



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년11월29일

(11) 등록번호 10-1923648

(24) 등록일자 2018년11월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10M 125/02 (2006.01) **C01B 32/198** (2017.01)
 (52) CPC특허분류
C10M 125/02 (2013.01)
C01B 32/198 (2017.08)
 (21) 출원번호 10-2017-0152811
 (22) 출원일자 2017년11월16일
 심사청구일자 2017년11월17일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2016069482 A
 JP2016047875 A
 KR1020040015213 A
 KR1020070090948 A

(73) 특허권자
계명대학교 산학협력단
 대구광역시 달서구 달구벌대로 1095, 계명대학교 산학협력관 201호(신당동)
 (72) 발명자
이창섭
 대구광역시 중구 대봉로 260, 103동 804호 (대봉동, 센트로팰리스아파트)
최진영
 대구광역시 서구 국채보상로 316 (평리동, 평리롯데캐슬) 114동 1105호
김용재
 대구광역시 북구 동천로 156, 102동 1107호 (동천동, 동화골든빌아파트)
 (74) 대리인
김일환

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 박종환

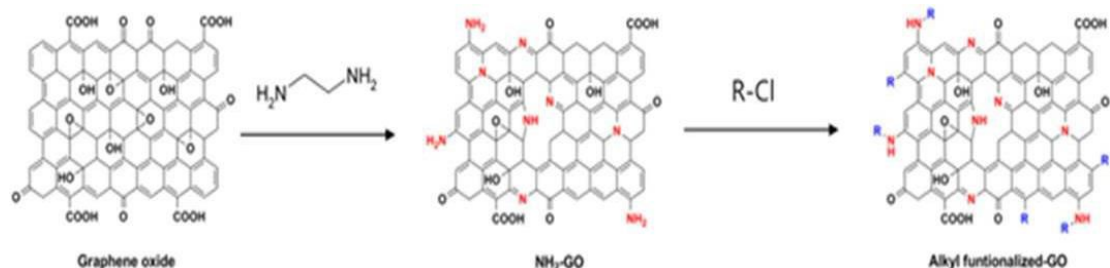
(54) 발명의 명칭 **기능화된 산화그래핀을 이용한 유성 윤활제 제조방법**

(57) 요약

본 발명은, (a) 산화그래핀(GO)의 에지 자리에 분포한 카르복실기와 에틸렌디아민의 아미노기와의 아미드 결합을 형성하여 $\text{NH}_2\text{-GO}$ 물질을 합성하는 단계; 및 (b) 상기 (a) 단계를 통해 합성된 $\text{NH}_2\text{-GO}$ 물질과 알킬염화물 사이에 $-\text{Cl}$ 이 좋은 이탈기(good leaving group)로 작용하여 친핵성 치환반응을 통해 알킬 기능화된 산화그래핀(FGO)을 형성하는 단계;를 포함하는 윤활제 첨가용 산화그래핀의 제조방법을 제공한다.

더하여, 상기 (b) 단계를 통해 형성된 알킬 기능화 산화그래핀(FGO)을 오일에 소정 중량%의 농도로 분산시키는 단계;를 더 포함하는 유성 윤활제 제조방법을 제공한다.

대표도



공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

(a) 산화그래핀(GO)의 에지 자리에 분포한 카르복실기와 에틸렌디아민의 아미노기와의 아미드 결합을 형성하여 $\text{NH}_2\text{-GO}$ 물질을 합성하는 단계; 및

(b) 상기 (a) 단계를 통해 합성된 $\text{NH}_2\text{-GO}$ 물질과 알킬염화물 사이에서 $-\text{Cl}$ 이 좋은 이탈기(good leaving group)로 작용하여 친핵성 치환반응을 통해 알킬 기능화된 산화그래핀(FGO)를 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 윤활제 첨가용 산화그래핀의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계에서, 상기 산화그래핀(GO) 0.2 ~ 0.3g을 100ml 에탄올에 첨가하여 분산액을 제조하고, 제조된 GO 분산액에 2 ~ 5ml의 에틸렌디아민을 첨가하여 소정온도에서 소정시간 동안 환류시켜 $\text{NH}_2\text{-GO}$ 물질을 형성하는 것을 특징으로 하는 윤활제 첨가용 산화그래핀의 제조방법.

청구항 3

제1항에 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 윤활제 첨가용 산화그래핀의 제조방법.

청구항 4

제2항 또는 제3항에 있어서,

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

청구항 5

제1항에서 있어서,

상기 알킬염화물은 탄소수 12 내지 16의 알킬기를 가지는 것을 특징으로 하는 윤활제 첨가용 산화그래핀의 제조방법.

청구항 6

(a) 산화그래핀(GO)의 에지 자리에 분포한 카르복실기와 에틸렌디아민의 아미노기와의 아미드 결합을 형성하여 $\text{NH}_2\text{-GO}$ 물질을 합성하는 단계;

(b) 상기 (a) 단계를 통해 합성된 $\text{NH}_2\text{-GO}$ 물질과 알킬염화물 사이에서 $-\text{Cl}$ 이 좋은 이탈기(good leaving group)로 작용하여 친핵성 치환반응을 통해 알킬 기능화된 산화그래핀(FGO)를 형성하는 단계; 및

(c) 상기 (b) 단계를 통해 형성된 알킬 기능화 산화그래핀(FGO)을 오일에 소정 중량%의 농도로 분산시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 유성 윤활제의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 (a) 단계에서, 상기 산화그래핀(GO) 0.2 ~ 0.3g을 100ml 에탄올에 첨가하여 분산액을 제조하고, 제조된 GO 분산액에 2 ~ 5ml의 에틸렌디아민을 첨가하여 소정온도에서 소정시간 동안 환류시켜 $\text{NH}_2\text{-GO}$ 물질을 형성하는 것을 특징으로 하는 유성 윤활제의 제조방법.

청구항 8

제6항에 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 유성 윤활제의 제조방법.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서,

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

청구항 10

제6항에서 있어서,

상기 알킬염화물은 탄소수 12 내지 16의 알킬기를 가지는 것을 특징으로 하는 유성 윤활제의 제조방법.

청구항 11

제6항에 있어서,

상기 오일에 상기 알킬 기능화된 산화그래핀을 0.01 ~ 0.03 중량% 농도로 분산시키는 것을 특징으로 하는 유성 윤활제의 제조방법.

청구항 12

제6항에 있어서,

상기 오일은 합성엔진오일 PAO인 것을 특징으로 하는 유성 윤활제의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 윤활제 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 기능화된 산화그래핀 나노시트를 오일에 분산시켜 마찰계수와 마모 트랙폭을 감소시켜 내마모성을 향상시킬 수 있는 유성 윤활제 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

마찰과 마모는 일상생활에서 매우 흔한 현상이며, 에너지 낭비, 재료 손실, 기계들의 더 짧은 수명 등을 초래한다. 그러므로, 접촉면 사이에 적절한 윤활제를 적용하는 것은 마찰과 마모를 줄이는 가장 효과적인 방법이다. 이러한 윤활제의 역할은 생산설비 시스템을 효율적으로 관리하고 제품의 생산성과 기계장치의 수명연장, 설비 시스템의 안정성에 큰 영향을 미친다. 따라서, 기계장치의 마찰계수와 마모량을 최소화하기 위해 새로운 윤활제의 개발이 크게 주목받고 있으며, 이는 지속 가능한 미래를 위해 매우 중요하다.

- [0003] 한편, 그래파이트(Graphite), molybdenum disulfide (MoS_2), tungsten disulfide (WS_2) 및 hexagonal-boron nitride (h-BN)와 같은 층상 조직의 물질들은 고체 윤활제로서 엄청난 잠재력을 보여주었지만, 액체 윤활제의 첨가제로서 좋지 못한 분산성 때문에 어려움을 겪어왔다. 그러나, 2004년 단층 그래핀의 발견은 아주 얇은 2차원 물질의 새로운 세계를 시작하였다. 즉, Bulk 물질과 비교하여, 아주 얇은 물질은 많은 특성을 지니고, 다양한 분야에서 많은 잠재적 응용가능성을 가진다. 그리고, 이런 물질의 종류는 마찰 공학 산업에서 많은 주목을 끌었다. 2차원의 sp^2 혼성구조를 가지는 탄소나노시트인 그래핀은 윤활 산업에서 주목받을만한 강한 기계적 강도와 높은 열 전도성 및 열적 특성을 보인다. 또한, 0.142 nm의 탄소-탄소 결합 길이와 0.335 nm의 면 간격을 가지는 아주 얇은 물질로서 액체 윤활제에 혼합했을 때 우수한 마찰 특성과 내마모성을 가진다.
- [0004] 일반적으로 단층 그래핀보다 다층 그래핀이 더 낮은 마찰을 보여주는 것으로 알려져 있다. 다층 그래핀의 트라이볼로지(tribological) 특성은 이방성 결합(anisotropic bonding)에 기인하는데, 기저판(basal plane)의 원자들은 강한 공유결합을 이루고 있지만, 기저층(basal layer) 사이에서는 전기 쌍극자에 의한 약한 반데르 발스(van der Waals) 결합을 이루고 있다. 이러한 결합 때문에 낮은 전단력에서도 서로 쉽게 분리되는 특성을 가지며, 이로 인해 트라이볼로지 효과가 얻어진다.
- [0005] 이러한 그래핀은 기계적 박리법, 화학적 박리법, 에피택시(epitaxy)법, 화학적 증착법으로 제조할 수 있으며, 그 중 산화 그래핀(graphene oxide, GO)을 전구체로 이용한 화학적 박리법이 그래핀의 대량생산에 효과적이고 유기 용매를 사용하는 공정에 유리하다. 또한, GO는 그래핀 시트 위에 산소 작용기가 다량 붙은 형태로 에폭사이드기(epoxide groups)과 히드록시기(hydroxyl groups)은 주로 GO의 기저판에 다량 분포해 있고 카르보닐기(carbonyl groups) 및 카르복실기(carboxyl groups)이 GO의 에지(edge)에 붙어있다.
- [0006] 한편, GO는 다량의 산소 작용기로 인해 소수성인 유기용매에 적용하기 어렵고 물성이 현저히 낮아 GO를 환원하여 물성을 높이는 여러 가지 방법이 제시되고 있다. 이를 해결하기 위해 그래핀을 공유결합 또는 비공유결합으로 개질시키는 연구들이 많이 시도되고 있다.
- [0007] Zhang et.al.은 윤활제 첨가제로서 oleic acid modified graphene을 사용하여 마찰 계수 및 마모를 각각 17% 및 14% 감소하였다.
- [0008] Mungse et.al.은 GO의 기저판에 octadecylamine(ODA)를 기능화하여 윤활유에서의 분산 안정성을 향상시키고 마찰계수 및 마모를 효과적으로 감소시켰다.
- [0009] 이에 따라 GO를 윤활제 첨가제로 이용하고자 하는 다양한 시도가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 공개특허공보 2015-0116238호(2015년 10월 15일 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명은 전술한 바와 같은 요구를 반영한 것으로, 산화그래핀 나노시트 위에 알킬염화물을 사용하여 탄화수소 사슬을 기능화하고, 알킬 기능화된 산화그래핀 나노시트를 오일에 분산시켜 마찰계수와 마모 트랙폭을 감소시켜 내마모성을 향상시킨 유성 윤활제 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0012] 이를 위해, 본 발명은, (a) 산화그래핀(GO)의 에지 자리에 분포한 카르복실기와 에틸렌디아민의 아미노기와 아미드 결합을 형성하여 NH_2 -GO 물질을 합성하는 단계; 및 (b) 상기 (a) 단계를 통해 합성된 NH_2 -GO 물질과 알킬 염화물 사이에서 -Cl이 좋은 이탈기(good leaving group)로 작용하여 친핵성 치환반응을 통해 알킬 기능화된 산화그래핀(FGO)을 형성하는 단계를 포함하는 윤활제 첨가용 산화그래핀의 제조방법을 제공한다.
- [0013] 더하여, 상기 (b) 단계를 통해 형성된 알킬 기능화 산화그래핀(FGO)을 오일에 소정 중량%의 농도로 분산시키는

단계;를 더 포함하는 유성 윤활제 제조방법을 제공한다.

- [0014] 또한, 상기 (a) 단계에서, 상기 산화그래핀(GO) 0.2 ~ 0.3g을 100ml 에탄올에 첨가하여 분산액을 제조하고, 제조된 GO 분산액에 2 ~ 5ml의 에틸렌디아민을 첨가하여 소정온도에서 소정시간 동안 환류시켜 $\text{NH}_2\text{-GO}$ 물질을 형성할 수 있다.
- [0015] 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.
- [0016] 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.
- [0017] 또한, 상기 알킬염화물은 탄소수 12 내지 16의 알킬기를 가지는 것이 바람직하다.
- [0018] 또한, 상기 오일에 상기 알킬 기능화된 산화그래핀을 0.01 ~ 0.03 중량% 농도로 분산시키는 것이 바람직하다.
- [0019] 또한, 상기 오일은 합성엔진오일 PAO인 것이 바람직하다.

발명의 효과

- [0020] 본 발명은 산화그래핀 나노시트 위에 알킬염화물을 사용하여 탄화수소 사슬을 기능화하고, 알킬 기능화된 산화그래핀 나노시트를 오일에 분산시켜 윤활제로서 활용할 수 있고, 마찰계수와 마모 트랙폭을 감소시켜 내마모성을 향상시킬 수 있다.
- [0021] 이는 알킬아민(alkylamine)의 알킬 사슬과 윤활유의 알킬 사슬 사이의 반데르발스 상호 작용으로 인한 장기간의 분산안정성이 트라이볼로지 특성에 기여함을 확인할 수 있다.
- [0022] 가령, 마찰시험 결과, FGO-14는 0.02 중량의 매우 적은 농도에도 불구하고 ball-on-disk의 rubbing 하에서 기존 PAO 오일에 비해 ~5.88%의 마찰계수와 ~3.8%의 마모 트랙 폭을 감소시켰으므로써 내마모성이 향상됨을 확인할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 알킬염화물이 도입된 산화그래핀(GO) 나노시트의 합성 및 제조 단계에 대한 개략도,
- 도 2는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 GO 및 FGO의 FTIR spectra 그래프,
- 도 3은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 GO 및 FGO-14 샘플의 XPS spectra를 나타낸 그래프,
- 도 4는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 GO, FGO-4, FGO-8, FGO-14 샘플의 XRD 패턴을 나타낸 그래프,
- 도 5는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 GO, FGO-4, FGO-8, 및 FGO-14 나노시트 샘플의 Raman spectra 그래프,
- 도 6은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 (a) GO, (b) FGO-4, (c) FGO-8, 및 (d) FGO-14 나노시트 샘플의 SEM 이미지를 나타낸 도면,
- 도 7은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 (a) GO, (b) FGO-4, (c) FGO-8, 및 (d) FGO-14 나노시트 샘플의 TEM 이미지를 나타낸 도면,
- 도 8은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 GO 및 FGO-14에 대한 TEM image의 elemental mapping 결과를 나타낸 도면,
- 도 9는 PAO oil에서 GO, FGO-4, FGO-8 및 FGO-14 나노시트 샘플의 분산안정성 시험결과를 나타낸 도면,
- 도 10은 Rubbing condition에서 steel ball이 reciprocating motion으로 steel disk를 눌러주는 ball-on-disk 테스트를 개략적으로 나타낸 도면,
- 도 11은 기존의 base 윤활유와 다양한 알킬 사슬의 길이에 따른 FGO의 마찰 계수의 변화를 나타낸 그래프,

도 12는 베이스 윤활유 및 FGO 첨가된 윤활유로 윤활된 스틸 마스크의 마모 트랙을 광학 마이크로스코프로 관찰한 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 통해 설명될 것이다. 그러나 본 발명은 여기에서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 단지, 본 실시예들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 기술적 사상을 용이하게 실시할 수 있을 정도로 상세히 설명하기 위하여 제공되는 것이다.
- [0026] 도면들에 있어서, 본 발명의 실시예들은 도시된 특정 형태로 제한되는 것이 아니며 명확성을 기하기 위하여 과장된 것이다. 또한, 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호로 표시된 부분들은 동일한 구성요소를 나타낸다.
- [0027] 본 명세서에서 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 또한, 명세서에서 사용되는 "포함한다" 또는 "포함하는"으로 언급된 구성요소, 단계, 동작 및 소자는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계, 동작, 소자 및 장치의 존재 또는 추가를 의미한다.
- [0029] 이하에서 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 알킬 기능화된 산화그래핀 나노시트를 이용하여 이를 오일에 분산시켜 분산안정성과 트라이볼러지 특성이 향상된 윤활제의 제조과정을 상세히 설명한다.
- [0030] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 알킬염화물(alkyl chloride)이 도입된 산화그래핀(GO) 나노시트의 합성 및 제조 단계에 대한 개략도이며, 도 1을 참조하여 이하의 실험과정을 설명한다.
- [0032] <실험>
- [0033] 1. NH₂-GO 준비
- [0034] 먼저, 시중에서 구입한 GO (Angstrom materials: N002-PS) 0.2 ~ 0.3g을 100 ml의 에탄올에 섞어 만든 분산액을 제조하였다. GO 분산액에 2 ~ 5ml의 에틸렌디아민(ethylenediamine)을 넣어준 뒤 75 °C에서 16시간 동안 환류(reflux)시켜 NH₂-GO를 얻었다. 이때, 바람직하게는 GO는 0.25 g을 첨가하고, 에틸렌디아민은 3ml을 첨가하는 것이 최적의 효과를 얻을 수 있다.
- [0035] 이어, 반응이 끝난 NH₂-GO는 다량의 에탄올을 사용하여 충분히 여과 및 세척한 후, 60 °C에서 24시간 동안 건조시켰다.
- [0037] 2. 알킬 FGO 준비(Alkyl functionalized GO)
- [0038] NH₂-GO 0.2 ~0.3g을 100 ml의 증류수에 섞어 만든 분산액과 염화부틸(butyl chloride) 0.3 ~0.7 ml를 100 ml의 에탄올에 섞어 만든 분산액을 각각 제조하였다. 이때, 바람직하게는 NH₂-GO는 0.25 g을 첨가하고, 알킬염화물(염화부틸, 염화옥틸, 염화테트라데실)은 0.5ml를 첨가하는 것이 최적의 효과를 얻을 수 있다.
- [0039] 이어, NH₂-GO 분산액에 염화부틸 분산액을 천천히 넣어준 후, 80 °C에서 24시간 동안 환류 반응시켰다. 반응이 끝난 butyl functionalized GO (FGO-4)는 다량의 에탄올을 사용하여 충분히 여과 및 세척한 후, 60 °C에서 24시간 동안 건조되었다. FGO-8과 FGO-14도 염화옥틸(octyl chloride)과 염화테트라데실(tetradecyl chloride)를 이용하여 이와 같은 방법으로 제조하였다. 여기서, 상기 알킬염화물은 탄소수 3 내지 16의 알킬기를 가지는 알킬염화물이 해당될 수 있고, 예를 들어 알킬기인 염화부틸, 탄소수 8의 알킬기인 염화옥틸, 탄소수 14의 염화테트라데실을 이용하였고, 바람직하게 상기 알킬염화물은 탄소수 12 내지 16의 알킬기를 가지는 알킬염화물이 최적의 효과를 얻을 수 있다.
- [0041] 3. 알킬 FGO를 첨가하여 oil-based 윤활유 제조
- [0042] 본 발명은 산화그래핀(GO) 나노시트를 세가지 종류의 알킬염화물(염화부틸, 염화옥틸, 염화테트라데실)을 이용하여 유성 윤활유(oil-based lubricant)를 제조하였다.
- [0043] 즉, 실험 2에서 합성된 알킬 기능화 산화그래핀(FGO)을 오일에 0.01 ~0.03 중량%(wt%) 농도로 분산시키고, 이때, 오일은 합성엔진오일 PAO(Poly Alpha olefin)이고, PAO-OW40 오일에 0.02 wt%의 농도로 분산시킬 때 최적의 효과를 얻을 수 있다.

- [0044] 이어, 합성된 FGO의 화학적 및 구조적 분석하였고, FGO가 첨가된 PAO 오일의 트라이볼로지 특성도 조사하였다.
- [0046] **4. 화학 및 구조적 분석(Chemical and structural analysis)**
- [0047] 샘플들에 존재하는 작용기의 정보를 조사하기 위하여 Fourier transform infrared (FT-IR, Vertex-80/Hyperion-3000)를 사용하였다. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS, Thermo Fisher Scientific, Multilab-2000)를 사용하여 각 샘플 중 원소들의 결합 에너지를 측정하여 비교하였다. 샘플들의 결정구조 분석은 X-ray Diffraction (XRD, Ultima IV)과 Raman spectroscopy (Horiba Jobin-Yvon, LabRam HR)를 사용하여 수행하였다. 샘플의 형태 및 구조는 Scanning Electron Microscope (SEM, Hitachi, S-4800)과 TEM (Transmission Electron Microscope, JEM-2100F)으로 조사하였다.
- [0049] **5. 트라이볼로지 특성(Tribological properties)**
- [0050] 준비된 샘플들의 마찰계수와 마모에 관한 트라이볼로지 특성은 High frequency friction/wear tester (TE 77 AUTO)로 수행되었고, 시험의 mode는 reciprocating ball-on-disk 방법으로 하였고, Ball과 disk의 재료는 모두 bearing steel SUJ2 ($\phi=10$ 및 HRC: 60~63)을 사용하였으며, PAO-0W40 엔진 오일 (Poly Alpha Olefin, GS Caltex Corporation)을 본 시험의 base 윤활유로 사용하였다.
- [0051] FGO는 1,800 s 동안 초음파 처리를 통하여 PAO-0W40 오일에 분산시켰으며, PAO-0W40 오일에 FGO를 첨가한 분산액은 0.02 wt%의 농도로 제조하였다. 마찰특성을 테스트 하기 전에, ball과 disk는 아세톤으로 초음파 세척하였다. 그 다음 10 ml의 윤활제를 ball과 disk 사이의 bath에 부어주었다. 트라이볼로지 시험기(Tribological tester)는 10 Hz의 reciprocation frequency와 50 N의 load에서 360 s 동안 수행되었다. 테스트를 하는 동안, disk는 측정장치의 하부에 고정시키고 ball이 reciprocating motion으로 disk를 눌러주었으며, 각 테스트마다 새로운 ball과 disk를 사용하였다. 테스트 후 disk는 표면 상태를 관찰하기 위해 아세톤으로 초음파 세척하였다. 마모 트랙의 morphological 특징은 optical microscope (NIKON ECLIPSE Ni-U)로 관찰하였다.
- [0053] **<결과 및 토론>**
- [0054] 합성된 샘플의 FTIR spectra 분석은 샘플에 존재하는 작용기에 대한 정보를 제공하기 때문에 GO의 기능화에 대한 직접적인 증거 중 하나이다.
- [0055] 도 2는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 GO 및 FGO의 FTIR spectra 그래프이다.
- [0056] 도 2에 도시된 바와 같이, GO의 스펙트럼은 $3,244 \sim 3,777 \text{ cm}^{-1}$ 에서 히드록시기와 관련된 광범위한 전형적인 피크를 나타내었으며, $1,725 \text{ cm}^{-1}$ 은 카르복실기에 해당하고, $1,588 \text{ cm}^{-1}$ 은 방향족 고리(aromatic ring)인 C = C이며, $1,042 \text{ cm}^{-1}$ 과 $1,113 \text{ cm}^{-1}$ 에서 에폭사이드기에 해당하는 봉우리가 각각 나타났다. 따라서 FTIR spectra로서 GO에서 산소 작용기의 존재를 확인할 수 있었다.
- [0057] 알킬염화물(Alkyl chloride)로 GO 나노시트의 표면을 기능화한 시료(FGO)에 대해서는, 761 cm^{-1} 부근의 봉우리와 함께 알킬 사슬의 C-H 신축 진동에 해당하는 봉우리가 $2,834 \sim 2,978 \text{ cm}^{-1}$ 부근에서 나타났다. 또한, FGO 시료에서 $1,581 \text{ cm}^{-1}$ 의 봉우리는 N-H 밴드에 해당하며 GO의 성공적인 아미노화(amination)을 나타낸다. GO의 기능화 후 각각 카르복실기와 에폭사이드기에 해당하는 $1,725 \text{ cm}^{-1}$ 과 $1,042 \text{ cm}^{-1}$ 의 밴드는 감소되었고, N-H 밴드의 형성을 나타내는 $1,581 \text{ cm}^{-1}$ 의 새로운 피크가 나타났다.
- [0058] GO에 대한 알킬 염화물의 성공적인 기능화는 XPS 분석에 의해 확인할 수 있으며, 그 결과를 도 3에 나타내었다.
- [0059] 도 3은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 GO 및 FGO-14 샘플의 XPS spectra를 나타낸 그래프이다.
- [0060] 도 3을 참조하면, GO의 Survey spectrum 결과는 287 eV와 532 eV에서 두 개의 강한 피크를 나타내었으며, 이는 각각 C 1s와 O 1s 피크에 해당한다.
- [0061] GO의 나노시트에서 long alkyl chains의 도입으로 O 1s 피크 (532eV)가 극도로 감소 되었으며, 반면에 C 1s 피크 (280eV)의 강도(intensity)가 현저하게 증가되었음을 볼 수 있다. 또한, 성공적인 기능화는 399 eV에서 N 1s의 새로운 피크가 나타난 것으로 확인할 수 있었다. C 1s, O 1s 및 N 1s에 대한 high resolution spectra를 측정하였으며, 대표적인 결과인 GO와 FGO-14의 C 1s scan을 도 3b, 도 3c에 나타내었다. GO의 C 1s scan의

deconvolution은 C-C (284.64 eV), C-O (284.48 eV), C=O (288.08 eV), 및 COO (289.04 eV)에 해당하는 4개의 주요 피크를 나타내었다(도 3b 참조). 이것은 GO 나노 시트에서 산소 작용기의 존재를 의미하는 GO의 산화 정도가 상당히 높음을 나타낸다. 또한, FGO-14의 경우 o염화테트라데실과 같은 알킬염화물에 의한 GO의 기능화로 인해 C-O 및 COO에 해당하는 피크가 급격히 감소하고 285.88 eV에서 C-N 봉우리가 나타났다(도 3c 참조). 이 사실은 399.49 eV (C-N), 400.50 eV (N-H) 및 398.68 eV (N-O)에서 세 개의 피크를 보인 deconvoluted N1s 스펙트럼으로부터 더 확실히 알 수 있었다(도 3d 참조)

[0062] GO와 FGO의 XRD 패턴을 interlayer spacing을 조사하기 위해 측정하였다. XRD 패턴의 d-spacing은 수학식1의 브래그 방정식(Bragg's equation)에 의해 계산할 수 있다.

수학식 1

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

[0063]

[0064] 수학식 1에서 λ 는 wavelength of the characteristic x-rays를, θ 는 x-ray incidence angle을, d는 lattice interplanar spacing of the crystal을 나타낸다.

[0065] 도 4는 본 발명의 바람직한 실시예 따른 GO, FGO-4, FGO-8, FGO-14 샘플의 XRD 패턴을 나타낸 그래프이다.

[0066] 도 4에 도시된 바와 같이, GO는 $2\theta = 9.75^\circ$ 에서 회절 피크를 보여주며 상응하는 d-spacing은 0.91 nm이다. 흑연은 $2\theta = 26.4^\circ$ 부근에만 하나의 회절 피크가 있고, d-spacing은 0.334 nm로 보고되었다. GO의 층간 거리가 흑연에 비해 더 높다는 것은 기저판과 에지에서 산소 작용기가 존재하기 때문이다. 그래핀 층 사이의 long alkyl chains의 도입은 흑연 결정성의 정도를 감소시켜 주요 회절 피크가 더 낮은 각으로 변하게 한다. FGO-4, FGO-8 및 FGO-14는 각각 $2\theta = 3.70^\circ$, 3.50° , 3.30° 에서 넓은 피크를 보였다. FGO 나노 시트 사이의 d-spacing은 2.39 nm, 2.49 nm 및 2.67 nm로 GO 나노시트에 알킬염화물의 성공적인 기능화로 원래 GO 0.91 nm 보다 큰 값을 보였다. 동시에 FGO의 XRD 패턴은 약 $2\theta = 23 \sim 24^\circ$ 부근에서 새로운 피크를 보였으며, 흑연의 회절 피크($2\theta = 26^\circ$)에 가까워졌다. 이는 GO 나노시트 위에 산소 작용기의 감소로 인하여 재배열된 무질서한 그래핀 나노시트의 형성에 기인한다.

[0067] 대부분의 탄소계 재료는 탄소 동소체에 따라 Diamond, Graphite, CNT(Carbon nanotube), Graphene 등 다양한 나노 구조를 가지며, 이때 탄소 나노 구조들은 방향성만 다른 C-C 결합으로 구성되어 있다. Raman spectra는 이러한 탄소계 재료의 graphite degree를 특성화하는 강력한 수단이다.

[0068] GO와 FGO의 Raman spectra를 도 5에 나타내었다.

[0069] 도 5는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 GO, FGO-4, FGO-8, 및 FGO-14 나노시트 샘플의 Raman spectra 그래프이다.

[0070] 도 5를 참조하면, 대표적으로 GO 나노시트에서 $1,349 \text{ cm}^{-1}$ 에 위치하는 D-band는 sp^3 - hybridized carbon 또는 구조적 결함에 해당되며, $1,349 \text{ cm}^{-1}$ 에 위치하는 G-band는 평면형 sp^2 - hybridized carbon 에 해당된다. D 및 G 밴드의 상대적 강도비 (I_D/I_G)는 탄소의 구조적 특성에 의존하는 것으로 알려져 있다. 기능화된 FGO의 G-band는 GO 나노시트 상의 산소 작용기의 감소로 인해 기존의 GO에 비해 red-shifted 되었다. FGO는 GO보다 전형적인 흑연의 G-band ($1,579 \text{ cm}^{-1}$) peak 와 더 가까워졌으며 이는 sp^2 네트워크의 복원을 의미한다. GO와 FGO-4, 8, 14의 강도비 I_D / I_G 는 각각 0.94, 1.13, 1.12 및 1.08로 GO의 기능화 후의 I_D / I_G 값이 조금 증가되었음을 나타낸다. 이러한 변화는 long alkyl chains이 나노시트의 간격을 증가시킴으로서 규칙성이 감소된 비결정성 탄소(amorphous carbon)가 형성되었음을 나타낸다.

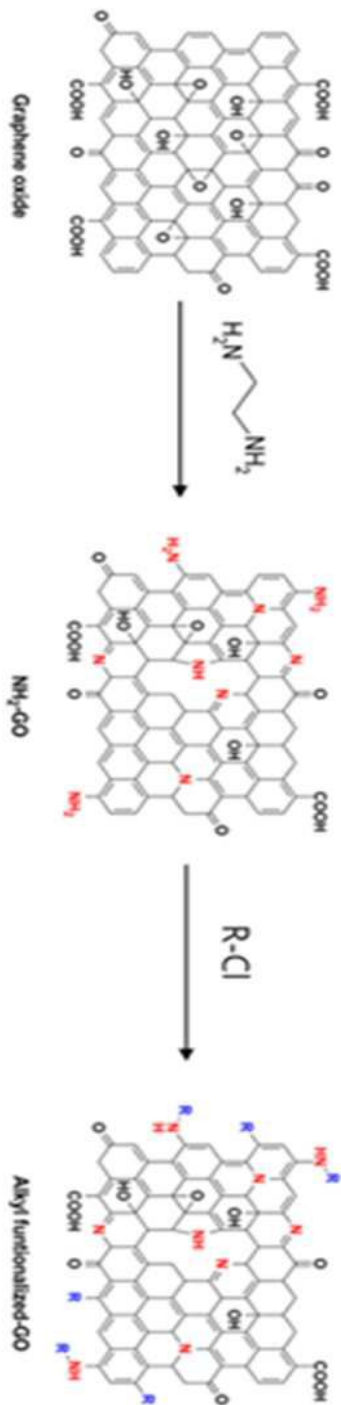
[0071] 트라이볼로지 응용에서 나노 구조 물질은 효율적인 윤활을 보장하기 위해 윤활유에 완전히 분산되어야 한다. 이러한 맥락에서 나노 물질의 표면 특성은 윤활제에 적용되었을 때 그들의 분산성을 제어하는 중요한 매개변수이다.

- [0072] 도 6은 (a) GO, (b) FGO-4, (c) FGO-8, 및 (d) FGO-14 나노시트 샘플의 SEM 이미지를 나타낸 도면이고, 도 7은 (a) GO, (b) FGO-4, (c) FGO-8, 및 (d) FGO-14 나노시트 샘플의 TEM 이미지를 나타낸 도면이다.
- [0073] 도 6 및 도 7에 GO 및 FGO의 표면 형상 및 특성을 보여주는 SEM image 및 TEM image를 각각 나타내었다.
- [0074] 도 6 및 도 7에서 볼 수 있듯이, 기존의 GO (도 6a 및 도 7a) 는 FGO (도 6b 내지 도 6d 및 도 7b 내지 도 7d)에 비해 매끄러운 표면을 가진 평면 시트와 유사한 모양을 나타내었다.
- [0075] 그러나, GO에 long alkyl chains을 도입한 후, FGO는 'Crumpled paper'와 같이 무작위한 방향성(orientation)으로 주름 및 일부 접힌 영역을 갖는 구겨진 시트를 나타내었다. 이는 알킬염화물의 사슬 길이가 길어질수록 표면이 더 구겨지고 거칠기가 많은 두꺼운 영역이 형성되어 알킬염화물의 긴 사슬이 GO 표면에 성공적으로 도입되었음을 나타낸다.
- [0076] 도 8은 GO 및 FGO-14에 대한 TEM image의 elemental mapping 결과를 나타낸 도면이다.
- [0077] 도 8을 참조하면, 상부 도면은 GO의 elemental mapping 결과는 탄소와 더불어 풍부한 산소를 보여준다. 이는 GO nanosheets 위에 존재하는 산소 작용기를 의미한다.
- [0078] 반면에, 하부 도면은, long alkyl chains으로 기능화된 FGO-14는 기존의 GO 나노시트 위의 산소 작용기의 감소와 성공적인 아미노화(amination)로 인하여 질소가 나타남을 볼 수 있다. 따라서, Elemental mapping의 결과로서 본 연구에서 두 단계의 합성 반응이 성공적으로 이루어졌음을 확인할 수 있었다.
- [0079] GO는 PAO oil과 섞이지 않지만, FGO 나노 시트를 PAO oil에 섞은 후 초음파처리를 하여 1달 동안 주의 깊게 관찰한 결과, FTIR 및 XPS에 의해 조사된 것 같이 FGO는 long alkyl chains의 존재로 PAO 윤활유에서 FGO의 분산이 가능하게 되었다.
- [0080] 도 9는 PAO oil에서 GO, FGO-4, FGO-8 및 FGO-14 나노시트 샘플의 분산안정성 시험결과를 나타낸 도면이다.
- [0081] 도 9a에서 볼 수 있듯이, sonication 후에는 FGO-4, FGO-8 및 FGO-14 모두 PAO oil에 성공적으로 분산되었으나, 도 9b와 같이 30일 후에는 FGO-14만 유일하게 매우 안정적으로 분산 상태가 유지되어 있음을 관찰할 수 있었다. FGO-14의 장기간 분산안정성(dispersion stability)은 적절하게 긴 알킬 사슬의 도입으로 GO에 hydrophobicity가 도입된 것과 더불어 'crumpled paper'와 같은 FGO의 높은 specific surface area에 기인한다. 그로 인해 FGO-14의 tetradecyl chains와 PAO oil의 알킬 사슬 사이의 van der Waals 상호 작용이 증가하여 이러한 나노시트를 철저히 분산시키고 장기간 분산안정성을 제공한 것으로 보인다.
- [0082] 도 10은 Rubbing condition에서 steel ball이 reciprocating motion으로 steel disk를 눌러주는 ball-on-disk 테스트를 개략적으로 나타낸 도면이다.
- [0083] 도 10을 참조하면, 윤활유에 첨가제로 혼합한 FGO의 트라이볼러지 특성은 10 Hz의 reciprocation frequency와 50N의 load에서 360s 동안 ball-on-disk의 rubbing 하에서 분석되었다.
- [0084] 도 11은 기존의 base 윤활유와 다양한 알킬 사슬의 길이에 따른 FGO의 마찰 계수의 변화를 나타낸 그래프이다.
- [0085] 도 11을 참조하면, PAO-OW40 oil과 비교하여 FGO-4와 FGO-8의 마찰계수는 각각 ~34.48 %, ~9.70 % 증가하였으나, FGO-14의 마찰계수는 ~5.88 % 감소하였다. FGO-4와 FGO-8 시료의 경우 관찰된 마찰계수 증가는 그들의 빈약한 분산안정성(poor dispersion stability)에 기인하는데 비하여, FGO-14 시료의 경우는 tribology 특성과 내마모성이 향상되었다. GO는 매끄러운 판상과 같은 나노시트(nanosheets) 물질로서 층 간의 강한 van der Waals 상호작용으로 인해 응집되는 경향이 있지만, long alkyl chains으로 기능화된 FGO는 'crumpled paper'와 같은 나노시트 물질로서 높은 specific surface area으로 층 간의 응집을 감소시키면서 기존 그래핀의 우수한 기계적 강도는 유지하여 강화된 나노 베어링의 메커니즘으로 tribological 특성을 향상시킬 수 있었다.
- [0086] 도 12는 base 윤활유 및 FGO blended 윤활유로 윤활된 steel disk의 마모 트랙을 광학 마이크로스코프(optical microscope)로 관찰한 이미지이다.
- [0087] 도 12를 참조하면, PAO oil과 FGO가 첨가된 윤활유의 마모 트랙 폭은 각각 ~155 μm 및 ~165 μm , ~159 μm , ~149 μm 로 나타났다. FGO-4와 FGO-8은 앞에서 언급한 바와 같이, poor dispersion stability가 tribological 특성을 저해하여 마모 트랙의 폭이 base 윤활유와 비교하였을 때 오히려 증가한 것으로 보인다. 반면에 FGO-14의 마모 트랙 폭은 ~3.8 %로 감소하였는데, 이것은 FGO-14의 'crumpled paper'와 같은 형상이 마찰을 감소시켜 steel disk의 내마모성이 향상되었고, 이로 인해 마모 트랙이 감소한 것으로 보인다.

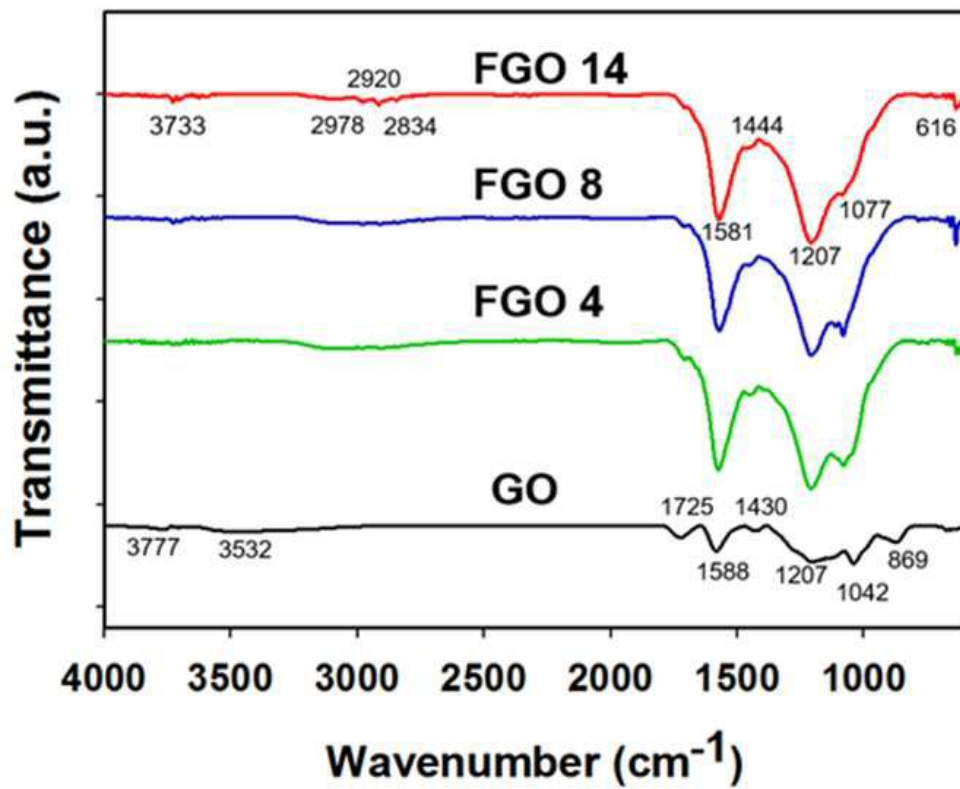
- [0089] <결론>
- [0090] FGO는 다양한 알킬 사슬 길이를 갖는 알킬염화물의 도입으로 GO의 표면에 기능화되었다.
- [0091] FTIR과 XPS에 의해 GO의 산소 작용기 감소와 더불어 long alkyl chains의 도입 및 C-N 결합의 출현을 확인하였다. XRD와 Raman spectra 분석결과, FGO의 구조는 더 넓어진 층간 간격과 무질서한 SP^2 의 무정형 탄소의 형성으로 특징지어졌다.
- [0092] 또한, SEM 및 TEM image를 통해 FGO는 기능화 후 'crumpled paper'와 같은 형상으로 나타남을 볼 수 있었다.
- [0093] 마찰시험 결과, FGO-14는 0.02 wt%의 매우 적은 농도에도 불구하고 ball-on-disk의 rubbing 하에서 기존 PAO oil에 비해 ~5.88 %의 마찰계수와 ~3.8 %의 마모 트랙 폭을 감소시킴으로써 내마모성이 향상됨을 확인하였다.
- [0094] FGO-14의 테트라데실(tetradecyl) 사슬과 윤활유의 알킬 사슬 사이의 van der Waals 상호 작용은 윤활유에서 장기간의 안정적인 분산을 제공하였으며, 이는 효율적인 마찰 마모 성능을 위해 매우 중요함이 입증되었다.
- [0095] 본 연구에서는 GO의 성공적인 기능화와 더불어 다양한 알킬 사슬 길이에 따른 분산 안정성 및 트라이볼러지 특성을 확인하였다. 이를 통해, 탄소수 12 내지 16의 알킬기를 가지는 알킬염화물이 첨가제로서 좋은 특성을 예측할 수 있고, 특히 기능화된 알킬 사슬의 탄소수가 14일 경우가 가장 분산 안정성 및 트라이볼러지 특성이 향상됨을 입증하였다.
- [0097] 이상의 설명에서 본 발명은 특정의 실시 예와 관련하여 도시 및 설명하였지만, 특허청구범위에 의해 나타난 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 한도 내에서 다양한 개조 및 변화가 가능하다는 것을 당 업계에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구나 쉽게 알 수 있을 것이다.

도면

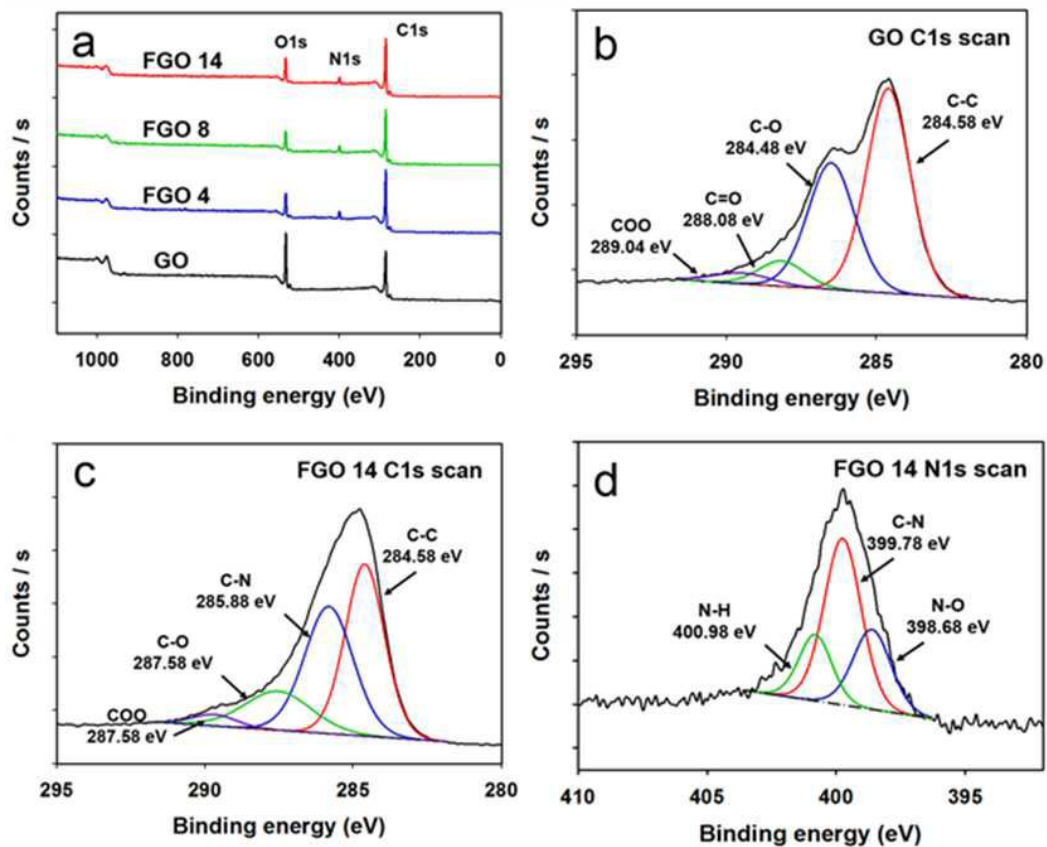
도면1



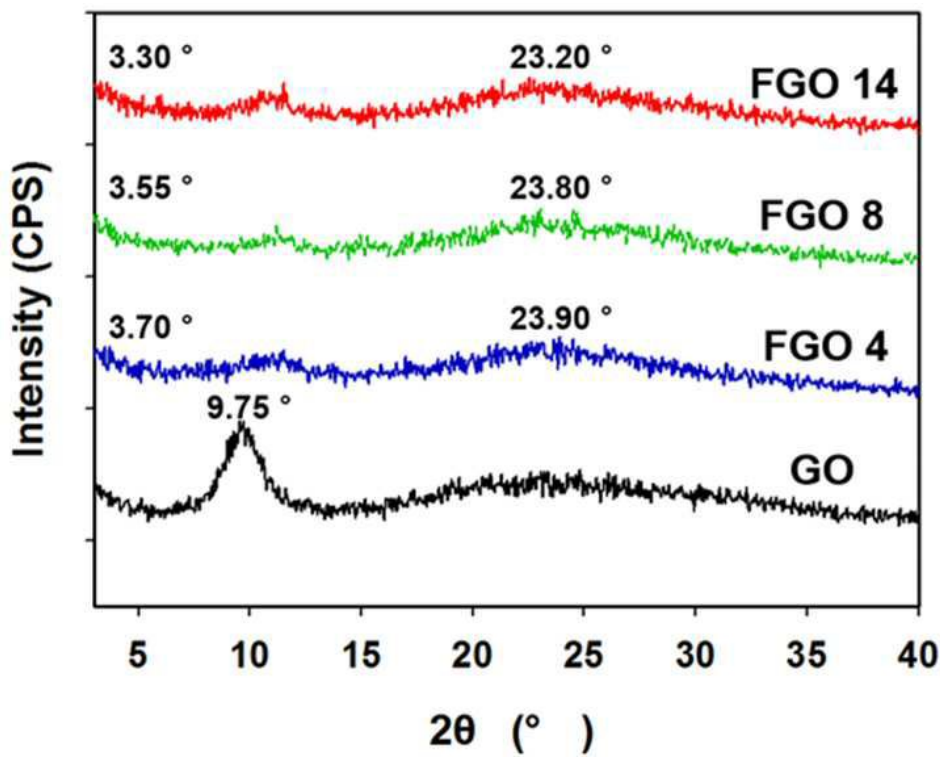
도면2



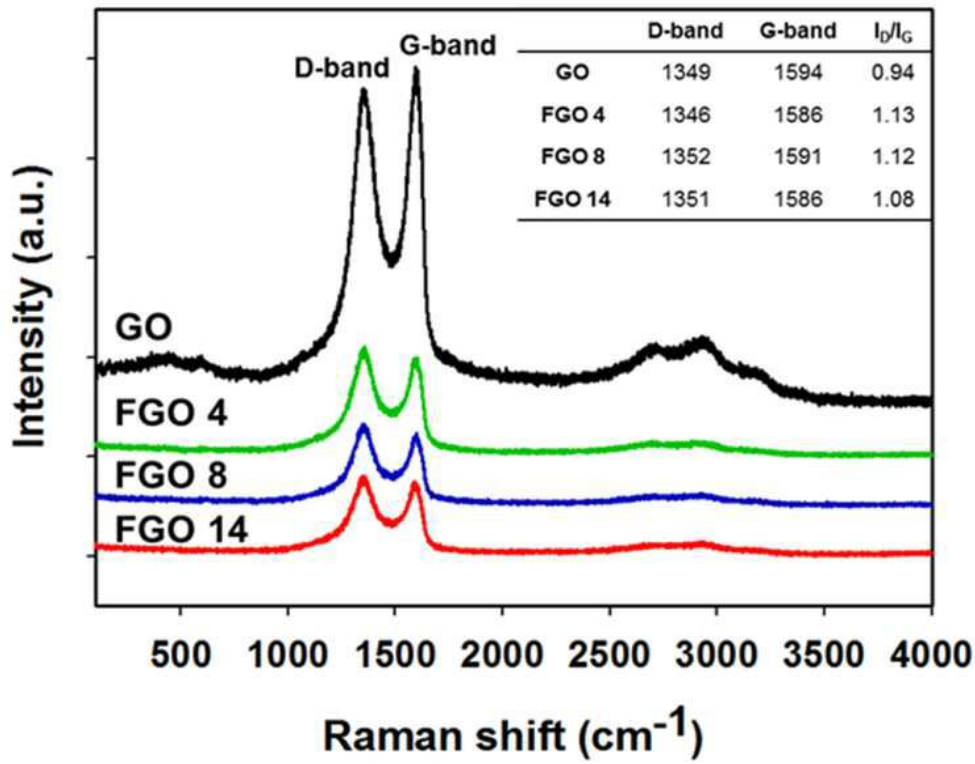
도면3



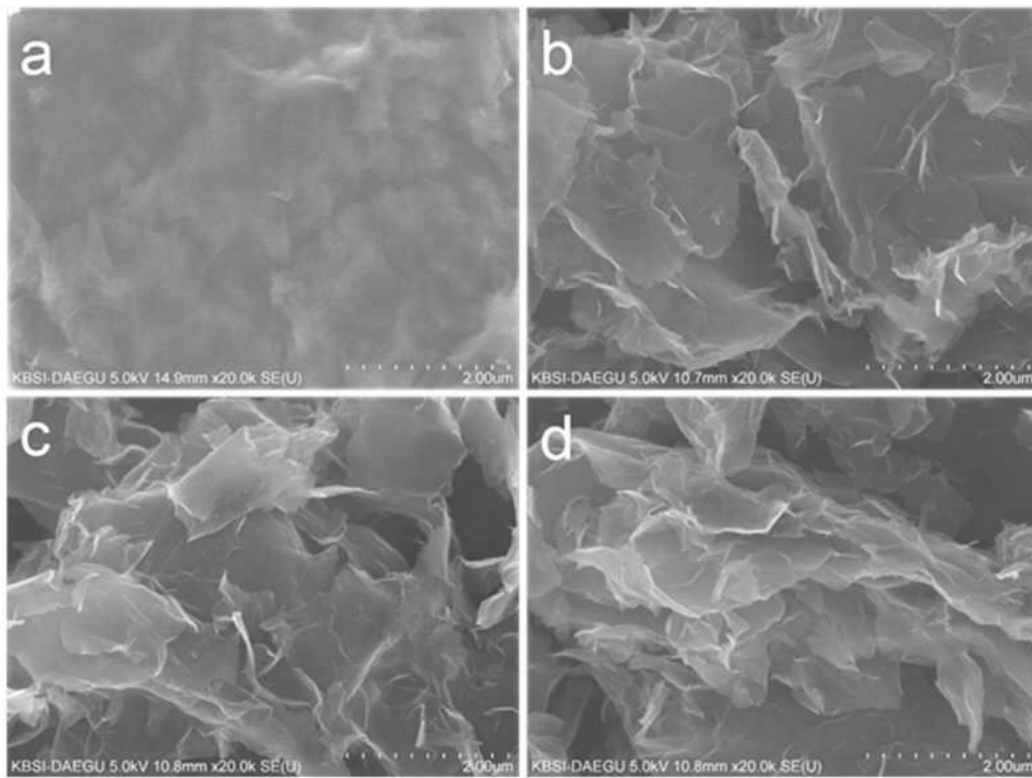
도면4



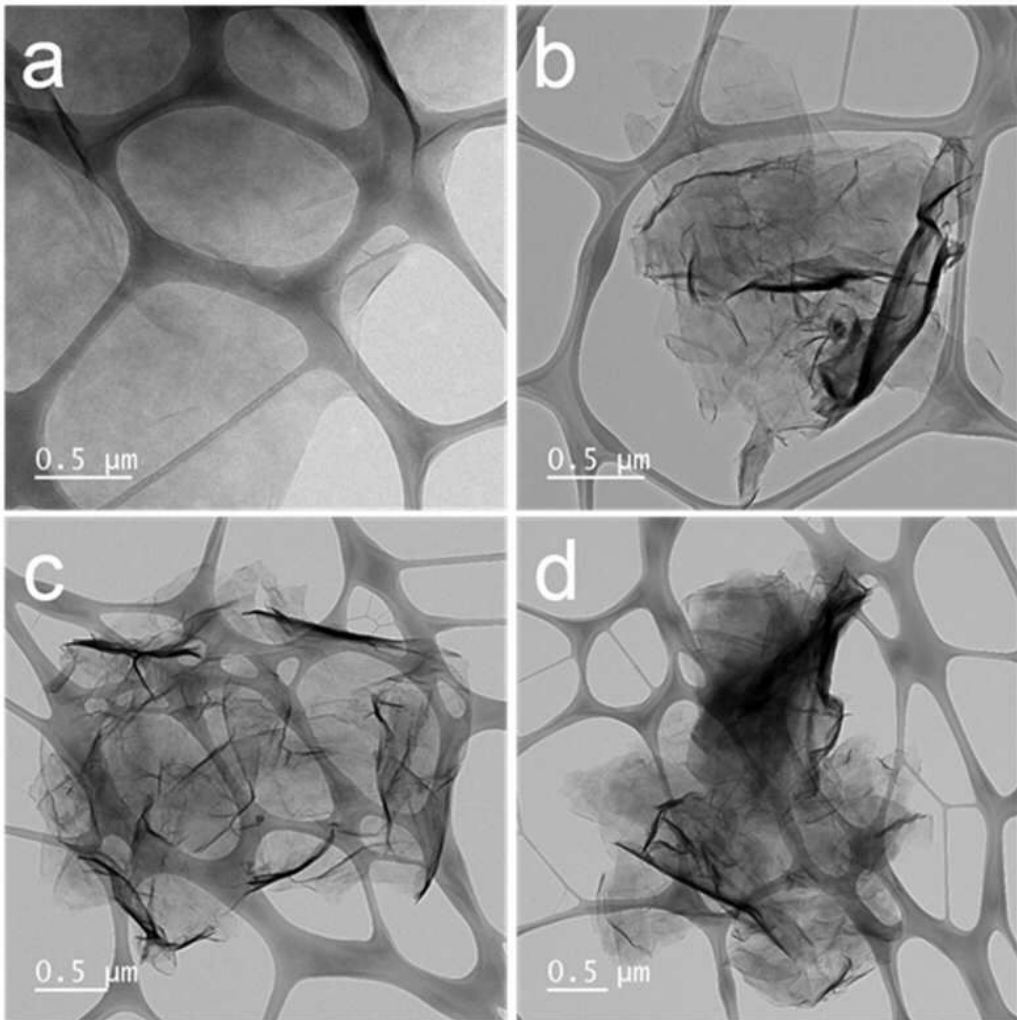
도면5



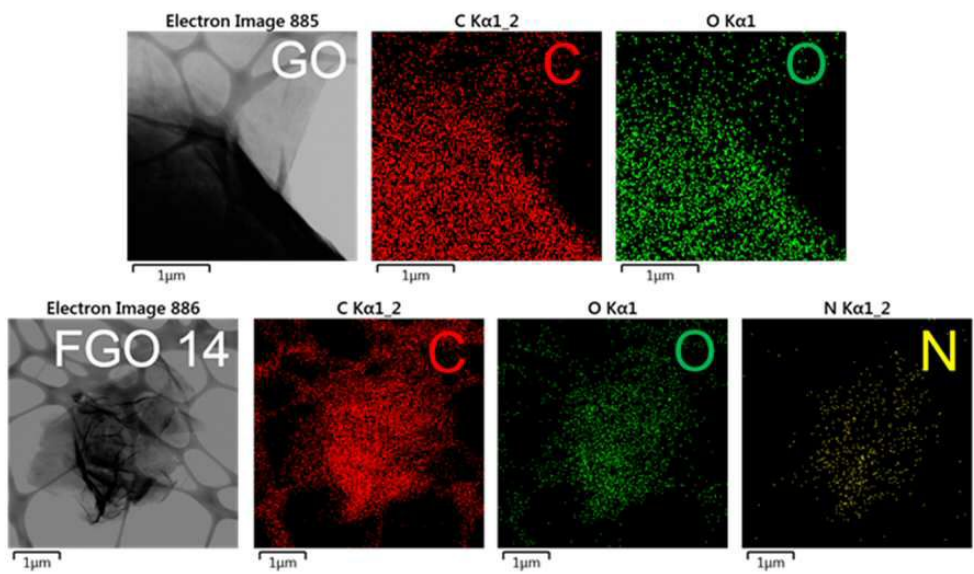
도면6



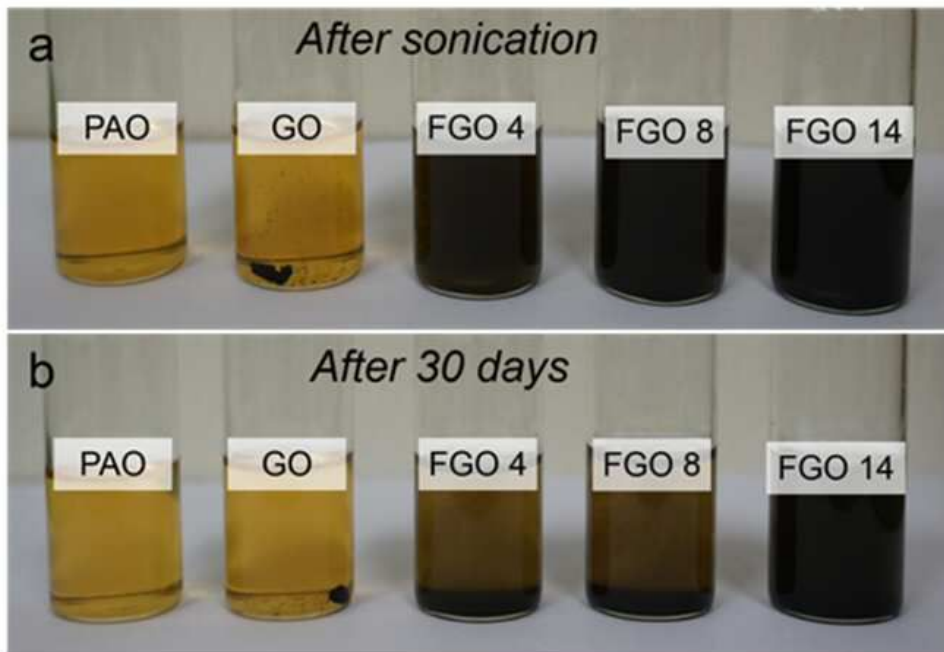
도면7



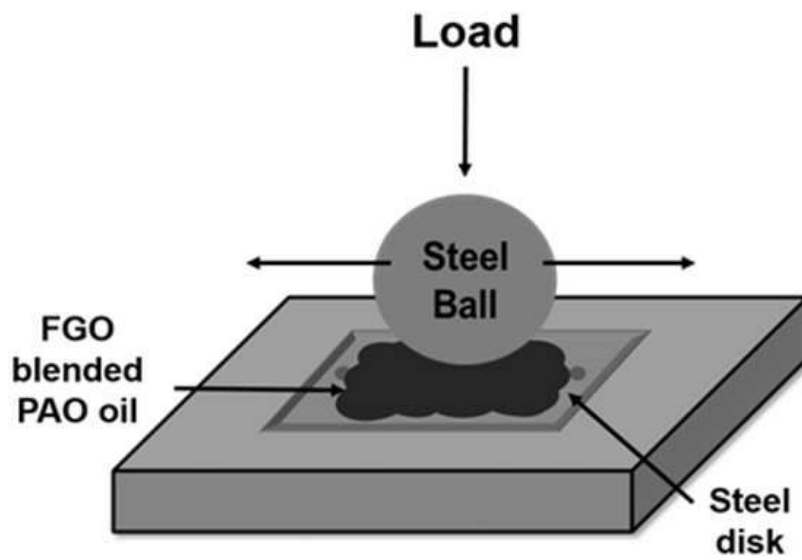
도면8



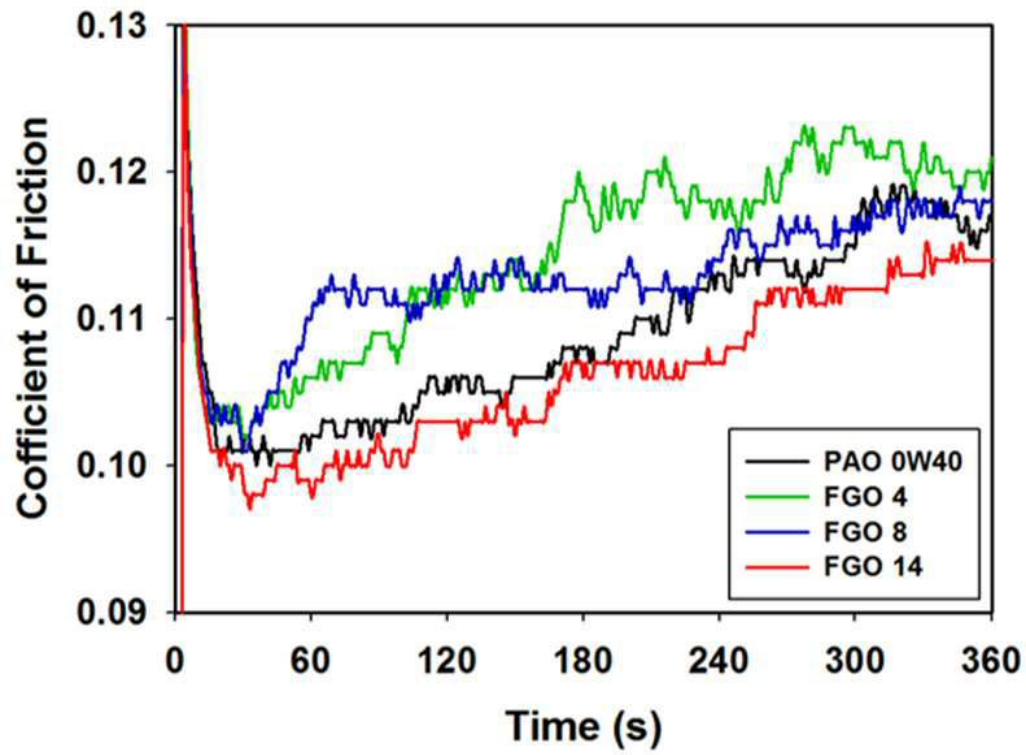
도면9



도면10



도면11



도면12

