



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0102269

(43) 공개일자 2024년07월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C04B 35/626 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C04B 35/62615 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0184158

(22) 출원일자 2022년12월26일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

심준형

서울특별시 강남구 압구정로 201, 79동 103호(압구정동, 현대아파트)

박현수

경기도 용인시 수지구 성북1로 91, 101동 701호(성북동 버들치마을 성북 힐스테이트 1차)

(74) 대리인

김연권

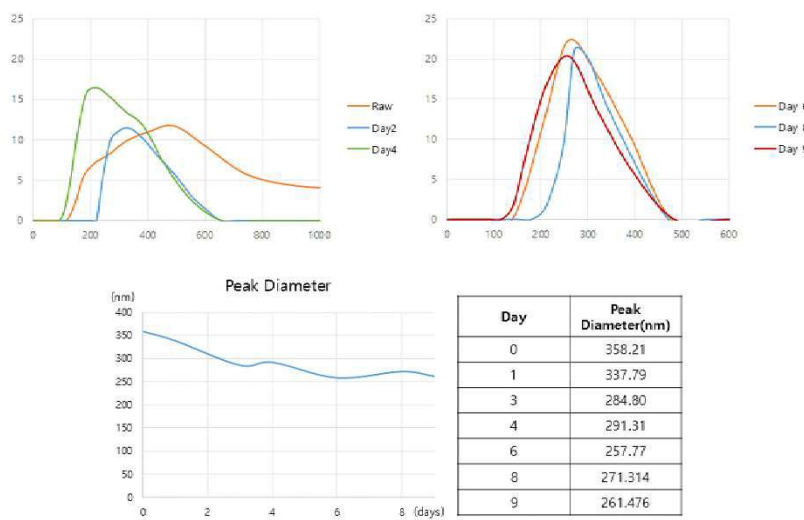
전체 청구항 수 : 총 1 항

(54) 발명의 명칭 세라믹 분말의 제조 방법, 이를 통하여 제조된 세라믹 분말 및 이를 포함하는 연료전지

(57) 요약

본 발명은 세라믹 분말의 제조 방법을 개시한다. 본 발명은 용기에 적어도 하나 이상의 제1 세라믹 분말을 첨가하는 단계; 및 상기 용기에 밀링용 볼을 투입하여 제1 세라믹 분말을 볼밀링하여 제2 세라믹 분말을 제조하는 단계를 포함하고, 상기 볼밀링하는 단계는 상기 제2 세라믹 분말의 크기를 조절하여 수축률 및 개방회로전압(OCV)를 조절하는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711165122
과제번호	2019R1A2C2003054
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	(이공)(유형1-2)중견연구(연평균연구비 1억원~2억원 이내)
연구과제명	암모니아 직접 주입형 고출력 고안정성 프로톤 세라믹 연료전지 개발
기 여 율	50/100
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711155240
과제번호	2021M3I3A1084842
부처명	기획재정부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	(원천)수소에너지혁신기술개발사업
연구과제명	이상 멀티레이어 구조 기반 고효율 고내구성 중온 수전해 PCEC 수소생산 시스템 개

발

기 여 율	50/100
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2022.01.01 ~ 2022.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

용기에 적어도 하나 이상의 제1 세라믹 분말을 첨가하는 단계; 및

상기 용기에 밀링용 볼을 투입하여 제1 세라믹 분말을 볼밀링하여 제2 세라믹 분말을 제조하는 단계;

를 포함하고,

상기 볼밀링하는 단계는 상기 제2 세라믹 분말의 크기를 조절하여 수축률 및 개방회로전압(OCV)을 조절하는 것을 특징으로 하는 세라믹 분말의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 세라믹 분말의 제조 방법, 이를 통하여 제조된 세라믹 분말 및 이를 포함하는 연료전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 본 발명은 볼 밀링 방법을 통해 입자 크기를 조절하여 수축률을 제어할 수 있는 세라믹 분말의 제조 방법, 이를 통하여 제조된 세라믹 분말 및 이를 포함하는 연료전지에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 볼 밀링(Ball milling) 방법은 볼과 함께 재료를 습식으로 함께 넣은 실린더를 회전시켜 마찰 및 원심력에 의해 특정 높이에서 떨어져 재료를 연마하고 균일하게 혼합하는 방식이다. 실린더의 크기, 회전속도, 볼의 종류 및 개수, 시간, 재료 등이 주요 요소이며 금속 분말 제조, 세라믹 분말 제조 등 다양한 분야에 사용된다.
- [0004] 볼 밀링 장치의 구성은 실린더와 회전기기, 그라인딩 바디 역할을 하는 볼과 연마대상이 되는 재료로 되어있으며, 특히, 습식 연삭을 진행하는 경우, 화학 반응 및 유해 성분이 없으며 낮은 비점과 100℃ 이하에서의 휘발성이 없는 용매 물질이 요구된다.
- [0005] 볼 밀링을 진행할 때, 시간이 경과함에 따라 분말의 입자크기가 미세해지고 균일해지기 시작하나 변화량이 무한하지는 않아 최종적으로 입자크기가 수렴하는 모습을 보이므로, 볼 밀링 시간을 너무 길게 잡을 필요는 없다.
- [0006] 소결을 진행 할 시 성형체의 초기 밀도가 높으면 치밀화가 잘 이루어지며, 세라믹 전지와 같이 고온에서 소결하는 경우 이러한 효과가 두드러진다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명의 실시예는 볼 밀링을 이용하여 세라믹 분말을 세밀화하고, 균일하게 제조하며, 볼 밀링 시간에 입자 크기를 PSA 기기를 이용하여 분석함으로써, 볼 밀링 시간에 따른 입자 크기 변동과 수렴하는 기간을 통해 수축률 제어 및 OCV 확보가 가능한 세라믹 분말의 제조 방법, 이를 통하여 제조된 세라믹 분말 및 이를 포함하는 연료전지를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명의 실시예에 따른 세라믹 분말의 제조 방법은 용기에 적어도 하나 이상의 제1 세라믹 분말을 첨가하는 단계; 및 상기 용기에 밀링용 볼을 투입하여 제1 세라믹 분말을 볼밀링하여 제2 세라믹 분말을 제조하는 단계; 를 포함하고, 상기 볼밀링하는 단계는 상기 제2 세라믹 분말의 크기를 조절하여 수축률 및 개방회로전압(OCV)를

조절한다.

[0011] 본 발명의 실시예에 따른 세라믹 분말은 본 발명의 실시예에 따른 세라믹 분말의 제조 방법에 의해 제조된다.

[0012] 본 발명의 실시예에 따른 연료전지는 본 발명의 실시예에 따른 세라믹 분말의 제조 방법에 의해 제조된 세라믹 분말을 포함한다.

발명의 효과

[0014] 본 발명의 실시예에 따르면, 볼 밀링을 이용하여 세라믹 분말을 세밀화하고, 균일하게 제조하며, 볼 밀링 시간에 따른 입자 크기를 PSA 기기를 이용하여 분석함으로써, 볼 밀링 시간에 따른 입자 크기 변동과 수렴하는 기간을 통해 수축률 제어 및 OCV 확보가 가능한 세라믹 분말의 제조 방법, 이를 통하여 제조된 세라믹 분말 및 이를 포함하는 연료전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 세라믹 분말의 제조 방법을 통해 제조된 세라믹 분말의 날짜별 크기 분포를 나타낸 그래프이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 세라믹 분말의 제조 방법에서 볼 밀링을 날짜별로 진행한 세라믹 분말들로 제조한 지지체기반 세라믹 연료전지의 소결 직후의 전해질의 미세구조를 분석한 이미지와 그 직경을 나타낸 표이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 세라믹 분말의 제조 방법에서 볼 밀링을 날짜별 진행한 세라믹 분말로 제작한 세라믹 연료전지의 OCV 및 성능을 도시한 그래프 및 표이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 이하 첨부 도면들 및 첨부 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.

[0018] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소, 단계는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.

[0019] 본 명세서에서 사용되는 "실시예", "예", "측면", "예시" 등은 기술된 임의의 양상(aspect) 또는 설계가 다른 양상 또는 설계들보다 양호하다거나, 이점이 있는 것으로 해석되어야 하는 것은 아니다.

[0020] 또한, '또는'이라는 용어는 배타적 논리합 'exclusive or'이기보다는 포함적인 논리합 'inclusive or'를 의미한다. 즉, 달리 언급되지 않는 한 또는 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 'x가 a 또는 b를 이용한다'라는 표현은 포함적인 자연 순열들(natural inclusive permutations) 중 어느 하나를 의미한다.

[0021] 또한, 본 명세서 및 청구항들에서 사용되는 단수 표현("a" 또는 "an")은, 달리 언급하지 않는 한 또는 단수 형태에 관한 것이라고 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 일반적으로 "하나 이상"을 의미하는 것으로 해석되어야 한다.

[0022] 아래 설명에서 사용되는 용어는, 연관되는 기술 분야에서 일반적이고 보편적인 것으로 선택되었으나, 기술의 발달 및/또는 변화, 관례, 기술자의 선호 등에 따라 다른 용어가 있을 수 있다. 따라서, 아래 설명에서 사용되는 용어는 기술적 사상을 한정하는 것으로 이해되어서는 안 되며, 실시예들을 설명하기 위한 예시적 용어로 이해되어야 한다.

[0023] 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 설명 부분에서 상세한 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 아래 설명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌 그 용어가 가지는 의미와 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 이해되어야 한다.

[0024] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술

분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.

- [0025] 한편, 본 발명의 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는, 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 그리고, 본 명세서에서 사용되는 용어(terminology)들은 본 발명의 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.
- [0027] 본 발명의 실시예에 따른 세라믹 분말의 제조 방법은 용기에 적어도 하나 이상의 제1 세라믹 분말을 첨가하는 단계(S110) 및 용기에 밀링용 볼을 투입하여 제1 세라믹 분말을 볼밀링하여 제2 세라믹 분말을 제조하는 단계(S120)를 포함하고, 볼밀링하는 단계(S120)는 제2 세라믹 분말의 크기를 조절하여 수축률 및 개방회로전압(OCV)를 조절한다.
- [0028] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 세라믹 분말의 제조 방법은 볼 밀링을 이용하여 세라믹 분말을 세밀화하고, 균일하게 제조하며, 볼 밀링 시간에 따른 입자 크기를 PSA 기기를 이용하여 분석함으로써, 볼 밀링 시간에 따른 입자 크기 변동과 수렴하는 기간을 통해 수축률 제어 및 OCV 확보가 가능하다.
- [0029] 종래에는 전해질층의 수축률과 지지체층의 수축률이 달라 치밀해야하는 전해질 층에 결함이 발생하고 찢어지거나 들림 현상 등이 발생하였으며, 이는 결국 전자 이동과 기체 이동을 막아야하는 전해질 기능 상에 문제가 빈번히 발생하였다.
- [0030] 따라서, 소결 시마다 다른 수축률을 보이기 때문에 같은 방법을 통해 제작하더라도 수율이 다르고 매번 명확하지 않은 전지 결과물이 도출되었다.
- [0031] 그러나, 본 발명의 실시예에 따른 세라믹 분말의 제조 방법은 볼 밀링 공정을 세라믹 연료전지 구성 분말에 적용하여 입자 크기를 세밀하고 균일하게 만들어 소결 과정 중에 치밀하고 결함이 없는 전해질 제작을 가능케하여 OCV 확보를 도모할 수 있다.
- [0032] 따라서, 볼 밀링을 통해 균일해지고 세밀해진 세라믹 분말로 제작한 지지체 성형체는 밀도가 높아 소결 과정에서 치밀화가 잘 이루어지며, 따라서 우수한 품질의 전해질을 구현하고 OCV 확보를 할 수 있다.
- [0033] 먼저, 본 발명의 실시예에 따른 세라믹 분말의 제조 방법은 용기에 적어도 하나 이상의 제1 세라믹 분말을 첨가하는 단계(S110)를 진행한다.
- [0034] 마지막으로, 본 발명의 실시예에 따른 세라믹 분말의 제조 방법은 용기에 밀링용 볼을 투입하여 제1 세라믹 분말을 볼 밀링하여 제2 세라믹 분말을 제조하는 단계(S120)를 진행한다.
- [0035] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 세라믹 분말의 제조 방법은 볼 밀링을 이용하여 세라믹 분말을 세밀화하고, 균일하게 만들 수 있다.
- [0036] 제2 세라믹 분말을 제조하는 단계(S120)에서 제2 세라믹 분말은 제1 세라믹 분말을 볼 밀링한 후의 세라믹 분말이며, 제2 세라믹 분말의 입자 크기는 제1 세라믹 분말의 입자 크기보다 작을 수 있다.
- [0037] 제1 세라믹 분말은 적어도 하나 이상의 세라믹 분말을 포함할 수 있다.
- [0038] 제2 세라믹 분말을 제조하는 단계(S120)에서 밀링용 볼은 적어도 한 개 이상 포함할 수 있고, 서로 다른 크기를 갖는 밀링용 볼이 적어도 한 개 이상 포함될 수 있다.
- [0039] 예를 들어, 밀링용 볼은 지르코니아 볼이 사용될 수 있다.
- [0040] 제2 세라믹 분말을 제조하는 단계(S120)에서, 비율은 250mL 용기 기준 10mm 지르코니아 볼 6개, 5mm 지르코니아 볼 100g, 3mm 지르코니아 볼 100g, 제1 세라믹 분말(연마 대상 분말) 100g 및 무수에탄올 용기의 70%일 수 있다.
- [0041] 본 발명의 실시예에 따른 세라믹 분말의 제조 방법은 볼 밀링을 진행함에 따라 제1 세라믹 분말의 크기는 줄어들며 균일도가 개선되고, 이러한 경향은 볼 밀링 6일 전후로 수렴하게 되며, 이에 따라 고온 소결 과정에서 수

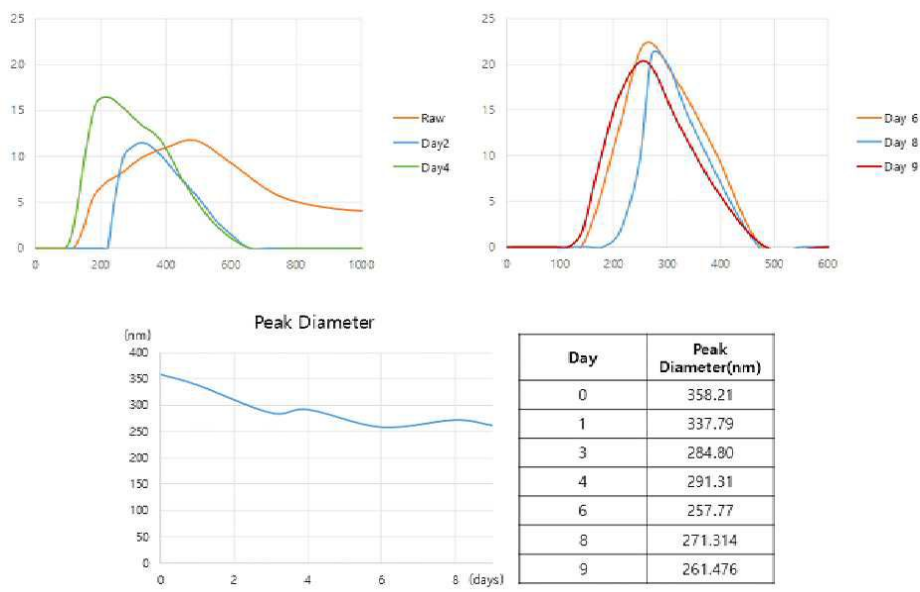
축률이 증가될 수 있다.

- [0042] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 세라믹 분말의 제조 방법을 이용하여 수축률 제어가 가능해짐에 따라 전해질의 결합 정도 별로 불 밀링 시간을 조절하여 치밀한 전해질을 구성할 수 있다.
- [0043] 또한, 제2 세라믹 분말을 제조하는 단계(S120)의 불 밀링 시간에 따라 입자크기를 PSA 기기를 이용하여 분석하여 불 밀링 시간에 따른 제1 세라믹 분말의 크기 변동과 수렴하는 기간을 파악할 수 있다.
- [0044] 따라서, 불 밀링을 진행한 날짜별로 제1 세라믹 분말 크기를 파악한 이후 해당하는 날짜별로 제작한 제2 세라믹 분말을 이용하여 연료전지를 제작한 다음, 전해질의 치밀한 정도를 미세구조분석 기기를 이용하여 파악하고, 전기화학분석을 통해 OCV 확보가 어느 정도 되는지를 파악할 수 있다.
- [0045] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 세라믹 분말의 제조 방법은 불 밀링 시간에 따른 제2 세라믹 분말의 크기, 수축률 및 OCV 정량화가 가능하다. 즉, 본 발명의 실시예에 따른 세라믹 분말의 제조 방법은 제2 세라믹 분말의 크기에 따른 수축률 및 OCV 정량화가 가능하다.
- [0046] 이를 통해, 전해질의 상태에 맞추어 기존 지지체의 수축률이 미진할 경우 지지체 분말의 크기 및 균일도를 불 밀링을 통하여 소결 과정에서 보다 치밀한 전해질 구축이 가능해질 수 있다.
- [0047] 본 발명의 실시예에 따른 세라믹 분말은 본 발명의 실시예에 따른 세라믹 분말의 제조 방법에 의해 제조된다.
- [0048] 본 발명의 실시예에 따른 연료전지는 본 발명의 실시예에 따른 세라믹 분말의 제조 방법에 의해 제조된 세라믹 분말을 포함한다.
- [0049] 본 발명의 실시예에 따른 연료전지는 불 밀링 공정을 통한 세라믹 분말 크기 및 균일도를 조정하여 소결 시 수축률을 제어하고 OCV를 확보할 수 있다.
- [0051] **제조예**
- [0052] 250mL 용량의 라이젠 병에 10mm 지르코니아 불 6개, 5mm와 3mm 지르코니아 불을 각각 100g씩 넣고 상용 NiO 혹은 BZCYYb 분말을 100g씩 각각 넣은 후 마지막으로 무수 에탄올을 병 높이의 70%가 차도록 채운다. 다음으로 150rpm으로 불 밀링을 진행하며 0,2,4,6,8,9일 제에 입자 크기 분포를 파악하였다.
- [0054] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 세라믹 분말의 제조 방법을 통해 제조된 세라믹 분말의 날짜별 크기 분포를 나타낸 그래프이다.
- [0055] 도 1을 참조하면, 첫 날 실시한 분말 크기 조사(Raw)에서 상용 분말을 판매한 회사 측에서 제공한 입자 크기와 매우 유사함을 확인하였다.
- [0056] 이후 6일 차까지 약간의 오차범위 내에서 입자 크기가 고르게 변하며 점점 작아지는 경향을 보이는 것을 알 수 있다.
- [0057] 6일 차 이후로는 거의 수렴하며 불 밀링에 의한 효과가 미미해지는 것을 알 수 있다.
- [0059] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 세라믹 분말의 제조 방법에서 불 밀링을 날짜별로 진행한 세라믹 분말들로 제조한 지지체 기반 세라믹 연료전지의 소결 직후의 전해질의 미세구조를 분석한 이미지와 그 직경을 나타낸 표이다.
- [0060] 도 2를 참조하면, 세라믹 분말의 불 밀링을 진행한 날짜가 진행함에 따라 공소결(Electrolyte sintering)이후의 직경이 줄어들며 수축률이 증가하는 것을 알 수 있다.
- [0061] 또한, 수축률이 높아짐에 따라 결합의 정도도 줄어드는 것이 알 수 있다.
- [0063] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 세라믹 분말의 제조 방법에서 불 밀링을 날짜별 진행한 세라믹 분말로 제작한 세라믹 연료전지의 OCV 및 성능을 도시한 그래프 및 표이다.

- [0064] 도 3은 도 2와 마찬가지로 날짜별로 볼 밀링을 진행한 세라믹 분말로 제조한 지지체 기반 세라믹 연료전지를 양극까지 증착하여 EIS 실험을 진행한 결과이다.
- [0065] 도 3을 참조하면, 일반적으로 OCV는 1.0V이상 나오는 것이 좋은 상태이며, 전류를 걸어주지 않은 상태에서 온도가 낮을수록 높은 값을 띄는 경향성이 있는 것이 좋은 상태이다.
- [0066] 볼 밀링을 진행하지 않은 상용 분말의 경우, 전해질의 결함들로 인하여 OCV 값도 낮고 경향성도 없는 것을 알 수 있다.
- [0067] 또한, 3일 간 볼 밀링을 진행한 세라믹 분말로 만든 연료전지의 경우 OCV 값은 어느 정도 높아졌으나, 온도에 따른 경향성이 파악되지 않는 것을 알 수 있다.
- [0068] 반면, 6일간 볼 밀링을 진행한 세라믹 분말 기반 연료전지의 경우에는 OCV 값 자체도 높고 경향성도 잘 확보되는 것이 알 수 있다.
- [0070] 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

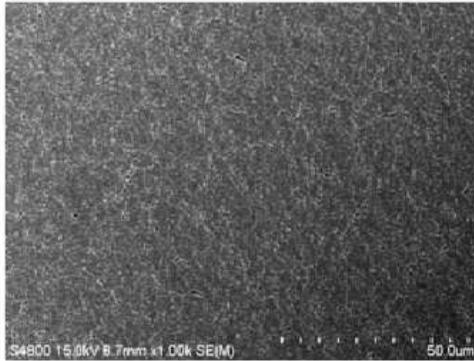
도면

도면1

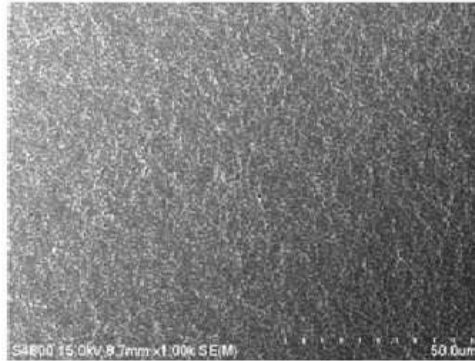


도면2

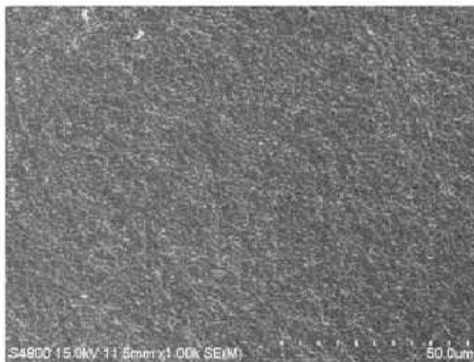
Raw (Day 0)



Day 3



Day 6



각 지지체 별 가소결 및 공소결 직후 직경 변화

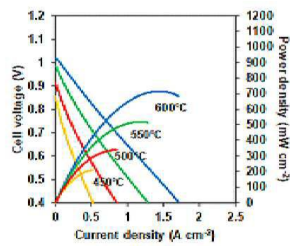
(mm)

Powder	Support Sintering	Electrolyte Sintering
Raw	14.85	12.44
3 Day	14.85	12.25
6 Day	14.84	12.19

몰드 직경: 15mm

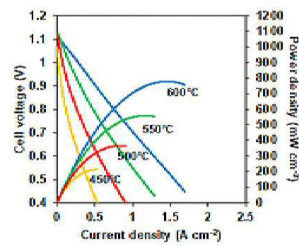
도면3

• Raw



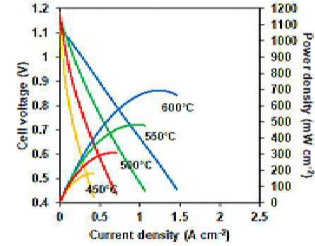
Temperature	Peak power density	OCV
600	715.6	1.01788
550	518.6	0.98638
500	340.9	0.91478
450	208.4	0.85538

• 3 Day



Temperature	Peak power density	OCV
600	780.1	1.10848
550	559.4	1.12918
500	364.8	1.12548
450	212.8	1.06438

• 6 Day



Temperature	Peak power density	OCV
600	694.0	1.11718
550	482.2	1.14938
500	309.4	1.17258
450	178.2	1.18598