(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0055384
(43) 공개일자 2015년05월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 21/06 (2006.01) *C01F 17/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0137671
(22) 출원일자 2013년11월13일
심사청구일자 2013년11월13일

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
김동수
경상남도 김해시 반룡로 11, 804동 403호 (대청동,갑오마을 8단지 푸르지오 아파트)
최철진
경남 창원시 의창구 창원천로94번길 19, 103동 1402호 (대원동, 더시티세븐자이)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인가산

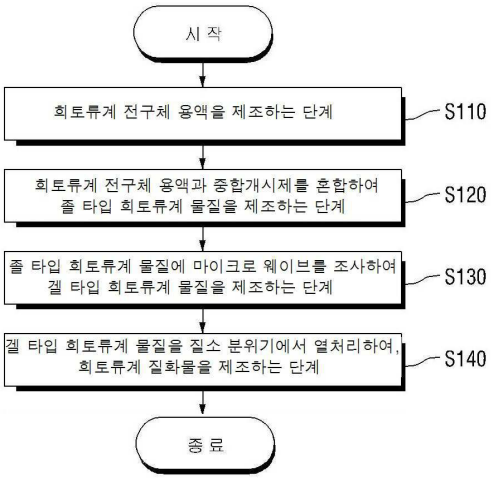
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **졸-겔 공정을 이용한 희토류계 질화물의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 희토류계 전구체 용액을 제조하는 단계; 상기 희토류계 전구체 용액과 중합개시제를 혼합하여 졸 타입 희토류계 물질을 제조하는 단계; 상기 졸 타입 희토류계 물질에 마이크로 웨이브를 조사하여 겔 타입 희토류계 물질을 제조하는 단계; 및 상기 겔 타입 희토류계 물질을 질소 분위기에서 열처리하여, 희토류계 질화물을 제조하는 단계를 포함하는 희토류계 질화물의 제조방법에 관한 것으로, 졸-겔 공정에 의해서 희토류계 질화물을 제조함에 있어서, 마이크로 웨이브의 조사를 통해, 졸 타입 희토류계 물질의 중합반응을 가속화하여, 양호하게 희토류계 질화물을 제조할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

정국채

경남 창원시 진해구 행암로 25, 115동 702호 (장천동, 대동다숲)

안종빈

경남 창원시 의창구 사림로158번길 2, (사림동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2013K000407
부처명 교육과학기술부
연구관리전문기관 산업기술연구회
연구사업명 주요사업
연구과제명 저온 자기냉각용 고효율 자기열량재료 연구(2/4)
기 여 율 1/2
주관기관 한국기계연구원 부설 재료연구소
연구기간 2013.01.01 ~ 2013.12.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 PNK3342
부처명 지식경제부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 원천기술개발사업
연구과제명 플라즈마 아크공정에 의한 상온 진공분말분사 공정용 메조분말 제조기술 개발(3/5)
기 여 율 1/2
주관기관 한국기계연구원 부설 재료연구소
연구기간 2013.07.01 ~ 2014.06.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

희토류계 전구체 용액을 제조하는 단계;

상기 희토류계 전구체 용액과 중합개시제를 혼합하여 졸 타입 희토류계 물질을 제조하는 단계;

상기 졸 타입 희토류계 물질에 마이크로 웨이브를 조사하여 겔 타입 희토류계 물질을 제조하는 단계; 및

상기 겔 타입 희토류계 물질을 질소 분위기에서 열처리하여, 희토류계 질화물을 제조하는 단계를 포함하는 희토류계 질화물의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 희토류계 전구체 용액은 희토류계 금속과 용매의 혼합용액이고,

상기 희토류계 금속은 금속염의 형태이며, 상기 용매는 알코올인 것을 특징으로 하는 희토류계 질화물의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 중합개시제는 우레아(NH_2CONH_2)인 것을 특징으로 하는 희토류계 질화물의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 마이크로 웨이브를 조사하는 것은,

50 내지 100℃의 공정온도에서, 1 내지 30분간, 300MHz 내지 300GHz의 주파수 영역을 갖는 전자파를 조사하는 것인 희토류계 질화물의 제조방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 마이크로 웨이브의 조사에 의해, 상기 희토류계 전구체 용액의 중합반응이 가속화되는 것을 특징으로 하는 희토류계 질화물의 제조방법.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

상기 마이크로 웨이브를 조사는 것은,

상기 마이크로 웨이브를 조사하는 동안, 대상물의 공정 온도를 확인하는 단계; 및 상기 대상물의 공정온도가 설정 온도 이상이 되는 경우, 상기 마이크로 웨이브의 조사를 중단하는 단계를 포함하는 희토류계 질화물의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 졸-겔 공정을 이용한 희토류계 질화물의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 수소에너지 손

실을 줄이기 위한 자기냉각효율이 큰 희토류계 질화물의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 에너지 자원의 수요가 급증함에 따라 부존자원의 고갈에 대한 위기감과 함께 과도한 CO_2 발생으로 인해 환경문제가 범지구적으로 대두되는 상황이다.

[0003] 이에 따라, CO_2를 발생시키지 않는 녹색 에너지 기술과 투입된 에너지의 효율을 증대시키는 것에 대한 연구가 경제적, 환경적 측면에서 중요한 이슈로 부각되고 있다.

[0004] 지구 대기오염의 주범인 화석연료의 대체 에너지로서 주목받고 있는 친 환경에너지원 중의 하나가 바로 수소에너지로서, 우리나라에서는 수소 경제를 실현하기 위해 2040년까지 최종 소비에너지 중 수소에너지의 비중을 15%까지 높이고자 하고 계획을 수립하였다.

[0005] 이러한 계획에 가장 큰 걸림돌로 작용하고 있는 요인들 중의 하나가 바로 수소의 저장과 운송으로, 수소는 가벼운 기체이므로 고압으로 압축하거나 액화시켜 저장, 운송 및 사용해야 하므로, 수소에너지 비용에서 수소의 저장과 수송비용에 상당부분을 차지하고 있는 실정이다.

[0006] 수소의 저장과 운송 방법으로는 수소에 압력을 가해 고압기체 형태로 저장, 운송하는 방법과 기체 수소를 액체로 액화시켜 초저온 액체상태로 취급하는 방법으로 크게 나눌 수 있는데, 액화방식의 경우 고압 수소가스에 비해 2.8배 정도 높은 에너지를 가지고 있으며 보다 효율적인 저장 및 운송이 가능해 국내실정에 잘 부합하는 방식으로 평가되고 있다.

[0007] 하지만, 수소기체의 액화 공정에 추가적인 에너지가 소요되고 무엇보다 극저온 액체상태로 저장하는 과정에서 에너지 손실이 크다는 것이 가장 큰 문제로 지적되고 있다.

[0008] 한편, 자성재료의 자기열량 (magnetocaloric) 효과를 이용하여 냉장효과를 발현하는 재료를 연구개발하여 수소에너지 손실을 줄이는 기술이 개발되고 있는 추세이다.

[0009] 자기냉각(magnetic cooling, magnetic refrigeration)이란 자기열량효과를 이용한 냉각기술로써, 단열상태에서 자기열량 재료에 자기장을 인가하여 자화될 때 발생하는 magnetic entropy (S_M)의 변화가 단열상태에서 재료의 온도변화 (ΔT_{ad})를 수반하는 현상을 반복함으로써 system의 온도를 조절하는 방식이다.

[0010] 즉, 자기열량재료의 열용량(또는 엔트로피)이 주로 격자와 자기모멘트에 의한 기여로 되어 있는데 후자를 외부에서 자기장을 인가하여 자기모멘트를 정렬시키면 자기모멘트에 의한 엔트로피는 감소하며, 단열과정 (또는 일정 엔트로피과정)이므로 자기열량재료의 온도가 상승하게 되고, 반대로 단열상태에서 자기장을 제거하여 자기모멘트를 불규칙하게 하면 재료의 온도가 감소하게 된다.

[0011] 자기냉각은 자기열량재료의 이러한 성질을 이용하는 것으로, 이 현상을 바탕으로, 액화수소 용기 내에서 발생하는 수소의 기화손실을 자기냉동기술을 이용하여 효과적으로 줄이는 기술에 해당한다.

[0012] 즉, 액화수소를 효율적으로 사용하기 위한 방안으로 자기냉각 기술을 액화수소 재액화기에 응용한다면, 기존 가스압축 방식 대비 소음과 진동을 줄일 수 있으며, 고체형태의 자기냉매를 사용하므로 저온작동시 안정성 및 신뢰성이 확보되고, 장치의 부피와 무게의 감소로 경량화가 가능하며, 영구자석으로 작동가능한 자기열량 소재를 사용할 경우 저전력으로 운용이 가능하며 제작단가를 낮출 수 있는 등의 장점이 기대된다.

[0013] 이때, 수소 재액화 자기냉각기 개발의 필수요소는 자기냉각효율이 큰 자기열량재료의 개발이며, 수소 재액화 자기냉각에 필요한 자기열량재료의 요구조건은 우선 작동온도(큐리온도)가 20 K 부근이어야 하며, 냉각효율이 우수해야 한다.

[0014] 하지만, 현재까지 자기냉각효율이 큰 자기열량재료 및 이를 제조하기 위한 방법에 대해서는 연구개발이 미비한 상태이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0015] (특허문헌 0001) 한국공개특허 10-2010-0098430

발명의 내용

해결하려는 과제

[0016] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 수소에너지 손실을 줄이기 위한 자기냉각효율이 큰 자기열량재료를 용이하게 제조하기 위한 방법을 제공하는 것이다.

[0017] 본 발명의 목적들은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 목적들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0018] 상기 지적된 문제점을 해결하기 위해서 본 발명은 희토류계 전구체 용액을 제조하는 단계; 상기 희토류계 전구체 용액과 중합개시제를 혼합하여 졸 타입 희토류계 물질을 제조하는 단계; 상기 졸 타입 희토류계 물질에 마이크로 웨이브를 조사하여 겔 타입 희토류계 물질을 제조하는 단계; 및 상기 겔 타입 희토류계 물질을 질소 분위기에서 열처리하여, 희토류계 질화물을 제조하는 단계를 포함하는 희토류계 질화물의 제조방법을 제공한다.

[0019] 또한, 본 발명은 상기 희토류계 전구체 용액은 희토류계 금속과 용매의 혼합용액이고, 상기 희토류계 금속은 금속염의 형태이며, 상기 용매는 알코올인 것을 특징으로 하는 희토류계 질화물의 제조방법을 제공한다.

[0020] 또한, 본 발명은 상기 중합개시제는 우레아(NH_2CONH_2)인 것을 특징으로 하는 희토류계 질화물의 제조방법을 제공한다.

[0021] 또한, 본 발명은 상기 마이크로 웨이브를 조사는 것은, 50 내지 100℃의 공정온도에서, 1 내지 10분간, 300MHz 내지 300GHz의 주파수 영역을 갖는 전자파를 조사하는 것인 희토류계 질화물의 제조방법을 제공한다.

[0022] 또한, 본 발명은 상기 마이크로 웨이브의 조사에 의해, 상기 희토류계 전구체 용액의 중합반응이 가속화되는 것을 특징으로 하는 희토류계 질화물의 제조방법을 제공한다.

[0023] 또한, 본 발명은 상기 마이크로 웨이브를 조사는 것은, 상기 마이크로 웨이브를 조사하는 동안, 대상물의 공정온도를 확인하는 단계; 및 상기 대상물의 공정온도가 설정 온도 이상이 되는 경우, 상기 마이크로 웨이브의 조사를 중단하는 단계를 포함하는 희토류계 질화물의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0024] 상기한 바와 같은 본 발명에 따르면, 졸-겔 공정에 의해서 희토류계 질화물을 제조함에 있어서, 마이크로 웨이브의 조사를 통해, 졸 타입 희토류계 물질의 중합반응을 가속화하여, 양호하게 희토류계 질화물을 제조할 수 있다.

[0025] 또한, 아크 플라즈마 방전법에서의 반응가스의 압력비를 조절함으로써, 전형적인 HoN 결정구조와 동일한 나노사이즈의 HoN을 제조할 수 있다.

[0026] 이러한 마이크로 웨이브 조사 공정을 포함하는 졸-겔법은 비교적 간단할 공정일 뿐만 아니라, 매우 짧은 시간동안에 다량의 희토류계 질화물을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 본 발명에 따른 희토류계 질화물의 제조방법을 도시한 개략적인 흐름도이다.

도 2a는 본 발명에 따른 마이크로 웨이브 조사장치의 일예를 설명하기 위한 개략적인 구성도이다.

도 2b는 본 발명에 따른 마이크로 웨이브 조사시의 극성분자의 특성 변화를 도시한 모식도이다.

도 3은 희토류계 질화물의 자기열량 특성을 비교한 그래프이다.

도 4는 마이크로 웨이브 조사 공정의 유무에 따른 희토류계 질화물의 결정구조를 도시한 XRD 패턴 그래프이다.

도 5는 열처리 온도에 따른 희토류계 질화물의 결정구조를 도시한 XRD 패턴 그래프이다.

도 6a 내지 도 6d는 본 발명에 따라 제조된 희토류계 질화물을 도시한 SEM 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0029] 아래 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시를 위한 구체적인 내용을 상세히 설명한다. 도면에 관계없이 동일한 부재번호는 동일한 구성요소를 지칭하며, "및/또는"은 언급된 아이템들의 각각 및 하나 이상의 모든 조합을 포함한다.

[0030] 비록 제1, 제2 등이 다양한 구성요소들을 서술하기 위해서 사용되나, 이들 구성요소들은 이들 용어에 의해 제한되지 않음은 물론이다. 이들 용어들은 단지 하나의 구성요소를 다른 구성요소와 구별하기 위하여 사용하는 것이다. 따라서, 이하에서 언급되는 제1 구성요소는 본 발명의 기술적 사상 내에서 제2 구성요소일 수도 있음은 물론이다.

[0031] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소 외에 하나 이상의 다른 구성요소의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.

[0032] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.

[0033] 공간적으로 상대적인 용어인 "아래(below)", "아래(beneath)", "하부(lower)", "위(above)", "상부(upper)" 등은 도면에 도시되어 있는 바와 같이 하나의 구성 요소와 다른 구성 요소들과의 상관관계를 용이하게 기술하기 위해 사용될 수 있다. 공간적으로 상대적인 용어는 도면에 도시되어 있는 방향에 더하여 사용시 또는 동작시 구성요소들의 서로 다른 방향을 포함하는 용어로 이해되어야 한다. 예를 들면, 도면에 도시되어 있는 구성요소를 뒤집을 경우, 다른 구성요소의 "아래(below)" 또는 "아래(beneath)"로 기술된 구성요소는 다른 구성요소의 "위(above)"에 놓여질 수 있다. 따라서, 예시적인 용어인 "아래"는 아래와 위의 방향을 모두 포함할 수 있다. 구성요소는 다른 방향으로도 배향될 수 있고, 이에 따라 공간적으로 상대적인 용어들은 배향에 따라 해석될 수 있다.

[0034] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.

[0035] 상술한 바와 같이, 자기냉각(magnetic cooling, magnetic refrigeration)이란 자기열량효과를 이용한 냉각기술로써, 단열상태에서 자기열량 재료에 자기장을 인가하여 자화될 때 발생하는 magnetic entropy (S_M)의 변화가 단열상태에서 재료의 온도변화 (ΔT_{ad})를 수반하는 현상을 반복함으로써 system의 온도를 조절하는 방식이다.

[0036] 이 현상을 바탕으로, 액화수소 용기 내에서 발생하는 수소의 기화손실을 자기냉동기술을 이용하여 효과적으로 줄일 수 있으며, 즉, 기화된 수소를 자기냉동으로 재액화하여 수소 증발에 의한 에너지 손실을 최소화할 수 있다.

[0037] 상술한 바와 같이, 수소 재액화 자기냉각기의 개발의 필수요소는 자기냉각효율이 큰 자기열량재료의 개발로써, 수소 재액화 자기냉각에 필요한 자기열량재료의 요구조건은 우선 작동온도(큐리온도)가 20 K 부근이어야 하며, 냉각효율이 우수해야 한다.

[0038] 냉각효율을 향상시키려면 큰 자기열량 효과, 즉 큰 ΔT_{ad}를 갖는 자성재료를 개발해야 하며, 큰 ΔT_{ad}는 자화시 entropy의 변화가 크거나 magnetization이 큰 재료에서 얻을 수 있다.

[0039] 이러한 재료로써, 본 발명에서는 고효율의 자기냉각성능을 갖는 희토류계 질화물 나노분말을 사용하고자 하며, 이하에서는 본 발명에 따른 희토류계 질화물의 제조방법에 대해 설명하기로 한다.

[0040] 도 1은 본 발명에 따른 희토류계 질화물의 제조방법을 도시한 개략적인 흐름도이다.

[0041] 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 희토류계 질화물의 제조방법은 희토류계 전구체 용액을 제조하는 단계를 포함한다(S110).

[0042] 상기 희토류계 전구체 용액은 희토류계 금속과 용매의 혼합용액을 의미한다.

[0043] 상기 희토류계 금속은 Nd(네오디뮴(Neodymium)), Gd(가돌리늄(Gadolinium)), Dy(디스푸로시움(Dysprosium)), Ho(홀뮴(Holmium)), Tb(테르븀(Terbium)) 및 Er(에르븀(Erbium))으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 이상의 물질을 포함할 수 있으며, 바람직하게 본 발명에서 상기 희토류계 금속은 Ho(홀뮴(Holmium)인 것이 바람직하며, 이에 대해서는 후술하기로 한다.

[0044] 또한, 상기 용매는 알코올일 수 있고, 보다 구체적으로, 프로판올, 에탄올, 메탄올, 2-메톡시에탄올 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 어느 하나 일 수 있으며, 다만, 본 발명에서 상기 제1용매의 종류를 제한하는 것은 아니다.

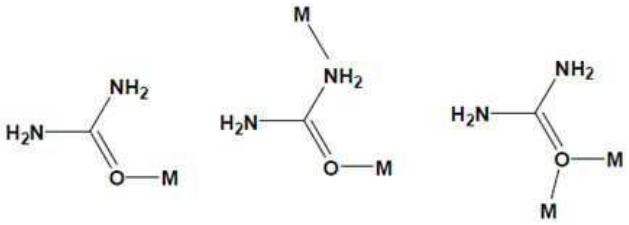
[0045] 한편, 희토류계 금속과 용매를 혼합하여 희토류계 전구체 용액을 제조함에 있어서, 상기 희토류계 금속은 희토류계 금속염의 형태로 혼합될 수 있으며, 예를 들어, 상기 희토류계 금속이 Ho(홀뮴(Holmium)인 경우, 금속염인 $HoCl_3$의 형태로 혼합될 수 있다.

[0046] 다음으로, 상기 희토류계 전구체 용액과 중합개시제를 혼합하여 졸 타입 희토류계 물질을 제조하는 단계를 포함한다(S120).

[0047] 상기 중합개시제는 상기 희토류계 전구체 용액의 중합반응을 위한 것으로, 졸-겔 반응 공정에서 사용되는 일반적인 중합개시제를 사용할 수 있고, 예를 들어, 폴리올레핀, PVC, 폴리비닐 알콜, 폴리비닐 에스테르, 폴리스티렌, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 알키드 수지, 우레아 또는 멜라민 등을 사용할 수 있으며, 본 발명에서 상기 중합개시제는 우레아인 것이 바람직하다.

[0048] 하기 구조식 1은 우레아(NH_2CONH_2)와 금속원소(Metal, M) 간의 배위 결합시 가능한 구조를 도시한 것이다.

[0049] [구조식 1]



[0050]

[0051] 다음으로, 상기 졸 타입 희토류계 물질에 마이크로 웨이브를 조사하여 겔 타입 희토류계 물질을 제조하는 단계를 포함한다(S130).

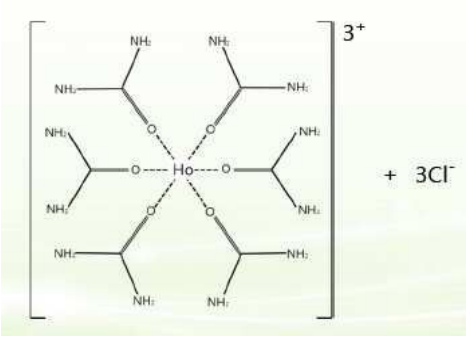
[0052] 상기 마이크로 웨이브는 300MHz 내지 300GHz의 주파수 영역을 갖는 전자파를 의미한다.

[0053] 상기 졸 타입 희토류계 물질에 마이크로 웨이브를 조사하는 것은 상기 희토류계 전구체 용액의 탈용매화 및 중합반응을 가속화하기 위한 것으로, 본 발명에서는 공정온도를 약 50 내지 100℃를 유지하면서, 약 1 내지 30분간 마이크로 웨이브를 조사할 수 있다.

[0054] 다만, 상기 마이크로 웨이브의 조사시간은 마이크로 웨이브를 발생시키기 위해 인가되는 전압에 의해 달라질 수 있는 것으로, 예를 들어, 본 발명에서는 300W의 전력을 인가하여, 2.45GHz의 주파수를 갖는 마이크로 웨이브를, 60℃의 공정온도 조건에서 5분 동안 조사하여, 겔 타입 희토류계 질화물을 제조할 수 있다.

[0055] 하기 구조식 2는 마이크로 웨이브 조사 후의 겔 타입 희토류계 물질의 구조를 도시한 것이다.

[0056] [구조식 2]

[0057] 

[0058] 상기 구조식 2를 참조하면, 금속염인 $HoCl_3$과 중합개시제인 우레아(NH_2CONH_2)가 반응하여, 폴리머화된 희토류계 물질을 확인할 수 있다.

[0059] 도 2a는 본 발명에 따른 마이크로 웨이브 조사장치의 일예를 설명하기 위한 개략적인 구성도이다.

[0060] 도 2a를 참조하면, 본 발명에 따른 마이크로 웨이브 조사장치(100)는 공정챔버(110)를 포함하며, 상기 공정챔버의 내부에는 마이크로 웨이브를 조사하기 위한 대상물(10)이 위치할 수 있다. 상기 대상물은 상술한 바와 같은 졸 타입 희토류계 물질일 수 있다.

[0061] 상기 대상물은 용기(도면부호 미도시)에 포함될 수 있으며, 다만, 본 발명에서 상기 용기의 형상 및 구성에 대해서 제한하는 것은 아니다.

[0062] 또한, 본 발명에 따른 마이크로 웨이브 조사장치(100)는 상기 대상물을 교반하기 위한 교반장치(120)를 포함할 수 있으며, 상기 교반장치(120)는 상기 용기의 내부에 위치하는 교반날개(122), 상기 교반날개를 지지하기 위한 지지봉(121) 및 상기 지지봉을 회전시키기 위한 구동부(123)를 포함할 수 있다.

[0063] 이때, 상기 지지봉(121)은 원통타입으로 구성될 수 있으며, 즉, 지지봉 상부(122a) 및 지지봉 하부(122b)가 관통되어, 상기 지지봉(121)의 내부로 Ar 등과 같은 공정가스를 주입시킬 수 있다.

[0064] 한편, 본 발명에 따른 마이크로 웨이브 조사장치(100)는 상기 대상물(10)의 공정 온도를 확인하기 위한 온도 센서부(131) 및 상기 온도 센서(131)에 따른 공정 온도를 제어부(140)에 전달하기 위한 온도 센서 제어부(132)를 포함할 수 있다.

[0065] 예를 들어, 상기 온도 센서부(131)에 의해 확인된 대상물(10)의 공정온도는 상기 온도 센서 제어부(132)를 통해 제어부(140)에 전달되고, 상기 제어부(140)는 마이크로 웨이브의 조사여부를 결정할 수 있다.

[0066] 본 발명에서 상기 대상물(10)의 경우, 알코올 등과 같은 용매를 포함하게 되는데, 상기 대상물에 마이크로 웨이브가 조사되는 경우, 상기 용매는 급격한 온도상승이 나타나게 된다.

[0067] 이러한 급격한 온도상승은 대상물의 특성을 저하시키게 되며, 따라서, 본 발명에서는 상기 대상물의 급격한 온도상승을 방지하기 위해, 마이크로 웨이브를 조사하는 동안, 상기 대상물의 공정 온도를 확인하고, 대상물의 공정온도가 설정 온도 이상이 되는 경우, 상기 마이크로 웨이브의 조사를 중단시킴으로써, 더이상의 온도 상승을 방지할 수 있다.

[0068] 예를 들어, 공정의 온도를 90℃로 설정하고, 상기 마이크로 웨이브의 조사에 따라, 상기 대상물의 온도가 90℃를 초과하는 경우, 마이크로 웨이브의 조사는 중단시키고, 다시 대상물의 온도가 90℃ 미만이 되는 경우, 마이크로 웨이브를 조사하는 방법에 의해 공정을 진행할 수 있다.

[0069] 도 2b는 본 발명에 따른 마이크로 웨이브 조사시의 극성분자의 특성 변화를 도시한 모식도이다.

[0070] 도 2b를 참조하면, 마이크로 웨이브의 주파수 변화에 따라, 극성 분자의 위치가 지속적으로 변화함을 알 수 있고, 이를 통해, 우레아와 같은 중합개시제의 극성분자의 위치가 지속적으로 변화하여, 마이크로 웨이브를 조사하는 경우, 중합반응이 가속화될 수 있다.

[0071] 다음으로, 상기 겔 타입 희토류계 물질을 질소 분위기에서 열처리하여, 희토류계 질화물을 제조하는 단계를 포함한다(S140).

[0072] 상기 겔 타입의 희토류계 물질을 질소 분위기에서 열처리함으로써, 희토류계 질화물의 핵이 생성 및 성장함으로써, 희토류계 질화물을 제조할 수 있다.

[0073] 상기 희토류계 질화물은 NdN, GdN, DyN, HoN, TbN 또는 ErN일 수 있으며, 보다 바람직하게는 HoN일 수 있다.

[0074] 도 3은 희토류계 질화물의 자기열량 특성을 비교한 그래프이다.

[0075] 도 3에 도시된 바와 같이, HoN의 경우, 20K 부근에서 최대 자기열량 효과를 발현하는 것을 알 수 있다.

[0076] 상술한 바와 같이, 수소 재액화 자기냉각기 개발의 필수요소는 자기냉각효율이 큰 자기열량재료의 개발로써, 수소 재액화 자기냉각에 필요한 자기열량재료의 요구조건은 우선 작동온도(큐리온도)가 20 K 부근이어야 하며, 냉각효율이 우수해야 한다.

[0077] 즉, HoN의 경우 20K 부근에서 최대 자기열량 효과를 발현하므로, 본 발명에서 상기 희토류계 질화물은 HoN인 것이 바람직하다.

[0078] 도 4는 마이크로 웨이브 조사 공정의 유무에 따른 희토류계 질화물의 결정구조를 도시한 XRD 패턴 그래프이다.

[0079] 도 4를 참조하면, 졸-겔 공정에 의해 희토류계 질화물을 제조함에 있어서, 본 발명과 같이, 마이크로 웨이브를 조사하는 공정을 거친 경우(with MW treatment)에는 HoN의 결정구조가 나타나나, 마이크로 웨이브를 조사하는 공정을 거치지 않는 경우(without MW treatment)에는 HoN의 결정구조가 전혀 나타나지 않음을 알 수 있다.

[0080] 상기 도 4와 같은 결과를 바탕으로 판단시, 졸-겔 공정에 의해서 희토류계 질화물을 제조함에 있어서, 마이크로 웨이브의 조사를 통해, 졸 타입 희토류계 물질의 중합반응을 가속화하는 동시에 탈용매화를 유도하여 후열처리에서 양호하게 희토류계 질화물을 제조할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0081] 한편, 본 발명에서 상기 열처리는 800 내지 1500 ℃인 것이 바람직하며, 열처리 시간은 1시간 내지 10시간인 것이 바람직하다.

[0082] 도 5는 열처리 온도에 따른 희토류계 질화물의 결정구조를 도시한 XRD 패턴 그래프이다.

[0083] 도 5를 참조하면, 열처리의 온도가 700 ℃인 경우에는 희토류계 질화물의 생성이 나타나지 않았으며, 열처리의 온도가 800 ℃인 경우에 불순물이 다량 함유되어 있기는 하나 희토류계 질화물의 결정구조가 나타나기 시작했다.

[0084] 따라서, 본 발명에서 상기 열처리의 온도는 800 ℃ 이상인 것이 바람직하며, 열처리의 온도가 올라갈수록 불순물이 줄어들면서 희토류계 질화물의 결정 구조 피크가 크게 나타나고, 1500 ℃에서 전형적인 희토류계 질화물의 패턴을 나타내었다.

[0085] 도 6a 내지 도 6d는 본 발명에 따라 제조된 희토류계 질화물을 도시한 SEM 사진이다.

[0086] 도 6a 내지 도 6d는 각각 800, 1000, 1300, 1500 ℃의 온도에서 2 시간 동안 열처리를 한 경우로써, 양호하게 희토류계 질화물 분말상으로 형성됨을 확인할 수 있다.

[0087] 이상과 같은 본 발명에 따르면, 졸-겔 공정에 의해서 희토류계 질화물을 제조함에 있어서, 마이크로 웨이브의 조사를 통해, 졸 타입 희토류계 물질의 중합반응을 가속화하여, 양호하게 희토류계 질화물을 제조할 수 있다.

[0088] 이러한 마이크로 웨이브 조사 공정을 포함하는 졸-겔법은 비교적 간단할 공정일 뿐만 아니라, 상술한 바와 같은, 마이크로 웨이브의 조사 시간에서 알 수 있는 바와 같이, 매우 짧은 시간동안에 다량의 희토류계 질화물을 제조할 수 있다.

[0089] 이상과 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

부호의 설명

[0090] 100 : 마이크로 웨이브 조사장치

110 : 공정챔버 120 : 교반장치

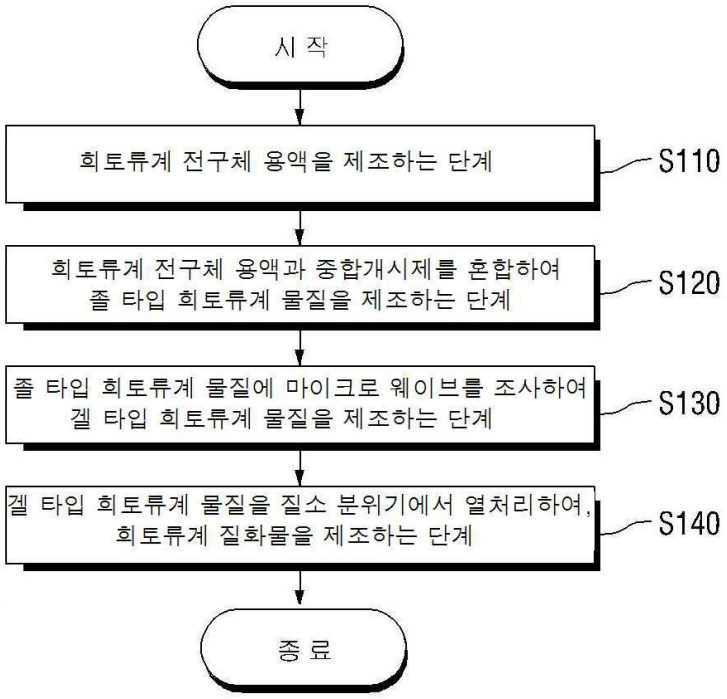
121 : 지지봉 122 : 교반날개

123 : 구동부 131 : 온도 센서부

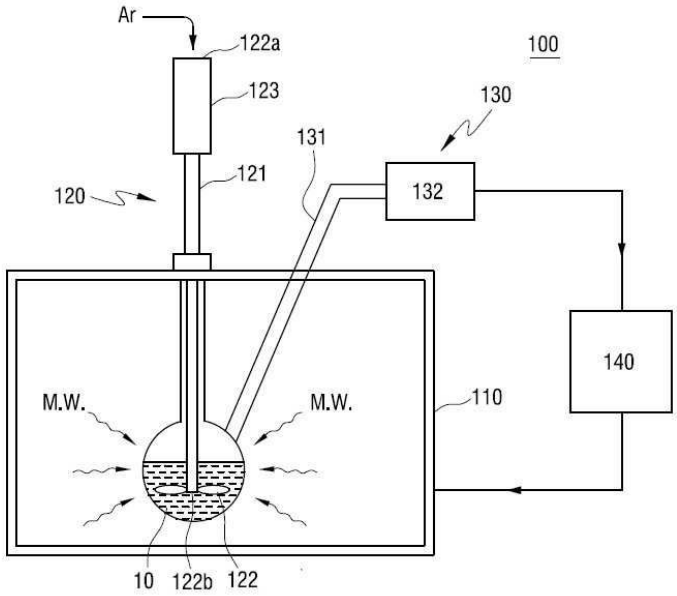
132 : 온도 센서 제어부 140 : 제어부

도면

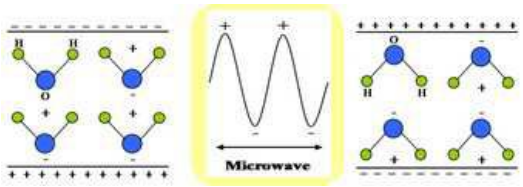
도면1



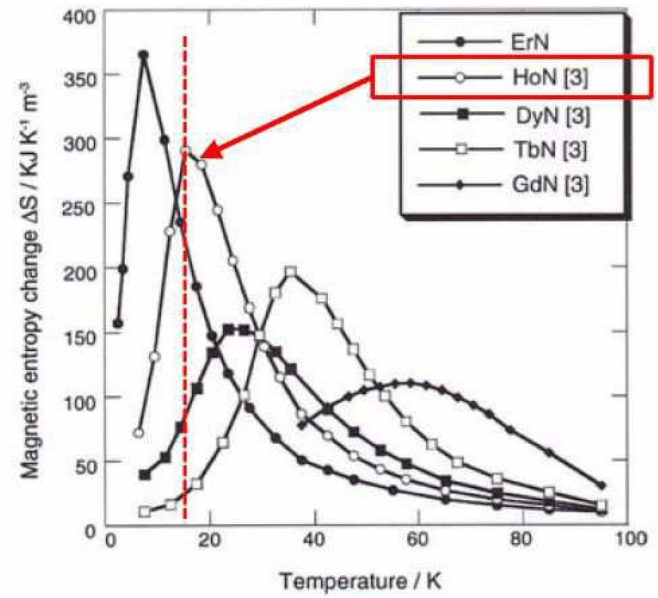
도면2a



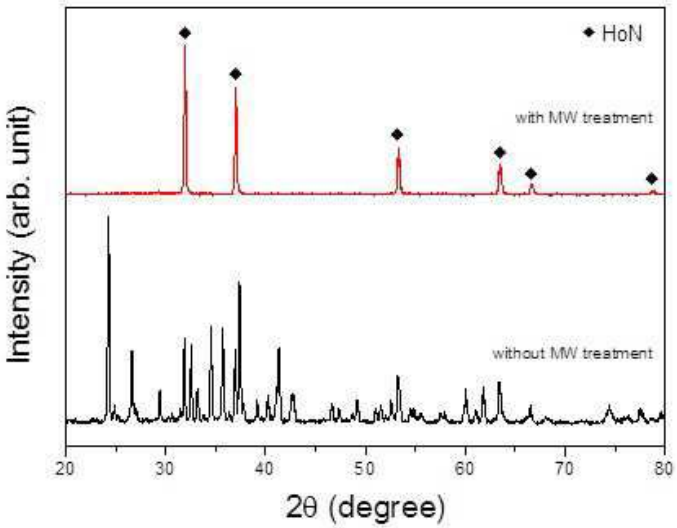
도면2b



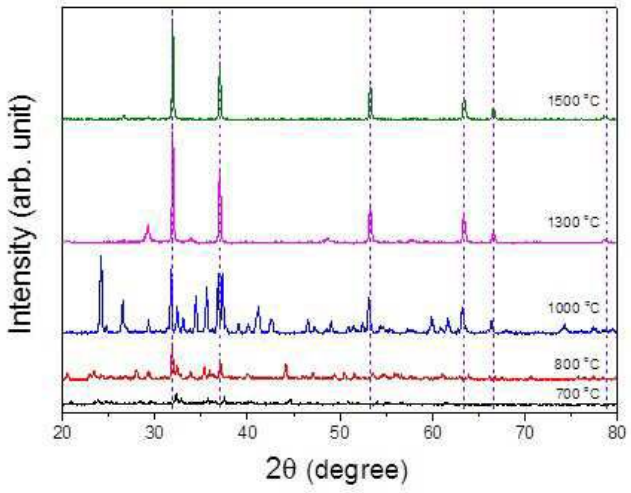
도면3



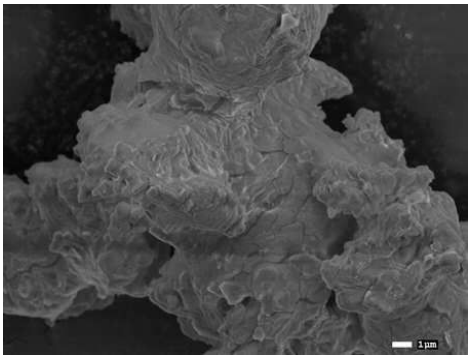
도면4


HoN
with MW treatment
without MW treatment
Intensity (arb. unit)
20
30
40
50
60
70
80
2θ (degree)

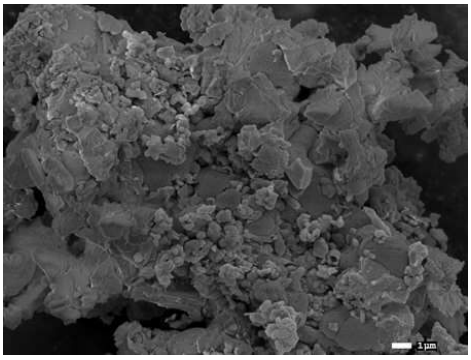
도면5


1500 °C
1300 °C
1000 °C
800 °C
700 °C
Intensity (arb. unit)
20
30
40
50
60
70
80
2θ (degree)

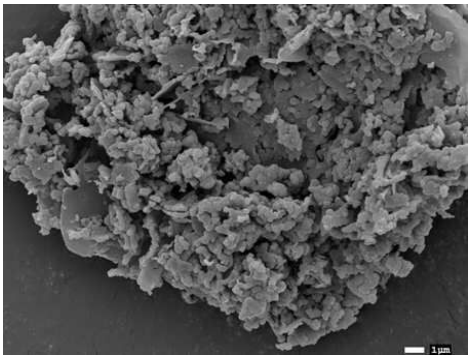
도면6a



도면6b



도면6c



도면6d

