

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND
FÜÜSIKA INSTITUUT

Allan Kossas

**Grafeen-oksiidi elektrokeemiline eraldamine ja selle triboloogilised
omadused ioonse vedeliku lisandina**

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendajad:

Triin Kangur M.Sc

Triinu Taaber M.Sc

Tartu 2016

Infoleht / Abstract

Grafeen-oksiidi elektrokeemiline eraldamine ja selle triboloogilised omadused ioonse vedeliku lisandina

Käesolevas töös uuriti grafiidist elektrokeemiliselt eraldatud grafeen-oksiidi struktuuri ning kuidas see on mõjutatud kasutatud elektrolüüdi kontsentratsioonist. Pärast grafeen-oksiidi eraldamist viidi see ioonsesse vedelikku ning uuriti segude koormustaluvust erinevate grafeen-oksiidi sisaldustega ja teostati tunniajalised triboloogilised vastupidavuskatsed. Ioonsesse vedelikku lisatud erinevate elektrolüüdi kontsentratsioonidega saadud grafeen-oksiidide mõju määrdemadustele võrreldi triboloogiakatsetes hõõrdetegurite ja kontaktpindadele jäänud kulumisjälgede projektsioonipindalade põhjal.

Töös leiti, et elektrokeemiliselt eraldatud grafeen-oksiidi kasutamine ioonse vedeliku lisandina määrdaines vähendab teras-teras kokkupuutel kulumisjälge kuni 11%, kui grafeen-oksiidi massiprotsent ioonses vedelikus on 0,5% ning elektrolüüdiks on kasutatud 1 M väävelhappe lahust.

CERCS: T150 Materjalitehnoloogia

Märksõnad: grafeen-oksiid, triboloogia, ioonsed vedelikud

Electrochemically Exfoliated Graphene-Oxide and its Tribological Properties as an Additive in Ionic Liquids

This thesis was focused on studying electrochemically exfoliated graphene oxide and the effect of molar concentration of the used electrolyte on its structure. After exfoliation, the oxidized graphite flakes were sonicated to get graphene oxide (GO) sheets and submitted to centrifugation before adding it to an ionic liquid (IL). One hour long tribological tests were performed on different GO-IL mixtures with a 0.5wt% of GO in IL. The wear scars were then measured and the lubricating effect of different GO-IL mixtures was compared.

The results showed that the use of electrochemically exfoliated graphene oxide as an additive in an ionic liquid lubricant for steel-steel contact can reduce the wear scar up to 11%. The GO probably adsorbed on the surface and balanced out the different wearing processes that were side effects to direct friction. The best results were achieved with 0.5wt% of GO-IL with 0.5 M sulphuric acid used as the electrolyte.

CERCS: T150 Materials Technology

Keywords: graphene-oxide, tribology, ionic liquids

Töös kasutatavad lühendid

SEM – Skaneeriv elektronmikroskoopia (inglise keeles *scanning electron microscopy*)

EDX – energia-dispersiivne röntgenspektroskoopia (ing.k. *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*)

AFM – Aatomjõumikroskoop (ing.k. *atomic force microscope*)

LFM – Lateraaljõumikroskoop (ing.k. *lateral force microscope*)

rpm – pööret minutis (ing. k. *rounds per minute*)

wt% - massiprotsent (ing. k. *weight percentage*); 100 massiosas lahustunud aine mass protsentides.

M – molaarse kontsentratsiooni ehk molaarsuse ühik – mol/l

IL – ioonne vedelik (ing. k. *ionic liquid*)

Sisukord

Sissejuhatus.....	5
1. Kirjanduse ülevaade.....	6
1.1. Grafeen ja selle ühendid.....	6
1.2. Ioonsed vedelikud	8
1.2.1. Katioonid ja anioonid.....	8
1.2.2. Füüsilised ja keemilised omadused	9
1.3. Triboloogia.....	10
1.3.1. Hõõrdumine ja kulumine	10
1.3.2. Hõõrdeteguri mõõtmine	12
1.3.3. Määrdeained.....	14
1.3.4. Ioonsed vedelikud määrdeainena	15
1.4. Grafeen-oksiidi eraldamine ja selle osa triboloogias	17
1.4.1. Elektrokeemiline eraldamine	18
1.4.2. Elektrolüüdi tähtsus	18
1.4.3. Grafeen-Oksiid hõõrdumisel.....	19
2. Eksperimentaalne osa.....	20
2.1. Kasutatud aparatuur	20
2.2. Kasutatud kemikaalid.....	20
2.3. Grafeen-oksiidi elektrokeemiline eraldamine.....	20
2.4. Töötlamine	21
2.5. Proovide karakteriseerimine	22
2.6. Triboloogilised katsed.....	22
3. Tulemused ja analüüs.....	23
3.1. Saadud GO karakteriseerimine SEM-i ja EDX-iga.	23
3.2. Triboloogilised koormuskatsed.....	24
3.3. Triboloogilised vastupidavuskatsed.....	25
Kokkuvõte.....	28
Electrochemically Exfoliated Graphene-Oxide and its Tribological Properties as an Additive in Ionic Liquids	29
Tänuavaldused	30
Kasutatud kirjandus	31
Lisad.....	35

Sissejuhatus

Triboloogia ehk hõõrdumisele ja kulumisele keskenduv teadusharu on kaasaegsele tehnoloogiale ja tööstusele äärmiselt oluline. Hinnanguliselt 4% Ameerika Ühendriikide rahvuslikust koguproduktist läheb kaduma kulumise ja hõõrdumise tulemusel ning see arv on sarnane ka teistes tööstusriikides (1). Kulumise uurimine ja määrdeainete arendamine on muutunud tähtsaks osaks näiteks kosmetotööstuses, kus otsitakse määrdeainet, mis suudaks töötada ka äärmuslikes tingimustes (suured temperatuurivahemikud ja sisuliselt olematu rõhk). Avakosmoses endas on temperatuurid üldiselt väga madalad, kuid konvektsiooni puudumise tõttu võivad kosmetehnikas erinevate osade hõõrdumisel määrdeainele mõjuda väga suured temperatuurid. (2)

Ioonsed vedelikud on ionidest koosnevad soolad, millel on unikaalsed omadused, näiteks hea soojusjuhtivus, mis on määrdeainetööstuses väga oluline. Uuritakse erinevaid ioonseid vedelikke ning nende omaduste muutumist erinevate lisandite, näiteks grafeeni või grafeenoksiidi, lisamisel. (3)

Grafeen on viimasel aastakümnel oma suurepärase mehaaniliste ja elektriliste omaduste tõttu saanud suure tähelepanu osaliseks. Antud materjali saab potentsiaalselt ära kasutada näiteks elektroonikas, energeetikatööstuses ja erinevates komposiitmaterjalides. Peamiseks takistuseks grafeeni laiaulatuslikule kasutamisele on selle tootmine – tootmisprotsessid on liiga kallid, keerukad või aeglased. Üheks lahenduseks on pakutud grafeeni tootmist grafeenoksiidi kaudu, mille tootmine keemiliselt ja elektrokeemiliselt on odavam ning mida on potentsiaalselt võimalik rakendada ka masstootmisel. (4) (5)

Käesolev töö seab endale eesmärgiks uurida triboloogiliste omaduste muutumist grafeenoksiidi lisamisel ioonsesse vedelikku. Grafeen-oksiid eraldatakse elektrokeemilisel meetodil ning elektrolüüdiks kasutatakse erinevate molaarsete kontsentratsioonidega väävelhappe (H_2SO_4) lahuseid, uurides töö käigus ka elektrolüüdi molaarsuse mõju grafeen-oksiidi struktuurile. Grafeen-oksiid viiakse seejärel erinevate massikontsentratsioonidena ioonsesse vedelikku, üritades nii leida ka grafeen-oksiidi optimaalne massiline sisaldus ioonses vedelikus parimate määrdeomaduste saavutamiseks.

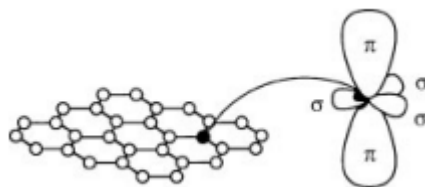
1. Kirjanduse ülevaade

1.1. Grafeen ja selle ühendid

Grafiit on madala tihedusega ning odav süsinikust koosnev materjal, mida kasutatakse näiteks pliiatsisüsidis. Tänu grafiidi kasutamisele pliiatsites sai see süsinikuvorm ka endale nime: selle terminiga tuli välja saksa geoloog Abraham Gottlob Werner 1789. aastal. See tuli kreeka sõnast *graphein*, mis tõlkes tähendab kirjutama. Grafiit on planaarne (aatomid paiknevad ühes tasapinnas kihiliselt), kus iga süsinikuaatom on planaarselt seotud kolme teise süsinikuga σ - π^2 sidemetega. Grafiidis olevad kihid on üksteisega seotud nõrga Van der Waalsi jõuga, mille tõttu grafiit tervikuna on pehme (kõvadus Mohsi skaalal 1-2). (6)

Grafiidil on üldiselt kõrge elektrijuhtivus, kuid see sõltub suuresti tema struktuurist. Polükristalliline grafiit omab monokristalsest palju kõrgemat takistust (2). Soojust juhib grafiit planaarses suunas väga hästi; pinnaga risti suunas on soojusjuhtivus aga väike. (6)

Grafeen on oma olemuselt üksik grafiidi kiht. See on monokihiline süsinikuaatomitest koosnev materjal, mis on oma ainulaadsete omaduste tõttu palju tähelepanu saanud. Kõik sidemed grafeenis on väga tugevad sp^2 -tüüpi süsinik-süsinik sidemed, mis on ka põhjus, miks grafeen on mehaaniliselt väga tugev (7). Grafeeni puhul on süsinikuaatomid paigutatud kahedimensionaalsesse heksagonaalsesse võrgustikku, mis meenutab oma kujult meekärge (joonis 1). Mõned silmapaistvamad omadused sellel materjalil on hea elektrijuhtivus ($10^6 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$), läbipaistvus nähtavas valguses (läbipaistvus 97,7%), kõrge eripind ($2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), suurepärase mehaaniline tugevus (Young-i moodul üle 1 TPa) ja kõrge soojusjuhtivus (3000 W mK^{-1}). Nende omaduste tõttu on grafeen paljulubav materjal paljudes erinevates valdkondades, eriti elektroonikas. (8)

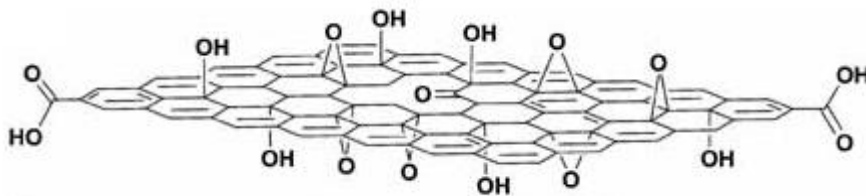


Joonis 1: Grafeeni meekärge meenutav struktuur ja süsiniku σ ja π orbitaalid sp^2 võres. (7)

Grafiit-oksiid on grafiit, millele on külge lisandunud vesiniku- ning hapnikurühmad. Seda saadakse grafiidi töötlemisel tugevate oksüdeerijatega, milleks on tavapäraselt tugevad

happed, sealhulgas käesolevas töös kasutatud väävelhape. Oksüdeerijad reageerivad grafiidiga ja eemaldavad keemilise reaktsiooni käigus sellelt elektroni. Grafiit-oksiidi ning grafeen-oksiidi saamisest on täpsemalt räägitud selle töö edasistes peatükkides. (9)

Grafeen-oksiid (edaspidi GO) kujutab endast grafeenikihti, mille mõlemale poolele on lisandunud hapnikurühmad (joonis 2). GO on keemiliste omaduste poolest väga sarnane grafiit-oksiidile. Nad on mõlemad hüdrofiilsed, mis on tingitud pinnale ühendunud OH-rühmadest. Grafiidi oksüdeerumisel saavutavad sp^2 hübridiseerunud süsinikuaatomid sp^3 hübridisatsiooni, mis põhjustab π -elektroni kadumise. (10) Elektri juhtivus sõltub nendel ühenditel struktuurist ning süsiniku ja hapniku suhtest. Mida sarnasem on GO grafeenile, see tähendab mida suurem on C/O suhe, seda paremini juhib ühend elektrit. (11) Üldiselt ei loeta GO-d heaks elektrijuhtiks. Lisaks hapniku olemasolule segavad seda ka struktuurilised defektid ning sp^3 hübridisatsioon osadel aatomitel.



Joonis 2: Skemaatiline mudel GO lehest (37).

Struktuuriliselt on GO ja grafiit-oksiid aga väga erinevad. GO, erinevalt grafiit-oksiidist, on väikearvuliste kihtidega 2D kujul materjal, millel on omadus lisaks veele ka osades orgaanilistes lahustites (näiteks dimetüülformamiidis) dispergeerunud kujul üksikute lehtedena olla. (10)

GO üks eelis grafeeni ees on tema tootmise lihtsus ning odavus. GO-l on suur eripind, mille tõttu saab seda kasutada elektroodidena patareides ja kondensaatorites või vesinikenergia salvestamisel ja nanofiltreerimismembraanides. Sellel ühendil on suur potentsiaal ka biomeditsiinis ja erinevates komposiitmaterjalides, kus teda saab kergelt kasutada näiteks elastsuse või mehaanilise tugevuse parandamiseks. (12)

GO-l on mitmeid omadusi, mis teda eristavad grafeenist. Tootmise odavuse ning lihtsuse tõttu tahetakse seda kasutada ka grafeenile omastes rakendustes, kuid selle jaoks on vaja grafeeni omadused, näiteks elektri juhtivus, taastada. Seda saavutatakse GO redutseerimisega. (5)

Redutseeritud Grafeen-Oksiid (edaspidi r-GO) omadused on väga sarnased puhtale grafeenile. See saavutatakse grafeeni redutseerimisega ehk antud kontekstis hapniku eemaldamisega GO pinnalt. Kuna seda on võrdlemisi lihtne suuremates kogustes toota, kasutatakse seda tihti ka tööstuslikes protsessides. R-GO-ga kaasnevad aga alati defektid, mis on tingitud sõltuvalt redutseerimismeetodist näiteks suurest temperatuurist. Mõned meetodid on tulemuseks andnud grafeenile väga sarnase r-GO. (9) Käesolevas töös redutseeritud grafeen-oksiidi ei kasutata, seega seda ka rohkem ei käsitleta.

1.2. Ionsed vedelikud

Ionsed vedelikud on definitsiooni järgi vedelikud, mis koosnevad täielikult või peaaegu täielikult ionidest. Tavaliselt räägitakse ionsetest vedelikest kitsamas tähenduses, see tähendab arvestatakse vaid neid vedelikke, mille sulamistemperatuurid on alla 100°C ning mis on vedelas faasis standardtemperatuuri ja -rõhu juures. Definitsiooni järgi klassifitseeruvad ionsete vedelike alla ka niinimetatud sulanud soolad, mille sulamistemperatuur on kõrgem kui 100°C. (13) Näitena võib tuua eutektilise segu 60% naatriumnitraadist (NaNO_3) ja 40% kaaliumnitraadist (KNO_3), mida saab vedelikuna kasutada alates temperatuurist 222°C. (14)

Kuigi esimesi ionseid vedelikke uuriti juba 19. sajandi keskel, hakkas suurem huvi nende vastu tekkima 1980ndatel ning tänaseks on neid uuritud juba üsna laiaulatuslikult tänu nende saastevabale olemusele. Selle tõttu on ionsete vedelike rakendamine saanud tähtsaks eesmärgiks keskkonnakeemias. (15)

1.2.1. Katioonid ja anioonid

Ionsed vedelikud koosnevad katioonist ja anioonist. Katioonideks on tüüpiliselt ebasümmeetrilised orgaanilised lämmastikuühendid. Anioonid võivad olla nii orgaanilised kui anorgaanilised. Erinevate katioonide ja anioonide kombinatsioonide arv on väga suur ning erinevaid kombinatsioone kasutades on võimalik ionsete vedelike omadusi sättida vastavalt vajalikule rakendusele. Selline ionsete vedelike disainimine vastavalt rakendusele annab neile suure potentsiaali tööstuses ja teaduses. Üheks tähtsaks omaduseks, mida anioonide muutmisega korrigeeritakse, on nende soojuslikud omadused: anorgaanilise happe kasutamisel anioonina on ionse vedeliku sulamistemperatuur üldiselt kõrgem, kui orgaanilise happe puhul. (16) Teine tähtis omadus, mida muudetakse vastavalt rakendusele anioonide ja katioonidega, on hüdrofoobsus (ja hüdrofiilsus). Üldiselt toovad pikema

alküülahelaga katioonid endaga kaasa suurema hüdrofoobsuse. Anioonide puhul näitab fluori sisaldus üldiselt suuremat hüdrofoobsust (17). Tabel 1 toob välja kõige levinumad anioonid ja katioonid ionsete vedelike puhul.

Tabel 1: Tuntuimad ionsete vedelike anioonid ja katioonid (13).

Anioonid	Katioonid
halogeniidid: bromiid Br^- ; kloriid Cl^- , nitraat, $[\text{NO}_3]^-$, kloroaluminaadid, $[\text{AlCl}_4]^-$, $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$, heksafluorofosfaat, $[\text{PF}_6]^-$, tetrafluoroboraat, $[\text{BF}_4]^-$, alküülsulfaadid: etüülsulfaat $[\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4]^-$ bis(trifluormetaan)sulfoonimiid [TFSI] tris(pentafluoroetüül)trifluorofosfaat [FAP]	1-Alküül-3-metüülimidasoolium $[\text{EMIM}]^+$ Tetraalküülammoonium Tetraalküülfosfoonium N-Alküülpüridiinium $[\text{C}_n\text{py}]^+$ N-Alküül-tiasoolium

1.2.2. Füüsikalised ja keemilised omadused

Ioonsetel vedelikel on mitmeid omadusi, mis annavad neile häid eeldusi paljudes valdkondades, eriti elektrokeemias ja triboloogias. Nad on tüüpiliselt heade määrdeomadustega, madala aururõhuga ning termiliselt stabiilsed (18). Ioonised vedelikud on väga head solventid ning on paljudele orgaanilistele reaktsioonidele ka head katalüsaatorid. Neil on lai elektrokeemiliste potentsiaalide vahemik (üldiselt üle 4V) ja heaioonjuhtivus, mis annab neile hea eelduse kasutamiseks erinevates elektrokeemilistes rakendustes, näiteks elektrolüüdina. (13)

Ioonised vedelikud on viskoossed, olles tavapäraolest orgaanilistest solventidest 1-3 suurusjärku viskoossemad. See on tingitud Van der Waalsi jõududest ja vesiniksidemetest. Alküülahela pikenemisel muutub vedelik viskoossemaks, sest Van der Waalsi jõud ja vesiniksidemete arv suureneb. Temperatuuri tõusmisel viskoossus väheneb. Üldiselt on ioonised vedelikud tihedamad kui vesi, kuid leidub ka erandeid, näitena võib tuua pürrolidiinium ditsüanodiamiidi. (15)

Molekulaarsetest solventidest eraldab ionseid vedelikke ka palju kõrgem vedela faasi piirkond, see tähendab, et neil on palju suurem temperatuurivahemik sulamis- või klaasistumistemperatuuri ning keemistemperatuuri vahel. Näiteks 1-alküül-3-

metüülimidasoolium sooladel on tavaliselt klaasistumistemperatuur -70°C ja -90°C vahel ning termiline lagunemine algab temperatuurivahemikus 250°C ja 450°C . (13)

Mitmed omadused ionsetel vedelikel on aga varieeruvad. Üheks omaduseks on pH tase. Ioonised vedelikud võivad olla nii happelised, aluselised kui neutraalsed. Samuti esineb see variatsioon veega segunemises ja ka mürgisuses. (13)

Erinevate omaduste varieeruvuse tõttu, mis on tingitud muuhulgas paljudest erinevatest anioon-kation kombinatsioonidest, on ioonvedelike rakendusala väga lai. Ioonseid vedelikke saab ära kasutada näiteks mürgiste ja tuleohtlike gaaside hoiustamisel ning transportimisel, mis on siiani tehnoloogiliselt toonud palju raskusi. Erinevates konteinerites suure rõhu all olev gaas võib ootamatult välja lekkida põhjustades elule ning keskkonnale ohtlikke olukordi. Ioonvedelike kasutamisel peitub idee kompleksi moodustumisel vastava gaasiga. Gaas, mis on Lewise hape (näiteks boor(III)fluoriid) pannakse ioonsesse vedelikku, mis on Lewise alus (näiteks $[\text{Cnim}][\text{BF}_4]$), ja vastupidi. See lubab ohutumat gaasitransporti, sest vastavad gaasid ei pea olema enam suure rõhu all konteinerites, vaid võivad olla ka atmosfäärist madalamal rõhul. (19) (20)

1.3. Triboloogia

Triboloogia on teadus- ja tehnoloogiaharu, mis uurib üksteisega kontaktis olevate pindade hõõrdumist, määrimist ja kulumist. Triboloogia eesmärgiks on optimiseerida erinevate pindade kulumist ja hõõrdumist ning seeläbi vähendada sellest tulenevat majanduslikku, ressursilist ja ökoloogilist kahju. Sõltuvalt allikast arvatakse, et hõõrdumine ja kulumine vähendavad arenenud tööstusriikides rahvuslikku koguprodukti 0,4 kuni 5% (*inglise keeles GNP – Gross National Product*). Triboloogia arendamine ning uurimine on tähtis pea igale tööstusharule, kus kasutatakse liikuvaid osi. (21)

1.3.1. Hõõrdumine ja kulumine

Hõõrdumiseks nimetatakse kahe või rohkema keha kokkupuudet, kui üks keha takistab teise liikumist. Vastavat takistavat jõudu nimetatakse hõõrdejõuks.

Eristatakse dünaamilist ja staatilist hõõrdumist. Dünaamiline hõõrdumine (μ_k), mida kutsutakse ka kineetiliseks hõõrdumiseks, on liikuvate osakeste vaheline jõud, mis takistab liikumist. Staatiline hõõrdumine (μ_s) toimub kahe üksteise suhtes mitte liikuva kehaga, kus liikuma hakkamiseks peab üks keha vastava hõõrdejõu ületama. Staatiline hõõrdumine võib

takistada keha kaldus olevalt pinnalt alla veeremast. See on tavaliselt suurem, kui dünaamiline hõõrdumine. (22)

Esimesed teaduslikud uuringud (staatilise) hõõrdumise kohta tegi Leonardo da Vinci, kes järeldas, et hõõrdumine ei sõltu kontaktpinnast ja massi kahekordsel suurendamisel suureneb kahekordselt ka hõõrdumine. 1699. aastal täpsustas seda prantsuse füüsik Guillaume Amontons, kes ütles, et hõõrdejõud on otseses sõltuvuses pinnaga risti olevast surumisjõust. See tuleneb sellest, et kontaktpinna suurenemisel väheneb proportsionaalselt ühele pinnauhikule rakendatav jõud. Võttes arvesse ka teisi pioneere triboloogia valdkonnas, sealhulgas Theophilus Desaguliers, Leonard Euler ja Charles-Augustin Coulomb, saab nende avastusi kokku võtta kolme seadusega:

1. Hõõrdejõud on otseselt proportsionaalne pinnaga risti olevast surumisjõust.
2. Hõõrdejõud ei sõltu kontaktpinna suurusest.
3. Dünaamiline hõõrdumine ei sõltu liikumise kiirusest. (Coulomb-i seadus)

Hõõrdetegur on defineeritud järgmise valemiga:

$$F_F = \mu F_L ,$$

kus F_F on horisontaalses suunas mõjuv hõõrdejõud, μ on hõõrdetegur ja F_L on pinnaga risti olev surumisjõud. (22)

1940ndatel avastasid austraalia füüsik Frank Philip Bowden ja briti füüsik David Tabor, et hõõrdejõudu mõjutab ka pinna karedus. Peaaegu kõik pinnad on karedad. Pind, mis on optiliselt sile (näiteks klaas), näitab vaid seda, et karedus on väiksem kui valguse lainepikkus. (22) (23)

Kulumine on materjalikadu kehalt, mis on põhjustatud teise keha, vedeliku või gaasi keha suhtes liikumisest või kontaktis olemisest. Kulumisele aitab kaasa hõõrdumisel eraldunud soojus. Eristatakse mitut tüüpi kulumist.

Abrasioon tekib siis, kui materjal on kontaktis teise tugevama materjaliga. Kõvema materjali pinnakonarused lõikavad ja kriimustavad pehmema materjali pinda. Abrasioon võib tekkida ka kõvade osakeste puhul, mis on surutud kahe pehmema materjali vahele. Määrdeainete puhul võib abrasioon saastada määrdeõli. **Erosioon** on tingitud kõvasid tahkeid osakesi sisaldavast vedelikust või aurust. Tuntud rakendus, mis töötab sellel põhimõttel, on liivapriit. Nende osakeste pörkimine metallide pinnal kahjustab seda ning võib lõpuks viia väikeses skaalas pinna lõhenemiseni. **Adhesiivne kulumine** tekib otsesel metall-metall

kokkupuutel. Metalli pinna kulumisel tekivad kulumisjääd, mis suurte molekulaarjõudude tõttu haakuvad teise pinna külge. Seda efekti kasutatakse ära liitmistehnoloogiates külmutamisel. Naturaalses keskkonnas on metallidel tavaliselt peal oksiidkihid, mis seda efekti keskmistel raskustel takistavad. **Pinna väsimine** tuleneb kõrgetest perioodilistest raskustest, mis pinnale avalduvad. See muudab materjali struktuuri ning lõpuks tekitab ka pinna lõhenemist või purunemist. (22)

Tribokeemiline kulumine toimub esmase kulumise tagajärjel, kui paljastub uus keemiliselt aktiivne pind ning eraldunud on soojus. Uus aktiivne pind ja soojus võivad aktiveerida teatud tribokeemilisi reaktsioone, mis tüüpiliselt põhjustavad määrdeaine degradeerumist. Teatud tingimustel võivad nad aga tekitada ka hõõrduvate kihtide peale kaitsva kihi. Seetõttu võivad tribokeemilised reaktsioonid olla kulumisele nii kasulikud kui kahjulikud. (24) (25)

1.3.2. Hõõrdeteguri mõõtmine

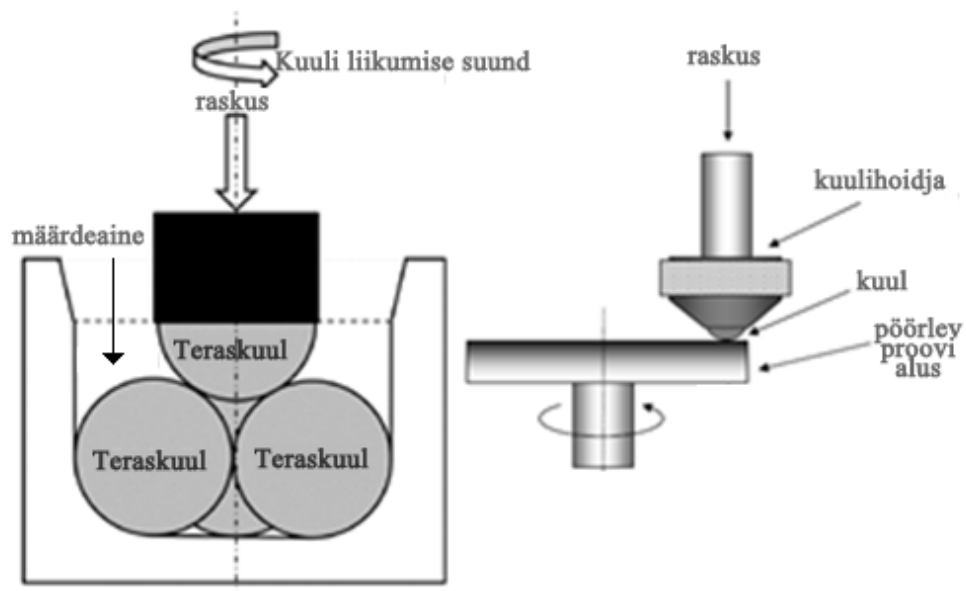
Hõõrdejõu ja hõõrdeteguri määramiseks ning mõõtmiseks on loodud erinevaid viise. Kõige lihtsam viis staatilise hõõrdumise mõõtmiseks on asetada pind ja keha nurga alla ja seda nurka aegamisi suurendada kuni keha liikuma hakkab. Dünaamilise hõõrdumise hõõrdeteguri jaoks võib lihtsalt ühte keha, mille raskus on teada, teise pinna peal liigutada ning mõõta selleks vajalikku tõmbejõudu. Seadmeid, millega mõõdetakse hõõrdejõude kontrollitud raskuste all, nimetatakse tribomeetriteks. Tribomeetreid on mitme erineva ehituse ning tööviisiga. (22)

Kõige tuntum tribomeetri tüüp on *pin-on-disk* tribomeeter (joonis 4), milles mõõdetakse hõõrdejõudu teraviku ja pöörleva ketta vahel. Teravik on kinnitatud kangi külge, mille liikumisest arvutatakse hõõrdejõud. Teravikult kaotatud materjalihulga järgi saab arvutada ka kulumiskoeffitsendi. (22)



Joonis 3: Tribomeeter Tartu Ülikooli Füüsikumis.

Käesolevas töös kasutatakse *four-ball* ehk nelja kuuli tribomeetrit (joonis 3). Selle seadme puhul kantakse aluse peal olevale kolmele kuulile määrdeainet ning surutakse kontrollitud jõuga nende peale neljas kuul, mis hakkab pöörlema (joonis 4). Temperatuuri ja pealesuruvat jõudu kontrollitakse digitaalselt. Määrdeaineid võrreldakse kolmele alumisele kuulile tekkinud jälgede põhjal. (26)



Joonis 4: nelja kuuli ja *pin-on-disk* süsteemidega tribomeetrid (27) (28).

1987. aastal mõõtsid Mate et al. esimest korda AFM-iga hõõrdejõude nanoskaalas. See meetod sai tuntuks LFM-ina. LFM töötab sarnaselt AFM-i kontaktse tööviisiga, kuid vertikaalse teraviku liikumise asemel jälgitakse lateraalset teraviku liikumist. (22)

1.3.3. Määrdeained

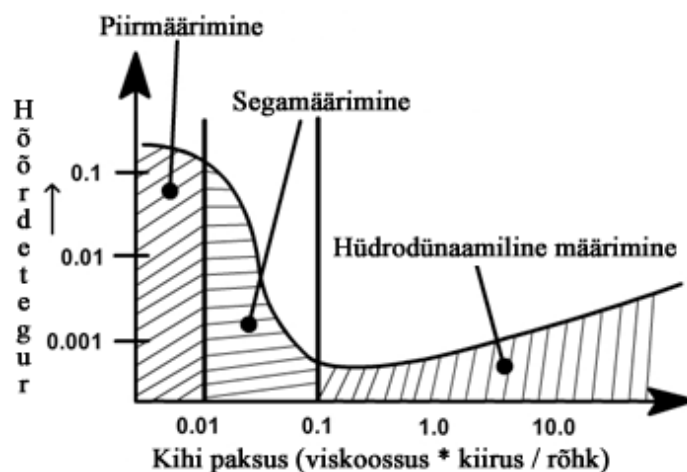
Peamine eesmärk määrdeainetel on vähendada hõõrdumist ja kulumist. Enamik määrdeaineid koosneb baasõlist ja lisanditest, mida lisatakse soovitud omaduste parandamiseks. Ilma määrdeaineteta ei toimiks peaaegu ükski masin, mis on valmistatud metallist. On teada, et juba vanad egiptlased tegid kivide transportimiseks liiva märjaks, et hõõrdumist vähendada. Määrdeaine kõige tähtsam omadus on viskoossus. Kuna baasõli viskoossus kasvava temperatuuriga kahaneb, ei piisa viskoossusest ühel temperatuuril, vaid on vaja ka teada, kui palju ta muutub kindlas temperatuurivahemikus. Seda kirjeldab materjali viskoossusindeks (VI). Määrdeaine vastupidavus erinevatele füüsikalistele ja keemilistele keskkondadele, peamiselt temperatuurile, saastumisele ja oksüdatsioonile on samuti tähtis. Määrdeaine peaks olema keemiliselt ja füüsiliselt võimalikult stabiilne. Oksüdatsiooni tagajärjel määrdeaine viskoossus tüüpiliselt kasvab, kuni lõpuks ta kaotab enda määrdeomadused. (22)

Lisaks kulumise ja hõõrdumise vähendamisele on määrdeainete ülesandeks jahutada pindu, mis hõõrdumise tõttu kuumenevad. Määrdeõlid võivad aurustuda ja mõnikord ka süttida, mistõttu on neile tähtsateks omadusteks ka võimalikult väike lenduvus ja süttimiskindlus. Baasõlid ongi tüüpiliselt madala lenduvuse ja kõrge keemistemperatuuriga. Määrdeaine valimisel peab jälgima ka tema sobivust tribomaterjaliga; vale määrdeaine valimise korral võib metalli puhul tekkida korrosioon ja polümeeride korral paisumine. (24)

Määrdeained jagunevad füüsikalise oleku järgi järgnevalt: vedelad (õlid), plastsed (mitteveoolavad), tahked (peamiselt grafiit ja MoS₂) ja gaasilised. Vedelate määrdeainete hulka kuuluvad mineraalsed, orgaanilised, sünteetilised ja poolsünteetilised määrdeained. Mineraalsed määrdeained on toodetud näiteks naftast ja põlevkivist pikkade destilleerimis- ja rafineerimisprotsesside tulemina. Nende puhul kasutatakse tihti erinevaid lisandeid, et parandada korrosiooni- ja muid omadusi. Orgaaniliste määrdeainete alla loetakse taimõlid ja rasvad. Võrreldes mineraalsete määrdeainetega on orgaanilised määrdeained paremate määrdeomadustega, kuid keemiliselt vähem stabiilsemad, sest nad oksüdeeruvad kergelt õhu käes. Sünteetilised ja poolsünteetilised õlid on valmistatud sarnaselt mineraalõlile, kuid neid saadakse erinevate keemiliste reaktsioonide tulemina. Molekulide ehituse ja omaduste

poolest erinevad nad mineraalõlidest märgatavalt. Sünteetiliste õlide saamiseks kasutatakse lähteainena sünteetilisi süsivesinikke. Nende puudusteks on nende hind – sünteetilised mootoriõlid on näiteks mineraalõlidest 5-6 korda kallimad. (29)

Kui viskoosne määrdeõli panna kahe hõõrduva pinna vahele, ei lase ta pindadel enam kokku puutuda ja seega vähendatakse hõõrdumist. Seda nimetatakse hüdrodünaamiliseks määrimiseks. Selles piirkonnas on hõõrdetegur üldiselt väike – see sõltub peamiselt määrdeainest. Kui määrdeaine ei suuda enam pinda kaitsta, tulevad pinnad üksteisega kontakti – seda nimetatakse piirmäärimiseks (joonis 5). Hõõrdetegur on sel juhul küll palju suurem kui hüdrodünaamilises piirkonnas, kuid pind on veel molekulipaksuse määrdeaine kihiga kaetud, seega on hõõrdetegur ka palju väiksem, kui ta oleks kahe puhta metalli vahel. (30)



Joonis 5: Hõõrdeteguri muutumine piirmäärimise, segamäärimise ja hüdrodünaamilise määrimise korral (41).

Enamikus rakendustes ollakse aga kahe ekstreemsuse vahel. Seda piirkonda nimetatakse segamäärimiseks. Tüüpiliselt on need erinevad laagrid ja kontaktpinnad, mis on seadme sisselülitamise ja väljalülitamise ajal segamäärimise piirkonnas. Suurematel kiirustel tekib hüdrodünaamiline kiht, mis märgatavalt vähendab hõõrdumist. Madalatel kiirustel domineerib aga piirmäärimine. (22)

1.3.4. Ioonset vedelikud määrdeainena

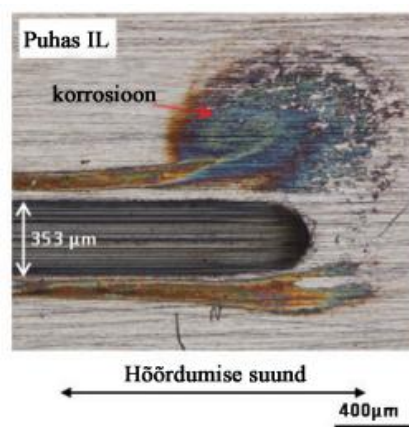
Ioonsetel vedelikel on mitmeid suurepärasele määrdeainele omaseid omadusi, mis annavad sellele suure potentsiaali triboloogiavaldkonnas. Esimene artikkel ionsetest vedelikest kui

määrdeainetest avaldati 1961. aastal, kuid lähemalt hakati neid uurima alles 40 aastat hiljem. (24)

Ioonsete vedelike positiivseteks omadusteks määrdeainena on nende mittesüttivus, peaaegu olematu lenduvus, madal sulamistemperatuur, hea keemiline stabiilsus ja madalad hõõrdetegurid erinevate pindadega. Negatiivseks võib lugeda eelkõige hinda. Lisaks on negatiivseks asjaoluks võimalikud tribokeemilised probleemid; teatud ioonised vedelikud võivad metallipindadel tekitada korrosiooni ja erosiooni. Seda probleemi võib lahendada, kui valida teised ioonse vedeliku koostisosad või lisada teatud lisandeid. (3) (18)

Määrdeainete määrdeomadused sõltuvad suuresti nende viskoossusest; ioonsete vedelike viskoossus on väga varieeruv ning see sõltub selle koostises olevast anioonist ja kationist. Kuna ioonsetel vedelikel on reeglina madal lenduvus ning kõrge termiline stabiilsus, on need väga sobivad just hüdrodünaamilise määrimise puhul kõrgetel temperatuuridel ja kõrgetel rõhkudel. Nende omaduste tõttu on ioonised vedelikud kogunud viimasel ajal populaarsust ka kosmosetööstuses. Hetkel veel kosmoses kasutatavatel perfluoropolüetiril (PFPE) ja muudel ühenditel on jätkuvalt probleemiks aurustumine. (3)

Ioonsete vedelike algsel uurimisel määrdeainetena olid suureks probleemiks tribokeemilised protsessid. Leiti, et ioonised vedelikud, mis sisaldavad halogeene, eelkõige fluori, põhjustavad tugevat korrosiooni nii teras-, alumiinium-, pronksi- kui ka titaaniumsulamite korral (joonis 6). Korrosiooni põhjuseks leiti olevat vesinikfluoriidi tekkimine ioonse vedeliku lagunemise korral. See tuleneb peamiselt ioonse vedeliku saastumisest veega, mis võtab reaktsioonist osa. (3)



Joonis 6: Korrosiooni jälg, mis on tekkinud hõõrdekatsel fluori sisaldava ioonse vedelikuga (18).

Korrosiooni vältimiseks mõeldi välja mitmeid viise. Üks võimalus oli laborikeskkonnas kontrollida atmosfääri. Leiti, et veevaestes keskkondades (kuiva lämmastiku või vaakumi puhul) kulumine märgatavalt vähenes ja korrosiooni ei tekkinud. Seoses sellega on leitud, et ka osadel halogeene sisaldavatel ioonsetel vedelikel, millel on väga hea hüdrolüütiline stabiilsus, pole korrosioon probleemiks (näiteks FAP aniooniga IL-id) (31). Teine võimalus oli kontrollida metallfluoriidi teket. Selleks tehti hõrdekatsed [BMIM][PF₆] ja [BMIM][BF₄]-ga – kahe ioonse vedelikuga, millel on erinevad anioonid; ühel fosforiga, teisel ilma. Leiti, et fosforit sisaldaval ioonsel vedelikul on kõrgem hõõrdetegur, kuid väiksem kulumine. Arvati, et fosfor ioonse vedeliku koostises reageerib hõõrduva pinnaga ning moodustab fosforhappe, mis peab hõõrdumisele paremini vastu kui vesinikfluoriidhape. (3) Halogeene sisaldavate ioonsete vedelike korrosiooni vältimiseks saab kasutada ka erinevaid lisandeid. Edukad on olnud näiteks grafeen-oksiidi lisamisel fluori sisaldavasse ioonsetesse vedelikku [BMIM][BF₄] (18). Viimaste aastate jooksul on leitud palju alternatiive halogeene sisaldavatele ioonsetele vedelikele, mis ei põhjusta korrosiooni ning on heade triboloogiliste omadustega (32). Edukalt on ära kasutatud näiteks erinevaid imidasooliumi-, boraat-, fosfoonium- ja fosfaatrühmadega IL segusid (33). Tribokeemilisi protsesse on õpitud kasutama enda kasuks. Teatud anioon-katsoon kombinatsioonide puhul moodustab ioonne vedelik tribokeemilise protsessi tulemusena metalli pinnale korrosiooni ja kulumise eest kaitsva kihi. Tänapäeval kasutatakse ka seda omadust triboloogias laialdaselt ära. (25)

1.4. Grafeen-oksiidi eraldamine ja selle osa triboloogias

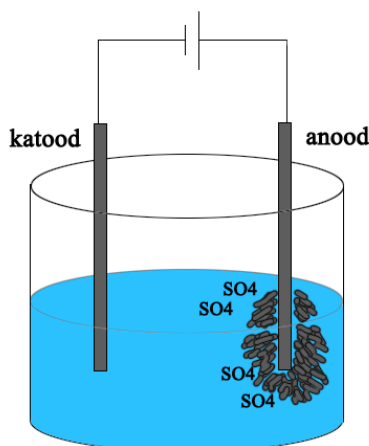
Grafeen-oksiidi eraldamiseks või sünteesiks on tänapäeval mitmeid võimalusi. Esimene GO sünteesimeetod avaldati 1859. aastal inglise keemiku Sir Benjamin Collins Brodie poolt. See hõlmas endas kaaliumkloriidi (KClO₃) lisamist grafiidi ja lämmastikhappe segusse. Selle meetodi puhul ei olnud oksüdeerimisprotsess algselt väga efektiivne. Hiljem arendati seda meetodit edasi: kaaliumkloriidi lisati järk-järgult ning lisati ka väävelhapet segu happelisuse tõstmiseks. Tänapäeval üheks tuntuimaks GO valmistamise meetodiks on Hummersi meetod, mis töötati välja 1958. aastal. Enne seda meetodit oli GO valmistamine aeglasem ja toksilisem. Hummersi meetodi puhul oksüdeeritakse grafiit KMnO₄ ja NaNO₃-ga kontsentreeritud väävelhappes. Seejärel eraldatakse GO lehed üksteisest ultrahelitoetlusega. Mõlemad protsessid võtavad kaua aega (kuni mitu päeva) ja hõlmavad toksilisi gaase (võib tekkida NO₂, N₂O₄ ja ClO₂). (34)

1.4.1. Elektrokeemiline eraldamine

Elektrokeemilist eraldamist nähakse odava ja keskkonnasõbraliku alternatiivina GO eraldamisel. (34)

Meetod põhineb elektrolüüsil. (joonis 7) Kahelt elektrodilt, millest vähemalt anood on grafiidist, lastakse läbi vool, mille tulemusel eemalduvad grafiitelektroodilt kihid. Paraku on selle meetodiga saadud GO üldiselt olnud defektirohke peamiselt elektrolüüsi käigus toimuva oksüdeerumise tõttu. (35)

Enamik grafeeni elektrokeemilisel eraldamisel põhinevaid meetodeid kasutab happelist elektrolüüti, tüüpiliselt väävelhapet (H_2SO_4). Väävelhappe lahuses on SO_4^{2-} ioonid, mille suuruseks on $\sim 4,6 \text{ \AA}$. Grafiidis olevate kihtide vahe üksteisest on $\sim 3,35 \text{ \AA}$, mis on $\sim 1,37$ korda väiksem. Kui SO_4^{2-} ioonidele avaldada pinget, liiguvad nad grafiidikihtide vahele ning seejärel (kuna nad on suuremad) lükkavad SO_4^{2-} ioonid grafiitsed kihid üksteisest kaugemale. Selle muudavad kergemaks ka oksüdatsiooni tõttu tekkinud avad defektsete pindade juures. Van der Waalsi jõud grafiidikihtide vahel selle tulemusel nõrgenevad ning see viib lõpuks grafiidi üksikute kihtide sadenemiseni. (8) (36)



Joonis 7: GO elektrokeemiline eraldamine. Katoodiks ja anoodiks on grafiitpulgad. SO_4^{2-} ioonid interkaleeruvad grafiidi pinnakihtide vahele ja eralduvad üksikud lehed.

1.4.2. Elektrolüüdi tähtsus

Parvez *et al.* tekitasid 2013. aastal grafeeni elektrokeemilisel saamisel väävelhappes kontrollkatsed järgnevate elektrolüüdi kontsentratsioonidega: 0,1 M, 1,0 M ja 5,0 M. Tulemuseks saadi, et 1,0 M ja 5,0 M juures oli sadestamise efektiivsus palju väiksem, kui 0,1 M juures. 5,0 M H_2SO_4 -ga sadestamine tõi kaasa suure grafiidiosakeste osakaalu, millest

järgnevate tööprotsesside käigus soovitaksegi lahti saada. Kui kasutati peaaegu kontsentreeritud väävelhapet elektrolüüdina, jäi grafiidist elektrod peaaegu puutumatuks. See näitas, et vee olemasolu elektrolüüdis on väga tähtis. Vee olemasolul saavad tekkida hapniku ja hüdroksüüli radikaalid, mis algselt grafiidiga reageerivad. Kui kasutati väga madala kontsentratsiooniga väävelhappe lahust (0,05 ja 0,1 M), oli grafiidi sadenemiseks vaja kõrgemaid pingeid (vastavalt 12,1 ja 16,0 V). (36)

1.4.3. Grafeen-Oksiid hõõrdumisel.

GO ülesanne hõõrdumisel on adsorbeeruda pinnale. Pinnale adsorbeerunud GO tekitab kolm erinevat efekti. Esimeseks on kahe pinna vaheline otsene kaitse, mis tähendab, et GO takistab kahe pinna omavahelist otsest kontakti. See on niinimetatud *anti-wear* efekt. Teine efekt on pinna ja ioonse vedeliku otseste kontakti takistamine, mis aitab vähendada tribokeemilisi reaktsioone ioonse vedeliku ja metallist pinna vahel nii otseste keemiliste reaktsioonide mõjul kui ka erosioonitaoliste tagajärgedel. Viimaseks efektiks on erosiooni- ja korrosioonitaoliste mõjude teke, mis mõjub pinnale negatiivselt. See on tingitud GO-s funktsionaliseeritud hapnikugruppidest. Varasemalt on GO-d ära kasutatud ka korrosiooni vältimiseks, mis on probleemiks näiteks fluori sisaldavate ioonsete vedelike kasutamisel määrdeainena. Üldiselt ei ole hapnikugruppidest tingitud kulumine selles kontekstis nii suur probleem, sest GO tasakaalustab samaaegselt teisi kulumist hõlbustavaid protsesse. (18)

2. Eksperimentaalne osa

2.1. Kasutatud aparatuur

- Tsentrifuug – Heraeus Multifuge X1R
- Ultrahelisond – Hielscher UP200S
- Ultrahelivann – Bandelin Sonorex Super RK514 BH
- Toiteallikas – Velleman PS3005D
- Ahi – Memmert GmbH + Co. KG
- *Four-ball* ehk nelja kuuli tribomeeter
- SEM ja EDX – Helios Nanolab 600 ja energiadispersiivne spektroskoopia analüüsisüsteem (Oxford Instruments)

2.2. Kasutatud materjalid

- Metanool – ($\geq 99,8\%$, Sigma-Aldrich)
- Väävelhape - ($95-97\%$, Sigma-Aldrich)
- Ioonne vedelik – sünteesitud Tartu Ülikooli nanostruktuuride füüsika laboris
- Grafiitpulgad – (OLMEC, MCCA; tihedus $1,78-1,92 \text{ g/cm}^3$, poorsus 11-14%, läbimõõt 6 mm, maksimaalne osakeste suurus 0.35mm)

2.3. Grafeen-oksiidi elektrokeemiline eraldamine

Grafeenoksiidi saamiseks kasutati elektrokeemilist eraldamist. Elektroodideks valiti kaks grafiitpulka ning elektrolüüdiks väävelhappe lahus. Töö üheks eesmärgiks oli võrrelda elektrolüüdi kontsentratsiooni mõju saadud grafeenoksiidi defektidele ning süsiniku-hapniku suhtele. Valmistati kolm erinevat lahust. 100 ml-s vees lahustati kontsentreeritud väävelhappe kaaludega 0,98 g, 4,9 g ja 9,8 g, saades vastavalt 0,1 M, 0,5 M ja 1 M väävelhappe lahused.

Elektrolüüdiks kasutati igast lahusest 50-60 ml. Elektrolüütilisse raku asetati kaks grafiitpulka ning seejärel lasti läbi vool pingega 10 V ja tugevusega 100 mA. Elektrolüüsil lasti käia 10 h. Selle aja möödudes olid mustad grafiit-oksiidi ja GO lehed sadenenud põhja.

Pärast elektrokeemilist eraldamist läbisid proovid puhastusprotsessi. Proovid puhastati tsentrifuugi abiga ning pesemiseks kasutati metanooli. Tsentrifuug töötas 4 minutit 2500 pöördega minutis (RPM). Puhastusprotsessi korrati kolm korda. Pärast puhastusfaasi olid lahusest eemaldatud suuremad grafiiditükid ning väävelhape oli asendunud metanooliga.

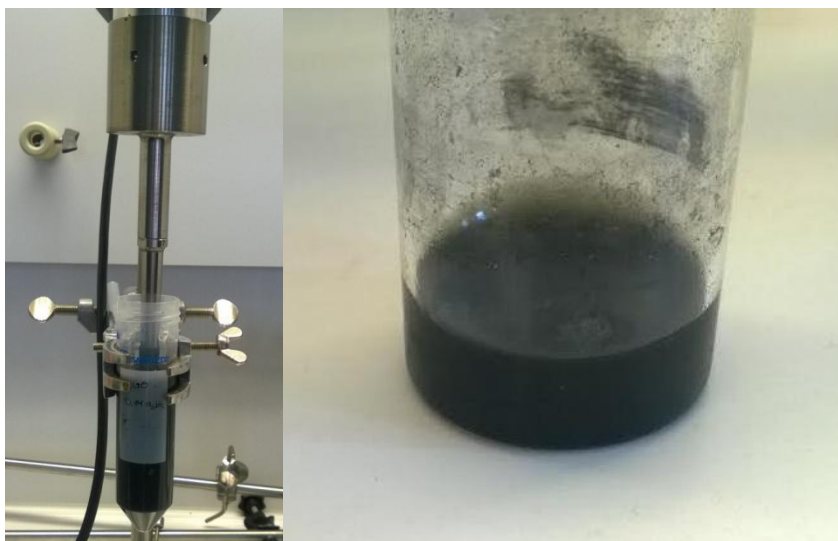
2.4. Töötlemine

Et valmistada võimalikult homogeenne GO suspensioon, töödeldi segu ultrahelisonniga 30 minutit, amplituudil 80%, ning seejärel ultrahelivanniga 5 h, et vältida suuremaid defekte GO lehtedes (joonis 8). Erinevalt ultrahelisonnist ei ole ultrahelivanni võimsus suure lokaalsusega, vaid on jaotunud ühtlaselt.

Suspensioon tsentrifugeeriti 1000 RPM juures 5 minutit, et sadeneksid põhja suuremad grafiidiosakesed, mis töötlemise käigus metanoolis ei dispergeerunud. Saadud suspensiooni sai kasutada edaspidiseks töötlemiseks ja analüüsiks.

Kui suspensioon aja möödudes settis, töödeldi enne edasise protsessi segu veel ultrahelivannis 5 minutit ja tsentrifugeeriti 1000 RPM juures 5 minutit.

GO viidi seejärel ioonseesse vedelikku kolme erineva massiprotsendiga, vastavalt 0,1%, 0,5% ja 1%. Metanoolis GO kanti pipetiga ioonse vedeliku peale ning segu töödeldi ultrahelivannis 30 minutit. Seejärel kuumutati saadud segu magnetsegajaga segades 70°C juures, kuni metanool ära aurustus. Valmis proovi (joonis 8) sai kasutada triboloogilisel katsel.



Joonis 8: GO-metanooli suspensiooni ultrahelisonniga töötlemine (vasakul) ja GO-IL segu (paremal).

2.5. Proovide karakteriseerimine

GO lehtede karakteriseerimine teostati SEM-iga ja selle juurde kuulunud EDX-iga. Karakteriseerimise eesmärgiks oli vaadata erinevate elektrolüüdikontsentratsioonidega saadud GO lehtede suurust, süsiniku-hapniku elemendilist suhet ning uurida selle seost vastavate GO-IL segude triboloogiliste omadustega. GO lehtede kättesaamiseks kuivatati vastavat GO suspensiooni metanoolis 50°C juures 5-8 h, sõltuvalt GO kontsentratsioonist metanoolis. Temperatuur valiti võimalikult madal, sest GO kuivatamine kuumutamise teel võib tekitada struktuuris erinevaid defekte. Kätte saadud GO osakesed kinnitati SEM-i proovialusele hõbepastaga.

2.6. Triboloogilised katsed

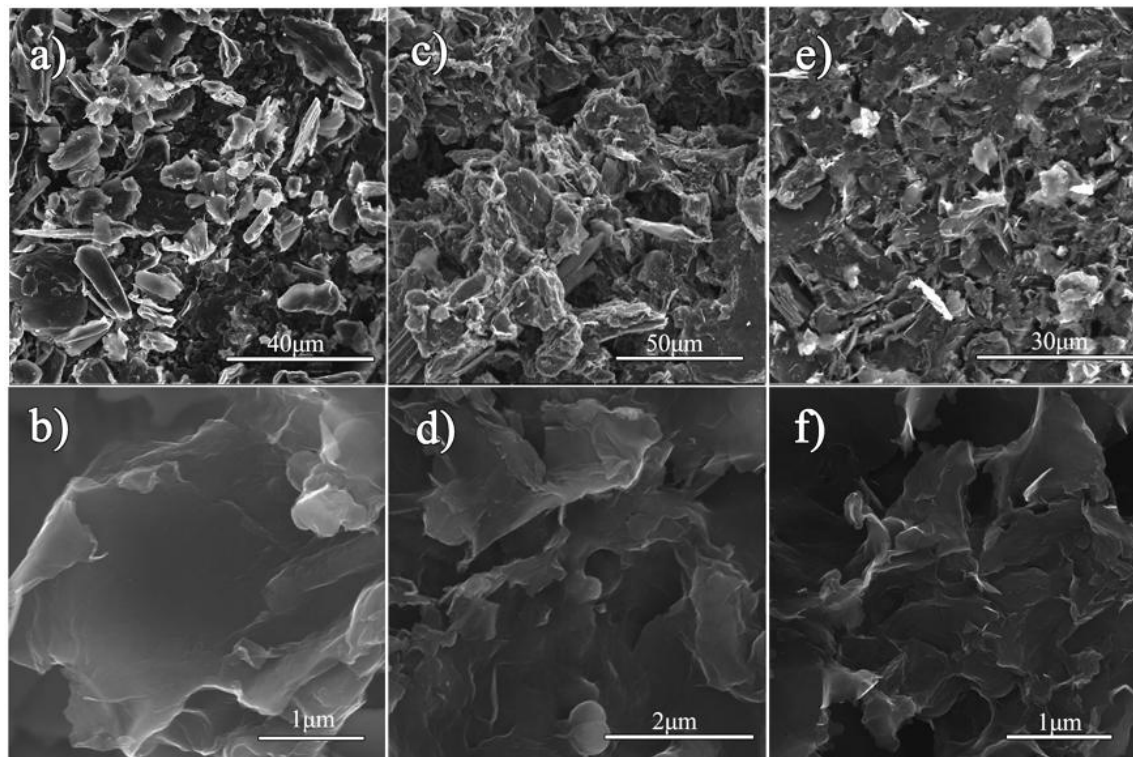
Esmalt sooritati proovidega **koormuskatsed**. Koormuskatsete eesmärgiks oli leida erinevate GO-IL määrdesegude raskuse ehk koormuse taluvuspiir. Katseks kasutati tribomeetrit, mis kasutas hõõrdumise mõõtmiseks nelja-kuuli süsteemi. Kolm 12,7 mm diameetriga teraskuuli kaetakse määrdeainega. Neljas samasugune kuul pressitakse 15 kgf (147 N) jõuga kolme kuuli peale. Temperatuur viiakse 75°C juurde ning seejärel pannakse ülemine kuul pöörlema kiirusega 1200 RPM. 5 minuti möödumisel tõstetakse jõudu 10 kgf võrra ning seda uuesti iga järgneva minuti möödumisel. Protsessi korratakse kuni on näha märgatavat ja järsku muutust hõõrdeteguri väärtuses ning hõõrdetegur on üle 0,1. Vastav jõuväärtus on määrdeaine taluvuspiir. (26)

Vastupidavuskatsed tehti eesmärgiga leida erinevate määrdesegude hõõrdetegurid ja võimaldada hõõrdumise poolt tekitatud jälje analüüsi. Kasutati standardit ASTM D4172. Katseks kasutati tribomeetrit, mis kasutas hõõrdumise mõõtmiseks nelja-kuuli süsteemi. Kolm 12,7 mm diameetriga teraskuuli katetakse määrdeainega. Neljas samasugune kuul pressitakse 40 kgf (392 N) jõuga kolme kuuli peale. Temperatuur viiakse 75°C juurde ning seejärel pannakse ülemine kuul pöörlema 60 minutiks kiirusega 1200 RPM. (26) Määrdeaineid võrreldakse kolmele alumisele kuulile tekkinud kulumisjälgede projektsioonipindalade põhjal. Projektsioonipindalad mõõdeti kaardistamisprogrammiga OCAD 8. Iga prooviga tehti korduskatsed kontrollimaks tulemust.

3. Tulemused ja analüüs

3.1. Saadud GO karakteriseerimine SEM-i ja EDX-iga

SEM-iga uuriti GO proovide struktuuri ning osakeste suurust. Üritati tuvastada muutusi, mida võis tekitada GO oksüdeerumine erinevate elektroliidi kontsentratsioonide mõjul. Joonisel 9 on välja toodud kahe suurendusega pildid iga proovi kohta.



Joonis 9: Erineva suurendusega SEM-i pildid vastavalt 0,1 M (a, b), 0,5 M (c, d) ja 1 M (e, f) H₂SO₄-ga saadud GO-st.

Kui elektroliidina kasutati 0,1 M väävelhappe lahust, on osakesed suurte kristallide kujul ning need on selgelt eristatavad. Osakeste pikkus varieerub palju, jäädes ~5 μm ja 20 μm vahele. Sellest võib järeldada, et lahuses ei ole GO grafiit-oksiidist selgelt eraldunud ja on jäänud suspensiooni grafiit-oksiidi kujul või on GO kuivatamise käigus uuesti suuremal määral aglomeerunud ja sellega on tekkinud suuremad eristatavad kristallid. 0,5 M väävelhappet kasutades ei ole GO kristallid enam nii selgelt eristatavad; osakesed on väiksemad ning mõnes kohas ka osaliselt läbipaistvad. See on tingitud GO oksüdeerumisest ehk hapniku juuresolekust. 1 M väävelhappe lahuse puhul on lehed veelgi väiksemad ning pind on nähtavalt tasapinnalisem ja siledam.

Grafiidi oksüdatsioon grafiit-oksiidiks ja GO-ks lõhestab kihistunud grafeeni sp^2 -hübridiseerunud struktuuri ja muudab seega struktuuri kortsulisemaks (37). Seda arvesse võttes saab SEM-i piltidelt järeldada, et kõige rohkem on oksüdeerunud 0,5 M väävelhappega saadud GO, seejärel 1 M ja kõige vähem oksüdeerunud on 0,1 M.

Kõikide GO proovide puhul on siiski lehtede lateraalse suuruse varieeruvus üsna suur. Kuigi mingil määral võib seda mõjutada ka GO-metanol suspensiooni kuivatamine kuumutamisel, näitab see siiski, et meetod ei sobi kõrgekvaliteediliste ning homogeensete GO lehtede saamiseks.

Tabel 2: GO elemendilise koostise sõltuvus elektrolüüdi kontsentratsioonist

Elektrolüüdi molaarne kontsentratsioon	C , wt%	O, wt%	S, wt%
0,1 M	78,95	20,55	0,50
0,5 M	74,29	25,14	0,57
1 M	76,31	22,56	1,03

EDX tulemused on kajastatud tabelis 2. Hapniku massiprotsendilise sisalduse järgi vastavates ühendites võib järeldada, et grafiidi oksüdeerumine GO-ks on toimunud kõige aktiivsemalt 0,5 M elektrolüüdi puhul. Hapniku massiprotsent on kõige väiksem 0,1 M elektrolüüdi puhul. Seda järeldust kinnitavad ka SEM-i pildid.

Väävli väike osakaal tuleneb GO-metanol suspensiooni jäänud väävelhapest, mida kasutati elektrolüüsil.

3.2. Triboloogilised koormuskatsed

Koormuskatsed sooritati kolme erineva GO-IL massiprotsendiga ning iga elektrolüüdi kontsentratsiooniga eraldi.

Tabel 3: GO-IL segude koormustaluvused 75°C juures.

Elektrolüüdi molaarne kontsentratsioon	GO massiprotsent IL-is (wt%)	Taluvuspiir (kgf)
	0 (Puhast IL)	55
0,1 M	0,1	45
	0,5	65
	1	65
0,5 M	0,1	55
	0,5	65
	1	75
1 M	0,1	55
	0,5	65
	1	75

Koormuskatsete tulemustest (tabel 3) on näha, et GO lisamisel IL-i koormustaluvus üldiselt paraneb. Väikese massikontsentratsioonidega taluvuspiir ei muutu, välja arvatud 0,1 M väävelhappesega saadud GO lisamisel, mille taluvuspiir langes 10 kgf võrra. Suuremate massikontsentratsioonidega (0,5% ja 1%) on taluvuspiirid 10-20 kgf võrra kõrgemad (vastavalt ~18% ja ~36%). Sellest võib järeldada, et GO lisamine IL-i võimaldab seda määrdeainena kasutada kõrgematel koormustel, kui puhast IL-i.

Keskmistel koormustel (15-55 kgf) olid hõõrdetegurid kõige madalamad 0,5% massiprotsendiga GO-IL proovidel, mistõttu otsustati vastupidavuskatsed teha optimaalseimate ehk 0,5% GO-IL proovidega. (Hõõrdetegurite sõltuvust koormustest võib näha lisadest 1 ja 2).

3.3. Triboloogilised vastupidavuskatsed

Triboloogilised vastupidavuskatsed sooritati 0,5% GO-IL segudega kolme erineva elektrolüüdi kontsentratsiooniga saadud GO-ga ning puhta IL-ga.

Tabel 4: Hõrdekatsel kuulidele tekkinud keskmine kulumisjälje projektsioonipindala ja katse lõpus registreeritud hõõrdetegur.

	Projektsioonipindala (mm²)	Hõõrdetegur
IL (puhas)	0,278	0,0356
+0,5wt% 0,1 M GO	0,467	0,0355
+0,5wt% 0,5 M GO	0,271	0,0353
+0,5wt% 1 M GO	0,250	0,0370

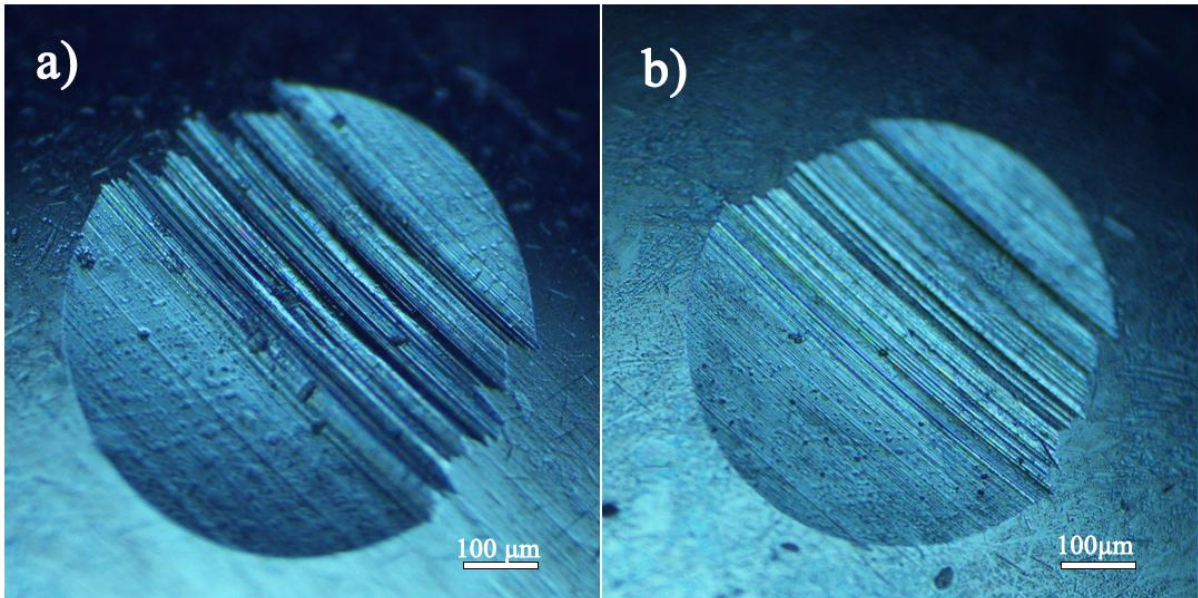
* Täielikud tulemused on toodud lisas 3.

Tabel 4 näitab tunniajalisel hõrdekatsel tekkinud kulumispinna projektsioonipindala sõltuvust erinevate elektrolüüdi kontsentratsioonidega eraldatud GO-st. 0,1M väävelhappe kasutamisel oli kuulil oleva kulumisjälje projektsioonipindala pea 70% suurem, kui puhta IL-i kasutamisel. See võis viidata väheefektiivsele oksüdatsioonile elektrolüüsi käigus, mis takistas süsinikust materjali funktsionaliseerimist hapniku- ning hüdroksürühmadega ning mille tagajärjel ei saanud tekkida kvaliteetset GO-d. Ka eelnevalt esitatud SEM-i pildid (joonis 9) näitasid, et 0,1 M väävelhappe kasutamisel elektrolüüdina tekkisid suuremad süsinikukristallid, mis meenutavad grafiiti. Need osakesed ei dispergeerunud hästi IL-is ning võisid käituda seetõttu abrasiivina.

Kõrgema elektrolüüdi kontsentratsiooniga eraldatud GO näitas IL-is paremaid kulumisomadusi. Joonis 10 toob välja puhta IL-i ning 0,5% 1 M GO lisandiga IL-i kulumisjäljed vastupidavuskatse järel. 0,5 M kontsentratsiooniga saadud GO-IL segu parandas puhta IL-i projektsioonipindala ~3% ning 1 M puhul oli jälje pindala IL-ist ~11% väiksem. See näitab, et GO lehed suutsid adsorbeeruda kuulidele ning seega vähendada otsest kontakti teise pinnaga, vähendades nii kulumist. On võimalik, et GO osales ka ise otseselt kuuli kulutamisele hapnikurühmadest põhjustatud erosiooniefektide näol. Kulumispindalade vähenemise tõttu võib aga järeldada, et 0,5 M ja 1 M elektrolüüdiga saadud GO tasakaalustas ära võimalikud kulutavad reaktsioonid ja protsessid.

Huvitav on siinkohal märkida, et hõõrdeteguri poolest erinevad GO proovid ei erinenud. Kõige väiksema kulumisjäljega 1 M elektrolüüdiga saadud GO-l oli hõõrdetegur suurem, kui

puhtal IL-1. Sellest võib järeldada, et IL-s olnud GO adsorbeerus pinnale või vähendas muul moel hõõrdumisega paralleelselt tekkinud kulumisprotsesse.



Joonis 10: Näited kulumisjälgedest kuulidel tribokatse järel. a) Puhas IL. b) IL+0,5% 1 M elektrolüüdiga saadud GO.

Kokkuvõte

Käesolevas töös uuriti esmalt grafiidist elektrokeemiliselt eraldatud grafeen-oksiidi struktuuri ning kuidas see on mõjutatud kasutatud elektrolüüdi kontsentratsioonist. Leiti, et oksüdeerumine toimus kõige efektiivsemalt 0,5 M ja 1 M väävelhappe lahuse korral, 0,1 M elektrolüüdiga olid hapnikurühmad süsinikmaterjaliga liitunud vähemal määral. Seda näitasid esmalt SEM-i pildid: 0,5 M ja 1 M elektrolüüdi kasutamisel olid lehed muutunud palju kortsulisemaks, mis viitab grafiidi oksüdatsioonil sp^2 -hübridiseerunud struktuuri lõhestumisele. EDX tulemused olid kooskõlas SEM-i piltidega: 0,5 M ja 1 M elektrolüüdi puhul oli grafeen-oksiidis hapniku osakaal vastavalt 25% ja 23%.

Järgnevalt uuriti erinevaid grafeen-oksiidi massiprotsendilisi sisaldusi ioonises vedelikus koormuskatsete näol. Leiti, et taluvuspiir muutus massiprotsendi suurenemisel kõrgemaks. Madalamatel koormustel olid kõige paremad tulemused 0,5%-lisel grafeen-oksiidi ja ioonise vedeliku segudel.

0,5%-lise massiprotsendiga tehti ka tunniajalised triboloogilised vastupidavuskatsed. Tulemused näitasid, et 0,5 M ja 1 M elektrolüüdiga eraldatud grafeen-oksiid vähendas ioonise vedeliku poolt tekitatud kulumisjälge vastavalt 3% ja 11%. 0,1 M elektrolüüdiga saadud grafeen-oksiidi kasutamisel lisandina olid kulumisjäljed tunduvalt suuremad.

Töös leiti, et elektrokeemiliselt eraldatud grafeen-oksiidi kasutamine ioonise vedeliku lisandina määrdeaines vähendab teras-teras kokkupuutel kulumisjälge kuni 11%, kui grafeen-oksiidi massiprotsent ioonises vedelikus on 0,5% ning elektrolüüdiks on kasutatud 1 M väävelhappe lahust.

Electrochemically Exfoliated Graphene-Oxide and its Tribological Properties as an Additive in Ionic Liquids

This thesis was focused on studying electrochemically exfoliated graphene oxide and the effect of molar concentration of the used electrolyte on its structure. After exfoliation, the oxidized graphite flakes were sonicated to get graphene oxide (GO) sheets and submitted to centrifugation before adding it to an ionic liquid (IL).

One hour long tribological tests were performed on different GO-IL mixtures with a 0.5wt% of GO in IL. The four-ball tribometer was used based on standard ASTM D4172. The wear scars on steel balls were then measured and the lubricating effect of different GO-IL mixtures was compared.

Three different molar concentrations of the electrolyte were used: 0.1 M, 0.5 M and 1 M. When GO sheets were exfoliated, they were characterized with a scanning electron microscope (SEM) and an energy-dispersive x-ray spectroscopy (EDX). The SEM images showed significant wrinkling of the GO sheets of the 0.5 M and 1 M electrolyte, less so with the 0.1 M. The wrinkling alludes to the oxidation of the carbon-based layers that breaks the sp^2 -hybridized structure of graphite. EDX results confirmed it: the GO of the 0.1 M electrolyte had an oxygen content of 18% and the 0.5 M and 1 M had 25% and 23%, respectively.

Using a 0.5wt% of GO-IL, the three mixtures were submitted to one-hour tribological tests. The wear scar diameter of the GO of 1M electrolyte had an 11% decrease from the one of pure IL, 0.5M had a 3% decrease. The coefficient of friction, however, did not change significantly. The GO therefore probably adsorbed onto the surface and balanced out the different wearing processes that were side effects to direct friction. The scar diameter of the GO of 0.1M electrolyte was significantly larger than that of pure IL.

Based on the results, it can be concluded that using electrochemically exfoliated graphene oxide as an additive in an ionic liquid lubricant for steel-steel contact, GO can reduce the wear scar up to 11%. The best lubricating properties were achieved when 1 M electrolyte was used for GO exfoliation and 0.5wt% GO was added to ionic liquid.

Tänuavaldused

Bakalaureusetöö valmimisega soovin eelkõige tänada enda juhendajaid Triin Kangurit ja Triinu Taaberit. Tänan Urmas Joosti, kes aitas mind GO sünteesi praktilise meetodiga ning Rando Saart, kes aitas teostada SEM-i ja EDX mõõtmisi. Tänuõnad avaldan ka Martin Timuskile, kelle kaudu sain ultrahelisondi kasutada ning Hele Siimonile ja Martin Järveküljele nõuannete eest.

Kasutatud kirjandus

1. B. Bhushan. „Principles and Applications of Tribology“ (John Wiley & Sons, 2013)
2. R.L. Fusaro, M.M. Khonsari, „Liquid Lubrication for Space Applications“ (NASA, 1992)
3. Y. Kondo, T. Koyama, S. Sasaki. „Tribological Properties of Ionic Liquids.“ (InTech. 2013), 128-137.
4. J. Fuente. Graphene, *Graphenea* kodulehekül. Kasutatud 18.05.2016. Kättesaadav: <http://www.graphenea.com/pages/graphene#.VzyCr0yKQ1I>.
5. J. Fuente. Graphene Oxide. *Graphenea* kodulehekül. Kasutatud 18.05.2016. Kättesaadav: <http://www.graphenea.com/pages/graphene-oxide#.VuWKeieUP-s>.
6. G.L. Hornyak, H.F. Tibbals, J. Dutta, J.J. Moore. „Introduction to Nanoscience & Nanotechnology“ (Taylor & Francis Group, LLC, Boca Raton, 2009), 439-443.
7. A. Jorio, R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. „Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems“ (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2011), 3-5.
8. P. Tripathi, C.R.P. Patel, M.A. Shaz, O.N. Srivastava. „Synthesis of High-Quality Graphene through Electrochemical Exfoliation of Graphite in Alkaline Electrolyte“ (Banaras Hindu University, Banaras, 2013),
9. J. Fuente. Reduced Graphene Oxide, *Graphenea* kodulehekül. Kasutatud 10.05.2016. Kättesaadav: <http://www.graphenea.com/pages/reduced-graphene-oxide#.VuGvhpKUP-s>.
10. D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff. „The Chemistry of Graphene Oxide“. *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 232. (2010)
11. T.S. Sreeprasad, V. Berry. „How Do the Electrical Properties of Graphene Change with its Functionalization?“ (Wiley-VCH Verlag GmbH & KGaA, Weinheim, 2013), 341-350.
12. Graphene Oxide: an introduction. *Graphene-Info* kodulehekül. (Metalgrass software, 2009). Kasutatud 14.05.2016. Kättesaadav: <http://www.graphene-info.com/graphene-oxide>.
13. M. Freemantle. „Introduction to Ionic Liquids.“ (The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2010). 1-5; 32.
14. R.G. Reddy. "Novel Molten Salts Thermal Energy Storage for Concentrating Solar Power Generation.“ University of Alabama College of Engineering. Kasutatud 16.03.2016.

Kättesaadav:

http://energy.gov/sites/prod/files/2014/01/f7/csp_review_meeting_042413_reddy.pdf.

15. S. Zhang, N. Sun, X. He, X. Lu, X. Zhang. „Physical Properties of Ionic Liquids: Database and Evaluation.“ *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **35**, No 4 (2006).

16. U. Bröckel, W. Meier, G. Wagner. “Product Design and Engineering: Formulation of Gels and Pastes”. (Wiley VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2013).

17. S.S.Y. Tan, D.R. MacFarlane. “Ionic Liquids in Biomass Processing.” B. Kirchneri kogumikust *Ionic Liquids*. (Berlin : Springer-Verlag, 2009). 320-325

18. H. Kinoshita, M. Kondo, Y. Nishina, M. Fujii. „Anti-Wear Effect of Graphene Oxide in Lubrication by Fluorine-Containing Ionic Liquid for Steel.“ *Tribology Online*, **10**, 91-95 (2015)

19. D. Tempel, P. Henderson, J. Brzozowski. „Reactive liquid based gas storage and delivery systems.“ Patent nr. US20040206241, Ameerika Ühendriigid, (2013)

20. A new Air Products technology Based on ionic liquid by Dan Tempel of Air Products. *Center for Greenchemistry and Catalysis* koduleht. Kasutatud 16.03.2016. Kättesaadav: <http://www.ionicliquid.org/en/application/2014-04-24/35.html>. (2014)

21. What is Tribology? *Tribocoating* koduleht. Kasutatud 12.05.2016. Kättesaadav: <http://www.tribocoating.de/What-is-Tribology.79.0.html?&L=2>.

22. H.J. Butt, K. Graf, M. Kappl. „Physics and Chemistry of Interfaces“ (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2006). 242-263.

23. Introduction to Tribology - Friction. University of Washington. kasutatud 12.05.2016. Kättesaadav:

<http://depts.washington.edu/nanolab/ChemE554/Summaries%20ChemE%20554/Introduction%20Tribology.htm>.

24. I. Minami. „Ionic Liquids in Tribology“. *Molecules*, **14**, 2286-2305 (2009).

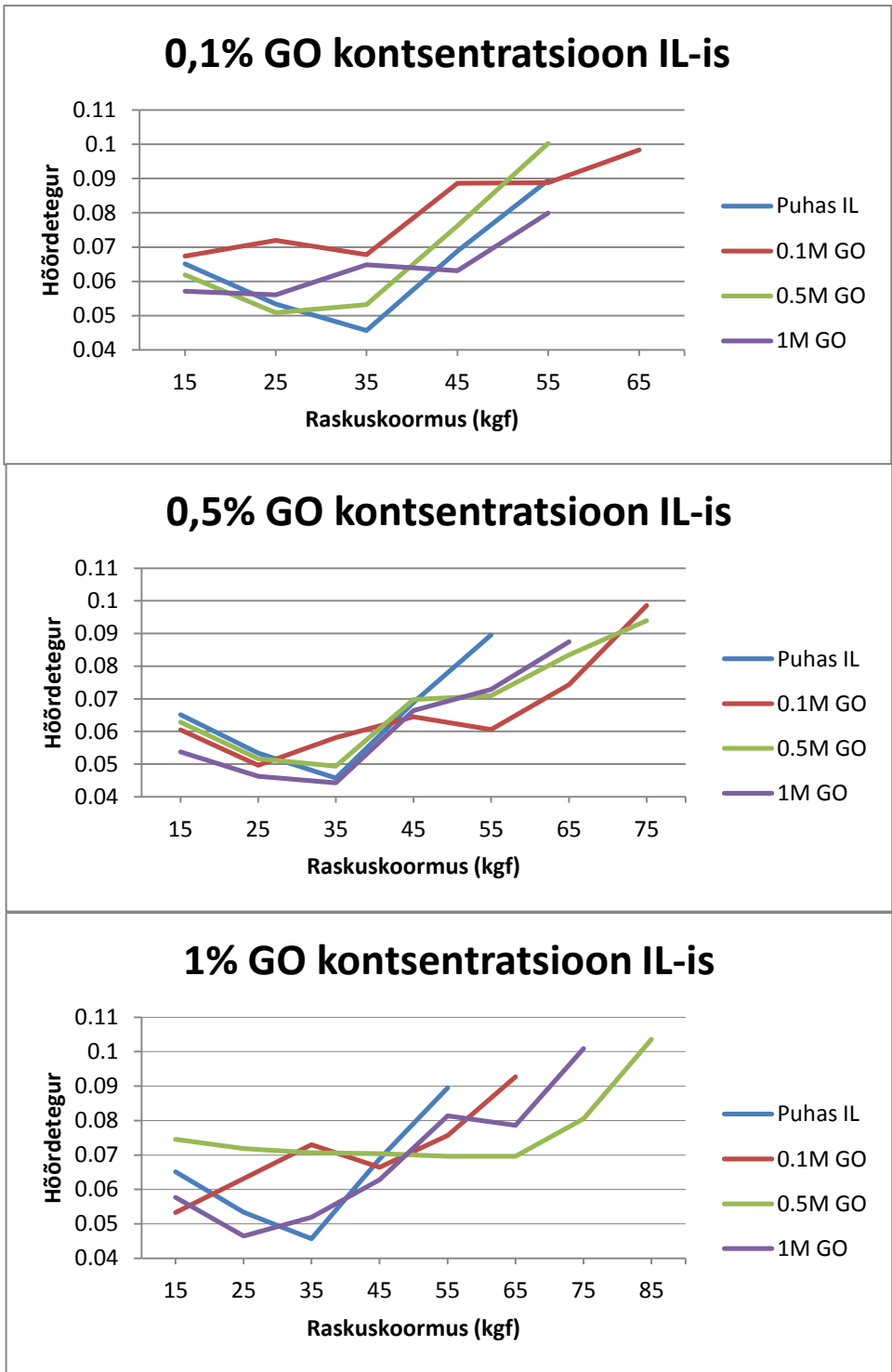
25. M. Bermudez, A. Jimenez, J. Sanes, F. Carrion. “Ionic Liquids as Advanced Lubricant Fluids”. *Molecules*, **14**, 2888-2908 (2009)

26. M.I.H. Chua, M.F.B. Abdollah, H. Amiruddin, N. Tamaldin, N.R.M. Nuri. „The potential of hBN nanoparticles as friction modifier and antiwear additive in engine oil“. *Mechanics & Industry*, **17**, 103 (2015)

27. Pin-on-disc. *Metallurgie et Science des Materiaux* koduleht. Kasutatud 12.05.2016. Kättesaadav: <http://www.metaux.ulg.ac.be/metaux/index.php?page=pin-on-disc>.
28. Standard Test Method for Wear Preventive Characteristics of Lubricating Fluid (Four-Ball Method). (ASTM international, Pennsylvania, 1999)
29. Määrdeained ja tehnilised vedelikud. *Eesti Lennuakadeemia* koduleht Kasutatud 12.05.2016. Kättesaadav: http://www.eava.ee/opiobjektid/mto/aerokytus/5_mrdeained_ja_tehnilised_vedelikud.html.
30. T. Mang, W. Dresel. „Lubricants and Lubrication.“ (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2007)
31. J. Viesca, M. Anand, D. Blanco, A. Fernandez-Gonzalez, A. Garcia, M. Hadfield. „Tribological Behaviour of PVD Coatings Lubricated with a FAP - Anion-Based Ionic Liquid used as an Additive“ *Lubricants*. **4**. (2016)
32. V. Pejakovic, M. Kalin. “Frictional behaviour of imidazolium sulfate ionic liquid additives under mixed slide-to-roll conditions: Part 1 — Variation of mixtures with identical weight ratio of ionic liquid additive.” *Lubrication Science*. **27**. 463-477 (2014)
33. V. Totolin, I. Minami, C. Gabler, N. Dörr. “Halogen-free borate ionic liquids as novel lubricants for tribological applications”. *Tribology International*. **67**. 191-198 (2013)
34. A.M. Abdelkader, I.A. Kinloch, R.A.W. Dryfe. „High-yield electro-oxidative preparation of graphene oxide.“ *Chem. Commun.* **50**. 8402-8404 (2014)
35. C. Su, A. Lu, Y. Xu, F. Chen, A.N. Khlobystov, L. Li. „High-Quality Thin Graphene Films from Fast Electrochemical Exfoliation“. *American Chemical Society*, **5**, No. 3. 2332-2339 (2011)
36. K. Parvez, R. Li, S.R. Puniredd, Y. Hernandez, F. Hinkel, S. Wang, X. Feng, K. Müllen. „Electrochemically Exfoliated Graphene as Solution-Processable, Highly Conductive Electrodes for Organic Electronics“. *American Chemical Society*. **7**. No. 4. 3598-3606 (2013)
37. O.C. Compton, S.T. Nguyen. „Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials.“ (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim) *Small*. **6**, No. 6. (2010)
38. V. Skakalova, A.B. Kaiser. „Graphene: Properties, Preparation, Characterisation and Devices“ (Woodhead Publishing, 2014). 83-91.

39. Y. Chen. „Graphene Synthesis and Assembly for Graphene Actuators.“ (University of Florida, 2012). 11-14.
40. K.E. Johnson. „What's an Ionic Liquid?“ (The Electrochemical Society, 2007).
41. Tribology. *National Programme on Technology Enhanced Learning* koduleht. Külastatud 07.03.2016. Kättesaadav: <http://www.nptel.ac.in/courses/112102015/3> (2013)

Lisa 2: (Keskmistatud) Hõõrdetegurite sõltuvus neile avaldatud koormusest



Lisa 3: Vastupidavuskatse kulumisalade projektsioonipindalad

	Kuuli nr.	Projektsioonipindalad (mm ²)			Hõõrdetegur
		Katse 1	Katse 2	Katse 3	
IL (puhas)	1	0,278	0,248	0,292	
	2	0,280	0,252	0,320	
	3	0,260	0,249	0,322	
Keskmine		0,273	0,249	0,311	
Keskmine kokku		0,278			0,0356
+ 0,5% 0,1M	1	0,607	0,360		
	2	0,520	0,361		
	3	0,575	0,375		
Keskmine		0,568	0,365		
Keskmine kokku		0,467			0,0497
+0,5% 0,5M	1	0,283	0,262		
	2	0,267	0,293		
	3	0,267	0,253		
Keskmine		0,273	0,269		
Keskmine kokku		0,271			0,0353
+0,5% 1M	1	0,253	0,227		
	2	0,255	0,269		
	3	0,246	0,251		
Keskmine		0,251	0,249		
Keskmine kokku		0,250			0,0370

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Allan Kossas (sündinud 28.05.1994),

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „Grafeen-oksiidi elektrokeemiline eraldamine ja selle triboloogilised omadused ioonse vedeliku lisandina“,

mille juhendajad on Triin Kangur ja Triinu Taaber,

- 1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
 - 1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
 3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **01.06.2016**