(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0090623
(43) 공개일자 2023년06월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 22/00 (2006.01) *C22C 1/03* (2023.01)
C22F 1/16 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C22C 22/00 (2013.01)
C22C 1/03 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0179549
(22) 출원일자 2021년12월15일
심사청구일자 2021년12월15일

(71) 출원인
한발대학교 산학협력단
대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)
(72) 발명자
박준식
서울특별시 강남구 도산대로83길 48-8(청담동) 아트빌라 301호
신데 키란 프라카시
충청북도 청주시 서원구 모충로 61, 213동 103호 (모충동, 주공아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인오암

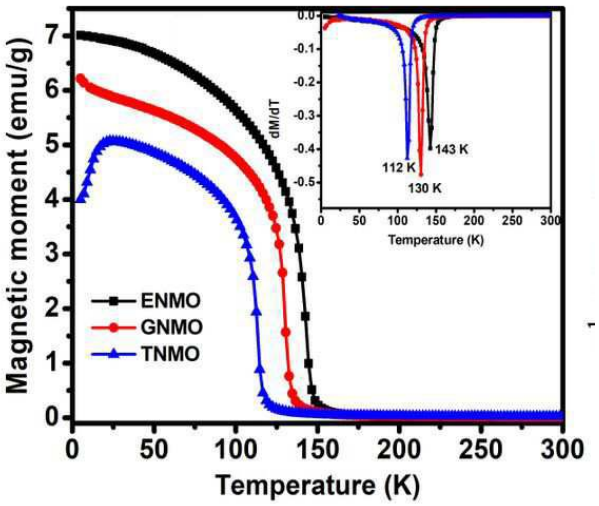
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **이중 페로브스카이트 자기열량합금 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 이중 페로브스카이트 자기열량합금에 관한 것으로, 종래의 자기열량합금에 비해 Curie 온도가 강하되어 높은 상대적 냉각 능력(RCP, Relative Cooling Power)을 갖는다.

대 표 도 - 도6



(52) CPC특허분류
C22F 1/16 (2013.01)
(72) 발명자
황철홍
대전광역시 유성구 학하서로 121번길 55-9(덕명동) 우경빌라 401호

이의정
대전광역시 서구 도안북로 125, 105동 1905호(도안동, 금성백조 예미지 아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345345310
과제번호	2020R1I1A3070554
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학학술연구기반구축(R&D)
연구과제명	초고온 고엔트로피 내열합금의 내산화/내열성개선을 위한 확산코팅
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한밭대학교
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

화학식 $R_2Ni_xMn_yO_6$($0 \leq x \leq 2$이고, $0 \leq y \leq 2$, $x+y=2$, x 및 y는 실수)로 표현되는 자기열량합금에 있어서,

상기 자기열량합금은 Mn^{4+} 및 Mn^{3+}을 포함하는 것인 이중 페로브스카이트 구조의 자기열량합금.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 자기열량합금에서 Mn^{4+}:Mn^{3+}의 비율은 1:0.6 내지 1.8인 이중 페로브스카이트 구조의 자기열량합금.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 화학식 $R_2Ni_xMn_yO_6$($0 \leq x \leq 2$이고, $0 \leq y \leq 2$, $x+y=2$, x 및 y는 실수)에 있어서, 상기 R은 Eu, Gd 및 Tb 중에서 선택되는 어느 하나 이상인 이중 페로브스카이트 구조의 자기열량합금.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 R은 Eu이고, 143±20K에서 T_c(Curie 온도)가 나타나며, 120 내지 180 $J \cdot kg^{-1}$의 RCP(Relative Cooling Power)를 갖는 이중 페로브스카이트 구조의 자기열량합금.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 R은 Gd이고, 130±20K에서 T_c(Curie 온도)가 나타나며, 150 내지 210 $J \cdot kg^{-1}$의 RCP(Relative Cooling Power)를 갖는 이중 페로브스카이트 구조의 자기열량합금.

청구항 6

제3항에 있어서,

상기 R은 Tb이고, 112±20K에서 T_c(Curie 온도)가 나타나며, 150 내지 210 $J \cdot kg^{-1}$의 RCP(Relative Cooling Power)를 갖는 이중 페로브스카이트 구조의 자기열량합금.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 자기열량합금은 엔트로피 변화량($-\Delta S_m$)이 3.0 내지 4.0$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$인 이중 페로브스카이트 구조의 자기열량합금.

청구항 8

화학식 $R_2Ni_xMn_yO_6$($0 \leq x \leq 2$이고, $0 \leq y \leq 2$, $x+y=2$, x 및 y는 실수)로 표현되는 자기열량합금의 제조방법에 있어서,

R_2O_3, NiO 및 MnO_2 분말들을 혼합한 후, 분쇄 및 열처리를 반복하는 것인 이중 페로브스카이트 구조의 자기열량 합금의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 분쇄 및 열처리는 총 3회 반복하는 것인 이중 페로브스카이트 구조의 자기열량합금의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 분쇄 및 열처리의 제1회차는 상기 분말들을 분쇄 후 800 내지 1000℃

로 12 내지 36시간 동안 수행하는 것인 이중 페로브스카이트 구조의 자기열량합금의 제조방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 분쇄 및 열처리의 제2회차는 제1회차 열처리를 수행한 분말을 분쇄 후 1000 내지 1200℃로 12 내지 36시간 동안 수행하는 것인 이중 페로브스카이트 구조의 자기열량합금의 제조방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 분쇄 및 열처리의 제3회차는 제2회차 열처리를 수행한 분말을 분쇄 후 1200 내지 1400℃로 36 내지 60시간 동안 수행하는 것인 이중 페로브스카이트 구조의 자기열량합금의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 이중 페로브스카이트 구조의 자기열량합금 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 자기열량효과(Magnetocaloric Effect, MCE)에 기초한 냉장 기술은 에너지 효율이 높고, 친환경적이며, 비용 대비 효율이 높아 기존의 가스 냉장을 대체할 수 있는 후보로 관심을 받고 있다.

[0003] 자기열량효과는 자기 모멘트 정렬과 자기장 간의 결합 효과로 나타나는 것으로, 자기적 상 전이와 매우 강한 연관 관계를 갖는다. 또한, 이와 같은 현상은 자기 물질이 유지되는 동안 자기장이 변함으로써 단열 온도 변화 또는 등온 자기 엔트로피 변화가 발생하는 것과도 연관이 있다.

[0004] 자기열량합금 중 산화물은 기존 방법을 사용하여 실험 조건을 최적화함으로써 대규모로 쉽게 합성할 수 있으며, 이와 같은 생산의 용이성으로 인해 페로브스카이트 및 이중 페로브스카이트를 기반으로 한 물질의 연구가 광범위하게 진행되고 있다.

[0005] 이들 중 이중 페로브스카이트 구조에서의 자기 전이는 Mn^{4+}-O-Ni^{2+} 구조의 초교환 메커니즘과 관련이 있는 것으로 알려져 있으며, 현재 이러한 구조를 유도하기 위한 Mn의 산화수 조절이 연구의 화두가 되고 있다.

[0006] 결정 구조의 결함과 무질서로 인한 작은 왜곡은 전자 밀도의 재분배를 초래할 수 있으며, 이에 따라 전자의 특성, 자기 순서 및 자기열량 특성이 크게 변화할 수 있다.

[0007] 그러나, 이중 페로브스카이트 구조 중 B-O-B 결합, 결합 길이 및 초교환 메커니즘의 상관관계는 아직 명확하게 밝혀지지 않은 상태이다. 본 발명에서는 상기한 상관관계를 명확히 함으로써 합금의 자기열량 특성을 극대화할 수 있는 방법과 이를 적용한 자기열량합금을 제공하고자 한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) (0001) 대한민국 등록특허공보 제10-2069770호 (2019. 12. 17.)

(특허문헌 0002) (0002) 대한민국 등록특허공보 제10-1804062호 (2017. 12. 01.)

(특허문헌 0003) (0003) 대한민국 등록특허공보 제10-1549064호 (2015. 09. 01.)

비특허문헌

[0009] (비특허문헌 0001) (0001) Jia. Y., Wang. Q., Qi, Y. and Li,L., Multiple magnetic phase transitions and magnetocaloric effect in double perovskites R2NiMnO6 (R=Dy, Ho, and Er), J. Alloy. Compd., 726, 1132.

(비특허문헌 0002) (0002) Balli, M., Fournier, P., Jandl, S. and Gospodinov, M. M., A study of the phase transition and magnetocaloric effect in multiferroic La2MnNiO6 single crystals, J. Appl. Phys., 115, 173904.

(비특허문헌 0003) (0003) Lei. S., Xiang-Qun Z., Qiao-Yan D., Ya-Jiao K., Kai-Yue H., Cheng-Shi L., Zhao-Hua C., Magnetocaloric effect and critical behaviors of R2NiMnO6 (R=Eu and Dy) double perovskite oxides, J. Alloy. Compd., 746, 594.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은 이중 페로브스카이트 구조를 갖는 자기열량합금을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 양태는 이중 페로브스카이트 구조를 갖는 자기열량합금에 관한 것이다.

[0012] 상기 일 양태에 있어, 상기 자기열량합금은 화학식 $R_2Ni_xMn_yO_6$($0 \leq x \leq 2$이고, $0 \leq y \leq 2$, $x+y=2$, x 및 y는 실수)로 표현되는 것일 수 있다.

[0013] 상기 일 양태에 있어, 상기 자기열량합금은 Mn^{4+} 및 Mn^{3+}을 포함하는 것일 수 있다.

[0014] 상기 일 양태에 있어, 상기 자기열량합금에서 Mn^{4+}:Mn^{3+}의 비율은 1:0.6 내지 1.8일 수 있다.

[0015] 상기 일 양태에 있어, 상기 화학식$R_2Ni_xMn_yO_6$($0 \leq x \leq 2$이고, $0 \leq y \leq 2$, $x+y=2$, x 및 y는 실수)에 있어서, 상기 R은 Eu, Gd 및 Tb 중에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.

[0016] 상기 일 양태에 있어, 상기 R은 Eu이고, 143±20K에서 T_c(Curie 온도)가 나타나며, 120 내지 180 $J \cdot kg^{-1}$의 RCP(Relative Cooling Power)를 갖는 것일 수 있다.

[0017] 상기 일 양태에 있어, 상기 R은 Gd이고, 130±20K에서 T_c(Curie 온도)가 나타나며, 150 내지 210 $J \cdot kg^{-1}$의 RCP(Relative Cooling Power)를 갖는 것일 수 있다.

[0018] 상기 일 양태에 있어, 상기 R은 Tb이고, 112±20K에서 T_c(Curie 온도)가 나타나며, 150 내지 210 $J \cdot kg^{-1}$의 RCP(Relative Cooling Power)를 갖는 것일 수 있다.

[0019] 상기 일 양태에 있어, 상기 자기열량합금은 엔트로피 변화량($-\Delta S_m$)이 3.0 내지 4.0$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$일 수 있다.

[0020] 또한, 본 발명의 다른 일 양태는 이중 페로브스카이트 자기열량합금의 제조방법에 관한 것이다.

[0021] 상기 다른 일 양태에 있어, 상기 제조방법은 R_2O_3, NiO 및 MnO_2 분말들을 혼합한 후, 분쇄 및 열처리를 반복하는 것일 수 있다.

[0022] 상기 다른 일 양태에 있어, 상기 분쇄 및 열처리는 총 3회 반복하는 것일 수 있다.

[0023] 상기 다른 일 양태에 있어, 상기 분쇄 및 열처리의 제1회차는 상기 분말들을 분쇄 후 800 내지 1000℃로 12 내지 36시간 동안 수행하는 것일 수 있다.

[0024] 상기 다른 일 양태에 있어, 상기 분쇄 및 열처리의 제2회차는 제1회차 열처리를 수행한 분말을 분쇄 후 1000 내지 1200℃로 12 내지 36시간 동안 수행하는 것일 수 있다.

[0025] 상기 다른 일 양태에 있어, 상기 분쇄 및 열처리의 제3회차는 제2회차 열처리를 수행한 분말을 분쇄 후 1200 내지 1400℃로 36 내지 60시간 동안 수행하는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0026] 본 발명에 따른 이중 페로브스카이트 자기열량합금은 종래의 자기열량합금에 비해 Curie 온도가 강하되어 높은 상대적 냉각 능력(RCP, Relative Cooling Power)을 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 본 발명에 따른 이중 페로브스카이트 자기열량합금의 XRD(X-ray Diffraction) 측정 결과이다.

도 2는 본 발명에 따른 이중 페로브스카이트 자기열량합금의 XRD 패턴에 기초하여 Rietveld 정제로 재현한 분자 구조 모식도이다.

도 3은 본 발명에 따른 이중 페로브스카이트 자기열량합금 중 실시예 1의 XPS(X-ray photoelectron Spectroscopy) 측정 결과에서 Mn의 피크를 디컨볼루션한 결과이다.

도 4는 본 발명에 따른 이중 페로브스카이트 자기열량합금 중 실시예 2의 XPS 측정 결과에서 Mn의 피크를 디컨볼루션한 결과이다.

도 5는 본 발명에 따른 이중 페로브스카이트 자기열량합금 중 실시예 3의 XPS 측정 결과에서 Mn의 피크를 디컨볼루션한 결과이다.

도 6은 본 발명에 따른 이중 페로브스카이트 자기열량합금의 온도 의존적 자화 경향을 측정한 결과를 나타낸 그래프이며, 이를 미분한 그래프를 삽입하여 함께 나타낸 것이다.

도 7은 본 발명에 따른 이중 페로브스카이트 자기열량합금 중 실시예 1의 역자기 민감도 및 퀴리-바이스(Curie-Weiss) 피팅 결과를 나타낸 그래프이다.

도 8은 본 발명에 따른 이중 페로브스카이트 자기열량합금 중 실시예 2의 역자기 민감도 및 퀴리-바이스 피팅 결과를 나타낸 그래프이다.

도 9는 본 발명에 따른 이중 페로브스카이트 자기열량합금 중 실시예 3의 역자기 민감도 및 퀴리-바이스 피팅 결과를 나타낸 그래프이다.

도 10은 본 발명에 따른 이중 페로브스카이트 자기열량합금 중 실시예 1의 등온 자화 곡선을 나타낸 그래프이다.

도 11은 본 발명에 따른 이중 페로브스카이트 자기열량합금 중 실시예 1의 Arrott plot 그래프이다.

도 12는 본 발명에 따른 이중 페로브스카이트 자기열량합금 중 실시예 2의 등온 자화 곡선을 나타낸 그래프이다.

도 13은 본 발명에 따른 이중 페로브스카이트 자기열량합금 중 실시예 2의 Arrott plot 그래프이다.

도 14는 본 발명에 따른 이중 페로브스카이트 자기열량합금 중 실시예 3의 등온 자화 곡선을 나타낸 그래프이다.

도 15는 본 발명에 따른 이중 페로브스카이트 자기열량합금 중 실시예 3의 Arrott plot 그래프이다.

도 16은 본 발명에 따른 이중 페로브스카이트 자기열량합금 중 실시예 1의 자기장 인가 시 온도 변화에 따른 자기 엔트로피 변화량을 나타낸 그래프이다.

도 17은 본 발명에 따른 이중 페로브스카이트 자기열량합금 중 실시예 2의 자기장 인가 시 온도 변화에 따른 자기 엔트로피 변화량을 나타낸 그래프이다.

도 18은 본 발명에 따른 이중 페로브스카이트 자기열량합금 중 실시예 3의 자기장 인가 시 온도 변화에 따른 자기 엔트로피 변화량을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 이하 본 발명에 따른 이중 페로브스카이트 구조를 갖는 자기열량합금에 대하여 상세히 설명한다. 다음에 소개하는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 예로써 제공하는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다. 이때, 본 발명에서 사용하는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0030] 본 발명은 이중 페로브스카이트 자기열량합금을 제공하는 것으로, 상기 자기열량합금은 화학식 $R_2Ni_xMn_yO_6$($0 \leq x \leq 2$이고, $0 \leq y \leq 2$, $x+y=2$, x 및 y는 실수)로 표현되는 것일 수 있다. 이때, 상기 자기열량합금은 다결정(polycrystalline)인 이중 페로브스카이트 구조를 갖는 것일 수 있다.

[0031] 상기 자기열량합금은 Mn^{4+} 및 Mn^{3+}을 포함하는 것일 수 있으며, Mn^{4+}:Mn^{3+}의 비율은 1:0.6 내지 1.8일 수 있다. 이때, 상기 비율은 후술하는 자기열량합금의 제조방법에 따라 조절되는 것일 수 있다.

[0032] 상기 화학식 $R_2Ni_xMn_yO_6$($0 \leq x \leq 2$이고, $0 \leq y \leq 2$, $x+y=2$, x 및 y는 실수)에 있어서, 상기 R은 Eu, Gd 및 Tb 중에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다. 상기 R에 따라 달라지는 물성은 후술한다.

[0033] 상기 화학식 $R_2Ni_xMn_yO_6$($0 \leq x \leq 2$이고, $0 \leq y \leq 2$, $x+y=2$, x 및 y는 실수)에 있어서, 상기 R은 Eu이고, 143±20K에서 T_c(Curie 온도)가 나타나며, 120 내지 180 $J \cdot kg^{-1}$의 RCP(Relative Cooling Power)를 갖는 것일 수 있다. 이때, 상기 x 및 y를 조절함으로써 Ni-O 결합의 길이가 1.94 내지 2.03Å, Mn-O 결합의 길이가 1.93 내지 1.97Å일 수 있으며, Ni-O-Mn의 결합각이 158 내지 166° 일 수 있다.

[0034] 상기 화학식 $R_2Ni_xMn_yO_6$($0 \leq x \leq 2$이고, $0 \leq y \leq 2$, $x+y=2$, x 및 y는 실수)에 있어서, 상기 R은 Gd이고, 130±20K에서 T_c(Curie 온도)가 나타나며, 150 내지 210 $J \cdot kg^{-1}$의 RCP(Relative Cooling Power)를 갖는 것일 수 있다. 이때, 상기 x 및 y를 조절함으로써 Ni-O 결합의 길이가 2.02 내지 2.11Å, Mn-O 결합의 길이가 1.89 내지 1.93Å일 수 있으며, Ni-O-Mn의 결합각이 150 내지 156° 일 수 있다.

[0035] 상기 화학식 $R_2Ni_xMn_yO_6$($0 \leq x \leq 2$이고, $0 \leq y \leq 2$, $x+y=2$, x 및 y는 실수)에 있어서, 상기 R은 Tb이고, 112±20K에서 T_c(Curie 온도)가 나타나며, 150 내지 210 $J \cdot kg^{-1}$의 RCP(Relative Cooling Power)를 갖는 것일 수 있다. 이때, 상기 x 및 y를 조절함으로써 Ni-O 결합의 길이가 1.77 내지 1.87Å, Mn-O 결합의 길이가 1.98 내지 2.10Å일 수 있으며, Ni-O-Mn의 결합각이 145 내지 149° 일 수 있다.

[0036] 상기 화학식 $R_2Ni_xMn_yO_6$($0 \leq x \leq 2$이고, $0 \leq y \leq 2$, $x+y=2$, x 및 y는 실수)에 있어서, 상기 x 및 y는 0 초과 2 미만의 실수일 수 있으며, 바람직하게는 각각 0.5 이상 1.5 이하, 더욱 바람직하게는 각각 0.8 이상 1.2 이하의 실수일 수 있다.

[0037] 상기 자기열량합금은 엔트로피 변화량($-\Delta S_m$)이 3.0 내지 4.0 $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$일 수 있다.

[0038] 상기 이중 페로브스카이트 자기열량합금의 제조방법은 R_2O_3, NiO 및 MnO_2 분말들을 혼합한 후, 분쇄 및 열처리를 총 3회 반복하는 것일 수 있다. 이때, 제조하고자 하는 합금의 조성에 따라 상기 분말들의 비율을 화학양론적으

로 조절한다.

[0039] 상기 분쇄 및 열처리의 제1회차는 상기 분말들을 분쇄 후 800 내지 1000℃로 12 내지 36시간 동안 수행하는 것일 수 있다. 이때, 상기 제1회차는 바람직하게는 850 내지 950℃로 18 내지 30시간 동안 수행하는 것일 수 있다.

[0040] 상기 분쇄 및 열처리의 제2회차는 제1회차 열처리를 수행한 분말을 분쇄 후 1000 내지 1200℃로 12 내지 36시간 동안 수행하는 것일 수 있다. 이때, 상기 제2회차는 바람직하게는 1050 내지 1150℃로 18 내지 30시간 동안 수행하는 것일 수 있다.

[0041] 상기 분쇄 및 열처리의 제3회차는 제2회차 열처리를 수행한 분말을 분쇄 후 1200 내지 1400℃로 36 내지 60시간 동안 수행하는 것일 수 있다. 이때, 상기 제3회차는 바람직하게는 1250 내지 1350℃로 42 내지 54시간 동안 수행하는 것일 수 있다.

[0042] 상기와 같은 분쇄 및 열처리를 반복 수행함으로써 자기열량합금이 강자성(ferromagnetic property)을 갖도록 제조할 수 있다.

[0044] 이하, 실시예를 통해 본 발명에 따른 이중 페로브스카이트 자기열량합금에 대하여 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.

[0045] 또한, 달리 정의되지 않은 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본원에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 실시예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다. 또한, 명세서에서 특별히 기재하지 않은 첨가물의 단위는 중량%일 수 있다.

[0046] **[실시예 1]**

[0047] Eu_2O_3, NiO 및 MnO_2 분말을 Eu:Ni:Mn의 비율이 2:1:1이 되도록 계량하여 혼합하여 분쇄하였다. 분쇄가 완료된 분말을 900℃에서 24시간 동안 1차 열처리하였다. 다음으로, 1차 열처리를 완료한 분말을 재분쇄하며, 재분쇄가 완료된 분말을 1100℃에서 24시간 동안 2차 열처리하였다. 마지막으로, 2차 열처리를 완료한 분말을 재분쇄하며, 재분쇄가 완료된 분말을 1300℃에서 48시간 동안 소결하여 이중 페로브스카이트 자기열량 합금을 제조하였다.

[0048] **[실시예 2]**

[0049] Eu_2O_3 대신 Gd_2O_3를 사용한 것을 제외하고 모든 공정을 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[0050] **[실시예 3]**

[0051] Eu_2O_3 대신 Tb_2O_3를 사용한 것을 제외하고 모든 공정을 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[0052] **[특성 평가 방법]**

[0053] **A. Mn^{4+}/Mn^{3+} 분석**

[0054] XPS 분석을 통해 도출한 값을 Origin을 통하여 Peak를 나타내었다. Peak를 통해 Mn^{4+}/Mn^{3+}의 area를 비교하였으며 Mn^{4+}/Mn^{3+}의 몰 비율을 측정하였다.

[0055] 도 3 내지 5를 참조하면, 실시예 1 내지 3에 존재하는 Mn^{4+}(641.2 eV)와 Mn^{3+}(643.2 eV)의 비율을 시각적으로 확인할 수 있다. 실시예 1 내지 3의 Mn^{4+}/Mn^{3+} 비율은 각각 1.02, 0.76, 1.64로 나타났다.

[0056] B. 격자구조 및 원소 분석

[0057] 완성된 이중 페로브스카이트 자기열량합금의 결정 구조를 XRD(X-ray Diffraction) 측정 결과와 Rietveld 방법을 사용하여 분석하였다. 또한, XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)를 측정하여 분석함으로써 결정을 이루는 각 원소의 상태를 측정하여 그 결과를 표 1에 정리하였다.

표 1

[0058]

	실시예1	실시예2	실시예3
단위 셀 질량 (g/mol)	1027.11	1048.26	1054.96
단위 셀 부피 ($Å^3$)	222.86	221.56	219.58
결정 밀도 (g/cm^3)	7.653	7.857	7.978
격자상수 a (Å)	5.3206	5.2915	5.2706
격자상수 b (Å)	5.5251	5.4103	5.5358
격자상수 c (Å)	7.5811	9.2220	7.5261
격자상수 β (Å)	90.003	124.98	90.158
Ni-O 결합 길이 (Å)	1.9961	2.0781	1.8256
Mn-O 결합 길이 (Å)	1.9481	1.9120	2.0444
Ni-O-Mn 결합각 (°)	161.84	153.07	147.30

[0059] 본 발명에서 제공하는 자기열량합금이 R의 원자번호가 증가함에 따라 단위 셀 질량 및 결정 밀도가 상승하나, 단위 셀 부피는 감소하는 것을 알 수 있다.

[0060] C. 온도 의존적 자화 및 등온 자화 평가

[0061] 완성된 이중 페로브스카이트 자기열량합금의 자화 경향을 VSM(Vibrating sample magnetometer)을 통해 측정하여, 그 결과를 표 2에 정리하였다.

표 2

[0062]

	T_c(℃)	$-\Delta S_m$ (J/kgK)	RCP (J/kg)
실시예 1	143	3.2	150
실시예 2	130	3.7	182
실시예 3	112	3.5	176
비고 : T_c는 퀴리 온도, $-\Delta S_m$은 엔트로피 변화량, RCP는 상대 냉각 능력(relative cooling power)이다.			

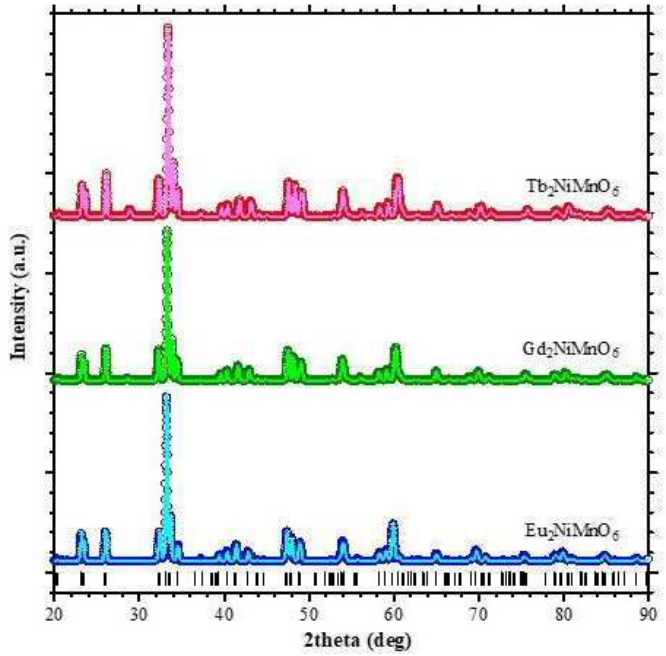
[0063] 실험 결과, Tc는 각각 143, 130 및 112℃에서 나타났으며, 각 엔트로피 변화량에 따른 상대 냉각 능력(RCP)은 150, 182 및 176 J/kg로 나타났다.

[0065] 이상과 같이 특정된 사항들과 한정된 실시예를 통해 본 발명을 설명하였으나, 이는 본 발명의 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

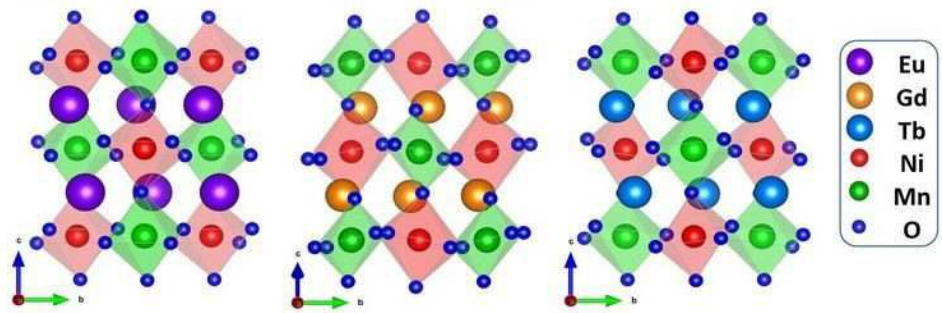
[0066] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

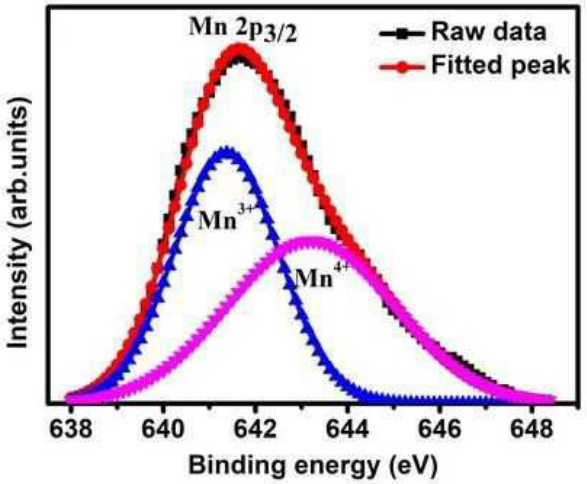
도면1



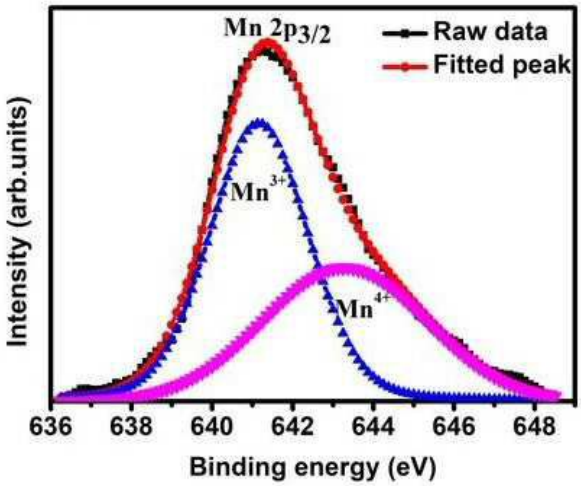
도면2



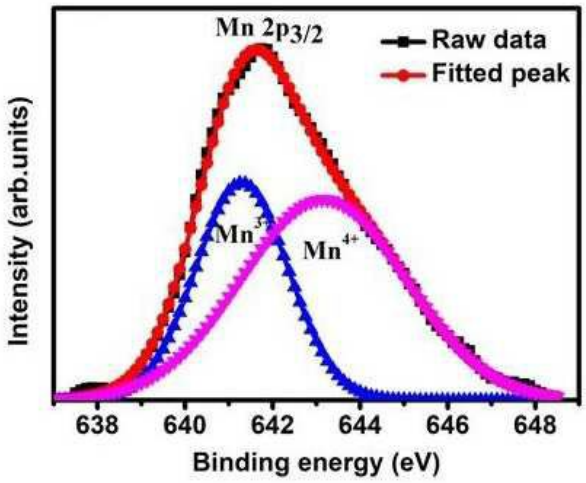
도면3



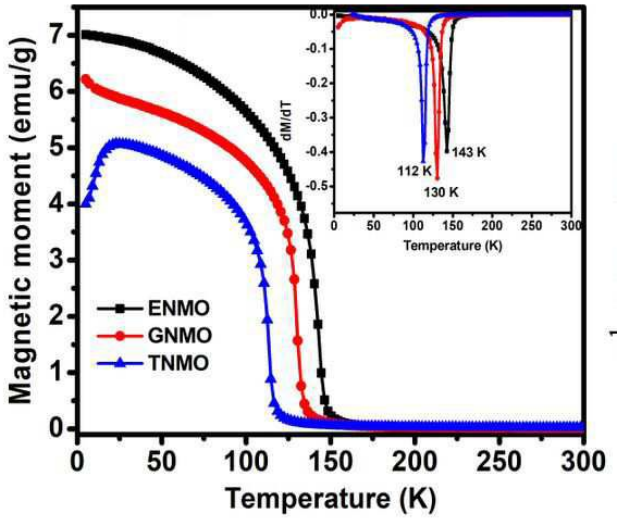
도면4


Mn 2p3/2
Raw data
Fitted peak
Mn3+
Mn4+
Intensity (arb.units)
636
638
640
642
644
646
648
Binding energy (eV)

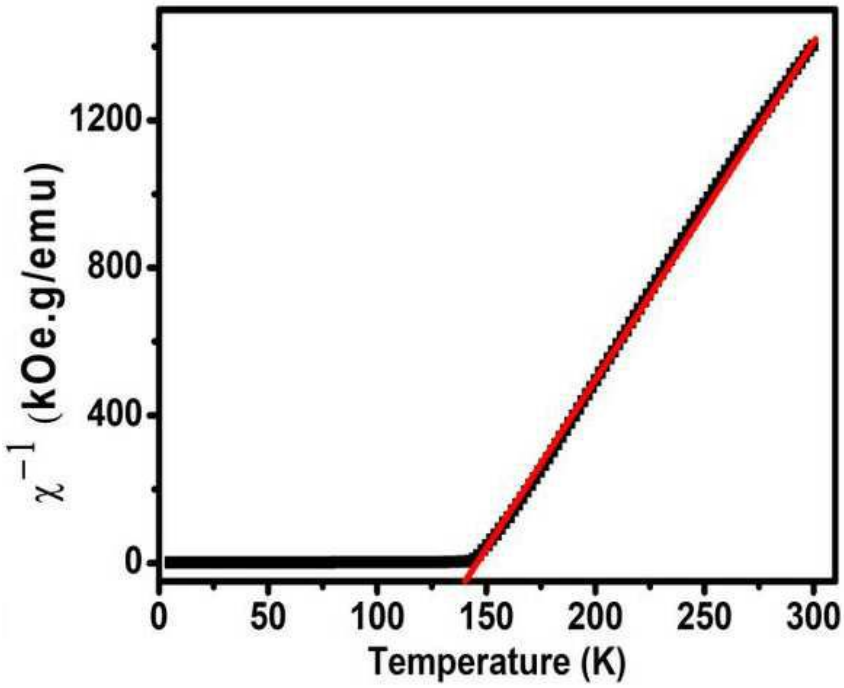
도면5


Mn 2p3/2
Raw data
Fitted peak
Mn3+
Mn4+
Intensity (arb.units)
638
640
642
644
646
648
Binding energy (eV)

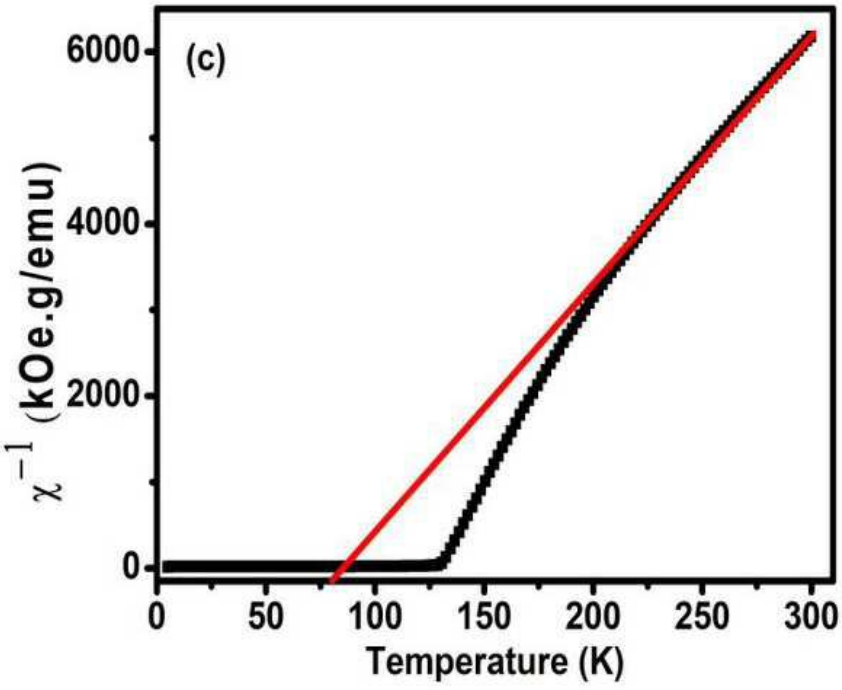
도면6


Magnetic moment (emu/g)
ENMO
GNMO
TNMO
0
50
100
150
200
250
300
Temperature (K)
dM/dT
112 K
130 K
143 K

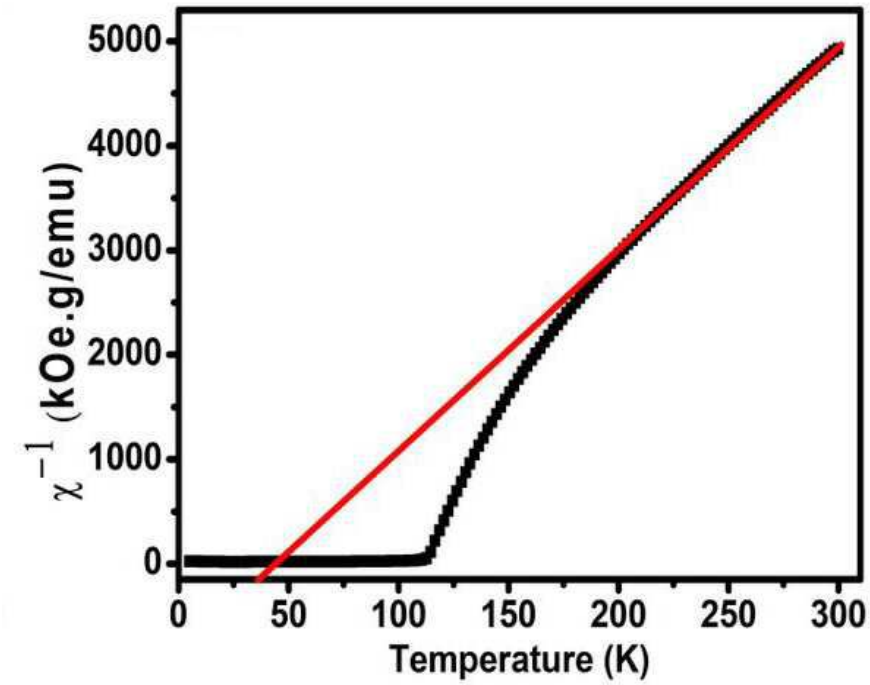
도면7


1200
800
400
0
χ^{-1} (kOe.g/emu)
0
50
100
150
200
250
300
Temperature (K)

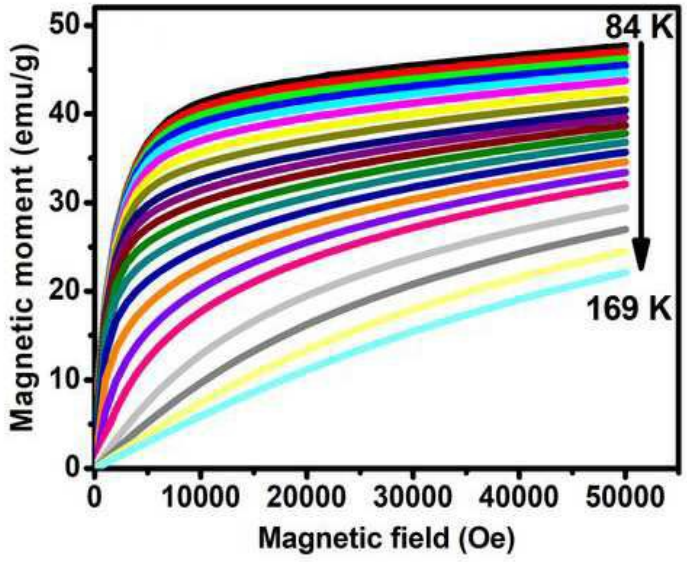
도면8


(c)
6000
4000
2000
0
χ^{-1} (kOe.g/emu)
0
50
100
150
200
250
300
Temperature (K)

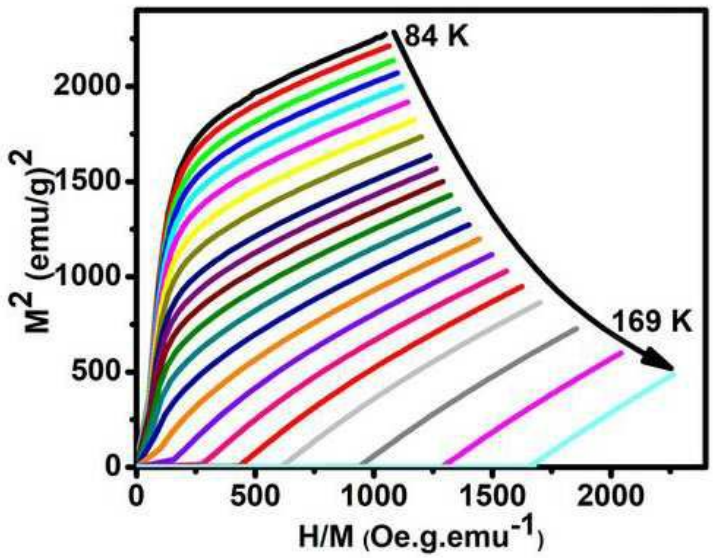
도면9


5000
4000
3000
2000
1000
0
χ^{-1} (kOe.g/emu)
0
50
100
150
200
250
300
Temperature (K)

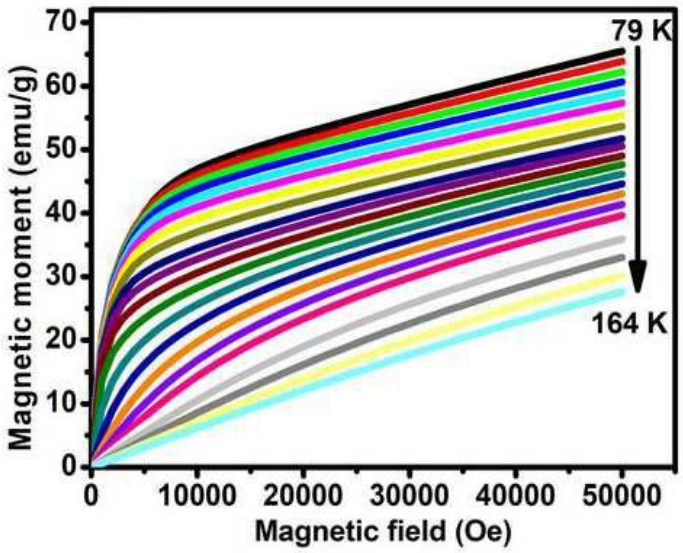
도면10


50
40
30
20
10
0
Magnetic moment (emu/g)
84 K
169 K
0
10000
20000
30000
40000
50000
Magnetic field (Oe)

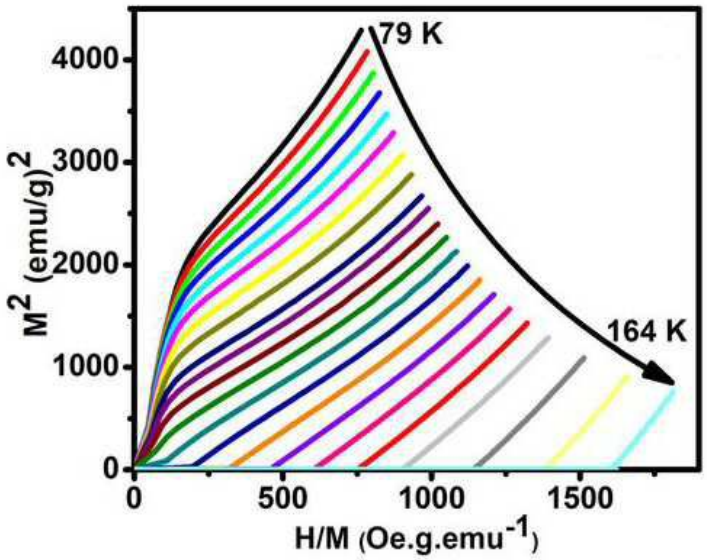
도면11


84 K
169 K
2000
1500
1000
500
0
0
500
1000
1500
2000
M2 (emu/g)2
H/M (Oe.g.emu-1)

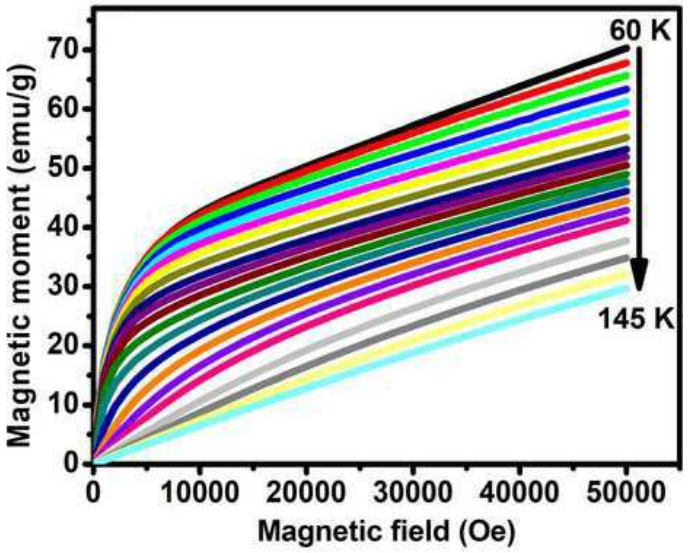
도면12


79 K
164 K
70
60
50
40
30
20
10
0
0
10000
20000
30000
40000
50000
Magnetic moment (emu/g)
Magnetic field (Oe)

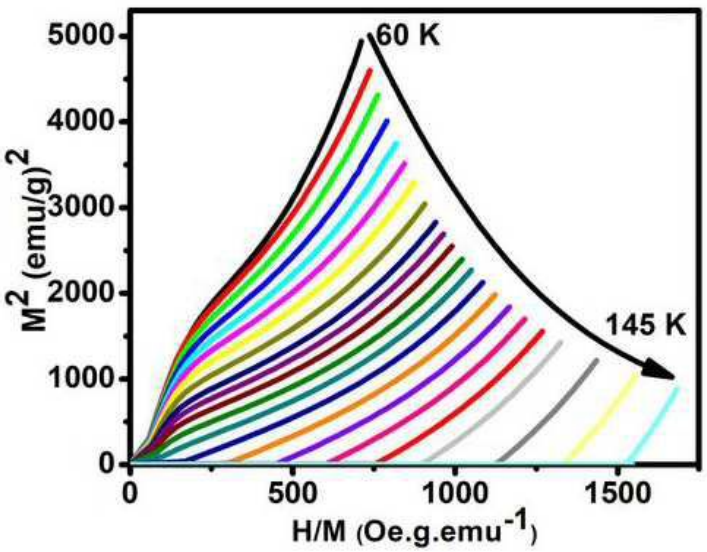
도면13


79 K
164 K
4000
3000
2000
1000
0
0
500
1000
1500
M2 (emu/g)2
H/M (Oe.g.emu-1)

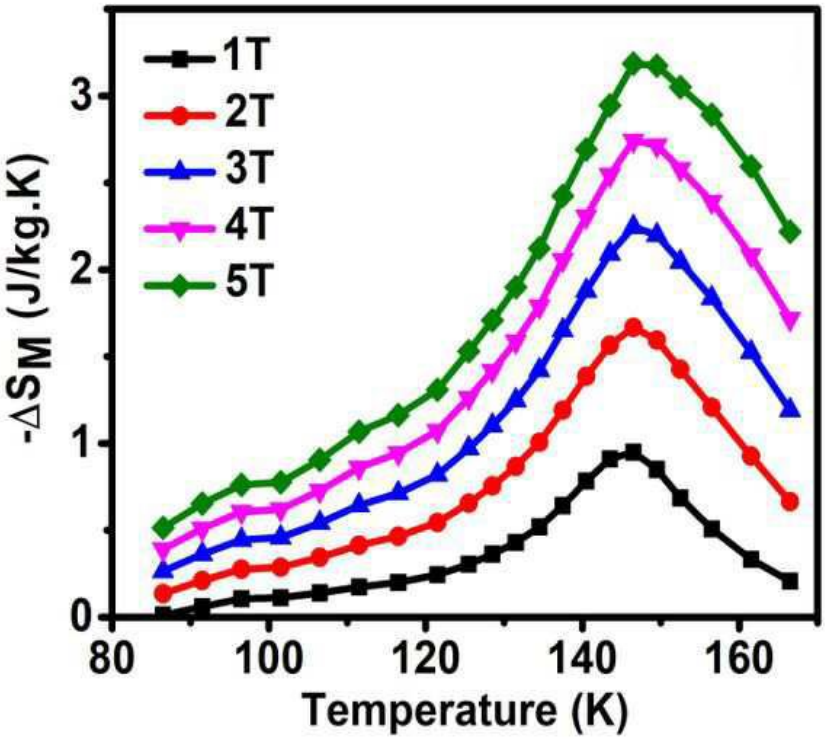
도면14


60 K
145 K
70
60
50
40
30
20
10
0
0
10000
20000
30000
40000
50000
Magnetic moment (emu/g)
Magnetic field (Oe)

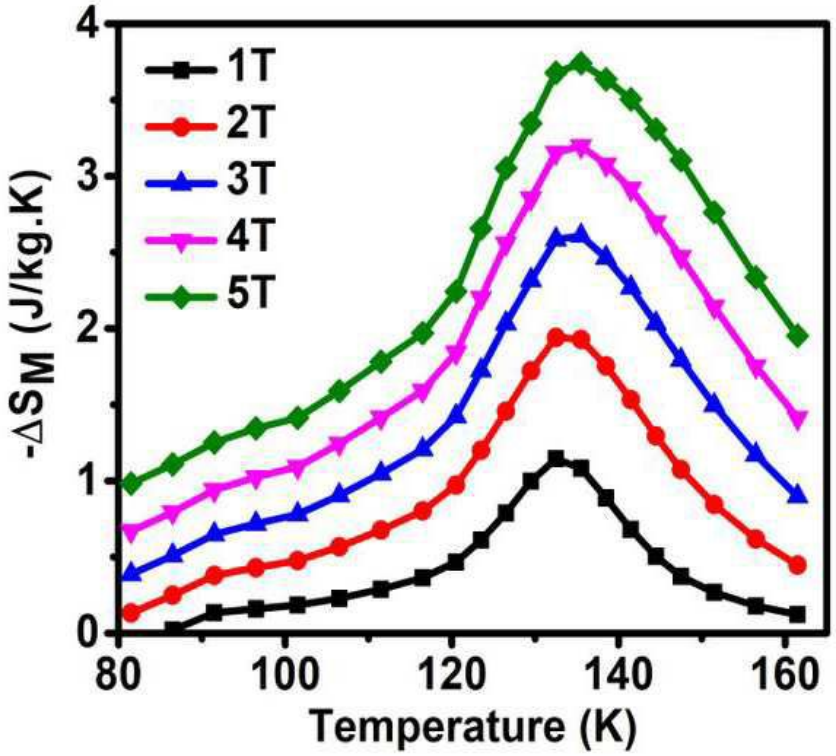
도면15


60 K
145 K
5000
4000
3000
2000
1000
0
0
500
1000
1500
M2 (emu/g)2
H/M (Oe.g.emu-1)

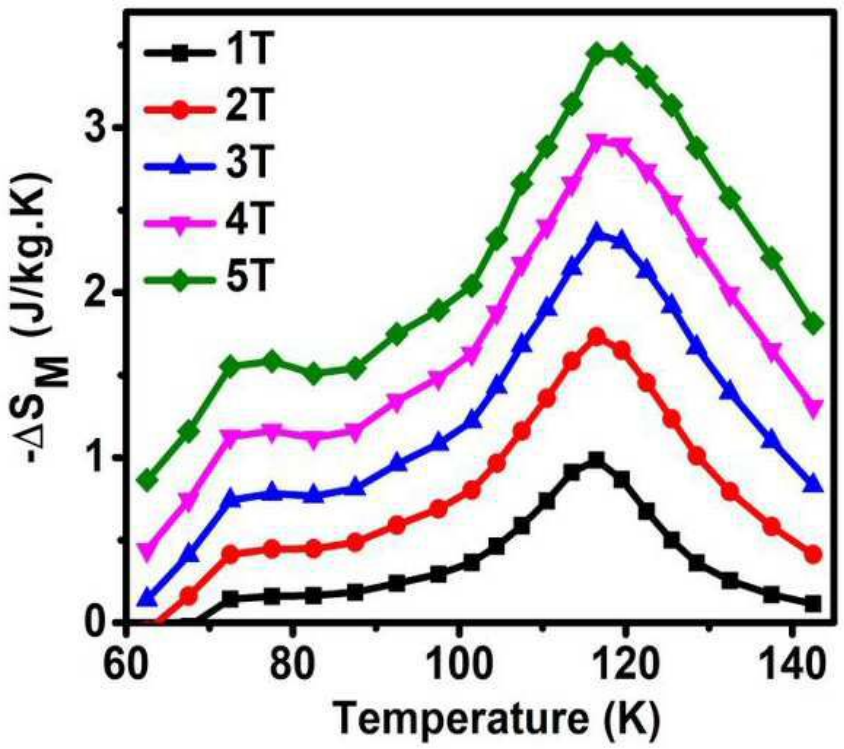
도면16


1T
2T
3T
4T
5T
3
2
1
0
80
100
120
140
160
-ΔSM (J/kg.K)
Temperature (K)

도면17


1T
2T
3T
4T
5T
-ΔSM (J/kg.K)
Temperature (K)
0
1
2
3
4
80
100
120
140
160

도면18


1T
2T
3T
4T
5T
-ΔSM (J/kg.K)
Temperature (K)
0
1
2
3
60
80
100
120
140