(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년05월06일
(11) 등록번호 10-2395385
(24) 등록일자 2022년05월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01F 1/44 (2006.01) *C01B 32/194* (2017.01)
C10M 171/00 (2006.01) *H01F 1/11* (2006.01)
H01F 41/00 (2016.01)
(52) CPC특허분류
H01F 1/44 (2013.01)
C01B 32/194 (2017.08)
(21) 출원번호 10-2021-0009300
(22) 출원일자 2021년01월22일
심사청구일자 2021년01월22일
(56) 선행기술조사문헌
KR101768711 B1*
KR1020130036639 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
계명대학교 산학협력단
대구광역시 달서구 달구벌대로 1095, 계명대학교 산학협력관 201호(신당동)
(72) 발명자
이창섭
대구광역시 중구 대봉로 260 센트로팰리스아파트 103동 804호
최형윤
대구광역시 수성구 달구벌대로511길 16-10 (만촌동) 2층
최진영
대구광역시 달서구 당산로 215 501호
(74) 대리인
김일환

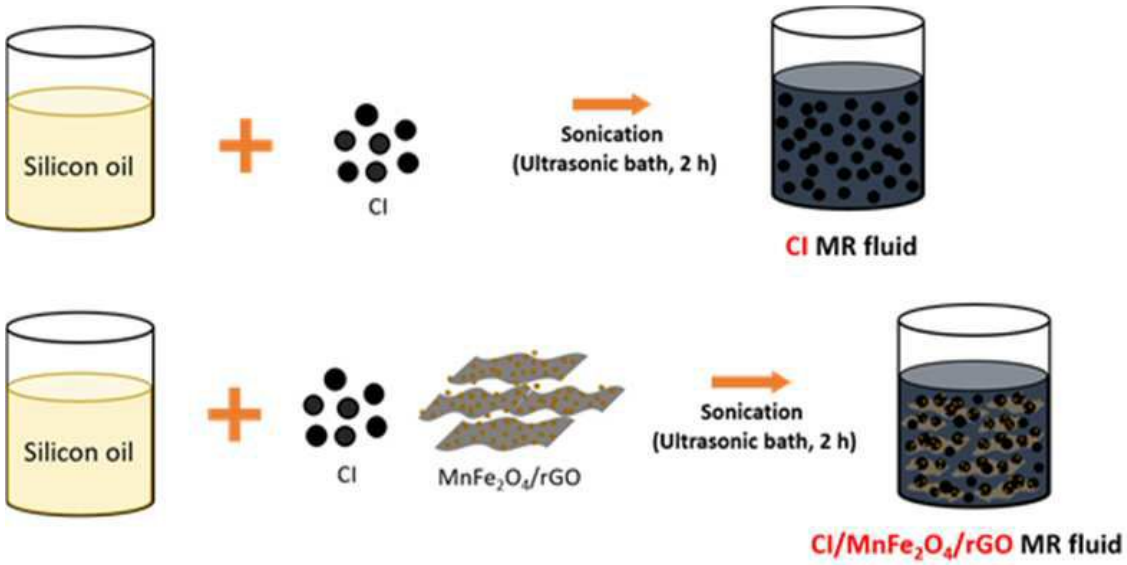
전체 청구항 수 : 총 5 항 심사관 : 장영주

(54) 발명의 명칭 **환원된 산화그래핀 및 MnFe2O4 나노입자를 첨가한 카보닐철 기반 자기유변 유체의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 (a) GO 용액에 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$와 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$을 용해한 수용액을 첨가하고 소정시간 교반하고 열처리 과정을 통해 환원된 $MnFe_2O_4$/rGO 복합체를 제조하는 단계; 및 (b) 오일에 CI와 상기 (a) 단계에서 제조한 $MnFe_2O_4$/rGO 복합체를 첨가하고 분산시켜 CI/$MnFe_2O_4$/rGO 기반 MR 유체를 제조하는 단계; 를 포함하는 자기유변 유체의 제조방법을 제공한다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
C10M 171/001 (2013.01)
H01F 1/11 (2013.01)
H01F 41/00 (2021.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345323275
과제번호 2020R1I1A3060565
부처명 교육부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 지역대학우수과학자지원사업
연구과제명 탄소나노소재/그래핀 퀀텀닷/나노실리콘 복합체의 합성·특성 분석 및 리튬이차전지 음극재로의 응용
기 여 율 1/1
과제수행기관명 계명대학교 산학협력단
연구기간 2020.06.01 ~ 2021.02.28

공지예외적용 : 있음

명 세 서

청구범위

청구항 1

(a) 그래핀 옥사이드(Graphene Oxide) 분말을 증류수에 첨가하고 분산을 통해 균일한 용액을 제조하고, 분산액에 NaOH 용액을 첨가하여 pH 값을 11로 조정하고, pH 값이 11로 조정된 용액에 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$와 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$을 용해한 수용액을 첨가하고 교반하여 $MnFe_2O_4$/GO 복합체를 제조하고, 제조된 $MnFe_2O_4$/GO 복합체를 튜브로(Tube furnace)에 넣고, 아르곤 분위기에서 최대 10 ℃/min로 550 ℃까지 온도를 올리고 반응시킨 후, 상기 아르곤 분위기를 유지하며 상온까지 천천히 냉각하여 환원된 $MnFe_2O_4$/rGO 복합체를 제조하는 단계; 및

(b) 오일에 전체 중량에서 카보닐철(CI)이 50 wt% 이상을 첨가하고 상기 (a) 단계에서 제조한 환원된 $MnFe_2O_4$/rGO 복합체를 0.5 ~2 wt%를 첨가하여 분산시켜 CI/$MnFe_2O_4$/rGO 기반 MR 유체를 제조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 자기유변 유체의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계에서 상기 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$와 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$을 용해한 수용액을 적가하고 80℃에서 2시간 교반하고, 수득된 흑색 침전물을 자석 디캔테이션(Magnet decantation)을 통해 자기적으로 분리하고 세척 및 건조하는 단계를 더 포함하는 것을 자기유변 유체의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 (b) 단계에서 초음파 배쓰에서 2시간 동안 초음파 처리하는 과정을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 자기유변 유체의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 오일은 실리콘 오일인 것을 특징으로 하는 자기유변 유체의 제조방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 하나의 방법으로 제조된 것을 특징으로 하는 자기유변 유체.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 자기유변 유체에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 망간 페라이트(manganese ferrite, $MnFe_2O_4$) 나노 입자와 산화 그래핀(Graphene Oxide, GO)을 첨가제로 도입하여 MR 유체의 자성체로 적용한 자기유변 유체의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 자기유변유체(Magnetorheological Fluid, MRF)는 실리콘 오일(Silicon oil), PAO(Polyalphaolefin) 등과 같은 비자성 매질에 철, 니켈, 코발트 등의 자성 입자가 분산된 물질로 자기장이 가해지면 빠르게 가역적으로 물성이 변형된다. 자기장을 인가하지 않은 상태에서 MR 유체 안의 자성 입자는 액체 매질에 불규칙적으로 분산되어 Newtonian 유체의 거동을 나타낸다. 반면에, 자기장이 가해지면 MR 유체는 액체와 같은 상태에서 고체와 같은 상태로 신속한 변화를 보인다. 이는 분산되어 있던 자성 입자가 외부 자기장과 같은 방향으로 정렬되어 사슬형 구조를 형성하기 때문이다. 고체 상태가 된 MR 유체는 높은 항복 응력 및 전단 점도 등을 가지고 외부 힘에 대해 큰 저항력이 생긴다. 제어 가능한 기계적 특성으로 인해 MR 유체는 브레이크, 안전벨트, 댐퍼, 클러치 등 다양한 분야에서 충격을 흡수해 주는 장치로 응용되고 있다.

[0003] 일반적으로 사용되는 자성 입자는 수~수십 마이크로미터(㎛) 크기를 가지고, 입자의 밀도는 오일 매질의 밀도보다 훨씬 크기 때문에 MR 유체의 분산 안정성을 유지하는 데 심각한 걸림돌이 된다.

[0004] 특히, 자성 재료로 흔히 사용되는 카보닐 철(CI, Carbonyl Iron)은 높은 포화 자화와 2~5 ㎛의 적절한 입자 크기로 인해 용이성이 뛰어나지만, CI 입자의 밀도(7.97 g/cm^3)가 실리콘 오일의 밀도(0.965 g/cm^3)보다 훨씬 크기 때문에 밀도 차로 인한 심각한 침강 문제가 발생한다.

[0005] 나노 입자를 사용할 경우, 입자 크기가 작아서 침전이 방지될 수 있을 것이지만, MR 효과는 입자의 크기에 따라 증가하는 경향이 있으므로 약한 MR 성능을 보이게 된다. 이러한 한계점을 해결하기 위해 첨가제를 사용하거나 자성 입자의 형태를 바꾸는 등 많은 연구가 시도되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 한국공개특허 10-2016-0011276호(2016.02.01. 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 전술한 바와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 망간 페라이트(manganese ferrite, $MnFe_2O_4$) 나노 입자와 산화 그래핀(Graphene Oxide, GO)을 첨가제로 도입하여 MR 유체의 자성체로 적용하여 CI 기반 MR 유체의 분산 안정성을 향상시키고 침강 문제를 개선할 수 있는 자기유변 유체의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 이를 위해, 본 발명은 (a) GO 용액에 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$와 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$을 용해한 수용액을 첨가하고 소정시간 교반하고 열처리 과정을 통해 환원된 $MnFe_2O_4$/rGO 복합체를 제조하는 단계; 및 (b) 오일에 CI와 상기 (a) 단계에서 제조한 $MnFe_2O_4$/rGO 복합체를 첨가하고 분산시켜 CI/$MnFe_2O_4$/rGO 기반 MR 유체를 제조하는 단계; 를 포함하는 자기유변 유체의 제조방법을 제공한다.

[0010] 또한, (a-2) 상기 (a-1) 단계에서의 분산액에 NaOH 용액을 첨가하여 pH 값을 11로 조정하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0011] 또한, (a-3) 상기 (a-2)에서 혼합 용액에 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$와 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$을 용해한 수용액을 적가하고 소정 온도에서 소정 시간 동안 교반하고, 수득된 흑색 침전물을 자석 디캔테이션(Magnet decantation)을 통해 자기적으로 분리하고 세척 및 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0012] 또한, (a-4) 상기 (a-3) 단계에서 제조한 $MnFe_2O_4$/GO 복합체를 튜브로(Tube furnace)에 넣고, 아르곤 분위기에서 최대 10 ℃/min로 550 ℃까지 온도를 올리고 소정시간 동안 방응시키고, 그 후, 아르곤 분위기를 유지하며 상온까지 천천히 냉각하여 환원된 $MnFe_2O_4$/rGO 복합체를 제조하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0013] 또한, 상기 (b) 단계에서, (b-1) 상기 오일은 실리콘 오일이 바람직하다.

[0014] 또한, (b-2) 상기 실리콘 오일에 상기 MR 유체의 전체 중량에서 CI가 50 wt% 이상이 첨가되고, 상기 $MnFe_2O_4$/rGO 복합체는 0.5 ~2 wt%가 첨가되는 것을 특징으로 한다.

[0015] 또한, (b-3) 상기 (b-2) 단계 후에 초음파 배쓰에서 소정시간 초음파 처리하는 과정을 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0016] 본 발명은 망간 페라이트(manganese ferrite, $MnFe_2O_4$) 나노 입자와 산화 그래핀(Graphene Oxide, GO)을 첨가제로 도입하여 MR 유체의 자성체로 적용함으로써, 기존의 CI 기반 MR 유체의 분산 안정성을 향상시키고 침강 문제를 개선할 수 있게 한다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 $MnFe_2O_4$/rGO 복합체의 제조 과정에 대한 모식도,

도 2는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 CI/$MnFe_2O_4$/rGO 기반의 MR 유체와 대조군으로 CI 기반의 MR 유체의 두 가지의 제조과정에 대한 모식도,

도 3은 (a)CI 입자, (b)$MnFe_2O_4$ 나노입자, (c)GO 및 (d)CI/$MnFe_2O_4$/rGO 복합체의 형태를 나타낸 SEM 이미지,

도 4는 (a)CI 입자, (b)$MnFe_2O_4$ 나노입자, (c)GO 및 (d)CI/$MnFe_2O_4$/rGO 복합체의 형태를 나타낸 TEM 이미지,

도 5는 CI/$MnFe_2O_4$/rGO 복합체에 대한 (a) TEM 이미지, (b) C, (c) Fe, (d) Mn 및 (e) O 원소에 대한 해당 원소 매핑 결과를 나타낸 도면,

도 6은 CI/$MnFe_2O_4$/rGO, $MnFe_2O_4$, CI 및 rGO의 XRD 패턴 분석 그래프,

도 7은 $MnFe_2O_4$/rGO의 결합 에너지를 조사하기 위해 XPS 분석을 수행하여 분석결과를 나타낸 그래프,

도 8a 및 도 8b는 각각 CI 기반 MR 유체(색칠된 기호)와 CI/$MnFe_2O_4$/rGO 기반 MR 유체(색칠되지 않은 기호)에 대한 다양한 자기장 강도에서 전단 속도(Shear rate)에 따른 전단 응력(Shear stress) 및 전단 속도(Shear

rate)에 따른 점도(Viscosity) 그래프,

도 9는 CI 기반 MR 유체(색칠된 기호)와 CI/$MnFe_2O_4$/rGO 기반 MR 유체(색칠되지 않은 기호)에 대한 5가지 다른 자기장 강도에서 전단 변형률(Shear strain)에 따른 저장 탄성률(Storage modulus)을 나타낸 그래프,

도 10은 CI 기반 MR 유체(색칠된 기호)와 CI/$MnFe_2O_4$/rGO 기반 MR 유체(색칠되지 않은 기호)에 대한 0~273kA/m 사이의 5가지 자기장 강도에서 진동수(Angular frequency)에 따른 저장 탄성률(Storage modulus)을 나타낸 그래프,

도 11은 CI 기반 MR 유체와 CI/$MnFe_2O_4$/rGO 기반 MR 유체의 두 가지 MR 유체의 침강률(Sedimentation ratio)을 시간의 함수로 표시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 본 발명에서는 기존의 CI 기반 MR 유체의 분산 안정성을 향상시키고 침강 문제를 개선하기 위해 망간 페라이트(manganese ferrite, $MnFe_2O_4$) 나노 입자와 산화 그래핀(Graphene Oxide, GO)을 첨가제로 도입하여 MR 유체의 자성체로 적용하였다.

[0020] 또한, $MnFe_2O_4$ 나노 입자는 독특한 특성으로 인해 흡착제, 촉매 작용, 수처리 및 리튬 이온 배터리 등과 같은 다양한 응용 분야에서 주목을 받아왔고, 다른 페라이트에 비해 높은 자화율과 높은 저항률을 가지고, 표면적이 높고 CI 입자보다 낮은 밀도(4.58g/cm^3)로 인해 유체 내에 더 오랫동안 부유할 수 있어, CI 입자 사이의 자유공간을 채워 분산 안정성을 향상시킬 것으로 기대된다.

[0021] 또한, GO는 sp^2 혼성화 탄소 결합으로 구성된 육각형의 2차원 평면구조이며, 우수한 기계적, 전기적, 열적 및 광학적 특성으로 인해 다양한 분야에서 중요한 물질로 이용되고 있고, 저밀도와 평면구조, 큰 비표면적으로 인해 MR 유체의 분산 및 침강 안정성이 개선될 수 있지만 GO에 존재하는 다량의 산소 작용기로 인해 오일 매질에 분산시키기 어려워 복합체 합성 후 환원 반응을 통해 산소 작용기를 제거하여 MR 유체를 제조하고 그 특성을 분석하였다.

[0022] 이하에서 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 환원된 산화그래핀 및 $MnFe_2O_4$ 나노입자를 첨가한 카보닐철 기반 자기유변 유체의 제조과정을 자세히 설명한다.

[0024] **1.1. $MnFe_2O_4$/rGO 복합체 제조**

[0025] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 $MnFe_2O_4$/rGO 복합체의 제조 과정에 대한 모식도이다.

[0026] 도 1을 참조하면, 먼저 GO 분말(0.5 wt%, ANGSTRON MATERIALS, 20g)을 증류수(150 mL)에 첨가하고 초음파 분산을 통해 균일한 용액을 제조하였다. 이어, 이 분산액에 NaOH 용액(3.5 M, DUKSAN, 20mL)을 첨가하여 pH 값을 11로 조정하였다. 이어, 이 용액에 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$(97%, SIGMA-ALDRICH, 1.16g)와 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$(98%, DAEJUNG CHEMICALS & METALS CO, 0.59g)을 용해한 수용액을 적가하고 80℃에서 2시간 동안 교반하였다.

[0027] 수득된 흑색 침전물을 자석 디캔테이션(Magnet decantation)을 통해 자기적으로 분리하고 증류수로 충분히 세척한 후, 60℃에서 12시간 이상 건조하여 $MnFe_2O_4$/GO 복합체를 제조하였다. 제조한 $MnFe_2O_4$/GO 복합체를 석영관 보트에 고르게 펼쳐 튜브로(Tube furnace)에 넣고, 아르곤 분위기에서 10 ℃/min로 550 ℃까지 온도를 올리고 2시간 동안 반응시켰다. 그 후, 아르곤 분위기를 유지하며 상온까지 천천히 냉각하여 환원된 $MnFe_2O_4$/rGO 복합체를 제조하였다.

[0029] **1.2. CI 기반 MR 유체 및 CI/$MnFe_2O_4$/rGO 복합체 기반 MR 유체의 제조**

[0030] 도 2는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 CI/$MnFe_2O_4$/rGO 기반의 MR 유체와 대조군으로 CI 기반의 MR 유체의 두 가지의 제조과정에 대한 모식도이다.

[0031] 먼저, CI 기반 MR 유체는 실리콘 오일(100 cst, LUBCHEM)에 CI(CC grade, BASF) 입자(50 wt%)를 분산시켰고, CI/$MnFe_2O_4$/rGO 기반 MR 유체는 실리콘 오일에 제조한 $MnFe_2O_4$/rGO(1 wt%)와 CI(50 wt%)를 첨가하여 분산시켰다. 이때, 오일은 윤활유, 미네랄오일, 실리콘오일, 캐스터오일, 파라핀오일, 진공 오일, 콘 오일 및 탄화수소 오일

로 구성된 그룹으로부터 선택될 수 있고, 여기서는 실리콘 오일이 선택되었다. 또한, MR 유체의 전체 중량에서 CI가 50 wt% 이상이 첨가될 수 있고, $MnFe_2O_4$/rGO는 0.5 ~2 wt%가 첨가될 수 있고, 기타 가교제, 활성제 등이 추가될 수 있다. 여기서는 MR 유체의 전체 중량에서 CI가 50 wt% 첨가되고, $MnFe_2O_4$/rGO가 1 wt%가 첨가되었다.

[0032] 샘플의 균질한 분포를 얻기 위해 초음파 배쓰(ultrasonic bath)에서 2시간 동안 초음파 처리를 하였다. 두 MR 유체의 제조 과정에 대한 모식도를 도 2에 나타내었다.

[0034] **1.3. 특성 분석(Characterization)**

[0035] CI/$MnFe_2O_4$/rGO 혼합물의 형태 및 미세구조는 주사전자현미경(SEM, Hitachi, S-4800)과 투과전자현미경(TEM, JEOL, JEM-2100)으로 관찰하였다. 샘플의 결정구조를 분석하기 위하여 10-90° 범위의 2Θ에서 X-선 회절분석기(XRD, PANalytical, X'pert PRO-MPD, Cu Kα radiation, λ = 1.5425 Å)를 사용하였다. 샘플의 결합 에너지는 X-선 광전자 분광기(XPS, Thermo Fisher Scientific, Multilab-2000)를 사용하였고, vibrating sample magnetometer(VMS)로 샘플의 자기적 특성을 측정하였다. 제조한 두 MR 유체의 MR 특성은 Rotational rheometer(Physica MCR 302, Anton Parr)로 측정하여 비교하였다. Turbiscan(classic MA2000)을 사용하여 각 MR 유체의 침강률을 분석하였다.

[0037] **2. 결과 및 토의**

[0038] 도 3은 (a)CI 입자, (b)$MnFe_2O_4$ 나노입자, (c)GO 및 (d)CI/$MnFe_2O_4$/rGO 복합체의 형태를 나타낸 SEM 이미지이다.

[0039] 도 3a에서 보는 바와 같이, CI 입자는 구형의 매끄러운 표면이 관찰되었으며, 2~5 μm의 입자 크기를 가진 것을 볼 수 있다. 도 3b에서 $MnFe_2O_4$는 수많은 나노 결정으로 구성되어 있으며 평균 직경이 약 50 nm인 것으로 나타났고, 도 3c는 주름진 시트 형상의 GO 이다. 도 3d의 CI/$MnFe_2O_4$/rGO 혼합물의 경우, CI/$MnFe_2O_4$/rGO 복합체 사이 사이로 CI 입자가 잘 혼합되어 있음을 볼 수 있다.

[0040] 제조한 시료의 미세구조를 연구하기 위해 TEM 분석을 수행하였으며, 이를 도 4에 나타내었다.

[0041] 도 4는 (a)CI 입자, (b)$MnFe_2O_4$ 나노입자, (c)GO 및 (d)CI/$MnFe_2O_4$/rGO 복합체의 형태를 나타낸 TEM 이미지이다.

[0042] 도 4a에서 CI 입자로 구형의 매끄러운 표면이 관찰되었다. 도 4b에서 $MnFe_2O_4$의 수많은 나노 결정들을 관찰할 수 있으며, 도 4c에서 전형적인 GO 시트의 평평하고 주름진 형상을 확인할 수 있었다. 도 4d는 CI/$MnFe_2O_4$/rGO 복합체로 $MnFe_2O_4$ 나노입자가 잘 증착되어있는 GO 시트와 사이사이에 틈을 메우고 있는 CI 입자가 관찰되었으며, 이러한 분석결과는 SEM 이미지와 일치하였다.

[0043] 도 5는 각각 (a) CI/$MnFe_2O_4$/rGO에 대한 TEM 이미지, (b)C, (c)Fe, (d)Mn 및 (e)O 원소에 대한 해당 원소 매핑(elmental mapping) 결과를 나타낸 도면이다.

[0044] 도 5b와 도 5e에서 넓게 분포되어있는 탄소와 산소 원소는 GO 시트를 의미한다. 도 5c에서 확인되는 구형의 철 원소는 CI 입자를 나타내며, 도 5c 내지 도 5e에서 넓게 분포되어있는 철, 망간, 산소 원소를 통해 $MnFe_2O_4$ 나노입자가 GO 시트 위에 균일하게 증착되었음이 확인되었다. CI/$MnFe_2O_4$/rGO의 특정 부분을 정성 및 정량 분석하기 위해 EDS 분석을 수행하였고, 결과를 표 1에 정리하였다. 원소 분석 결과는 탄소 13.76 wt%, 철 62.23 wt%, 망간 9.21 wt%, 산소 14.79 wt%로 나타났다.

[0045] 표 1은 CI/$MnFe_2O_4$/rGO 샘플의 EDS 분석 결과를 나타낸 것이다.

표 1

[0046]

원소	C	Fe	Mn	O	Total
wt %	13.76	62.23	9.21	14.79	100.00

[0047] CI/$MnFe_2O_4$/rGO, $MnFe_2O_4$, CI 및 rGO의 결정성을 조사하기 위하여 XRD 패턴분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 6에 나타내었다. 도 6은 CI/$MnFe_2O_4$/rGO, $MnFe_2O_4$, CI 및 rGO의 XRD pattern 분석 그래프이다.

[0048] 2Θ 각도는 10° 에서 90° 의 범위이고, 스텝 크기(step size)는 0.02° 이다. CI의 경우 2Θ = 44.5° , 64.8° 및 82.3° 에서 특성 피크인 (110), (200), (211) 피크가 나타났다.

[0049] $MnFe_2O_4$ 나노입자의 특징적인 회절 피크는 2Θ = 18.0° , 29.7° , 34.9° , 42.5° , 52.5° , 56.1° 및 61.6° 에서 관찰되었으며, 각각 (111), (220), (311), (400), (422), (511) 및 (440)에 해당한다.

[0050] XRD 패턴에서 식별된 모든 피크의 위치와 강도는 $MnFe_2O_4$ (JCPDS card No. 74-2403)의 표준 데이터와 잘 일치하였다.

[0051] rGO의 경우, 2Θ = 25.7° 에서 그래핀에 상응하는 하나의 (002) 회절 피크만을 나타내었다. CI/$MnFe_2O_4$/rGO에서는 CI의 특성 피크가 그대로 나타났고, 일부 약한 피크가 있었지만 $MnFe_2O_4$의 주요 피크가 관찰되었으며, 이로써 CI 및 $MnFe_2O_4$ 나노입자의 존재를 확인할 수 있었다. 그러나, 25.7° 에 나타나는 rGO의 피크는 관찰되지 않았다. 이는 $MnFe_2O_4$ 나노입자의 결정 성장에 의해 그래핀 나노시트의 규칙적인 적층이 파괴되었다는 것을 의미한다.

[0052] $MnFe_2O_4$/rGO의 결합 에너지를 조사하기 위해 XPS 분석을 수행하였으며, 분석결과를 도 7에 나타내었다.

[0053] 도 7a 내지 도7d는 (a) $MnFe_2O_4$/rGO 복합체의 survey 스펙트럼, (b) $MnFe_2O_4$/rGO 복합체의 C1s 스캔, (c) $MnFe_2O_4$/rGO 복합체의 Fe 2p 스캔, (d) $MnFe_2O_4$/rGO 복합체의 Mn 2p 스캔의 XPS 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

[0054] 도 7a는 $MnFe_2O_4$/rGO 복합체의 survey 스펙트럼 결과로 복합체가 C, O, Mn 및 Fe 원소로 구성된 것을 알 수 있다. Survey 스펙트럼에서는 285.77, 531.39, 641.84 및 711.26 eV의 결합 에너지에서 각각 C 1s, O 1s, Mn 2p 및 Fe 2p 피크가 명확하게 관찰되었다. C, Fe, Mn의 화학적 상태를 더 잘 조사하기 위해 C 1s, Fe 2p, Mn 2p에 대한 고해상도 XPS 스펙트럼을 측정하였다.

[0055] 도 7b를 참조하면, C 1s scan에서 4개의 탄소 결합 에너지 피크는 284.90, 286.68, 287.97 및 289.23 eV에서 관찰되었다. 284.90 eV의 주요 피크는 방향족 고리의 C-C/C=C에 해당하며, 286.68, 287.97 및 289.23 eV의 다른 피크는 에폭시와 알콕시의 C-O, C=O 및 O-C=O 그룹에 해당한다. 이것은 rGO의 표면이 전하가 풍부한 산소 그룹으로 덮여 있다는 것을 의미하며, 이로써 $MnFe_2O_4$와 rGO 사이의 강력한 결합 형성을 촉진할 수 있다.

[0056] 도 7c를 참조하면, Fe 2p 스캔은 710.98eV와 724.68eV의 결합 에너지에 위치한 두 개의 피크를 보여주며, 각각 Fe $2p_{3/2}$ 및 Fe $2p_{1/2}$로 철의 산화 상태를 나타낸다.

[0057] 도 7d를 참조하면, Mn 2p 스캔에서 653.38eV와 641.88eV의 두 개의 강한 피크는 각각 Mn $2p_{1/2}$과 Mn $2p_{3/2}$에 해당하며 망간의 산화 상태를 나타낸다. 이를 통해서 $MnFe_2O_4$ 나노입자가 그래핀 시트의 표면에 성공적으로 부착되었음을 알 수 있다.

[0058] 도 8a 및 도 8b는 각각 CI 기반 MR 유체(색칠된 기호)와 CI/$MnFe_2O_4$/rGO 기반 MR 유체(색칠되지 않은 기호)에 대한 다양한 자기장 강도에서 전단 속도(Shear rate)에 따른 전단 응력(Shear stress) 및 전단 속도(Shear rate)에 따른 점도(Viscosity) 그래프이다.

[0059] 여기서, 전단 속도란 전단의 시간적 변화를 의미하고, 전단 응력은 전단이 일어날 때 유체에 가해지는 힘을 의미한다. Flow test에서 전단 속도는 0.01 ~ 200 1/s 범위 내에서 수행되었고, 자기장은 0, 68, 137, 205 및 273 kA/m로 총 다섯 가지의 강도로 측정하였다. 색칠된 기호는 CI 기반 MR 유체이며, 색칠되지 않은 기호는 CI/$MnFe_2O_4$/rGO 기반 MR 유체를 나타낸다.

[0060] 도 8a를 참조하면, 외부 자기장이 없을 시, 두 종류의 MR 유체는 모두 전단 응력과 전단 속도가 거의 선형성의 관계를 보였으며, Newtonian 유체와 같은 거동을 나타내었다. 그러나 외부 자기장이 가해졌을 시, 두 MR 유체 모두 전체 전단 속도에 걸쳐 평평한 그래프가 관찰되었다. 이것은 MR 유체 내의 자성 입자들이 사슬구조를 형성하고, 사슬구조의 자기력이 파단력에 저항할 만큼 강하다는 것을 뜻한다. 따라서 두 MR 유체는 항복 응력을 보이며 고체 형태의 거동을 나타내었다. 또한, 자기장의 세기가 증가함에 따라 입자 간의 인력이 증가하게 되어 전단 응력 값이 증가하였으며, 더욱 고체와 같은 성질을 띠게 된다. CI MR 유체와 비교하여 CI/$MnFe_2O_4$/rGO MR 유체는 외부 자기장이 가해졌을 때 더 높은 전단 응력 값을 보이는데, 이러한 이유는 자성 입자인 $MnFe_2O_4$가 첨

가됨으로써 외부 자기장에 더 크게 반응하기 때문이다. 그러므로 제조한 CI/$MnFe_2O_4$/rGO의 MR 특성이 더욱 향상되었다는 것을 알 수 있었다.

[0061] 도 8b를 참조하면, 전단 속도에 따른 점도는 외부 자기장이 가해졌을 때 전단 속도가 증가함에 따라 점도가 감소하는 전단 박화(shear thinning) 현상이 나타났다. 전단 속도는 유체의 흐름 하에서 자기장 방향에 수직으로 작용하게 되므로 전단 속도가 증가함에 따라 MR 유체 내의 사슬구조들이 무너지게 되면서 점도가 감소하는 경향을 보였다. 외부 자기장을 인가하지 않았을 때는 약간의 전단 박화 현상이 보이지만 유체와 같은 특성이 더 강했다. 추가로 자기장의 세기가 증가함에 따라 유체의 점도 값도 증가하게 된다. 이것은 자화가 지속적으로 향상되어 보다 안정적인 사슬구조의 형성으로 인해 MR 유체를 더욱 점성화 시켰다는 것을 의미한다. CI/$MnFe_2O_4$/rGO MR 유체는 각각의 자기장 세기에서 CI MR 유체보다 더 높은 점도 값을 보였으므로 CI/$MnFe_2O_4$/rGO복합체로 제조한 MR 유체의 MR 특성이 더욱 향상되었음을 알 수 있었다.

[0062] 도 9는 CI 기반 MR 유체(색칠된 기호)와 CI/$MnFe_2O_4$/rGO 기반 MR 유체(색칠되지 않은 기호)에 대한 5가지 다른 자기장 강도에서 전단 변형률(Shear strain)에 따른 저장 탄성률(Storage modulus)을 나타낸 그래프이다. 이때, Amplitude sweep test는 1Hz(6.28 rad/s)의 일정한 진동수에서 0.001% ~ 100%의 넓은 전단 변형률 범위 내에서 수행되었다. 색칠된 기호는 CI 기반 MR 유체이며, 색칠되지 않은 기호는 CI/$MnFe_2O_4$/rGO 기반 MR 유체이다.

[0063] 두 MR 유체의 저장 탄성률은 모두 낮은 전단 변형률 범위에서 평평한 부분인 선형 점탄성 영역(linear-viscoelastic-region, LVE)을 보였다. CI/$MnFe_2O_4$/rGO 기반 MR 유체의 저장 탄성률이 모든 범위의 전단 변형률에서 CI 기반 MR 유체보다 높은 것으로 보아, CI/$MnFe_2O_4$/rGO가 MR 유체의 저장 탄성률을 증가시키는 역할을 하는 것을 확인할 수 있었다. 두 MR 유체 모두 일정 변형률을 지나면 저장 탄성률이 급격하게 감소하였으며, 이때의 변형률을 임계 변형률이라고 한다. 저장 탄성률이 감소한 이유는 큰 변형으로 인해 MR 유체 내부의 사슬구조가 손상되었기 때문이다. 그러므로 MR 유체 내부의 구조를 손상시키지 않는 조건에서 추가 실험을 진행하기 위해 Frequency sweep test는 선형 점탄성 영역(LVE)인 전단 변형률이 0.01%인 조건에서 측정을 진행하였다.

[0064] 도 10은 CI 기반 MR 유체(색칠된 기호)와 CI/$MnFe_2O_4$/rGO 기반 MR 유체(색칠되지 않은 기호)에 대한 0~273kA/m 사이의 5가지 자기장 강도에서 진동수(Angular frequency)에 따른 저장 탄성률(Storage modulus)을 나타낸 그래프이다. 여기서, 저장 탄성률은 탄성에 의해 손실 없이 저장되는 에너지를 의미한다. 진동수는 1~200 rad/s 범위 내에서 측정하였고, 유체 내부의 구조가 손상되지 않는 조건으로 strain을 0.01%로 고정하고 측정을 진행하였다. 색칠된 기호는 CI 기반 MR 유체이며, 색칠되지 않은 기호는 CI/$MnFe_2O_4$/rGO 기반 MR 유체이다.

[0065] 외부 자기장이 없는 경우, 진동수가 증가함에 따라 저장 탄성률이 증가하였다. 자기장이 가해지면 두 MR 유체의 저장 탄성률은 모두 전체 진동수 영역에서 안정되고 일정한 값을 보였다. 이러한 현상은 외부 자기장이 가해졌을 때, 두 유체 모두 액체상에서 고체상으로 바뀌는 것을 나타낸다. 자기장 세기가 증가할수록 저장 탄성률 또한 증가하였는데, 이것은 향상된 입자 간의 상호작용으로 더욱 강한 고체 형태의 구조가 되었음을 의미한다. Frequency sweep test 역시 CI/$MnFe_2O_4$/rGO 기반 MR 유체가 모든 자기장 하에서 더 높은 저장 탄성률을 나타내었다. 이로 인해 첨가제로 작용한 $MnFe_2O_4$가 MR 유체의 물성을 증가시키는 것을 확인할 수 있었다.

[0066] CI 기반 MR 유체와 CI/$MnFe_2O_4$/rGO 기반 MR 유체의 침강 및 분산 안정성은 Turbiscan을 사용하여 처음 3시간 동안 2분마다 한 번씩, 그리고 24시간 동안 30분마다 한 번씩 기록하였다.

[0067] 도 11은 CI 기반 MR 유체와 CI/$MnFe_2O_4$/rGO 기반 MR 유체의 두 가지 MR 유체의 침강률(Sedimentation ratio)을 시간의 함수로 표시한 그래프이다.

[0068] 순수한 CI MR 유체의 경우, 시간이 지남에 따라 매우 빠른 침강을 보임으로써 CI 입자의 해결할 문제인 좋지 않은 분산성을 보였으며, 24시간 후의 침강 잔류 비율이 약 21%로 나타났다. 그러나, CI/$MnFe_2O_4$/rGO MR 유체의 경우 rGO 시트의 분산 안정성 효과로 인해 CI MR 유체에 비해 느린 침강을 보이는 것을 알 수 있었으며, 24시간 후의 침강률은 약 38%였다. 따라서 CI/$MnFe_2O_4$/rGO 복합체로 제조한 MR 유체의 분산 안정성은 CI MR 유체의 분산 안정성보다 더욱 향상되었다. 이는 rGO 시트의 저밀도, 평면구조로 인해 침강 속도가 감소할 뿐만 아니라, CI 입자 표면에 $MnFe_2O_4$ 나노입자가 부분적으로 붙어있어 흐름 저항을 유발함으로 인해 더 느린 침강을 나타내기 때문이다.

[0070] **3. 결론**

[0071] 본 발명에서는 카보닐 철(CI)에 망간 페라이트($MnFe_2O_4$)와 산화 그래핀(GO)을 도입하여 CI/$MnFe_2O_4$/rGO를 합성하고, CI 기반 MR 유체와 CI/$MnFe_2O_4$/rGO 기반 MR 유체를 제조하여 자기유변학적 특성 및 침강 안정성을 조사하였다.

[0072] SEM과 TEM 분석을 통해 CI는 약 2~5 μm, $MnFe_2O_4$는 약 50 nm의 직경을 가지는 것으로 나타났다. CI/$MnFe_2O_4$/rGO의 XRD 분석결과에서는, CI와 $MnFe_2O_4$의 결정구조를 나타내는 특징적인 회절 피크가 모두 잘 나타났으며, $MnFe_2O_4$의 결정 성장에 의해 그래핀 나노시트의 규칙성이 감소되었음을 확인하였다.

[0073] XPS 분석결과에서는 각각의 결합 에너지에서 C 1s, O 1s, Mn 2p 및 Fe 2p 피크가 명확하게 관찰되었으며, 이 결과를 통해 $MnFe_2O_4$가 rGO 표면에 성공적으로 부착된 것을 알 수 있었다.

[0074] CI/$MnFe_2O_4$/rGO 기반 MR 유체와 대조군으로 CI 기반 MR 유체의 자기유변학적 특성을 측정한 결과, Flow test의 전단 속도-전단 응력 그래프와 전단 속도-점도 그래프에서 외부 자기장을 인가하지 않았을 때는 두 종류의 MR 유체 모두 Newtonian 유체와 같은 거동을 나타내었으나, 외부 자기장을 인가하였을 때는 자기장 세기가 증가함에 따라 전단 응력과 전단 점도 또한 증가하였다.

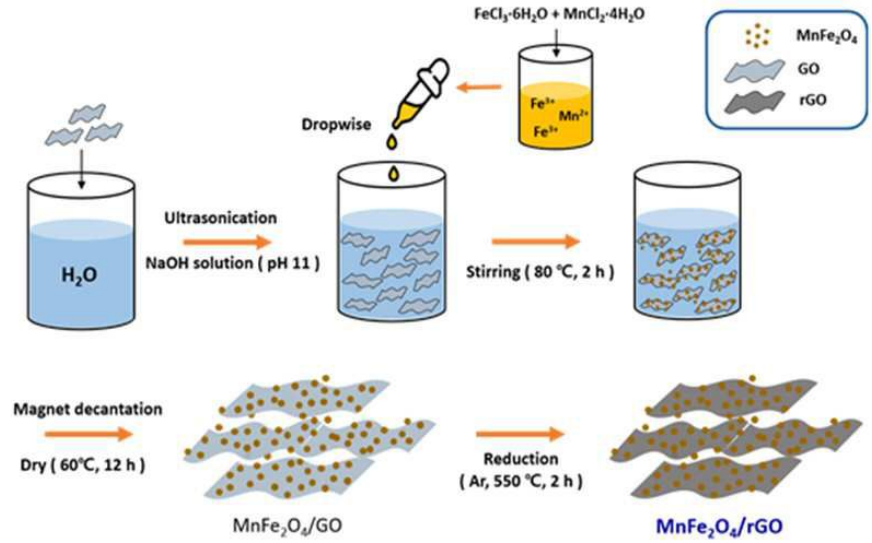
[0075] Amplitude sweep test 결과로 전단 변형률을 0.01%로 고정하여 Frequency sweep test를 진행한 결과, 진동수-저장 탄성률 그래프에서 외부 자기장이 없는 경우, 진동수가 증가함에 따라 저장 탄성률이 증가하였으나, 자기장을 인가하면 두 MR 유체는 전체 진동수 범위에 걸쳐 일정한 저장 탄성률 값을 보였다. 특히, CI/$MnFe_2O_4$/rGO MR 유체가 CI MR 유체보다 더 높은 전단 응력, 전단 점도, 저장 탄성률을 나타냈다. 이것으로 보아 첨가제로 작용한 $MnFe_2O_4$로 인해 외부 자기장에 더 민감하게 반응하고, 자화율의 향상이 더욱 강한 체인 구조를 형성하게 되어 MR 유체의 특성이 향상되었다는 것을 알 수 있었다.

[0076] 두 가지 MR 유체의 침강 안정성 측정 결과에서, CI MR 유체의 경우 침강 속도가 더 빨랐으며, 24시간 후의 침강률이 약 21%로 나타났다. 그러나 CI/$MnFe_2O_4$/rGO MR 유체는 CI MR 유체보다 침강 속도가 느렸으며 24시간 후 침강률은 약 38%로 향상된 침강 안정성을 나타냈다. 이것은 저밀도, 평면구조 및 큰 비표면적을 가지는 그래핀 시트로 인해 더 느린 침강을 나타내었고, CI 입자 사이의 자유공간을 채우고 반발력을 증가시키는 $MnFe_2O_4$로 인하여 자성 입자와 오일 매질 사이의 밀도 차가 감소되었기 때문이다.

[0077] 상기한 바와 같은, 본 발명의 실시예들에서 설명한 기술적 사상들은 각각 독립적으로 실시될 수 있으며, 서로 조합되어 실시될 수 있다. 또한, 본 발명은 도면 및 발명의 상세한 설명에 기재된 실시예를 통하여 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 실시예가 가능하다. 따라서, 본 발명의 기술적 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의해 정해져야 할 것이다.

도면

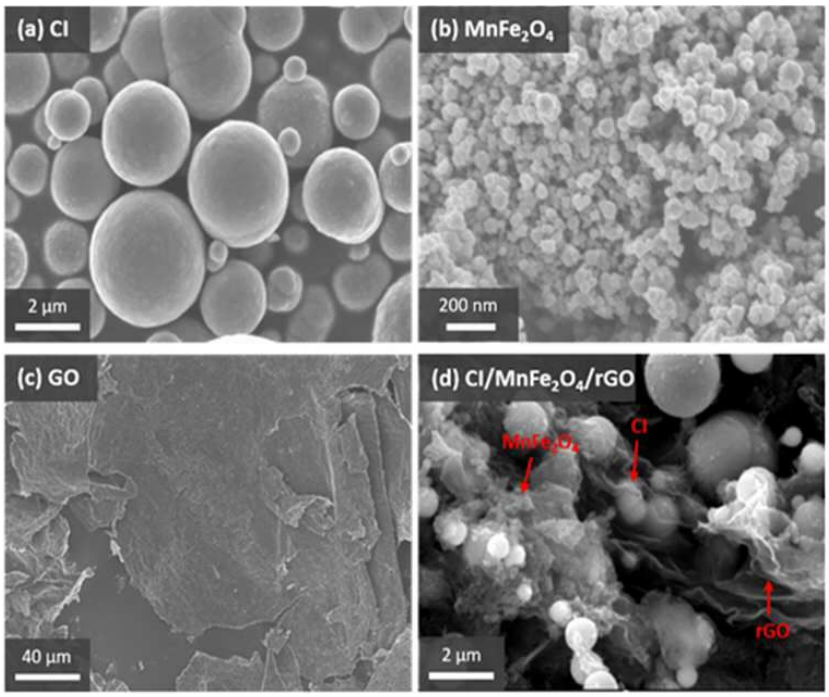
도면1


$FeCl_3{\cdot}6H_2O + MnCl_2{\cdot}4H_2O$
$MnFe_2O_4$
GO
rGO
Dropwise
Fe^{3+}
Mn^{2+}
Fe^{3+}
H_2O
Ultrasonication
NaOH solution (pH 11)
Stirring (80 ℃, 2 h)
Magnet decantation
Dry (60℃, 12 h)
Reduction
(Ar, 550 ℃, 2 h)
$MnFe_2O_4$/GO
$MnFe_2O_4$/rGO

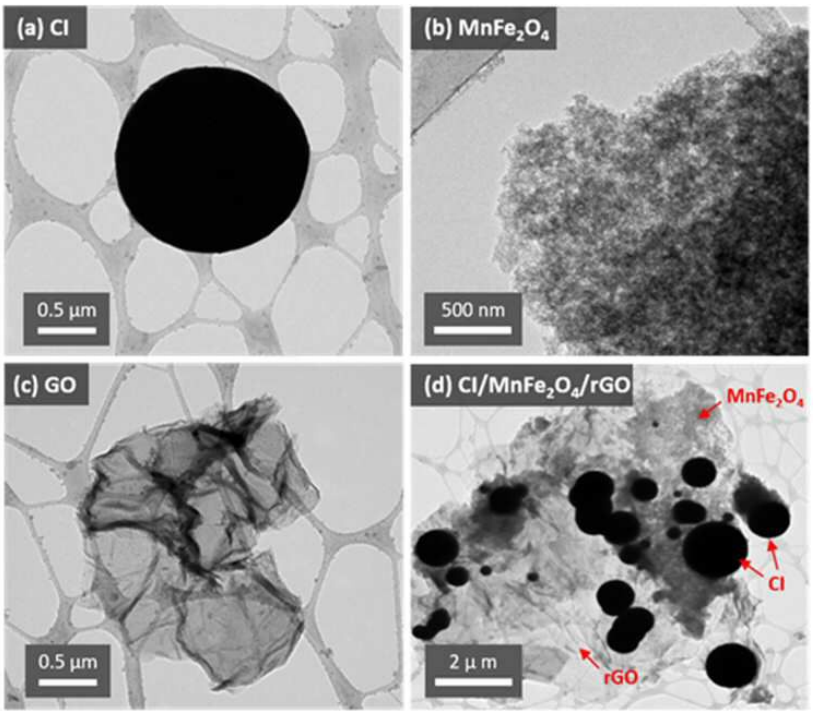
도면2


Silicon oil
CI
Sonication
(Ultrasonic bath, 2 h)
CI MR fluid
Silicon oil
CI
$MnFe_2O_4$/rGO
Sonication
(Ultrasonic bath, 2 h)
CI/$MnFe_2O_4$/rGO MR fluid

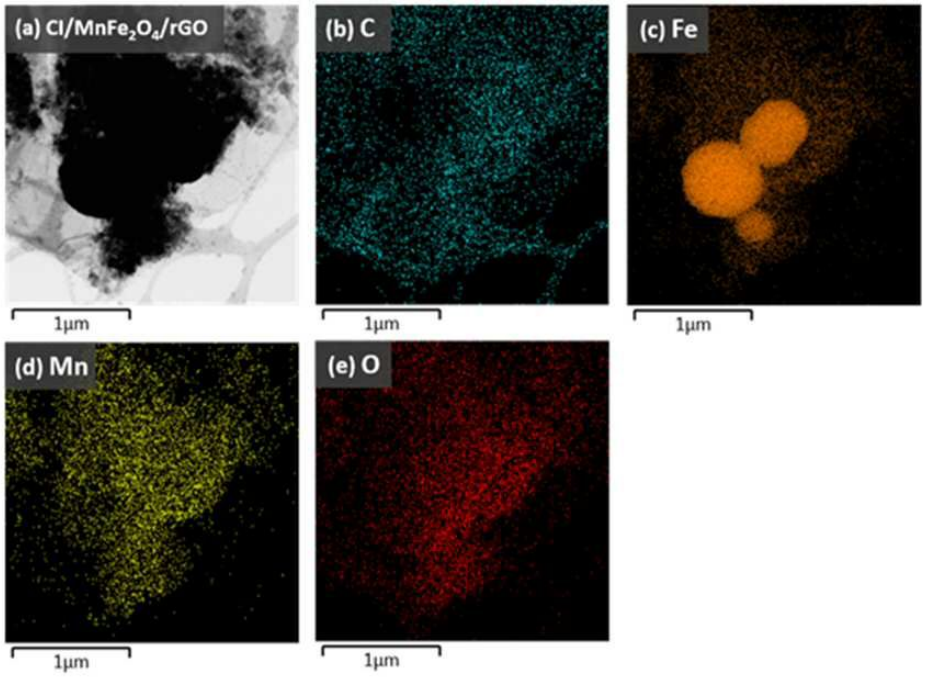
도면3


(a) CI
2 μm
(b) MnFe2O4
200 nm
(c) GO
40 μm
(d) CI/MnFe2O4/rGO
MnFe2O4
CI
rGO
2 μm

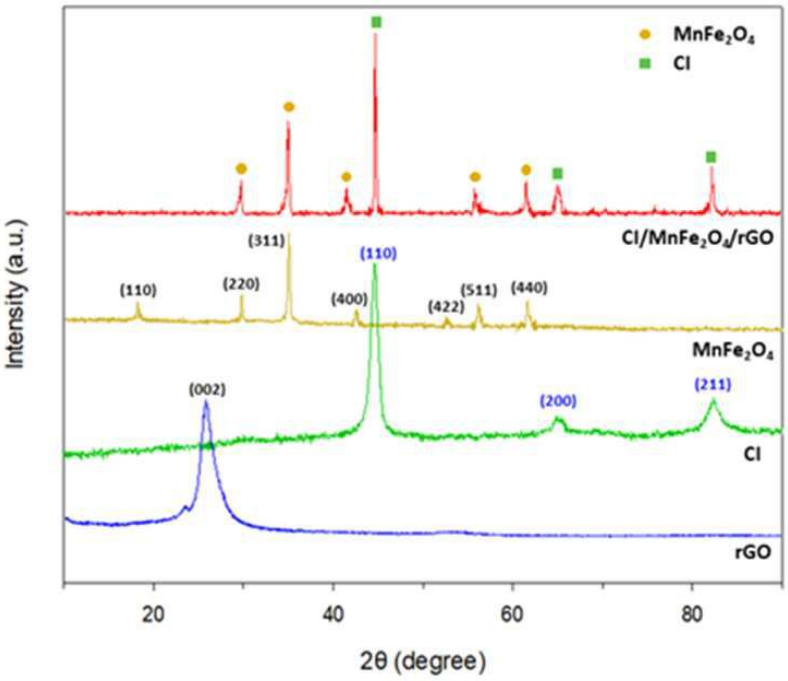
도면4


(a) CI
0.5 μm
(b) MnFe2O4
500 nm
(c) GO
0.5 μm
(d) CI/MnFe2O4/rGO
MnFe2O4
CI
rGO
2 μ m

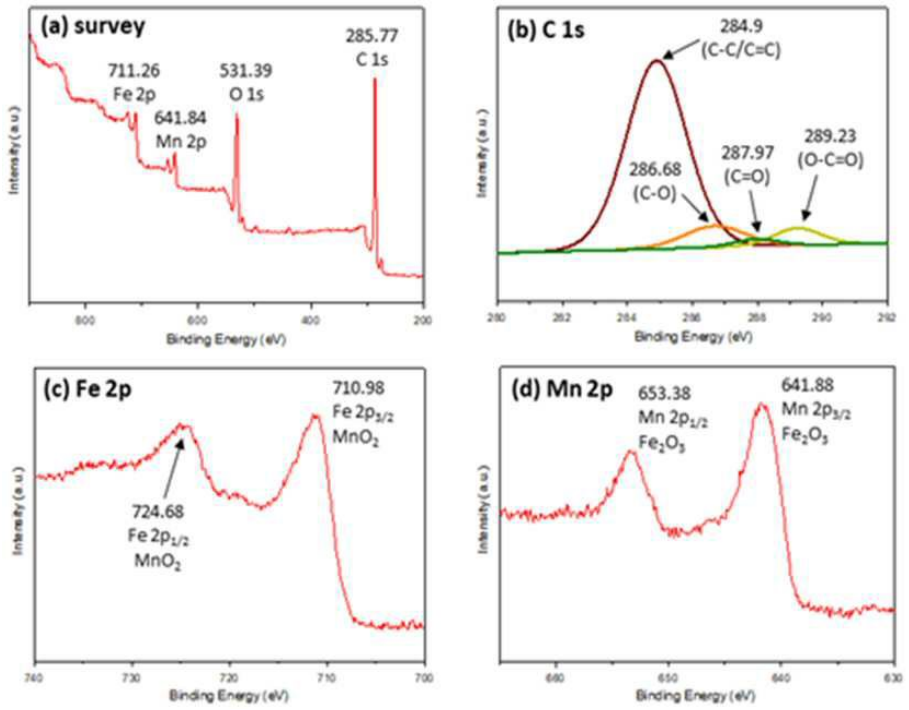
도면5


(a) Cl/MnFe2O4/rGO
(b) C
(c) Fe
(d) Mn
(e) O
1μm
1μm
1μm
1μm
1μm

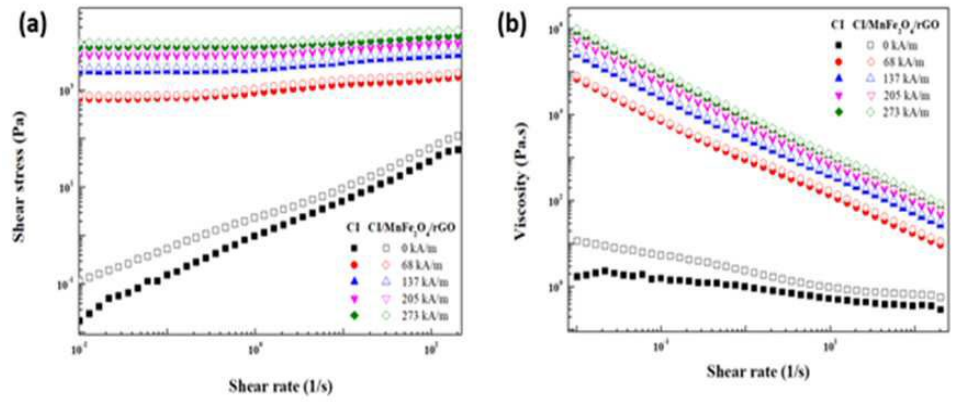
도면6


MnFe2O4
Cl
Cl/MnFe2O4/rGO
(110)
(220)
(311)
(400)
(110)
(422)
(511)
(440)
MnFe2O4
(002)
(200)
(211)
Cl
rGO
Intensity (a.u.)
20
40
60
80
2θ (degree)

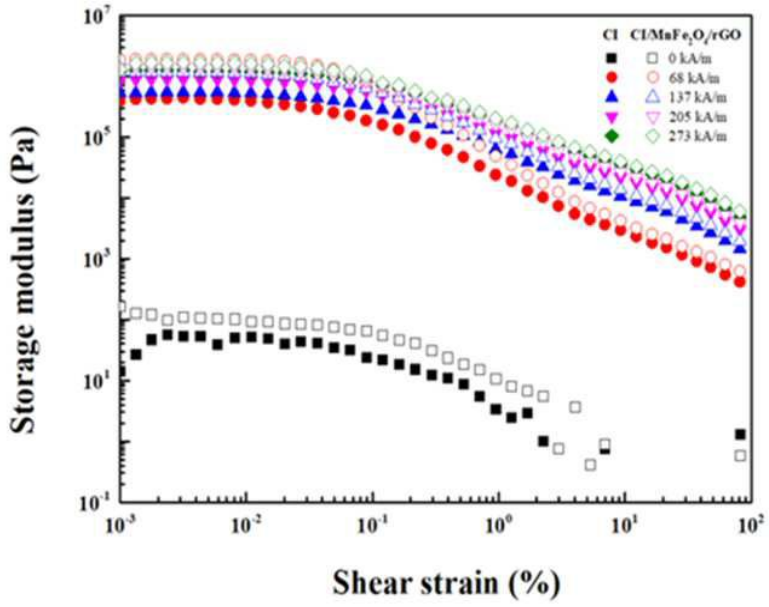
도면7


(a) survey
711.26
Fe 2p
641.84
Mn 2p
531.39
O 1s
285.77
C 1s
Intensity (a.u.)
Binding Energy (eV)
(b) C 1s
284.9
(C-C/C=C)
286.68
(C-O)
287.97
(C=O)
289.23
(O-C=O)
Intensity (a.u.)
Binding Energy (eV)
(c) Fe 2p
710.98
Fe 2p3/2
MnO2
724.68
Fe 2p1/2
MnO2
Intensity (a.u.)
Binding Energy (eV)
(d) Mn 2p
653.38
Mn 2p1/2
Fe2O3
641.88
Mn 2p3/2
Fe2O3
Intensity (a.u.)
Binding Energy (eV)

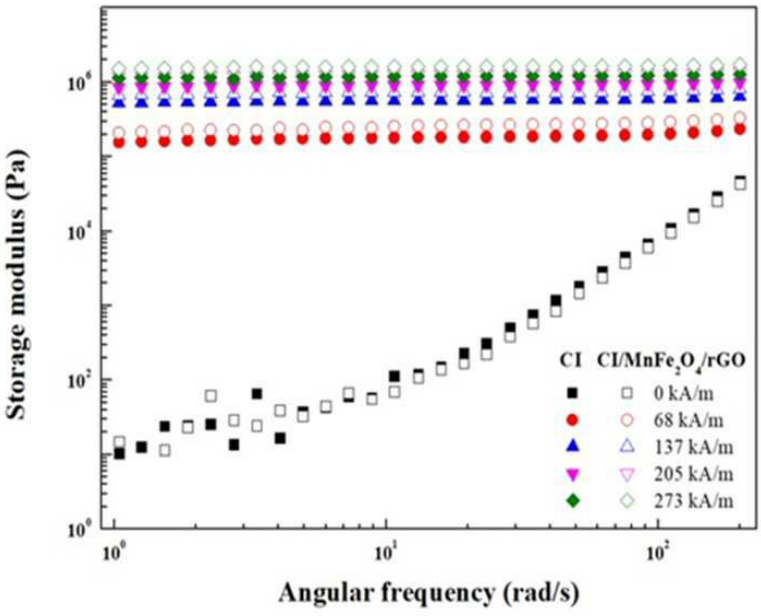
도면8


(a)
Shear stress (Pa)
Shear rate (1/s)
CI CI/MnFe2O4/rGO
0 kA/m
68 kA/m
137 kA/m
205 kA/m
273 kA/m
(b)
Viscosity (Pa.s)
Shear rate (1/s)
CI CI/MnFe2O4/rGO
0 kA/m
68 kA/m
137 kA/m
205 kA/m
273 kA/m

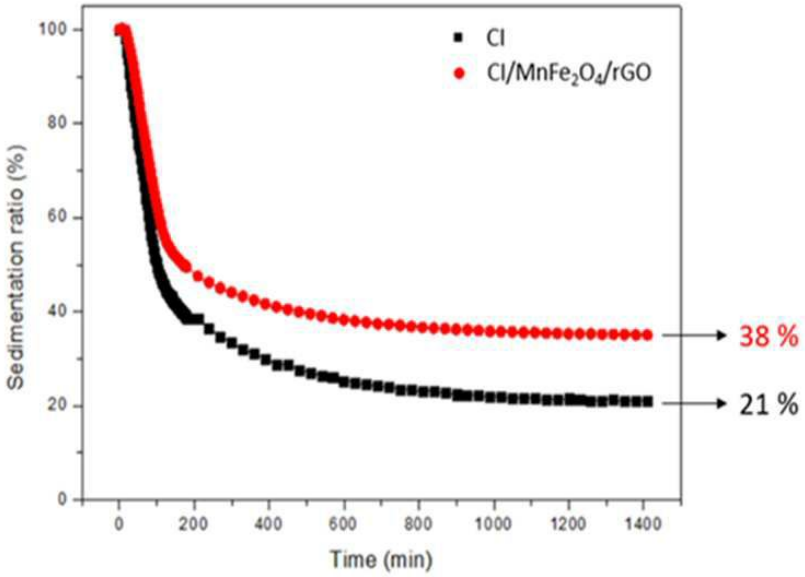
도면9


Storage modulus (Pa)
Shear strain (%)
CI
CI/MnFe2O4/rGO
0 kA/m
68 kA/m
137 kA/m
205 kA/m
273 kA/m

도면10


Storage modulus (Pa)
Angular frequency (rad/s)
CI
CI/MnFe2O4/rGO
0 kA/m
68 kA/m
137 kA/m
205 kA/m
273 kA/m

도면11


CI
CI/MnFe2O4/rGO
Sedimentation ratio (%)
Time (min)
0
20
40
60
80
100
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
38 %
21 %