(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년05월09일
(11) 등록번호 10-2663999
(24) 등록일자 2024년05월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01F 1/01 (2006.01) *C23C 18/00* (2018.01)
C23C 18/12 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01F 1/015 (2013.01)
C23C 18/00 (2018.01)
(21) 출원번호 10-2022-0161277
(22) 출원일자 2022년11월28일
심사청구일자 2022년11월28일
(56) 선행기술조사문헌
JP2021145107 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
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

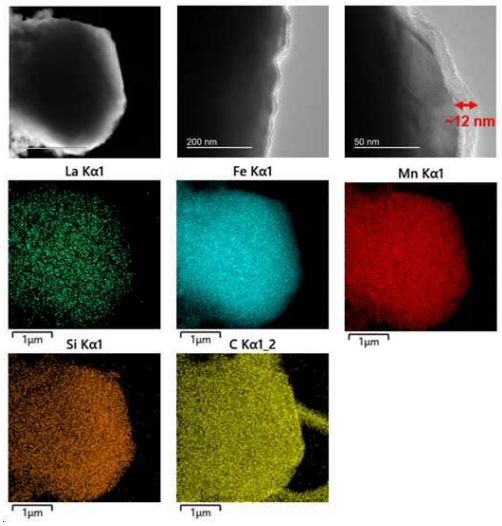
전체 청구항 수 : 총 14 항 심사관 : 장영주

(54) 발명의 명칭 **탄소층이 코팅된 자기냉각물질 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 탄소층이 코팅된 자기냉각물질 및 이의 코팅방법에 관한 것으로, 구체적으로 열전도율이 높은 탄소코팅층으로 자기냉각물질의 부식저항성을 증가시키고 냉각 효율은 유지하는 우수한 자기냉각물질에 관한 것이다.

대 표 도 - 도11



(52) CPC특허분류
C23C 18/1204 (2013.01)
(72) 발명자
이아영
서울특별시 마포구 토정로14길 23

강기훈
경상남도 창원시 성산구 창원대로 888

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	1/1
과제수행기관명	한국재료연구원
연구기간	2022.01.01 ~ 2022.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

자기냉각물질 분말; 및

상기 자기냉각물질 분말의 표면 상에 위치하는 탄소코팅층;

을 포함하는 탄소층이 코팅된 자기냉각물질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 자기냉각물질 분말은 Gd 및 Gd계 화합물, $La(Fe,Si)_{13}$계 화합물, $La(Fe,Si)_{13}$-H계 화합물, $La(Fe, Al)_{13}$계 화합물, $(Mn,Fe)_2(P,Si)$ 계 화합물, Mn계 호이슬러 합금, Ln계 마그네사이트 및 FeRh계 화합물 중 1종 이상을 포함하는 것인 탄소층이 코팅된 자기냉각물질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 탄소코팅층은 탄소로만 이루어진 것인 탄소층이 코팅된 자기냉각물질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 자기냉각물질 분말은 평균 직경이 1 ㎛ 내지 200 ㎛ 인 탄소층이 코팅된 자기냉각물질.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 탄소코팅층의 두께는 상기 자기냉각물질 분말 직경의 0.1 % 내지 0.5 %인 것인 탄소층이 코팅된 자기냉각물질.

청구항 6

탄소 공급원 유기화합물 및 케톤계 용매의 혼합물에 자기냉각물질 분말을 첨가하여 자기냉각물질 분말 분산액을 얻는 단계;

상기 자기냉각물질 분말 분산액을 초음파 처리하여 상기 자기냉각물질 분말 상에 탄소코팅층을 형성하는 단계;

를 포함하는 탄소층이 코팅된 자기냉각물질의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 탄소 공급원 유기화합물은 유기산, 탄화수소 및 고분자 중 1종 이상을 포함하는 것인 탄소층이 코팅된 자기냉각물질의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 유기산은 말레산, 푸마르산, 숙신산, 말산, 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 젖산, 타르타르산 및 시트르산 중 1종 이상을 포함하는 것인 탄소층이 코팅된 자기냉각물질의 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 탄화수소는 나프탈렌 및 파이렌 중 1종 이상을 포함하는 것인 탄소층이 코팅된 자기냉각물질의 제조방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 고분자는 폴리메타크릴산메틸 및 폴리비닐피롤리돈 중 1종 이상을 포함하는 것인 탄소층이 코팅된 자기냉각물질의 제조방법.

청구항 11

제6항에 있어서,

상기 케톤계 용매는 아세톤 및 메틸에틸케톤 중 1종 이상을 포함하는 것인 탄소층이 코팅된 자기냉각물질의 제조방법.

청구항 12

제6항에 있어서,

상기 초음파 처리는 20℃ 내지 50℃의 온도로 수행되는 것인 탄소층이 코팅된 자기냉각물질의 제조방법.

청구항 13

제6항에 있어서,

상기 자기냉각물질 분말 분산액을 얻는 단계 이전에, 상기 자기냉각물질 분말을 볼밀링하여 분쇄하는 단계;를 더 포함하는 탄소층이 코팅된 자기냉각물질의 제조방법.

청구항 14

제6항에 있어서,

상기 자기냉각물질 분말 분산액을 초음파 처리하여 상기 자기냉각물질 분말 상에 탄소코팅층을 형성하는 단계 이후에, 탄소코팅층이 형성된 자기냉각물질을 건조하는 단계;를 더 포함하는 탄소층이 코팅된 자기냉각물질의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 탄소층이 코팅된 자기냉각물질 및 이의 코팅방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 자기냉각물질은, 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] 자기냉각 기술에 사용되는 물질은 상자성-강자성 간의 전이가 발생하는 온도인 Tc(전이온도) 부근에서 가장 높은 자기 엔트로피 변화(ΔS)를 보이며, 이후 온도를 높이거나 낮추면 자기 엔트로피 변화도 줄어들게 된다. 일반적인 자기냉각물질의 ΔS-T 곡선에서 가장 높은 ΔS 값의 반치폭(Full Width at Half Maximum, FWHM)에 해당하는 ΔT가 구해지고, ΔS x ΔT 값이 상대적인 냉각효율(Relative Cooling Power)로 불린다.

[0004] 따라서 자기냉각 물질의 최적의 작동 온도구간은 전이온도 부근이고, 각각의 물질이 갖는 ΔS, ΔT도 어느정도 고정되어 있다. 한편, 가돌리늄은 전이온도 ~292 K로 상온 부근이고 ΔS는 ~5 J/kgK(자기장 변화량, ΔH=2T)이고 ΔT(ΔH=2T)는 ~40 K로 비교적 넓은 온도 구간을 갖는다.

[0005] 가돌리늄은 위와 같은 우수한 특성으로 오랫동안 상온용 자기냉각 시스템에 적용되어 왔다. 그러나, 희토류 원소인 가돌리늄의 높은 소재 가격이 응용에 걸림돌이 되어왔으며, 또한 단일원소이므로 Tc가 고정되어 있는 문제가 있었다.

[0006] 또다른 자기냉각물질로서 $La(Fe,Si)_{13}$-H계 화합물은 상온영역에서 Tc를 갖고 첨가원소에 의해 Tc를 가변할 수 있는 특징이 있다. 또한 ΔS가 가돌리늄에 비해 ~3배 정도 높은 특징을 갖고 있다. 그러나 ΔT가 ~5K로 협소한 온도구간을 나타내어 LaFeSi계 화합물을 자기냉각 시스템에 적용하기 위해서는 Tc를 제어하여 연속적인 배치를 통하여 온도구간(ΔT)을 넓히게 된다.

[0007] 한편, AMR(Active magnetocaloric Regenerator)로 불리는 자기냉각 시스템에서 자기냉각 물질은 일정한 형태의 구조체 베드(Bed)에 장입된다. 그리고 장입된 구조체 내부로 열교환 유체가 주기적으로 흐르면서 열교환이 일어난다. 분말형태로 자기냉각 물질이 장입되는 경우, 분말의 높은 표면적으로 열교환에는 유리하지만, 유체의 흐름에는 높은 저항으로 작용하고 분말의 유실이 심각하다. 또한 물 등의 유체에 의한 자기냉각물질의 부식 문제도 발생하고 있다. 특히 $La(Fe,Si)_{13}$-H계 자기냉각물질이 조금씩 산화되어 내부에 불순물인 산화철 등이 증가하게 되고 자기냉각 물질이 결과적으로 줄어들어, 전체적인 자기냉각 특성을 저하시키는 요인이 된다.

[0008] 이에, 상기 자기냉각물질의 부식 문제점을 해결하면서도 냉각 효율이 우수한 자기냉각물질을 도입하는 방법에 대한 개발이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 자기냉각물질 분말 주위에 탄소코팅층을 형성함으로써 부식저항성 및 냉각 효율이 우수한 품질의 자기냉각물질을 제공하는 것이다.

[0010] 다만, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 상기 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 하기의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 일 측면에 따르면, 자기냉각물질 분말; 및 상기 자기냉각분말 표면 상에 위치하는 탄소코팅층;을 포함하는 자기냉각물질을 제공한다.

[0012] 또한, 본 발명의 일 측면에 따르면, 탄소 공급원 유기화합물 및 케톤계 용매의 혼합물에 자기냉각물질 분말을 첨가하여 자기냉각물질 분말 분산액을 얻는 단계; 상기 자기냉각물질 분말 분산액을 초음파 처리하여 상기 자기냉각물질 분말 상에 탄소코팅층을 형성하는 단계;를 포함하는 자기냉각물질의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0013] 본 발명의 일 실시예에 따른 자기냉각물질은 열교환 유체에 의한 부식(산화)과 같은 문제를 해결할 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 따른 자기냉각물질은 탄소코팅층을 포함하여 부식저항성이 우수하다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 따른 자기냉각물질은 탄소코팅층의 높은 열전도 특성으로 인하여 냉각 효율이 우수하다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 따른 자기냉각물질의 제조방법은 균일한 두께의 탄소코팅층을 제공한다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따른 자기냉각물질의 제조방법은 탄소 공급원 유기화합물의 함량을 조절하여 탄소코팅층의 두께를 용이하게 조절할 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 따른 자기냉각물질의 제조방법은 용액 기반 코팅으로 사용되는 분말의 크기 및 형상에 관계없이 코팅할 수 있다.

[0019] 본 발명의 효과는 상술한 효과로 한정되는 것은 아니며, 언급되지 아니한 효과들은 본원 명세서로부터 당업자에게 명확히 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 실험예 1-1 및 실험예 1-2의 부식평가 결과를 나타내는 사진이다.

도 2은 실험예 1-3 내지 실험예 1-10의 부식평가 결과를 나타내는 사진이다.

도 3는 실험예 2-1 내지 실험예 2-4의 부식평가 결과를 나타내는 사진이다.

도 4은 실험예 2-5 내지 실험예 2-8의 부식평가 결과를 나타내는 사진이다.

도 5은 실험예 3-1 내지 실험예 3-4의 부식평가 결과를 나타내는 사진이다.

도 6은 실험예 3-1 내지 실험예 3-4의 M-T 곡선을 나타낸 것이다.

도 7은 코팅되지 않은 $La(Fe,Mn,Si)_{13}$-H 분말의 투과 전자 현미경(TEM) 결과이다.

도 8은 코팅된 $La(Fe,Mn,Si)_{13}$-H 분말의 투과 전자 현미경(TEM) 결과이다.

도 9는 코팅되지 않은 $La(Fe,Mn,Si)_{13}$-H 분말의 투과 전자 현미경(TEM) 및 EDS 원소 맵핑 결과이다.

도 10은 실시예 1-1의 코팅된 $La(Fe,Mn,Si)_{13}$-H 분말의 투과 전자 현미경(TEM) 및 EDS 원소 맵핑 결과이다.

도 11은 실시예 1-1의 코팅된 $La(Fe,Mn,Si)_{13}$-H 분말의 상기 도 10과 다른 부분의 투과 전자 현미경(TEM) 및 EDS 원소 맵핑 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 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.

[0022] 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.

[0023] 본원 명세서 전체에서, 단위 "중량부"는 각 성분간의 중량의 비율을 의미할 수 있다.

[0024] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"는 "A 및 B, 또는 A 또는 B"를 의미한다.

[0025] 이하, 본 발명에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.

[0026] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 자기냉각물질 분말; 및 상기 자기냉각분말 표면 상에 위치하는 탄소코팅층;을 포함하는 자기냉각물질을 제공한다.

[0027] 상기 자기냉각물질 분말은 Gd 및 Gd계 화합물, $La(Fe,Si)_{13}$계 화합물, $La(Fe,Si)_{13}$-H계 화합물, $La(Fe, Al)_{13}$계 화합물, $(Mn,Fe)_2(P,Si)$ 계 화합물, Mn계 호이슬러 합금, Ln계 마그네사이트 및 FeRh계 화합물 중 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0028] 상기 탄소코팅층은 탄소로만 이루어진 것일 수 있다. 구체적으로, 하기 언급하는 탄소 공급원 유기화합물이 일부 또는 전부가 분해되어 남은 탄소 원자 형태로 탄소코팅층을 형성할 수 있다.

[0029] 본 발명의 자기냉각물질의 제조방법은 용액 기반 코팅으로 사용되는 분말의 크기 및 형상에 관계없이 코팅할 수 있지만, 상기 자기냉각물질 분말의 바람직한 평균 직경은 1 μm 내지 200 μm 일 수 있다.

[0030] 상기 탄소코팅층의 두께는 상기 자기냉각물질 분말 직경의 0.1 % 내지 0.5 %인 것일 수 있다. 따라서, 상기 탄소코팅층의 두께는 1 nm 내지 1000 nm 일 수 있고, 바람직한 두께는 4 nm 내지 10 nm 일 수 있다. 상기 범위 내의 코팅 두께를 갖는 경우, 탄소 코팅된 자기냉각물질 분말은 내부의 자기냉각물질 분말을 외부와 차단하여 열교환 유체에 의해 부식(산화)되는 것을 방지할 수 있다.

[0031] 또한, 본 발명의 탄소코팅층은 기존의 금속 코팅보다 얇은 두께를 가지므로 자기냉각물질 전체 부피에 거의 영향을 미치지 않는다. 기존의 금속 코팅의 경우, 코팅층이 두꺼워 부피가 증가하게 되고, 이로 인하여 자기냉각물질이 베드 내부에 차지하는 부피가 늘어나 자기냉각효율이 감소한다. 반면, 본 발명의 탄소코팅층은 얇기 때문에 자기냉각물질의 부피에 거의 영향을 미치지 않고 따라서 자기냉각효율이 감소하지 않는다.

[0032] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 탄소 공급원 유기화합물 및 케톤계 용매의 혼합물에 자기냉각물질 분말을 첨가하여 자기냉각물질 분말 분산액을 얻는 단계; 상기 자기냉각물질 분말 분산액을 초음파 처리하여 상기 자기냉각물질 분말 상에 탄소코팅층을 형성하는 단계;를 포함하는 자기냉각물질의 제조방법을 제공한다.

[0033] 상기 탄소 공급원 유기화합물은 유기산, 탄화수소 및 고분자 중 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다. 상기 탄소 공급원 유기화합물, 구체적으로 유기산, 탄화수소 및 고분자 중 1종이상이 일부 또는 전부가 분해되어 유기산, 탄화수소, 고분자 및/또는 물, 알코올 또는 산소 기체의 형태로 산소가 제거되고 남은 탄소 원자 형태로 탄소코팅층을 형성할 수 있다.

[0034] 상기 유기산은 말레산, 푸마르산, 숙신산, 말산, 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 젖산, 타르타르산 및 시트르산 중 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0035] 상기 탄화수소는 나프탈렌 및 파이렌 중 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0036] 상기 고분자는 폴리메타크릴산메틸 및 폴리비닐피롤리돈 중 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0037] 상기 케톤계 용매는 아세톤 및 메틸에틸케톤 중 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다. 바람직하게는 아세톤일 수 있다. 케톤계 용매를 사용하는 경우, 유기용매로서 유기산, 탄화수소 및 고분자의 용해도가 높을 수 있고, 비점이 낮아, 실온에서 높은 증기압으로 증발 및 제거가 용이할 수 있다.

[0038] 상기 초음파 처리는 20℃ 내지 50℃의 온도로 수행되는 것일 수 있다. 상기 온도범위 내로 초음파 처리하여 탄소코팅층을 형성할 경우 상기 케톤계 용매의 제거가 용이하여, 균일한 두께의 탄소코팅층을 형성할 수 있다.

[0039] 상기 초음파 처리는 일반적으로 1시간 내지 24시간 동안 수행되는 것일 수 있다. 바람직하게는 1시간 내지 15시간 또는 5 시간 내지 10시간 동안 수행될 수 있으나, 초음파 처리 단계에서 상기 케톤계 용매가 증발하므로, 상기 초음파 처리 시간은 케톤계 용매의 양에 의존할 수 있다. 상기 시간범위 내로 초음파 처리되는 경우, 자기냉각물질 분말 분산액이 균일하게 혼합되어 균일한 코팅층을 형성할 수 있다.

[0040] 상기 자기냉각물질 분말 분산액을 얻는 단계 이전에, 상기 자기냉각물질 분말을 볼밀링하여 분쇄하는 단계;를 더 포함할 수 있다. 자기냉각물질 분말을 볼밀링하여 분쇄하는 경우, 기존 자기냉각물질 내부의 크랙을 제거하여 우수한 자기냉각특성을 가진 자기냉각물질을 제조할 수 있고, 자기냉각물질 분말의 직경이 균일하게 되어 균일한 코팅층을 형성할 수 있다.

[0041] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 자기냉각물질 분말 분산액을 초음파 처리하여 상기 자기냉각물질 분말 상에 탄소코팅층을 형성하는 단계 이후에, 탄소코팅층이 형성된 자기냉각물질을 건조하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0042] 상기 건조는 20 ℃ 내지 50 ℃의 온도로 60 분 내지 120 분 동안 수행될 수 있으며, 진공 조건에서 수행될 수 있다. 상기 온도 및 시간 범위 내에서 건조를 수행하는 경우, 남아있는 케톤계 용매가 효과적으로 제거됨으로써

자기냉각물질 분말 표면에 코팅이 견고하게 형성될 수 있으며 자기냉각물질 분말의 손상 및 부식을 방지할 수 있다.

[0043] 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.

[0044] **실시예 1-1. 상온액상방식으로 코팅된 $La(Fe,Mn,Si)_{13}$-H 분말**

[0045] 아세톤 20 ml에 말산 0.05 g(말산에 포함된 탄소의 질량분율은 약 36 wt%)을 첨가하고 교반하여 완전히 용해하였다. 그 다음, $La(Fe,Si)_{13}$-H계인 $La(Fe,Mn,Si)_{13}$-H 분말(독일, VACUUMSCHMELZE GMBH & CO. KG, 직경 200 μm 이하) 0.5 g을 상기 말산이 용해된 용액에 첨가하고 1시간 동안 초음파 세척기(한국, 새한초음파산업)로 40 kHz 주파수 조건에서 초음파 처리하였다. 초음파 처리한 다음 상온에서 60 분간 건조하여 코팅된 $La(Fe,Mn,Si)_{13}$-H 분말을 수득하였다.

[0046] **실시예 2-1 내지 실시예 5-2의 제조**

[0047] $La(Fe,Mn,Si)_{13}$-H 분말을 탄소 공급원 유기화합물이 용해된 용액에 첨가하기 전에 $La(Fe,Mn,Si)_{13}$-H 분말을 볼밍링하여 분쇄하는 단계를 수행하고, 하기 표 1에 나타낸 $La(Fe,Mn,Si)_{13}$-H 분말의 분쇄시간, 탄소 공급원 유기화합물 및 탄소공급원 유기화합물의 사용량을 조절한 것을 제외하고는 상기 실시예 1-1의 제조방법과 동일한 방법으로 실시예 2-1 내지 실시예 5-2의 코팅된 $La(Fe,Mn,Si)_{13}$-H 분말을 제조하였다.

표 1

[0048]

	탄소 공급원 유기화합물	탄소 공급원 유기화합물의 사용량	$La(Fe,Mn,Si)_{13}$-H 분말의 분쇄시간
실시예 1-1	말산	0.05 g	0 분(분쇄하지 않음)
실시예 2-1	폴리비닐피롤리돈	0.05 g	30 분
실시예 2-2	폴리비닐피롤리돈	0.05 g	60 분
실시예 3-1	폴리메타크릴산메틸	0.05 g	30 분
실시예 3-2	폴리메타크릴산메틸	0.05 g	60 분
실시예 4-1	나프탈렌	0.05 g	30 분
실시예 4-2	나프탈렌	0.05 g	60 분
실시예 5-1	파이렌	0.05 g	30 분
실시예 5-2	파이렌	0.05 g	60 분

[0049] **비교예 1. 고상증발방식으로 코팅된 $La(Fe,Mn,Si)_{13}$-H 분말**

[0050] $La(Fe,Mn,Si)_{13}$-H 분말(독일, VACUUMSCHMELZE GMBH & CO. KG, 직경 200 μm 이하) 및 나프탈렌 0.05 g 과 혼합한 다음 진공오븐기(한국, JISICO사 model J-DV01)에 넣고 약 50 Torr까지 진공을 유지한 상태에서 100 ℃의 온도에서 1시간동안 유지하였다. 이후 높은 온도의 코팅된 분말을 상온으로 식혀서 고상증발방식으로 코팅된 $La(Fe,Mn,Si)_{13}$-H 분말을 제조하였다.

[0051] **비교예 2 내지 비교예 4의 제조**

[0052] 하기 표 2에 나타낸 탄소 공급원 유기화합물 및 가열온도를 조절한 것을 제외하고는 상기 비교예 1의 제조방법과 동일한 방법으로 비교예 2 내지 비교예 5의 코팅된 $La(Fe,Mn,Si)_{13}$-H 분말을 제조하였다(비교예 5는 코팅되지 않은 $La(Fe,Mn,Si)_{13}$-H 분말을 나타낸다).

표 2

[0053]

	탄소 공급원 유기화합물	가열온도(℃)
비교예 1	나프탈렌	100
비교예 2	말산	150

비교예 3	폴리메타크릴산메틸	180
비교예 4	폴리비닐피롤리돈	180
비교예 5	-	-

[0054] **실험예 1. 상온액상방식으로 코팅된 $La(Fe,Mn,Si)_{13}$-H 분말의 부식 평가**

[0055] 상기 실시예 1-1 내지 실시예 5-2의 상온액상방식으로 코팅된 $La(Fe,Mn,Si)_{13}$-H 분말의 열교환 유체에 의한 부식 정도를 알아보기 위하여 탈이온수에 넣고 부식 정도를 평가하였다.

[0056] 구체적으로, 하기 표 3과 같은 조건으로 부식 평가를 진행하였으며, 그 결과를 도 1 및 도 2에 나타내었다.

표 3

[0057]

구분	평가 대상	탈이온수에 투입 후 시간
실험예 1-1	실시예 1-1	투입 직후
실험예 1-2	실시예 1-1	9일
실험예 1-3	실시예 2-1	30 일
실험예 1-4	실시예 2-2	30 일
실험예 1-5	실시예 3-1	30 일
실험예 1-6	실시예 3-2	30 일
실험예 1-7	실시예 4-1	30 일
실험예 1-8	실시예 4-2	30 일
실험예 1-9	실시예 5-1	30 일
실험예 1-10	실시예 5-2	30 일

[0058] 또한, 도 1 및 도 2를 보면, 투입 직후, 9일 또는 30일동안 탈이온수에 투입한 상온액상방식으로 코팅된 $La(Fe,Mn,Si)_{13}$-H 분말 모두 부식이 거의 일어나지 않은 것을 육안으로 확인할 수 있다.

[0059] **실험예 2. 고상증발방식으로 코팅된 $La(Fe,Mn,Si)_{13}$-H 분말의 부식 평가**

[0060] 상기 고상증발방식으로 코팅된 비교예 1 내지 비교예 4의 $La(Fe,Mn,Si)_{13}$-H 분말의 열교환 유체에 의한 부식 정도를 알아보기 위하여 탈이온수에 넣고 부식 정도를 평가하였다.

[0061] 구체적으로, 하기 표 4와 같은 조건으로 부식 평가를 진행하였으며, 그 결과를 도 3 및 도 4에 나타내었다.

표 4

[0062]

구분	평가 대상	탈이온수에 투입 후 시간
실험예 2-1	비교예 1	투입 직후
실험예 2-2	비교예 2	투입 직후
실험예 2-3	비교예 3	투입 직후
실험예 2-4	비교예 4	투입 직후
실험예 2-5	비교예 1	3일
실험예 2-6	비교예 2	3일
실험예 2-7	비교예 3	3일
실험예 2-8	비교예 4	3일

[0063] 도 3를 보면, 고상증발방식으로 코팅된 $La(Fe,Mn,Si)_{13}$-H 분말을 탈이온수에 투입한 직후에는 부식이 일어나지 않은 것을 육안으로 확인할 수 있다.

[0064] 도 4를 보면, 고상증발방식으로 코팅된 $La(Fe,Mn,Si)_{13}$-H 분말을 탈이온수에 투입 3일 후에는 부식이 많이 일어난 것을 육안으로 확인할 수 있다.

[0065] **실험예 3. 코팅되지 않은 $La(Fe,Mn,Si)_{13}$-H 분말의 부식 평가**

[0066] 코팅되지 않은 $La(Fe,Mn,Si)_{13}$-H 분말의 열교환 유체에 의한 부식 정도를 알아보기 위하여 탈이온수에 넣고 부식

정도를 평가하였다.

[0067] 구체적으로, 하기 표 5와 같은 조건으로 부식 평가를 진행하였으며, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

표 5

[0068]

구분	평가 대상	탈이온수에 투입 후 시간
실험예 3-1	비교예 5	-
실험예 3-2	비교예 5	1일
실험예 3-3	비교예 5	3일
실험예 3-4	3일 후 탈이온수에부유된 비교예 5	3일

[0069] 도 5를 보면, 코팅되지 않은 $La(Fe,Mn,Si)_{13}$-H 분말을 탈이온수에 투입하지 않은 실험예 3-1은 부식이 발생하지 않은 것을 육안으로 확인할 수 있다. 또한, 투입 후 시간이 경과 할수록 부식이 점점 더 발생하는 것을 육안으로 확인할 수 있다. 특히, 실험예 3-4를 보면, 탈이온수에 투입 3일 후, 탈이온수에 부유된 코팅되지 않은 $La(Fe,Mn,Si)_{13}$-H 분말은 부식이 매우 많이 발생한 것을 육안으로 확인할 수 있다.

[0070] **실험예 4. M-T 곡선의 측정 및 분석**

[0071] 상기 실험예 3-1 내지 실험예 3-4에 대하여, 온도를 100 K 로 낮춘 후 외부 자기장 500 Oe를 인가하였다. 자기장을 인가한 상태에서 350 K로 온도를 증가시키며 시료의 자기모멘트(emu)를 측정하고, 측정한 자기 모멘트를 시료의 무게로 나누어 자화(magnetization, emu/g)를 계산하여 온도에 따른 자화 곡선(Magnetization-Temperature; M-T)을 측정하였다. 또한 같은 방법으로 온도를 350 K에서 100 K로 온도를 낮추면서 시료의 자기모멘트(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 6에 나타내었다.

[0072] 도 6을 보면, 실험예 3-1에서 3-4로 갈수록 부식이 증가하면서, 자화값이 낮아지는 것을 알 수 있다.

[0073] **실험예 5. TEM 사진 촬영 및 원소 맵핑 분석**

[0074] JEM 2100F(일본, JEOL사)의 투과 전자 현미경 (TEM) 장비로 코팅되지 않은 $La(Fe,Mn,Si)_{13}$-H 분말 및 실시예 1-1의 상온액상방식으로 코팅된 $La(Fe,Mn,Si)_{13}$-H 분말의 TEM 사진을 촬영하여 도 7 및 도 8에 각각 나타내었다. 또한, JEM 2100F(일본, JEOL사) TEM 장비에 장착된 에너지 분산형 분광분석장치(EDS)로 코팅되지 않은 $La(Fe,Mn,Si)_{13}$-H 분말 및 실시예 1-1의 상온액상방식으로 코팅된 $La(Fe,Mn,Si)_{13}$-H 분말을 EDS 원소 맵핑하여, La, Fe, Mn, Si, 및 C 의 분포상태를 분석하여 도 9 내지 도 11에 나타내었다.

[0075] 도 7 및 도 8을 보면, 코팅되지 않은 $La(Fe,Mn,Si)_{13}$-H 분말은 실시예 1-1의 상온액상방식으로 코팅된 $La(Fe,Mn,Si)_{13}$-H 분말 보다 각진 형태가 많이 관찰되는 것을 알 수 있다.

[0076] 도 9를 보면, 코팅되지 않은 $La(Fe,Mn,Si)_{13}$-H 분말은 분말 외부에 다른층이 보이지 않고 깨끗한 형상을 나타내는 것을 알 수 있다. 또한, 원소 맵핑에 의도적으로 탄소를 추가해서 탄소의 분포를 측정한 결과, 분말의 외부보다는 분말의 내부에 탄소가 많이 분포되어 있음을 알 수 있다.

[0077] 도 10 및 도 11을 보면, 실시예 1-1의 상온액상방식으로 코팅된 $La(Fe,Mn,Si)_{13}$-H 분말은 분말의 외부에 약 4 nm 내지 12 nm의 두께로 탄소층이 형성된 것을 알 수 있다. 또한, 원소 맵핑을 보면, 분말의 내부보다 외곽에 진하게 나타나는 것을 확인하였고, 이로부터 탄소층이 형성된 것을 알 수 있다. 참고로, 도 11의 탄소맵핑 오른쪽에 노란색으로 나타난 부위는 TEM 그리드에 의해 나타난 것이다.

도면

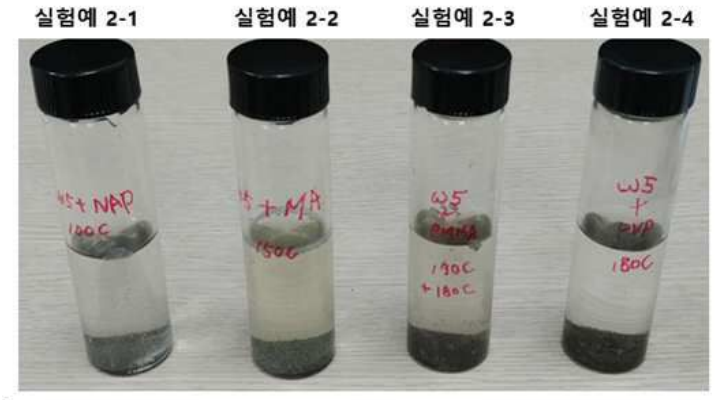
도면1



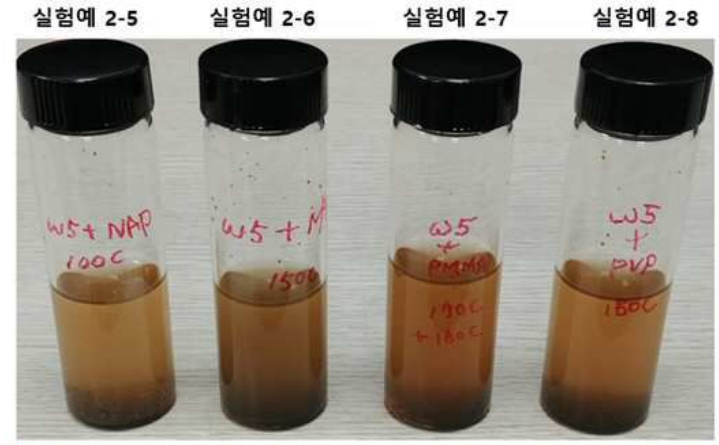
도면2



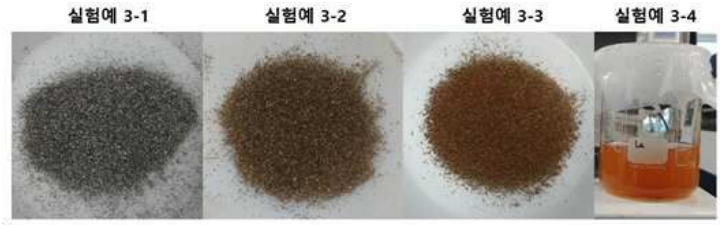
도면3



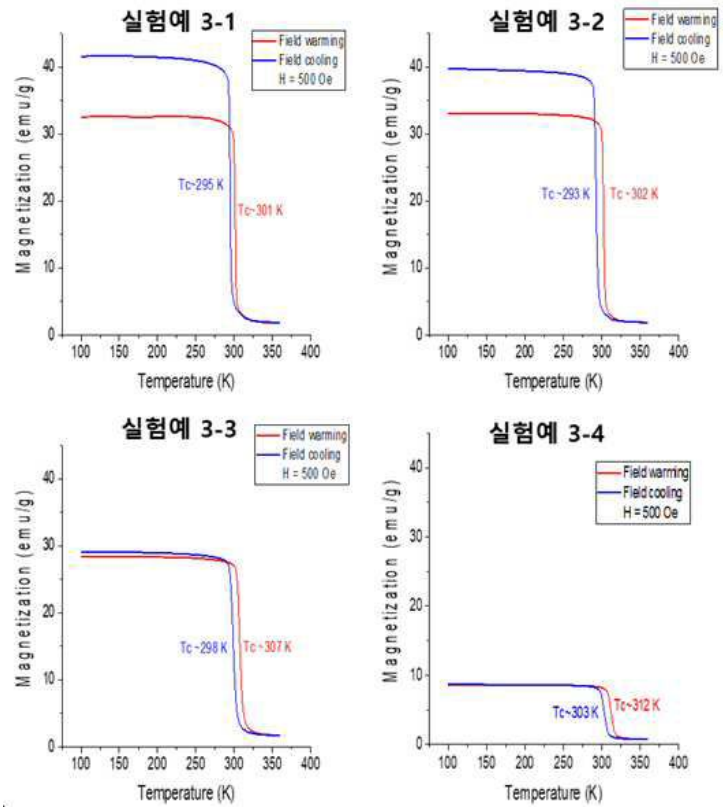
도면4


실험예 2-5
실험예 2-6
실험예 2-7
실험예 2-8

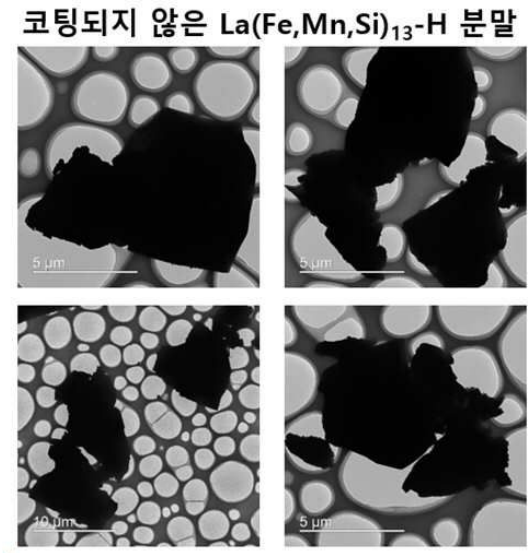
도면5


실험예 3-1
실험예 3-2
실험예 3-3
실험예 3-4

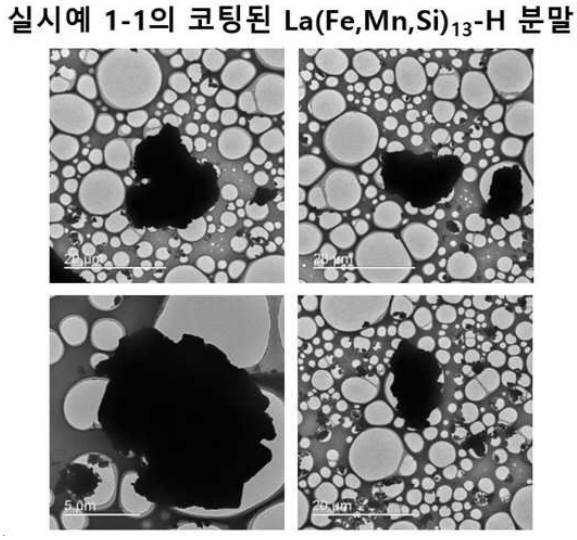
도면6


실험예 3-1
Field warming
Field cooling
H = 500 Oe
Tc~295 K
Tc~301 K
Magnetization (emu/g)
Temperature (K)
실험예 3-2
Field warming
Field cooling
H = 500 Oe
Tc~293 K
Tc~302 K
Magnetization (emu/g)
Temperature (K)
실험예 3-3
Field warming
Field cooling
H = 500 Oe
Tc~298 K
Tc~307 K
Magnetization (emu/g)
Temperature (K)
실험예 3-4
Field warming
Field cooling
H = 500 Oe
Tc~303 K
Tc~312 K
Magnetization (emu/g)
Temperature (K)

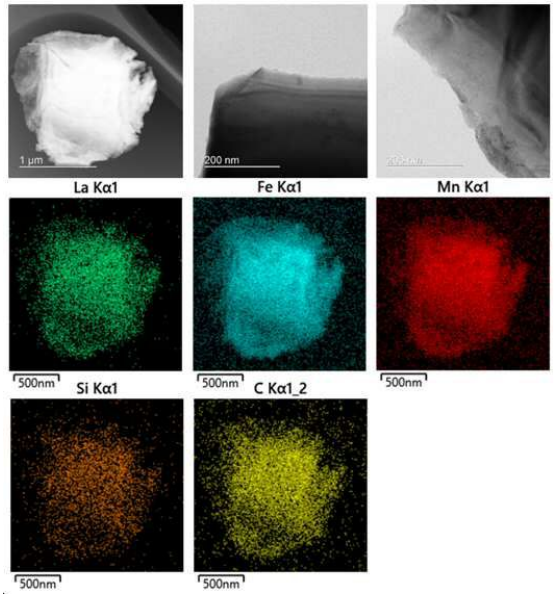
도면7


코팅되지 않은 La(Fe,Mn,Si)13-H 분말
5 μm
5 μm
10 μm
5 μm

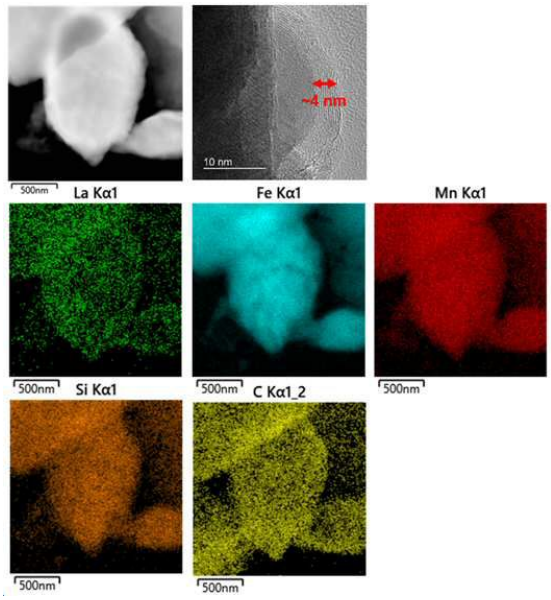
도면8


실시예 1-1의 코팅된 La(Fe,Mn,Si)13-H 분말
5 μm

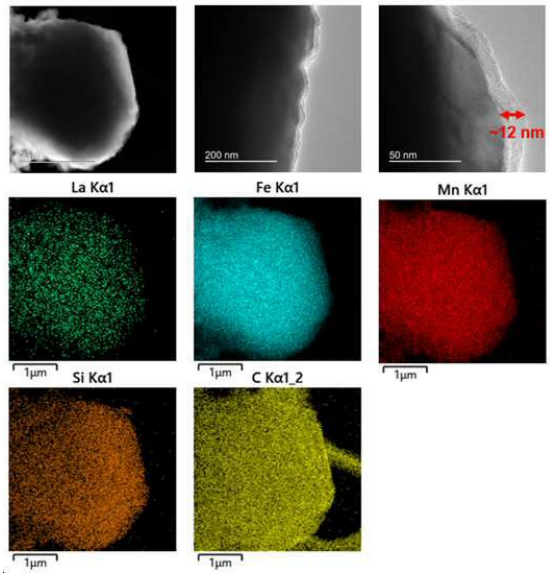
도면9


1 μm
200 nm
La Kα1
Fe Kα1
Mn Kα1
500nm
Si Kα1
500nm
C Kα1_2
500nm
500nm

도면10


~4 nm
10 nm
500nm
La Kα1
Fe Kα1
Mn Kα1
500nm
Si Kα1
500nm
C Kα1_2
500nm
500nm

도면11


200 nm
50 nm
~12 nm
La Kα1
Fe Kα1
Mn Kα1
1μm
1μm
1μm
Si Kα1
C Kα1_2
1μm
1μm