

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0010552 (43) 공개일자 2014년01월27일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C23C 26/00 (2006.01) C01B 31/04 (2006.01) (21) 출원번호 10-2012-0076599 (22) 출원일자 2012년07월13일 심사청구일자 2012년07월13일		(71) 출원인 한국기계연구원 대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동) (72) 발명자 이제욱 경상남도 창원시 성산구 가음정동 재료연구소아파트 501호 변준형 부산광역시 남구 분포로 113, 215동 2404호(용호동, 엘지메트로시티아파트) (74) 대리인 이원회

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **스테인레스 스틸을 스핀코팅법을 이용하여 산화 그래핀 또는 환원된 산화 그래핀으로 코팅하는 방법 및 이에 의한 산화 그래핀 또는 환원된 산화 그래핀이 코팅된 스테인레스 스틸**

(57) 요약

본 발명은 스테인레스 스틸을 산화 그래핀 또는 환원된 산화 그래핀으로 코팅하는 방법 및 이에 의해 산화 그래핀 또는 환원된 산화 그래핀이 코팅된 스테인레스 스틸에 관한 것으로, 구체적으로 본 발명의 분산액에 산화 그래핀 분말을 분산하여 산화 그래핀 혼합용액을 제조하는 단계(단계 1); 및 상기 단계 1의 산화 그래핀 혼합용액을 스핀코팅법에 의해 스테인레스 스틸에 도포하여 스테인레스 스틸의 표면에 산화 그래핀 박막을 형성시키는 단계(단계 2)를 포함하는 스테인레스 스틸을 산화 그래핀으로 코팅하는 방법 및 상기 단계 2의 스테인레스 스틸 표면에 형성된 산화 그래핀 박막을 환원시키는 단계(단계 3)를 포함하는 스테인레스 스틸을 환원된 산화 그래핀으로 코팅하는 방법은 물리적 화학적으로 불활성인 그래핀을 스테인레스 스틸에 코팅함으로써 스테인레스 스틸의 내부식성을 향상시키고, 스핀코팅법에 의해 스테인레스 스틸의 표면을 코팅함으로써 코팅 공정이 용이할 뿐만 아니라, 산화 그래핀층이 코팅된 스테인레스 스틸을 하이드라진 환원제 처리 또는 열처리를 통해 환원시킴으로써 산화 그래핀의 코팅에 의한 스테인레스 스틸 표면의 전도성 저하를 방지하면서 내부식성 및 내산화성을 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

이원오

경상남도 창원시 성산구 성주동 일신대동프리빌리
지아파트 111동 602호

이상복

경상남도 김해시 장유면 관동리 팔판마을
푸르지오4단지 407동 305호

이진우

경상남도 창원시 성산구 가음정로43번길 22, A동
102호(가음동, 효성기계아파트)

하현영

경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 (상남동)

정병문

서울특별시 강서구 허준로 47 가양2단지아파트
210동 606호(가양동, 가양2단지아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20100027969

부처명 교육과학기술부

연구사업명 글로벌연구실사업(GRL)

연구과제명 구조용 다기능성 마이크로/나노 복합재료 개발(2/3)

기 여 율 1.2/3

주관기관 한국기계연구원 부설 재료연구소

연구기간 2011.09.01 ~ 2012.08.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 PNK2870

부처명 지식경제부

연구사업명 주요사업

연구과제명 극한환경재료 연구개발 및 기술기반 구축(4/5)

기 여 율 0.9/3

주관기관 한국기계연구원 부설 재료연구소

연구기간 2012.01.01 ~ 2012.12.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 PNK2960

부처명 지식경제부

연구사업명 주요사업

연구과제명 선택적 표면 기능화를 통한 edge 조립형 graphene sheet 제조 및 복합화 기술 연구(2/3)

기 여 율 0.9/3

주관기관 한국기계연구원 부설 재료연구소

연구기간 2012.01.01 ~ 2012.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

분산액에 산화 그래핀 분말을 분산하여 산화 그래핀 혼합용액을 제조하는 단계(단계 1); 및
상기 단계 1의 산화 그래핀 혼합용액을 스펀코팅법에 의해 스텐레스 스틸에 도포하여 스텐레스 스틸의 표면에 산화 그래핀 박막을 형성시키는 단계(단계 2);
를 포함하는 스펀코팅법을 이용하여 스텐레스 스틸을 산화 그래핀으로 코팅하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 단계 1의 산화 그래핀 분말은 화학적 합성법에 의하여 제조된 것을 특징으로 하는 스펀코팅법을 이용하여 스텐레스 스틸을 산화 그래핀으로 코팅하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 단계 1의 산화 그래핀 혼합용액에서 산화 그래핀의 함량은 0.01 - 10 중량%인 것을 특징으로 하는 스펀코팅법을 이용하여 스텐레스 스틸을 산화 그래핀으로 코팅하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 단계 1의 분산액은 KOH 수용액, DMF 및 에탄올로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 1종인 것을 특징으로 하는 스펀코팅법을 이용하여 스텐레스 스틸을 산화 그래핀으로 코팅하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 단계 2의 산화 그래핀 혼합용액이 도포되는 스텐레스 스틸은 오존처리된 것을 특징으로 하는 스펀코팅법을 이용하여 스텐레스 스틸을 산화 그래핀으로 코팅하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 단계 2의 스펀코팅법은 30 - 120 초 동안 500 - 3000 rpm의 회전 속도로 수행되는 것을 특징으로 하는 스펀코팅법을 이용하여 스텐레스 스틸을 산화 그래핀으로 코팅하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 단계 2의 스펀코팅법은 스텐레스 스틸이 회전하는 중에 0.01 - 0.1 ml의 산화그래핀 혼합용액을 2 - 4 번

에 나누어 떨어뜨려주면서 수행되는 것을 특징으로 하는 스프인코팅법을 이용하여 스텐레스 스틸의 산화 그래핀으로 코팅하는 방법.

청구항 8

분산액에 산화 그래핀 분말을 분산하여 산화 그래핀 혼합용액을 제조하는 단계(단계 1);

상기 단계 1의 상기 산화 그래핀 혼합용액을 스프인코팅법에 의해 스텐레스 스틸에 도포하여 스텐레스 스틸의 표면에 산화 그래핀 박막을 형성시키는 단계(단계 2); 및

상기 단계 2의 스텐레스 스틸 표면에 형성된 산화 그래핀 박막을 환원시키는 단계(단계 3);

를 포함하는 스프인코팅법을 이용하여 스텐레스 스틸을 환원된 산화 그래핀으로 코팅하는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 단계 3의 산화 그래핀의 환원은 산화 그래핀이 증착된 스텐레스 스틸을 하이드라진 환원제가 들어있는 용기에 넣고 35 - 45 ℃의 온도에서 3 - 24 시간 동안 처리하여 수행되는 것을 특징으로 하는 스프인코팅법을 이용하여 스텐레스 스틸을 환원된 산화 그래핀으로 코팅하는 방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 단계 3의 산화 그래핀의 환원은 아르곤 분위기에서 150 - 800 ℃의 온도로 열처리하여 수행되는 것을 특징으로 하는 스프인 코팅법을 이용하여 스텐레스 스틸을 환원된 산화 그래핀으로 코팅하는 방법.

청구항 11

제1항의 방법에 의해 산화 그래핀이 코팅되거나 제8항의 방법에 의해 환원된 산화 그래핀이 코팅된 스텐레스 스틸.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 스텐레스 스틸의 내부식성을 향상시키기 위한 스프인코팅법을 이용하여 스텐레스 스틸을 산화 그래핀 또는 환원된 산화 그래핀으로 코팅하는 방법 및 이에 의한 산화 그래핀 또는 환원된 산화 그래핀이 코팅된 스텐레스 스틸에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 일반적으로 금속재료는 그 특성상 표면 또는 결합부가 주변환경에 의해 화학 적 반응이나 물리적인 충격 등에 의해 변질 및 파괴되면서 이 부위에 집중적으로 부식이 일어나 금속 자체의 내구성을 저하하게 된다.

[0003] 금속에 발생하는 부식을 방지하기 위한 방법으로 금속 자체에 다른 원소를 첨가하여 화학적으로 안정된 합금으로 만드는 방법, 금속의 표면에 부식을 유발하는 물질들이 접촉하지 못하도록 화학적으로 안정화된 코팅액을 도

포하여 표면을 처리하는 방법 등이 있다.

[0004] 상기 금속 자체에 다른 원소를 첨가하여 화학적으로 안정된 합금으로 만드는 방법에 의한 합금 중 가장 대표적인 것이 스테인레스 스틸이다. 스테인레스 스틸이란 철의 최대 결점인 내식성의 부족을 개선할 목적으로 만들어진 12 - 18%의 Cr을 함유한 내식성이 아주 강한 합금 강의 총칭이다. 상기 Cr은 Cr_2O_3 를 형성하여 철 금속 내로 침입하는 산소를 차단함으로써 내식성을 향상시킨다. 스테인레스 스틸은 질산 또는 보통의 유기산에는 충분히 견디지만 염분, 표백제, 염화 비닐 조각재 매연, 염산 등으로부터의 염화 이온 또는 연소배기가스, 온천의 중기 등으로부터의 황산화물에 의해 침식되는 문제점이 있다. 따라서, 상기 스테인레스 스틸에 화학적으로 안정화된 물질로 코팅하는 표면처리방법에 의해 내부식성을 향상시킬 필요가 있다.

[0005]

[0006] 상기 표면처리방법으로는 용융 도금, 연착 도금, 화성 처리, 유기질 피막처리, 무기질과 유기질 혼합처리방법 등이 있으며, 최근 스프인코팅법에 의하여 금속 표면을 처리하는 방법이 많이 사용되고 있다. 스프인코팅법은 코팅할 물질의 용액이나 액체 상태의 코팅할 물질을 코팅이 필요한 기질 위에 떨어뜨리고 고속으로 회전시켜 얇게 퍼지게 하는 코팅 방법으로, 기질 위에 얇은 코팅막을 형성할 수 있으며 회전 속도, 회전 시간 또는 코팅하기 위한 물질의 농도에 따라 코팅막의 두께를 조절할 수 있는 장점이 있다.

[0007] 또한, 금속의 표면처리에 사용되는 코팅 물질은 금속의 특성과 용도, 주변환경에 따라 여러 가지의 코팅액이 사용되고 있으며 주로, 니켈(Ni), 크롬(Cr), 아연(Zn), 동(Cu) 등이 주성분으로 사용되고 있으며, 최근에는 그래핀을 코팅하여 내부식성을 증가시키는 다양한 연구가 진행되고 있다.

[0008] 그래핀은 탄소 원자로 이루어져 있으며 원자 1개의 두께로 이루어진 얇은 막으로서 그래핀의 제조방법은 흑연의 층분리를 이용한 Top-down 합성방법, 니켈, 구리 등의 금속 촉매를 이용한 화학기상증착법, 환원제를 이용한 화학적 방법 등이 있다. 상기 Top-down 합성방법은 풍부한 저가의 흑연 원료를 사용하여 생산비용이 싸고 넓은 표면적을 가져 분산성이 우수하다는 장점이 있지만 대량생산이 어렵다는 문제점이 있다. 다음으로, 상기 화학기상증착법 고투명성, 높은 전도도를 지닌 그래핀 필름을 생산할 수 있지만 섭씨 1000 ℃ 이상의 고온이 요구되고 제조시간이 길다는 문제점이 있다. 다음으로, 상기 환원제를 이용한 화학적 방법은 산화 그래핀을 환원시키기 위해 별도의 약품이 필요하여 제조공정이 복잡한 문제가 있다.

[0009] 상기 그래핀은 물리적 안정성이 높고, 화학적으로 비활성이며, 일반 대기 조건에서 400 ℃까지 견딜 수 있어 금속에 코팅할 경우, 내부식성을 향상시키는 효과가 있다. 또한 그래핀은 적층된 구조의 그래파이트와 달리 분산 용액을 제조하는 것이 가능하므로, 반응면적이 넓고 대면적에 균일하게 코팅하는 것이 가능하다.

[0010] 종래, 특허문헌 1에는 스테인레스 스틸 기관; 상기 스테인레스 스틸 기관의 적어도 일면에 형성된 버퍼층; 및 상기 버퍼층 위에 코팅된 그래핀층을 포함하는 연료전지용 분리판이 개시되어 있다. 그러나 상기 그래핀층의 코팅은 화학기상증착법에 의한 것으로서 고투명성, 높은 전도도를 지닌 그래핀 필름을 생산할 수 있지만 섭씨 1000 ℃ 이상의 고온이 요구되므로 제조시간이 길다는 단점이 있다.

[0011] 이에, 본 발명자들은 스테인레스의 내부식성을 향상시킬 수 있고 제조공정이 용이한 스테인레스 스틸을 산화 그래핀 또는 환원된 산화 그래핀으로 코팅하는 방법에 관심을 가지고 연구를 진행하던 중, 본 발명의 분산액에 산화 그래핀 분말을 분산하여 산화 그래핀 혼합용액을 제조한 후, 상기 산화 그래핀 혼합용액을 스프인코팅법에 의해 스테인레스 스틸에 도포하여 스테인레스 스틸의 표면에 산화 그래핀 박막을 형성시킴으로써 스테인레스 스틸을 산화 그래핀으로 코팅하는 방법 및 상기 스테인레스 스틸에 형성된 산화 그래핀 박막을 환원제 처리 또는 열처리하여 환원시킴으로써 스테인레스 스틸을 환원된 산화 그래핀으로 코팅하는 방법이 물리적 화학적으로 불활성인 그래핀을 스테인레스 스틸에 코팅함으로써 스테인레스 스틸의 내부식성을 향상시키고, 스프인코팅법에 의해 스테인레스 스틸의 표면을 코팅함으로써 코팅 공정이 용이할 뿐만 아니라, 스테인레스 스틸의 표면에 코팅된 산화 그래핀을 환원시킴으

로써 스텐레스 스틸의 전도성을 저하시키지 않으면서 내부식성 및 내산화성이 향상시킬 수 있음을 확인함으로써 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 대한민국 특허공개 제10-2010-0127577호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명의 목적은 스텐레스 스틸의 내부식성을 향상시키기 위해 스텐레스 스틸을 산화 그래핀 또는 환원된 산화 그래핀으로 코팅하는 방법을 제공하는 데 있다.

[0014] 또한, 본 발명의 목적은 상기 코팅 방법에 의한 산화 그래핀 또는 환원된 산화 그래핀이 코팅된 스텐레스 스틸을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0015] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0016] 본 발명은 분산액에 산화 그래핀 분말을 분산하여 산화 그래핀 혼합용액을 제조하는 단계(단계 1); 및

[0017] 상기 단계 1의 산화 그래핀 혼합용액을 스프인코팅법에 의해 스텐레스 스틸에 도포하여 스텐레스 스틸의 표면에 산화 그래핀 박막을 형성시키는 단계(단계 2);

[0018] 를 포함하는 스텐레스 스틸을 산화 그래핀으로 코팅하는 방법을 제공한다.

[0019] 또한, 본 발명은 상기 코팅 방법에 의한 산화 그래핀이 코팅된 스텐레스 스틸을 제공한다.

[0020] 나아가, 본 발명은 분산액에 산화 그래핀 분말을 분산하여 산화 그래핀 혼합용액을 제조하는 단계(단계 1);

[0021] 상기 단계 1의 산화 그래핀 혼합용액을 스프인코팅법에 의해 스텐레스 스틸에 도포하여 스텐레스 스틸의 표면에 산화 그래핀 박막을 형성시키는 단계(단계 2); 및

[0022] 상기 단계 2의 스텐레스 스틸 표면에 형성된 산화 그래핀 박막을 환원시키는 단계(단계 3);

[0023] 를 포함하는 스텐레스 스틸을 환원된 산화 그래핀으로 코팅하는 방법을 제공한다.

[0024] 또한, 본 발명은 본 발명은 상기 코팅 방법에 의한 환원된 산화 그래핀이 코팅된 스텐레스 스틸을 제공한다.

발명의 효과

[0025] 본 발명의 스텐레스 스틸을 산화 그래핀 또는 환원된 산화 그래핀으로 코팅하는 방법은 물리적 화학적으로 불활성인 그래핀을 스텐레스 스틸에 코팅함으로써 스텐레스 스틸의 내부식성을 향상시키고, 스프인코팅법에 의해 스텐레스 스틸의 표면을 코팅함으로써 코팅 공정이 용이할 뿐만 아니라, 산화 그래핀층이 코팅된 스텐레스 스틸을 환원제처리 또는 열처리를 통해 환원시킴으로써 산화 그래핀의 코팅에 의한 스텐레스 스틸 표면의 전도성 저하

를 방지하면서 내부식성 및 내산화성을 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1은 본 발명에 따른 스프인 코팅법을 이용하여 산화 그래핀을 스텐레스 스틸에 코팅하는 과정을 설명하기 위한 도면이다.
- 도 2은 비교예 1의 스텐레스 스틸 및 본 발명에 따른 실시예 1 - 6의 산화 그래핀 또는 환원된 산화 그래핀이 코팅된 스텐레스 스틸에 대한 분극 실험 과정을 설명하기 위한 도면이다.
- 도 3는 비교예 1의 스텐레스 스틸 및 본 발명에 따른 실시예 1 - 3의 산화 그래핀이 코팅된 스텐레스 스틸에 대한 분극 실험 결과로서 공식 전위-공식 전류 밀도 로그값을 나타낸 그래프이다.
- 도 4은 비교예 1의 스텐레스 스틸 및 본 발명에 따른 실시예 1 - 3의 산화 그래핀이 코팅된 스텐레스 스틸에 대한 분극 실험 결과로서 공식 전류 밀도 로그값을 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 비교예 1의 스텐레스 스틸 및 본 발명에 따른 실시예 1 - 3의 산화 그래핀이 코팅된 스텐레스 스틸에 대한 분극 실험 결과로서 공식 전위를 나타낸 그래프이다.
- 도 6는 본 발명에 따른 실시예 4 - 6의 스텐레스 스틸 표면에 형성된 산화 그래핀 박막을 하이드라진 환원제 처리를 통해서 환원시키는 과정을 설명하기 위한 도면이다.
- 도 7은 비교예 1의 스텐레스 스틸 및 본 발명에 따른 실시예 4 - 6의 환원된 산화 그래핀이 코팅된 스텐레스 스틸에 대한 분극 실험 결과로서 공식 전위-공식 전류 밀도 로그값을 나타낸 그래프이다.
- 도 8은 비교예 1의 스텐레스 스틸, 본 발명에 따른 실시예 2의 산화 그래핀이 코팅된 스텐레스 스틸 및 실시예 4 - 6의 환원된 산화 그래핀이 코팅된 스텐레스 스틸에 대한 분극 실험 결과로서 공식 전류 밀도 로그값을 나타낸 그래프이다.
- 도 9는 비교예 1의 스텐레스 스틸, 본 발명에 따른 실시예 2의 산화 그래핀이 코팅된 스텐레스 스틸 및 실시예 4 - 6의 환원된 산화 그래핀이 코팅된 스텐레스 스틸에 대한 분극 실험 결과로서 공식 전위를 나타낸 그래프이다.
- 도 10는 비교예 1의 스텐레스 스틸 및 본 발명에 따른 산화 그래핀 또는 환원된 산화 그래핀이 코팅된 스텐레스 스틸의 표면 원자현미경(AFM) 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 이하 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0028] 본 발명은 분산액에 산화 그래핀 분말을 분산하여 산화 그래핀 혼합용액을 제조하는 단계(단계 1); 및
- [0029] 상기 단계 1의 산화 그래핀 혼합용액을 스프인코팅법에 의해 스텐레스 스틸에 도포하여 스텐레스 스틸의 표면에 산화 그래핀 박막을 형성시키는 단계(단계 2);
- [0030] 를 포함하는 스텐레스 스틸을 산화 그래핀으로 코팅하는 방법을 제공한다.
- [0031] 이하, 상술한 상기 스텐레스 스틸을 산화 그래핀으로 코팅하는 방법을 더욱 구체적으로 설명한다.
- [0032] 먼저, 본 발명의 스텐레스 스틸을 산화 그래핀으로 코팅하는 방법에 있어서, 상기 단계 1은 분산액에 산화 그래핀 분말을 분산하여 산화 그래핀 혼합용액을 제조하는 단계이다.
- [0033] 구체적으로, 본 발명의 스텐레스 스틸을 산화 그래핀으로 코팅하는 방법에 있어서, 상기 단계 1의 산화 그래핀 분말은 화학적 합성법에 의하여 제조될 수 있다. 예를 들어, 그라파이트 분말을 과망간산칼륨, 오산화인이 포함

된 황산용액에 투입한 후, 이를 걸러내고 탈이온수로 세척하여 건조하면 산처리된 그래파이트 분말을 얻게 된다. 상기 산처리된 그래파이트 분말에 과망간칼륨과 과산화수소를 첨가하고 이를 여과한 후, 미반응된 그래파이트를 제거한다. 또한 상기 반응시 존재한 망간을 제거하기 위하여 염산과 물, 알코올이 혼합된 용액에 세척한 후, 이를 중성이 될 때까지 원심분리를 통하여 세척을 하면 화학적으로 합성된 산화 그래핀을 얻을 수 있다.

[0034] 또한, 본 발명의 스텐레스 스틸을 산화 그래핀으로 코팅하는 방법에 있어서, 상기 단계 1의 산화 그래핀이 분산된 혼합 용액에서 산화 그래핀의 함량은 0.01 - 10 중량%인 것이 바람직하다. 산화 그래핀 혼합 용액에서 산화 그래핀의 함량이 0.01 중량% 미만인 경우에는 산화 그래핀의 함량이 너무 적어 스펀코팅의 효과가 미미한 문제점이 있고, 10 중량%를 초과하는 경우에는 혼합용액의 점도가 높아져서 수용액 상태라기보다는 젤 상태에 가깝게 되므로 스펀코팅법에 의해 코팅되는 산화 그래핀의 함량을 적절하게 제어하지 못하는 문제점이 있기 때문이다. 가장 바람직하게는 산화 그래핀이 분산된 혼합 용액에서 산화 그래핀의 함량이 10 중량%인 것을 사용할 수 있다.

[0035] 나아가, 본 발명의 스텐레스 스틸을 산화 그래핀으로 코팅하는 방법에 있어서, 상기 단계 1의 상기 산화 그래핀을 분산시킬 수 있는 분산액은 산화 그래핀을 분산시킬 수 있고, 스펀코팅에 적합한 용액이라면 제한없이 선택하여 사용할 수 있다. 바람직하게는 KOH 수용액, DMF, 에탄올 등의 용액을 사용할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 KOH 수용액을 사용할 수 있다.

[0036] 다음으로, 본 발명의 스텐레스 스틸을 산화 그래핀으로 코팅하는 방법에 있어서, 상기 단계 2는 단계 1의 산화 그래핀 혼합용액을 스펀코팅법에 의해 스텐레스 스틸에 도포하여 스텐레스 스틸의 표면에 산화 그래핀 박막을 형성시키는 단계이다.

[0037] 구체적으로, 본 발명의 스텐레스 스틸을 산화 그래핀으로 코팅하는 방법에 있어서, 상기 단계 2의 산화 그래핀 혼합용액이 도포되는 스텐레스 스틸은 오존처리된 것을 사용할 수 있다. 이는 스텐레스 스틸과 산화 그래핀 혼합용액의 접착성을 향상시키기 위한 것으로 스텐레스 스틸을 오존처리장비를 이용하여 10 - 20 분 동안 기관의 표면에 오존처리를 진행한 스텐레스 스틸을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 16 분 동안 오존처리를 진행한 스텐레스 스틸을 사용할 수 있다.

[0038] 또한, 본 발명의 스텐레스 스틸을 산화 그래핀으로 코팅하는 방법에 있어서, 상기 단계 2의 스펀코팅은 30 - 120 초 동안 500 - 3000 rpm의 회전 속도에서 수행될 수 있다. 스펀 코팅은 회전 속도, 회전 시간 등에 의하여 코팅의 두께와 균일성이 결정되므로 이의 적합한 조합을 결정하는 것이 중요하다. 본 발명의 스텐레스 스틸을 산화 그래핀으로 코팅하는 방법에 있어서, 바람직하게는 60 초 동안 및 700, 1500 또는 2000 rpm의 회전 속도로 스펀코팅을 수행할 수 있다.

[0039] 나아가, 본 발명의 스텐레스 스틸을 산화 그래핀으로 코팅하는 방법에 있어서, 상기 단계 2의 스펀코팅은 스텐레스 스틸이 회전하는 중에 0.01 - 0.1 ml의 산화 그래핀 혼합용액을 2 - 4 번에 나누어 떨어뜨려주면서 수행될 수 있다. 상기와 같이 수회 나누어 떨어뜨려 주는 것은 기질에 코팅할 물질을 더욱 균일하게 코팅하기 위함이며, 본 발명의 스텐레스 스틸을 산화 그래핀으로 코팅하는 방법에 있어서, 바람직하게는 0.021 ml의 산화 그래핀 혼합용액을 3 번에 나누어 떨어뜨려주면서 스펀 코팅을 수행할 수 있다.

[0040] 또한, 본 발명의 스텐레스 스틸을 산화 그래핀으로 코팅하는 방법에 있어서, 상기 스펀 코팅의 회전 시간이 완료되면 스텐레스 스틸을 장비로부터 제거하여 상온에서 자연 건조하는데, 습한 코팅면이 공기 중의 불순 미립자와 접촉하지 않도록 밀폐된 용기 내에서 6 시간 이상 건조시킴으로써 산화 그래핀이 코팅된 스텐레스 스틸을 얻을 수 있다.

- [0041] 나아가, 본 발명은 분산액에 산화 그래핀 분말을 분산하여 산화 그래핀 혼합용액을 제조한 후, 상기 산화 그래핀 혼합용액을 스핀코팅법에 의해 스테레스 스틸에 도포하여 스테레스 스틸의 표면에 산화 그래핀 박막을 형성시키는 방법에 의한 산화 그래핀이 코팅된 스테레스 스틸을 제공한다.
- [0042] 구체적으로, 본 발명의 산화 그래핀이 코팅된 스테레스 스틸에 있어서, 산화 그래핀 층의 두께는 10 nm - 1 μ m 인 것이 바람직하다. 산화 그래핀층의 두께가 10 nm 미만인 경우, 산화 그래핀 코팅에 의해 내부식성이 개선되는 효과가 미미한 문제점이 있고, 산화 그래핀층의 두께가 1 μ m 초과인 경우, 스핀 코팅 시간이 너무 길어질 뿐만 아니라, 스테레스 스틸의 물성을 저해할 수 있는 문제점이 있기 때문이다. 상기 스테레스 스틸에 코팅된 산화 그래핀 층의 두께는 상기 단계 2의 스핀코팅의 회전 속도, 회전 시간 또는 산화 그래핀 혼합용액의 농도에 의해 조절할 수 있다.
- [0043] 본 발명의 코팅 방법에 의한 산화 그래핀이 코팅된 스테레스 스틸은 물리적 화학적으로 불활성인 그래핀을 스테레스 스틸에 코팅함으로써 스테레스 스틸의 내부식성을 향상시키고, 스핀코팅법에 의해 스테레스 스틸의 표면을 코팅함으로써 코팅 공정이 용이한 효과가 있다.
- [0044] 실험예 1의 표 1 및 도 3 - 5를 참조하면, 본 발명의 실시예 1 - 3(각각 스핀 코팅 속도 700, 1500, 2000 rpm)의 산화 그래핀이 코팅된 스테레스 스틸의 공식 전류 밀도의 로그값은 -7 (A/Cm²)이고, 0.45 - 0.55 V의 공식 전위 값에서 국부 부식이 일어남을 알 수 있다. 이를, 비교예 1의 무처리 스테레스 스틸과 비교하여 볼 때, 실시예 2(스핀 코팅 속도 1500 rpm) 및 실시예 3(스핀 코팅 속도 2000 rpm)의 산화 그래핀이 코팅된 스테레스 스틸이 더 적은 공식 전류밀도값을 가지는데, 이는 부식이 이미 시작된 상태에서 부식속도가 더 느린 것을 의미한다.
- [0045] 또한, 부식 전위값에 있어서, 실시예 1 - 3(각각 스핀 코팅 속도 700, 1500, 2000 rpm)의 산화 그래핀이 코팅된 스테레스 스틸이 비교예 1의 무처리 스테레스 스틸보다 더 높은 공식 전위값을 가지는데, 이는 금속의 산화 경향이 더 낮아져, 동일한 조건하에서 부식이 더 늦게 일어남을 의미한다.
- [0046] 이로부터 본 발명의 스핀코팅법을 이용하여 스테레스 스틸을 산화 그래핀으로 코팅하는 방법은 스테레스 스틸의 내부식성을 향상시킬 수 있는 효과가 있음을 알 수 있다.
- [0047] 나아가, 본 발명은 분산액에 산화 그래핀 분말을 분산하여 산화 그래핀 혼합용액을 제조하는 단계(단계 1);
- [0048] 상기 단계 1의 산화 그래핀 혼합용액을 스핀코팅법에 의해 스테레스 스틸에 도포하여 스테레스 스틸의 표면에 산화 그래핀 박막을 형성시키는 단계(단계 2); 및
- [0049] 상기 단계 2의 스테레스 스틸 표면에 형성된 산화 그래핀 박막을 환원시키는 단계(단계 3);
- [0050] 를 포함하는 스테레스 스틸을 환원된 산화 그래핀으로 코팅하는 방법을 제공한다.
- [0051] 이하, 상술한 상기 스테레스 스틸을 환원된 산화 그래핀으로 코팅하는 방법을 더욱 구체적으로 설명한다.
- [0052] 본 발명의 스테레스 스틸을 환원된 산화 그래핀으로 코팅하는 방법에 있어서, 상기 단계 1 및 단계 2는 상술한 스테레스 스틸을 산화 그래핀으로 코팅하는 방법에서 설명한 바와 같다.

- [0053] 다음으로, 스테레스 스틸을 환원된 산화 그래핀으로 코팅하는 방법에 있어서, 상기 단계 3은 상기 단계 2의 스테레스 스틸 표면에 형성된 산화 그래핀 박막을 환원시키는 단계이다.
- [0054] 구체적으로, 스테레스 스틸을 환원된 산화 그래핀으로 코팅하는 방법에 있어서, 상기 단계 3의 산화 그래핀 박막의 환원은 하이드라진 환원제로 처리하여 수행될 수 있다. 상기 하이드라진 환원제 처리는 하이드라진 용액이 들어있는 용기에 산화 그래핀이 코팅된 스테레스 스틸을 넣고 35 - 45 °C의 온도에서 3 - 24 시간 열처리 하여 수행할 수 있다. 3 시간 미만의 열처리하는 경우, 시간이 너무 짧아 하이드라진 증기가 충분히 산화 그래핀을 환원시키지 못하는 문제점이 있고, 24 시간 이상 열처리하는 경우, 하이드라진 증기가 산화 그래핀이 증착된 스테레스에 너무 많이 침투하여 스테레스 표면을 손상시키는 문제점이 있기 때문이다. 본 발명의 스테레스 스틸을 환원된 산화 그래핀으로 코팅하는 방법에 있어서, 상기 하이드라진 환원제 처리는 바람직하게는 40 °C의 온도에서 3 시간 동안 열처리하여 수행될 수 있다.
- [0055] 또한, 스테레스 스틸을 환원된 산화 그래핀으로 코팅하는 방법에 있어서, 상기 단계 3의 산화 그래핀 박막의 환원은 아르곤 분위기에서 열처리하여 수행될 수 있다. 상기 단계 3의 아르곤 분위기에서의 열처리는 150 - 800 °C의 온도에서 수행되는 것이 바람직하다. 150 °C 미만의 온도에서 열처리하는 경우, 온도가 너무 낮아 산화 그래핀의 환원률이 너무 낮아지는 문제점이 있고, 800 °C 초과인 온도에서 열처리하는 경우, 스테레스 스틸에 크랙이 발생할 수 있는 문제점이 있기 때문이다. 본 발명의 스테레스 스틸을 환원된 산화 그래핀으로 코팅하는 방법에 있어서, 바람직하게는 아르곤 분위기 하 400 °C의 온도에서 열처리하여 환원시킬 수 있다.
- [0056] 나아가, 본 발명은 분산액에 산화 그래핀 분말을 분산하여 산화 그래핀 혼합용액을 제조한 후, 상기 산화 그래핀 혼합용액을 스핀코팅법에 의해 스테레스 스틸에 도포하여 스테레스 스틸의 표면에 산화 그래핀 박막을 형성한 다음, 상기 스테레스 스틸 표면에 형성된 산화 그래핀 박막을 환원시키는 방법에 의한 환원된 산화 그래핀이 코팅된 스테레스 스틸을 제공한다.
- [0057] 구체적으로, 환원된 산화 그래핀이 코팅된 스테레스 스틸에 있어서, 산화 그래핀 층의 두께는 10 nm - 1 μm 인 것이 바람직하다. 환원된 산화 그래핀층의 두께가 10 nm 미만인 경우, 환원된 산화 그래핀 코팅에 의해 내부식성이 개선되는 효과가 미미한 문제점이 있고, 환원된 산화 그래핀층의 두께가 1 μm 초과인 경우, 스핀 코팅 시간이 너무 길어질 뿐만 아니라, 스테레스 스틸의 물성을 저해할 수 있는 문제점이 있기 때문이다. 상기 스테레스 스틸에 코팅된 산화 그래핀 층의 두께는 상기 단계 2의 스핀코팅의 회전 속도, 회전 시간 또는 산화 그래핀 혼합용액의 농도에 의해 조절할 수 있다.
- [0058] 실험예 1의 표 2 및 도 7 - 9를 참조하면, 실시예 4 - 6(각각 하이드라진 열처리 시간 3, 6, 24 시간)의 환원된 산화 그래핀이 코팅된 스테레스 스틸의 공식 전류 밀도의 로그값은 -7 (A/Cm²)이고 공식 전위는 약 0.5 - 1.0 V의 값에서 부식이 일어났다. 이를, 비교예 1의 무처리 스테레스 스틸과 비교하여 볼 때, 실시예 4 - 6의 환원된 산화 그래핀이 코팅된 스테레스 스틸이 더 높은 공식 전류밀도값을 가지므로, 이미 부식이 시작된 상태에서는 부식 속도가 더 빠른 것을 알 수 있다.
- [0059] 또한, 부식 전위값에 있어서, 실시예 4 - 6(각각 하이드라진 열처리 시간 3, 6, 24 시간)의 환원된 산화 그래핀이 코팅된 스테레스 스틸이 비교예 1의 무처리 스테레스 스틸보다 더 높은 공식 전위값을 가지므로, 동일 조건 하에서 부식이 더 늦게 일어남을 알 수 있다. 이로부터 본 발명의 스핀코팅법을 이용하여 스테레스 스틸을 환원된 산화 그래핀으로 코팅하는 방법은 스테레스 스틸의 내부식성을 향상시킬 수 있는 효과가 있음을 알 수 있다.
- [0060] 나아가, 실험예 1의 표 1 및 표 2에 나타난 바와 같이, 스테레스 스틸에 환원된 산화 그래핀을 코팅한 경우, 산화 그래핀을 코팅한 경우보다 공식 전위 값이 더 높았다. 이로부터 산화 그래핀이 코팅된 스테레스 스틸보다 환

원된 산화 그래핀이 코팅된 스테레스 스틸이 내부식성이 더욱 향상되었음을 알 수 있다.

[0061] 따라서, 본 발명의 스테레스 스틸을 환원된 산화 그래핀으로 코팅하는 방법은 산화 그래핀의 코팅에 의한 스테레스 스틸 표면의 전도성 저하를 방지하는 동시에 스테레스 스틸의 내부식성을 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

[0062] 이하, 본 발명을 하기의 실시예 및 실험예에 의해 보다 상세하게 설명한다.

[0063] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명의 내용을 예시하는 것일 뿐 발명의 범위가 실시예 및 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0064] <제조예 1> 산화 그래핀의 합성

[0065] 그라파이트 분말을 과망간칼륨, 오산화인이 포함된 황산용액에 투입한 후 이를 걸러내고 탈이온수로 세척하여 건조하면 산처리된 그라파이트 분말을 얻는다. 이에 과망간칼륨과 과산화수소를 첨가하고 이를 여과한 다음 미반응된 그라파이트를 제거하고 또한 반응시 존재한 망간을 제거하기 위하여 염산, 물 및 알코올이 혼합된 용액에서 세척한다. 이를 중성이 될 때까지 원심분리기를 통하여 세척을 하여 화학적으로 합성된 산화 그래핀을 수득한다.

[0066] <실시예 1> 산화 그래핀으로 코팅한 스테레스 스틸 - 1

[0067] 제조예 1에서 합성한 산화그래핀 솔루션(10 wt%) 5 mL을 초음파 세척기에서 3 시간 동안 완전하게 분산시켜 산화 그래핀-스핀코팅용 용액을 제조하였다. 스테레스 스틸과 산화 그래핀 혼합용액의 접착성을 향상시키기 위하여 스테레스 스틸을 오존처리장비를 이용하여 16 분 동안 스테레스 스틸의 표면에 오존처리를 진행한다. 스핀코팅은 회전 속도, 회전 시간, 코팅하기위한 물질의 농도 등에 따라서 코팅되는 두께와 균일성이 결정되므로 이의 적합한 조합을 결정하기 위하여 시간은 60 초, 회전속도는 700rpm의 조건 하에서 스핀코팅을 수행하였다. 또한, 스테레스 스틸의 표면에 균일하게 코팅하기 위하여, 스테레스 스틸 기관이 회전하는 중에 0.021 mL의 산화그래핀 분산용액을 3 번에 나누어 떨어뜨려주며 스핀코팅을 수행하였다. 상기 60 초의 회전시간이 완료되면 기관을 장비로부터 제거하여 상온에서 자연 건조하는데, 습한 코팅면이 공기중의 불순 미립자와의 접촉하는 것을 방지하기 위하여 밀폐된 용기 내에서 6시간 이상 진행함으로써, 스테레스 스틸을 산화 그래핀으로 코팅하였다.

[0068] <실시예 2> 산화 그래핀으로 코팅한 스테레스 스틸 - 2

[0069] 실시예 1에서 스핀 코팅 회전 속도를 1500 rpm으로 진행한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 실시하여 스테레스 스틸을 산화 그래핀으로 코팅하였다.

[0070] <실시예 3> 산화 그래핀으로 코팅한 스테레스 스틸 - 3

[0071] 실시예 1에서 스핀 코팅 회전 속도를 2000 rpm으로 진행한 것을 제외하고, 실시예 1의 방법을 동일하게 수행하여 스테레스 스틸을 산화 그래핀으로 코팅하였다.

[0072] <실시예 4> 환원된 산화 그래핀으로 코팅한 스테레스 스틸 - 1

[0073] 실시예 1에서 제조한 산화 그래핀이 코팅된 스테레스 스틸을 하이드라진 환원제가 들어있는 용기에 넣고 40 ℃의 온도에서 3 시간 동안 열처리하여 스테레스 스틸을 환원된 산화 그래핀으로 코팅하였다. 또는, 실시예 1에서 제조한 산화 그래핀이 코팅된 스테레스 스틸을 질소 분위기에서 400 ℃로 열처리하여 스테레스 스틸을 환원된 산화 그래핀으로 코팅할 수 있다.

[0074] <실시예 5> 환원된 산화 그래핀으로 코팅한 스테레스 스틸 - 2

[0075] 실시예 4에서 하이dra진 환원제가 들어있는 용기에 넣고 40 °C의 온도에서 6 시간 동안 열처리한 것을 제외하고, 실시예 4의 방법을 동일하게 수행하여 스테레스 스틸을 환원된 산화 그래핀으로 코팅하였다.

[0076] <실시예 6> 환원된 산화 그래핀으로 코팅한 스테레스 스틸 - 3

[0077] 실시예 4에서 하이dra진 환원제가 들어있는 용기에 넣고 40 °C의 온도에서 24 시간 동안 열처리한 것을 제외하고, 실시예 4의 방법을 동일하게 수행하여 스테레스 스틸을 환원된 산화 그래핀으로 코팅하였다.

[0078] <비교예 1> 스테레스 스틸

[0079] 본 발명의 제조방법에 의한 환원된 산화 그래핀층이 코팅된 스테레스 스틸의 개선된 내부식성을 비교 확인하기 위하여, 기존의 어떤 증착도 하지 않은 상태의 스테레스 스틸 기판을 준비하였다.

[0080] <실험예 1> 분극 실험

[0081] 본 발명의 코팅 방법에 의한 산화 그래핀 또는 환원된 산화 그래핀이 코팅된 스테레스 스틸의 향상된 내부식성을 확인하기 위하여, 상기 실시예 1 - 3의 산화 그래핀이 코팅된 스테레스 스틸 및 실시예 4 - 6의 환원된 산화 그래핀이 코팅된 스테레스 스틸에 대하여 부식 속도를 측정할 수 있는 분극 실험을 수행하였고, 그 결과를 표 1, 2 및 도 3 - 5와 도 7 - 9에 나타내었다. 분극 실험은, 전기화학적 반응은 2 또는 그 이상의 산화반응과 환원반응으로 이루어지며 전기화학적 반응 중에 전하의 순축적은 있을 수 없다는 전하보전의법칙의 가정을 하는 혼합전위이론에 기인한다.

[0082] 분극실험에 앞서 염수조건의 염화나트륨 수용액(3.5 wt%)을 준비하여 용기에 50 ml정도 채워 준비한다. 도 1에 나타난 바와 같이, 분극실험은 3 전극을 사용하는데 작업전극(working electrode), 기준전극(reference electrode), 상대전극(counter electrode)로 구성이 되어있다. 첫 번째로 작업전극은 측정하고자 하는 샘플과 연결하고 이 샘플은 상기 실시예 1 - 3의 산화 그래핀이 코팅된 스테레스 스틸, 실시예 4 - 6의 환원된 산화 그래핀이 코팅된 스테레스 스틸 기판 또는 비교예 1의 스테레스 스틸 기판으로, 측정을 위하여 지정 면적 (5 × 5 mm)을 제외한 부분을 모두 절연테이프로 감아서 전류가 통하지 않도록 한다. 기준전극은 Ag/AgCl/Saturated KCl 기준전극(BAS Inc.)을 연결한다. 상대전극은 백금을 기반으로 한 전극을 사용하여 연결한다. 이 세 전극을 염화나트륨 수용액 50 ml에 일정 간격으로 침지한 후 분극 곡선을 측정한다.

표 1

[0083]

구분	공식 전류 밀도, $\log I(x 10^{-7})$	공식 전위(V)
실시예 1(spin 700 rpm)	6.27	0.51
실시예 2(spin 1500 rpm)	1.52	0.49
실시예 3(spin 2000 rpm)	0.87	0.49
비교예 1(스테레스 스틸)	2.7	0.22

표 2

[0084]

구분	공식 전류 밀도, $\log I(x 10^{-7})$	공식 전위(V)
실시예 4(하이dra진 3시간 처리)	19	0.57
실시예 5(하이dra진 6시간 처리)	24	0.57

실시예 6(하이드라진 24시간 처리)	150	0.99
비교예 1(스텐레스 스틸)	2.7	0.22

[0085] 그 결과, 상기 표 1 및 도 3 - 5에 나타난 바와 같이, 실시예 1 - 3의 산화 그래핀이 코팅된 스테인레스 스틸의 공식 전류 밀도의 로그값은 $-7 \text{ (A/Cm}^2\text{)}$ 이고 공식 전위는 약 0.5 V의 값에서 부식이 일어났다. 이를, 비교예 1의 무처리 스테인레스 스틸과 비교하여 볼 때, 실시예 2 - 3의 산화 그래핀이 코팅된 스테인레스 스틸은 비교예 1보다 전류밀도값은 더 적고, 실시예 1 - 3의 산화 그래핀이 코팅된 스테인레스 스틸은 비교예 1보다 공식 전위 값이 더 높았다.

[0086] 이로부터, 본 발명의 실시예 2 - 3의 산화 그래핀이 코팅된 스테인레스 스틸은 비교예 1의 무처리 스테인레스 스틸보다 부식 속도가 느리고, 실시예 1 - 3의 산화 그래핀이 코팅된 스테인레스 스틸은 비교예 1의 무처리 스테인레스 스틸보다 동일 조건하에서 부식이 더 늦게 일어남을 알 수 있다. 따라서 본 발명의 스펀코팅법을 이용하여 스테인레스 스틸을 산화 그래핀으로 코팅하는 방법은 스테인레스 스틸의 내부식성을 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

[0087] 또한, 상기 표 2 및 도 7 - 9에 나타난 바와 같이, 실시예 4 - 6의 환원된 산화 그래핀이 코팅된 스테인레스 스틸의 공식 전류 밀도의 로그값은 $-7 \text{ (A/Cm}^2\text{)}$ 이고 공식 전위는 약 0.5 - 1.0 V의 값에서 부식이 일어났다. 이를, 비교예 1의 무처리 스테인레스 스틸과 비교하여 볼 때, 실시예 4 - 6의 환원된 산화 그래핀이 코팅된 스테인레스 스틸 전류밀도값 및 공식 전위 값 모두 비교예 1보다 더 높음을 알 수 있다.

[0088] 이로부터, 본 발명의 실시예 4 - 6의 환원된 산화 그래핀이 코팅된 스테인레스 스틸은 비교예 1의 무처리 스테인레스 스틸보다 동일 조건하에서 부식이 더 늦게 일어남을 알 수 있다. 따라서 본 발명의 스펀코팅법을 이용하여 스테인레스 스틸을 환원된 산화 그래핀으로 코팅하는 방법은 스테인레스 스틸의 내부식성을 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

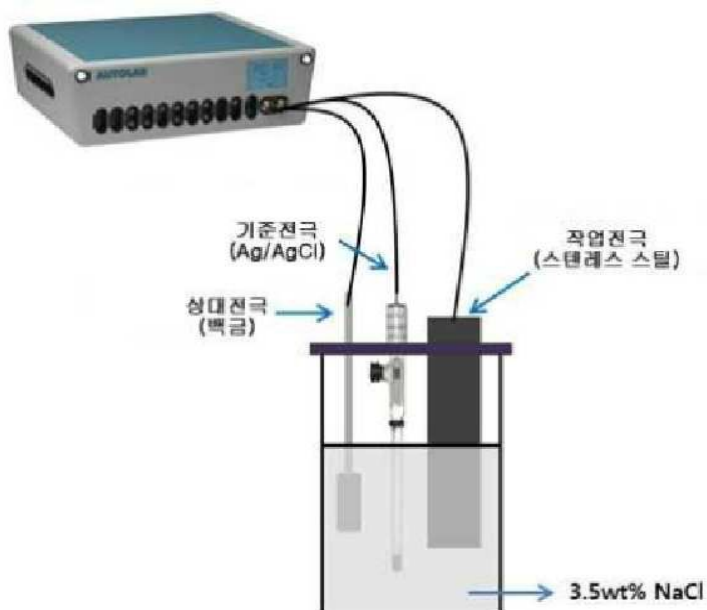
[0089] 나아가, 표 1 및 표 2에 나타난 바와 같이, 스테인레스 스틸에 환원된 산화 그래핀을 코팅한 경우, 산화 그래핀을 코팅한 경우보다 공식 전위 값은 더 높았다. 이로부터 산화 그래핀이 코팅된 스테인레스 스틸보다 환원된 산화 그래핀이 코팅된 스테인레스 스틸이 내부식성이 더욱 향상되었음을 알 수 있다. 따라서, 본 발명의 스테인레스 스틸을 환원된 산화 그래핀을 코팅하는 방법은 산화 그래핀을 코팅에 의한 스테인레스 스틸 표면의 전도성 저하를 방지하는 동시에 스테인레스 스틸의 내부식성을 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

도면

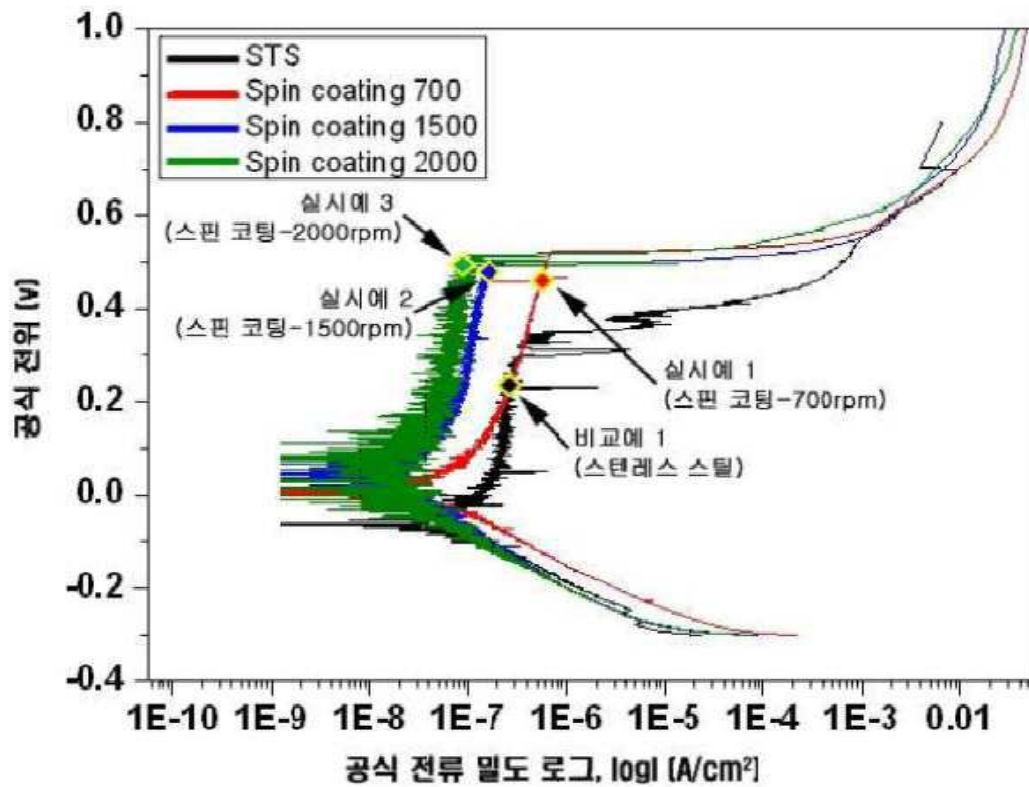
도면1



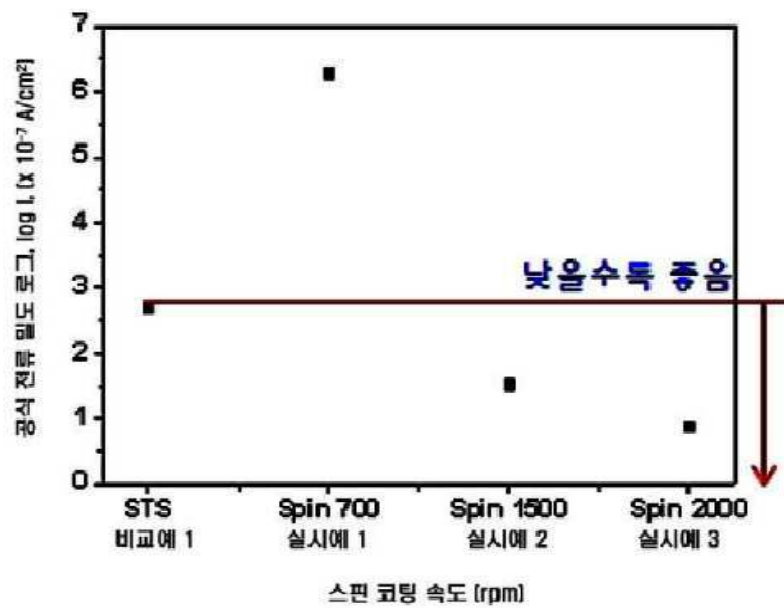
도면2



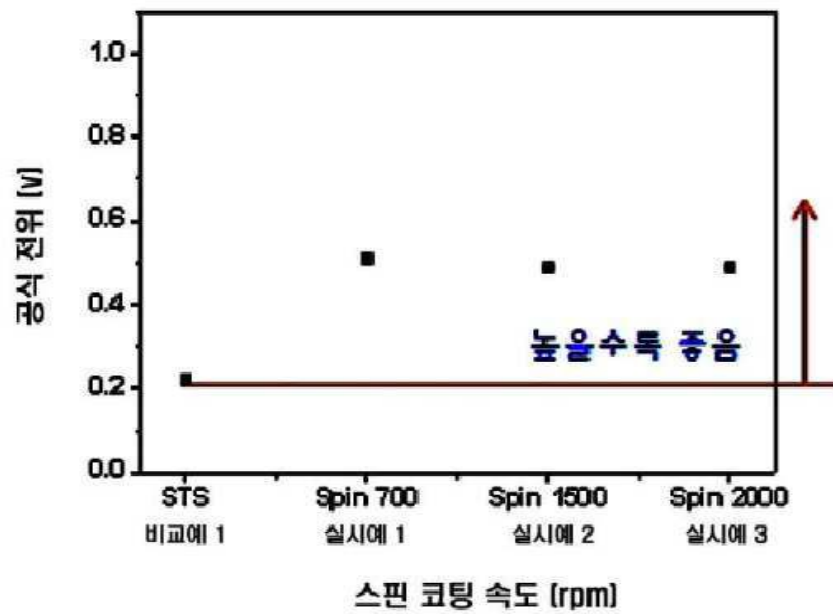
도면3



도면4



도면5



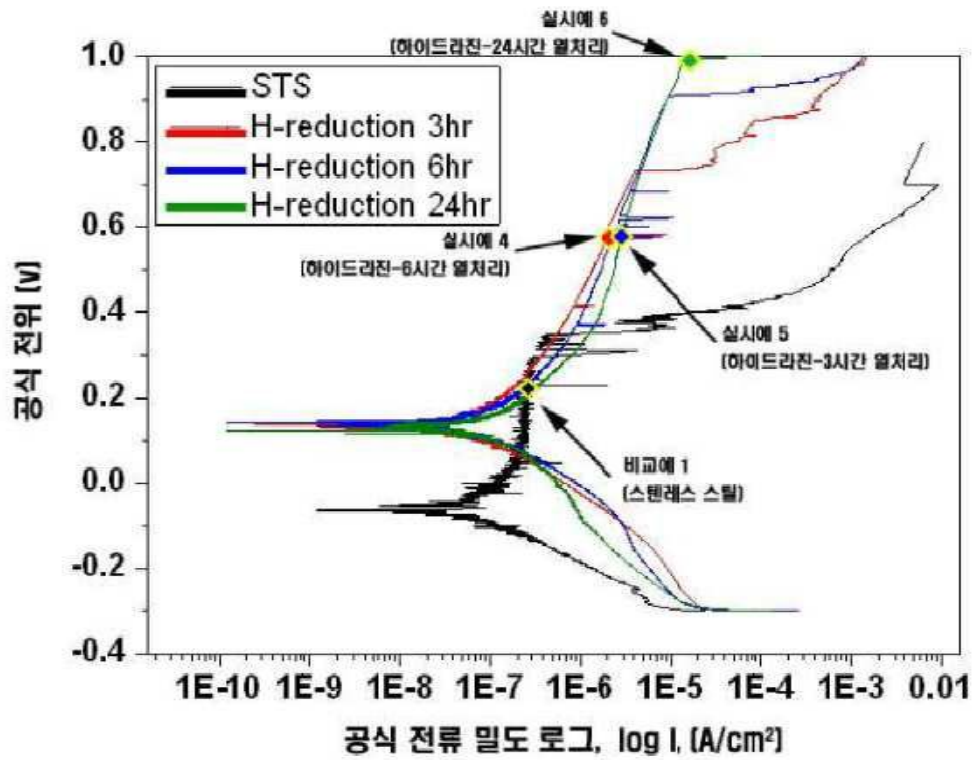
도면6



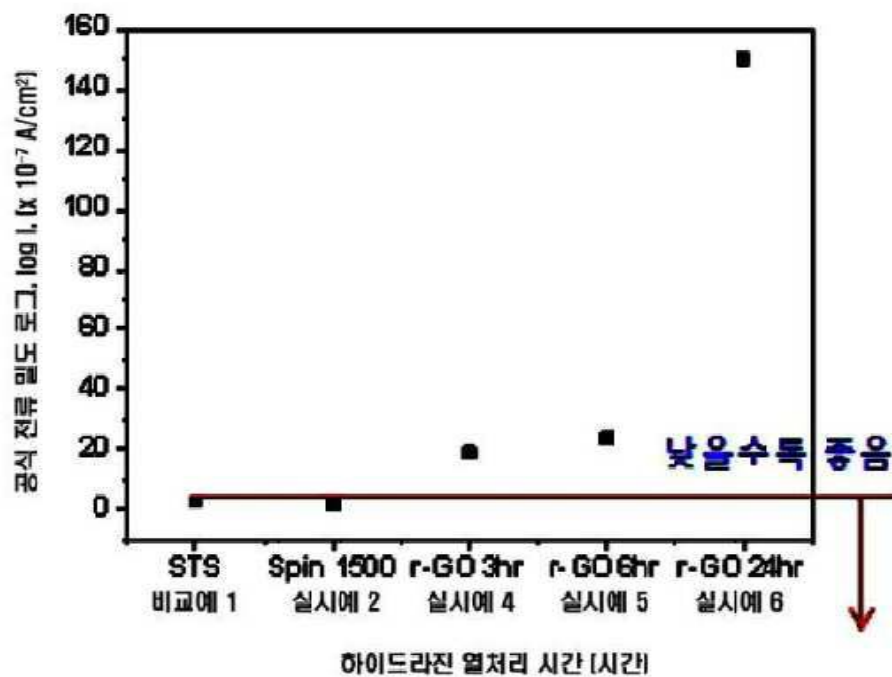
하이드라진 환원제에 의한 산화 그래핀의 환원

- 온도: 40℃
- 열처리 시간: 3, 6, 24 hr

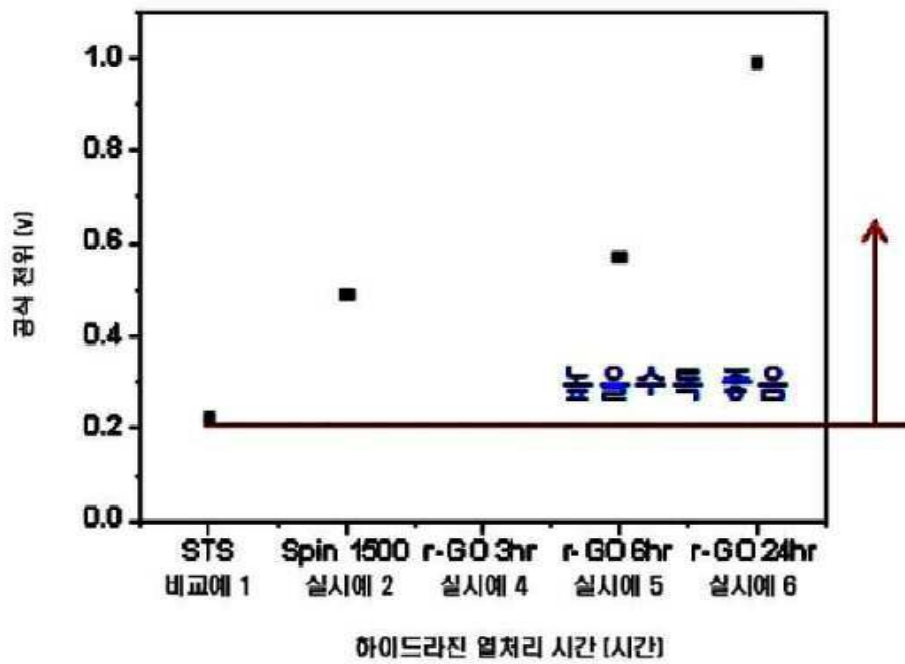
도면7



도면8



도면9



도면10

