

<학술논문>

DOI:10.3795/KSME-A.2009.33.5.469

전기뱀장어의 전기발생을 모사한 고전압 액체 전해질 미소전지

김문철* · 조영호†

(2008년 7월 18일 접수, 2008년 12월 24일 수정, 2009년 3월 4일 심사완료)

High-Voltage Liquid-Electrolyte Microbatteries Inspired from Electric Eels

Mun Chul Kim and Young-Ho Cho

Key Words : Microbattery(미소전지), High-Voltage Generation(고전압 생성), Liquid-Electrolyte Battery(액체 전해질 전지), Serially Connected Cell Array(직렬 셀 어레이), Surface Tension Valve(표면장력 밸브)

Abstract

We present high-voltage liquid-electrolyte microbatteries, inspired from the high-voltage generation mechanism of electric eels using serially connected multiple-cell arrays. In the microbatteries, we purge air into the electrolyte filled in a channel layer to isolate serially connected multiple cell arrays using three surface-tension valves (cell-front, outlet, and cell-end valves). Compared to the previous multi-cell stack or interconnection, present microbatteries provide a reduced multi-cell charging time. We have designed and characterized four different prototypes C1, C10, C20, and C40 having 1, 10, 20, and 40 cells, respectively. In the experimental study, the threshold pressures of cell-front, outlet, and cell-end valves were measured as 460 ± 47 , $1,000\pm 53$, and $2,800\pm 170$ Pa, respectively. The average charging time for C40 was measured as 26.8 ± 4.9 seconds where the electrolyte and air flow-rates are 100 and 10 $\mu\text{l}/\text{min}$, respectively. Microbatteries showed the maximum voltage of 12 V (C40), the maximum power density of $110 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ (C40), and the maximum power capacity of $2.1 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ (C40). We also proposed a tapered-channel to remove the reaction gas from the cell chamber using a surface tension effect. The present microbatteries are applicable to high-voltage portable power devices.

기호설명

n : 단위전지의 개수
 V_{unit} : 단위전지전압

V_{unit} : 전체전압
 w : 미소유로의 폭
 h : 미소유로의 높이
 γ : 표면에너지
 θ : 접촉각

† 책임저자, 회원, 한국과학기술원 바이오및뇌공학과 및 기계공학과, 디지털나노구동연구단

E-mail : nanosys@kaist.ac.kr

TEL : (042)350-8691 FAX : (042)350-8690

* 한국과학기술원 바이오및뇌공학과, 디지털나노구동연구단

1. 서론

정전 혹은 압전형 구동기와 같은 고전압 MEMS 소자는 수십 V의 전압과 nW~mW 범위의 전력 공

급⁽¹⁾을 요구한다. 하지만 지금까지 개발된 단위전지의 최대 전압은 3.6V⁽²⁾에 불과하기 때문에, 이러한 초소형 고전압 미소전력원을 개발하기 위해서는 극소형 단위전지의 직렬연결^(2~4)이 필수적이다. 하지만 극소형 전해질 미소전지에 있어 이러한 직렬연결 방법은 각 단위 셀에 일일이 전해질을 충전시켜 주어야만 하기 때문에 전체 미소전지의 전해질 충전 시간이 증가한다는 단점이 있다.

이에 본 논문에서는 전기백장어에서 순간적인 전기셀 격리를 통해 고전압을 발생하는 방식을 모사한 고전압 전지를 제안한다. 본 고전압 미소전지는 다수의 셀을 하나의 칩 상에 집적화하고 이들 다수의 셀에 액체 전해질을 동시에 주입한 후, 공기를 주입하여 다수 셀의 전해질을 동시에 격리함으로써, 전해질 충전에 필요한 시간을 줄이고자 한다.

2. 이론 및 설계

본 고전압 미소전지(Fig. 1)는 유로층과 전극층으로 이루어진다. 먼저 유로층[Fig. 2(a)]에는 전해질 챔버 열과 전해질 주입구 및 공기 주입구 사이의 연결유로에 세 종류의 표면장력 밸브⁽⁵⁾ (cell front valve, cell end valve, outlet valve)가 설치되어 있다. 전극층[Fig. 2(b)]에는 각 단위 셀의 양극(Au)과 음극(Zn)의 전극 쌍⁽³⁾과 이들을 연결하는 전기 연결선과 출력 패드 등이 포함되어 있다. Zn-Au 전극

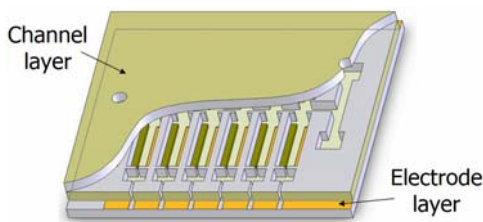


Fig. 1 A high-voltage liquid-electrolyte microbattery composed of channel and electrode layers

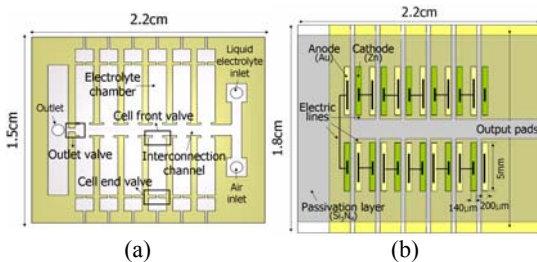


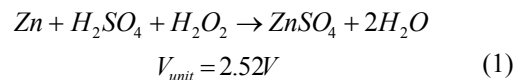
Fig. 2 Top view of high-voltage liquid-electrolyte microbattery layers: (a) the channel layer with three surface-tension valves; (b) the electrode layer with Au-Zn electrode pairs and electrical interconnection lines

쌍은 각 단위전지에 전해질로 충전되면 전기 연결선에 의해 직렬로 연결되도록 Fig. 2(b)와 같이 설계되었다.

본 고전압 미소전지의 전해질 주입구를 통해 액체 전해질이 주입되면[Fig. 3(a)], cell outlet valve의 임계압력 이하에서 액체 전해질이 각 챔버에 동시에 주입이 되고, 이때 각 챔버에 주입된 전해질은 끝부분에 위치한 cell end valve의 표면장력 밸브에 의해 챔버 내에 갇히게 된다.

이 후, 공기 주입구를 통해 cell front valve의 임계압력 이하로 공기를 주입하면[Fig. 3(b)], 중앙의 연결유로에 머물러 있던 액체 전해질은 공기에 의해 outlet valve를 통해 밀려나고 각 챔버 내의 전해질은 cell front valve와 cell end valve 사이에 고립되어 단위전지를 형성하며, 고립된 단위 전지들이 전극에 의해 직렬 연결되어 고전압을 발생시킨다.

단위 전지에서서의 전체 전기화학 반응식⁽⁴⁾은 아래와 같다.



또한 단위전지가 직렬 연결된 전체 미소전지에서의 전압은 아래의 식과 같다.

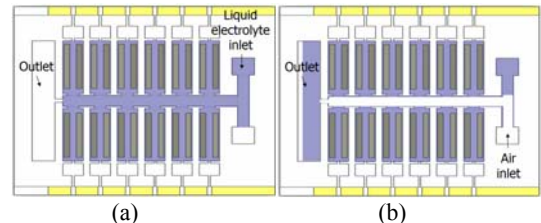


Fig. 3 Liquid-electrolyte charging process for the multiple cells in the microbattery: (a) the liquid-electrolyte filled in the entire channel layer; (b) the liquid-electrolyte isolated by air

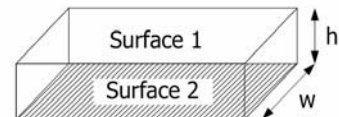


Fig. 4 Schematic view of a rectangular microchannel composed of two different kinds of surfaces

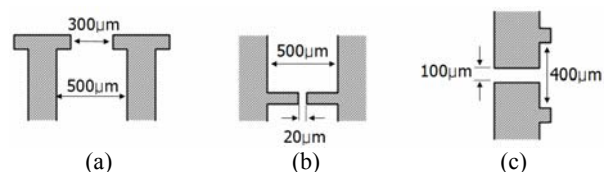


Fig. 5 Surface tension valves in Fig. 2(a): (a) cell-front valve; (b) cell-end valve; (c) outlet valve, respectively

$$V_{total} = n \times V_{unit} \quad (2)$$

여기서 n 은 전체 단위전지의 개수를 나타낸다.

본 연구에서 제안한 미소전지는 Fig. 4 와 같이 서로 다른 두 종류의 표면으로 이루어져 있다. 이러한 유로에서 표면장력 밸브의 임계압력은 아래의 식⁽⁵⁾으로 표현될 수 있다.

$$\Delta p = \left(\frac{2}{w} + \frac{1}{h} \right) \cdot \gamma \cdot \cos \theta_2 + \frac{1}{h} \cdot \gamma \cdot \cos \theta_1 \quad (3)$$

$w, h, \gamma, \theta_1, \theta_2$ 은 각각 유로의 폭, 높이, 표면에너지, 표면 1 과 표면 2 에서 전해질의 접촉각을 나타낸다. 위의 식을 사용하여 세 종류의 표면장력 밸브를 Fig. 5 에 보는 바와 같이 설계하였다. 각각의 임계압력의 크기 순서는 cell front valve < outlet valve < cell end valve 와 같이 되도록 설계하여 전해질 및 공기의 흐름을 조절하였다. 본 논문에서는 직렬 연결된 셀의 개수에 따라 각각 셀 1 개 (C1), 10 개 (C10), 20 개 (C20), 40 개 (C40) 등 네 가지 형태의 고전압 미소전지를 설계하였다.

3. 제작 공정

Figure 6 는 고전압 미소전지의 제작 과정을 도시화한 것이다. 먼저 실리콘 기판 위에 형성된 네거티브 PR 인 SU-8 2100 을 이용해 몰드를 제작하고 이를 이용하여 PDMS 몰딩공정을 통해 유로층[Fig. 3(a)]을 제작하였다. 한편 전극층[Fig. 3(b)]은 네 장의 마스크를 이용한 전기도금으로 Zn-Au 전극쌍을 형성하여 제작하였다. 먼저 실리콘 기판에 3,400Å 두께의 SiO₂ 절연층을 형성하고, 그 위에 Cr(500Å)/Au(1500Å) 박막을 형성(sputtering)한 후 이를 식각하여 전기적 연

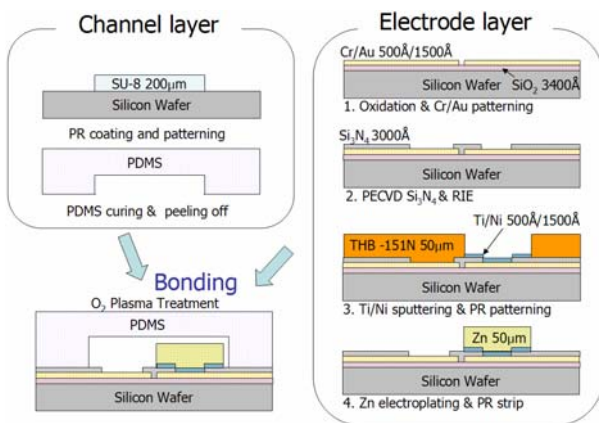


Fig. 6 Fabrication process for the high-voltage microbattery

결과 접촉패드를 형성하였다. 그 위에 절연층인 Si₃N₄ 박막을 형성하고 Ti(500Å) /Ni(1500Å) 박막을 형성하여 도금을 위한 Seed layer 로 사용하였다. 그리고 THB-151N PR 을 이용하여 도금층을 정의 한 후 전기도금 공정으로 50µm 두께를 갖는 Zn 전극을 완성하였다. 최종적으로 유로층과 전극층에 O₂ plasma 처리를 한 후 접합하여 미소전지 제작을 완성하였다. Figure 7 은 유로층과 전극층을 접합한 고전압 미소전지를 나타내며, Fig. 8 은 Zn-Au 전극쌍 부분의 확대 사진이다.

제작된 소자에 Fig. 3(a)와 같이 100µl/min 의 유량으로 전해질을 주입하고, Fig. 3(b)와 같이 200µl/min 의 유량으로 공기를 주입하여 액체 전해질을 격리시켜, Fig. 9 에 도시한 바와 같이 단위셀들을 분리하였다. 이때 전해질 충전과 분리에 소요되는 시간은 C40 미소전지의 경우 26.8±4.9sec 로 측정되었다.

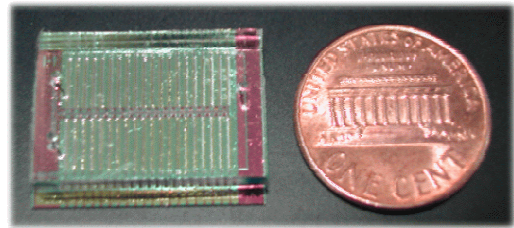


Fig. 7 Fabricated high-voltage microbattery

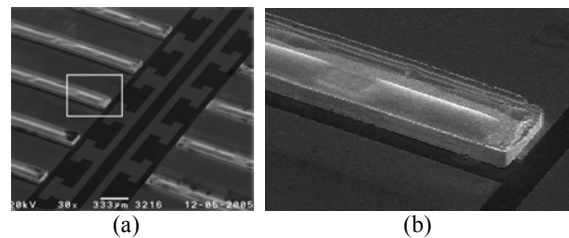


Fig. 8 Fabricated electrode layer: (a) cathode (Zn)-anode (Au) array; (b) an enlarged view of cathode (Zn) in (a)

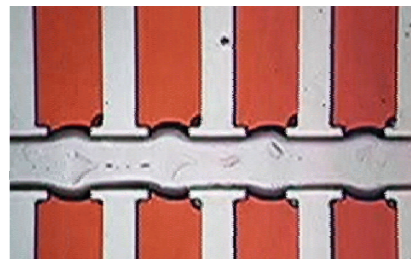


Fig. 9 Liquid-electrolyte chambers (Fig. 3b) isolated by the cell-front valve (Fig. 4a) when the air is supplied to the channel layer (Fig. 3a) filled with liquid-electrolyte

4. 성능 시험

본 연구에서는 Table 1 과 같은 조건하에서 총 3종의 표면장력 밸브의 임계압력과 단위 셀의 개수가 서로 다른 총 4종의 미소전지의 성능을 각각 시험하였다.

먼저 각 셀의 충전 과정을 조절하기 위한 표면장력밸브의 임계압력을 측정하였다. 임계압력 시험에서는 액체 전해질 (H₂SO₄[1.5M] : H₂O₂[18M] = volume ratio 1:10)과 PDMS 표면에서 유사한 접촉각(110±0.32°)을 가지는 증류수를 사용하여, 유량을 5~500µl/min 범위에서 변화시키며 표면장력 밸브(Fig. 4)들의 임계압력(Fig. 10)을 박막형 압력센서

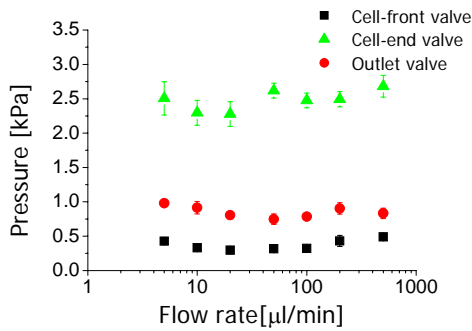


Fig. 10 Threshold pressure measured from three different surface tension valves for varying DI water flow rates

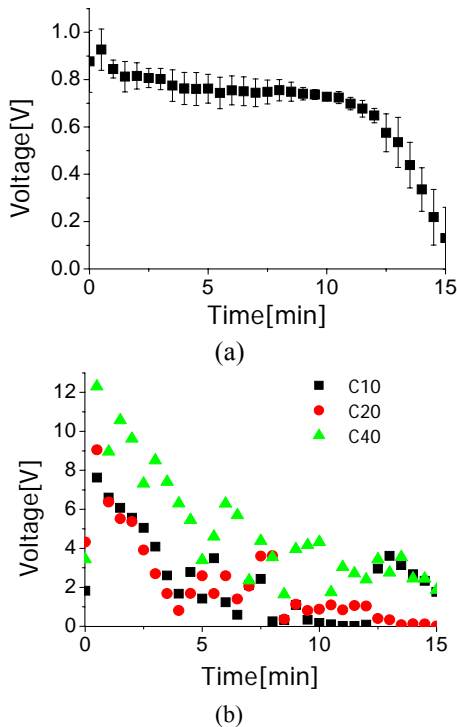


Fig. 11 Voltage-time characteristics measured from: (a) the single cell battery (C1); (b) the multi-cell batteries (C10, C20, and C40)

(Druck PMP4070)으로 측정하였다.

주어진 유량범위 내에서 세 종류의 표면장력 밸브들의 임계압력 평균값은 각각 374Pa, 2,480Pa, 그리고 854Pa로 각각 측정되었으며, 각 밸브별 임계압력의 크기가 cell front valve < outlet valve < cell end valve 의 순서임을 확인하였다.

다음으로, 제작된 미소전지의 성능을 확인하기 위하여 액체 전해질과 공기를 압력 센서로 압력을 모니터링 하여 격리시킨 후, 이 격리된 네 종류의 미소 전지들(C1, C10, C20, C40)에 대해 최대 전압을 Digital multimeter 로 측정(Fig. 11)하였다. 이를 근거로 산출한 최대 전력, 용량을 최대 전압과 함께 Table 2 에 비교 정리하였다. Table 2 에서 보면, C10, C20, C40 의 미소전지들에서 측정된 최대 전압은 단위 전지인 C1 의 최대 전압에 셀의 개수를 곱한 이론적인 전압과 차이를 보이고 있는 것을 알 수 있다. 본 미소전지에서 사용된 Au 전기연결선의 저항은 30mΩ 이하로 측정되었으며, 이러한 수준의 셀간의 연결손실은 무시 가능한 값이기 때문에, 각 미소전지들의 최대 전압이 단위 셀의 개수에 선형적으로 비례하여 증가하지 않는 것은 연결손실에 의한 것이 아님을 확인할 수 있다. 이러한 전압강하 현상은, 단위전지에서 생성된 반응기체에 의해 전해질이 중앙 유로 방향으로 밀려남에 따라 단위전지간의 전기적 절연이 제대로 이루어지지 않기 때문인 것으로 관찰되었다. 이러한 반응기체에 의한 전극 기능 저하는 Fig. 11(b)에서 보는 바와 같이 시간에 따른 전압 감소를 초래하고 있다.

Table 1 Experiments and conditions

Purpose	Experimental conditions	Measured quantity
Threshold pressure of surface tension valves	Varying DI water flow rate in the range of 5 ~ 500 [µl/min]	Absolute pressure required to overcome the surface tension
Battery voltage, current, power, and capacity	Liquid Electrode* flow rate= 100 [µl/min] Air flow rate=200 [µl/min] Load resistor: 1MΩ	Time-dependent Voltage and current

* H₂SO₄[1.5M]:H₂O₂[18M]=1: 10 (volume ratio)

Table 2 Performance of the fabricated high-voltage microbatteries

	C1	C10	C20	C40
Maximum voltage [V]	1.0	7.6	9.1	12
Maximum current [µA]	1.1	6.7	9.0	10
Maximum power density [µW/cm ²]	40	160	150	110
Power capacity[µAh/cm ²]	6.1	2.5	1.1	2.1

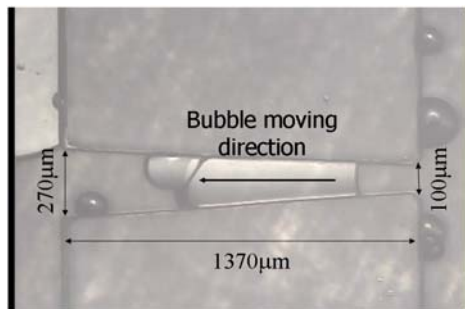


Fig. 12 Gas removing in a tapered channel

이러한 반응기체에 의한 전압 강하 문제를 해결하기 위해서는 반응기체를 줄일 수 있는 감극제를 사용하거나, 생성된 반응기체를 cell end valve 로 배출할 수 있어야 한다. 이에 본 논문에서는 $200 \pm 5 \mu\text{m}$ 높이를 가지며 유로의 폭이 $100 \mu\text{m}$ 에서 $270 \mu\text{m}$ 으로 변화하는 유로를 제작하여 반응기체를 표면장력을 이용하여 자동으로 배출하는 방안을 모색해 보았다. 이를 위한 기초실험(Fig. 12)에서 유로내의 기체가 표면장력에 의해 유로의 단면적이 넓어지는 방향으로 이동하는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 발생한 반응기체가 전해질을 미소전지의 중앙유로가 아닌 cell end 부분으로 밀어낼 수 있도록 cell end 쪽이 넓은 테이퍼 형태의 유로를 제작하게 된다면, 반응기체에 의한 전압 강하 문제에 해결 방안이 될 수 있을 것이다.

5. 결론

본 논문에서는 임계압력이 서로 다른 표면장력 밸브를 이용하여 단위 셀 어레이 내에 전해질을 충전 및 격리함으로써 전압을 발생시킬 수 있는 액체 전해질 미소전지를 설계, 제작, 실험하였다. 제작된 미소전지에서 고전압 발생의 가능성을 확인

하였으며, 각각의 전해질 챔버에 개별적으로 전해질을 주입하는 기존의 미소전지 스택에 비해 전해질 충전시간을 줄일 수 있음을 확인하였다. 또한 전극과 전해질간의 반응에 의한 기체 문제를 해결하기 위해 폭이 변화하는 유로를 제작하여 표면장력에 의해 기체를 배출시키는 방법을 제시하였다.

후 기

본 연구는 교육과학기술부/한국과학재단 창의적연구진흥사업(디지털나노구동연구단)인 "생체모사기법을 응용한 디지털나노구동기관의 구현에 관한 연구" 과제의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- (1) Koeneman, P., Busch-Vishniac, I., and Wood, K., 1997, "Feasibility of Micro Power Supplies for MEMS," *Journal of Microelectromechanical systems*, Vol. 6, No. 4, pp. 355~362.
- (2) Seo, Y. H., and Cho, Y. -H., 2004, "Design, Fabrication and Characterization of Miniature Direct Methanol Fuel Cell Using Platinum-Sputtered Microcolumn Electrodes with Limited Fuel Source," *Sensors and Materials*, Vol. 16, No. 6, pp. 277~289.
- (3) Lee, K. B., and Lin, L., 2003, "Electrolyte-Based on-Demand and Disposable Microbattery," *Journal of Microelectromechanical systems*, Vol. 12, No. 6, pp. 840~847.
- (4) Ryan, D. M., LaFollette, R. M. and Salmon, L. 1997, "Microscopic Batteries for Micro Electro-Mechanical Systems (MEMS)," *Proceedings of the 32nd Intersociety Energy Conversion Engineering Conference*, Vol. 1, pp. 77~82.
- (5) Feng, Y., Zhou, Z., Ye, X. and Xiong, J., 2003, "Passive Valves Based on Hydrophobic Microfluidics," *Sensors and Actuators A*, Vol. 108, pp. 138~143.