



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0096511
(43) 공개일자 2021년08월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01F 1/01 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01F 1/015 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0010060

(22) 출원일자 2020년01월28일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

현대자동차주식회사

서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

기아 주식회사

서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)

(72) 발명자

추인창

서울특별시 마포구 백범로25길 83 (염리동, 염리삼성래미안) 106동 102호

이재용

경기도 성남시 분당구 백현로 234 (정자동, 한솔마음한일아파트) 304동 404호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인세림

전체 청구항 수 : 총 7 항

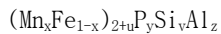
(54) 발명의 명칭 Al을 포함하는 Mn계 자기열량 물질

(57) 요약

개시된 실시예는 Al을 포함하는 Mn계 자기열량 물질에 관한 것이다.

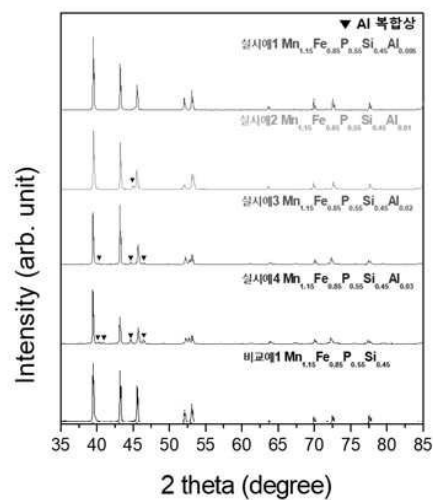
개시된 실시예에 따른 Al을 포함하는 Mn계 자기열량 물질은 하기 화학식 1로 표현될 수 있다.

[화학식 1]



상기 식에서, $-0.1 \leq u \leq 0.1$, $0.2 \leq x \leq 0.8$, $0.3 \leq y \leq 0.75$, $0.25 \leq v \leq 0.75$, $0 \leq z \leq 0.05$, $0.9 < y+v < 1.05$ 이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김수민

서울특별시 서대문구 연희로10길 79-31, 205호 (연희동)

김진영

인천광역시 부평구 경원대로1377번길 29-5, 303호 (부평동)

이규형

서울특별시 마포구 마포대로20길 26, 109동 1201호 (공덕동, 삼성래미안공덕2차아파트)

이우영

서울특별시 마포구 월드컵북로30길 9-22, 102동 1404호 (성산동, 성산월드타운대림아파트)

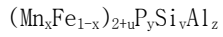
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1의 자기열량 물질:

[화학식 1]



상기 식에서,

$$-0.1 \leq u \leq 0.1,$$

$$0.2 \leq x \leq 0.8,$$

$$0.3 \leq y \leq 0.75,$$

$$0.25 \leq v \leq 0.75,$$

$$0 \leq z \leq 0.05,$$

$$0.9 < y+v < 1.05 \text{이다.}$$

청구항 2

제1항에 있어서,

$$0 < z \leq 0.01 \text{인 자기열량 물질.}$$

청구항 3

제1항에 있어서,

$$0.01 < z \leq 0.05 \text{인 자기열량 물질.}$$

청구항 4

제1항에 있어서,

Mn/Fe의 원자량 비율이 0.42 내지 2.3인 자기열량 물질.

청구항 5

제1항에 있어서,

P/Si의 원자량 비율이 0.66 내지 2.3인 자기열량 물질.

청구항 6

제1항에 있어서,

퀴리 온도가 244 내지 304K인 자기열량 물질.

청구항 7

제1항에 있어서,

0T부터 1T까지의 자장 변화에서의 자기 엔트로피 변화량($-\Delta S_M$)이 3.5 내지 12J/kg·K인 자기열량 물질.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 AI를 포함하는 Mn계 자기열량 물질에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 냉장고, 에어컨 등 냉각용 전자제품들은 프레온 가스를 기반으로 하는 냉각 시스템을 사용하기 때문에 전력을 대량으로 소모하며, 지구 온난화의 원인으로 꼽힌다. 자기 냉각 기술은 자성물질의 자기열량 효과(magnetocaloric effect, MCE)를 이용하여 지구 온난화를 유발하는 가스 냉매 대신 고체 냉매와 영구자석을 이용하는 친환경적인 냉각 기술이다.

[0003] 자기열량 물질은 자기 열량 효과, 즉 변화하는 외부 자기장에 노출됨으로써 야기되는 온도 변화를 나타내는 물질이다. 자기 열량 물질의 퀴리(Curie) 온도 주변 온도에서 자기열량 물질에 외부 자기장을 인가하면 자기 열량 물질의 무작위-정렬된 자기 모멘트의 정렬이 야기되어, 자기 상 전이가 일어나게 된다. 이러한 자기 상 전이는 자기 엔트로피의 손실을 의미하며, 단열 조건 하에서 포논(phonon) 생성에 의한 자기열량 물질의 결정 격자의 엔트로피 기여의 증가를 유도한다. 따라서, 외부 자기장을 인가한 결과로서, 자기열량 물질의 발열이 일어난다.

[0004] 자기열량 물질의 대표적인 예는 Gd계, La계 등 희토류 원소 기반 자기 열량 물질과 Mn계와 같은 비희토류 자기 열량 물질이 있다. Gd계, La계 희토류 원소 기반 자기 열량 물질은 넓은 온도 범위에서 MCE를 가지며, 높은 성능을 나타내지만, 희토류 원소의 가격과 수급이 불안정한 큰 단점이 있다. Mn계 비희토류 원소 기반 자기 열량 물질은 상온 근처의 구동 온도와 높은 가격경쟁력의 장점이 있으나, MCE 구동 온도 구간이 좁다는 한계로 인하여 광범위한 온도에서 활용할 수 없는 한계점이 존재한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) KR 등록특허공보 제10-1915242호 (공고일자: 2018년11월06일)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 상술한 문제점을 해결하기 위해, 본 발명은 AI를 포함하는 Mn계 자기열량 물질을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 상술한 목적을 달성하기 위한 수단으로서 본 명세서는 하기 화학식 1의 자기열량 물질을 개시한다.

[0008] [화학식 1]

[0009] $(\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x})_{2+u}\text{P}_y\text{Si}_v\text{Al}_z$

[0010] 상기 식에서, $-0.1 \leq u \leq 0.1$, $0.2 \leq x \leq 0.8$, $0.3 \leq y \leq 0.75$, $0.25 \leq v \leq 0.75$, $0 \leq z \leq 0.05$, $0.9 < y+v < 1.05$ 이다.

[0011] 본 발명의 각 자기열량 물질에 있어서, $0 < z \leq 0.01$ 일 수 있다.

[0012] 본 발명의 각 자기열량 물질에 있어서, $0.01 < z \leq 0.05$ 일 수 있다.

[0013] 본 발명의 각 자기열량 물질에 있어서, Mn/Fe의 원자량 비율이 0.42 내지 2.3일 수 있다.

[0014] 본 발명의 각 자기열량 물질에 있어서, P/Si의 원자량 비율이 0.66 내지 2.3일 수 있다.

[0015] 본 발명의 각 자기열량 물질에 있어서, 퀴리 온도가 244 내지 304K일 수 있다.

[0016] 본 발명의 0T부터 1T까지의 자장 변화에서의 자기 엔트로피 변화량($-\Delta S_M$)이 3.5 내지 12J/kg·K일 수 있다.

발명의 효과

- [0017] 본 발명에 따른 Al을 함유하는 자기열량 물질은 조성에 따라 쿨리 온도 변화를 유도할 수 있으며, 엔트로피 변화가 일어나는 온도 구간을 확대할 수 있음을 알 수 있다.
- [0018] 또한, 본 발명의 자기열량 물질의 쿨리 온도는 넓은 범위의 구동 온도를 가지므로, 기존의 자기열량 물질에 비하여 적은 재료로 효율적인 자기 냉각 시스템의 구현이 가능함을 알 수 있다.
- [0019] 또한, 본 발명의 자기열량 물질은 자기 엔트로피 변화량($-\Delta S_M$) 값을 $3.5\text{J/kg} \cdot \text{K}$ 이상으로 제어하여 충분한 자기 냉각 성능을 확보할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1은 실시예, 비교예의 자기열량 물질의 X-선 회절 특성을 X-Ray Diffraction Analyzer로 측정한 결과를 도시한 그래프이다.
- 도 2는 실시예, 비교예의 자기열량 물질의 외부 자기장 1T 하에서 온도에 따른 자성 특성을 Physical Property Measurement System(PPMS) 자력계로 측정한 결과를 도시한 그래프이다.
- 도 3은 도 2의 데이터를 맥스웰 관계식에 기반하여 계산한 결과를 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 이하에서는 본 발명의 바람직한 실시형태들을 설명한다. 그러나, 본 발명의 실시형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 기술사상이 이하에서 설명하는 실시형태로 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 발명의 실시형태는 당해 기술분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.
- [0022] 본 출원에서 사용하는 용어는 단지 특정한 예시를 설명하기 위하여 사용되는 것이다. 때문에 가령 단수의 표현은 문맥상 명백하게 단수여야만 하는 것이 아닌 한, 복수의 표현을 포함한다. 덧붙여, 본 출원에서 사용되는 "포함하다" 또는 "구비하다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 단계, 기능, 구성요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 명확히 지칭하기 위하여 사용되는 것이지, 다른 특징들이나 단계, 기능, 구성요소 또는 이들을 조합한 것의 존재를 예비적으로 배제하고자 사용되는 것이 아님에 유의해야 한다.
- [0023] 한편, 다르게 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진 것으로 보아야 한다. 따라서, 본 명세서에서 명확하게 정의하지 않는 한, 특정 용어가 과도하게 이상적이거나 형식적인 의미로 해석되어서는 안 된다. 가령, 본 명세서에서 단수의 표현은 문맥상 명백하게 예외가 있지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.
- [0024] 또한, 본 명세서의 "약", "실질적으로" 등은 언급한 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본 발명의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.
- [0025] 본 발명의 일 예에 따른 자기열량 물질은 하기 화학식 1로 표현될 수 있다.
- [0026] [화학식 1]
- [0027] $(\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x})_{2+u}\text{P}_y\text{Si}_v\text{Al}_z$
- [0028] 상기 식에서, $-0.1 \leq u \leq 0.1$, $0.2 \leq x \leq 0.8$, $0.3 \leq y \leq 0.75$, $0.25 \leq v \leq 0.75$, $0 \leq z \leq 0.05$, $0.9 < y+v < 1.05$ 이다. u와 x는 Mn/Fe의 비율을 결정하고 y, v, z는 P/Si의 비율과 P/Si를 치환하거나 침입하는 Al의 비율을 결정한다. 또한, 본 발명의 자기열량 물질은 Fe_2P 구조의 물질이므로, $0.9 < y+v < 1.05$ 으로 제어된다.
- [0029] 본 발명에 따르면 MnFePSi계 자기열량 물질을 기반으로 Al을 첨가하여 Fe_2P 육방정계 격자구조의 변화와 복합상을 만들어 쿨리 온도, 전이 온도 구간 등의 특성 변화를 유도한다. 본 발명의 일 예에 따른 자기열량 물질은 Fe_2P 상의 육방정계 결정구조뿐만 아니라, Fe_2MnSi , $\text{Fe}_3\text{Mn}_2\text{Si}_3$ 또는 Al을 함유하는 복합상을 포함할 수 있다.

- [0030] 본 발명에 따른 자기열량 물질은 Al의 함량에 따라 Fe_2P 육방정계 격자구조의 변화와 복합상을 만들어 쿨리 온도를 보다 높거나 낮은 온도로 이동시킬 수 있다. 본 발명의 일 예에 따르면 $0 < z \leq 0.01$ 의 경우 쿨리 온도가 증가하며, $0.01 < z \leq 0.05$ 의 경우 쿨리 온도가 감소하는 경향을 보인다. 이에 따라, 전이 온도 구간을 확대시켜 광범위한 온도에서 활용이 가능하다.
- [0031] 본 발명에 따르면 자기열량 물질의 Mn/Fe의 원자량 비율을 조절하여 자화 값과 자기 엔트로피 변화량을 제어할 수 있다. 본 발명에 따르면 Mn/Fe의 원자량 비율은 0.25 내지 4일 수 있다. Mn/Fe의 원자량 비율이 일정 이상 증가하거나, 감소하면 자화 값이 감소하는 경향을 보이고, 자기 엔트로피 변화량도 낮아지므로, 이를 고려하여 본 발명에서 바람직하게는 Mn/Fe의 원자량 비율은 0.42 내지 2.3일 수 있다.
- [0032] 본 발명에 따르면 자기열량 물질의 P/Si의 원자량 비율을 조절하여 쿨리 온도 및 결정구조를 제어할 수 있다. 본 발명에 따르면 P/Si의 원자량 비율은 0.4 내지 3일 수 있다. Si의 비율이 감소할수록 쿨리 온도는 감소하고, 일정 비율 이상의 Si는 결정구조를 육방정계(hexagonal)에서 사방정계(orthorhombic)로 변화시킨다. 이를 고려하여 본 발명에서는 바람직하게는 P/Si의 원자량 비율은 0.66 내지 2.3일 수 있다.
- [0033] 본 발명에 따른 Al을 함유하는 자기열량 물질은 조성에 따라 쿨리 온도 변화를 유도할 수 있으며, 엔트로피 변화가 일어나는 온도 구간을 확대할 수 있다.
- [0034] 본 발명의 일 예에 따른 자기열량 물질의 쿨리 온도는 244 내지 304K일 수 있어 넓은 범위의 구동 온도를 가지므로, 기존의 자기열량 물질에 비하여 적은 재료로 효율적인 자기 냉각 시스템의 구현이 가능하다.
- [0035] 본 발명의 일 예에 따른 자기열량 물질의 0T부터 1T까지의 자장 변화에서의 자기 엔트로피 변화량($-\Delta S_M$)은 3.5 내지 $12\text{J/kg} \cdot \text{K}$ 일 수 있다. 자기 엔트로피 변화량($-\Delta S_M$) 값이 $3.5\text{J/kg} \cdot \text{K}$ 미만인 경우에는 자기 냉각 성능이 저하되기 때문에 바람직하지 않다.
- [0036] 본 발명의 자기열량 물질은 임의의 적합한 방법에 의해 제조될 수 있다. 본 발명의 자기열량 물질은 자기열량 물질을 위한 출발 원소 또는 출발 합금의 고체상 전환 또는 액체상 전환, 후속적으로 냉각, 임의적으로 가압, 불활성 기체 대기 하에 하나 이상의 단계의 소결 및 열처리, 및 후속적으로 실온으로의 냉각에 의해 제조될 수 있다.
- [0037] 바람직하게 출발 물질은 원소 형태의 Mn, Fe, P, Si 및 Al이거나, 상기 원소 서로 간에 의해 형성된 합금 및 화합물로부터 선택된다. 원소 Mn, Fe, P, Si 및 Al으로부터 형성된 화합물 및 합금의 비제한적 예는 Mn_2P , Fe_2P 및 Fe_2Si 등이 있다.
- [0038] 출발 물질 또는 출발 합금의 고체상 반응은 불 분쇄기에서 수행될 수 있다. 원소 형태 또는 예비 합금 형태, 예를 들면 Mn_2P 또는 Fe_2P 등의 Mn, Fe, P, Si 및 Al의 적합한 양이 불 분쇄기에서 분쇄될 수 있다. 이후, 분말이 가압되고, 보호성 기체 또는 진공 분위기 하에 1223K 내지 1423K 범위의 온도에서, 바람직하게 약 1323K에서 적합한 시간, 예를 들면 약 50시간 동안 열처리될 수 있다. 열처리 용융되어 액상으로 혼합물을 반응시키며, 액체 반응 생성물을 고상으로 전환시켜 고체 반응 생성물을 얻는 것은 임의의 냉각 처리 방법에 의할 수 있다. 예를 들면, 고체를 물 또는 수성 액체 또는 얼음/물 혼합물로 쿨링할 수 있다.
- [0039] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명하고자 한다. 다만, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하여 보다 상세하게 설명하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 권리범위를 한정하기 위한 것이 아니라는 점에 유의할 필요가 있다. 본 발명의 권리범위는 특허청구범위에 기재된 사항과 이로부터 합리적으로 유추되는 사항에 의해 결정되는 것이기 때문이다.
- [0040] {실시예}
- [0041] Mn, Fe, P, Si 및 Al을 대량으로 인덕션 멜팅(induction melting)한 후, 분쇄하여 분말로 제조하였다. 제조된 분말은 필렛으로 가압된 다음, 보호성 기체(Ar) 분위기 하에 1173K의 온도에서 90시간 동안 열처리한 다음, 얼음/물로 상온까지 쿨링하여 하기 표 1의 자기열량 물질로 제조하였다.

표 1

	화학식	z
실시예 1	$\text{Mn}_{1.15}\text{Fe}_{0.85}\text{P}_{0.55}\text{Si}_{0.45}\text{Al}_z$	0.005

실시예 2	$Mn_{1.15}Fe_{0.85}P_{0.55}Si_{0.45}Al_z$	0.01
실시예 3	$Mn_{1.15}Fe_{0.85}P_{0.55}Si_{0.45}Al_z$	0.02
실시예 4	$Mn_{1.15}Fe_{0.85}P_{0.55}Si_{0.45}Al_z$	0.03
비교예 1	$Mn_{1.15}Fe_{0.85}P_{0.55}Si_{0.45}Al_z$	0

[0043] 표 1의 실시예 1~4, 비교예 1의 자기열량 물질의 X-선 회절 특성을 X-Ray Diffraction Analyzer로 측정하였으며, 그 결과를 도 1에 나타내었다. XRD 결과에 따르면, 아래 화살표로 표시한 위상에서 Al을 함유한 복합상이 형성된다. 도 1을 참조하면, Al을 함유한 복합상의 비율은 Al 비율이 증가하면 증가함을 알 수 있다.

[0044] 또한, 표 1의 실시예 1~4, 비교예 1의 자기열량 물질의 격자상수를 아래 표 2에 나타내었다.

표 2

	격자상수			
	a	b	c	c/a
실시예 1	6.08072	6.08072	3.446126	0.56673
실시예 2	6.097388	6.097388	3.443349	0.564725
실시예 3	6.063255	6.063255	3.466316	0.571692
실시예 4	6.066317	6.066317	3.47174	0.572297
비교예 1	6.058983	6.058983	3.452133	0.569755

[0046] 실시예 1~4, 비교예 1의 자기열량 물질에 대해 외부 자기장 1T 하에서 온도에 따른 자성 특성을 측정하여 그 결과를 도 2에 나타내었다. 자성 특성은 Physical Property Measurement System(PPMS) 자력계로 측정되었다. 냉각 및 가열모드에서 6K/min의 스위프(sweep) 속도로 외부 자기장 1T 하에서 큐리 온도 부근인 200~400K의 온도 의존 자화를 측정하였다.

[0047] 도 2에 따르면 실시예 1, 2의 자기열량 물질은 비교예 1 보다 높은 큐리 온도를 가짐을 알 수 있다. 반면, 보다 많은 비율의 Al이 포함된 실시예 3, 4의 자기열량 물질은 비교예 1보다 낮은 큐리 온도를 가짐을 알 수 있다.

[0048] 그 이유는 표 1, 2 및 도 2의 결과를 참조하면, MnFeP계에서 c/a가 감소함에 따라 큐리온도가 증가한다. 표 2의 조성에 따른 격자상수 a, c의 변화에서 볼 수 있듯이 실시예 1, 2에서는 비교예 1의 격자상수 a보다 증가하고 c 보다는 감소하여 c/a가 감소함을 확인 할 수 있다. 반면 실시예 3, 4에서는 비교예 1의 격자상수 a, c보다 모두 증가하였고 c/a 또한 증가함을 확인 할 수 있다. 또한, 이러한 격자 상수의 변화로 인해 $0 < z \leq 0.01$ 의 경우 큐리온도가 증가하며, $0.01 < z \leq 0.05$ 의 경우 큐리온도가 감소하는 경향이 나타나는 것을 알 수 있다. 위 결과로부터 Al 도핑을 통하여 격자상수의 제어와 Al을 함유한 복합상 형성이 자기열량 물질의 큐리 온도를 효과적으로 제어함을 확인할 수 있다.

[0049] 자기 엔트로피 변화($-\Delta S_M$)는 자기열량 물질의 0T부터 1T까지의 자장 변화에서의 자기 엔트로피 변화로 측정되었다. 도 3은 도 2의 데이터를 아래 맥스웰 관계식에 기반하여 계산하여 도출된 결과를 도시한 그래프이다.

$$\Delta S_M = \int_0^H \left(\frac{dM}{dT} \right)_H dH$$

[0050] 위 식에서, M은 자화, T는 온도, H는 인가 자장을 의미한다.

[0052] 도 3에 따르면 실시예 1 내지 4의 자기열량 물질은 자기 엔트로피 변화 피크 값의 온도를 제어하여 비교예 1에 비하여 넓은 구동 온도 범위를 가짐을 알 수 있다.

[0053] 도 2, 3의 결과를 아래 표 3에 정리하여 나타내었다.

[0054] 아래 표 3에서, T_c 는 도 2에 따른 큐리 온도 값을 의미하며, $-\Delta S_M$ 은 도 3에 따른 자기 엔트로피 변화 값을 의미한다.

표 3

[0055]

	T_c (K)	$-\Delta S_M$ (J/kg · K)
실시예 1	304	11.01
실시예 2	316	8.26
실시예 3	280	6.81
실시예 4	244	4.13
비교예 1	292	14.25

[0056]

표 3를 참조하면 본 발명에 따른 실시예 1~4의 자기열량 물질은 퀴리 온도가 244 내지 304K임을 알 수 있으며, 0T부터 1T까지의 자장 변화에서의 자기 엔트로피 변화량($-\Delta S_M$)이 3.5 내지 12J/kg · K임을 알 수 있다.

[0057]

상술한 결과로부터, 본 발명에 따른 Al을 함유하는 자기열량 물질은 조성에 따라 퀴리 온도 변화를 유도할 수 있으며, 엔트로피 변화가 일어나는 온도 구간을 확대할 수 있음을 알 수 있다.

[0058]

또한, 본 발명의 자기열량 물질의 퀴리 온도는 넓은 범위의 구동 온도를 가지므로, 기존의 자기열량 물질에 비하여 적은 재료로 효율적인 자기 냉각 시스템의 구현이 가능함을 알 수 있다.

[0059]

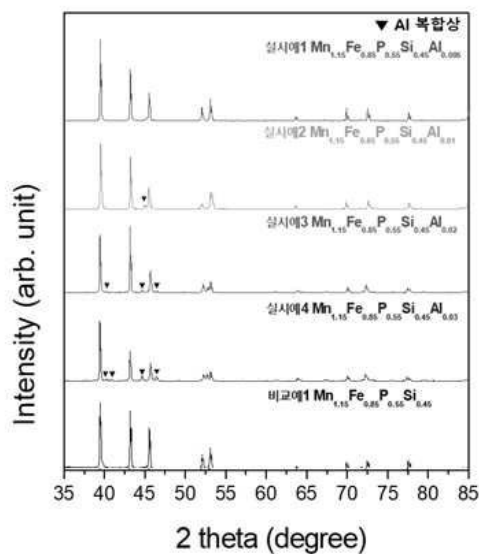
또한, 본 발명의 자기열량 물질은 자기 엔트로피 변화량($-\Delta S_M$) 값을 3.5J/kg · K 이상으로 제어하여 충분한 자기 냉각 성능을 확보할 수 있다.

[0060]

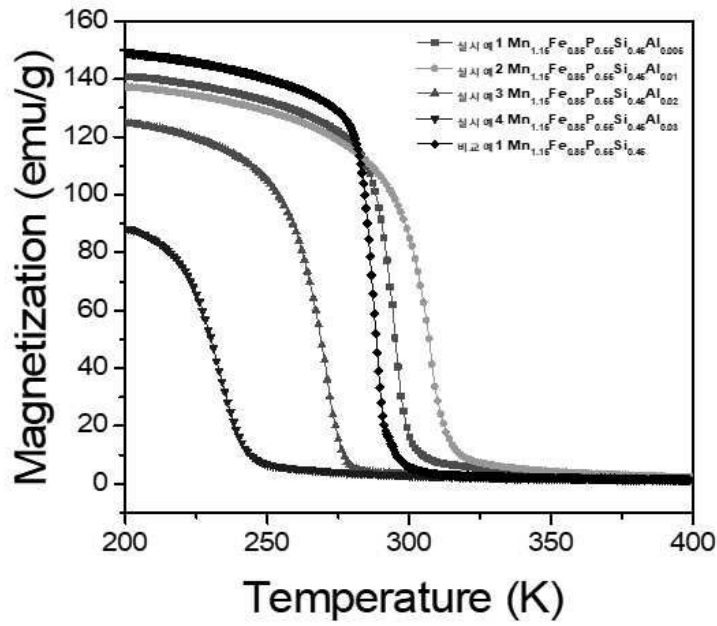
이상에서와 같이 첨부된 도면과 표를 참조하여 개시된 실시예들을 설명하였다. 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고도, 개시된 실시예들과 다른 형태로 본 발명이 실시될 수 있음을 이해할 것이다. 개시된 실시예들은 예시적인 것이며, 한정적으로 해석되어서는 안 된다.

도면

도면1



도면2



도면3

