

# 에너지 변환 자기냉동소재와 기술 전망

김진천, 최철진 | 한국기계연구원

## 1. 서론

현 인류 문명의 눈부신 발전은 불의 발견, 증기 기관의 개발과 같은 “에너지 기술의 발전”이 뒷받침하고 있다. 이러한 에너지는 앞으로 50년 이내에 현재 사용량의 4배에 달할 것이며, 21세기 중반에 세계 인구가 100억이 되면, 전력 수요의 증대, 에너지 가격 상승 및 수급 불안정 등의 에너지 문제가 발생하게 된다. 따라서 차세대 에너지 생산, 저장, 변환과 같은 고효율 에너지 저장, 변환 소재의 개발이 필수적이며, 특히 정보·전자 산업 및 정밀기계 산업의 발전은 고성능 에너지 변환 신재료의 개발을 요구하고 있다. 에너지 변환 신재료는 자기적, 열적, 전기적, 기계적 에너지를 자유롭게 서로 변화시키는 재료로써, 향후 IT 산업 및 자동차, 항공기, 로봇, 인공위성 등의 차세대 성장산업에 필수적인 소재이다.

미국 NRC(National Research Council)에서 2003년에 발간한 “Materials Research to Meet 21st Century Defense Needs” 자료에 따르면, 그림 1에서와 같이 energy & power materials 범주에 1) 에너지 저장(Energy storage) 재료, 2) 에너지 변환(Energy Conversion) 재료, 3) 전기 추진체(Electric Propulsion Components), 4) 에너지방출(Energy Dissipation) 재료가 포함되어 있다. 이중 에너지 변환 재료 부분에서는 1) 연료전지, 2) Microturbines, 3) 자기냉동, 광전 및 열전에 의한 에너지 변환 신소재 등으로 구분하면서, 다양한 방향에서의 에너지 변환 기술에 대한 중요성을 비중 있게 다루고 있다.

국내에서도, 에너지 및 대체 에너지 관련 대형 연구사업이 10대 성장동력 산업에 “차세대 전지”, 프론티어 사업에 “고효율 수소에너지 제조, 저장, 이용 기술개발 사업” 등 다양한 방향에서 진행되고 있으며, 연료전지 등의 에너지 변환 재료에 대한 연구도 국내외의 여러 대학 및 연구기관에서 진행하고 있다. 그러나, 아직까지 자기 냉동 등에 의한 에너지 변환 재료 및 응용 연구에 대한 연구는 체계적으로 이루어지지 않고 있다.

본 고에서는 에너지 변환 재료 중에서 자기냉동(Magnetic Refrigeration) 소재에 대한 특성과 기술 개발 현황을 살펴보고, 고효율 에너지 변환 소재로의 응용을 통해 자기 냉동 소재에 대한 중요성을 기술하고자 한다.

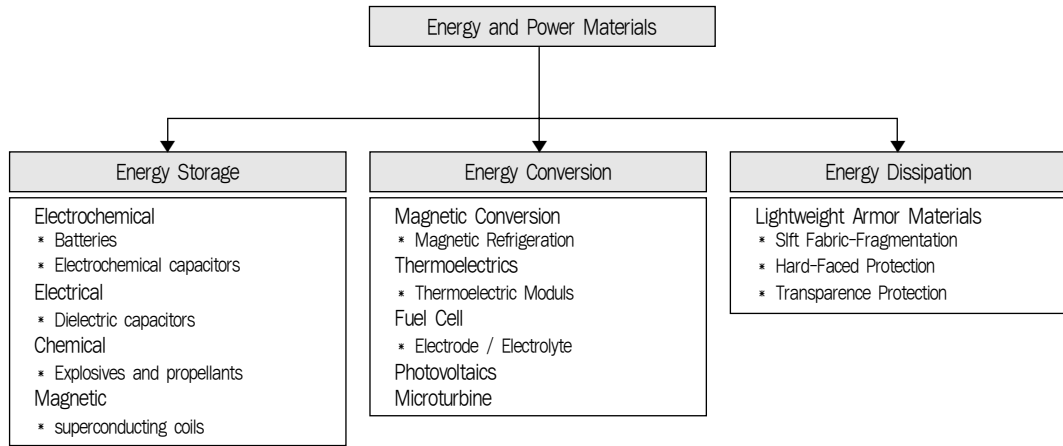


그림 1. 미국 DoD의 에너지 재료의 연구 방향

## 2. 자기냉동소재의 개발과 작동 원리

### 2.1 개발역사

MCE의 최초의 발견은 1881년 Warburg에 의해 이루어졌으며, 1920년대 중반에 Debye와 Giaque 등에 의해 이론적 설명된 후, 상업적인 응용이 시도되었다. 하지만 본격적인 자기 냉동 소재의 개발 및 응용에 대한 연구는 선진국에서도 약 10여 년 전에 본격 시작한 분야이다. 상온 영구자석을 이용한 자기 냉장고의 성공은 불과 2001년에 미국에서 이루어졌다.

#### o 자기냉동 효과 및 소재의 개발 역사

- 1881년 : MCE의 발견, Warburg
- 1926-27년 : MCE의 이론적 설명, Debye & Giaque
- 1933년 : 최초의 냉동기 응용(상업화 실패), Giaque와 MacGougall
- 1950-1980년대 : 자기 냉동소재에 대한 일부 연구
- 1990-1995년대 : 본격적인 연구 시작,
- 1997년 : GdSiGe계 자기 냉동소재 개발
- 2001년 : 상온 영구자석 자기 냉장고 개발 성공

자기냉동의 기본 이론인 자기열량효과(magnetocaloric effect)는 1927년에 제안되어, 1934년에 최초 성공을 거두어 절대온도 1 K 이하,  $10^2$  K 이하의 극저온의 세계에 돌입하였다. 하지만 그 이후의 이 기술은 오로지 액체 헬륨 온도 이하의 극저온 생성법에 집중되어 실생활에 응용하기가 어려웠다.

## 2.2 자기냉동소재의 작동 원리

자기냉동소재란 자화되면 가열되고, 탈자되면 냉각되는 자기열량 효과(MCE, Magnetocaloric Effect)를 이용하여 기존의 냉장고 및 에어컨에 사용되는 프레온 가스 냉매(CFC, Chlorofluorocarbons) 없이 냉각시킬 수 있는 소재이다. 자기 냉동은 에너지 손실이 적어 이론적으로 약 60% 정도의 열효율을 가져올 수 있는데, 통상 가스냉매의 에너지 효율이 약 40% 정도인 것에 비교하면 에너지 측면에서 상당히 효율적이고, 환경 친화적이라는 장점이 있다.

자기 냉동기는 그림 2와 표 1과 같이 자성체와 전자석, 자성체가 열을 방출하는 고온 열원과 흡열 시 냉각하는 저온 열원의 양 열원과 자성체 사이의 열 출입을 제어하고 등온 혹은 단열 조건을 조작하기 위한 2가지의 열 스위치 I 및 II로 구성되어 있다. 이 장치를 사용하여 냉각 작업을 행한 경우 그림 3과 같이 자성체의 엔트로피 선상에 표시된 등온 자화→단열 소자→역등온 자화→역단열 소자의 4가지 과정으로 이루어진다.

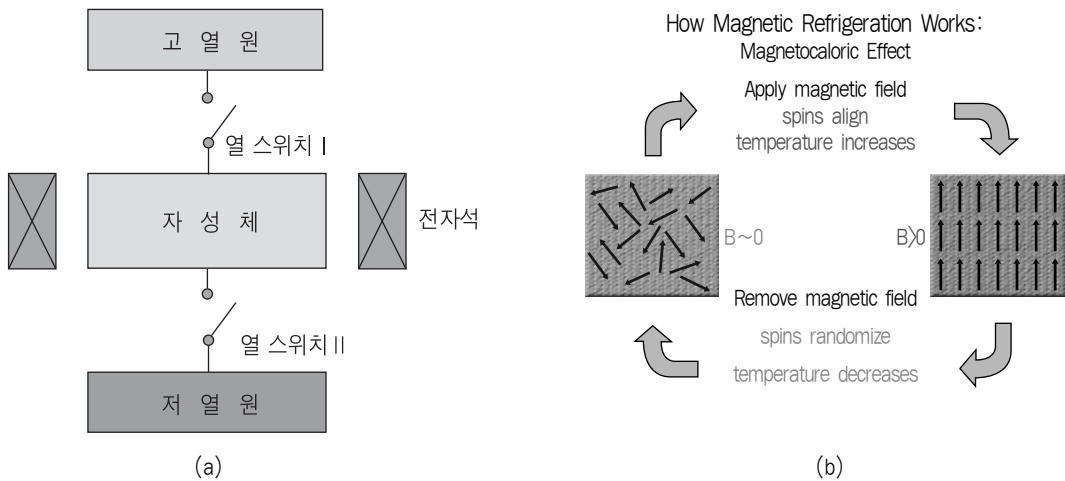


그림 2. 자기 냉동기의 원리도(a)와 자기배열에 따른 냉각 및 발열(b)

표 1. 자기냉동소재의 카르노 사이클 과정

과 정	자 장	열 스위치	
		I	II
(1) 등온 자화 (A → B)	증 가 ( $H_0 \rightarrow H_1$ )	ON	OFF
(2) 단열 소자 (B → C)	감 소 ( $H_1 \rightarrow H_0$ )	OFF	OFF
(3) 등온 소자 (C → D)	감 소 ( $H_0 \rightarrow H_1$ )	OFF	ON
(4) 단열 자화 (D → A)	증 가 ( $H_1 \rightarrow H_0$ )	OFF	OFF

자성체 중에 불필요한 자기 엔트로피는 열 형태로 열 스위치 I을 통하여 고열원으로 방출시킨다. 자성체 온도를 낮추는 단열 소자 과정에서는 열 스위치 I, II을 통해 자장을 어느 정도 낮은 자장(그림3 에서  $H_2$ )까지 감소시킨다. 자성체와 열원을 열적으로 차단시킬 때 자성체는 외부로부터 열을 받기가 불가능하므로 자성체의 엔트로피는 낮은 상태에서 일정하게 유지됨으로써 자성체의 온도는 내려가게 된다. 더욱이 자성체가 저열원에서 흡열하는 제 3의 과정은 모두 제 1의 과정의 역과정이고, 열 스위치 II을 닫고, I을 열어 자장을 0까지 소자한다. 이 경우는 자장의 감소와 더불어 자성체의 온도는 더욱 낮아지지만, 저열원에서 열 스위치 II를 통하여 열이 유입됨으로써 이 열에 의해 자성체는 스스로 엔트로피를 증가시켜 흡열 과정으로 된다.

열발생 과정인 D→A의 단열 자화 과정에서는 2개의 열 스위치가 닫힌 상태로 자화한다. 이 경우 자성체 중의 자기모멘트가 외부 자장에 의해 배열됨에 따라 불필요한 자기 엔트로피를 외부로 방출하기가 불가능하므로 이 불필요 부분이 열의 형태로 자성체에 축적되기 때문에 자성체의 온도가 상승하게 되어 최초의 사이클 출발시의 상태 A로 돌아가게 된다. 이러한 4가지의 과정이 한 사이클이고, 이것을 반복함으로써 자기냉동이 가능하다.

그림 4와 표 2에서는 자기 냉동 소재의 자성특성에 의한 냉각 원리와 일반적인 가스냉각과정에서 나타나는 압축과 팽창과정에서의 냉각원리의 특징을 비교하여 나타내었다.

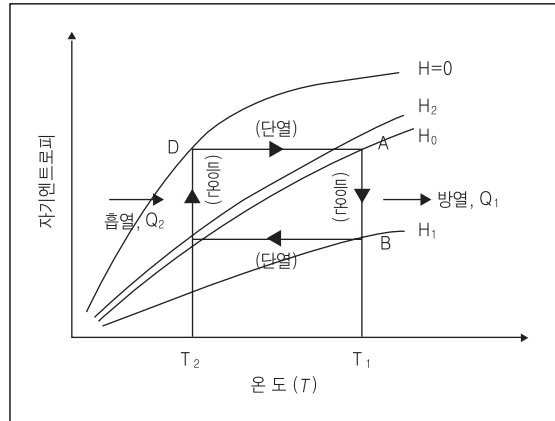


그림 3. 자기냉동소재의 카르노 사이클

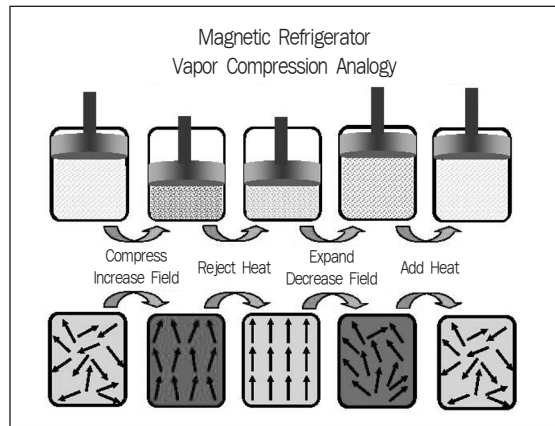


그림 4. 자기 냉동과 증기압축의 비교

표 2. 자기 냉동과 기체 냉동과의 비교

종 류	작업 물질	1 몰의 체적	엔트로피 제거량 (1 몰)	외부 작업장
자기 냉동	자성체	~0.1 L	$R \log_e 8$ (Gd)	자 장 (전자(電磁) 조작이 주)
기체 냉동	기체	22.4 L	$R \log_e 10$	컴프레서 (기계 조작이 주)

### 3. 국내외 기술개발 현황

#### 3.1 국외 개발 현황

최근에 자기냉동재료와 관련하여 세계 각국에서 발표된 연구보고서의 결과를 요약하면 표 3과 같으며, 상용화 단계까지는 아니지만 상당한 기술진보가 이루어진 것을 볼 수 있다.

표 3. 최근에 연구된 자기냉동 재료와 주요 특성

material	entropy change ( $\Delta S$ , J/kg · k)	heat capacity (J/g · k)	the others
Metallic System			
ErAl <sub>2</sub>	8 J/mol · k (5T, 15K)	-	Er계 = 극저온형
Dy,Er <sub>1-x</sub> Al <sub>2</sub>	20 (5T, 50K)	-	극저온형
Gd	4 (1.5T, 300K)	-	Gd계 = 고온형(300K)
Gd <sub>3</sub> (Si <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> )AlGd	15 (5T, 280K)	90 (273K)	120emu/g (5T, 278K)
Gd <sub>3</sub> (Si <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> )Gd	7 (5T, 295K)	40 (295K)	70emu/g (5T, 280K)
Gd <sub>3</sub> (Si <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> )	15 (5T, 280K)	30 (295K)	-
Gd <sub>3</sub> (Si <sub>2-x</sub> Ge <sub>2-x</sub> Ga <sub>2x</sub> )	9 (5T, 280K)	45 (280K)	90emu/g (5T, 298K)
(Gd <sub>1-x</sub> Er <sub>x</sub> )NiAl	10 (5T, 60K)	9 J/mol · K (60K)	-
Gd <sub>2</sub> Ni <sub>10</sub>	4 (4T, 100K)	-	-
Gd <sub>75</sub> Y <sub>25</sub>	11 (7T, 230K)	1J/kg · K (230K)	-
LaFe <sub>13-x</sub> Si <sub>x</sub>	5.9 (5T, 248K)	-	-
Oxide System			
La <sub>0.8</sub> Ca <sub>0.2</sub> MnO <sub>3</sub>	5 (1.5T, 230K)	-	
La <sub>0.85</sub> Ca <sub>0.15</sub> Ti <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> O <sub>3</sub>	4 (2T, 250K)	-	
La <sub>0.85</sub> Er <sub>0.05</sub> Ca <sub>0.1</sub> MnO <sub>3</sub>	2.7 (1.8T, 180K)	-	
MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-	-	18emu/g · G (0.1T, 250K)
Ld <sub>2</sub> · 3Sr · 3MnO <sub>3</sub>	7.5 (5T, 258K)	-	

o MCE 및 자기 냉동 소재 시스템의 개발 선도 그룹

- Prof. V.K. Pecharsky, 미국 Iowa 주립대학
- 1997년 GdSiGe계 자기 냉동 소재 개발
- Astronautics사와 automobile용 seat cooler 공동 연구 수행중
- DOE에서 연구비 지원(DOE) 연구소

현재까지 자기냉동 기술에 대한 가장 앞선 기술을 보유하고 있는 곳은 Astronautics Corporation of America와 에너지성 산하의 Ames 국립연구소(미국)으로 가돌리늄 합금(Gd<sub>3</sub>(Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>))을 중심으로 실험이 진행되고 있으며, 현재에는 상당한 기술 진전을 보이고 있다. 즉, 1997년에 Ames 국립연구소는 음식 저장용 냉장고나 에어컨용으로 사용할 수 있는 자기냉동기를 개발하였다고 발표하였다. 21세기에는 가정

용으로 자기냉동기가 사용가능하리라 예상하고 있다. 이는 기존의 자기냉동 기술이 극저온 영역뿐만 아니라 실생활에도 응용할 수 있음을 의미한다.

2001년에 일본 교토(京都) 대학에서 망간(manganese)·비소(MnAs)와 안티몬(Antimon)(Sb)의 화합물에서 실리콘(silicon)과 게르마늄(Germanium)을 혼합한 가돌리늄(Gadolinium) 화합물Gd<sub>5</sub>(Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>)에 약 2배의 자기 엔트로피(entropy)를 나타냄을 발견하였다. 그 외에도 그림 5 표 4, 5에 나타낸 바와 같이 캐나다의 Quebec 대학, 중국의 Zhongshan 대학과 Nanjing 대학, 러시아의 Moscow 대학 등지에서 활발하게 연구되고 있으며, 그에 대한 연구보고서가 계속적으로 발표되고 있다.

하지만 이와 같은 연구결과는 발표되고 있지만 이를 이용한 상용화는 이루어지지 않고 있는 상태이다. 이것은 현재까지의 연구결과로 상용화하기에는 힘들다고 판단할 수 있으며, 상온에서 보다 높은 자기열량효과를 나타내는 소재개발이 요구되고 있다고 할 수 있다.

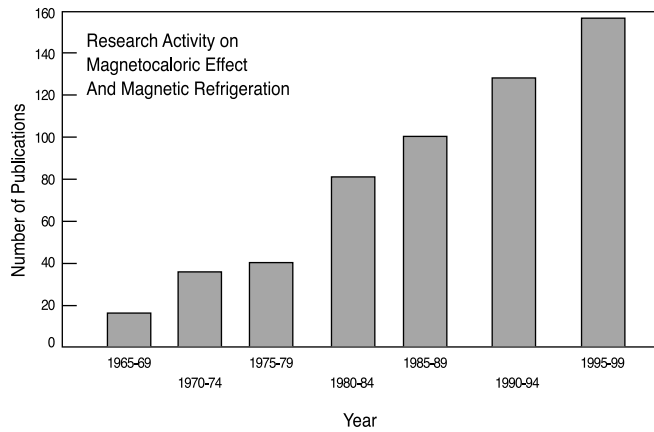


그림 5. 자기냉동재료와 관련한 연도별 전세계 출간 논문수

표 4. 자기냉동재료의 대표적인 연구지 및 연구분야

순번	연구지(국가)	연구 재료 및 분야
1	Ames Lab(미국)	Gd <sub>5</sub> (Si <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> ), Gd <sub>5</sub> (Si <sub>2</sub> Ge <sub>1-x</sub> ), ErAl <sub>3</sub> , 자기냉각장치 등
2	Tokyo Metropolitan Univ.(일본)	Nd계 금속 (NdCl <sub>2</sub> )
3	Quebec Univ. (캐나다)	자기열량효과 측정 시스템 및 방법 연구 Gd <sub>70</sub> Ni <sub>30</sub> 등
4	Iowa state Univ. (미국)	Gd <sub>5</sub> (Si <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> ), Gd <sub>5</sub> Er <sub>x</sub> NiAl, 냉각장치 등
5	Nanjing Univ. (중국)	산화물 → La <sub>1-x</sub> D <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> (D=Ba, Sr, Ca, Pb) La <sub>0.8</sub> Ca <sub>0.2</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
6	Kansas Univ. (미국)	산화물 → La <sub>1-x</sub> D <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub>
7	Zhongshan Univ. (중국)	나노합금의 자기열량효과 : Gd <sub>5</sub> Tb <sub>1-x</sub> , GdxZn <sub>1-x</sub> , GdxY <sub>1-x</sub>
8	Moscow Univ. (러시아)	재료의 상전이와 자기열량효과 관계
9	Georgia Institute of Tech.(미국)	산화물 → MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
10	Tokyo Univ. (일본)	ErCo <sub>2</sub> 외 금속재료
11	기 타	다수

표 5. 현재 연구 중인 자기냉동소재의 특징

소 재	특 징	주도국
Gd계	- 가장 많이 연구가 진행 - 가장 큰 MCE를 보임 - 단성분은 상온에서 MCE를 나타내지 않음 - 상온, 영구자석 자기 냉동재료: GdSiGe (Arc용해법 사용)	미국
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Au	- 초상자성 나노 복합 재료	일본
GdDyN	- 거대 MCE 효과 연구	일본
LaCaMnO	- Sol-gel법 사용	스페인
NdSrMnO	- 신 MCE소개 개발	중국

#### 나. 국내동향

국내에서는 극저온 생성을 위한 자기냉동 연구는 몇몇 대학에서 이루어지고 있지만, 상온영역에서 소재를 응용하기 위한 연구는 거의 전무한 상태이며, 자기 냉동을 실생활에 응용하고자하는 움직임도 없는 상태이다. 그러므로 국내에서 발표된 논문 및 보고서는 전혀 없는 상태이며, 이와 관련된 국내 특허 또한 전무하다고 할 수 있다.

## 4. 자기냉동소재의 응용

자기냉동소재를 이용한 새로운 냉동장치의 개발은 현재 가정용 소형 냉동기 및 상업용에 대형냉동기 등에 사용될 수 있으며, 대단위 에어컨디셔너와 열펌프, 냉동고, 재활용센터의 자재 분류기, 화학 장치, 액화 장치에 응용가능하다. 또한 증류장치, 설탕 정제, 그리고 곡물 건조 등에도 널리 사용될 수 있을 것으로 보고 있다. 에너지 효율이 높아 기존 에너지의 30%를 절약할 수 있을 것이다. 최근에 미국 Astronautic Corporation of American사에서 개발한 상온 rotary 자기 냉장 장치는, 액체 He이 필요하지 않으며 Gd 소재를 사용하며, 저소음과 저진동이며, 열변환 매체(heat transfer medium)으로는 물을 사용하고 있다.

또한 자기냉동소재는 자동차의 seat cooler와 에어컨, 대소형 전자제품 냉동장치에 응용이 가능하여 거대 시장 형성 가능하다. 자기 냉동 소재 seat cooler의 장점은 기존 냉각기와 달리 친환경 무공해 냉각장치로, 극 소형이며, 온도제어가 정밀하고, 고 냉각효율을 가진다. 또한 기존 에어컨은 실내 전체의 냉각이 요구되는 반면, 저 에너지 소비로 필요되는 승객의 seat만을 냉각할 수 있다는 장점이 있다. 표 6은 현재 국내 및 세계 에어컨, 냉장고 및 자동차 에어컨의 보급 비율로 해마다 급증하고 있으며, 이들 제품의 냉동기가 자기 냉동 소재로 변환되어 진다면 그 시장 규모는 상상을 초월할 것이다.

표 6. 국내 및 세계 냉동기 시장규모

(단위 : 백억원)

년 도	2001		2003		2005	
	국내	세계	국내	세계	국내	세계
에 어 컨	21	79	34	87	48	100
냉 장 고	48	780	67	799	96	820
차 량 용	18	450	32	510	40	625
합 계	69	1,306	101	1,396	144	1,545

## 5. 기술개발 전망

자기열량효과(Magnetocaloric effect)를 이용한 자기 냉동소재는 에너지 손실이 낮아 높은 에너지 효율 특성을 나타낼 수 있으나, 자기열량효과가 극저온에서만 나타난다는 단점 때문에 우주나 반도체와 같은 극저온 응용을 위한 기술로만 이용하고 있다. 최근에 상온에서 자기열량효과가 나타나는 자기 냉장소재가 미국에서 개발되었고, 따라서 상온에서 응용 가능한 자기 냉장고의 응용이 가능하다. 이러한 결과를 기초로 하여 상온 자기 냉동장치에 대한 연구가 활발히 이루어지리라 기대되고 있는 상황이다.

따라서 향후 자기 냉동소재의 응용을 실현하기 위해서는 무엇보다도 상온에서 최대의 열용량을 나타내는 고효율의 자기 냉동재료의 개발이 중요하다고 볼 수 있다. 고효율의 자기 냉동 재료의 개발 및 합성을 위해서는 앞선 자기 냉동소재의 원리에서 설명한 바와 같이 최대 엔트로피 변화가 크고 상온에서 쉽게 자화되는 소재가 요구된다. 현재까지는 Gd계 합금류의 연구가 활발하며 앞으로는 La계, 산화물계 등 타 소재의 연구가 이루어 질 것으로 예상된다. 열용량의 최대화를 위해서는 각종 최적 합금 첨가제의 종류와 첨가량 제어 연구와 자기냉동 소재의 미세구조 제어 연구가 이루어 질 것이다. 미세 구조 제어에서 현재 응용되는 자기 냉동 소재의 입도는 약 500nm 범위인데, 향후 연구에서는 분말의 극미세화 또는 나노화를 통한 자기냉동 효과의 특성 제어 기술이 이루어 질 것으로 보인다.

자기냉동소재의 기술개발과 응용은 소재분야의 기술력 신장을 의미하게 되어 소재분야의 산업에 활력을 주게 되므로 침체된 국내 소재 산업이 성장할 수 있는 전환점 구실을 하게 될 것으로 예상된다. 또한 자기냉동재료 개발과 응용 기술의 확보는 기초 재료기술 뿐만 아니라 시스템에 대한 선진 기술을 확보함으로써, 자기 차폐재 및 시스템 등과 같은 주변기술의 발전으로 이어지게 되어 다양한 산업분야에서 응용될 수 있을 것으로 전망된다.

## 6. 결 론

자기 냉동 효과를 이용한 자기 냉동 소재는 기존 가스방식의 냉각 장치의 개념을 넘어서 새로운 획기적인 냉각방식으로 고효율 냉각효율로 경제적이며, 무소음 무진동, 환경오염 가스 배출이 없는 친환경성



을 가지고, 전자제품에서 자동차용 에어컨 혹은 seat cooler 등의 응용성 등 여러 가지 측면에서 우수한 장점을 지니고 있다. 그러나 자기 냉동소재는 발견 된지 약 100여년이 지났지만 아직까지 완전한 실용화를 위한 소재의 개발 등 해결할 과제가 많다. 특히 아직까지 선진국에서도 자기냉동소재의 본격적인 응용화는 10여년이 채 되지 않으므로, 국내 학계, 연구소, 정부에서 자기냉동소재 개발에 대한 정책을 강구하고, 연구개발에 적극적으로 대처 한다면 선진 기술력을 단시일에 catch-up 할 수 있을 것으로 전망되므로, 국내에서도 체계적인 연구, 개발이 절실히 요청된다.

## 참 고 문 헌

- [1] National Research Council: Materials Research to Meet 21st Century Defense Needs, The National Academies Press, 2003
- [2] K.A. Geschneidemer & V.K. Pecharsky: J. Appl. Phys, 85 (1999) 5365
- [3] V.K. Pecharsky & K.A. Geschneidemer: J. Appl. Phys, 86 (1999) 565
- [4] V.K. Pecharsky & K.A. Geschneidemer: J. Magnetism and Magnetic Materials, 200 (1999) 44
- [5] F.X. Hu: J. Appl. Phys., 93 (2003) 9
- [6] V.K. Pecharsky, K.A. Geschneidemer, A.O. Pecharsky and A.M. Tishin: Phys Rev. B, 64 (2001) 1444406
- [7] W.A. Steyert: J. Appl. Phys, 49 (1978) 3
- [8] K.A. Geschneidemer & V.K. Pecharsky: Annu. Rev. Mater. Sci, 2000



김 진 천

- 한국기계연구원 재료연구부 선임연구원
- 관심분야: 나노분말합성 및 특성분석, 나노분말  
성형 및 소결공정
- E-mail: jkimpml@kmail.kimm.re.kr



최 철 진

- 한국기계연구원 재료연구부 책임연구원
- 관심분야: 나노분말 제조 및 양산화기술,  
기능성 나노분말재료
- E-mail: cjchoi@kmail.kimm.re.kr