



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년01월06일

(11) 등록번호 10-1479894

(24) 등록일자 2014년12월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 31/02 (2006.01) *B82B 3/00* (2006.01)

C10M 125/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-7027077

(22) 출원일자(국제) 2012년03월15일

심사청구일자 2014년06월13일

(85) 번역문제출일자 2013년10월14일

(65) 공개번호 10-2014-0038384

(43) 공개일자 2014년03월28일

(86) 국제출원번호 PCT/US2012/029276

(87) 국제공개번호 WO 2012/125854

국제공개일자 2012년09월20일

(30) 우선권주장

61/452,781 2011년03월15일 미국(US)

(뒷면에 계속)

(56) 선행기술조사문헌

Diamond and related materials 13.4 (2004):

1256-1269*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

피어리스 월드와이드, 엘엘씨

미국 33496-2204 플로리다주 보카 레이턴 엔더블
유 53스트리트 2536

(72) 발명자

산크만 리차드 에스

미국 33492-2204 플로리다주 보카 레이턴 엔더블
유 53스트리트 2536

(74) 대리인

김성기, 김진희

전체 청구항 수 : 총 20 항

심사관 : 임도경

(54) 발명의 명칭 그래핀, 그래핀 유도체 및 연마성 나노입자의 용이한 합성, 및 이의 마찰학적으로 유익한 윤활 첨가제로서의 용도를 포함한 각종 용도

(57) 요약

본 발명은 연마제로서 유용한 그래핀, 산화그래핀, 환원된 산화그래핀, 기타 그래핀 유도체 구조 및 나노입자의 엑스-시츄 합성 방법이 개시된다. 윤활 조성물로부터 인-시츄 형성되고 일부 경우에는 엑스-시츄 형성되는 나노-연마제의 사용을 통해, 엔진, 터보, 터빈, 트랙, 레이스, 휠, 베어링, 기어 시스템, 장갑(armor), 열 쉴드, 및 기계가공된 상호작용성 경질 표면을 이용하는 기타 물리적 및 기계적 시스템을 포함하나 이들에 국한되지 않는, 장치 및 시스템 내의 이동 부품 및 정지 부품을 연마, 경화, 보호, 장수화 및 윤활화하기 위한 조성물 및 방법, 및 이들의 각종 용도도 또한 개시된다.

(30) 우선권주장

61/491,633	2011년05월31일	미국(US)
61/503,203	2011년06월30일	미국(US)
61/538,528	2011년09월23일	미국(US)
61/541,637	2011년09월30일	미국(US)
61/546,368	2011년10월12일	미국(US)
61/568,957	2011년12월09일	미국(US)
61/579,993	2011년12월23일	미국(US)
61/596,936	2012년02월09일	미국(US)

특허청구의 범위

청구항 1

- a) 하나 이상의 용매, 및 탄소성 물질의 완전 연소를 억제하는 조건 하에서 다환식 방향족 탄화수소의 형성을 촉진하는 하나 이상의 탄소성 물질을 포함하는 반응 혼합물을 환류하는 단계;
- b) 그 후, 반응 혼합물의 환류에 의해 생성된 증기를 수집하는 단계;
- c) 증기를 기재(substrate)로 보내어, 그래핀을 기재의 표면에 침착시키는 단계; 및
- d) 기재의 표면으로부터 그래핀을 회수하는 단계
- 를 포함하는 그래핀의 합성 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 다환식 방향족 탄화수소의 형성을 촉진하는 하나 이상의 탄소성 물질은 피라노스, 푸라노스, 환식 카르보머, 벤제노이드, 당, 당 알코올, 당 대체물, 당 유도체, 시클로메티콘, 스테로이드, 신나메이트, 페닐포스파노이드, 벤조에이트, 카르복실레이트, 벤조피란, 천연 또는 합성 플라본 또는 이소플라본, 살리실레이트, 향산화제, 환식 향산화제, 4-비닐페놀, 안토시아니딘, 또는 크로메닐륨, 환식 아미노산, 시클로헥산 유도체, 벤젠 유도체 1,2-디히드록시벤젠(카테콜), 1,3-디히드록시 벤젠(레조르시놀), 1,4-디히드록시벤젠(히드로퀴논), 나프토에이트, 아크릴레이트, 프탈레이트, 숙시네이트, 카프레이트, 플루오로포어, 약제, 인산염, 당 또는 당-대체물 양친매성 물질을 포함하는 상업용의 식용 개인용/성적 윤활 조성물, 상업용의 자외선 선스크린 제형, 상업용의 피부 크림 제형, 상업용의 손 위생제 제형, 상업용의 인간 또는 동물 모발 케어 제품, 상업용의 모발 염색 제형, 상업용의 살충제, 반응 혼합물의 환류 중에 상기 다환식 방향족 탄화수소의 형성을 촉진하는 탄소성 물질들 중 하나 이상으로 분해되는 화합물, 또는 이들의 조합을 포함하는 것인 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 다환식 방향족 탄화수소의 형성을 촉진하는 하나 이상의 탄소성 물질은 하나 이상의 C_1 내지 C_5 탄화수소 라디칼의 형성을 촉진하는 화합물을 포함하는 것인 방법.

청구항 4

제2항에 있어서, 용매는 광유, 물, 알코올, 메탄올, 합성 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 또는 이들의 조합을 포함하는 것인 방법.

청구항 5

제2항에 있어서, 반응 혼합물은 하나 이상의 보충 탄소원을 추가로 포함하는 것인 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 보충 탄소원은 천연 흑연, 합성 흑연, 하나 이상의 다환식 방향족 탄화수소, 그래핀, 활성탄, 나노-석탄, "활성화 나노-석탄", 바이오차르(biochar), 당 차르, 석탄 플렘, 하나 이상의 벤제노이드, 나프탈렌, 알코올, 메탄올, 합성 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 당, 수크로스, 전분, 셀룰로스, 올레핀, 아세테이트, 하나 이상의 비흑연성 탄화수소, 알칸, 알켄, 알킨, 케톤, 톨루엔, 가솔린, 디젤 연료, 등유, 석탄, 콜타르, 코크스, 또는 이들의 조합을 포함하는 것인 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 기재는 친수성 기재를 포함하는 것인 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 조건은 열분해를 포함하는 것인 방법.

청구항 9

- a) 하나 이상의 용매, 하나 이상의 산화제, 및 탄소원의 이산화탄소 또는 일산화탄소로의 완전 연소를 방지하는 조건 하에서 다환식 방향족 탄화수소의 형성을 촉진하는 하나 이상의 화합물을 포함하는 반응 혼합물을 환류하는 단계;
 - b) 그 후, 반응 혼합물의 환류에 의해 생성된 증기 스트림을 수집하는 단계;
 - c) 그 후, 증기 스트림을 기재로 보내어, 산화그래핀을 기재의 표면에 침착시키는 단계; 및
 - d) 기재의 표면으로부터 산화그래핀을 회수하는 단계
- 를 포함하는, 산화그래핀의 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 조건은 열분해를 포함하는 것인 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 반응 혼합물은 금속 함유 화합물을 추가로 포함하는 것인 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 금속 함유 화합물은 금속 산화물을 포함하는 것인 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 금속 산화물은 산화철, 산화알루미늄, 산화구리, 산화니켈, 산화티탄, 또는 산화납을 포함하는 것인 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 반응 혼합물은 나노다이아몬드를 추가로 포함하는 것인 방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 기재는 수성 풀을 포함하고, 그래핀은 수성 겔화 그래핀을 포함하는 것인 방법.

청구항 16

제9항에 있어서, 반응 혼합물은 금속 함유 화합물을 추가로 포함하는 것인 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 금속 함유 화합물은 금속 산화물을 포함하는 것인 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 금속 산화물은 산화철, 산화알루미늄, 산화구리, 산화니켈, 산화티탄, 또는 산화납을 포함하는 것인 방법.

청구항 19

제9항에 있어서, 반응 혼합물은 나노다이아몬드를 추가로 포함하는 것인 방법.

청구항 20

제9항에 있어서, 기재는 수성 풀을 포함하고, 산화그래핀은 수성 겔화 산화그래핀을 포함하는 것인 방법.

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

명세서

기술 분야

[0001]

본원은 각 내용이 본원에 전문 참조 인용되는, 미국 가특허출원 제61/596936호(2012년 2월 9일 출원 및 발명의 명칭: 희생 환식 탄소 구성성분의 의도적 인-시츄 열분해로부터의 마찰학적으로 유익한 탄소성 물질 및 나노-연마성 윤활제 분자(Tribologically Beneficial Carbonaceous Materials and Nano-Abrasive Lubricant Molecules From Intentional In-Situ Pyrolysis of Sacrificial Cyclic Carbon Constituents)); 미국 가특허출원 제61/579993호(2011년 12월 23일 출원 및 발명의 명칭: 탄소성 물질의 탈수 또는 열분해, 증기 박락(vapor exfoliation) 또는 PAH 형성, 및 후속 소수성 자가-어셈블리(self-assembly)에 의한 그래핀 및 그래핀 유도체 합성(Graphene and Graphene Derivatives Synthesis By Dehydration or Pyrolysis of Carbonaceous Materials, Vapor Exfoliation or PAH Formation, and Subsequent Hydrophobic Self-Assembly)); 미국 가특허출원 제61/568,957호(2011년 12월 9일 출원 및 발명의 명칭: 그래핀, 그래핀 유도체, 탄소 봉지 금속성 나노입자, 및 나노-강의 합성, 및 그러한 합성 방법에서의 격리된 탄소성 폐기물 및 온실 기체의 용도(Synthesis of Graphene, Graphene Derivatives, Carbon-Encapsulated Metallic Nanoparticles, and Nano-Steel, and the Use of Sequestered Carbonaceous Wastes and Greenhouse Gases in Such Synthesis Methods)); 미국 가특허출원 제61/546,368호(2011년 10월 12일 출원 및 발명의 명칭: 산화그래핀 및 그래핀의 연소 합성(Combustion Synthesis of Graphene Oxide and Graphene)); 미국 가특허출원 제61/541,637호(2011년 9월 30일 출원 및 발명의 명칭: 윤활 첨가제, 연마 조성물, 나노입자, 및 마찰학적 코팅, 및 이의 용도, 및 나노입자, 그래핀, 및 산화그래핀의 합성 방법(Lubricating Additives, Polishing Compositions, Nanoparticles, and Tribological Coatings, and Uses Thereof, and Methods of Nanoparticle, Graphene, and Graphene Oxide Synthesis)); 미국 가특허출원 제61/538,528호(2011년 9월 23일 출원 및 발명의 명칭: 윤활 첨가제, 연마 조성물, 나노입자, 및 마찰학적 코팅, 및 이의 용도, 및 나노입자, 그래핀, 및 산화그래핀의 합성 방법(Lubricating Additives, Polishing Compositions, Nanoparticles, and Tribological Coatings, and Uses Thereof, and Methods of Nanoparticle, Graphene, and Graphene Oxide Synthesis)); 미국 가특허출원 제61/503,203호(2011년 6월 30일 출원 및 발명의 명칭: 윤활 첨가제, 연마 조성물, 및 나노입자, 및 이의 방법 및 용도, 및 나노입자의 합성 방법(Lubricating Additives, Polishing Compositions, and Nanoparticles, and Methods and Uses Thereof, and Methods of Nanoparticle Synthesis)); 미국 가특허출원 제61/491,633호(2011년 5월 31일 출원 및 발명의 명칭: 윤활 조성물, 윤활 첨가제, 윤활화 방법, 및 표면 연마 방법(Lubricating Compositions, Lubricant Additives, Methods of Lubrication, and Methods of Polishing Surfaces)); 및 미국 가특허출원 제61/452,781호(2011년 3월 15일 출원 및 발명의 명칭: 윤활 조성물, 윤활 첨가제, 및 윤활화 방법(Lubricating Compositions, Lubricant Additives, and Methods of Lubrication))의 이익을 주장한다.

[0002]

기술 분야

[0003]

본 발명은 그래핀, 산화그래핀, 환원된 산화그래핀, 및 기타 그래핀 유도체 구조, 및 나노입자의 산업적으로 확장가능한 엑스-시츄 합성 방법, 및 이의 복합재, 복합 제작 및 코팅, 마찰학 분야, 나노기술, 표면 피니싱, 기계가공(machining) 및 공구가공(tooling), 보링, 드릴링, 터널링, 탄도케도, 향탄도케도, 열 차폐, 열 흡수, 윤활 첨가제, 윤활 조성물, 코팅, 윤활화 방법, 경질 표면의 연마 방법, 및 강 및 기타 경질 표면의 절삭, 드릴링, 경화, 보호 및 제작 방법을 포함하나 이들에 국한되지 않는 용도에 관한 것이다. 본 발명은 또한 연마성 나노입자가 윤활 조성물로부터 인-시츄 형성되고, 일부 경우에는 엑스-시츄 형성된 후, 사용 전에 윤활제에 첨가되는, 엔진, 터보, 터빈, 트랙, 레이스, 휠, 베어링, 기어 시스템, 및 기계가공된 상호작용성 경질 표면을 이용하는 기타 물리적 및 기계적 시스템을 포함하나 이들에 국한되지 않는 장치 및 시스템 내의 이동 부품 및 고정 부품들 연마, 경화, 보호, 장수화 및 윤활화하기 위한 윤활 조성물 내에서의 연마성 나노입자의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0004]

그래핀 및 그래핀 유도체의 합성

[0005]

단층 그래핀은, 큰 비표면적, 높은 고유 이동도, 높은 영율(~ 1.0 TPa), 높은 열 전도도($\sim 5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), 높은 광 투과율($\sim 97.7\%$), 낮은 기체 투과도, 및 높은 전자 전송 용량을 비롯한, 그것의 관찰 물성 및 이론 물성의 결과로서, 근년 상당한 검토, 연구 및 논의의 주제였다(예를 들어, 문헌 [Geim, et al., "The Rise of Graphene", *Nat. Mater.*, Vol. 6, pp.183-191, 2007]; 및 [Zhu et al., "Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications", *Adv. Mater.*, Vol. 22, pp. 3906-3924, 2010] 참조). 이러한 그래핀의 성질에 기초하여, 광촉매, 에너지 저장, 태양 전지, 투명 전극, 반도체, 고강도/저중량 복합 물질, 보호 코팅, 및 전계 방출과 같은 다수 용도들에서의 사용이 고려되었다. 그러나, 대규모 및 경제적 제조 방법이 여전히 곤란한 상태로 남았다.

[0006]

순수 그래핀은 6원 sp^2 -혼성화 탄소 원의 벌집 유사 격자 내의 순수 탄소의 판상 다환식 단위자층이다. 그래핀이라는 용어는 통상적으로 흑연의 수개의 적층된 원자층 또는 순수 그래핀과 유사한 물질 성질을 여전히 가지는 작은 결함을 가지는 흑연성 층을 가지는 물질에 적용하기 위해 통상 사용되나, 그래핀은 이론적으로 흑연의 단일 순수 층이다. 그래핀은 비교적 소수성이고, 통상적으로 초임계 이산화탄소를 이용하여 일어날 수 있는 흑연의 박락에 의해, 또는 미세기계적 절단에 의해, 또는 탄화규소 또는 소정의 금속 기재(substrate) 상에서의 에피택시 성장에 의해 형성된다. 그래핀은 또한 대기압 전자과 플라즈마 반응기에서 아르곤 플라즈마 내로 에탄올의 액적을 통과시킴으로써 기상에서 형성될 수도 있다(문헌 [Dato et al., "Substrate-Free Gas-Phase Synthesis of Graphene Sheets", *Nano Lett.*, Vol. 8, pp. 2012-2016, 2008] 참조).

[0007]

그래핀 나노튜브 합성은 또한 에어로졸 열분해 방법에 의해 보고되었다(문헌 [Pinault et al., "Carbon nanotubes produced by aerosol pyrolysis: growth mechanisms and post-annealing effects", *Diamond and Related Materials*, Vol. 13, pp. 1266-1269, 2004] 참조). 톨루엔 또는 시클로헥산 중 2.5 내지 5 중량%의 페로센 용액을 아르곤으로 에어로졸화하고, 800 내지 850℃에서 열분해시켰다. 탄소 나노튜브 형성의 초기 단계를 관찰하였다. 철을 포함하는 것으로 판단되는 나노입자의 한 층을 먼저 고체 기재 상에 형성하였다. 나노튜브의 질서잡힌 카펫이 이 나노입자 층으로부터 성장하였고, 여기서 하나의 나노튜브는 각각의 나노입자로부터 성장하였다. 샘플의 고온 어닐링으로 인해, 나노튜브 내로부터 철이 제거되게 되었고, 나노튜브 내 질서가 향상되었다.

[0008]

최근 수개의 공보는 연소 조건 하에서의 그래핀 결합의 형성을 보고하였다. 한 경우에, 4가지 형태 모두의 탄소, 즉 다이아몬드, 흑연, 풀러렌, 및 비정형의 미량의 나노입자가 파라핀 초 화염에서 관찰되었다(문헌 [Su et al., "New insight into the soot nanoparticles in a candle flame", *Chem. Commun.*, Vol. 47, pp. 4700-4702, 2011]). 그 이전의 또 다른 경우에는, 메탄 화염으로부터의 그을음의 산 처리 시에 적은 양의 나노입자 흑연성 탄소가 관찰되었다(문헌 [Tian et al., "Nanosized Carbon Particles From Natural Gas Soot", *Chem. Mater.*, Vol. 21, pp. 2803-2809, 2009]). 그 이전의 또 다른 경우에서, 에탄올 화염으로부터 고 흑연성 중공 나노튜브가 형성되었다(문헌 [Pan et al., "Synthesis and growth mechanism of carbon nanotubes and nanofibers from ethanol flames", *Micron*, Vol. 35, pp. 461-468, 2004]). 이와 유사하게, 탄소 나노튜브는 레이저 제거 철 또는 니켈 나노입자 촉매의 존재 하에 아세틸렌 화염으로 연소된 CO/H₂/He/C₂H₂ 기체 혼합물을 이용하여 합성되었다(문헌 [Vander Wal et al., "Flame Synthesis of Carbon Nanotubes using Catalyst Particles Prepared by Laser Ablation", *Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, Vol. 49, pp. 879-880, 2004]).

[0009]

다환식 방향족 탄화수소(PAH)는 탄화수소의 불완전 연소, 열분해, 또는 기타 저산소 열 분해의 잔류 입상물(PM) 내에 함유된, 공기로 운반되는 "그을음(soot)"의 부분으로서 형성된다. 이 PAH는 주로 불완전 연소의 바람직하지 못한 부산물로 간주되기 때문에, 다수의 연구들은 연소 공정에서 "그을음"의 형성을 전적으로 최소화하거나 제거하기 위한 방법에 초점이 맞추어졌다(예를 들어, 문헌 [Coppalle et al., "Experimental and Theoretical Studies on Soot Formation in an Ethylene Jet Flame", *Combust. Sci. and Techn.*, Vol. 93, pp. 375-386, 1993] 참조).

[0010]

PAH는 매트릭스의 주변 탄소 원자에 결합된 수소 원자를 가지는 방향족 탄소 융합환의 실질적으로 판상인 구조를 가진다. PAH는 소형 나노유효 스케일의 그래핀으로 사료될 수 있다.

[0011]

그래핀 유도체는 산소와 같은 이종원자 또는 탄소 격자 내 구조적 결함이 부분 도입된, 흑연성 결함을 가지는 구조를 포함한다. 본원에 기재되는 그래핀 유도체는 또한 나노튜브, 나노버드, 풀러렌, 나노-피포드, 엔도풀러렌, 나노-오니온, 산화그래핀, 레이스형 탄소, 및 구조적 또는 화학적 결함을 함유할 수 있는 기타 비그래핀 형

태의 흑연성 탄소와 같은 구조를 포함하기도 한다.

- [0012] 산화그래핀(GO)은 격자 매트릭스 내 각종 탄소 원자에 결합된 히드록실기 및 에폭시드기를 포함하는 비순수 산화 형태의 그래핀의 한 계열이다. GO의 구조적 성질이 심층 연구되었으나(문헌 [Mkhoyal et al., "Atomic and Electronic Structure of Graphene-Oxide", *Nano Lett.*, Vol. 9, pp. 1058-1063, 2009] 참조), GO의 정확한 화학 구조는 적어도 각종 연구 샘플들에서 관찰되는 히드록실기 및 에폭시드기 빈도 및 위치의 측면에서 여전히 논의가 많이 되고 상당히 변형가능한 주제이다.
- [0013] GO는 또한 탄소 시트의 선단(edge)에 위치하는 것으로 판단되는 카르복실산을 포함하는 것으로도 알려져 있다. 이들 각종 작용기는 GO의 추가 화학 작용화를 허용한다. 최근, 그래핀 유도체 내 카르복실기의 히드록실기로의 전환은 "그래피놀"로 불리는 물질을 생성하는 것으로 보고되었다. 열분해를 통한 상기 그래피놀의 그래핀으로의 전환을 위한 각종 착체 및 다단계 방법이 보고되었으나, 아직 상기 방법들은 히드라진과 같은 독성 화학물질의 사용을 포함한다(미국 특허 출원 공보 제2011/0201739호(Beall, 발명의 명칭: 그래핀 및 그래피놀의 제조를 위한 방법 및 시스템(Method and System for Producing Graphene and Graphenol) 및 2011년 8월 18일 공개) 참조).
- [0014] 그래핀과 마찬가지로, GO는 통상적으로 박락된 흑연 산화물로부터 또는 그래핀 자체의 산화에 의해 형성된다. GO 시트는 약 1:2로 높은 산소 대 탄소 측정비를 가지는 광범위한 산화 수준으로 의도적으로 형성될 수 있다. 산화그래핀은 그래핀과 구분되는 그 자체 고유의 물리적 및 화학 특성을 가지기 때문에, 그 구조적 가변성이 많은 실험 연구들에서 덜 선호되었다. GO는 그래핀과 반대로, 친수성이고, 고정성 및 고강도의 전기 절연체이다(문헌 [Dreyer et al., "The chemistry of graphene oxide", *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 39, pp. 228-240, 2010] 참조).
- [0015] 산화그래핀은 염소산칼륨 및 발연 질산으로 처리함으로써 처음으로 제조되었다(문헌 [Brodie, "On the Atomic Weight of Graphite", *Proc. of the Royal Soc. of London*, Vol. 10, p. 249, 1859] 참조). 다소 더 효율적인 공정은 흑연을 산화그래핀으로 전환하기 위해 황산, 질산나트륨 및 과망간산칼륨을 이용하였다(문헌 [Hummers et al., "Preparation of Graphitic Oxide", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 80, p. 1339, 1958] 참조). 최근, 황산, 인산 및 과망간산칼륨을 이용하는, 더욱 더 효율적인 방법이 보고되었다(문헌 [Marcano et al., "Improved Synthesis of Graphene Oxide", *ASC Nano*, Vol. 4, pp. 4806-4814, 2010] 참조).
- [0016] 물 내에 콜로이드상으로 분산된 GO는 히드라진 일무수물을 이용하여 그래핀으로 화학적으로 환원될 수 있다. GO에 대한 기타 화학 환원제에는 히드로퀴논, 기상 수소, 및 강염기성 용액이 포함된다. GO의 열 박락(exfoliation) 및 환원은 이산화탄소 기체의 발생 부산물 제거를 위해 압출됨과 함께 1050°C로 가열될 때 일어난다. 마지막으로, GO의 전기화학 환원은 비전도성 기재 상의 GO 필름의 상반되는 끝에 전극을 둔 후, 필름에 전류를 인가함으로써 달성될 수 있다.
- [0017] 지금까지 GO의 그래핀으로의 완전 환원은 문헌에 보고되지 않았으나, GO는 약 1:24로 낮은 산소 대 탄소 측정비로 소위 "rGO"(환원된 산화그래핀)를 제조하기 위한 다수의 상이한 공정들에 의해 환원될 수 있다.
- [0018] rGO는 많은 화학적, 물리적 및 전기화학적 성질이 GO의 해당 성질보다 그래핀의 해당 성질과 더 유사하게 나타나는 것으로 관찰되었음이 주목할만하다.
- [0019] 그래핀 및 이의 다수의 유도체는 부분적으로는 윤활제, 복합 강화재용 분자 수준 코팅, 열 차폐, 탄소도레드 트랜지스터, 집적 회로 및 강화 섬유 및 케이블을 포함하나 이들에 국한되지 않는 다수의 잠재적 용도들로 인해, 현재 다수의 연구 및 폭넓은 검토의 주제이다.
- [0020] 그래핀 제조에 있어서의 격리된 폐탄소의 용도.
- [0021] 탄소성 폐기물의 "바이오차르" 유사물로의 전환 또는 이산화탄소로부터의 메탄을 합성을 포함하나 이들에 국한되지 않는, 각종 형태의 탄소 폐기물 격리가 당업계에 알려져 있으나(예를 들어, 문헌 [Hogan et al., "Biochar: Concept to Sequester Carbon", *Encyclopedia of Earth. National Council for Science and the Environment*, Washington, D.C., 2011]; [Jiang et al., "Turning carbon dioxide into fuel", *Phil. Trans. R. Soc. A*, Vol. 368, pp. 3343-3364, 2010] 참조), 그래핀의 합성에 있어서 탄소성 피드스톡 또는 촉진제로서의 상기과 같은 격리되거나 포획된 탄소 폐기물의 유익한 용도는 아직 보고되지 않았다.
- [0022] 이식가능한 의료 보철 장치.
- [0023] 이식된 의료 보철의 성공에 있어 한 중요 인자는 장수 및 감염 방지의 목적 모두에 있어 마찰 표면의 균일성이

다. 의료 이식 금속성 장치 상의 요철은 세균을 정박하는 위치를 제공한다. 맥관구조 또는 혈관계내 금속성 장치에 대해, 이는 또한 심장 마비 또는 발작을 초래할 수 있는 위험한 혈소판 응집 위치를 제공한다. 그러한 이식가능한 의료 보철 장치를 원자 수준에 근접하는 완전 평활함을 가지도록 하는 나노연마는 그러한 장치의 안전성 및 효능을 크게 진전시키게 된다.

[0024] 나노-약제, 중앙학, 및 의학 영상.

[0025] 암 부위로의 방사능 또는 화학요법 약물의 표적화 향상 및 의학 영상을 위한 콘트라스트 제공성은 의료 분야에서 활발한 연구 분야이다. 자철석 나노입자는 자기 공명 영상을 위한 중앙 콘트라스트제로 사용되어 왔다(예를 들어, 문헌 [Tiefenauer et al., "In vivo evaluation of magnetite nanoparticles for use as a tumor contrast agent in MRI", *Magnetic Resonance Imaging*, vol. 14, no. 4, pp. 391-402, 1996] 참조). 체내 중앙에 표적화 약물 요법제를 전달하기 위한 수단으로서 "작용화된" 베키틀을 사용하도록 하기 위한 상당한 연구 및 검토가 현재 이루어지고 있다(예를 들어, 문헌 [Yoon et al., "Targeted medication delivery using magnetic nanostructures", *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 19, 9 pages, 2007] 참조.).

[0026] 강 제조.

[0027] 강의 표면 상의 구멍(pit) 및 요철은 녹으로도 알려져 있는 산화제2철의 형태의 파괴성 산화의 형성을 위한 표면을 제공한다. 이러한 구멍 및 요철의 환원 또는 제거는 그러한 강 구조의 수명을 증진시키게 된다.

[0028] 그래핀 및 GO 반응 환경.

[0029] 본 발명의 일부 실시양태들에서, 그래핀 및 산화그래핀 구조는 반응 엔벨로프로써 작용하도록 각종 용매 중에 사용되고, 이는 반응이 생물학적 시스템에서 효소가 작용하는 방식과 열역학적으로나 이와 다른 방식으로 바람직하지 못하게 유사한 반응이 일어나도록 하는 나노-환경을 발생시킨다. 이 그래핀 반응 엔벨로프(GRE) 및 산화 그래핀 반응 엔벨로프(GORE)는 정상적으로는 반응 엔벨로프 외에서 일어나지 않는 화학 반응 및 원자성 재형성, 예컨대 원자의 결정으로의 재구조화가 일어나도록 허용한다. GRE 또는 GORE는 "마이크로- 또는 나노-반응 용기"로 작용하고, 이는 이어서 엔벨로프의 부분을 나노연마성 또는 기타 나노입자 내로 집어낼 수 있고, 이로써 그것은 반응 생성물의 부분이 된다. 한 실시양태에서, 엔벨로프는 철로부터의 나노-강의 제조를 위한 나노-블라스트 퍼니스로서 작용한다.

[0030] 강은 그것이 만들어지는 조건에 따라, 페라이트, 오스테나이트, 퍼얼라이트, 마르텐사이트, 바이나이트, 레테부라이트, 세멘타이트, 베타 페라이트, 헥사페림, 및 이들의 임의의 조합을 포함하나 이들에 국한되지 않는 다수의 상이한 형태들을 취할 수 있다. GRE 또는 GORE에서 형성된 본 발명의 나노-강은 페라이트, 오스테나이트, 퍼얼라이트, 마르텐사이트, 바이나이트, 레테부라이트, 세멘타이트, 베타 페라이트, 헥사페림, 및 이들의 임의의 조합의 형태일 수 있다.

[0031] 나노강, 나노로봇공학 및 나노기계 제작.

[0032] 나노-결정성 금속성 합금 합성은 당업계에 공지되어 있다(문헌 [Alavi et al., "Alkaline-Earth Metal Carbonate, Hydroxide and Oxide Nano-Crystals Synthesis Methods, Size and Morphologies Consideration", pp. 237-262 in *Nanocrystals*, ed. by Matsuda, InTech, Rijeka, Croatia, 2011]). 그러나 강 강화 나노입자, 나노-오니온의 합성, 및 순 나노-강 결정 및 나노 유효 범위의 금속 시트의 제조 방법은 아직 보고되어 있지 않다.

[0033] 나노로봇공학은 통상 나노스케일 성분으로부터 크기가 0.1 내지 10 μm 범위인 기계적 장치의 제작 및 나노기술 공학의 과학을 지칭한다. 이들 이론적 장치에 대한 다른 일반명은 나노보트, 나노이드, 나나이트 및 나노마이트이다. 이 분야에서의 향후 개발로써, 무엇보다 소형 원격 작동 수술 기기 및 나노스케일 전자 장치의 구축이 가능한 것으로 상정된다. 소형 강 결정 또는 빌렛의 용이하고 저렴한 나노-제작 방법은 이러한 과학을 상당히 진전시킬 가능성이 크다.

[0034] 콘크리트화 및 아스팔트화 기술.

[0035] 콘크리트 및 아스팔트 콘크리트는 건축에 이용되는 2가지 통상의 복합 물질이다. 콘크리트는 최소한 시멘트형 물질, 미세 응집물, 조질의 응집물 및 물로 형성된 복합체이다. 아스팔트 콘크리트는 최소한 아스팔트, 일부 조석유 및 천연 침착물에 존재하는 고점도의 점질 흑색 타르 유사 물질, 및 조질 응집물로 통상 형성된 복합체이다. 상기 물질의 강도를 증가시키기 위한 시도로 많은 유형의 혼합물 및 첨가제가 수년간에 걸쳐 개발되었다.

- [0036] 상기 콘크리트 "첨가제"들 중 가장 전반적인 것은 2가지 일반 범주, 즉 물-감소 고성능가소제(광위 물 감소제로도 알려짐) 및 섬유 강화 콘크리트(FRC) 생성에 사용되는 합성 강화 섬유로 분류된다. 최신 세대형 폴리카르복실레이트 에테르계 고성능가소제(PCE) 및 폴리프로필렌글리콜-유도체 혼합물을 포함한 고성능가소제는 복합재 형성에 필요한 물의 양을 감소시키는 작용을 한다. 고성능가소제는 또한 콘크리트 슬러리의 레올로지(유동 특성)를 향상시키고, 이로써 치유 이전에 작업성을 향상시킨다(문헌 [Palacios et al., "Effect of superplasticizer and shrinkage-reducing admixtures on alkali-activated slag pastes and mortars", *Cement and Concrete Research*, Vol. 35, pp. 1358-1367, 2004]; [Aitcin et al., "Superplasticizers: How they Work and Why The Occasionally Don't", *Concrete International*, Vol. 16, pp. 45-52, 1994] 참조).
- [0037] FRC의 경우, 합성 섬유(전형적으로 폴리프로필렌 섬유)가 매트릭스의 강도를 증가시키고 콘크리트의 변형성을 향상시키기 위한 것이다. 콘크리트 강화 섬유는 콘크리트 내 마이크로-크랙을 가교하고 분리를 감소시킴으로써, 콘크리트가 균열을 따라 완전 분리되지 못하는 것을 막으면서 그 하중을 지지하는 성능을 유지하도록 함을 의미한다(문헌 [Soroushian et al., "Mechanical Properties of Concrete Materials Reinforced With Polypropylene or Polyethylene Fibers", *Materials Journal*, Vol. 89, pp. 535-540, 1992] 참조).
- [0038] 실제로, 어떠한 유형의 "첨가제"도 콘크리트 또는 아스팔트 콘크리트 제품 또는 시스템의 강도의 급증을 나타내지 않았다. 그래핀 및 소정의 그래핀 유도체는 당업계의 현 상태의 방법 대신에 콘크리트 및 아스팔트에 대한 강화 "첨가제"로서 사용될 수 있는 것으로 판단된다.
- [0039] 군사 및 탄도케도 과학
- [0040] 콜럼비아 대학(Columbia University, 미국 뉴욕주 뉴욕시 소재)에서의 최근 연구에 따라, 그래핀은 지구상의 가장 강한 물질로 규명된다. 콜럼비아 연구원에 따르면, 그래핀의 과도한 강도가 이의 공유 탄소-탄소 결합 매트릭스에 기인한다. 시험한 그래핀 샘플은 그래핀의 무결점 단층이었다. 샘플의 시험으로, 그래핀의 단일 시트가 42 Nm^{-1} 의 고유 강도를 가지는 것으로 밝혀졌다.
- [0041] 현대 향탄도케도 과학은 계속 증가하고 있는, 탄도케도 발사체 및 파편으로부터의 보호를 제공하는 보다 얇은 수단을 개발하고자 모색한다. 이러한 취지에서, 중합체-매트릭스-복합재(PMC)의 분자 강화재를 위한 신규 수단은 계속해서 검토되고 있다. 당업계의 현 기술 상태는 수가지 종류의 고성능 탄도케도 실 및 섬유, 예컨대 S-글래스, 아라미드(예를 들어, 케블라(Kevlar)[®] 29, 케블라[®] 49, 케블라[®] 129, 케블라[®] KM2, 트와론(Twaron)[®]), 고배향 초고분자량의 폴리에틸렌(예를 들어, 다이니마(Dyneema)[®], 스펙트라(Spectra)[®]), PBO(예를 들어, 자일론(Zylon)[®]) 및 폴리피리도비스이미다졸(PIPD)(M5[®]로 칭해짐) 등을 이용한다.
- [0042] 이 섬유들의 전형적 특성은 매우 낮은 밀도 및 높은 인장 강도이며, 이에 상응하여 높은 에너지 흡수 용량을 가진다. 중합체 매트릭스 복합(PMC) 탄도케도 패넌의 경우, 섬유의 힘-분산 변형능은 복합체의 주위 수지에 의해 심하게 방해되고, 이는 발사체로부터의 충격 시에 수지 매트릭스의 충격파 및 균열 조건 하에서 불능을 초래한다. 텍스타일 복합 탄도케도 패넌에 도입된 그래핀 및 이의 유도체는 전형적 PMC 수지-매트릭스와 동일한 제한의 문제를 가지지 않는다.
- [0043] 그래핀 및 이의 유도체 구조는 향탄도케도에 대한 특유의 기회 및 물질을 나타낸다. 그래핀 및 이의 유도체는 ~1000 Gpa의 영율 및 약 13 내지 53 Gpa의 강도와 함께, 특히 높은 탄성율 및 인장 강도를 가진다. 종래 향탄도케도 섬유 및 복합재에 비해, 그래핀 및 이의 유도체의 가능성은 당업계의 현 상태의 방법보다 더욱 더 우수하다.
- [0044] 미 육군 네틱 병사센터(U.S. Army's Natick Soldier Center)와 함께 연구하고 있는 나노컴프 테크놀로지스 인코포레이티드(Nanocomp Technologies Inc.)(미국 뉴햄프셔주 콩코드 소재)는 탄소 나노튜브(CNT) 기술에 기초한 경량 탄도케도 무장의 신생을 개발하고자 모색하고 있다. 2009년 4월에, 보고에 따르면 상기 회사는 ~5 mm 두께의 CNT-복합 탄도케도 패넌이 9 mm의 총탄을 정지시킬 수 있음을 입증하였다. 산업적으로 확장가능한 그래핀 및 그래핀-유도체 합성의 부가적 진전은 분명 상기 기술을 상업화에 더 근접하게 이동시킬 것이다.
- [0045] 기계적 시스템의 윤활.
- [0046] 모든 기계적 시스템들은 상호작용성 구성 부품들 간의 마찰을 수반한다. 그러한 상호작용은 레이스를 따라 미끄러지는 볼 베어링, 실린더 슬리브에 대하여 이동하는 피스톤 링, 또는 캠샤프트의 로브와 이의 캠 팔로우어 간의 접촉과 같이 단순할 수 있다. 이 모든 실시예들에서, 상호작용성 표면들 간의 마찰은 고려하게 되는 한 인

자이다. 임의의 시스템에서의 마찰은 스트레스, 피로, 마모, 열, 소음, 진동 및 심지어는 불능의 원인이다. 상기 금속 함유 기계적 시스템의 다른 한 통상의 해는 부식이다.

[0047]

대부분의 환경에서, 공학 과학은 상호작용성 표면을 가지는 물리적 및 기계적 시스템에 고유한 마찰을, 그 표면을 최고의 실제적 평활도로 기계가공하고 피니싱함으로써, 감소시키고자 모색한다. 현재 완벽하게 평활한, 즉 요철이 완전히 없는 마찰 표면은 없다. 상기 비균일 표면 요철의 상호작용은 마찰을 증가시킨다. 필요한 경우, 물리적 및 기계적 시스템의 상호작용성 성분들은, 적절한 성능을 허용하고 고유 마찰을 감소시키는 데 필요한 내인성을 가지도록 기계가공되고 연마된다. 지금까지 성분들이 높은 내인성($R_a < 50 \text{ nm}$)을 가지도록 소위 "고도 연마(super-polishing)"를 통한 마찰의 현저한 감소는 상당한 생성 시간 및 비용 부가를 의미하였다. 일반적으로, 현대 기계가공 과학으로 인해, 기계가공 정밀성은 경비로 이어질 수밖에 없었다.

[0048]

또한, 통상 양자 모두 흡입된 및 터보차저가 달린 가솔린 및 디젤을 포함한 모든 내부 연소 엔진, 터빈, 및 기타 기어 포함 시스템은 적절한 작동을 위해 윤활이 필요하다. 이 기계의 최적 윤활을 제공함에 있어 각종 시도들은 개시 이후 엔진 및 기어 윤활 분야에서 행해졌다. 윤활제, 예컨대 올리브 오일 및 소정의 석탄산 비누에 있어서의 첫 번째 그러한 시도는 그 후, 더 정교한 탄화수소계 윤활제로 대체되었고, 이들 다수는 더욱 더 정교한 첨가제 패키지를 함유하고 이들 각 첨가제는 상기 시스템에서의 윤활에 있어 각종 고유 문제들 해결하고자 시도하였다.

[0049]

금속 함유 기계적 시스템, 예컨대 내부 연소 엔진의 윤활화를 위한 당업계의 현 상태는 금속-대-금속 접촉을 방지하기 위한 비압착성 유체 및 배리어 코팅을 이용함으로써 기계적 시스템의 금속성 표면을 상호작용시킬 때 요철의 문제를 "해결"하기 위한 방법 및 물질을 사용하는 탄성-수력학 윤활(EHL) 기법을 이용하는 것이다. 이들 방법 모두는 금속 성분 표면의 소위 R_a (조도 평균) 값에 영향을 주지 않고, 요철 자체의 마찰 유발 효과를 개선시키게 된다.

[0050]

금속 마찰 표면, 및 이를 포함하는 시스템을 보존하고 보호하기 위해, 각종 목적을 위해 각종 윤활 첨가제, 예컨대 분산제, 부식 방지제, 점도 증진제, 밀봉 팽창제, 유동점 강하제, 폼 억제제, 마모방지제 및 항산화제가 사용된다. 마찰 감소를 위해 개발된 일부 윤활 첨가제에는 항공 윤활제에 있어 보편적이나 엘라스토머 개스킷 및 밀봉재를 천천히 공격하는 것으로 알려져 있는 트리오르토크레일 인산염(TOCP, 또는 간단하게는 TCP); 염산을 형성하기 위해 불완전 연소 산물과 조합하는 것으로 알려진 나프텐산 탄화수소 세제; 촉매 컨버터가 장착된 차량에 문제가 되는 디알킬디티오인산아연(ZDDP); 수중 생물에 극히 유해한 것으로 세계적으로 알려진 염소화 파라핀; 많은 이들에 의해 윤활화를 위해 바람직하지 못한 것으로 간주되는 현탁 고체, 예컨대 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE, 상표명 테플론(Teflon)[®]); 베어링을 이용하는 시스템에서 바람직하지 못한 것으로 많은 이들에 의해 간주되는 흑연 분말; 연료 경비를 감소시키는 것으로 보고된 금속인 몰리브덴; 이황화텅스텐 나노-오니온, 일시적 배리어 용액; 베어링을 포함하는 시스템에 이용되는 흑연에 반대하는 이들에 의해 불평을 다시 야기하면서, 연마성 입자의 전형적 응집을 저해하기 위한 벤킨스터폴러렌, 또 다른 고가의 임시 용액, 및 흑연에 현탁된 나노다이아몬드가 포함된다. 윤활 첨가제는 또한 종종 분해 시에 비독성 기체의 생성에 기여할 수 있는 인산염 및 황화물을 함유한다.

[0051]

기계적 시스템 내의 탄소성 침착물은 바람직하지 않을 것으로 거의 보편적으로 간주되고 있어, 다수의 현대 윤활제들은 임의의 탄소성 침착물의 형성을 억제 및/또는 방지하도록 구체적으로 설계 및 제형된다. 종래 EHL 정보는 내부 연소 엔진 오일 윤활제는 불완전 연소 및 열분해에 의해 베이스(base) 윤활제 및 이의 첨가제의 열분해를 도모하지 않고 저지하기 위해, 가능한 한 물리적으로나 화학적으로 안정하도록 제형되어야 함을 제시하고; 이는 종래 윤활제의 그러한 열 파괴의 산물이 밸브를 막히게 하고, 피스톤 링을 코팅하며, 일반적으로 엔진의 작동 효율 및 기대 수명을 감소시키는 경향이 있는 유해 탄소성 침착물(예컨대, 슬러지)을 생성시키기 때문이다. 분산제는 통상 슬러지의 응집을 방지하기 위해 윤활제에 사용된다(예를 들어, 문헌 [Won et al., "Effect of Temperature on Carbon-Black Agglomeration in Hydrocarbon Liquid with Adsorbed Dispersant", *Langmuir*, Vol. 21, pp. 924-932, 2005]; [Tomlinson et al., "Adsorption Properties of Succinimide Dispersants on Carbonaceous Substrates", *Carbon*, Vol. 38, pp. 13-28, 2000]; [Wang, "Synthetic and Characterization of Ethylene Carbonate Modified Polyisobutylene Succinimide Dispersants", University of Waterloo Masters Thesis, 2010] 참조). 불완전 연소의 결과인, 엔진에서 나오는 블로바이 그을음은 매우 연마성이고 금속 부품을 손상시킬 수 있는 것으로 나타났다(예를 들어, 문헌 [Jao et al., "Soot Characterisation and Diesel Engine Wear", *Lubrication Science*, Vol. 16, pp. 111-126, 2004]; [Ryason et al., "Polishing Wear by Soot", *Wear*, Vol. 137, pp. 15-24, 1990]; [Yamaguchi et al., "Soot Wear in

Diesel Engines", *Journal of Engineering Tribology*, Vol. 220, pp. 463-469, 2006]; [Gautam et al., "Effect of Diesel Soot Contaminated Oil on Engine Wear-Investigation of Novel Oil Formulations", *Tribology International*, Vol. 32, pp. 687-699, 1999] 참조). "무회(ashless)" 엔진 오일은, 윤활 제형이 가능한 한 탄소 입자가 없도록 유지되어야 하고, 모든 탄소성 엔진 침착물이 유해하고 나쁘다는 관념을 지지하는 생성물의 또 다른 예이다. 현 EHL 패러다임 하에, 탄소성 그을음 및 침착물의 형성을 초래하는 윤활 첨가제의 열적 해체 및 열분해는 보편적으로 바람직하지 않은 것으로 간주된다.

[0052] 윤활제 및 이의 첨가제에 대한 현 시험 표준은 이 윤활 패러다임에 대한 추가 증거이고 이를 지지한다. 노악(Noack) 휘발성 시험(ASTM D5800)은, 윤활 제형은 증기화의 증가로 더욱 점성이 커지기 때문에 온도의 함수로서 그 제형의 증기화를 측정한다. 상기 시험은 모터 오일의 한 덩어리를 1시간 동안 샘플에 대해 일정 공기 흐름 하에 250℃의 노악(Noack) 장치에 넣는 것을 수반한다. 이어서, 샘플을 칭량하여, 휘발성 유기 화합물(VOC)의 손실로 인한 질량 손실을 구한다. 질량의 허용가능한 손실은 ~13 내지 15% 이하이다. 윤활제는 API CJ-4 모터 오일 표준(미국) 또는 ISLAC GF-4 모터 오일 표준(유럽 연합) 하에 인증을 받기 위해 상기 시험을 통과해야 한다.

[0053] 다른 윤활제 산업 증발 시험에는 ASTM D972 및 ASTM D2595가 포함된다. ASTM D972는 샘플에 대한 일정한 공기 흐름(2 L/min)으로 100 및 150℃의 온도에서 윤활제 제형을 시험한다. ASTM D2595는 샘플에 대한 일정한 공기 흐름(2 L/min)으로 93 내지 316℃의 온도에서 윤활제 제형을 시험한다.

[0054] 현대 윤활제 산업은 일부 경우에, 황산화제 "헌더드" 페놀, 소정의 살리실레이트, 및 소정의 아민과 같은 환식-탄소 함유의 첨가제를 포함하는, 비교적 고가인 첨가제들의 비교적 적은 양의 조합과 함께, EHL 윤활 제형 내 직쇄 또는 분지쇄 탄화수소의 베이스 윤활제를 거의 독점적으로 이용한다. 가장 종종은, 종래 기술에 있어서의 환식-탄소 함유의 윤활제 황산화제 첨가제의 사용은 대부분 인-시츄 형성 과산화물의 라디칼로부터 상기 산화를 억제함으로써 기저의 베이스 윤활제를 향상 또는 보호하기 위한 노력에 제한된다.

[0055] 전체의 상기 EHL 윤활 패러다임 및 산업 시험 표준은 엔진 및 기계적 시스템 내부에서 불완전 연소 또는 열분해의 탄소성 생성물이 보편적으로 유해하고 바람직하지 않다는 전제를 기초로 한다. 이는, 세제, 분산제, 및 경계 필름을 함유하는 윤활제의 사용의 최적 결과가 기계적 시스템의 윤활된 내부가 완벽하게 깨끗하고 가능한 한 탄소성 침착물 및 연마성 마모가 없도록 유지되는 것임을 제시한다.

[0056] 윤활에서의 풀러렌의 제조 및 사용.

[0057] 1985년에 처음 발견되어 후기 측지선 돔 건축학자 buckminster 풀러(Buckminster Fuller)의 이름을 본따서 명명된 풀러렌은 전체적으로 탄소 환으로 구성된 외부 쉘을 갖는 분자들의 한 부류이다. 풀러렌의 기본적 구형 변종은 buckminster풀러렌 또는 간단하게는, "벅키볼"이다. 벅키볼은 그 중공 코어 내에 각종 원자, 이온, 또는 착체가 포획된, 본래 내면체성일 수 있다. 금속성 이온을 함유하는 내면체성 메탈로풀러렌은 중요한 현 과학적 질의 및 연구의 주제이다.

[0058] 수학적 측면에서, 벅키볼은 5각형 및 6각형 탄소 환으로 이루어진 3가 볼록 다각형이다. 벅키볼은 $V-E+F=2$ (여기서, V, E, 및 F는 볼 외측에 있는 꼭짓점, 모서리, 및 면의 수임)라는 점에서 에일러의 다각형 식을 충족한다. 비등정형 풀러렌의 측면에서, 일부 214,127,713개의 상이한 변형체가 있다. 순수 단순 벅키볼이 상업용의으로 C₆₀ 및 C₇₀ 형태로 상업용의으로 이용가능하나, 매우 비싸고; 일반적으로, 100 mg의 물질 당, \$900 내지 \$1,000 이다.

[0059] 벅키-다이아몬드는 풀러렌 또는 풀러렌 유사 외부 쉘 내 다이아몬드 코어의 나노스케일 탄소 착체이다(예를 들어, 문헌 [Barnard et al., "Coexistence of Bucky-diamond with nanodiamond and fullerene carbon phases", *Physical Review B*, Vol. 68, 073406, 2003] 참조). 이 구조는 지금 나노-오니온 및 나노다이아몬드의 상호전환 사이의 중간 구조인 것으로 판단된다. Barnard 등은 벅키-다이아몬드가 ~500 내지 1,850 원자(직경 ~1.4 내지 2.2 nm)의 크기 범위의 나노다이아몬드 및 풀러렌의 공존 하에 탄소의 메타안정 형태인 것으로 예측한다.

[0060] Barnard 등(문헌 ["Substitutional Nitrogen in Nanodiamond and Bucky-Diamond Particles", *J. Phys. Chem. B*, Vol. 109, pp. 17107-17112, 2005])은 이중 원자, 예컨대 이 경우에는 질소를 벅키-다이아몬드 구조에 혼입할 수 있음을 제시한다. 최근, Yu 등(문헌 ["Is There a Stable Bucky-diamond Structure for SiC Cluster", submitted to the *Journal of Chemical Physics* on August 24, 2011])은 컴퓨터 분자 모델링에 기초한 안정된 Si₆₈C₇₉ 벅키-다이아몬드 구조를 제안하였다. 안정한 상태에서 나노다이아몬드 코어 및 풀러렌 유사 쉘은 상호 화

학 결합된 것으로 판단되지 않는다. Yu 등의 모델링은 이 Si-C 구조의 가열 시에, 35-원자 코어는 112-원자 셀 보다 낮은 온도에서 분해하게 되고, 이어서 코어는 셀 내에 혼입되게 됨으로써 냉각 시에 보다 큰 보유된 풀러렌 유사 셀 구조를 형성한다는 것을 예측하였다.

[0061] 풀러렌은 윤활 과학에 있어 유망한 신규 나노기술이 되고 있다. 배리어 윤활제로서 풀러렌을 사용하여 검침을 충전하고 가동부 상에 마찰학적 필름을 제공하기 위한 많은 시도들이 있었다. 안타깝게도, 유용한 풀러렌의 제조를 위한 대규모 및 상업용의으로 실행가능한 수단은 찾기 힘든 것으로 입증되었다. 역시, 마찰학에 있어 당업계 의 현 상태는 가동부의 표면 상의 마찰학적 필름 및 코팅에 초점이 맞추어졌다. 그러나, 이 구형 패러다임은 마찰 자체의 기저 요인인 상호작용성 금속부 상의 요철을 해결하지 못한다.

[0062] 나노기술의 도래 및 마찰학의 과학은 각종 나노입자의 사용을 통해 윤활에의 새로운 접근법을 도입하였다. 미국 특허 공보 제2007/0292698호(발명의 명칭: "건식 윤활제, 습식 윤활제, 윤활 첨가제, 윤활제 코팅, 내부식성 코팅 및 열 전도성 물질로서의 트리메타구(Trimetaspheres as Dry Lubricants, Wet Lubricants, Lubricant Additives, Lubricant Coatings, Corrosion-Resistant Coatings and Thermally-Conductive Materials)", Gause, 및 2007년 12월 20일 공개)는 상승된 온도에서 급속히 분해하는 단순 탄소 풀러렌 또는 "벽키볼" 대신에, 현탁된 고체 윤활제로서의 스킨들 함유 메탈로풀러렌 벽키볼의 사용을 개시한다.

[0063] 윤활 첨가제로서의 외부 분리 단일 나노-벽키다이아몬드(SNBD)의 사용이 상정되었으나, 이 분자는 요망되지 않은 응집체로부터 본래 분리하기 어렵고, 그것이 윤활 및 기타 용도들에 유용하도록 만드는 단계가 필요하다(예를 들어, [Ho, D. (ed.), Nanodiamonds: Applications in Biology and Nanoscale Medicine, Ch. 1, "Single-Nano Buckydiamond Particles, Synthesis Strategies, Characterization Methodologies and Emerging Applications", by Osawa, E., Springer Science + Business Media, LLC, New York, 2010] 참조).

[0064] 나노머티리얼즈 리미티드(NanoMaterials, Ltd.)(이스라엘 네스지오나 소재)는 일련의 이황화텅스텐 나노분말 함유 윤활제를 생산하였다. 이 흑색 텅스텐 이황화텅스텐 오니온 구조는, 표면 요철 및 웨드층을 충전하여, 상호작용성 금속 엔진 성분들 간의 저마찰 상호작용성 배리어로서 작용하도록 하기 위한 것이다.

[0065] 나노루브 인코포레이티드(NanoLube, Inc.)(미국 일리노이즈주 롬바드 소재)는 마찰을 감소시키기 위해 윤활제에 도입되는, 다이아몬드루브(DiamondLube)TM 명으로 시판되는 비연마성 탄소 나노스피어를 생산하는 것으로 주장한다. 나노루브TM 제품은 경량 오일 중에 현탁된, 고가이나 단순한 풀러렌인 것으로 보인다.

[0066] 플라즈마켄 게엠베하(PlasmaChem GmbH)(독일 베를린 소재)는 거울 유사 평활도가 되도록 내부 엔진 부품을 연마할 수 있는 폭파(detonation) 합성에 의해 형성되는 흑연 나노입자 및 다이아몬드를 함유하는 것으로 주장되는, 상표명 아도(ADDO)[®] 하에 모터 오일용 첨가제를 시판한다. 흑연은 나노다이아몬드의 응집을 감소시키기 위해 현탁액에 첨가되는 것으로 추정된다.

[0067] 폭파 나노다이아몬드는 트리니트로톨루엔 및 헥소젠의 산소 결핍 혼합물의 폭발적 폭파에 의해 전형적으로 형성되는 나노다이아몬드 생성물이다(예를 들어, 문헌 [Mochalin et al., "The properties and applications of nanodiamonds", *Nature Nanotechnology*, Vol. 7, pp. 11-23, 2012] 참조). 생성되는 나노다이아몬드는 통상 5 nm 다이아몬드상 입자의 1- μ m 클러스터의 형태이고, 이 때 각 나노입자는 표면 작용기의 층과 함께 다이아몬드 코어를 포함한다.

[0068] 다른 나노다이아몬드 형성 방법은 비폭파 기법, 예컨대 레이저 삭마, 다이아몬드 마이크로결정의 고에너지 볼 밀링, 플라즈마-보조 화학 증착, 오토클레이브 합성, 탄화물의 염소화, 흑연의 이온 조사, 탄소 나노-오니온의 전자 조사, 및 초음파 캐비테이션을 이용한다. 이 생성되는 비폭파 나노다이아몬드는 합성 시에 클러스터를 형성하는 경향이 있고, 응집된 나노다이아몬드 생성물을 깨끗하게 분리하기 위한 공정을 개발하는 데 많은 노력을 기울였다.

[0069] 당업계의 현 상태뿐만 아니라 마찰 감소로의 상기 해결책들 중 대부분에 있어서 공통된 요소는 문제의 근간이 되는 요인, 즉 요철 자체를 제거 또는 "해결"하는 것이 아닌, 기계적 시스템의 상호작용하는 금속성 표면 상의 요철 문제를 "해소"하는 방법 및 물질을 이용하는 탄성-수력학 윤활(EHL) 기법을 사용하는 것이다. 요철의 연마 및 감소를 해결하기 위해 시도하는 상기 방법 및 물질은 바람직하지 못하게 큰 클러스터로의 응집을 방지하기 위해 이용되는 물질 내에 현탁되어야 하는 외부 첨가된 나노다이아몬드 연마제를 이용함으로써 행한다. 상기 방법 및 물질 중 어느 것도 외부 첨가된 나노다이아몬드 윤활제 연마제로부터의 요망되지 않는 입자 응집이라는 당업계의 현 상태 하의 고유 문제를 해결하기 위한 신규 접근법인, 액체 전구체로부터의 유익한 탄소성 마찰학

적 입자 또는 나노-연마제의 인-시츄 형성을 위한 기법 또는 수단을 수반하지 않는다.

발명의 내용

발명의 개요

본 발명은 그래핀, 그래핀 유도체 및 나노입자의 용이한 합성 및 이들의 마찰학적으로 유익한 윤활 첨가제로서의 사용을 위한 방법에 관한 것이다. 본 발명의 방법의 생성물은 마찰학, 나노기술, 기계가공 및 공구가공, 윤활, 금속 세공, 드릴링, 마이닝, 도로 제작, 부식방지 코팅 제작, 암 터널링, 경로, 몰드 제작, 광학 렌즈 제작, 군사 공학, 보석 절삭 및 연마, 항공우주 공학, 자동차 공학, 고속 레일, 해양 공학, 의약, 핵 의약, 의학 영상 및 진단제, 트럭 수송, 크레인 및 중장비 제작, 농장비 제작, 오토바이 제작, 전기 모터 제작, 케이블 및 와이어 제작, 샌딩, 핵, 태양, 풍력 및 통상적 전력 발생, 수력전력 발생, 전자공학, 집적 회로 기술, 전지 기술, 연마 화합물 제작, 강 제작, 금속 연마, 및 금속 표면의 화학 경화를 포함하나 이들에 국한되지 않는, 많은 분야에 있어서의 다수 용도를 가진다.

본 발명은 또한 정상적으로 작동하는 국소 열분해 조건 하에서 마찰학적으로 유용한 흑연성 탄소 구조의 인-시츄 형성에 있어 희생 탄소원으로 작용하도록 선택된 하나 이상의 첨가제 및 윤활제를 포함하는 윤활 조성물에 관한 것이다. 또한, 그래핀, 산화그래핀, 환원된 산화그래핀, 및 기타 그래핀 유도체 구조 및 연마성 나노입자의 엑스-시츄 합성 방법이 개시된다. 엑스-시츄 합성 생성물의 분리 수단은 또한 "역학적 퍼니스" 장치의 사용에 의해 더욱 밝혀진다.

또한, 본 발명은 엔진, 터보, 터빈, 트랙, 레이스, 휠, 베어링, 샤프트, 트랜스미션, 기어 시스템, 기계가공된 상호작용 경질 표면을 이용하는 기타 물리적 및 기계적 시스템의 연마, 경화, 및 윤활 가동부를 위한 윤활 조성물 및 방법에 특히 유용하다. 한 실시양태에서, 방법 및 윤활 조성물은 금속성 상호작용성 표면에서 무엇보다도 거의 무마찰 완전성을 제공한다.

한 실시양태에서, 본 발명의 윤활 조성물은 엔진, 터보 또는 터빈이 윤활 조성물 및 방법의 윤활 및 연마 효과를 통해 마찰이 감소하기 때문에 종래 윤활제로 윤활될 때보다 더 큰 유용 마력 및 토크를 생성하도록 한다. 마력 및 토크와 같은 효율 지시자는 윤활 조성물을 엔진에 초기에 도입한 후, 수일, 수주, 수개월의 정상적 사용 기간에 걸쳐 증가하는 것으로 관찰된다. 일부 실시양태들에서, 본원에 개시된 방법 및 윤활 조성물로부터의 이익은 윤활된 가동부의 표면에 나노입자 또는 나노시트의 마찰학적 경계를 형성하는 것을 포함하고, 그 가동부에서 상기 나노입자 또는 나노시트는 금속 표면으로부터 산화를 활발히 제거하고, 그것을 방지하고, 마찰 감소에 있어 의도된 역할을 수행함에 있어 산화 분자를 유익하게 사용하는 작용을 한다.

의약, 핵 의약, 의학 영상 및 진단제의 경우, 본 발명은 방사능 동위원소, 기타 금속 이온, 또는 기타 치료제를 치료적 이유로 체내 위치에 전달하기 위해, 또는 자기 또는 기타 진단 화상의 해상도를 증진시키기 위해 매우 불활성이고 안전하며 극미하게 작은 벡터를 생성시킨다. 또한, 이러한 자기 또는 상자성 구상체를 사용하여, 인위적으로 유도된 강자성 분야, 예컨대 자기 공명 영상(MRI)에서 종양 및 암 세포를 근절하고, 이로써 구상체를 격렬하게 회전 또는 진동하도록 강제함으로써, 표적 세포 또는 조직을 그 안으로부터 열적으로 말소하는 데 충분한 열을 발생시킨다.

한 실시양태에서, 본 발명은 탄소성 물질 탄소원으로부터 흑연성 탄소를 형성하기 위한 경제적인 탈수 반응 또는 환류 열분해를 포함한다. 상기 방법은 산업적 생성을 위해 규모확장도 가능하다. 탄소원은 바람직하게 당 또는 기타 6개 탄소 환 함유의 구조이나, 기타 탄소성 물질은 탈수, 열분해, 산화 또는 불완전 연소에 적용되어, 탄소원으로 작용할 수도 있다. 탄소원은 환류 열분해, 산화/환원, 불완전 연소 또는 산 탈수에 적용되어, 흑연성 탄소 반응물 출발 물질을 형성한다. 한 실시양태에서, 흑연성 탄소는 액체 용매를 이용하여 환류되고, 그래핀/산화그래핀(GO)은 증기/스티에 현탁된 나노 유효 범위의 스케일 또는 "나노스케일"로서 방출된다. 한 실시양태에서, 흑연성 탄소원은 고압 액체 또는 증기에 의해 물리적 공격에 적용되어, 열분해, 탈수, 또는 산화 단계를 필요로 하지 않으면서 기계적으로 박락된 그래핀 스케일을 생성시킨다. 생성되는 그래핀/GO 스케일은 증기 중에 이동하고, 방출된 증기와 물리적으로 접촉되어 고체 기재로의 직접적 침착에 의해 또는 스케일의 "소수성 자가-어셈블리"를 보다 큰 그래핀/GO 시트로 촉진하는 데 사용되는 수용액 또는 액체에 입자 함유 증기를 적용함으로써 수집될 수 있다.

한 실시양태에서, 반응 환경은 가열 중에 반응물의 완전 연소를 저해하여, 챔버 내 주변 산소(O_2)의 양을 제한하도록 제어될 수 있다. 한 실시양태에서, 반응은 첨가된 용매의 존재 하에 수행된다. 한 실시양태에서, 생성된

GO는 가열되거나 가열되지 않은 액체 수집 매체 중에 현탁된 환원된 산화그래핀(rGO) 또는 그래핀 시트로 전환된다. 생성되는 rGO 또는 그래핀 시트는, 보호 코팅, 및 저중량/고강도 그래핀 강화 복합, 와이어 및 섬유를 포함하나 이들에 국한되지 않는 넓은 범위의 유용한 생성물을 생성시키기 위해 사용될 수 있다.

[0078] 한 실시양태에서, 탄소성 출발 물질이 탈수 반응 또는 열분해에 적용되어, 흑연성 탄소를 형성한다. 한 실시양태에서, 탄소성 원은 흑연성이다. 흑연성 탄소는 그래핀/GO 스케일을 유발하는 용매, 또는 가열 시 생성되는 증기 내에 방출되는 환류 합성 다환족 방향족 탄화수소(PAH)의 존재 하에 환류에 적용된다. 그래핀/GO 스케일 또는 PAH는 그래핀/GO 소수성 자가-어셈블리를 위해, 방출된 증기와 물리적으로 접촉된 고체 지지 상에의 침착에 의해 또는 수성 액체 풀에 증기를 적용함으로써 수집된다. 상기 공정은 산업적으로 확장가능하다. 일부 실시양태들에서, 생성된 GO는 가열되거나 가열되지 않은 액체 매체에 현탁된 환원된 산화그래핀(rGO) 시트로 전환된다.

[0079] 한 실시양태에서, 본 발명은 연마제로서 유용한 연마성 나노입자의 생성에 관한 것이다. 연마성 나노입자는 본 실시양태에 따라, 금속 산화물 또는 나노다이아몬드를 반응 혼합물에 첨가함으로써 생성될 수 있다.

[0080] 한 실시양태에서, 생성되는 그래핀 시트는 저중량, 고강도, 그래핀 강화 복합재를 포함하나 이들에 국한되지 않는 일정 범위의 유용한 생성물을 생성시키는 데 사용될 수 있다.

[0081] 한 실시양태에서, 종래 윤활제에 대한 적당한 첨가제는 마찰학적으로 유효한 양의 마찰학적으로 유효한 흑연성 탄소 함유 나노입자 또는 마이크로입자의 인-시츄 형성을 촉진한다. 한 실시양태에서, 첨가제 하나 이상의 탄소 환을 가지는 화학 구조를 포함한다. 한 실시양태에서, 나노입자는 마찰 표면을 요철의 감소 또는 제거에 의해 높은 평활도로 나노-연마함으로써, 마모 표면 간의 마찰을 감소시키기 위한 나노-연마제로서 작용하는 연마성 나노입자이다. 한 실시양태에서, 윤활제에의 첨가제는 윤활제를 첨가하여 윤활 조성물을 형성하기 전에 엑스-시츄 형성되는 한 형태의 흑연성 탄소를 포함한다.

[0082] 한 실시양태에서, 윤활제에의 첨가제는 철 착체 분자를 포함한다. 한 실시양태에서, 첨가제는 탄소 함유 입상물의 나노입자를 포함한다. 한 실시양태에서, 첨가제는 윤활제 내에 용해되어, 윤활 조성물을 형성한다. 한 실시양태에서, 첨가제는 윤활제와 혼화성이어서, 윤활 조성물을 형성한다. 한 실시양태에서, 하나 이상의 당 또는 당 유사 양친매성 물질 형태의 탄소 함유 전구체 분자는 시스템의 내부 성분들을 영기게 하거나 막히게 하도록 의도되지 않은 윤활 조성물 내 당 또는 당 유사 성분을 제공하도록 이용된다. 한 실시양태에서, 환식 탄소 함유 전구체 분자는 그러한 전구체를 이미 함유하는 기존의 상업용의으로 입수가능한 용액의 형태인 윤활제에 첨가된다. 합성된 흑연성 탄소는 종래 베이스 윤활제의 고유 물리적 윤활 성질을 향상시키지 않으나, 열을 전달하고 흡수하고, 내부 부품 상에 마찰학적 코팅을 형성하며, 마찰 감소 시에 생성되는 윤활된 시스템의 금속 표면의 나노-연마를 촉진하는 나노-연마제로 전환하는 작용을 한다.

[0083] 한 실시양태에서, 추가적 마찰 감소 및 증가된 윤활 효율은 다른 종래 윤활제보다 낮은 점도를 가지는 종래 윤활제를 이용함으로써 달성된다. 나노-연마에 의한 요철의 효과적 제거는 높은 전단 하에 요철에 부착하도록 전형적으로 의도된 점성 제형을 사용할 필요를 소거한다. 마모 표면의 평활도는 또한 금속 부품을 손상시키지 않으면서 두 마모 표면 간에, 보다 낮은 점도의 유체를 이용함으로써 초래되는 보다 얇은 윤활 필름으로 엔진을 작동시킨다. 저점도 베이스 유체는 가동부에 덜한 내성을 제공함으로써, 그것이 윤활화하는 윤활 시스템 및 기계적 시스템의 효율을 증가시킨다.

[0084] 한 실시양태에서, 상기 방법은 천연 엔진 연소 생성물을 부가적으로 사용하여 필름 또는 코팅을 제조하면서 순환 윤활 조성물을 통해, 내부 기계적 시스템 부품에 마찰 감소 필름 또는 코팅을 전달하고 생성시킨다. 다른 실시양태에서, 상기 방법은 순환 윤활제 단독을 통해 마찰 감소 필름 또는 코팅을 전달하고 생성시킨다.

[0085] 한 실시양태에서, 윤활 조성물은 엔진, 터보, 터빈, 기어, 또는 기타 성분 또는 시스템 성능을 향상시킨다. 한 실시양태에서, 윤활 조성물은 자동차 및 항공우주 윤활 오일 조성물, 및 기어, 베어링, 또는 저널 시스템의 윤활화를 포함한 용도들에 마찰학적 마찰 감소 필름 및 코팅을 제공한다. 일부 실시양태들에서, 윤활 조성물은 작동 중에 시스템을 윤활화하면서 시간에 걸쳐 마모 표면을 보다 낮은 표면 조도로 마이크로연마함으로써 마모 표면들 간의 마찰을 감소시킨다.

[0086] 한 실시양태에서, 윤활 조성물은 화학 반응에 의해 천연 연소 생성물 및 부생성물과 조합되어, 마찰학적 마찰 감소 필름 및 코팅을 자동차 및 항공우주 기계적 부품의 마찰 표면에 제공한다. 한 실시양태에서, 윤활 조성물 내 첨가제는 화학 반응에 의해 상호 조합되어, 마찰학적 마찰 감소 필름 및 코팅을 자동차 및 항공우주 기계적 부품의 마찰 표면에 제공한다.

- [0087] 한 실시양태에서, 본 발명은 하나 이상의 용매 및 탄소성 물질의 완전 연소를 억제하는 조건 하에서 다환식 방향족 탄화수소의 형성을 촉진하는 하나 이상의 탄소성 물질을 포함하는 반응 혼합물을 환류하는 단계, 그 후, 반응 혼합물의 환류에 의해 생성된 증기를 수집하는 단계, 증기를 기체로 보내어, 그래핀을 기체의 표면에 침착시키는 단계; 및 기체의 표면으로부터 그래핀을 회수하는 단계를 포함하는 그래핀의 합성 방법을 제공한다.
- [0088] 한 실시양태에서, 본 발명은 하나 이상의 용매, 하나 이상의 산화제, 및 탄소원의 이산화탄소 또는 일산화탄소로의 완전 연소를 방지하는 조건 하에서 다환식 방향족 탄화수소의 형성을 촉진하는 하나 이상의 탄소성 물질을 포함하는 반응 혼합물을 환류하는 단계, 그 후, 반응 혼합물의 환류에 의해 생성된 증기 스트림을 수집하는 단계, 그 후, 증기 스트림을 기체로 보내어, 산화그래핀을 기체의 표면에 침착시키는 단계, 및 기체의 표면으로부터 산화그래핀을 회수하는 단계를 포함하는 산화그래핀의 제조 방법을 제공한다.
- [0089] 베이스 윤활제, 및 국소 열분해 조건 하에서 마찰학적으로 유효한 양의 하나 이상의 흑연성 탄소 함유 구조를 형성하는 하나 이상의 탄소 함유 첨가제를 포함하는 윤활 조성물.
- [0090] 한 실시양태에서, 본 발명은 베이스 윤활제 및 그래핀(여기서, 그래핀은 베이스 윤활제와 조합하기 전에 형성됨)을 포함하는 윤활 조성물을 포함한다.
- [0091] 한 실시양태에서, 본 발명은 베이스 윤활제 및 하나 이상의 벽키 다이아몬드(여기서, 벽키 다이아몬드 중 적어도 일부는 철 또는 철 함유 분자를 포함함)을 포함하는 윤활 조성물을 포함한다.
- [0092] 한 실시양태에서, 본 발명은 기계적 시스템을 나노-연마제를 포함하는 윤활 조성물로 작동시켜, 내부 마찰 표면으로부터 요철을 제거하는 단계를 포함하는, 요철을 가지는 하나 이상의 내부 마찰 표면을 포함하는 기계적 시스템의 윤활화 방법으로서, 윤활 조성물은 기계적 시스템 내 국소 열분해 조건 하에서 하나 이상의 나노-연마제를 인-시츄 형성하는 하나 이상의 탄소 함유 첨가제를 포함하는 것인 방법을 포함한다.
- [0093] 한 실시양태에서, 본 발명은 산화그래핀을 포함하는 마찰학적 코팅을 포함한다.
- [0094] 한 실시양태에서, 본 발명은 베이스 윤활제, 및 국소 열분해 조건 하에서 마찰학적으로 유효한 양의 산화그래핀을 형성하는 하나 이상의 탄소 함유 첨가제를 포함하는 윤활 조성물을 포함한다.
- [0095] 한 실시양태에서, 본 발명은 베이스 윤활제, 및 국소 열분해 조건 하에서 마찰학적으로 유효한 양의 환원된 산화그래핀을 형성하는 하나 이상의 탄소 함유 첨가제를 포함하는 윤활 조성물을 포함한다.
- [0096] 한 실시양태에서, 본 발명은 하나 이상의 용매, 하나 이상의 금속 산화물, 및 하나 이상의 표면-흑연화 연마성 나노입자를 형성하기 위해 다환식 방향족 탄화수소의 형성을 촉진하는 하나 이상의 화합물을 포함하는 반응 혼합물을 환류하는 단계 및 그 후, 반응 혼합물로부터 표면-흑연화 연마성 나노입자를 수집하는 단계를 포함하는, 복수개의 표면-흑연화 연마성 나노입자의 합성 방법을 포함한다.
- [0097] 한 실시양태에서, 본 발명은 연마제, 세제 제형, 및 표면-흑연화 연마성 나노입자를 포함하는 거시적 고체 물질에 의해 연마되는, 약물 전달 제형, 의학 영상 콘트라스트 제형, 금속 보철 장치, 연마제 및 금속 보철 장치 및 강 장치에서의 그래핀을 사용하는 방법을 포함한다.
- [0098] 한 실시양태에서, 본 발명은 하나 이상의 금속 원자를 포함하는 코어 및 코어 주위의 표면-흑연화 셸을 포함하는 나노입자를 포함한다. 한 실시양태에서, 표면-흑연화 셸은 풀러렌 탄소 셸을 포함한다.
- [0099] 한 실시양태에서, 본 발명은 하나 이상의 나노입자를 포함하는 마이크로입자 응집체로서, 나노입자는 하나 이상의 금속 원자를 포함하는 코어 및 코어 주위의 표면-흑연화 셸, 및 나노입자와 연관된 하나 이상의 흑연성 탄소 구조를 포함하는 것인 마이크로입자 응집체를 포함한다. 한 실시양태에서, 표면-흑연화 셸은 풀러렌 탄소 셸을 포함하고, 흑연성 구조는 그래핀 및/또는 이의 유도체를 포함한다.
- [0100] 한 실시양태에서, 본 발명은 베이스 윤활제, 및 하나 이상의 금속 원자를 포함하는 코어 및 코어 주위의 표면-흑연화 셸을 포함하는 마찰학적으로 유효한 양의 복수개의 나노입자를 포함하는 윤활 조성물을 포함한다. 한 실시양태에서, 표면-흑연화 셸은 풀러렌 탄소 셸을 포함한다.
- [0101] 한 실시양태에서, 본 발명은 베이스 윤활제에 첨가하기 위한 첨가제 제형을 포함하고, 여기서 첨가제 제형은 베이스 용매 및 유효량의 하나 이상의 탄소 함유 첨가제를 포함하며, 이 때 탄소 함유 첨가제는 국소 열분해 시에 마찰학적으로 유효한 양의 하나 이상의 흑연성 탄소 함유 구조를 형성한다.
- [0102] 한 실시양태에서, 본 발명은 물질의 표면에 적용된 코팅으로서, 하나 이상의 금속 원자를 포함하는 코어 및 코

어 주위의 표면-흑연화 셀을 포함하는 하나 이상의 나노입자를 포함하는 코팅을 포함한다. 한 실시양태에서, 표면-흑연화 셀은 풀러렌 탄소 셀을 포함한다.

[0103] 한 실시양태에서, 본 발명은 매트릭스 물질, 및 매트릭스 물질 내 분산된 하나 이상의 나노입자(여기서, 나노입자는 하나 이상의 금속 원자를 포함하는 코어 및 코어 주위의 표면-흑연화 셀을 포함함)를 포함하는 복합 물질을 포함한다. 한 실시양태에서, 표면-흑연화 셀은 풀러렌 탄소 셀을 포함한다.

[0104] 한 실시양태에서, 본 발명은 그래핀을 포함하는 용액으로 코팅된 물질을 포함하는 복합 물질로서, 그래핀을 포함하는 용액은 하나 이상의 용매 및 탄소원의 이산화탄소 또는 일산화탄소로의 완전 연소를 방지하는 조건 하에서 다환식 방향족 탄화수소의 형성을 촉진하는 하나 이상의 화합물을 포함하는 반응 혼합물을 환류하는 단계, 및 그 후, 반응 혼합물을 복합 물질의 표면에 적용하는 단계를 포함하는 공정에 의해 만들어지는 것인 복합 물질을 포함한다.

[0105] 한 실시양태에서, 본 발명은 그래핀을 포함하는 용액으로 코팅된 섬유를 포함하는 복합 물질로서, 그래핀을 포함하는 용액은 하나 이상의 용매 및 탄소원의 이산화탄소 또는 일산화탄소로의 완전 연소를 방지하는 조건 하에서 다환식 방향족 탄화수소의 형성을 촉진하는 하나 이상의 화합물을 포함하는 반응 혼합물을 환류하는 단계, 및 그 후, 복합 물질을 포함하는 섬유의 표면에 적용하는 단계를 포함하는 공정에 의해 만들어지는 것인 복합 물질을 포함한다.

[0106] 한 실시양태에서, 본 발명은 그래핀을 포함하는 용액으로 코팅된 섬유 메쉬를 포함하는 복합 물질로서, 그래핀을 포함하는 용액은 하나 이상의 용매 및 탄소원의 이산화탄소 또는 일산화탄소로의 완전 연소를 방지하는 조건 하에서 다환식 방향족 탄화수소의 형성을 촉진하는 하나 이상의 화합물을 포함하는 반응 혼합물을 환류하는 단계, 및 그 후, 복합 물질을 포함하는 섬유 메쉬의 표면에 적용하는 단계를 포함하는 공정에 의해 만들어지는 것인 복합 물질을 포함한다.

[0107] 한 실시양태에서, 본 발명은 그래핀 및 이의 유도체를 포함하는 용액과 혼합된 콘크리트 믹스로서, 그래핀 및 이의 유도체를 포함하는 용액은 하나 이상의 용매 및 탄소원의 이산화탄소 또는 일산화탄소로의 완전 연소를 방지하는 조건 하에서 다환식 방향족 탄화수소의 형성을 촉진하는 하나 이상의 화합물을 포함하는 반응 혼합물을 환류하는 단계, 및 그 후, 반응 혼합물을 콘크리트 믹스와 혼합하는 단계를 포함하는 공정에 의해 만들어지는 것인 콘크리트 믹스를 포함한다.

[0108] 한 실시양태에서, 본 발명은 그래핀 및 이의 유도체를 포함하는 용액과 혼합된 아스팔트 믹스로서, 그래핀 및 이의 유도체를 포함하는 용액은 하나 이상의 용매 및 탄소원의 이산화탄소 또는 일산화탄소로의 완전 연소를 방지하는 조건 하에서 다환식 방향족 탄화수소의 형성을 촉진하는 하나 이상의 화합물을 포함하는 반응 혼합물을 환류하는 단계, 및 그 후, 반응 혼합물을 아스팔트 믹스와 혼합하는 단계를 포함하는 공정에 의해 만들어지는 것인 아스팔트 믹스를 포함한다.

[0109] 한 실시양태에서, 본 발명은 그래핀 및 이의 유도체를 포함하는 용액으로 코팅된 섬유 유리로서, 그래핀 및 이의 유도체를 포함하는 용액은 하나 이상의 용매 및 탄소원의 이산화탄소 또는 일산화탄소로의 완전 연소를 방지하는 조건 하에서 다환식 방향족 탄화수소의 형성을 촉진하는 하나 이상의 화합물을 포함하는 반응 혼합물을 환류하는 단계, 및 그 후, 반응 혼합물을 섬유 유리의 표면에 적용하는 단계를 포함하는 공정에 의해 만들어지는 것인 그래핀 및 이의 유도체를 포함하는 용액으로 코팅된 섬유 유리를 포함한다.

[0110] 한 실시양태에서, 본 발명은 그래핀 및 이의 유도체를 포함하는 용액으로 코팅된 플라스틱으로서, 그래핀 및 이의 유도체를 포함하는 용액은 하나 이상의 용매 및 탄소원의 이산화탄소 또는 일산화탄소로의 완전 연소를 방지하는 조건 하에서 다환식 방향족 탄화수소의 형성을 촉진하는 하나 이상의 화합물을 포함하는 반응 혼합물을 환류하는 단계, 및 그 후 반응 혼합물을 플라스틱의 표면에 적용하는 단계를 포함하는 공정에 의해 만들어지는 것인 플라스틱을 포함한다.

[0111] 한 실시양태에서, 본 발명은 그래핀 및 이의 유도체를 포함하는 용액과 혼합되는 플라스틱을 제조하도록 구성된 중합체의 믹스로서, 그래핀 및 이의 유도체를 포함하는 용액은 하나 이상의 용매 및 탄소원의 이산화탄소 또는 일산화탄소로의 완전 연소를 방지하는 조건 하에서 다환식 방향족 탄화수소의 형성을 촉진하는 하나 이상의 화합물을 포함하는 반응 혼합물을 환류하는 단계, 및 그 후, 반응 혼합물을 플라스틱을 제조하도록 구성된 중합체의 믹스와 혼합하는 단계를 포함하는 공정에 의해 만들어지는 것인, 그래핀 및 이의 유도체를 포함하는 용액과 혼합되는 플라스틱을 제조하도록 구성된 중합체의 믹스를 포함한다.

[0112] 한 실시양태에서, 본 발명은 그래핀 및 이의 유도체를 포함하는 용액으로 코팅된 흑연으로서, 그래핀 및 이의

유도체를 포함하는 용액은 하나 이상의 용매 및 탄소원의 이산화탄소 또는 일산화탄소로의 완전 연소를 방지하는 조건 하에서 다환식 방향족 탄화수소의 형성을 촉진하는 하나 이상의 화합물을 포함하는 반응 혼합물을 환류하는 단계, 및 그 후, 흑연을 반응 혼합물로 코팅하는 단계를 포함하는 공정에 의해 만들어지는 것인 흑연을 포함한다.

[0113] 한 실시양태에서, 본 발명은 그래핀 및 이의 유도체를 포함하는 용액으로 코팅된 와이어 또는 케이블로서, 그래핀 및 이의 유도체를 포함하는 용액은 하나 이상의 용매 및 탄소원의 이산화탄소 또는 일산화탄소로의 완전 연소를 방지하는 조건 하에서 다환식 방향족 탄화수소의 형성을 촉진하는 하나 이상의 화합물을 포함하는 반응 혼합물을 환류하는 단계, 및 그 후, 와이어 또는 케이블을 반응 혼합물로 코팅하는 단계를 포함하는 공정에 의해 만들어지는 것인 와이어 또는 케이블을 포함한다.

[0114] 한 실시양태에서, 본 발명은 하나 이상의 용매, 하나 이상의 금속 산화물, 및 하나 이상의 표면-흑연화 연마성 나노입자를 형성하기 위해 다환식 방향족 탄화수소의 형성을 촉진하는 하나 이상의 화합물을 포함하는 반응 혼합물을 환류하는 단계, 그 후, 표면-흑연화 연마성 나노입자를 함유하는 반응 혼합물의 환류에 의해 생성된 증기 스트림을 수집하는 단계, 및 수집된 증기 스트림을 어닐링 처리하는 단계를 포함하는, 나노-강의 합성 방법을 포함한다.

[0115] 한 실시양태에서, 본 발명은 하나 이상의 용매 및 다환식 방향족 탄화수소의 형성을 촉진하는 하나 이상의 화합물을 포함하는 반응 혼합물을 환류하는 단계 및 그 후, 반응 혼합물의 환류에 의해 생성된 증기 스트림을 수집하는 단계를 포함하는 그래핀 수집 방법을 포함한다.

[0116] 한 실시양태에서, 본 발명은 하나 이상의 용매 및 다환식 방향족 탄화수소의 형성을 촉진하는 하나 이상의 화합물을 포함하는 반응 혼합물을 환류하는 단계 및 그 후, 반응 혼합물의 환류에 의해 생성된 증기 스트림을 수집하는 단계를 포함하는 그래핀 유도체의 수집 방법을 포함한다.

[0117] 한 실시양태에서, 본 발명은 하나 이상의 용매 및 다환식 방향족 탄화수소의 형성을 촉진하는 하나 이상의 화합물을 포함하는 반응 혼합물을 환류함으로써 생성된 증기를 수집하도록 구성된 수집 어셈블리를 포함한다.

[0118] 한 실시양태에서, 본 발명은 하나 이상의 용매, 및 다환식 방향족 탄화수소의 형성을 촉진하는 하나 이상의 화합물을 포함하는 반응 혼합물을 환류함으로써 생성된 증기로부터 그래핀 및 이의 유도체를 자가-어셈블리하도록 구성된 소수성 자가-어셈블리를 포함한다.

[0119] 한 실시양태에서, 본 발명은 하나 이상의 용매 및 탄소성 물질의 완전 연소를 억제하는 조건 하에서 다환식 방향족 탄화수소의 형성을 촉진하는 하나 이상의 탄소성 물질을 포함하는 반응 혼합물을 환류하는 단계, 그 후, 반응 혼합물의 환류에 의해 생성된 증기를 수집하는 단계, 증기를 수성 기체로 보내어, 그래핀을 수성 기체의 표면에 침착시키는 단계; 및 그래핀을 수성 기체의 표면으로부터 회수하는 단계를 포함하는, 그래핀의 소수성 자가-어셈블리 방법을 포함한다.

[0120] 한 실시양태에서, 본 발명은 하나 이상의 용매 및 탄소성 물질의 완전 연소를 억제하는 조건 하에서 다환식 방향족 탄화수소의 형성을 촉진하는 하나 이상의 탄소성 물질을 포함하는 반응 혼합물을 환류하는 단계, 그 후, 반응 혼합물의 환류에 의해 생성된 증기를 수집하는 단계, 증기를 기체로 보내어, 그래핀을 기체의 표면에 침착시키는 단계, 및 기체의 표면으로부터 그래핀을 회수하는 단계를 포함하는 그래핀의 제조 방법을 포함한다.

[0121] 한 실시양태에서, 본 발명은 기계적 시스템을 기계적 시스템의 작동 중에 마찰학적으로 유효한 양의 하나 이상의 마찰학적으로 유용한 흑연성 탄소 함유 구조의 인-시츄 화학 형성을 촉진하는 유효량의 하나 이상의 탄소 함유 첨가제를 포함하는 윤활 조성물로 작동시키는 단계를 포함하는 시스템의 윤활화 방법을 포함한다.

[0122] 한 실시양태에서, 본 발명은 기계적 시스템의 작동 중에 마찰학적으로 유효한 양의 하나 이상의 마찰학적으로 유용한 흑연성 탄소 함유 구조의 인-시츄 화학 형성을 촉진하는 유효량의 하나 이상의 탄소 함유 첨가제를 포함하는 윤활 조성물로 작동시키는 단계를 포함하는, 엔진의 효율을 증가시키는 방법을 포함한다.

[0123] 한 실시양태에서, 본 발명은 엔진을 기계적 시스템의 작동 중에 마찰학적으로 유효한 양의 하나 이상의 마찰학적으로 유용한 흑연성 탄소 함유 구조의 인-시츄 화학 형성을 촉진하는 유효량의 하나 이상의 탄소 함유 첨가제를 포함하는 윤활 조성물로 작동시키는 단계를 포함하는, 엔진의 음 마력을 감소시키는 방법을 포함한다.

[0124] 한 실시양태에서, 본 발명은 엔진을 기계적 시스템의 작동 중에 마찰학적으로 유효한 양의 하나 이상의 마찰학적으로 유용한 흑연성 탄소 함유 구조의 인-시츄 화학 형성을 촉진하는 유효량의 하나 이상의 탄소 함유 첨가제

를 포함하는 윤활 조성물로 작동시키는 단계를 포함하는, 엔진의 토크를 감소시키는 방법을 포함한다.

[0125] 한 실시양태에서, 본 발명은 하나 이상의 용매 및 탄소성 물질의 완전 연소를 억제하는 조건 하에서 다환식 방향족 탄화수소의 형성을 촉진하는 하나 이상의 탄소성 물질을 포함하는 반응 혼합물을 환류하는 단계, 그 후, 수지, 필름, 코팅 또는 락커의 적용 또는 설정 전에 반응 혼합물을 수지, 필름, 코팅 또는 락커와 혼합하는 단계를 포함하는, 마찰학적 수지, 필름, 코팅 또는 락커의 제조 방법을 포함한다.

[0126] 한 실시양태에서, 본 발명은 하나 이상의 용매, 하나 이상의 금속 산화물, 및 하나 이상의 표면-흑연화 연마성 나노입자를 형성하기 위해 다환식 방향족 탄화수소의 형성을 촉진하는 하나 이상의 화합물을 포함하는 반응 혼합물을 환류하는 단계, 그 후, 표면-흑연화 연마성 나노입자를 함유하는 반응 혼합물의 환류에 의해 생성된 증기 스트림을 수집하는 단계, 수집된 증기 스트림을 고속 회전, 고주파수 발진 또는 진동, 수력학 압착, 하나 이상의 가동부를 이용한 마찰 충격, 고속 교반, 또는 이들의 임의의 조합을 포함하는 고전단 환경에 적용하는 단계, 및 그 후, 표면-흑연화 연마성 나노입자를 수집하는 단계를 포함하는, 표면-흑연화 연마성 나노입자를 생성하도록 구성된 역학적 퍼니스를 포함한다. 한 실시양태에서, 역학적 퍼니스는 핀, 막대, 범프, 파인 곳, 구멍, 요철, 터널 및 이들의 임의의 조합을 포함하는 표면 지형도를 추가로 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0127] 본 발명은 첨부한 도면을 참조하여 기술되며, 도면에서 유사 요소는 유사 숫자로 표시된다.

도 1a 및 1b는 각기 본 발명의 한 실시양태에서의 그래핀/GO 및 SGAN 제조 단계의 개략도를 도시한다.

도 2a는 본 발명의 한 실시양태에 있어서의, 탄소성 또는 흑연성 출발 물질로부터의 그래핀/GO 강화/코팅된 기재 또는 그래핀/GO 스케일 증기의 형성에 대한 공정 흐름도를 도시한다.

도 2b는 본 발명의 한 실시양태에 있어서의, 그래핀/GO 스케일 증기로부터의 그래핀/GO 필름-코팅된 기재 또는 그래핀/GO/rGO 시트의 형성에 대한 공정 흐름도를 도시한다.

도 3은 본 발명의 한 실시양태에 있어서의, 개략적 그래핀/GO/SGAN 합성 및 수집 시스템을 나타낸다.

도 4는 본 발명의 한 실시양태에 있어서의, 샘플링된 영역을 이용한 첫 번째 증착 방법에 의해 코팅된 SEM 스테브 상의 SGAN 구상체의 SEM 화상을 도시한다.

도 5a는 첫 번째 샘플링된 영역을 이용한 SEM 스테브 상의 또 다른 SGAN 구상체의 SEM 화상을 도시한다.

도 5b는 도 5a의 SGAN 구상체의 두 번째 샘플링된 영역을 도시한다.

도 5c는 도 5a의 SGAN 구상체의 세 번째 샘플링된 영역을 도시한다.

도 6은 본 발명의 한 실시양태에 있어서의, 샘플링된 영역을 이용한 SEM 스테브 상의 결정성 구조의 SEM 화상을 도시한다.

도 7는 본 발명의 한 실시양태에 있어서의, 나노-강을 함유하는 SCAN 구상체의 SEM 화상을 도시한다.

도 8은 본 발명의 한 실시양태에 있어서의, 샘플링된 영역을 이용한 두 번째 증착 방법에 의해 코팅된 SEM 스테브 상의 SGAN 구상체의 SEM 화상을 도시한다.

도 9는 SEM 스테브 상의 또 다른 SGAN 구상체의 SEM 화상을 도시한다.

도 10은 SEM 스테브 상의 다수의 SGAN 구상체들을 가지는 영역의 SEM 화상을 도시한다.

도 11은 SEM 스테브 상의 금/팔라듐 코팅 영역의 SEM 화상을 도시한다.

도 12는 본 발명의 한 실시양태에 있어서의, 탄소 TEM 격자 상의 그래핀 생성물의 첫 번째 영역의 TEM 화상을 도시한다.

도 13은 도 12의 그래핀 생성물의 두 번째 영역의 TEM 화상을 도시한다.

도 14는 도 12의 그래핀 생성물의 세 번째 영역의 TEM 화상을 도시한다.

도 15는 도 12의 그래핀 생성물의 네 번째 영역의 TEM 화상을 도시한다.

도 16은 도 12의 그래핀 생성물의 다섯 번째 영역의 TEM 화상을 도시한다.

도 17은 도 12의 그래핀 생성물의 여섯 번째 영역의 TEM 화상을 도시한다.

도 18은 본 발명의 한 실시양태에 있어서의, 구리 TEM 격자 상의 그래핀 생성물의 한 영역의 TEM 화상을 도시한다.

도 19는 본 발명의 한 실시양태에 있어서의, 구리 TEM 격자 상의 또 다른 그래핀 생성물의 한 영역의 TEM 화상을 도시한다.

도 20은 본 발명의 한 실시양태에 있어서의, 윤활 조성물체의 노출 후, 기계가공된 스테인레스강 캠 팔로우어의 비마모 표면 상의 표면 조도 측정의 결과를 도시한다.

도 21은 본 발명의 한 실시양태에 있어서의, 윤활 조성물체의 노출 후, 기계가공된 스테인레스강 캠 팔로우어의 마모 표면 상의 표면 조도 측정의 결과를 도시한다.

도 22는 본 발명의 한 실시양태에 있어서의, 윤활 조성물체의 노출 후, 캠 팔로우어 리테이닝 링의 비마모 표면의 첫 번째 부분의 SEM 화상을 도시한다.

도 23는 캠 팔로우어 리테이닝 링의 비마모 표면의 두 번째 부분의 SEM 화상을 도시한다.

도 24는 캠 팔로우어 리테이닝 링의 비마모 표면의 세 번째 부분의 SEM 화상을 도시한다.

도 25는 캠 팔로우어 리테이닝 링의 비마모 표면의 네 번째 부분의 SEM 화상을 도시한다.

도 26은 캠 팔로우어 리테이닝 링의 비마모 표면의 다섯 번째 부분의 SEM 화상을 도시한다.

도 27은 캠 팔로우어 리테이닝 링의 비마모 표면의 여섯 번째 부분의 SEM 화상을 도시한다.

도 28은 캠 팔로우어 리테이닝 링의 비마모 표면의 일곱 번째 부분의 SEM 화상을 도시한다.

도 29는 캠 팔로우어 리테이닝 링의 비마모 표면의 여덟 번째 부분의 SEM 화상을 도시한다.

도 30은 캠 팔로우어 리테이닝 링의 비마모 표면의 아홉 번째 부분의 SEM 화상을 도시한다.

도 31은 캠 팔로우어 리테이닝 링의 비마모 표면의 열 번째 부분의 SEM 화상을 도시한다.

도 32는 캠 팔로우어 리테이닝 링의 비마모 표면의 열한 번째 부분의 SEM 화상을 도시한다.

도 33은 도 32의 좌측의 결정성 구조의 첫 번째 클로즈업의 SEM 화상을 도시한다.

도 34는 캠 팔로우어 리테이닝 링의 비마모 표면의 열두 번째 부분의 SEM 화상을 도시한다.

도 35은 도 32의 좌측의 결정성 구조의 SEM 화상을 도시한다.

도 36은 도 32의 좌측의 결정성 구조의 두 번째 클로즈업의 SEM 화상을 도시한다.

도 37은 캠 팔로우어 리테이닝 링의 비마모 표면의 열세 번째 부분의 SEM 화상을 도시한다.

도 38a는 첫 번째 샘플링된 영역을 가지는 캠 팔로우어 리테이닝 링의 비마모 표면 상의 구상체의 SEM 화상을 도시한다.

도 38b는 도 38a의 SGAN 구상체의 두 번째 샘플링된 영역을 도시한다.

도 38c는 도 38a의 SGAN 구상체의 세 번째 샘플링된 영역을 도시한다.

도 39a는 도 35의 결정성 구조의 첫 번째 샘플링된 영역을 도시한다.

도 39b는 도 35의 결정성 구조의 두 번째 샘플링된 영역을 도시한다.

도 39c는 도 35의 결정성 구조의 세 번째 샘플링된 영역을 도시한다.

도 39d는 도 35의 결정성 구조의 네 번째 샘플링된 영역을 도시한다.

도 39e는 도 35의 결정성 구조의 다섯 번째 샘플링된 영역을 도시한다.

도 39f는 도 35의 결정성 구조의 여섯 번째 샘플링된 영역을 도시한다.

도 39g는 도 35의 결정성 구조의 일곱 번째 샘플링된 영역을 도시한다.

도 40a는 캡 팔로우어 리테이닝 링의 비마모 표면 상의 또 다른 구상체의 첫 번째 샘플링된 영역을 도시한다.

도 40b는 도 40a의 SGAN 구상체의 두 번째 샘플링된 영역을 도시한다.

도 40c는 도 40a의 SGAN 구상체의 세 번째 샘플링된 영역을 도시한다.

도 41은 샘플링된 영역을 가지는 캡 팔로우어 리테이닝 링의 비마모 표면 상의 또 다른 결정성 구조의 SEM 화상을 도시한다.

도 42는 캡 팔로우어의 표면으로부터의 물질의 첫 번째 TEM 화상을 도시한다.

도 43은 캡 팔로우어의 표면으로부터의 물질의 두 번째 TEM 화상을 도시한다.

도 44는 캡 팔로우어의 표면으로부터의 물질의 세 번째 TEM 화상을 도시한다.

도 45는 캡 팔로우어의 표면으로부터의 물질의 네 번째 TEM 화상을 도시한다.

도 46은 캡 팔로우어의 표면으로부터의 물질의 다섯 번째 TEM 화상을 도시한다.

도 47은 캡 팔로우어의 표면으로부터의 물질의 여섯 번째 TEM 화상을 도시한다.

도 48은 캡 팔로우어의 표면으로부터의 물질의 일곱 번째 TEM 화상을 도시한다.

도 49a는 캡 팔로우어의 표면으로부터의 물질의 여덟 번째 TEM 화상을 도시한다.

도 49b는 도 49a의 화상의 상위 좌측 부분의 확대도를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

발명의 상세한 설명

본 발명은 그래핀, 그래핀 유도체 및 나노입자의 용이한 합성 및 이의 마찰학적으로 유익한 윤활 첨가제로서의 사용을 위한 방법에 관한 것이다. 본 발명의 방법의 생성물은 복합 강화재용 분자 수준 코팅, 열 차폐, 탄도재료 트랜지스터, 집적 회로, 강화 섬유 및 케이블, 및 나노-연마제를 포함하나 이들에 국한되지 않는 다수의 용도들을 가진다.

본원에 사용되는 환식은 하나 이상의 5원 이상의 환을 가지는 임의의 분자(여기서 환을 형성하는 원자들 중 절반 이상은 탄소 원자임)를 지칭한다. 상기 환은 방향족 또는 비방향족일 수 있다.

본원에 사용되는 마찰학적으로 유효하다는 표현은 윤활된 시스템에 마찰학적으로 유익하기에 충분한 그러한 윤활된 시스템에 대한 임의의 양의 첨가제 또는 다수의 첨가제들을 지칭한다.

본원에 사용되는 마찰학적으로 유익하다는 표현은 마찰이 형성, 발견 또는 이용되는 기계적 시스템에서 마찰을 감소시키는 임의의 첨가제를 지칭한다.

본원에 사용되는 마찰학적 제제란 마찰이 형성, 발견 또는 이용되는 기계적 시스템에서 마찰을 상당히 감소시키는 분자를 지칭한다.

본원에 사용되는 베키-다이아몬드 또는 나노-베키-다이아몬드란 비탄소 이중 원자를 포함할 수 있는 나노-다이아몬드 코어, 및 그 코어 주위에 형성된 플루렌성 탄소 셸을 가지는 임의의 나노입자를 지칭한다.

본원에 사용되는 표면-흑연화 연마성 나노입자(SGAN)란 실질적으로 탄소를 포함하는 외부 셸에 의해 봉지된 하나 이상의 비탄소 이중 원자를 포함하는 임의의 나노사이즈 입자를 지칭한다.

본원에 사용되는 구상체란 구와 실질적으로 유사한 형상이나 반드시 완벽하게 둥글지 않은 입자를 지칭한다.

본원에 사용되는 매트릭스 물질이란 2개 이상의 물질의 복합체 내 연속상을 형성하는 임의의 물질을 지칭한다.

본원에 사용되는 스피넬 구조란 일반식 $A^{2+}B_2^{3+}O_4^{2-}$ (여기서, 산화물 음이온(O)은 입방 조밀 팩킹 격자 내에 배치되고, A 양이온은 사면 부위 모두를 차지하며, B 양이온은 격자 내 팔면 부위 모두를 차지함)의 임의의 입방 미네랄 결정을 지칭한다.

본원에 사용되는 역 스피넬 구조는 일반식 $A^{2+}B_2^{3+}O_4^{2-}$ (여기서, 산화물 음이온은 입방 조밀 팩킹 격자 내에 배치되

고, A 양이온은 팔면 부위의 절반을 차지하며, B 양이온은 격자 내 팔면의 절반 및 사면 부위 모두를 차지함)의 임의의 입방 미네랄 결정을 지칭한다.

[0140] 본원에 사용되는 흑연성 탄소란 흑연, 그래핀, 산화그래핀, 풀러렌, 풀러렌 유사 구조, 엔도-풀러렌, 나노-오니온, 나노-피포드, 나노튜브, 나노버드, 환원된 산화그래핀, 레이스형 탄소, 및 다환식 방향족 화합물을 포함하나 이들에 국한되지 않는, 탄소 격자 매트릭스를 가지는 임의의 구조를 지칭한다.

[0141] 본원에 사용되는 탄소 격자 매트릭스란 sp^2 - 또는 sp^3 -혼성화 탄소 원자로 형성된 임의의 2-이차원 다환식 탄소 구조를 지칭한다.

[0142] 본원에 사용되는 역학적 퍼니스란 나노입자 생성물 형성의 합성 단계 중에, 선동적, 음파, 원심, 구심, 압축 또는 전단력, 또는 이 힘들의 조합을 이용하는 가열된 나노입자 합성 퍼니스 장치를 지칭한다.

[0143] 그래핀, 산화그래핀, 환원된 산화그래핀 및 기타 그래핀 유도체 구조 및 나노입자의 엑스-시츄 합성 방법.

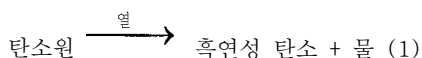
[0144] 한 측면에서, 본 발명은 그래핀, 산화그래핀, 환원된 산화그래핀, 및 기타 그래핀 유도체 구조 및 나노입자의 엑스-시츄 합성 방법에 관한 것이다. 경제적 탈수 반응 또는 환류 열분해를 이용하여, 탄소성 물질 탄소원으로 부터 흑연성 탄소를 형성할 수 있다. 개시된 방법은 산업적 생산을 위해 산업적으로 확장가능하다. 많은 기타 탄소성 물질들이 탈수, 열분해, 또는 산화에 적용되어 사용될 수 있으나, 탄소원은 바람직하게 6원 환 구조를 함유하는 당이다. 탄소원은 환류 열분해, 산화/환원 또는 산 탈수에 적용되어, 흑연성 탄소 반응물 출발 물질을 형성한다. 다른 실시양태에서, 적당한 흑연성 탄소를 생성하기 위한 탈수/산화/열분해 합성 단계가 우회되고, 흑연성 탄소 그 자체는 반응물 출발 물질로서 사용된다. 흑연성 탄소는 액체 용매를 이용한 환류에 적용될 수 있고, 그래핀/산화그래핀(GO)은 증기/스트림에 현탁된 나노 유효 범위의 스케일 또는 "나노스케일"로 방출될 수 있다. 대안적으로 또는 부가적으로, 흑연성 탄소원은 고압 액체 또는 증기에 적용되어, 열분해, 탈수, 또는 산화 단계없이 그래핀 스케일을 생성시킬 수 있다. 생성되는 그래핀/GO 스케일은 증기 중에 이동하고, 방출된 증기와 물리적으로 접촉되는 고체 기재 상에 직접 침착시킴으로써, 또는 입자 함유 증기를 스케일의 보다 큰 그래핀/GO 시트로의 "소수성 자가-어셈블리"를 촉진하는 데 사용되는 수용액 또는 액체에 적용함으로써 수집된다.

[0145] 한 실시양태에서, 반응 환경은 챔버 내 주변 산소(O_2)의 양을 제한함으로써, 가열 중에 반응물의 완전 연소를 저해하도록 제어된다. 한 실시양태에서, 반응은 첨가된 용매의 존재 하에 수행된다. 한 실시양태에서, 생성된 GO는 가열되거나 가열되지 않은 액체 수집 매체 중에 현탁된 환원된 산화그래핀(rGO) 또는 그래핀 시트로 전환된다. 생성되는 큰 소수적으로 자가-어셈블리하는 시트는 rGO 또는 그래핀으로 용이하게 감소되고, 이는 보호 코팅, 및 저중량/고강도 그래핀 강화 복합, 와이어 및 섬유를 포함하나 이들에 국한되지 않는 일정 범위의 유용한 제품을 생산하기 위해 산업적으로 사용될 수 있다.

[0146] 도면을 참조하면, 도 1a는 본 발명의 한 실시양태에 있어서의 그래핀/GO 제조 단계의 개략도를 나타내고, 여기서 실질적으로 비흑연성인 탄소성 물질 탄소원을 포함하는 반응 혼합물을 반응시켜, 열분해, 탈수, 산화/환원 반응, 또는 불완전 연소에 의해 흑연성 탄소를 형성한다. 한 실시양태에서, 흑연성 탄소 출발 물질이 사용되어, 열분해 또는 탈수 반응 단계에 대한 필요를 소거한다.

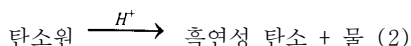
[0147] 한 실시양태에서, 반응 혼합물을 환류하여, 증기 스트림을 형성한다. 그래핀/산화그래핀(GO) 나노스케일은 슬러리 또는 용액의 가열 중에 방출되는 생성되는 증기 스트림 내에 수반된다. 그래핀/GO 스케일은, 바람직하게 상기 스케일을 포획하고 현탁시키는 액체를 통해 증기를 버블링함으로써, 수집된다. 대안적으로 그래핀/GO 스케일은 그 증기 스트림이 표면에 보내어질 때, 액체의 표면 상에 형성된다. "소수성 자가-어셈블리"로서 본원에 칭해지는 공정에서, 개별 그래핀/GO 스케일은 합체되어, 액체의 표면에서 그래핀/GO 층의 시트를 형성한다.

[0148] 한 실시양태에서, 탄소원은 열분해 또는 탈수 반응에서 외부 가열원에 의해 직접 가열되어, 흑연성 탄소 및 물을 형성한다. 한 실시양태에서, 탄소원은 수크로스이다. 한 실시양태에서, 얻어진 형성물은 용매로서 작용하여, 반응 생성물의 환류를 허용한다. 한 실시양태에서, 식 1로 실질적으로 표시되는 바와 같이 흑연성 탄소를 형성하는 반응이 진행된다:

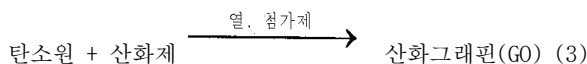


[0150] 한 실시양태에서, 탄소원은 열분해 또는 탈수 반응에서 산에 노출되어, 흑연성 탄소 및 물을 형성한다. 한 실시양태에서, 탄소원은 수크로스이고, 산은 진한 황산이다. 한 실시양태에서, 얻어진 형성물은 용매로 작용하여, 반응 생성물의 환류를 허용한다. 한 실시양태에서, 반응 생성물은 흑연성 폼이다. 한 실시양태에서, 반응 생성

물은 흑연성 슬러리이다. 한 실시양태에서, 식 2로 실질적으로 표시되는 바와 같이 그래핀을 형성하는 반응이 진행된다:

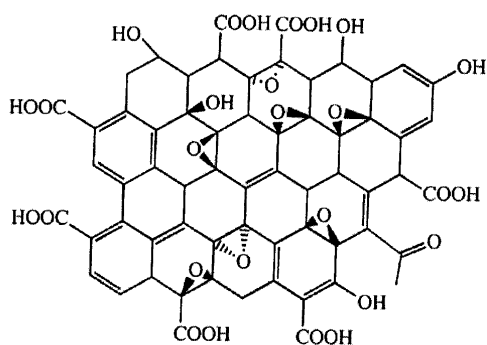


[0152] 한 실시양태에서, 탄소원은 산화제와 반응하여, 산화그래핀의 형태로 흑연성 탄소를 형성한다. 한 실시양태에서, 식 3으로 실질적으로 표시되는 바와 같이 GO를 형성하는 반응이 진행된다:



[0154] (여기서, 적용된 열은 반응을 유도하고, 임의적 첨가제는 반응을 촉매하고/하거나 요망되는 반응 생성물의 수율을 향상시키는 작용을 함).

[0155] GO 반응 생성물을 하기 분자(1)로서 개략적으로 나타낸다:



[0156] 상기 실시양태들에서, 탄소원의 이산화탄소로의 완전 연소 또는 일산화탄소를 형성하는 불완전 연소를 초래하지 않도록 하는 반응 조건이 선택된다. 반응 조건은 오히려, 바람직하게 반응 대기의 조절에 의해 설계되어, 흑연성 탄소-탄소 결합을 형성한다. 일부 실시양태들에서, 탄소원의 일부를 의도적으로 연소시켜, 탄소원의 또 다른 부분이 요망되는 흑연성 결합을 형성하도록 전환시키는 데 필요한 열을 제공한다. 일부 실시양태들에서, 반응은 비이상적 연소 조건, 예컨대 열분해 또는 그을림(smoldering) 하에 일어난다.

[0158] 본원에 사용되는 열분해란 낮은 산소 또는 기타 산화제 수준과 함께 상승된 온도에서의 탄소원의 분해를 지칭한다.

[0159] 본원에 사용되는 그을림이란 고체 또는 액체 연료의 표면과 직접 반응하는 산소로부터 열에 의해 지속되는 저속, 저온, 무염 반응을 지칭한다.

[0160] 본원에 사용되는 스케일 또는 나노스케일이란 그래핀 또는 그래핀 유도체의 구분된 구획을 지칭한다.

[0161] 연료 효율을 향상시키는 노력은 그래핀을 포함한 흑연성 물질을 실제로 함유하는, 무용 폐기물, 예컨대 초기 석탄 퍼니스의 탄소성 "플럼"(예를 들어, 문헌[Coal-Tar and Ammonia, 5th ed., by Lunge, D. Van Nostrand Co., New York, 1916])으로서 과거에 고려되었던 화합물의 진가를 모호하게 하였다. 마찬가지로, 현대 연소 진보는 궁극적으로 그래핀, 그래핀 유도체, 탄소 봉지 나노입자, 또는 나노-강으로의 그을음 입상물 형성의 의도적 최대화에 실제로 적합화할 수 있는, 지금은 퇴색된 것으로 간주되는 많은 구형 공정들의 가치를 간과하였다.

[0162] 불완전 연소의 생성물로서의 탄소성 입상물 "그을음" 내 PAH의 형성이 알려져 있으나, 그러한 PAH의 유용성은 지금까지는 현 기술에서 보고되는 바와 같이 그 제한된 크기 및 경향으로 인해 최소였고, 이는 전형적으로 계속되는 성장에 필요한 합성 조건과는 멀어진다. Wiersum 등(문헌 [("The Formation of Polyaromatic Hydrocarbons, Fullerenes and Soot in Combustion: Pyrolytic Mechanisms and the Industrial and Environmental Connection", pp. 143-194 in Gas Phase Reactions in Organic Synthesis, ed. by Vallee, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, 1997)])은 PAH를 형성하기 위한 다수의 상이한 기상 반응들을 보고한다. 지금까지 알려진 기상 PAH 합성 방법들 중 어느 것도 그래핀, 또는 222개 초과 탄소 원자의 크기를 가지는 임의의 형태의 판상 흑연성 탄소를 생성시키지 못한다.

[0163] 한 실시양태에서, 본원에 개시된 방법 및 공정은 반응 혼합물의 생성물 증기를 수집하고 포획함으로써 바람직한 합성 조건에 연장 노출시켜, PAH 생성을 촉진하고, 이로써 생성되는 PAH가 그래핀의 일반 성질을 나타내는 크기

로 성장하도록 한다. 본원에 개시된 다른 실시양태, 방법, 및 공정은 스팀이 풍부하거나 수용액인 조건의 큰 그라핀 시트로의 자가-어셈블리에 의해 연속되는 PAH 성장을 특별히 촉진하도록 설계된다. PAH 형성만을 촉진하는 화합물로부터 또는 PAH 형성 및 탄소성 또는 흑연성 반응물 물질을 촉진하는 화합물로부터 그라핀 합성을 허용하는 상기 공정들은 산업적 생성 체적을 충족하도록 확장가능하다.

[0164] 한 실시양태에서, PAH의 형성 또는 성장을 촉진하는 하나 이상의 화합물은 그라핀, 그라핀 유도체, 탄소 봉지 금속성 나노입자, 또는 나노-강의 생성에 사용된다. 이 화합물에는 PAH 형성에서의 공지된 중간체인 화합물질 및 PAH 형성의 중간체를 형성하는 화합물질이 포함될 수 있으나 이들에 국한되지 않는다.

[0165] 한 실시양태에서, 초기 반응은 보다 큰 그라핀 시트로 이후에 자가-어셈블리되는 PAH 단위의 합성을 촉진하는 환류 조건 하에 용매 시스템에서 일어난다. 일부 실시양태들에서, 환류 조건은 공비 환류 조건이다(예를 들어, 문헌 [Udeye et al., "Ethanol heterogeneous azeotropic distillation design and construction", *Internat. J. of Phys. Sci.*, Vol. 4, pp. 101-106, 2009]; [Sun et al., " $\text{ZrOCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: An Efficient, Cheap and Reusable Catalyst for the Esterification of Acrylic Acid and Other Carboxylic Acids with Equimolar Amounts of Alcohols", *Molecules*, Vol. 11, pp. 263-271, 2006]). 일부 환류 조건에서, 촉진제가 첨가된다. 일부 실시양태들에서, 촉진제는 흑연성 탄소의 형태이다. 일부 실시양태들에서, 촉진제는 바이오차르, 석탄 플렘, 나노-석탄, 활성화 형태의 나노-석탄, 활성화 차콜, 흑연 입자, 그을음 입상물, 또는 또 다른 격리된 탄소성 폐기물 형태이다.

[0166] 본원에 사용되는 격리된 탄소성 폐기물은 대기 온실 기체로 전환되거나 그것으로서 방출되는 것을 방지하도록 전형적으로 수집되고 분리되는, 합성, 열분해, 또는 불완전 연소의 임의의 탄소성 폐기물 산물이다. 한 실시양태에서, 격리된 탄소성 폐기물은 반응 혼합물 내 탄소원으로서 이용될 수 있고, 이 경우에 첨가된 탄소는 부분적으로는 열 전도도-증진 열 전달체로서 작용함으로써 반응을 촉진한다(예를 들어, 문헌 [Baby et al., "Enhanced Convective Heat Transfer Using Graphene Dispersed Nanofluids", *Nanoscale Research Letters*, Vol. 6, no. 289, 2011] 참조).

[0167] 격리된 탄소성 폐기물은 디젤 트럭의 방출 또는 석탄-연소 전력 플랜트의 방출을 포함하나 이들에 국한되지 않는 임의의 공정의 방출로부터 수집될 수 있다. 일부 실시양태들에서, 디젤 입상 필터는 "디젤 방출 조절 전략"의 부분으로서 탄소성 폐기물을 수집하기 위해 사용된다. 다른 실시양태에서, 탄소성 폐기물을 수집하기 위해 소제부(scrubber)가 사용된다. 캘리포니아 대기 자원 위원회(The California Air Resources Board(CARB))는 트럭의 배기 시스템에 필터를 부가함으로써 달성되는, 디젤 트럭 및 버스를 포함한, 입상 및 유독 기체 방출의 감소를 요하는 입법을 최근 제정하였다(문헌 [*California Code of Regulations*, Title 13, Div. 3, Ch. 14 et seq.] 참조).

[0168] 일부 실시양태들에서, 수집된 그을음을 연소하고 계속해서 온실 기체를 환경에 방출하는 소위 "재생" 기술에 대한 대안으로 설계되는, 재사용가능한 필터가 이용된다. 트럭 운전자 또는 기타 사용자가 더러운 입상 필터를 교체할 시점일 때, 더러운 필터를 처분하고 새로운 필터를 구매하는 대신에, 사용자는 오염된 필터를 깨끗한 필터로 교환한다. 사용된 필터에 함유된, 격리된 탄소성 폐기물은 바람직하게 입상 필터 또는 소제부로부터 제거되어, 그라핀 또는 그라핀 유도체 합성을 위해 탄소원으로서 사용된다. 필터 또는 소제부는 공정이 온실 기체 방출 내가 아닌 그라핀 생성물 내로 격리된 다량의 탄소를 혼입하도록 모색하기 때문에, 바람직하게 공정이 반복될 때 방출로부터 부가적 탄소성 폐기물을 수집하기 위해 재사용된다. 일부 실시양태들에서, 격리된 탄소성 폐기물은 유기 용매 중에 용해됨으로써 입상 필터 또는 소제부로부터 수거된다. 다른 실시양태에서, 격리된 탄소성 폐기물은 물, 수성 혼합물, 또는 스팀을 이용하여 수거된다.

[0169] 공정에 사용하는 PAH-촉진 화합물에는 디메틸 에테르, 프로핀, 프로파디엔, 프로파르길 알코올 및 이소프로판올을 포함하나 이들에 국한되지 않는 알코올, 아세틸렌, 및 C_1 내지 C_5 탄화수소 라디칼 형성을 촉진하는 화합물이 포함되나 이들에 국한되지 않는다.

[0170] 메틸 라디칼($\text{CH}_3 \cdot$)은 PAH(문헌 [Shukla et al., "Role of Methyl Radicals in the Growth of PAHs", *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, Vol. 21, pp. 534-544, 2010] 참조) 및 그라핀(문헌 [Wellmann et al., "Growth of graphene layers on HOPG via exposure to methyl radicals", *Surface Science*, Vol. 542, pp. 81-93, 2003] 참조) 모두의 성장을 촉진하는 것으로 알려져 있다.

[0171] 디메틸 에테르는 또 다른 탄소원의 존재 하에 기상 연소 조건 하에서 메틸 라디칼을 형성하고 PAH 형성을 촉진한다(문헌 [Yoon et al., "Synergistic effect of mixing dimethyl ether with methane, ethane, propane,

and ethylene fuels on polycyclic aromatic hydrocarbon and soot formation", *Combustion and Flame*, Vol. 154, pp. 368-377, 2008] 참조). $C_2H\cdot$, $C_2H_3\cdot$, $C_3H_3\cdot$, $C_4H_3\cdot$, $C_4H_5\cdot$ 및 $C_5H_3\cdot$ 를 포함하나 이들에 국한되지 않는 기타 탄화수소 라디칼은 또한 PAH를 핵화하고 성장시킬 수 있다(문헌 [Pope et al., "Exploring Old and New Benzene Formation Pathways in Low-Pressure Premixed Flames of Aliphatic Fuels", *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 28, pp. 1519-1527, 2000] 참조).

[0172] 프로파르길 라디칼($C_3H_3\cdot$)은 다수의 역학 연구에서 PAH 형성을 위한 핵심 중간체로서 제안되어 왔다(문헌 [McEnally et al., "Computational and Experimental Study of Soot Formation in a Coflow, Laminar Ethylene Diffusion Flame", *27th Symposium (International) on Combustion*, pp. 1497-1505, 1998]; [Shafir et al., Kinetics and Products of the Self-Reaction of Propargyl Radicals", *J. Phys. Chem. A*, Vol. 107, pp. 8893-8903, 2003]; [Tang et al., "An Optimized Semidetained Submechanism of Benzene formation from Propargyl Recombination", *J. Phys. Chem. A*, Vol. 110, pp. 2165-2175, 2006] 참조).

[0173] 프로핀 및 프로파디엔은 또한 PAH 형성을 촉진한다(문헌 [Gazi et al., "A Modelling Study of Allene and Propyne Combustion in Flames", *Proceedings of the European Combustion Meeting*, 2011] 참조). 아세틸렌은 또한 PAH 핵화 및 성장에 역할을 할 수 있다(문헌 [Frenlach et al., "Aromatics Growth beyond the First Ring and the Nucleation of Soot Particles", *Preprints of the 202nd ACS National Meeting*, Vol. 36, pp. 1509-1516, 1991] 참조).

[0174] 도 2a 및 2b는 비흑연성 탄소성 출발 물질 또는 흑연성 출발 물질로부터 각종 그래핀 생성물을 형성하기 위한 공정 흐름도를 도시한다.

[0175] 도 2a와 관련하여, 비흑연성 탄소성 출발 물질로 출발할 때, 탄소성 물질은 수가지 상이한 경로에 의해 흑연성 물질로 전환될 수 있다.

[0176] 한 실시양태에서, 탄소성 물질은 열 부가 및 시약 환류를 하거나 하지 않으면서, 산과 조합되고 탈수 반응에 의해 전환된다. 한 실시양태에서, 탄소성 물질은 당이다. 일부 실시양태들에서, 당은 수크로스이다. 한 실시양태에서, 산은 진한 황산이다.

[0177] 한 실시양태에서, 탄소성 물질은 용매없이 가열된다. 탄소성 물질은 산화제, 금속 산화물, 또는 촉매일 수 있는 첨가제와 함께 또는 그 첨가제 없이 가열된 후, 임의적으로 임의의 생성된 기체 또는 증기를 수집 및 응축시켜, 흑연성 물질을 형성할 수 있다. 산화제 또는 금속 산화물의 사용은 그래핀에 비해 GO의 형성을 촉진하는 반면, 산화제 또는 금속 산화물의 부재 하에, 그래핀은 GO보다 우세하게 형성된다. 한 실시양태에서, 탄소성 물질은 높은 온도, 예컨대 직접적 또는 간접적 화염에 의해 고온으로 가열된다. 한 실시양태에서, 첨가제는 금속 함유 화합물이다. 한 실시양태에서, 금속은 철이다. 일부 실시양태들에서, 첨가제는 금속 산화물이다. 한 실시양태에서, 첨가제는 산화제2철이다. 다른 실시양태에서, 첨가제는 페로센이다.

[0178] 한 실시양태에서, 탄소성 물질은 환류 용매 중에 가열되어, 흑연성 물질을 형성한다. 탄소성 물질은 산화제, 금속 산화물, 또는 촉매일 수 있는 첨가제와 조합될 수 있다. 산화제 또는 금속 산화물의 사용은 그래핀이 GO의 형성을 촉진하는 반면, 산화제 또는 금속 산화물의 부재 하에, 그래핀은 GO에 비해 우세하게 형성한다. 한 실시양태에서, 첨가제는 금속 함유 촉매 화합물이다. 일부 실시양태들에서, 금속은 철이다. 한 실시양태에서, 첨가제는 금속 산화물이다. 한 실시양태에서, 금속 산화물은 산화제2철이다. 일부 실시양태들에서, 첨가제는 페로센이다. 일부 실시양태들에서, 용매에는 알코올, 물, 및 광유 중 하나 이상이 포함된다. 용매는 바람직하게 반응 혼합물의 고온 환류를 허용한다. 용매는 또한 바람직하게 반응물의 용해를 돕고, 반응물의 연소를 방지하며, 생성물의 수집을 위해 증기 생성을 촉진한다. 일부 실시양태들에서, 용매의 사용은 반응 수율을 향상시키고, 그래핀 또는 GO 생성물의 형성을 촉진하는 시약들 간의 상호작용을 증가시킨다.

[0179] 한 실시양태에서, 탄소성 물질이 반응 혼합물 내 금속 산화물과 조합될 때, SGAN 구상체를 포함한 표면-흑연화 연마성 나노입자(SGAN)가 형성된다. SGAN은 임의의 용도를 위해, 예컨대 나노-연마제, 또는 윤활제에의 첨가제로서의 용도를 위해 회수될 수 있다. 반응 혼합물로부터의 SGAN의 회수는 자기 또는 외부 인가 자기장의 사용에 의해 달성될 수 있음이 구상된다. 회수는 또한 원심분리에 의해 달성될 수 있다. 한 실시양태에서, SGAN을 포함하는 반응 혼합물은 윤활제에의 첨가제로 사용될 수 있다.

[0180] 한 실시양태에서, SGAN 형성을 촉진하기 위해, 대규모 DC 아크-방출 장치, 챔버, 또는 실린더가 사용될 수 있다. 일부 실시양태들에서, SGAN 형성을 촉진하기 위해, 산화제2철이 분말로서 시스템에 제공된다. 한 실시양

태에서, 산화제2철은 나노분말을 포함한다. 한 실시양태에서, 고 탄소 함량의 증기가 시스템에 공급될 수 있다.

[0181] 한 실시양태에서, SGAN은 "역학적 퍼니스"에서 고전단 환경 중에 생성될 수 있다. "역학적 퍼니스"의 고전단 환경은 튜브 퍼니스의 고속 회전, 퍼니스의 고주파수 발진 또는 진동, 음파 이용, 수력학 압착, 하나 이상의 가동 부를 이용한 마찰 충격, 및 "역학적 퍼니스" 내용물의 고속 교반을 포함하나 이들에 국한되지 않는 임의의 방법 또는 방법들의 조합에 의해 제공될 수 있다. 한 실시양태에서, "역학적 퍼니스"의 회전 속도는 약 1,000 내지 11,000 RPM 정도일 수 있다. 한 실시양태에서, "역학적 퍼니스"는 핀, 막대, 범프, 파인 곳, 구멍, 요철 및 터 널을 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 표면 지형도를 추가로 포함하여, 부가적 전단력을 제공함으로써, 반응 혼합물의 전단을 증가시킬 수 있다. 한 실시양태에서, 반응 기체는 "역학적 퍼니스" 장치에 공급될 수 있다. 한 실시양태에서, SGAN 합성은 상승된 온도, 상승된 압력 또는 감소된 압력에서 일어날 수 있다. "역학적 퍼니스" 내 온도는 약 ~200 내지 ~800°F일 수 있다.

[0182] 한 실시양태에서, "역학적 퍼니스"는 SGAN의 형성을 위한 혼입 튜브 퍼니스를 포함한다. 단열 부분은 2개의 동 심 회전성 실린더를 둘러쌀 수 있다. 실린더는 물질이 외부 실린더 외부 영역, 2개의 실린더 사이의 영역, 및 내부 실린더 내부 영역 사이를 통과하도록 하는 쓰루홀을 포함할 수 있다. 실린더는 동축이고 고속으로 반대 방 향으로 회전가능하여, 고전단력을 발생시킬 수 있다. 역학적 튜브 퍼니스는 또한 액체 성분을 위한 공급 라인 및 주요 챔버로 이어지는 예비가열기를 포함할 수 있다. 기상 성분을 위한 분리된 공급 라인이 또한 포함될 수 있다. 주요 챔버는 1-구역 챔버 또는 2-구역 챔버일 수 있다.

[0183] 외부 실린더의 내부 표면 또는 내부 실린더의 외부 표면은 핀, 패들, 막대, 범프 또는 유사 구조를 포함하여, 시스템에 전달을 제공할 수 있다. 한 실시양태에서, 튜브 퍼니스는 완켈(Wankel) 엔진의 형태로 설계되어, 마찰 접촉, 샤링 및 압착을 제공함으로써 SGAN 형성을 촉진할 수 있다. "역학적 퍼니스"에는 하우징, 회전자, 편심 휠 및 외부 기어와 맞물리는 내부 기어가 포함된다. 회전자가 "역학적 퍼니스" 하우징에서 주위를 이동할 때, 회전자와 하우징 사이에서의 유체의 마찰 접촉, 샤링, 및 압착이 SGAN 형성을 촉진할 수 있다. 한 실시양태에서, 이들 구조 중 하나 이상의 표면은 전하되거나(electrified) 전하가능하다. 한 실시양태에서, 전 하된 표면은 집적 튜브 퍼니스에서 전하된 캐소드로 작용할 수 있다.

[0184] 한 실시양태에서, 탄소성 물질은, 당, 수크로스, 당 양친매성 물질, 그래핀-축진 양친매성 물질, 당 대체물, 전 분, 셀룰로스, 올레핀, 아세테이트, 하나 이상의 비흑연성 탄화수소, 알칸, 알켄, 알킨, 케톤, 톨루엔, 가솔린, 디젤 연료, 등유, 석탄, 콜타르, 코크스, 또는 이들의 임의의 조합을 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 비흑연성 탄소원이다. 한 실시양태에서, 석탄 및 디젤 연료는 바람직한 탄소원이다. 한 실시양태에서, 석탄은 분쇄된 석탄이다. 한 실시양태에서, 석탄은 서브마이크론 범위의 입자 크기를 가지는 나노-석탄, 예컨대 나노머 티리얼즈, LLC(미국 네바다주 레노 소재) 시판의 나노-석탄이다.

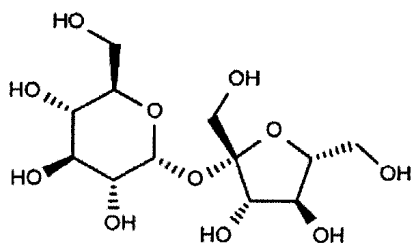
[0185] 당 양친매성 물질 또는 당 유사 양친매성 물질은, Fenimore(문헌 ["Interfacial Self-assembly of Sugar-based Amphiphiles: Solid- and Liquid-core Capsules", University of Cincinnati Ph.D. thesis dated October 16, 2009]), Jadhav et al.(문헌 ["Sugar-Derived Phase-Selective Molecular Gelators as Model Solidifiers for Oil Spills", *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 49, pp. 7695-7698, 2010]), Jung et al.(문헌 ["Self-Assembling Structures of Long-Chain Sugar-Based Amphiphiles Influenced by the Introduction of Double Bonds", *Chem. Eur. J.*, Vol. 11, pp. 5538-5544, 2005]), Paleta et al.(문헌 ["Novel amphiphilic fluoroalkylated derivatives of xylitol, D-glucose and D-galactose for medical applications: hemocompatibility and co-emulsifying properties", *Carbohydrate Research*, Vol. 337, pp. 241 1-2418, 2002]), Germaneau(문헌 ["Amphiphilic Sugar Metal Carbenes: From Fischer Type to N-Heterocyclic Carbenes (NHCs)", Rheinische Friederich-Wilhelms-Universität Bonn Ph.D. thesis, 2007]), 및 Ye et al.(문헌 ["Synthesis of Sugar-Containing Amphiphiles for Liquid and Supercritical Carbon Dioxide", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 39, pp. 4564-4566, 2000])에 의해 기재된 것들을 포함하나 이들에 국한되지 않는 친수성 당 부분 및 소수성 당 부 분을 가지는 임의의 부분일 수 있다.

[0186] 그래핀-축진 양친매성 물질은, 트리톤(TRITON)TM X 계열의 옥틸페놀 에톡실레이트 및 테르기톨(TERGITOL)TM NP 계열의 노닐페놀 에톡실레이트를 포함하나 이들에 국한되지 않는, 상표명 트리톤TM 또는 테르기톨TM 하에 다우 케미칼 컴퍼니(Dow Chemical Company)(미국 미시간주 미드랜드 소재)에 의해 시판되는 것들을 포함하나 이들에 국한되지 않는 친수성 그래핀-축진 부분 및 소수성 부분을 가지는 임의의 부분일 수 있다.

[0187] 대안적으로, 흑연성 출발 물질이 사용될 수 있다. 흑연성 물질은 천연 흑연, 합성 흑연, 하나 이상의 다환식 방 향족 탄화수소(PAH), 그래핀, 활성탄, 바이오차르, 석탄 플렘, 하나 이상의 벤젠노이드, 나프탈렌, 또는 이들의

임의의 조합을 포함하나 이들에 국한되지 않는 흑연성 탄소를 포함하는 임의의 물질일 수 있다.

- [0188] 도 2a와 관련하여, 용매 중 흑연성 물질은 가열된다. 일부 실시양태들에서, 용매에는 알코올, 물, 및 광유 중 하나 이상이 포함된다. 일부 실시양태들에서, 혼합물은 비점으로 가열된다. 일부 실시양태들에서, 비등 용매는 환류된다.
- [0189] 한 실시양태에서, 반응 혼합물의 환류로부터 생성되는 액체 그래핀 생성물은 반응 용기 자체에서 수집된다. 그래핀 함유 액체는 물질 또는 기재에 직접 적용되어, 그래핀 강화 물질, 그래핀-코팅된 기재, GO 강화 물질, 또는 GO-코팅된 기재를 형성할 수 있다.
- [0190] 대안적으로, 그래핀 함유 액체를 추가로 가열하여, 그래핀/그래핀 유도체 스케일을 함유하는 증기를 형성할 수 있다. 본원에 사용되는 그래핀/그래핀 유도체 스케일은 환류 용매 또는 용매 혼합물의 증기 스트림에 동반되는 그래핀 또는 산화그래핀의 1개 내지 수개의 층인 것으로 이해된다. 스케일 내 층은 대부분은 판상일 수 있거나, 증기 스트림 내 주름지거나 접힐 수 있다. 층의 길이 및 폭 치수는 바람직하게 층의 두께보다 유의적으로 크다.
- [0191] 도 2b와 관련하여, 그래핀/그래핀 유도체 스케일 함유 증기는 고체 또는 액체에 적용될 수 있다.
- [0192] 그래핀/그래핀 유도체 스케일은, 고체 기재를 증기 스트림에 두거나 증기 스트림을 고체 기재에 적용함으로써 고체 기재에 적용되어, 그래핀/그래핀 유도체 필름으로 코팅된 기재를 형성할 수 있다. 스케일 층 내 임의의 주름잡힘 또는 접힘은 바람직하게 고체 기재 상에 침착될 때 감소된다. 일부 실시양태들에서, 침착된 스케일을 그 균일성 향상을 위해 침착한 후, 어닐링한다. 일부 실시양태들에서, 기재를 가열함으로써 침착된 스케일을 어닐링한다. 일부 실시양태들에서, 이웃하는 침착된 스케일 상의 반응성 말단기는 상호 반응하여, 보다 큰 그래핀/그래핀 유도체 시트를 형성한다. 일부 실시양태들에서, 환원제를 사용하여, 층 내 GO를 rGO로 전환시킨다.
- [0193] 대안적으로, 그래핀/그래핀 유도체 스케일 함유의 증기는 수성 풀에 적용될 수 있다. 증기는 상기로부터 혹은 수성 풀을 통한 버블링에 의해 수성 풀의 표면에 적용될 수 있다.
- [0194] 한 실시양태에서, 수성 풀은 첨가제가 없는 물 풀이다. 물 풀이 첨가제를 함유하지 않는 경우, 그래핀/그래핀 유도체 스케일은 물 표면에서 그래핀/그래핀 유도체 시트로 소수적으로 자가-어셈블리한다. 한 실시양태에서, 침착된 스케일은 물 표면에서 어닐링되어, 그 균일성을 향상시킨다. 한 실시양태에서, 이웃하는 스케일 상의 반응성 말단기는 상호 반응하여, 물 표면에 보다 큰 그래핀/그래핀 유도체 시트를 형성한다. 일부 실시양태들에서, 환원제를 사용하여, 어셈블리하거나 어셈블리되는 층에서 GO를 rGO로 전환시킨다.
- [0195] 수성 풀은 물 표면에서 그래핀/그래핀 유도체 스케일의 그래핀/그래핀 유도체 시트로의 소수성 자가-어셈블리를 보조하기 위한 첨가제로서 하나 이상의 계면활성제를 포함할 수 있다. 스케일 층 내 임의의 주름잡힘 또는 접힘은 바람직하게 계면활성제와의 상호작용에 의해 또는 물 표면에서의 도달 시에 감소된다. 한 실시양태에서, 침착된 스케일은 물 표면에서 어닐링되어, 그 균일성을 향상시킨다. 한 실시양태에서, 이웃하는 스케일 상의 반응성 말단기는 상호 반응하여, 물 표면에 보다 큰 그래핀/그래핀 유도체 시트를 형성한다.
- [0196] 수성 풀은 물 표면에서 GO 스케일의 rGO 시트로의 소수성 자가-어셈블리 동안에 GO를 rGO로 전환하기 위해 하나 이상의 환원제를 포함할 수 있다. 한 실시양태에서, 환원제는 히드라진이다. 스케일 층 내 임의의 주름잡힘 또는 접힘은 바람직하게 물 표면에 도달할 때 감소된다. 한 실시양태에서, 침착된 스케일을 물 표면에서 어닐링하여, 그 균일성을 향상시킨다. 한 실시양태에서, 이웃하는 스케일 상의 반응성 말단기는 상호 반응하여, 물 표면에 보다 큰 그래핀/그래핀 유도체 시트를 형성한다.
- [0197] 그래핀/그래핀 유도체 시트는, 물 표면에서 고체를 그래핀/그래핀 유도체 시트와 접촉시킴으로써 고체에 적용될 수 있다. 고체 표면은 수직, 수평, 또는 각이 있는 배향으로 액체 표면 중에 침지될 수 있다. 대안적으로, 고체 표면은 처음에는 물 내에 위치하다가, 수직, 수평, 또는 각이 있는 배향으로 액체 표면쪽으로 이동될 수 있거나, 물이 배출되어 그래핀/그래핀 유도체 시트를 고체 표면에 이동시킬 수 있다.
- [0198] 대안적으로, 수성 풀로부터의 물 중 일부는 천천히 증발하게 되어, 겔화된 점성 그래핀 또는 그래핀 젤리를 풀의 상위 액체 부분에 남긴다.
- [0199] 탄소원은 액화, 분말상 고체, 또는 과립상 고체를 포함하나 이들에 국한되지 않는 다수의 형태의 것일 수 있다. 한 실시양태에서, 탄소원은 바람직하게 분자 2에 나타낸 구조를 가지는, 수크로스화 같은 하나 이상의 6원 탄소 함유 환을 함유하는 화학 구조를 가지는 하나 이상의 실질적으로 비흑연성인 탄소성 물질을 포함한다:



(2)

한 실시양태에서, 탄소원은 유의량의 흑연성 탄소를 가지는 형태의 것이다.

탄소성 물질, 실질적으로는 임의의 방향족 탄소 환 내 탄소 함유 환은 그래핀 또는 GO 생성물의 성장하는 탄소 환 매트릭스의 화학 반응에 어느 정도 보존되는 것으로 판단되고; 즉, 6원 탄소 환 구조는 그래핀 또는 GO 생성물 자체에 어느 정도 보유되는 것으로 판단된다.

실질적으로 비흑연성인 탄소성 물질은 하기의 것들 중 하나 또는 임의의 조합을 포함할 수 있으나, 이들에 국한되지 않는다:

1. 하기의 것들을 포함하나 이들에 국한되지 않는 당:

a. 사탕 수수, 당 사탕무 당밀, 석류 당밀, 뽕나무 당밀, 캐럽 당밀, 데이트 당밀, 포도 당밀, 백스트랩 당밀, 블랙 시럽, 메이플 시럽, 또는 고-프룩토스 옥수수 시럽을 포함하나 이들에 국한되지 않는 옥수수 시럽을 포함하나 이들에 국한되지 않는 당밀 또는 당밀 대체물;

b. 전화당 시럽을 포함하나 이들에 국한되지 않는 전화당;

c. 데옥시리보스, 푸코스 또는 람노스를 포함하나 이들에 국한되지 않는 데옥시당;

d. 글루코스, 프룩토스, 갈락토스, 자일로스 또는 리보스를 포함하나 이들에 국한되지 않는 단당류;

e. 수크로스, 락툴로스, 락토스, 말토스, 트레할로스 또는 셀로비오스를 포함하나 이들에 국한되지 않는 이당류;

f. 전분, 글리코젠, 아라비녹실란, 셀룰로스, 키틴 또는 펙틴을 포함하나 이들에 국한되지 않는 다당류;

g. 에리트ρί톨, 트레이톨, 아라비톨, 자일리톨, 리비톨, 만니톨, 소르비톨, 둘시톨, 이디톨, 이소말트, 말티톨 또는 락티톨을 포함하나 이들에 국한되지 않는 당알코올; 또는

h. 당 양친매성 물질 또는 그래핀-촉진 양친매성 물질을 포함하나 이들에 국한되지 않는 양친매성 물질;

2. 스테비아, 아스파탐, 수크랄로스, 네오탐, 아세술팜 칼륨, 삭카린, 또는 당 알코올을 포함하나 이들에 국한되지 않는 당 대체물;

3. 나프탈렌, 디젤 연료, 등유, 가솔린, 또는 메탄, 에탄, 프로판, 시클로프로판, 부탄, 이소부탄, 시클로부탄, 펜탄, 이소펜탄, 네오펜탄, 시클로펜탄, 헥산, 옥탄을 포함하나 이들에 국한되지 않는 알칸, 등유, 이소파라핀, 액체 파라핀 또는 파라핀 왁스를 포함하나 이들에 국한되지 않는 탄화수소;

4. 토탄, 갈탄, 역청탄, 아역청탄, 분쇄된 석탄, 나노-석탄, 스틱 석탄, 촉탄, 무연탄, 차콜, 카본블랙, 활성화 차콜, "활성화 나노-석탄" 또는 당 차르를 포함하나 이들에 국한되지 않는 석탄 형태;

5. 에탄올, 메탄올, 또는 이소프로판올을 포함하나 이들에 국한되지 않는 알코올; 또는

6. 아마씨 오일, 시트로넬라 오일, 제라니올 또는 광유를 포함하나 이들에 국한되지 않는 오일.

한 실시양태에서, 실질적으로 비흑연성인 탄소성 물질은 피라노스, 푸라노스, 환식 카르보머, 또는 산소 함유 벤젠노이드를 포함하나 이들에 국한되지 않는 벤젠노이드를 포함한다(문헌 [Katritzky et al., "Aqueous High-Temperature Chemistry of Carbo- and Heterocycles. 20.1 Reactions of some Benzenoid Hydrocarbons and Oxygen-Containing Derivatives in Supercritical Water at 460°C", *Energy & Fuels*, Vol. 8, pp. 487-497, 1994] 참조).

한 실시양태에서, 실질적으로 비흑연성인 탄소성 물질은 당을 포함한다. 한 실시양태에서, 실질적으로 비흑연성인 탄소성 물질은 수크로스를 포함한다. 한 실시양태에서, 당은 사탕수수, 사탕무 당밀, 석류 당밀, 뽕나무

당밀, 캐럽 당밀, 대추야자 당밀, 포도 당밀, 백스트랩 당밀, 폐당밀, 벌꿀, 메이플 시럽, 또는 고프룩토스 콘 시럽을 포함하나 이들에 국한되지 않는 콘 시럽을 포함하나 이들에 국한되지 않는 당밀 또는 당밀 대체물을 포함한다. 일부 실시양태들에서, 당은 전화당 시럽을 포함하나 이들에 국한되지 않는 전화당을 포함한다.

[0220] 한 실시양태에서, 당은 데옥시리보스, 푸코스, 또는 람노스를 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 데옥시당을 포함한다.

[0221] 한 실시양태에서, 당은 글루코스, 프룩토스, 갈락토스, 자일로스, 또는 리보스를 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 단당류를 포함한다.

[0222] 한 실시양태에서, 당은 수크로스, 락툴로스, 락토스, 말토스, 트레할로스, 셀로비오스, 또는 소포로스를 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 당은 이당류를 포함한다.

[0223] 한 실시양태에서, 당은 전분, 글리코젠, 아라비녹실란, 셀룰로스, 키틴, 또는 펙틴을 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 다당류를 포함한다.

[0224] 한 실시양태에서, 실질적으로 비흑연성인 탄소성 물질은 에리트리톨, 트레이톨, 아라비톨, 자일리톨, 리비톨, 만니톨, 소르비톨, 둘시톨, 이디톨, 이소말트, 말티톨, 또는 락티톨을 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 당 알코올을 포함한다.

[0225] 한 실시양태에서, 실질적으로 비흑연성인 탄소성 물질은 스테비아, 아스파탐, 수크랄로스, 네오타, 아세솔팜 칼륨, 또는 삭카린을 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 당 대체물을 포함한다.

[0226] 한 실시양태에서, 실질적으로 비흑연성인 탄소성 물질은 소포리톨, 페놀성 글리코시드, 스테비올 글리코시드, 사포닌, 글리코시드, 글루코시드, 또는 아미그달린을 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 당 유도체를 포함한다.

[0227] 한 실시양태에서, 실질적으로 비흑연성인 탄소성 물질은 페닐 트리메티콘 또는 시클로펜타실록산을 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 시클로메티콘을 포함한다.

[0228] 한 실시양태에서, 실질적으로 비흑연성인 탄소성 물질은 사포게닌 또는 디오스게닌을 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 스테로이드를 포함한다.

[0229] 한 실시양태에서, 실질적으로 비흑연성인 탄소성 물질은 메틸 또는 에틸 신나메이트를 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 신나메이트를 포함한다. 한 실시양태에서, 실질적으로 비흑연성인 탄소성 물질은 신남산을 포함한다. 한 실시양태에서, 첨가제는 시나몬 오일을 포함한다.

[0230] 한 실시양태에서, 실질적으로 비흑연성인 탄소성 물질은 페닐포스파노이드(이는 신남산, 쿠마르산, 카페인산, 페룰산, 5-히드록시페룰산, 시나프산, 신남알데히드, 움벨리페론, 레스베라트롤을 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않음), 모노리그놀(이는 코니페릴 알코올, 쿠마릴 알코올, 또는 시나필 알코올을 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않음), 또는 페닐프로펜(이는 엔게놀, 차비콜, 사프롤 또는 에스트라골을 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않음)을 포함한다.

[0231] 한 실시양태에서, 실질적으로 비흑연성인 탄소성 물질은 페릭, 벤질, 에틸, 메틸, 페닐, 시클로헥사놀, 2-페닐-, 펜타에리트리톨 테트라-, 나트륨, 또는 벤조산칼륨을 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 벤조에이트를 포함한다. 한 실시양태에서, 첨가제 벤조산을 포함한다. 한 실시양태에서, 실질적으로 비흑연성인 탄소성 물질은 아미노벤조산을 포함한다. 한 실시양태에서, 실질적으로 비흑연성인 탄소성 물질은 2-히드록시메틸 벤조산 메틸 에스테르를 포함한다. 한 실시양태에서, 실질적으로 비흑연성인 탄소성 물질은 유비퀴논을 포함한다.

[0232] 한 실시양태에서, 실질적으로 비흑연성인 탄소성 물질은 트리메틸 시스, 시스-1,3,5-시클로헥산트리카르복실레이트를 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 카르복실레이트를 포함한다.

[0233] 한 실시양태에서, 실질적으로 비흑연성인 탄소성 물질은 크로텐, 이소크로텐, 또는 치환 벤조피란을 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 벤조피란을 포함한다.

[0234] 한 실시양태에서, 실질적으로 비흑연성인 탄소성 물질은 플라반-3-올 또는 플라바논을 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 천연 또는 합성 플라본 또는 이소플라본을 포함한다.

[0235] 한 실시양태에서, 실질적으로 비흑연성인 탄소성 물질은 페릭, 메틸, 에틸, 부틸, 신나밀, 시클로헥실, 에틸헥실, 헵틸, 이소아밀, 옥틸, 벤질, 페닐, p-크레졸, o-크레졸, m-크레졸, 또는 나트륨 살리실레이트를 포함할 수

있으나 이들에 국한되지 않는 살리실레이트를 포함한다. 한 실시양태에서, 실질적으로 비흑연성인 탄소성 물질은 살리실산을 포함한다. 한 실시양태에서, 첨가제는 아미노살리실산을 포함한다.

- [0236] 한 실시양태에서, 실질적으로 비흑연성인 탄소성 물질은 향산화제를 포함한다. 한 실시양태에서, 향산화제는 환식 향산화제이다. 한 실시양태에서, 향산화제는 2,6-디-tert-i-부틸페놀, 2-tert-부틸-4,6-디메틸페놀, 2,6-디-tert-부틸-4-에틸페놀, 2,6-디-tert-부틸-4-n-부틸페놀, 2,6-디-tert-부틸-4-1-부틸페놀, 2,6-디-시클로헥실-4-메틸페놀, 2-(α -메틸시클로헥실)-4,6-디메틸페놀, 2,6-디-옥타데실-메틸페놀, 2,4,6-트리-시클로헥실페놀, 2,6-디-tert-부틸-4-메톡시메틸페놀, 2,6-디-tert-부틸-4-메톡시페놀, 2,5-디-tert-부틸-히드로퀴논, 2,5-디-tert-아밀-히드로퀴논, 2,6-디페닐-4-옥타데실옥시페놀, 2,2'-메틸렌-비스-(6-tert-부틸-4-메틸페놀), 2,2'-메틸렌-비스-(6-tert-부틸-4-에틸페놀), 2,2'-메틸렌-비스-[4-메틸-6-(α -메틸시클로헥실)-페놀], 2,2'-메틸렌-비스-(4-메틸-6-시클로헥실페놀), 2,2'-메틸렌-비스-(6-노닐-4-메틸페놀), 2,2'-메틸렌-비스-[6-(α -메틸벤질)-4-노닐페놀], 2,2'-메틸렌-비스-[6-(α , α -디메틸벤질)-4-노닐페놀], 2,2'-메틸렌-비스-(4,6-디-tert-부틸페놀), 2,2'-에틸리덴-비스-(4,6-디-tert-부틸페놀), 2,2'-에틸리덴-비스-(6-tert-부틸-4-이소부틸페놀), 4,4'-메틸렌-비스-(2,6-디-tert-부틸페놀), 4,4'-메틸렌-비스-(6-tert-부틸-2-메틸페놀), 1,1-비스-(5-tert-부틸-4-히드록시-2-메틸페닐)-부탄, 2,6-디-(3-tert-부틸-5-메틸-2-히드록시벤질)-4-메틸페놀, 1,1,3-트리스-(5-tert-부틸-4-히드록시-2-메틸페닐)-부탄, 및, 아스코르브산, 토코페롤, 토코트리엔올, 로즈마린산 및 기타 페놀성 산을 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 임의의 천연 식물계 페놀성 향산화제, 및 플라보노이드, 예컨대 예를 들어, 포도, 장과류, 올리브, 대두, 차잎, 로즈마리, 바실, 오레가노, 시나몬, 쿠민, 및 투메릭에서 발견되는 플라보노이드를 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 페놀성 향산화제이다.
- [0237] 한 실시양태에서, 실질적으로 비흑연성인 탄소성 물질은 4-비닐페놀, 안토시아닌, 또는 크로메닐륨을 포함한다.
- [0238] 한 실시양태에서, 실질적으로 비흑연성인 탄소성 물질은 페닐알라닌, 트립토판, 또는 티로신을 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 환식 아미노산을 포함한다.
- [0239] 한 실시양태에서, 실질적으로 비흑연성인 탄소성 물질은 1,3-시클로헥사디엔 또는 1,4-시클로헥사디엔을 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 시클로헥산 유도체를 포함한다.
- [0240] 한 실시양태에서, 실질적으로 비흑연성인 탄소성 물질은 폴리페놀, 벤즈알데히드, 벤조트리아졸, 벤질 1-나프틸 카르보네이트, 벤젠, 에틸 벤젠, 톨루엔, 스티렌, 벤조니트릴, 페놀, 프탈산 무수물, 프탈산, 테레프탈산, p-톨루산, 벤조산, 아미노벤조산, 벤질 클로라이드, 이소인돌, 에틸 프탈릴 에틸 글리콜레이트, N-페닐 벤즈아민, 메톡시벤조퀴논, 벤질아세톤, 벤질리덴아세톤, 헥실 신남알데히드, 4-아미노-2-히드록시톨루엔, 3-아미노페놀, 또는 바닐린을 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 벤젠 유도체를 포함한다.
- [0241] 한 실시양태에서, 벤젠 유도체는 1,2-디히드록시벤젠(카테콜), 1,3-디히드록시벤젠(레조르시놀), 또는 1,4-디히드록시벤젠(히드로퀴논)을 포함할 수 있는 벤젠디올을 포함한다.
- [0242] 한 실시양태에서, 실질적으로 비흑연성인 탄소성 물질은 메틸 2-메톡시-1-나프토에이트 또는 메틸 3-메톡시-2-나프토에이트를 포함하나 이들에 국한되지 않는 나프토에이트를 포함한다.
- [0243] 한 실시양태에서, 실질적으로 비흑연성인 탄소성 물질은 벤질 2-프로필아크릴레이트 또는 2-나프틸 메타크릴레이트를 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 아크릴레이트를 포함한다.
- [0244] 한 실시양태에서, 실질적으로 비흑연성인 탄소성 물질은 디알릴 프탈레이트를 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 프탈레이트를 포함한다.
- [0245] 한 실시양태에서, 실질적으로 비흑연성인 탄소성 물질은 비스(2-카르복시페닐) 숙시네이트를 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 숙시네이트를 포함한다.
- [0246] 한 실시양태에서, 실질적으로 비흑연성인 탄소성 물질은 메틸 0-메틸포도카프레이트(methyl 0-methylpodocarpate)를 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 카프레이트를 포함한다.
- [0247] 한 실시양태에서, 실질적으로 비흑연성인 탄소성 물질은 플루오레세인 이소티오시아네이트, 로다민, 프탈로시아닌, 또는 구리 프탈로시아닌을 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 플루오로포어를 포함한다.
- [0248] 한 실시양태에서, 실질적으로 비흑연성인 탄소성 물질은 아세틸살리실산, 아세트아미노펜, 이부프로펜, 또는 벤조디아제핀을 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 약제를 포함한다.

- [0249] 한 실시양태에서, 실질적으로 비흑연성인 탄소성 물질은 크레실디페닐 인산염, 디크레실 인산염, 트리오르토크레실 인산염, 트리크레실 인산염, 파라크레실 인산염, 오르토크레실 인산염, 또는 메타크레실 인산염을 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 인산염을 포함한다.
- [0250] 한 실시양태에서, 실질적으로 비흑연성인 탄소성 물질은 엔진 또는 기계적 시스템의 작동 조건의 열 하에서 상기 첨가제들 중 하나 이상으로 분해되는 화합물, 예컨대 메틸 살리실레이트(노루발폴 오일), 시나몬 잎/껍질 오일(신남알데히드), 리모넨(디펜텐), 피넨, 및 캄펜을 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 소정의 테르펜 또는 소정의 천연 방향족 또는 비방향족 환식 에스테르, 케톤, 또는 알데히드를 포함한다.
- [0251] 한 실시양태에서, 실질적으로 비흑연성인 탄소성 물질은 당 또는 당-대체물 양친매성 물질을 포함한 상업용의 식용 개인용/성적 윤활 조성물을 포함한다.
- [0252] 한 실시양태에서, 실질적으로 비흑연성인 탄소성 물질은 옥틸 메톡시신나메이트(옥소티노세이트), 부틸-메톡시디벤조일메탄(B-MDM, 아보벤존(Avobenzene)), 옥틸-디메틸-파라-아미노벤조산(OD-PABA), 옥토크릴렌, 옥시벤존, 알킬 벤조에이트, 디에틸헥실 2,6-나프탈레이트, 페녹시-에탄올, 호모살레이트, 에틸헥실 트리아존, 4-메틸-벤질리덴 캄포르(4-MBC), 또는 폴리소르베이트를 포함할 수 있는 상업용의 자외선 선스크린 제형을 포함한다.
- [0253] 한 실시양태에서, 실질적으로 비흑연성인 탄소성 물질은 카르보머, 아스코르빌 팔미테이트, 토크페릴 아세테이트, 케토코나졸, 또는 광유를 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 상업용의 피부 크림 제형을 포함한다.
- [0254] 한 실시양태에서, 실질적으로 비흑연성인 탄소성 물질은 카르보머, 토크페릴 아세테이트, 또는 프로필렌 글리콜을 포함할 수 있는 상업용의 손 위생제 제형을 포함한다.
- [0255] 한 실시양태에서, 실질적으로 비흑연성인 탄소성 물질은 벤조페논, 알킬 벤조에이트, 페녹시에탄올, 소르비탄 올레이트, 스티렌 공중합체, 프로필렌 글리콜, 히드록시이소헥실-3-시클로헥센 카르복스알데히드, 부틸화 히드록시톨루엔, 케토코나졸, 페트로라툼, 광유, 또는 파라피눔 리퀴둠을 포함할 수 있는 상업용의 인간 또는 동물 모발 케어 제품을 포함한다.
- [0256] 한 실시양태에서, 상업용의 모발 케어 제품은 카르보머, 헥실 신나말, 벤질 살리실레이트, 트롤라민 살리실레이트, 벤질 벤조에이트, 리모넨, 유게놀, 1,3-비스(히드록시메틸)-5,5-디메틸-이미다졸리딘-2,4-디온(DMDM 히단토인), 파라-아미노벤조산(PABA), 2-에틸헥실 4-디메틸아미노벤조에이트(파디메이트(Padimate) O), 부틸페닐 메틸 프로피오날, 프로필파라벤, 페놀술폰프탈레인(PSP, 페놀 레드), 또는 폴리소르베이트를 포함할 수 있는 컬 활성화 또는 이완 용액이다.
- [0257] 한 실시양태에서, 실질적으로 비흑연성인 탄소성 물질은 수화된 산화철($\text{Fe}(\text{OH})_3$), 파라-페닐렌디아민, 오르토-, 메타-, 또는 파라-아미노페놀, 4-아미노-2-히드록시톨루엔, 트리데세트-2 카르복사미드 MEA, 페닐 메틸 피라졸론, 페녹시에탄올, 폴리쿠아터늄, 헥실 신나말, 부틸페닐 메틸프로피오날, 페놀술폰프탈레인(PSP, 페놀 레드), 히드록시이소헥실 3-시클로헥센 카르복스알데히드, 이산화티탄, 또는 산화철을 포함할 수 있는 상업용의 모발 염색 제형을 포함한다.
- [0258] 한 실시양태에서, 실질적으로 비흑연성인 탄소성 물질은 오르토-페닐페놀(OPP), 페닐히드로퀴논(PHQ) 또는 페닐 벤조퀴논(PBQ)을 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 상업용의 살충제를 포함한다.
- [0259] 산화제는 기상, 액화, 분말상 고체, 또는 과립상 고체를 포함하나 이들에 국한되지 않는 임의의 형태의 것일 수 있다. 산화제는 이들에 국한되는 것은 아니나, 질산칼륨, 기상 산소, 질산나트륨, 디크롬산암모늄, 질산암모늄, 과염소산암모늄, 과염소산칼륨, 과망간산칼륨, 질산칼슘, 과산화수소, 중탄산나트륨, 또는 티오시아나수는 중하나 또는 이들의 임의의 조합을 포함할 수 있다.
- [0260] 한 실시양태에서, 반응 혼합물은 용매를 포함한다. 용매는, 이들에 국한되는 것은 아니나 메탄올, 에탄올, 이소프로필 알코올, n-프로판올, 또는 젤리형, 변성 알코올 제형을 포함하나 이들에 국한되지 않는 젤화 알코올 제형, 예컨대 스테르노(Sterno)[®] 상표의 캔형 열(더 스테르노 그룹(The Sterno Group), LLC, 미국 일리노이즈주 데스플레인스 소재)에서 볼 수 있는 에탄올 및 메탄올을 포함하는 제형, 또는 폴리아크릴산 또는 프로필렌 글리콜과 같은 증점제를 함유하는 제형을 포함한, 손 위생제에서 볼 수 있는 것과 같은 젤화 알코올 제형 중 하나 또는 이들의 임의의 조합을 포함한 알코올을 포함할 수 있다.
- [0261] 한 실시양태에서, 반응 혼합물은 하나 이상의 촉매 또는 기타 첨가제를 포함한다. 상기 첨가제 또는 촉매는, 이들에 국한되는 것은 아니나 나노분말 형태의 것일 수 있는, 중탄산나트륨, 중탄산알루미늄,

인산알루미늄나트륨, 황산알루미늄나트륨, 탄산칼륨, 인산칼륨, 수산화칼륨, 수산화알루미늄, 수산화망간, 황산망간, 인산망간, 타르타르 크림, 시트르산, 아스코르브산, 수크라제, 인버타제, 페로센, 또는 전이 금속 산화물 촉매 중 하나 또는 이들의 임의의 조합을 포함할 수 있고, 상기 촉매는 산화철(II), 산화철(II, III), 산화철(III), 수산화철(II), 수산화철(III), 또는 산화-수산화철(III)을 포함한 산화철, 산화알루미늄, 산화구리(I) 또는 산화구리(II)를 포함하나 이들에 국한되지 않는 산화구리, 산화니켈(I) 또는 산화니켈(II)을 포함하나 이들에 국한되지 않는 산화니켈, 이산화티탄, 산화티탄(I) 또는 산화티탄(II)을 포함하나 이들에 국한되지 않는 산화티탄, 또는 산화납(II), 산화납(IV), 사산화납, 또는 세스퀴산화납을 포함하나 이들에 국한되지 않는 산화납 중 하나 또는 이들의 임의의 조합을 포함한다.

[0262] 한 실시양태에서, 수크로스 및 중탄산나트륨은 약 4:1 체적비로 조합되고, 에탄올을 용매로 첨가하여, 반응 혼합물을 형성한다.

[0263] 한 실시양태에서, 반응물은 메탄올, 에탄올, 또는 이소프로판올과 같은 화염성 용매와 혼합된다. 이 실시양태들 중 일부에서, 탄소원은 화염성 용매 중에 용해된다. 다른 실시양태에서, 반응물은 용매와 함께 슬러리를 형성한다.

[0264] 한 실시양태에서, 반응은 용매의 부재 하에 수행된다.

[0265] 한 실시양태에서, 분말상 당 및 중탄산나트륨 분말을 4 대 1의 비로 조합하여, 금속 산화물 촉매와 혼합한 후, 열에 노출시킨다.

[0266] 한 실시양태에서, 반응 혼합물은 부가적으로 또는 대안적으로 중탄산나트륨, 나프탈렌, 및 아마씨 오일 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0267] 한 실시양태에서, 수크로스 및 질산칼륨을 약 35:65의 비로 조합하여, 반응 혼합물을 형성한다(문헌 [Rocket Manual for Amateurs by B.R. Brinley, Ballantine Books, New York, New York, 1960] 및 [Amateur Experimental Rocketry, Vol. 7 by Richard Nakka, self-published on CD only, January 2011] 참조). 한 실시양태에서, 반응 혼합물은 약 1% 내지 약 30% 범위, 바람직하게 약 5%의 금속 산화물을 추가로 포함한다.

[0268] 한 실시양태에서, 분말상 당 및 알코올, 바람직하게 에탄올 또는 이소프로판올을 반응 용기에 두고 혼합하여, 페이스트 반응 혼합물을 형성한다. 반응 혼합물을 가열하여, 증기-박막된 그래핀/그래핀 유도체 스케일을 함유하는 증기를 생성시킨다. 일부 실시양태들에서, 반응 혼합물은 베이페록스(BayFerrox)[®] 산화철 분말 안료(독일 콜롱 란세스 소재) 형태의 산화철을 추가로 포함한다. 다른 실시양태에서, 산화철은 고순도 Fe₃O₄(15 내지 20 nm) 나노분말(미국 리서치 나노머티리얼즈 인코포레이티드(U.S. Research Nanomaterials, Inc.), 미국 텍사스주 휴스턴 소재)의 형태이다.

[0269] 한 실시양태에서, 물, 폴리아크릴산, 및 ~60% 이소프로필 알코올을 포함하는, 종래 손 위생제의 형태의, 분말상 당 및 겔화 알코올을 반응 용기에 두고 함께 혼합하여, 반응 혼합물을 형성한다. 반응 혼합물을 가열하여, 증기-박막된 그래핀/그래핀 유도체 스케일을 함유하는 증기를 생성시킨다. 일부 실시양태들에서, 반응 혼합물은 베이페록스[®] 산화철 분말 안료(독일 콜롱 란세스 소재) 형태의 산화철을 추가로 포함한다. 다른 실시양태에서, 산화철은 고순도 Fe₃O₄(15 내지 20 nm) 나노분말(미국 리서치 나노머티리얼즈 인코포레이티드, 미국 텍사스주 휴스턴 소재)의 형태이다.

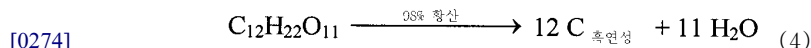
[0270] 한 실시양태에서, 분말상 당 및 알코올, 바람직하게 에탄올의 반응 혼합물을 핫플레이트를 이용하여 직접적 화염을 이용하여 전술된 실시양태보다 낮은 온도로 반응 용기에서 가열한다. 반응 혼합물을 증기-박막된 그래핀/그래핀 유도체 스케일을 함유하는 증기 형성을 유발하는 지점까지 가열한다. 한 실시양태에서, 반응 혼합물은 베이페록스[®] 산화철 분말 안료(독일 콜롱 란세스 소재) 형태의 산화철을 추가로 포함한다. 다른 실시양태에서, 산화철은 고순도 Fe₃O₄(15 내지 20 nm) 나노분말(미국 리서치 나노머티리얼즈 인코포레이티드, 미국 텍사스주 휴스턴 소재)의 형태이다.

[0271] 한 실시양태에서, 산화철 원은 다른 반응물이 놓이는 기재이다. 한 실시양태에서, 산화철 원은 녹슨 철 베이스의 금속 부분이다. 이어서, 반응물을 전술된 실시양태들 중 하나에서와 같이 가열한다.

[0272] 한 실시양태에서, 탄소성 물질은 석탄 또는 석탄 유도체이다. 한 실시양태에서, 석탄은 분쇄된 석탄이다. 한 실시양태에서, 석탄은 나노-석탄이다. 한 실시양태에서, 탄소성 물질은 석탄, 코크스, 및 콜타르 중 하나 이상이다. 한 실시양태에서, 석탄 또는 석탄 유도체는 고비점 용매 중에서 환류 온도까지 가열된다. 한 실시양태에서,

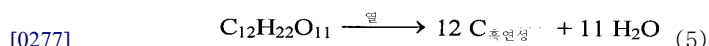
공정은 반응 기체를 재응축시켜 반응 혼합물에 다시 떨어뜨리는, 불량하거나 부적절한 형태의 콜타르 증류 또는 코크스 오븐이다.

[0273] 한 실시양태에서, 탄소성 물질은 수크로스이다. 일부 실시양태들에서, 진한 황산은 수크로스를 흑연성 탄소로 전환시켜, 이는 식 4에 나타난 바와 같이 탈수 반응에 의해 포획된 반응 기체로부터 폼 형태로 형성될 수 있다:



[0275] 한 실시양태에서, 과량의 황산을 사용함으로써, 탈수 반응 중에 형성된 임의의 물 증기 또는 기타 기체가 반응 혼합물로부터 방출되도록 하고, 흑연성 탄소 생성물은 폼의 형태가 아니도록 한다. 한 실시양태에서, 과잉 열을 시스템에 제공하여, 모든 반응 기체의 방출을 촉진한다.

[0276] 한 실시양태에서, 열을 사용하여, 식 5에 나타난 바와 같이 탈수 반응에 의해 수크로스를 탄소로 전환시킨다:



[0278] 한 실시양태에서, 흑연성 탄소원 및 액체를 반응 용기에 두고 함께 혼합하여, 슬러리 혼합물을 형성한다. 흑연성 탄소원은 천연 흑연, 합성 흑연, 하나 이상의 다환식 방향족 탄화수소(PAH), 그래핀, 활성탄, 바이오차르, 석탄 플럼, 하나 이상의 벤제노이드, 나프탈렌, 또는 이들의 임의의 조합을 포함하나 이들에 국한되지 않는 흑연성 탄소를 포함하는 임의의 물질일 수 있다. 한 실시양태에서, 흑연성 탄소원은 천연 또는 합성 흑연이다. 한 실시양태에서, 흑연은 미세 분말로 분쇄된다. 한 실시양태에서, 흑연성 탄소원은 활성탄이다. 한 실시양태에서, 액체는 알코올, 물, 또는 광유 중 하나 또는 이들의 임의의 조합을 포함한다. 한 실시양태에서, 액체는 산 또는 강산성 용액이다. 한 실시양태에서, 알코올은 메탄올이다. 슬러리 혼합물을 가열하여, 증기-박막된 그래핀/그래핀 유도체 스케일을 함유하는 증기를 생성시킨다. 한 실시양태에서, 반응 혼합물은 베이페록스® 산화철 분말 안료(독일 콜롱 란세스 소재) 형태의 산화철을 추가로 포함한다. 다른 실시양태에서, 산화철은 고순도 Fe₃O₄(15 내지 20 nm) 나노분말(미국 리서치 나노머티리얼즈 인코포레이티드, 미국 텍사스주 휴스턴 소재)의 형태이다.

[0279] 한 실시양태에서, 수크로스 및 용매의 탈수로부터의 흑연성 탄소 생성물을 반응 용기에 두고, 함께 혼합하여, 슬러리 혼합물을 형성한다. 한 실시양태에서, 알코올, 물, 및 광유의 용매 중 하나 또는 이들의 임의의 조합을 포함할 수 있다. 한 실시양태에서, 알코올은 메탄올, 에탄올, 또는 이소프로판올이다. 슬러리 혼합물을 가열하여, 증기-박막된 그래핀/그래핀 유도체 스케일을 함유하는 증기를 생성시킨다. 한 실시양태에서, 반응 혼합물은 베이페록스® 산화철 분말 안료(독일 콜롱 란세스 소재) 형태의 산화철을 추가로 포함한다. 다른 실시양태에서, 산화철은 고순도 Fe₃O₄(15 내지 20 nm) 나노분말(미국 리서치 나노머티리얼즈 인코포레이티드, 미국 텍사스주 휴스턴 소재)의 형태이다.

[0280] 한 실시양태에서, 열 원은 직접적 개방 화염이다. 열 원은 점화 원에 의해 점화되는 반응물과 혼합된 연료이다. 한 실시양태에서, 열 원은 핫플레이트이다. 한 실시양태에서, 부가적 시약을 첨가하여, 반응 기체의 형성을 촉진한다. 한 실시양태에서, 부가적 시약은 중탄산나트륨이고, 반응 기체는 이산화탄소이다. 한 실시양태에서, 반응물을 가열하여, 자동점화시킨다.

[0281] 한 실시양태에서, 화학 반응은 열분해 조건 하에 의도적으로 일어날 수 있다. 한 실시양태에서, 반응은 연소를 위한 불충분한 산소 조건 하에 또는 부분 진공 챔버 내에 의도적으로 일어날 수 있다. 한 실시양태에서, 반응물 중 적어도 일부를 제어되는 저산소 대기 중에 생성물을 형성하는 동안에 가열한다. 한 실시양태에서, 반응은 불완전 연소 또는 열분해의 그을음 또는 기타 생성물의 불완전 연소 및 형성을 촉진하기 위한 첨가제를 의도적으로 이용할 수 있다. 한 실시양태에서, 반응은 반응 혼합물을 직접적 화염의 열에 노출시킴으로써 급속히 수행될 수 있다.

[0282] 한 실시양태에서, 고체 반응물은 도가니와 같은 반응 용기 내에서 직접적 화염과 혼합되고 가열된다. 화염을 위한 연료는 본 발명의 취지 내에 속하는 임의의 연료일 수 있으나, 이 실시양태에서의 연료는 바람직하게 비교적 완전히 연소하는 연료, 예컨대 메탄, 에탄, 프로판, 또는 부탄이다.

[0283] 한 실시양태에서, 열 원은 직접적 화염이다.

[0284] 한 실시양태에서, 시스템은 시스템이 생성물 형성을 개시하기 위한 자동점화 온도 바로 아래의 온도로 외부 가열된다.

- [0285] 한 실시양태에서, 그래핀 또는 GO는 팽창제를 가열함에 따른 생성물로서 형성된다. 팽창제는 통상 발화 지연제로서 사용된다. 본원에 사용되는 팽창제는 열에 노출될 때 팽창하나 연소하지 않는 임의의 탄소성 물질이다. 팽창제는, 이들에 국한되는 것은 아니나 디크레실 인산염, 파라크레실 인산염, 오르토크레실 인산염, 또는 메타크레실 인산염을 포함하나 이들에 국한되지 않는 트리크레실 인산염, 페놀-포름알데히드(PF) 수지, 멜라민 수지, 시아네이트 에스테르 수지, 또는 폴리시아누레이트, 폴리페닐렌 에테르(PPO) 수지, 에틸렌 프로필렌 디엔 단량체(EPDM) 수지, 또는 폴리올레핀 플라스틱(POP) 수지를 포함하나 이들에 국한되지 않는 중합체 수지 전구체, 또는 열경화성 수지를 포함하나 이들에 국한되지 않는 소정의 에폭시 수지 중 하나 또는 이들의 임의의 조합을 포함할 수 있다.
- [0286] 한 실시양태에서, 팽창제의 가열로 불량한 열-전도 경(light) 차르가 생성된다. 한 실시양태에서, 팽창제의 가열로 중(heavy) 차르가 생성된다. 한 실시양태에서, 생성되는 차르를 용매 공격에 적용하고 재가열하여, 그래핀 또는 GO 생성물을 생성시킨다. 한 실시양태에서, 생성되는 차르는 이어서 산화제에 부가하기 위한 탄소성 물질 및 산화제와 반응하기 위한 탄소성 물질로 작용할 수 있다. 한 실시양태에서, 차르를 오일과 조합하고 가열하여, 그래핀 또는 GO 반응 생성물을 생성시킬 수 있다.
- [0287] 한 실시양태에서, 상술된 바와 같이, 반응물 또는 첨가제에 첨가되는 탄소성 물질 탄소원은 이들에 국한되는 것은 아니나, 말티톨, 자일리톨, 소르비톨을 포함하나 이들에 국한되지 않는 폴리올, 이소말트, 펜타에리트리톨, 에틸렌 글리콜, 글리세린 또는 폴리에스테르를 포함하나 이들에 국한되지 않는 아마씨 오일, 경 파라핀성 오일, 나프탈렌성 화합물, 수지, 수지 전구체, 알키드, 알키드 수지, 또는 알키드 전구체 중 하나 또는 이들의 임의의 조합을 포함할 수 있다.
- [0288] 한 실시양태에서, 반응물은 하나 이상의 폴리올, 하나 이상의 산 무수물, 또는 하나 이상의 불포화 지방산 트리글리세리드를 포함한다.
- [0289] 상기 방법들에 대한 변형은 그래핀 또는 GO를 보다 쉽게 수집하도록 하고, 수율을 보다 높게 할 수 있는 것으로 사료된다.
- [0290] 한 실시양태에서, 액체나 겔 혼합 매체가 사용되지 않는다. 한 실시양태에서, 혼합 매체는 메탄올이다. 한 실시양태에서, 혼합 매체는 물이다. 한 실시양태에서, 혼합 매체는 탄소원과 혼합될 수 있는 고체, 반고체 또는 젤라틴성 화염성 물질이다. 한 실시양태에서, 화염성 물질은 변성 알코올, 물, 및 겔로부터 만들어진 겔 연료, 예컨대 스테르노® 상표의 캔형 열(더 스테르노 그룹, LLC, 미국 일리노이즈주 데스플레인스 소재)이다. 한 실시양태에서, 변성 알코올은, 이들에 국한되는 것은 아니나 메탄올, 이소프로판올, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 또는 데나노톨 중 하나 또는 이들의 임의의 조합을 포함할 수 있는 하나 이상의 첨가제와 함께 에탄올을 포함한다.
- [0291] 한 실시양태에서, 겔 연료는 식초, 탄산칼슘 및 이소프로판올로 만들어진다. 그러한 실시양태에서, 겔 연료는 반응물과 혼합하기 위해 더욱 유체가 되도록 완전히 가열된 후, 냉각시켜 다시 겔화할 수 있다. 그러한 실시양태에서, 직접적 화염을 단지 처음에만 사용하여, 겔 연료를 점화하고 반응을 개시할 수 있고, 이 때 화염은 겔 연료 자체의 연소에 의해 지속된다.
- [0292] 한 실시양태에서, 증기로 운반되는 그래핀 또는 그래핀 유도체 스케일은 증기로 운반되는 스케일과 접촉되는 고체 표면 상에의 침착에 의해 수집된다.
- [0293] 한 실시양태에서, 증기로 운반되는 그래핀 또는 그래핀 유도체 스케일은 정탄 기술을 이용하여 수집된다. 한 실시양태에서, 소제부(예를 들어, 문헌[Semrau, "Practical process design of particulate scrubbers", *Chem. Eng.*, Vol. 84, pp. 87-91, 1977] 참조), 바람직하게는 습식 소제부를 사용하여, 임의의 증기로 운반되는 그래핀 또는 GO 스케일을 수집한다. 한 실시양태에서, 연통 기체를 스팀으로 처리하여, 임의의 증기로 운반되는 그래핀 또는 GO 스케일을 포함하는 증기로 운반되는 입자를 처리한다.
- [0294] 한 실시양태에서, 증기로 운반되는 그래핀 또는 그래핀 유도체 스케일은 생성된 증기 스트림을 액체를 통해 버블링함으로써 수집된다. 한 실시양태에서, 액체는 물이다. 다른 실시양태에서, 액체는 식물성 또는 윤활 오일을 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 오일이다. 한 실시양태에서, 계면활성제를 물에 첨가하여, 물의 표면에서 그래핀 또는 그래핀 유도체의 균일 층의 형성을 촉진한다. 한 실시양태에서, 액체를 가열하여, 자가-어셈블리를 통해 액체의 표면에서 그래핀 또는 그래핀 유도체의 균일 층의 형성을 촉진한다. 한 실시양태에서, 액체를 그것의 비점 부근으로 가열한다. 한 실시양태에서, 첨가제를 사용하여, 액체의 비점을 상승시킨다. 한 실시양태에서, 초음파를 액체에 적용하여, 액체 표면 상에서의 그래핀 또는 그래핀 유도체 자가-어셈블리를 촉진한다.

한 실시양태에서, 자외선을 액체에 적용하여, 액체 표면 상에서의 그래핀 또는 그래핀 유도체 자가-어셈블리를 촉진한다. 한 실시양태에서, 액체 위의 아르곤 대기는 액체 표면 상에서의 그래핀 또는 그래핀 유도체 자가-어셈블리를 촉진한다. 한 실시양태에서, 감압을 사용하여 그래핀 또는 그래핀 유도체의 자가-어셈블리를 촉진한다 (문헌 [Putz et al., "Evolution of Order During Vacuum-Assisted Self-Assembly of Graphene Oxide Paper and Associated Polymer Nanocomposites", *ASC Nano*, Vol. 5, pp. 6601-6609, 2001] 참조).

[0295] 한 실시양태에서, 열분해 단계의 완료 후에 흑연성 물질을 포함하는 반응 플라스크에 남은 용매를 코팅으로 사용하여, 흑연성 물질에 의해 복합 강화를 형성한다. 한 실시양태에서, 피코팅 물질을 흑연성 함유 용매에 침지함으로써, 흑연성 함유 용매를 적용한다. 한 실시양태에서, 개별 섬유를 코팅한다. 다른 실시양태에서, 섬유 메쉬를 코팅한다. 한 실시양태에서, 다중 층을 침착하여, 흑연성 물질 내 임의의 균열을 덮고, 이로써 코팅을 경화한다.

[0296] 한 실시양태에서, 흑연성 함유 용매를 구조적 물질과 혼합하여, 그래핀 강화 복합재를 형성한다. 한 실시양태에서, 흑연성 함유 용매를 예비침액 복합 섬유(프리-프레그(pre-preg))와 조합하여, 그래핀 강화 복합 물질을 형성한다. 한 실시양태에서, 흑연성 물질에 대한 탄소원은 흑연성 물질에 의해 강화되는 특별한 수지에 대한 수지 전구체이다.

[0297] 한 실시양태에서, 연소 생성물 증기를 축적하는 데 사용되는 수성 수집 액체를 몰드에 사용하여, 연소 생성물을 이용하는 고체 복합 물질의 제작을 도모한다.

[0298] 한 실시양태에서, 액체 수집 매체를 사용하지 않으면서 반응 증기를 수집하고, 직접 몰드의 내면 또는 외면에 통과시킨다.

[0299] 한 실시양태에서, 반응 증기를 수집하고, 고체 기재의 표면 상에 직접 통과시킨다. 한 실시양태에서, 고체 기재는 섬유이고, 침착 시에 그래핀 강화 섬유 복합재가 형성된다. 한 실시양태에서, 섬유는 탄소 섬유이다. 한 실시양태에서, 섬유는 중합체성이다. 그래핀-섬유 복합재의 용도 및 목적 성질에 따라, 개별 섬유들을 함께 짜기 전 또는 후에 그래핀 코팅을 섬유에 도포할 수 있다. 한 실시양태에서, 다중 층을 침착시켜, 그래핀 시트 내 균열을 덮고, 이로써 코팅을 경화한다.

[0300] 한 실시양태에서, 얻어진 수집 증기를 액체에 현탁시키고, 그 액체는 이후에 배출 또는 증발되거나, 다른 방식으로 제거되어, 복합 물질을 생성하기 위한 목적으로, 그래핀, GO, 또는 rGO 시트가 몰드의 내부를 코팅하거나, 또는 그러한 몰드에서 이미 고체 또는 액체 기재 상에 침착되도록 하거나 몰드에 도입되도록 한다.

[0301] 도 3의 시스템에서, 반응 혼합물을 반응 용기 10에 둔다. 열을 가열 소자 12에 의해 반응 용기 10에 적용한다. 발생된 반응 기체 및 기체로 운반되는 생성물은 반응 용기 10에서 압력을 구성하고, 도관 14에 의해 반응 용기를 빠져 나간다. 반응 기체 스트림이 액체 16의 표면 위에서 도관 14를 빠져 나간다. 또 다른 실시양태(미도시)에서, 도관 14는 액체 16의 표면 아래로 증기를 보내고, 여기서 그것은 액체 16의 표면 18로 버블링된다. 한 실시양태(미도시)에서, 스파저를 도관 14의 끝에 부착시켜, 반응 기체 스트림 버블을 액체의 표면 아래 또는 위로 분산시키는 다중 분산점을 제공한다. 반응 기체를 액체 표면 18 위의 대기 22에 방출시키고, 이 때 그래핀/그래핀 유도체 생성물이 액체에 유지되어, 주로 액체 표면 18에 축적된다. 대안적으로, 도관 14는 반응 기체 스트림을 액체 표면 18 위의 대기 22에 직접 방출할 수 있다. 일부 그러한 실시양태에서, 반응 기체 스트림을 도관 14에 의해 액체 표면 18로 보낸다.

[0302] 온도 제어 소자 24를 사용하여, 액체 표면에서의 소수성 자가-어셈블리에 의해 큰 산화그래핀 시트의 형성을 촉진하도록 열을 제공하거나 냉각시킴으로써, 액체의 온도를 제어할 수 있다. 온도 제어 소자 24 또는 별도의 초음파 소자는 초음파 진동을 제공하여, 액체 표면에서의 큰 산화그래핀 시트의 형성을 촉진할 수 있다. 커버(미도시)를 이용하여, 액체 16을 덮고, 이로써 액체 16 위에 폐쇄된 조절가능한 환경 22를 생성시킬 수 있다. 한 실시양태(미도시)에서, 밸브에 의해 환경 22에서 증가된 압력을 유지시킨다. 한 실시양태에서, 압력원은 액체 위에 불활성 환경을 제공하도록 불활성 기체, 예컨대 아르곤이다. 한 실시양태(미도시)에서, 밸브를 풀게 되면, 대기 22로부터 과잉 압력을 방출할 수 있다. 반응 용기 10는 바람직하게 반응 용기 10에서 형성된 과잉 진공을 풀도록 하는 압력 평형화 밸브 34를 포함하고, 이에 따라 액체가 환류 및 반응 중에 도관 14에서 반응 용기 10 쪽으로 취해지는 것이 방지된다.

[0303] 한 실시양태에서, 반응 용기는 뷔히너(Buchner) 플라스크 장치이다. 한 실시양태에서, 플라스크의 상단을 마개로 막고, 관을 플라스크의 호스 바브(barb)에 연결시킨다. 한 실시양태에서, 관의 다른 끝을 관의 끝에 어떠한 종류의 스파저도 사용하지 않고 액체 아래에 둔다. 한 실시양태에서, 압력 평형화 밸브를 뷔히너 플라스크의 상

단 위에 마개를 통해 연장된 라인에 연결한다.

- [0304] 한 실시양태에서, 액체의 표면에 형성된 그래핀 또는 그래핀 유도체를 고체 기재를 액체의 표면에 단순히 접촉 시킴으로써, 예컨대 랑뮈르-블로젯(Langmuir-Blodgett)형 침착에 의해 고체 기재에 전달한다(예를 들어, 문헌 [Blodgett, "Films built by depositing successive monomolecular layers on a solid surface", *J. Amer. Chem. Soc.*, Vol. 57, pp. 1007-1022, 1935] 참조).
- [0305] 한 실시양태에서, 수집된 GO 또는 그래핀 생성물을 추가로 감소시키거나 이와 다른 방식으로 처리하여, 생성물로부터 잔류 불순물을 제거한다.
- [0306] 한 실시양태에서, GO 반응 생성물을 환원된 산화그래핀(rGO)으로 전환한다. 한 실시양태에서, GO는 식 4에 일반적으로 나타내는 바와 같이, rGO로 화학적으로 환원된다:
- [0307] 산화그래핀 + 환원제 → 환원된 산화그래핀(rGO) (6)
- [0308] 한 실시양태에서, GO는 물 또는 또 다른 액체에 콜로이드상으로 분산되고, 히드라진 일수화물을 이용하여 rGO로 화학적으로 환원된다(문헌 [Stankovich et al., "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide", *Carbon*, Vol. 45, pp. 1558-1565, 2007], [Gao et al., "Hydrazine and Thermal Reduction of Graphene Oxide: Reaction Mechanisms", *J. Phys. Chem. C*, Vol. 114, pp. 832-842, 2010], [Si et al., "Synthesis of Water Soluble Graphene", *Nano Lett.*, Vol. 9, pp. 1679-1682, 2008] 참조). 또 다른 실시양태에서, GO는 히드로퀴논을 이용하여 rGO로 화학적으로 환원된다(문헌 [Wang et al., "Facile Synthesis and Characterization of Graphene Nanosheets", *J. Phys. Chem. C*, Vol. 112, pp. 8192-8195, 2008] 참조). 또 다른 실시양태에서, GO는 기상 수소를 이용하여 rGO로 화학적으로 환원된다(문헌 [Wu et al., "Synthesis of high-quality graphene with a predetermined number of layers", *Carbon*, Vol. 47, pp. 493-499, 2009] 참조). 다른 실시양태에서, GO는 강염기성 용액을 이용하여 rGO로 화학적으로 환원된다(문헌 [Fan et al., "Deoxygenation of Exfoliated Graphite Oxide under Alkaline Conditions: A Green Route to Graphene Preparation", *Adv. Mater.*, Vol. 20, pp. 4490-4493, 2008, Boehm et al., "Das Adsorptionsverhalten sehr diinner Kohlenstoff-Folien", *Z. Anorg. Allg. Chem.*, Vol. 316, pp. 119-127, 1962]).
- [0309] 한 실시양태에서, 열 또는 전류를 사용하여, GO를 rGO로 환원시킨다. 한 실시양태에서, GO는 1050℃로 가열하고 압출할 때, 열에 의해 박락되고 rGO로 환원되어, 발생된 이산화탄소를 제거한다(문헌 [McAllister et al., "Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite", *Chem. Mater.*, Vol. 19, pp. 4396-4404, 2007] 참조). 한 실시양태에서, GO는 비전도성 기재 상의 산화그래핀 필름의 반대 끝에 전극을 두고 전류를 인가함으로써 rGO로 전기화학적으로 환원된다(문헌 [Zhou et al., "Controlled Synthesis of Large-Area and Patterned Electrochemically Reduced Graphene Oxide Films", *Chem.-Eur. J.*, Vol. 15, pp. 6116-6120, 2009] 참조).
- [0310] 한 실시양태에서, 히드라진 일수화물을 물에 첨가하고, 이로써 생성된 산화그래핀을 버블링한 후, 수용액을 ~80℃로 가열함으로써, 산화그래핀 생성물이 공기-물 계면에서 환원된 산화그래핀 혈소판의 자가-어셈블리된 필름으로 전환된다(문헌 [Zhu et al., "Transparent self-assembled films of reduced graphene oxide platelets", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 95, pp. 103104-1-103104-3, 2009] 참조). 초음파 진동 또는 자외선을 포함하나 이들에 국한되지 않는 부가적 외력을 액체에 인가하여, rGO 혈소판의 자가-어셈블리를 도모할 수 있다.
- [0311] 한 실시양태에서, 상기 생성물을 중합체 수지와 조합하여 사용하여, 고강도 복합재를 형성한다. 중합체 수지는 바람직하게 에폭시 중합체 수지이다. 일부 실시양태들에서, 복합재는 탄소 섬유를 추가로 포함한다.
- [0312] 한 실시양태에서, 중합체 수지 및 그래핀/그래핀 유도체는 복합재 내 교차층으로서 형성된다. 한 실시양태에서, 그래핀/그래핀 유도체 층은 중합체 수지 층 상에 증기로서 침착된다. 한 실시양태에서, 그래핀/그래핀 유도체 층은 중합체 수지 층 상에 수성 표면으로부터 침착된다. 한 실시양태에서, 그래핀/그래핀 유도체 페이스트는 중합체 수지 층에 적용된다.
- [0313] 한 실시양태에서, 그래핀/그래핀 유도체는 진한 황산을 이용하여 수크로스를 탈수시킴으로써 중합체 수지 층 상에 직접 형성되고, 여기서 중합체 수지 물질은 황산에 매우 내성을 가진다. 고 내황산성 중합체성 물질에는 폴리비닐 클로라이드(PVC), 염소화 PVC(CPVC), 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리(클로로트리플루오로에틸렌)(CTFE), 에폭시 수지 섬유 유리, 및 EP21AR 에폭시(마스터 본드 인코포레이티드

(Master Bond, Inc.); 미국 뉴저지주 하켄색 소재)가 포함되나 이들에 국한되지 않는다.

- [0314] 한 실시양태에서, 수지는 하기 중합체 수지 (1) 전형적으로 타이어 제조에 사용되는 하나 이상의 열가소성 알킬 페놀 수지, (2) 하나 이상의 노볼락(NOVOLAC)[®]-형 파라옥틸페놀(POP) 포름알데히드 수지, (3) 하나 이상의 폴리톤(POLYTONE)[®]-형 파라-터셔리 부틸페놀(PTBP) 포름알데히드 비-열반응성 점착성 부여 수지, (4) 하나 이상의 폴리페닐렌 에테르(PPE) 수지, 및 (5) 하나 이상의 실록산 폴리페닐렌 산화물 수지를 포함하나 이들에 국한되지 않는 하나 이상의 폴리페닐렌 산화물(PP0) 수지, 또는 이들의 혼성체형 조합 중 하나이다.
- [0315] 한 실시양태에서, 그래핀/그래핀 유도체는 수지 경화 전에 중합체 수지와 혼합된다. 한 실시양태에서, 탄소 섬유는 또한 그래핀/그래핀 유도체 및 비경화 중합체 수지와도 혼합된다. 중합체 수지의 유형, 및 그래핀/그래핀 유도체 및 탄소 섬유의 상대적 수준은 바람직하게는 생성되는 복합 생성물에 대한 특별한 구체적 사용 또는 용도에 바람직한 강도 및 유연성의 적절한 균형을 제공하도록 선택된다.
- [0316] 한 실시양태에서, 복합재의 중합체를 위한 수지는 또한 복합재의 그래핀/그래핀 유도체 부분의 탄소원이다.
- [0317] 한 실시양태에서, 그래핀/GO 강화 중합체 복합재는 통상적으로 금속성 물질, 예컨대 차량의 틀에 국한되는 구조적 용도에 사용된다. 한 실시양태에서, 중합체 복합재는 재성형가능하고, 이에 따라 한 구조에서의 사용에서 또 다른 구조에서의 사용으로 재활용가능하다.
- [0318] 겔화 그래핀 또는 그래핀 젤리의 형성 방법에서, 그래핀/그래핀 유도체 스케일을 함유하는 수성 풀을 시간에 걸쳐 증발하도록 하였다. 한 실시양태에서, 그래핀/그래핀 유도체 스케일 생성용 반응 혼합물을 생성시키기 위한 출발 물질은 수크로스, 베이킹 파우더, 에탄올, 및 산화철을 포함한다. 한 실시양태에서, 수성 풀 내 물이 매우 느리게 증발하였고, 실온에서 약 1개월의 기간 후에, 유체 ~800 mL의 원 체적 중 절반이 비이커에 남았다. 박락될 수 있는 부드럽고 끈적거리는 겔 층이 유체 상단에 형성되었다. 이 상단 층 아래에, 얇은 젤리의 컨시스턴시를 가지는, 약 1 1/2"-두께의 탁한 백색 층이 있었다. 이 그래핀 젤리의 조성 및 물리적 특성을 추가로 시험하지 않았으나, 이 형태의 그래핀은 유용한 물리적 및 화학 성질을 가질 것으로 기대된다.
- [0319] 한 실시양태에서, 복합 물질의 형성에 있어, 수집된 그래핀 또는 그래핀 유도체를 가지는 수성 겔화 그래핀 또는 수성 풀을 물 대신에 사용한다. 한 실시양태에서, 종래 콘크리트에 비해 향상된 강도를 가지는 그래핀 강화 콘크리트를 형성하기 위한 시멘트 혼합물에 있어, 수집된 그래핀 또는 그래핀 유도체를 가지는 수성 겔화 그래핀 또는 수성 풀을 물 대신에 사용한다. 한 실시양태에서, 종래 아스팔트 콘크리트에 비해 향상된 강도를 가지는 그래핀 강화 아스팔트 콘크리트를 형성하기 위한 아스팔트 콘크리트의 형성에 있어, 수집된 그래핀 또는 그래핀 유도체를 가지는 수성 겔화 그래핀 또는 수성 풀을 사용한다.
- [0320] 한 실시양태에서, 그래핀, 그래핀 유도체, 탄소-봉지 금속성 나노입자, 또는 나노-강의 생성에 있어, 이산화탄소 또는 일산화탄소를 탄소원으로 사용함으로써, 환경으로부터 과잉 탄소를 잠재적으로 제거할 수 있다. 일산화탄소 및 이산화탄소는 본원에 포함되는 합성 방법을 위한 탄소성 피드스트류로서 적당한 다수의 상이한 생성물들, 예컨대 합성 메탄올로 전환가능하다(예를 들어, 문헌 [Sakakura et al., "Transformation of Carbon Dioxide", *Chem. Rev.*, Vol. 107, pp. 2365-2387, 2007], [Yu et al., "Copper- and copper-N-heterocyclic carbene-catalyzed C-H activating carboxylation of terminal alkynes with CO₂ at ambient conditions", *PNAS*, Vol. 107, pp. 20184-20189, 2010], [Jiang et al., "Turning carbon dioxide into fuel", *Phil. Trans. R. Soc. A*, Vol. 368, pp. 3343-3364, 2010] 참조). 한 실시양태에서, 일산화탄소 또는 이산화탄소는 상기 기체로부터의 탄소 원자를 유용한 탄소-탄소 혹은 탄소-탄소 결합으로 혼입하기 위한 연소 또는 열분해 반응이 가능한, 하나 이상의 형태의 탄소성 물질로 먼저 전환된다. 한 실시양태에서, 그러한 전환에 있어 중간체는 이산화탄소의 수소 기체와의 반응에 의해 형성되는 알코올이다. 한 실시양태에서, 이산화탄소는 환류 혼합물의 환류에 의해 발생하는 수소 기체와의 반응을 위해 환류 혼합물에 직접 공급되며, 이로써 합성 메탄올을 인-시츄 형성한다.
- [0321] 산화철을 혼입하는 한 실시양태에서, 그 공정은 나노-강 형성을 위한 나노-스케일 베세머(Bessemer) 퍼니스와 같이 작동한다. 구체적으로 도 7과 관련하여, 샘플 전반에 대해, 특히 구상체 선단에서 유의적 대전이 관찰된다. 샘플이 일반적으로 대전하고 있는 바, 이 대전을 유발하는 수 있는 가능한 특성은 샘플 전반에 걸친 비전도성 물질의 존재이다. 원소 분석에 기초한, 유일한 가능한 비전도성 물질은 산화물이다. 따라서, 스티브 전반에 걸쳐 산화물 층이 있는 것으로 결론내려진다. 구상체의 대전과 관련하여, 화상에서 첨예한 선단이 관찰되지 않는 바, 구상체는 전도성 물질 및 비전도성 물질을 모두 함유하고 있음에 틀림이 없다. 이 현상에 대해

가장 가능성있는 요인은 비전도성 산화탄소 매트릭스 내 포획된 철 원소일 것이다.

[0322] 철 원소는 SEM 하에서 전도하고 타나(glow), 비전도성 산화탄소 매트릭스는 비전도성이고 샘플 전반에 걸쳐 산화물 층에 전하를 통과시킬 수 없음에도 불구하고 구상체 구조가 파괴되는 것을 방지하기에 충분히 강하다. EDS가 단지 철, 탄소, 및 산소만의 존재를 나타내는 바, 산화물 외부 층이 산화그래핀이고, 전도성 물질은 철인 것으로 추론된다. 볼의 외부 셸이 순수 탄소일 경우, 예컨대 구조가 그래핀 또는 풀러렌일 경우, SEM 부속물로서 통상 사용되는 탄소 나노튜브 또는 탄소 테이프 물질에 대한 경우에서와 같이, 상기 구조는 전도성이고, 샘플의 대전이 나타나지 않을 것이다. 외부 층이 대전성인 바, 그것은 비전도성이어야 하고, 따라서 가장 가능성이 큰 탄소 형태는 산화그래핀이다. 또한, 전술된 바와 같이, SEM 화상에 보여지는 바와 같이, 전체 스테르브가 어느 정도로 대전된다. 그러므로, 산화그래핀의 층은 샘플 전체에 걸쳐 존재하는 것으로 결론내려진다,

[0323] 한 실시양태에서, 나노-강을 기계가공하여, 나노-회로 또는 기타 나노구조를 형성한다. 일부 실시양태들에서, 레이저 에칭 나노-빔을 사용하여, 나노-강을 형상화한다.

[0324] 시험 결과

[0325] 본 발명에 따라, 수가지 시험을 수행하여, 그래핀 및 이의 유도체를 발생시키고 회수하였고, SGAN를 생성시켰다.

[0326] 시험 1

[0327] SGAN의 합성 방법에서, 직접적 화염을 이용하여, 반응 혼합물을 가열하였다. 베이페록스[®] 산화철 분말 안료(독일 콜롱 란세스 소재), 분말상 당, 및 에탄올을 반응 용기에 두고, 페이스트로 혼합하여, 반응 혼합물을 형성하였다. 반응 혼합물을 프로판 토치의 직접적 화염으로 가열하였고, SEM 스테르브를 반응 혼합물의 가열에 의해 생성된 연기 및/또는 증기 중에서 가열된 반응 혼합물 위에 유지시켰다.

[0328] 이어서, 필립스(Philips)[®] XL 시리즈 XL 30 ESEM-FEG(FEI[™] 컴퍼니(FEI[™] Company), 미국 오레곤주 힐스보로 소재), EDAX[®] 제네시스(Genesis)[™] 버전 4.61 소프트웨어(아마텍[®] 인코포레이티드(AMATEK[®] Inc.), 미국 뉴저지주 마와 소재) 및 스칸듐 영상 플랫폼(Scandium Imaging Platform)을 이용하여, SEM 스테르브의 표면을 관찰하였다. 얻어진 스테르브 표면의 전자현미경 사진이 도 4 내지 7에 나와 있다. 샘플링된 영역에 대한 병행 EDS(스테르브 자체로부터의 구리 및 할루미늄 관독값을 제거함)에 의한 원소 분석은, 도 4 내지 7에서 샘플링된 상자 안의 영역에 대해 나타낸 표 2에 나타낸 단지 탄소, 산소, 및 철(중량 백분율(wt%)) 및 원자 백분율(At%))만을 나타낸다. 도 4 내지 6은 직경이 ~2 내지 5 마이크로미터 범위의 구상체 구조를 나타내고, 도면 모두는 길이가 ~1 내지 5 마이크로미터 범위인, 구상체가 아닌 불규칙 형상의 구조를 나타낸다.

[0329] [표 1]

[0330] 합성 구조 원소 분석 데이터

샘플링된 영역	C (wt%)	O (wt%)	Fe (wt%)	C (At%)	O (At%)	Fe (At%)
도 4	69.96	28.94	1.09	76.11	23.64	0.26
도 5a	78.79	19.65	1.56	83.93	15.71	0.36
도 5b	74.72	24.11	1.17	80.28	19.45	0.27
도 5c	79.04	19.51	1.45	84.09	15.58	0.33
도 6	34.19	55.07	10.74	43.92	53.11	2.97

[0331] 도 4 내지 도 5c의 구상체의 샘플링된 영역은 탄소 및 산소를 주로 나타내고, 유사하게 철은 낮은 값을 나타낸다. 구체적으로 도 4와 관련하여, EDAX[®] 빔은 직경이 거의 5 μ m인 구상체 구조의 큰 영역에 조준된다. 구체적으로 도 5a와 관련하여, EDAX[®] 포인트 빔은 직경이 2 내지 3 μ m인 구상체의 표면 상의 디봇에 조준된다. 구체적으로 도 5b와 관련하여, EDAX[®] 빔은 도 5a의 구상체의 표면 상의 작은 백색 영역에 조준되고, 이 때 이 화

상은 구조의 구상체 성질 및 표면 결함의 존재를 명료히 나타낸다. 구체적으로 도 5c와 관련하여, EDAX[®] 빔은 도 5a의 구상체의 보다 넓은 부분에 조준된다. 이 구조는 EDS에 의해 측정되는 것보다 유의적으로 큰 내부 철 수준을 가지는 것으로 판단되고, 이 때 EDS에 의한 철의 관독값은 낮으며 이는 외부 셀의 구상체 피질로의 EDAX[®] 빔 투과가 낮음을 가리킨다. 구상체 구조는 다중 층 산화그래핀 나노-오니온인 것으로 판단되고, 이 때 다중 산화그래핀 층은 EDS에 의해 검출로부터 내부 철을 차폐한다.

[0333] 도 6은 스테르브의 표면 상에 관찰되는 비구상체 특성들 중 하나의 불규칙 구조를 도시한다. 이 구조의 형태는 산화그래핀 종이인 것으로 판단된다. 이 화상의 보다 밝은 영역은 철의 보다 높은 농도를 가리킨다. EDS에 의해 측정되는 이 구조 내의 철의 양은 거의 구상체 구조에서 측정되는 양보다 거의 10배 더 크다. 전자 빔은 다중층 구상체로의 투과하기보다 그 얇은 산화그래핀 종이를 더 투과할 수 있는 것으로 판단되어, 이 샘플에서 더 많은 철이 보고된다.

[0334] 관찰된 구상체 구조는, EDAX[®] 빔을 20분 초과 동안 구조에 초점을 맞추는 것이 구조에 관찰가능한 영향을 가지지 않았기 때문에, 매우 안정한 것으로 결정되었다.

[0335] 일부 SEM 화상에서, 줄기부에서의 사각형 음영 영역이 관찰되었고, 이는 산화그래핀 필름으로 코팅된 것으로 추정되는 전자 여기 및 비전도성 표면을 가리킨다.

[0336] 시험 2

[0337] SGAN의 또 다른 합성 방법에서, 직접적 화염을 이용하여 반응 혼합물을 가열하였다. 물, 폴리아크릴산, 및 ~60% 이소프로필 알코올을 포함한, 종래 손 위생제 제형 형태의, 베이페록스[®] 산화철 분말 안료(독일 콜롱 란세스 소재), 분말상 당, 및 겔화 알코올을 반응 용기에 두고, 함께 혼합하여, 반응 혼합물을 형성하였다. 반응 혼합물을 프로판 토치의 직접적 화염으로 가열하였고, SEM 스테르브를 반응 혼합물의 가열에 의해 생성된 연기 및/또는 증기 중에서 가열된 반응 혼합물 위에 유지시켰다.

[0338] 필립스[®] XL 시리즈 XL 30 ESEM-FEG(FEI[™] 컴퍼니, 미국 오레곤주 힐스보로 소재), EDAX[®] 제네시스[™] 버전 4.61 소프트웨어(아마텍[®] 인코포레이티드; 미국 뉴저지주 마와 소재) 및 스칸듐 영상 플랫폼을 이용하여, SEM 스테르브의 표면을 관찰하였다. 얻어진 스테르브 표면의 전자현미경 사진이 도 8 내지 11에 나와 있다. 샘플링된 영역에 대해 병행한 EDS(스테르브 자체로부터의 구리 및 할루미늄 관독값을 제거함)에 의한 원소 분석은, 도 8의 샘플링된 상자 안의 영역에 대해 탄소(64.40 wt%/79.37 At%), 산소(16.95 wt%/15.68 At%), 및 철(18.65 wt%/4.94 At%)만을 나타냈다. SEM 스테르브 상에서 관찰된 구조는 일반적으로 겔화 알코올보다는 에탄올을 이용한 이전 합성에서 관찰된 구조보다 더 작았다. 플레이크 구조와 대비한 구상체 구조의 수는 에탄올을 이용한 합성에서보다 훨씬 더 큰 것으로 관찰되었다. 도 10은 구상체 구조의 농도가 높은 영역을 도시한다.

[0339] 도 11은 보다 낮은 확대율에서의 SEM 스테르브의 보다 큰 영역을 도시한다. 화상은 매우 얇은 필름이 SEM 스테르브의 큰 영역에 걸쳐 연속적으로 침착되었음을 보여준다. 영상화 목적을 위해, 금/팔라듐 코팅을 샘플에 증기-침착시켰다.

[0340] 그러나, 금/팔라듐 코팅은 산화그래핀 증기 코팅보다 훨씬 더 두꺼운 것으로 관찰되었고, 그 결과 임의의 산화그래핀 증기 코팅 상세부가 금/팔라듐 코팅에 의해 완전히 차폐되었다. 또한, 금/팔라듐 코팅이 산화그래핀 증기 코팅이 전체 스테르브에서 파괴되지 않음을 보여주는 것을 주목하는 것도 중요하다.

[0341] 시험 3

[0342] SGAN의 또 다른 합성 방법에서, 직접적 화염을 이용하여 반응 혼합물을 가열하였다. 베이페록스[®] 산화철 분말 안료(독일 콜롱 란세스 소재), 활성화 차콜, 메탄올, 및 광유를 반응 용기에 두고, 함께 혼합하여, 반응 혼합물을 형성하였다. 반응 혼합물을 프로판 토치의 직접적 화염으로 가열하였고, SEM 스테르브를 반응 혼합물의 가열에 의해 생성된 연기 및/또는 증기 중에서 가열된 반응 혼합물 위에 유지시켰다.

[0343] 필립스[®] XL 시리즈 XL 30 ESEM-FEG(FEI[™] 컴퍼니, 미국 오레곤주 힐스보로 소재), EDAX[®] 제네시스[™] 버전 4.61 소프트웨어(아마텍[®] 인코포레이티드, 미국 뉴저지주 마와 소재) 및 스칸듐 영상 플랫폼을 이용하여, SEM 스테르브의 표면을 관찰하였다. 얻어진 스테르브 표면의 전자현미경 사진은 직경이 5 내지 15 μm 범위인 구상체, 및 최소 폭 치수가 10 내지 50 μm 범위인 보다 큰 불규칙 결정성 구조를 포함하여, 상기 실험들로부터의 것들과 유

사한 구조를 나타냈다. 병행한 EDS(스터브 자체로부터의 구리 및 할루미늄 관독값을 제거함)에 의한 원소 분석은, 탄소, 산소, 및 철에 부가하여, 칼슘, 구리, 나트륨, 규소 및 납을 포함한, 다수의 불순물을 나타냈고, 이들 모두는 면심 입방(FCC) 결정을 형성할 수 있다.

[0344] 시험 4

나노입자의 또 다른 합성 방법에서, 직접적 화염을 이용하여, 반응 혼합물을 핫플레이트를 사용하여 전술된 방법에서보다 낮은 온도로 가열하였다. 산화철 분말, 분말상 당, 및 에탄올을 뱃히너 플라스크에 두었다. 플라스크의 상단을 마개로 막고, 플라스틱 관을 호스 바브에 연결시켰다. 플라스틱 관의 다른 끝을 증류수 비이커 내 물 아래에 두었다. 반응 혼합물을 가열하여, 증기 형성을 유발하였고, 이를 증류수를 통해 버블링하였다. 반응 완료 후, 물을 비이커에서 천천히 증발시켰고, 이 때 물의 표면은 젤라틴성 컨시스턴시를 가지고 있고, 물이 증발함에 따라 백색 잔류물이 물 표면 위에 비이커 벽에 침착되었다. 백색 잔류물은 특징분석하지 않았으나, SGAN으로 이루어진 것으로 판단된다.

[0346] 시험 5

나노입자의 또 다른 합성 방법에서, 분말상 당(홀 푸드 마켓(Whole Foods Market), LP(미국 텍사스주 오스틴 소재)제의 "365 유기 분말상 당", 성분: 유기 사탕수수 당, 유기 타피오카 전분), 손 위생제(그린브리어 인터내셔널 인코포레이티드(Greenbrier International, Inc.)(미국 버지니아주 체사피크 소재)제의 "즉석 손 위생제(Instant Hand Sanitizer)". 성분: 에틸 알코올 62%, 물, 트리에탄올아민 글리세린, 프로필렌 글리콜, 토코페릴 아세테이트, 알로에 바바덴시스 겔(Aloe Barbadensis Gel), 카르보머, 향료), 이소프로판올(메이저 디스트리뷰팅 인코포레이티드(Meijer Distributing Inc.)(미국 미시간주 그랜드래피드 소재)제의 "99% 이소프로필 알코올"), 베이킹 파우더(닥터 오етки 캐나다 리미티드(Dr. Oetker Canada, Ltd.)(캐나다 온타리오주 미시사우가 소재)제의 "닥터 오етки 베이킹 파우더(Dr. Oetker Baking Powder)". 성분: 나트륨 산 피로인산염, 중탄산나트륨, 옥수수 전분), 및 광유(왈그린 컴퍼니(Walgreen Co.)(미국 일리노이즈주 디어필드 소재)제의 "왈그린스 미네랄 오일 인테스티날 루브리컨트(Walgreens Mineral Oil Intestinal Lubricant)")를 플라스크에서 조합하였다. 플라스크를 직접적 화염으로 가열하여, 당을 흑연성 탄소로 전환시켰다. 플라스크의 상단을 마개로 막고, 관을 증기-박리된 그래핀 스케일을 포함하는 반응 기체 스트림으로 보내어, 수조를 통해 버블링하였다. 광유를 필요에 따라 플라스크에 첨가하여, 액체를 플라스크 내에 유지시켰다.

금속 스펙트라를 수조의 표면과 접촉시켜, 증기 스트림에 의해 수송된 후에 그 표면에 형성된 반응 생성물을 수집하였다. 스펙트라를 하룻밤 동안 건조시킨 후, 금속 스펙트라에서 가시 필름을 관찰하였다. 금속 스펙트라를 일정 각도로 액체에 침지시킨 후, 고체 표면 및 목적하는 표면 코팅에 따라, 액체 표면에 대해 평행 또는 수직으로 고체 표면을 침지함으로써, 반응 생성물을 대안적으로 고체 표면에 전달할 수 있다. 대안적으로, 고체 표면을 액체 표면 아래로부터 계면을 통해 또는 액체를 배출하여 생성물을 액체 내 고체 표면에 침착시킴으로써 취할 수 있다.

이어서, 코팅된 금속 표면을 탄소 TEM 격자에 대해 닦음으로써, 그래핀 코팅 중 일부를 TEM 격자에 전달하였다. TEM 격자 상의 격자를 필립스® TEM(FEI™ 컴퍼니)(미국 오리건주 힐스보로 소재), 시리얼 번호 D609를 이용하여 관찰하였고, 도 12 내지 17의 화상을 기록하였다. 이 구조들은 조성 및 형태가 구멍형 탄소 또는 레이스형 탄소로 칭해지는 구조와 유사하다. 도 12는 매우 큰 균일 그래핀 시트 형태를 도시한다. 도 13은 화상의 좌측까지 연장되는 가지를 가지는 큰 그래핀 시트를 도시한다. 도 14는 접힌 다중층 그래핀 시트를 도시한다. 도 16 및 17은 큰 시트 영역을 연결하는 그래핀의 얇은 가닥을 나타내고, 도 15는 보다 큰 확대율로 상기 가닥의 다중층을 도시한다. 도 12 내지 17의 화상에 부가하여, TEM 격자의 부분은 TEM 아래에 완전히 흑색으로 나타났고, 이는 침착된 층이 너무 두꺼워 전자빔이 통과하지 못하기 때문이었다. 수개의 다른 영역들에서, 필름은 완전히 건조한 것으로 나타났고, 그래핀 코팅은 전자 빔 하에서 형상을 바꾸는 것으로 관찰되었다.

[0350] 시험 6

그래핀 시트의 형성 방법에서, 활성화 차콜, 물, 광유, 및 이소프로판올을 캡이 달린 뱃히너 플라스크에서 가열하였다. 혼합물이 비등 및 환류를 시작하자마자, 백색 연기가 증기와 함께 발생하기 시작하였다. 백색 빛깔의 연기는 플라스크 관을 통해 플라스크에서 나오는 증기와 함께 운반되고, 수성 풀의 표면에 적용되었으며, 여기서 불투명 필름이 표면에 형성되었다. 필름이 형성된 후 수분 동안 대기한 후, 추가 연구를 위해 필름의 부분을 구리 TEM 격자로 전달하였다.

- [0352] 필립스® 테크나이(Tecnai) F20 (S)TEM(FEI™ 컴퍼니, 미국 오레곤주 힐스보로 소재)을 이용하여, 구리 TEM 격자를 연구하였다. 샘플의 대표적 화상이 도 18 및 19에 나와 있다. 원소 분석을 위해, EDAX® 빔을 사용하여, 샘플 내 상이한 8점에서 탄 대 산소 비를 결정하였다. 얻어진 분석은 샘플 내 탄소 대 산소 비가 97.4:2.6 원자 % 내지 99.1:0.9 원자%이고, 8개 샘플로부터의 평균은 98.4:1.6 원자%임을 나타냈다. 반응 혼합물 내 산화철을 이용한 실험과 대비하여, 산화철의 부재 하에, 생성되는 생성물은 그래핀 형태의 거의 순수한 탄소였다.
- [0353] 윤활 조성물 내 마찰학적으로 유효한 양의 유익한 탄소성 침착물의 인-시츄 생성.
- [0354] 본 발명의 실시양태는, 엔진 또는 기계적 시스템 내에서 급속히 인-시츄 열 열분해하고 마찰학적으로 유효한 양의 유익한 탄소성 침착물 및 분자를 생성시키도록 의도된 베이스 윤활제용 환식-탄소 함유의 첨가제를 이용한다. 한 실시양태에서, 첨가제는 베이스 윤활제가 유의적으로 분해하기 시작하기 전에 마찰 표면을 나노연마하고 요철을 제거하는 나노연마제로 작용하는 윤활 조성물 내에 유익한 연마성 흑연성 입자를 인-시츄 형성한다. 일단 마찰 표면이 큰 원자 수준 완전도로 나노-연마되면, 더 이상 유해 침착물이 정박된 마찰 표면 상의 요철이 없다. 따라서, 내부 시스템 부분 상에서의 유해 침착물 형성 및 윤활 조성물 내 종래 세제 첨가제에 대한 필요가 급격히 감소되거나 심지어 소거된다.
- [0355] 본원에 개시된 첨가제는 기저 베이스 윤활제를 향상 또는 보호하도록 선택되지 않는다. 그 대신, 첨가제는 마찰학적으로 유효한 양으로 마찰학적으로 유용한 흑연성 탄소 함유 나노입자 또는 마이크로입자인 다환식 방향족 탄화수소 또는 기타 흑연성 탄소 형태의 우세한 급속 인-시츄 형성을 촉진하도록 선택된다. 한 실시양태에서, 첨가제는 단지 탄소, 수소, 및 산소 원자로 이루어진 탄소 환 함유 첨가제를 포함한다. 한 실시양태에서, 탄소 환 함유 첨가제는 탄화수소이다. 윤활 조성물 내 임의의 라디칼은 바람직하게 유용한 흑연성 탄소 입자의 형성을 돕는다. 한 실시양태에서, 나노입자는 요철의 감소 또는 제거에 의해 마찰 표면을 높은 평활도로 나노-연마 시킴으로써, 마모 표면 간의 마찰을 감소시킨다. 시간에 걸쳐, 종래 베이스 윤활제는 점도를 소실하는 경향이 있어, 마찰 표면을 손상에 대한 위험에 더 처하게 한다. 본 발명의 실시양태를 사용할 때, 마찰 표면은 점점 더 나노-연마되어지고, 이에 따라 연속 사용을 통한 베이스 윤활제의 임의의 박화는 사실상 기계적 시스템이 베이스 윤활제의 점도의 감소를 통해 더욱 효율적으로 행해지도록 한다. 한 실시양태에서, 마찰 표면이 나노-연마됨에 따라, 베이스 윤활제는 더 큰 중량의 오일로 출발하여 점진적으로 더 작은 중량의 오일로 감소된다. 한 실시양태에서, 윤활 조성물은 종래 베이스 윤활제에 비해, 연장된 배출 또는 교체 간격에도 불구하고 효과적으로 윤활화한다.
- [0356] 시간에 걸쳐 분해를 촉진하여 비정형 탄소 슬러지로 변화하는 화합물을 형성하는 것 대신에, 첨가제들 중 하나 이상은 본원에 기재된 하나 이상의 마찰학적으로 유용한 흑연성 탄소 형태의 형성을 우세하게 촉진한다.
- [0357] 본 발명의 윤활 조성물은 바람직하게 흑연성 탄소의 인-시츄 형성을 위한 희생 탄소원으로 작용하도록 선택되는 첨가제를 포함하는 반면, 베이스 윤활제는 작동 엔진 또는 기타 기계적 시스템을 계속 윤활화한다. 베이스 윤활제는 석유-정련 또는 합성 오일, 그리스 또는 액체일 수 있다. 첨가제는 작동 엔진 또는 기타 기계적 시스템의 조건 하에서 열분해되어 흑연성 탄소를 형성할 수 있다. 한 실시양태에서, 첨가제는 ~50℃ 내지 ~550℃의 온도에서 열분해될 수 있다. 한 실시양태에서, 첨가제는 ~50℃ 미만의 온도 또는 ~550℃ 초과 온도에서 열분해될 수 있다. 작동 엔진에서, 그러한 조건은 국소적으로 마찰 표면에 또는 내부 엔진, 터보, 터빈 또는 기어 표면에 국소로 도달될 수 있다.
- [0358] 첨가제는 인-시츄 구조가 조성물 내에 형성되고 존재하도록 하기에 마찰학적으로 유효한 양으로 제공되어, 윤활된 시스템의 마찰 표면 상에 충분히 효능이 있는 마찰학적 코팅을 초기에 제공한다. 작동 엔진 또는 기타 기계적 시스템의 목적하는 성능 변화의 속도 및 베이스 윤활제의 비희석 유지량에 따라 윤활제에 첨가되는 첨가제의 양은 다양할 수 있다. 첨가하는 첨가제의 양이 클수록, 인-시츄 구조의 형성 속도가 증가하나, 이는 베이스 윤활제를 희석할 것이다. 그러므로, 유효량의 첨가제는 베이스 윤활제의 리터 당 ~10 mg 내지 베이스 윤활제의 리터 당 ~500 g로 포함될 수 있다. 이 양은 어떠한 방식으로든 본 발명을 제한하고자 함은 아니고, 제형업자에 의해 경우에 따라서 결정될 수 있다.
- [0359] 한 실시양태에서, 마찰학적으로 유효한 양의 첨가제는 그것이 첨가되는 종래 윤활제에 의한 윤활과 대비하여, 윤활된 시스템에서의 마찰을 감소시킨다. 한 실시양태에서, 마찰학적으로 유효한 양의 첨가제는 그것이 첨가되는 종래 윤활제에 의한 윤활과 대비하여, 1% 이상만큼 윤활된 시스템에서의 마찰을 감소시킨다. 한 실시양태에서, 마찰학적으로 유효한 양의 첨가제는 그것이 첨가되는 종래 윤활제에 의한 윤활과 대비하여, 2% 이상만큼 윤활된 시스템에서의 마찰을 감소시킨다. 한 실시양태에서, 마찰학적으로 유효한 양의 첨가제는 그것이 첨가되는

표면 조도 감소는 마찰학적으로 유효한 양의 첨가제를 첨가한 후, 윤활된 시스템의 10시간의 작동 시간 이내에 일어난다. 한 실시양태에서, 측정가능한 마찰 변화, 음의 마력 감소, 또는 표면 조도 감소는 마찰학적으로 유효한 양의 첨가제를 첨가한 후, 윤활된 시스템의 5시간의 작동 시간 이내에 일어난다. 한 실시양태에서, 측정가능한 마찰 변화, 음의 마력 감소, 또는 표면 조도 감소는 마찰학적으로 유효한 양의 첨가제를 첨가한 후, 윤활된 시스템의 2시간의 작동 시간 이내에 일어난다. 한 실시양태에서, 측정가능한 마찰 변화, 음의 마력 감소, 또는 표면 조도 감소는 마찰학적으로 유효한 양의 첨가제를 첨가한 후, 윤활된 시스템의 1시간의 작동 시간 이내에 일어난다. 한 실시양태에서, 측정가능한 마찰 변화, 음의 마력 감소, 또는 표면 조도 감소는 마찰학적으로 유효한 양의 첨가제를 첨가한 후, 윤활된 시스템의 30분의 작동 시간 이내에 일어난다. 한 실시양태에서, 측정가능한 마찰 변화, 음의 마력 감소, 또는 표면 조도 감소는 마찰학적으로 유효한 양의 첨가제를 첨가한 후, 윤활된 시스템의 10분의 작동 시간 이내에 일어난다. 한 실시양태에서, 측정가능한 마찰 변화, 음의 마력 감소, 또는 표면 조도 감소는 마찰학적으로 유효한 양의 첨가제를 첨가한 후, 실질적으로 즉각 일어난다.

[0364] 전술된 바와 같이, 하나 이상의 첨가제를 포함하는 윤활 조성물은 엔진 성능을 향상시키고 윤활된 금속 표면을 나노-연마시킨다. 첨가제를 중 하나 이상은 인-시츄 화학적으로 변형되어, 윤활 및 나노-연마 입자를 형성하고, 입자는 주사 전자현미경(SEM) 및 투과 전자현미경(TEM) 모두에 의해 윤활된 금속 표면에서 관찰되었다. 비마찰 표면 상의 관찰된 구상체 구조는 일반적으로 크기 범위가 1 내지 10 마이크로미터이고, 주로 탄소, 산소, 및 철로 이루어진 것으로 결정된다. 이 마이크로입자 구조는 치수가 ~3 nm 이하인 기본 입자로 하위 분리되고, 측정 표면 조도(R_a)가 3.44 nm가 되도록 강 표면을 나노-연마하도록 하기에 충분히 경질이다.

[0365] 한 실시양태에 대해, 이 기본 입자는 분석적으로 SGAN, 더욱 구체적으로 금속성 SGAN인 것으로 결정되었다. 일부 실시양태들에서, 금속성 SGAN은 철 SGAN이다. SGAN의 코어는 면심 입방 금속을 가지는 입방 조밀 패킹 결정 구조일 수 있다. 입방 조밀 패킹 결정은 자철석(Fe_3O_4), 스피넬($MgAl_2O_4$), 흑연($ZnAl_2O_4$), 허시타이트($FeAl_2O_4$), 큐프로스피넬($CuFe_2O_4$), 프랭클리나이트, 갈락사이트, 자콕사이트($MnFe_2O_4$), 트레보라이트($NiFe_2O_4$), 올보스피넬($TiFe_2O_4$), 아철산아연, 아크롬산염($FeCr_2O_4$), 및 마그네시오크로마이트($MgCr_2O_4$)를 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 스피넬 계열이 금속 산화물의 것일 수 있다. 다른 실시양태에서, 코어는 비스피넬 입방 결정 구조일 수 있다.

[0366] 입방 결정 구조는 하나 이상의 철 원자를 포함할 수 있다. 일부 실시양태들에서, 결정 코어는 스피넬 형태의 수산화제철일 수 있다(문헌 [Belleville et al., "Crystallization of ferric hydroxide into spinel by adsorption on colloidal magnetite", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 150, pp. 453-460, 1992]). 한 실시양태에서, 결정 코어는 스피넬 형태의 $Fe_xCu_{1-x}Rh_2Se_4$ (여기서, $0 < x \leq 0.3$)일 수 있다(문헌 [Kim et al., "Magnetic properties of the spinel phase for $Fe_xCu_{1-x}Rh_2Se_4$ ", *J. Appl. Phys.*, Vol. 64, 342190, 1988]).

[0367] 한 실시양태에서, 결정 코어는 인-시츄 형성된다. 한 실시양태에서, 첨가제는 결정 코어를 포함한다. 일부 실시양태들에서, 결정 코어는 문헌 Dekker(문헌 ["Chapter 5: Deoxidation in Low Carbon Steel Killed with Aluminum" in Ph.D. Thesis, Katholieke Universiteit Leuven, Leuven, pp. 43-65, Belgium, 2002]), Botta 등(문헌 ["Mechanochemical synthesis of hercynite", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 76, pp. 104-109]), 또는 Chen 등(문헌 ["Synthesis of hercynite by reaction sintering", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 31, pp. 259-263, 2011])에 의해 기재된 하나 이상의 기작에 의해 형성될 수 있다.

[0368] 한 실시양태에서, SGAN의 셸은 탄소 풀러렌 또는 풀러렌 유사 구조인 것으로 판단된다. 일부 실시양태들에서, 탄소원은 Bohme(문헌 ["PAH and Fullerene Ions and Ion/Molecule Reactions in Interstellar and Circumstellar Chemistry", *Chem. Rev.*, Vol. 92, pp. 1487-1508, 1992]), Mansurov(문헌 ["Formation of Soot from Polycyclic Aromatic Hydrocarbons as well as Fullerenes and Carbon Nanotubes in the Combustion of Hydrocarbon", *Journal of Engineering Physics and Thermodynamics*, Vol. 84, pp. 125-159, 2011]), 또는 Ravindra 등(문헌 ["Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation", *Atmospheric Environment*, Vol. 42, pp. 2895-2921, 2008])에 의해 개시된 바와 같이 PAH로 인-시츄 전환되어, 그래핀 시트를 형성할 수 있고, 이어서 상기 그래핀은 Chuvilin 등(문헌 ["Direct transformation of graphene to fullerene", *Nature Chemistry*, Vol. 2, pp. 450-453, 2010])에 의

해 개시된 것과 같은 기작에 의해 철의 존재 하에 폴러렌으로 전환되는 것으로 판단된다. 한 실시양태에서, 철 입자의 표면 상의 탄소 침착물은 Meima 등(문헌 ["Catalyst deactivation phenomena in styrene production", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 212, pp. 239-245, 2001])에 의해 개시된 것과 같은 코크스 형태의 것으로 판단된다. 한 실시양태에서, SGAN은 표면 흑연화인 것으로 판단된다.

[0369] 한 실시양태에서, 탄소는 Barar 등(문헌 ["Freidel-Crafts Cross-Linking for Polystyrene Modification", *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, Vol. 22, pp. 161-166, 1983])에 의해 기재된 프리델-크라프트(Friedel-Crafts) 알킬화, 가교 및 중합의 공정과 같이, 가교 스티렌 구의 형태로 철 입자의 표면에 침착될 수 있다.

[0370] 관찰된 SGAN에서, 측정된 철의 적어도 일부는 SGAN를 강자성체로 만드는 자철석의 형태인 것으로 기대된다. 다른 실시양태에서, SGAN 또는 가교 스티렌 구는 하나 이상의 강자성, 상자성, 또는 초상자성 입자를 포함할 수 있다. 한 실시양태에서, SGAN는 인-시츄, 응집체를 형성하는 것으로 판단되고, 다환식 방향족 탄화수소(PAH), 그래핀, 산화그래핀(GO), 마이크로튜브, 및 폴러렌 중 하나 또는 이들의 임의의 조합의 형태의 흑연성 탄소로 코팅되어, 보다 큰 마이크로입자를 형성한다. 순전 조건 하에, 상기 응집체는 보다 작은 유닛 또는 웨드 표면 층으로 분해되나, 일단 고순전 환경으로부터 제거되면, 재-응집되는 것으로 판단된다.

[0371] SGAN 또는 철 함유 가교 스티렌 구의 자기 성질로 인해, 이들은 상호 간에, 흑연성 탄소에, 또한 윤활 조성물 내에 현탁된 철 함유 표면 및 철 함유 입자에 유인되게 된다. 철 SGAN 또는 보다 큰 응집물이 강 마찰 표면에 부근에 있으면, 입자가 표면에 이끌리게 되고, 양자 모두 윤활화를 보조하고 마찰 표면을 마이크로-연마하는 작용을 한다. SGAN의 셸을 지지하는 코어는 강 부분을 연마하는 데 필요한 강도를 제공할 것이다.

[0372] 개시된 SGAN은 나노다이아몬드에 대한 우수한 나노-연마제이다. SGAN의 코어는 이의 셸에 화학적으로 결합되는 것으로 판단되지 않기 때문에, 셸은 코어와 무관하게 회전할 수 있으며, 이에 따라 나노-볼 베어링으로서 작용하는 것으로 판단된다. 또한, SGAN의 비결합 셸은 나노다이아몬드보다 덜 강하고 이에 따라 충격력을 더욱 분산시킬 수 있는 것으로 판단된다.

[0373] 한 실시양태에서, 상기 결정성 금속 함유 코어보다, SGAN은 방향족 탄소 환 함유 코어를 가질 수 있다. 한 실시양태에서, 방향족 탄소 환 함유 코어는 스티렌 함유 또는 스티렌 유도체 함유 코어일 수 있다. 한 실시양태에서, 방향족 탄소 환 함유 코어는 방향족 탄소 환 함유 양친성 분자의 자가-어셈블리에 의해 윤활 조성물 내에 인-시츄 형성될 수 있다. 한 실시양태에서, 방향족 탄소 환 함유 양친성 분자는 스티렌 또는 스티렌 유도체 양친성 분자일 수 있다. 한 실시양태에서, 자가-어셈블리된 코어는 일단 자가-어셈블리되면 분자들이 화학적으로 가교되도록 하는 반응성 기를 함유할 수 있다. 한 실시양태에서, 폴러렌 셸이 자가-어셈블리된 코어 주변에 형성되어, 상기 SGAN과 유사한 나노입자를 형성함으로써, 나노-연마제를 형성할 수 있다.

[0374] 시험한 첨가제에 부가하여, 많은 다른 부류의 첨가제들을 윤활 조성물에 사용하여 유사한 결과를 달성할 수 있다. 첨가제는 바람직하게 방향족 또는 비방향족일 수 있는 하나 이상의 환식 환 및 그 환에서 연장되거나 그 환에서 연장된 사슬로부터 연장된 하나 이상의 작용기를 가지는 구조를 가진다. 한 실시양태에서, 구조는 융합환을 포함한다. 첨가제는 바람직하게 탄소 및 수소에 부가하여 하나 이상의 산소 원자를 포함하는 구조를 가진다. 한 실시양태에서, 다른 이종 원자는 목적 결과를 달성하기에 필요하지 않을 수 있고 바람직하지 않을 수 있을지라도, 화학 구조 내에 존재할 수 있다.

[0375] 한 실시양태에서, 첨가제는 윤활 조성물 내에 용해된다. 한 실시양태에서, 첨가제는 윤활제와 혼화성인 액체이다. 한 실시양태에서, 첨가제는 입상물을 포함한다. 종래 엔진 오일 필터가 크기가 $\sim 40 \mu\text{m}$ 초과인 실질적으로 모든 입자들, 크기가 $\sim 20 \mu\text{m}$ 인 입자들의 약 절반, 및 크기가 $\sim 10 \mu\text{m}$ 인 입자들의 약 10 내지 20%를 여과 제거하도록 설계되므로, 엔진 오일에 대한 입상 첨가제는 바람직하게 오일 필터의 막힘을 방지하기 위해 $\sim 10 \mu\text{m}$ 미만의 평균 입자 크기를 가진다. 한 실시양태에서, 입자들 중 실질적으로 모두는 크기가 $\sim 10 \mu\text{m}$ 미만이다. 한 실시양태에서, 입상 첨가제는 평균 입자 크기가 $\sim 5 \mu\text{m}$ 미만이다. 한 실시양태에서, 입자들 중 실질적으로 모두는 크기가 $\sim 5 \mu\text{m}$ 미만이다. 한 실시양태에서, 입상 첨가제는 평균 입자 크기가 $\sim 1 \mu\text{m}$ 미만이다. 한 실시양태에서, 입자들 중 실질적으로 모두는 크기가 $\sim 1 \mu\text{m}$ 미만이다.

[0376] 한 실시양태에서, 첨가제는 분말상 당(수크로스)을 포함한다. 분말상 수크로스는 각종 미세도로 상업용의으로 입수가능하고, 통상 베이킹을 위해 사용된다. 6X 분말상 수크로스는 평균 입자 크기가 $\sim 200 \mu\text{m}$ 미만이다. 10X 분말상 수크로스는 평균 입자 크기가 $\sim 150 \mu\text{m}$ 미만이다. 풍당 수크로스는 평균 입자 크기가 $\sim 50 \mu\text{m}$ 미만인 분말상 수크로스이다. 상업용의으로 입수가 가능한 풍당 수크로스에는 "셀레브레이션(Celebration)"(브리티쉬 슈거(British Sugar); 영국 피터보로 소재), 평균 입자 크기가 $\sim 11 \mu\text{m}$ 인 초미세 당, "실크 수크로스(Silk

Sucrose)"(브리티쉬 슈거; 영국 피터보로 소재), 평균 입자 크기가 $\sim 8 \mu\text{m}$ 인 극초미세 당, 및 평균 입자 크기가 ~ 5 내지 $7 \mu\text{m}$ 인 C&H 베이커스 드라이버트(C&H Baker's Drivert)(C&H 슈거 컴퍼니 인코포레이티드(C&H Sugar Company, Inc.)(미국 캘리포니아주 크록렛 소재)가 포함된다.

[0377] 한 실시양태에서, 분말상 당은 평균 입자 크기가 $\sim 5 \mu\text{m}$ 미만이다. 한 실시양태에서, 입자들 중 실질적으로 모두는 크기가 $\sim 5 \mu\text{m}$ 미만이다. 일부 실시양태들에서, 분말상 당은 평균 입자 크기가 $\sim 1 \mu\text{m}$ 미만이다. 한 실시양태에서, 입자들 중 실질적으로 모두는 크기가 $\sim 1 \mu\text{m}$ 미만이다. 한 실시양태에서, 분말상 당은 건조 환경에서 결정성 수크로스를 분쇄함으로써 소정의 입자 크기로 형성된다. 한 실시양태에서, 분말상 당은 결정을 마이크로 또는 서브마이크론 입자 크기로 분쇄하는 공지된 건식 마이크로-밀링 기법을 이용하여 분쇄된다. 한 실시양태에서, 분말상 당은 용해된 당 용액의 마이크로소적으로부터의 용매 증발 또는 용해된 당 용액의 동결건조(냉동건조)와 같은 증발성 기법에 의해 소정의 입자 크기로 형성된다.

[0378] 한 실시양태에서, 당, 바람직하게 마이크로-분말상 또는 나노-분말상 수크로스를 종래 윤활 유체에 첨가하여, 흑연성 탄소의 인-시츄 형성을 위한 탄소원으로서 작용하도록 하고, 한편 윤활 조성물은 작동 엔진을 윤활화한다. 한 실시양태에서, 단지 당만을 종래 베이스 윤활제에 첨가한다. 한 실시양태에서, 당 및 마블 미스터리 오일(Marvel Mystery Oil)(오리지널 포물라(original formula), 터틀 왁스 인코포레이티드(Turtle Wax, Inc.)(미국 일리노이즈주 웨스트몬트 소재, 나프텐성 탄화수소 및 테르펜 원)을 종래 베이스 윤활제에 첨가한다. 한 실시양태에서, 당 및 광유를 종래 베이스 윤활제에 첨가한다. 한 실시양태에서, 당을 오일 계면활성제과 조합하여, 당을 상용화한 후, 베이스 윤활제에 첨가한다(문헌 [Hiteshkumar et al., "Self-assembly in sugar-oil complex glasses", *Nature Materials*, 6, pp. 287-290, 2007] 참조). 한 실시양태에서, 당의 상용화는 당이 겔 또는 고체로서 윤활된 시스템 내 필터를 막히게 하는 것을 방지한다. 한 실시양태에서, 오일 계면활성제는 테르펜이다. 한 실시양태에서, 테르펜은 리모넨이다. 한 실시양태에서, 당 및 오일 계면활성제는 약 1:1 미만의 비로 조합된다. 한 실시양태에서, 당-오일 계면활성제 혼합물은 윤활 유체에 첨가 시에 액체 상태로 있다. 한 실시양태에서, 당은 당 양친매성 물질이다.

[0379] 한 실시양태에서, 첨가제는 피라노스, 푸라노스, 환식 카르보머, 또는 산소 함유 벤젠노이드를 포함하나 이들에 국한되지 않는 벤젠노이드를 포함한다(문헌 [Katritzky et al., "Aqueous High-Temperature Chemistry of Carbo- and Heterocycles. 20.¹ Reactions of some Benzenoid Hydrocarbons and Oxygen-Containing Derivatives in Supercritical Water at 460°C", *Energy & Fuels*, Vol. 8, pp. 487-497, 1994] 참조).

[0380] 한 실시양태에서, 첨가제는 수크로스 외의 당을 포함한다. 한 실시양태에서, 첨가제는 수크로스를 포함한다. 한 실시양태에서, 당은 사탕수수, 사탕무우 당밀, 석류 당밀, 뽕나무 당밀, 캐럽 당밀, 대추야자 당밀, 포도 당밀, 백스트랩 당밀, 패당밀, 벌꿀, 메이플 시럽, 또는 고프룩토스 콘 시럽을 포함하나 이들에 국한되지 않는 콘 시럽을 포함하나 이들에 국한되지 않는 당밀 또는 당밀 대체물을 포함한다. 일부 실시양태들에서, 당은 전화당 시럽을 포함하나 이들에 국한되지 않는 전화당을 포함한다.

[0381] 한 실시양태에서, 당은 데옥시리보스, 푸코스, 또는 램노스를 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 데옥시당을 포함한다.

[0382] 한 실시양태에서, 당은 글루코스, 프룩토스, 갈락토스, 자일로스, 또는 리보스를 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 단당류를 포함한다.

[0383] 한 실시양태에서, 당은 수크로스, 락툴로스, 락토스, 말토스, 트레할로스, 셀로비오스, 또는 소포로스를 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 당은 이당류를 포함한다.

[0384] 한 실시양태에서, 당은 전분, 글리코젠, 아라비녹실란, 셀룰로스, 키틴, 또는 펙틴을 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 다당류를 포함한다.

[0385] 한 실시양태에서, 첨가제는 에리트ρί톨, 트레이톨, 아라비톨, 자일리톨, 리비톨, 만니톨, 소르비톨, 들시톨, 이디톨, 이소말트, 말티톨, 또는 락티톨을 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 당 알코올을 포함한다.

[0386] 한 실시양태에서, 첨가제는 스테비아, 아스파탐, 수크랄로스, 네오타ם, 아세술팜 칼륨, 또는 삭카린을 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 당 대체물을 포함한다.

[0387] 한 실시양태에서, 첨가제는 소포리톨, 페놀성 글리코시드, 스테비올 글리코시드, 사포닌, 글리코시드, 글루코시드, 또는 아미그달린을 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 당 유도체를 포함한다.

- [0388] 한 실시양태에서, 첨가제는 페닐 트리메티콘 또는 시클로펜타실록산을 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 시클로메티콘을 포함한다.
- [0389] 한 실시양태에서, 첨가제는 사포게닌 또는 디오스게닌을 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 스테로이드를 포함한다.
- [0390] 한 실시양태에서, 첨가제는 메틸 또는 에틸 신나메이트를 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 신나메이트를 포함한다. 한 실시양태에서, 첨가제는 신남산을 포함한다. 한 실시양태에서, 첨가제는 시나몬 오일을 포함한다.
- [0391] 한 실시양태에서, 첨가제는 페닐포스포노이드(이는 신남산, 쿠마르산, 카페인산, 페룰산, 5-히드록시페룰산, 시나프산, 신남알데히드, 움벨리페론, 레스베라트롤을 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않음), 모노리그놀(이는 코니페릴 알코올, 쿠마릴 알코올, 또는 시나필 알코올을 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않음), 또는 페닐프로펜(이는 엔게놀, 차비롤, 사프롤 또는 에스트라골을 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않음)을 포함한다.
- [0392] 한 실시양태에서, 첨가제는 페릭, 벤질, 에틸, 메틸, 페닐, 시클로헥사놀, 2-페닐-, 펜타에리트리톨 테트라-, 나트륨, 또는 벤조산칼륨을 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 벤조에이트를 포함한다. 한 실시양태에서, 첨가제 벤조산을 포함한다. 한 실시양태에서, 첨가제는 아미노벤조산을 포함한다. 한 실시양태에서, 첨가제는 2-히드록시메틸 벤조산 메틸 에스테르를 포함한다. 한 실시양태에서, 첨가제는 유비퀴논을 포함한다.
- [0393] 한 실시양태에서, 첨가제는 트리메틸 시스, 시스-1,3,5-시클로헥산트리카르복실레이트를 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 카르복실레이트를 포함한다.
- [0394] 한 실시양태에서, 첨가제는 크로멘, 이소크로멘, 또는 치환 벤조피란을 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 벤조피란을 포함한다.
- [0395] 한 실시양태에서, 첨가제는 플라반-3-올 또는 플라바논을 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 천연 또는 합성 플라본 또는 이소플라본을 포함한다.
- [0396] 한 실시양태에서, 첨가제는 페릭, 메틸, 에틸, 부틸, 신나밀, 시클로헥실, 에틸헥실, 헵틸, 이소아밀, 옥틸, 벤질, 페닐, p-크레졸, o-크레졸, m-크레졸, 또는 나트륨 살리실레이트를 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 살리실레이트를 포함한다. 한 실시양태에서, 첨가제는 살리실산을 포함한다. 한 실시양태에서, 첨가제는 아미노 살리실산을 포함한다.
- [0397] 한 실시양태에서, 첨가제는 향산화제를 포함한다. 한 실시양태에서, 향산화제는 환식 향산화제이다. 한 실시양태에서, 향산화제는 2,6-디-tert-i-부틸페놀, 2-tert-부틸-4,6-디메틸페놀, 2,6-디-tert-부틸-4-에틸페놀, 2,6-디-tert-부틸-4-n-부틸페놀, 2,6-디-tert-부틸-4-1-부틸페놀, 2,6-디-시클로펜타-4-메틸페놀, 2-(α -메틸 시클로헥실)-4,6-디메틸페놀, 2,6-디-옥타데실-메틸페놀, 2,4,6-트리-시클로헥실페놀, 2,6-디-tert-부틸-4-메톡시메틸페놀, 2,6-디-tert-부틸-4-메톡시페놀, 2,5-디-tert-부틸-히드로퀴논, 2,5-디-tert-아밀-히드로퀴논, 2,6-디페닐-4-옥타데실옥시페놀, 2,2'-메틸렌-비스-(6-tert-부틸-4-메틸페놀), 2,2'-메틸렌-비스-(6-tert-부틸-4-에틸페놀), 2,2'-메틸렌-비스-[4-메틸-6-(α -메틸시클로헥실)-페놀], 2,2'-메틸렌-비스-(4-메틸-6-시클로헥실페놀), 2,2'-메틸렌-비스-(6-노닐-4-메틸페놀), 2,2'-메틸렌-비스-[6-(α -메틸벤질)-4-노닐페놀], 2,2'-메틸렌-비스-[6-(α , α -디메틸벤질)-4-노닐페놀], 2,2'-메틸렌-비스-(4,6-디-tert-부틸페놀), 2,2'-에틸리덴-비스-(4,6-디-tert-부틸페놀), 2,2'-에틸리덴-비스-(6-tert-부틸-4-이소부틸페놀), 4,4'-메틸렌-비스-(2,6-디-tert-부틸페놀), 4,4'-메틸렌-비스-(6-tert-부틸-2-메틸페놀), 1,1-비스-(5-tert-부틸-4-히드록시-2-메틸페닐)-부탄, 2,6-디-(3-tert-부틸-5-메틸-2-히드록시벤질)-4-메틸페놀, 1,1,3-트리스-(5-tert-부틸-4-히드록시-2-메틸페닐)-부탄, 및, 아스코르브산, 토코페롤, 토코트리엔올, 로즈마린산 및 기타 페놀성 산을 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 임의의 천연 식물계 페놀성 향산화제, 및 플라보노이드, 예컨대 예를 들어, 포도, 장과류, 올리브, 대두, 차잎, 로즈마리, 바실, 오레가노, 시나몬, 쿠민, 및 투메릭에서 발견되는 플라보노이드를 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 페놀성 향산화제이다.
- [0398] 한 실시양태에서, 첨가제는 4-비닐페놀, 안토시아닌, 또는 크로메닐륨을 포함한다.
- [0399] 한 실시양태에서, 첨가제는 페닐알라닌, 트립토판, 또는 티로신을 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 환식 아미노산을 포함한다.
- [0400] 한 실시양태에서, 첨가제는 1,3-시클로헥사디엔 또는 1,4-시클로헥사디엔을 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 시클로헥산 유도체를 포함한다.

- [0401] 한 실시양태에서, 첨가제는 폴리페놀, 벤즈알데히드, 벤조트리아졸, 벤질 1-나프틸 카르보네이트, 벤젠, 에틸 벤젠, 톨루엔, 스티렌, 벤조니트릴, 페놀, 프탈산 무수물, 프탈산, 테레프탈산, p-톨루산, 벤조산, 아미노벤조산, 벤질 클로라이드, 이소인돌, 에틸 프탈릴 에틸 글리콜레이트, N-페닐 벤즈아민, 메톡시벤조퀴논, 벤질아세톤, 벤질리텐아세톤, 핵실 신남알데히드, 4-아미노-2-히드록시톨루엔, 3-아미노페놀, 또는 바닐린을 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 벤젠 유도체를 포함한다.
- [0402] 한 실시양태에서, 벤젠 유도체는 1,2-디히드록시벤젠(카테콜), 1,3-디히드록시벤젠(레조르시놀), 또는 1,4-디히드록시벤젠(히드로퀴논)을 포함할 수 있는 벤젠디올을 포함한다.
- [0403] 한 실시양태에서, 첨가제는 메틸 2-메톡시-1-나프토에이트 또는 메틸 3-메톡시-2-나프토에이트를 포함하나 이들에 국한되지 않는 나프토에이트를 포함한다.
- [0404] 한 실시양태에서, 첨가제는 벤질 2-프로필아크릴레이트 또는 2-나프틸 메타크릴레이트를 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 아크릴레이트를 포함한다.
- [0405] 한 실시양태에서, 첨가제는 디알릴 프탈레이트를 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 프탈레이트를 포함한다.
- [0406] 한 실시양태에서, 첨가제는 비스(2-카르복시페닐) 숙시네이트를 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 숙시네이트를 포함한다.
- [0407] 한 실시양태에서, 첨가제는 메틸 0-메틸포도카프레이트를 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 카프레이트를 포함한다.
- [0408] 한 실시양태에서, 첨가제는 플루오레세인 이소티오시아네이트, 로다민, 프탈로시아닌, 또는 구리 프탈로시아닌을 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 플루오로포어를 포함한다.
- [0409] 한 실시양태에서, 첨가제는 아세틸살리실산, 아세트아미노펜, 이부프로펜, 또는 벤조디아제핀을 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 약제를 포함한다.
- [0410] 한 실시양태에서, 첨가제는 크레실디페닐 인산염, 디크레실 인산염, 트리 오르토크레실 인산염, 트리크레실 인산염, 파라크레실 인산염, 오르토크레실 인산염, 또는 메타크레실 인산염을 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 인산염을 포함한다.
- [0411] 한 실시양태에서, 첨가제는 엔진 또는 기계적 시스템의 작동 조건의 열 하에서 상기 첨가제들 중 하나 이상으로 분해되는 화합물, 예컨대 메틸 살리실레이트(노루발폴 오일), 시나몬 잎/껍질 오일(신남알데히드), 리모넨(디펜텐), 피넨, 및 캄펜을 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 소정의 테르펜 또는 소정의 천연 방향족 또는 비방향족 환식 에스테르, 케톤, 또는 알데히드를 포함한다.
- [0412] 한 실시양태에서, 첨가제는 당 또는 당-대체물 양친매성 물질을 포함한 상업용의 식용 개인용/성적 윤택 조성물을 포함한다.
- [0413] 한 실시양태에서, 첨가제는 옥틸 메톡시신나메이트(옥소티노세이트), 부틸-메톡시디벤조일메탄(B-MDM, 아보벤존), 옥틸-디메틸-파라-아미노벤조산(OD-PABA), 옥토크릴렌, 옥시벤존, 알킬 벤조에이트, 디에틸핵실 2,6-나프탈레이트, 페녹시-에탄올, 호모살레이트, 에틸핵실 트리아존, 4-메틸-벤질리덴 캄포르(4-MBC), 또는 폴리소르베이트를 포함할 수 있는 상업용의 자외선 선스크린 제형을 포함한다.
- [0414] 한 실시양태에서, 첨가제는 카르보머, 아스코르빌 팔미테이트, 토코페릴 아세테이트, 케토코나졸, 또는 광유를 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 상업용의 피부 크림 제형을 포함한다.
- [0415] 한 실시양태에서, 첨가제는 카르보머, 토코페릴 아세테이트, 또는 프로필렌 글리콜을 포함할 수 있는 상업용의 손 위생제 제형을 포함한다.
- [0416] 한 실시양태에서, 첨가제는 벤조페논, 알킬 벤조에이트, 페녹시에탄올, 소르비탄 올레에이트, 스티렌 공중합체, 프로필렌 글리콜, 히드록시이소핵실-3-시클로헥센 카르복스알데히드, 부틸화 히드록시톨루엔, 케토코나졸, 페트로라툼, 광유, 또는 파라피눔 리퀴둠을 포함할 수 있는 상업용의 인간 또는 동물 모발 케어 제품을 포함한다.
- [0417] 한 실시양태에서, 상업용의 모발 케어 제품은 카르보머, 핵실 신나말, 벤질 살리실레이트, 트롤라민 살리실레이트, 벤질 벤조에이트, 리모넨, 유게놀, 1,3-비스(히드록시메틸)-5,5-디메타-이미다졸리딘-2,4-디온(DMDM 히단토

인), 파라-아미노벤조산(PABA), 2-에틸헥실 4-디메틸아미노벤조에이트(파디메이트 0), 부틸페닐 메틸프로피오날, 프로필파라벤, 페놀술폰프탈레인(PSP, 페놀 레드), 또는 폴리소르베이트를 포함할 수 있는 겔 활성화 또는 이완 용액이다.

[0418] 한 실시양태에서, 첨가제는 수화된 산화철($\text{Fe}(\text{OH})_3$), 파라-페닐렌디아민, 오르토-, 메타-, 또는 파라-아미노페놀, 4-아미노-2-히드록시톨루엔, 트리데세트-2 카르복사미드 MEA, 페닐 메틸 피라졸론, 페녹시에탄올, 폴리쿠아터늄, 헥실 신나말, 부틸페닐 메틸프로피오날, 페놀술폰프탈레인(PSP, 페놀 레드), 히드록시이소헥실 3-시클로헥센 카르복스알데히드, 이산화티탄, 또는 산화철을 포함할 수 있는 상업용의 모발 염색 제형을 포함한다.

[0419] 한 실시양태에서, 첨가제는 오르토-페닐페놀(OPP), 페닐히드로퀴논(PHQ) 또는 페닐벤조퀴논(PBQ)을 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 상업용의 살충제를 포함한다.

[0420] 한 실시양태에서, 첨가제는 리그닌, 그래핀, 또는 산화그래핀을 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 2차원 구조를 가지는 화합물을 포함한다.

[0421] 한 실시양태에서, 첨가제는 토탄, 갈탄, 역청탄, 서브-역청탄, 분쇄된 석탄, 나노-석탄, 스팀 석탄, 축탄, 무연탄, 차콜, 카본블랙, 활성화 차콜, 블랙 리퀴, 흑연, 그래핀, 산화그래핀, 또는 당 차르를 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 탄소 형태를 포함한다. 한 실시양태에서, 탄소 형태는 윤활 조성물에서 열 전달제로 작용한다.

[0422] 한 실시양태에서, 탄소 형태는 나노분말을 포함한다. 한 실시양태에서, 탄소 형태는 증가된 표면 영역을 가진다. 한 실시양태에서, 탄소 형태는 나노-활성화 차콜을 포함한다. 나노-활성화 차콜은 종래 활성화 차콜로부터 나노입자 크기로 분쇄된 활성화 차콜의 입자를 포함할 수 있다. 활성화 차콜은 임의의 종래 방법을 이용하여 분쇄되어, 나노미터 크기의 입자를 생성시킬 수 있다. 한 실시양태에서, 활성화 차콜은 고체를 서브-마이크론 입자 크기로 분쇄하는 공지된 습식 또는 건식 나노-밀링 기법을 이용하여 분쇄된다. 한 실시양태에서, 나노-활성화 차콜은 평균 입자 크기가 ~100 nm 미만이다. 한 실시양태에서, 입자들 중 실질적으로 모두는 크기가 ~100 nm 미만이다. 한 일부의 실시양태에서, 나노-활성화 차콜은 평균 입자 크기가 ~50 nm 미만이다. 한 실시양태에서, 입자들 중 실질적으로 모두는 크기가 ~50 nm 미만이다.

[0423] 한 실시양태에서, 탄소 형태는 흑연성 탄소를 포함한다. 한 실시양태에서, 흑연성 탄소는, 나프탈렌, 아세나프틸렌, 아세나프텐, 불소, 페난트렌, 안트라센, 플루오라텐, 피렌, 벤조[a]안트라센, 크리센, 벤조[b]플루오라텐, 벤조[k]플루오라텐, 벤조[j]플루오라텐, 벤조[a]피렌, 벤조[e]피렌, 디벤조[a,h]안트라센, 벤조[g,h,i]페틸렌, 인데노[1,2,3-c,d]피렌, 테트라센, 코로넨, 코라눌렌, 펜타센, 트리페닐렌, 및 오발렌을 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 하나 이상의 PAH를 포함한다.

[0424] 한 실시양태에서, 탄소 형태는 열수 탄수화 공정의 바이오차르 또는 바이오콜 생성물을 포함한다.

[0425] 한 실시양태에서, 첨가제는 트리크레실 인산염(TCP)에 의해 제공되는 동일 이익을 윤활 시스템에도 제공한다. TCP는 카르시노젠, 및 비행독성 증후군의 한 인자로 간주되고, 많은 윤활 시스템에서의 용도로부터 단계적으로 이탈되고 있다.

[0426] 일부 실시양태들에서, 첨가제는 높은 수준의 PAH 오염도를 가지는, "더러운" 또는 정련이 잘 되지 못한 형태의 광유를 포함한다. 산업적으로 생성된 백색 광유는 매우 낮은 수준의 PAH를 포함하고, 이는 광유를 "USP" 또는 "식품 등급"으로 판매하기 위해서는 실질적으로 완전히 제거되어야 한다. 한 실시양태에서, 상기 공정들로부터의 분리된 폐기물 광유(최고 농도의 PAH를 가짐)를, 가공하지 않은 상태로 첨가제로서 직접, 혹은 다른 첨가제와 조합하여 사용한다. 이 폐기 산물 내 백색 광유 성분은 윤활 조성물에서 습윤제로 작용하고, PAH는 SGAN 및 SGAN 함유 마이크로구 응집체의 형성에 있어 흑연성 탄소원 및 열 이동체로서 작용한다.

[0427] 한 실시양태에서, 첨가제는 상용화제를 포함한다. 본원에 사용되는 상용화제란 윤활제 또는 윤활 조성물 내 탄소원의 처분을 보조하는 화합물을 지칭한다. 일부 실시양태들에서, 상용화제는 양친매성 물질이다. 일부 실시양태들에서, 상용화제는 계면활성제를 포함한다. 일부 실시양태들에서, 상용화제는 지질을 포함한다. 일부 실시양태들에서, 상용화제는 중합체를 포함한다. 일부 실시양태들에서, 상용화제는 또한 탄소원으로서도 작용한다.

[0428] 일부 실시양태들에서, 상용화제는 당 양친매성 물질을 포함한다. 당 양친매성 물질 또는 당 유사 양친매성 물질은, Fenimore(문헌 ["Interfacial Self-assembly of Sugar-based Amphiphiles: Solid- and Liquid-core Capsules", University of Cincinnati Ph.D. thesis dated October 16, 2009]), Jadhav 등(문헌 ["Sugar-Derived Phase-Selective Molecular Gelators as Model Solidifiers for Oil Spills", *Angew. Chem. Int.*

Ed., Vol. 49, pp. 7695-7698, 2010]), Jung 등(문헌 ["Self-Assembling Structures of Long-Chain Sugar-Based Amphiphiles Influenced by the Introduction of Double Bonds", *Chem. Eur. J.*, Vol. 11, pp. 5538-5544, 2005]), Paleta 등(문헌 ["Novel amphiphilic fluoroalkylated derivatives of xylitol, D-glucose and D-galactose for medical applications: hemocompatibility and co-emulsifying properties", *Carbohydrate Research*, Vol. 337, pp. 241 1-2418, 2002]), Germaneau(문헌 ["Amphiphilic Sugar Metal Carbenes: From Fischer Type to N-Heterocyclic Carbenes (NHCs)", Rheinische Friederich-Wilhelms-Universität Bonn Ph.D. thesis, 2007]), 및 Ye 등(문헌 ["Synthesis of Sugar-Containing Amphiphiles for Liquid and Supercritical Carbon Dioxide", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 39, pp. 4564-4566, 2000])에 의해 기재된 것들을 포함하나 이들에 국한되지 않는 친수성 당 부분 및 소수성 부분을 가지는 임의의 분자일 수 있다. 당 양친매성 물질은 또한 소포로리피드(문헌 [Zhang et al., "Synthesis and interfacial properties of sophorolipid derivatives", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, Vol. 240, pp. 75-82, 2004]), 또는 람노리피드(문헌 [Christova et al., "Rhamnolipid Biosurfactants Produced by *Renibacterium salmoninarum* 27BN During Growth on n-Hexadecane", *Zeitschrift fur Naturforschung Teil C Biochemie Biophysik Biologie Virologie*, Vol. 59, pp. 70-74, 2004])를 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는다.

- [0429] 한 실시양태에서, 상용화제는 비당 그래핀-촉진 양친매성 물질을 포함한다. 그래핀-촉진 양친매성 물질은, 세틸 트리메틸암모늄 브로마이드, 또는 트리톤™ X 계열의 옥틸페놀 에톡실레이트 및 테르기톨™ NP 계열의 노닐페놀 에톡실레이트를 포함하나 이들에 국한되지 않는, 상표명 트리톤™ 또는 테르기톨™ 하에 다우 케미칼 컴퍼니(미국 미시간주 미드랜드 소재)에 의해 시판되는 것들을 포함하나 이들에 국한되지 않는 친수성 그래핀-촉진 부분 및 소수성 부분을 가지는 임의의 분자일 수 있다. 그래핀-촉진 양친매성 물질은 또한 글리세롤 모노스테아레이트 및 논옥시페놀 계면활성제를 포함할 수 있으나 이에 국한되지 않는다.
- [0430] 한 실시양태에서, 상용화제는 폴리에틸렌 글리콜을 포함한다.
- [0431] 한 실시양태에서, 상용화제는 입상 첨가제와 조합하여 사용된다. 한 실시양태에서, 상용화제는 베이스 윤활제 내 입상 첨가제의 가용화를 촉진한다.
- [0432] 한 실시양태에서, 첨가제는, 산화철, 산화알루미늄, 산화구리, 산화니켈, 산화티탄, 및 산화납을 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 금속 산화물을 포함한다.
- [0433] 한 실시양태에서, 첨가제는 철의 형태를 포함한다. 일부 윤활 시스템, 예컨대 많은 제트 엔진 터빈에서, 시스템에 고유하게 존재하는 철은 거의 없거나 전무하다. 그러나 인-시츄 형성된 탄소-봉지화 철 입자는 본 발명의 윤활 조성물에 나노-연마성을 제공하는 것으로 판단된다. 그러므로, 한 실시양태에서, 윤활 유체는 철 함유 첨가제로 보충된다.
- [0434] 한 실시양태에서, 철 함유 첨가제는 산화철을 포함한다. 한 실시양태에서, 산화철은 베이페록스® 산화철 분말 안료(독일 콜롱 란세스 소재)이다. 한 실시양태에서, 철 함유 첨가제는 산화철 나노분말을 포함한다. 한 실시양태에서, 철 원은 철 착체 분자를 포함한다.
- [0435] 한 실시양태에서, 첨가제는 $(\eta^2\text{-트랜스-시클로옥텐})_2\text{Fe}(\text{CO})_3$; (벤질리텐아세톤)철 트리카르보닐, 철 엔테로켈린, 트리카르보닐 비스[(1,2-h)-시클로옥텐]-철, 철(4+) 시클로옥탄-1,2-디이드-일산화탄소, 철산나트륨(1-); 나트륨 비스(3-(4,5-디히드로-4-((2-히드록시-5-니트로페닐)아조)-3-메틸-5-옥소-1H-피라졸-1-일)벤젠-1-숏아미데이트(2-)) 철산염(1-); 페리틴; (시클로-1,3-C₄H₈-S₂)Fe(CO)₄; 철 2,4-디니트로벤젠-1,3-디올; 철 프탈로시아닌; 페로센; 철 벤조에이트; 철 살리실레이트; 환식 철산염; 또는 철 단백질 숙시닐레이트를 포함하나 이들에 국한되지 않는 환식 철 함유 화합물을 포함한다.
- [0436] 한 실시양태에서, 첨가제는 이철 노나카르보닐, 철 펜타카르보닐, 비환식 철산염, 액체 철, 옥살산철, 수화 산화철(Fe(OH)₃), 또는 철 함유 영양 보충물을 포함하나 이들에 국한되지 않는 비환식 철 함유 화합물을 포함한다. 한 실시양태에서, 철 함유 영양 보충물은 카르보닐 철을 포함한다. 한 실시양태에서, 철 함유 착체는 카테콜레이트-철 착체이다.
- [0437] 한 실시양태에서, 첨가제는 2,3-디히드록시벤조산(2,3'-DHB), N,N',N"-((3S,7S,11S)-2,6,10-트리옥소-1,5,9-트리옥사시클로도데칸-3,7,11-트리일)트리스(2,3-디히드록시벤즈아미드)(에네로박틴), 또는 2,4-디히드록시벤조산(2,4'-DHB)을 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 사이더포어를 포함한다.

- [0438] 한 실시양태에서, 첨가제는 2-테옥시-파라헤르쿠아미드(PHQ)를 포함하나 이들에 국한되지 않는 구충제를 포함한다.
- [0439] 한 실시양태에서, 첨가제는 (3R,4R)-3-[(1-카르복시비닐)옥시]-4-히드록시시클로헥사-1,5-디엔-1-카르복실산(코리스믹산)을 포함하나 이들에 국한되지 않는 방향족 아미노산 전구체를 포함한다.
- [0440] 한 실시양태에서, 첨가제는 에틸렌디아민테트라아세트산, 2-아미노페놀(문헌 [Pulgarin et al., "Iron Oxide-Mediated Degradation, Photodegradation, and Biodegradation of Aminophenols", *Langmuir*, Vol. 1, pp. 519-526, 1995] 및 [Andreozzi et al., "Iron(III) (hydr)oxide-mediated photooxidation of 2-aminophenol in aqueous solution: a kinetic study", *Water Research*, Vol. 37, pp. 3682-3688, 2003] 참조), 또는 테트라페닐 옥소-메탈로포르피린을 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는, 철을 격리시킬 수 있는 분자를 포함한다.
- [0441] 한 실시양태에서, 첨가제는 윤활 조성물 내 인-시츄 형성된 흑연성 탄소가 혼입된 나노입자 또는 마이크로입자의 코어를 핵화하는 역할을 하도록 의도된 나노다이아몬드를 포함한다.
- [0442] SGAN 및 SGAN 함유 응집체의 엑스-시츄 열분해 합성은 또한 그러한 분자들의 비윤활 용도에서의 사용을 제공한다. 한 실시양태에서, 입자 또는 응집체는 물질을 강화하거나 물질의 열 차폐 또는 열 흡수를 증가시키는 코팅으로서 물질의 표면에 적용될 수 있다. 한 실시양태에서, 코팅은 열 코팅, 드릴 코팅 또는 토치-내성 코팅일 수 있다. 한 실시양태에서, 물질은 총탄 및 미사일을 포함할 수 있으나 이들에 국한되지 않는 탄도케도 발사체일 수 있다. 한 실시양태에서, 물질은 군사 탱크 장갑(armor), 또는 방탄 조끼 또는 판을 포함하나 이들에 국한되지 않는 개인 장갑을 포함하나 이들에 국한되지 않는 향탄도케도 장치일 수 있다. 한 실시양태에서, 물질은 절단 비트, 터널링 장치, 연마성 광택제, 연마지 또는 보링 장치를 포함하나 이들에 국한되지 않는 도구일 수 있다. 한 실시양태에서, 물질은 열 쉴드, 예컨대 재진입 열 쉴드 패널, 노즈콘, 또는 우주선용 로켓 엔진 콘일 수 있다. 한 실시양태에서, 입자 또는 응집체는 베이스 물질 자체보다 더 큰 강도 또는 더 큰 열 차폐 또는 열 흡수 성질을 가지는 복합 물질을 형성하기 위한 물질과 조합될 수 있다. 일부 실시양태들에서, 그 물질은 타이어, 방화, 소방 장비 또는 소방 의류일 수 있다.
- [0443] 한 실시양태에서, 본 발명의 SGAN 또는 SGAN 함유 응집체는 전기화학 시스템에 사용될 수 있다. 한 실시양태에서, 본 발명의 SGAN 또는 SGAN 함유 응집체는 전하를 보유하는 나노-전지로서 사용될 수 있다.
- [0444] 시험 결과
- [0445] 엔진 작동 조건 하에서 흑연성 탄소 형성을 촉진하는 것으로 예상되는 구조를 가지는 희생 탄소원을 포함하는 수가지 윤활 조성물을, 일련의 모터 스쿠터 또는 전동 비포장도로용 바이크에서 시험할 수 있다. 이 시험들을 수행하여, 소형 내부 연소 엔진, 및 마찰 감소 향상이 변화 측정을 위해 외부 동력계를 이용하지 않으면서 기계 공 또는 조작자에게 충분히 자명하도록 하는 크기 및 형태의 엔진에서의 상기 조성물의 효능을 시험하였다.
- [0446] 시험 7
- [0447] 기능이 좋지 않은 8,850 마일 1999 혼다 엘리트(Honda Elite) 80(모델 CH80)(혼다 드 멕시코, S.A. 드 C.V.(Honda de Mexico, S.A. de C.V.; 멕시코 잘리스코 구아달라자라 소재) 모터 스쿠터의 종래 발보라인(Valvoline)(애쉬랜드 인코포레이티드(Ashland Inc.), 미국 켄터키주 렉싱턴주 소재) 10W-40 모터 오일을 본 발명의 윤활 조성물로 교체하였다. 윤활 조성물을 첨가하기 전에, 모터 스쿠터의 엔진은 거의 유히(idle)로 유지되지 않는다. 시험 시에, 스쿠터를 시동 개시하고, 그 직후, 시동을 꺼트린다. 모터 스쿠터가 작동할 때, 최고 표시 속도는 대략 시속 30 마일이었다.
- [0448] 시험한 윤활 조성물은 모틀(Motul)(프랑스 아우버빌리에르즈 소재) 5100 10W-40 반합성 모터 오일 내에 혼합된 월그린(미국 일리노이즈주 디어필드 소재) 인테스티널 윤활제(USP 광유)와 혼합된 수백 밀리그램의 홀푸드마켓(Whole Foods Market)(미국 텍사스주 오스틴 소재) 유기 분말상 당(분말상 수크로스 및 타피오카)을 포함하였다. 윤활 조성물은 용액 내 현탁된 당의 상당한 존재로 인해 투명한 외관을 가졌다.
- [0449] 윤활 조성물을 모터 스쿠터에 부가할 때, 엔진은 시동 개시한 후, 유히를 유지할 수 있었다. 그 직후, 모터 스쿠터를 성능 평가 시승을 위해 취했다. 윤활 조성물은 모터 스쿠터의 최고 속도를 거의 즉각적으로 표시된 바 30 MPH에서 35 MPH로 증가시키는 것으로 나타났다. 엔진 소리의 분명한 차이도 또한 나타났고, 이 때 윤활 조성물의 사용 시에 엔진이 더 부드럽게 소리났고, 더 조용하였다. 시승 후, 특징적인 예폭시 유사 냄새가 오일에서 관찰될 때, 윤활 조성물을 엔진으로부터 배출하였다. 이 특징적 예폭시 유사 냄새는 예상된 것으로, 윤활 조성

물 내 잔류 당 분자 중 일부의 불완전 열분해로부터 형성된 오일 내에 에폭시형 전구체 화합물이 존재함을 가리키는 것으로 나타났다.

[0450] 시험 8

[0451] 동일한 1999 혼다 엘리트 80 모터 스쿠터(모델 CH80)(혼다 드 멕시코, S.A. de C.V.; 멕시코 잘리스코 구아달라 자라 소재)에서 시험한 또 다른 윤활 조성물은, 수 밀리리터의 시트라솔브(CitraSolv)[®](미국 코넥티컷주 덴버 리 소재) 천연 클리너 및 디그리서(d-리모넨 원) 내의 하나의 개별적 작용 팩킷(1 그램)의 스위트 앤 로우(Sweet 'n Low)[®](컴버랜드 팩킹 코포레이션(Cumberland Packing Corp.), 미국 뉴욕주 브루클린 소재) 제로 칼로리 감미제(엑스트로스, 삭카린, 타르타르 크림, 규산칼슘)로 구성되었고, 이는 이어서 발보라인[®](애쉬랜드 인코포레이티드)(미국 켄터키주 렉싱턴주 소재) 10W-40 종래 모터 오일과 조합되었다.

[0452] 모터 스쿠터를 상기 당 함유 윤활 조성물과 동일하게 삭카린 함유 윤활 조성물에 대해 작동시켰다. 시험 후, 이 윤활 조성물을 모터 스쿠터에서 배출하였고, 가시 입상물이 거의 보이지 않았다. 배출된 오일은, 리모넨 함유 시트라솔브[®] 클리너 및 디그리서로부터의 강한 시트러스 향을 제외하고는, 달리 특별한 것이 없었다.

[0453] 시험 9

[0454] 동일한 1999 혼다 엘리트 80 모터 스쿠터(모델 CH80)(혼다 드 멕시코, S.A. de C.V.; 멕시코 잘리스코 구아달라 자라 소재)에서, 발보라인[®](애쉬랜드 인코포레이티드)(미국 켄터키주 렉싱턴주 소재) 10W-40 종래 모터 오일에 대한 첨가제로서의 활성화 차콜과 혼합된 홀 푸드 마켓(미국 텍사스주 오스틴 소재) 유기 분말상 당(분말상 수크로스 및 타피오카)을 포함하는 또 다른 윤활 조성물을 시험하였다.

[0455] 발보라인[®] 모터 오일의 물질 안정성 데이터 시트에 따르면, 그 오일은 각기 보고된 값으로서, 204℃(399.2°F)의 인화점 및 299℃(570.2°F)의 비점을 가진다. 공기로 냉각된 엔진의 실린더의 정상적 작동 온도는 ~80℃(176°F)인 것으로 측정되었다.

[0456] 시험 중, 냉각 팬에서 실린더 헤드까지의 모든 공기 흐름을 완전히 막도록 엔진 카울링을 변형시켰다. 이는 엔진 가동 중에, 실린더 헤드를 둘러싸는 공기를 포획하고, 가열되기 시작했음을 의미한다. 레이저 표적화가 장착된 쉐-테크(Cen-Tech)(장쩌우 이스턴 인텔리전트 미터 컴퍼니 리미티드(Zhangzhou Eastern Intelligent Meter Co. Ltd.), 중국 푸지안 장쩌우 소재) 96451 비접촉 적외선 온도계를 이용하여, 실린더 헤드의 상승 온도를 모니터링하였다.

[0457] 실린더 헤드가 대략 225℃(437°F)의 측정 온도에 도달할 때까지 상기 조건 하에서 엔진을 가동하였다. 이 온도 지점에서, 크랭크케이스 브리더 밸브로부터 피어 오르는 연기가 관찰되었고, 엔진 주위의 플라스틱 카울링이 용융하기 시작하는 것으로 나타났다. 이 조건 하에 이 온도에 있을 때, 엔진은 다시 WOT(최대 개도; wide-open throttle)로 가동되었고, 엔진은 조임없이 계속 가동하였다. 잠시 후, 엔진을 끄고 냉각시켰다. 이어서, 모터 스쿠터를 몇마일 시승하였고, 그 동안에 관찰되는 성능 저하없이 완벽히 매끄럽게 가동되는 것으로 관찰되었다.

[0458] 시험 10

[0459] 또 다른 윤활 조성물에서, ~200 mL의 홀 푸드 마켓, LP(미국 텍사스주 오스틴 소재) 아프리콧 씨 오일(아미그달린 원)을 ~550 mL의 발보라인[®](애쉬랜드 인코포레이티드)(미국 켄터키주 렉싱턴 소재) 10W-40 종래 모터 오일과 조합하였다. 이 윤활 조성물을 125 마일 2011 JMStar(상하이 JM스타 모터사이클 컴퍼니 리미티드(Shanghai JMStar Motorcycle Co., Ltd.), 중국 상하이 소재) 150 입방 센티미터 변위 GY6-스타일 엔진 모터 스쿠터에 두었다.

[0460] 평가 시승 동안에 모터 스쿠터의 표시된 최고 속도의 증가가 뚜렷히 측정된 바는 없으나, 종래 오일 단독을 이용한 경우보다, 엔진 소리는 질적으로 더 양호하였고, 윤활 조성물 사용에 의해 더 매끄러웠다.

[0461] 시험 11

[0462] 또 다른 윤활 조성물에서, 수 온스의 로덴베리스 케인 패치 인버트 슈거 케인 시럽(Roddenberry's Cane Patch Invert Sugar Cane Syrup)(베이 밸리 푸드, LLC(Bay Valley Foods, LLC), 미국 위스콘신주 그린베이 소재) 및 ~100 mL의 마블(Marvel)[®] 미스터리 오일(Mystery Oil)(터틀 왁스 인코포레이티드(Turtle Wax, Inc.), 미국 일

리노이즈주 웨스트몬트 소재)을 발보라인[®](애쉬랜드 인코포레이티드, 미국 켄터키주 렉싱턴 소재) 10W-40 종래 모터 오일과 조합하였다. 이 윤활 조성물을 바자 모터 스포츠(Baja Motor Sports)(미국 아리조나주 피닉스 소재) 더트 러너(Dirt Runner) 125 입방 센티미터 변위 전동 비포장도로용 바이크에 두었다.

[0463] 시험 전에, 비포장도로용 바이크를 가동하였으나, 특별히 잘 가동되지는 않았다. 일단 윤활 조성물을 엔진에 부가하면, 종래 오일 단독을 이용한 경우보다, 엔진 소리가 질적으로 더 양호하였고, 더 매끄럽게 가동되었다. 성능 평가 시승의 결론을 내릴 때, 오일을 비포장도로용 바이크의 엔진으로부터 배출하였고, 예상되는 특징적 에폭시 유사 냄새가 다시 나타났고, 이는 윤활제 내 폐놀성 수지/에폭시 전구체의 존재를 가리킨다.

[0464] 시험 12

[0465] 또 다른 윤활 조성물에서, 대략 50 mL의 스펙트럼(Spectrum)[®] USP급 벤질 벤조에이트(스펙트럼 케미칼(Spectrum Chemical Mfg. Corp.)(미국 뉴저지주 뉴브런즈윅 소재)를 50 mL의 5W-30 G-오일(G-Oil)[®](그린 어스 테크놀로지스(Green Earth Technologies)(미국 플로리다주 셀레브레이션 소재) 궁극적 생분해성 그린 모터 오일, 종래 탈로우계 모터 오일과 혼합하였다. 이어서, 대략 100 mL의 윤활 조성물을 125 마일 2011 JM스타(상하이 JM스타 모터사이클 컴퍼니 리미티드; 중국 상하이 소재) 150 입방 센티미터 변위 GY6-스타일 엔진 모터 스쿠터 내의 기존 엔진 오일에 첨가하였다. 이 윤활 조성물은 질적으로 시험한 모든 윤활 조성물 중 최량으로 수행하는 것으로 나타났다.

[0466] 윤활 조성물의 첨가 후, 엔진 소음의 유의적 변화가 관찰되었고, 최고 엔진 RPM은 이후에 대략 10,000 RPM에서 11,000 RPM으로 1000 RPM만큼 증가한 것으로 나타났다.

[0467] 시험 13

[0468] 또 다른 윤활 조성물에서, 대략 20 방울의 아우라 카시아(Aura Cacia) 오가닉 시나몬오일(프론티어 내추럴 프로덕츠 Co-Op(Frontier Natural Products Co-Op)(미국 아이오와주 노르웨이 소재, 메틸 신나메이트 원) 및 대략 10 mL의 월그린(미국 일리노이즈주 디어필드 소재) 인테스티널 윤활제(USP 광유)을 ~200 mL의 그린 5W-30 G-오일[®](그린 어스 테크놀로지스, 셀레브레이션, 미국 플로리다주 셀레브레이션 소재) 궁극적 생분해성 그린 모터 오일과 조합하였다. 이 윤활 조성물을 바자 모터 스포츠(미국 아리조나주 피닉스 소재) 더트 러너 125 입방 센티미터 변위 전동 비포장도로용 바이크에 두었다. 이 윤활 조성물은 벤질 벤조에이트를 포함한 이전 윤활 조성물과 유사하게 수행하였으나, 작동 시에 자극성 시나몬 유사 냄새가 관찰되었다.

[0469] 시험 14

[0470] 또 다른 윤활 조성물에서, 스펙트럼[®] USP급 벤질 벤조에이트(스펙트럼 케미칼 매뉴팩처링 코퍼레이션, 미국 뉴저지주 브룬스윅 소재), 월그린(미국 일리노이즈주 디어필드 소재) 인테스티널 윤활제(USP 광유), 및 루카스 오토매틱 트랜스미션 플루이드 컨디셔너(Lucas Automatic Transmission Fluid Conditioner)(루카스 오일 프로덕츠 인코포레이티드(Lucas Oil Products, Inc.), 미국 캘리포니아주 코로나 소재, 항산화제 원)의 대략 100 mL의 혼합물을, 변형된 트랜스미션 및 배기 시스템을 가지는 신규(2-마일) 2011 50 cc-엔진 스쿠터, 모델 BMW-M2(타이조 중농 모터사이클 컴퍼니 리미티드(Taizhou Zhongneng Motorcycle Company, Ltd., 중국 타이조 소재)의 엔진 베이스 윤활제에 첨가하였다. 엔진 마력의 거의 즉각적인 증가가 나타났고, 스쿠터의 최고 속도도 거의 즉각적으로 33 MPH에서 39 MPH로 증가하여, 18%의 증가를 나타냈다.

[0471] 시험 15

[0472] 또 다른 윤활 조성물에서, 약 60:17:70:30의 체적 비로 마블 미스터리 오일 오리지날 포몰라(터틀 왁스 인코포레이티드, 미국 일리노이즈주 웨스트몬트 소재), 루카스 합성 오일 안정화제(루카스 오일 프로덕츠, 인코포레이티드, 미국 캘리포니아주 코로나 소재), 루카스 오토매틱 트랜스미션 플루이드 컨디셔너(루카스 오일 프로덕츠, 인코포레이티드, 미국 캘리포니아주 코로나 소재), 및 zMAX[®](오일-캠 리서치 코퍼레이션(Oil-Chem Research Corporation), 미국 일리노이즈주 베드포드 파크 소재)를 포함하는 약 1 쿼트의 혼합물과 혼합된 3 쿼트의 ZDDP 함유의 고급 합성 오토바이 모터 오일을 포함하는 제형을 사용하여, 1000 cc 엔진을 가지는 1999 야마하(Yamaha) R1(야마하 모터 컴퍼니 리미티드(Yamaha Motor Co., Ltd.); 일본 이와타 소재) 시험 오토바이 내 기존 모터 오일을 교체하였다. 이 제형을 이용한 엔진 성능 시험은, 오일 교체 후 10분 및 오일 교체 후 1주에 다시, 시험 오토바이의 뒷바퀴에서의 전력 및 토크 출력을 측정하기 위해 다이노젯(Dynojet) 250i 동력계(다이노젯 리서치 인코포레이티드(Dynojet Research Inc.), 미국 네바다주 라스베이거스 소재)를 이용함으로써 달성되었

다. 이 두 시험의 동력계 시험 결과의 요약이 표 2(a) 및 표 2(b)에 나와 있다:

[표 2(a)]

동력계 시험 결과 - 최대 출력

전력 출력	원점	10분	1주
최대 마력	135.14	136.08	138.49
최대 토크(ft/lbs)	73.06	74.04	75.31

[표 2(b)]

동력계 시험 결과 - 최대 측정 증가분

전력 출력	10분	1주
7,500 RPM에서의 마력	102.96	107.90

표 2(a)에서 볼 수 있는 바와 같이, 또 다른 상업용의으로-입수가가능한 고급 오토바이 모터 오일을 이용한 오토바이에 대해, 이전에 측정된 마력 및 토크에 비해, 10분 시험에서 약 1 마력의 출력 및 약 1 ft-lb의 토크의 증가가 관찰되었다. 새 윤활 조성물의 효과는 7일 사용 후에 더욱 더 현저했다. 후속의 1주 시험 시에는, 10분 시험 값에 비해 등록 마력 및 출력의 3% 내지 4%의 추가 증가가 관찰되었다. 구체적으로, 등록 마력은 시험한 엔진 속도 전 범위(4500 RPM 내지 약 11,000 RPM)에 걸쳐 약 3 내지 5 HP 증가시켰다. 표 2(b)에서 나타난 바와 같이, 후속 1주 시험 중에 7500 RPM에서 측정된 107.90의 마력 출력에 비해, 10분 시험 중에 7500 RPM에서 102.96의 마력 출력이 측정되었다. 최대 토크는 1분 시험에서 1주 시험까지, 약 74.04 ft-lbs에서 약 75.3 ft-lbs로 증가하였다.

시험 16

또 다른 윤활 조성물에서, 약 12:3:14:10:9의 체적 비로, 마블 미스터리 오일(오리지날 포몰라, 터틀 왁스 인코포레이티드, 미국 일리노이즈주 웨스트몬트 소재), 루카스 합성 오일 안정화제(루카스 오일 프로덕츠, 인코포레이티드, 미국 캘리포니아주 코로나 소재), 루카스 오토매틱 트랜스미션 플루이드 컨디셔너(루카스 오일 프로덕츠, 인코포레이티드, 미국 캘리포니아주 코로나 소재) 및 zMAX[®](오일-캠 리서치 코퍼레이션, 미국 일리노이즈주 베드포드 파크 소재)의, 약 3 내지 약 4 온스의 혼합물을 마블 에어 툴 오일(Marvel Air Tool Oil)(터틀 왁스 인코포레이티드, 미국 일리노이즈주 웨스트몬트 소재)과 조합한 후, 2006 아우디(Audi) A4 2.0 리터 터보(아우디 아게(Audi AG), 독일 인골슈타트 소재) 시험 자동차 내 기존 엔진 윤활제에 첨가하여, 현상적 성능 및 연료 경제 결과를 산출하였다. 이 첨가제 패키지 및 유사 첨가제 농축 제형을 차량 내에 이미 있는 모터 오일에 직접 첨가하여, 기존 모터 오일을 교체할 필요없이 엔진 성능을 향상시킬 수 있다.

시험 17

또 다른 윤활 조성물에서, 약 12:3:14:16의 체적 비로, 마블 미스터리 오일(오리지날 포몰라, 터틀 왁스 인코포레이티드, 미국 일리노이즈주 웨스트몬트 소재), 루카스 합성 오일 안정화제(루카스 오일 프로덕츠, 인코포레이티드, 미국 캘리포니아주 코로나 소재), 루카스 오토매틱 트랜스미션 플루이드 컨디셔너(루카스 오일 프로덕츠, 인코포레이티드, 미국 캘리포니아주 코로나 소재) 및 마블 에어 툴 오일(터틀 왁스 인코포레이티드, 미국 일리노이즈주 웨스트몬트 소재)의 약 1 쿼트의 혼합물을 이용함으로써, 임의의 기존 기본 모터 오일 또는 이의 첨가제의 성능에 영향을 미치지 않도록 의도된 농축된 첨가제 패키지를 달성하였다.

이 농축 첨가제 패키지를 고품질 비ZDDP 함유의 합성 모터 오일에 첨가하고, 2006 아우디 A4 2.0 리터 터보(아우디 아게, 독일 인골슈타트 소재) 시험 자동차에 도입하여, 현상적 성능 및 연료 경제 결과를 산출하였다. 이 첨가제 패키지 및 유사 첨가제 농축 제형을 차량 내에 이미 있는 모터 오일에 직접 첨가하여, 기존 모터 오일을 교체할 필요없이 엔진 성능을 향상시킬 수 있다.

시험 16 및 17에 대한 윤활 조성물 실험 관찰

이어서, 아우디 A4 시험 자동차(아우디 아게, 독일 인골슈타트 소재)로부터의 금속 엔진 성분을 제거하고, 이를 비파괴 과학적 분석에 적용하였다. 이 경우, 기계가공된 강 캠샤프트(camshaft) 캠 팔로우어 및 캠 팔로우어 리테이닝 링을, 각종 형태의 윤활 조성물을 사용하여 150,000 마일 후 시험 자동차로부터 제거하였다. 제조업자에 따라, 이 부품들은 스테인레스강으로 만들어진다. 그 분석의 결과는 다음과 같다.

[0486] 엔진 성분의 과학적 분석 중 첫 번째는 뉴뷰(NewView)TM 7300 백광 광학 표면 프로파일링 간섭계(자이고[®] 코포레이션(Zygo[®] Corporation), 미국 코네티컷주 미들필드 소재)를 이용한 표면 조도 분석이었다. 간섭계를 이용하여, 제거된 캠 팔로우어의 마찰 및 비마찰 표면을 평가하고 비교하였다. 산술 평균(R_a), 피크-밸리(PV), 및 근 제곱 평균(RMS) 평균 표면 조도를 구하였다. 결과 및 결론이 도 20, 도 21, 및 표 3에 요약되어 있다.

[0487] 표 3: 광학 표면 프로파일링 결과

캠 팔로우어 구획	평균 조도(R_a , nm)	PV(μ m)	RMS(nm)
원/비마모 표면	221.6	2.27	284.51
연마/마찰 표면	3.44	0.11	5.51

[0488]

[0489] 알 수 있는 바와 같이, 본 발명을 이용하여 표면 평활도에 있어 거의 2 자릿수의 향상이 달성되었다. 평균 표면 조도(R_a)는 적어도 $R_a = 221.6$ nm의 최소 출발 값에서 $R_a = 3.44$ nm의 최종 측정 값으로 감소하였다.

[0490] 도 20은, 자동차의 작동 중에 실린더 헤드의 벽과 반복하여 밀접하게 접촉되지 않은 비마모 표면이 고품질 자동차(평균 자동차 캠 팔로우어 내인성 $R_a = 300$ 내지 400 nm) 내 상기와 같은 엔진 부품에 대해 전형적인 221.6 nm의 R_a 값을 가지는 것으로 측정되었음을 도시한다. 도 20의 하단 좌측 사분면의 그래프 도면은, 평가하는 캠 팔로우어 구획에 대한 대략적 개시 표면 조도 측정의 평가, 즉 시험 자동차의 엔진으로의 어셈블리 시 상기 구획의 상대적 평가 조건으로 간주될 수 있는 것을 도시한다.

[0491] 그러나, 도 21은 엔진의 작동 중에 실린더 헤드의 벽과 일정하게 마찰 접촉된 마모 표면이 엔진의 제작 및 어셈블리 시의 캠 팔로우어의 어립 및 평가 원 상태를 가리키는 비마모 표면의 측정 조도보다 거의 2 자릿수 더 낮은 3.44 nm의 R_a 값을 가지는 것으로 측정되었음을 도시한다. 도 20에서 관찰된 원 기계가공 요철은 도 21에서 관찰된 요철에 수직으로 배향되었고, 이는 마모 표면에서의 원 기계가공 요철이 연마 공정에서 한 지점에서 완전 제거되었음을 가리킨다.

[0492] 이 데이터는, 캠 팔로우어의 마모 표면이 엔진의 작동 중에 고도 연마되었음을 가리킨다. 용합 실리카, 규소 및 탄화규소와 같은 물질의 표면을 0.4 nm의 표면 조도 R_a 까지 고도 연마하는 것이 매우 제어되는 실험실 환경 하에서 가능하나, 연마된 금속 표면은 전형적으로 수백 나노미터 범위의 훨씬 더 큰 R_a 값을 가지고 있다. 문헌 [Liu et al., *SIMTech Technical Reports*, Vol. 8, No. 3, pp. 142-148, Jul-Sept. 2007]는 8.5 nm의 표면 조도 R_a 값의 스테인레스 강 렌즈 몰드 삽입체를 (실험실 조건 하에서) 생성시킬 수 있는 2-단계 고도 연마 공정을 보고한다.

[0493] 접촉하고 있는 금속 중 2 조각이 연마제 없이 도 21에서 관찰된 평활도의 표면을 생성시킬 수 없기 때문에, 본 발명의 시험에서 달성된 표면과 같이 매끄러운 표면을 생성시킬 수 있는 윤활 조성물 내 연마제를 결정하고자, 캠 팔로우어의 마모 표면을 더욱 시험하였다. 캠 팔로우어의 마모 표면은 전형적으로 표면 경화 강으로 만들어지고, 자체 중 하나가 본원에서 SCAN으로 칭해지고 있는 나노입자 연마제는 표면을 연마할 수 있도록 하기 위해 피연마 표면보다 더 경질인 것으로 예상된다. 도 21의 마모 표면의 2-차원 표면 위상 기하학은, 상기와 같은 낮은 표면 조도 R_a 값을 달성하기 위해 필요한 SGAN 또는 기타 연마성 나노입자의 예상 크기의 스케일인, 직경이 1 또는 2 나노미터의 크기 범위인 다수의 원 형상들을 보여준다.

[0494] 필립스[®] XL 시리즈 XL 30 ESEM-FEG(FEITM 컴퍼니, 미국 오레곤주 힐스boro 소재), ED AX[®] 제네시스(Genesis)TM 버전 4.61 소프트웨어(아마테크[®] 인코포레이티드(AMATEK[®] Inc.), 미국 뉴저지주 마와 소재) 및 스칸듐 영상 플랫폼을 이용하여, 캠 팔로우어의 리테이닝 링으로부터의 비마모 표면을 연구하였다. 얻어진 리테이닝 링 표면의 전자현미경 화상이 도 22 내지 41에 나와 있다. 4개 표면에 대한 에너지-분산 x-선 분광계(EDS)로부터의 병행 원소 분석은, 도 22를 제외한 도 22 내지 도 25에서의 각기 샘플링된 흑색 상자 안의 영역에 대해 표 4(a)에 도시된 탄소, 산소, 및 철의 중량 백분율(중량%) 및 원자 백분율(At%)만을 나타냈고, 칼륨 및 크롬은 미량(<1 At%)으로 나타났다. 화상은 ~2 내지 3 마이크로미터 범위인 비마모 표면 상의 구상체 구조를 나타낸다.

[0495] [표 4(a)]

[0496] 예비 원소 분석 데이터

샘플링된 영역	C (wt%)	O (wt%)	Fe (wt%)	C (At%)	O (At%)	Fe (At%)
도 22	22.87	15.51	57.44	46.76	26.88	25.26
도 23	82.18	7.22	10.60	91.43	6.03	2.54
도 24	84.89	11.18	3.93	90.19	8.92	0.90
도 25	83.47	13.68	2.85	88.47	10.88	0.65

[0497]

[0498] 도 26 내지 37은 캠 팔로우어 리테이닝 링 표면의 부가적 SEM 화상을 도시한다. 도 29 내지 37에서, 도면에서의 길이 스케일 "Mm"은 실제로 마이크로미터 단위이다. 윤활 공정 중에, 이러한 보다 큰 구조는 보다 작은 나노구조로 분해된다.

[0499] 도 22 내지 25로부터의 샘플링된 영역은 가변 비율의 탄소, 산소, 및 철을 나타내는 바, 후속 실험을 수행하여, 동일 구조의 상이한 영역을 샘플링함으로써 구조가 동질성인지의 여부를 결정하였다. 도 38a-c, 도 39a-g, 및 도 40a-c은 흑색 상자내 영역이 샘플링된 영역인 구조를 도시한다.

[0500] [표 4(b)]

[0501] 첫 번째 구상체 원소 분석 데이터

샘플링된 영역	C (wt%)	O (wt%)	Fe (wt%)	C (At%)	O (At%)	Fe (At%)
도 38a	73.41	11.36	15.23	86.15	10.01	3.84
도 38b	76.91	12.12	10.97	87.03	10.30	2.67
도 38c	37.57	5.57	56.87	69.60	7.74	22.66

[0502]

[0503] 도 38a, 38b, 및 38c는, 단일의 큰 구상체, 즉 직경이 ~2 마이크로인 구상체로부터의 3개의 상이한 샘플링된 영역을 도시한다. 표 4(b)에서 보는 바와 같이, 탄소, 산소, 및 철만이 검출되었다. 도 38a에서, 대부분의 표면의 평균을 취하고, 반면 도 38b에서는 표면의 보다 작은 부분을 샘플링하여 유사한 결과를 얻었다. 마지막으로, 도 38c에 나타난 바와 같이, 구상체의 하단으로부터 연장된 작은 돌출부를 샘플링하였다. 이 작은 돌출부는 다른 2개의 샘플링된 영역의 철 양의 거의 10배인 철 양을 가진다.

[0504] [표 4(c)]

[0505] 결정성 구조 원소 분석 데이터

샘플링된 영역	C (wt%)	O (wt%)	Ca (wt%)	Fe (wt%)	C (At%)	O (At%)	Ca (wt%)	Fe (At%)
도 39a	62.25	26.50	8.62	1.17	72.83	23.28	3.02	0.30
도 39b	68.72	20.30	6.81	1.74	78.81	17.48	2.34	0.43
도 39c	52.37	5.33	1.91	38.83	79.56	6.08	0.87	12.69
도 39d	83.38	8.94	3.94	0.74	90.19	7.26	1.28	0.17
도 39e	81.26	5.92	7.92	ND	90.55	4.95	2.65	ND
도 39f	75.62	8.54	10.89	1.75	87.17	7.39	3.76	0.43
도 39g	84.67	8.96	3.62	1.07	90.77	7.21	1.16	0.25
도 41	85.31	12.10	ND	2.59	89.84	9.57	ND	0.59

[0506]

[0507] 도 39a, 39b, 39c, 39d, 39e, 39f, 및 39g는 폭이 13 마이크로 초과인 큰 불규칙 결정성 구조의 7개의 상이한 샘플링된 영역을 도시한다. 표 4(c)에서 보는 바와 같이, 탄소, 산소, 칼슘, 및 철은 철이 없는 도 39E를 제외

하고는 모든 샘플에서 검출되었다. 또한, 염소는 총 양이 100%이 되도록 하는 양으로 상기 각 샘플에서 검출되었다. 칼슘 대 염소의 비는 약 1:1 내지 약 6:1이었다. 이 범위 내에서, 약 1.5:1, 약 2:1, 및 약 3:1의 칼슘 대 염소의 비가 또한 관찰되었다. 검출된 철의 양은 도 39c의 샘플링된 영역에서는 12.69 At%인 것을 제외하고는, 도 38 계열에 비해 매우 미량이었다.

[0508] [표 4(d)]

[0509] 두 번째 구상체 원소 분석 데이터

샘플링된 영역	C (wt%)	O (wt%)	Fe (wt%)	C (At%)	O (At%)	Fe (At%)
도 40a	69.94	9.27	20.79	85.95	8.55	5.50
도 40b	34.41	4.47	61.12	67.59	6.59	25.82
도 40c	61.14	6.91	31.95	83.52	7.09	9.39

[0510]

[0511] 도 40a, 40b, 및 40c는 직경이 ~1.3 마이크로인 단일의 소형 구상체로부터의 3개의 상이한 샘플링된 영역을 도시한다. 표 4(d)에 나타낸 바와 같이, 탄소, 산소, 및 철만이 검출되었다. 도 40a에 도시된 바와 같이, 구상체를 중간에서 샘플링하였고, 그 결과는 도 38a의 샘플링된 영역의 결과와 유사하였으나, 철 함량은 더 높았고, 산소 함량은 더 낮았다. 도 40b에 도시된 바와 같이, 상위 우측 선단에서 구상체를 샘플링하였고, 철 함량은 도 40a에 도시된 영역보다 거의 5배 더 컸고, 이는 도 38c에서의 영역에 대해 관찰된 것과 유사하다. 마지막으로, 도 40c에 도시된 바와 같이, 좌측 선단에서 구상체를 샘플링하였고, 철 함량은 도 40a의 영역에서의 철 함량보다 거의 2배 더 높으나, 도 40b의 영역보다는 훨씬 더 적었다.

[0512] 마지막으로, 도 41은 폭이 4 내지 5 마이크로인 큰 마름모 형상의 결정성 구조의 큰 샘플링된 영역을 도시한다. 표 4(c)에 나타낸 바와 같이, 단지 탄소, 산소, 및 철만이 검출되었다. 그 비는 구상체의 낮은 철 영역에서의 비와 유사하였으나, 단 철 함량은 이 경우에 더욱 더 낮았다.

[0513] 이어서, 사용한 윤활 조성물의 샘플에 hexan을 첨가하였다. 혼합물을 원심분리하고, EDAX[®] 제네시스™ 소프트웨어와 함께 FEI™ CM20 TEM을 이용하여, 비행 시간(time-of-flight(TOF)) 2차 이온 질량 분광법(SIMS) 및 투과형 전자현미경법(TEM)으로 원심분리된 혼합물의 침전물 분획 및 유체 분획을 시험하였다. 이 시험들은 윤활 조성물 내 어떠한 특별한 구조를 규명하지 못했으나, 흥미롭게도, 오일의 침전물 분획 또는 유체 분획에서 측정가능한 철은 검출되지 않았다. 탄소, 산소만, 및 일부 경우에는 아연, 칼슘, 또는 크롬만이 샘플에서 검출되었다. 이 시험들로부터, 철 부족으로 입증되는 바와 같이, 캠 팔로우어 리테이닝 링의 표면에서 SEM으로 관찰된 형상은 유체 자체 내 검출가능한 수준으로 존재하지 않는 것이 명백해졌다.

[0514] 캠 팔로우어 표면 상에 TEM 메쉬 격자를 부드럽게 문지른 후, TEM으로 격자 상의 형상을 봄으로써, TEM 관찰을 위한 캠 팔로우어 표면 상의 물질의 샘플을 수득하였다. 관찰된 형상의 대표적 화상이 도 42 내지 49B에 도시되어 있고, 이는 다수의 상이한 형태 및 구조를 도시한다. 그 화상으로, 그래핀 또는 산화그래핀 시트, 탄소 나노튜브, 탄소 나노구상체, 탄소 나노-오니온, 및 기타 풀러렌 구조 및 전구체의 존재가 확인된다. 원소 분석에 기초하여, 화상 내 어두운 영역은 보다 높은 철 농도를 나타내는 것으로 판단된다. 그래핀은 철 입자를 봉지하는 것으로 알려져 있다(예를 들어, 문헌 [Cao et al., "Synthesis and characterization of graphene encapsulated iron nanoparticles", *Nanoscience*, vol. 12, no. 1, pp. 35-39, 2007] 참조). 도 42는 화상의 하위부에 비교적 편평한 시트 형태를 도시하고, 화상의 상부에는 더욱 구겨진 시트를 도시한다. 직경이 ~5 nm 내지 ~50 nm 범위인 보다 작은 구상체 구조도 또한 화상에서 볼 수 있다. 도 43은 시트의 접힘부 부근의 나노관상 구조를 가지는, 보통으로 구겨진 시트 형태를 주로 도시한다.

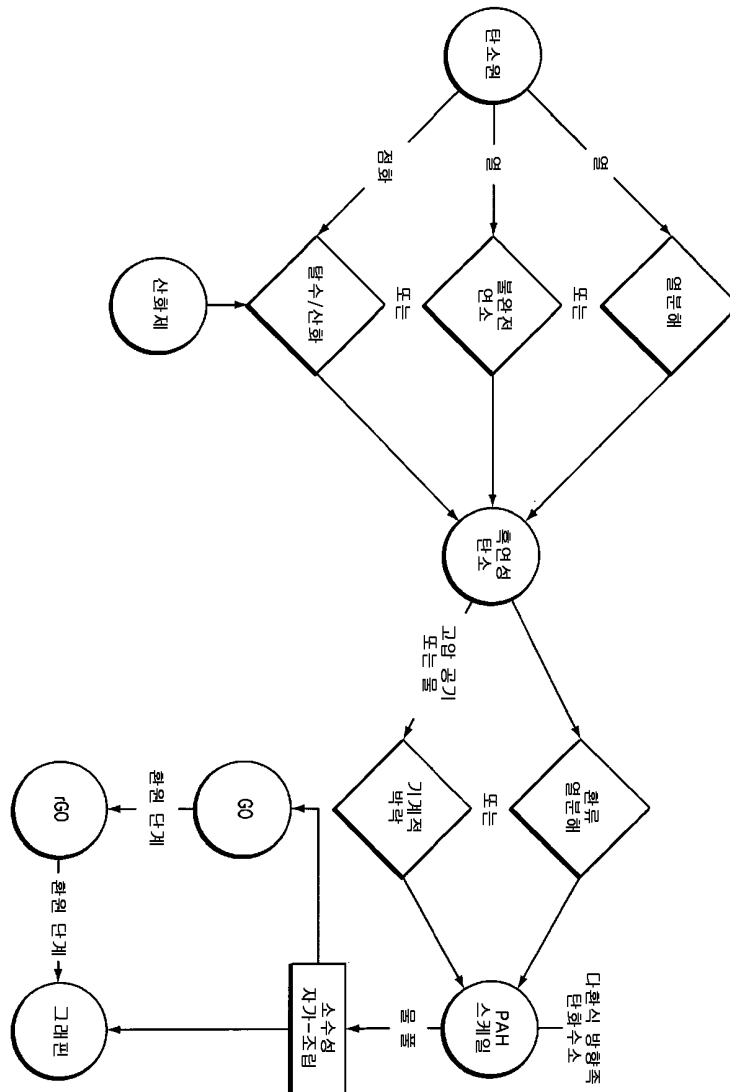
[0515] 도 44는 도 43와 유사한 형태를 가지는 영역의 보다 큰 확대도를 도시한다. 도 44에서, 구상체, 관상, 및 시트 형태를 볼 수 있다. 도 45는 높은 확대율로 몇몇 구불구불한 관상 구조를 도시한다. 도 46은 높은 확대율로 불명료한 형태를 가지는 어두운 구형 덩어리를 도시하고, 이는 그 구조의 어두운 내부에 기초한 SCAN의 응집체일 수 있다. 도 47는 큰 탄소 나노튜브 구조를 도시한다. 도 48은 2개의 탄소 나노-오니온 구조를 도시한다. 마지막으로, 도 49a 및 49b는 관상 및 구상체 형태를 가지나 명료한 시트 형태는 가지지 않는 결정성으로 보이는 덩어리를 도시한다.

[0516]

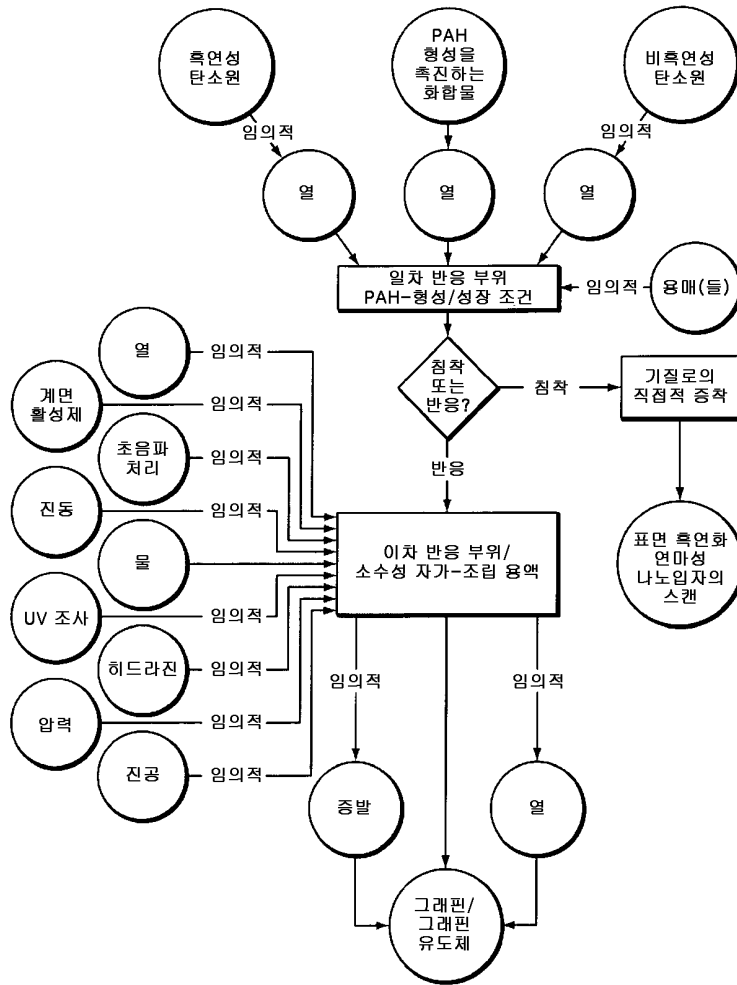
따라서, 본원에서의 본 발명의 실시양태는 본 발명의 원리의 적용을 단지 예시하는 것으로 이해하도록 한다. 본 원에서의 예시된 실시양태에 대한 상세 내용 언급은 본 발명에 대해 본질적인 것으로 간주되는 상기 특성을 자체 인용하고 있는 특허청구범위의 범주를 제한하는 것으로 의도되지 않는다.

도면

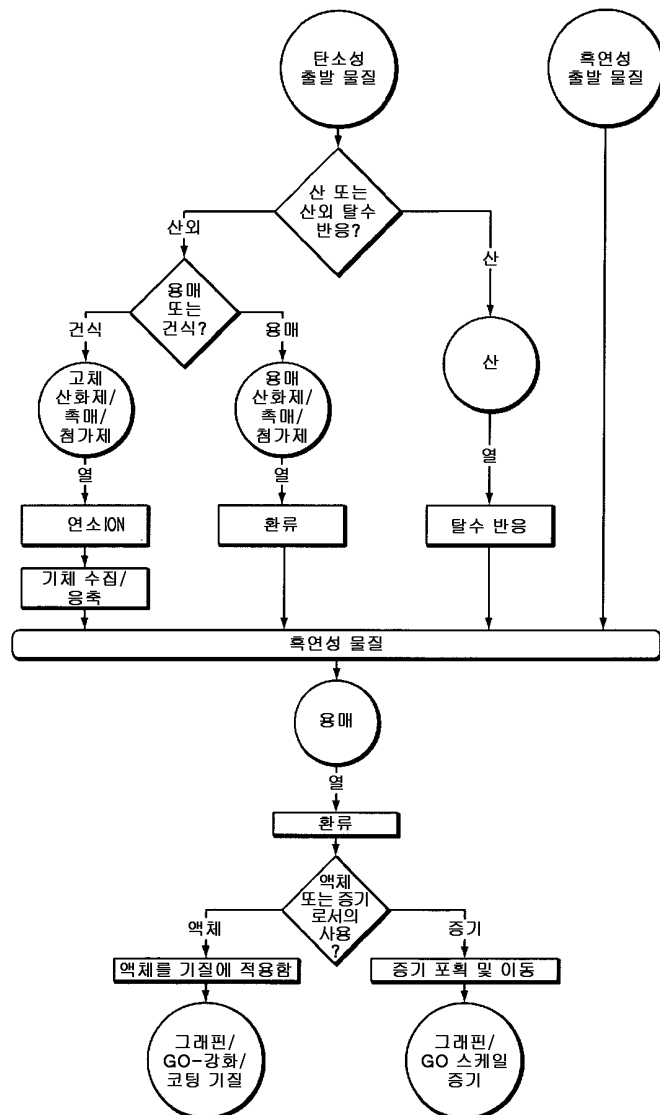
도면1



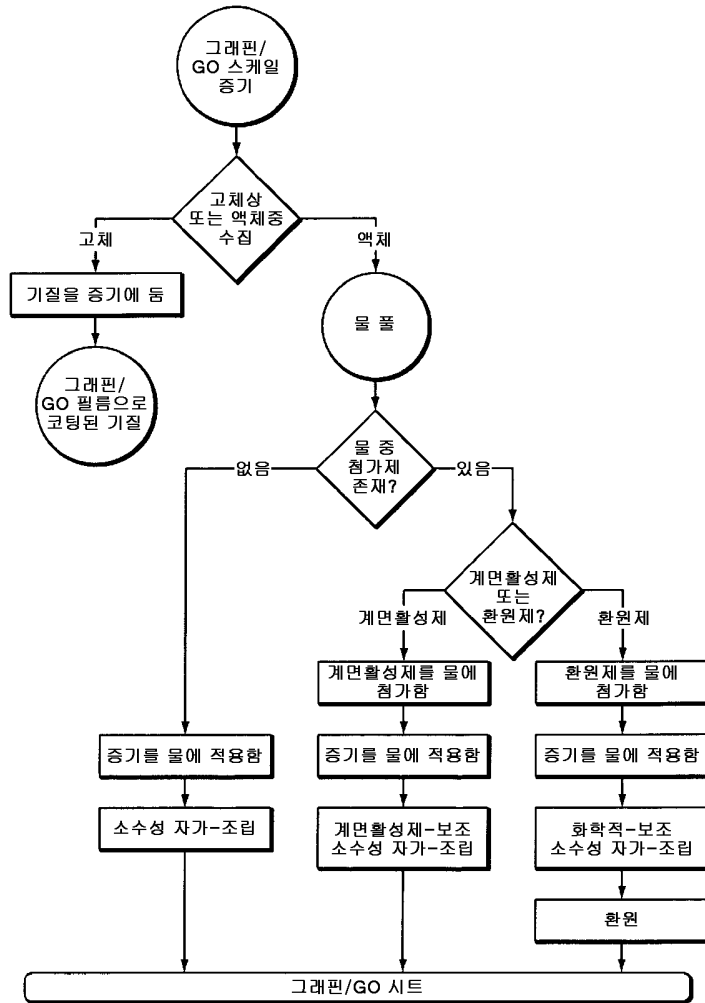
도면1b



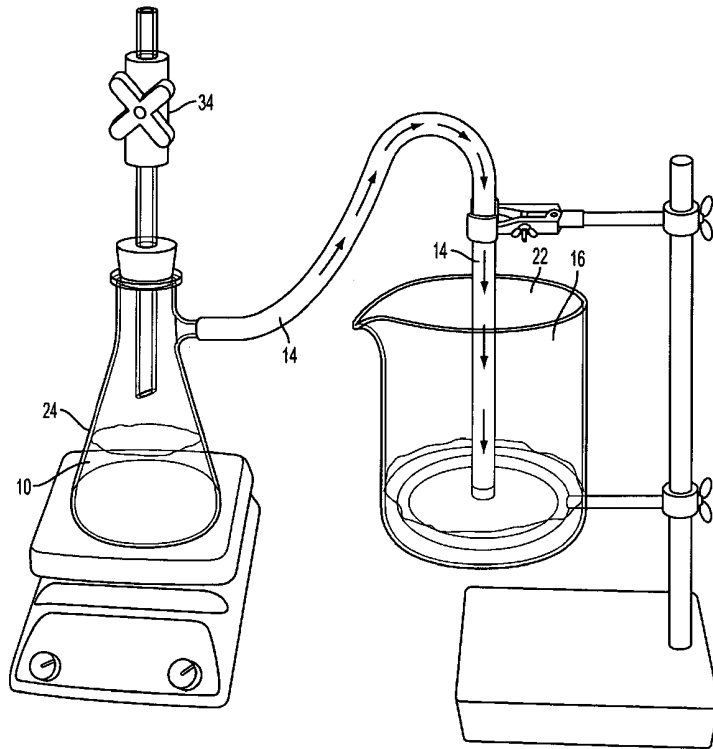
도면2a



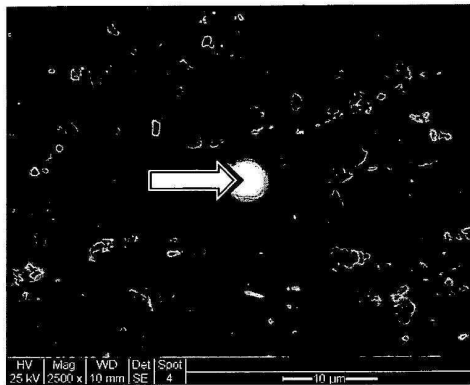
도면2b



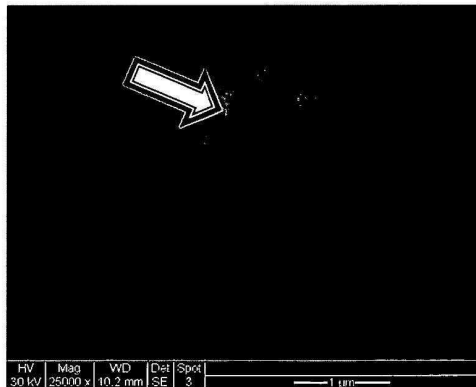
도면3



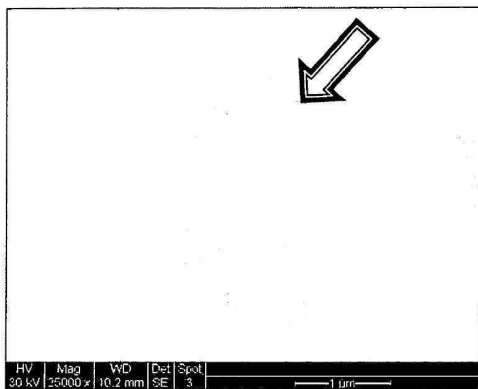
도면4



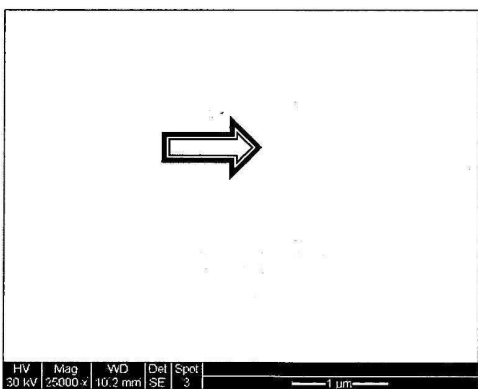
도면5a



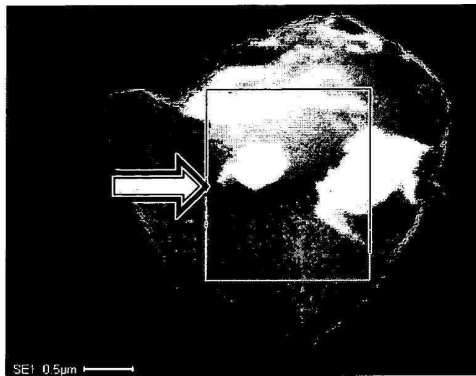
도면5b



도면5c



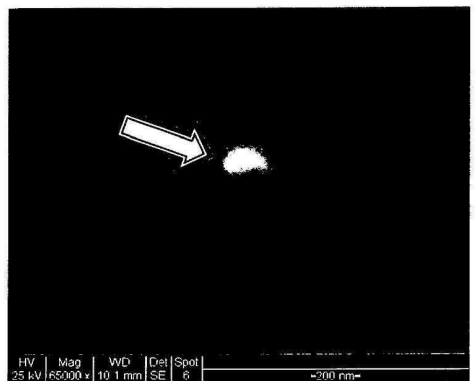
도면6



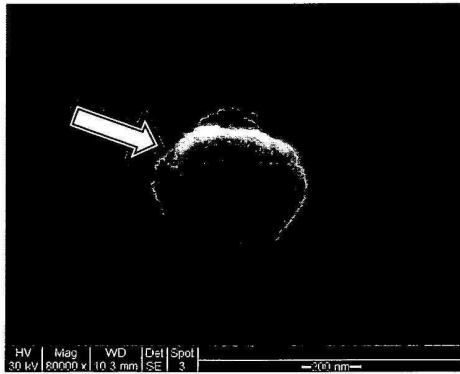
도면7



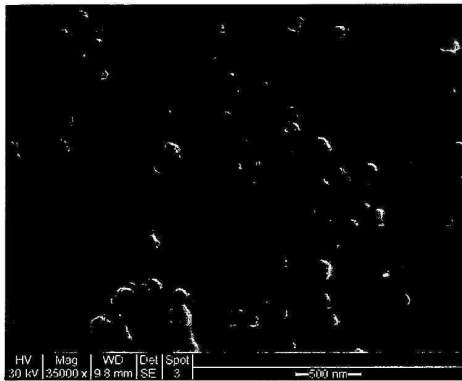
도면8



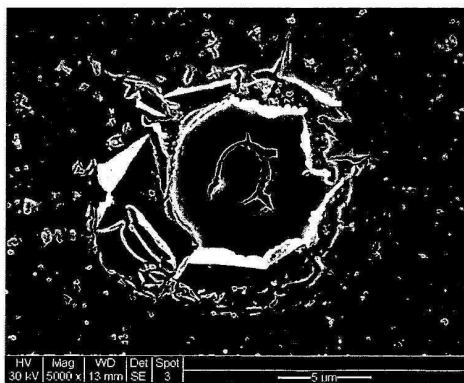
도면9



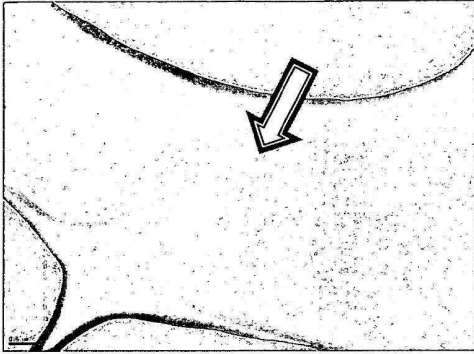
도면10



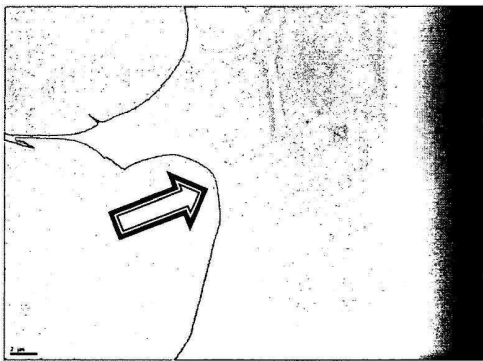
도면11



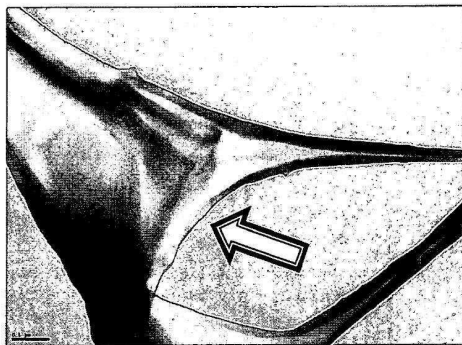
도면12



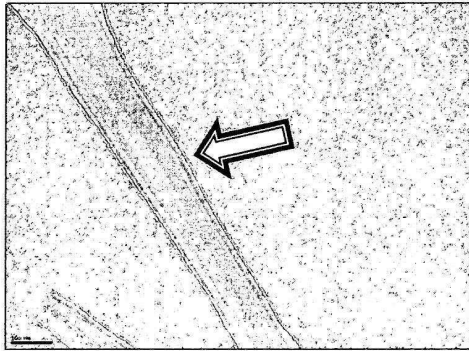
도면13



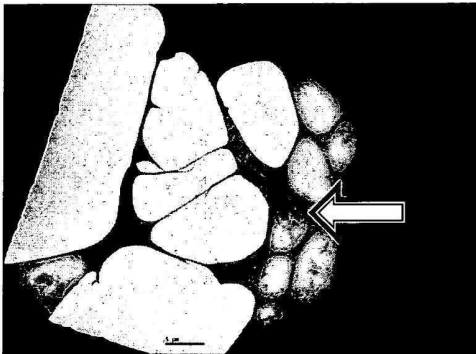
도면14



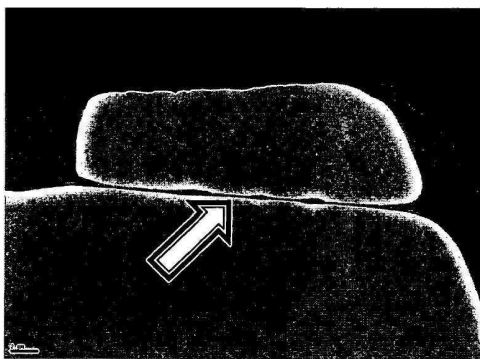
도면15



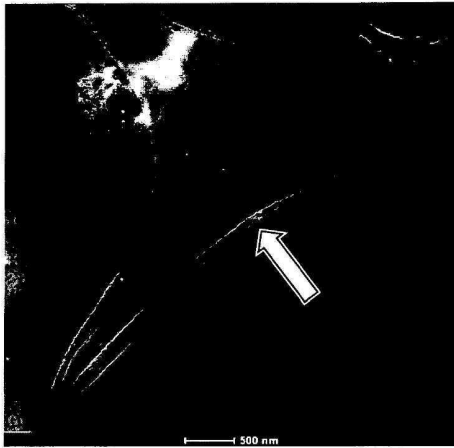
도면16



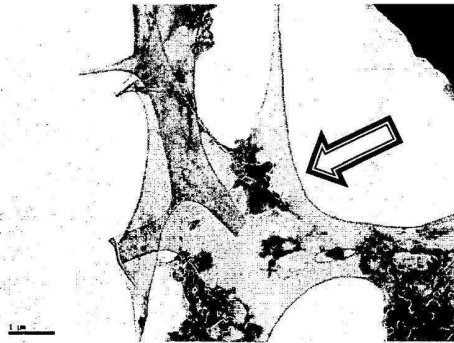
도면17



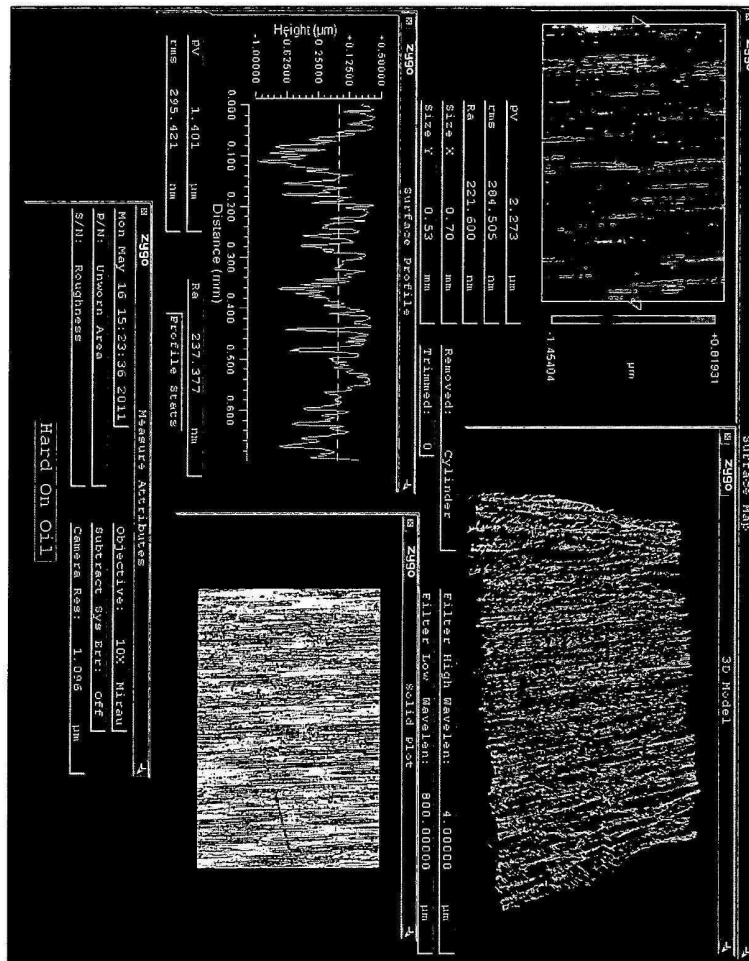
도면18



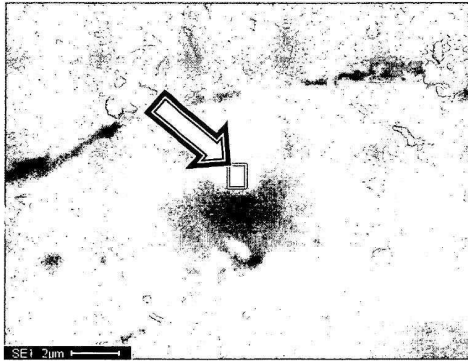
도면19



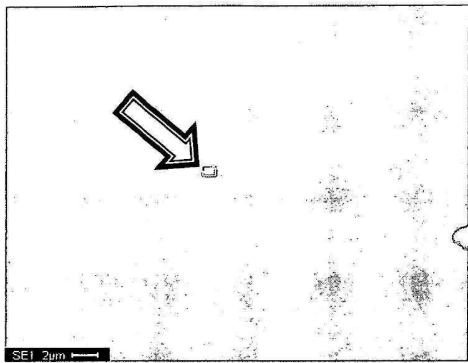
도면20



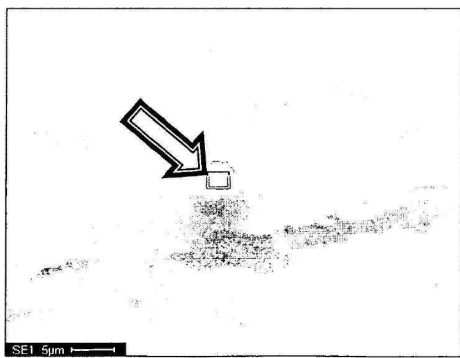
도면23



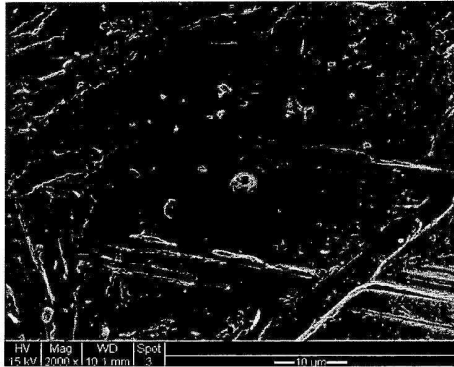
도면24



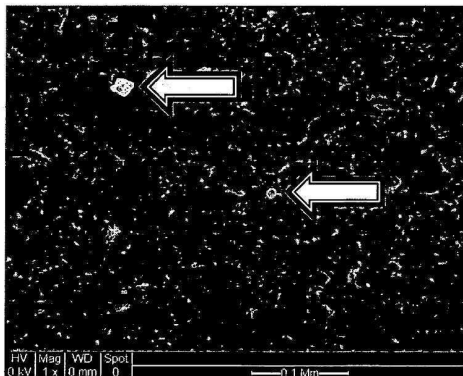
도면25



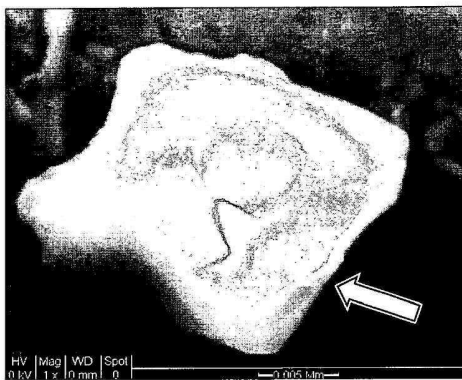
도면26



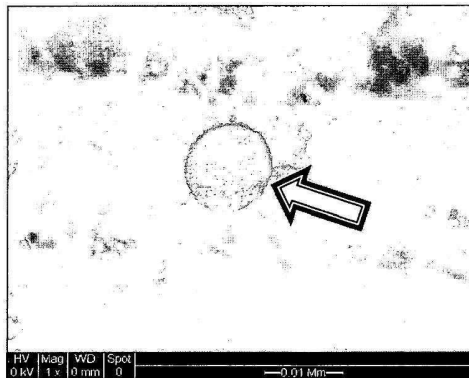
도면27



도면28



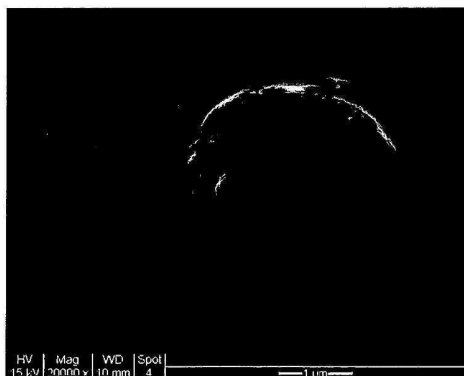
도면29



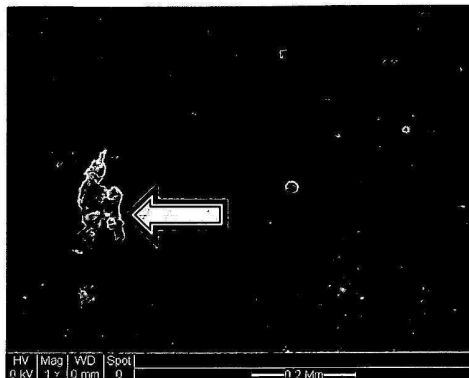
도면30



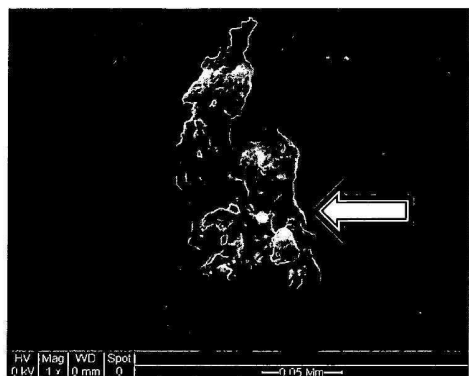
도면31



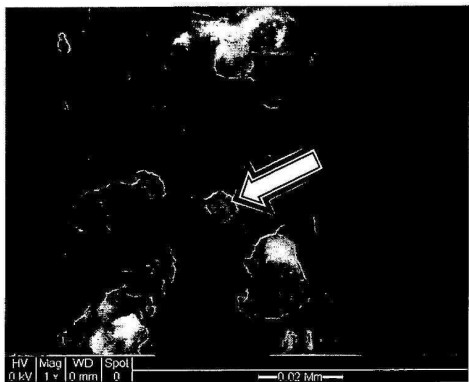
도면32



도면33



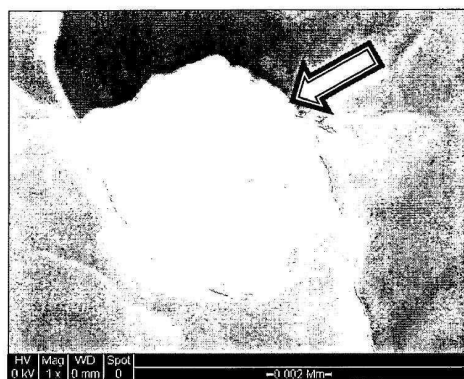
도면34



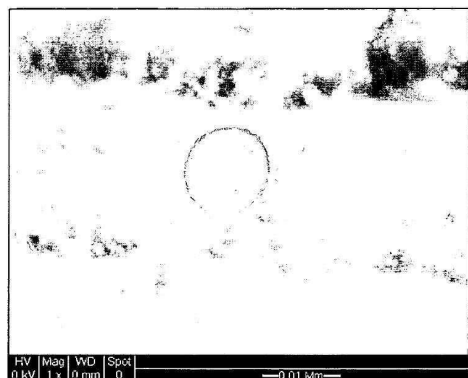
도면35



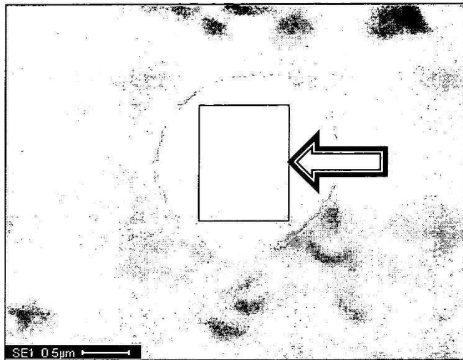
도면36



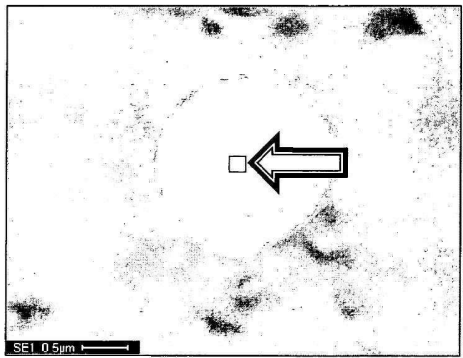
도면37



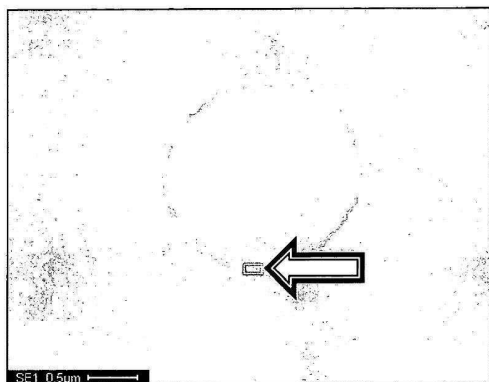
도면38a



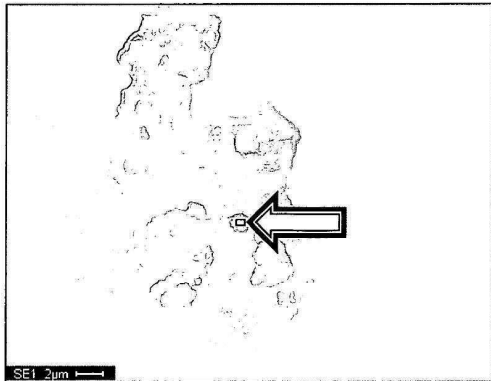
도면38b



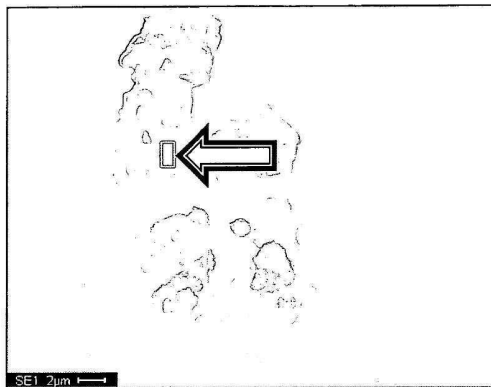
도면38c



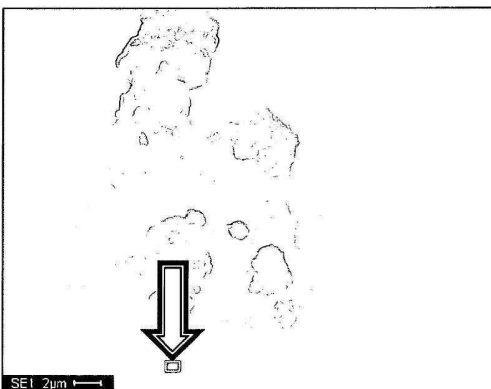
도면39a



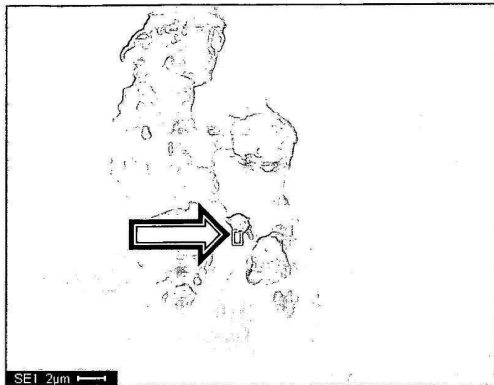
도면39b



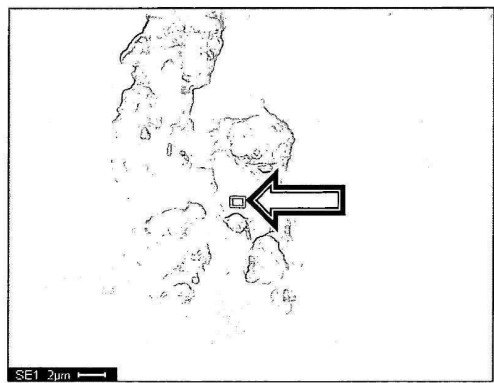
도면39c



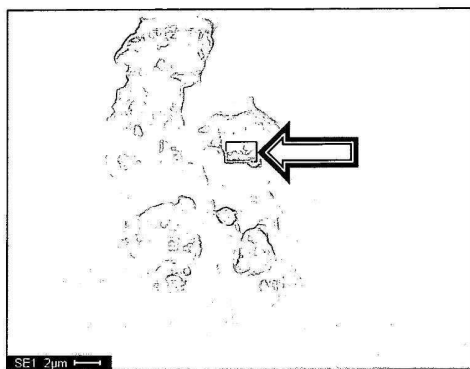
도면39d



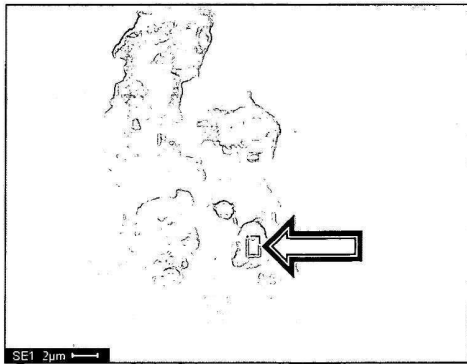
도면39e



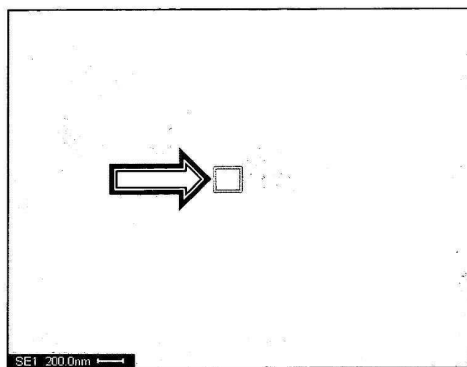
도면39f



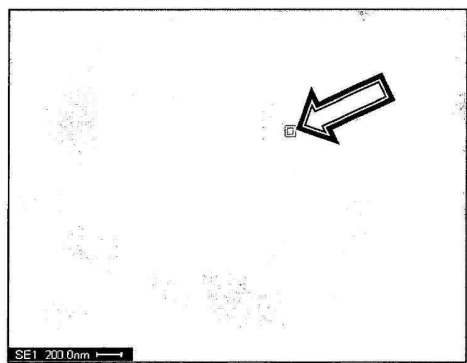
도면39g



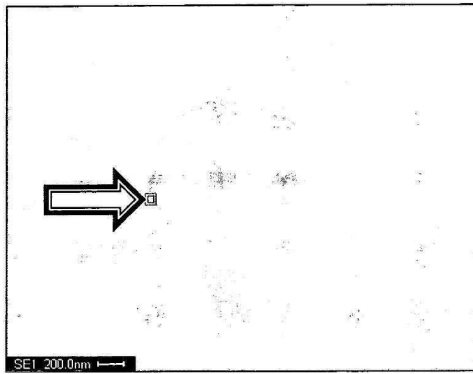
도면40a



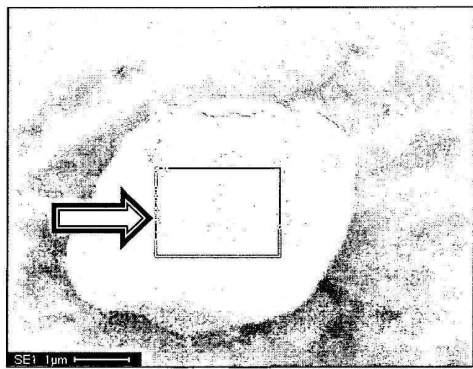
도면40b



도면40c



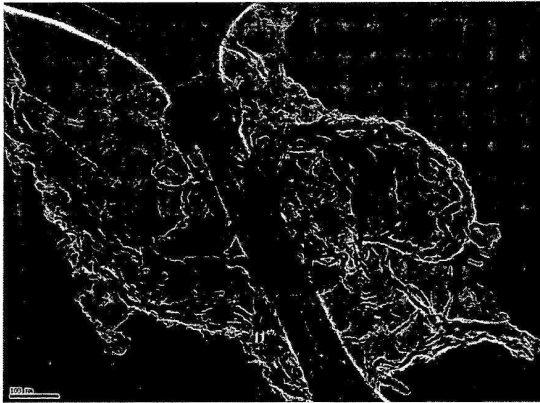
도면41



도면42



도면43



도면44



도면45



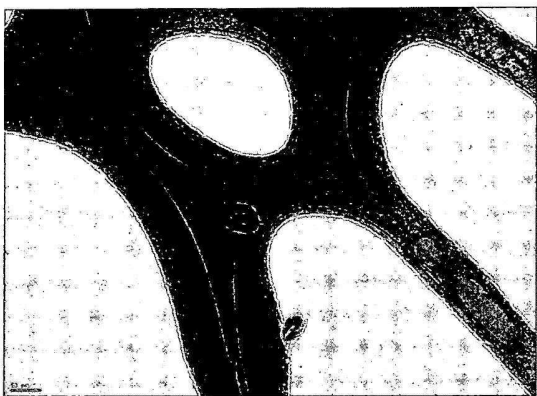
도면46



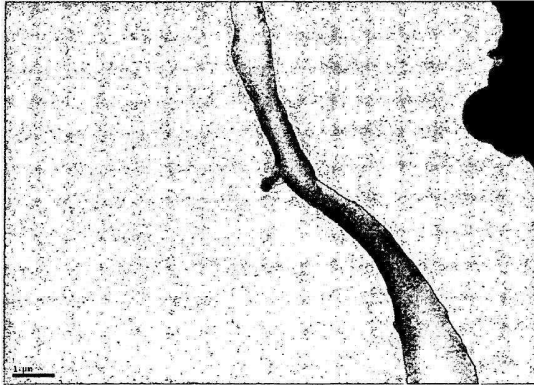
도면47



도면48



도면49a



도면49b

