



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0135321
(43) 공개일자 2024년09월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09D 11/36 (2014.01) C09D 11/033 (2014.01)
C09D 11/037 (2014.01) C09D 11/322 (2014.01)
H01M 8/1213 (2016.01) H01M 8/124 (2016.01)
H01M 8/1286 (2016.01)

(52) CPC특허분류

C09D 11/36 (2013.01)
C09D 11/033 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0028784

(22) 출원일자 2023년03월03일

심사청구일자 2023년03월03일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

심준형

서울특별시 강남구 압구정로 151, 79동 103호 (압구정동, 현대아파트)

김윤성

서울특별시 강동구 동남로79길 26, 105동 1005호 (고덕동, 고덕아이파크)

장완혁

서울특별시 강남구 개포로 516, 705동 801호 (개포동, 개포주공아파트)

(74) 대리인

김중선, 이형석

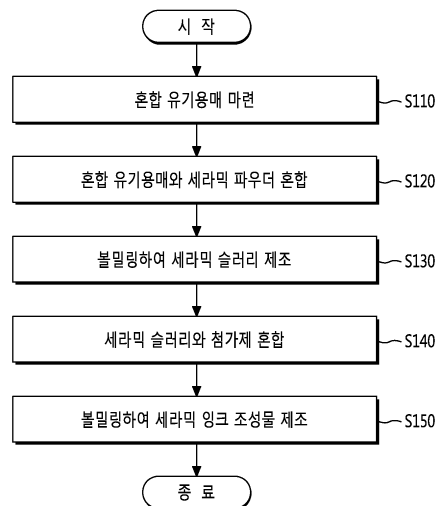
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 세라믹 잉크 조성물 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명의 세라믹 잉크 조성물은 에틸 알코올(ethyl alcohol) 및 메톡시 프로판올(methoxy propanol)을 포함하는 혼합 유기용매 70~80중량%; 세라믹 파우더 15~20중량%; 및, 폴리머 첨가제 5~10중량%;를 포함할 수 있다. 이에 본 발명은 세라믹 잉크 조성물의 유기용매 조성을 제어함으로써 세라믹 잉크 조성물의 표면장력을 낮추고 세라믹 잉크 조성물 도포 시 잉크 액적의 평탄화 현상을 향상시켜 고밀도의 박막 세라믹층 형성이 가능하다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C09D 11/037 (2013.01)

C09D 11/322 (2013.01)

H01M 8/1213 (2013.01)

H01M 8/124 (2013.01)

H01M 8/1286 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711155240
과제번호	2021M3I3A108484212
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래수소원천기술개발사업
연구과제명	이상 멀티레이어 구조 기반 고효율 고내구성 중온 수전해 PCEC 수소생산 시스템 개

발

기 여 율	1/2
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2021.07.01 ~ 2026.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711165122
과제번호	2019R1A2C2003054
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	(유형1-2)중견연구
연구과제명	암모니아 직접 주입형 고효율 고안정성 프로톤 세라믹 연료전지 개발

기 여 율	1/2
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2019.03.01 ~ 2024.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

에틸 알코올(ethyl alcohol) 및 메톡시 프로판올(methoxy propanol)을 포함하는 혼합 유기용매 70~80 중량%;
세라믹 파우더 15~20 중량%; 및,
폴리머 첨가제 5~10 중량%;를 포함하는, 세라믹 잉크 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 혼합 유기용매는,
상기 에틸 알코올과 상기 메톡시 프로판올이 1:1의 중량비로 혼합된, 세라믹 잉크 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 세라믹 파우더는,
바륨 지르코늄 세슘 이트륨 이터븀 산화물($\text{BaZr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_y\text{Yb}_{0.2-y}\text{O}_3$ (여기에서, $0 < x \leq 0.8$, $0 \leq y \leq 0.2$)), 바륨 지르코늄 세슘 이트륨 산화물($\text{BaZr}_x\text{Ce}_{1-x-y}\text{Y}_y\text{O}_3$ (여기에서, $0 < x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$)), 이트륨 지르코늄 산화물($\text{Y}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ (여기에서, $0 < x \leq 1$)), 금속 세슘 산화물($\text{M}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ (여기에서, $\text{M} = \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Y}$, ($0 < x \leq 1$))), 란타넘 스트론튬 갈륨 마그네슘 산화물($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_3$ (여기에서, $0 < x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$))), 바륨 이트륨 지르코늄 산화물($\text{BaY}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$ (여기에서, $0 < x \leq 1$)), 바륨 이트륨 세슘 산화물($\text{BaY}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_3$ (여기에서, $0 < x \leq 1$))) 및 바륨 사마륨 세슘 산화물($\text{BaSm}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_3$ (여기에서, $0 < x \leq 1$)))로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 프로톤 전도성 산화물이고, 단독 또는 혼합된, 세라믹 잉크 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 폴리머 첨가제는,
DISPERBYK-2012, 에틸셀룰로오스(ethyl cellulose), 글리세롤(glycerol), 1, 5-펜탄디올(1, 5-pentanediol), 폴리에틸렌 글리콜 (Polyethylene glycol) 및 폴리비닐피롤리돈(Polyvinyl pyrrolidone)으로 이루어진 군에서 1종 이상 포함된, 세라믹 잉크 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,
표면 장력이 23.1 내지 24.9 mNm^{-1} 인, 세라믹 잉크 조성물.

청구항 6

혼합 유기용매를 마련하는 단계;
상기 혼합 유기용매와 세라믹 파우더를 혼합하는 단계;
혼합된 상기 세라믹 파우더를 볼 밀링하여 세라믹 슬러리를 제조하는 단계;
상기 세라믹 슬러리와 폴리머 첨가제를 혼합하는 단계; 및,

혼합된 상기 세라믹 슬러리를 볼 밀링하여 세라믹 잉크 조성물을 제조하는 단계;를 포함하는 세라믹 잉크 조성물의 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 혼합 유기용매를 마련하는 단계는,

에틸 알코올(ethyl alcohol)과 메톡시 프로판올(methoxy propanol)을 1:1 중량비로 혼합하되, 분산제를 넣어 교반하여 혼합 유기용매를 마련하는 것인, 세라믹 잉크 조성물의 제조 방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 세라믹 파우더는,

바륨 지르코늄 세슘 이트륨 이터븀 산화물($\text{BaZr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_y\text{Yb}_{0.2-y}\text{O}_3$ (여기에서, $0 < x \leq 0.8$, $0 \leq y \leq 0.2$)), 바륨 지르코늄 세슘 이트륨 산화물($\text{BaZr}_x\text{Ce}_{1-x-y}\text{Y}_y\text{O}_3$ (여기에서, $0 < x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$)), 이트륨 지르코늄 산화물($\text{Y}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ (여기에서, $0 < x \leq 1$)), 금속 세슘 산화물($\text{M}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ (여기에서, $\text{M} = \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Y}$, ($0 < x \leq 1$))), 란타넘 스트론튬 갈륨 마그네슘 산화물($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_3$) (여기에서, $0 < x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$)), 바륨 이트륨 지르코늄 산화물($\text{BaY}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$) (여기에서, $0 < x \leq 1$)), 바륨 이트륨 세슘 산화물($\text{BaY}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_3$) (여기에서, $0 < x \leq 1$)) 및 바륨 사마륨 세슘 산화물($\text{BaSm}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_3$) (여기에서, $0 < x \leq 1$))로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 프로톤 전도성 산화물이고, 단독 또는 혼합된, 세라믹 잉크 조성물의 제조 방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 폴리머 첨가제는,

DISPERBYK-2012, 에틸셀룰로오스(ethyl cellulose), 글리세롤(glycerol), 1, 5-펜탄디올(1, 5-pentanediol), 폴리에틸렌 글리콜 (Polyethylene glycol) 및 폴리비닐피롤리돈(Polyvinyl pyrrolidone)으로 이루어진 군에서 1종 이상 포함된, 세라믹 잉크 조성물의 제조 방법.

청구항 10

제6항에 있어서,

상기 세라믹 슬러리 및 상기 세라믹 잉크 조성물을 제조하는 단계는,

상기 세라믹 파우더 및 상기 세라믹 슬러리에 지르코니아 볼을 첨가하여 20 내지 30시간 동안 60 내지 180 RPM 으로 볼 밀링하는, 세라믹 잉크 조성물의 제조 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 지르코니아 볼은,

직경을 기준으로, 3 mm : 5 mm : 10 mm = 1 : 1 : 0.2의 중량비로 첨가되는, 세라믹 잉크 조성물의 제조 방법.

청구항 12

제6항에 있어서,

상기 세라믹 잉크는,

표면 장력이 23.1 내지 24.9 mNm⁻¹인, 세라믹 잉크 조성물의 제조 방법.

청구항 13

이종물질 기반 다공성 복합체를 포함하는 연료극 지지체;
 상기 연료극 지지체 상에 위치하고, 프로톤 전도성 산화물을 포함하는 연료극 기능층;
 제1항의 세라믹 잉크 조성물을 이용하여 상기 연료극 기능층 상에 형성된 전해질층; 및
 상기 전해질층 상에 형성되는 공기극;을 포함하는 프로톤 전도성 산화물 연료전지.

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본 발명은 세라믹 잉크 조성물 및 이의 제조 방법에 관한 것으로서, 특히, 세라믹 잉크 조성물의 유기용매 조성을 제어함으로써 세라믹 잉크 조성물의 표면장력을 낮추고 세라믹 잉크 조성물 도포 시 잉크 액적의 평탄화 현상을 향상시켜 고밀도의 박막 세라믹층 형성이 가능한 세라믹 잉크 조성물 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 지속 가능한 전기 에너지에 대한 요구가 빠르게 증가함에 따라 온실 가스 배출을 줄이기 위한 친환경적이고 비용 효율적인 에너지 변환 기술에 대한 관심이 증가하고 있습니다. 고체 산화물 연료전지(Solid oxide fuel cell, 이하 'SOFC'라 함)의 일종인 프로톤 세라믹을 기반으로 하는 프로톤 세라믹 연료전지(Proton ceramic fuel cell, 이하 'PCFC'라 함)는 높은 에너지 효율과 연료 유연성으로 인해 재생 에너지 발명에서 유망한 신기술이다.

[0003] PCFC는 산소 이온을 운반하는 전해질 물질을 가진 SOFC와 달리 프로톤을 운반하는 프로톤 전도성 물질을 전해질로 사용하는 세라믹 기반의 에너지 소자로 잘 알려져 있다.

[0004] 이러한, PCFC는 종래의 SOFC와 유사한 구조로 구성되며, 구체적으로, 연료가 주입되는 연료극(anode), 가스가 통과하지 못하는 치밀한 구조를 가지면서 이온의 이동이 가능한 전해질층(electrolyte), 공기가 주입되고 반응물이 생성되는 공기극(cathode)을 포함한다.

[0005] 또한, PCFC는 순수한 수소를 연료로 사용할 경우, 연료극에서 수소가 분해되어 프로톤 형태로 전해질층을 통과한 후 공기극의 삼상계면(Triple Phase Boundary) 또는 공기극의 표면에서 프로톤, 전자, 공기극으로 주입된 산소가 반응하여 물이 생성되는 친환경 에너지 변환 장치로, 화학에너지를 전기에너지로 직접 변환시킬 수 있다.

[0006] 저온 환경에서 PCFC 성능을 향상시키기 위한 전략으로 프로톤 전도체의 다양한 장점, 특히 높은 이온 전도도를 극대화하기 위한 박막 PCFC에 대한 발명이 수행되고 있다. 작동 온도를 낮추기 위해 펄스 레이저 증착과 같은 진공 기반 박막 공정이 더 얇은 전해질층을 제조하기 위해 널리 사용되었다. 그러나 진공 기반 프로세스의 높은 비용과 생산 장비의 복잡성으로 인해 상용화에 어려움이 있다.

[0007] PCFC가 상용화되기 위해서는 연료전지 성능과 경제성을 확보할 수 있는 적절한 생산 기술이 필요하다. 이를 달성하기 위해, 스프인 및 스프레이 코팅과 같은 몇 가지 비진공 공정이 대안으로 선택되었지만, 이들은 두꺼운 전해질층(약 10 μm)과 부적절한 성능을 나타내는 것으로 보고되었다. 이러한 한계는 프로톤 세라믹 재료의 열악한 소결성과 물리적 및 화학적 불안정성으로 인해 발생한다. 예를 들어, 가장 대표적인 습식 화학 공정인 스프인 코팅에 의해 전해질층의 두께가 감소하는 경우, 프로톤 세라믹의 특성으로 인해 전해질/전극 계면의 전해질층에 바람직하지 않은 균열 및 심한 박리가 형성될 수 있다. 또한, 스트레스 문제를 극복하기 위해 높은 소결 온도를 사용하면 마찰 증발 또는 2차 상 형성과 같은 문제로 인해 재료의 안정성이 심각하게 저하된다. 따라서, 다층 PCFC와 집적화되어 소재의 안정성과 구조를 확보할 수 있는 비진공 박막 전해질 제조 공정의 개발이 필요하다.

[0008] 잉크젯 프린팅(inkjet printing)은 이러한 제조상의 어려움을 극복 할 수 있는 가장 유망한 기술 중 하나이다. 이러한, 잉크젯 프린팅 기술은 수 μL ~ pL의 미세 잉크 액적들을 원하는 형상에 맞게 적층하여 박막층을 제작하는 공정 기술로, 별도의 마스크 공정 없이 컴퓨터 소프트웨어를 통해 다양한 패턴을 비접촉 방식으로 구현하는 기술이다. 또한, 잉크젯 프린팅 기술은 대기압 조건에서 적용 가능한 비진공 박막 증착 기술로 그 공정이 간단하고 확장하기 용이하다는 장점이 있다.

- [0009] 세라믹 안료 기반의 세라믹 잉크젯 프린팅 기술은 세라믹 재료를 잉크화하여 프린팅 이미지를 대상 기판에 그대로 인쇄한 후 소결 과정을 통해 원하는 세라믹 소자를 제작하는 기술이다. 이 기술은 타 용액 공정 기반의 세라믹 제조 기술과 다르게, 수 $\mu\text{L} \sim \text{pL}$ 의 미세 잉크 액적들을 적층하여 세라믹 박막을 구현하기 때문에 수 μm 단위의 정확한 박막 두께 조절이 가능하다. 또한, 프린팅 소프트웨어 제어를 통해 노즐당 토출되는 잉크의 양을 조절할 수 있기 때문에 치밀 박막 구조나 다공성 구조 등 다양한 형상의 최종 세라믹 박막 구조를 쉽게 제어할 수 있다.
- [0010] 이러한 세라믹 잉크젯 프린팅 기술은 수십 μm 직경의 노즐을 통해 잉크를 분사하는 방식이기 때문에 원하는 세라믹 재료를 잉크젯 프린팅에 맞게 적절히 잉크화하는 과정이 필수적이다. 그러나 세라믹 소재의 특성상 슬러리 내 응집과 침전 현상이 쉽게 발생한다.
- [0011] 따라서 첨가제를 포함한 적절한 조성의 세라믹 잉크 조성물을 제조하는 것이 필수적이다. 더불어, 세라믹 잉크의 분사 양상과 분사 이후 세라믹 잉크의 증착 양상에 따라서도 최종 제작되는 세라믹 박막의 구조가 달라지기 때문에 사용자는 원하는 세라믹 소자의 구조에 맞게 세라믹 잉크 조성물을 제조해야 한다. 이러한 관점에서 볼 때, 세라믹 잉크 조성은 세라믹 잉크젯 프린팅의 핵심 기술이라 할 수 있다.
- [0012] 결국, 잉크젯 프린팅 기술을 통해 고밀도의 박막 세라믹층을 제작하기 위해서는 세라믹 잉크의 적절한 분사뿐만 아니라 이후 기판상 잉크 액적의 거동까지 고려해야 하며, 토출된 세라믹 잉크 액적들이 적절히 합쳐지고 인쇄층이 평탄화되는 과정을 거쳐야만 균일한 박막 세라믹층이 제작될 수 있다. 이때, 평탄화가 제대로 되지 않으면 잉크젯 프린팅 직후 표면의 요철이 그대로 소결 과정에서 유지되어 이후 균일한 박막 세라믹층의 제조가 어렵다.
- [0013] 또한, 기판상 잉크 액적의 거동을 결정하는 핵심 변수 중 하나는 세라믹 잉크 조성물의 표면장력이다. 세라믹 잉크 조성물이 적절한 수준의 표면장력을 가져야만 잉크 액적 간의 병합이 원활히 이루어진다. 그러나 기존의 수제 세라믹 잉크 조성물의 경우, 물의 높은 표면장력에 의해 액적 간의 상호작용이 불충분하여 이러한 세라믹 잉크 조성물 평탄화 과정이 충분히 발생하지 않는 문제점이 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0014] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 세라믹 잉크 조성물의 유기용매 조성을 제어함으로써 세라믹 잉크 조성물의 표면장력을 낮추고, 세라믹 잉크 도포 시 잉크 액적의 평탄화 현상을 향상시켜 고밀도의 박막 세라믹층 형성이 가능한 세라믹 잉크 조성물 및 이의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0015] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 세라믹 잉크 조성물은 에틸 알코올(ethyl alcohol) 및 메톡시 프로판올(methoxy propanol)을 포함하는 혼합 유기용매 70~80 중량%; 세라믹 파우더 15~20 중량%; 및, 폴리머 첨가제 5~10 중량%;를 포함할 수 있다.
- [0016] 또한, 상기 혼합 유기용매는, 에틸 알코올(ethyl alcohol)과 메톡시 프로판올(methoxy propanol)이 1:1 중량비로 혼합될 수 있다.
- [0017] 또한, 상기 세라믹 파우더는, 바륨 지르코늄 세슘 이트륨 이터븀 산화물($\text{BaZr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_y\text{Yb}_{0.2-y}\text{O}_3$ (여기에서, $0 < x \leq 0.8$, $0 \leq y \leq 0.2$)), 바륨 지르코늄 세슘 이트륨 산화물($\text{BaZr}_x\text{Ce}_{1-x-y}\text{Y}_y\text{O}_3$ (여기에서, $0 < x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$)), 이트륨 지르코늄 산화물($\text{Y}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ (여기에서, $0 < x \leq 1$)), 금속 세슘 산화물($\text{M}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ (여기에서, $\text{M} = \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Y}$, ($0 < x \leq 1$))), 란타넘 스트론튬 갈륨 마그네슘 산화물($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_3$ (여기에서, $0 < x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$))), 바륨 이트륨 지르코늄 산화물($\text{BaY}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$)(여기에서, $0 < x \leq 1$)), 바륨 이트륨 세슘 산화물($\text{BaY}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_3$ (여기에서, $0 < x \leq 1$)) 및 바륨 사마륨 세슘 산화물($\text{BaSm}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_3$ (여기에서, $0 < x \leq 1$)))로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 프로톤 전도성 산화물이고, 단독 또는 혼합될 수 있다.
- [0018] 또한, 상기 폴리머 첨가제는, DISPERBYK-2012, 에틸셀룰로오스(ethyl cellulose), 글리세롤(glycerol), 1, 5-펜탄디올(1, 5-pentanediol), 폴리에틸렌 글리콜 (Polyethylene glycol) 또는 폴리비닐피롤리돈(Polyvinyl pyrrolidone)으로 이루어진 군에서 1종 이상 포함될 수 있다.

- [0019] 표면 장력이 23.1 내지 24.9 mNm⁻¹일 수 있다.
- [0020] 한편, 본 발명의 다른 실시예에 따른 세라믹 잉크 조성물의 제조 방법은 혼합 유기용매를 마련하는 단계; 상기 혼합 유기용매와 세라믹 파우더를 혼합하는 단계; 혼합된 상기 세라믹 파우더를 볼 밀링하여 세라믹 슬러리를 제조하는 단계; 상기 세라믹 슬러리와 폴리머 첨가제를 혼합하는 단계; 및, 혼합된 상기 세라믹 슬러리를 볼 밀링하여 세라믹 잉크 조성물을 제조하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0021] 또한, 상기 혼합 유기용매를 마련하는 단계는, 에틸 알코올(ethyl alcohol)과 메톡시 프로판올(methoxy propanol)을 1:1 중량비로 혼합하되, 분산제를 넣어 교반하여 혼합 유기용매를 마련된 것일 수 있다.
- [0022] 또한, 상기 세라믹 파우더는, 바륨 지르코늄 세슘 이트륨 산화물($\text{BaZr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_y\text{Yb}_{0.2-y}\text{O}_3$ (여기에서, $0 < x \leq 0.8$, $0 \leq y \leq 0.2$)), 바륨 지르코늄 세슘 이트륨 산화물($\text{BaZr}_x\text{Ce}_{1-x-y}\text{Y}_y\text{O}_3$ (여기에서, $0 < x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$)), 이트륨 지르코늄 산화물($\text{Y}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ (여기에서, $0 < x \leq 1$)), 금속 세슘 산화물($\text{M}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ (여기에서, $\text{M} = \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Y}$, ($0 < x \leq 1$))), 란타넘 스트론튬 갈륨 마그네슘 산화물($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_3$ (여기에서, $0 < x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$))), 바륨 이트륨 지르코늄 산화물($\text{BaY}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$ (여기에서, $0 < x \leq 1$))), 바륨 이트륨 세슘 산화물($\text{BaY}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_3$ (여기에서, $0 < x \leq 1$))) 및 바륨 사마륨 세슘 산화물($\text{BaSm}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_3$ (여기에서, $0 < x \leq 1$)))로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 프로톤 전도성 산화물이고, 단독 또는 혼합될 수 있다.
- [0023] 또한, 상기 폴리머 첨가제는, DISPERBYK-2012, 에틸셀룰로오스(ethyl cellulose), 글리세롤(glycerol), 1, 5-펜탄디올(1, 5-pentanediol), 폴리에틸렌 글리콜 (Polyethylene glycol) 또는 폴리비닐피롤리돈(Polyvinyl pyrrolidone)으로 이루어진 군에서 1종 이상 포함할 수 있다.
- [0024] 또한, 상기 세라믹 슬러리 및 상기 세라믹 잉크 조성물을 제조하는 단계는, 상기 세라믹 파우더 및 상기 세라믹 슬러리에 지르코니아 분을 첨가하여 20 내지 30 시간 동안 60 내지 180 RPM으로 볼 밀링할 수 있다.
- [0025] 또한, 상기 지르코니아 분은, 직경을 기준으로, 3 mm : 5 mm : 10 mm = 1 : 1 : 0.2의 중량비로 첨가될 수 있다.
- [0026] 또한, 상기 세라믹 잉크 조성물은, 표면 장력이 23.1 내지 24.9 mNm⁻¹ 일 수 있다.
- [0027] 한편, 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 프로톤 전도성 산화물 연료전지는 이종물질 기반 다공성 복합체를 포함하는 연료극 지지체; 상기 연료극 지지체 상에 위치하고, 프로톤 전도성 산화물을 포함하는 연료극 기능층; 제1항의 세라믹 잉크 조성물을 이용하여 상기 기능층 상에 형성된 전해질층; 및 상기 전해질층 상에 형성되는 공기극;을 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0028] 상기와 같은 본 발명에 따른 세라믹 잉크 조성물 및 이의 제조 방법은 잉크 조성물의 용매 조성을 제어함으로써 잉크의 표면장력을 낮추고 잉크 도포 시 잉크 액적의 평탄화 현상을 향상시켜 고밀도의 박막 세라믹층 형성이 가능하다.
- [0029] 또한, 동일 비율의 혼합 유기용매를 이용함으로써, 우수한 분산 안정성과 뛰어난 기관상의 평탄화 기능을 가진 고밀도 세라믹 박막 프린팅용 세라믹 잉크 조성물을 얻을 수 있다.
- [0030] 나아가, 세라믹 잉크 조성물의 제조 방법은 그 제조 과정이 간단하고 재현성이 뛰어나기 때문에 유사한 형상의 세라믹 소자를 제작하는 분야에 널리 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0031] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 세라믹 잉크 조성물의 제조 방법을 설명하기 위한 흐름도이다.
- 도 2는 본 발명의 다양한 실시예에 따른 혼합 유기용매의 혼합 비율에 따른 잉크젯 프린팅 박막의 표면 및 표면 장력을 나타내는 도면이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 세라믹 잉크 조성물의 유체 특성을 나타내는 그래프이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 세라믹 잉크 조성물을 이용하여 PCFC를 제조하는 공정을 간략하게 나타내는

공정순서도이다.

도 5는 도 4의 PCFC의 구조를 개략적으로 나타내는 모식도이다.

도 6은 도 5의 PCFC의 연료극 상에 잉크젯 프린팅된 전해질층에 대한 XRD 패턴을 나타내는 그래프이다.

도 7은 도 5의 PCFC의 연료극 상에 잉크젯 프린팅된 전해질층에 대한 주사투과전자현미경(STEM) 및 전자분산분광법(EDS) 매핑 결과를 나타내는 사진이다.

도 8은 도 5의 PCFC의 전기화학적 성능 결과를 나타내는 그래프이다.

도 9는 도 5의 PCFC의 장기 안정성 분석 결과를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0032] 이하에서 본 발명의 기술적 사상을 명확히 하기 위하여 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세하게 설명하도록 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기능 또는 구성요소에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 도면들 중 실질적으로 동일한 기능구성을 갖는 구성요소들에 대하여는 비록 다른 도면상에 표시되더라도 가능한 동일한 참조번호 및 부호들을 부여하였다. 설명의 편의를 위하여 필요한 경우에는 장치와 방법을 함께 서술하도록 한다.
- [0033] 본 발명의 일 실시예에 따른 세라믹 잉크 조성물은 에틸 알코올(ethyl alcohol) 및 메톡시 프로판올(methoxy propanol)을 포함하는 혼합 유기용매 70~80 중량%, 세라믹 파우더 15~20 중량% 및, 폴리머 첨가제 5~10 중량%를 포함할 수 있다. 여기서, 혼합 유기용매는 동일한 질량 비율로 혼합된 유기용매일 수 있다. 유기용매를 예를 들면, 메틸알콜, 에틸 알콜, n-프로필알콜, 이소프로필알콜, n-부틸알콜, sec-부틸알콜, t-부틸알콜 또는 이소부틸알콜; 1,6-헥산디올(1,6-hexanediol), 1,2-헥산디올(1,2-hexanediol), 에틸렌글리콜(Ethylene glycol), 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부틸렌글리콜, 1,4-부탄디올, 1,2,4-부탄트리올, 1,5-펜탄디올, 1,2,6-헥산트리올, 트리메탄올프로판, 헥실렌글리콜, 글리세롤(glycerol), 아세톤, 메틸에틸케톤, 디아세톤알콜; 에틸아세테이트, 에틸 락테이트 등의 에스테르; 에틸렌글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌글리콜 모노에틸 에테르, 디에틸렌글리콜 메틸 에테르, 디에틸렌글리콜 에틸 에테르, 디에틸렌글리콜 모노부틸 에테르(diethylene glycol monobutyl ether), 디에틸렌글리콜 디에틸렌 에테르(diethylene glycol diethyl ether), 트리에틸렌글리콜 모노메틸 에테르, 트리에틸렌글리콜 모노에틸 에테르; 디메틸 술폰, 테트라메틸렌술폰, 티오글리콜로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0034] 바람직하게, 혼합 유기용매는 에틸 알코올과 메톡시 프로판올이 1:1 중량비로 혼합될 수 있다. 즉, 혼합 유기용매는 에틸 알코올(ethyl alcohol) 35~40 중량%와 메톡시 프로판올(methoxy propanol) 35~40 중량%로 동일한 질량 비율로 혼합될 수 있다.
- [0035] 또한, 세라믹 파우더는, 바륨 지르코늄 세슘 이트륨 이터븀 산화물($\text{BaZr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_y\text{Yb}_{0.2-y}\text{O}_3$ (여기에서, $0 < x \leq 0.8$, $0 \leq y \leq 0.2$)), 바륨 지르코늄 세슘 이트륨 산화물($\text{BaZr}_x\text{Ce}_{1-x-y}\text{Y}_y\text{O}_3$ (여기에서, $0 < x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$)), 이트륨 지르코늄 산화물($\text{Y}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ (여기에서, $0 < x \leq 1$)), 금속 세슘 산화물($\text{M}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ (여기에서, $\text{M} = \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Y}$, ($0 < x \leq 1$))), 란타넘 스트론튬 갈륨 마그네슘 산화물($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_3$ (여기에서, $0 < x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$))), 바륨 이트륨 지르코늄 산화물($\text{BaY}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$ (여기에서, $0 < x \leq 1$)), 바륨 이트륨 세슘 산화물($\text{BaY}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_3$ (여기에서, $0 < x \leq 1$)) 및 바륨 사마륨 세슘 산화물($\text{BaSm}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_3$ (여기에서, $0 < x \leq 1$)))로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 프로톤 전도성 산화물이고, 단독 또는 혼합된 것일 수 있다.
- [0036] 또한, 폴리머 첨가제는, DISPERBYK-2012, 에틸셀룰로오스(ethyl cellulose), 글리세롤(glycerol), 1, 5-펜탄디올(1, 5-pentanediol), 폴리에틸렌 글리콜 (Polyethylene glycol) 또는 폴리비닐피롤리돈(Polyvinyl pyrrolidone)으로 이루어진 군에서 1종 이상 포함할 수 있다.
- [0037] 본 발명의 세라믹 잉크 조성물은 표면 장력이 23.1 내지 24.9 mNm^{-1} 일 수 있다. 이러한 표면장력은 대조군 잉크의 표면장력보다 상대적으로 낮은 표면장력일 수 있다.
- [0039] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 세라믹 잉크 조성물의 제조 방법을 설명하기 위한 흐름도이다.

- [0040] 도 1을 참조하면, 세라믹 잉크 조성물의 제조 방법으로, 우선 혼합 유기용매를 마련한다(S110). 바람직하게, 혼합 유기용매는 에틸 알코올(ethyl alcohol)과 메톡시 프로판올(methoxy propanol)을 1:1 중량비로 혼합하되, 분산제를 첨가한 후 교반하여 마련된 것일 수 있다. 바람직하게, 분산제는 DISPERBYK-2012가 사용될 수 있다.
- [0041] 그리고, 혼합 유기용매와 세라믹 파우더를 혼합한다(S120). 미리 혼합 유기용매에 첨가되어 교반된 분산제는 세라믹 파우더 입자 간의 응집과 침전을 방지하고 잉크의 분산 안정성을 증가시킬 수 있다.
- [0042] 세라믹 파우더는, 바륨 지르코늄 세슘 이트륨 이터븀 산화물($\text{BaZr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_y\text{Yb}_{0.2-y}\text{O}_3$ (여기에서, $0 < x \leq 0.8$, $0 \leq y \leq 0.2$)), 바륨 지르코늄 세슘 이트륨 산화물($\text{BaZr}_x\text{Ce}_{1-x-y}\text{Y}_y\text{O}_3$ (여기에서, $0 < x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$)), 이트륨 지르코늄 산화물($\text{Y}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ (여기에서, $0 < x \leq 1$)), 금속 세슘 산화물($\text{M}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ (여기에서, $\text{M} = \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Y}$, ($0 < x \leq 1$))), 란타넘 스트론튬 갈륨 마그네슘 산화물($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_3$ (여기에서, $0 < x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$))), 바륨 이트륨 지르코늄 산화물($\text{BaY}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$ (여기에서, $0 < x \leq 1$)), 바륨 이트륨 세슘 산화물($\text{BaY}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_3$ (여기에서, $0 < x \leq 1$))) 및 바륨 사마륨 세슘 산화물($\text{BaSm}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_3$ (여기에서, $0 < x \leq 1$)))로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 프로톤 전도성 산화물이고, 단독 또는 혼합된 것일 수 있다. 더욱 바람직하게, 세라믹 파우더는 바륨 지르코늄 세슘 이트륨 이터븀 산화물(Barium zirconium yttrium ytterbium cerate, 이하 'BZCYYb'라 함: $\text{BaZr}_{0.2}\text{Ce}_{0.6}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$)일 수 있다.
- [0043] 혼합된 세라믹 파우더를 볼 밀링하여 세라믹 슬러리를 제조한다(S130).
- [0044] 이때, 혼합된 세라믹 파우더에 지르코니아 볼을 첨가하여 20 내지 30 시간 동안 60 내지 180 RPM으로 볼 밀링하여 세라믹 파우더를 분쇄시켜 세라믹 슬러리를 제조할 수 있다. 여기서 지르코니아 볼은 직경을 기준으로, 3 mm : 5 mm : 10 mm = 1 : 1 : 0.2의 중량비로 첨가될 수 있다.
- [0045] 세라믹 슬러리와 폴리머 첨가제를 혼합한다(S140).
- [0046] 여기서, 폴리머 첨가제는 바인더로 에틸셀룰로오스(ethyl cellulose) 및 습윤제로 글리세롤(glycerol)을 포함할 수 있다. 바인더인 에틸셀룰로오스(ethyl cellulose)를 첨가함으로써 세라믹 잉크 조성물 내 성분의 안전화를 증가시키고 최종 세라믹 잉크 조성물이 적절한 점도를 가질 수 있다. 습윤제인 글리세롤을 첨가함으로써 세라믹 잉크 조성물의 건조 시간을 지연시키고 노즐 막힘을 방지하는 동시에 잉크의 표면장력을 제어할 수 있다.
- [0047] 혼합된 세라믹 슬러리를 볼 밀링하여 세라믹 잉크 조성물을 제조한다(S150).
- [0048] 이때, 혼합된 세라믹 슬러리에 지르코니아 볼을 첨가하여 20 내지 30 시간 동안 60 내지 180 RPM으로 볼 밀링하여 세라믹 잉크 조성물을 제조할 수 있다. 여기서 지르코니아 볼은 직경을 기준으로, 3 mm : 5 mm : 10 mm = 1 : 1 : 0.2의 중량비로 첨가될 수 있다.
- [0049] 이렇게 제조된 세라믹 잉크 조성물은 표면 장력이 23.1 내지 24.9 mNm⁻¹일 수 있다. 이러한, 표면장력은 대조군 잉크의 표면장력보다 상대적으로 낮은 표면장력일 수 있다.
- [0051] 실시예 1
- [0052] 에틸 알코올과 메톡시 프로판올이 1:1 동일 질량 비율로 혼합된 유기용매에 DISPERBYK-2012(BYK-Chemie GmbH)를 첨가하여 BZCYYb 파우더(Kceracell, Korea)를 혼합한 후 지르코니아 볼을 이용한 볼 밀링을 통해 파우더를 분쇄시켜 슬러리를 제조하고, 슬러리에 습윤제로 하였다. 그리고, 슬러리에 글리세롤(Sigma-Aldrich)을 첨가하고, 바인더로 에틸셀룰로오스(대중화학, 한국) 첨가하여 합성된 세라믹 잉크 조성물을 24시간 동안 볼 밀링하여 실시예1의 세라믹 잉크 조성물(BZCYYb 잉크)을 제조하였다.
- [0053] 이때, 본 발명의 우수성을 증명하기 위해 발명에서 제시하는 혼합 유기용매인 에틸 알코올과 메톡시 프로판올이 동일 질량 비율의 잉크가 아닌 질량 비율로 혼합된 잉크를 대조군으로 추가 제조 후 비교하였다.
- [0055] 비교예 1
- [0056] 에틸 알코올과 메톡시 프로판올이 2:3 중량비로 혼합된 유기용매를 기반으로 실시예1과 동일한 방법으로 비교예

2의 세라믹 잉크 조성물을 제조하였다.

[0058] 비교예 2

[0059] 에틸 알코올과 메톡시 프로판올이 3:2 중량비로 혼합된 유기용매를 기반으로 실시예1과 동일한 방법으로 비교예 2의 세라믹 잉크 조성물을 제조하였다.

[0061] 비교예 3

[0062] 에틸 알코올과 메톡시 프로판올이 1:4 중량비로 혼합된 유기용매를 기반으로 실시예1과 동일한 방법으로 비교예 3의 세라믹 잉크 조성물을 제조하였다.

[0064] 비교예 4

[0065] 에틸 알코올과 메톡시 프로판올이 4:1 중량비로 혼합된 유기용매를 기반으로 실시예1과 동일한 방법으로 비교예 4의 세라믹 잉크 조성물을 제조하였다.

[0067] 도 2는 본 발명의 다양한 실시예에 따른 혼합 유기용매의 혼합 비율에 따른 잉크젯 프린팅 박막의 표면 및 표면 장력을 나타내는 도면이다.

[0068] 도 1 및 도 2를 참조하면, (a) 내지 (d)는 유기용매 혼합 비율의 차이에 따른 각 세라믹 잉크 조성물의 프린팅 후 박막 제조 양상을 비교한 주사전자현미경 분석 결과를 나타낸다.

[0069] (a)는 비교예 1의 세라믹 잉크 조성물 결과로써, 표면 장력이 25.2 mNm^{-1} 이고, 불충분한 평탄화(leveling) 현상이 나타났다.

[0070] (b)는 비교예 2의 세라믹 잉크 조성물 결과로써, 표면 장력이 22.9 mNm^{-1} 이고, 에틸 알코올 증가에 따른 국소적인 노즐 막힘 현상이 발생하고, 불균일한 토출로 결함(defect)이 나타났다.

[0071] (c)는 실시예1의 세라믹 잉크 조성물 결과로써, 대조군 잉크 대비 잉크 액적의 원활한 평탄화 과정을 거치며 최종적으로 더욱 치밀하고 균일한 세라믹 박막이 완성되었다.

[0072] (d)는 비교예 3의 세라믹 잉크 조성물 결과로써, 표면 장력이 26.5 mNm^{-1} 이고, 높은 표면 장력에 의해 불충분한 평탄화 과정을 거치며 결함이 나타났다.

[0073] 비교예 4의 세라믹 잉크 조성물 결과로써, 에틸 알코올의 높은 휘발성에 의해 쉽게 노즐 막힘이 발생하여 아예 프린팅이 되지 않았다.

[0074] (e)는 유기용매 혼합 비율의 차이에 따른 각 세라믹 잉크 조성물의 표면장력을 그래프로 나타낸 것으로, 동일 질량 비율의 혼합 유기용매 기반의 세라믹 잉크 조성물이 대조군 세라믹 잉크 조성물 대비 낮은 표면장력을 보인다. 이러한 차이는 프린팅 이후 기판상 잉크 액적의 평탄화 과정 내 차이를 유발하여 이후 최종 세라믹 박막의 형상이 달라진다.

[0076] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 세라믹 잉크 조성물의 유체 특성을 나타내는 그래프이다.

[0077] 세라믹 잉크 조성물의 분석

[0078] 세라믹 잉크 조성물 중의 입자의 분산 상태를 평가하기 위하여 입도 분석기(ELSZ-1000, 오츠카 전자(주) 제조)를 사용하였다. 입자 크기 분포는 동적 광산란을 사용하여 분석하였다. 분산 안정성을 평가하기 위해, 세라믹 잉크 조성물의 입자 크기 분포를 합성 후 새로 만든 잉크 및 잉크 30d를 이용하여 분석하였다. 합성된 BZCYb 잉크와 EPSON 774의 점도는 진동점도계(SV-10; A&D Co.)를 이용하여 측정하고, 링법에 기초하여, 표면장력은 두 누오이 링 장력계(K100, KRUS)를 이용하여 측정하였다.

[0079] 도 1 및 도 3을 참조하면, (a)는 진동 점도계를 사용하여 분석한 BZCYYb 잉크의 점도를 나타내고, (b)는 링형 표면 장력계를 사용하여 분석한 BZCYYb 잉크의 표면 장력으로, 세라믹 잉크 조성물과의 비교를 위해, EPSON 774 잉크의 유체 특성이 분석되었다. (c) 레이놀즈-웨버 수 다이어그램(ReynoldsWeber number diagram)의 Z 값에 대해 표현된 합성 잉크의 인쇄 가능성을 나타낸다. (d) 합성 후 1 일 및 30 일째에 BZCYYb 잉크의 입자 크기 분포 분석을 나타낸다. (e) 인쇄 후 NiO-YSZ/YSZ/GDC 기판에 BZCYYb 잉크 복합 패턴의 광학 이미지를 나타낸다.

[0080] 도 3은 합성된 BZCYYb 잉크와 EPSON M105 모델을 사용하여 인쇄된 테스트 이미지의 유연학적 특성 및 분산 안정성을 보여준다. 점도, 표면 장력 및 밀도를 포함한 여러 유연학적 특성을 기반으로 하는 무차원 Z 값은 인쇄를 위한 잉크의 적합성을 나타내는 유용한 지표이다. Z 값은 Ohnesorge 수(Oh)의 역수이며 (식 1)과 같이 계산된다.

$$Z = \frac{1}{Oh} = \frac{Re}{\sqrt{We}} = \frac{\sqrt{\rho \times \sigma \times a}}{\eta}$$

[0081] (식 1)

[0082] 여기서 ρ 는 잉크의 밀도, σ 표면 장력, 특성 길이 및 점도 η 나타낸다. 본 발명에서 잉크 액적의 특징적인 길이는 20 μm 였으며, 이는 EPSON M105 프린터 헤드의 노즐 직경이었다. 점도 및 표면 장력을 포함한 BZCYYb 잉크의 유연학적 특성은 (a) 및 (b)에 n 으로 나타낸다. 점도는 프린트 헤드 내부의 잉크 유량과 관련이 있다.

[0083] (a)는 BZCYYb 잉크의 점도가 3.72 cP임을 나타내며, 이는 EPSON 774 상업용 잉크의 점도보다 약간 높다. BZCYYb 잉크의 고체 로딩의 높은 비율은 높은 점도에 기여한다. 표면 장력은 주로 기판 위의 낙하 형상 형성 및 습윤 거동과 관련이 있다.

[0084] (b)는 BZCYYb 잉크의 표면 장력이 24.5 mNm^{-1} 임을 나타내며, 이 값은 EPSON 774 상업용 잉크의 값보다 약간 높다. 이 발명에서, 잉크의 표면 장력은 혼합된 에틸 알코올과 PGME 유기용매의 조성을 변화시킴으로써 제어되었다. 잉크의 표면 장력은 BZCYYb 잉크의 습윤 거동을 개선하기 위해 약간 증가되었다. 이러한 유연학적 특성에 기초한 Z 값은 잉크의 관성력에 대한 점성력의 비율을 나타낸다. 잉크가 위성 낙하 또는 노즐 막힘없이 우수한 인쇄 적성을 가지려면 이 비율이 적절한 범위 내에 있어야 한다. 일반적으로 Z 값은 잉크젯 인쇄의 적절한 특성에 대해 1-10 및 4-14 이내여야 한다.

[0085] (c)와 같이 레이놀즈-웨버 수 다이어그램에서, BZCYYb 잉크의 Z 값은 6.01이며, 이는 합성된 BZCYYb 잉크가 잉크젯 인쇄에 적합한 유체 특성을 갖는다는 것을 나타낸다.

[0086] (d)에 나타난 바와 같이, 제조된 BZCYYb 잉크의 입자 크기 분포(PSD) 피크는 대략 0.11 μm 였다. EPSON M105 프린터 헤드의 노즐 직경이 20 μm 임을 고려하면 BZCYYb 세라믹 입자가 잉크에 충분히 작고 잘 분산되었음을 확인할 수 있다. 잉크의 분산 안정성을 평가하기 위해, 잉크 제조 30일 후에 동일한 PSD 분석을 실시하였다. 전자의 경우와 유사하게, 약 0.13 μm 에서 좁은 분포 피크가 형성되었으며, 이는 합성된 잉크가 잉크의 인쇄 성을 저하시키는 임계 응집 또는 침전없이 분산 안정성을 잘 유지한다는 것을 의미한다.

[0087] (e)는 합성된 BZCYYb 잉크의 인쇄성을 나타낸다. 대면적 인쇄의 가능성과 잉크젯 인쇄의 복잡한 패턴을 구현하는 기능을 확인하기 위해 Microsoft 게시자를 사용하여 복잡한 패턴을 이미지화하고 상업용 10 $\times$ 10 cm^2 NiO-YSZ/YSZ/GDC 기판에 인쇄했다. 합성된 BZCYYb 잉크는 노즐 막힘이나 불완전한 잉크 분사없이 인쇄되었다. 이 결과는 합성 세라믹 잉크 조성물이 박막 세라믹 층을 효율적으로 형성하는 동시에 최종 제품의 모양을 제어할 수 있음을 나타낸다.

[0088] 본 발명의 세라믹 잉크 조성물은 우수한 인쇄 적성을 나타내며, 잉크젯 인쇄를 사용하여 실제 PCFC 전해질층의 제조에 잉크를 직접 적용 할 수 있음을 확인했다.

[0090] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 세라믹 잉크 조성물을 이용하여 PCFC를 제조하는 공정을 간략하게 나타내는 공정순서도이다.

[0091] 우선, PCFC를 제조하기 위한 연료극 지지체(110), 연료극 기능층(120), 전해질층(130) 및 공기극(140)을 위한 재료를 마련하였다.

[0092] 전해질층용 BZCYYb 잉크(100) 합성

- [0093] 본 발명의 BZCYYb 잉크(100)는 시판되는 BZCYYb 파우더(Kceracell, Korea)를 기반으로 했다. 혼합 유기용매는 50 중량% 에틸 알코올 및 50중량% 1-메톡시-2-프로판올로 구성되었다. 바륨(Ba)과 물 분자의 높은 반응성 때문에, 비수성 에틸 알코올 용매는 높은 파우더 용해도를 갖기 때문에 사용되었다. 그러나 에탄올만 용매로 사용하면 잉크가 빠르게 건조되고 심각한 노즐 막힘이 발생한다. 이를 방지하기 위해 프로필렌 글리콜 메틸 에테르(PGME)를 첨가했다. BZCYYb 파우더는 입자 간의 응집과 침전을 방지하고 잉크의 분산 안정성을 증가시키기 위해 분산제로 DISPERBYK-2012(BYK-Chemie GmbH)를 첨가하여 혼합 유기용매에 분산되었다. 습윤제로서 글리세롤(Sigma-Aldrich)을 첨가하여 세라믹 잉크 조성물의 건조 시간을 지연시키고 노즐 막힘을 방지하는 동시에 잉크의 표면 장력을 제어한다.
- [0094] 그런 다음 BZCYYb 잉크를 3mm, 5mm 및 10mm 지르코니아 볼로 160 RPM에서 24시간 동안 볼 밀링하였다. 50cP 에틸셀룰로오스(대중화학, 한국)를 바인더로서 잘 분산된 슬러리에 첨가하여 잉크 내 성분의 안정화를 증가시키고 최종 잉크가 적절한 점도를 갖도록 하였다. 합성된 세라믹 잉크 조성물을 24시간 동안 볼 밀링하여 전해질층용 BZCYYb 잉크를 제조하였다.
- [0096] 연료극 기능층(120) 및 공기극(140)에 대한 스핀 코팅 슬러리 합성
- [0097] 에틸 알코올은 스핀 코팅 슬러리의 합성을 위한 유기용매로 사용되었다. DISPERBYK-2012(BYK-Chemie mbH, 독일)를 첨가하여 파우더를 슬러리로 균질하게 분산시켰다. 에틸셀룰로오스(50cP)(대중화학, 한국)를 스핀 코팅 공정용 슬러리의 점도를 조절하기 위한 바인더로 사용하였다.
- [0098] 슬러리의 균질성을 향상시키기 위해, 슬러리 준비 방법은 두 단계로 구성된다. 첫 번째 단계는 파우더를 고르게 혼합하는 것이고, 두 번째 단계는 슬러리의 점도를 균일하게 조절하는 것이었다. 먼저, 에틸 알코올에 파우더와 분산제를 혼합하고, 용액을 24시간 동안 볼 밀링하여 응집된 파우더를 깨고 직경 3, 5, 10 mm 지르코니아 볼로 볼 밀링하여 고르게 혼합하였다.
- [0099] 그 후, 제조된 슬러리에 바인더를 첨가하고, 스핀 코팅에 적합하도록 점도를 조절하기 위해 24시간 동안 볼 밀링하였다.
- [0100] 연료극 기능층(AFL) 슬러리는 BZCYYb:NiO 비율이 40 : 60 중량%로, 연료극 지지체 조성물과 유사하다. 혼합 파우더의 총량은 40 g이고, 결합제 3 g을 첨가하였다. 공기극 재료로서, $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ (PBSCF)가 선택되었다. 공기극 슬러리는 PBSCF 파우더 20 g(Kceracell, Korea) 및 바인더 2.0 g으로 제조하였다.
- [0102] 잉크젯 프린팅된 BZCYYb 전해질층을 기반으로 한 박막 PCFC의 제조
- [0103] BZCYYb(Kceracell, Korea)와 NiO(Sumitomo, Japan) 분말을 40 : 60 중량%의 비율로 혼합하였다. 9.6 중량%의 기공 형성제(폴리메틸 메타크릴레이트)를 첨가하여 연료극 지지체에 다공성을 제공하였다. 그 후, 균일한 혼합을 위해 3mm, 5mm 및 10mm 지르코니아 볼을 24시간 동안 볼 밀링에 사용했다.
- [0104] NiO-BZCYYb 연료극 지지체(110)는 70 MPa의 단축 압력을 갖는 15mm 직경의 몰드를 가압함으로써 제조되었다.
- [0105] 단일 펄렛의 경우, 0.4 g의 혼합 분말을 이용하여 연료극 지지체를 제조하고, 이어서, 압축된 펄렛을 전기로에서 900° C에서 4시간 동안 예비 소결하였다. 스핀 코터(Dong-A ACE-200, Korea)를 사용하여 연료극 기능층(120) 및 공기극(140)을 제조하였다.
- [0106] 먼저, NiO-BZCYYb 연료극 기능층(120)은 슬러리를 사전 소결된 연료극 지지체(110) 기관 상에 떨어뜨린 다음 3000 RPM에서 40초 동안 스핀 코팅하였다.
- [0107] 도 4를 참조하면, 상업용 EPSON 잉크젯 프린터(EPSON M105)를 사용하여 BZCYYb 잉크(100)를 프린팅하여 전해질층(130)을 제조했다. EPSON 잉크젯 프린터는 준비된 기관에 세라믹 인쇄가 가능하도록 조정되었다. 1.2 μm 두께의 BZCYYb 전해질층(130)이 4번의 인쇄 스캔 주기로 NiO-BZCYYb 연료극 기능층(120)(펄렛 상태)에 인쇄되었다. 소결에 이어 샘플을 2분 동안 1500° C에 노출한 다음 10 시간 동안 1350° C에 노출시켜 2차 상 형성을 억제하고 입자 성장을 최대화하는 2 단계 프로토콜이 뒤 따랐다. 또한 BZCYYb 전해질층(130)(펄렛 상태)을 샘플 위에 덮어 소결 중 구조 재료 파괴 없이 바륨(Ba) 증발을 최소화했다.
- [0108] 마지막으로, PBSCF 공기극(140)을 2000 RPM에서 40초 동안 스핀 코팅하고 5 사이클 동안 반복함으로써 형성하였

다. 이어서, PBSCF 공기극(140)을 900° C에서 4시간 동안 소결하였다.

[0109] 본 발명의 프린팅 가능한 세라믹 잉크 조성물은 파우더 용액 공정에 의해 합성되었으며 유변학적 특성은 잉크젯 프린팅에 최적화되었다. 잉크젯 프린팅된 전해질층을 기반으로 연료극 지지 PCFC는 성공적으로 제조되었으며 500° C에서 577 mW cm⁻²의 높은 전기화학적 성능을 달성했다.

[0111] 도 5는 도 4의 PCFC의 구조를 개략적으로 나타내는 모식도이다.

[0112] 도 4 및 도 5를 참조하면, 도 4의 공정을 통해 제조된 PCFC는 이종물질 기반 다공성 복합체를 포함하는 연료극 지지체(110), 연료극 지지체(110) 상에 위치하고, 프로톤 전도성 산화물을 포함하는 연료극 기능층(120), 세라믹 잉크 조성물(100)를 이용하여 기능층(120) 상에 형성된 전해질층(130) 및 전해질층(130) 상에 형성되는 공기극(140)을 포함한다.

[0113] 도 5의 (a) 내지 (d)는 잉크젯 프린팅된 BZCYYb 전해질층(130)을 사용한 PCFC의 미세 구조를 나타내는 것으로, (a)는 1.2 μm 두께의 잉크젯 프린팅된 BZCYYb 전해질층의 표면 전계 방출 SEM(FE-SEM)(스케일 바: 10 μm)를 나타낸다. BZCYYb 전해질층(130)은 구조적 결함이나 2차 상 없이 우수한 기밀 입자 구조를 나타낸다. 이것은 잉크젯 프린팅에 의해 PCFC 연료극(110, 120)의 전체 영역에 걸쳐 BZCYYb 전해질이 고르게 축적된 결과이다. 또한, 2 단계 소결 방법을 적용함으로써, 재료의 분해없이 BZCYYb 층의 입자 성장을 최대화 하였다. 또한, BZCYYb 펠릿이 전해질층(130) 상에 놓일 때, 그 화학량론이 유지되었다.

[0114] (b) 내지 (d)는 수소 환경에서 연료극 환원 후 PCFC의 단면 SEM 이미지(스케일 바: 각각 50, 5 및 10 μm)를 나타낸다.

[0115] (b)는 잉크젯 프린팅된 전해질층(130)이 전체 PCFC 영역에 걸쳐 박리 없이 균일하고 균일하게 제조되었음을 확인할 수 있다. (c) 및 (d)의 고배율 SEM 이미지에서 1.2 μm 두께의 잉크젯 프린팅된 BZCYYb 전해질층(130)은 전해질의 성공적인 기능에 필수적인 우수한 구조와 밀도를 나타낸다. 이 전해질층(130)은 600° C에서 환원 후에도 기밀하고 견고한 구조를 유지하고, PBSCF 공기극(140)은 충분한 다공성으로 전해질층(130)에 잘 부착되었다. 또한, Ni-BZCYYb 기능층(120)은 어떠한 균열 또는 구조적 결함 없이 BZCYYb 전해질층(130)과 양호한 일체성을 나타내었다. 거대 다공성 Ni-BZCYYb 연료극 지지체(110)와 BZCYYb 전해질층(130) 사이에 미세 다공성 Ni-BZCYYb 기능층(120)을 배치하여 잉크젯 프린팅된 박막 BZCYYb 전해질층(130)의 붕괴를 방지하고 반응 부위를 최대화했다. 특히, 잉크젯 프린팅은 스핀 코팅을 포함한 기존의 비진공 제조 공정과 잘 통합되어 셀 제조에 성공적으로 적용되었다. 현재, 연료 전지 응용 분야에 대해 보고된 가장 얇은 BZCYYb 전해질층(3 μm)은 진공 기반 전자빔 증착에 의해 제조되었다. 따라서, 잉크젯 프린팅의 장점은 진공 공정으로 얻은 것보다 복잡한 재료로 더 얇은 전해질층을 성공적으로 제조했다는 점이다.

[0117] 도 6은 도 5의 PCFC의 연료극 상에 잉크젯 프린팅된 전해질층에 대한 XRD 패턴을 나타내는 그래프이고, 도 7은 도 5의 PCFC의 연료극 상에 잉크젯 프린팅된 전해질층에 대한 주사투과전자현미경(STEM) 및 전자분산분광법(EDS) 매핑 결과를 나타내는 사진이다.

[0118] 각 성분의 두께 및 다공도를 포함하는 PCFC의 미세 구조를 전계 방출 주사 전자 현미경(FE-SEM, Hitachi S-4800 및 SU-70)을 사용하여 관찰되었다. BZCYYb 파우더 및 잉크젯 프린팅된 BZCYYb 전해질층의 결정성은 2세타/세타 스캐닝 모드에서 X선 회절 분석(XRD, 리가쿠 스마트 랩, Cu Kα 방사선)에 의해 분석되었다. 주사투과전자현미경(STEM; JEM-2010, JEOL)을 포함한 전해질층의 결정립 형태 및 조성 분석을 규명하기 위해 양이온 분포 검사를 수행하였다.

[0119] 도 5 및 도 6을 참조하면, 잉크젯 프린팅된 BZCYYb 전해질층(130)의 결정성이 원료 BZCYYb 파우더의 결정성과 일치함을 보여준다. NiO-BZCYYb 지지체 상의 박막 BZCYYb 전해질층(130)의 특성으로 인해 부분적인 NiO 피크가 나타났다. 이 결과는 잉크젯 프린팅된 BZCYYb 전해질층(130)이 1500° C에서 고온 소결한 후에도 2 차 상없이 우수한 결정성을 나타냈다는 것을 확인시켜준다. 또한, 잉크젯 프린팅된 BZCYYb 전해질층(130)이 PCFC의 전해질로서 적합하다는 것을 나타낸다. 특히, 잉크젯 프린팅된 BZCYYb 전해질층(130)의 화학량론 및 결정 구조는 소결 공정 동안 샘플을 덮는 BZCYYb 펠릿의 효과로 인해 BZCYYb 전해질층의 바륨(Ba) 증발이 최소화됨에 따라 잘 보존되었다. 이러한 일련의 공정은 미세 구조의 파괴를 방지하고 박막 BZCYYb 전해질층(130)의 제조를 가능하게 했다.

- [0120] 도 7을 참조하면, (a)는 잉크젯 프린팅된 전해질층의 STEM 이미지(스케일 바: 1 μm)를 나타내고, (b)는 (a)의 점선 상자에 있는 Ba, Zr, Ce, Y, Yb 및 O에 해당하는 원소지도를 나타내며, (c)는 주사선이 결정립 경계를 포함하는 BZCYYb 전해질층의 모든 원소의 분포 프로파일을 나타낸다. EDS 라인 스캔은 (a)에서 (c)로 표시된 영역에서 노란색 선을 따라 수행되었다.
- [0121] 먼저, STEM 미세구조 분석은 고밀도 BZCYYb 전해질층이 성공적으로 제조되었음을 확인하였다. 핀홀이나 균열과 같은 심각한 결함은 관찰되지 않았다. 잉크젯 프린팅된 BZCYYb 전해질층(130)은 기본 연료극(110, 120)과 우수한 접착력을 유지하면서 우수한 통합력을 나타냈다. 잉크젯 프린팅된 BZCYYb 전해질층(130)은 프로톤 전달 방향으로 결정립계가 없는 얇고 원주형 구조를 나타내었다.
- [0122] 일반적으로 결정립계는 프로톤 전달을 방해하여 음 손실 및 최종 성능 저하로 이어진다. 잉크젯 프린팅으로 전해질층의 두께를 1 μm 로 줄임으로써 벌크 전해질층의 두께를 감소시키고 입계를 최소화하는 동시에 수소 이온 전달시 음 저항을 최소화 할 수 있는 우수한 전해질층을 만들었다.
- [0123] 또한, (b)와 같이, 잉크젯 프린팅된 BZCYYb 전해질층(130)은 STEM-EDS 분석에 따라 전체 층에 걸쳐 우수한 조성 균질성을 나타냈다. 이는 BZCYYb의 원래 조성이 마름 증발 또는 2 차 상 형성없이 잘 유지되었음을 나타낸다.
- [0124] (c)와 같이 STEM-EDS 라인 스캔 프로파일은 결정립 경계에서도 균질한 특성이 잘 유지된다는 것을 확인했다. PCFC에서는 전해질이 고유 화학량론과 페로브스카이트 구조를 유지하는 것이 중요하다. 이는 Grotthuss 메커니즘에 의한 프로톤 전도가 구조가 ABO_3 , 전형적인 페로브스카이트 공식이고 물질의 도펀트 비율이 잘 유지될 때만 발생하기 때문이다.
- [0125] BZCYYb의 원래 구조가 전형적인 Y 또는 Yb 석출에 의해 붕괴되면 전해질층의 이온 전도도가 크게 감소하여 전지 성능이 저하되는 것으로 보고되었다. 따라서 여러 분석에 의해 결정된 전해질의 물리적/화학적 특성을 고려할 때 잉크젯 프린팅된 BZCYYb 전해질층(130)은 PCFC의 고성능 전해질로 작용할 수 있다.
- [0127] 도 8은 도 5의 PCFC의 전기화학적 성능 결과를 나타내는 그래프이다.
- [0128] 도 5 및 도 8을 참조하면, PCFC의 연료 전지 성능은 650, 600, 550 및 500 ° C에서 맞춤형 테스트 설정을 사용하여 평가되었다. I-V 특성 및 EIS 결과는 전기 화학 분석기 (Gamry Reference 3000 Potentiostat / Galvanostat / ZRA)를 사용하여 측정되었다.
- [0129] 가습 수소(3% H_2O)는 150 sccm의 유량으로 연료극에 공급되었고, 건조한 공기($P_{\text{O}_2} = 0.2 \text{ atm}$)는 200 sccm에서 공기극에 공급되었다. 금(Au) 및 니켈(Ni) 메쉬는 각각 연료극과 공기극의 집전체로 사용되었다.
- [0130] EIS 데이터는 0.75V의 셀 전압과 개방 회로 조건에서 10 mV의 교류 진폭으로 10^{-6} -0.1 Hz 범위의 주파수에서 측정되었다. I-V 특성은 선형 스윙 전압 전류법을 사용하여 개방 회로 전압(OCV)에서 0.4 V까지 측정되었다. 하나의 저항 요소와 4 개의 병렬 저항/정위상 요소로 구성된 등가 회로를 사용하여 EIS 데이터에서 얻은 나이퀴스트 플롯을 피팅했다.
- [0131] PCFC의 안정성은 >100 시간 동안 550° C에서 300 mAcm^{-2} 의 전류 밀도를 갖는 정전기 방법을 이용하여 측정되었다. PCFC의 분해율은 장기 안정성 시험의 초기 셀 전압과 100 시간 후의 셀 전압을 비교하여 계산하였다. EIS 분석은 안정성 시험 전후 25시간마다 수행되었다. 열화의 원인은 안정성 시험 전후의 EIS 데이터를 분석하여 각 성분의 저항을 비교하여 규명하였다.
- [0132] 도 8을 참조하면, 잉크젯 프린팅된 BZCYYb 전해질층을 사용한 PCFC의 전기화학적 성능을 나타낸다.
- [0133] (a) I-V-P 곡선을 나타내며, (b)는 500 내지 650° C에서 측정된 피크 전력 밀도 및 OCV를 나타낸다. 잉크젯 인쇄 BZCYYb 전해질이 적용된 PCFC는 500, 550, 600 및 650 ° C에서 각각 577, 795, 1079 및 1255 mWcm^{-2} 를 달성하여 500° C의 중간 온도 범위에서 높은 성능을 나타낸다. OCV 값은 500, 550, 600 및 650° C에서 각각 1.08, 1.05, 1.02 및 0.98 V였다.
- [0134] OCV 값은 이론적인 Nernst OCV(약 1.13-1.14V)보다 약간 낮은 약 1 V였지만 중요한 미세 구조적 결함은 관찰되지 않았다. 따라서, 이러한 현상은 전해질층 구조의 문제라기보다는 전해질 물질 자체의 문제로 보아야 한다. 전자-정공 전도는 프로톤 세라믹의 특성으로 인해 산화 환경에서 증가한다. 결과적으로 이것은 OCV를 감소시키

는 누설 전류를 유발한다. 전해질이 얇아짐에 따라 전해질의 상당 부분이 산화 조건에 노출되어 더 많은 전자 누출이 발생했을 수 있다. 따라서, 얇은 잉크젯 프린팅 전해질층은 높은 OCV값을 달성하기에 부적절하다고 보인다. 그러나 이 관계를 확인하기 위해서는 더 많은 연구가 필요할 것이다.

- [0135] (c)는 등가 회로를 피팅한 결과를 포함하여, OCV 및 750 mV에서 측정된 잉크젯 프린트 BZCYYb 전해질을 사용한 PCFC의 나이퀴스트 플롯을 나타낸다.
- [0136] 등가 회로 모델은 음 저항을 나타내는 R0와 분극 저항을 나타내는 세 쌍의 정상 요소 회로로 구성된다. 나이퀴스트 플롯에서 실축의 고주파 교차점은 전해질을 통한 전하 이동 반응에서 발생하는 음 저항을 나타내고, 중저주파에서 반원의 직경은 산소 환원 및 수소 산화 반응을 포함한 전극 반응에서 발생하는 분극 저항을 나타낸다. 따라서 고주파의 음 저항은 측정된 모든 온도 범위에서 $<0.1 \Omega \text{cm}^2$ 의 값을 나타낸다.
- [0137] (d)와 같이, 이러한 결과를 주파수의 함수로 저항을 나타내는 보드 플롯(Bode plot)과 결합하면, PCFC는 중저주파에서의 분극 저항보다 고주파에서 현저히 낮은 음 저항을 나타내며, 대부분의 셀 저항은 전극 반응에서 비롯된다. 결과적으로, 전극 성능을 더욱 향상시킴으로써 고성능 전지를 얻을 수 있을 것으로 기대된다.
- [0138] (e)와 같이, Arrhenius 플롯은 EIS 결과에서 얻은 면적비 음 저항과 분극 저항($\text{ASR}_{\text{ohmic}}$ 및 $\text{ASR}_{\text{polarization}}$)과 OCV 및 750 mV에서의 각각의 활성화 에너지를 보여준다. 특히, 저항이 이론값에 가까운 낮은 활성화 에너지를 나타내면서, 저온에서 발생하는 성능 저하가 현저히 향상되었다. $1.2 \mu\text{m}$ 두께의 BZCYYb 전해질층을 갖는 PCFC의 $\text{ASR}_{\text{ohmic}}$ 은 OCV 조건 하에서 500, 550, 600 및 650°C 에서 각각 0.072, 0.051, 0.041 및 $0.031 \Omega \text{cm}^2$ 였다. 이 값은 PCFC에 대해 보고된 가장 낮은 $\text{ASR}_{\text{ohmic}}$ 값이다.
- [0139] 본 발명은 잉크젯 프린팅으로 전해질층의 두께를 최소화하고 BZCYYb 재료의 높은 이온 전도도를 활용함으로써, 잉크젯 프린팅된 BZCYYb 전해질층을 사용한 PCFC의 $\text{ASR}_{\text{ohmic}}$ 은 진공 공정 기반 PCFC를 포함하여 지금까지 연구된 다른 PCFC의 $\text{ASR}_{\text{ohmic}}$ 보다 낮다. 이러한 접근 방식을 통해 잉크젯 프린팅된 BZCYYb 전해질층을 사용한 PCFC는 기존 SOFC의 심각한 성능 저하를 극복하고 특히 저온 영역에서 우수한 성능을 나타냈다.
- [0141] 도 9는 도 5의 PCFC의 장기 안정성 분석 결과를 나타내는 그래프이다.
- [0142] 도 5 및 도 9를 참조하면, 잉크젯 프린팅된 BZCYYb 전해질층을 사용한 PCFC의 장기 안정성을 조사하기 위해 300 mAcm^{-2} 아래 550°C 에서 100시간 동안 정전기 측정을 수행했다.
- [0143] (a)를 참조하면, PCFC는 심각한 열화 없이 안정적인 고출력을 유지했다. 결과적으로 PCFC의 분해 속도는 약 0.0004 Vh^{-1} 에서 측정되었다.
- [0144] 또한, 장기 안정성 시험 전후의 PCFC의 EIS 데이터를 비교한 결과, 성능 저하의 상당 부분이 전극 반응과 관련된 저주파 영역에서의 분극 저항의 증가에서 파생된 것으로 나타났다.
- [0145] 그러나, (b)와 같이, 전해질 반응과 관련된 고주파 영역의 음 저항은 시험 전과 유사하게 유지되었다.
- [0146] (c)와 같이, 내구성 시험 시 저항 증가율과 분극 저항 증가율을 비교해 보면, 대부분의 저항 증가가 분극 저항에 기인하는 것을 확인할 수 있다. 또한, $1.2 \mu\text{m}$ 두께의 BZCYYb 전해질의 기밀 미세 구조는 내구성 테스트 후 심각한 저하없이 잘 보존되었다. 이 결과는 실제 작동 조건에서 잉크젯 프린팅된 BZCYYb 전해질층의 견고성을 확인할 수 있었다.
- [0147] 본 발명에서는 잉크젯 프린팅을 사용하여 $1.2 \mu\text{m}$ 두께의 BZCYYb 전해질층이 있는 고성능 PCFC를 성공적으로 제조하였다. 조밀하고 얇은 전해질층을 달성하기 위해 BZCYYb 잉크를 합성하고 유체 특성을 최적화하여 적절한 분산 안정성과 인쇄성을 달성했다. 잉크젯 프린팅된 BZCYYb 전해질층은 조밀한 입자 기밀 구조와 우수한 결정성을 나타낸다. 또한, 이 전해질층은 고유 화학량론을 유지하고 높은 이온 전도도에 필수적인 균일한 조성을 나타냈다. 이 박막 층은 최적의 전해질로 기능했으며 연료 전지 작동 중 음 저항을 최소화했다. $0.072 \Omega \text{cm}^2$ 의 인상적인 면적별 음 저항을 가진 잉크젯 인쇄 BZCYYb 전해질이 장착된 PCFC는 500°C 에서 577 mWcm^{-2} 의 높은 최대 전력 밀도를 나타냈다.

[0148] 정전기 측정은 잉크젯 인쇄 BZCYb 전해질 층이 뛰어난 미세 구조적 내구성과 전기 화학적 안정성을 입증함에 따라 PCFC의 실제 제조를 위한 잉크젯 프린팅 기술의 가능성을 확인했다. 이미 다양한 분야에 적용되고 있는 이 기술의 비용 효율성과 성숙도를 감안할 때 잉크젯 프린팅 기술은 첨단 PCFC의 제조 및 상용화에 돌파구를 제공할 것으로 기대된다.

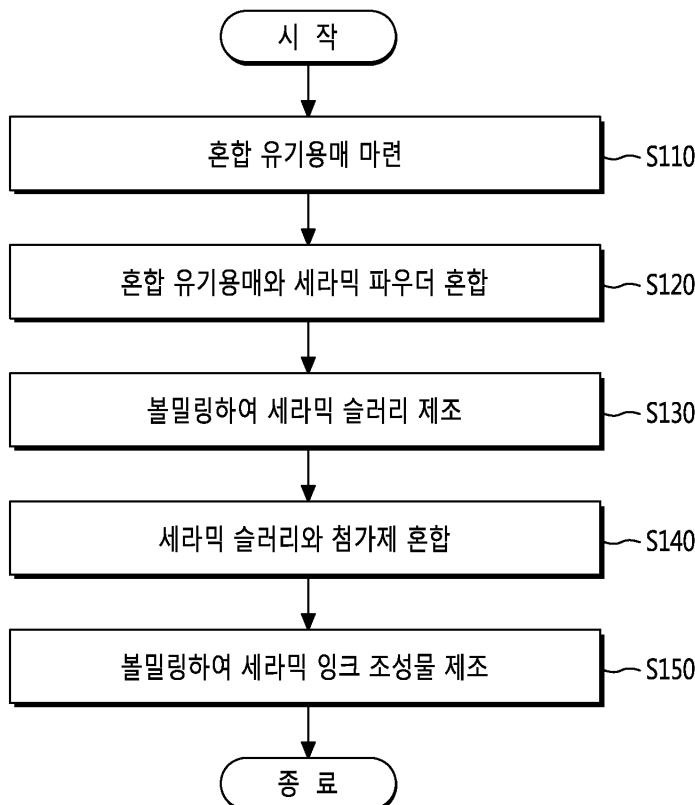
[0149] 지금까지 본 발명에 대하여 도면에 도시된 바람직한 실시예들을 중심으로 상세히 살펴보았다. 이러한 실시예들은 이 발명을 한정하려는 것이 아니라 예시적인 것에 불과하며, 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 진정한 기술적 보호범위는 전술한 설명이 아니라 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의해서 정해져야 할 것이다. 비록 본 명세서에 특정한 용어들이 사용되었으나 이는 단지 본 발명의 개념을 설명하기 위한 목적에서 사용된 것이지 의미한정이나 특허청구범위에 기재된 본 발명의 범위를 제한하기 위하여 사용된 것은 아니다. 본 발명의 각 단계는 반드시 기재된 순서대로 수행되어야 할 필요는 없고, 병렬적, 선택적 또는 개별적으로 수행될 수 있다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 특허청구범위에서 청구하는 본 발명의 본질적인 기술사상에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 변형 형태 및 균등한 타 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 균등물은 현재 공지된 균등물뿐만 아니라 장래에 개발될 균등물 즉 구조와 무관하게 동일한 기능을 수행하도록 발명된 모든 구성요소를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

부호의 설명

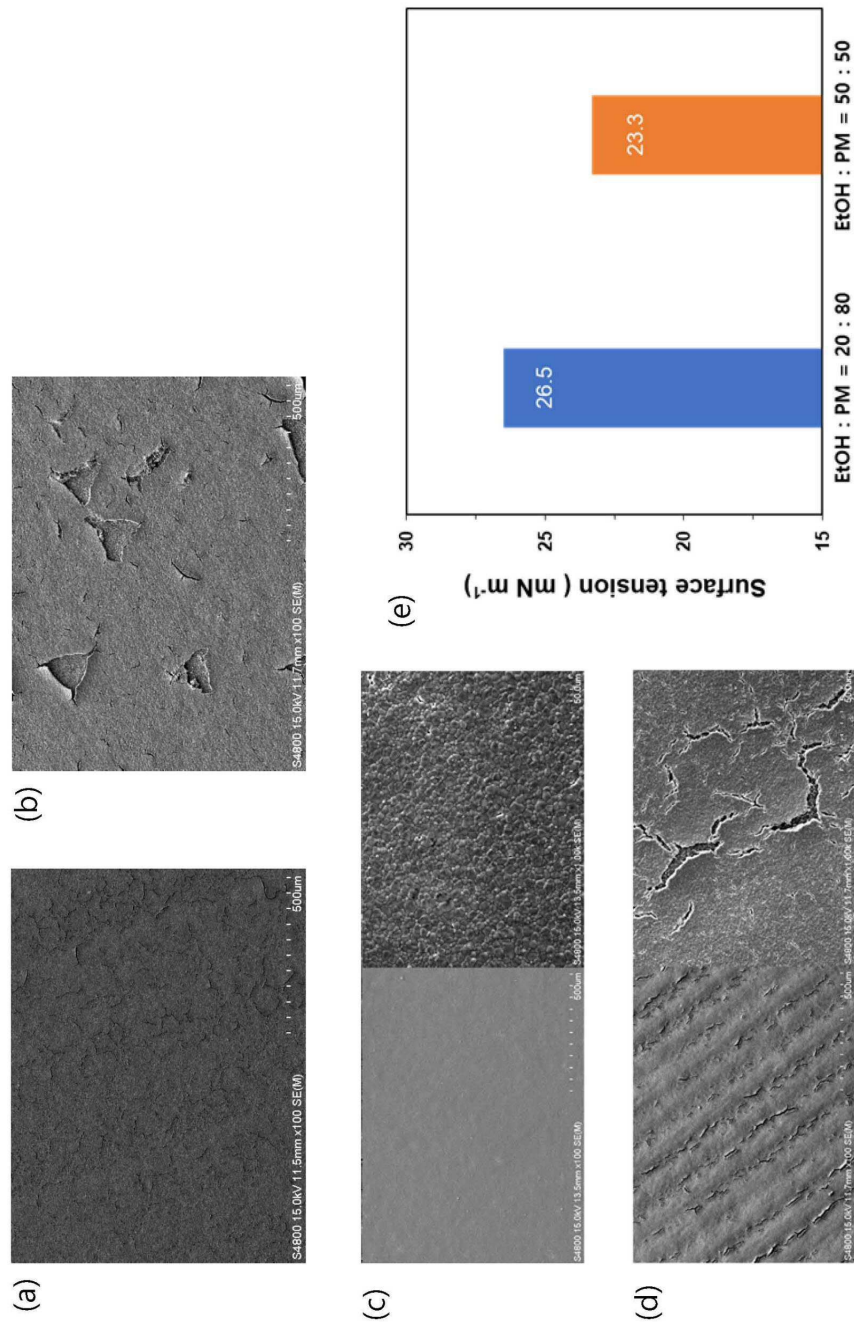
- [0150]
- 100: 세라믹 잉크 조성물
 - 110: 연료극 지지체
 - 120: 연료극 기능층
 - 130: 전해질층
 - 140: 공기극

도면

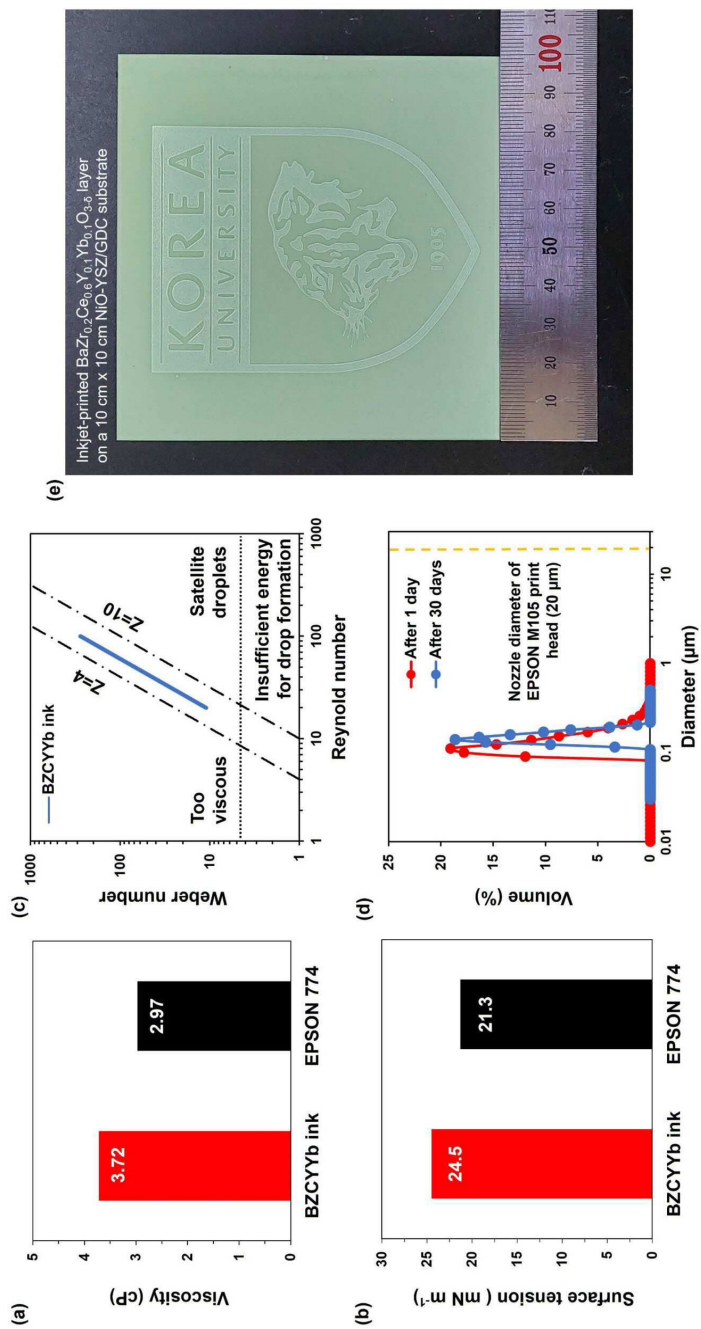
도면1



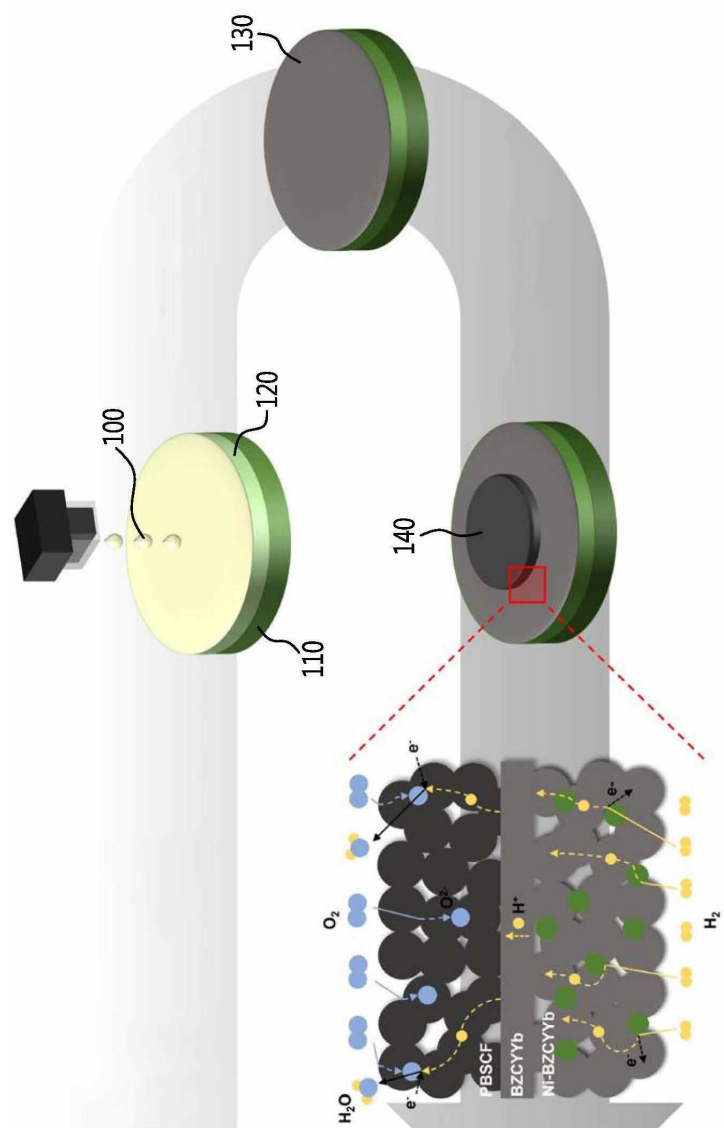
도면2



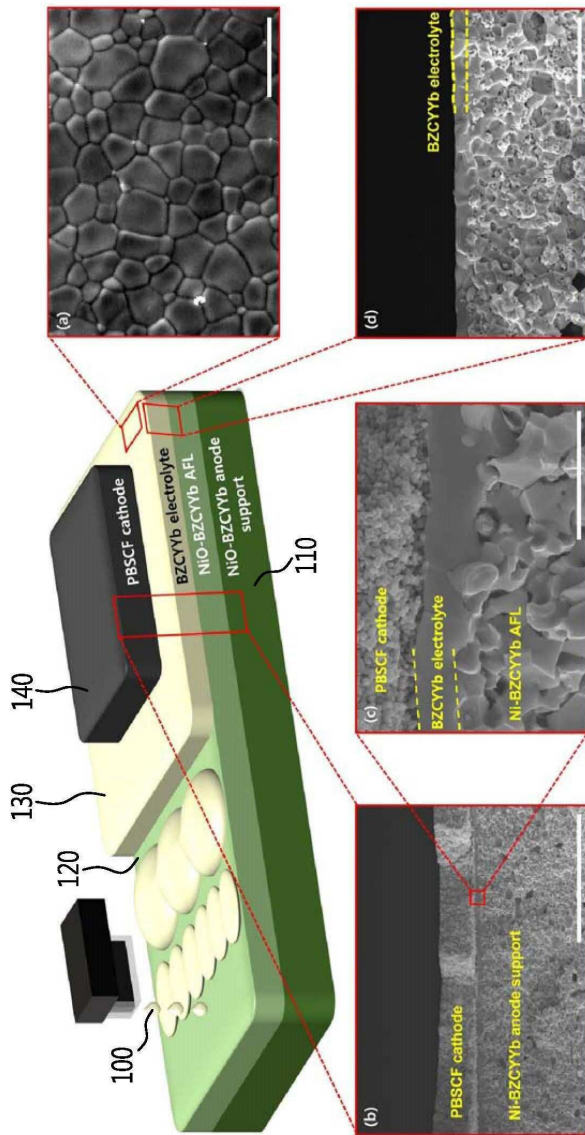
도면3



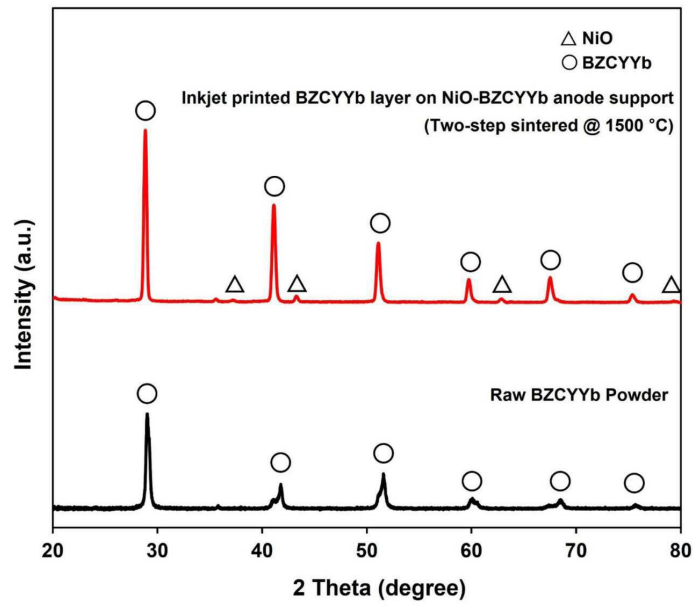
도면4



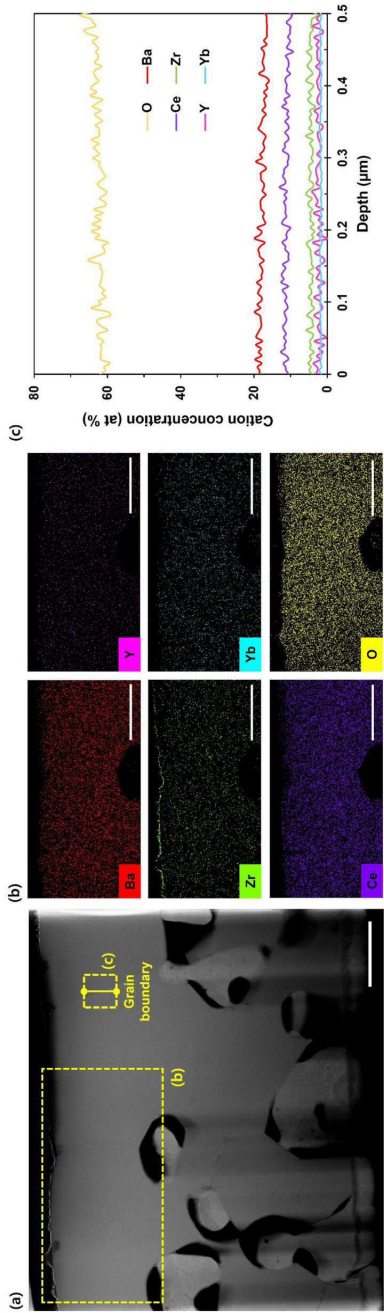
도면5



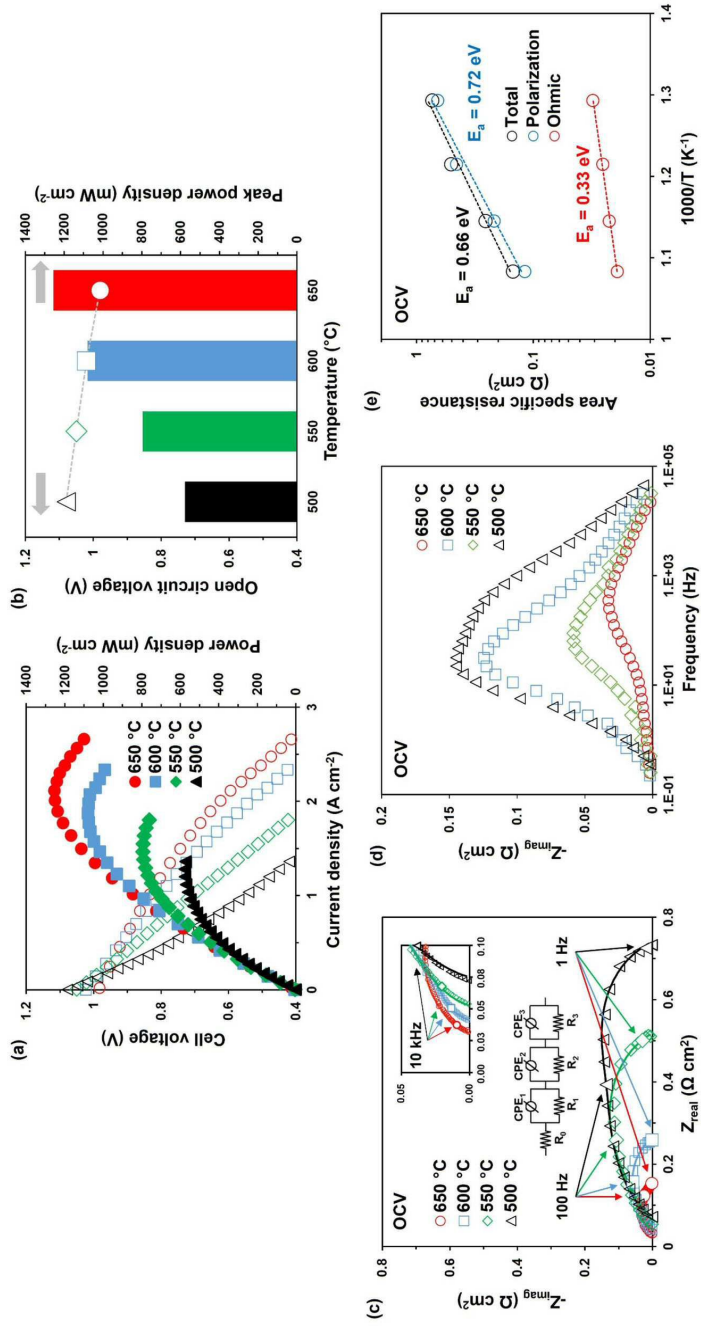
도면6



도면7



도면8



도면9

