(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년10월25일
(11) 등록번호 10-1789981
(24) 등록일자 2017년10월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 49/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01G 49/009 (2013.01)
C01P 2002/34 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0064825
(22) 출원일자 2017년05월25일
심사청구일자 2017년05월25일
(56) 선행기술조사문헌
JOURNAL OF PHYSICS: CONFERENCE SERIES 400 (2012) 032124*
(뒷면에 계속) 기술이전 희망 : **기술양도**

(73) 특허권자
창원대학교 산학협력단
경상남도 창원시 의창구 창원대학로 20(퇴촌동)
(72) 발명자
구본흔
경상남도 창원시 성산구 원이대로 495, 229동 206호(반림동, 트리비앙아파트)
후사인 이마드
경상남도 창원시 의창구 창원대학로 20, 54호관 322호(사림동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인충정

전체 청구항 수 : 총 2 항 심사관 : 강민구

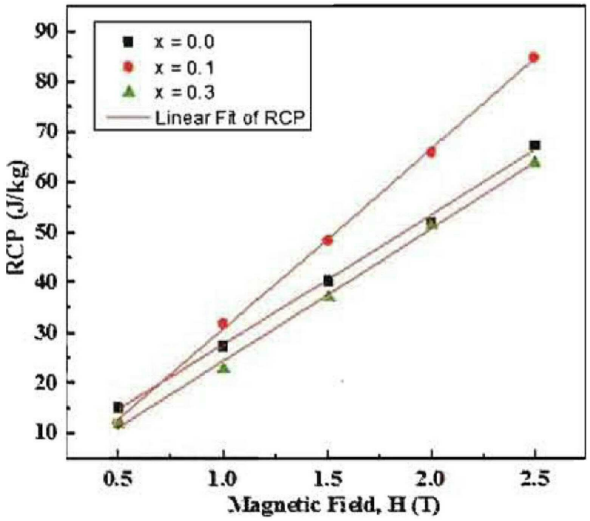
(54) 발명의 명칭 **Mo 자리 W 치환에 의한 향상된 자기열량 효과를 가지는 이중 페로브스카이트 구조 산화물**

(57) 요 약

본 발명은 이중 페로브스카이트 구조를 가지는 산화물 Ba_2FeMoO_6 에 있어서, 상기 Mo 자리의 일부가 W 로 치환된 조성을 가지는 것을 특징으로 한다.

본 발명을 통해 향상된 자기열량 효과를 가지는 이중 페로브스카이트 구조의 친환경 물질을 제공할 수 있다.

대 표 도 - 도8



(52) CPC특허분류
C01P 2006/42 (2013.01)
(72) 발명자
김은지
경상남도 구미시 인동19길 36-11, 101동 1507호(인의동, 구미청구하이츠)
전소은
경상남도 김해시 무계로 80, 107동 803호(무계동, 남명더라우아파트1단지)

(56) 선행기술조사문헌
PHYSICAL REVIEW B 66, 184408(2002)*
J. PHYS., CONDENS. MATTER 14 (2002) 12611-12627
JP2003245997 A
WO2002033713 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2015R1A2A2A01007973
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 중견연구자지원(핵심연구-개인)
연구과제명 이중 페롭스카이트 구조 기반 상온 자기냉동재료 개발(Development of novel double perovskite based materials for room temperature magnetic refrigeration)
기 여 율 7/10
주관기관 창원대학교
연구기간 2015.05.01 ~ 2018.04.30
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2011-0030058
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 선도연구센터(ERC)-메카트로닉스융합부품소재
연구과제명 메카트로닉스 융합부품소재 연구센터
기 여 율 3/10
주관기관 창원대학교
연구기간 2011.09.07 ~ 2018.08.31
공지예외적용 : 있음

명 세 서

청구범위

청구항 1

이중 페로브스카이트 산화물을 포함하는 자기냉동물질로,

상기 이중 페로브스카이트 구조 산화물은,

Ba_2FeMoO_6 에서, 상기 Mo 자리의 일부가 W 로 0,1 이상 0.3 미만으로 치환된 조성을 가지는 이중 페로브스카이트 구조 산화물로 하기 화학식으로 표현되고,

상기 Mo 자리의 일부가 W 로 0.1 이상 0.3 미만으로 치환된 조성을 가지는 이중 페로브스카이트 구조 산화물은 외부 자기장 2.5 T에서 85 (J/kg) 이상의 RCP(Relative Cooling Power) 값을 가지는 것을 특징으로 하는

이중 페로브스카이트 구조 산화물을 포함하는 자기냉동물질.

[화학식] $Ba_2Fe(Mo_{1-x}W_x)O_6$

(여기서, $0.1 \leq x < 0.3$ 임)

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

이중 페로브스카이트 구조 산화물의 제조방법으로,

용매 및 $BaCO_3$, Fe_2O_3, MoO_6, WO_3 분말을 혼합하는 단계;

상기 혼합된 용액을 건조한 후 건조된 분말을 얻는 단계;

상기 건조된 분말을 그라인드(grind)하고 1차 열처리를 수행하는 단계;

상기 1차 열처리를 수행한 분말로 하나의 펠렛을 만들고, 2차 열처리를 수행하는 단계; 및

상기 2차 열처리를 수행한 펠렛을 복수의 펠렛으로 나누어 5 % H_2/95 % Ar 분위기에서 1140 ℃에서 10시간 조건으로 3차 열처리를 수행하는 단계;

를 포함하여, 상기 혼합단계는 이중 페로브스카이트 구조 산화물 $Ba_2Fe(Mo_{1-x}W_x)O_6$ 에서, x 가 $0.1 \leq x < 0.3$ 의 값을 가지는 조성비로 혼합되는 것을 특징으로 하여 상기 $Ba_2Fe(Mo_{1-x}W_x)O_6$ 에서, x 가 $0.1 \leq x < 0.3$ 의 값을 가지는 조성비로 혼합되는 이중 페로브스카이트 구조 산화물은 외부 자기장 2.5 T에서 85 (J/kg) 이상의 RCP(Relative Cooling Power) 값을 가지는 것을 특징으로 하는 이중 페로브스카이트 구조 산화물 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 Ba_2FeMoO_6에서 Mo 자리를 W로 치환한 향상된 자기열량 효과를 가지는 $Ba_2Fe(Mo_{1-x}W_x)O_6$ 이중 페로브스카이트 구조 산화물에 관한 것으로써, 우수한 자기열량 특성을 가지는 이중 페로브스카이트 구조 산화물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 현재 기존의 프레온 가스를 사용하는 기체 냉각시스템에서 벗어난 신개념의 친환경 냉각시스템을 개발하기 위한 다양한 노력이 이루어지고 있다. 이러한 노력 중에 특히 자성체를 이용하는 고체자기냉각시스템의 실용화 가능성에 대한 관심이 증가하고 있다. 자성체는 자기장을 걸어주게 되면 자성을 가지게 되는 물체를 의미한다. 기존의 기체 냉각시스템은 오존층을 파괴하는 프레온 가스를 사용하여 환경에 유해한 문제점이 있었다.

[0004] 이와 달리 자성체를 이용하는 고체 자기 냉각 시스템은 자기열량 효과를 이용하는 것인데, 단열과정의 경우 계의 전체 엔트로피(entropy)는 변함이 없는데 자성체에 자기장을 걸어주게 되면 자기 엔트로피가 감소하면서 격자 엔트로피는 증가해 자성체 온도가 상승한다. 반대로 걸어주었던 자기장을 제거하면 자성체의 온도가 하강하는 원리를 이용한 것이다. 여기서 자기 열 효과는 자기장을 이용해 물질의 온도를 조절할 수 있는 효과를 말한다. 이와 같은 원리를 이용해 적절한 환경에서 자성체의 온도 상승과 하강 과정을 반복하면 냉각기의 온도를 낮출 수 있는데, 프레온 냉각기에서 기체의 팽창과 압축을 반복하는 과정과 유사하다고 볼 수 있다.

[0005] 기존의 기체 냉각시스템의 특징과 고체 자기 냉각 시스템은 구조상으로도 비슷하다. 또한 고체자기냉각시스템은 기존의 냉각장치와는 달리 친환경의 냉각장치이며, 몰 당 체적이 0.1L 이하로 기존의 시스템의 몰 당 체적이 22.4L인 것을 비교해 보았을 때 극소형화가 가능해질 것으로 기대되고 있다. 뿐만 아니라 온도의 제어가 정밀하기 때문에 가정용 및 상업용 냉각기 등에 활용될 수 있으며, 에어컨, 액화 장치, 화학 장치, 냉동고 등의 광범위한 응용이 가능하다. 고체 자기 냉각 시스템은 기존의 에너지보다 30%가 절약되는 높은 에너지 효율을 가지고 있으므로 이는 고효율성을 중요하게 여기는 현재 산업사회의 에어컨, 자동차 시트 쿨러, 대소형 전자제품의 냉각장치 등에 응용이 가능할 것으로 전망된다.

[0006] 현재는 이러한 고체 자기 냉각 시스템에 사용되는 효과적인 물질에 대한 연구가 지속적으로 이루어지고 있는 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 향상된 자기열량 효과를 가지는 이중 페로브스카이트 구조를 가지는 친환경 물질을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기한 과제를 해결하기 위해 본 발명은 이중 페로브스카이트 구조를 가지는 산화물 Ba_2FeMoO_6 에 있어서, 상기 Mo 자리의 일부가 W 로 치환된 조성을 가지는 것을 특징으로 한다.

[0011] 또한 상기 치환되는 조성은 0,1 이상 0.3 미만으로, 하기 화학식으로 나타내는 조성을 갖는 것을 특징으로 하는 이중 페로브스카이트 구조 산화물인 것을 특징으로 한다. [화학식] $Ba_2Fe(Mo_{1-x}W_x)O_6$ (여기서, $0.1 \leq x < 0.3$ 임)

[0012] 또한 상기 이중 페로브스카이트 구조 산화물은 외부 자기장 2.5 T에서 최소 85 (J/kg) 이상의 RCP(Relative Cooling Power) 값을 가지는 것을 특징으로 한다.

[0013] 또한 상기 이중 페로브스카이트 구조 산화물을 포함하는 자성체인 것을 특징으로 한다.

[0014] 또한 용매 및 $BaCO_3$, Fe_2O_3, MoO_6, WO_3 분말을 혼합하는 단계, 상기 혼합된 용액을 건조한 후 건조 된 분말을 얻는 단계, 상기 건조 된 분말을 그라인드(grind)하고 1차 열처리를 수행하는 단계, 상기 1차 열처리를 수행한 분말로 하나의 펠렛을 만들고, 2차 열처리를 수행하는 단계 및 상기 2차 열처리를 수행한 펠렛을 복수의 펠렛으로 나누어 3차 열처리를 수행하는 단계를 포함하여, 상기 혼합단계는 이중 페로브스카이트 구조 산화물 $Ba_2Fe(Mo_{1-}$

$_xW_x)O_6$ 에서, x 가 0.1 ≤ x < 0.3 의 값을 가지는 조성비로 혼합되는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0016] 본 발명의 실시예들 중 적어도 하나에 의하면, 향상된 자기열량 효과를 가지는 이중 페로브스카이트 구조 친환경 물질을 제공하는 것이다.

[0017] 다만, 본 발명의 실시예들에 따른 향상된 자기열량 효과를 가지는 이중 페로브스카이트 구조 산화물이 달성할 수 있는 효과는 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0019] 본 발명에 관한 이해를 돕기 위해 상세한 설명의 일부로 포함되는, 첨부도면은 본 발명에 대한 실시예를 제공하고, 상세한 설명과 함께 본 발명의 기술적 사상을 설명한다.

도 1은 본 발명에 따르는 이중 페로브스카이트 산화물이 가지는 자기열량효과, 즉 자기냉각(magnetic cooling) 과정을 설명하기 위한 모식도이다.

도 2는 본 발명에 따르는 이중 페로브스카이트 구조 산화물의 제조방법을 나타낸 순서도이다.

도 3의 (a)는 본 발명에 따른 이중 페로브스카이트 구조를 가지는 $Ba_2Fe(Mo_{1-x}W_x)O_6$ 산화물에서, x 값이 0.1 내지 0.4인 경우의 XRD 그래프이고, (b)는 x 값에 따른 격자 상수(unit cell parameter), 단위 셀 볼륨(unit cell volume)값을 나타낸 것이다.

도 4의 (a), (b), (c), (d), (e)는 각각 본 발명에 따르는 $Ba_2Fe(Mo_{1-x}W_x)O_6$ 에서 x 값이 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4일 때의 결정구조를 나타낸 SEM 이미지이다.

도 5는 본 발명에 따른 이중 페로브스카이트 구조를 가지는 $Ba_2Fe(Mo_{1-x}W_x)O_6$ 산화물에서, W 의 각 조성에서의 큐리온도(T_c)를 나타낸 그래프이다.

도 6의 (a), (b), (c)는 본 발명에 따른 이중 페로브스카이트 구조를 가지는 $Ba_2Fe(Mo_{1-x}W_x)O_6$ 산화물에서, x 값이 각각 0.0, 0.1, 0.3일 때의 M-H 곡선을 도시한 것이다.

도 7의 (a), (b), (c)는 본 발명에 따른 이중 페로브스카이트 구조를 가지는 $Ba_2Fe(Mo_{1-x}W_x)O_6$ 산화물에서, x 값이 각각 0.0, 0.1, 0.3일 때의 외부 자기장에 따른 엔트로피(무질서도)의 변화(△ S)를 나타낸 그래프이다.

도 8은 본 발명에 따른 이중 페로브스카이트 구조를 가지는 $Ba_2Fe(Mo_{1-x}W_x)O_6$ 산화물에서, x 값이 각각 0.0, 0.1, 0.3일 때, 외부 자기장에 따른 RCP(J/kg)의 변화를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 본 명세서 및 특허청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정하여 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해서 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여, 본 발명의 기술적 사상에 부합되는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다. 따라서 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 하나의 실시예에 불과할 뿐이고, 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다. 이하에서는, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 따른 향상된 자기열량 효과를 가지는 이중 페로브스카이트 구조 산화물에 대해 상세하게 설명하기로 한다.

[0022] 도 1은 본 발명에 따르는 이중 페로브스카이트 산화물이 가지는 자기열량효과, 즉 자기냉각(magnetic cooling) 과정을 설명하기 위한 모식도이다.

[0023] 자기열량 효과를 이용한 냉각 기술은 에너지 소모가 적고, 환경에 해로운 액체에 의존하지 않기 때문에, 기존의 증기-압축(vapour-compression) 용제 방식을 대체할 자기 냉장 기술로 주목 받고 있다.

[0024] 도 1을 참조하면, 무질서한 스핀들이 외부자기장을 받았을 때, 정렬되면서 열의 방출(hot release)이 생기는 것을 확인할 수 있다. 즉, 자화(magnetising) 되는데, 이를 통해 냉각이 이루어진다. 반면에 외부자기장을 제거하

는 경우, 즉 자기소거(demagnetising) 되는 경우, 열의 흡입(hot uptake)이 생겨 가열된다.

[0025] 여기서, RCP(Relative Cooling Power) 값이 크면, 가해주는 자기장 대비 방출, 흡입되는 열량이 커, 더 높은 냉동효과를 가지게 되는 것이다.

[0027] 도 2는 본 발명에 따르는 이중 페로브스카이트 구조 산화물의 제조방법을 나타낸 순서도이다.

[0028] 본 발명에 따르는 이중 페로브스카이트 구조의 산화물 제조방법은 용매와 분말을 혼합하는 단계(S100), 상기 혼합된 용액을 건조한 후 건조 된 분말을 얻는 단계(S110), 상기 분말을 그라인드(grind)하고 1차 열처리를 수행하는 단계(S120), 상기 1차 열처리를 수행한 분말로 하나의 펠렛을 만들고 2차 열처리를 수행하는 단계(S130), 상기 2차 열처리를 수행한 펠렛에 3차 열처리를 수행하는 단계(S140)를 포함한다

[0029] 각 단계를 구체적으로 설명한다. S100 단계는 초기 분말들의 무게를 측정하여 용매와 볼밀로 혼합하는 단계이다. 초기 분말은 $BaCO_3$, Fe_2O_3, MoO_6, WO_3 로, Ba_2FeMoO_6 에서 Mo 자리의 일부가 W 로 일부 치환된 조성을 가지도록 초기 분말들의 조성비가 조정될 수 있다. 일 실시예로서 용매는 에탄올일 수 있다.

[0030] S110 단계는 혼합된 분말과 에탄올이 섞인 용액을 건조한 후 분말을 취하는 단계이다.

[0031] S120 단계는 분말들을 그라인드(grind)하여 1차 열처리를 수행하는 단계이다. 1차 열처리는 약 900 ℃에서 6 시간 조건으로 수행될 수 있다.

[0032] S130 단계는 1차 열처리가 끝난 분말에 작은 압력을 가하여 하나의 펠렛을 만들고 2차 열처리를 수행하는 단계이다. 2차 열처리는 약 1050 ℃에서 5 시간 조건으로 수행될 수 있다.

[0033] S140 단계는 상기 2차 열처리가 끝난 펠렛을 그라인드하여 다시 3개의 펠렛을 만들어 열처리를 수행하는 단계이다. 약 0.8 atm의 압력을 가하여 복수의 개수로 펠렛을 나누어 만든 후, 3차 열처리를 수행한다. 상기 3차 열처리는 5 % H_2/95 % Ar 분위기에서 약 1140 ℃, 약 10시간 조건으로 수행될 수 있으며, 나누어 만들어 지는 복수의 펠렛의 질량/크기는 바람직하게는 0.4g/$10^{\emptyset}$이다. 펠렛의 개수를 나누어 얇게(또는 작게) 펠렛을 만들면 열처리 효과가 내부까지 잘 전달되기 때문에 균일한 형상을 합성할 수 있다.

[0035] 도 3의 (a)는 본 발명에 따른 이중 페로브스카이트 구조를 가지는 $Ba_2Fe(Mo_{1-x}W_x)O_6$ 산화물에서, x 값이 0.1 내지 0.4인 경우의 XRD 그래프이고, (b)는 x 값에 따른 격자 상수(unit cell parameter), 단위 셀 볼륨(unit cell volume)값을 나타낸 것이다.

[0036] 본 발명에서는 $Ba_2Fe(Mo_{1-x}W_x)O_6$ 에서 일부 치환되는 W 원소의 조성에 따른 영향을 알아보기 위해 원소의 조성을 0.1, 0.2, 0.3, 0.4로 변화하여 실험하였다. 샘플을 제작한 후 XRD를 이용하여 결정구조를 분석하였다. 분석결과 도 3의 (a)와 같이 원소를 첨가하였을 때 모든 조성에서 균일한 단일상이 형성되는 것을 확인하였다.

[0037] 도 3의 (a)에 나타난 (111)과 (311) 피크(peak)는 이중 페로브스카이트(double perovskite) 구조임을 의미하는 피크(peak)로, 철(Fe), 몰리브덴(Mo) 이온이 차례대로 배열되어 있다는 것을 의미한다.

[0038] 한편 상기 나타난 XRD 결과를 통하여 격자상수(unit cell parameter)를 계산한 결과, 도 3의 (b)에 나타난 바와 같이 W 의 조성이 증가할수록 격자상수가 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

[0040] 도 4의 (a), (b), (c), (d), (e)는 각각 본 발명에 따르는 $Ba_2Fe(Mo_{1-x}W_x)O_6$ 에서 x 값이 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4일 때의 결정구조를 나타낸 SEM 이미지이다.

[0041] SEM(scanning electron microscope) 장비를 이용하여 각 샘플의 결정구조를 확인하였으며, 그 결과 W 의 조성이 증가할수록 입자크기는 감소하고 기공은 증가하는 것을 확인하였다, 이는 WO_3 의 녹는점이 MoO_3 의 녹는점 보다 높기 때문인 것으로 여겨진다. (WO_3 의 녹는점은 1473 ℃이며, MoO_3 의 녹는점은 795 ℃이다.)

[0042] 한편, 자기적 특성은 입자의 크기가 클수록, 표면이 매끄러울수록, 기공이 적을수록(즉, 밀도가 높을수록) 높아짐을 알 수 있다.

[0044] 도 5는 본 발명에 따른 이중 페로브스카이트 구조를 가지는 $Ba_2Fe(Mo_{1-x}W_x)O_6$ 산화물에서, W 의 각 조성에서의 큐리온도(T_c)를 나타낸 그래프이다.

[0045] 자화의 온도의존성을 측정한 결과, W 의 양이 증가함에 따라 자화값은 감소하였는데, 이는 W 의 조성이 증가할

수록 anti-site가 증가하였기 때문으로 여겨진다.

[0046] 한편, 큐리온도(Curie Temperature)(T_c) 값은 각각 315, 307, 276, 228, 155 K 로 감소하는 결과가 나타났는데, 이는 입체효과(steric effect)의 영향인 것으로 판단된다.

[0047] 상기 도 5의 그래프는 M-T 곡선으로 Magnetization는 자화 값을 나타낸다. 물질에 있어서 자화 값이 높을 때는 강자성(ferromagnetic)을, 낮을 때는 상자성(paramagnetic)을 가진다. 상기 그래프에서 온도의 변화에 따라 급격히 자화 값이 변화할 때의 온도가 큐리온도(T_c) 이다. 한편 상기 큐리온도(T_c)가 상온에 가까워질수록 상용화가 용이하다.

[0048] 구체적인 측정 값을 하기 표 1에 나타냈다.

표 1

[0049]

x	Tc (K)
0.0	315
0.1	307
0.2	276
0.3	228
0.4	155

[0050] 도 6의 (a), (b), (c)는 본 발명에 따른 이중 페로브스카이트 구조를 가지는 $Ba_2Fe(Mo_{1-x}W_x)O_6$ 산화물에서, x 값이 각각 0.0, 0.1, 0.3일 때의 M-H 곡선을 도시한 것이다.

[0051] 도 6의 (a), (b), (c)의 그래프의 일부로 포함되어 있는 그래프가 M-H곡선으로, M은 자화 값, H는 외부에서 가해주는 자기장(Magnetic Field)을 나타낸다. 상기 M-H곡선을 통해 각 온도의 영역에서, 외부 자기장에 따라 자화 값이 어떻게 변화하는지 알 수 있다. 본 발명에서는 실험을 통해 온도가 낮을수록, 높은 자기장이 가해질수록 높은 자화 값을 가짐을 확인할 수 있었다. 온도가 증가할수록 자화 갑이 감소하는 현상은 온도가 높을수록 스핀이 정렬되지 않기 때문으로 여겨진다.

[0052] 한편, 상기 M-H곡선를 포함하는 그래프인 애럿 플롯(Arrott plot)의 곡선을 통해 1차전이인지 혹은 2차전이인지 여부를 알 수 있다. 본 그래프는 모두 양의 기울기로 2차 전이를 가짐을 알 수 있는데, 이는 1차전이 보다 높은 RCP값을 가짐을 확인하였다.

[0053] 결론적으로 본 발명에 따른 M-H 곡선을 관찰한 결과 임계온도(T_c)에서 큰 자화의 변화를 관찰할 수 있었으며, 애럿 플롯(Arrott plots)를 통해 2차전이라는 것을 확인하였다.

[0055] 도 7의 (a), (b), (c)는 본 발명에 따른 이중 페로브스카이트 구조를 가지는 $Ba_2Fe(Mo_{1-x}W_x)O_6$ 산화물에서, x 값이 각각 0.0, 0.1, 0.3일 때의 외부 자기장에 따른 엔트로피(무질서도)의 변화(△ S)를 나타낸 그래프이다.

[0056] 도 7의 (a), (b), (c)는 외부 자기장에 따른 무질서도의 변화(△ S)에 대하여 나타낸 그래프로, S 값은 강자성체에서 상자성체로 전이되면서 질서를 가지던 스핀배열이 무질서하게 되는, 혹은 그 반대가 되는 정도를 나타낸 값이다. 상기 △ S 값이 클수록 냉동효과가 커진다.

[0057] 온도에 따른 엔트로피의 변화를 관찰해본 결과, 외부자기장이 클수록 자기 엔트로피 변화 또한 증가하였다. 또한 W 조성이 증가할수록 엔트로피 값이 증가하는 것을 확인할 수 있었는데, 이는 조성이 증가할수록 M-T 곡선의 온도 변화가 작아져 자화 값이 작아지기 때문인 것으로 판단된다.

[0058] 외부자기장이 2.5 T일 때, 가장 높은 자기 엔트로피 변화를 보였으며, 큐리온도(T_c) 부근에서 자기 엔트로피 변화 값이 가장 큰 것을 확인하였다.

[0060] 도 8은 본 발명에 따른 이중 페로브스카이트 구조를 가지는 $Ba_2Fe(Mo_{1-x}W_x)O_6$ 산화물에서, x 값이 각각 0.0, 0.1, 0.3일 때, 외부 자기장에 따른 RCP(J/kg)의 변화를 나타낸 그래프이다.

[0061] RCP(relative cooling power)는 자기열량효과를 나타내는 파라미터이다. RCP는

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

로 온도-자기 엔트로피 변화 곡선에서 최대 자기 엔트로피 변화 값과 반가폭 (δT_{FWHM}) 값의 곱으로 나타낼 수 있다.

[0062] RCP를 확인해본 결과, $Ba_2Fe(Mo_{1-x}W_x)O_6$에서 x가 0.1 일 때, 가장 높은 RCP 값인 84.65 J/kg 를 가지며, 0,3 일 때, 가장 낮은 RCP 값인 64 J/kg을 가지는 것을 확인하였다.

[0063] x 값이 0.3 인 경우, M-T 곡선의 온도 변화가 작아 엔트로피 값이 높게 측정이 되었지만, 엔트로피의 그래프에서 T_{FWHM}이 작기 때문에 RCP 값이 작아진 것으로 판단되며, x 값이 0.1 인 경우, 엔트로피 값은 작지만 보다 넓은 T_{FWHM}을 가져, x 값이 0.1인 샘플이 가장 높은 RCP 값이 측정된 것으로 여겨진다.

[0064] 결론적으로 Ba_2FeMoO_6의 Mo 자리에 W 원소를 치환하여 조성에 따라 자기적 특성에 미치는 영향을 측정한 결과, 외부 자기장 2.5 T에서 $Ba_2Fe(Mo_{1-x}W_x)O_6$의 Mo 자리의 W 조성이 0.1인 $Ba_2Fe(Mo_{0.9}W_{0.1})O_6$의 샘플에서 가장 우수한 RCP을 가짐을 확인하였다.

[0065] 측정 데이터를 표 2에 나타내었다.

표 2

[0066]

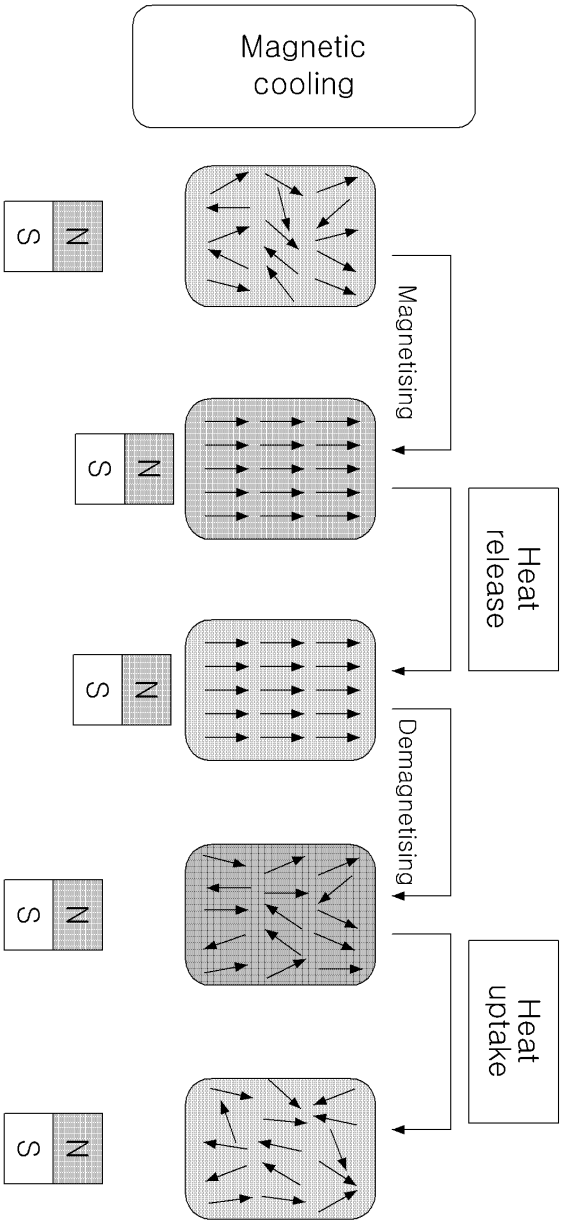
x	$\Delta S(J/kg \cdot K)$	$RCP(J/kg)$	$\Delta H(T)$
0.0	0.93	68	2.5
0.1	1.96	85	2.5
0.3	1.48	64	2.5

[0068] 이상에서 본 발명의 대표적인 실시예들을 상세하게 설명하였으나, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 상술한 실시예에 대하여 본 발명의 범주에서 벗어나지 않는 한도 내에서 다양한 변형이 가능함을 이해할 것이다. 그러므로 본 발명의 권리범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 안되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

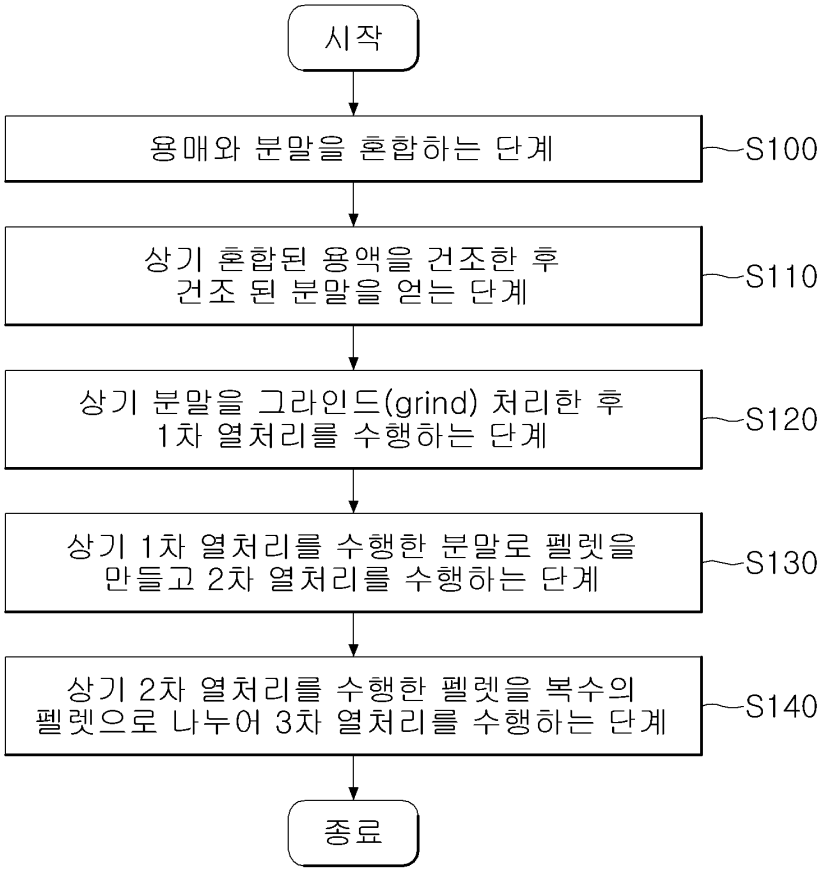
부호의 설명

도면

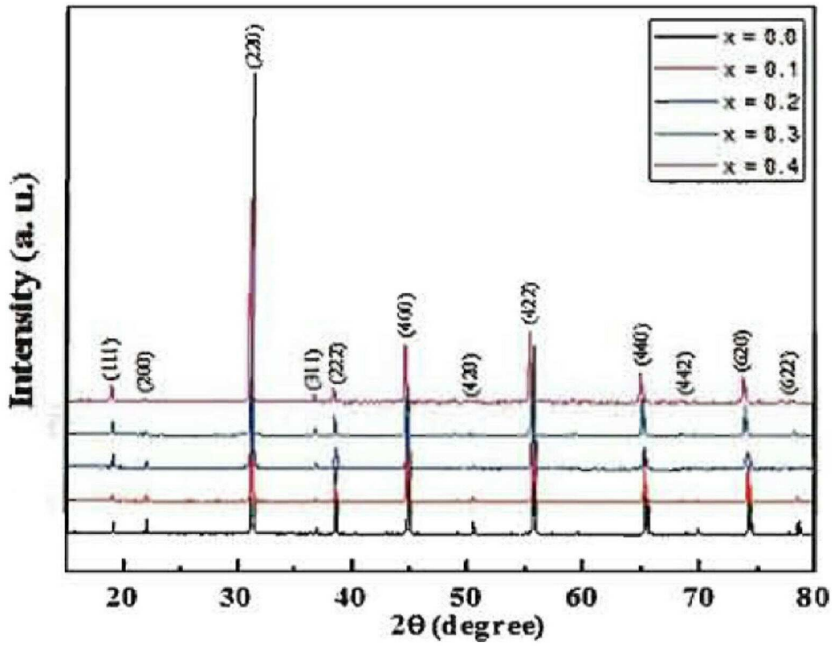
도면1


Magnetic cooling
S
N
Magnetising
Heat release
Demagnetising
Heat uptake

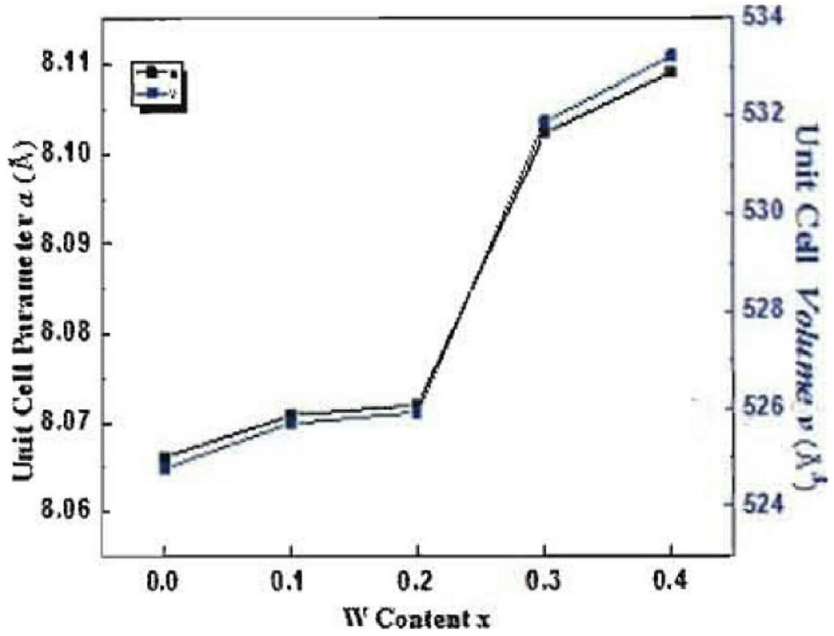
도면2


시작
용매와 분말을 혼합하는 단계
S100
상기 혼합된 용액을 건조한 후
건조 된 분말을 얻는 단계
S110
상기 분말을 그라인드(grind) 처리한 후
1차 열처리를 수행하는 단계
S120
상기 1차 열처리를 수행한 분말로 펠렛을
만들고 2차 열처리를 수행하는 단계
S130
상기 2차 열처리를 수행한 펠렛을 복수의
펠렛으로 나누어 3차 열처리를 수행하는 단계
S140
종료

도면3

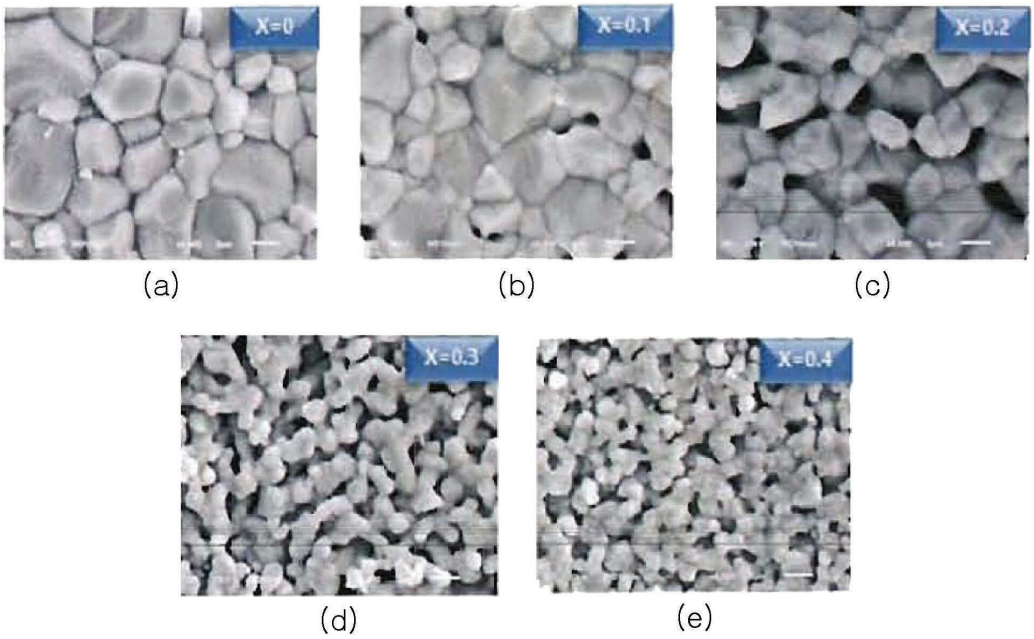

x = 0.0
x = 0.1
x = 0.2
x = 0.3
x = 0.4
Intensity (a. u.)
(111)
(200)
(220)
(311)
(222)
(400)
(420)
(422)
(440)
(442)
(620)
(622)
20
30
40
50
60
70
80
2θ (degree)

(a)

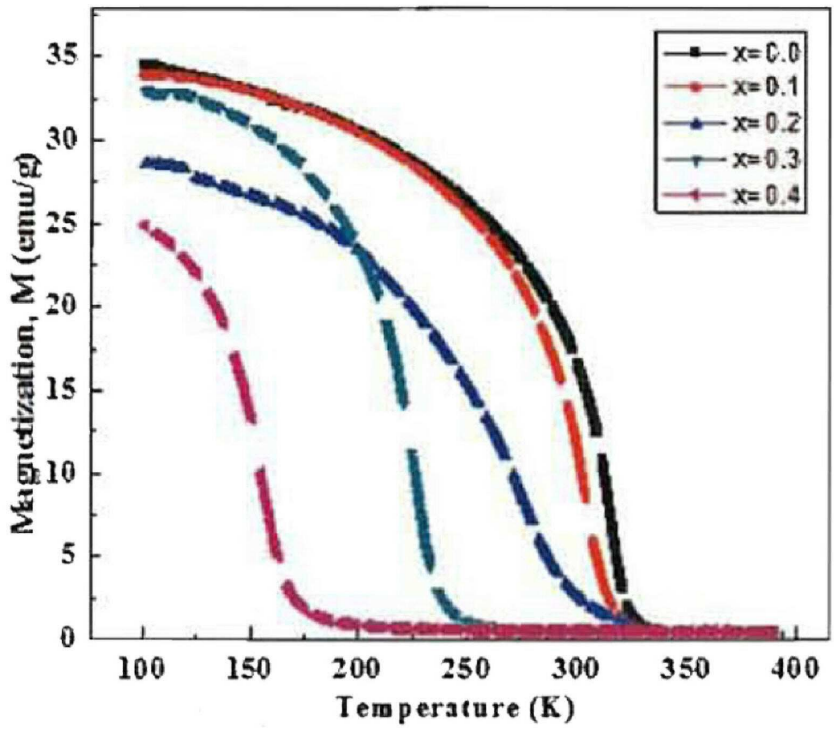

Unit Cell Parameter a (Å)
8.11
8.10
8.09
8.08
8.07
8.06
Unit Cell Volume v (Å³)
534
532
530
528
526
524
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
W Content x

(b)

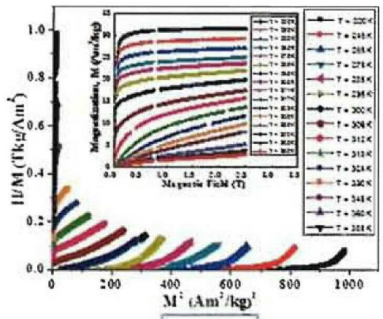
도면4


X=0
X=0.1
X=0.2
(a)
(b)
(c)
X=0.3
X=0.4
(d)
(e)

도면5

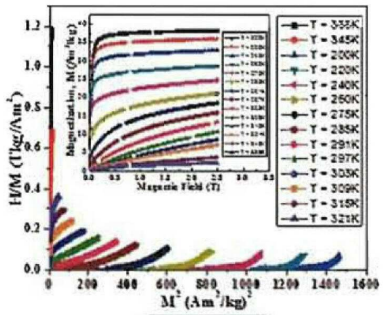

x=0.0
x=0.1
x=0.2
x=0.3
x=0.4
Magnetization, M (emu/g)
Temperature (K)
0
5
10
15
20
25
30
35
100
150
200
250
300
350
400

도면6



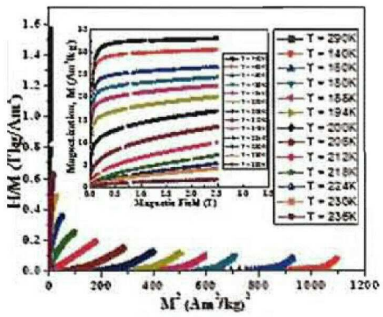
X = 0

(a)



X = 0.1

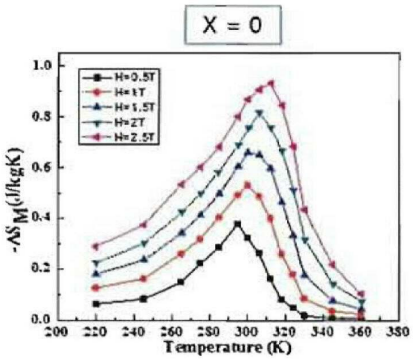
(b)



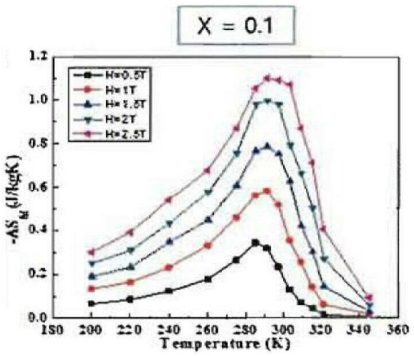
X = 0.3

(c)

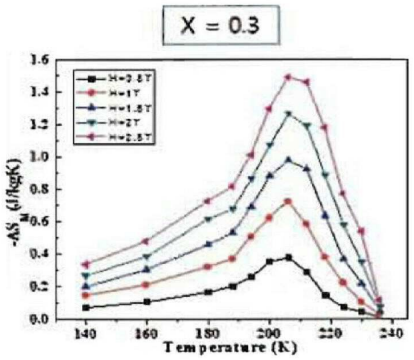
도면7


X = 0
H=0.5T
H=1T
H=1.5T
H=2T
H=2.5T
$-\Delta S_M$ (J/kgK)
Temperature (K)

(a)

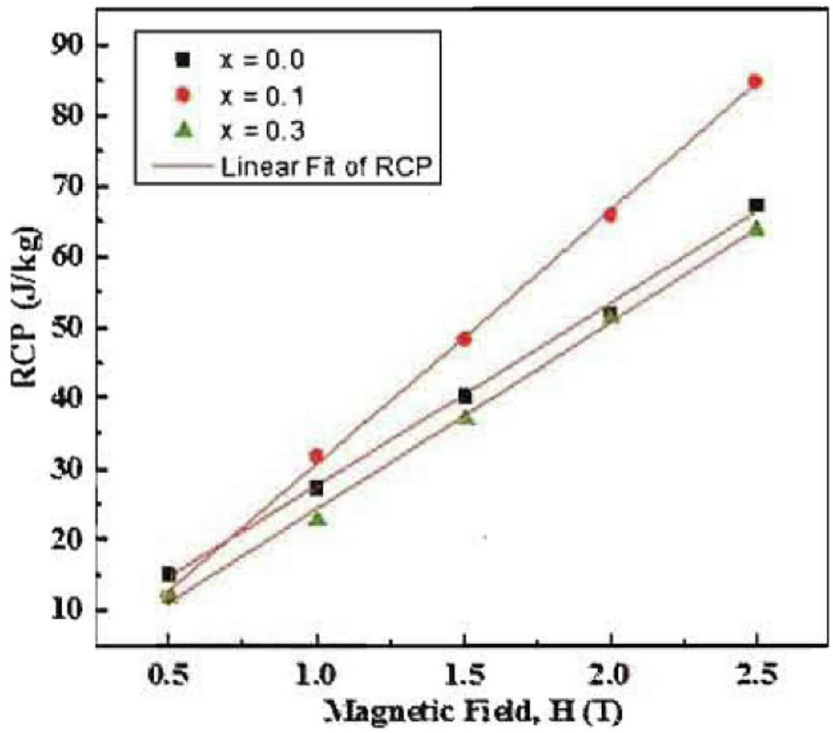

X = 0.1
H=0.5T
H=1T
H=1.5T
H=2T
H=2.5T
$-\Delta S_M$ (J/kgK)
Temperature (K)

(b)


X = 0.3
$-\Delta S_M$ (J/kgK)
Temperature (K)

(c)

도면8


x = 0.0
x = 0.1
x = 0.3
Linear Fit of RCP
RCP (J/kg)
Magnetic Field, H (T)
10
20
30
40
50
60
70
80
90
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5