



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년04월12일
(11) 등록번호 10-1968604
(24) 등록일자 2019년04월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 16/26 (2006.01) C23C 16/02 (2006.01)
C23C 16/44 (2006.01) C23C 16/455 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C23C 16/26 (2013.01)
C23C 16/0227 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0071616
(22) 출원일자 2018년06월21일
심사청구일자 2018년06월21일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020120099917 A*
KR1020170021297 A*
K. Shimizu et al. Physical Chemistry Chemical
Physics. 2017, vol. 19, pp.18201-18207*
KR1020100127577 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대
학교)
(72) 발명자
전기준
서울특별시 강남구 압구정로 113, 28동 902호 (압
구정동, 미성아파트)
윤중상
인천광역시 연수구 해돋이로84번길 10, 610동 70
3호 (송도동, 송도풍림아이원6단지아파트)
마나발란, 코벤드한
인천광역시 미추홀구 채널이길 105-7, 204호 (용
현동)
(74) 대리인
특허법인 하나

전체 청구항 수 : 총 8 항

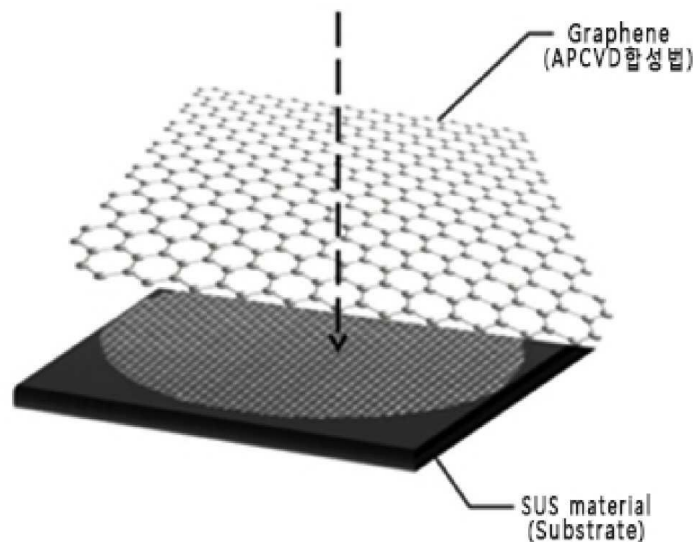
심사관 : 정승두

(54) 발명의 명칭 그래핀이 코팅된 스테인리스 스틸(SUS) 지지체 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 스테인리스 스틸(SUS) 지지체; 및 상기 지지체 표면에 코팅된 그래핀 층을 포함하고, 상기 그래핀 층은 다공성(porous) 구조로 형성된 것인 그래핀 코팅 스테인리스 스틸 지지체를 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C23C 16/4401 (2013.01)

C23C 16/455 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2016M3A7B4904328
부처명	과학기술정보통신부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	나노·소재원천기술개발사업
연구과제명	수소 발생용 음극 개발
기 여 율	1/1
주관기관	인하대학교
연구기간	2016.08.01 ~ 2021.07.31

명세서

청구범위

청구항 1

평면 스테인리스 스틸(SUS) 지지체; 및
 상기 지지체 표면에 코팅된 그래핀 층을 포함하고,
 상기 그래핀 층은 다공성(porous) 구조로 형성되며,
 상기 그래핀 층은 대기압 화학 기상 증착(APCVD)법에 의해 형성되고,
 상기 그래핀 층은 라만 분광법(Raman Spectra)에 따른 ID/IG 값이 0 초과 0.085 이하이고,
 상기 그래핀 층은 라만 분광법에 따른 I2D/IG 값이 3.35 이상이며,
 상기 그래핀 층의 전자 분광 화학분석법(XPS)에 의해 방출되는 C1s 광전자는 방출되는 전체 광전자의 98% 이상인 그래핀 코팅 스테인리스 스틸 지지체.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,
 상기 그래핀 층은 단층(single layer)인 것을 특징으로 하는 그래핀 코팅 스테인리스 스틸 지지체.

청구항 5

삭제

청구항 6

(a)평면 스테인리스 스틸 지지체의 표면을 세정하는 단계; 및
 (b)상기 세정된 평면 스테인리스 스틸 지지체의 표면에 대기압 화학 기상 증착(APCVD)을 이용하여 그래핀 층을 형성하는 단계를 포함하고,
 상기 그래핀 층은 다공성 구조로 형성되며,
 상기 (b)단계는 대기압 화학 기상 증착 챔버 내의 압력이 750torr 내지 850torr로 제어되고,
 상기 (b)단계는 대기압 화학 기상 증착 반응 온도가 950℃내지 1050℃로 제어되며,
 상기 (b)단계는 40분 내지 50분 동안 수행되는 것인 그래핀 코팅 스테인리스 스틸 지지체의 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,
 상기 (a)단계는 초음파(Ultrasonic)를 이용하여 아세톤(Acetone), 초순수(DI water), 염산(HCl), 및 이소프로필알콜(IPA) 에서 각각 9분 내지 11분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 그래핀 코팅 스테인리스 스틸 지지체의 제조 방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 (b)단계는 (b1)대기압 화학 기상 증착 챔버를 아르곤(Ar) 및 수소(H₂)를 이용하여 2회 이상 플러싱(flushing)하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 그래핀 코팅 스테인리스 스틸 지지체의 제조 방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

제6항에 있어서,

상기 (b)단계는 (b2)대기압 화학 기상 증착 챔버 내 비활성 기체와 수소의 혼합물을 투입한 후 목표 온도 도달 시 탄화수소를 투입하는 단계를 더 포함하고,

상기 비활성 기체 : 수소 : 탄화수소의 부피비는 2 : 1 : 0.5 인 것을 특징으로 하는 그래핀 코팅 스테인리스 스틸 지지체의 제조 방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 비활성 기체는 아르곤(Ar), 헬륨(He), 네온(Ne) 및 제논(Xe)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 그래핀 코팅 스테인리스 스틸 지지체의 제조 방법.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 탄화수소는 알칸(alkane)계, 알켄(alkene)계 및 알킨(alkyne)계 탄화수소로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 그래핀 코팅 스테인리스 스틸 지지체의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 그래핀이 코팅된 스테인리스 스틸 지지체 및 이의 제조 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 대기압 화학 기상 증착(APCVD) 방법으로 스테인리스 스틸 지지체 표면에 균질한 다공성(porous) 구조의 그래핀(graphene)이 대면적으로 형성되어 전기 전도성 및 물리적 화학적 운전 안정성(anti-corrosion)이 향상된 스테인리스 스틸 지지체 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 기화학적 고도 산화공정(Electrochemical advanced oxidation processes)은 전극 표면에서 일어나는 산화(Oxidation)·환원(Reduction) 반응에서 생성된 산화제(활성산소종)에 의해 오염물질을 처리하는 기술로서 높은 처리 효율, 운전 용이성, 간단한 설비 등의 장점을 가지고 있어 수처리 공정으로서 활용방안에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0003] 그러나, 이러한 기술은 전극의 안정성 향상을 위해 귀금속 촉매 사용으로 인한 높은 비용, 양이온 중금속과 무기물의 음극 부착에 의한 저항 증가, 낮은 에너지 효율 등의 문제점을 가지고 있다.

- [0004] 이러한 문제점을 해결하기 위해 1) 전극 표면의 안정성 및 저항 저감을 위한 코팅 기술개발, 2) 귀금속(Pt, Ru 등) 대체 비귀금속(Ni, Sb, Sn, Ta, Fe, Bi 등) 촉매 개발, 3) 높은 처리효율 및 높은 에너지 효율을 가진 전극 개발이 필수적이다. 이를 통해 전기화학적 고도 산화공정은 경제적이면서 환경친화적이고 고효율적인 수처리 기술로 구현될 수 있다.
- [0005] 수전해의 음극 전극으로는 그래파이트(graphite)와 스테인리스 스틸 전극이 주로 사용되고 있는데, 그래파이트 전극은 물리적 화학적 안정성의 장점이 있으나 기계적 충격 및 가공성에서 취약점이 있다.
- [0006] 스테인리스 스틸은 가격이 저렴하고 가공성이 좋은 편으로 그래파이트 전극을 대체할 중요한 후보로 여겨지고 있으나, 장시간 운전 시 표면에서 금속이온들의 용출 등 부식문제가 있으며, 나노 촉매 담지 시 그래파이트 전극에 비해 부착능이 취약하다는 문제점이 있다.
- [0007] 수소 생산효율은 음극 물질의 촉매의 수소 발생 특성 및 지지체의 전기전도도 특성에 의존하므로 널리 상용화되어 있는 스테인리스 스틸 표면에 촉매의 부착성능을 향상시키면서 전기전도도를 극대화 할 수 있는 기술이 필요하다.
- [0008] 그래서, 스테인리스 스틸 지지체 표면에 그래핀 전극 코팅 기술 개발을 통하여, 전극표면의 물리적 화학적 운전 안정성을 향상시킬 필요가 있다.
- [0009] 그래핀은 탄소 원자로 형성된 육각형 고리 구조가 주기적으로 배열되어 형성된 2차원 평면 구조로서, 그 두께는 탄소 원자 하나에 해당하는 매우 얇은 물질이다. 그래핀은 매우 우수한 열적 안정성을 가지고 있고, 다이아몬드보다 2배 높은 열 전도도, 강철보다 200배 이상 높은 강도 및 구리보다 100배 많은 전류를 실리콘보다 50배 이상 빠르게 전달할 수 있는 전기 전도도를 가진다. 이러한 그래핀은 열적·화학적 안정성 및 윤활성 등의 특성을 보유하고 있어, 금속 기판에 그래핀을 코팅함으로써, 전기 전도도가 우수한 소재로 개발될 수 있다.
- [0010] 종래 고온 저압 화학 기상 증착(CVD)을 이용하여 다양한 기판 상에 Ni 버퍼층을 형성하는 등의 방법으로 그래핀을 코팅하는 경우가 있었으나 스테인리스 스틸 지지체 표면에 바로 고품질의 그래핀을 균질 하게 증착 시키는 데에는 어려움이 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제 10-2010-0127577 호 (2010. 12. 06.)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 본 발명은 전술한 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은 스테인리스 스틸 지지체 표면에 균질한 다공성 구조의 그래핀이 대면적으로 형성되어 물리적 화학적 운전 안정성이 향상된 스테인리스 스틸 지지체 및 이의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0013] 상기와 같은 목적을 달성하기 위해, 본 발명의 일 측면은 스테인리스 스틸(SUS) 지지체, 및 상기 지지체 표면에 코팅된 그래핀 층을 포함하고, 상기 그래핀 층은 다공성(porous) 구조로 형성된 것인 그래핀 코팅 스테인리스 스틸 지지체를 제공한다.
- [0014] 일 실시예에 있어서, 상기 그래핀 층의 라만 분광법(Raman Spectra)에 따른 I_D/I_G 값이 0초과 0.085이하인 것을 특징으로 하는 그래핀 코팅 스테인리스 스틸 지지체일 수 있다.
- [0015] 일 실시예에 있어서, 상기 그래핀 층의 라만 분광법에 따른 I_{2D}/I_G 값이 3.35이상인 것을 특징으로 하는 그래핀 코팅 스테인리스 스틸 지지체일 수 있다.
- [0016] 일 실시예에 있어서, 상기 그래핀 층은 단층인 것을 특징으로 하는 그래핀 코팅 스테인리스 스틸 지지체일 수

있다.

- [0017] 일 실시예에 있어서, 상기 그래핀 층의 전자 분광 화학분석법(XPS)에 의해 방출되는 C1s 광전자는 방출되는 전체 광전자의 98% 이상인 것을 특징으로 하는 그래핀 코팅 스테인리스 스틸 지지체일 수 있다.
- [0018] 또한, 상기와 같은 목적을 달성하기 위해, 본 발명의 또 다른 일 측면은 (a)스테인리스 스틸 지지체의 표면을 세정하는 단계, 및 (b)상기 세정된 스테인리스 스틸 지지체의 표면에 대기압 화학 기상 증착(APCVD)을 이용하여 그래핀 층을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 그래핀 층은 다공성 구조로 형성되는 것인 그래핀 코팅 스테인리스 스틸 지지체의 제조 방법을 제공한다.
- [0019] 일 실시예에 있어서, 상기 (a)단계는 초음파(Ultrasonic)를 이용하여 아세톤(Acetone), 초순수(DI water), 염산(HCl), 및 이소프로필알콜(IPA) 에서 각각 9분 내지 11분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 그래핀 코팅 스테인리스 스틸 지지체의 제조 방법일 수 있다.
- [0020] 일 실시예에 있어서, 상기 (b)단계는 (b1)대기압 화학 기상 증착 챔버를 아르곤(Ar) 및 수소(H₂)를 이용하여 2 회 이상 플러싱(flushing)하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 그래핀 코팅 스테인리스 스틸 지지체의 제조 방법일 수 있다.
- [0021] 일 실시예에 있어서, 상기 (b)단계는 대기압 화학 기상 증착 챔버 내의 압력이 750torr 내지 850torr로 제어되는 것을 특징으로 하는 그래핀 코팅 스테인리스 스틸 지지체의 제조 방법일 수 있다.
- [0022] 일 실시예에 있어서, 상기 (b)단계는 대기압 화학 기상 증착 반응 온도가 950℃ 내지 1050℃ 로 제어되는 것을 특징으로 하는 그래핀 코팅 스테인리스 스틸 지지체의 제조 방법일 수 있다.
- [0023] 일 실시예에 있어서, 상기 (b)단계는 40분 내지 50분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 그래핀 코팅 스테인리스 스틸 지지체의 제조 방법일 수 있다.
- [0024] 일 실시예에 있어서, 상기 (b)단계는 (b2)대기압 화학 기상 증착 챔버 내 비활성 기체와 수소의 혼합물을 투입한 후 목표 온도 도달 시 탄화수소를 투입하는 단계를 더 포함하고, 상기 비활성 기체 : 수소 : 탄화수소의 부피비는 2 : 1 : 0.5 인 것을 특징으로 하는 그래핀 코팅 스테인리스 스틸 지지체의 제조 방법일 수 있다.
- [0025] 일 실시예에 있어서, 상기 비활성 기체는 아르곤(Ar), 헬륨(He), 네온(Ne), 제논(Xe)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 그래핀 코팅 스테인리스 스틸 지지체의 제조 방법일 수 있다.
- [0026] 일 실시예에 있어서, 상기 탄화수소는 알칸(alkane)계, 알켄(alkene)계, 알킨(alkyne)계 탄화수소로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 그래핀 코팅 스테인리스 스틸 지지체의 제조 방법일 수 있다.

발명의 효과

- [0027] 본 발명의 일 측면에 따르면, 표면에 무결점의 균질한 다공성 구조의 그래핀 층이 대면적으로 형성됨으로써 전기 전도도 및 물리적 화학적 운전안정성이 향상된 스테인리스 스틸 지지체를 제공할 수 있다.
- [0028] 그리고, 고품질의 상기 그래핀 층을 형성함으로써 스테인리스 스틸 지지체 표면에 수소 발생용 전기 촉매의 부착성능을 향상시켜 고효율 수소 발생용 음극으로 이용될 수 있다.
- [0029] 또한, 니켈(Ni) 등의 버퍼층을 형성하는 추가 공정 없이 스테인리스 스틸 지지체 표면에 바로 대기압 화학 기상 증착 방법으로 그래핀을 형성함에 따라 제조공정이 단순화되고 경제적인 고품질의 그래핀 층이 형성된 스테인리스 스틸 지지체 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0030] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 특허청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

- [0031] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 의한 스테인리스 스틸 지지체 위에 대기압 화학 기상 증착 방법으로 그래핀을 코팅하는 개략도이다.
- 도 2는 주사 전자 현미경(SEM)을 통해 관찰한 그래핀 코팅된 스테인리스 스틸(SUS) 지지체의 확대도이다.
- 도 3은 온도에 따른 그래핀 성장을 라만 분광법(Raman Spectra)으로 측정한 데이터를 나타낸다.

도 4는 성장된 그래핀의 라만 분광 강도비(I_D/I_G)의 등고선 선도(Contour plot)를 나타낸다.

도 5는 일정 온도(1000℃)에서 시간에 따른 그래핀 성장을 라만 분광법으로 측정한 데이터를 나타낸다.

도 6의 (a)는 부식 시험(CV) 전, 후의 전자 분광 화학분석법(XPS)에 따른 그래핀 코팅 스테인리스 스틸 지지체의 데이터를 나타낸다.

도 6의 (b)는 부식 시험 전, 후의 주사 전자 현미경을 통해 관찰한 그래핀 코팅 스테인리스 스틸 지지체의 확대도이다.

도 7은 대기압 화학 기상 증착 방법에 따른 스테인리스 스틸 지지체에 그래핀이 증착 하는 과정을 나타내는 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0032] 이하에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명을 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 따라서 여기에서 설명하는 실시예로 한정되는 것은 아니다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0033] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.
- [0034] 이하 첨부된 도면을 참고하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [0035] **그래핀이 코팅된 스테인리스 스틸(SUS) 지지체**
- [0036] 도 1은 스테인리스 스틸 지지체 위에 대기압 화학 기상 증착 방법으로 그래핀을 코팅하는 개략도를 나타내고, 도 2의 (a) 및 (b)는 각각 주사 전자 현미경(SEM)을 통해 10 μ m 스케일로 관찰한 그래핀 코팅 전, 후의 스테인리스 스틸 지지체의 확대도를 나타내며, 도 2의 (c) 및 (d)는 각각 주사 전자 현미경을 통해 500nm 스케일로 관찰한 그래핀 코팅 전, 후의 스테인리스 스틸 지지체의 확대도를 나타낸다.
- [0037] 도 1 및 도 2를 참조하면, 본 발명의 일 측면은, 스테인리스 스틸 지지체, 상기 지지체 위에 코팅된 그래핀 층을 포함하고, 상기 그래핀 층은 다공성 구조로서 균질하게 형성된 것을 특징으로 하는 그래핀이 코팅된 스테인리스 스틸 지지체일 수 있다.
- [0038] 구체적으로, 도 2의 (a) 및 (b)를 대비하면, 10 μ m 스케일로 관찰한 그래핀 코팅 전 스테인리스 스틸 지지체 표면과 비교했을 때, 그래핀이 코팅된 스테인리스 스틸 지지체 표면에는 전 면적에 걸쳐 그래핀이 균질하게 형성되어 있는 것을 확인할 수 있다. 또한, 도 2의 (c) 및 (d)를 대비하면, 500nm 스케일로 관찰한 그래핀 코팅 전 스테인리스 스틸 지지체 표면과 비교했을 때, 그래핀이 코팅된 스테인리스 스틸 지지체 표면에는 다공성 구조의 그래핀이 명확하게 형성되어 있는 것을 확인할 수 있다.
- [0039] 따라서, 스테인리스 스틸 지지체 표면에 형성된 상기 그래핀 구조를 통해 그래핀의 활성 표면적이 증가하여 2차원 나노 촉매 등과 같은 추가 재료(material) 부착이 용이하고, 이에 따라, 스테인리스 스틸의 부식 방지력, 열전도도 및 전기 전도도 등이 향상될 수 있다.
- [0040] 더 나아가, 다공성 구조의 그래핀 층이 대면적으로 균질하게 형성됨으로써 소수성, 흡착 능력, 재활용 능력이 개선되어 수처리 분야뿐만 아니라 수소 저장, DNA 시퀀싱(sequencing) 및 슈퍼 커패시터(supercapacitors) 등과 같은 다양한 분야에서 널리 응용될 수 있다.
- [0041] 도 3은 온도에 따른 그래핀 성장을 라만 분광법(Raman Spectra)으로 측정한 데이터를 나타내며, 도 4는 성장된 그래핀의 라만 분광 강도비(I_D/I_G)의 등고선 선도(Contour plot)를 나타낸다.
- [0042] 본 명세서에서 사용된 용어, "라만 분광법"은 레이저 광과 같은 단색의 여기 광을 조사할 때, 분자의 진동수만큼의 차이가 있는 산란광이 생기는 현상인 라만 효과(Raman effect)에서 분자의 진동수를 구하는 분광법을 의미하는 것으로, 이러한 라만 분광법을 통해 그래핀의 결정성을 수치화 하여 측정할 수 있다.

- [0043] 상기 그래핀의 라만 스펙트럼 중 파수 $1360 \pm 50 \text{cm}^{-1}$ 영역에 존재하는 피크를 D 피크(peak)라고 하며, 이는 그래핀의 sp^3 결합을 나타내는 피크로서, 구조적 결함을 가지는 탄소를 나타내는 것이다. 또한, 파수 $1580 \pm 50 \text{cm}^{-1}$ 영역에 존재하는 피크를 G 피크라고 하며, 이는 그래핀의 sp^2 결합을 나타내는 피크로서, 구조적 결함이 없는 탄소 결정을 나타내는 것이다.
- [0044] 나아가, 상기 D 피크 및 G 피크의 피크 값을 각각 I_D 및 I_G 라고 하며, 양자 간 비율인 라만 분광 강도비(I_D/I_G)를 통해 그래핀의 결정성을 수치화 하여 측정할 수 있다. 즉, 라만 분광 강도비(I_D/I_G)가 0에 가까운 값을 나타낼수록 그래핀의 구조적 결함이 적은 것을 의미하므로, 상기 라만 분광 강도비(I_D/I_G)가 0에 가까운 값을 나타내는 그래핀을 사용하는 경우, 보다 우수한 전도성을 구현할 수 있다.
- [0045] 도 3을 참조하면, 본 발명에서 그래핀 코팅 스테인리스 스틸의 그래핀 층에 대한 라만 분광 강도비(I_D/I_G)를 0.15 이하, 바람직하게는 0.085 이하로 제어함으로써, 그래핀의 구조적 결함이 매우 적고, 스테인리스 스틸의 부식을 억제하며, 물리적 화학적 운전 안전성이 향상된 양질의 그래핀 코팅 스테인리스 스틸 지지체를 제공할 수 있다.
- [0046] 또한, 도 4를 참조하면, $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ 스케일에서 라만 분광 강도비(I_D/I_G)의 등고선도가 주로 0.1 이상 0.2 이하 범위 내로 형성되어 있고, 부분적으로 0 초과 0.1 이하 범위 내로 형성되어 있는 것을 확인할 수 있는 바, 스테인리스 스틸 지지체 표면에 양질의 그래핀이 대면적으로 코팅되어 있는 것을 확인할 수 있다.
- [0047] 나아가, 본 발명에서는 산화 크롬(Cr_2O_3), 망가니스 크로마이트(MnCr_2O_4) 등과 같은 불순물(impurities)이 거의 형성되지 않도록 제어함으로써 고품질의 그래핀 코팅 스테인리스 스틸 지지체를 제공할 수 있다.
- [0048] 도 5는 일정 온도(1000°C)에서 시간에 따른 그래핀 성장을 라만 분광법으로 측정한 데이터를 나타낸다.
- [0049] 라만 분광법에서, 2D 피크 및 G 피크의 피크 값을 각각 I_{2D} 및 I_G 라고 하면, 양자 간 비율인 I_{2D}/I_G 비를 통해 그래핀 층의 층수를 수치화 하여 측정할 수 있다. 즉, I_{2D}/I_G 비가 높은 값을 나타낼수록 그래핀 층의 층수가 단층에 가깝다는 것을 의미하므로, 상기 I_{2D}/I_G 비가 높은 값을 나타내는 그래핀을 사용하는 경우, 보다 우수한 전도성을 구현할 수 있다.
- [0050] 본 발명에서 그래핀 층은 스테인리스 스틸 지지체의 용도에 따라 단층(single layer)으로 구성될 수도 있고, 2층 이상의 다층(multiple layers)으로 구성될 수도 있다. I_{2D}/I_G 비를 3이상, 보다 바람직하게는 3.35이상으로 제어하여 단층의 그래핀 층을 형성함으로써 스테인리스 스틸 지지체의 부식을 억제하고, 전기 전도도와 물리적 화학적 운전 안전성이 향상된 양질의 그래핀 코팅 스테인리스 스틸 지지체를 제공할 수 있다.
- [0051] 도 6의 (a) 및 (b)는 각각 부식 시험(CV) 전, 후의 전자 분광 화학분석법(XPS)에 따른 그래핀 코팅 스테인리스 스틸 지지체의 데이터 및 주사 전자 현미경을 통해 관찰한 그래핀 코팅 스테인리스 스틸 지지체의 확대도를 나타낸다.
- [0052] 본 명세서에서 사용된 용어, "전자 분광 화학분석법"은 일정한 에너지를 가지는 X선(광자)을 시료에 조사하면 광전자(Photoelectron)들이 방출되는데 이 광전자들의 운동에너지를 측정하면 광전자를 시료로부터 방출하기 위해 필요한 결합 에너지(binding energy)를 알 수 있으며, 이로부터 원소의 정성 및 정량분석, 그리고 화학결합 상태 등을 분석하는 기법을 말한다.
- [0053] 도 6의 (a) 및 (b)를 참조하면, 본 발명에서 전자 분광 화학분석법에 의한 분석 결과, 285eV 내외에서 탄소(C)의 sp^2 혼성 오비탈 결합의 존재를 확인할 수 있으며, 방출된 C1s 광전자를 전체 광전자의 95%이상, 바람직하게는 98%이상으로 제어하고, 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe) 및 니켈(Ni) 등의 피크 값과 불순물이 거의 존재하지 않게 제어함으로써 스테인리스 스틸 지지체 위에 형성된 그래핀의 품질을 향상시킬 수 있다.
- [0054] 도 6의 (a)를 참조하면, 본 발명을 강염기(1M KOH)에 대하여 부식 시험을 100회 한 후에 전자 분광 화학분석법에 의해 분석한 경우, 부식 시험 전과 비교해서 지지체 표면에서 방출되는 C1s 광전자의 수가 대략 일정하게 측정된 것을 확인할 수 있다.
- [0055] 또한, 도 6의 (b)를 참조하면, 지지체 표면을 주사 전자 현미경을 통해 관찰한 경우, 부식 시험 전과 비교해서

스테인리스 스틸 지지체의 전체 표면에 걸쳐 다공성 구조의 그래핀 층이 대면적으로 균질하게 유지되어 있는 것을 확인할 수 있다.

[0056] 따라서, 본 발명은 스테인리스 스틸의 부식을 억제하며, 물리적 화학적 운전 안전성이 향상된 양질의 그래핀 코팅 스테인리스 스틸 지지체를 제공할 수 있다.

[0057] **그래핀이 코팅된 스테인리스 스틸(SUS) 지지체의 제조 방법**

[0058] 본 발명의 다른 일 측면은, (a) 스테인리스 스틸 지지체의 표면을 세정 및 건조 시키는 단계, 및 (b) 대기압 화학 기상 증착법(APCVD)을 이용하여 스테인리스 스틸 지지체에 그래핀 층을 형성하는 단계를 포함하는 그래핀이 코팅된 스테인리스 스틸 지지체의 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0059] 먼저, 상기 (a) 단계에 대하여 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

[0060] 본 발명에서 스테인리스 스틸 지지체에 그래핀 층을 형성하기 위해서는 표면을 청정하게 유지해야 하는데 이를 위해, 우선 지지체 표면의 오염층을 제거할 필요가 있다. 그래야 지지체의 표면이 청정할수록 고품질의 그래핀이 형성될 수 있기 때문이다. 지지체 표면을 세정하는 방법으로는 초음파 세정법, 이온 스퍼터링 법 등이 이용될 수 있으며, 이에 제한되지 않는다.

[0061] 본 발명에서 일 실시예에 따르면, 스테인리스 스틸 지지체의 표면을 세정하는 단계는 초음파 세정 방법을 이용할 수 있다. 초음파 세정 방법이란, 세정 수조에 초음파 진동자를 취부하여 진동을 세정액에 전달 시켜 초음파에 의한 캐비테이션(Cavitation) 효과에 의해 오염을 해리, 분산시키는 세정방법이다.

[0062] 본 발명에서는 초음파를 이용하여 스테인리스 스틸 지지체에 대하여 아세톤(Acetone), 초순수(DI water), 염산(HCl), 및 이소프로필알콜(IPA) 에서 각각 5분 내지 15분, 바람직하게는 7분 내지 13분, 보다 바람직하게는 9분 내지 11분 동안 순차적으로 세정할 수 있다. 세정 시간을 상기 범위 내로 제어함으로써 지지체 표면의 청정도를 향상시켜 고품질의 그래핀 층을 형성할 수 있으며, 그래핀 코팅 스테인리스 스틸 지지체의 제조 효율을 향상시킬 수 있다.

[0063] 그 다음, 세척된 스테인리스 스틸 지지체를 기체질소(N_2)를 사용하여 건조 시키고, 대기압 화학 기상 증착을 준비한다.

[0064] 상기 (b) 단계에 대하여 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

[0065] 도 7은 대기압 화학 기상 증착 방법에 따른 스테인리스 스틸 지지체에 그래핀이 증착 하는 과정을 나타내는 개략도이다.

[0066] 도 7을 참조하면, 본 발명에서 그래핀 증착은 대기압 화학 기상 증착법에 의해 수행될 수 있다. 대기압 화학 기상 증착법이란 원하는 물질을 포함하고 있는 기체 상태의 원료기체가 상압 상태의 반응기 안으로 주입되면 열이나 플라즈마 등으로부터 에너지를 받게 되어 분해되는데, 이때 원하는 물질이 기판 위에 도달하여 막을 형성하는 기술이다. 대기압 화학 기상 증착법은 챔버 내 압력이 대기압 범위 내의 상태에서 수행되므로 그래핀의 증착률이 높은 이점이 있다.

[0067] 일 실시예에 따르면, 본 발명에서는 (b1)대기압 화학 기상 증착 챔버를 아르곤(Ar) 및 수소(H_2)를 이용하여 2회 이상 플러싱(flushing)하는 단계를 더 포함하며, 이를 통해, 챔버 내의 청정도를 향상시켜 고품질의 그래핀 층이 형성될 수 있다.

[0068] 또한, 일 실시예에 따르면, 본 발명에서는 (b2)대기압 화학 기상 증착 챔버 내 비활성 기체와 수소의 혼합물을 투입한 후 목표 온도 도달 시 탄화수소를 투입하는 단계를 더 포함하고, 비활성 기체 : 수소(H_2) : 탄화수소의 부피비는 2 : 1 : 0.5 일 수 있다. 예를 들어, 상기 챔버 내에 비활성 기체, 수소(H_2) 및 탄화수소는 각각 100 cm^3/min , 50 cm^3/min 및 25 cm^3/min 으로 투입될 수 있다. 이를 통해 대기압 화학 기상 증착 챔버 내의 압력을 약 600 torr 내지 1000 torr, 바람직하게는 약 700 torr 내지 900torr, 보다 바람직하게는 약 750torr 내지 850torr 로 제어할 수 있다.

[0069] 대기압 화학 기상 증착 반응 챔버 내의 압력이 너무 낮으면 스테인리스 스틸 지지체에서 원료 기체의 과포화가 일어나지 않아 그래핀이 성장되지 않을 수 있으며, 대기압 화학 기상 증착 반응 챔버 내의 압력이 너무 높으면 그래핀의 층수, 크기 등이 조절되지 않을 수 있다.

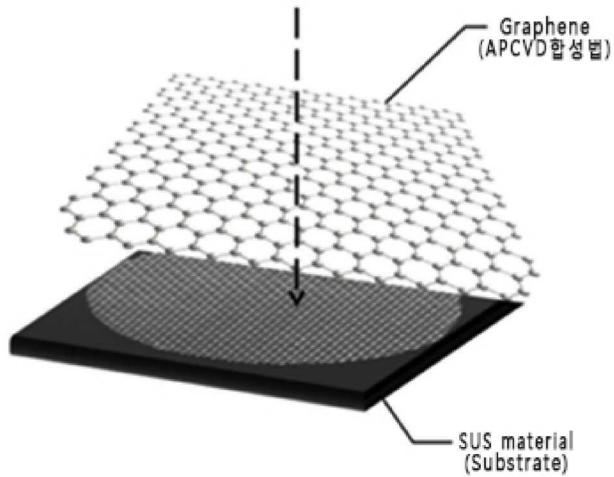
- [0070] 상기 비활성 기체는 아르곤(Ar), 헬륨(He), 네온(Ne), 제논(Xe) 또는 이들의 혼합물일 수 있으며, 바람직하게는 가격이 저렴하고 활성이 없는 아르곤(Ar) 일 수 있다.
- [0071] 그리고, 상기 원료 기체는 메탄(CH_4), 아세틸렌(C_2H_2), 부탄(C_4H_{10}), 에틸렌(C_2H_4), 에탄(C_2H_6), 프로판(C_3H_8) 등의 알칸(alkane)계, 알켄(alkene)계, 알킨(alkyne)계 탄화수소 또는 이들의 혼합물일 수 있으며, 바람직하게는 메탄(CH_4) 일 수 있다.
- [0072] 본 발명에서 대기압 화학 기상 증착 반응 온도는 800°C 내지 1200°C , 바람직하게는 900°C 내지 1100°C , 보다 바람직하게는 950°C 내지 1050°C 로 제어할 수 있다. 대기압 화학 기상 증착 반응 온도가 800°C 미만이면 증착 반응이 일어나기 어렵고, 1200°C 초과하면 순수한 그래핀 층의 형성이 어렵다. 따라서 대기압 화학 기상 증착 반응 온도를 상기 범위로 제어함으로써 라만 분광 강도비(I_D/I_G)를 낮게 형성할 수 있고, 또한 기타 산화물들의 생성이 억제되어 이에 따라 그래핀의 구조적 결함이 매우 적은 고품질의 그래핀이 증착 될 수 있다.
- [0073] 또한, 본 발명에서 대기압 화학 기상 증착 챔버 내의 그래핀의 증착 시간을 30분 내지 60분, 바람직하게는 40분 내지 50분으로 제어할 수 있다. 그래핀의 증착 기간을 상기 범위로 제어함으로써 단층의 그래핀 층을 형성할 수 있고, 이에 따라 스테인리스 스틸 지지체의 부식을 억제하고, 전기 전도도와 물리적 화학적 운전 안전성이 향상된 그래핀 증착 될 수 있다.
- [0074] 실시예1 - 스테인리스 스틸 지지체 표면에서의 그래핀 성장: 1기압, 800°C
- [0075] 스테인리스 스틸 지지체 샘플(두께 0.25mm, 크기 1cm X 2cm)을 대기압 화학 기상 증착 챔버 내 배치하고, 실험이 완료될 때까지 아르곤(Ar) $100\text{cm}^3/\text{min}$, 수소(H_2) $50\text{cm}^3/\text{min}$ 를 유지하며 목표 온도에 도달하면 메탄(CH_4) $25\text{cm}^3/\text{min}$ 으로 챔버에 투입 후 1기압, 800°C 에서 지지체 샘플 표면에 화학 기상 증착을 수행하였다.
- [0076] 도 3에 나타난 바와 같이, 라만 스펙트럼 측정 결과 산화 크롬(Cr_2O_3), 망가니스 크로마이트(MnCr_2O_4) 등과 같은 불순물들의 피크 값과 또한 분명한 D 피크 값이 관찰되었고, I_D/I_G 비가 약 0.15 정도로 측정되는 그래핀이 형성되었다.
- [0077] 실시예2 - 스테인리스 스틸 지지체 표면에서의 그래핀 성장: 1기압, 1000°C
- [0078] 스테인리스 스틸 지지체 샘플(두께 0.25mm, 크기 1cm X 2cm)을 대기압 화학 기상 증착 챔버 내 배치하고, 실험이 완료될 때까지 아르곤(Ar) $100\text{cm}^3/\text{min}$, 수소(H_2) $50\text{cm}^3/\text{min}$ 를 유지하며 목표 온도에 도달하면 메탄(CH_4) $25\text{cm}^3/\text{min}$ 으로 챔버에 투입 후 1기압, 1000°C 에서 지지체 샘플 표면에 화학 기상 증착을 수행하였다.
- [0079] 도 3에 나타난 바와 같이, 라만 스펙트럼 측정 결과 불순물들의 피크 값과 D 피크 값이 무시할 수 있을 정도로 작게 관찰되었고, I_D/I_G 비가 약 0.085 정도로 측정되는 그래핀이 형성되었다.
- [0080] 실시예3 - 스테인리스 스틸 지지체 표면에서의 그래핀 성장: 1기압, 1000°C , 30분
- [0081] 스테인리스 스틸 지지체 샘플(두께 0.25mm, 크기 1cm X 2cm)을 대기압 화학 기상 증착 챔버 내 배치하고, 실험이 완료될 때까지 아르곤(Ar) $100\text{cm}^3/\text{min}$, 수소(H_2) $50\text{cm}^3/\text{min}$ 를 유지하며 목표 온도에 도달하면 메탄(CH_4) $25\text{cm}^3/\text{min}$ 으로 챔버에 투입 후 1기압, 1000°C 에서 30분 동안 지지체 샘플 표면에 화학 기상 증착을 수행하였다.
- [0082] 도 5에 나타난 바와 같이, I_{2D}/I_G 비가 약 0.6 정도로 측정되었으며, 다층(multiple layers)의 그래핀이 형성되었다.
- [0083] 실시예4 - 스테인리스 스틸 지지체 표면에서의 그래핀 성장: 1기압, 1000°C , 45분
- [0084] 스테인리스 스틸 지지체 샘플(두께 0.25mm, 크기 1cm X 2cm)을 대기압 화학 기상 증착 챔버 내 배치하고, 실험이 완료될 때까지 아르곤(Ar) $100\text{cm}^3/\text{min}$, 수소(H_2) $50\text{cm}^3/\text{min}$ 를 유지하며 목표 온도에 도달하면 메탄(CH_4) $25\text{cm}^3/\text{min}$ 으로 챔버에 투입 후 1기압, 1000°C 에서 45분 동안 지지체 샘플 표면에 화학 기상 증착을 수행하였다.
- [0085] 도 5에 나타난 바와 같이, I_{2D}/I_G 비가 약 3.35 정도로 측정되었으며, 단층(single layer)의 그래핀이 형성되었다.
- [0086] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해

할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

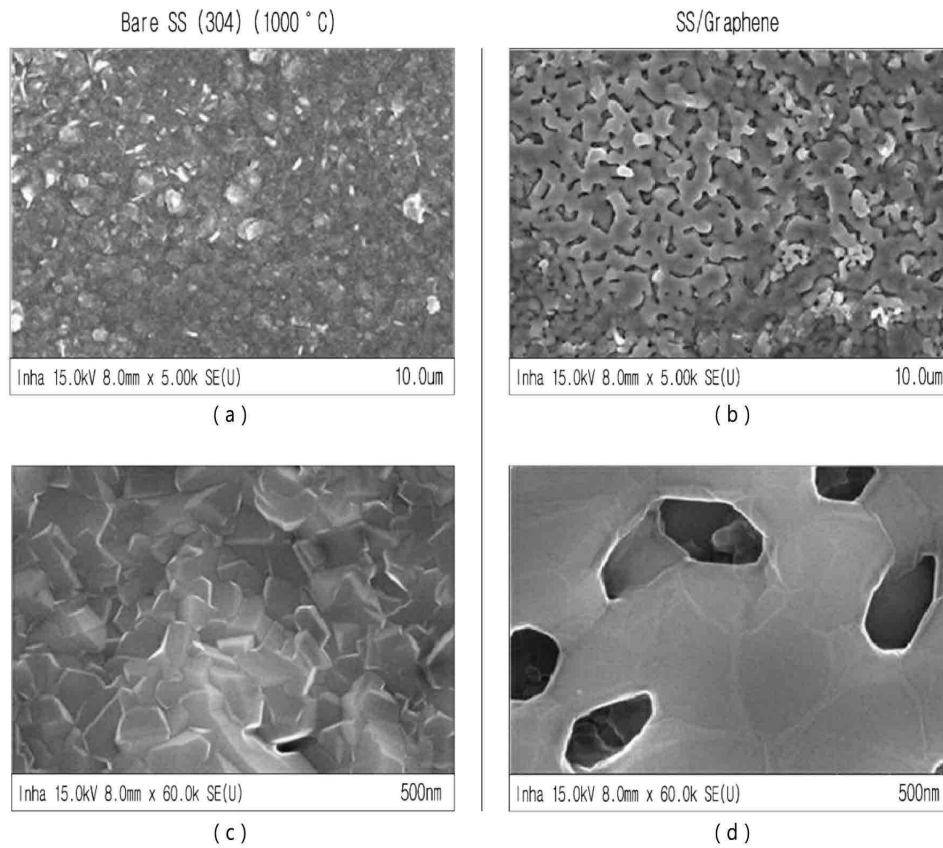
[0087] 본 발명의 범위는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

도면1

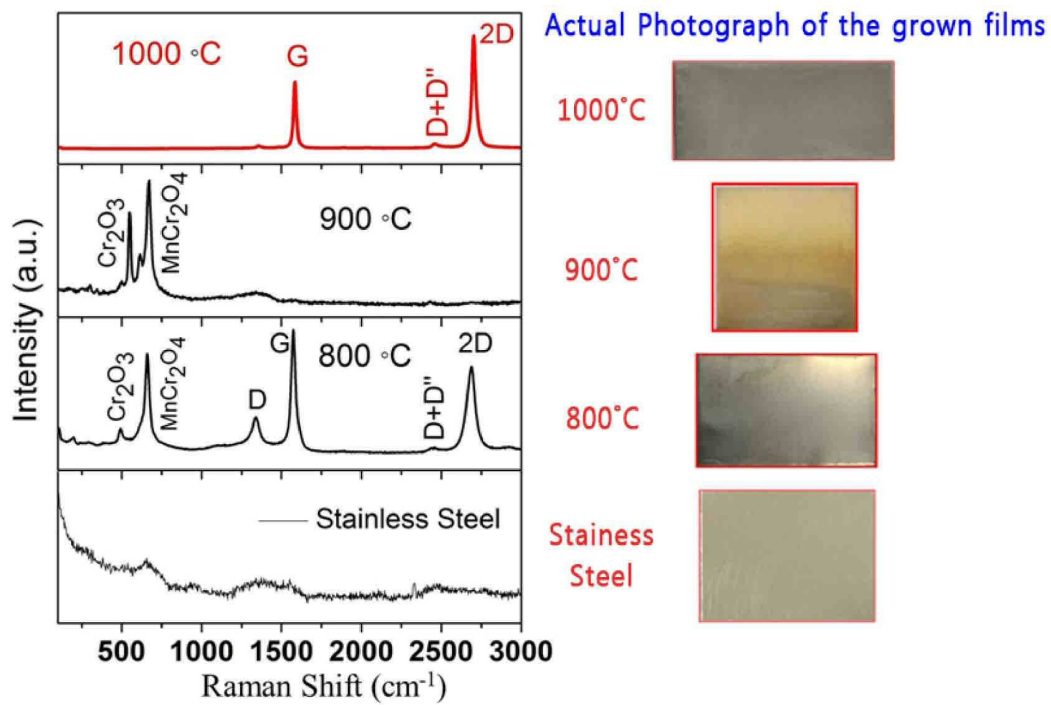


도면2



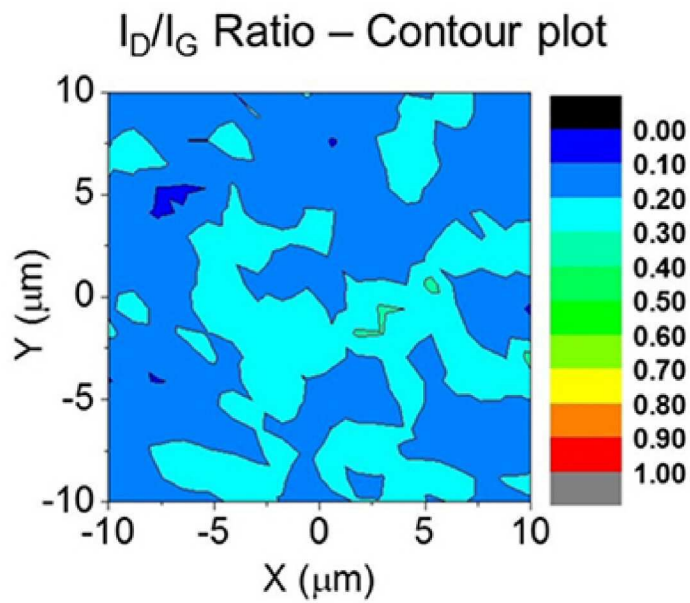
도면3

Graphene growth by Temperature - Raman



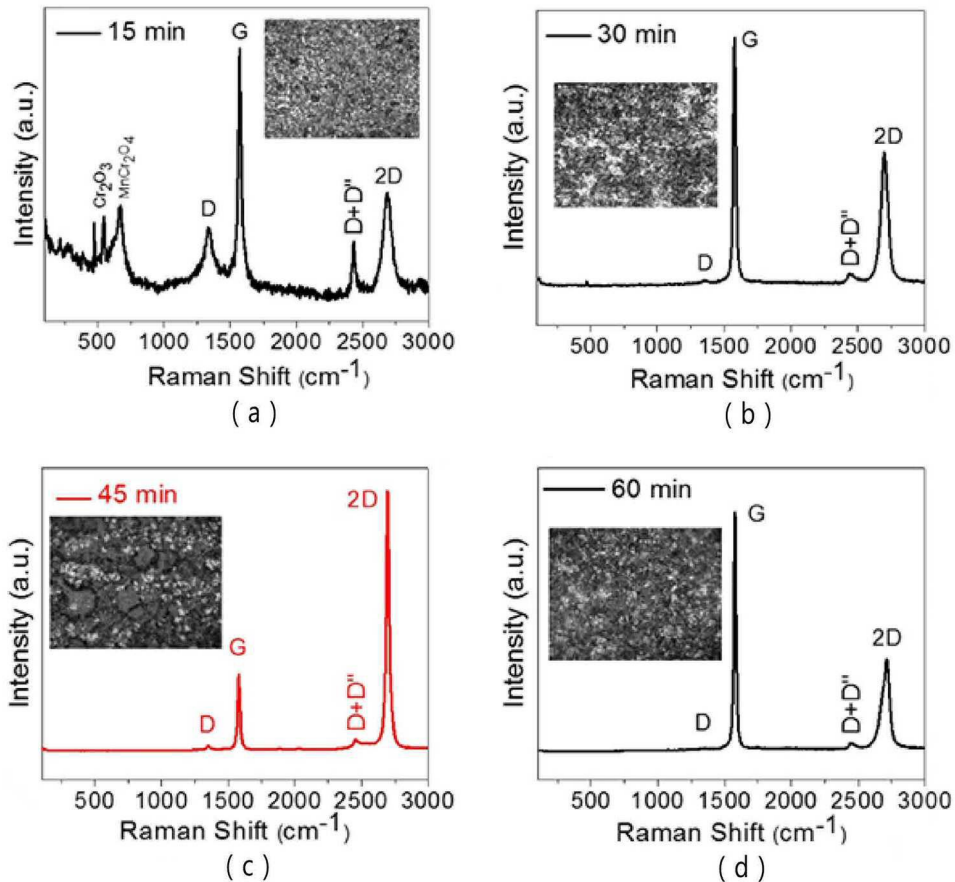
도면4

Raman Mapping (20 μm x 20 μm)

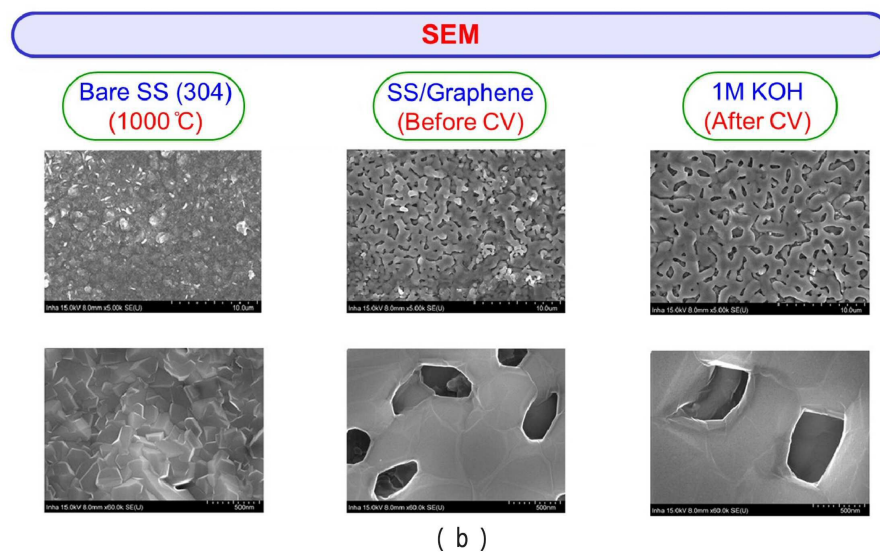
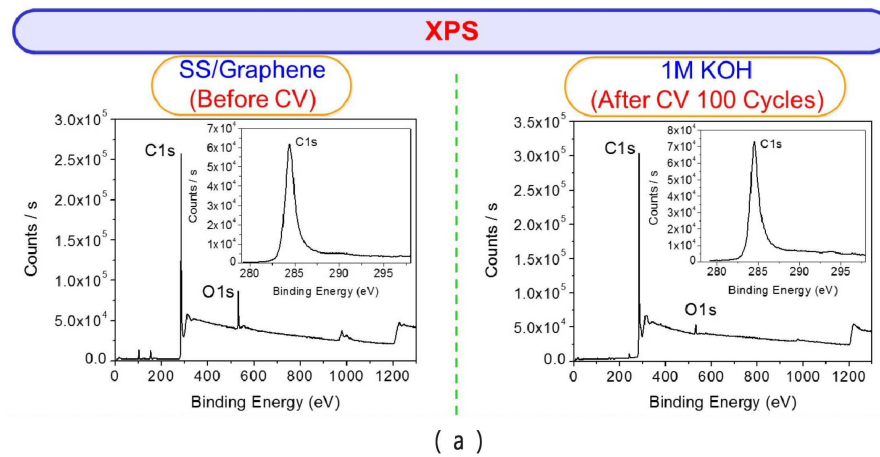


도면5

Graphene growth by Duration (@1000°C) - Raman



도면6



도면7

