



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0023423
(43) 공개일자 2023년02월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 5/14 (2006.01) *C01G 45/12* (2006.01)
F25B 21/00 (2022.01) *H01F 1/01* (2006.01)

(52) CPC특허분류

C09K 5/14 (2013.01)
C01G 45/1278 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0105551

(22) 출원일자 2021년08월10일

심사청구일자 2021년08월10일

(71) 출원인

창원대학교 산학협력단

경상남도 창원시 의창구 창원대학로 20(퇴촌동)

(72) 발명자

구본흔

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

쿠마르, 아크샤이

경상남도 창원시 의창구 용지로275번길 4(사림동)

(74) 대리인

김정수

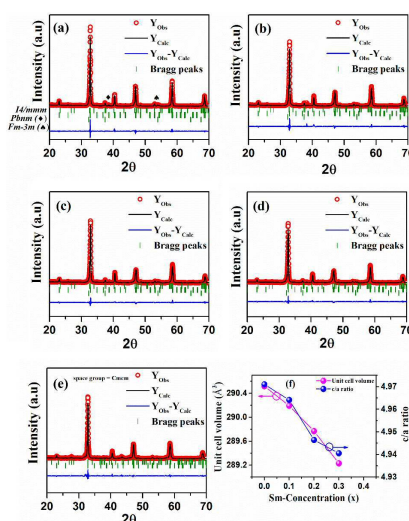
전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 발명의 명칭 우수한 자기냉각 성능을 가지는 LaSmCaMnO 루들스텐-포퍼 화합물

(57) 요약

본 발명은 $\text{La}_{1.4-x}\text{Sm}_x\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($0.0 \leq x \leq 0.4$)로 표시되는 자기 냉각재용 루들스텐-포퍼 화합물에 대한 것으로서, 본 발명에 따른 루들스텐-포퍼 화합물은, 사마륨(Sm) 도핑에 의해 스핀 좌절(spin-frustration) 자기 상태의 적극적인 기여로 메타 자기 전이(metamagnetic transition)를 나타내며, 이러한 스핀 상태의 세분화로 인해 현저히 향상된 자기 냉각 효과를 나타낸다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

F25B 21/00 (2022.01)

H01F 1/01 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345332328
과제번호	2018R1D1A1B07046937
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기본연구(1년~5년)
연구과제명	상온 자기냉각을 위한 루돌스텐-포퍼 페로브스카이트의 자기열량특성에 미치는 원소
치환 효과	
기 여 율	1/1
과제수행기관명	창원대학교 산학협력단
연구기간	2018.06.01 ~ 2021.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

$\text{La}_{1.4-x}\text{Sm}_x\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($0.0 \leq x \leq 0.4$)로 표시되는 자기 냉각재용 루들스텐-포퍼 화합물.

청구항 2

제1항에 있어서,

사마륨(Sm) 도핑에 의해 MnO_6 팔면체 구조 단위에 왜곡이 발생하고, 자구(magnetic domain)에서 스핀 좌절(spín-frustration)이 유도되는 것을 특징으로 하는 자기 냉각재용 루들스텐-포퍼 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서,

$\text{La}_{1.4-x}\text{Sm}_x\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0.1$)로 표시되며,

2.5 T의 자기장 인가시 최대 등온 엔트로피 변화($\Delta S_m^{\max}$)가 4.61 J/kgK이고,

5K 저온 교환기 체제(5K cold-hot exchanger regime) 내의 온도 평균 엔트로피 변화(temperature average entropy change, TEC)가 8.5 J/kgK인 것을 특징으로 하는 자기 냉각재용 루들스텐-포퍼 화합물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 루들스텐-포퍼 화합물을 자기 냉각재로 포함하는 자기 냉각 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 향상된 자기 냉각(magnetic refrigeration) 성능을 나타내는 신규 자기냉각 소재에 대한 것이다.

배경 기술

[0002] 냉장고나 에어컨 등의 냉각장치는 기체가 압축되면 온도가 올라가고, 기체가 팽창되면 온도가 내려가는 원리를 이용한 가스 압축식 냉각방식을 주로 이용하고 있는데, 이러한 가스 압축식 냉각방식은 프레온 가스 등 온실 효과를 야기하는 가스 냉매를 사용하고 있어 환경에 유해할 뿐만 아니라, 냉각 효율 측면에서도 기술적 한계에 도달한 상태이다.

[0003] 이에, 친환경적이면서도 고효율의 냉각 방식을 구현하기 위한 방안에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

[0004] 대표적으로, 자기장에 따라 스핀 정렬이 바뀌면서 가열되거나 냉각되는 자기열량효과(magnetocaloric effect, MCE)를 나타내는 자성 물질을 활용하여 구현하고자 하는 자기냉각은 친환경적인 특성에 더해 기존의 프레온 가스를 이용한 가스 압축식 냉각 방식의 성능을 뛰어넘을 수 있을 것이라는 기대와 함께 관련 연구가 활발히 진행되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 한국 등록특허 제10-1789981호 (등록일: 2017.10.19)

(특허문헌 0002) 한국 공개특허 제10-2020-0049015호 (공개일: 2020.05.08.)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는, 우수한 자기냉각 성능을 가지는 신규의 자기냉각 소재를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 기술적 과제를 달성하기 위해, 본 발명은 $\text{La}_{1.4-x}\text{Sm}_x\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($0.0 \leq x \leq 0.4$)로 표시되는 자기 냉각재용 루들스텐-포퍼 화합물을 제안한다.

[0008] 또한, 사마륨(Sm) 도핑에 의해 MnO_6 팔면체 구조 단위에 왜곡이 발생하고, 자구(magnetic domain)에서 스핀 좌절(spin-frustration)이 유도되는 것을 특징으로 하는 자기 냉각재용 루들스텐-포퍼 화합물을 제안한다.

[0009]

[0010] 또한, $\text{La}_{1.4-x}\text{Sm}_x\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0.1$)로 표시되며, 2.5 T의 자기장 인가시 최대 등온 엔트로피 변화($\Delta S_M^{\max}$)가 4.61 J/kgK이고, 5K 저온 교환기 체제(5K cold-hot exchanger regime) 내의 온도 평균 엔트로피 변화(temperature average entropy change, TEC)가 8.5 J/kgK인 것을 특징으로 하는 자기 냉각재용 루들스텐-포퍼 화합물을 제안한다.

[0011] 그리고, 본 발명은 발명의 다른 측면에서 상기 루들스텐-포퍼 화합물을 자기 냉각재로 포함하는 자기 냉각 장치를 제안한다.

[0012] 본 발명을 통해 적용 가능한 기술로는 냉장고, 에어컨, 자기부상열차 뿐만 아니라 극저온의 액화 가스를 저장하는 탱크에도 적용이 가능하다. 영하 200℃ 미만의 극 저온 액화가스[헬륨(4.2 K), 수소(20 K), 네온(27 K) 등]을 저장하는 탱크는 온도를 유지시키기 위해 이중 구조로 구성되어 내부 챔버에는 극저온의 액화 가스가 담겨 있으며 그 외부를 액체 질소와 같은 초저온의 액화 가스로 채워 극저온을 유지시키고 있다. 이 외부의 액체 질소 대신 본 발명의 고체 자기 냉각 재료를 이용하면 챔버 구조의 단순화 및 지속적인 액체 질소 주입이 필요 없으므로 자기장을 통해 반 영구적으로 극저온을 유지할 수 있다.

발명의 효과

[0013] 본 발명에 따른 $\text{La}_{1.4-x}\text{Sm}_x\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($0.0 \leq x \leq 0.4$)으로 표시되는 루들스텐-포퍼 화합물은, 사마륨(Sm) 도핑에 의해 스핀 좌절(spin-frustration) 자기 상태의 적극적인 기여로 메타 자기 전이(metamagnetic transition)를 나타내며, 이러한 스핀 상태의 세분화로 인해 현저히 향상된 자기 냉각 효과를 나타낸다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1(a)부터 도 1(e)까지는 이 명세서의 예시로서 합성한 $\text{La}_{1.4-x}\text{Sm}_x\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ (LaSmCaMnO)에 대한 XRD 분석 결과이고, [(a) $x = 0.0$ (b) $x = 0.1$, (c) $x = 0.2$, (d) $x = 0.3$, 및 (e) $x = 0.4$], 도 1(f)는 Sm 함량에 따른 단위 격자 부피 및 c/a 비율의 변화를 나타낸 그래프이다.

도 2는 $x = 0.0$ 및 $x = 0.3$ 샘플에 대해 계산된 XRD 프로파일에서 얻은 단위 셀 구조를 나타낸 모식도이다(확대된 이미지는 $x = 0.3$ 샘플의 팔면체 단위의 왜곡을 보여줌).

도 3은 2D 평면을 따라 모든 샘플에 대해 계산된 XRD 패턴의 푸리에 전자 밀도 분석 결과이며, 상단 패널은 Sm 도핑 농도에 따라 변하는 FED 그래프의 3D 이미지이다.

도 4는 0.1T 자기장 하에서 $0.0 \leq x \leq 0.3$ 샘플의 온도에 대한 필드 냉각(FC) 및 제로 필드 냉각(ZFC) 자화 곡선의 열자기 비가역성을 보여주는 그래프이다.

도 5는 자기 모멘트 정렬에 대한 자화 및 외부 자기장의 영향에서 스핀 좌절 영역의 참여를 나타낸 모식도이다.

도 6은 인가 자기장 변화에 따라 각 샘플에 대해 다양한 자기열량 성능 지수(magnetocaloric figures of merit)를 측정된 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다.
- [0016] 본 발명의 개념에 따른 예시는 다양한 변화를 주어 여러 가지 형태를 가질 수 있으므로 특정 예시들을 도면에 기재하고 본 명세서 또는 출원에 상세하게 설명하고자 한다. 이는 본 발명의 개념에 따른 예시를 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변화, 균등물부터 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0017] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 예시를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 확립된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0018] 이하, 예시를 들어 본 발명에 대해 보다 상세하게 설명하기로 한다.
- [0019] 본 명세서에 따른 예시들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 명세서의 범위가 아래에 기재된 예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 명세서의 예시들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 보다 상세하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.
- [0020] <실시예>
- [0021] 순도 99.9% 이상의 Sm_2O_3 , Mn_2O_3 , La_2O_3 및 CaO 을 출발 물질로 이용해 다결정성 $\text{La}_{1.4-x}\text{Sm}_x\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($0.0 \leq x \leq 0.4$) 시편을 고상 소결을 통해 합성하였다.
- [0022] 먼저, 1 : 3의 볼(직경 10 mm) 대 분말 비율 및 210rpm의 밀링 속도로 에탄올 매질 중에서 48시간 동안 볼 밀링을 실시해, 각 시편의 화학양론비를 만족하도록 칭량된 원료 분말을 포함하는 균일한 페이스트 형태의 혼합물을 제조하였다. 이어서, 상기 페이스트를 에탄올로 세척하고 오븐에서 건조시켜 얻어진 분말을 분쇄한 후 펠릿(pellet) 형태로 성형한 후에, 각 가열 공정 사이에 펠릿화(pelletizing) 및 분쇄 공정을 포함하는 가열 공정을 1073K, 1273K 및 1573K에서 각각 10시간 ~ 24시간 동안 실시해 $\text{La}_{1.4-x}\text{Sm}_x\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($0.0 \leq x \leq 0.4$) 루들스텐-포퍼 망가나이트 시편을 제조하였다.
- [0023] $\text{La}_{1.4-x}\text{Sm}_x\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($0.0 \leq x \leq 0.4$) 화합물 시편의 XRD 패턴은 도 1에 도시 했다. 시편들은 정방정 대칭성을 갖는 Ruddlesden-Popper (R-P) 상의 이중층 ($n=2$) 구조를 나타낸다.
- [0024] R-P 상과 함께 단순 페로브스카이트 상이 모든 샘플에서 나타난다. 일반적으로 LCMO 화합물에서 이중층 및 단순 페로브스카이트 구조의 반사(reflection)는 2θ 스케일을 따라 일치한다. 각 샘플의 23.7° , 37.6° 및 $\sim 43^\circ$ 에서 상대적으로 약한 반사는 페로브스카이트 상에 대해 R-P 상을 구별시켜준다.
- [0025] 흥미롭게도 32.6° 와 43° 에서 관찰된 이중층 구조의 특성 회절 피크는 x 가 0.3 이상인 샘플에서 분기된다. 이로부터 고농도로 도핑된 샘플에서 정방정 대칭이 감소할 것이라고 추측할 수 있다.
- [0026] 각 샘플의 결정 대칭 및 단위 격자특성을 확인하기 위해 리트벨트법(Rietveld refinement method)으로 계산을 실시했으며, 계산 및 관찰된 XRD 프로파일은 도 1에 도시 하고 얻어진 단위 격자 파라미터는 아래 표 1에 기재했다.

[0027] <표 1>

Sm-concentration (x)	x = 0.0	x = 0.1	x = 0.2	x = 0.3	x = 0.4
Space group = <i>I4/mmm</i>	x = 0.0	x = 0.1	x = 0.2	x = 0.3	x = 0.4
Unit cell parameters (Å)	3.8806;	3.88102;	3.88377;	3.88302;	3.84071;
a = b; ≠ c	19.2920	19.266	19.2106	19.1922	19.4489
Unit cell volume (Å ³)	290.5177	290.1906	289.76633	289.22797	286.8917
χ^2	1.94	2.12	1.42	1.66	7.86
R_{wp}	12.1	14.4	11.6	14.1	25.42
R_p	8.9	10.1	9.6	10.4	18.3
R_F	4.95	5.53	3.53	3.26	12.06
Mn-O(3) (Å)	1.97739	2.00572	2.02468	2.25071	2.23131
Mn-O(2) (Å)	1.12607	1.10751	1.0951	1.0345	0.9174
Mn-O(1) (Å)	1.7328	1.729	1.7393	1.867	2.179
(La/Sm/Sr)(2)-O(2) (Å)	3.0773	2.9259	2.88197	2.78843	2.93464
σ	0.0745	0.09483	0.11456	0.13654	0.16275
Mn-O(3)-Mn (°)	157.769	150.7	147.169	119.17	118.77
O(3)-Mn-O(1) (°)	78.88	75.35	73.584	59.585	59.388
O(3)-Mn-O(2) (°)	101.115	104.651	106.415	120.4144	120.61
O(1)-Mn-O(2) (°)	180	180	180	180	180
O(3)-Mn-O(3) (°)	87.87	86.337	85.419	75.15	74.9719

[0028]

[0029]

계산을 통해 얻은 파라미터는 Sm 농도에 따른 단위 격자 부피의 수축을 반영한다. 일반적으로 정방정계 단위 격자는 c-축을 따라 변화에 매우 민감하며, 단위 격자 상수 C는 Sm 함량이 증가함에 따라 급격히 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 파라미터의 급격한 변화로 인해 단위 격자 부피가 축소되었다. 또한, 표 1은 MnO₆ 팔면체의 결합 길이(Mn-O)와 결합 각도(O-Mn-O)의 상당한 변화를 보여준다. 면상(planer) 결합 각도(O(3)-Mn-O(3)) 및 면외(out of plane) 결합 각도 (O(3)-Mn-O(1))는 87.87° 및 78.88° 에서 85.41° 및 73.58° (x = 0.3 조성)까지 일관되게 감소했다. 동시에, 면상 결합 길이 (Mn-O(3))는 1.97 Å에서 2.02 Å로 늘어나고, 축 결합 (Mn-O(2))은 아래쪽으로 밀렸다(도 2). 여기에서, 작은 크기의 Sm³⁺가 La³⁺ 자리를 선택적으로 치환하여 인접한 Mn-O(3) 결합 및 Mn-O(2) 결합 각각에서 신장 및 수축을 촉진한 것으로 가정할 수 있다. 그럼에도 불구하고 이러한 파라미터에서의 변화는 팔면체 단위에 심각한 왜곡을 발생시킨다. 이를 왜곡 매개변수(distortion

$$(\sigma) = \sqrt{\frac{1}{6} \sum_i (r_i - \langle r \rangle)^2}$$

parameter)

를 통해 추가로 평가하였다. 상기 식에서 r_i 및 $\langle r \rangle$ 는 각각 로컬 Mn-O 결합 길이와 평균 Mn-O 결합 길이이다. 여기서 얻은 σ 값은 LCMO에 Sm을 도입하면 MnO₆ 팔면체의 대칭이 크게 비틀림을 빚받침한다. 이러한 왜곡은 Sm 농도가 증가함에 따라 확장되었으며, 결과적으로 고농도로 도핑된 샘플의 경우 정방정 결정 대칭이 감소했다. 실제로 x = 0.4 조성의 화합물의 경우 원래의 정방정 모델은 수렴되지 않았으며 실험 및 계산된 XRD 프로파일 간에 큰 불일치를 보여줬다. 따라서, x = 0.4 조성의 화합물에 대해서는 사방정계 모델(공간군 = Cmcn)을 구현하여 정제 계산을 수행했다. 결론적으로, Sm은 MnO₆ 블록 사이의 구조적 변형을 촉진하는 페로브스카이트 층에서 La를 성공적으로 치환했음을 확인할 수 있다. 특정 도핑 함량(x ≥ 0.3)에서는 정방정계에서 사방정계 페로브스카이트 구조로 결정 대칭이 감소했다.

[0030]

자성 재료에서 자기 및 자기열량 특성은 전자/전하 교환 메커니즘에 의해 유도된다. 전자 분포를 매핑하면 매트릭스에서 생성된 전하 캐리어의 국소화 과정에 대한 중요한 정보가 나타난다. FullProf software의 GFourier 프로그램을 사용하여 회절 패턴의 반전을 통해 개별 샘플의 푸리에 전자 밀도(Fourier electron density, FED)를 추론했으며 전자 밀도 맵은 도 3에 도시했다. 각 도핑 화합물의 전자 밀도 데이터는 도핑하지 않은 샘플의 전자 밀도에서 차감되어 원자 위치 주변의 전자 밀도의 아령 모양 분포가 생성된다는 점에서 FED 데이터는 상대적이다. 따라서, 해당 FED는 Sm 농도에 따라 국소적으로 유발된 비정렬(disorder)을 예측하는데 도움이 되었다. Sm

도핑된 조성에서 FED 맵의 강도가 팔면체(MnO_6) 자리 전체에 걸쳐 실질적으로 깊어지는 것을 관찰했다. 도핑하지 않은 샘플의 경우 FED에 대한 양의 기여와 음의 기여가 균형을 이루고 있지만, x 가 0.1 내지 0.3인 화합물에서 FED의 노치(notch)는 음으로 증가한다. 원자 위치의 붕괴가 음의 전자 밀도의 확장을 촉진할 수 있다고 기존에 보고된 바 있다. 따라서, 전자 밀도의 급증은 O-Mn-O 결합의 국부적으로 유도된 왜곡에 의해 촉발되었을 수 있다. 도 4의 $\langle 110 \rangle$ 면에서 수집된 2D 이미지는 $x \geq 0.3$ 인 조성에서 이러한 비정렬이 늘어나 격자 대칭을 교란(빨간색 선으로 강조 표시)하여 결과적으로 전자 밀도에 대한 음의 기여가 강화되었음을 나타낸다.

[0031]

[0032]

화합물의 자기 전이 특성을 이해하기 위해 도 4에 도시한 바와 같이 각 조성의 화합물 샘플에 대해 온도 의존적 필드 냉각(FC) 및 제로 필드 냉각(ZFC) 자화를 수행했다. 샘플의 ZFC 및 FC 자화는 자기 모멘트에 대한 S_m 농도의 강한 영향을 나타낸다. S_m 함량이 증가하면 두 곡선 사이의 온도 비가역성이 저온에서 확장되고 ZFC 자화에 자기장이 적용됨에 따라 분리가 감소한다. 두 자화 측정 사이의 분기(bifurcation)의 증가는 자구(magnetic domain) 사이에 스핀 좌절(spin-frustration)의 존재를 뜻한다. 이러한 자기 불균일성은 Mn-O-Mn 채널 사이의 부적절한 전자 교환으로 인해 유발된 것으로 여겨진다. 따라서 약한 교환 커플링(exchange coupling)은 도 5에 도시된 것처럼 자구에서 자기장 방향을 따라 스핀이 부분 정렬되도록 한다.

[0033]

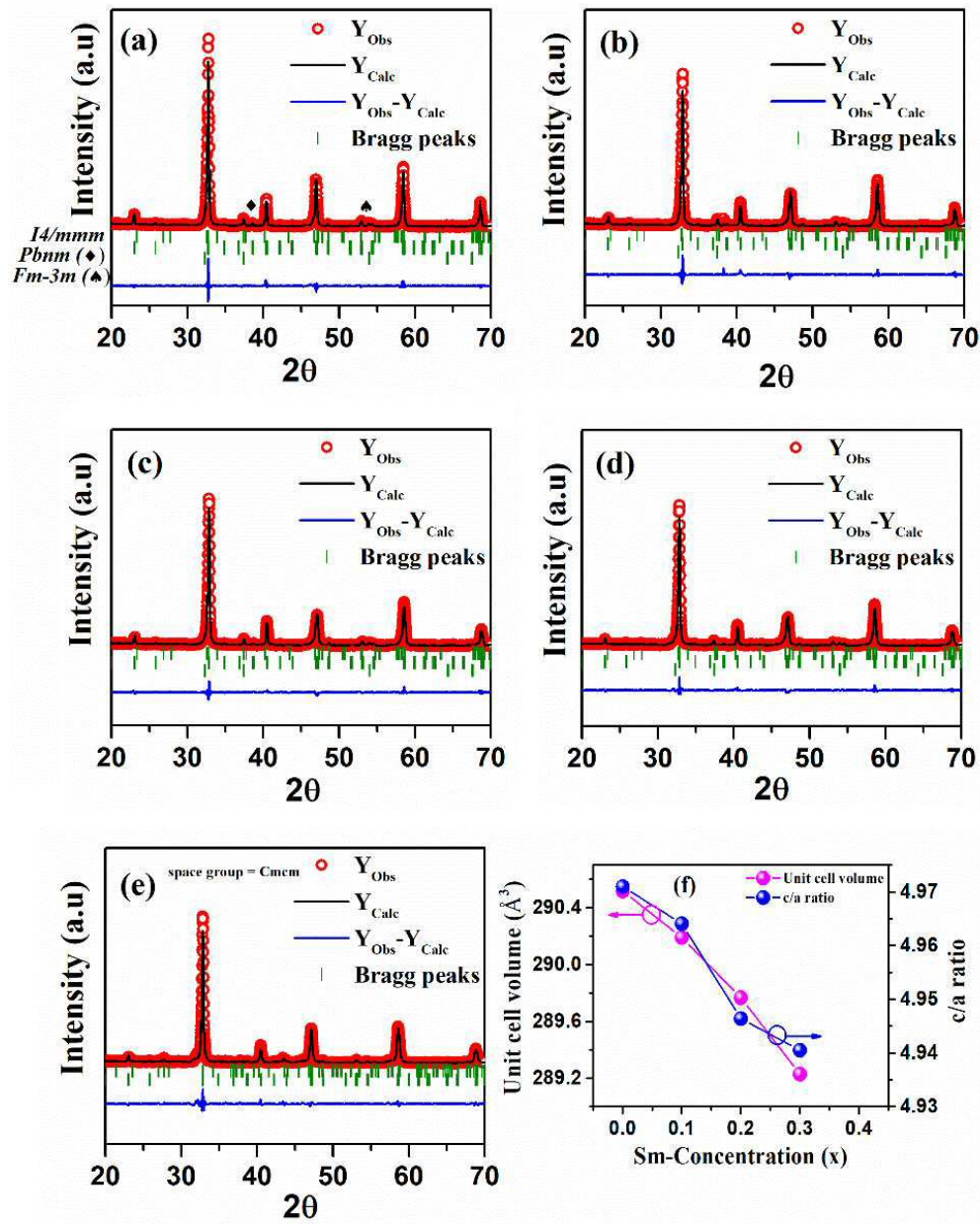
이러한 스핀 상태의 세분화로 인해 S_m 치환 시 자기 열량 매개 변수가 여러 배로 증가했다(도 6). 예를 들어, 2.5T의 자기장 인가시 $x=0.1$ 및 $x=0.2$ 샘플의 등온 엔트로피 변화는 $x=0.0$ 샘플(2.52 J/kgK)과 비교해 각각 4.61 J/kgK 및 4.2 J/kgK로 크게 증가했다. 5K 저온 교환기 체제(5K cold-hot exchanger regime) 내의 온도 평균 엔트로피 변화(temperature average entropy change, TEC) 또한 각각 4.04 J/kgK ($x=0.0$ 샘플)에서 8.5 J/kgK ($x=0.1$ 샘플) 및 7.77 J/kgK ($x=0.2$ 샘플)로 향상되었다.

[0034]

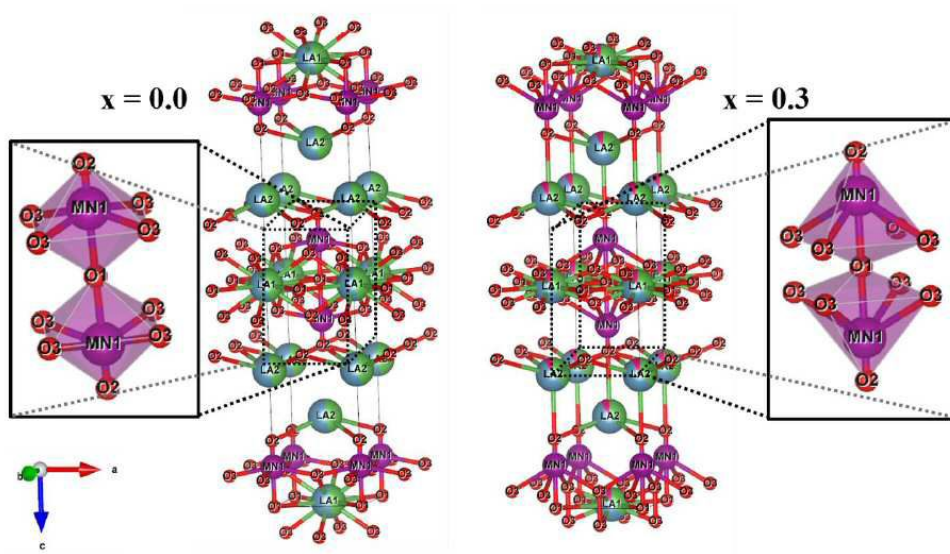
본 발명은 상기 실시되어진 예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이 명세서에서 기술한 예시들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

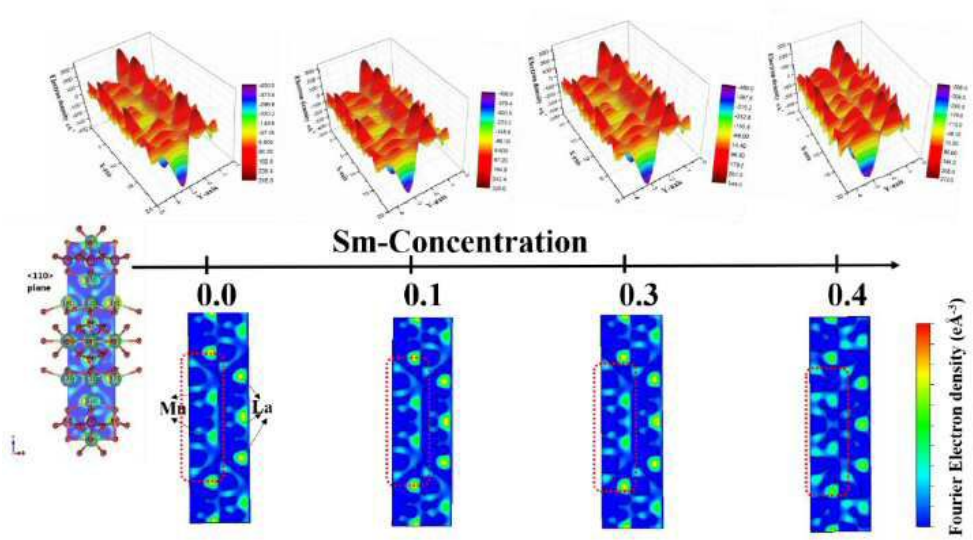
도면1



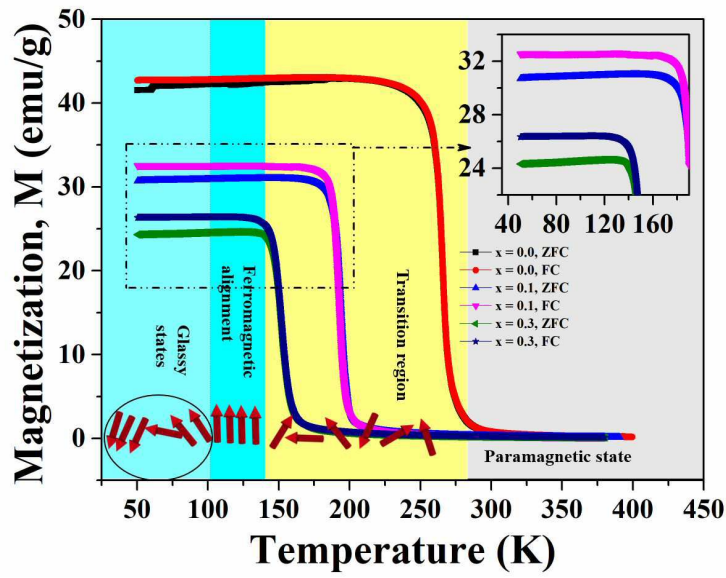
도면2



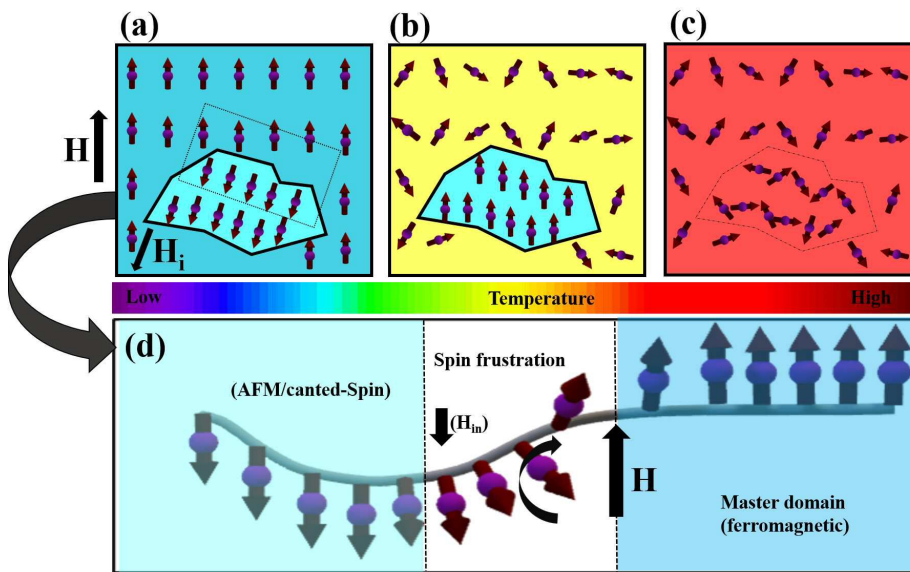
도면3



도면4



도면5



도면6

