

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0146743

(43) 공개일자 2024년10월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09D 11/322 (2014.01) C09D 11/36 (2014.01)

C09D 11/38 (2014.01) H01M 4/86 (2006.01)

H01M 4/88 (2006.01) H01M 8/12 (2016.01)

(52) CPC특허분류

C09D 11/322 (2013.01)

C09D 11/36 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0041699

(22) 출원일자 2023년03월30일

심사청구일자 2023년03월30일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

심준형

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

장완혁

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

김윤성

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

(74) 대리인

김중선, 이형석

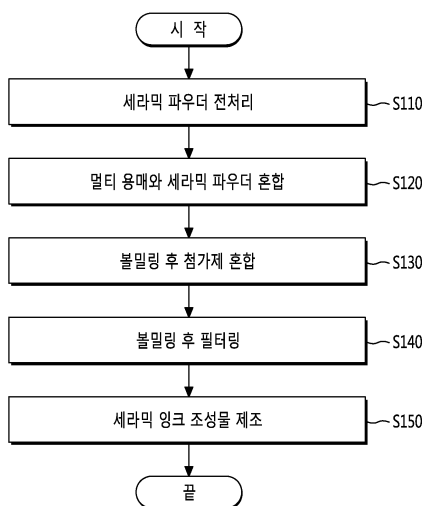
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 바륨을 포함하는, 연료전지의 공기극용 세라믹 잉크 조성물의 제조 방법 및 세라믹 잉크 조성물

(57) 요약

본 발명의 연료전지의 공기극용 세라믹 잉크 조성물의 제조 방법은 바륨을 포함하는 세라믹 파우더를 전처리하는 단계, 전처리된 세라믹 파우더와 에탄올과 PGME를 포함하는 멀티 용매를 혼합하는 단계, 혼합된 세라믹 파우더를 볼 밀링하여 세라믹 슬러리를 제조하고 폴리머 첨가제를 혼합하는 단계 및, 세라믹 슬러리를 볼 밀링한 후 필터링하는 단계를 포함한다. 이에 의해, 본 발명은 세라믹 파우더의 전처리과정을 거쳐 입자의 크기를 최소화시키면서 균일하게 하고 멀티 용매를 이용하여 바륨을 포함한 세라믹 잉크 조성물을 합성함으로써, 안료의 성장을 완화시키면서 분산도를 높여 잉크의 장기 안정성을 향상시킬 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류

C09D 11/38 (2013.01)
H01M 4/8621 (2013.01)
H01M 4/8832 (2013.01)
H01M 2004/8689 (2013.01)
H01M 2008/1293 (2013.01)
Y02E 60/50 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711181505
과제번호	2019R1A2C2003054
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	암모니아 직접 주입형 고출력 고안정성 프로톤 세라믹 연료전지 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2019.03.01 ~ 2024.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711187805
과제번호	2020R1A5A1018153
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원
연구과제명	플러스에너지빌딩 혁신기술 연구센터
기 여 율	1/2
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2020.07.01 ~ 2027.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

바륨을 포함하는 세라믹 파우더를 전처리하는 단계;
전처리된 상기 세라믹 파우더와 에탄올과 PGME를 포함하는 멀티 용매를 혼합하는 단계;
혼합된 상기 세라믹 파우더를 볼 밀링하여 세라믹 슬러리를 제조하고 폴리머 첨가제를 혼합하는 단계; 및,
상기 세라믹 슬러리를 볼 밀링한 후 필터링하는 단계;를 포함하는 연료전지의 공기극용 세라믹 잉크 조성물의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 세라믹 파우더는,
프라세오디뮴 바륨 스트론튬 코발트 산화물(PBSCF)인, 연료전지의 공기극용 세라믹 잉크 조성물의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 세라믹 파우더를 전처리하는 단계는,
상기 세라믹 파우더를 볼 밀링한 후 건조하는 단계; 및,
건조된 상기 세라믹 파우더를 그라인딩하고, 체에 걸러내는 단계;를 포함하는, 연료전지의 공기극용 세라믹 잉크 조성물의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
전처리된 상기 세라믹 파우더와 상기 멀티 용매를 혼합하는 단계는,
폴리머 첨가제인 분산제와 습윤제를 추가하여 혼합하는, 연료전지의 공기극용 세라믹 잉크 조성물의 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,
상기 멀티 용매 76-84 중량%, 상기 세라믹 파우더 8-12 중량% 및 상기 폴리머 첨가제 1-7 중량%의 질량 비율로 혼합되는, 연료전지의 공기극용 세라믹 잉크 조성물의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 멀티 용매는,
상기 에탄올과 상기 PGME가 25 : 75 중량비로 혼합되는, 연료전지의 공기극용 세라믹 잉크 조성물의 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 볼 밀링은,
상기 세라믹 파우더 및 상기 세라믹 슬러리에 지르코니아 볼을 첨가하여 20 내지 30시간 동안 170 내지 180 RPM

으로 볼 밀링하는, 연료전지의 공기극용 세라믹 잉크 조성물의 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 지르코니아 불은,

직경을 기준으로, 3 mm : 5 mm : 7 mm = 1 : 1 : 1의 중량비로 첨가되는, 연료전지의 공기극용 세라믹 잉크 조성물의 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 필터링은,

1 um의 공극 크기(pore size)를 갖는 필터를 이용하여 불순물 및 뭉친 세라믹 파우더를 제거하는, 연료전지의 공기극용 세라믹 잉크 조성물의 제조 방법.

청구항 10

에탄올 및 PGME를 포함하는 멀티 용매 76-84 중량%;

전처리된 바륨을 포함하는 세라믹 파우더 8-12 중량%; 및,

폴리머 첨가제 1-7 중량%;를 포함하는, 연료전지의 공기극용 세라믹 잉크 조성물.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 멀티 용매는,

상기 에탄올과 상기 PGME가 25 : 75 중량비로 혼합된, 연료전지의 공기극용 세라믹 잉크 조성물.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 세라믹 파우더는,

프라세오디뮴 바륨 스트론튬 코발트 산화물(PBSCF)인, 연료전지의 공기극용 세라믹 잉크 조성물.

청구항 13

제10항에 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, 연료전지의 공기극용 세라믹 잉크 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 바륨을 포함하는, 연료전지의 공기극용 세라믹 잉크 조성물의 제조 방법 및 세라믹 잉크 조성물에 관한 것으로서, 특히, 세라믹 파우더의 전처리과정을 거쳐 입자의 크기를 최소화시키면서 균일하게 하고 멀티 용매를 이용하여 바륨을 포함한 세라믹 잉크 조성물을 합성함으로써, 안료의 성장을 완하시키면서 분산도를 높여 잉크의 장기 안정성을 향상시키는 바륨을 포함하는, 연료전지의 공기극용 세라믹 잉크 조성물의 제조 방법 및

세라믹 잉크 조성물에 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, 스펀 및 스프레이 코팅과 같은 몇 가지 비진공 공정이 대안으로 선택되었지만 부적절한 성능을 나타내는 것으로 보고되었다. 이러한 한계는 프로톤 세라믹 재료의 열악한 소결성과 물리적 및 화학적 불안정성으로 인해 발생한다. 더불어, 스트레스 문제를 극복하기 위해 높은 소결 온도를 사용하면 바텀 증발 또는 2차 상형성과 같은 문제로 인해 재료의 안정성이 심각하게 저하된다. 따라서, 다층 PCFC와 집적화되어 소개의 안정성과 구조를 확보할 수 있는 비진공 박막 전해질 제조 공정의 개발이 필요하다.
- [0008] 잉크젯 프린팅 기술은 초미세 방울 크기의 잉크를 장비 및 소프트웨어 변수들(해상도, 분사 시간, 분사량, 헤드 이동량 등)의 정밀한 제어를 통해 원하는 형상이나 글자들을 여러 재질 위에 인쇄하여 출력/구현 기술이다. 기존에는 단순 글자나 이미지 프린팅에 국한되었던 기술이지만 근래 들어서 산화물, 금속 등 매우 다양한 물질 및 소재들이 잉크화되어 건설, 반도체, 연료전지, 배터리, 기타 소자, 센서, 바이오, 제약 등 다양한 분야에서 활용되고 있다. 특히 소자 제작 기술에 있어서 기존 공정들과 비교해 가지고 있는 장점들이 많다. 대면적 제작이 가능하고, 재료 절감으로 효율 및 경제성이 좋고, 실온-상압 공정이 가능하고, 패터닝 공정에 있어서 별도의 마스크 및 에칭 과정을 필요로 하지 않는다. 이와 동시에 나노 단위의 정밀한 구조로 제작이 가능하기 때문에 기존 용액 및 증착 공정들을 대체하는 차세대 공정 기술로 각광받고 있다.
- [0009] 잉크젯 프린터는 헤드의 분사 메커니즘에 따라 크게 열전 방식과 압전 방식으로 나뉜다. 열전 방식은 순간적으로 600-800 ° C에 달하는 고열로 가열하여 헤드 내부 공기통(reservoir)의 잉크를 순간적으로 밀어내는 방식이고 압전 방식은 압전 소자에 전압을 줘서 미세한 진동을 일으켜 잉크를 분사하는 방식이다. 서류, 사진, 디자인 등 일반적인 출력 목적의 프린팅을 넘어 전자 디바이스, 에너지 소자 등에 적용되는 초정밀한 제작 기술을 요구하는 물질 프린팅 산업 분야에서는 잉크 방울을 조절 가능하며 열전 방식에 비해 상대적으로 더 작은 잉크 크기로 고정밀 프린팅이 가능한 열을 사용하지 않고 잉크에 무리를 주지 않는 압전 방식 프린터가 주로 사용 된다.
- [0010] 잉크젯 잉크는 안료와 염료 형태로 나뉜다. 안료 잉크는 색상의 원인 되는 색소가 용매에 녹지 않고 액체에 포함 되어 있는 것이 특징이고 염료 잉크는 용매에 완전히 녹아있는 것이 특징이다. 나아가 잉크젯 잉크는 용매인 캐리어 유체의 종류나 특성에 따라 분류될 수 있으며 이는 물, 솔벤트, 라텍스, 오일, UV 등으로 나뉜다. 금속 및 산화물 재료를 사용하는 소자/소재 분야에서는 물, 솔벤트 기반의 안료 유형 잉크가 대부분이다.
- [0011] 이에, 프로톤 전도성 세라믹 연료전지의 공기극을 제조하는데 있어서 기타 스펀 코팅이나 테입 캐스팅 같은 용액 공정들과 같이 편리하고 접근성이 높으면서 비접촉적이고 정밀성, 정확성, 재현성에 있어서 매우 우수한 잉크젯 프린팅 기술이 유리하다. 결국, 잉크젯 프린팅 기술에서 핵심인 프로톤 전도성 산화물 연료전지 공기극 물

질 잉크의 제조/합성 기술의 개발이 필수적이다.

[0012] 건조 시간이 다른 용매에 비해 상대적으로 긴 물을 이용하여 산화물 물질 잉크를 합성할 경우 기타 잉크 용매인 탄화수소계, 케톤류, 글리콜유도체, 알코올류 등에 비해 프린팅 과정 중에 증발하는 용매의 양을 최소화 할 수 있어서 프린터 헤드 노즐 막힘이 최소화하여 적절한 유체 특성을 갖추어 프린터 장비에 안료가 고착 되는 현상을 줄일 수 있다. 그러나 물을 포함하는 프로톤 전도성 산화물 물질의 특성상 물과 화학적 반응을 하는 특성을 가지므로 물을 용매로 사용할 수 없다. 그리고, 잉크가 분사된 후 상온-상압에서의 증발 시간이 매우 길어서 막 평준화(leveling)에 이슈가 생겨 균일한 미세구조를 형성하기 어려울 수 있다. 이에 물 용매를 사용하지 않고 물을 포함하는 산화물 물질의 원활한 조달을 위한 적합한 잉크 개발이 요구되고 있다.

[0013] 게다가, 용액 안에서 전위(potential)에 의해 입자들 간의 인력(반 데르 발스 힘)이 작용하며, 안료들의 응집이 일어나고 크고 무거워진 입자들은 침전이 일어난다. 기본적으로 잘 뭉치고 무거운 산화물 물질의 특성 상 이는 더욱 치명적인 현상이다. 이에 따라 잉크 보관 안정성이 떨어질 수 밖에 없다. 이는 잉크젯 프린팅 시 뭉친 큰 입자들에 의해 노즐 막힘 현상을 일으켜 장비 내구도 저하의 주범이 된다.

[0014] 또한, 장비의 품질을 낮춤과 동시에 잉크의 특성도 바뀌게 되어 프린팅 재현성이 떨어지고 생산 품의 제작 수율이 떨어져서 전체적인 공정 효율이 낮아지게 된다. 균일하지 못한 입도를 가지는 입자들이 프린팅 되어 형성되는 막 품질 저하(예를 들어, 단차, 크랙 및 결함 등), 원하는 구조 및 형태로 공기극을 제조할 수 없게 된다. 즉, 장시간 보관함에 있어서 입도를 유지할 수 있는 분산성 높은 안전한 잉크 개발의 필요성이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 세라믹 파우더의 전처리과정을 거쳐 입자의 크기를 최소화시키면서 균일하게 하고 멀티 용매를 이용하여 물을 포함한 세라믹 잉크 조성물을 합성함으로써, 안료의 성장을 완화시키면서 분산도를 높여 잉크의 장기 안정성을 향상시키는 물을 포함하는, 연료전지의 공기극용 세라믹 잉크 조성물의 제조 방법 및 세라믹 잉크 조성물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0016] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 연료전지의 공기극용 세라믹 잉크 조성물의 제조 방법 및 세라믹 잉크 조성물은 물을 포함하는 세라믹 파우더를 전처리하는 단계; 전처리된 상기 세라믹 파우더와 에탄올과 PGME를 포함하는 멀티 용매를 혼합하는 단계; 혼합된 상기 세라믹 파우더를 볼 밀링하여 세라믹 슬러리를 제조하고 폴리머 첨가제를 혼합하는 단계; 및, 상기 세라믹 슬러리를 볼 밀링한 후 필터링하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0017] 여기서, 상기 세라믹 파우더는, 프라세오디뮴 바륨 스트론튬 코발트 산화물(PBSCF)일 수 있다.

[0018] 또한, 상기 세라믹 파우더를 전처리하는 단계는, 상기 세라믹 파우더를 볼 밀링한 후 건조하는 단계; 및, 건조된 상기 세라믹 파우더를 그라인딩하고, 체에 걸러내는 단계;를 포함할 수 있다.

[0019] 또한, 전처리된 상기 세라믹 파우더와 에탄올과 PGME를 포함하는 멀티 용매를 혼합하는 단계는, 폴리머 첨가제인 분산제와 습윤제를 추가하여 혼합할 수 있다.

[0020] 또한, 상기 멀티 용매 76-84 중량%, 상기 세라믹 파우더 8-12 중량% 및 상기 폴리머 첨가제 1-7 중량%의 질량 비율로 혼합될 수 있다.

[0021] 또한, 상기 멀티 용매는, 상기 에탄올과 상기 PGME가 25 : 75 중량비로 혼합될 수 있다.

[0022] 또한, 상기 볼 밀링은, 상기 세라믹 파우더 및 상기 세라믹 슬러리에 지르코니아 볼을 첨가하여 20 내지 30시간 동안 170 내지 180 RPM으로 볼 밀링할 수 있다.

[0023] 또한, 상기 지르코니아 볼은, 직경을 기준으로, 3 mm : 5 mm : 7 mm = 1 : 1 : 1의 중량비로 첨가될 수 있다.

[0024] 또한, 상기 필터링은, 1 um의 공극 크기(pore size)를 갖는 필터를 이용하여 불순물 및 뭉친 세라믹 파우더를 제거할 수 있다.

[0025] 한편, 본 발명의 다른 실시예에 따른 연료전지의 공기극용 세라믹 잉크 조성물은 에탄올 및 PGME를 포함하는 멀티 용매 76-84 중량%; 전처리된 물을 포함하는 세라믹 파우더 8-12 중량%; 및, 폴리머 첨가제 1-7 중량%;를

포함할 수 있다.

[0026] 또한, 상기 멀티 용매는, 상기 에탄올과 상기 PGME가 25:75 중량비로 혼합될 수 있다.

[0027] 또한, 상기 세라믹 파우더는, 프라세오디뮴 바륨 스트론튬 코발트 산화물(PBSCF)일 수 있다.

[0028] 또한, 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 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0029] 상기와 같은 본 발명에 따른 연료전지의 공기극용 세라믹 잉크 조성물 및 이의 제조 방법은 세라믹 파우더의 전처리과정을 거쳐 입자의 크기를 최소화시키면서 균일하게 하고 멀티 용매를 이용하여 바륨을 포함한 세라믹 잉크 조성물을 합성함으로써, 안료의 성장을 완화시키면서 분산도를 높여 잉크의 장기 안정성을 향상시킬 수 있다.

[0030] 나아가, 공정이 간단하고 재현성이 우수한 효과를 발휘할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 바륨을 포함하는 연료전지의 공기극용 세라믹 잉크 조성물의 제조 방법을 설명하기 위한 흐름도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 바륨을 포함하는 연료전지의 공기극용 세라믹 잉크 조성물의 제조 공정을 간략하게 나타내는 도면이다.

도 3은 도 1의 제조 방법에 따라 제조된 세라믹 잉크 조성물을 이용하여 잉크젯 프팅된 결과물을 나타내는 사진이다.

도 4는 도 1의 제조 방법에 따라 제조된 세라믹 잉크 조성물의 입도를 분석한 결과를 나타내는 그래프이다.

도 5는 도 1의 제조 방법에 따라 제조된 세라믹 잉크 조성물을 이용하여 PCFC의 전해질층 상에 잉크젯 프린팅된 공기극에 대한 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

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] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 바륨을 포함하는 연료전지의 공기극용 세라믹 잉크 조성물의 제조 방법을 설명하기 위한 흐름도이고, 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 바륨을 포함하는 연료전지의 공기극용 세라믹 잉크 조성물의 제조 공정을 간략하게 나타내는 도면이다.

[0034] 도 1 및 도 2를 참조하여, 연료전지의 공기극용 세라믹 잉크 조성물의 제조 방법을 설명한다.

[0035] 먼저, 바륨을 포함하는 세라믹 파우더의 전처리 공정을 수행한다(S110). 여기서, 전처리 공정(210)은 세라믹 파우더의 입도가 나노 단위로 균일한 형태로 만들기 위한 사전 공정으로, 세라믹 파우더를 12시간 동안 불밀링한 후 60 내지 80℃ 조건의 오븐에서 24시간 동안 건조하여 용매를 증발시킨다. 이 후, 세라믹 파우더를 유발을 통해 그라인딩한 후 100 μ m 사이즈의 체에 걸러낸다. 이를 통해, 잉크 합성시 세라믹 안료의 성장을 완화할 수 있다.

[0036] 실시예에서, 세라믹 파우더는, 프라세오디뮴 바륨 스트론튬 코발트 산화물($\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_5$), 바륨 지르코늄 세슘 이트륨 산화물($\text{BaZr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_y\text{O}_3$ (여기에서, $0 \leq x \leq 0.8$, $0 \leq y \leq 0.2$)), 바륨 지르코늄 세슘 이트륨 산화물($\text{BaZr}_x\text{Ce}_{1-x-y}\text{Y}_y\text{O}_3$ (여기에서, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$)), 바륨 이트륨 지르코늄 산화물($\text{BaY}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$ (여기에서, $0 \leq x \leq 1$)), 바륨 이트륨 세슘 산화물($\text{BaY}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_3$ (여기에서, $0 \leq x \leq 1$)) 및 바륨 사마륨 세슘 산화물

($\text{BaSmxCe}_{1-x}\text{O}_3$ (여기에서, $0 \leq x \leq 1$))로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 프로톤 전도성 산화물이고, 단독 또는 혼합된 것일 수 있다. 더욱 바람직하게, 세라믹 파우더는 프라세오디뮴 바륨 스트론튬 코발트 산화물 (Praseodymium barium strontium cobalt iron oxide, 이하 'PBSCF'라 함: $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_5$)일 수 있다.

- [0037] 이후, 전처리된 세라믹 파우더와 멀티 용매를 혼합한다(S120). 이때, 폴리머 첨가제를 추가하여 혼합할 수 있다. 혼합 공정(220)은 멀티 용매에 전처리된 세라믹 파우더 나노입자와 폴리머 첨가제를 첨가하여 혼합한다.
- [0038] 이때, 멀티 용매 76-84 중량%, 세라믹 파우더 8-12 중량% 및 폴리머 첨가제 1-7 중량%의 질량 비율로 혼합될 수 있다.
- [0039] 일 실시예에 따른 바륨 계열 산화물 잉크 조성물 구성에 있어 산화물 파우더 8-12 %, 에탄올 18-22 중량%, PGME 61-65 중량%, 기타 첨가제 5-7 중량% 으로 이루어진 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0040] 여기서, 멀티 용매는 메탄올(methanol), 에탄올(ethanol), 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, 프로필렌글리콜 메틸 에테르(Propylene glycol methyl ether), 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 술폰사이드, 테트라메틸렌술폰, 티오글리콜로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다. 더욱 바람직하게, 멀티 용매는 에탄올과 프로필렌글리콜 메틸 에테르(이하 'PGME'라 함)가 혼합된 것일 수 있다. 이때, 에탄올은 PGME 대비 25-35% 적은 비율로 혼합될 수 있다. 즉, 멀티 용매는 에탄올과 PGME가 25 : 75 중량비로 혼합될 수 있다.
- [0041] 실시예에서, 멀티 용매는 에탄올 18-22 중량%와 PGME 61-65 중량%의 질량 비율로 혼합될 수 있다.
- [0042] 또한, 폴리머 첨가제는 분산제와 습윤제를 포함할 수 있다. 실시예에서, 분산제는 DISPERBYK-2012를 사용하고, 습윤제는 글리세롤(glycerol)을 사용할 수 있다. 이러한, 분산제는 세라믹 파우더 입자 간의 응집과 침전을 방지하고 잉크의 분산 안정성을 증가시키고, 습윤제는 세라믹 잉크 조성물의 건조 시간을 지연시키고 노즐 막힘을 방지하는 동시에 잉크의 표면장력을 제어할 수 있다.
- [0043] 이 후, 혼합된 세라믹 파우더를 볼 밀링 후 추가적으로 폴리머 첨가제를 혼합한다(S130).
- [0044] 이때, 혼합된 세라믹 파우더에 지르코니아 볼을 첨가하여 20 내지 30 시간 동안 170 내지 190 RPM으로 볼 밀링하여 세라믹 파우더를 분쇄시켜 세라믹 슬러리를 제조할 수 있다. 여기서 지르코니아 볼은 직경을 기준으로, 3 mm : 5 mm : 7 mm = 1 : 1 : 1의 중량비로 첨가될 수 있다.
- [0045] 또한, 추가로 첨가된 폴리머 첨가제는 바인더로, 에틸셀룰로오스(ethyl cellulose)를 첨가함으로써 세라믹 잉크 조성물 내 성분의 안정화를 증가시키고 최종 세라믹 잉크 조성물이 적절한 점도를 가질 수 있다.
- [0046] 그리고나서, 또 한번의 볼 밀링 후 필터링을 수행한다(S140).
- [0047] 이때, 혼합된 세라믹 슬러리에 지르코니아 볼을 첨가하여 20 내지 30 시간 동안 170 내지 190 RPM으로 볼 밀링하여 세라믹 잉크 조성물을 제조할 수 있다. 여기서 지르코니아 볼은 직경을 기준으로, 3 mm : 5 mm : 7 mm = 1 : 1 : 1의 중량비로 첨가될 수 있다.
- [0048] 또한, 필터링을 수행함에 있어서, 1 μm 의 공극 크기(pore size)를 갖는 필터를 이용하여 세라믹 잉크 조성물의 불순물 및 뭉친 세라믹 파우더를 제거할 수 있다.
- [0049] 최종적으로 세라믹 잉크 조성물을 제조한다(S150).
- [0050] 제조된 세라믹 잉크 조성물(230)은 데이케이터(desiccator)와 같은 보존 용기에 밀봉 후 보관할 수 있다.
- [0051] 본 발명의 연료전지의 공기극용 세라믹 잉크 조성물은 에탄올 및 PGME를 포함하는 멀티 용매 76-84 중량%, 전처리된 바륨을 포함하는 세라믹 파우더 8-12 중량% 및, 폴리머 첨가제 1-7 중량%를 포함할 수 있다.
- [0052] 또한, 멀티 용매는 에탄올과 PGME가 25 : 75 중량비로 혼합될 수 있다.

[0053] 실시예에서, 세라믹 파우더는 프라세오디뮴 바륨 스트론튬 코발트 산화물(Praseodymium barium strontium cobalt iron oxide, 이하 'PBSCF'라 함: $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_5$)일 수 있다.

[0054] 더불어, 폴리머 첨가제는 DISPERBYK-2012, 에틸셀룰로오스(ethyl cellulose), 글리세롤(glycerol), 1, 5-펜탄디올(1, 5-pentandiol), 폴리에틸렌 글리콜 (Polyethylene glycol) 및 폴리비닐피롤리돈(Polyvinyl pyrrolidone)으로 이루어진 군에서 1종 이상 포함된 것일 수 있다.

[0056] 실시예

[0057] 에탄올과 PGME가 혼합된 멀티 용매에 전처리된 PBSCF 파우더와 DISPERBYK-2012(BYK-Chemie GmbH) 및 글리세롤(Sigma-Aldrich)을 첨가하여 혼합한 후 지르코니아 볼을 이용한 볼 밀링을 통해 세라믹 파우더를 분쇄시켜 슬러리를 제조하고, 슬러리에 바인더로 에틸셀룰로오스(대중화학, 한국) 첨가하여 합성된 세라믹 잉크 조성물을 24 시간 동안 볼 밀링하고 필터링한 후 세라믹 잉크 조성물(PBSCF 잉크)을 제조하였다.

[0058] 이때, 본 발명의 우수성을 증명하기 위해 발명에서 제시하는 멀티 용매인 에탄올과 PGME의 혼합 비율을 다르게 하여 표 1과 같이 비교하였다.

표 1

	멀티 용매		세라믹 파우더	폴리머 첨가제			계(중량%)
	EtOH	PGME	PBSCF	DISPERBYK-2012	Glycerol	Ethyl cellulose	100
비교예1	83.4	0	10	5	1	0.06	100
비교예2	41.7	41.7	10	5	1	0.06	100
비교예3	27.7	55.7	10	5	1	0.06	100
실시예1	21	63	10	5	1	0.06	100

[0060] 표 1의 멀티 용매의 혼합비율에 따른 세라믹 잉크 조성물을 이용하여 잉크젯 프린터를 이용하여 프린팅한 결과를 살펴본다.

[0061] 비교예 1은 멀티 용매의 질량비가 [에탄올 : PGME = 100 : 0]인 경우를 나타낸다. 이 경우, 세라믹 잉크 분사시 건조 시간이 매우 빠르고, 인쇄 층 평준화 품질(layer leveling quality)이 낮고, 노즐 막힘 현상(clogging issue)이 잦았다.

[0062] 비교예 2는 멀티 용매의 질량비가 [에탄올 : PGME = 50 : 50]인 경우를 나타낸다. 이 경우, 세라믹 잉크 분사시 비교예1 대비 건조 시간이 길어지고, 노즐 막힘 현상이 줄어들었다. 그러나, 프린팅 결과물의 퍼짐 현상이 심하게 발생하였다.

[0063] 비교예 3은 멀티 용매의 질량비가 [에탄올 : PGME = 33 : 67]인 경우를 나타낸다. 이 경우, 세라믹 잉크 분사시 비교예2 대비 건조 시간이 길어지고, 노즐 막힘 현상이 더욱 줄어들었다. 인쇄성 및 분사성이 개선되었지만, 잉크의 위성 낙하이나 스플래쉬(splash) 현상이 심하고, 커피 얼룩 현상(Coffee-ring effect)이 발생하였다.

[0064] 실시예 1은 멀티 용매의 질량비가 [에탄올 : PGME = 25 : 75]인 경우를 나타낸다. 이 경우, 노즐 막힘 현상이 거의 없으며, 잉크의 위성 낙하, 아일랜드(island) 및 커피 얼룩 현상(Coffee-ring effect)이 관측되지 않았다.

[0065] 적절한 건조 시간으로 인해 프린팅 층 평준화 품질(layer leveling quality)이 가장 높았다. 결론적으로 최적의 멀티 용매 질량비를 가진다.

[0066] 이에, 본 발명은 무수 에탄올과 PGME를 최적의 조성비로 혼합하고 습윤제를 첨가하여 적절한 바륨 용해를 가지면서 용매의 증발을 최소화하는 멀티 용매를 구성할 수 있다. 더불어, 산화물 파우더 입자가 뭉치거나 가라앉는 현상을 방지하기 위해 분산제를 첨가하여 잉크 분산도를 높임으로써, 분산제가 입자끼리 밀어내는 척력을 가지게 하며 분산 효과를 얻을 수 있다. 이에 본 발명의 잉크 조성물은 장기 안정성을 향상시킨다.

[0068] 도 3은 도 1의 제조 방법에 따라 제조된 세라믹 잉크 조성물을 이용하여 잉크젯 프러틴된 결과물을 나타내는 사진이다.

- [0069] 실시예에 따라, 에탄올과 PGME가 25 : 75의 질량비로 혼합된 멀티 용매에 전처리된 PBSCF 파우더와 DISPERBYK-2012(BYK-Chemie GmbH) 및 글리세롤(Sigma-Aldrich)을 첨가하여 혼합한 후 지르코니아 불을 이용한 불 밀링을 통해 파우더를 분쇄시켜 슬러리를 제조하고, 슬러리에 바인더로 에틸셀룰로오스(대중화학, 한국) 첨가하여 합성된 세라믹 잉크 조성물을 24시간 동안 불 밀링하고 필터링한 후 세라믹 잉크 조성물(PBSCF 잉크)을 제조하였다.
- [0070] 도 1 및 도 3을 참조하면, 상업용 EPSON 잉크젯 프린터(EPSON M105)를 사용하여 PBSCF 잉크를 일반 A4 크기의 사무 용지에 프린팅한 결과 사진이다. 동일한 로고 이미지를 두고 프린터 잉크 분사량을 조절해서 일반 노즐 막힘 없이 목표로 하는 형상대로 정밀하게 프린팅되었다.
- [0071] 구체적으로, 합성된 PBSCF 잉크의 인쇄성을 나타내는 것으로, 대면적 인쇄의 가능성과 잉크젯 인쇄의 복잡한 패턴을 구현하는 기능을 확인하기 위해 소프트웨어를 사용하여 복잡한 패턴을 이미지화하고 RGB 값을 조절하여 4가지 색(a 내지 d)을 표현했으며 잉크 분사량이 달라짐에 따라 분사량이 달라져 색의 표현 및 프린팅 밀도가 달라짐을 확인할 수 있다.
- [0072] 합성된 PBSCF 잉크는 노즐 막힘이나 불완전한 잉크 분사없이 인쇄되었다. 이 결과는 세라믹 잉크 조성물(PBSCF 잉크)이 박막 세라믹 층을 효율적으로 형성하는 동시에 최종 제품의 모양을 제어할 수 있음을 나타낸다.
- [0073] 본 발명의 세라믹 잉크 조성물은 우수한 인쇄성을 나타내며, 잉크젯 프린팅을 사용하여 실제 PCFC 공기극의 제조에 PBSCF 잉크를 직접 적용할 수 있음을 확인했다.
- [0075] 도 4는 도 1의 제조 방법에 따라 제조된 세라믹 잉크 조성물의 입도를 분석한 결과를 나타내는 그래프이다.
- [0076] 실시예에 따라, 에탄올과 PGME가 25 : 75의 질량비로 혼합된 멀티 용매에 전처리된 PBSCF 파우더와 DISPERBYK-2012(BYK-Chemie GmbH) 및 글리세롤(Sigma-Aldrich)을 첨가하여 혼합한 후 지르코니아 불을 이용한 불 밀링을 통해 파우더를 분쇄시켜 슬러리를 제조하고, 슬러리에 바인더로 에틸셀룰로오스(대중화학, 한국) 첨가하여 합성된 세라믹 잉크 조성물을 24시간 동안 불 밀링하고 필터링한 후 세라믹 잉크 조성물(PBSCF 잉크)을 제조하였다.
- [0077] 이렇게 제조된 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.
- [0078] 도 1 및 도 4를 참조하면, PBSCF 잉크 합성 후 1 일 및 20일 경과 후 동일 PBSCF 잉크의 입자 크기 분포 분석을 나타낸다. PBSCF 잉크를 보관하고 장기간이 지남에도 파우더들이 응집하거나 침전하지 않고 잘 분산되어 유지됨을 확인할 수 있었다.
- [0079] 이러한, PBSCF 잉크의 분산 안정성을 입도분석 실험을 통하여 확인할 수 있었다.
- [0080] 제조된 PBSCF 잉크의 입자 크기 분포(PSD) 피크는 대략 $0.11 \mu\text{m}$ 였다. EPSON M105 프린터 헤드의 노즐 직경이 $20 \mu\text{m}$ 임을 고려하면 PBSC 세라믹 입자가 잉크에 충분히 작고 잘 분산되었음을 확인할 수 있다. 잉크의 분산 안정성을 평가하기 위해, 잉크 제조 20일 후에 동일한 PSD 분석을 실시하였다. 전자의 경우와 유사하게, 약 $0.13 \mu\text{m}$ 에서 좁은 분포 피크가 형성되었으며, 이는 합성된 PBSC잉크가 잉크의 인쇄 성을 저하시키는 임계 응집 또는 침전없이 분산 안정성을 잘 유지한다는 것을 의미한다.
- [0082] 도 5는 도 1의 제조 방법에 따라 제조된 세라믹 잉크 조성물을 이용하여 PCFC의 전해질층 상에 잉크젯 프린팅된 공기극에 대한 주사전자현미경(SEM) 사진이다.
- [0083] 상업용 EPSON 잉크젯 프린터(EPSON M105)를 사용하여 PBSCF 잉크를 프린팅하여 공기극을 제조하였다. 이때, EPSON 잉크젯 프린터는 준비된 기관에 세라믹 인쇄가 가능하도록 조정되었다. 즉, 연료극과 적층된 $1.2 \mu\text{m}$ 두께의 BZCYb 전해질층 상에 PBSCF 공기극이 프린팅한 후, 소결하여 PCFC를 제조하였다.
- [0084] 도 4를 참조하면, (a)는 PCFC의 측면을 나타내고, (b)는 PCFC의 상면을 나타낸다. 측면으로 보면 전체적으로 균일한 두께를 가지며 전해질과 잘 접합됐음을 확인할 수 있으며, 상면을 통해서는 균일한 기공을 가지는 이상적인 공기극이 제조되었음을 볼 수 있다.
- [0086] 결론적으로, 본 발명은 물을 용매로 사용하지 못하는 바륨을 포함하는 세라믹 파우더를 고품질의 세라믹 잉크

조성물을 제공할 수 있다.

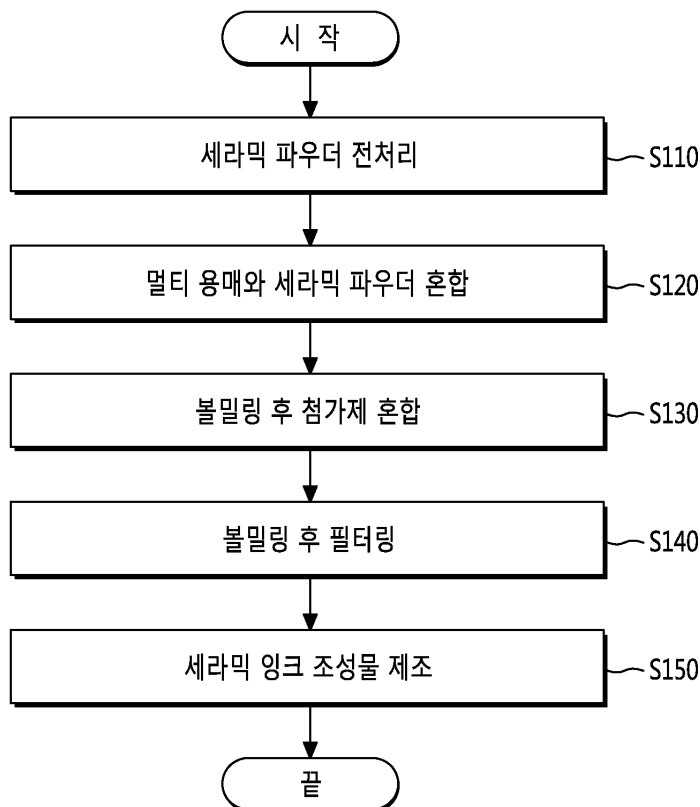
[0087] 또한, 세라믹 잉크 조성물을 장기 보관 시 입자들의 분산 안전성이 우수하고, 잉크젯 프린팅 시 노즐 막힘이 없이 원활하게 프린팅이 가능하고, 바륨 계열의 산화물 물질의 분산성과 적절한 용해도를 유지하면서 증발 시간을 최소화 시키는 세라믹 잉크 조성물을 제공할 수 있다.

[0088] 또한, 본 발명은 다양한 산화물 연료전지 소자 및 기관에 프린팅 가능한 잉크젯 프린팅용 바륨 계열 세라믹 잉크 조성물을 제공할 수 있다.

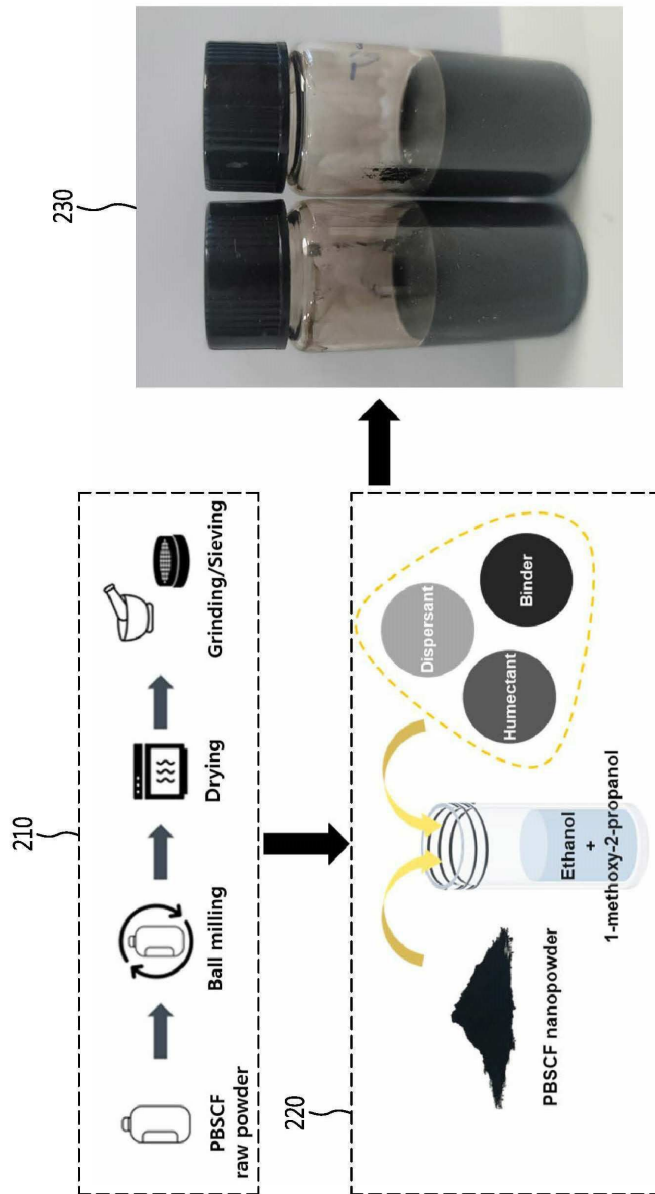
[0089] 지금까지 본 발명에 대하여 도면에 도시된 바람직한 실시예들을 중심으로 상세히 살펴보았다. 이러한 실시예들은 이 발명을 한정하려는 것이 아니라 예시적인 것에 불과하며, 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 진정한 기술적 보호범위는 전술한 설명이 아니라 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의해서 정해져야 할 것이다. 비록 본 명세서에 특정한 용어들이 사용되었으나 이는 단지 본 발명의 개념을 설명하기 위한 목적에서 사용된 것이지 의미한정이나 특허청구범위에 기재된 본 발명의 범위를 제한하기 위하여 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.

도면

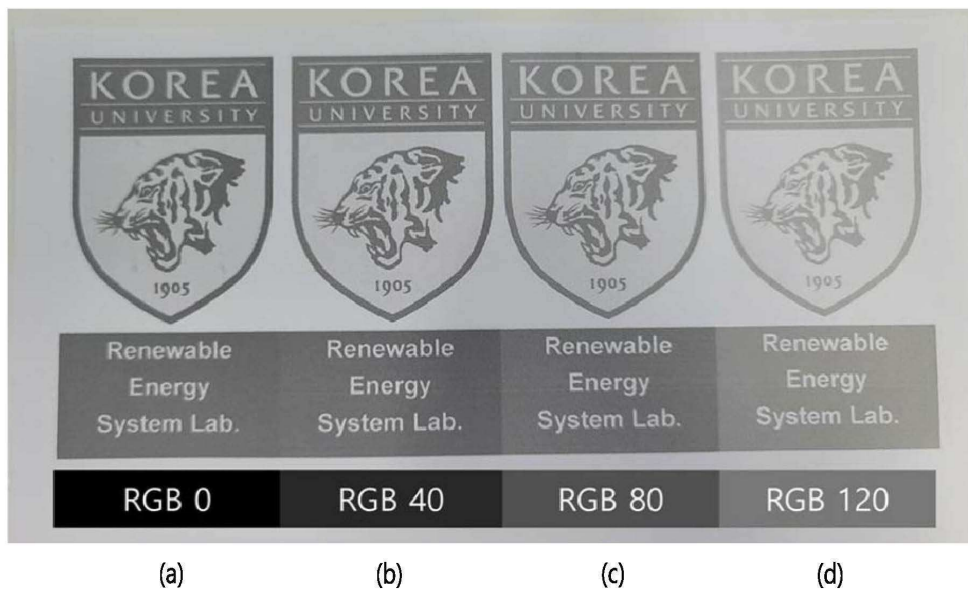
도면1



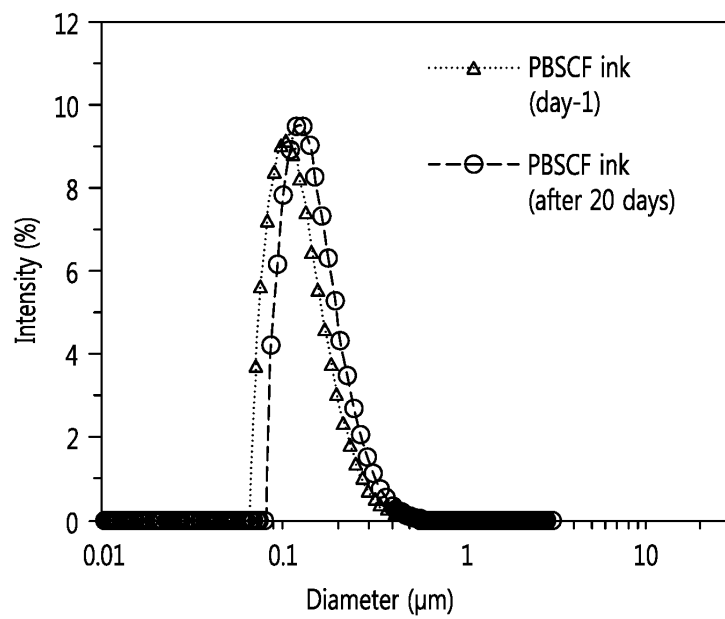
도면2



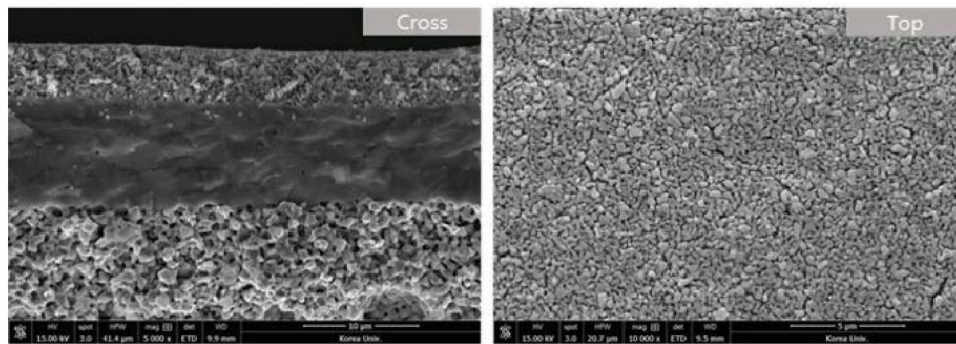
도면3



도면4



도면5



(a)

(b)