



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년06월10일

(11) 등록번호 10-2263741

(24) 등록일자 2021년06월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C10M 125/02 (2006.01) C01B 32/198 (2017.01)

(52) CPC특허분류

C10M 125/02 (2013.01)

C01B 32/198 (2021.01)

(21) 출원번호 10-2019-0167755

(22) 출원일자 2019년12월16일

심사청구일자 2019년12월16일

(56) 선행기술조사문헌

KR101923648 B1*

CN105038902 A

KR1020190072186 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
한중석경상북도 구미시 고아읍 들성로 121 구미원호푸르
지오 108동 501호

최진영

대구광역시 동구 장등로 36-8 석궁빌라 B동 502호

(74) 대리인

김일환

전체 청구항 수 : 총 9 항

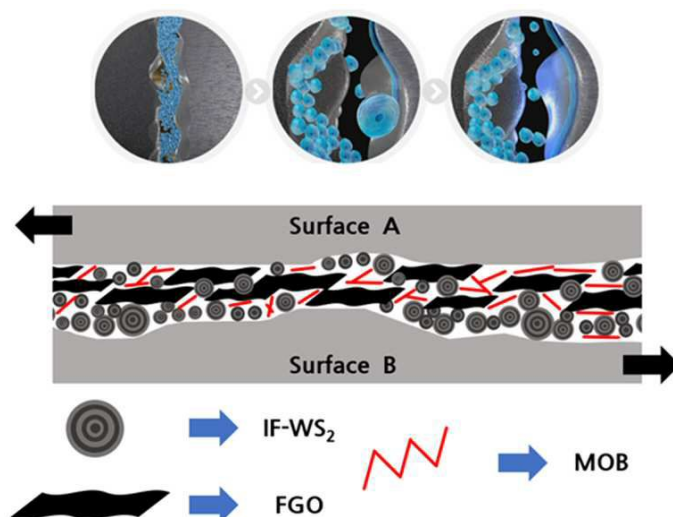
심사관 : 박종훈

(54) 발명의 명칭 알킬 기능화된 산화그래핀을 이용한 윤활제 제조방법

(57) 요약

본 발명은, (a) 소정의 산화그래핀(GO)을 용매에 용해하여 분산액을 제조하고 제조된 GO 분산액에 소정의 에틸렌디아민을 첨가하여 소정 온도 및 시간에서 환류반응시켜 $\text{NH}_2\text{-GO}$ 물을 합성하는 단계; (b) 상기 (a) 단계를 통해 합성된 $\text{NH}_2\text{-GO}$ 물질을 소정의 증류수에 분산시켜 분산액을 제조하고 제조된 $\text{NH}_2\text{-GO}$ 분산액에 소정의 알킬염화물을 첨가하여 소정 온도 및 시간에서 환류반응을 통해 알킬 기능화된 산화그래핀(FGO)를 형성하는 단계; (c) 베이스 오일에 상기 (b) 단계를 통해 형성된 FGO를 소정 중량%의 농도로 첨가하는 단계; 및 (d) 상기 (c) 단계에서 IF- WS_2 를 소정 중량%의 농도로 첨가하는 단계를 포함하는 그래핀 윤활제의 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도21



(52) CPC특허분류

C10M 2205/0285 (2013.01)

C10N 2030/04 (2020.05)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2019DG055010112

부처명 교육부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 사회맞춤형 산학협력 선도대학(LINC+) 육성사업

연구과제명 기능화 된 그래핀 및 산화철 기반 자기유변 윤활유의 개발

기 여 율 1/1

과제수행기관명 계명대학교

연구기간 2019.09.01 ~ 2020.01.31

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

(a) 소정의 산화그래핀(GO)을 용매에 용해하여 분산액을 제조하고 제조된 GO 분산액에 소정의 에틸렌디아민을 첨가하여 소정 온도 및 시간에서 환류반응시켜 NH_2 -GO 물질을 합성하는 단계;

(b) 상기 (a) 단계를 통해 합성된 NH_2 -GO 물질을 소정의 증류수에 분산시켜 분산액을 제조하고 제조된 NH_2 -GO 분산액에 소정의 알킬염화물을 첨가하여 소정 온도 및 시간에서 환류반응을 통해 알킬 기능화된 산화그래핀(FGO)을 형성하는 단계; 및

(c) 베이스 오일에 상기 (b) 단계를 통해 형성된 FGO를 0.1wt% 이하 농도로 첨가하고, IF- WS_2 를 0.5wt% 내지 1.5wt%로 첨가하며, 젤라토로서 MOB를 합성하여 1wt% 이하 농도로 첨가하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 그래핀 윤활제의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 (a) 단계에서, 상기 산화그래핀(GO) 0.2~ 0.3g을 100ml 에탄올에 첨가하여 수조에서 초음파 분산을 통해 분산액을 제조하고, 제조된 GO 분산액에 2~5ml의 에틸렌디아민을 첨가하여 소정온도에서 소정시간 동안 환류시켜 NH_2 -GO 물질을 형성하는 것을 특징으로 하는 그래핀 윤활제의 제조방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 (b) 단계에서,

(b-1) 상기 $\text{NH}_2\text{-GO}$ 물질 0.2 ~0.3g을 100ml의 증류수에 섞어 만든 분산액과 상기 알킬염화물 0.3 ~0.7ml를 100ml 에탄올에 섞어 만든 분산액을 제조하는 단계와,

(b-2) 상기 $\text{NH}_2\text{-GO}$ 분산액에 상기 알킬염화물 분산액을 첨가한 후, 소정 온도에서 소정시간 동안 환류 반응시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 그래핀 윤활제의 제조방법.

청구항 12

제10항 또는 제11항에 있어서,

상기 $\text{NH}_2\text{-GO}$ 물질 또는 알킬 기능화된 GO 물질 합성 이후에도 에탄올을 사용하여 여과 및 세척하고, 소정온도에 서 소정시간 동안 건조시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 그래핀 윤활제의 제조방법.

청구항 13

제9항에서 있어서,

상기 알킬염화물은 탄소수 4 내지 14의 알킬기를 가지는 것을 특징으로 하는 그래핀 윤활제의 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 알킬염화물은 chlorobutane, chlorohexane, chlorooctane, chlorodecane, chlorododecane, chlorotetradecane 중의 어느 하나인 것을 특징으로 하는 그래핀 윤활제의 제조방법.

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

제9항에 있어서

상기 (c) 단계에서,

용매 톨루엔에 소정의 Octadecylamine을 첨가한 제1 톨루엔 분산액과, 용매 톨루엔의 소정의 toluene-2,4-diisocyanate을 첨가한 제2 톨루엔 분산액을 제조하고, 빙점조에서 어느 하나의 톨루엔 분산액을 다른 한쪽의 톨루엔 분산액에 천천히 첨가한 후 소정시간 동안 교반하고, 교반이 완료된 후 감압 증류를 하여 상기 톨루엔을 제거하고 소정시간 동안 교반 및 필터링을 수회 반복하여 MOB를 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 그래핀 윤활제의 제조방법.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 MOB를 3wt%로 Chlorobenzene에 첨가하여 소정 온도에서 교반하여 용액이 투명하게 변했을 때 교반을 중지 하고 실온에서 식혀준 뒤 동결건조하여 크세로젤을 제조하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 그래핀 윤활제의 제조방법.

청구항 20

제9항에 있어서,

상기 베이스 오일은 합성엔진오일 PAO인 것을 특징으로 하는 그래핀 윤활제의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 윤활제 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 Graphene과 IF-WS₂는 이용하여 접착면의 마찰을 감소시켜 윤활 특성이 향상된 윤활제 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 마찰과 마모는 우리의 일상생활 주변에서 매우 흔하게 볼 수 있다. 기계의 내부 부품 간에 발생하는 마찰은 열 발생 및 에너지 손실을 유발하며, 마찰에 의해 발생하는 마모는 부품 표면의 손상 및 기계의 성능, 수명 감소와 같은 심각한 문제를 일으킨다. 최근 보고된 연구에 따르면 우리가 타고 다니는 대부분의 차량에서 쓰이는 연료의 1/3은 마찰과 마모로 인하여 손실된다고 한다.

[0003] 이러한 마찰 및 마모는 베어링, 피스톤 및 기어에서부터 마이크로 장치, 치아 및 임플란트와 같은 생체 관련 장치에 이르기까지 광범위한 분야에서 영향을 끼치며, 이를 해결하기 위해서는 부품 사이에 적절한 윤활제를 도포하여 마찰과 마모를 최소화시키는 것이 중요하다.

[0004] 윤활제는 고대 이집트 벽화에 묘사된 바와 같이, 4,000여년 전에도 사용되었으며 당시에는 물, 동물성 및 식물성 기름이 사용되었다고 알려져 있다. 이러한 윤활제는 4,000여년 전부터 사용되고 개발되어 왔지만 지금까지도 현존하는 윤활제들은 완벽하지 않기 때문에 보다 성능이 좋은 윤활제를 개발하기 위한 연구가 활발히 진행 중이다.

[0005] 현재 사용되고 있는 윤활제는 액상의 윤활제와 반고체상의 그리스, 그 외에 고체 윤활제로 분류되며, 액상의 윤활제가 80%의 비중을 차지한다. 이러한 액상 윤활제는 수성 및 유성의 두 가지 종류가 존재하는데, 광범위한 소스, 높은 열 전도성 등과 같은 많은 장점으로 인해 수성 윤활제보다는 유성 윤활제가 폭넓은 분야에서 사용된다.

[0006] 또한, 윤활유는 윤활유 자체의 특성을 결정하는 베이스 오일과 첨가제로 구성되며, 사용 목적에 맞게 적절한 배합 비율로 제조되고 있다. 여기서, 첨가제의 경우, 함량 자체는 매우 소량이지만 새로운 특성을 부여하거나 베이스 오일의 단점을 보완하는데 있어 중요한 역할을 하며, 부식방지제, 점도 조절제, 극압제, 산화 방지제 및 소포체가 특수 용도에 부합하는 특성을 갖기 위해 첨가제로 개발되었다.

[0007] 최근에는 윤활 성능 향상을 위한 첨가제로서 나노 물질이 큰 관심을 모으고 있다. 이러한 나노 물질은 입자 크기가 매우 작기 때문에 윤활 첨가제로서 오일 내에서 잘 분산되어 마찰 감소 및 내마모성을 향상시킬 수 있다.

[0008] 지금까지 연구된 나노 물질의 예로는 입자형태의 금속 나노 입자와 그 산화물, CNT, CNF, 풀러렌(Fullerene), 그래핀(Graphene)과 같은 탄소 물질이 있다. 특히, 그래핀은 고유한 특성으로 인하여 습식과 건식의 접촉면 모두에서 뛰어난 윤활 성능을 보인다. 화학적 불활성 이외에도, 강도가 높고 2차원인 재료라는 점에서 첨가제 중에서도 윤활 성능이 독보적이며, 층 간의 반데르발스 힘에 의해 전단 저항이 낮기 때문에 시트는 그대로 유지하면서 서로 다른 층 간에 대해 쉽게 미끄러질 수 있다. 또한, 그래핀은 기계적 박리법, 화학 기상 증착법(CVD), 산화-환원 공정, 및 Hummers 방법 등 다양한 방법으로 제조될 수 있으며, 기계적, 광학적, 전자적 특성으로 인하여 많은 분야에서 중요한 역할을 수행하고 있다.

[0009] 그래핀은 주로 대량 생산이 용이한 Hummers 방법으로 그래핀 시트 위에 산소 작용기가 다량 부착된 GO의 형태로 생산이 되는데 다량의 산소 작용기로 인하여 오일에 첨가, 분산시키기가 어렵다. 이를 해결하기 위해 환원 반응을 통하여 산소 작용기를 제거하거나 알킬 사슬(Alkyl Chain)을 부착하여 분산성을 향상시키는 연구가 진행, 보고되고 있다. 그러나, 그래핀은 높은 압력에서 낮은 하중 지지력을 보여주며, 대부분의 나노 입자들이 그렇듯이 응집 또는 적층되기가 쉽다. 때문에, 그래핀 시트 사이에 나노 입자를 첨가하여 단점을 극복하려는 연구가 진행되었고, 그 결과 나노 입자의 첨가는 그래핀 시트의 응집을 막아주면서 더 높은 전단 강도를 제공, 상승 효과를 나타내는 것으로 밝혀졌다. 또한, 윤활유에 첨가되었을 시에 마찰이 발생하는 접촉면 사이에서 트라이보 필

를 형성하여 접촉면이 서로 닿지 않게 분리하고 마모를 완화시킬 수 있으며, 시트 사이에 나노 입자가 첨가된 그래핀에 의해 형성된 필름은 더 높은 압력에서의 내 하중 지지력을 향상시킬 수 있다고 보고되었다.

[0010] 이황화텅스텐(WS_2)는 본래 그래핀과 같은 2차원의 층 물질이지만 R.Tenne 연구진에 의해 inorganic fullerene-like nanoparticle 형태인 IF- WS_2 이 발견되었다. 이러한 IF- WS_2 는 다양한 조건의 마찰 테스트에서 우수한 윤활 성능을 보여주었으며, 오일에 첨가된 IF- WS_2 나노 입자는 마모 트랙을 현저히 감소시킬 뿐만 아니라 마찰면의 하중 지지력을 향상시킬 수 있다는 것이 밝혀졌다.

[0011] Joly-Pottuz는 마찰면의 윤활에서 오일의 첨가제로써 IF- WS_2 의 마찰 성능을 조사하였으며, 마모 트랙의 감소 특성은 IF- WS_2 가 층간 이동이 용이하고 마찰면 상에서 전사 필름이 형성되기 때문이라고 제안하였으며, Rapoport는 IF- WS_2 의 우수한 마찰 성능이 오일, WS_2 및 마모 과편의 혼합물인 세 가지 물질에 기인한다고 제안하였다.

[0012] 또한, 열역학적 이론에 근거하여 Tolman은 입자의 크기가 감소함에 따라 표면 에너지가 증가할 수 있다는 것을 제안하였으며, 이후에 나노 입자의 큰 표면에너지는 입자의 응집으로 이어질 수 있다고 보고되었다. 나노 물질의 윤활 특성은 나노 입자의 응집 여부에 영향을 받아 마찰 계수의 값이 높아질 수 있으며 이로 인해 마모가 더 크게 발생할 수 있다. 때문에 나노 입자의 응집은 나노 입자를 첨가제로서 사용하기 위해 반드시 해결해야 하는 문제이며, 현재 나노 물질의 분산을 위해서는 교반, 초음파 처리 및 화학적 변형의 세가지 주요 방법이 적용되고 있다. 여기서, 교반과 초음파 처리는 일시적인 방안이며, 실제 움직이는 부품의 윤활 시스템에서는 적용하기가 어렵기 때문에 화학적으로 변형시키는 방법이 요구된다.

[0013] 앞선 연구에서 알킬 사슬이 부착된 그래핀, FGO(functionalized graphene oxide)와 구 형태의 IF- WS_2 는 윤활유에 첨가되었을 때 마찰계수의 감소, 마모 트랙의 감소 등 윤활 성능의 향상 효과를 보여주었다.

[0014] 그러나, 그래핀은 일반적으로 표면에 다수의 산소 작용기가 존재하는 GO(Graphene Oxide)의 형태로 합성되며, 이 때문에 소수성 윤활제인 윤활유에 적용하기가 어렵다.

선행기술문헌

특허문헌

[0015] (특허문헌 0001) 한국등록특허 1923648호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0016] 본 발명은 전술한 바와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, GO의 표면에 알킬 사슬을 부착하는 FGO를 합성하고 합성된 FGO에 gelator로서 1-methyl-2,4-bis(N-octadecylurea) benzene(MOB)을 합성하여 첨가하여, 분산 지속성을 개선한 그래핀 윤활제 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0017] 게다가, 베이스 오일에 FGO와 IF- WS_2 를 함께 첨가하여 상승 효과를 구현하고 MOB가 첨가되어 겔화되어 내마모성이 향상된 그래핀 윤활제 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0018] 이를 위해, 본 발명은 (a) 소정의 산화그래핀(GO)을 용매에 용해하여 분산액을 제조하고 제조된 GO 분산액에 소정의 에틸렌다이아민을 첨가하여 소정 온도 및 시간에서 환류반응시켜 NH_2 -GO 물질을 합성하는 단계; (b) 상기 (a) 단계를 통해 합성된 NH_2 -GO 물질을 소정의 증류수에 분산시켜 분산액을 제조하고 제조된 NH_2 -GO 분산액에 소정의 알킬염화물을 첨가하여 소정 온도 및 시간에서 환류반응을 통해 알킬 기능화된 산화그래핀(FGO)를 형성하는 단계; 및 (c) 상기 FGO에 젤라토로서 소정의 MOB를 합성하여 첨가하는 단계를 포함하는 윤활제 첨가용 산화그래핀의 제조방법을 제공한다.

[0019] 다른 실시예는, (a) 소정의 산화그래핀(GO)을 용매에 용해하여 분산액을 제조하고 제조된 GO 분산액에 소정의

에틸렌디아민을 첨가하여 소정 온도 및 시간에서 환류반응시켜 $\text{NH}_2\text{-GO}$ 물을 합성하는 단계; (b) 상기 (a) 단계를 통해 합성된 $\text{NH}_2\text{-GO}$ 물질을 소정의 증류수에 분산시켜 분산액을 제조하고 제조된 $\text{NH}_2\text{-GO}$ 분산액에 소정의 알킬염화물을 첨가하여 소정 온도 및 시간에서 환류반응을 통해 알킬 기능화된 산화그래핀(FGO)을 형성하는 단계; (c) 베이스 오일에 상기 (b) 단계를 통해 형성된 FGO를 소정 중량%의 농도로 첨가하는 단계; 및 (d) 상기 (c) 단계에서 IF- WS_2 를 소정 중량%의 농도로 첨가하는 단계를 포함하는 그래핀 윤활제의 제조방법을 제공한다. 이때, (e) 상기 (d) 단계에서 젤라토로서 소정의 MOB를 합성하여 첨가하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0020] 또한, 상기 (a) 단계에서, 상기 산화그래핀(GO) 0.2~ 0.3g을 100ml 에탄올에 첨가하여 수조에서 초음파 분산을 통해 분산액을 제조하고, 제조된 GO 분산액에 2~5ml의 에틸렌디아민을 첨가하여 소정온도에서 소정시간 동안 환류시켜 $\text{NH}_2\text{-GO}$ 물질을 형성하는 것을 특징으로 한다.

[0021] 또한, 상기 (b) 단계에서, (b-1) 상기 $\text{NH}_2\text{-GO}$ 물질 0.2 ~0.3g을 100ml의 증류수에 섞어 만든 분산액과 상기 알킬염화물 0.3 ~0.7ml를 100ml 에탄올에 섞어 만든 분산액을 제조하는 단계와, (b-2) 상기 $\text{NH}_2\text{-GO}$ 분산액에 상기 알킬염화물 분산액을 첨가한 후, 소정 온도에서 소정시간 동안 환류 반응시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0022] 또한, 상기 $\text{NH}_2\text{-GO}$ 물질 또는 알킬 기능화된 GO 물질 합성 이후에도 에탄올을 사용하여 여과 및 세척하고, 소정 온도에서 소정시간 동안 건조시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0023] 또한, 상기 알킬염화물은 탄소수 4 내지 14의 알킬기를 가지며, 상기 알킬염화물은 chlorobutane, chlorohexane, chlorooctane, chlorodecane, chlorododecane, chlorotetradecane 중의 어느 하나인 것을 특징으로 한다.

[0024] 또한, 용매 톨루엔에 소정의 Octadecylamine을 첨가한 제1 톨루엔 분산액과, 용매 톨루엔의 소정의 toluene-2,4-diisocyanate을 첨가한 제2 톨루엔 분산액을 제조하고, 빙점조에서 어느 하나의 톨루엔 분산액을 다른 한쪽의 톨루엔 분산액에 천천히 첨가한 후 소정시간 동안 교반하고, 교반이 완료된 후 감압 증류를 하여 상기 톨루엔을 제거하고 소정시간 동안 교반 및 필터링을 수회 반복하여 MOB를 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0025] 또한, 상기 MOB를 3wt%로 Chlorobenzene에 첨가하여 소정 온도에서 교반하여 용액이 투명하게 변했을 때 교반을 중지하고 실온에서 식혀준 뒤 동결건조하여 크세로겔을 제조하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0026] 또한, 상기 베이스 오일에 FGO를 0.1wt% 이하 농도로 첨가하거나, 상기 베이스 오일에 상기 IF- WS_2 를 0.5wt% 내지 1.5wt%로 첨가하거나, 상기 베이스 오일에 상기 MOB는 1wt% 이하 농도로 첨가하는 것이 바람직하다.

[0027] 상기 베이스 오일은 합성엔진오일 PAO인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0028] 본 발명은, Alkyl 기능화로 인해 친유성을 띄게 된 FGO는 PAO4 오일에서 잘 분산되어 윤활 성능이 향상된 윤활제를 제공할 수 있다.

[0029] 게다가, IF- WS_2 를 함께 첨가하여 상승 효과를 구현하고, MOB를 더 첨가하여 겔화에 따른 분산 지속성을 향상시켜 내마모성 및 윤활 성능이 향상된 윤활제를 제공할 수 있다.

[0030] 가령, MOB가 첨가되어 Gel화가 된 윤활유는 30일이 지난 후에도 분산이 유지되었다.

[0031] 또한, 0.1%의 FGO6, 1%의 IF- WS_2 및 1%의 MOB가 첨가된 PAO4 오일은 고체윤활제가 첨가되지 않은 PAO4 오일에 비해 마모흔의 사이즈가 21%, 마찰계수가 13% 감소함으로써 내마모성이 향상된 것을 확인할 수 있고, FGO와 WS_2 의 시너지 효과로 인해 트라이볼로지 특성이 향상되었음을 확인할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0033] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 그래핀 윤활제 제조과정에서, GO와 에틸렌디아민으로부터 $\text{NH}_2\text{-GO}$ 를 제조하는 과정을 나타낸 도면,

도 2는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 그래핀 윤활제 제조과정에서, Alkyl Functionalized Graphene Oxide (FGO)의 제조 과정을 나타낸 도면,

도 3은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 그래핀 윤활제 제조과정에서, 1-methyl-2, 4-bis (N-octadecylurea) benzene (MOB)의 제조 과정을 나타낸 도면,

도 4는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 그래핀 윤활제 제조과정에서, 크세로겔(Xerogel)의 제조 과정을 나타낸 도면,

도 5는 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 제조된 그래핀 윤활제를 마모 조건하에서 four ball testing을 나타낸 개략도,

도 6은 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 제조된 그래핀 윤활제를 마모 조건하에서 ball-on-disk testing을 나타낸 개략도,

도 7은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 그래핀 윤활제에서, 각각 (a)GO, (b)FGO4, (c)FGO6, (d)FGO8, (e)FGO10, (f)FGO12, (g)FGO14 및 (h)크세로겔(Xerogel) 샘플의 SEM 이미지를 나타낸 것이고,

도 8은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 그래핀 윤활제에서, GO 및 FGO14 샘플의 SEM elemental mapping 이미지를 나타낸 것이고,

도 9는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 그래핀 윤활제에서, 각각 (a)GO, (b)FGO4, (c)FGO6, (d)FGO8, (e)FGO10, (f)FGO12, (g)FGO14, (h)크세로겔, 및 (i)IF-WS₂ 샘플의 TEM 이미지를 나타낸 것이고,

도 10은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 그래핀 윤활제에서, GO, NH₂-GO, FGO14 샘플의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 그래프이고,

도 11은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 그래핀 윤활제에서, GO, 합성된 FGOdml XPS 스펙트럼을 나타낸 그래프로서, 각각, (a) survey spectra, (b)GO의 C1s 스캔, (c)GO의 O1s 스캔, (d)FGO14의 C1s 스캔, (e)FGO14의 N1s 스캔 및 (f)FGO14의 O1s 스캔의 XPS 스펙트럼을 나타낸 그래프이고,

도 12는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 그래핀 윤활제에서, GO, FGO4, FGO6, FGO8, FGO10, FGO12, FGO14 샘플의 XRD 스펙트럼을 나타낸 그래프이고,

도 13은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 그래핀 윤활제에서, GO, FGO4, FGO6, FGO8, FGO10, FGO12, FGO14 샘플의 Raman 스펙트럼을 나타낸 그래프이고,

도 14는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 그래핀 윤활제에서, PAO4 오일에 GO, FGO-4, FGO-6, FGO-8, FGO-10, FGO-12, FGO-14 샘플의 분산성 테스트 결과를 나타낸 도면이고, 각각 (a) 초음파 처리후 (b) 7일 경과후를 나타낸 것이고,

도 15는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 그래핀 윤활제에서, PAO4 오일에 MOB가 더 추가된 FGO 샘플의 분산성 테스트 결과를 나타낸 도면이고, 각각 (a) 초음파 처리후 (b) 30일 경과후를 나타낸 것이고,

도 16는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 그래핀 윤활제에서, 윤활 성능을 확인하기 위해 PAO4 오일에 FGO, IF-WS₂ 및 MOB를 첨가한 후 4ball test를 수행한 결과로서 Wear scars를 나타낸 도면,

도 17은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 그래핀 윤활제에서, PAO4 오일에 FGO, IF-WS₂ 및 MOB를 첨가한 후 4ball test를 수행한 결과로서 Wear scars를 나타낸 그래프이며,

도 18은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 그래핀 윤활제에서, ball-on disk 방법으로 각각, PAO4, PAO4@0.1%FGO-6, PAO4@1%IF-WS₂, PAO4@0.1%FGO-6@1%IF-WS₂ 및 PAO4@0.1%FGO-6@1%IF-WS₂@1%MOB 샘플에 대해 측정한 마찰 계수를 나타낸 그래프,

도 19는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 그래핀 윤활제에서, PAO4@FGO6@IF-WS₂@MOB 샘플에 대해 마모 테스트가 끝난 후의 TEM 이미지이고,

도 20은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 그래핀 윤활제에서, PAO4@FGO6@IF-WS₂@MOB 샘플에 대해 마모 테스트가 끝난 후의 사진이고,

도 21은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 그래핀 윤활제에서, PAO4@FGO6@IF-WS₂@MOB 샘플에 대해 steel/steel 마찰 테스트에서 윤활 메커니즘을 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 이하에서, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 그래핀 윤활제 제조방법을 자세히 설명한다.

[0036] <실험>

[0037] 1-1. 실험 물질(materials)

[0038] 본 발명에서 사용한 시약을 표 1에 나타냈다. 표 1을 참조하면, GO(Graphene Oxide)는 Graphene Oxide Solution (Angstrom Materials : N005-PS, 0.5 wt%)를 사용하였으며, WS₂는 IF-WS₂ Solution(10wt%, LUBCHEM)을 사용하였다. GO의 아민화를 위해 Ethylenediamine (NH₂(CH₂)₂NH₂, Sigma-Aldrich)를 사용하였으며, Alkyl 기능화를 위해 Chlorobutane (CH₃(CH₂)₃Cl, TCI), Chlorohexane (CH₃(CH₂)₅Cl, TCI), Chlorooctane (CH₃(CH₂)₇Cl, TCI), Chlorodecane, (CH₃(CH₂)₉Cl, TCI) Chlorododecane (CH₃(CH₂)₁₁Cl, TCI), Chlorotetradecane (CH₃(CH₂)₁₃Cl, TCI)을 사용하였다. 또한, MOB 및 크세로겔(Xerogel) 합성을 위해 Octadecylamine (CH₃(CH₂)₁₇NH₂), Toluene-2,4-diisocyanate(CH₃C₆H₃ (NCO)₂), Toluene (C₇H₈), Chlorobenzene (C₆H₅Cl)을 사용하였으며, 트라이볼로지 시험을 위한 샘플 제조에 베이스 오일 PAO4와 IF-WS₂ Solution을 사용하였다.

표 1

[0039]

Reagents	Molecular formula	Specification	Manufacture
Graphene Oxide	C	5 wt%	Angstrom Materials
Ethylenediamine	NH ₂ (CH ₂) ₂ NH ₂	99.0%	Sigma Aldrich
Ethyl Alcohol, anhydrous	C ₂ H ₅ OH	99.0%	SAMCHUN
Chlorobutane	CH ₃ (CH ₂) ₃ Cl	99.0%	Tokyo Chemical Industry
Chlorohexane	CH ₃ (CH ₂) ₅ Cl	99.0%	Tokyo Chemical Industry
Chlorooctane	CH ₃ (CH ₂) ₇ Cl	98.0%	Tokyo Chemical Industry
Chlorodecane	CH ₃ (CH ₂) ₉ Cl	97.0%	Tokyo Chemical Industry
Chlorododecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ Cl	98.0%	Tokyo Chemical Industry
Chlorotetradecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₃ Cl	99.0%	Tokyo Chemical Industry
IF-WS ₂ Solution	WS ₂	10.0%	LUBCHEM
PAO4	C _n H _{2n}	100%	LUBCHEM
Octadecylamine	CH ₃ (CH ₂) ₁₇ NH ₂	97.0%	Sigma Aldrich
Toluene-2,4-diisocyanate	CH ₃ C ₆ H ₃ (NCO) ₂	95.0%	Sigma Aldrich
Toluene	C ₇ H ₈	99.0%	TCI
Chlorobenzene	C ₆ H ₅ Cl	99.0%	TCI

[0041] 1-2. NH₂-GO의 제조

[0042] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 그래핀 윤활제 제조과정에서, GO와 에틸렌다이아민(Ethylenediamine)으로부터 NH₂-GO를 제조하는 과정을 나타낸 도면이다.

[0043] 도 1을 참조하면, GO는 GO Solution을 실온에서 건조하여 필름 형태로 얻었고, 얻은 GO 0.25g을 에탄올 100ml에 용해하여 실험실 수조(bath)에서 초음파 분산을 통해 분산액을 제조하였다. 제조 후에 Ethylenediamine 3ml를 첨가하여 75℃에서 24시간 동안 교반하고 환류 반응을 시켜주었다. 반응이 끝난 후에는 필터링을 하면서 다량의 에탄올로 세척하고 60℃의 오븐에서 24시간 동안 건조하여 NH₂-GO를 얻었다.

[0045] 1-3. Alkyl Functionalized Graphene Oxide (FGO)의 제조

[0046] 도 2는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 그래핀 윤활제 제조과정에서, Alkyl Functionalized Graphene Oxide

(FGO)의 제조 과정을 나타낸 도면이다.

- [0047] 도 2를 참조하면, 도 1의 제조과정을 통해 획득한 $\text{NH}_2\text{-GO}$ 를 파우더 형태로 만든 후, $\text{NH}_2\text{-GO}$ 0.25g을 100ml의 증류수에 분산시켜 제1 혼합액을 제조하였으며, 여러 종류의 알킬염화물(Alkyl Chloride), 가령, chlorobutane, chlorohexane, chlorooctane, chlorodecane, chlorododecane, chlorotetradecane 중의 어느 하나의 알킬염화물 0.5ml를 에탄올 100ml 첨가하여 제2 혼합액을 제조하였다.
- [0048] 이어 상기 제1 혼합액과 제2 혼합액을 혼합하고 80℃에서 24시간 동안 교반하고 환류 반응을 시켰다. 반응이 끝난 후에는 필터링을 하면서 다량의 에탄올로 세척하고 60℃의 오븐에서 24시간 동안 건조시켜 FGO를 얻었으며, 혼합된 Alkyl Chloride에 따라 FG04, FG06, FG08, FG010, FG012, FG014로 명명하였다.
- [0050] **1-4. 1-methyl-2, 4-bis (N-octadecylurea) benzene (MOB) 제조**
- [0051] 도 3은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 그래핀 윤활제 제조과정에서, 1-methyl-2, 4-bis (N-octadecylurea) benzene (MOB)의 제조 과정을 나타낸 도면이다.
- [0052] 도 3을 참조하면, Octadecylamine 5.4g, toluene-2,4-diisocyanate 1.74g을 각각 toluene 100ml에 첨가하고 교반하여 두 개의 분산액을 제조하였으며, 빙점조(ice-bath)에서 제조된 두 개의 분산액 중에 다른 한쪽에 천천히 첨가한 후 약 30분 동안 교반시켰다. 교반이 완료된 후 감압 증류를 하여 용매 toluene을 제거하고 흰색 고체(white waxy solid)를 얻는다. 이어, 획득된 흰색 고체를 파우더로 만든 뒤 나머지 반응물을 제거하기 위해 30분 동안 에탄올 용매에서 교반 및 필터링하였다. 이 과정을 세 번 반복하였다. 이후에는 진공 오븐에서 30℃로 건조하여 1-methyl-2, 4-bis (N-octadecylurea) benzene (MOB)를 얻었다.
- [0054] **1-5. 크세로겔(Xerogel)의 제조**
- [0055] 도 4는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 그래핀 윤활제 제조과정에서, 크세로겔(Xerogel)의 제조 과정을 나타낸 도면이다.
- [0056] 도 4를 참조하면, 건조된 MOB를 3wt%로 Chlorobenzene에 첨가하여 170℃에서 교반하였다. 이때, 용액이 투명하게 변했을 때 교반을 중지하여 Chlorobenzene gel을 얻고 실온에서 식혀준 뒤 동결건조하여 Xerogel을 얻었다.
- [0057] 여기서, 첨가제인 low molecular weight organic gelator(LMWG)는 기유를 효과적으로 고정시켜 윤활 성능을 향상시키고 첨가제의 응집을 방지할 수 있게 한다. 또한, ureido(NH-CO-NH)를 가지는 LMWG로서 1-methyl-2, 4-bis (N-octadecylurea) benzene(MOB)는 낮은 함량으로도 용매를 빠르게 겔화(gel)할 수 있는 강한 용량을 나타내며 윤활유의 첨가제가 응집 및 침전되기 전에 MOB의 네트워크에 가두어, 우수한 분산 지속성을 가지게 하며, ureido가 포함하는 활성 원소 N이 포함되어 있기 때문에 마찰 특성이 우수한 장점이 있다.
- [0059] **1-6. 윤활유의 제조**
- [0060] 본 발명에서, 윤활유 샘플은 베이스 오일 PAO4에, FGO를 0.1wt%, IF- WS_2 을 각각 0.1wt%, 1wt%, 2wt%로 첨가하였으며, MOB는 1wt%로 첨가하여, PAO4@FGO, PAO4 PAO4@IF- WS_2 , PAO4@FGO@IF- WS_2 @MOB를 각각 제조하였으며, 이에 대해 살펴본다.
- [0061] 전술한 바와 같이, 본 발명에서는 Graphene Oxide(GO)에 Alkyl Chain을 도입한 윤활유 첨가제 Alkyl Functionalized Graphene Oxide(FGO)와 Gelator인 1-methyl-2, 4-bis (N-octadecylurea)benzene, MOB를 성공적으로 합성하였다.
- [0062] 즉, base oil(PAO4)에 FGO의 알킬 사슬의 길이를 다르게 첨가하여, 가령, FGO-4, FGO-6, FGO-8, FGO-10, FGO-12, FGO-14를 소량 첨가하여 윤활제 첨가제로서 성능을 확인하였다. 분산성 테스트 결과에서 Alkyl 기능화로 인해 친유성을 띄게 된 FGO는 PAO4 오일에서 잘 분산됨을 확인할 수 있고, FGO-8에서 분산성이 가장 좋다(도 16 참조). 또한, MOB가 함께 첨가된 윤활유는 분산 지속성이 개선되어 30일이 지난 뒤에도 분산이 유지됨을 확인할 수 있다. 여기서, 전체 베이스 오일에 대한 FGO를 0.1wt% 첨가한 경우를 테스트하였으며, 소량의 첨가로 0.1wt% 범위로서 이에 한정되는 것은 아니며, 최소 0.5wt% 이하 범위에서 적절하게 조절할 수 있다.
- [0063] 또한, 이황화텅스텐(WS_2)는, 특히, inorganic fullerene-like nanoparticle (IF- WS_2)일 때, 마찰 테스트에서 우수한 윤활 성능을 보여주므로, base oil(PAO4)에 IF- WS_2 을 각각 0.1wt%, 1wt%, 2wt%로 첨가하여, 최적 범위를 확인하였다. 이에, 바람직하게는 IF- WS_2 을 0.5wt% 이상 ~ 1.5wt% 이하 범위에서 첨가하고, 상기 범위에서 적절

하게 조절할 수 있다(도 16 및 도 17 참조).

[0064] 또한, FGO와 IF-WS₂를 따로 첨가하였을 때와 비교하여, 함께 첨가하였을 때의 윤활제 첨가제로서 IF-WS₂의 상승 효과 또는 시너지 효과를 조사하였다. 이때, FGO와 IF-WS₂를 함께 첨가하였을 때, 결합관계를 고려하여 IF-WS₂의 시너지 효과를 나타내는 가장 최적의 알킬 사슬의 길이는 FGO-6임을 확인할 수 있다.

[0065] 또한, 분산 지속성을 향상시키기 위해 MOB를 함께 첨가하였는데, MOB의 첨가량은 전체 PAO4 중량 대비 1~2wt% 범위에서, 바람직하게는 1wt% 이하의 범위가 바람직하다. 이때, 마찰 테스트 결과, FGO6 0.1wt%와 IF-WS₂ 1.0wt%를 함께 첨가하고, MOB 1.0wt%가 함께 첨가되었을 때 마찰계수가 13.06%, 마모흔의 사이즈가 21.18%나 감소하여 가장 좋은 윤활 성능을 나타냄을 확인할 수 있다. 여기서, IF-WS₂가 FGO에 싸여 있는 모습을 관찰했으며, IF-WS₂가 FGO사이에서 볼 베어링 역할을 수행하는 것으로 판단되며, 게다가 테스트가 끝난 후에도 MOB에 의한 첨가제의 분산이 잘 이루어진 것을 확인했다.

[0067] 1-7. 화학적 작용기 및 구조 분석

[0068] 앞에서 살펴본 바와 같이, 제조된 윤활유 샘플의 구조 및 작용기 분석을 위해 Fourier transform-infrared(FT-IR), 결합에너지 분석을 위해 X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS), 결정성 분석을 위해 X-ray Diffraction(XRD) 및 Raman spectroscopy, 형태 및 미세 구조 분석을 위해 Scanning Electron Microscope(SEM) 및 Transmission Electron Microscope(TEM)을 사용하였다.

[0070] 1-8. 마찰 및 마모 특성 시험

[0071] 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 제조된 GO, FGO 및 IF-WS₂의 마찰계수와 마모와 관련된 특성을 분석하기 위해 High frequency friction/wear tester (TE77 AUTO)를 사용하였으며, 내마모성을 분석하기 위해 Four Ball test(ASTM D 2266)를 진행하였고, 그 개략도를 도 5 및 도 6에 나타내었다. 여기서, High frequency friction/wear tester의 시험방식은 Ball-On-Disk의 직선왕복 운동이다. 또한, 볼과 하부 시편은 베어링강 SUJ2 (Ø = 10 및 HRC : 60 ~ 63)을 사용하였다. 또한, 조건은 10Hz의 왕복 주파수와 50N의 하중에서 900초 동안 수행되었으며, 시험 후 하부 시편은 마모 흔적을 관찰하기 위해 아세톤으로 초음파 세척을 하였다. 또한, 각 테스트마다 볼과 하부 디스크는 새것으로 교체하였다. 또한, Four Ball test는 고정구 3개를 놓고 그 위에 오일을 도포한 후에 시험용 강구(12.7mm)를 접촉시켜 40kg의 하중, 1200rpm, 1시간 조건으로 테스트를 진행하였다. 이어, 테스트 후에 고정구 3개의 마모흔을 x축, y축으로 측정하여, 총 6개 값의 평균값을 산출했다. 이어, Ball-On-disk와 Four ball test 시험 후 디스크 및 고정구의 마모흔의 형태학적 특징은 광학현미경(Nikoneclipseni-U)으로 관찰하였다.

[0073] 이하에서 실험 결과를 살펴보면 다음과 같다.

[0074] 2-1. SEM 및 EDS 분석

[0075] 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 제조된 GO와 FGO의 전체적인 형태 및 미세 구조를 관찰하기 위해 SEM, EDS 분석을 하였으며, 이에 대한 결과를 도 7 및 도 8과 표 2에 나타내었다.

[0076] 도 7은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 그래핀 윤활제에서, 각각 (a)GO, (b)FGO4, (c)FGO6, (d)FGO8, (e)FGO10, (f)FGO12, (g)FGO14 및 (h)크세로겔(Xerogel) 샘플의 SEM 이미지를 나타낸 것이다.

[0077] 도 7a를 참조하면, 기존의 GO는 표면이 매끄럽고 그래핀 시트들이 잘 적층 되어 있는 평면 시트와 같은 형태를 나타내었다. 반면에 도 7b 내지 도 7g)를 참조하면, FGO의 경우에는 그래핀 시트 사이사이에 alkyl chain이 도입되었고 그 결과 평면과 비슷했던 GO의 시트가 깨졌으며, 깨진 유리와 같은 불규칙적인 형태로 바뀐 것을 관찰할 수 있었다.

[0078] 도 7f를 참조하면, MOB의 gel화 과정에서 조립되는 네트워크를 확인하기 위한 Xerogel의 분석 결과를 나타내었다.

[0079] 도 8은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 그래핀 윤활제에서, GO 및 FGO14 가 첨가된 윤활유 샘플의 SEM elemental mapping 이미지를 나타낸 것이고, 표 2는 GO 및 FGO14 샘플의 SEM/EDS 결과를 나타낸 것이다.

표 2

샘플	GO		FG014	
Element	Mass	Atom	Mass	Atom
C	50.80±0.18%	57.91±0.21%	74.98±0.18%	78.76±0.19%
O	49.20±0.41%	42.09±0.35%	13.40±0.37%	12.07±0.33%
N	0%	0%	11.63±0.22%	9.17±0.18%
Total	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%

도 8 및 표 2의 EDS 분석 결과를 보면 알 수 있듯이, GO의 원소분석 결과는 탄소 57.91%, 산소 42.09%로 나타났으며 질소는 나타나지 않았다. 반면에, 알킬 사슬로 기능화된 FG014는 탄소 78.76%, 산소 12.07% 및 질소 9.17%로써 기존 GO에 비해 산소 원소가 12% 차이로 30% 이상 크게 감소하였고, 합성 과정에서의 아민화에 의해 새롭게 질소 원소의 존재가 나타났으며 탄소 원소의 함량도 증가하였다.

2-2. TEM 분석

도 9는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 그래핀 윤활제에서, 각각 (a)GO, (b)FG04, (c)FG06, (d)FG08, (e)FG010, (f)FG012, (g)FG014, (h)크세로겔, 및 (i)IF-WS₂ 샘플의 TEM 이미지를 나타낸 것이다.

GO, FGO 및 IF-WS₂의 전체적인 형태 및 미세 구조를 관찰하기 위해 TEM 분석을 하였으며, 이에 대한 결과를 도 9에 나타냈다.

도 9a를 참조하면, SEM 분석 결과와 비슷하게, 기존의 GO는 표면이 매끄럽고 거칠기가 없으며 평면의 형태를 띄고 있기 때문에 어두운 영역이 비교적 관찰되지 않았다.

반면에 도 9b 내지 도 9g를 참조하면, FGO의 경우에는 GO의 평면시트가 깨진 유리의 형태를 띄고 있기 때문에 표면이 더 구겨지고 거칠기가 많아졌으며 많은 두꺼운 영역이 관찰되었다.

또한, 도 9h 및 도 9i를 참조하면, IF-WS₂ TEM 분석 결과, WS₂의 2차원 시트가 구 형태로 양파의 껍질처럼 적층되어 있는 것을 관찰할 수 있었다.

2-3. FT-IR 분석

도 10은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 그래핀 윤활제에서, GO, NH₂-GO, FG014 샘플의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 그래프이고, 표 3은 GO, NH₂-GO, FG014 샘플의 FT-IR 스펙트럼의 피크 확인값을 나타낸 것이다.

GO, NH₂-GO 및 FGO의 구조와 작용기의 변화를 조사하기 위해 FT-IR 분석을 수행하였으며, 이에 대한 결과를 도 10 및 표 3에 나타내었다.

표 3

wave number =(cm ⁻¹)	Functional group	wave number =(cm ⁻¹)	Functional group
723	C-H	1,547	N-H(amine)
1,047 - 1,180	C-O	1,616	C=O (Ketone) N-C=O (Amide)
1,178	C-N (amine)	1,724	O=C-O (carboxyl)
1,394	CH ₂ (methylene)	2,980	C-H

도 10 및 표 3을 참조하면, GO의 스펙트럼은 3,224cm⁻¹ 부근에서 하이드록시(-OH) 그룹과 관련된 넓고 완만한 피크가 나타났으며, 2,980cm⁻¹, 723cm⁻¹에서 각각 C-H 신축 진동에 해당되는 피크가 나타났고, 1724cm⁻¹, 1616cm⁻¹

¹에서 각각 카보닐($\text{O}=\text{C}-\text{O}$) 그룹, 케톤($\text{C}=\text{O}$) 그룹과 관련된 피크가 나타났고, $1,180\text{cm}^{-1}$, $1,047\text{cm}^{-1}$ 에서 C-O 신축 진동에 해당되는 피크가 나타났다.

[0095] 또한, Amine 기능화된 $\text{NH}_2\text{-GO}$ 의 스펙트럼에서는 Amine기의 부착 과정에서 GO의 $3,224\text{cm}^{-1}$ 부근에 존재하던 하이드록시($-\text{OH}$)그룹과 관련된 완만한 피크가 사라졌으며 $2,980\text{cm}^{-1}$, 723cm^{-1} 에서의 C-H 신축 진동에 해당되는 피크가 커진 것이 관찰되었다.

[0096] 또한, $1,178\text{cm}^{-1}$, $1,547\text{cm}^{-1}$ 에서 아민기에 의한 C-N과 N-H의 굽힘 진동에 해당하는 피크가 새롭게 나타났으며, 이는 GO의 성공적인 아민화를 의미한다.

[0097] 또한, Alkyl 기능화된 FGO의 스펙트럼에서는 Alkyl chain의 기능화로 인하여 $2,980\text{cm}^{-1}$, 723cm^{-1} 에서 더 커진 C-H 신축 진동에 관련된 피크를 나타냈다.

[0099] 2-4. XPS 분석

[0100] 도 11은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 그래핀 윤활제에서, GO, 합성된 FGOdml XPS 스펙트럼을 나타낸 그래프로서, 각각, (a) survey spectra, (b)GO의 C1s 스캔, (c)GO의 O1s 스캔, (d)FGO14의 C1s 스캔, (e)FGO14의 N1s 스캔 및 (f)FGO14의 O1s 스캔의 XPS 스펙트럼을 나타낸 것이다.

[0101] GO와 FGO의 결합에너지 변화를 조사하기 위해 XPS spectra 분석을 수행하였으며, 이에 대한 결과를 도 11에 나타냈다.

[0102] GO, $\text{NH}_2\text{-GO}$ 및 FGO의 Survey 스펙트럼 결과를 도 11a에 나타냈다. 즉, GO에서는 532.45ev 와 285.89ev 에서 O1s와 C1s의 강한 피크가 나타났으며, $\text{NH}_2\text{-GO}$ 에서는 O1s 피크가 약해지고 새롭게 amine 기능화에 의한 N1s피크가 나타났다. 또한, Alkyl 기능화된 FGO에서도 마찬가지로 O1s 피크의 강도가 약해지고, N1s피크가 새롭게 나타났으며, Alkyl 기능화에 의해 C1s 피크의 강도가 증가한 것을 확인할 수 있었다.

[0103] 또한, O1s, N1s, C1s에 대한 고해상도 스펙트럼을 측정하였으며, GO의 C1s와 O1s scan을 도 11(b), 도 11(c)에 나타내었고, FGO-14의 C1s, N1s, O1s를 도 11(d), 도 11(e) 및 도 11(f)에 나타내었다.

[0104] 도 11b를 참조하면, GO의 C1s scan은 C-C(284.88ev), C-O(286.22), C=O(288.65ev), O=C-O(289.9ev)에 해당하는 피크가 관찰됐으며, 이는 GO의 산화정도를 나타낸다.

[0105] 도 11c를 참조하면, GO의 O1s 스캔에서는 O=C (530.79ev), O-C(532ev), O=C-O(533.49ev)에 해당하는 피크가 나타났다.

[0106] 도 11d를 참조하면, FGO-14의 C1s scan에서는 Alkyl 기능화에 의해 강도가 증가된 C-C(284.88)피크와 감소된 C-O(287.49ev), O=C-O(289.9ev)의 피크가 관찰되었으며, 새롭게 C-N (287.49ev)피크가 나타났다. 이러한 사실은, 도 11e에 도시된 바와 같이, N1s scan에서 나타난 C(O)-NH(398.72ev), C-NH-R (399.96ev), C-NH₂(401.01ev) 및 N-H(402.23ev)의 피크로부터 더 상세하게 알 수 있다.

[0107] 또한, 도 11f를 참조하면, Alkyl 기능화 과정에서 현저하게 감소된 O-C (532.99ev), O=C-O(534.06ev)의 피크를 O1s scan에서 관찰할 수 있다.

[0109] 2-5. XRD 분석

[0110] 도 12는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 그래핀 윤활제에서, GO, FGO4, FGO6, FGO8, FGO10, FGO12, FGO14 샘플의 XRD 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

[0111] GO와 FGO의 결정성을 조사하기 위해 XRD spectra 분석을 수행하였으며, 이에 대한 결과를 도 12에 나타내었다.

[0112] 도 12를 참조하여 GO 및 FGO의 XRD의 패턴을 살펴보면, GO의 경우에는 $2\theta=9.44^\circ$ 에서 하나의 특정회절 피크만을 나타내었다. 흑연은 $2\theta=26^\circ$ 의 부근에서 하나의 회절 피크(002)가 존재하는데, 이는 흑연의 비정질 상태를 나타낸다.

[0113] 알킬 사슬이 도입된 FGO는 GO에서 나타났던 $2\theta=9.44^\circ$ 의 피크가 사라지고 흑연의 피크와 가까운 $2\theta=22^\circ$ 근처에서 새로운 피크가 발견되었다.

[0114] 이는 GO의 알킬 사슬의 도입으로 인하여 GO의 평면 시트가 깨지면서 FGO가 흑연과 비슷한 비정질 상태로 변했음을 나타낸다.

[0116] **2-6. Raman 분석**

[0117] 도 13은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 그래핀 윤활제에서, GO, FGO4, FGO6, FGO8, FGO10, FGO12, FGO14 샘플의 Raman 스펙트럼을 나타낸 그래프이고, 표 4는 GO, FGO4, FGO6, FGO8, FGO10, FGO12, FGO14 샘플의 Raman 스펙트럼 결과를 나타낸 것이다.

[0118] GO와 FGO의 결정성을 비교하기 위해 Raman spectra 분석을 수행하였으며, 이에 대한 결과를 도 13과 표 4에 나타냈다.

표 4

[0119]

	D-band	G-band	I _D /I _G
GO	1349.37cm ⁻¹	1606.23cm ⁻¹	1.052
FGO-4	1346.01cm ⁻¹	1590.84cm ⁻¹	1.172
FGO-6	1349.37cm ⁻¹	1587.11cm ⁻¹	1.229
FGO-8	1355.61cm ⁻¹	1584.30cm ⁻¹	1.148
FGO-10	1351.29cm ⁻¹	1588.04cm ⁻¹	1.188
FGO-12	1353.21cm ⁻¹	1588.51cm ⁻¹	0.852
FGO-14	1345.05cm ⁻¹	1585.24cm ⁻¹	0.848

[0120] Raman spectra는 다이아몬드, 흑연, 탄소 나노 튜브, 그래핀 등 다양한 탄소 나노 구조를 가지는 탄소 동소체의 Graphite 정도를 특성화할 수 있다.

[0121] 도 13 및 표 4를 참조하면, GO의 라만 스펙트럼에서는 1,349.37cm⁻¹와 1,606.23cm⁻¹ 부근에서 SP³구조의 탄소를 나타내는 D-band와 SP²구조의 탄소를 나타내는 G-band가 나타났다. 또한, D-band 및 G-band의 상대적 강도 비인 I_D/I_G는 탄소의 구조적 특성에 의존하는 것으로 알려져 있다.

[0122] 또한, NH₂-GO와 FGO는 1,350cm⁻¹, 1,589cm⁻¹ 부근에서 D-band와 G-band가 나타났다. G-band의 shift에 대해서는 amine 기능화시에 G피크가 1596cm⁻¹ 부근에서 1588cm⁻¹로 이동하는 것으로 밝혀진 이전 연구에서의 결과와 비슷하다.

[0123] 또한, GO와 FGO의 I_D/I_G는 각각 were 1.052, 1.172, 1.229, 1.148, 1.188, 1.112 및 1.220으로 이러한 결과는 이미 GO에서 산화로 인한 결함 부위가 존재하였고, 동일한 결함부위에서 amine 및 alkyl chain 기능화가 이루어졌기 때문에 큰 차이가 나지 않고 유사한 값으로 나타난 것으로 사료된다.

[0125] **2-7. 분산성 테스트**

[0126] 도 14는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 그래핀 윤활제에서, PA04 오일에 GO, FGO-4, FGO-6, FGO-8, FGO-10, FGO-12, FGO-14 샘플의 분산성 테스트 결과를 나타낸 도면이고, 각각 (a) 초음파 처리후 (b) 7일 경과후를 나타낸 것이다.

[0127] 도 15는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 그래핀 윤활제에서, PA04 오일에 MOB가 더 추가된 FGO 샘플의 분산성 테스트 결과를 나타낸 도면이고, 각각 (a) 초음파 처리후 (b) 30일 경과후를 나타낸 것이다.

[0128] GO와 FGO-4, FGO-6, FGO-8, FGO-10, FGO-12 및 FGO-14의 분산성을 알아보기 위해 PA04 오일에 0.1wt%로 첨가한 후, 1시간 동안 초음파 처리를 하여 분산시켰다. 이후 경과를 관찰하였고, 분산 지속성 개선을 위해 추가로 MOB를 1wt% 첨가하였다. 이에 대한 결과를 도 14 및 도 15에 나타내었다.

[0129] 도 14 및 도 15를 참조하면, 기존의 GO는 표면의 많은 산소 작용기로 인해 친수성을 띄었으며, 이 때문에 초음

과 처리를 하였음에도 PAO4 oil에 분산이 되지 않았다. 반면에 FGO는 줄어든 산소 작용기와 도입된 Alkyl Chain에 의해 친유성이 되었기 때문에 PAO oil에 잘 분산됨을 확인하였다. 그러나, 7일이 지난 후에는 FGO 시료들은 모두 침전과 응집이 발생하여, 분산 지속성은 개선이 필요하였다.

[0130] 따라서, 분산 지속성을 개선하기 위해 MOB를 첨가하여 gel 형태의 윤활유를 제조하였으며, 이렇게 제조된 윤활유는 30일이 지난 뒤에도 분산이 그대로 유지되는 것으로 관찰되었다.

[0132] **2-8. 트라이볼로지 특성**

[0133] **2-8-1. 4ball test 측정**

[0134] 도 16는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 그래핀 윤활제에서, 윤활 성능을 확인하기 위해 PAO4 오일에 FGO, IF-WS₂ 및 MOB를 첨가한 후 4ball test를 수행한 결과로서 Wear scars를 나타낸 도면이다.

[0135] 도 17은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 그래핀 윤활제에서, PAO4 오일에 FGO, IF-WS₂ 및 MOB를 첨가한 후 4ball test를 수행한 결과로서 Wear scars를 나타낸 그래프이며, 각각, (a)PAO4, PAO4@0.1%FGO-4, FGO-6, FGO-8, FGO-10, FGO-12 and FGO-14, (b)PAO4, PAO4@0.1%IF-WS₂, PAO4@1%IF-WS₂ 및 PAO4@2%IF-WS₂, (c) PAO4, PAO4@1%IF-WS₂@0.1%FGO-4, PAO4@1%IF-WS₂@0.1%FGO-6, PAO4@1%IF-WS₂@0.1%FGO-8 및 PAO4@1%IF-WS₂@0.1%FGO-6@1%MOB의 mean Wear Scar 그래프이다.

[0136] 테스트가 끝난 후, 볼의 wear scar를 광학 현미경으로 관찰하였으며, 이에 대한 결과를 도 16 및 도 17에 나타내었다.

[0137] 도 16은 테스트가 끝난 후의 마모흔을 광학현미경으로 관찰한 사진이다.

[0138] 도 16을 참조하면, 먼저, PAO4 오일에서 FGO의 알킬 사슬(Alkyl chain)의 길이를 다르게 첨가하여 마모흔의 사이즈를 살펴본다. 이때, FGO만을 첨가하였을 때(0.1wt% 첨가), 오히려 순수 PAO4 오일에서 144.84 μ m에 비하여 마모흔의 사이즈가 증가하였고, FGO 중에서 FGO4, FGO6 및 FGO8을 첨가하였을 때 마모흔의 사이즈가 적은 폭으로 증가했다. 즉, FGO8을 첨가하였을 때 150.33 μ m으로 가장 작아 분산성이 가장 좋은 것으로 나타났으며, FGO4 및 FGO6에서도 각각 160.11 μ m, 164.90 μ m로 우수한 분산성을 보여준다.

[0139] 또한, PAO4 오일에 IF-WS₂만을 순차적으로 증가시켜 첨가하면, 가령, 0.1%, 1%, 2% 농도로 첨가하여 테스트를 진행하였을 때는 1% 농도일 때 마모흔의 사이즈가 감소되었다. 즉, IF-WS₂를 1wt% 첨가하였을 때 132.89 μ m으로 가장 작아 분산성이 가장 좋은 것으로 나타났으며, 최소 0.1wt% 첨가 또는 최대 2wt% 첨가하였을 때는 각각 156.83 μ m, 161.33 μ m로 나타났다. 이에 IF-WS₂ 첨가량은 0.5wt% 이상 1.5wt% 이하 범위가 바람직하다.

[0140] 또한, 1wt% IF-WS₂와 0.1wt% FGO 중에서 마모흔 사이즈의 증가폭이 작았던 FGO4, FGO6, FGO8을 함께 첨가했을 때에는 마모흔의 사이즈가 각각 120.67 μ m, 118.84 μ m, 121.33 μ m로 눈에 띄게 감소했으며, 그 중에서 FGO6를 함께 첨가하였을 때 118.84 μ m로 감소폭이 가장 컸다.

[0141] 여기에 분산 지속성 향상을 위해 MOB를 1wt% 농도로 첨가했고, 그 결과, 마모흔의 사이즈가 114.17 μ m로 더 감소했으며 최종적으로 PAO4오일(144.84 μ m)과 비교하였을 때 마모흔의 사이즈가 약 21% 감소되었다.

[0142] 이에 대한 전체적인 데이터를 도 17에 그래프로 나타냈다. 또한, 도 17c에서 각각 FGO와 IF-WS₂를 따로 첨가하였을 때보다 함께 첨가하였을 때 마모 표면이 더 매끄러운 것으로 관찰되었으며, MOB를 더 첨가하여 분산 지속성 향상시켰음을 확인할 수 있다.

[0144] **2-8-2. ball on disk 법 측정**

[0145] 도 18은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 그래핀 윤활제에서, ball-on disk 방법으로 각각, PAO4, PAO4@0.1%FGO-6, PAO4@1%IF-WS₂, PAO4@0.1%FGO-6@1%IF-WS₂ 및 PAO4@0.1%FGO-6@1%IF-WS₂@1%MOB 샘플에 대해 측정한 마찰 계수를 나타낸 그래프이다. 또한, 표 5는 ball-on disk 방법으로 PAO4, PAO4@0.1%FGO-6, PAO4@1%IF-WS₂, PAO4@0.1%FGO-6@1%IF-WS₂ 및 PAO4@0.1%FGO-6@1%IF-WS₂@1%MOB 샘플에 대해 측정한 마찰 계수를 나타낸 것이다.

[0146] 4ball test의 결과를 바탕으로 ball on disk를 수행하여 마찰계수를 측정했으며, 그 결과를 도 18에 나타내었다.

표 5

Samples	Friction Coefficient
PAO4	0.1083
PAO4@0.1%FGO6	0.1147
PAO4@1%IF-WS ₂	0.1044
PAO4@0.1%FGO6@1%IF-WS ₂	0.1007
PAO4@0.1%FGO6@1%IF-WS ₂ @1%MOB	0.0939

도 18 및 표 5에서 볼 수 있듯이, PAO4오일의 마찰계수는 0.108으로 확인되었고, FGO6를 첨가했을 때는 마찰계수가 0.1147로 소폭 증가했다. 또한, 1%의 IF-WS₂를 첨가하였을 때에는 마찰계수가 0.1044로 감소했고, 여기에 FGO6를 함께 첨가하였을 때 0.1007으로 더 감소하였다. 마지막으로 FGO6와 IF-WS₂, MOB를 모두 첨가했을 때는 0.0939로 PAO 대비 마찰계수가 약 13% 감소했다.

이를 통해, FGO와 IF-WS₂의 시너지 효과를 확인할 수 있으며, 추가로 첨가된 MOB가 첨가제의 침전, 응집을 막아 줌으로써 윤활 성능이 한 단계 더 향상되었다는 것을 확인할 수 있었다.

2-8-3. 마찰 테스트 후의 Sample 분석

도 19는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 그래핀 윤활제에서, PAO4@FGO6@IF-WS₂@MOB 샘플에 대해 마모 테스트가 끝난 후의 TEM 이미지이고, 도 20은 PAO4@FGO6@IF-WS₂@MOB 샘플에 대해 마모 테스트가 끝난 후의 사진이다.

마찰 테스트가 끝난 후의 윤활유 sample의 TEM 분석 결과와 사진을 도 19 및 도 20에 나타냈다.

도 19에서 볼 수 있듯이, TEM 이미지에서는 안쪽에 IF-WS₂가 있고 그 위를 FGO시트가 감싸는 모습을 보여준다. 이를 통해 IF-WS₂가 FGO시트 사이에서 볼 베어링 역할을 수행한다고 판단할 수 있다.

도 20을 참조하면, 마찰 테스트 이후에도 첨가제의 분산이 계속 유지될 수 있다는 것을 보여준다.

2-8-4. FGO 및 WS₂의 윤활 메커니즘

도 21은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 그래핀 윤활제에서, PAO4@FGO6@IF-WS₂@MOB 샘플에 대해 steel/steel 마찰 테스트에서 윤활 메커니즘을 나타낸 도면이다.

위의 결과들을 바탕으로 FGO와 IF-WS₂의 윤활 메커니즘을 도 21에 나타내었다.

도 21을 참조하면, IF-WS₂와 FGO의 윤활 메커니즘은 접촉면에서 마모가 일어난 곳을 IF-WS₂가 채워주며, FGO 사이에 IF-WS₂가 들어가 볼 베어링 역할을 수행하기 때문에 윤활작용이 일어나는 것으로 사료된다. 또한, MOB는 첨가제가 침전이나 응집이 되지 않도록 고정시켜 주는 역할을 한다.

<결론>

본 발명에서는 Graphene Oxide(GO)에 Alkyl Chain을 도입한 윤활유 첨가제 Alkyl Functionalized Graphene Oxide(FGO)와 Gelator인 1-methyl-2, 4-bis (N-octadecylurea)benzene, MOB를 성공적으로 합성하였다.

분산성 테스트 결과에서 Alkyl 기능화로 인해 친유성을 띄게 된 FGO는 PAO4 오일에서 잘 분산됐으며 MOB가 함께 첨가된 윤활유는 분산 지속성이 개선되어 30일이 지난 뒤에도 분산이 유지되었다.

마찰 테스트 결과, IF-WS₂ 1.0wt%와 FGO6 0.1% 및 MOB 1.0%가 함께 첨가되었을 때 마찰계수가 13.06%, 마모흔의 사이즈가 21.18%나 감소하여 가장 좋은 윤활 성능을 나타냈으며, 이를 통해 FGO6가 IF-WS₂와 함께 첨가되었을 때 가장 최적의 Alkyl Chain 길이의 FGO인 것으로 밝혀졌다.

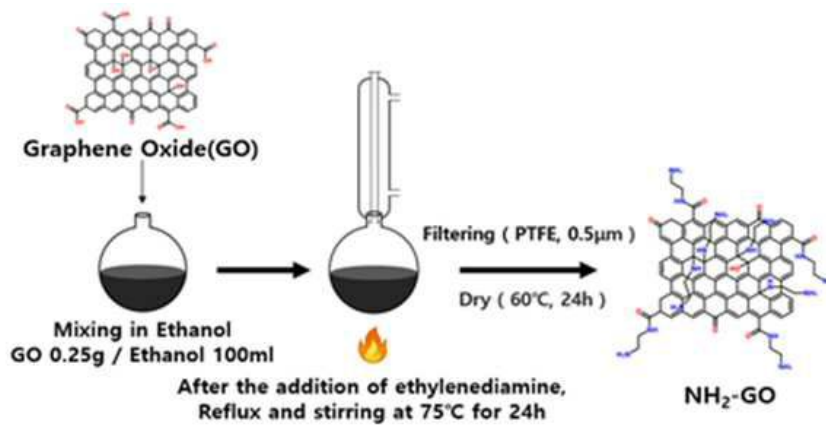
테스트가 끝난 윤활유의 TEM 분석을 통해 IF-WS₂가 FGO에 싸여 있는 모습을 관찰했으며, IF-WS₂가 FGO사이에서 볼 베어링 역할을 수행하는 것으로 판단됐다. 더불어 테스트가 끝난 후에도 MOB에 의한 첨가제의 분산이 잘 이루어진 것을 확인했다.

[0167]

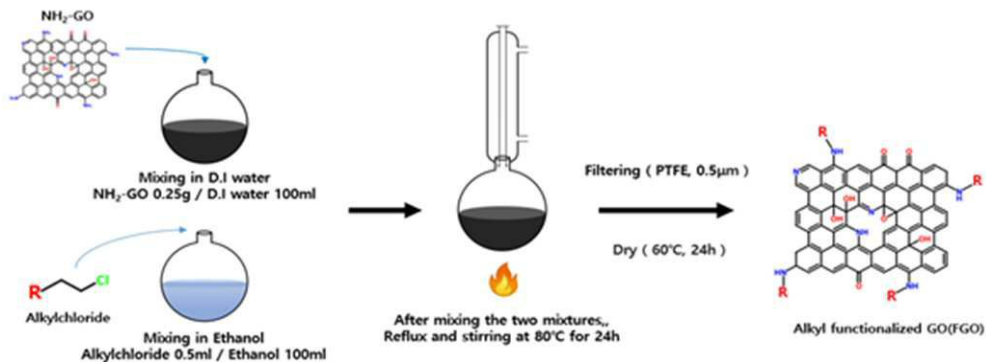
상기한 바와 같은, 본 발명의 실시예들에서 설명한 기술적 사상들은 각각 독립적으로 실시될 수 있으며, 서로 조합되어 실시될 수 있다. 또한, 본 발명은 도면 및 발명의 상세한 설명에 기재된 실시예를 통하여 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 실시예가 가능하다. 따라서, 본 발명의 기술적 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의해 정해져야 할 것이다.

도면

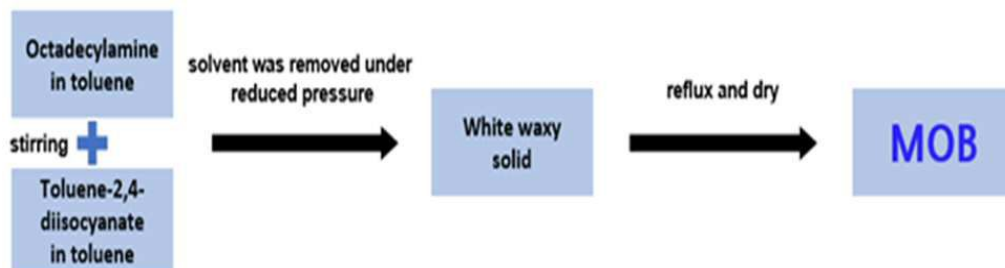
도면1



도면2



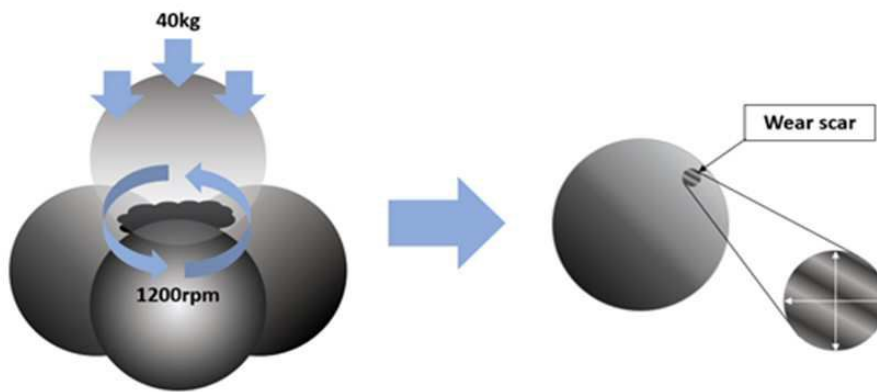
도면3



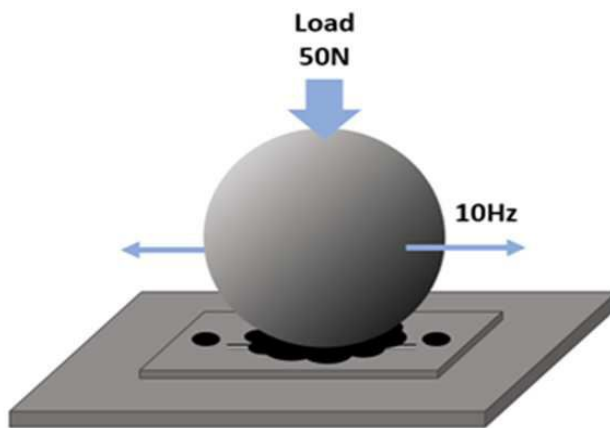
도면4



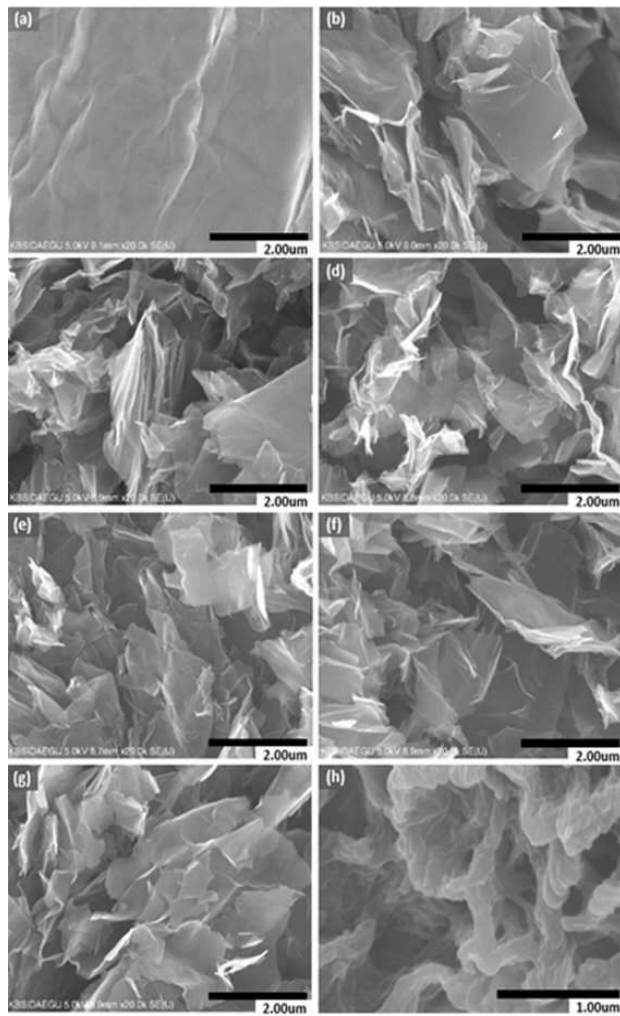
도면5



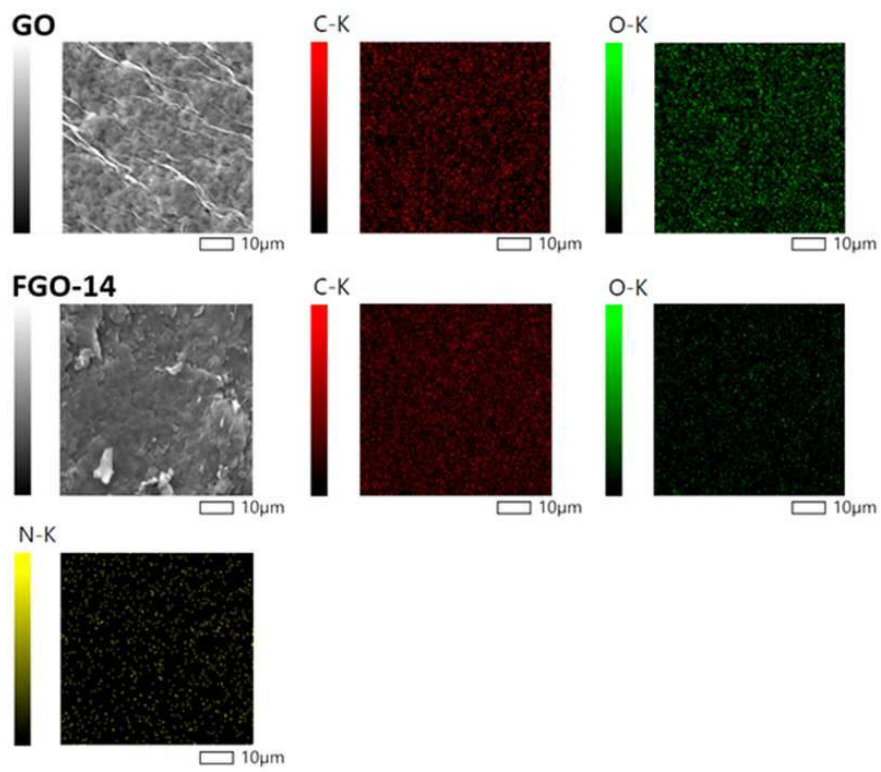
도면6



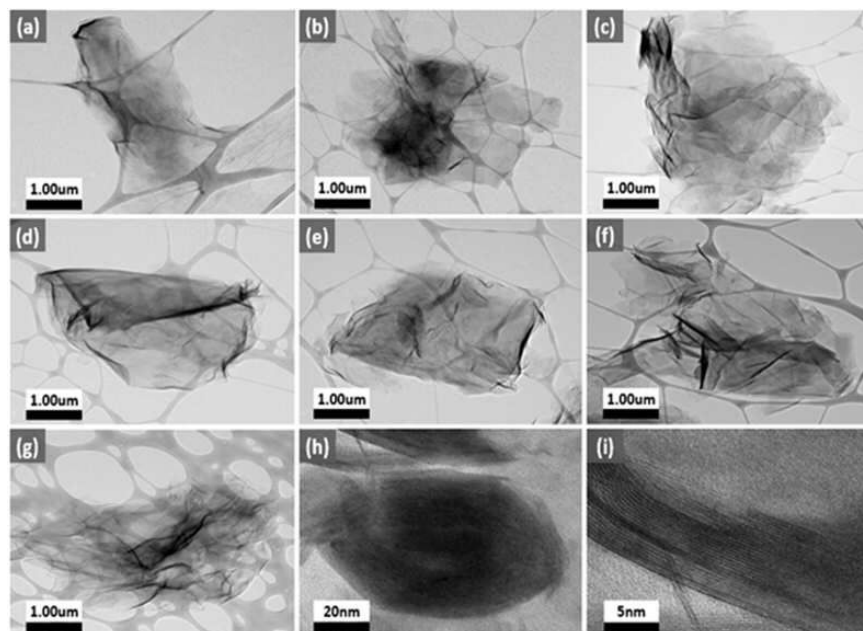
도면7



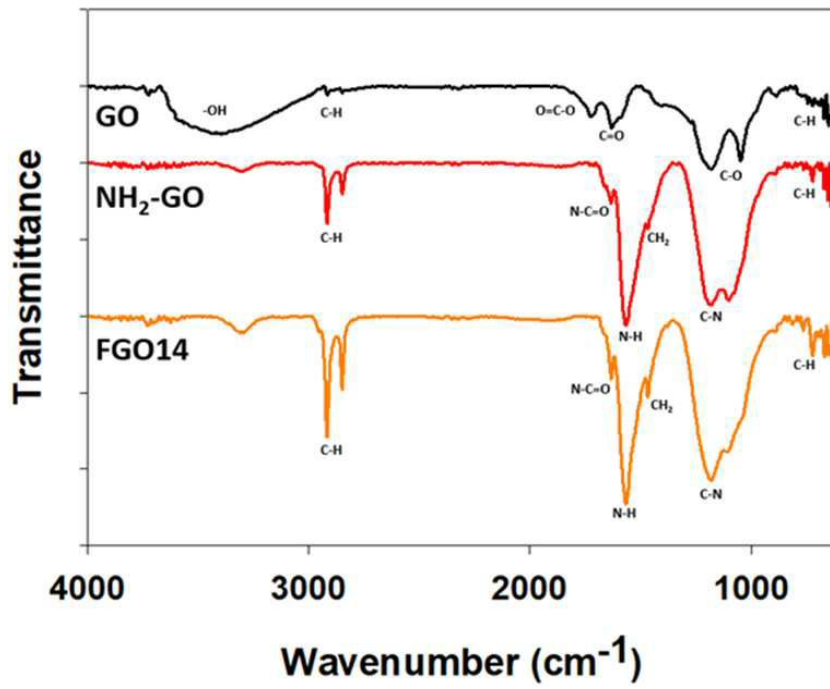
도면8



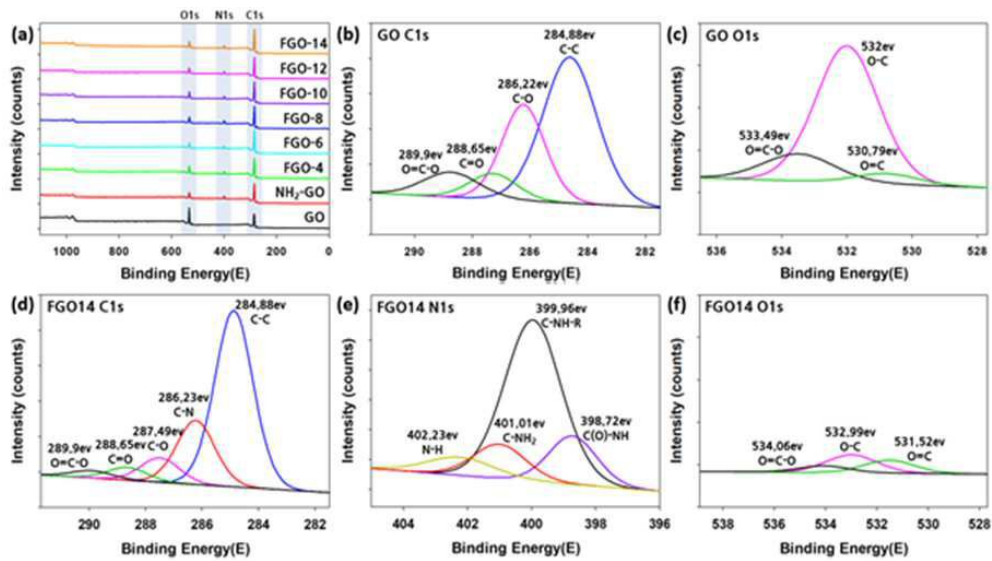
도면9



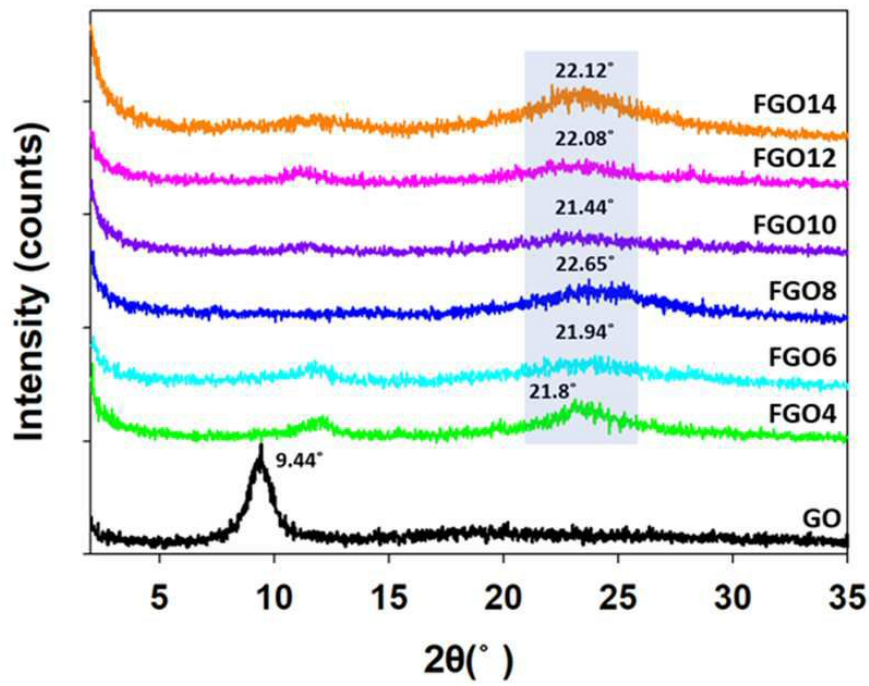
도면10



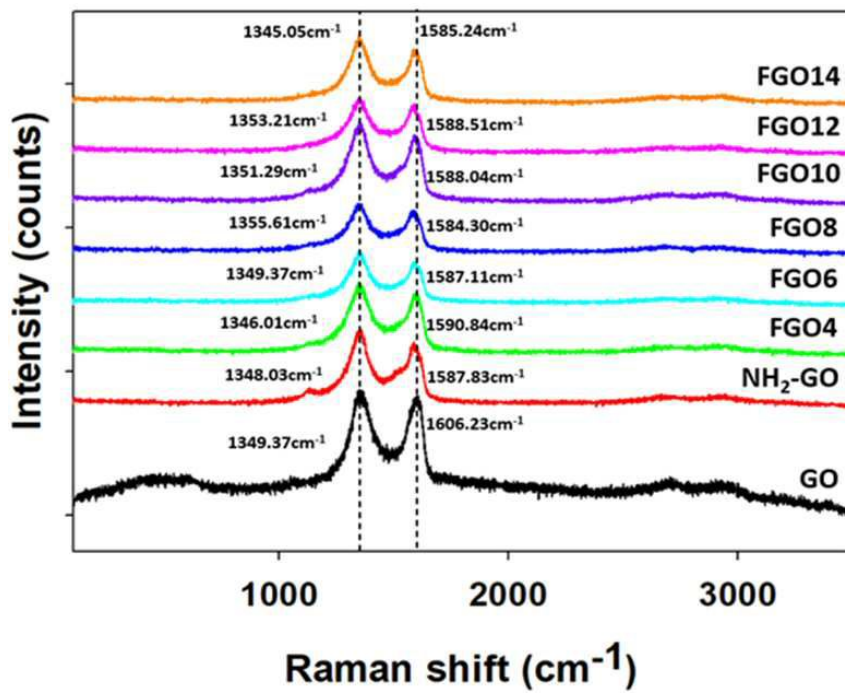
도면11



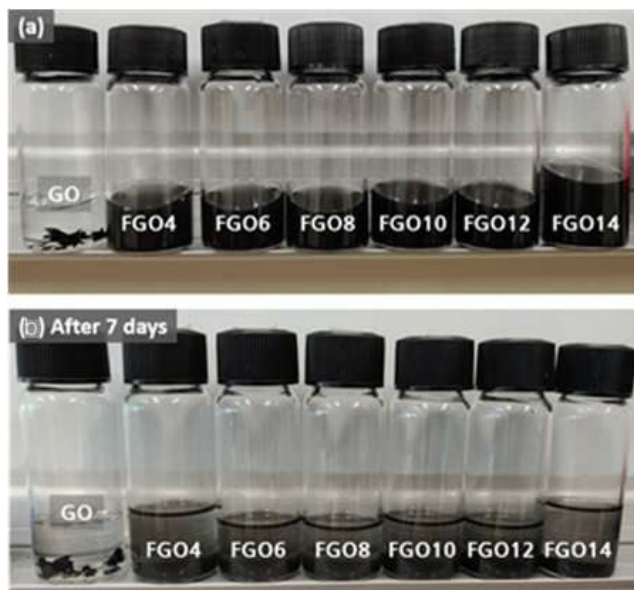
도면12



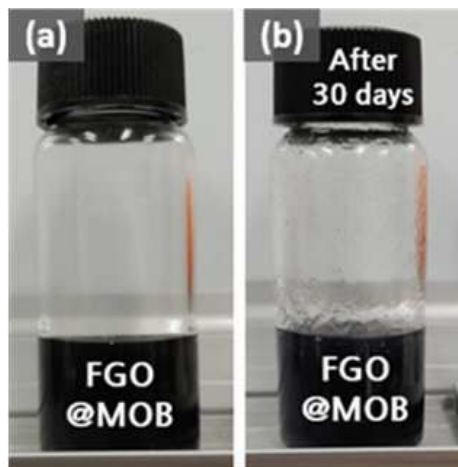
도면13



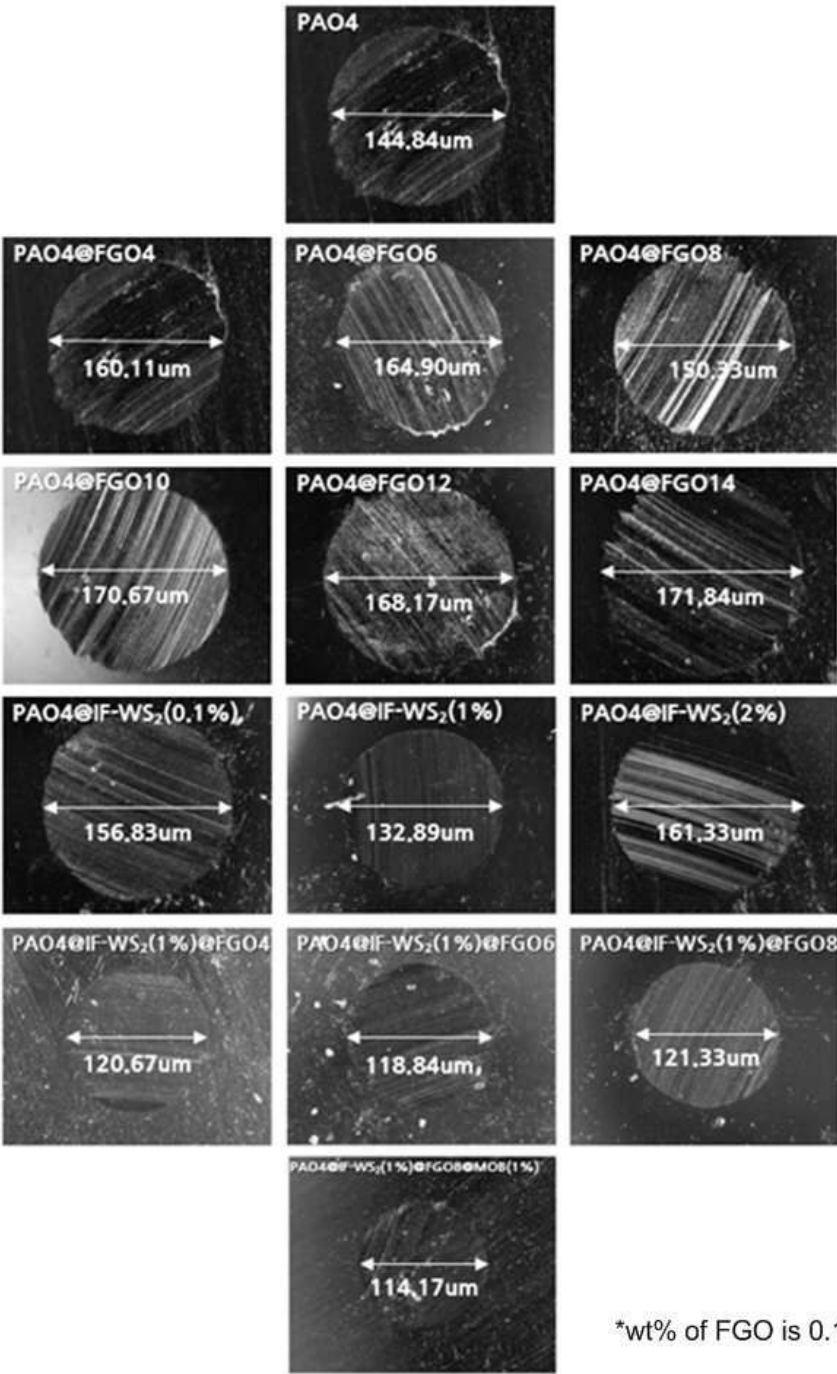
도면14



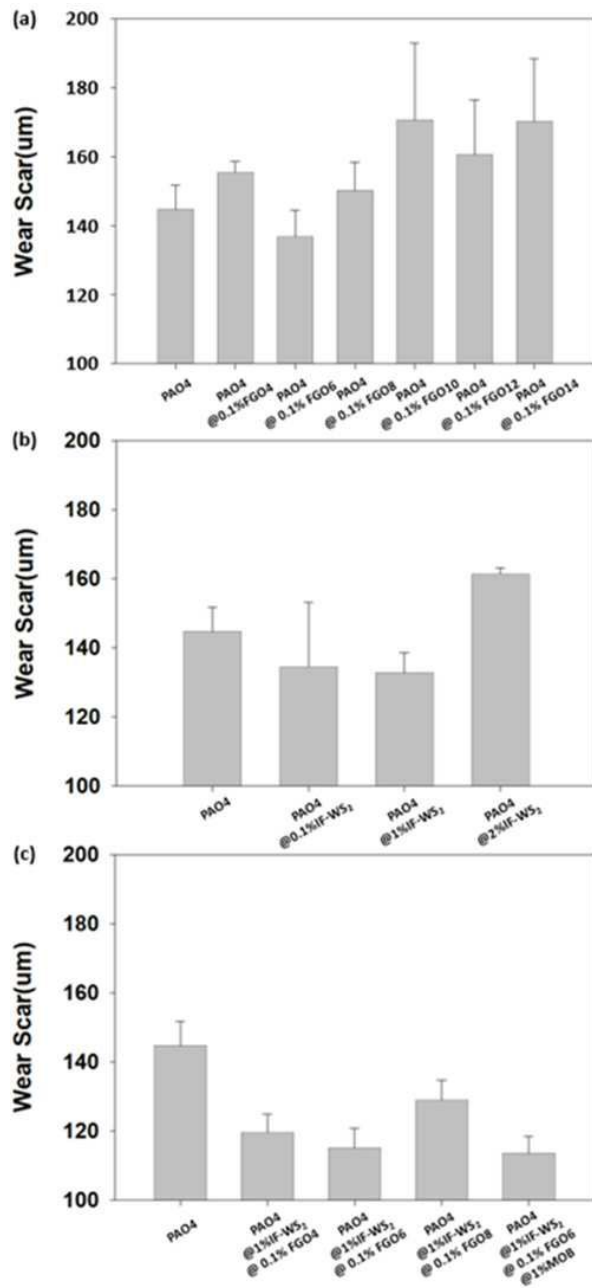
도면15



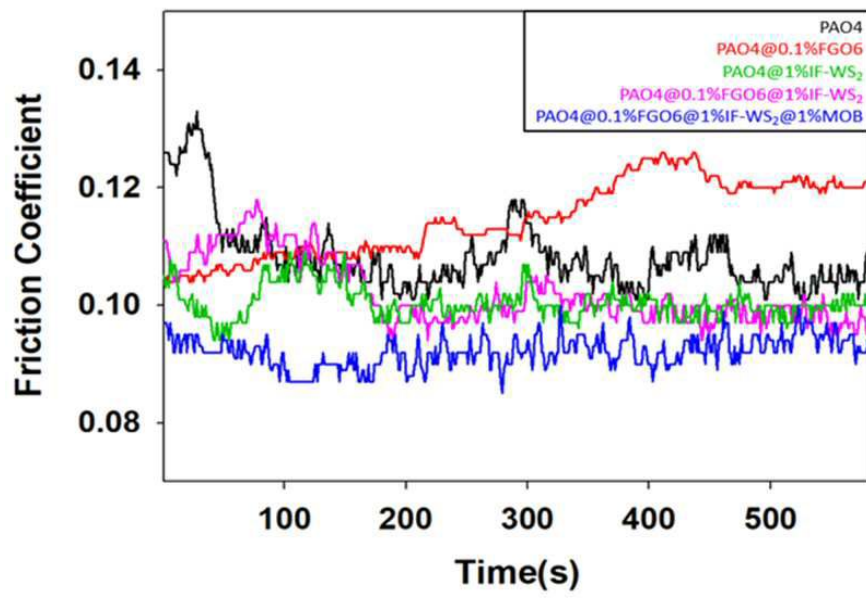
도면16



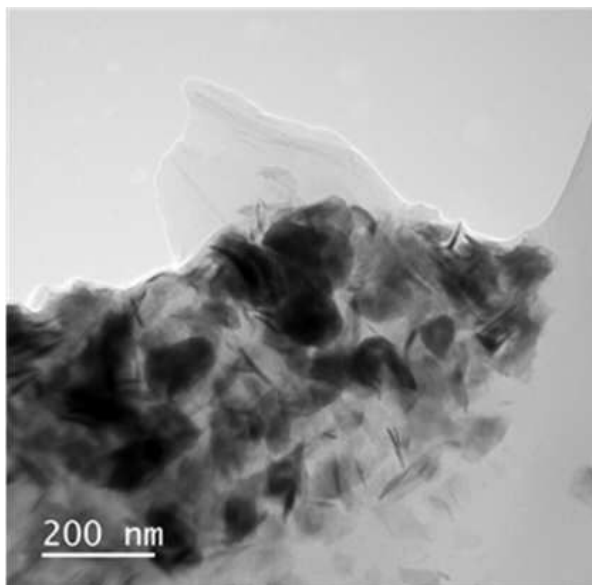
도면17



도면18



도면19



도면20



도면21

