(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0072186
(43) 공개일자 2019년06월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09C 1/44 (2006.01) *C09C 3/08* (2006.01)
C10M 133/06 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09C 1/44 (2013.01)
C09C 3/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0173340
(22) 출원일자 2017년12월15일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
현대자동차주식회사
서울특별시 서초구 헌릉로 12 (양재동)
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
기아자동차주식회사
서울특별시 서초구 헌릉로 12 (양재동)
(72) 발명자
송경화
경기도 용인시 기흥구 평촌3로 12-1 302호 (동백동)
이승욱
충청남도 보령시 소미1길 109
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인태평양

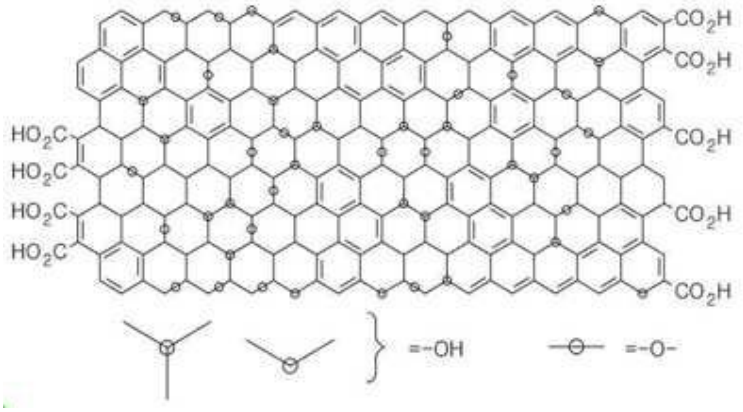
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **그래핀 옥사이드 유도체 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 그래핀 옥사이드 유도체 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 그래핀 옥사이드 유도체는 그래핀 옥사이드 시트의 표면에 특정 작용기가 결합되어 있는 것이 특징이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C10M 133/06 (2013.01)
(72) 발명자
박민주
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
김병수
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

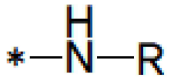
명 세 서

청구범위

청구항 1

그래핀 옥사이드 시트의 표면에 하기 화학식 1로 표시된 작용기가 하나 이상 결합된 그래핀 옥사이드 유도체.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

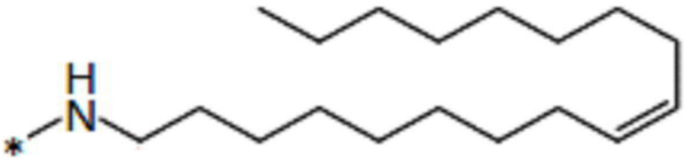
R은 C_3 내지 C_{20}의 지방족 탄화수소기이다.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 작용기가 하기 화학식 2로 표시되는 작용기인 것인 그래핀 옥사이드 유도체.

[화학식 2]



청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 작용기는 상기 그래핀 옥사이드 시트의 표면의 카르복실기로부터 유래된 작용기인 것인 그래핀 옥사이드 유도체.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 작용기는 상기 그래핀 옥사이드 시트의 표면의 에폭시기로부터 유래된 작용기인 것인 그래핀 옥사이드 유도체.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 그래핀 옥사이드 시트에 결합된 질소 원자의 함유량이 2 내지 5 원자%인 것인 그래핀 옥사이드 유도체.

청구항 6

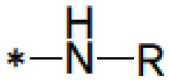
청구항 1에 있어서,

상기 그래핀 옥사이드 시트에 결합된 산소 원자의 함유량이 2 내지 13 원자%인 것인 그래핀 옥사이드 유도체.

청구항 7

a) 그래핀 옥사이드 시트의 표면에 하기 화학식 1로 표시되는 작용기를 도입하는 단계를 포함하는 그래핀 옥사이드 유도체의 제조방법.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R은 C_3 내지 C_{20}의 지방족 탄화수소기이다.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 a) 단계는,

a_1-1) 그래핀 옥사이드 시트와 올레일아민을 반응시키는 단계를 포함하는 것인 그래핀 옥사이드 유도체의 제조방법.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 a_1-1) 단계의 반응이 90 내지 120 ℃의 온도에서 21 내지 27 시간 동안 이루어지는 것인 그래핀 옥사이드 유도체의 제조방법.

청구항 10

청구항 7에 있어서,

상기 a) 단계는,

a_2-1) 그래핀 옥사이드 시트와 유기 용매를 혼합하여 그래핀 옥사이드 용액을 제조하는 단계;

a_2-2) 상기 그래핀 옥사이드 용액과 카르보닐디이미다졸(Carbonyldiimidazole)을 반응시켜 반응물을 얻는 단계; 및

a_2-3) 상기 반응물과 올레일아민을 반응시키는 단계를 포함하는 것인 그래핀 옥사이드 유도체의 제조방법.

청구항 11

청구항 10에 있어서,

상기 a_2-2) 단계의 반응이 50 내지 70 ℃의 온도에서 10 내지 15 시간 동안 이루어지는 것인 그래핀 옥사이드 시트 유도체의 제조방법.

청구항 12

청구항 10에 있어서,

상기 a_2-3) 단계의 반응이 20 내지 30 ℃의 온도에서 6 내지 12 시간 동안 이루어지는 것인 그래핀 옥사이드 유도체의 제조방법.

청구항 13

청구항 7에 있어서,

b) 상기 화학식 1로 표시되는 작용기가 표면에 도입된 그래핀 옥사이드 시트를 열처리하는 단계를 더 포함하는 그래핀 옥사이드 유도체의 제조방법.

청구항 14

청구항 13에 있어서,

상기 b) 단계의 열처리가 180 내지 220 ℃의 온도에서 1 내지 3 시간 동안 이루어지는 것인 그래핀 옥사이드 유도체의 제조방법.

청구항 15

청구항 1 내지 청구항 6 중 어느 한 항에 따른 그래핀 옥사이드 유도체를 포함하는 윤활유.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 그래핀 옥사이드를 기능화한 그래핀 옥사이드 유도체 및 상기 그래핀 옥사이드 유도체의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 넓은 의미에서의 윤활유는 마찰을 줄이기 위해 기계요소 사이에 도포되는 기름을 이야기한다. 상기 윤활유 중 자동차에서의 대표적인 윤활유는 엔진오일을 들 수 있다. 상기 엔진오일은 엔진의 원활한 작동을 목적으로, 엔진의 피스톤의 상하운동에서 큰 마찰을 저감시킨다. 이러한 엔진오일에 첨가제를 넣어 마찰 특성을 향상시키려는 노력은 지속적으로 이어져 오고 있으며, 일례로, MoS_2를 사용한 첨가제가 엔진오일의 마찰 특성을 높이는데 사용되고 있다.

[0003] 그런데 상기와 같은 종래의 첨가제는 산소, 또는 수분에 민감하여 사용 환경에 제한이 존재하고, 금속 표면에 달라 붙어 마모를 일으키는 등의 문제점을 가질 뿐만 아니라 단가가 비싸 생산 가격의 인상을 초래한다. 따라서 엔진오일과 같은 윤활유 내에서 장기간 안정하게 분산될 수 있는 첨가제의 개발이 요구되고 있다.

[0004] 상기 요구를 만족시키기 위해 그래핀 기반의 첨가제를 이용해 윤활유의 마찰 특성을 향상시키고자 하는 연구가 이루어지고 있다(하기 비특허문헌 참조). 그러나 상기 연구는 그래핀 옥사이드를 물 기반 용매에 넣어 마찰 특성을 확인하거나, 표면 개질 없이 단순한 환원과정(reduction)을 통해 산소 기능기를 제거한 후 마찰 특성을 측정한 연구일 뿐이다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0005] (비특허문헌 0001) Carbon, 2014, 66, 720-723, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2011, 3, 4221-4227, PNAS, 2016, 113, 1528-1533

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 실제 윤활유 상에서 안정하게 분산되면서 윤활유의 마찰 특성을 향상시킬 수 있는 그래핀 옥사이드 유도체를 제공하고자 한다.

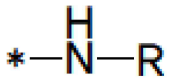
[0007] 또한, 본 발명은 상기 그래핀 옥사이드 유도체의 제조방법을 제공하고자 한다.

[0008] 또한, 본 발명은 상기 그래핀 옥사이드 유도체를 포함하는 윤활유를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 과제를 해결하기 위해 본 발명은, 그래핀 옥사이드 시트의 표면에 하기 화학식 1로 표시된 작용기가 하나 이상 결합된 그래핀 옥사이드 유도체를 제공한다.

[0010] [화학식 1]

[0011] 

[0012] 상기 화학식 1에서,

[0013] R은 C_3 내지 C_{20}의 지방족 탄화수소기이다.

[0014] 또한 본 발명은, a) 그래핀 옥사이드 시트의 표면에 상기 화학식 1로 표시되는 작용기를 도입하는 단계를 포함하는 그래핀 옥사이드 유도체의 제조방법을 제공한다.

[0015] 또한, 본 발명은, 상기 그래핀 옥사이드 유도체를 포함하는 윤활유를 제공한다.

발명의 효과

[0016] 본 발명의 그래핀 옥사이드 유도체는 그래핀 옥사이드 시트의 표면에 상기 화학식 1로 표시되는 작용기가 결합되어 기능화됨에 따라 윤활유 내에서의 분산성 및 분산안정성이 우수하다. 따라서 상기 그래핀 옥사이드 유도체를 이용하여 윤활유를 제조함에 따라 본 발명은 경제적이면서 분산성, 분산안정성 및 마찰 특성이 우수한 윤활유를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1 및 도 2는 본 발명의 그래핀 옥사이드 유도체를 설명하기 위한 참고도이다.

도 3은 본 발명의 실시예 1을 설명하기 위한 참고도이다.

도 4는 본 발명의 실시예 2를 설명하기 위한 참고도이다.

도 5는 본 발명의 실험예 1을 설명하기 위한 참고도이다.

도 6은 본 발명의 실험예 3을 설명하기 위한 참고도이다.

도 7은 본 발명의 실험예 4를 설명하기 위한 참고도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

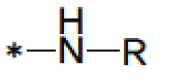
[0018] 이하 본 발명을 설명한다.

[0020] 본 발명은 그래파이트를 산화 및 박리하는 과정을 거쳐 얻어진 그래핀 옥사이드 시트에 특정 작용기를 도입하여 그래핀 옥사이드 시트의 표면을 기능화시키고, 이를 분산액 및 윤활유에 적용한 것으로, 이에 대해 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

[0022] **1. 그래핀 옥사이드 유도체**

[0023] 본 발명의 그래핀 옥사이드 유도체는 그래핀 옥사이드 시트를 포함하고, 상기 그래핀 옥사이드 시트의 표면에 하기 화학식 1로 표시되는 작용기가 하나 이상 결합되어 있다.

[0024] [화학식 1]

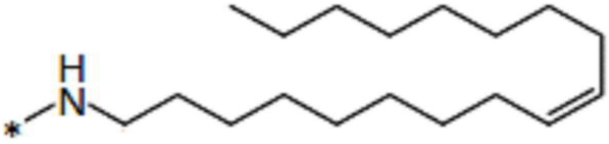
[0025] 

[0026] 상기 화학식 1에서,

[0027] R은 C_3 내지 C_{20}의 지방족 탄화수소기이다.

[0028] 상기 화학식 1로 표시되는 작용기는 하기 화학식 2로 표시되는 작용기로 구체화될 수 있다.

[0029] [화학식 2]

[0030] 

[0031] 이와 같은 화학식 1로 표시되는 작용기는 C_3 내지 C_{30}의 지방족 탄화수소기(예를 들어, C_3 내지 C_{30}의 알킬기)가 결합되어 있어 소수성을 나타내며, 이러한 화학식 1로 표시되는 작용기가 그래핀 옥사이드 시트의 표면에 결합됨에 따라 친수성을 나타내는 그래핀 옥사이드 시트에 소수성을 부여할 수 있다. 따라서 본 발명의 그래핀 옥사이드 유도체는 소수성을 나타내는 분산액 또는 윤활유 내에서 안정적으로 분산이 이루어질 수 있다.

[0032] 한편 상기 화학식 1로 표시되는 작용기는 그래핀 옥사이드 시트의 표면의카르복실기로부터 유래된 작용기일 수 있다. 또한 상기 화학식 1로 표시되는 작용기는 그래핀 옥사이드 시트의 표면에 결합된 에폭시기로부터 유래된 작용기일 수 있다. 즉, 본 발명의 그래핀 옥사이드 유도체는 그래핀 옥사이드 시트의 표면에 결합된 복수의 카르복실기, 또는 복수의 에폭시기 중 하나 이상이 상기 화학식 1로 표시되는 작용기로부터 유래되어 기능화(functional)가 이루어진 것이다.

[0033] 구체적으로, 그래핀 옥사이드 시트는 도 1에 도시된 구조 및 작용기를 가질 수 있으며, 이때, 작용기로는 하기 예들을 들 수 있는데, 본 발명의 그래핀 옥사이드 유도체는 하기 작용기 중 카르복실기, 또는 에폭시기가 상기 화학식 1로 표시되는 작용기로 유래된 것이다.

[0034] -OH (알콜기): 1차는 그래핀 옥사이드 시트 표면의 가장자리에 존재, 2차는 그래핀 옥사이드 시트 표면의 가장자리에 존재, 3차는 그래핀 옥사이드 시트 표면의 중앙에서 가장자리 전까지 광범위하게 존재

[0035] -C-O-C- (에폭시기); 그래핀 옥사이드 시트 표면의 중앙에서 가장자리 전까지 광범위하게 존재

[0036] -CHO (알데히드기): 그래핀 옥사이드 시트 표면의 가장자리에 존재

[0037] -COOH (카르복실기): 그래핀 옥사이드 시트 표면의 가장자리에 존재

[0039] 이러한 본 발명의 그래핀 옥사이드 유도체는 그래핀 옥사이드 시트에 결합된 카르복실기, 또는 에폭시기가 상기 화학식 1로 표시된 작용기로 유래된 작용기에 따라 질소 원자의 함유량이 증가하게 된다. 이때, 질소 원자의 함유량이 높다는 것은 상기 화학식 1로 표시되는 작용기로의 치환이 많이 이루어졌다는 것을 의미할 수 있는데, 분산액 및/또는 윤활유의 분산성, 분산안정성 및 제조효율을 고려할 때, 본 발명의 그래핀 옥사이드 유도체는 질소 원자의 함유량(그래핀 옥사이드 시트에 결합된 질소 원자의 함유량)이 전체 원소 100 원자%를 기준으로 2 내지 5 원자%인 것이 바람직하다.

[0040] 또한 윤활유의 마찰 특성을 고려할 때, 본 발명의 그래핀 옥사이드 유도체의 산소 원자의 함유량(그래핀 옥사이드 시트에 결합된 산소 원자의 함유량)이 전체 원소 100 원자%를 기준으로 2 내지 13 원자%인 것이 바람직하다.

[0042] **2. 그래핀 옥사이드 유도체의 제조방법**

[0043] 본 발명은 두 가지 방법으로 그래핀 옥사이드 시트의 표면에 상기 화학식 1로 표시되는 작용기를 도입하여 상술한 그래핀 옥사이드 유도체를 제조할 수 있는데, 이에 대해 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

[0044] 첫 번째 방법은 ring opening 반응을 이용한 것으로, 그래핀 옥사이드 시트와 올레일아민(oleylamine)을 반응시켜 상술한 그래핀 옥사이드 유도체를 제조하는 것이다. 구체적으로 그래핀 옥사이드 시트 표면의 에폭시기와 올레일아민을 반응시켜 기능화된 그래핀 옥사이드 유도체를 제조한다.

[0045] 상기 그래핀 옥사이드 시트와 상기 올레일아민의 반응 시 반응 조건은 특별히 한정되지 않으나, 90 내지 120 ℃의 온도에서 21 내지 27 시간 동안 이루어질 수 있다.

[0047] 두 번째 방법은 카르보닐디이미다졸(Carbonyldiimidazole) chemistry를 이용한 것으로, 그래핀 옥사이드 시트와

카르보닐디이미다졸을 먼저 반응시킨 후, 올레일아민과 반응시켜 상술한 그래핀 옥사이드 유도체를 제조하는 것이다. 구체적으로 그래핀 옥사이드 시트와 유기 용매를 혼합하여 그래핀 옥사이드 용액을 제조하고, 제조된 그래핀 옥사이드 용액과 카르보닐디이미다졸(Carbonyldiimidazole)을 반응(그래핀 옥사이드 시트 표면의 카르복실기와 카르보닐디이미다졸의 반응)시켜 반응물을 얻은 후, 얻어진 반응물과 올레일아민을 반응시켜 기능화된 그래핀 옥사이드 유도체를 제조한다.

[0048] 상기 그래핀 옥사이드 시트와 혼합되는 유기 용매는 특별히 한정되지 않으나, 메틸피롤리돈, 에틸피롤리돈, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 1,3-디프로필-2-이미다졸리디논, 부티로락톤, 디메틸술폭사이드, 포름아미드, 메틸포름아미드, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[0049] 상기 그래핀 옥사이드 용액과 상기 카르보닐디이미다졸의 반응 시 반응 조건은 특별히 한정되지 않으나, 50 내지 70 ℃의 온도에서 10 내지 15 시간 동안 이루어질 수 있다.

[0050] 또한 상기 반응물과 상기 올레일아민의 반응 시 반응 조건은 특별히 한정되지 않으나, 20 내지 30 ℃의 온도에서 6 내지 12 시간 동안 이루어질 수 있다.

[0052] 한편 상기 두 가지 방법을 통해 상기 화학식 1로 표시되는 작용기가 도입된 그래핀 옥사이드 유도체는 열처리하는 과정을 더 거칠 수 있다. 상기 열처리 과정을 거침에 따라 그래핀 옥사이드 유도체에 결합된 산소 원자가 환원(reduction)되어 그래핀 옥사이드 유도체의 산소 원자의 함량이 줄어들게 되며, 이는 그래핀 옥사이드 유도체를 포함하는 윤활유의 마찰 특성을 향상시키는 효과를 얻을 수 있다. 구체적으로 그래핀 옥사이드 유도체에 산소 기능기들이 남아있을 경우, 그래핀 옥사이드 유도체 간의 마찰이 증가되어 이를 포함하는 윤활유의 마찰 특성을 높이는데 한계가 있을 수 있는데, 본 발명은 그래핀 옥사이드 유도체를 열처리하여 산소 원자의 함량을 줄임에 따라 이를 포함하는 윤활유의 마찰 특성을 개선할 수 있는 것이다.

[0053] 상기 열처리 조건은 특별히 한정되지 않으나, 180 내지 220 ℃의 온도에서 1 내지 3 시간 동안 이루어질 수 있다.

[0054] 이와 같은 열처리 과정을 거쳐 얻어진 본 발명의 그래핀 옥사이드 유도체는 도 2에 도시된 바와 같은 예시 구조를 가질 수 있다.

[0056] **3. 윤활유**

[0057] 본 발명은 상기 그래핀 옥사이드 유도체를 포함하는 윤활유를 제공한다. 상술한 바와 같은 그래핀 옥사이드 유도체는 효과적으로 윤활유에 분산이 가능할 수 있다. 구체적으로 본 발명의 윤활유는 오일 상의 매질과 상술한 그래핀 옥사이드 유도체를 포함한다. 상기 오일 상의 매질은 통상적으로 공지된 것이라면 특별히 한정되지 않는다.

[0058] 이러한 본 발명의 윤활유는 상술한 소수성이 부여된 그래핀 옥사이드 유도체를 포함함에 따라 우수한 분산 안정성 및 마찰 특성을 나타낼 수 있다.

[0060] 이하 본 발명을 실시예를 통하여 상세히 설명하면 다음과 같다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0062] **[실시예 1]**

[0063] 그래핀 옥사이드 파우더(GO powder)를 올레일아민(oleylamine) 용액 50 mL에 0.50 mg/mL 농도로 투입하고, 잘 섞이도록 혼합하여 혼합 용액을 제조하였다.

[0064] 다음, 그래핀 옥사이드 시트(GO nanosheet) 표면의 에폭시기(epoxy group)와 반응할 수 있도록 상기 혼합 용액의 온도를 100 ℃로 높인 후, 24 시간 동안 반응시켜 반응물을 얻었다(반응과정 도 3 참조). 이때, 반응과정에서 상기 혼합 용액의 색상이 검은색으로 변하였는데, 이는 어느 정도의 환원과정(reduction)이 일어났기 때문인 것으로 보인다.

[0065] 그 다음, 반응물을 원심분리(centrifuge)하면서 에탄올로 세정(washing)한 후, 오븐에서 하루 동안 60 ℃ 에서 건조시켜 그래핀 옥사이드 유도체(GO-OA)를 얻었다.

[0066] 다음, 얻어진 그래핀 옥사이드 유도체(GO-OA) 를 윤활유에 0.50 mg/mL 로 분산 시켜켰다.

[0068] **[실시예 2]**

[0069] 그래핀 옥사이드 파우더(GO powder) 100 mg을 디메틸포름아미드(DMF) 200 mL에 분산시켜 그래핀 옥사이드 용액(농도 0.50 mg/mL)을 제조하였다.

[0070] 다음, 상기 그래핀 옥사이드 용액에 카르보닐디이미다졸(CDI) 1.0 g을 첨가한 후, 60 ℃에서 12 시간 동안 반응시켜 1차 반응물을 얻었다(반응과정 도 4 참조). 이후, 1차 반응물을 6000 rpm으로 원심분리(centrifuge)하면서 에탄올(ethanol)과 탈이온수(DI water)로 세정한 후, 건조시켰다.

[0071] 그 다음, 세정 및 건조된 1차 반응물을 올레일아민(Oleylamine) 용액 10 mL에 10 mg/mL 농도로 투입하고, 8 시간 동안 상온(RT)에서 반응시켜 2차 반응물을 얻었다(반응과정 도 4 참조).

[0072] 다음, 2차 반응물을 6000 rpm으로 원심분리하면서 에탄올과 탈이온수로 세정한 후, 상온에서 건조시켜 그래핀 옥사이드 유도체(GO-OA_CDI)를 얻었다.

[0073] 그 다음, 얻어진 그래핀 옥사이드 유도체(GO-OA_CDI) 를 윤활유에 0.50 mg/mL 로 분산 시켜 분산액을 제조하였다.

[0075] **[실시예 3]**

[0076] 실시예 1에서 얻어진 그래핀 옥사이드 유도체(GO-OA)를 퍼니스(furnace)에 투입하고 200 ℃의 온도에서 2 시간 동안 열처리하는 과정을 추가로 거친 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 과정을 거쳐 그래핀 옥사이드 유도체(TRGO-OA) 및 분산액을 제조하였다.

[0078] **[실시예 4]**

[0079] 실시예 2에서 얻어진 그래핀 옥사이드 유도체(GO-OA_CDI)를 퍼니스(furnace)에 투입하고 200 ℃의 온도에서 2 시간 동안 열처리하는 과정을 추가로 거친 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 과정을 거쳐 그래핀 옥사이드 유도체(TRGO-OA_CDI) 및 분산액을 제조하였다.

[0081] **[비교예 1]**

[0082] 실시예 1에서 사용된 그래핀 옥사이드 파우더(GO)를 윤활유에 0.50 mg/mL 로 분산 시켜 분산액을 제조하였다.

[0084] **[실험예 1] FT-IR 분석**

[0085] 실시예 1 내지 4에서의 GO-OA, GO-OA_CDI, TRGO-OA 및 TRGO-OA_CDI와, 비교예 1에서의 GO를 Fourier transform infrared spectroscopy로 분석하였으며, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0086] 도 5를 참조하면, 본 발명의 실시예 1 내지 4에서의 GO-OA, GO-OA_CDI, TRGO-OA 및 TRGO-OA_CDI는 비교예 1의 GO와 달리 모두 2966 cm^{-1} 및 2865 cm^{-1}에서 추가적인 피크(peak)가 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이러한 추가적인 피크는 C-H 결합의 asymmetric, symmetric stretching mode에 의한 것이다. 또한 산소 기능기들에 해당하는 피크의 강도(intensity)가 대체적으로 줄어든 것도 확인할 수 있다.

[0088] **[실험예 2] XPS 및 Element 분석**

[0089] 실시예 1 내지 4에서의 GO-OA, GO-OA_CDI, TRGO-OA 및 TRGO-OA_CDI와, 비교예 1에서의 GO를 X-ray

photoelectron spectroscopy로 각각 분석하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0090]

at.%	C_{1s}	O_{1s}	N_{1s}	C/O ratio
GO	71.1	27.4	0.00	2.59
GO-OA	87.0	7.37	4.33	11.8
GO-OA_CDI	85.1	12.2	2.67	8.96
TRGO-OA	92.0	3.70	3.33	24.9
TRGO-OA_CDI	91.2	6.69	2.11	13.6

[0091] 상기 표 1을 참조하면, 본 발명의 실시예 1 내지 4에서의 GO-OA, GO-OA_CDI, TRGO-OA 및 TRGO-OA_CDI는 질소 함량이 각각 4.33 at.%, 2.67 at.%, 3.33 at.% 및 2.11 at.%로 비교예 1에서의 GO와 비교할 때, 질소 함량이 증가하였고, 긴 알킬 체인의 도입으로 인해 C/O ratio가 증가한 것을 확인할 수 있다. 이러한 점은 올레일아민을 통한 그래핀 옥사이드 시트의 기능화(표면 개질)가 성공적으로 이루어진 것을 뒷받침하는 것이다.

[0092] 더불어, 열처리가 추가로 이루어진 실시예 3 및 4에서의 TRGO-OA 및 TRGO-OA_CDI는 산소 함량이 각각 3.70 at.% 및 6.69 at.%로 실시예 1 및 2에서의 GO-OA 및 GO-OA_CDI와 비교할 때 산소 함량이 감소한 것을 확인할 수 있다. 이러한 점은 열처리를 추가로 거침에 따라 산소 기능기들이 효과적으로 제거(환원)된다는 것을 뒷받침하는 것이다.

[0094] **[실험예 3] TGA 측정**

[0095] 실시예 1 내지 4에서의 GO-OA, GO-OA_CDI, TRGO-OA 및 TRGO-OA_CDI와, 비교예 1에서의 GO를 Thermogravimetric analysis(TGA)하여 온도에 따른 질량 변화가 어떻게 일어나는지를 측정하였으며, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0096] 도 6을 참조하면, 비교예 1에서의 GO는 100 ℃ 부근에서 빠르게 질량 감소(weight loss)가 일어난 것을 확인할 수 있다. 이는 GO에 흡착되어 있던 물이 증발하면서 나타나는 현상으로 예측된다. 또한 200 ℃ 부근에서 50 %에 가까운 질량 감소가 나타나는데, 이는 산소 기능기들의 분해가 200 ℃ 부근에서 일어나기 때문에 큰 폭의 질량 감소가 나타난 것으로 예측된다.

[0097] 반면에, 본 발명의 실시예 1 및 2에서의 GO-OA 및 GO-OA_CDI는 200 ℃ 부근에서 질량 감소가 일어나나 그 폭이 크지 않고 서서히 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 점으로 인해 표면이 기능화된 그래핀 옥사이드 시트가 기능화되지 않은 그래핀 옥사이드 시트에 비해 산소 기능기들의 비율이 낮다는 것을 유추할 수 있다. 한편 열처리가 추가로 이루어진 실시예 3 및 4에서의 TRGO-OA 및 TRGO-OA_CDI는 표면의 산소 기능기들이 대부분 사라져 200 ℃ 부근에서 질량 감소가 관찰되지 않은 것을 확인할 수 있다.

[0099] **[제조예 1]**

[0100] 실시예 1에서 제조된 GO-OA 함유 분산액을 베이스 오일(S-OIL사 7 BLUE 1 10W-40에 윤활제로 첨가되는 MoS 성분을 제거, 이하 동일)에 분산(농도 0.5 mg/mL)시켜 윤활유를 제조하였다.

[0102] **[제조예 2]**

[0103] 실시예 2에서 제조된 GO-OA_CDI 함유 분산액을 베이스 오일에 분산(농도 0.5 mg/mL)시켜 윤활유를 제조하였다.

[0105] **[제조예 3]**

[0106] 실시예 3에서 제조된 TRGO-OA 함유 분산액을 베이스 오일에 분산(농도 0.5 mg/mL)시켜 윤활유를 제조하였다.

[0108] **[제조예 4]**

[0109] 실시예 4에서 제조된 TRGO-OA_CDI 함유 분산액을 베이스 오일에 분산(농도 0.5 mg/mL)시켜 윤활유를 제조하였다.

[0111] **[비교제조예 1]**

[0112] 비교예 1에서 제조된 GO 함유 분산액을 베이스 오일에 분산(농도 0.5 mg/mL)시켜 윤활유를 제조하였다.

[0114] **[실험예 4] Friction Coefficient 측정**

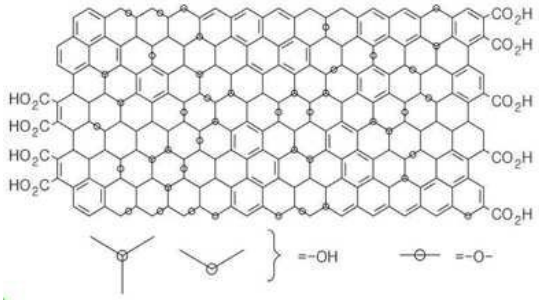
[0115] 제조예 1 내지 4 및 비교제조예 1에서 각각 제조된 윤활유의 Friction Coefficient를 마찰계수 측정은 상온상태에서 왕복동 마찰계수 측정기(Phoenix Tribology TE77 High Frequency Friction Machine)를 사용하여 주사기에 분산샘플을 취하여 방울을 기판에 떨어뜨린 후, Frequency 2.0Hz, Load 600N, 상온 조건에서 측정하였다.

[0116] 그 결과를 도 7에 나타내었다. 이때, 비교제조예 1의 윤활유의 경우 분산액이 베이스 오일에 분산되지 않아 Friction Coefficient의 측정이 불가능하였다.

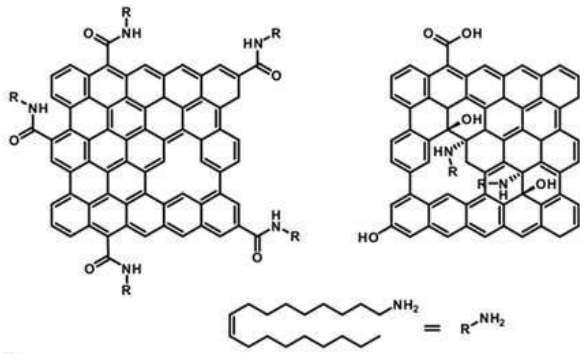
[0117] 도 7을 참조하면, 그래핀 옥사이드 유도체가 첨가되지 않은 베이스 오일은 약 0.087의 friction coefficient를 가지는 반면, GO-OA, GO-OA_CDI, TRGO-OA, 및 TRGO-OA_CDI가 각각 첨가된 제조예 1 내지 4의 윤활유는 각각 0.013, 0.023, 0.008 및 0.001의 매우 낮은 friction coefficient를 가져 마찰 특성이 우수한 것을 확인할 수 있다. 특히, 열처리가 추가로 이루어진 TRGO-OA_CDI가 첨가된 윤활유의 경우 거의 0에 가까운 이상적인 friction coefficient이 나타난 것을 확인할 수 있다. 이러한 점은 본 발명의 기능화된 그래핀 옥사이드 유도체를 첨가제로 사용할 경우 윤활유의 마찰 특성이 효과적으로 향상된다는 것을 뒷받침하는 것이다. 또한 본 발명의 기능화된 그래핀 옥사이드 유도체가 유기 용매뿐만 아니라 실제 윤활유 성분인 베이스 오일에도 안정하게 분산된다는 것을 뒷받침할 수 있다.

도면

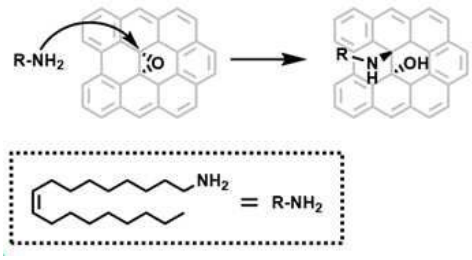
도면1



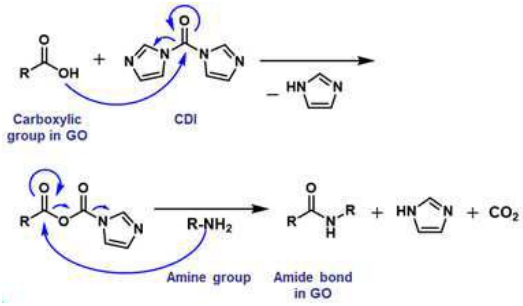
도면2



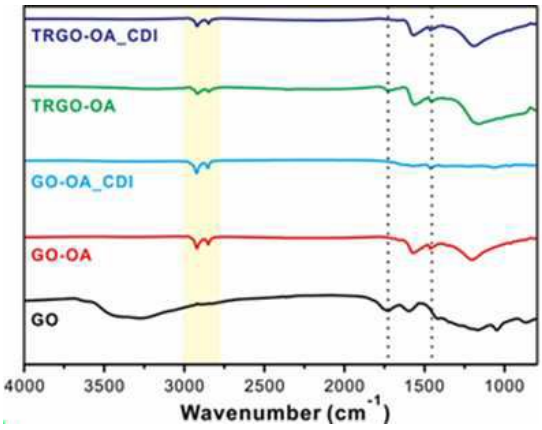
도면3



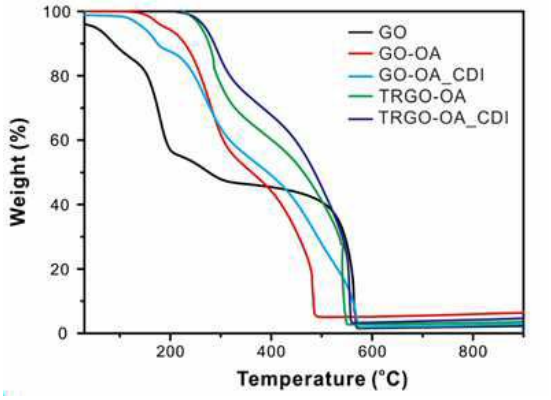
도면4



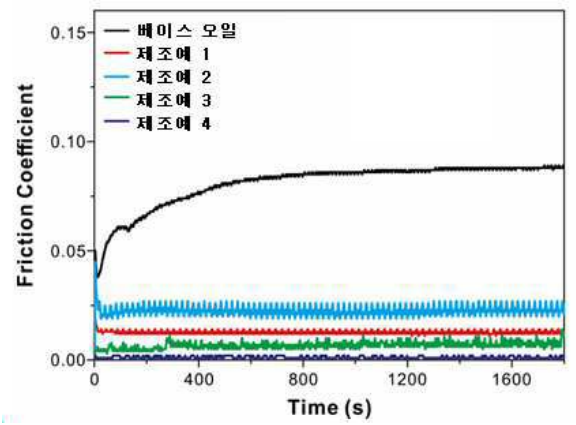
도면5



도면6



도면7


베이스 오일
제조예 1
제조예 2
제조예 3
제조예 4
Friction Coefficient
0.15
0.10
0.05
0.00
0
400
800
1200
1600
Time (s)