페라이트를 다시 분쇄하여 볼밀링을 통해 분말을 혼합하여 혼합물 형태로 분말을 제작한다. 혼합 과정을 진행 후, 1200°C 에서 12시간 동안 소결을 거치게 되면 최종적인 펠릿이 제작된다.

[0040] 1. 2. 특성 평가

[0041] 1. 2. 1. 구조적 특성 분석

[0042] 자기냉동재료 샘플의 결정구조, 우선 방위 등을 조사하기 위하여 X-선 회절분석(X-ray diffraction: XRD, Rigaku MiniFlexII)을 시행하였다. 본 실험에서 사용한 XRD의 X-선은 40kV, 60mA의 graphite monochromator로 단색 광화된 $\lambda=1.5405\text{\AA}$ 의 $\text{CuK}\alpha$ 선이었으며 Scanning speed= $2^\circ/\text{min}$, scan step= 0.02° , 측정 angle(2θ)범위= $20\sim 80^\circ$ 에서 측정하였다.

[0043] 1. 2. 2. 표면형상 및 미세조직 분석

[0044] 자기냉동재료 샘플의 표면형상 및 미세조직 변화를 분석하기 위해 전자주사현미경(SEM, JEOL-JSM5610)을 이용하였다. 주사전자현미경은 샘플의 두께, 크기 및 준비에 크게 제한을 받지 않는다. 광학현미경에 비해 집점심도가 2배 이상 깊고, 또한 광범위하게 집점을 맞출 수 있어 입체적인 상을 얻는 것이 가능하다. 2,000배의 배율과 20keV의 인가전압 하에서 촬영한 이미지 결과로부터 표면형상 및 미세조직을 관찰하고 분석하였다.

[0045] 1. 2. 3. 자기적 특성 분석

[0046] 자기냉동재료 샘플의 자기적 특성 변화를 분석하기 위해 PPMS(Physical Property Measurement System, PPMS-

6000)을 이용하였으며, PPMS의 액세서리인 VSM(Vibrating Sample Magnetometer)를 부착하여 온도 및 자기장의 변화에 따른 자화의 변화를 측정하였다. 온도-자화 곡선의 온도 변화 구간은 MultiVu 프로그램을 이용하여 20~380K으로 설정하였으며, 자기장-자화 곡선의 자기장 변화는 0~3T로 설정하였다.

1. 2. 4. Arrott Plots

Arrott Plots은 자기냉동재료의 전이 형태를 알기 위한 매우 중요한 계산법이다. 자기냉동재료의 전이 형태에는 1차 전이와 2차 전이로 나뉘는데, 각 전이 형태에 대한 장점과 단점은 다음의 표 2와 같다.

표 2

자기 전이 형태의 장, 단점

	1차 자기전이	2차 자기전이
Arrott Plots 기울기	음	양
특성발휘 영역	좁음	넓은
자기 엔트로피	큼	작음
가역성	비가역	가역

H/M vs M^2 의 그래프를 Arrott Plots이라 하고, 도 2와 같이 1차 전이는 음의 기울기를 가지고, 2차 전이는 양의 기울기를 가진다. 1차 전이의 특징으로는 좁은 특성 발휘 영역을 가지지만 높은 자기 엔트로피 값을 가지므로, 뾰족한 자기 엔트로피 변화 그래프를 갖게 되고, 2차 전이의 경우 넓고 평탄한 자기 엔트로피 변화 그래프를 갖는다. 가역성을 비교하였을 때, 자기장의 유무에 따라 스핀의 정렬과 무질서함이 반복되어야 하는 자기냉동재료의 응용에는 가역성을 가지는 2차 전이가 보다 유리하다.

측정한 결과를 바탕으로 자기열량효과 특성을 알기 위해 자기 엔트로피(ΔS_M)에 관한 계산이 필요하다. 자기장-자화 곡선을 이용하여, 자기 엔트로피를 정의하는 식은 다음의 수학적 4와 같다.

수학적 4

$$\Delta S_M(T, \Delta H) = \frac{1}{\Delta T} \left[\int_0^H M(T + \Delta T, H) dH - \int_0^H M(T, H) dH \right]$$

위의 수학적 4에서 자기 엔트로피 변화를 적분을 통해 얻을 수 있고, 그 식은 다음의 수학적 5와 같다.

수학적 5

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

M_i 와 M_{i+1} 값은 각각 T_i 와 T_{i+1} 에서의 실험적인 자화값을 의미하고, H는 자기장의 값을 의미한다. 위의 수학적 5로부터 자기 엔트로피 변화를 계산할 수 있고, 그 결과로부터 각 온도에 따른 자기 엔트로피 변화 값을 얻어 온도-자기 엔트로피 변화 곡선을 얻을 수 있다.

1. 2. 6. 자기 냉각 효율

자기열량효과를 갖는 재료의 자기냉각효율을 알기 위해 RCP(Relative Cooling Power)를 계산하는 방법이 있다.

RCP를 구하는 방법은 다음의 수학적 식 6과 같다.

수학적 식 6

$$RCP = -\Delta S_M \times \delta T_{FWHM}$$

RCP는 온도-자기 엔트로피 변화 곡선에서 최대 자기 엔트로피 변화값과 곡선의 반가폭(δT_{FWHM})의 곱으로 나타낼 수 있다. 이 값으로 자기냉동재료의 자기열량효과를 예측할 수 있으므로, 본 발명에서는 RCP값을 가장 중요한 성능 지표로 사용하였다.

다음은 상기한 본 발명에 따른 자성체의 샘플의 특성 결과를 구체적으로 설명하도록 한다.

본 발명에서는 망가나이트와 페라이트의 자기냉동재료를 고상소결법을 이용하여 샘플을 각각 제작한 후, 혼합물 형태로 두 재료를 혼합하여 자기적 특성평가를 진행하였다. 선행연구 결과 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 를 최적 망가나이트 조성으로 선택하였고, $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$ 와 $Ni_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$ 의 Zn 조성 변화를 통해 최적의 Zn 조성을 선택한 후 혼합물 전체에서 차지하는 페라이트 조성 Y를 변화시켜 자기적, 자기열량적 특성변화를 관찰하여 상온에서 응용이 가능한 자기냉동재료의 최적 조성을 확립하기 위한 실험을 진행하였다.

2. 2. (0.95) $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ /(0.05) $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$ 또는 (0.05) $Ni_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$ 의 Zn 조성(x)의 영향

2. 2. 1. (0.95) $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ /(0.05) $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$ 의 Zn 조성(x)의 영향

본 발명에서는 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 의 특성에 미치는 $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$ 의 Zn 조성의 영향을 알아보기 위해 La의 조성을 0.7 중량%, Sr의 조성을 0.3중량%로 고정시킨 후, 망가나이트와 페라이트의 비를 0.95:0.05로 설정하였다. 그리고, Zn의 조성을 0, 0.1, 0.3, 0.5중량%로 변화하여 실험을 진행하였다. 샘플을 제작한 후 XRD를 이용하여 결정구조를 분석하였다. 분석결과 도 3에 도시한 바와 같이 모든 조성에서 결정구조인 Rhombohedral structure를 가지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 의 결정구조와 같은데, 그 이유는 페라이트의 비가 매우 낮기 때문으로 판단되고, 모든 조성에서 균일한 단일상이 형성되었다.

도 4는 표면형상 및 미세조직을 확인하기 위한 SEM 이미지이다. 페라이트의 비가 0.05로 매우 작았고, 그 중에서의 Zn 조성의 변화는 매우 미미한 영향을 나타내기 때문에, 결정의 크기에 영향을 미치지 못하였다. $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ / $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$ 의 Zn 조성의 증감에 따라 자화값에도 큰 변화가 없었다.

그 결과는 도 5와 같다. 표 3에서 상전이 온도를 확인한 결과, 샘플별로 큰 차이가 없었지만, 실제 응용을 위한 상온 범위의 상온 부근의 상전이 온도를 얻었다.

표 3

(0.95) $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ /(0.05) $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$ 의 Zn 조성(x)에 따른 상전이 온도

Zn composition (x)	0.0	0.1	0.3	0.5
T_c (K)	293	293	294	298

Arrott Plots 기울기 확인을 통해 전이 형태를 관찰하고자 하였다. 도 6은 Zn의 조성이 0인 샘플, 도 7는 0.5인 샘플의 Arrott Plots인데, 두 조성에서 응용에 유리한 가역성의 전이 형태를 가지는 2차 전이를 확인하였다.

도 8 및 도 9에 도시한 바와 같이, 온도 변화에 따른 자기 엔트로피 변화를 확인한 그래프에서 자기장의 증가에 따라 자기 엔트로피 변화값은 증가하였고, 높은 자기장일수록 높은 온도에서 강자성을 띠기 때문에 상전이 온도(T_c)가 더 높은 값으로 증가하는 것을 확인하였다. Zn 조성에 따라 최대 자기 엔트로피 변화값에는 큰 차이가 없었고 가우시안 분포에 가까운 2차 전이 그래프를 보였다.

2. 2. 2. (0.95)La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/(0.05)Ni_(1-x)Zn_xFe₂O₄의 Zn 조성(x)의 영향

본 발명에서는 La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃의 특성에 미치는 Ni_(1-x)Zn_xFe₂O₄의 Zn 조성의 영향을 알아보기 위해 상기한 바와 마찬가지로 La의 조성을 0.7중량%, Sr의 조성을 0.3중량%로 고정시킨 후, 망가나이트와 페라이트의 비를 0.95:0.05로 설정하였다. 그리고 Zn의 조성을 0, 0.1, 0.3, 0.5중량%로 변화하여 실험을 진행하였다.

샘플을 제작한 후 XRD를 이용하여 결정구조를 분석하였다. 분석결과 도 10과 같이 모든 조성에서 결정구조인 Rhombohedral structure를 가지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃의 결정구조와 같은데, 그 이유는 페라이트의 비가 매우 낮기 때문으로 판단되고, 모든 조성에서 균일한 단일상이 형성되었다.

도 11은 표면형상 및 미세조직을 확인하기 위한 SEM 이미지이다. 페라이트의 비가 0.05로 매우 작았고, 그 중에서의 Zn 조성의 변화는 매우 미미한 영향을 나타내기 때문에, 결정의 크기에 영향을 미치지 못하였다. (0.95)La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/(0.05)Ni_(1-x)Zn_xFe₂O₄의 Zn 조성의 증가에 따라 소폭 상승한 결과를 얻었다.

그 결과는 도 12와 같다. 아래의 표 4에서 상전이 온도를 확인한 결과, Zn 조성 증가에 따라 x=0의 271K에서 0.5의 298K로 증가하여 모든 조성에서 상온 부근의 상전이 온도를 보였다.

표 4

(0.95)La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/(0.05)Ni_(1-x)Zn_xFe₂O₄의 Zn 조성(x)에 따른 상전이 온도

Zn composition (x)	0.0	0.1	0.3	0.5
T _c (K)	271	271	282	298

도 13 및 도 14에 도시한 바와 같이, Arrott Plots 기울기 확인을 통해 전이 형태를 관찰하고자 하였다. 도 13은 Zn의 조성이 0인 샘플, 도 14는 0.5인 샘플의 Arrott Plots인데, 두 조성에서 응용에 유리한 가역성의 전이 형태를 가지는 2차 전이를 확인하였다.

도 15 및 도 16에 도시한 바와 같이, 온도 변화에 따른 자기 엔트로피 변화를 확인한 그래프에서 자기장의 증가에 따라 자기 엔트로피 변화값은 증가하였고, 높은 자기장일수록 높은 온도에서 강자성을 띠기 때문에 상전이 온도(T_c)가 더 높은 값으로 증가하는 것을 확인하였다. Zn 조성에 따라 자화값이 증가하였기 때문에 최대 자기 엔트로피 변화값도 증가하였고, 가우시안 분포에 가까운 2차 전이 그래프를 보였다.

2. 2. 3. Relative Cooling Power(RCP)

도 17에서 냉각효율을 알 수 있는 Relative Cooling Power(RCP)를 비교하였다. Mn_(1-x)Zn_xFe₂O₄ 혼합의 경우, ΔS_m^{MAX} 가 소폭 감소하였으나, ΔT_{FWHM} 이 증가하여 RCP에는 큰 변화가 없었다. 하지만, Ni_(1-x)Zn_xFe₂O₄ 혼합의 경우, ΔS_m^{MAX} 가 증가하여, RCP가 증가하였다. 저자장인 1T 하에서의 RCP를 비교한 아래의 표 5에서 보면, 4개의 샘플 중 La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 샘플의 RCP값이 56.48J/kg로 가장 높았다.

표 5

(0.95)La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/(0.05)페라이트의 RCP(H=1T)

	La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃ /MnFe ₂ O ₄	La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃ /Mn _{0.5} Zn _{0.5} Fe ₂ O ₄	La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃ /NiFe ₂ O ₄	La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃ /Ni _{0.5} Zn _{0.5} Fe ₂ O ₄
RCP(J/kg)	50.16	51.93	43.22	56.48

3. 4. (1-Y)La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/(Y)Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 또는 (Y)Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄의 혼합물 조성(Y)의 영향

3. 4. 1. (1-Y)La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/(Y)Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄의 혼합물 조성(Y)의 영향

본 발명에서는 La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃의 특성에 미치는 혼합물의 페라이트 비 Y의 영향을 알아보기 위해 상기의 기술에서 각각 최적 Zn 조성으로 선택한 Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄를 이용하였다. 그리고, 혼합물의 페라이트의 조성을 0, 0.03, 0.05, 0.10중량%로 변화하여 실험을 진행하였다. 샘플을 제작한 후 XRD를 이용하여 결정구조를 분석하였다. 분석결과 도 18에서와 같이 모든 조성에서 결정구조인 Rhomboheral structure를 가지는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 모든 조성에서 균일한 단일상이 형성되었다. 도 19는 표면형상 및 미세조직을 확인하기 위한 SEM 이미지이다. 페라이트 비가 변함에 따라 결정의 크기가 작아지는 것처럼 보이나, 혼합물 형태이기 때문에 결정 크기의 변화를 명확히 판단하기는 어렵다.

(1-Y)La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/(Y)Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄에서 페라이트 조성(Y)의 증가에 따라 자화값이 감소한 것을 도 20에서 확인할 수 있었고, 아래의 표 6에서 0.03과 0.05 샘플에서 상온 부근의 상전이 온도를 가지는 것을 확인하였다. 하지만, 0.10 샘플에서는 매우 낮은 상전이 온도를 보였다.

표 6

(1-Y)La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/(Y)Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄의 혼합비(Y)에 따른 상전이 온도

Composition (Y)	0.00	0.03	0.05	0.10
T _c (K)	369	312	298	195

도 21 내지 도 23에 도시한 바와 같이, Arrott Plots 기울기 확인을 통해 전이 형태를 관찰하고자 하였다. 모든 페라이트 조성에서 2차 전이에 가까운 전이 형태를 보이므로 가역성을 가지기 때문에 응용에 유리할 것으로 판단된다.

도 24에 도시한 온도 변화에 따른 자기 엔트로피 변화를 관찰한 결과, 순수한 La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃과 비교하여 페라이트 비에 따라 감소하나, 0.03과 0.05 샘플에서는 큰 차이가 없는 자기 엔트로피 값을 가지고, 0.10인 샘플에서는 낮은 자기 엔트로피를 갖는 것을 알 수 있었다. 최대 자기 엔트로피 값의 비교는 아래의 표 7에 나타나있다.

표 7

(1-Y)La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/(Y)Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄의 혼합비(Y)에 따른 최대 자기 엔트로피

Composition(Y)	0	0.03	0.05	0.10
Magnetic Entropy(J/kgK)	1.14	0.94	0.74	0.41

3. 4. 2. (1-Y)La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/(Y)Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄의 혼합물 조성(Y)의 영향

본 발명에서는 La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃의 특성에 미치는 혼합물의 페라이트 비 Y의 영향을 알아보기 위해 상기의 기술에서 각각 최적 Zn 조성으로 선택한 Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄를 이용하였다. 그리고, 혼합물의 페라이트의 조성을 0, 0.03, 0.05, 0.10중량%로 변화하여 실험을 진행하였다. 샘플을 제작한 후 XRD를 이용하여 결정구조를 분석하였다. 분석결과 도 25와 같이 모든 조성에서 결정구조인 Rhomboheral structure를 가지는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 모든 조성에서 균일한 단일상이 형성되었다. 도 26은 표면형상 및 미세조직을 확인하기 위한 SEM 이미지이다. 페라이트 비가 변함에 따라 결정의 크기가 작아지는 것처럼 보이나, 혼합물 형태이기 때문에 결정 크기의 변화를 명확히 판단하기는 어렵다. 도 27에 도시한 바와 같이, (1-Y)La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/(Y)Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄에서 페라이트 조성(Y)이 0.03일 때 자화값이 증가하였다가 0.5, 0.10에서 다시 자화값이 감소하였다.

아래의 표 8에서 상전이 온도를 확인한 결과, 페라이트 조성이 증가할 때, 상전이 온도도 비례하여 감소하는 경향을 보였는데, 0.03과 0.05 샘플에서 상온 부근의 상전이 온도를 가지는 것을 확인하였다.

표 8

[0092]

(1-Y)La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/(Y)Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄의 혼합비(Y)에 따른 상전이 온도

Composition (Y)	0.00	0.03	0.05	0.10
T _c (K)	369	307	298	174

[0093]

도 28 내지 도 30에 도시한 바와 같이, Arrott Plots 기울기 확인을 통해 전이 형태를 관찰하고자 하였다. 모든 조성에서 2차 전이에 가까운 전이 형태를 가지므로 가역성을 가지게 된다. 그러므로 응용에 매우 유리할 것으로 판단된다.

[0094]

도 31에서 온도 변화에 따른 자기 엔트로피 변화를 관찰한 결과, 순수한 La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃에 비해 0.03인 샘플에서 높은 자기 엔트로피와 큰 반가폭을 가진다. 그러나, 0.05와 0.10인 샘플에서는 최대 자기 엔트로피가 감소하였다. 최대 자기 엔트로피 값의 비교는 아래의 표 9에 나타나있다.

표 9

[0095]

(1-Y)La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/(Y)Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄의 혼합비(Y)에 따른 최대 자기 엔트로피

Composition (Y)	0	0.03	0.05	0.10
Magnetic Entropy(J/kgK)	1.14	2.04	0.68	0.51

[0096]

3. 4. 3. Relative Cooling Power(RCP)

[0097]

도 32 및 도 33에서 각각 (1-Y)La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/(Y)Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄와 (1-Y)La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/(Y)Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄의 냉각효율을 알 수 있는 Relative Cooling Power(RCP)를 비교하였다. (1-Y)La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/(Y)Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄의 경우, 페라이트 증가에 따라 ΔS_m^{MAX} 가 감소하였지만, ΔT_{FWHM} 가 증가하여 4개의 조성에서 큰 변화가 없는 RCP 값을 얻었다. 그러나, (1-Y)La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/(Y)Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄의 경우, 0.03인 샘플에서 높은 자기 엔트로피와 큰 반가폭으로 인하여 기존에 선행 연구되었던 다른 어떤 조성보다 높은 RCP를 얻었다. 또한, 상전이 온도도 상온 부근으로 향후 응용될 가능성이 매우 높은 조성인 것으로 판단된다. 저자장인 1T 하에서의 RCP 비교가 아래의 표 10과 표 11에 나타나있다

표 10

[0098]

(1-Y)La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/(Y)Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄의 혼합비(Y)에 따른 RCP (H=1T)

Composition (Y)	0	0.03	0.05	0.10
RCP(J/kg)	47.08	57.14	51.31	42.28

표 11

[0099]

(1-Y)La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/(Y)Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄의 혼합비(Y)에 따른 RCP (H=1T)

Composition (Y)	0	0.03	0.05	0.10
RCP(J/kg)	47.08	75.77	56.15	42.37

[0100]

4. 결론

[0101]

본 발명에서는 La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃을 각각 Mn_(1-x)Zn_(x)Fe₂O₄ 또는 (Y)Ni_(1-x)Zn_(x)Fe₂O₄와 고상소결법을 이용하여 혼합물 형

테로 제작한 후 페라이트의 Zn 조성(x) 및 혼합물의 비(Y)가 자기적, 자기열량적 특성 등에 미치는 영향에 대해 확인하고 비교 분석하고자 하였다. 연구결과는 다음과 같이 요약할 수 있다.

4.1. $(0.95)\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/(0.05)\text{Mn}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 또는 $(0.05)\text{Ni}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 Zn 조성(x)의 영향

- 페라이트 부분의 Zn 조성을 0.0, 0.1, 0.3, 0.5중량%로 변화시켰을 때, 1T의 저자장 하에서 $(0.95)\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/(0.05)\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 와 $(0.95)\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/(0.05)\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 샘플이 가장 우수한 자기적 특성을 갖는 것을 확인하였다.

- 기존 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 에 비해 응용이 용이한 상온 부근의 상전이 온도를 가지는 것을 확인하였다.

4.2. $(1-Y)\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/(Y)\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 또는 $(Y)\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 혼합물 조성(Y)의 영향

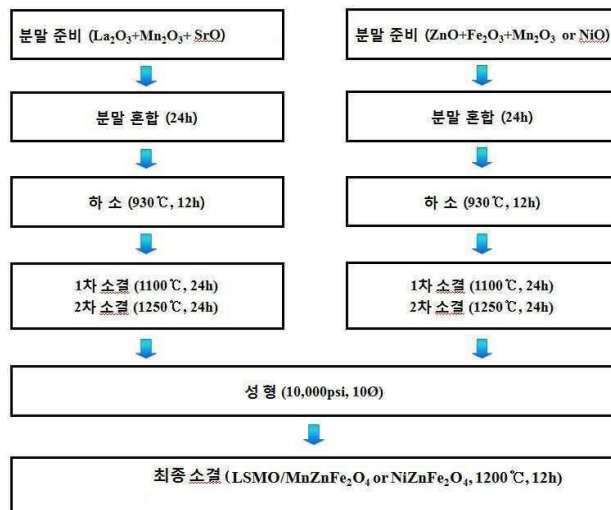
- 선택된 페라이트 조성(x=0.5)을 바탕으로 혼합물 조성(Y)을 변화시켜 실험을 진행하였다. 페라이트의 조성(Y)을 0.00, 0.03, 0.05, 0.10으로 변화시켰고, 이에 따라 $(0.97)\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/(0.03)\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 와 $(0.97)\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/(0.03)\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 에서 각각 가장 우수한 RCP 값인 57.14J/kg와 75.77J/kg로 기존 선행 연구 대비 개선된 자기열량적 특성을 갖는 것을 알 수 있었다.

- 특히, $(0.97)\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/(0.03)\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 샘플에서 매우 우수한 자기열량적 특성과 상온 부근의 특성발휘 영역을 확인하여 최적의 자기냉동재료의 조성을 확립하였다.

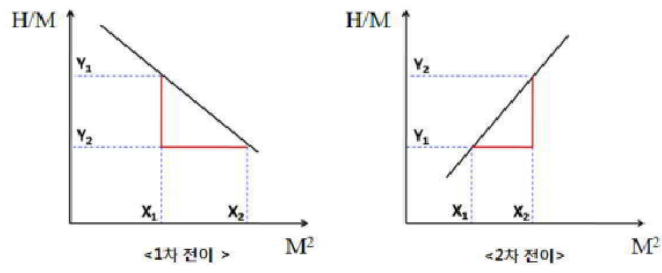
이상과 같이 본 발명에 따른 망가나이트와 페라이트의 혼합물로 된 자성체 및 그 제조방법에 대해서 예시한 도면을 참조로 하여 설명하였으나, 본 명세서에 개시된 실시 예와 도면에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 기술사상의 범위 내에서 당업자에 의해 다양한 변형이 이루어질 수 있음은 물론이다.

도면

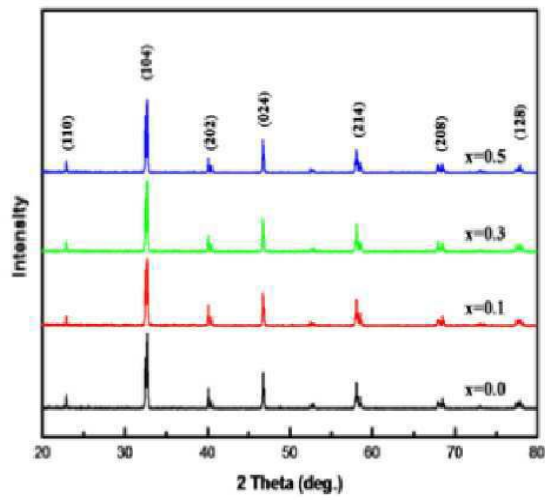
도면1



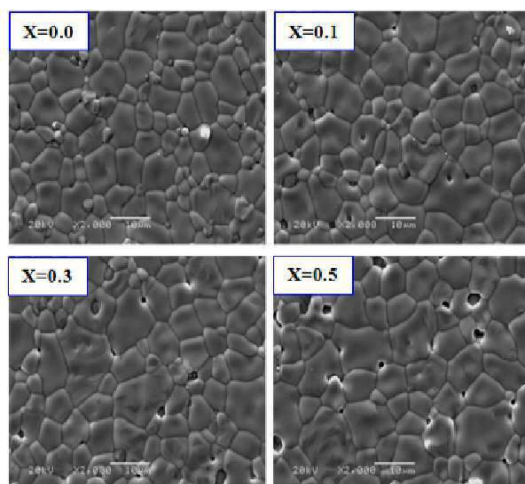
도면2



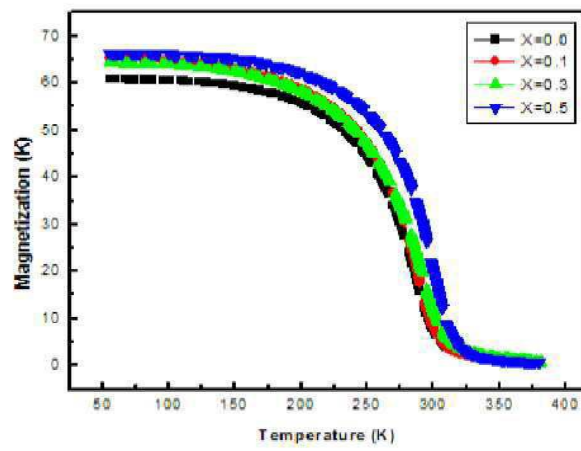
도면3



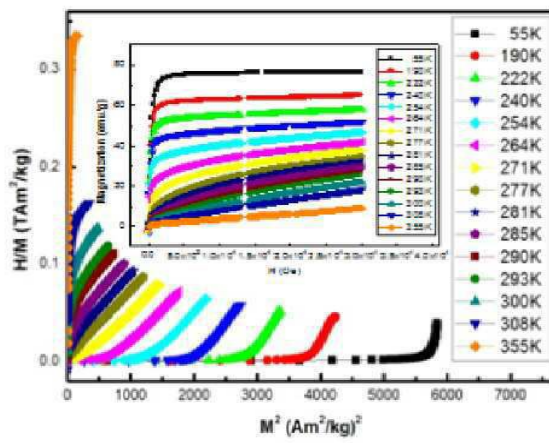
도면4



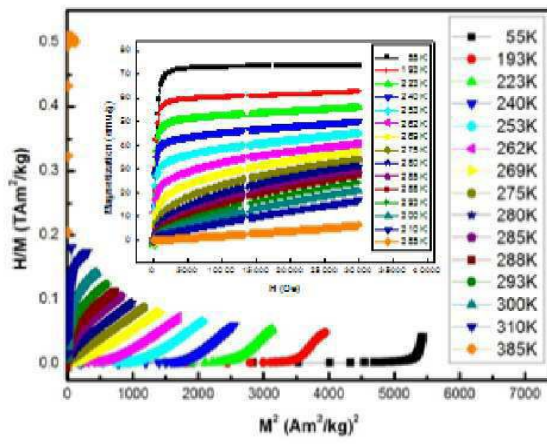
도면5



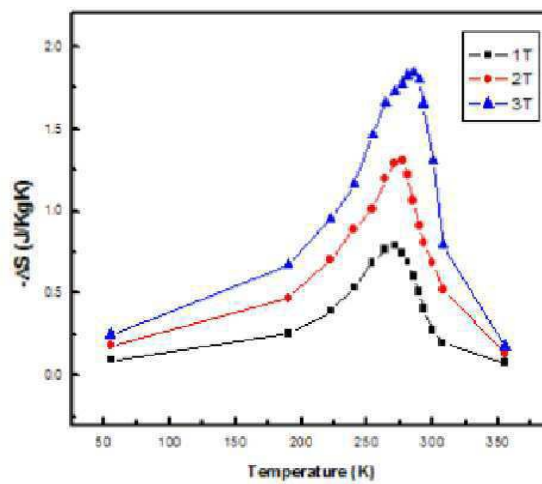
도면6



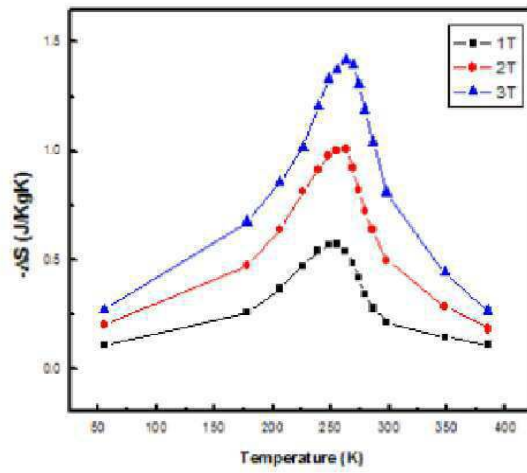
도면7



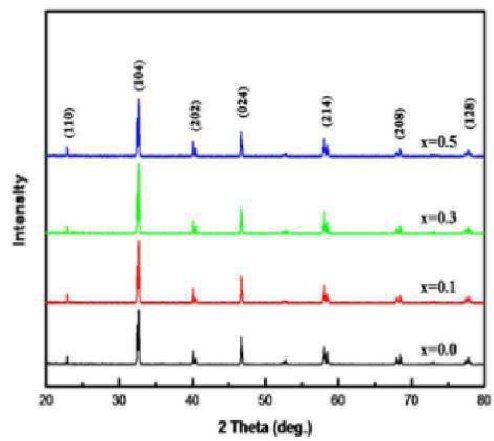
도면8



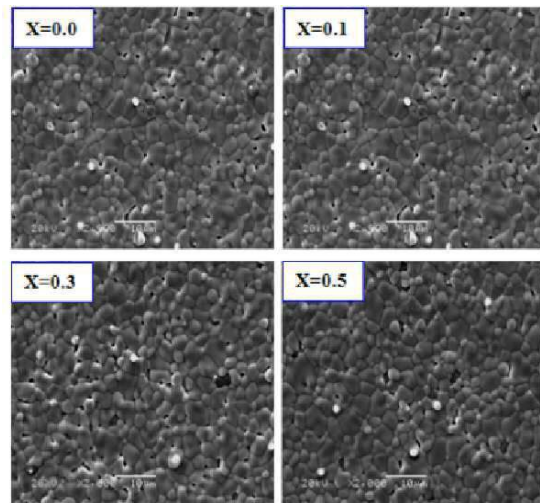
도면9



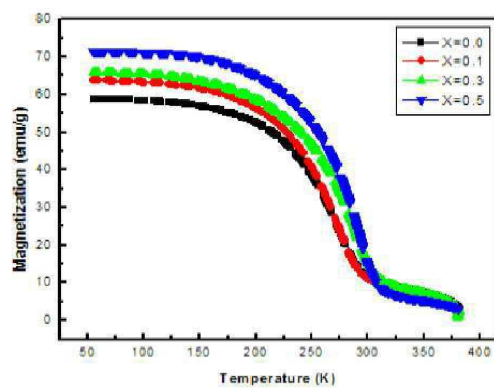
도면10



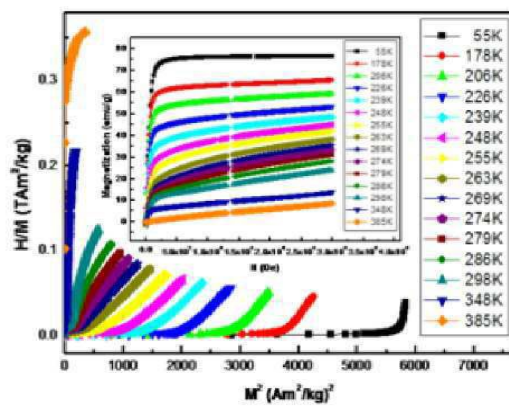
도면11



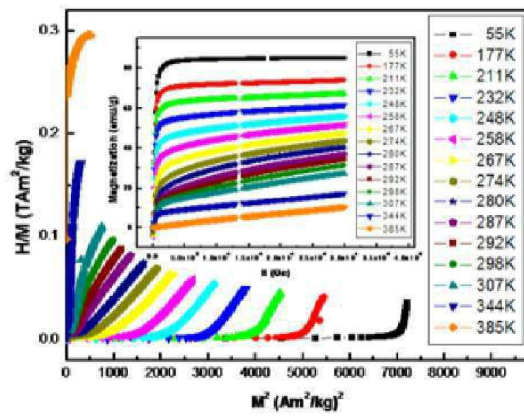
도면12



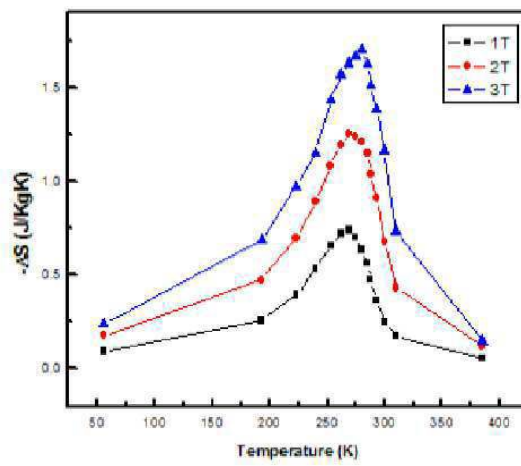
도면13



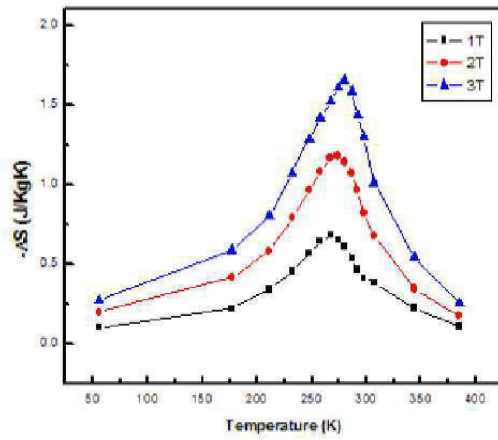
도면14



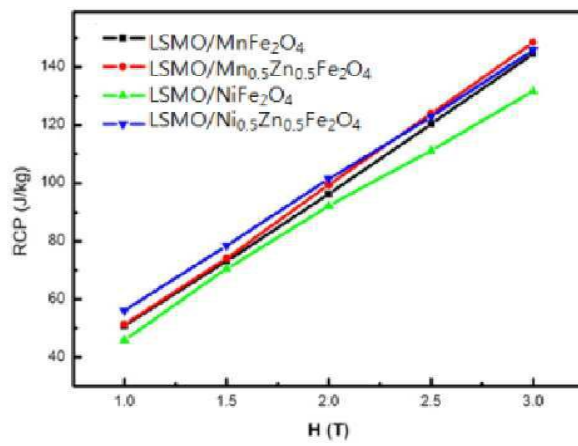
도면15



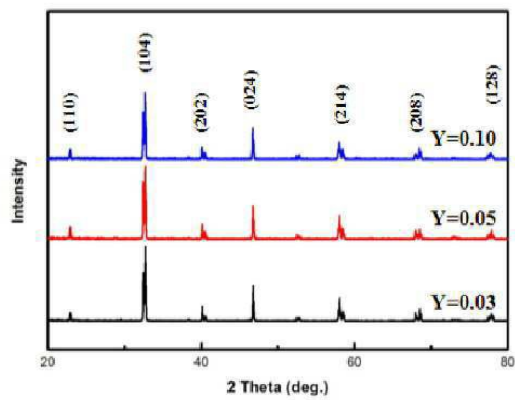
도면16



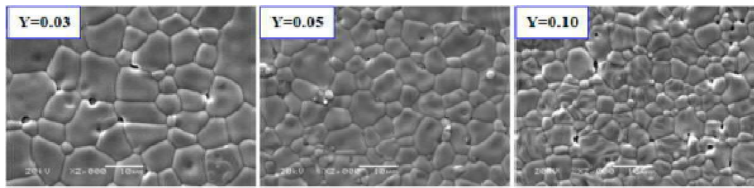
도면17



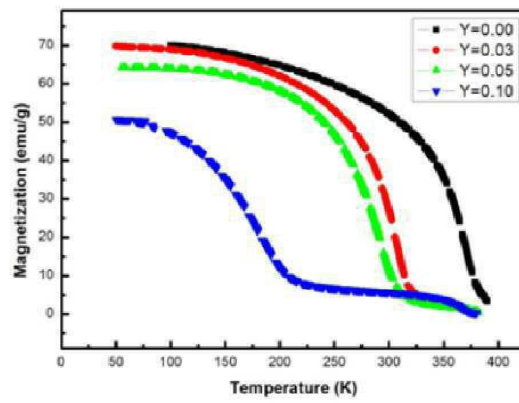
도면18



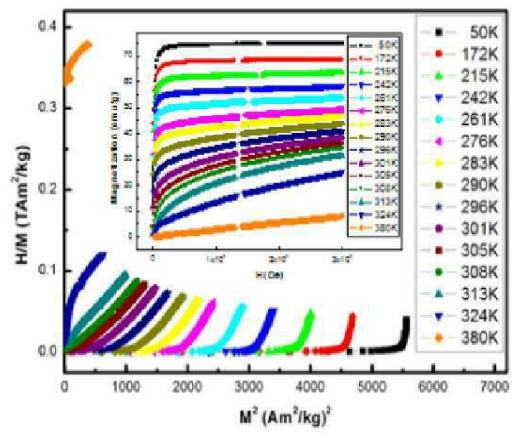
도면19



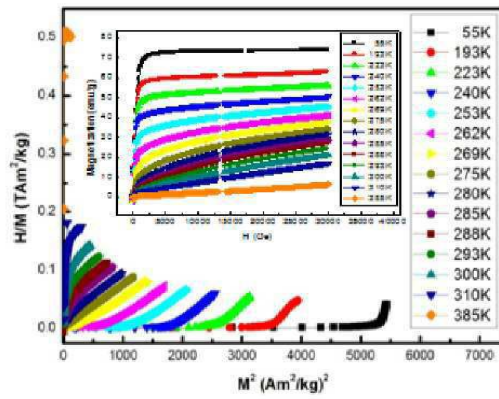
도면20



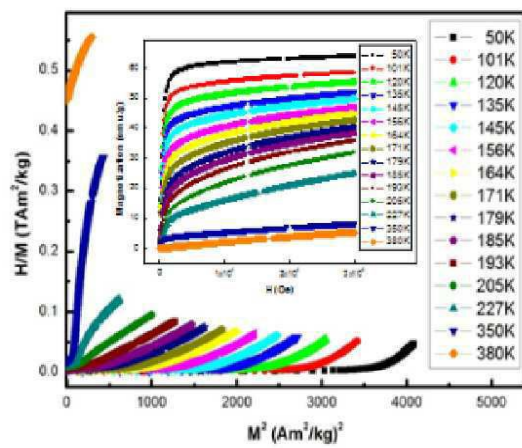
도면21



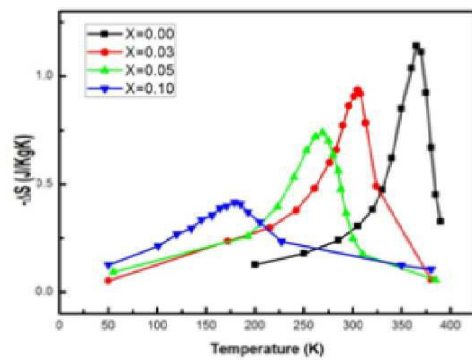
도면22



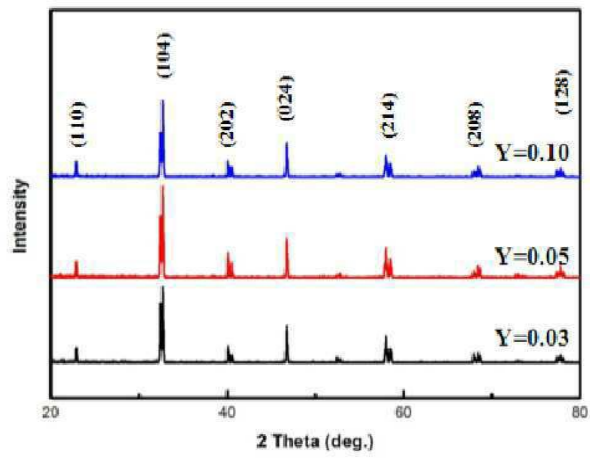
도면23



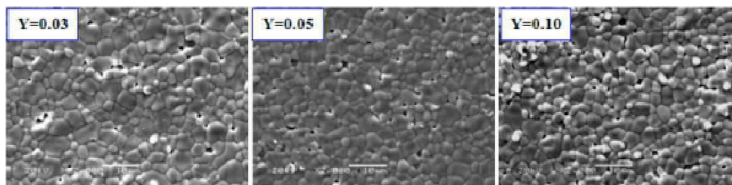
도면24



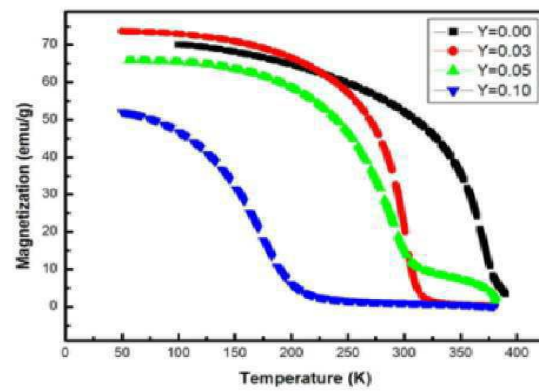
도면25



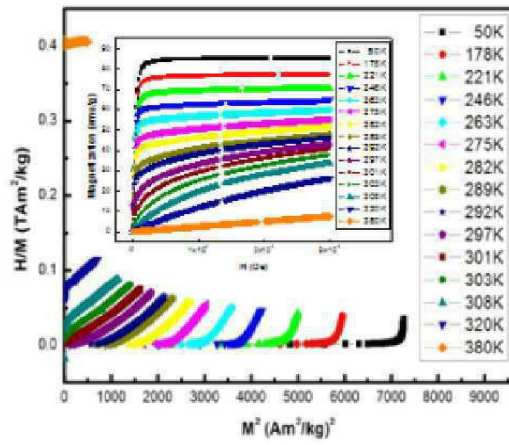
도면26



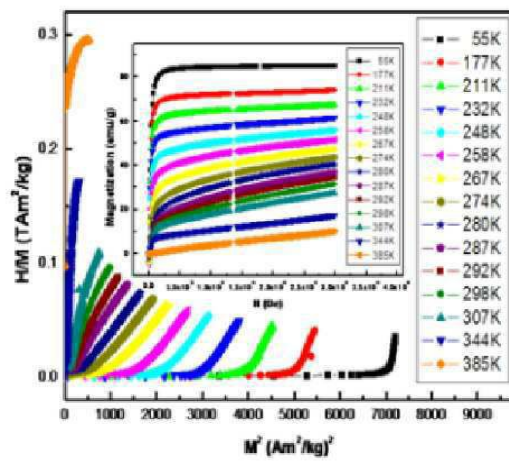
도면27



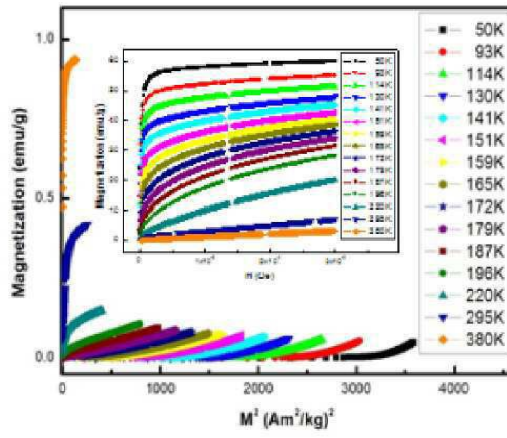
도면28



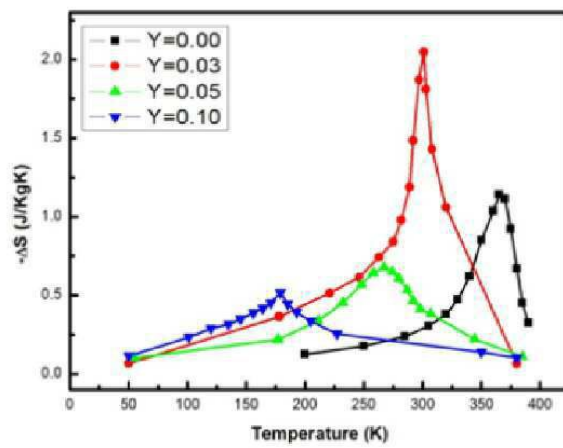
도면29



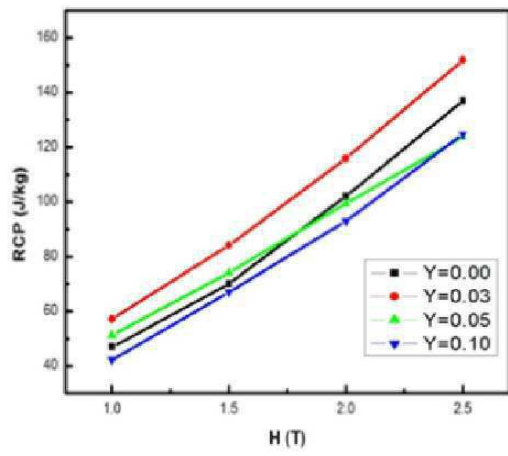
도면30



도면31



도면32



도면33

