

Optimization of oxide magnetic refrigerants

김종우^{1,*}, 조서현¹, 최종진¹, 안철우¹, 류정호¹, 한병동¹, 최준환², 윤운하³, 박동수³

¹분말/세라믹연구본부, 기능세라믹연구실, 재료연구소

²실용화연구단, 공정실용화센터, 재료연구소

³실용화연구단, 소재실용화센터, 재료연구소

1. 서론

인가된 자기장에 의해 소재의 엔트로피가 변화하는 가역적 물리현상인 자기열량효과를 고체자기냉각기로 활용하는 연구가 미래 청정에너지 기술로 주목받고 있다[1,2]. 자기냉각기는 기존의 기체압축방식의 냉각기와는 달리 프레온 가스와 같은 유해냉매를 사용하지 않으며 소음과 진동이 적고, 열역학적 효율이 높은 장점을 가지며 최근 실용화를 위한 연구가 활발하다. 특히, 상온용 자기냉각기는 주거지의 냉난방시설로 응용하여 에너지 절감에도 기여할 수 있을 것으로 전망한다. 자기냉각기의 실용화를 위한 연구방향은 크게 냉각시스템에 관한 연구, 영구자석에 관한 연구, 자기열량소재(자기냉매)에 관한 연구로 나뉘며, 자기냉매는 자기냉각기의 작동온도와 효율에 관련된 중요한 요소이다.

우수한 자기열량 특성으로 알려진 합금계 자기냉매와 비교했을 때 산화물자기냉매의 경우 자기열량효과는 상대적으로 낮으나 특성의 제어가 쉽고 제조 및 취급이 용이하며 화학적으로 안정하여 수소취화 등에 강한 장점을 가진다. 또한 합금냉매 보다 고온에서 사용 가능하여 산화물 자기냉매를 이용해 보다 넓은 온도범위에서 자기냉각기의 활용이 가능하다[3].

자기냉각기의 사용온도 범위를 결정하는 것은 자기냉매의 고유한 특성인 상전이온도(T_c)이며, 이는 T_c 부근에서 자기열량효과가 가장 크게 나타나기 때문이다. 자기냉각기를 보다 넓은 온도범위에서 사용하기 위해서는 T_c 의 온도범위가 가급적 넓은 것이 바람직한데, 이를 위해 2차상전이 혹은 넓은 온도범위에 걸쳐 완화형 상전이 거동을 보이는 자기냉매를 개발하는 것이 필요하다. 하지만 단일물질로는 일상생활에서 효율적으로 사용할 수 있는 넓은 온도범위를 갖는 것이 한계가 있어, 서로 다른 상전이온도를 가지는 두 가지 이상의 물질을 병렬 사용하므로써 넓은 작동온도 범위를 기대할 수 있다. 본 연구에서는 산화물 자기냉매의 적층 형태에 따라 변화하는 자기열량 특성 거동에 관한 연구를 진행하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 서로 다른 T_c 를 가지는 소재로 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (이하 LSMO)와 LSMO에 A-site자리에 10% Ca를 치환한 소재(이하 Ca10)를 사용하였다. 두 물질은 예비실험을 통하여 각각 360K, 342K의 상전이 온도를 가지는 것을 확인하였다. 산화물 적층은 테이프캐스팅(tape casting)법으로 각각의 LSMO와 Ca10 green sheet을 제작한 다음, 두 가지 소재를 교환적층하여 2층, 5층, 10층의 배열을 만들고, 가압 성형한 후 burn-out 및 소결과정을 거쳐 제작하였다. 소결온도는 1400°C이고 2시간 유지한 후 자연 냉각하였다. 소결 후 제조된 시편의 밀도는 이론밀도 대비 95%이상으로 치밀한 조직을 유지하였으며, 자기열량효과는 재료연구소가 보유한 Quantum Design사의 Evercool II PPMS VSM 모듈을 이용하여 측정하였다. 측정된 자기장의 범위는 -2 - 2T, 온도범위는 약 320K - 380K이었다. 자기 엔트로피 변화(magnetic entropy change, ΔS_M)은 Maxwell equation을 이용하여 열역학적으로 계산하였다[4].

3. 실험결과 및 고찰

자기냉매를 적층하는 방법에 있어서 자기냉각방식을 소형기기에 응용하기에 적합한 박막형태로 제조하는

경우, LSMO 단일층 박막에서는 253.5K의 상전이온도를 보이는데 비해, 다층박막에서는 152K와 253K 두 지점에서 상전이 온도를 가지는 것을 확인하여 T_c 의 범위가 넓어지는 것을 알 수 있었다. 하지만 자기열량소재를 박막의 형태로 제조하는 경우 기관효과를 피하기 어려워 자기엔트로피 변화의 차이를 확인하는 데에 어려움이 있었다. 기관효과를 피하기 위해서는 free-standing 시편이 요구되는데, 이는 테잎캐스팅법을 이용한 산화물 자기냉매 후막화 공정으로 해결할 수 있었다. 제조된 산화물 자기냉매의 단일막과 다층막은 EDX(energy dispersive X-ray spectroscopy)을 이용하여 단면을 관찰함으로써 각각의 층이 잘 형성되었음을 확인하였다. 자기엔트로피 변화 측정 결과, 적층소재의 경우 단일소재보다 넓은 범위의 T_c 를 가짐을 확인할 수 있었다. 적층산화물의 경우 단일 물질로 있을 때보다 완만한 거동을 보이기 때문에 자기엔트로피의 최대값은 감소함을 보였으나, T_c 범위의 자기엔트로피변화의 평균값은 높아지는 결과를 보였으며, 이러한 경향은 인가자기장이 증가할수록 효율이 증가함을 보였다. 산화물 적층 효과를 확인하기 위하여 적층 산화물의 적층 횟수에 따른 자기엔트로피 변화 또한 관찰하였다. 적층 횟수를 증가하여도 T_c 범위의 증대에는 영향을 미치지 않았으며, 자기엔트로피의 변화에도 큰 변화가 없었으나, 적층횟수의 증가에 따른 자기엔트로피 변화의 감소가 관측되었다. 이는 계면에서의 결합 및 열화에 의한 것으로 보이며, 따라서 적층 횟수나 두께에 따른 자기열량특성에 대한 최적화 공정이 요구된다.

4. 결론

합금계 자기열량소재 대비 우수한 장점을 가지는 산화물 자기열량소재에 관한 연구를 수행하였다. 넓은 온도범위에서 작동가능한 자기냉매를 개발하기 위하여 서로 다른 자기상전이온도(T_c)를 가지는 물질인 LSMO와 Ca10을 병렬로 적층하는 방법으로 시편을 제조하고 T_c 범위 조절에 관한 연구를 수행하였다. 본 연구결과를 통하여 두 물질을 적층하였을 때에 넓은 상전이 온도 범위를 가지는 것과 적층형 자기냉매는 자기장이 증가할수록 더 높은 자기엔트로피 변화를 보이는 것을 확인하였다. 아울러, 향후 소형화 기기에 전고체 자기냉각기를 활용함에 있어 적층형 박막 및 후막 자기냉매 계면에서의 결합 및 열화에 의한 자기엔트로피 특성의 저하를 피하기 위한 적층 횟수 및 두께의 최적화 연구가 필요할 것으로 보인다.

5. 참고문헌

- [1] A. M. Tishin, Int. J. Refrigeration **37**, 223 (2014)
- [2] S. Fähler *et al.*, Advanced Engineering Materials **14**, 10 (2012).
- [3] M. H. Phan *et al.*, J. Mag. Mag. Mater. **308**, 325 (2007)
- [4] V. K. Pecharsky *et al.*, Phys. Rev. B **64**, 144406 (2001)