(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0079150
(43) 공개일자 2024년06월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 38/00 (2006.01) *C21D 6/00* (2006.01)
C21D 8/00 (2006.01) *H01F 1/01* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C22C 38/005 (2013.01)
C21D 6/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0151570
(22) 출원일자 2023년11월06일
심사청구일자 2023년11월06일
(30) 우선권주장
1020220161281 2022년11월28일 대한민국(KR)

(71) 출원인
한국재료연구원
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 (상남동)
(72) 발명자
정국채
경상남도 창원시 성산구 토월로27번길 18
김종우
경상남도 창원시 성산구 원이대로 495
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 피씨알

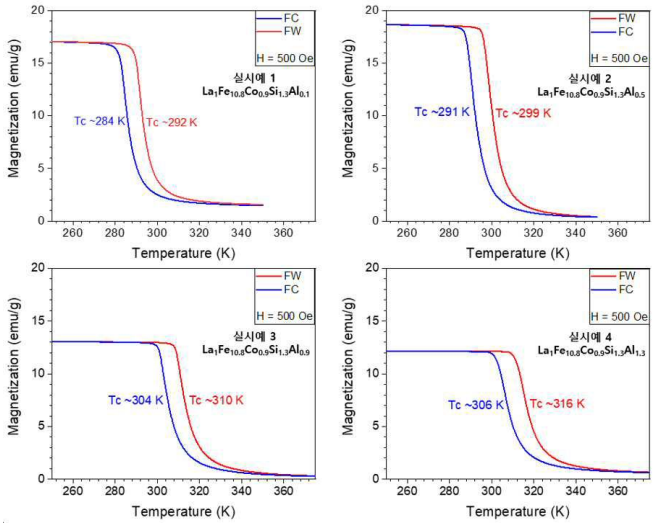
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **자기냉각소재 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 자기냉각소재 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 구체적으로 La, Fe, Co 및 Si를 포함하는 $NaZn_{13}$ 구조에 Al, Fe 및 Ni 로부터 선택되는 1종 이상을 첨가하여 전이온도를 용이하게 조절할 수 있고, 자기냉각소재의 특성 및 안정성이 향상된 자기냉각소재 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C21D 8/005 (2013.01)
H01F 1/017 (2013.01)
(72) 발명자
강기훈
경상남도 창원시 성산구 창원대로 888
이아영
서울특별시 마포구 토정로14길 23

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711160254
과제번호 2022-0-00882-001
부처명 기획재정부
과제관리(전문)기관명 정보통신기획평가원
연구사업명 DNA활용탄소중립에너지효율화핵심기술개발(R&D)
연구과제명 에너지 효율성 제고를 위한 탄소저감 정보통신기술(ICT) 부품/제품 열관리용 친환경 능동자기재생기 및 자기냉각시스템 개발
기 여 율 1/2
과제수행기관명 한국재료연구원
연구기간 2022.04.01 ~ 2022.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711159998
과제번호 PNK8270
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국재료연구원
연구사업명 한국재료연구원연구운영비지원(주요사업비)
연구과제명 (고체냉각소재) 고체냉각용 열자기소재 특성제어 및 냉각특성 검증기술 개발(2/5)
기 여 율 1/2
과제수행기관명 한국재료연구원
연구기간 2022.01.01 ~ 2022.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

La, Fe, Co 및 Si를 포함하는 $NaZn_{13}$ 구조에 M이 첨가되고,

상기 M은 Al, Fe 및 Ni 로부터 선택되는 1종 이상인 것인, 자기냉각소재.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 자기냉각소재는 화학식 $La_1Fe_{13-x-y}Co_xSi_yM_z$의 조성을 가지고,

상기 화학식에서, x는 0.01 내지 1.5이고, y는 1.0 내지 1.8이고, z는 0.1 내지 1.3인 것인, 자기냉각소재.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 M은 Al인 것인, 자기냉각소재.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 자기냉각소재의 전이온도가 180 K 내지 370 K인 것인, 자기냉각소재.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 자기냉각소재는 5 T의 자기장에서 300 J/kg 내지 500 J/kg의 상대적인 냉각효율(Relative cooling power)을 가지는 것인, 자기냉각소재.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 자기냉각소재는 $NaZn_{13}$ 구조에 H, B, C, N 및 O로부터 선택되는 1종 이상이 더 침입된 것인, 자기냉각소재.

청구항 7

La, Fe, Co, Si 및 M을 포함하는 원료물질을 비활성 가스분위기에서 용융하여 모합금을 제조하는 단계; 및

상기 제조된 모합금을 진공상태에서 열처리하는 단계;를 포함하는 자기냉각소재의 제조방법으로써,

상기 자기냉각소재는 La, Fe, Co 및 Si를 포함하는 $NaZn_{13}$ 구조에 M이 첨가되고,

상기 M은 Al, Fe 및 Ni로부터 선택되는 1종 이상인 것인 자기냉각소재의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 자기냉각소재는 화학식 $La_1Fe_{13-x-y}Co_xSi_yM_z$의 조성을 가지도록 하는 양으로 상기 원료물질에 포함되는 것이고,

상기 화학식에서, x는 0.01 내지 1.5이고, y는 1.0 내지 1.8이고, z는 0.1 내지 1.3인 것인 자기냉각소재의 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 열처리하는 단계는 900 ℃ 내지 1200 ℃에서 수행되는 것인, 자기냉각소재의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 자기냉각소재 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 구체적으로 La, Fe, Co 및 Si를 포함하는 $NaZn_{13}$ 구조에 Al, Fe 및 Ni 로부터 선택되는 1종 이상을 첨가하여 전이온도를 용이하게 조절할 수 있고, 자기냉각소재의 특성 및 안정성이 향상된 자기냉각소재 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 자기냉각소재는, 외부에서 자기장이 가해지면 가해준 자기장 방향으로 물질 내부 스핀이 정렬하여 자기 엔트로피가 낮아지면서 동시에 결정격자의 진동을 통해 외부로 열을 방출한다. 한편, 가해준 자기장을 제거하면 내부 스핀이 마구잡이 형태로 변화면서 자기 엔트로피가 높아지고 결정격자의 진동을 통해 외부의 열을 흡수하게 된다.

[0003] 자기냉각소재는 상자성-강자성 간의 전이가 발생하는 온도인 전이온도(T_c) 부근에서 자기 엔트로피 변화(ΔS)의 최고값을 보이며, 이후 온도를 높이거나 낮추면 자기 엔트로피 변화도 줄어들게 된다. 또한 자기냉각소재의 상대적인 냉각효율(Relative Cooling Power)은 엔트로피 변화량의 절대값($|\Delta S|$)의 최고값 및 반치폭(Full Width at Half Maximum, FWHM)에 해당하는 ΔT를 곱하여 얻어진다. 따라서, 자기냉각소재가 최적으로 작동하는 온도구간은 전이온도 부근이므로 전이온도를 조절하는 것은 매우 중요한 일이다.

[0004] 자기냉각소재로서 LaFeSi계 소재($LaFe_{13-x}Si_x$)의 전이온도는 x=1.1에서 175 K 정도, x=2.5에서 250 K로 확인된다. 즉, Si를 증가시키면 전이온도가 증가하나 상온까지 증가시키지 못하고, Si의 함량이 증가함에 따라 포화자화도가 감소하여 자기냉각소재의 특성이 감소하는 문제도 있다.

[0005] 이에, 상기 자기냉각소재의 전이온도를 상온까지 증가시키며 자기냉각소재의 특성 및 안정성을 유지하는 방법에 대한 개발이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 $NaZn_{13}$구조의 LaFeSi계 자기냉각소재로써 안정성 및 상대적인 냉각효율을 유지하고 전이온도의 변화가 가능한 자기냉각소재를 제공하는 것이다.

[0007] 다만, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 상기 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들

은 하기의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 측면에 따르면, La, Fe, Co 및 Si를 포함하는 $NaZn_{13}$ 구조에 M이 첨가되고, 상기 M은 Al, Fe 및 Ni로부터 선택되는 1종 이상인 것인, 자기냉각소재를 제공한다.

[0009] 또한, 본 발명의 다른 일 측면에 따르면, La, Fe, Co, Si 및 M을 포함하는 원료물질을 비활성 가스분위기에서 용융하여 모합금을 제조하는 단계; 및 상기 제조된 모합금을 진공상태에서 열처리하는 단계;를 포함하는 자기냉각소재의 제조방법으로써, 상기 자기냉각소재는 La, Fe, Co 및 Si를 포함하는 $NaZn_{13}$ 구조에 M이 첨가되고, 상기 M은 Al, Fe 및 Ni로부터 선택되는 1종 이상인 것인 자기냉각소재의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0010] 본 발명의 일 실시예에 따른 자기냉각소재는 안정성 및 상대적인 냉각효율을 유지할 수 있다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따른 자기냉각소재는 첨가되는 Al, Fe 및 Ni로부터 선택되는 1종 이상의 양에 따라 자기냉각소재의 전이온도를 용이하게 조절할 수 있다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 따른 자기냉각소재는 기존의 값비싼 Co 함량을 줄이는 대신 저렴한 Al, Fe 및 Ni로부터 선택되는 1종 이상을 사용하여 전이온도를 조절할 수 있으므로, 저렴한 자기냉각소재를 제공할 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 따른 자기냉각소재는 Al, Fe 및 Ni로부터 선택되는 1종 이상을 첨가하여 기존 자기냉각소재보다 기계적 물성을 향상시킬 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 따른 자기냉각소재는 Al, Fe 및 Ni로부터 선택되는 1종 이상의 높은 열전도도 특성으로 자기냉각소재의 열교환 특성을 향상시킬 수 있다.

[0015] 본 발명의 효과는 상술한 효과로 한정되는 것은 아니며, 언급되지 아니한 효과들은 본원 명세서로부터 당업자에게 명확히 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 실시예 1 내지 실시예 4의 M-T 곡선을 나타낸 것이다.

도 2은 비교예 1 내지 비교예 5의 M-T 곡선을 나타낸 것이다.

도 3은 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1 내지 비교예 5의 전이온도 변화를 나타낸 그래프이다.

도 4는 실시예 1 내지 실시예 4의 M-H 곡선을 나타낸 것이다.

도 5는 비교예 1 내지 비교예 5의 M-H 곡선을 나타낸 것이다.

도 6은 실시예 1 내지 실시예 4의 ΔS-T 곡선을 나타낸 것이다.

도 7은 비교예 1 내지 비교예 5의 ΔS-T 곡선을 나타낸 것이다.

도 8은 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 5의 엔트로피 변화량의 절대값(|ΔS|)의 최고값, FWHM에 해당하는 ΔT 및 상대적인 냉각 효율을 나타낸 것이다.

도 9는 비교예 1 내지 비교예 5의 엔트로피 변화량의 절대값(|ΔS|)의 최고값, FWHM에 해당하는 ΔT 및 상대적인 냉각 효율을 나타낸 것이다.

도 10은 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 5의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.

도 11은 비교예 1 내지 비교예 5의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.

도 12는 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1 내지 비교예 5의 상 분율을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 본 명세서에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함 할 수 있는 것을 의미한다.

[0018] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0019] 본원 명세서 전체에서, 단위 "중량부"는 각 성분간의 중량의 비율을 의미할 수 있다.

[0020] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"는 "A 및 B, 또는 A 또는 B"를 의미한다.

[0021] 본원 명세서 전체에서, “NaZn13 구조”는 Na1Zn13 형의 결정구조를 의미한다.

[0022] 본원 명세서 전체에서, “첨가”는 기존 결정격자를 이루는 원자들의 명목적 조성(nominal composition)에 대하여 첨가되는 기존 원소 및 다른 원소의 양이 추가적으로 더해지는 것을 의미한다.

[0023] 본원 명세서 전체에서, “침입”은 결정격자를 이루고 있는 원자들 사이의 틈에 크기가 작은 다른 원자들이 꼭 들어맞게 들어가 위치하는 것을 의미하며, 기존 결정격자를 이루는 원자들의 명목적 조성에 추가적으로 침입한 다른 원소의 양이 더해지는 것을 의미한다.

[0024] 본원 명세서 전체에서, “치환”은 결정격자를 이루고 있는 어떤 원자의 위치에 크기가 비슷한 다른 원자로 교체되는 것을 의미하며, 기존 결정격자를 이루는 원자들의 명목적 조성은 치환한 원소가 포함된 경우에도 변화가 없는 것을 의미한다.

[0025] 이하, 본 발명에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.

[0026] 본 발명의 일 실시예에 따르면, La, Fe, Co 및 Si를 포함하는 $NaZn_{13}$ 구조에 M이 첨가되고, 상기 M은 Al, Fe 및 Ni로부터 선택되는 1종 이상인 것인, 자기냉각소재를 제공한다.

[0027] 상기 $NaZn_{13}$ 구조를 가지는 자기냉각소재에 Al, Fe 및 Ni로부터 선택되는 1종 이상을 첨가하여 안정성 및 상대적인 냉각효율을 유지하며, 자기냉각소재의 전이온도를 조절할 수 있다. 또한, 기존에는 값비싼 Co를 사용하여 자기냉각소재의 전이온도를 조절하였지만, 저렴한 Al, Fe 및 Ni로부터 선택되는 1종 이상를 사용하여 전이온도를 조절할 수 있으므로, 저렴한 자기냉각소재를 제공할 수 있으며, Al, Fe 및 Ni로부터 선택되는 1종 이상을 첨가하여 기존 자기냉각소재보다 기계적 물성 및 열교환 특성을 향상시킬 수 있다.

[0028] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 자기냉각소재는 화학식 $La_1Fe_{13-x-y}Co_xSi_yM_z$의 조성을 가지고, 상기 화학식에서, x는 0.01 내지 1.5이고, y는 1.0 내지 1.8이고, z는 0.1 내지 1.3인 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 z는 0.1 내지 1.3, 0.1 내지 0.9, 0.1 내지 0.5, 0.5 내지 1.3, 0.5 내지 0.9 또는 0.9 내지 1.3일 수 있다.

[0029] 상기 화학식 조성에서 La, Fe, Co, Si 및 Al의 원소비율은 1 : 13-x-y : x : y : z 이고, La와 Fe, Co 및 Si의 원소비율은 1 : 13이므로 $NaZn_{13}$ 구조에 Al이 첨가될 수 있다. 구체적으로, Al보다 Si가 $NaZn_{13}$ 구조의 안정화를 더 잘 시키기 때문에 La, Fe, Co 및 Si로 구성된 $NaZn_{13}$ 구조에 Al이 첨가된 자기냉각소재를 만들 수 있다.

[0030] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 M은 Al인 것일 수 있다. 따라서, 상기 자기냉각소재는 화학식 $La_1Fe_{13-x-y}Co_xSi_yAl_z$의 조성을 가지고, 상기 화학식에서, x는 0.01 내지 1.5이고, y는 1.0 내지 1.8이고, z는 0.1 내지 1.3인 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 z는 0.1 내지 1.3, 0.1 내지 0.9, 0.1 내지 0.5, 0.5 내지 1.3, 0.5 내지 0.9 또는 0.9 내지 1.3일 수 있다.

[0031] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 자기냉각소재의 전이온도가 180 K 내지 370 K인 것일 수 있다. 구체적으로, 180 K 내지 340 K, 250 K 내지 320K 또는 270 K 내지 310 K일 수 있다. 또한, 자기냉각소재의 전이온도가 실온보다 높을 수 있으므로, 여러 분야에 적용되어 사용될 수 있다.

[0032] 상기 $NaZn_{13}$ 구조를 가지는 자기냉각소재에 첨가되는 Al의 양에 따라 자기냉각소재의 전이온도를 용이하게 조절할 수 있다. 전이온도는 자기냉각소재에 있어서 상(phase) 전이가 발생할 때 나타나는 온도로서, 온도가 감소할 때 전이온도(Curie temperature, T_c) 부근에서 상자성체에서 강자성체로 변하므로, 자기냉각 기술이 응용될 수 있는 범위의 제품 내지 시스템들이 작동되는 온도 범위를 고려하여, 자기냉각효과가 나타나는 온도의 목적 값을 갖는 자기냉각소재를 선정할 수 있다. 따라서, Al의 양인 z는 목적에 따라 0.1 내지 1.3, 0.1 내지 0.9, 0.1 내지 0.5, 0.5 내지 1.3, 0.5 내지 0.9 또는 0.9 내지 1.3일 수 있다.

[0033] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 자기냉각소재는 5 T의 자기장에서 300 J/kg 내지 500 J/kg의 상대적인 냉각효율(Relative cooling power)을 가지는 것일 수 있다. 기존의 $NaZn_{13}$ 구조를 가지는 자기냉각소재에 Al을 치

환하여 전이온도를 조절하면 치환되는 Al의 양이 증가할수록 자기냉각소재의 안정성 및 상대적인 냉각효율이 급격하게 감소하지만, 본원발명에서와 같이 $NaZn_{13}$ 구조를 가지는 자기냉각소재에 Al을 첨가하여 전이온도를 조절하면 자기냉각소재의 안정성 및 상대적인 냉각효율을 유지할 수 있다.

[0034] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 자기냉각소재는 $NaZn_{13}$ 구조에 H, B, C, N 및 O로부터 선택되는 1종 이상이 더 침입된 것일 수 있다. 상기 $NaZn_{13}$ 구조에 H, B, C, N 및 O로부터 선택되는 1종 이상이 더 침입됨으로써 자기냉각소재의 자기냉각 특성을 향상시킬 수 있다.

[0035] 본 발명의 일 실시예에 따르면, La, Fe, Co, Si 및 M을 포함하는 원료물질을 비활성 가스분위기에서 용융하여 모합금을 제조하는 단계; 및 상기 제조된 모합금을 진공상태에서 열처리하는 단계;를 포함하는 자기냉각소재의 제조방법으로써, 상기 자기냉각소재는 La, Fe, Co 및 Si를 포함하는 $NaZn_{13}$ 구조에 M이 첨가되고, 상기 M은 Al, Fe 및 Ni로부터 선택되는 1종 이상인 것인 자기냉각소재의 제조방법을 제공한다.

[0036] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 자기냉각소재는 화학식 $La_1Fe_{13-x-y}Co_xSi_yM_z$의 조성을 가지도록 하는 양으로 상기 원료물질에 포함되는 것이고, 상기 화학식에서, x는 0.01 내지 1.5이고, y는 1.0 내지 1.8이고, z는 0.1 내지 1.3인 것일 수 있다.

[0037] 상기 용융하여 모합금을 제조하는 단계는 모합금의 균일성을 확보하기 위하여 용융 횟수를 5 내지 10 회 정도 반복적으로 실시할 수 있다.

[0038] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제조된 모합금을 진공상태에서 열처리하는 단계는 900 ℃ 내지 1200 ℃에서 수행되는 것일 수 있다. 상기 모합금을 진공상태에서 열처리하는 단계를 통하여 균질하고 우수한 자기열량효과를 가지는 자기냉각소재를 제조할 수 있다.

[0039] 상기 제조된 모합금을 진공상태에서 열처리하는 단계 이후 급냉시키는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 급냉시키는 단계를 진행하여 자기냉각 소재의 상 안정성을 확보할 수 있으며, 내부에 존재할 수 있는 기공이나 전위(dislocation) 같은 결함들을 감소시켜 자기냉각소재의 특성을 향상시킬 수 있다.

[0040] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예, 실험예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예, 실험예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 기술하는 실시예, 실험예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 명세서의 실시예, 실험예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0041] **실시예 1. 자기냉각소재의 제조**

[0042] $La_1Fe_{10.8}Co_{0.9}Si_{1.3}Al_{0.1}$의 조성을 갖는 자기냉각소재를 제조하기 위하여 La, Fe, Co, Si 및 Al 원소 원료를 상기 조성에 맞춰 준비하였다. 상기 준비한 원소 원료를 구리도가니에 장입하고, 아크멜팅(Arc melting) 장비(삼한진공, 한국)를 1×10^{-4} Torr 이하의 진공 상태로 만든 다음, 밸브를 닫고 Ar 가스를 채워 약 500 Torr로 유지하였다. 그 다음 약 100 A의 전류를 흘려 용융(melting)하여 모합금을 제조하였다. 상기 용융하는 공정은 모합금의 균일성을 확보하기 위하여 5 내지 7회 정도 반복적으로 실시하였다. 상기 제조된 모합금은 표면의 산화물 등을 제거하기 위해 연마하고, 석영관(quartz tube)에 넣은 다음 석영관을 진공 상태로 만들고 밀봉(sealing)하였다. 밀봉된 석영관을 열처리로에 넣고, 1050 ℃에서 5일간 열처리한 다음 물속에 넣어 급냉시켜 자기냉각소재를 제조하였다.

[0043] **실시예 2 내지 실시예 4 및 비교예 1 내지 비교예 5의 제조**

[0044] 하기 표 1에 나타낸 자기냉각소재의 조성에 따라 La, Fe, Co, Si 및 Al 원소를 준비한 것을 제외하고는 상기 실시예 1의 제조방법과 동일한 방법으로 실시예 2 내지 실시예 4 및 비교예 1 내지 비교예 5의 자기냉각소재를 제조하였다.

표 1

[0045]

실시예 번호	자기냉각소재의 조성	비교예 번호	자기냉각소재의 조성
실시예 1	$La_1Fe_{10.8}Co_{0.9}Si_{1.3}Al_{0.1}$	비교예 1	$La_1Fe_{10.8}Co_{0.9}Si_{1.2}Al_{0.1}$
실시예 2	$La_1Fe_{10.8}Co_{0.9}Si_{1.3}Al_{0.5}$	비교예 2	$La_1Fe_{10.8}Co_{0.9}Si_{0.8}Al_{0.5}$

실시예 3	$La_1Fe_{10.8}Co_{0.9}Si_{1.3}Al_{0.9}$	비교예 3	$La_1Fe_{10.8}Co_{0.9}Si_{0.4}Al_{0.9}$
실시예 4	$La_1Fe_{10.8}Co_{0.9}Si_{1.3}Al_{1.3}$	비교예 4	$La_1Fe_{10.8}Co_{0.9}Al_{1.3}$
		비교예 5	$La_1Fe_{10.8}Co_{0.9}Si_{1.3}$

[0046] **실험예 1. M-T 곡선의 측정 및 분석**

[0047] 상기 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1 내지 비교예 5의 자기냉각소재 시료에 대하여, 미국, Quaantum Design 사의 PPMS(Physical Property Measurement System)장비의 VSM(Vibrating Sample Magnetometer) option을 사용하여 시료의 온도를 250 K로 낮춘 후 시료의 축방향으로 외부 자기장 500 Oe를 인가하였다. 자기장을 인가한 상태에서 온도를 350 K 또는 380 K까지 증가시키며 시료의 자기 모멘트(emu)를 측정하고, 측정한 자기 모멘트를 시료의 무게로 나누어 자화(magnetization, emu/g)를 계산하여 온도에 따른 자화 곡선(Magnetization-Temperature; M-T)을 도 1 및 도 2에 나타내었다. 또한, 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1 내지 비교예 5의 전이온도 변화를 측정하고 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[0048] 도 1 및 도 2를 보면, $NaZn_{13}$ 구조를 가지는 비교예 5($La_1Fe_{10.8}Co_{0.9}Si_{1.3}$)의 자기냉각소재에 Al이 첨가된 실시예 1 내지 실시예 4의 자기냉각소재의 M-T 곡선은 비교예 5의 M-T 곡선과 큰 차이가 없는 것을 알 수 있다.

[0049] 반면, $NaZn_{13}$ 구조를 가지는 비교예 5($La_1Fe_{10.8}Co_{0.9}Si_{1.3}$)에 Si의 일부가 Al로 치환된 비교예 1 및 비교예 2의 자기냉각소재의 M-T 곡선은 치환되는 Al의 양이 적어 비교예 5의 M-T 곡선과 큰 차이가 없지만, 치환되는 Al의 양이 많은 비교예 3 및 비교예 4의 M-T 곡선은 높은 온도에서도 자화값이 작아지지 않고 증가하는 것을 확인하였다. 이로부터, $NaZn_{13}$ 구조를 가지는 비교예 5($La_1Fe_{10.8}Co_{0.9}Si_{1.3}$)에 Si의 일부가 Al로 치환되어 구조적으로 불안정해진 것을 알 수 있다.

[0050] 또한, 도 3을 보면, 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1 내지 비교예 4 모두 첨가 또는 치환되는 Al의 양이 증가할수록 전이온도(Curie temperature, T_c) 또한 증가하는 것을 확인하였다. 나아가, $NaZn_{13}$ 구조를 가지는 비교예 5($La_1Fe_{10.8}Co_{0.9}Si_{1.3}$)에 같은 양의 Al을 첨가 또는 치환하였을 경우, Al을 첨가하였을 때의 전이온도가 더 높은 것을 확인하였다.

[0051] **실험예 2. M-H 곡선의 측정 및 분석**

[0052] 상기 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1 내지 비교예 5의 자기냉각소재 시료에 대하여, 시작 온도를 250 K, 260 K, 270 K 또는 280 K 로 고정하고, 자기장을 0 T 내지 5 T로 변화시키면서 각 시료의 자기 모멘트를 측정하였다. 이어서, 온도를 2 K 또는 5 K씩 증가시키면서 최종 온도 330K, 340K, 350 K 또는 380 K까지 동일한 측정을 반복하였다. 그 다음 상기 측정한 자기 모멘트를 시료의 무게로 나누어 자화(magnetization, emu/g)를 계산하여 자기장에 따른 자화 곡선(Magnetization-Applied Field; M-H)을 도 4 및 도 5에 나타내었다.

[0053] 도 4 및 도 5를 보면, $NaZn_{13}$ 구조를 가지는 비교예 5($La_1Fe_{10.8}Co_{0.9}Si_{1.3}$)에 Al이 첨가된 실시예 1 내지 실시예 4의 M-H 곡선은 비교예 5의 M-H 곡선과 같이, 전이온도보다 온도가 낮은 경우 약한 자기장에서 자화값이 급격하게 증가해서 포화되는 강자성의 특징을 가지는 것을 확인하였다. 또한 전이온도보다 높은 온도에서는 자기장 증가에 따라 자화값이 완만하게 증가함을 볼 수 있고, 더 높은 온도에서는 자기장에 대해 선형적인 증가하는 상자성의 특성을 보여주는 것을 확인하였다.

[0054] 반면, $NaZn_{13}$ 구조를 가지는 비교예 5($La_1Fe_{10.8}Co_{0.9}Si_{1.3}$)에 Si의 일부가 Al로 치환된 비교예 1 및 비교예 2의 M-H 곡선은 치환되는 Al의 양이 적어 비교예 5의 M-H 곡선과 큰 차이가 없지만, 치환되는 Al의 양이 많은 비교예 3 및 비교예 4의 M-H 곡선은 높은 온도에서도 약한 자기장에서 자화값이 급격하게 증가해서 포화되는, 미반응하여 남아있는 Fe에 의한 강자성의 특징을 가지는 것을 확인하였다. 이로부터, 상기 실험예 1에서 확인한 것과 같이 $NaZn_{13}$ 구조를 가지는 비교예 5($La_1Fe_{10.8}Co_{0.9}Si_{1.3}$)의 Si의 일부가 Al로 치환되어 구조적으로 불안정해진 것을 알 수 있다.

[0055] **실험예 3. ΔS-T 곡선의 도시 및 분석**

[0056] 상기 실험예 2의 M-H 곡선을 기초로, 맥스웰 방정식을 이용하여 온도에 따른 엔트로피 변화량의 그래프를 도 6 및 도 7에 나타내었다.

[0057] 또한, 도 6 및 도 7의 ΔS-T 그래프를 기초로, 1T 내지 5T 범위의 자기장에서 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1 내지 비교예 5 자기냉각소재의 엔트로피 변화량의 절대값(|ΔS|)의 최고값, FWHM에 해당하는 ΔT 및 이들을 곱하여 계산된 상대적인 냉각 효율을 그래프로 도 8 및 도 9에 나타내었다.

[0058] 도 6 내지 도 9를 보면, $NaZn_{13}$ 구조를 가지는 비교예 5($La_1Fe_{10.8}Co_{0.9}Si_{1.3}$)에 첨가 또는 치환되는 Al의 양이 증가할수록 자기냉각소재의 엔트로피 변화량의 절대값(|ΔS|)의 최고값이 감소하고, FWHM에 해당하는 ΔT가 증가하는 것을 알 수 있다.

[0059] 또한, $NaZn_{13}$ 구조를 가지는 비교예 5($La_1Fe_{10.8}Co_{0.9}Si_{1.3}$)에 Al을 첨가하더라도 상대적인 냉각 효율은 크게 감소하지 않았지만, $NaZn_{13}$ 구조를 가지는 비교예 5($La_1Fe_{10.8}Co_{0.9}Si_{1.3}$)에 Si의 일부가 Al로 치환될수록 상대적인 냉각 효율이 크게 감소하는 것을 확인하였다.

[0060] **실험예 4. XRD 패턴 측정 및 분석**

[0061] 상기 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1 내지 비교예 5에서 제조한 자기냉각소재에 대하여 X선 회절 분석을 수행하여 XRD 패턴을 측정하였고, 그 결과를 도 10 및 도 11에 나타내었다.

[0062] 또한, 상기 도 10 및 도 11의 XRD 패턴을 분석하여, 각 자기냉각소재의 상 분율을 표 2 및 도 12에 나타내었다. 표 2에서 ND(Not Detected)는 측정되지 않은 것을 의미한다.

표 2

[0063]

자기냉각소재	상 분율 (%)				
	$La(Fe,Co,Si)_{13}$	α-Fe	LaFeSi	$La(Fe_2Si_2)$	La_5Si_3
실시예 1	90.4	2.6	7.0	ND	ND
실시예 2	93.7	ND	6.3	ND	ND
실시예 3	96.1	ND	3.9	ND	ND
실시예 4	95.8	ND	4.2	ND	ND
비교예 1	94.8	1.6	0.1	ND	3.6
비교예 2	94.3	1.3	ND	1.1	3.2
비교예 3	65.6	19.9	ND	12.8	1.7
비교예 4	47.8	19.1	ND	27.0	6.0
비교예 5	71.2	21.3	7.5	ND	ND

[0064] 표 2 및 도 12를 보면, Al이 첨가된 실시예 1 내지 실시예 4의 자기냉각소재는 Al이 첨가되지 않은 비교예 5보다 $La(Fe,Co,Si)_{13}$ 상의 분율이 증가하고, 불순물인 α-Fe 상 및 LaFeSi 상의 분율이 감소한 것을 확인하였다.나아가, Al의 첨가량이 증가할수록 불순물인 α-Fe 상 및 LaFeSi 상의 분율이 더욱 감소하며, 특히 Al이 0.5 이상 첨가된 실시예 2 내지 실시예 4의 자기냉각소재에서는 α-Fe 상이 확인되지 않았다.

[0065] Al의 치환량이 적은 비교예 1 및 비교예 2의 자기냉각소재는 Al이 치환되지 않은 비교예 5보다 $La(Fe,Co,Si)_{13}$ 상의 분율이 증가하고, 불순물인 α-Fe 상 및 LaFeSi 상의 분율이 감소한 것을 확인하였다.

[0066] 다만, Al의 치환량이 증가할수록 $La(Fe,Co,Si)_{13}$ 상의 분율이 급격하게 감소하고, 불순물인 α-Fe 상의 분율이 증가한 것을 확인하였다.

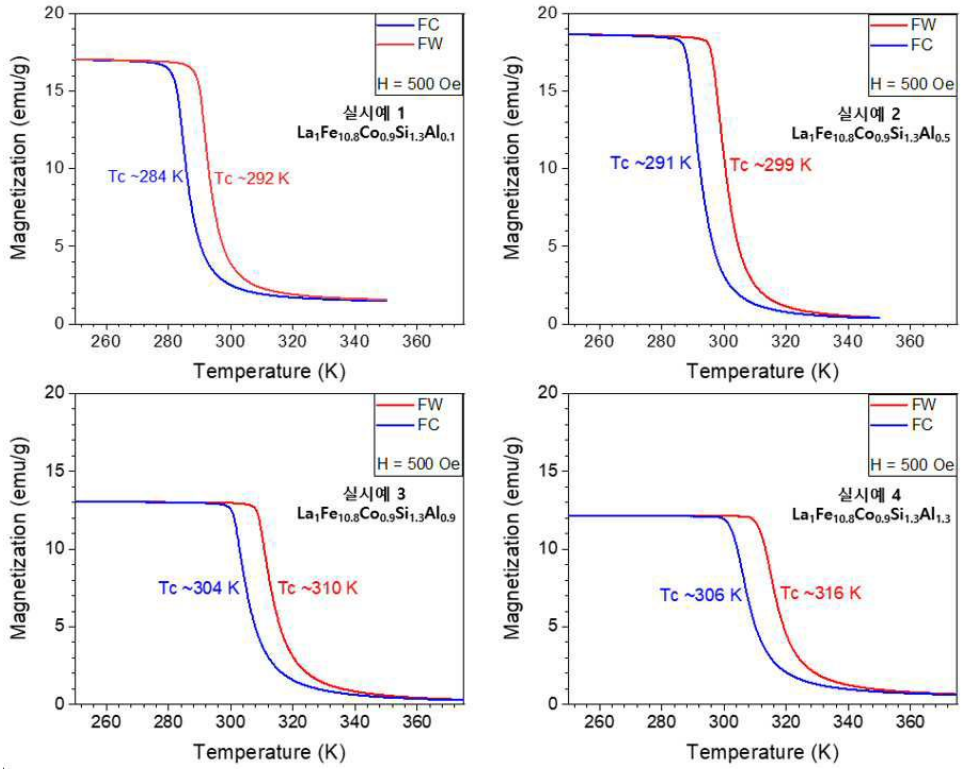
[0067] 나아가, Al이 치환된 비교예 1 내지 비교예 4의 자기냉각소재는 이차상인 $La(Fe_2Si_2)$ 상 및/또는 La_5Si_3 상이 확인되었다.

[0068] 따라서, 도 10, 도 11, 도 12 및 표 2를 종합하면, 비교예 5의 조성에 Al이 첨가될수록 $La(Fe,Co,Si)_{13}$ 상이 안정적으로 형성되지만, Al이 치환될수록 α-Fe 상, $La(Fe_2Si_2)$ 상 및/또는 La_5Si_3 상이 증가하여 $La(Fe,Co,Si)_{13}$ 상이 안정적으로 형성되지 않는 것을 알 수 있다.

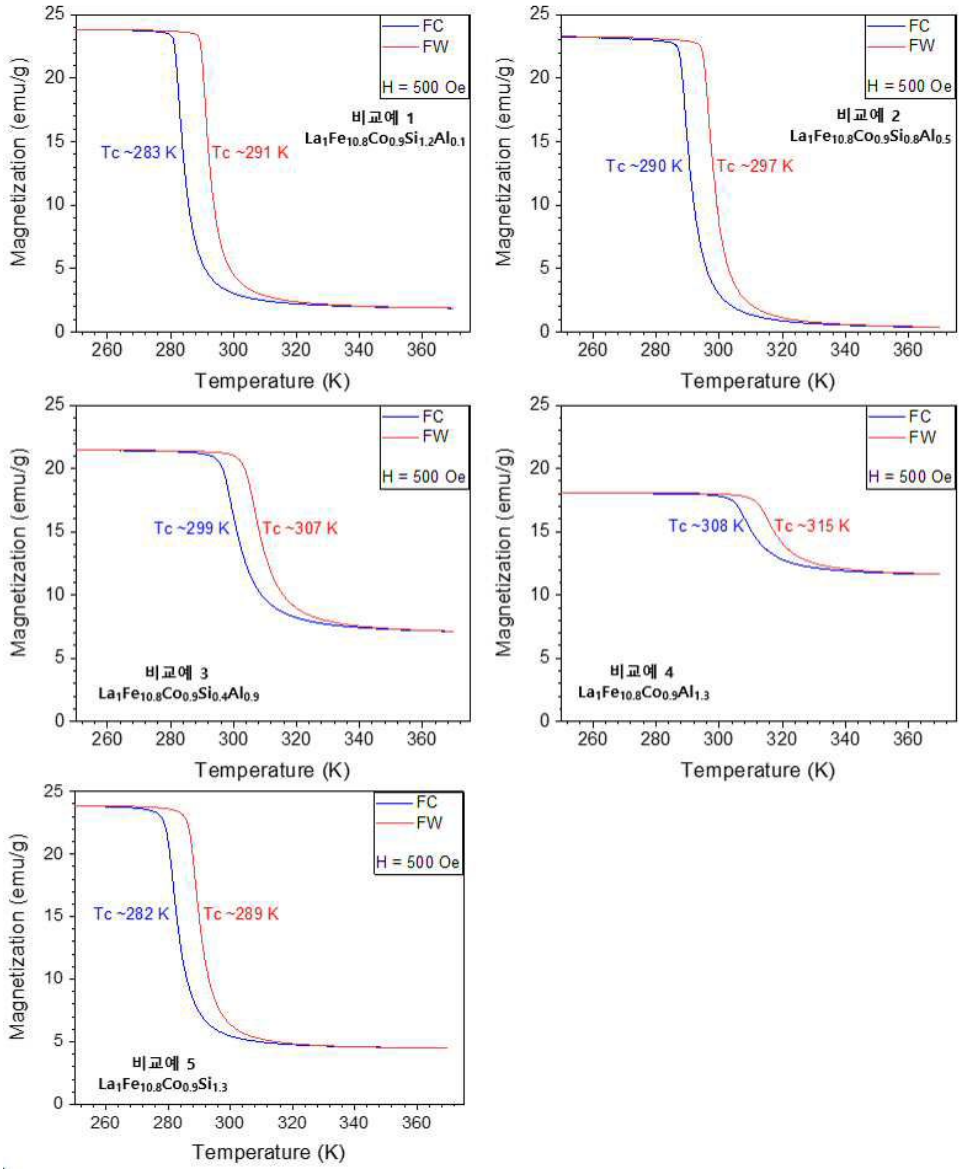
[0069] 이상에서 본 발명은 비록 한정된 실시예에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술사상과 아래에 기재될 특허청구범위의 균등범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

도면

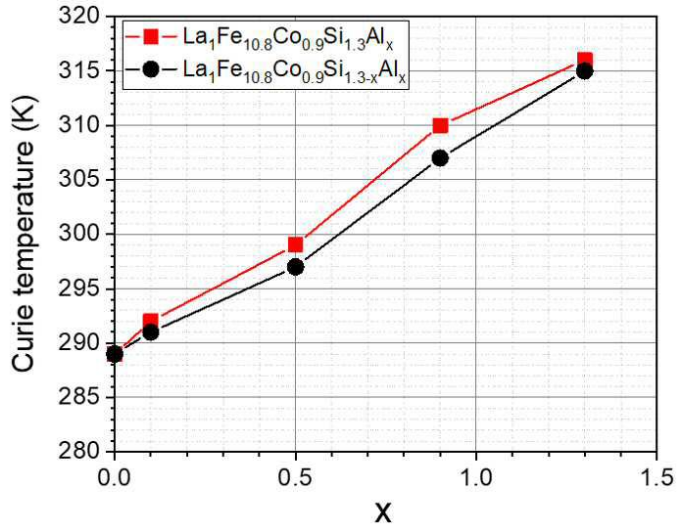
도면1


FC
FW
H = 500 Oe
실시예 1
La1Fe10.8Co0.9Si1.3Al0.1
Tc ~284 K
Tc ~292 K
Magnetization (emu/g)
Temperature (K)
FW
FC
H = 500 Oe
실시예 2
La1Fe10.8Co0.9Si1.3Al0.5
Tc ~291 K
Tc ~299 K
Magnetization (emu/g)
Temperature (K)
FW
FC
H = 500 Oe
실시예 3
La1Fe10.8Co0.9Si1.3Al0.9
Tc ~304 K
Tc ~310 K
Magnetization (emu/g)
Temperature (K)
FW
FC
H = 500 Oe
실시예 4
La1Fe10.8Co0.9Si1.3Al1.3
Tc ~306 K
Tc ~316 K
Magnetization (emu/g)
Temperature (K)

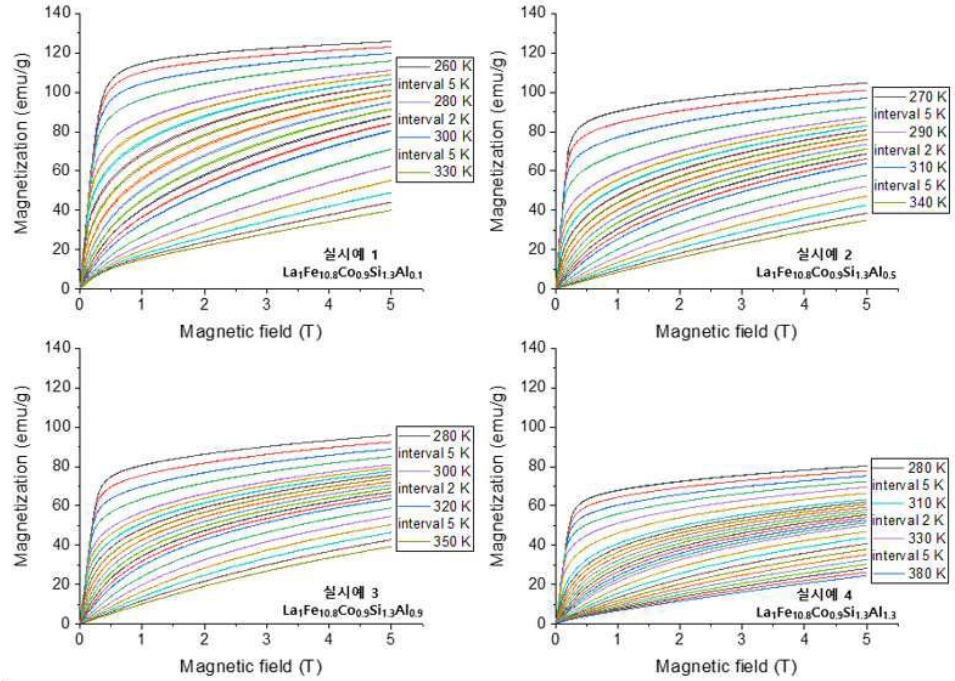
도면2


FC
FW
H = 500 Oe
Tc ~283 K
Tc ~291 K
비교예 1
La1Fe10.8Co0.9Si1.2Al0.1
Tc ~290 K
Tc ~297 K
비교예 2
La1Fe10.8Co0.9Si0.8Al0.5
Tc ~299 K
Tc ~307 K
비교예 3
La1Fe10.8Co0.9Si0.4Al0.9
Tc ~308 K
Tc ~315 K
비교예 4
La1Fe10.8Co0.9Al1.3
Tc ~282 K
Tc ~289 K
비교예 5
La1Fe10.8Co0.9Si1.3
Magnetization (emu/g)
Temperature (K)

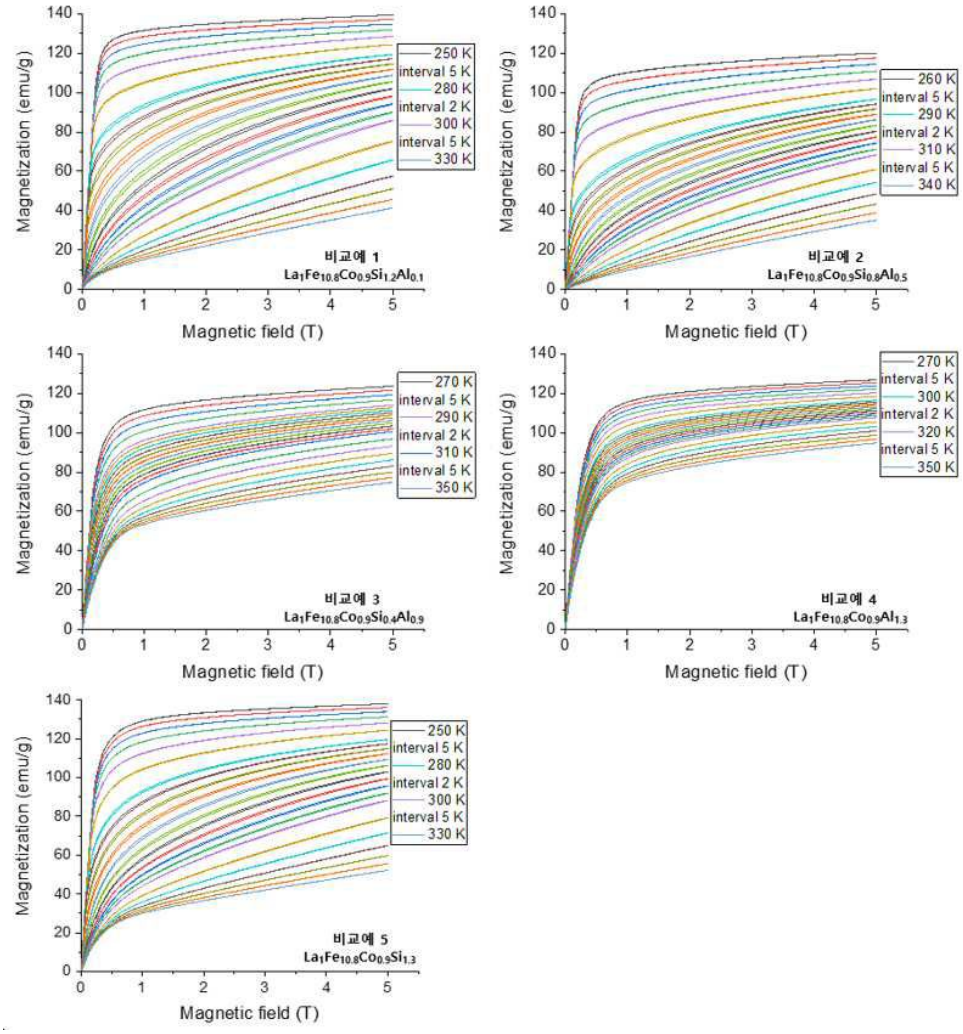
도면3


La1Fe10.8Co0.9Si1.3Alx
La1Fe10.8Co0.9Si1.3-xAlx
Curie temperature (K)
X

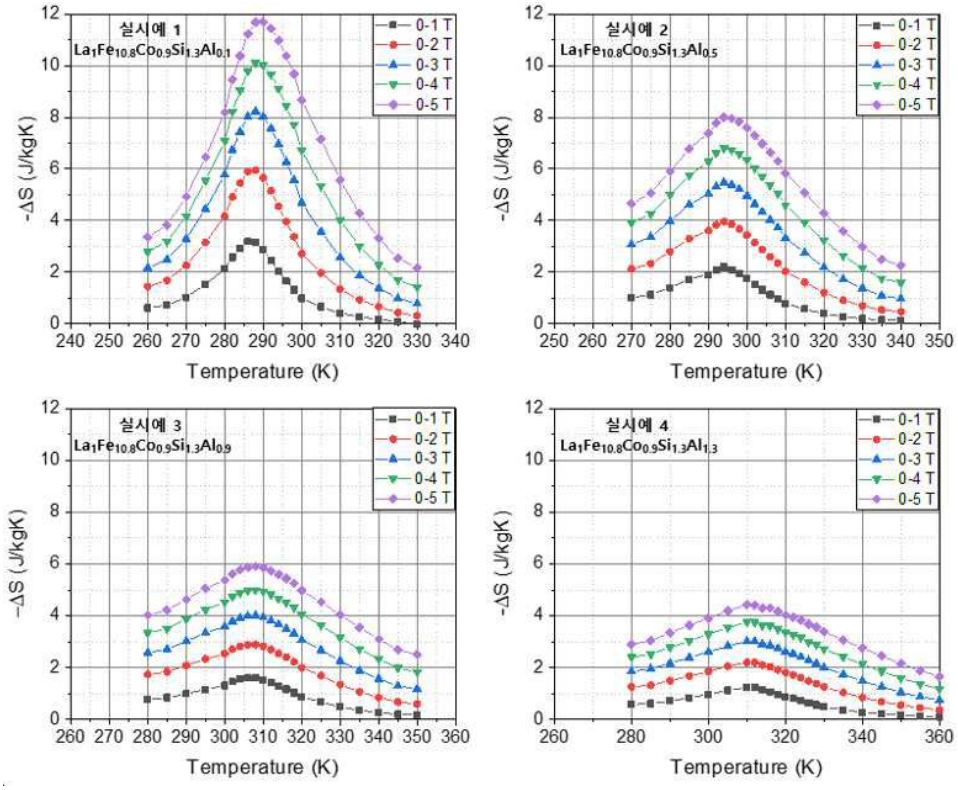
도면4


Magnetization (emu/g)
Magnetic field (T)
260 K
interval 5 K
280 K
interval 2 K
300 K
interval 5 K
330 K
실시예 1
La1Fe10.8Co0.9Si1.3Al0.1
270 K
interval 5 K
290 K
interval 2 K
310 K
interval 5 K
340 K
실시예 2
La1Fe10.8Co0.9Si1.3Al0.5
280 K
interval 5 K
300 K
interval 2 K
320 K
interval 5 K
350 K
실시예 3
La1Fe10.8Co0.9Si1.3Al0.9
280 K
interval 5 K
310 K
interval 2 K
330 K
interval 5 K
380 K
실시예 4
La1Fe10.8Co0.9Si1.3Al1.3

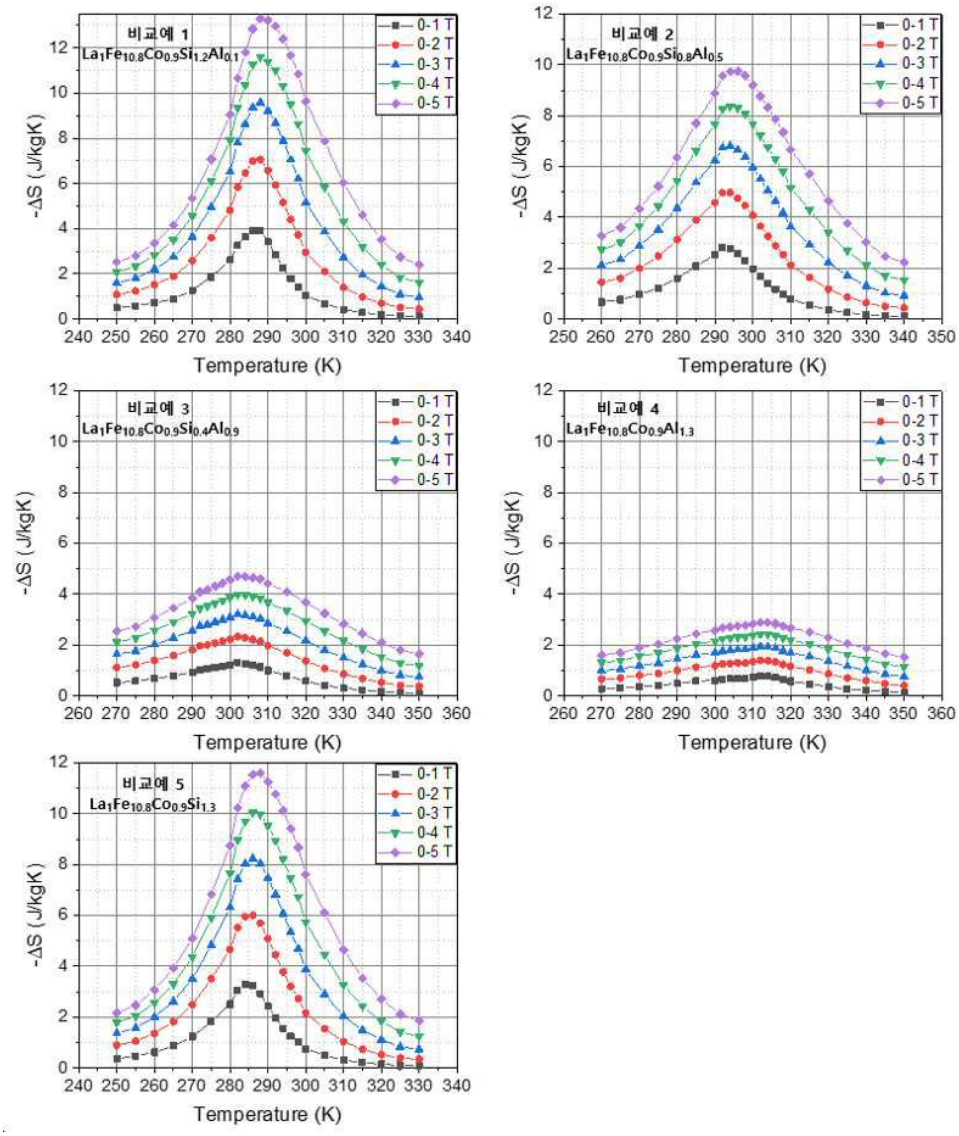
도면5


Magnetization (emu/g)
Magnetic field (T)
250 K
interval 5 K
280 K
interval 2 K
300 K
interval 5 K
330 K
비교예 1
La1Fe10.8Co0.9Si1.2Al0.1
260 K
interval 5 K
290 K
interval 2 K
310 K
interval 5 K
340 K
비교예 2
La1Fe10.8Co0.9Si0.8Al0.5
270 K
interval 5 K
290 K
interval 2 K
310 K
interval 5 K
350 K
비교예 3
La1Fe10.8Co0.9Si0.4Al0.9
270 K
interval 5 K
300 K
interval 2 K
320 K
interval 5 K
350 K
비교예 4
La1Fe10.8Co0.9Al1.3
250 K
interval 5 K
280 K
interval 2 K
300 K
interval 5 K
330 K
비교예 5
La1Fe10.8Co0.9Si1.3

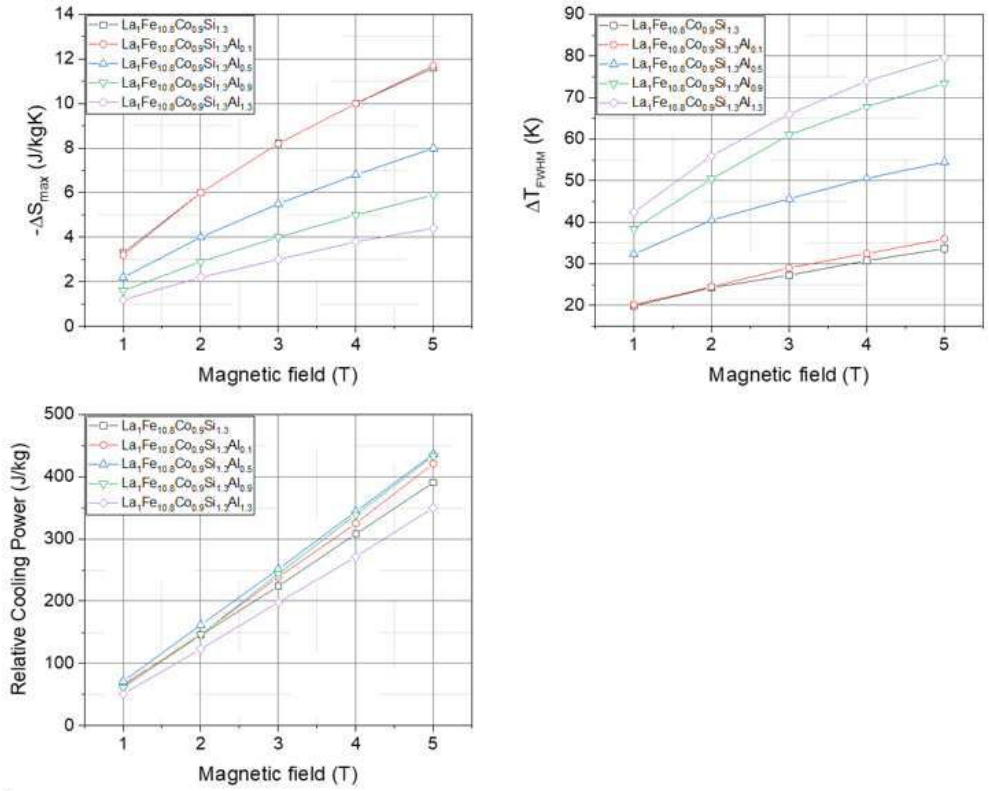
도면6


실시예 1
La1Fe10.8Co0.9Si1.3Al0.1
실시예 2
La1Fe10.8Co0.9Si1.3Al0.5
실시예 3
La1Fe10.8Co0.9Si1.3Al0.9
실시예 4
La1Fe10.8Co0.9Si1.3Al1.3
0-1 T
0-2 T
0-3 T
0-4 T
0-5 T
-ΔS (J/kgK)
Temperature (K)

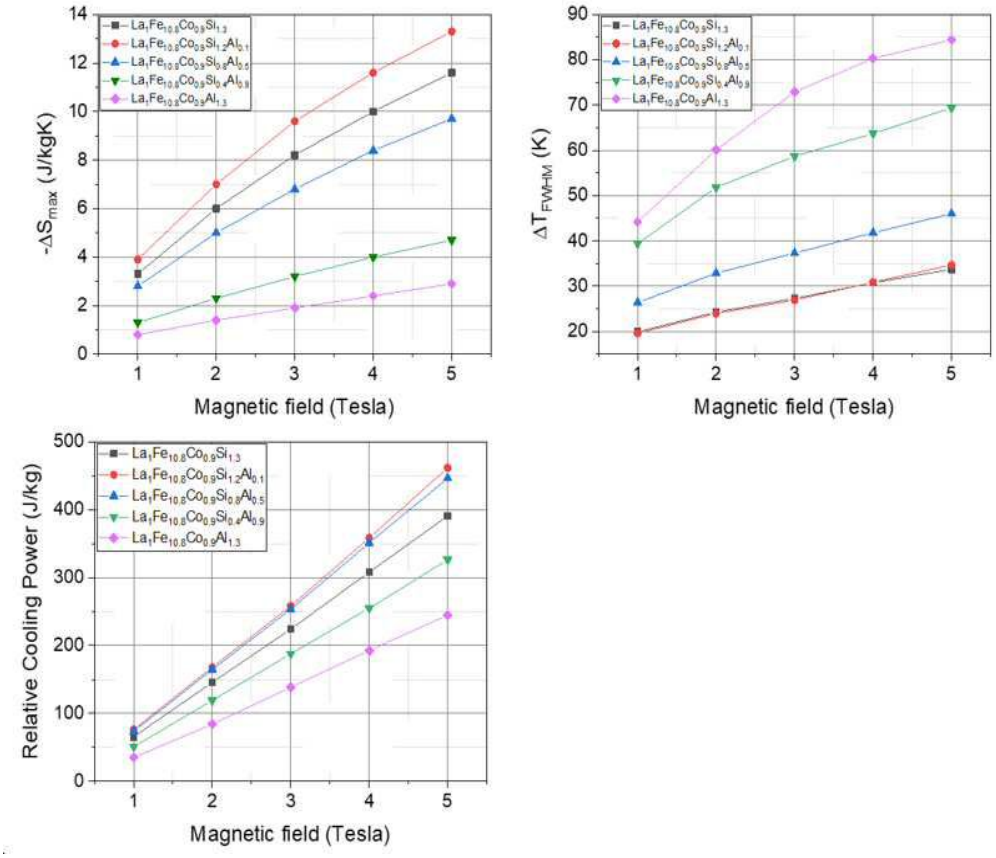
도면7


비교예 1
La1Fe10.8Co0.9Si1.2Al0.1
비교예 2
La1Fe10.8Co0.9Si0.8Al0.5
비교예 3
La1Fe10.8Co0.9Si0.4Al0.9
비교예 4
La1Fe10.8Co0.9Al1.3
비교예 5
La1Fe10.8Co0.9Si1.3
0-1 T
0-2 T
0-3 T
0-4 T
0-5 T
-ΔS (J/kgK)
Temperature (K)

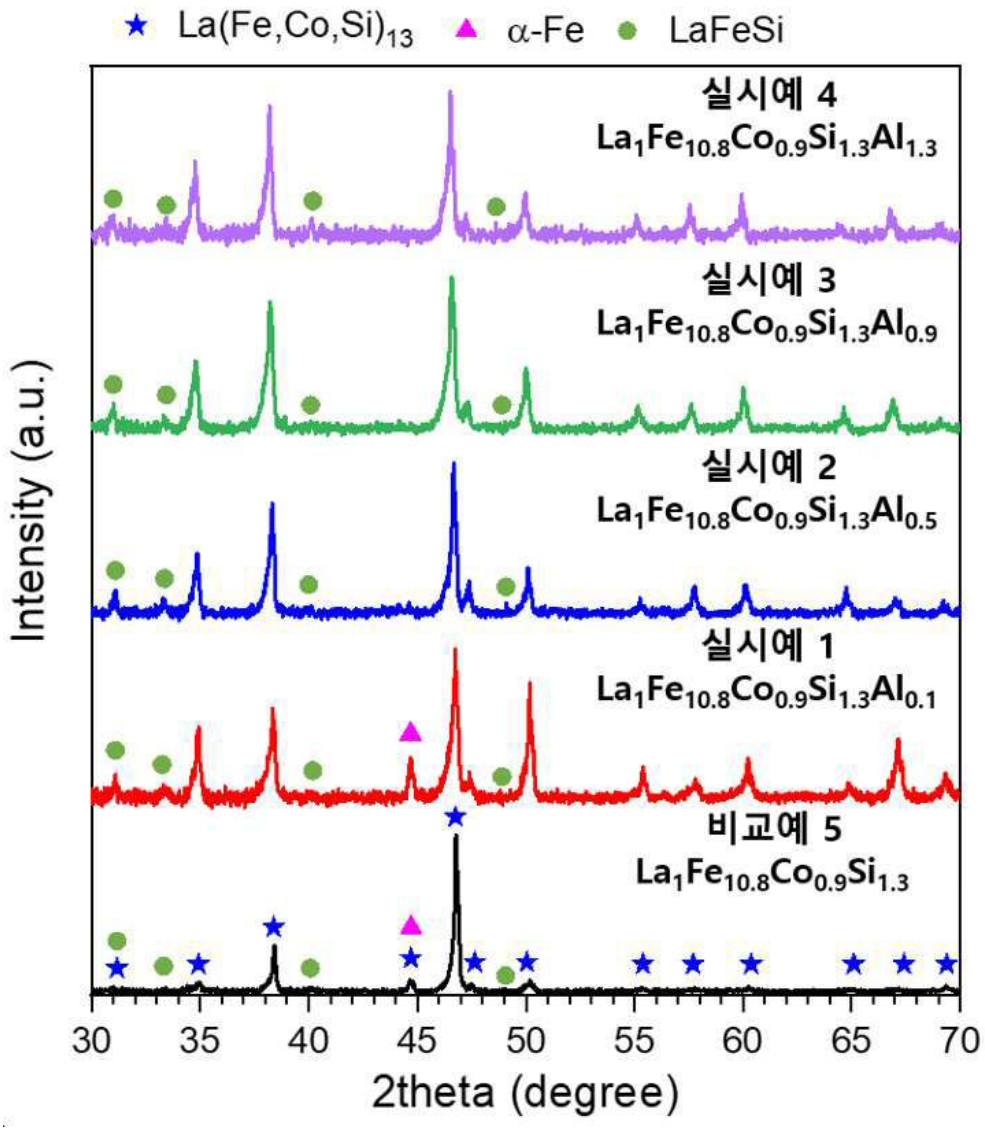
도면8


-ΔSmax (J/kgK)
Magnetic field (T)
ΔTFWHM (K)
Magnetic field (T)
Relative Cooling Power (J/kg)
Magnetic field (T)

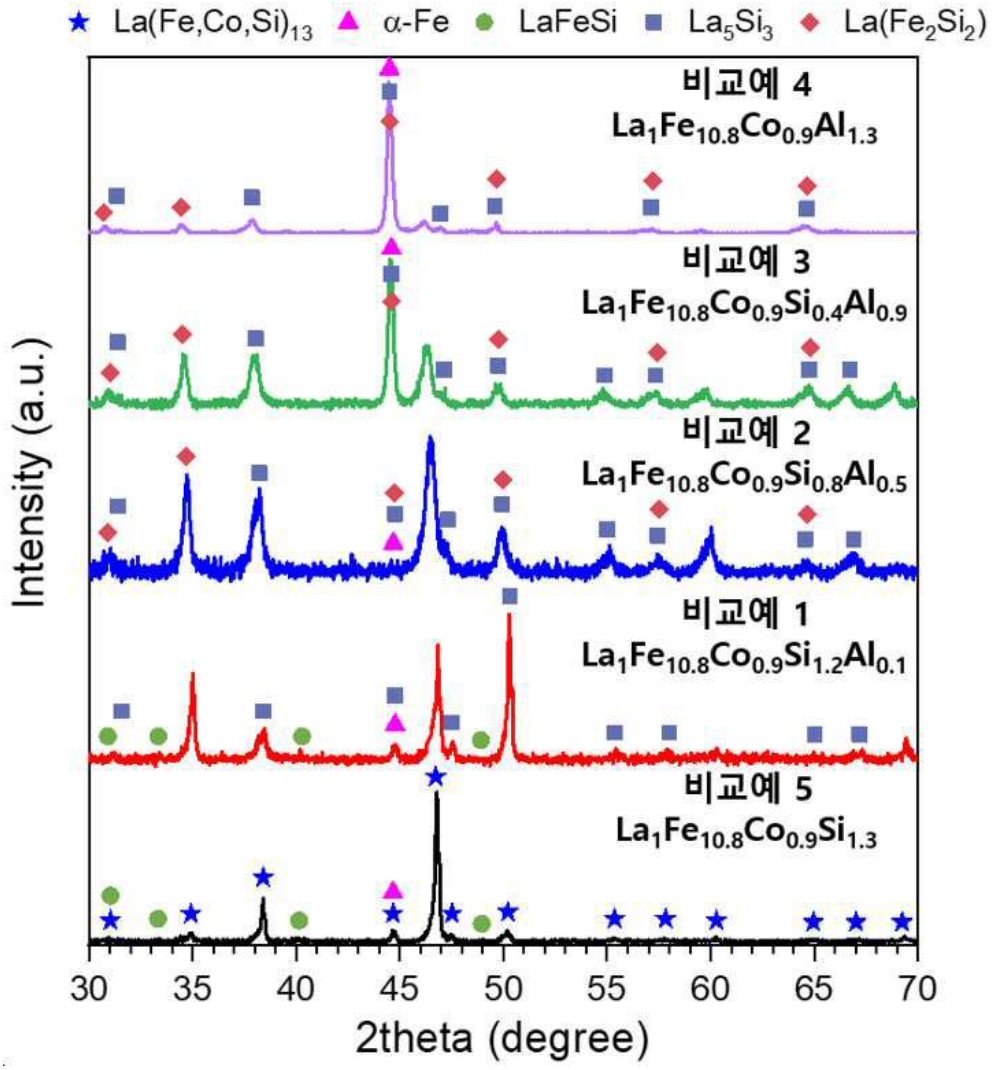
도면9


-ΔSmax (J/kgK)
Magnetic field (Tesla)
ΔTFWHM (K)
Magnetic field (Tesla)
Relative Cooling Power (J/kg)
Magnetic field (Tesla)

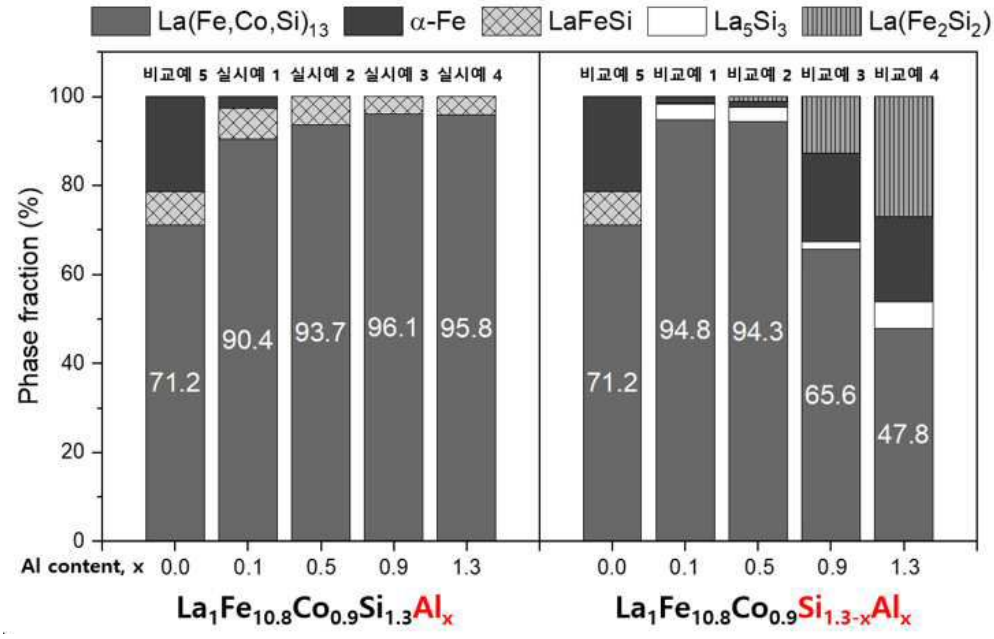
도면10


★ La(Fe,Co,Si)13 ▲ α-Fe ● LaFeSi
실시예 4
La1Fe10.8Co0.9Si1.3Al1.3
실시예 3
La1Fe10.8Co0.9Si1.3Al0.9
실시예 2
La1Fe10.8Co0.9Si1.3Al0.5
실시예 1
La1Fe10.8Co0.9Si1.3Al0.1
비교예 5
La1Fe10.8Co0.9Si1.3
Intensity (a.u.)
30 35 40 45 50 55 60 65 70
2theta (degree)

도면11


La(Fe,Co,Si)13
α-Fe
LaFeSi
La5Si3
La(Fe2Si2)
비교예 4
La1Fe10.8Co0.9Al1.3
비교예 3
La1Fe10.8Co0.9Si0.4Al0.9
비교예 2
La1Fe10.8Co0.9Si0.8Al0.5
비교예 1
La1Fe10.8Co0.9Si1.2Al0.1
비교예 5
La1Fe10.8Co0.9Si1.3
Intensity (a.u.)
30
35
40
45
50
55
60
65
70
2theta (degree)

도면12


La(Fe,Co,Si)13
α-Fe
LaFeSi
La5Si3
La(Fe2Si2)
비교예 5
실시예 1
실시예 2
실시예 3
실시예 4
비교예 5
비교예 1
비교예 2
비교예 3
비교예 4
Phase fraction (%)
100
80
60
40
20
0
71.2
90.4
93.7
96.1
95.8
71.2
94.8
94.3
65.6
47.8
Al content, x
0.0
0.1
0.5
0.9
1.3
0.0
0.1
0.5
0.9
1.3
La1Fe10.8Co0.9Si1.3Alx
La1Fe10.8Co0.9Si1.3-xAlx