(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2022 년 6 월 9 일 (09.06.2022)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2022/119307 A1

(51) 국제특허분류:
H01M 14/00 (2006.01) *G01N 27/407* (2006.01)
H02N 11/00 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2021/017991

(22) 국제출원일: 2021 년 12 월 1 일 (01.12.2021)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2020-0165456 2020 년 12 월 1 일 (01.12.2020) KR

(71) 출원인: 고려대학교 산학협력단 (**KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION**) [KR/KR]; 02841 서울시 성북구 안암로 145, Seoul (KR).

(72) 발명자: 최원준 (**CHOI, Won Joon**); 06503 서울시 서초구 신반포로15길 19 110-503, Seoul (KR). 서병석 (**SEO, Byung Seok**); 07580 서울시 강서구 강서로68길 108 104-1406, Seoul (KR).

(74) 대리인: 박상열 (**PARK, Sang Youl**); 08505 서울시 금천구 가산디지털2로 123 1403, Seoul (KR).

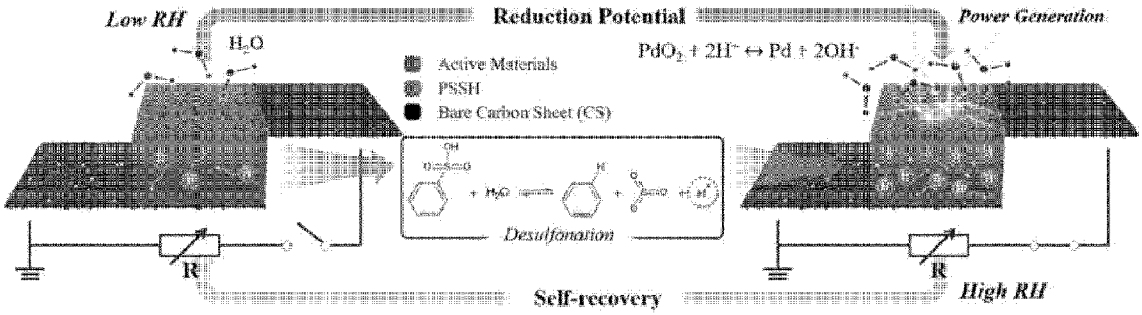
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

(54) **Title:** HUMIDITY-RESPONSIVE ENERGY HARVESTER AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) **발명의 명칭:** 습도 반응형 에너지 하베스터 및 그 제조 방법

[도4]



(57) **Abstract:** Provided is a humidity-responsive energy harvester. The humidity-responsive energy harvester may comprise: a substrate structure comprising carbon fibers; a first harvesting structure disposed on the substrate structure and comprising a polymer with the concentration of hydrogen ions changed in response to humidity; and a second harvesting structure disposed on the first harvesting structure and comprising a carbon fiber coated with active materials including a composite of a transition metal and an oxide of the transition metal, wherein the polymer of the first harvesting structure has a changed concentration of hydrogen ions in response to humidity and thus causes a difference in redox reaction in the second harvesting structure, leading to energy generation.

(57) **요약서:** 습도 반응형 에너지 하베스터가 제공된다. 상기 습도 반응형 에너지 하베스터는, 탄소 섬유를 포함하는 기판 구조체, 상기 기판 구조체 상에 배치되고, 습도와 반응되어 수소 이온의 농도가 변화되는 고분자를 포함하는 제1 하베스팅 구조체, 및 상기 제1 하베스팅 구조체 상에 배치되고, 전이금속 및 상기 전이금속의 산화물의 복합체를 포함하는 활성 물질이 코팅된 탄소 섬유를 포함하는 제2 하베스팅 구조체를 포함하되, 상기 제1 하베스팅 구조체의 상기 고분자가 습도와 반응되어 수소 이온의 농도가 변화되는 경우, 상기 제2 하베스팅 구조체의 산화환원 반응 차이가 발생되어 에너지가 생성되는 것을 포함할 수 있다.

WO 2022/119307 A1

[다음 쪽 계속]

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 습도 반응형 에너지 하베스터 및 그 제조 방법

기술분야

[1] 본 발명은 습도 반응형 에너지 하베스터 및 그 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 습도와 반응된 하베스팅 구조체의 산화환원 반응 차이를 통해 에너지가 생성되는 습도 반응형 에너지 하베스터 및 그 제조 방법에 관련된 것이다.

배경기술

[2] 생산된 전력을 임시로 저장하였다가 전력이 필요한 최적의 장소와 시간대에 에너지를 효율적으로 공급하는 Smart Grid의 핵심기술로서 에너지저장장치(ESS: Energy Storage Systems)가 주목받고 있다. ESS는 에너지를 저장하는 방식에 따라 배터리 방식과 비배터리 방식이 있다.

[3] 전자는 나트륨황전지(NaS)/레독스흐름전지(RFB: Redox Flow Battery)/리튬이온전지(LIB)등을 이용한다. 후자는 물리적 저장 방식인 양수발전(PH)/압축공기저장(CAES)/플라이휠(Flywheel) 방식과 전자기적 저장 방식인 초전도에너지저장(SMES)/수퍼케패시터(Super-Capacitor) 등을 이용한다.

[4] 최근에는 섬유 및 복합재료 등을 이용한 에너지저장소재 기술, 열·진동 등을 전기에너지로 전환하여 저장하는 에너지 하베스팅(harvesting) 기술, 상변화물질(PCM: Phase Change Material)을 이용한 에너지저장 기술 등이 개발되고 있다.

[5] 에너지 하베스팅 기술은 직접적으로 에너지를 저장하는 기술은 아니지만, 에너지를 효율적으로 획득할 수 있는 기술로 에너지 저장과 같은 효과를 나타낼 수 있다. 특히 그린에너지 하베스팅 기술 및 지능형 저장소재 기술이 개발되면서 웨어러블(wearable)에너지 하베스트/저장 기능을 갖는 지능형 섬유 기술로 발전하고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[6] 본 발명이 해결하고자 하는 일 기술적 과제는, 팔라듐/팔라듐 산화물/탄소 복합체를 통해 에너지 하베스팅이 가능한 습도 반응형 에너지 하베스터 및 그 제조 방법을 제공하는 데 있다.

[7] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 기술적 과제는, 줄히팅 공정으로 제조되는 습도 반응형 에너지 하베스터 및 그 제조 방법을 제공하는 데 있다.

[8] 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 기술적 과제는, 줄히팅 공정의 조건(예를 들어, 전력 크기, 전력 지속 시간 등)을 제어하여 하베스팅 구조체의 화학 조성 및 물리적 구조를 제어할 수 있는 습도 반응형 에너지 하베스터 및 그 제조 방법을 제공하는 데 있다.

[9] 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 기술적 과제는, 하베스팅 구조체의 화학 조성 및 물리적 구조를 제어하여, 에너지 생성 효율을 향상시킬 수 있는 습도 반응형 에너지 하베스터 및 그 제조 방법을 제공하는 데 있다.

[10] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는 상술된 것에 제한되지 않는다.

과제 해결 수단

[11] 상기 기술적 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 습도 반응형 에너지 하베스터를 제공한다.

[12] 일 실시 예에 따르면, 상기 습도 반응형 에너지 하베스터는, 탄소 섬유를 포함하는 기판 구조체, 상기 기판 구조체 상에 배치되고, 습도와 반응되어 수소 이온의 농도가 변화되는 고분자를 포함하는 제1 하베스팅 구조체, 및 상기 제1 하베스팅 구조체 상에 배치되고, 전이금속 및 상기 전이금속의 산화물의 복합체를 포함하는 활성 물질이 코팅된 탄소 섬유를 포함하는 제2 하베스팅 구조체를 포함하되, 상기 제1 하베스팅 구조체의 상기 고분자가 습도와 반응되어 수소 이온의 농도가 변화되는 경우, 상기 제2 하베스팅 구조체의 산화환원 반응 차이가 발생되어 에너지가 생성되는 것을 포함할 수 있다.

[13] 일 실시 예에 따르면, 상기 활성 물질은, 서로 다른 산화수를 갖는 복수의 상기 전이금속의 산화물을 포함하되, 상대적으로 높은 산화수를 갖는 상기 전이금속의 산화물의 함량이 증가할수록 에너지 생성량이 증가하는 것을 포함할 수 있다.

[14] 일 실시 예에 따르면, 상기 활성 물질은, 팔라듐(Pd), 팔라듐 2가 산화물(PdO), 및 팔라듐 4가 산화물(PdO_2)를 포함하되, 상기 팔라듐 4가 산화물(PdO_2)의 함량이 증가할수록 에너지 생성량이 증가하는 것을 포함할 수 있다.

[15] 일 실시 예에 따르면, 상기 제2 하베스팅 구조체의 상기 탄소 섬유는 다공성 구조를 갖되, 상기 탄소 섬유의 공극률(porosity)가 증가할수록 에너지 생성량이 증가하는 것을 포함할 수 있다.

[16] 일 실시 예에 따르면, 상기 고분자는, PSSH(poly(4-styrenesulfonic acid))를 포함할 수 있다.

[17]

[18] 상기 기술적 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 습도 반응형 에너지 하베스터의 제조 방법을 제공한다.

[19] 일 실시 예에 따르면, 상기 습도 반응형 에너지 하베스터의 제조 방법은, 습도와 반응되어 수소 이온의 농도가 변화되는 고분자를 포함하는 제1 하베스팅 구조체를 준비하는 단계, 전이금속을 포함하는 전구체 물질이 코팅된 탄소 섬유를 포함하는 베이스 구조체를 줄히팅(joule-heating)하여, 상기 전구체 물질에 의해 상기 베이스 구조체의 화학 조성 및 물리 구조가 변화된 제2 하베스팅 구조체를 준비하는 단계, 및 탄소 섬유를 포함하는 기판 구조체 및 상기 제2 하베스팅 구조체 사이에, 상기 제1 하베스팅 구조체가 배치되도록, 상기 기판

구조체, 상기 제1 하베스팅 구조체, 및 상기 제2 하베스팅 구조체를 접합시키는 단계를 포함할 수 있다.

[20] 일 실시 예에 따르면, 상기 제2 하베스팅 구조체를 준비하는 단계는, 상기 베이스 구조체의 화학 조성을 변화시키는 1차 줄히팅 단계, 및 상기 베이스 구조체의 물리 구조를 변화시키는 2차 줄히팅 단계를 포함하되, 상기 1차 줄히팅 단계에서, 상기 베이스 구조체의 상기 탄소 섬유에 코팅된 상기 전구체 물질은 산화되어 상기 전이금속 및 상기 전이금속의 산화물의 복합체를 포함하는 활성 물질로 변화되고, 상기 2차 줄히팅 단계에서, 액화된 상기 전이금속의 산화물이 상기 탄소 섬유에 침투되어 상기 탄소 섬유에 공극이 형성되는 것을 포함할 수 있다.

[21] 일 실시 예에 따르면, 상기 2차 줄히팅 단계에서, 상기 베이스 구조체에 인가되는 전력의 크기 및 전력의 지속 시간을 제어함에 따라, 상기 탄소 섬유의 공극률이 제어되는 것을 포함할 수 있다.

[22] 일 실시 예에 따르면, 상기 1차 줄히팅 단계는, 상기 2차 줄히팅 단계보다 먼저 수행되는 것을 포함할 수 있다.

[23] 일 실시 예에 따르면, 상기 활성 물질은, 서로 다른 산화수를 갖는 복수의 상기 전이금속의 산화물을 포함할 수 있다.

[24] 일 실시 예에 따르면, 상기 제2 하베스팅 구조체를 준비하는 단계는, 탄소 섬유 기판을 준비하는 단계, 상기 탄소 섬유 기판 상에 상기 전구체 물질을 제공하여, 상기 탄소 섬유 기판의 표면이 상기 전구체 물질로 코팅된 상기 베이스 구조체를 제조하는 단계, 및 상기 베이스 구조체의 양단에 전극을 형성한 후 상기 양단에 형성된 전극에 전력을 인가함으로써, 상기 베이스 구조체를 줄히팅 하는 단계를 포함할 수 있다.

[25] 일 실시 예에 따르면, 상기 전이금속은 팔라듐(Pd)을 포함하고, 상기 전구체 물질은 팔라듐 나이트레이트($Pd(NO_3)_2$)를 포함할 수 있다.

발명의 효과

[26] 본 발명의 실시 예에 따른 습도 반응형 에너지 하베스터는, 탄소 섬유를 포함하는 기판 구조체, 상기 기판 구조체 상에 배치되고, 습도와 반응되어 수소 이온의 농도가 변화되는 고분자(예를 들어, PSSH)를 포함하는 제1 하베스팅 구조체, 및 상기 제1 하베스팅 구조체 상에 배치되고, 전이금속(예를 들어, 팔라듐) 및 상기 전이금속의 산화물(예를 들어, 팔라듐 산화물)의 복합체를 포함하는 활성 물질이 코팅된 탄소 섬유를 포함하는 제2 하베스팅 구조체를 포함하되, 상기 제1 하베스팅 구조체의 상기 고분자가 습도와 반응되어 수소 이온의 농도가 변화되는 경우, 상기 제2 하베스팅 구조체의 산화환원 반응 차이가 발생되어 에너지가 생성될 수 있다.

[27] 또한, 상기 습도 반응형 에너지 하베스터의 상기 제2 하베스팅 구조체는, 상기 전이금속(예를 들어, 팔라듐)을 포함하는 상기 전구체 물질(예를 들어, 팔라듐

나이트레이트)이 코팅된 탄소 섬유를 포함하는 베이스 구조체가 줄히팅(joule-heating)되어 형성되되, 상기 베이스 구조체에 인가되는 전력의 크기 및 전력의 지속 시간이 제어될 수 있다. 이에 따라, 상기 제2 하베스팅 구조체의 상기 활성 물질 중 상대적으로 높은 산화수를 갖는 상기 전이금속의 산화물(예를 들어, 팔라듐 4가 산화물, PdO_2)의 함량이 증가되고, 상기 탄소 섬유의 공극률이 증가될 수 있다. 이로 인해, 상기 습도 반응형 에너지 하베스터의 에너지 생성량이 향상될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[28] 도 1은 본 발명의 실시 예에 따른 습도 반응형 에너지 하베스터의 제조 방법 중 제1 하베스팅 구조체의 준비 공정을 나타내는 도면이다.

[29] 도 2는 본 발명의 실시 예에 따른 습도 반응형 에너지 하베스터의 제조 방법 중 제2 하베스팅 구조체의 준비 공정을 나타내는 도면이다.

[30] 도 3은 본 발명의 실시 예에 따른 습도 반응형 에너지 하베스터를 나타내는 도면이다.

[31] 도 4는 본 발명의 실시 예에 따른 습도 반응형 에너지 하베스터의 메커니즘을 나타내는 도면이다.

[32] 도 5는 본 발명의 실시 예에 따른 습도 반응형 에너지 하베스터가 포함하는 제2 하베스팅 구조체의 화학 조성을 확인하는 이미지 및 그래프이다.

[33] 도 6 내지 도 8은 본 발명의 실시 예에 따른 습도 반응형 에너지 하베스터가 포함하는 제2 하베스팅 구조체의 제조 공정 중 줄히팅 조건에 따른 카본 섬유 표면 변화를 나타내는 이미지이다.

[34] 도 9는 본 발명의 실시 예에 따른 습도 반응형 에너지 하베스터가 포함하는 제2 하베스팅 구조체의 제조 공정 중 줄히팅 조건에 따른 카본 섬유의 공극률 변화를 나타내는 그래프이다.

[35] 도 10은 본 발명의 실시 예에 따른 습도 반응형 에너지 하베스터가 포함하는 제2 하베스팅 구조체의 제조 공정 중 줄히팅 조건에 따른 조성 변화를 나타내는 그래프이다.

[36] 도 11은 본 발명의 실시 예에 따른 습도 반응형 에너지 하베스터가 포함하는 제2 하베스팅 구조체의 화학 조성 변화를 나타내는 그래프이다.

[37] 도 12는 본 발명의 실시 예에 따른 습도 반응형 에너지 하베스터가 포함하는 제2 하베스팅 구조체를 제조하는 과정에서, 베이스 구조체에 인가되는 에너지에 따른 화학 조성 변화를 나타내는 도면이다.

[38] 도 13은 본 발명의 실시 예에 따른 습도 반응형 에너지 하베스터가 포함하는 제2 하베스팅 구조체의 제조 과정 중 베이스 구조체에 인가되는 에너지에 따른 전기적 특성 변화를 나타내는 그래프이다.

[39] 도 14 및 도 15는 본 발명의 실시 예에 따른 습도 반응형 에너지 하베스터가 포함하는 제2 하베스팅 구조체의 제조 과정 중 단계별 줄히팅이 미치는 영향을

나타내는 도면이다.

[40] 도 16은 본 발명의 실시 예에 따른 습도 반응형 에너지 하베스터의 습도 환경에 따른 특성 변화를 나타내는 그래프이다.

[41] 도 17은 본 발명의 실시 예에 따른 습도 반응형 에너지 하베스터의 신뢰성을 나타내는 그래프이다.

[42] 도 18은 본 발명의 실시 예에 따른 습도 반응형 에너지 하베스터의 온도 의존성 및 안정성을 나타내는 그래프이다.

[43] 도 19는 본 발명의 실시 예에 따른 습도 반응형 에너지 하베스터가 포함하는 제2 하베스팅 구조체의 제조 공정 중 전력 인가 시간에 따른 온도 프로파일을 나타내는 그래프이다.

[44] 도 20은 본 발명의 실시 예에 따른 습도 반응형 에너지 하베스터가 포함하는 제2 하베스팅 구조체의 화학 조성에 대한 XPS 피크 분해를 나타낸다.

[45] 도 21은 본 발명의 실시 예에 따른 베이스 구조체와 비교 예에 따른 베이스 구조체를 비교하는 그래프이다.

[46] 도 22는 본 발명의 실시 예에 따른 습도 반응형 에너지 하베스터의 용액 환경 의존성을 테스트하는 그래프이다.

[47] 도 23은 본 발명의 실시 예에 따른 습도 반응형 에너지 하베스터가 포함하는 제2 하베스팅 구조체의 제조 과정 중 베이스 구조체에 인가되는 전력의 크기 및 줄히팅 시간에 따른 전기적 특성 변화 및 화학 조성의 변화를 나타내는 그래프이다.

[48] 도 24는 본 발명의 실시 예에 따른 습도 반응형 에너지 하베스터가 포함하는 카본 섬유 시트의 전기적 특성을 나타내는 그래프이다.

[49] 도 25는 본 발명의 실시 예에 따른 습도 반응형 에너지 하베스터가 포함하는 제2 하베스팅 구조체의 줄히팅 사이클에 따른 화학 조성을 비교하는 그래프들이다.

발명의 실시를 위한 형태

[50] 이하, 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 예를 상세히 설명할 것이다. 그러나 본 발명의 기술적 사상은 여기서 설명되는 실시 예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화 될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시 예는 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.

[51] 본 명세서에서, 어떤 구성요소가 다른 구성요소 상에 있다고 언급되는 경우에 그것은 다른 구성요소 상에 직접 형성될 수 있거나 또는 그들 사이에 제 3의 구성요소가 개재될 수도 있다는 것을 의미한다. 또한, 도면들에 있어서, 막 및 영역들의 두께는 기술적 내용의 효과적인 설명을 위해 과장된 것이다.

[52] 또한, 본 명세서의 다양한 실시 예 들에서 제1, 제2, 제3 등의 용어가 다양한 구성요소들을 기술하기 위해서 사용되었지만, 이들 구성요소들이 이 같은

용어들에 의해서 한정되어서는 안 된다. 이들 용어들은 단지 어느 구성요소를 다른 구성요소와 구별시키기 위해서 사용되었을 뿐이다. 따라서, 어느 한 실시 예에 제 1 구성요소로 언급된 것이 다른 실시 예에서는 제 2 구성요소로 언급될 수도 있다. 여기에 설명되고 예시되는 각 실시 예는 그것의 상보적인 실시 예도 포함한다. 또한, 본 명세서에서 '및/또는'은 전후에 나열한 구성요소들 중 적어도 하나를 포함하는 의미로 사용되었다.

[53] 명세서에서 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한 복수의 표현을 포함한다. 또한, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 구성요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징이나 숫자, 단계, 구성요소 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 배제하는 것으로 이해되어서는 안 된다. 또한, 본 명세서에서 "연결"은 복수의 구성 요소를 간접적으로 연결하는 것, 및 직접적으로 연결하는 것을 모두 포함하는 의미로 사용된다.

[54] 또한, 하기에서 본 발명을 설명함에 있어 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략할 것이다.

[55]

[56] 도 1은 본 발명의 실시 예에 따른 습도 반응형 에너지 하베스터의 제조 방법 중 제1 하베스팅 구조체의 준비 공정을 나타내는 도면이고, 도 2는 본 발명의 실시 예에 따른 습도 반응형 에너지 하베스터의 제조 방법 중 제2 하베스팅 구조체의 준비 공정을 나타내는 도면이고, 도 3은 본 발명의 실시 예에 따른 습도 반응형 에너지 하베스터를 나타내는 도면이고, 도 4는 본 발명의 실시 예에 따른 습도 반응형 에너지 하베스터의 메커니즘을 나타내는 도면이다.

[57] 도 1을 참조하면, 제1 하베스팅 구조체(100)가 준비될 수 있다. 일 실시 예에 따르면, 상기 제1 하베스팅 구조체(100)는 습도와 반응되어 수소 이온의 농도가 변화되는 고분자를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 고분자는, PSSH(poly(4-styrenesulfonic acid)) ($(C_8H_8O_3S)_n$)를 포함할 수 있다.

[58] 보다 구체적으로, 아크릴릭 몰드(acrylic mold)가 형성된 테프론 플레이트(Teflon Plate) 및 물(H_2O)과 18 wt% 농도의 PSSH가 혼합된 소스 용액이 준비될 수 있다. 아크릴릭 몰드 내에 상기 소스 용액을 제공한 후, 12시간 동안 건조시켜 소스 용액 내의 물(H_2O)을 제거할 수 있다. 이에 따라, 아크릴릭 몰드의 형상을 갖는 상기 제1 하베스팅 구조체(100)가 제조될 수 있다.

[59] 도 2를 참조하면, 제2 하베스팅 구조체(200)가 준비될 수 있다. 상기 제2 하베스팅 구조체(200)를 준비하는 단계는, 탄소 섬유 시트(210) 및 전구체 용액(220)을 준비하는 단계, 상기 탄소 섬유 시트(210)에 상기 전구체 용액(220)을 코팅하여 베이스 구조체(230)를 제조하는 단계, 상기 베이스 구조체를 줄히팅(joule-heating)하여 제2 하베스팅 구조체(200)를 제조하는

단계를 포함할 수 있다.

[60] 일 실시 예에 따르면, 상기 전구체 용액(220)은 전구체 물질이 용매와 혼합된 용액일 수 있다. 예를 들어, 상기 전구체 물질은 전이금속을 포함할 수 있다. 상기 전이금속은 팔라듐(Pd)을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 전구체 물질은 팔라듐 나이트레이트($Pd(NO_3)_2$)일 수 있다. 예를 들어, 상기 용매는 1M 농도의 아세톤(acetone)을 포함할 수 있다.

[61] 보다 구체적으로, 탄소 섬유 시트에 1M 농도의 아세톤과 팔라듐 나이트레이트($Pd(NO_3)_2$)가 혼합된 전구체 용액을 코팅하여 상기 베이스 구조체(230)를 제조할 수 있다. 이후, 상기 베이스 구조체(230)를 4시간 동안 건조시킨 후, 상기 베이스 구조체(230)의 양단에 티타늄 플레이트 전극(240)을 부착하고 부착된 티타늄 플레이트 전극(240)을 통해 전력을 인가함으로써 상기 제2 하베스팅 구조체(200)를 제조할 수 있다.

[62] 일 실시 예에 따르면, 상기 베이스 구조체(230)를 줄히팅하여 상기 제2 하베스팅 구조체(200)를 제조하는 단계는, 상기 베이스 구조체(230)의 화학 조성을 변화시키는 1차 줄히팅 단계, 및 상기 베이스 구조체의 물리 구조를 변화시키는 2차 줄히팅 단계를 포함할 수 있다. 상기 1차 줄히팅 단계는, 상기 2차 줄히팅 단계보다 먼저 수행될 수 있다.

[63] 보다 구체적으로, 상기 베이스 구조체(230)에 1차적으로 전력이 인가되는 경우, 상기 베이스 구조체(230)의 상기 탄소 섬유에 코팅된 상기 전구체 물질(예를 들어, $Pd(NO_3)_2$)은 아래의 <화학식 1>에 따라 산화될 수 있다.

[64] <화학식 1>

[65] $Pd(NO_3)_2(s) \rightarrow Pd_xO_y(s) + NO_z(g) + O_2(g)$

[66] 이에 따라, 상기 베이스 구조체(230)의 상기 탄소 섬유 표면에는 팔라듐 금속(Pd metallic) 및 팔라듐 산화물(Pd_xO_y)(x,y>0)의 복합체가 형성될 수 있다. 즉, 상기 베이스 구조체(230)가 1차 줄히팅 되는 경우, 상기 베이스 구조체(230)의 상기 탄소 섬유 표면에 코팅된 물질은, 팔라듐 나이트레이트($Pd(NO_3)_2$)에서, 팔라듐 금속(Pd metallic) 및 팔라듐 산화물(Pd_xO_y)의 복합체로 변화될 수 있다.

[67] 상기 팔라듐 금속(Pd metallic) 및 팔라듐 산화물(Pd_xO_y)의 복합체는 활성 물질로 정의될 수 있다. 상기 팔라듐 산화물(Pd_xO_y)은 서로 다른 산화수를 갖는 복수의 팔라듐 산화물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 팔라듐 산화물(Pd_xO_y)은 팔라듐 2가 산화물(PdO), 및 팔라듐 4가 산화물(PdO_2)를 포함할 수 있다.

[68] 즉, 상기 활성 물질은, 팔라듐 금속(Pd metallic), 팔라듐 2가 산화물(PdO), 및 팔라듐 4가 산화물(PdO_2)을 포함할 수 있다. 일 실시 예에 따르면, 상기 활성 물질 내의 팔라듐 4가 산화물(PdO_2)의 함량이 증가할수록, 후술되는 습도 반응형 에너지 하베스터의 에너지 생성량이 증가할 수 있다. 상기 활성 물질 내의 조성은, 상기 1차 줄히팅 단계에서, 상기 베이스 구조체(230)에 인가되는 전력의 크기, 및 전력의 지속 시간등을 제어함에 따라 제어될 수 있다.

[69] 상기 베이스 구조체(230)의 화학 조성이 변화된 후, 상기 베이스 구조체(230)에

2차적으로 전력이 인가되는 경우, 상기 탄소 섬유에 코팅된 상기 팔라듐 산화물(Pd_xO_y)이 액화될 수 있다. 액화된 상기 팔라듐 산화물(Pd_xO_y)은, 고온(예를 들어, 1000℃ 이상)의 상태이므로, 상기 탄소 섬유에 침투될 수 있다. 이에 따라, 상기 베이스 구조체(230)의 상기 탄소 섬유에는, 액화된 상기 팔라듐 산화물(Pd_xO_y)에 의한 복수의 공극이 형성될 수 있다. 상기 탄소 섬유의 공극 형성은, 아래의 <화학식 2> 및 <화학식 3>에 따라 가속화될 수 있다.

[70] <화학식 2>

[71] $2C(s) + O_2(g) \rightarrow 2CO(g)$

[72] <화학식 3>

[73] $2CO(g) + O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g)$

[74] 일 실시 예에 따르면, 상기 2차 줄히팅 단계에서, 상기 베이스 구조체(230)에 인가되는 전력의 크기 및 전력의 지속 시간을 제어함에 따라, 상기 탄소 섬유의 공극률(porosity)이 제어될 수 있다. 상기 탄소 섬유의 공극률이 증가하는 경우, 상기 제2 하베스팅 구조체(200)의 전체 표면적이 증가되므로, 후술되는 습도 반응형 에너지 하베스터의 에너지 생성량이 증가할 수 있다.

[75] 예를 들어, 상기 2차 줄히팅 단계에서, 상기 베이스 구조체(230)는 200W의 전력으로 0.3s 초과 1.5s 미만의 시간 동안 줄히팅 될 수 있다. 이 경우, 상기 탄소 섬유는 최대 공극률을 가질 수 있다. 이와 달리, 상기 베이스 구조체(230)에 인가되는 전력의 크기가 달라지는 경우, 전력의 지속 시간 또한 다르게 제어될 수 있다. 예를 들어, 상기 베이스 구조체(230)는 100W의 전력으로 0.4s 초과 1s미만의 시간 동안 줄히팅 될 수 있다. 다른 예를 들어, 상기 베이스 구조체(230)는 300W의 전력으로 0.2s 초과 0.4s미만의 시간 동안 줄히팅 될 수 있다.

[76] 즉, 상기 베이스 구조체(230)를 단계적으로 줄히팅(1차 줄히팅-2차 줄히팅)함으로써, 상기 탄소 섬유의 표면에 상기 활성 물질(팔라듐 금속/팔라듐 산화물 복합체)이 코팅되고, 상기 탄소 섬유에 복수의 공극이 형성된 상기 제2 하베스팅 구조체가 제조될 수 있다. 이와 달리, 상기 한번의 줄히팅 공정을 통해 상기 제2 하베스팅 구조체를 제조하는 경우, 상기 활성 물질 및 상기 공극이 충분하게 형성되지 않아, 후술되는 습도 반응형 에너지 하베스터의 에너지 생성율이 저하될 수 있다.

[77] 도 3을 참조하면, 기판 구조체(300)가 준비될 수 있다. 일 실시 예에 따르면, 상기 기판 구조체(300)는 탄소 섬유(carbon fiber)를 포함할 수 있다. 상기 기판 구조체(300) 및 상기 제2 하베스팅 구조체(200) 사이에 상기 제1 하베스팅 구조체(100)가 배치되도록, 상기 제1 하베스팅 구조체(100), 상기 제2 하베스팅 구조체(200), 및 상기 기판 구조체(300)가 접합될 수 있다. 이에 따라, 상기 실시 예에 따른 습도 반응형 에너지 하베스터가 제조될 수 있다.

[78] 도 4를 참조하면, 상기 습도 반응형 에너지 하베스터가 물(H_2O) 및 수소(H)가 존재하는 환경(예를 들어, 습도 환경)에 노출되는 경우, 상기 제2 하베스팅

구조체(200)의 상기 활성 물질(예를 들어, 팔라듐 금속/팔라듐 산화물 복합체)은 아래의 <화학식 4> 및 <화학식 5>와 같은 가역적 산화환원 반응을 통해 전위가 생성될 수 있다.

[79] <화학식 4>

[80] $PdO(s) + 2H^+ + 2e^- <-> Pd(s) + H_2O, E_0=0.79V$

[81] <화학식 5>

[82] $PdO_2(s) + H_2O + 2e^- <-> PdO(s) + 2OH^-, E0=0.64V$

[83] 또한, 상기 습도 반응형 에너지 하베스터 주위의 환경(예를 들어, 습도 환경)이 변화되는 경우, 상기 제1 하베스팅 구조체(100)의 상기 고분자(예를 들어, PSSH)는 수소 이온의 농도가 변화하게 되고, 상기 고분자(예를 들어, PSSH)의 수소 이온 농도 변화에 따라, 상기 제2 하베스팅 구조체(200)의 상기 활성 물질(예를 들어, 팔라듐 금속/팔라듐 산화물 복합체)의 산화환원 반응 차이가 발생될 수 있다. 이에 따라, 전위차이가 발생되어 에너지가 생성될 수 있다.

[84] 결과적으로, 본 발명의 실시 예에 따른 습도 반응형 에너지 하베스터는, 탄소 섬유를 포함하는 상기 기판 구조체(300), 상기 기판 구조체(300) 상에 배치되고, 습도와 반응되어 수소 이온의 농도가 변화되는 상기 고분자(예를 들어, PSSH)를 포함하는 상기 제1 하베스팅 구조체(100), 및 상기 제1 하베스팅 구조체(100) 상에 배치되고, 상기 전이금속(예를 들어, 팔라듐) 및 상기 전이금속의 산화물(예를 들어, 팔라듐 산화물)의 복합체를 포함하는 상기 활성 물질이 코팅된 탄소 섬유를 포함하는 상기 제2 하베스팅 구조체(200)를 포함하되, 상기 제1 하베스팅 구조체(200)의 상기 고분자가 습도와 반응되어 수소 이온의 농도가 변화되는 경우, 상기 제2 하베스팅 구조체(200)의 산화환원 반응 차이가 발생되어 에너지가 생성될 수 있다.

[85] 또한, 상기 습도 반응형 에너지 하베스터의 상기 제2 하베스팅 구조체(200)는, 상기 전이금속(예를 들어, 팔라듐)을 포함하는 상기 전구체 물질(예를 들어, 팔라듐 나이트레이트)이 코팅된 탄소 섬유를 포함하는 상기 베이스 구조체(230)가 줄히팅(joule-heating)되어 형성되되, 상기 베이스 구조체(230)에 인가되는 전력의 크기 및 전력의 지속 시간이 제어될 수 있다. 이에 따라, 상기 제2 하베스팅 구조체(200)의 상기 활성 물질 중 상대적으로 높은 산화수를 갖는 상기 전이금속의 산화물(예를 들어, 팔라듐 4가 산화물, PdO_2)의 함량이 증가되고, 상기 탄소 섬유의 공극률이 증가될 수 있다. 이로 인해, 상기 습도 반응형 에너지 하베스터의 에너지 생성량이 향상될 수 있다.

[86]

[87] 이상, 본 발명의 실시 예에 따른 습도 반응형 에너지 하베스터 및 그 제조 방법이 설명되었다. 이하, 본 발명의 실시 예에 따른 습도 반응형 에너지 하베스터 및 그 제조 방법의 구체적인 실험 예 및 특성 평가 결과가 설명된다.

[88] 실시 예에 따른 습도 반응형 에너지 하베스터 제조

[89] 아크릴릭 몰드(acrylic mold)가 형성된 테프론 플레이트(Teflon Plate) 및 물(H_2

O)과 18 wt% 농도의 PSSH가 혼합된 소스 용액이 준비된다. 아크릴릭 몰드 내에 상기 소스 용액을 제공한 후 12시간 동안 건조시켜, 아크릴릭 몰드의 형상을 갖는 제1 하베스팅 구조체를 제조하였다.

[90] 탄소 섬유 시트에 1M 농도의 아세톤과 팔라듐 나이트레이트($Pd(NO_3)_2$)가 혼합된 전구체 용액을 코팅하여 베이스 구조체를 제조하였다. 이후, 상기 베이스 구조체를 4시간 동안 건조시킨 후, 상기 베이스 구조체의 양단에 티타늄 플레이트 전극을 부착하고 부착된 티타늄 플레이트 전극을 통해 전력을 인가함으로써 상기 제2 하베스팅 구조체를 제조하였다.

[91] 최종적으로, 탄소 섬유 시트를 준비하고, 준비된 탄소 섬유 시트와 제2 하베스팅 구조체 사이에 제1 하베스팅 구조체가 배치되도록, 제1 하베스팅 구조체, 제2 하베스팅 구조체, 및 탄소 섬유 시트를 접합시켜, 실시 예에 따른 습도 반응형 에너지 하베스터를 제조하였다.

[92]

[93] 도 5는 본 발명의 실시 예에 따른 습도 반응형 에너지 하베스터가 포함하는 제2 하베스팅 구조체의 화학 조성을 확인하는 이미지 및 그래프이다.

[94] 도 5의 (a) 및 (b)를 참조하면, 상기 실시 예에 따른 습도 반응형 에너지 하베스터가 포함하는 제2 하베스팅 구조체에 대한 EDS(energy dispersive X-ray spectroscopy) 맵핑 이미지를 도 5의 (a)에 도시하였고, 원소 진화 분석(elemental evolution analysis) 그래프를 도 5의 (b)에 도시하였다. 구체적인 실험 조건으로서, 제2 하베스팅 구조체는, 베이스 구조체에 100W의 전력이 10s 동안 인가되어 제조되었다.

[95] 도 5의 (a) 및 (b)에서 확인할 수 있듯이, 상기 습도 반응형 에너지 하베스터가 포함하는 제2 하베스팅 구조체는, 팔라듐 금속(Pd metallic), 팔라듐 2가 산화물(PdO), 및 팔라듐 4가 산화물(PdO_2)을 포함하는 것을 확인할 수 있었다

[96] 도 6 내지 도 8은 본 발명의 실시 예에 따른 습도 반응형 에너지 하베스터가 포함하는 제2 하베스팅 구조체의 제조 공정 중 줄히팅 조건에 따른 카본 섬유 표면 변화를 나타내는 이미지이다.

[97] 도 6의 (a)를 참조하면, 상기 실시 예에 따른 습도 반응형 에너지 하베스터가 포함하는 제2 하베스팅 구조체를 제조하는 과정에서 준비되는 베이스 구조체의 SEM(Scanning Electron Microcopy) 이미지를 나타낸다. 도 6의 (a)에서 확인할 수 있듯이, 상기 베이스 구조체는, 탄소 섬유의 표면에 팔라듐 나이트레이트(Pd Nitrate)가 코팅된 것을 확인할 수 있었다.

[98] 도 6의 (b)를 참조하면, 베이스 구조체에 100W의 전력이 0.05s 동안 인가되어 제조된 제2 하베스팅 구조체의 SEM 이미지를 나타내고, 도 6의 (c)를 참조하면, 베이스 구조체에 100W의 전력이 0.4s 동안 인가되어 제조된 제2 하베스팅 구조체의 SEM 이미지를 나타낸다.

[99] 도 6의 (b) 및 (c)에서 확인할 수 있듯이, 베이스 구조체에 100W의 전력이 0.05s 동안 인가되어 제조된 제2 하베스팅 구조체의 경우 카본 섬유에 공극이

형성되지 않았지만, 100W의 전력이 0.4s 동안 인가되어 제조된 제2 하베스팅 구조체의 경우 카본 섬유에 복수의 공극이 형성된 것을 확인할 수 있었다.

[100] 도 6의 (d)를 참조하면, 베이스 구조체에 100W의 전력이 0.2s, 0.3s, 0.5s, 1s, 3s, 및 5s 동안 인가되어 제조된 제2 하베스팅 구조체의 SEM 이미지를 나타낸다. 도 6의 (d)에서 확인할 수 있듯이, 100W의 전력이 상대적으로 짧은 시간(0.2s)동안 인가되는 경우, 카본 섬유에 공극이 형성되지 않은 것을 확인할 수 있었다. 또한, 100W의 전력이 상대적으로 긴 시간(1s, 3s, 5s)동안 인가되는 경우, 카본 섬유 표면에 코팅된 팔라듐 나이트레이트가 응집(aggregation)되어 공극이 형성되지 않은 것을 확인할 수 있었다. 반면, 100W의 전력이 0.3s 및 0.5s의 시간 동안 인가되는 경우, 카본 섬유 표면에 복수의 공극이 형성된 것을 확인할 수 있었다.

[101] 도 7을 참조하면, 베이스 구조체에 50W의 전력이 10ms 부터 10s 동안 인가되어 제조된 제2 하베스팅 구조체의 SEM 이미지를 나타낸다. 도 7에서 확인할 수 있듯이, 50W의 전력이 상대적으로 짧은 시간인 10ms~1s 동안 인가되는 경우 카본 섬유에 공극이 형성되지 않는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 50W의 전력이 상대적으로 긴 시간인 10s 동안 인가되는 경우 카본 섬유 표면에 코팅된 팔라듐 나이트레이트가 응집(aggregation)되어 공극이 형성되지 않은 것을 확인할 수 있었다. 반면, 50W의 전력이 3s 및 5s의 시간 동안 인가되는 경우, 카본 섬유 표면에 복수의 공극이 형성된 것을 확인할 수 있었다.

[102] 도 8을 참조하면, 베이스 구조체에 300W의 전력이 10ms 부터 10s 동안 인가되어 제조된 제2 하베스팅 구조체의 SEM 이미지를 나타낸다. 도 8에서 확인할 수 있듯이, 300W의 전력이 상대적으로 짧은 시간인 10ms~0.1s 동안 인가되는 경우 카본 섬유에 공극이 형성되지 않는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 300W의 전력이 상대적으로 긴 시간인 0.5s~10s 동안 인가되는 경우 카본 섬유 표면에 코팅된 팔라듐 나이트레이트가 응집(aggregation)되어 공극이 형성되지 않은 것을 확인할 수 있었다. 반면, 300W의 전력이 0.2s~0.4s의 시간 동안 인가되는 경우, 카본 섬유 표면에 복수의 공극이 형성된 것을 확인할 수 있었다.

[103] 도 9는 본 발명의 실시 예에 따른 습도 반응형 에너지 하베스터가 포함하는 제2 하베스팅 구조체의 제조 공정 중 줄히팅 조건에 따른 카본 섬유의 공극률 변화를 나타내는 그래프이다.

[104] 도 9의 (a)를 참조하면, 베이스 구조체에 인가되는 전력 및 전력 지속 시간에 따른 카본 섬유의 공극률(porosity, a.u.)을 측정하여 나타내었고, 도 9의 (b)를 참조하면, 베이스 구조체에 인가되는 전력 및 전력 지속 시간에 따른 카본 섬유의 형태학적 다이어그램(morphological diagram)을 나타내었다.

[105] 도 9의 (a) 및 (b)에서 확인할 수 있듯이, 베이스 구조체에 인가되는 전력의 크기 및 전력 지속 시간에 따라, 공극률이 제어되는 것을 확인할 수 있었다. 구체적으로, 100W의 전력이 인가되는 경우 전력 지속 시간을 0.4s 초과 1s 미만으로 제어함으로써, 카본 섬유의 공극률을 향상시킬 수 있었다. 이와 달리, 200W의 전력이 인가되는 경우 전력 지속 시간을 0.3s 초과 0.5s 미만으로

제어함으로써, 카본 섬유의 공극률을 향상시킬 수 있었다. 이와 달리, 300W의 전력이 인가되는 경우 전력 지속 시간을 0.2s 초과 0.4s 미만으로 제어함으로써, 카본 섬유의 공극률을 향상시킬 수 있었다. 특히, 베이스 구조체에 200W의 전력이 0.3s 초과 0.5s 미만으로 인가되는 경우, 카본 섬유의 공극률이 가장 높게 나타나는 것을 알 수 있었다.

[106] 도 10은 본 발명의 실시 예에 따른 습도 반응형 에너지 하베스터가 포함하는 제2 하베스팅 구조체의 제조 공정 중 줄히팅 조건에 따른 조성 변화를 나타내는 그래프이다.

[107] 도 10의 (a) 내지 (c)를 참조하면, 베이스 구조체에 인가되는 전력 및 전력 지속 시간의 변화에 따른 제2 하베스팅 구조체 내의 팔라듐 금속 함량 변화(Pd Metallic Portion, %)를 도 10의 (a)에 나타냈고, 팔라듐 2가 산화물 함량 변화(PdO Portion, %)를 도 10의 (b)에 나타냈고, 팔라듐 4가 산화물 함량 변화(PdO_2 Portion, %)를 도 10의 (c)에 나타냈다.

[108] 도 10의 (a) 내지 (c)에서 확인할 수 있듯이, 상기 제2 하베스팅 구조체 내의 팔라듐 금속, 팔라듐 2가 산화물, 및 팔라듐 4가 산화물의 함량은, 베이스 구조체에 인가되는 전력 및 전력 지속 시간의 변화에 따라 달라지는 것을 확인할 수 있었다.

[109] 도 11은 본 발명의 실시 예에 따른 습도 반응형 에너지 하베스터가 포함하는 제2 하베스팅 구조체의 화학 조성 변화를 나타내는 그래프이다.

[110] 도 11의 (a)를 참조하면, 제2 하베스팅 구조체의 제조 공정 중 준비되는 베이스 구조체에 대한 XRD(X-ray diffraction) 분석 결과를 나타낸다. 도 11의 (a)에서 확인할 수 있듯이, 베이스 구조체는 팔라듐 나이트레이트($Pd(NO_3)_2$) 및 팔라듐 2가 산화물(PdO)을 포함하는 것을 확인할 수 있었다.

[111] 도 11의 (b)를 참조하면, 베이스 구조체에 대한 XPS(X-ray photoelectron spectroscope) 분석 결과를 (i)에 나타냈고, 100W의 전력이 0.2s 동안 인가되어 제조된 제2 하베스팅 구조체의 XPS 분석 결과를 (ii)에 나타냈고, 200W의 전력이 0.3s 동안 인가되어 제조된 제2 하베스팅 구조체의 XPS 분석 결과를 (iii)에 나타냈다.

[112] 도 11의 (c)를 참조하면, 베이스 구조체에 인가되는 전력의 크기 및 전력의 지속 시간을 달리하여 제조된 복수의 제2 하베스팅 구조체를 준비한 후, 각각에 대한 XRD 분석을 나타낸다. 구체적으로 (i)은 50W가 0.2s 동안 인가된 조건을 나타내고, (ii)는 50w가 1s 동안 인가된 조건을 나타내고, (iii)은 100W가 0.5s 동안 인가된 조건을 나타내고, (iv)은 200W가 0.5s 동안 인가된 조건을 나타내고, (v)는 300W가 0.5s 동안 인가된 조건을 나타낸다.

[113] 도 11의 (b) 및 (c)에서 확인할 수 있듯이, 팔라듐 2가 산화물(PdO) 및 팔라듐 4가 산화물(PdO_2)은, 40J 미만의 낮은 에너지에서도, 팔라듐 나이트레이트로부터 용이하게 생성되는 것을 확인할 수 있었다. 구체적으로 팔라듐 2가 산화물(PdO)의 경우, 30%이상 형성되었고, 팔라듐 4가 산화물(PdO_2)의 경우

42%이상 생성된 것을 확인할 수 있었다.

[114] 도 12는 본 발명의 실시 예에 따른 습도 반응형 에너지 하베스터가 포함하는 제2 하베스팅 구조체를 제조하는 과정에서, 베이스 구조체에 인가되는 에너지에 따른 화학 조성 변화를 나타내는 도면이다.

[115] 도 12를 참조하면, 제2 하베스팅 구조체를 제조하는 과정에서, 베이스 구조체에 인가되는 줄히팅 에너지(joule-heating energy, J)에 따른 산화 환원 반응의 에너지 장벽을 나타내는 그래프, 및 각 단계에서의 팔라듐 2가 산화물(PdO) 및 팔라듐 4가 산화물(PdO_2)을 촬영한 이미지를 도시한다. 도 12에서 확인할 수 있듯이, 인가되는 줄히팅 에너지가 증가함에 따라, 산화 반응 및 환원 반응이 나타나며, 각 반응에서의 화학 조성이 다르게 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

[116] 도 13은 본 발명의 실시 예에 따른 습도 반응형 에너지 하베스터가 포함하는 제2 하베스팅 구조체의 제조 과정 중 베이스 구조체에 인가되는 에너지에 따른 전기적 특성 변화를 나타내는 그래프이다.

[117] 도 13의 (a)를 참조하면, 제2 하베스팅 구조체의 제조 과정 중 베이스 구조체의 줄히팅 공정을 1차(200W, 0.2s) 및 2차(200W, 0.2s)로 나누어 단계별로 수행한 후, 전력 인가 시간(Time, s)에 따른 OCV(Open Circuit Voltage, V)를 측정하여 나타낸다. 도 13의 (b)를 참조하면, 줄히팅 공정의 지속시간(Joule-heating Time Duration, s)에 따른 본래의 OCV(original OCV)값과 수정된 OCV(Modified OCV)값을 비교하여 나타낸다. 도 13의 (c)를 참조하면, 줄히팅 공정의 지속시간(Joule-heating Time Duration, s)에 따른 본래의 팔라듐 4가 산화물의 함량(PdO_2 Portion, %) 및 수정된 팔라듐 4가 산화물의 함량(Modified PdO_2 Portion, %)을 나타낸다.

[118] 도 13의 (a) 내지 (c)에서 확인할 수 있듯이, H_2O 변화에 의해 유도된 산화 환원 반응은 가역성이 높음에 따라, 외부 부하가 없는 환경에서 초기 상태로 자체 복구될 수 있음을 확인할 수 있었다. 또한, 팔라듐 4가 산화물(PdO_2)의 함유량이 높을수록 높은 에너지를 생성하는 경향이 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

[119] 도 14 및 도 15는 본 발명의 실시 예에 따른 습도 반응형 에너지 하베스터가 포함하는 제2 하베스팅 구조체의 제조 과정 중 단계별 줄히팅이 미치는 영향을 나타내는 도면이다.

[120] 도 14의 (a)를 참조하면, 베이스 구조체에 한번의 줄히팅을 통해 제2 하베스팅 구조체를 제조하되, 베이스 구조체에 인가되는 줄히팅 에너지(Single-step Energy, J)에 따른 축적된 에너지(Accumulated Energy, J)를 나타내었다. 도 14의 (a)에서 확인할 수 있듯이, 100J 이하의 에너지에서는 화학 조성이 크게 변화되지 않는 것을 확인할 수 있었다.

[121] 도 14의 (b)를 참조하면, 베이스 구조체에 인가되는 줄히팅 조건을 다양하게 제어한 후, 제어된 조건에서 제조된 복수의 제2 하베스팅 구조체 각각에 대해 총 줄히팅 에너지(Total Joule-heating Energy, J)에 따른 OCV(V)를 측정하여 나타내었다. 도 14의 (b)에 도시된 X 표시는, 한번의 줄히팅 공정으로 제조된 제2

하베스팅 구조체를 나타내며, 1~8까지의 숫자 표시는 1차 줄히팅 공정 및 2차 줄히팅 공정이 단계적으로 수행되어 제조된 제2 하베스팅 구조체를 나타낸다.

[122] 도 14의 (b)에서 확인할 수 있듯이, 200W-2s/200W-2s의 조건으로 1차 및 2차 줄히팅 공정이 단계적으로 수행되어 제조된 제2 하베스팅 구조체의 경우, 약 0.2727V의 높은 OCV 값을 나타내었다. 이와 달리, 100W-0.5s/200W-0.2s의 조건 및 50W-1s/200W-2s의 조건으로 1차 및 2차 줄히팅 공정이 단계적으로 수행되어 제조된 제2 하베스팅 구조체의 경우 각각 0.1675V 및 0.1628V의 OCV값을 나타내었고, 한번의 줄히팅 공정으로 제조된 2차 하베스팅 구조체의 경우 0.1369V 이하의 낮은 OCV값을 나타내었다.

[123] 이에 따라, 제2 하베스팅 구조체를 제조하는 과정에서, 베이스 구조체에 단계적인 줄히팅 공정(예를 들어, 1차 줄히팅-2차 줄히팅)이 수행되어 제조된 습도 반응형 에너지 하베스터의 성능이, 한번의 줄히팅 공정이 수행되어 제조된 습도 반응형 에너지 하베스터의 성능보다 높은 것을 알 수 있었다.

[124] 도 15의 (a)를 참조하면, 베이스 구조체에 1차 줄히팅 공정 및 2차 줄히팅 공정을 수행하여 제2 하베스팅 구조체를 제조하되, 1차 줄히팅 공정 및 2차 줄히팅 공정의 조건을 달리하고, 서로 다른 조건에서 제조된 제2 하베스팅 구조체를 촬영하여 나타내었다. 구체적인 공정 조건은, 200W-0.2s(1차) + 200W-0.2s(2차) / 100W-0.5s(1차) + 200W-0.2s(2차) / 50W-1s(1차) + 200W-0.2s(2차)이다.

[125] 도 15의 (a)에서 확인할 수 있듯이, 1차 줄히팅 단계에서는 카본 섬유 표면의 물리적 변화가 거의 나타나지 않지만, 2차 줄히팅 단계에서는 카본 섬유 표면에 복수의 공극이 형성된 것을 확인할 수 있었다.

[126] 도 15의 (b) 및 (c)를 참조하면, 1차 줄히팅 및 2차 줄히팅의 단계별 줄히팅 공정으로 제조된 2차 하베스팅 구조체를 준비한 후, 줄히팅 공정 전과 줄히팅 공정 후 상태에 대해 화학 조성을 비교하여 나타내었다. 도 15의 (b)의 왼쪽 그래프는 줄히팅 공정 전 상태를 나타내고, 오른쪽 그래프는 줄히팅 공정 후 상태를 나타낸다.

[127] 도 15의 (b) 및 (c)에서 확인할 수 있듯이, 줄히팅 공정 전 및 공정 후를 비교한 결과, 팔라듐 금속(Pd metallic), 팔라듐 2가 산화물(PdO), 및 팔라듐 4가 산화물(PdO_2)의 조성은 크게 변화되지 않는 것을 확인할 수 있었다.

[128] 도 16은 본 발명의 실시 예에 따른 습도 반응형 에너지 하베스터의 습도 환경에 따른 특성 변화를 나타내는 그래프이다.

[129] 도 16의 (a) 내지 (c)를 참조하면, 200W-0.2s(1차) + 200W-0.2s(2차)의 줄히팅 조건에서 제조된 2차 하베스팅 구조체를 포함하는 습도 반응형 에너지 하베스터를 5개 준비한 후, 준비된 5개의 하베스터를 직렬로 연결한 소자가 준비된다.

[130] 도 16의 (a)는 상대습도(RH)를 50%에서 30%로 변화시킨 후, 상대습도(RH)가 변화되는 시간 동안의 소자 OCV(V)를 나타낸다. 도 16의 (a)에서 확인할 수

있듯이, 상대습도가 50%에서 30%로 변화됨에 따라, OCV값은 0.95V에서 1.09V로 점점 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

[131] 도 16의 (b)는 30~80%의 단계적 상대습도(RH) 조건에 따른 OCV 및 SCC(short circuit current)를 나타낸다. 도 16의 (b)에서 확인할 수 있듯이, 상대습도(RH)가 30~80%로 증가함에 따라 OCV값은 1.085V에서 0.732V로 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 반면, 도 16의 (c)에서 확인할 수 있듯이, 상대습도(RH)가 30~80%로 증가함에 따라 SCC값은 27.05μm에서 80.76μm로 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

[132] 도 17은 본 발명의 실시 예에 따른 습도 반응형 에너지 하베스터의 신뢰성을 나타내는 그래프이다.

[133] 도 17의 (a)를 참조하면, 도 16에서 설명된 소자의 자체 복구 성능을 측정하기 위해, 상대습도(RH) 30% 환경에서 5.1MΩ 외부 부하에 따른 OCV와 SCC 사이의 스위칭 특성을 측정하여 나타내었다. 도 17의 (a)에서 확인할 수 있듯이, 1.12V의 전압 레벨에서 시작하여, 지속 가능한 전하 생성이 5시간 이상 달성되었고, 외부 부하를 분리하고 OCV 측정 모드에서 다시 연결하여 2시간 이내에 전압이 자체 복구되는 것을 확인할 수 있었다.

[134] 도 17의 (b)를 참조하면, 도 16에서 설명된 소자에 대해 상대습도(RH)가 50~60%로 반복적으로 바뀌는 환경에서 OCV(V)를 측정하여 나타내었다. 도 17의 (b)에서 확인할 수 있듯이, 상대습도(RH)가 50~60%로 반복적으로 바뀌는 환경에서도 OCV가 실질적으로 일정하게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이에 따라, 본 발명의 실시 예에 따른 습도 반응형 에너지 하베스터는 높은 신뢰성을 갖는 것을 알 수 있었다.

[135] 도 18은 본 발명의 실시 예에 따른 습도 반응형 에너지 하베스터의 온도 의존성 및 안정성을 나타내는 그래프이다.

[136] 도 18의 (a)를 참조하면, 도 16에서 설명된 소자에 대해 상대습도(RH)가 고정된 상태에서 온도를 25℃에서 60℃로 변화시키고, 이에 따른 OCV(V)값을 측정하여 나타내었다. 도 18의 (a)에서 확인할 수 있듯이, 습도가 고정된 경우, 온도에 따른 OCV값의 변화는 크게 나타나지 않는 것을 확인할 수 있었다.

[137] 도 18의 (b)를 참조하면, 200W-0.2s(1차) + 200W-0.2s(2차)의 줄히팅 조건에서 제조된 2차 하베스팅 구조체를 포함하는 습도 반응형 에너지 하베스터를 12개 준비한 후, 준비된 12개의 하베스터를 직렬로 연결한 소자가 준비된다. 준비된 소자에 대해 350시간 동안 지속적으로 OCV(V)를 측정하였다. 또한, 상술된 소자를 통해 1.6V의 문턱전압을 갖는 LED 31개를 동작시켰다.

[138] 도 18의 (b)에서 확인할 수 있듯이, 350시간 동안 지속적으로 OCV가 측정되었으며, 31개의 LED 또한 모두 동작되는 것을 확인할 수 있었다. 이에 따라, 본 발명의 실시 예에 따른 습도 반응형 에너지 하베스터는 높은 안정성을 갖는 것을 알 수 있었다.

[139] 도 19는 본 발명의 실시 예에 따른 습도 반응형 에너지 하베스터가 포함하는

제2 하베스팅 구조체의 제조 공정 중 전력 인가 시간에 따른 온도 프로파일을 나타내는 그래프이다.

[140] 도 19를 참조하면, 베이스 구조체에 인가되는 전력의 크기를 50W, 100W, 200W, 및 300W로 제어하고, 각각의 전력에서 전력 인가 시간(Time, s)에 따른 온도(Temperature, K)를 측정하여 나타내었다. 도 19에서 확인할 수 있듯이, 인가되는 전력의 크기에 따라 온도 프로파일이 다르게 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

[141] 도 20은 본 발명의 실시 예에 따른 습도 반응형 에너지 하베스터가 포함하는 제2 하베스팅 구조체의 화학 조성에 대한 XPS 피크 분해를 나타낸다.

[142] 도 20을 참조하면, 제2 하베스팅 구조체에 대해 XPS 피크 분해를 나타내었다. 도 20에서 확인할 수 있듯이, 팔라듐의 경우 위성피크는, 약 346.3 eV의 결합 에너지 근처에서 3d XPS 스펙트럼에 자주 존재하는 것을 확인할 수 있었다.

[143] 도 21은 본 발명의 실시 예에 따른 베이스 구조체와 비교 예에 따른 베이스 구조체를 비교하는 그래프이다.

[144] 도 21의 (a) 및 (b)를 참조하면, 탄소 시트가 적층된 비교 예에 따른 베이스 구조체(Bare CS/Bare CS) 및 실시 예에 따른 베이스 구조체($Pd(NO_3)_2$/Bare CS)를 준비한 후, 초기 상대습도(RH) 및 자극(stimulus) 상대습도(RH)를 각각 50% 및 60%로 유지한 상태에서 시간(Time, s)에 따른 OCV(mV)를 측정하여 나타내었다.

[145] 도 21의 (a) 및 (b)에서 확인할 수 있듯이, 비교 예에 따른 베이스 구조체는 시간이 지남에 따라 OCV값이 지속적으로 감소되었지만, 실시 예에 따른 베이스 구조체는 시간이 지남에도 불구하고 OCV값이 실질적으로 일정하게 유지되는 것을 확인할 수 있었다.

[146] 도 22는 본 발명의 실시 예에 따른 습도 반응형 에너지 하베스터의 용액 환경 의존성을 테스트하는 그래프이다.

[147] 도 22의 (a) 내지 (c)를 참조하면, 200W-0.2s(1차) + 200W-0.2s(2차)의 줄히팅 조건에서 제조된 2차 하베스팅 구조체를 포함하는 습도 반응형 에너지 하베스터를 준비한 후, DI water 조건(a), PSSH 용액 조건(b), 및 설폰산(sulfonic acid) 용액 조건(c)에서의 전위 발생 테스트를 수행하였다. 도 22의 (a) 내지 (c)에서 확인할 수 있듯이, 용액 환경 조건에 상관없이 전위가 발생되는 것을 확인할 수 있었다.

[148] 도 23은 본 발명의 실시 예에 따른 습도 반응형 에너지 하베스터가 포함하는 제2 하베스팅 구조체의 제조 과정 중 베이스 구조체에 인가되는 전력의 크기 및 줄히팅 시간에 따른 전기적 특성 변화 및 화학 조성의 변화를 나타내는 그래프이다.

[149] 도 23의 (a) 내지 (f)를 참조하면, 베이스 구조체에 인가되는 전력의 크기에 따라, 줄히팅 지속 시간(Joule-heating Time Duration, s)에 따른 본래의 OCV(original OCV)값과 수정된 OCV(Modified OCV)값을 비교하여 나타낸다. 또한, 줄히팅 지속 시간에 따른 본래의 팔라듐 4가 산화물의 함량(PdO_2 Portion,

%) 및 수정된 팔라듐 4가 산화물의 함량(Modified PdO_2 Portion, %)을 나타낸다.

[150] 구체적으로, 도 23의 (a) 및 (b)는 100W의 전력이 인가된 경우를 나타내고, 도 23의 (c) 및 (d)는 200W의 전력이 인가된 경우를 나타내고, 도 23의 (e) 및 (f)는 300W의 전력이 인가된 경우를 나타낸다.

[151] 도 23의 (a) 내지 (f)에서 확인할 수 있듯이, 100W, 200W, 및 300W의 전력이 인가되는 경우 모두, 팔라듐 4가 산화물(PdO2)의 함유량이 높을수록, 높은 에너지를 생성하는 경향이 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

[152] 도 24는 본 발명의 실시 예에 따른 습도 반응형 에너지 하베스터가 포함하는 카본 섬유 시트의 전기적 특성을 나타내는 그래프이다.

[153] 도 24를 참조하면, 제1 하베스팅 구조체를 사이에 두고 제2 하베스팅 구조체와 대향하여 배치되는 카본 섬유 시트에 대해, 줄히팅 지속 시간(Joule-heating time Duration, s)에 따른 저항(Resistance, Ω)을 측정하여 나타내었다. 도 24에서 확인할 수 있듯이, 줄히팅 지속 시간이 증가함에도 불구하고, 카본 섬유 시트의 저항은 실질적으로 일정하게 유지되는 것을 확인할 수 있었다.

[154] 도 25는 본 발명의 실시 예에 따른 습도 반응형 에너지 하베스터가 포함하는 제2 하베스팅 구조체의 줄히팅 사이클에 따른 화학 조성을 비교하는 그래프들이다.

[155] 도 25의 (a) 내지 (l)을 참조하면, 베이스 구조체에 인가되는 전력의 크기, 전력 지속 시간, 및 줄히팅 사이클을 달리하여 제조된 서로 다른 제2 하베스팅 구조체를 준비한후, 각각의 제2 하베스팅 구조체가 포함하는 팔라듐 금속 함량(Pd Metallic Portion, %), 팔라듐 2가 산화물 함량(PdO Portion, %), 및 팔라듐 4가 산화물 함량(PdO_2 Portion, %)을 측정하여 나타내었다.

[156] 구체적으로, 도 25의 (a) 내지 (c)는 50W의 전력이 0.1s 동안 인가된 조건을 나타내고, 도 25의 (d) 내지 (f)는 100W의 전력이 0.05s 동안 인가된 조건을 나타내고, 도 25의 (g) 내지 (i)는 200W의 전력이 0.1s 동안 인가된 조건을 나타내고, 도 25의 (j) 내지 (l)은 300W의 전력이 0.5s 동안 인가된 조건을 나타낸다. 또한, 줄히팅 사이클은 1 스택(stack), 3 스택(stack), 및 5 스택(stack)으로 수행되었다.

[157] 도 25에서 확인할 수 있듯이, 전력 크기, 전력 지속 시간, 및 줄히팅 사이클이 변화됨에도 불구하고, 팔라듐 금속 함량(Pd Metallic Portion, %), 팔라듐 2가 산화물 함량(PdO Portion, %), 및 팔라듐 4가 산화물 함량(PdO_2 Portion, %)의 현저한 변화는 발생되지 않는 것을 확인할 수 있었다.

[158]

[159] 이상, 본 발명을 바람직한 실시 예를 사용하여 상세히 설명하였으나, 본 발명의 범위는 특정 실시 예에 한정되는 것은 아니며, 첨부된 특허청구범위에 의하여 해석되어야 할 것이다. 또한, 이 기술분야에서 통상의 지식을 습득한 자라면, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않으면서도 많은 수정과 변형이 가능함을 이해하여야 할 것이다.

산업상 이용가능성

[160] 본 발명의 실시 예에 따른 습도 반응형 에너지 하베스터는 에너지 저장 장치 분야에 사용될 수 있다.

청구범위

[청구항 1] 탄소 섬유를 포함하는 기판 구조체;
상기 기판 구조체 상에 배치되고, 습도와 반응되어 수소 이온의 농도가 변화되는 고분자를 포함하는 제1 하베스팅 구조체; 및
상기 제1 하베스팅 구조체 상에 배치되고, 전이금속 및 상기 전이금속의 산화물의 복합체를 포함하는 활성 물질이 코팅된 탄소 섬유를 포함하는 제2 하베스팅 구조체를 포함하되,
상기 제1 하베스팅 구조체의 상기 고분자가 습도와 반응되어 수소 이온의 농도가 변화되는 경우, 상기 제2 하베스팅 구조체의 산화환원 반응 차이가 발생되어 에너지가 생성되는 것을 포함하는 습도 반응형 에너지 하베스터.

[청구항 2] 제1 항에 있어서,
상기 활성 물질은, 서로 다른 산화수를 갖는 복수의 상기 전이금속의 산화물을 포함하되,
상대적으로 높은 산화수를 갖는 상기 전이금속의 산화물의 함량이 증가할수록 에너지 생성량이 증가하는 것을 포함하는 습도 반응형 에너지 하베스터.

[청구항 3] 제2 항에 있어서,
상기 활성 물질은, 팔라듐(Pd), 팔라듐 2가 산화물(PdO), 및 팔라듐 4가 산화물(PdO_2)를 포함하되,
상기 팔라듐 4가 산화물(PdO_2)의 함량이 증가할수록 에너지 생성량이 증가하는 것을 포함하는 습도 반응형 에너지 하베스터.

[청구항 4] 제1 항에 있어서,
상기 제2 하베스팅 구조체의 상기 탄소 섬유는 다공성 구조를 갖되, 상기 탄소 섬유의 공극률(porosity)가 증가할수록 에너지 생성량이 증가하는 것을 포함하는 습도 반응형 에너지 하베스터.

[청구항 5] 제1 항에 있어서,
상기 고분자는, PSSH(poly(4-styrenesulfonic acid))를 포함하는 습도 반응형 에너지 하베스터.

[청구항 6] 습도와 반응되어 수소 이온의 농도가 변화되는 고분자를 포함하는 제1 하베스팅 구조체를 준비하는 단계;
전이금속을 포함하는 전구체 물질이 코팅된 탄소 섬유를 포함하는 베이스 구조체를 줄히팅(joule-heating)하여, 상기 전구체 물질에 의해 상기 베이스 구조체의 화학 조성 및 물리 구조가 변화된 제2 하베스팅 구조체를 준비하는 단계; 및
탄소 섬유를 포함하는 기판 구조체 및 상기 제2 하베스팅 구조체 사이에, 상기 제1 하베스팅 구조체가 배치되도록, 상기 기판 구조체, 상기 제1

하베스팅 구조체, 및 상기 제2 하베스팅 구조체를 접합시키는 단계를 포함하는 습도 반응형 에너지 하베스터의 제조 방법.

[청구항 7] 제6 항에 있어서,
상기 제2 하베스팅 구조체를 준비하는 단계는,
상기 베이스 구조체의 화학 조성을 변화시키는 1차 줄히팅 단계, 및 상기 베이스 구조체의 물리 구조를 변화시키는 2차 줄히팅 단계를 포함하되,
상기 1차 줄히팅 단계에서, 상기 베이스 구조체의 상기 탄소 섬유에 코팅된 상기 전구체 물질은 산화되어 상기 전이금속 및 상기 전이금속의 산화물의 복합체를 포함하는 활성 물질로 변화되고,
상기 2차 줄히팅 단계에서, 액화된 상기 전이금속의 산화물이 상기 탄소 섬유에 침투되어 상기 탄소 섬유에 공극이 형성되는 것을 포함하는 습도 반응형 에너지 하베스터의 제조 방법.

[청구항 8] 제7 항에 있어서,
상기 2차 줄히팅 단계에서, 상기 베이스 구조체에 인가되는 전력의 크기 및 전력의 지속 시간을 제어함에 따라, 상기 탄소 섬유의 공극률이 제어되는 것을 포함하는 습도 반응형 에너지 하베스터의 제조 방법.

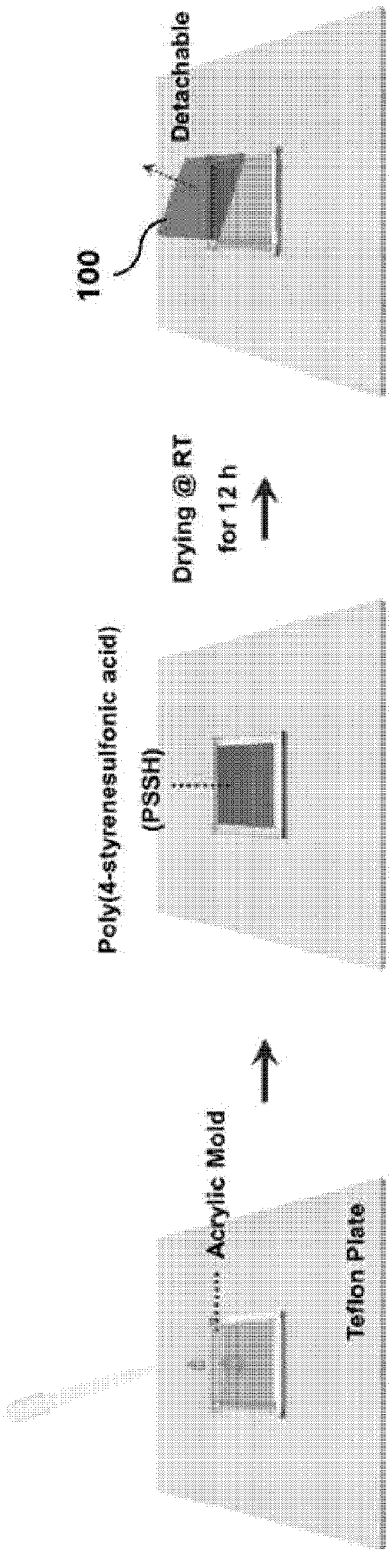
[청구항 9] 제7 항에 있어서,
상기 1차 줄히팅 단계는, 상기 2차 줄히팅 단계보다 먼저 수행되는 것을 포함하는 습도 반응형 에너지 하베스터의 제조 방법.

[청구항 10] 제7 항에 있어서,
상기 활성 물질은, 서로 다른 산화수를 갖는 복수의 상기 전이금속의 산화물을 포함하는 습도 반응형 에너지 하베스터의 제조 방법.

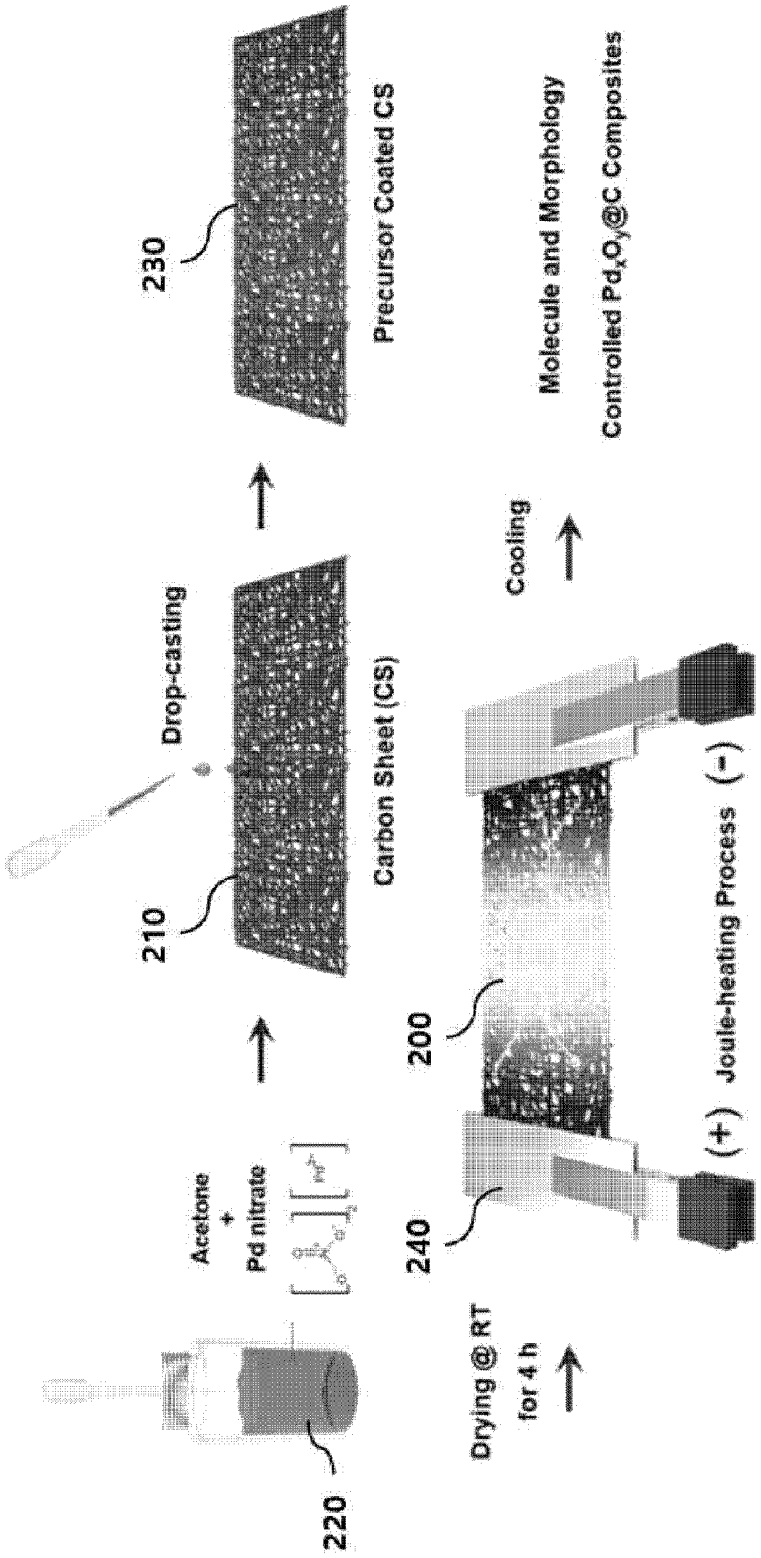
[청구항 11] 제6 항에 있어서,
상기 제2 하베스팅 구조체를 준비하는 단계는,
탄소 섬유 시트를 준비하는 단계;
상기 탄소 섬유 시트 상에 상기 전구체 물질을 제공하여, 상기 탄소 섬유 시트의 표면이 상기 전구체 물질로 코팅된 상기 베이스 구조체를 제조하는 단계; 및
상기 베이스 구조체의 양단에 전극을 형성한 후 상기 양단에 형성된 전극에 전력을 인가함으로써, 상기 베이스 구조체를 줄히팅 하는 단계를 포함하는 습도 반응형 에너지 하베스터의 제조 방법.

[청구항 12] 제6 항에 있어서,
상기 전이금속은 팔라듐(Pd)을 포함하고, 상기 전구체 물질은 팔라듐 나이트레이트($Pd(NO_3)_2$)를 포함하는 습도 반응형 에너지 하베스터의 제조 방법.

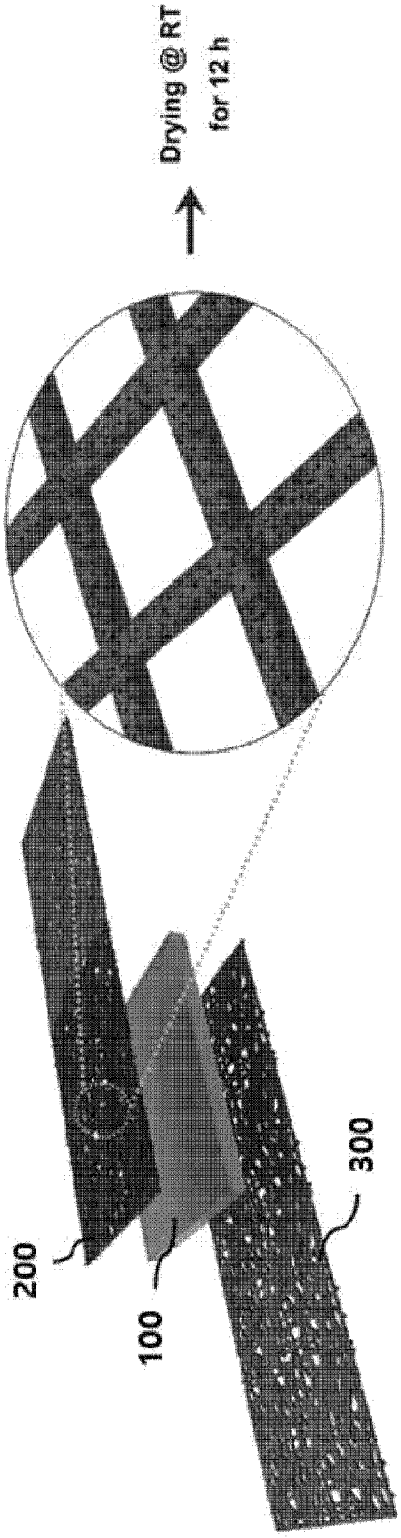
[도1]


Detachable
100
Drying @ RT
for 12 h
Poly(4-styrenesulfonic acid)
(PSSH)
Acrylic Mold
Teflon Plate

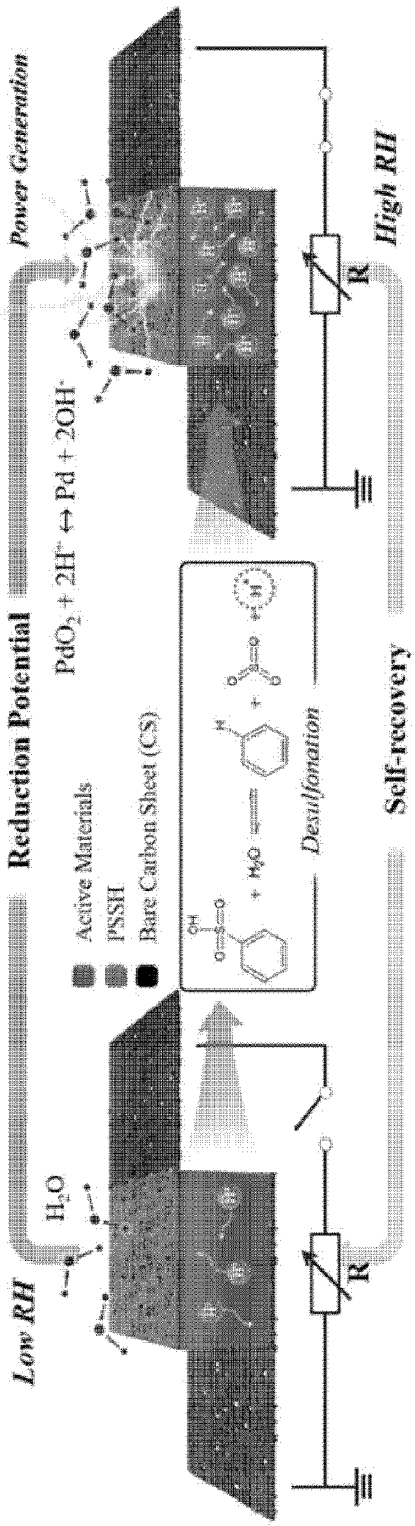
[도2]


Molecule and Morphology
Controlled Pd_xO_y@C Composites
Precursor Coated CS
230
Cooling
Drop-casting
Carbon Sheet (CS)
210
200
240
220
Acetone
+
Pd nitrate
Drying @ RT
for 4 h
Joule-heating Process
(+)
(-)

[도3]

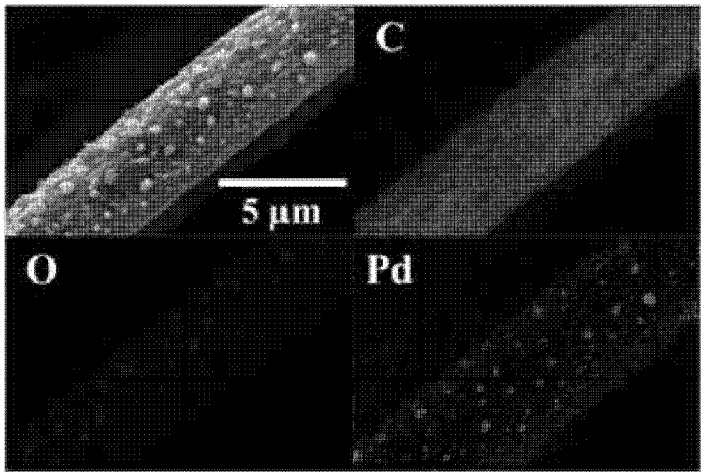


[도4]

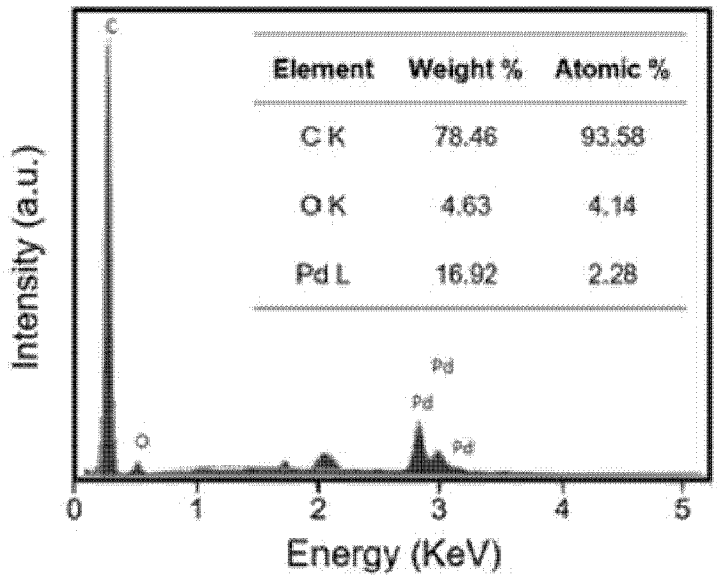

Power Generation
Reduction Potential
$PdO_2 + 2H^+ \leftrightarrow Pd + 2OH^-$
Active Materials
PSSH
Bare Carbon Sheet (CS)
Desulfonation
High RH
Low RH
H_2O
Self-recovery
R
R

[도5]

(a)

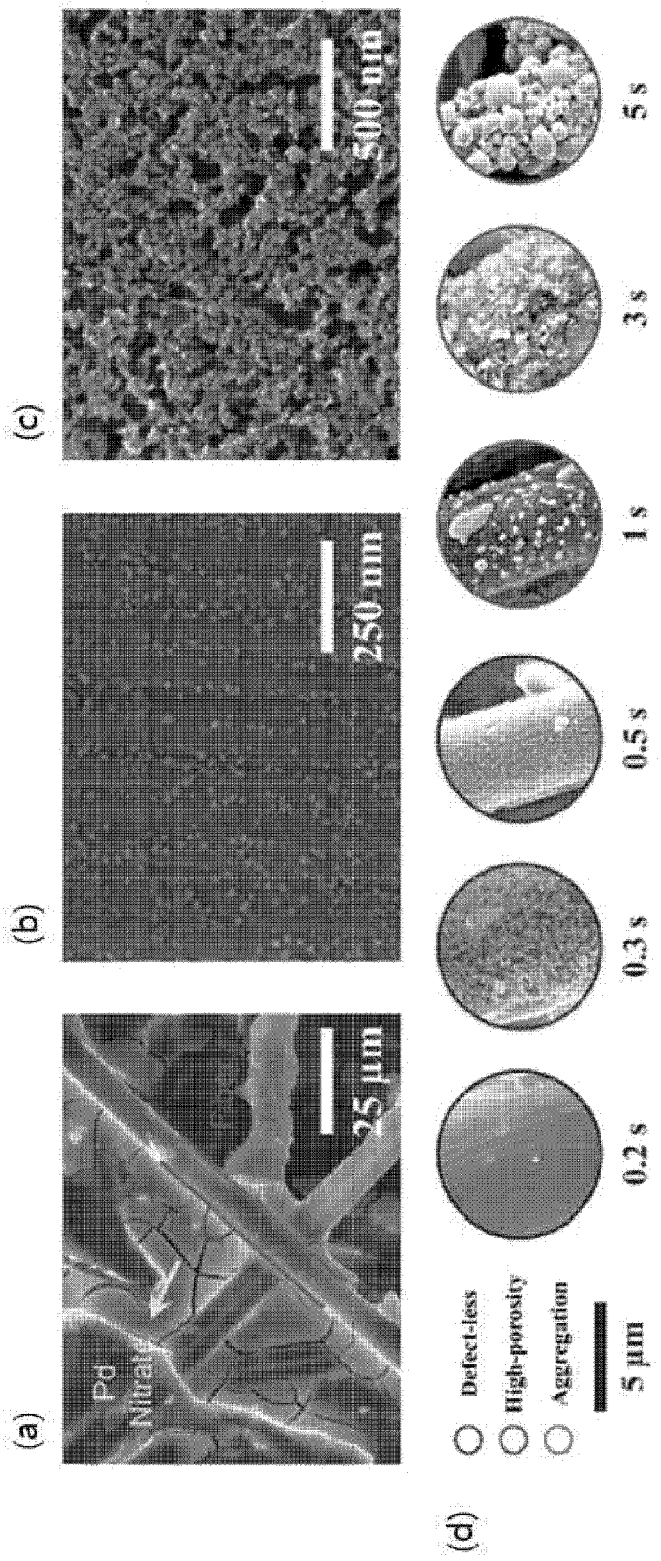


(b)

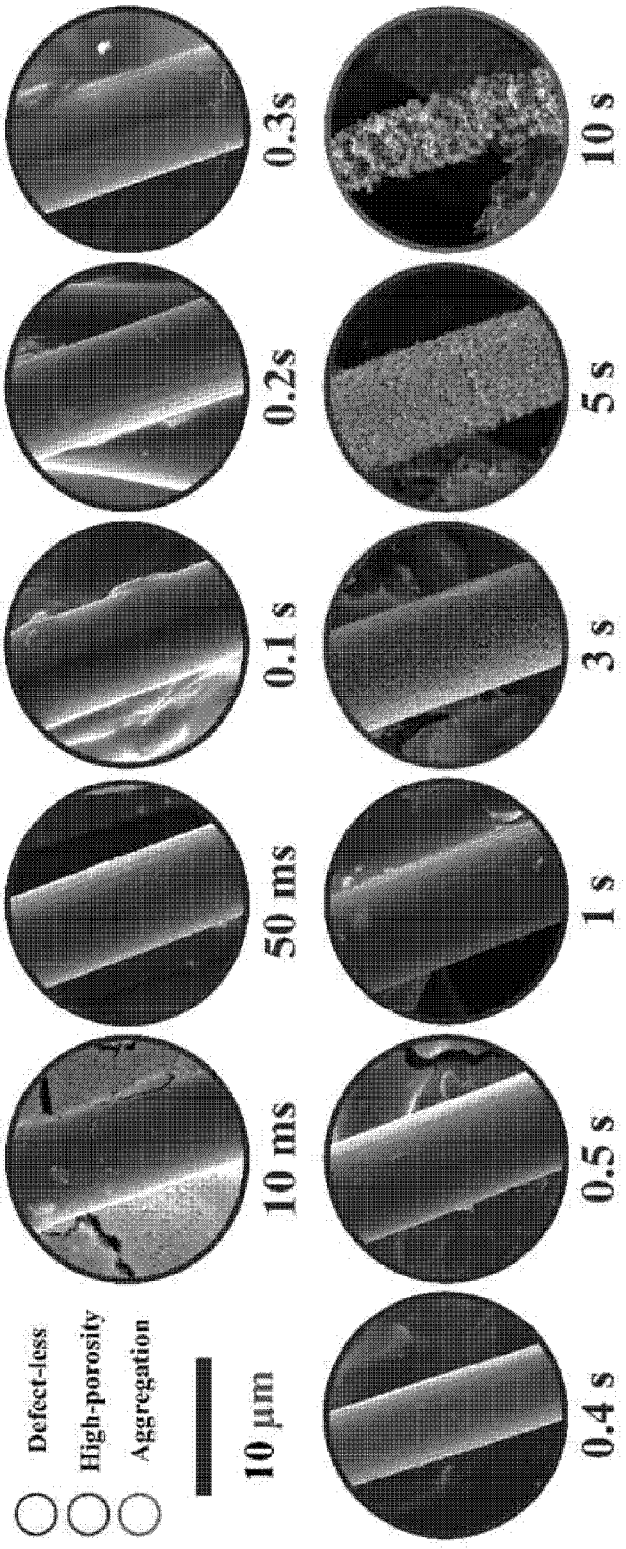


Element	Weight %	Atomic %
C K	78.46	93.58
O K	4.63	4.14
Pd L	16.92	2.28

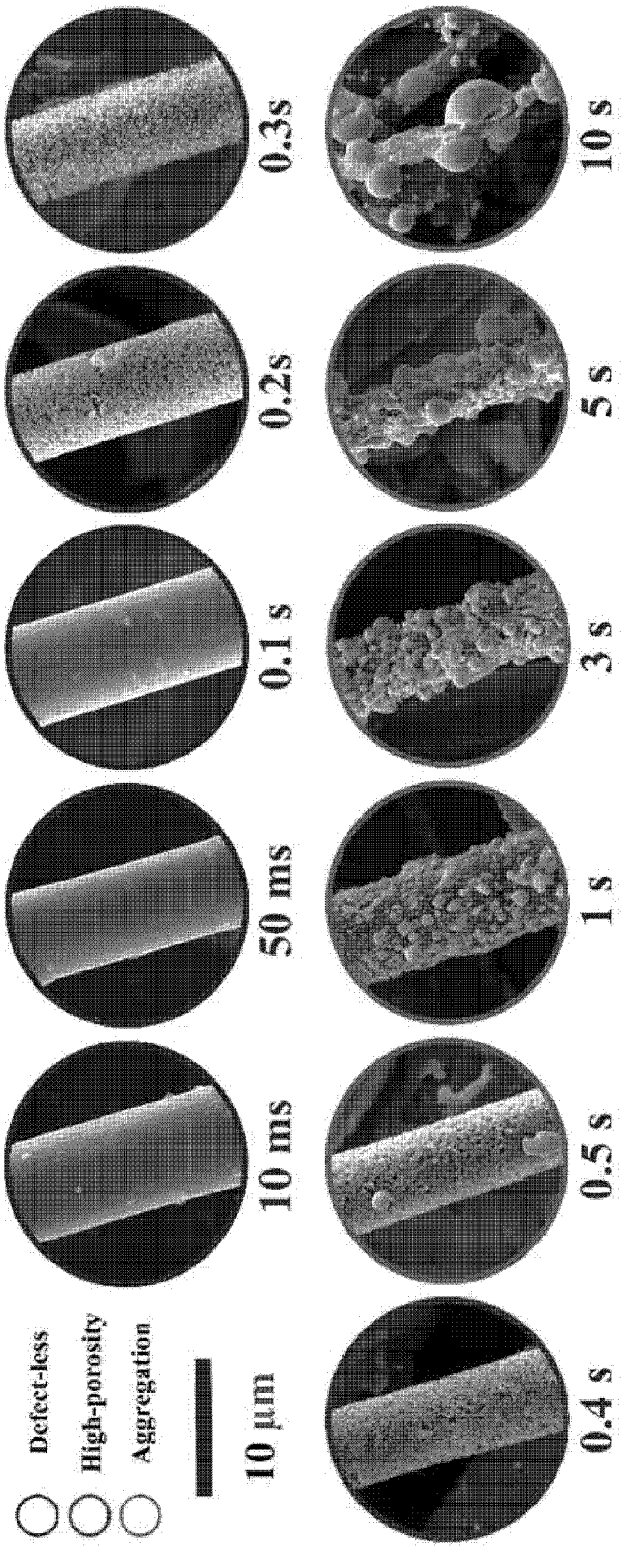
[도6]


(a)
Pd
Nitrate
25 μm
(b)
250 nm
(c)
500 nm
(d)
Defect-less
High-porosity
Aggregation
5 μm
0.2 s
0.3 s
0.5 s
1 s
3 s
5 s

[도7]

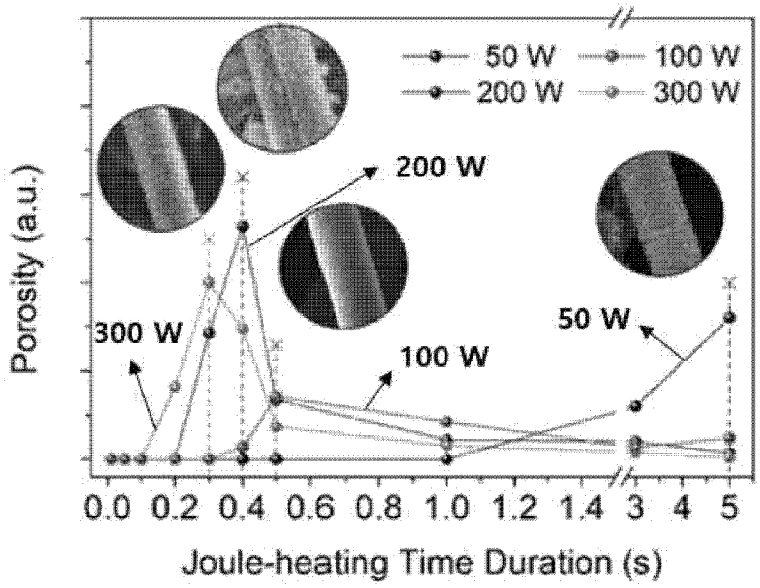

Defect-less
High-porosity
Aggregation
10 μm
10 ms
50 ms
0.1 s
0.2s
0.3s
0.4 s
0.5 s
1 s
3 s
5 s
10 s

[도8]

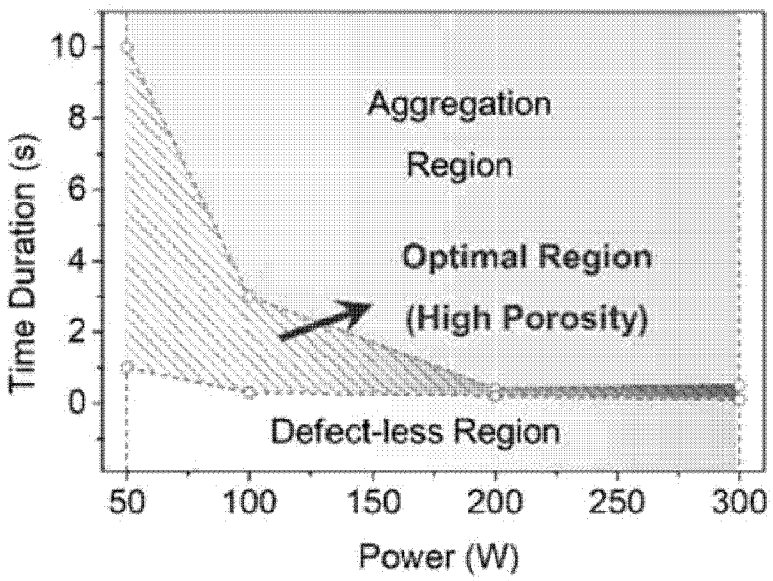

Defect-less
High-porosity
Aggregation
10 μm
10 ms
50 ms
0.1 s
0.2s
0.3s
0.4 s
0.5 s
1 s
3 s
5 s
10 s

[도9]

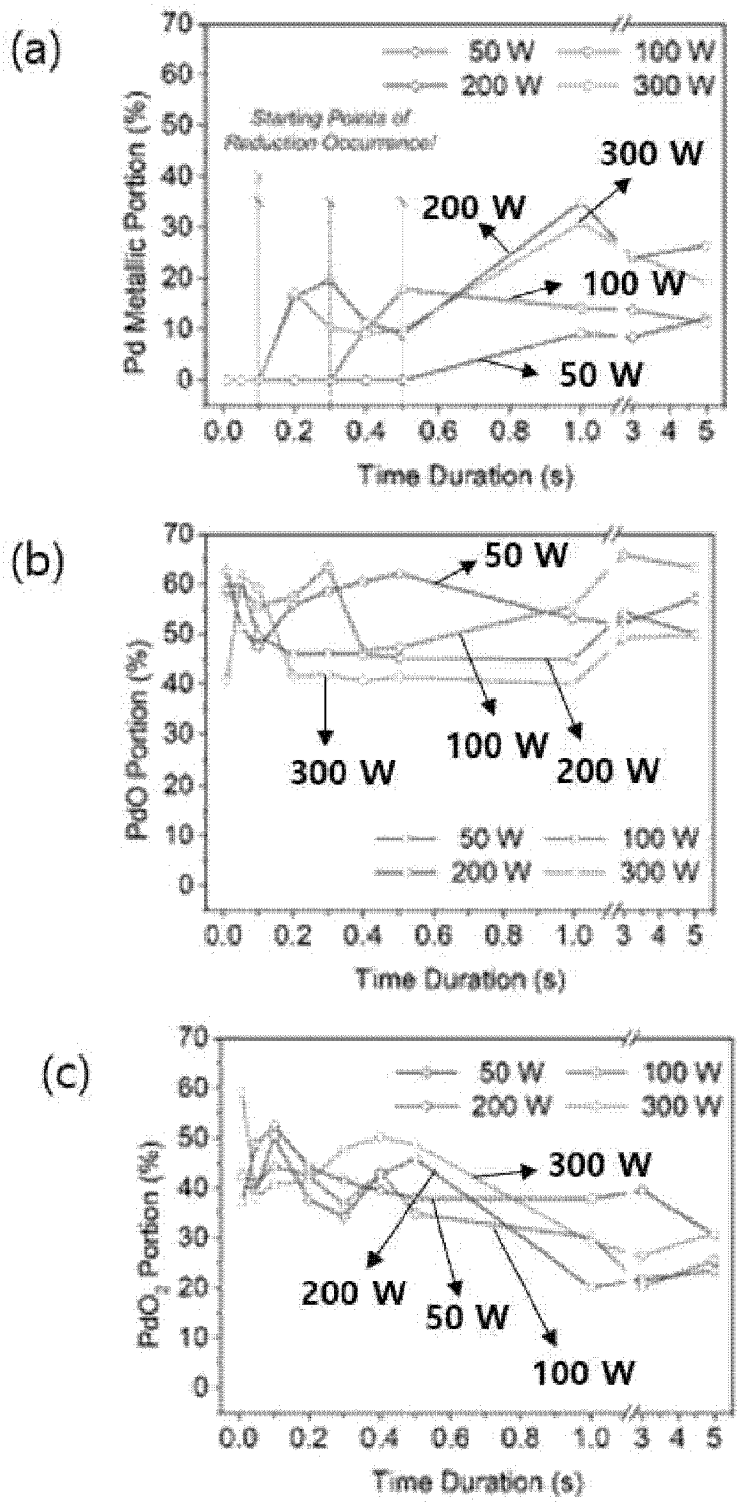
(a)


50 W
100 W
200 W
300 W
200 W
300 W
100 W
50 W
Porosity (a.u.)
0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0 1.2 1.4 3 4 5
Joule-heating Time Duration (s)

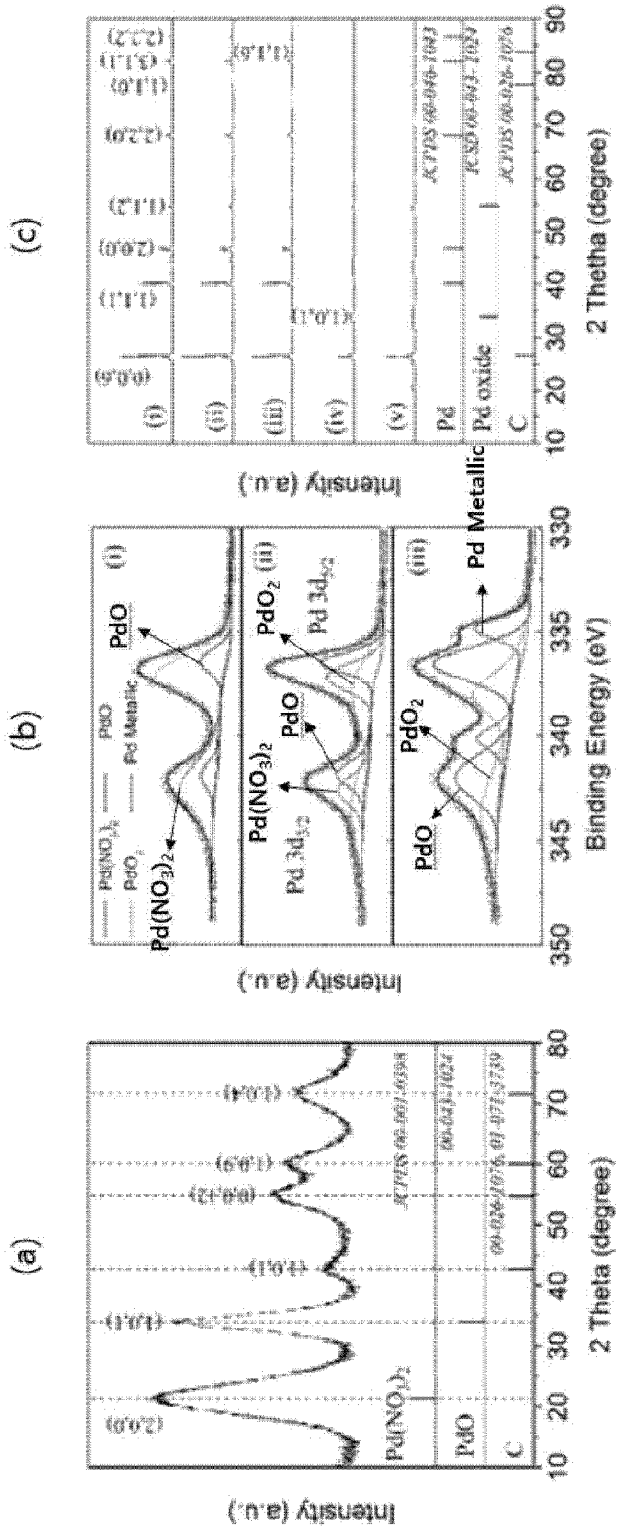
(b)


Aggregation
Region
Optimal Region
(High Porosity)
Defect-less Region
Time Duration (s)
0 2 4 6 8 10
50 100 150 200 250 300
Power (W)

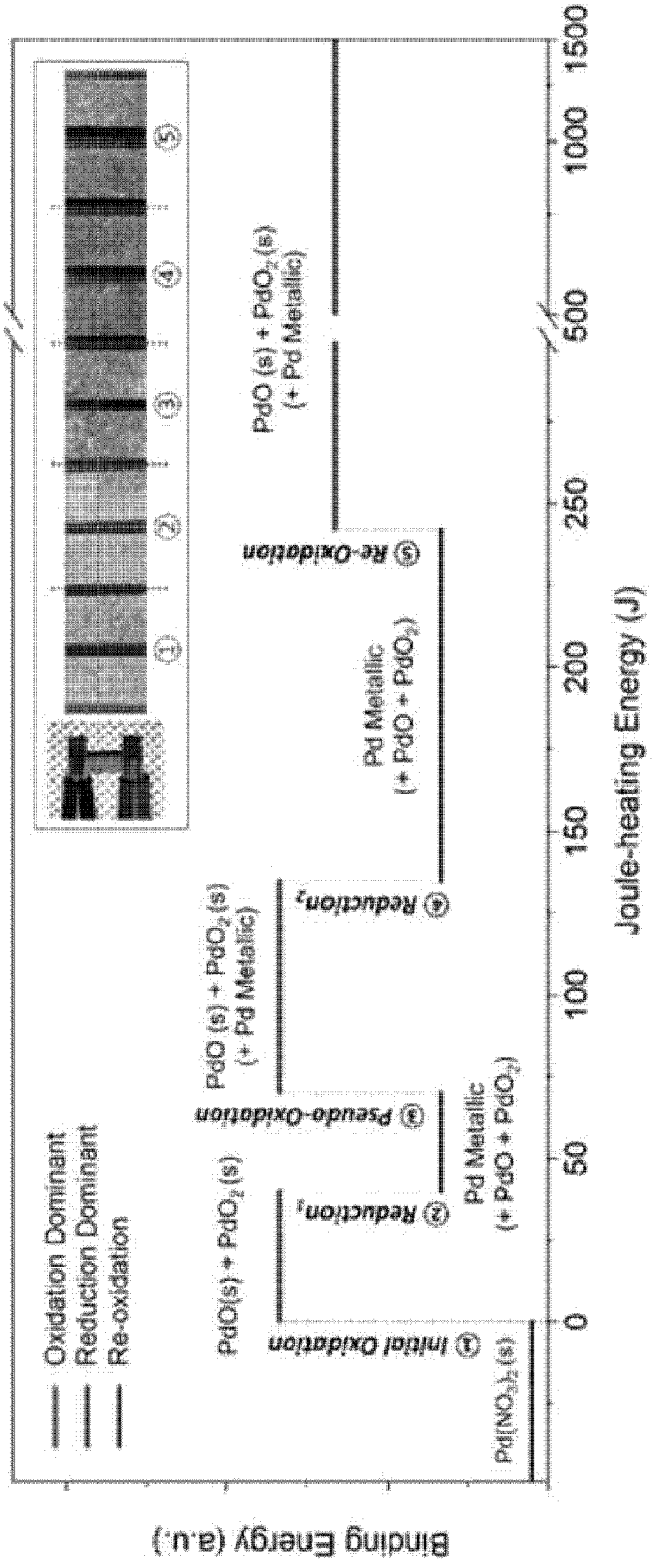
[도10]


(a)
Pd Metallic Portion (%)
Time Duration (s)
50 W
100 W
200 W
300 W
Starting Points of Reduction Occurrence!
(b)
PdO Portion (%)
Time Duration (s)
(c)
PdO2 Portion (%)
Time Duration (s)

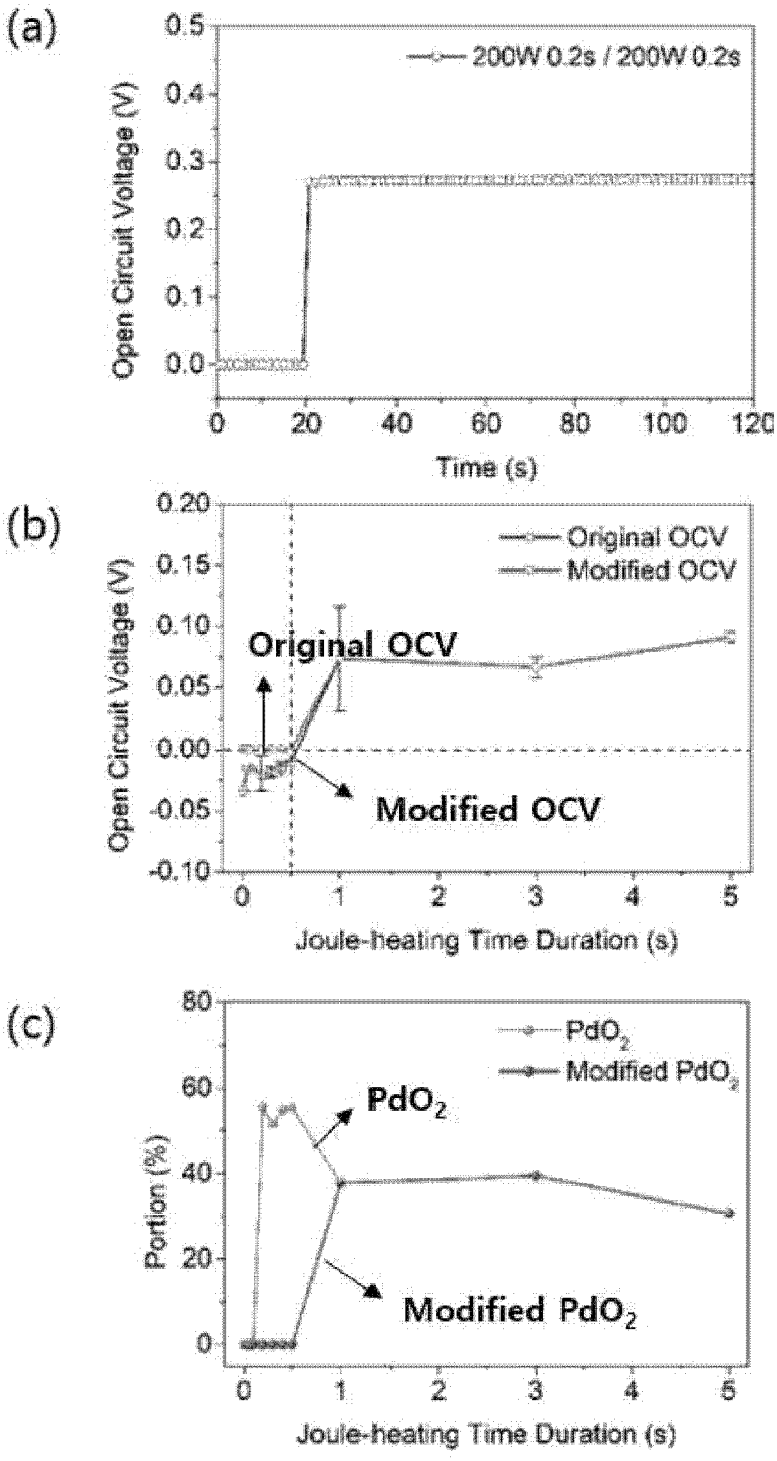
[도11]


(a)
Intensity (a.u.)
2 Theta (degree)
(b)
Intensity (a.u.)
Binding Energy (eV)
(c)
Intensity (a.u.)
2 Thetha (degree)

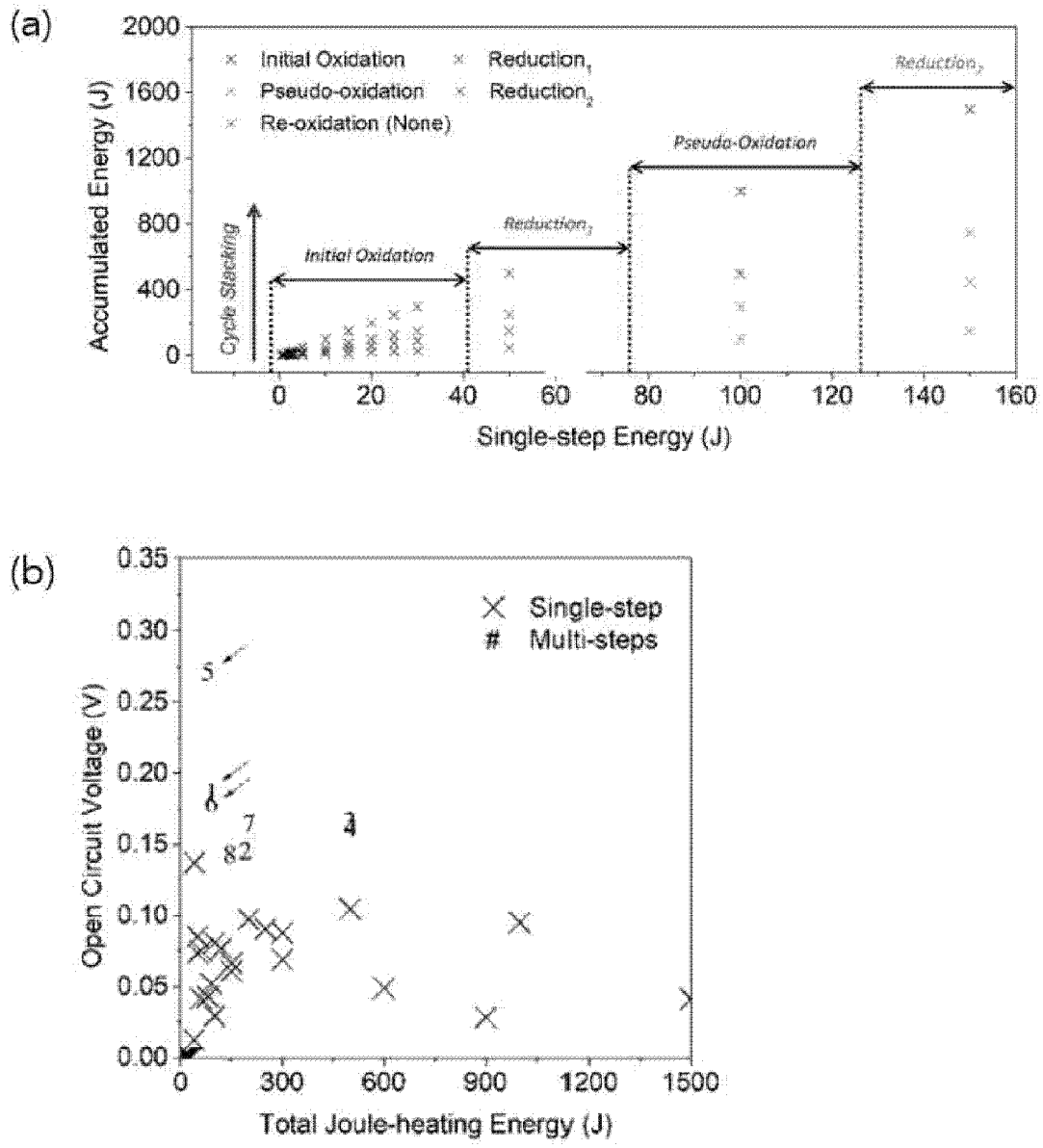
[도12]


Oxidation Dominant
Reduction Dominant
Re-oxidation
Binding Energy (a.u.)
Joule-heating Energy (J)
0
50
100
150
200
250
500
1000
1500
① Initial Oxidation
② Reduction1
③ Pseudo-Oxidation
④ Reduction2
⑤ Re-Oxidation
Pd(NO3)2(s)
PdO(s) + PdO2(s)
PdO (s) + PdO2(s) (+ Pd Metallic)
Pd Metallic (+ PdO + PdO2)
PdO (s) + PdO2(s) (+ Pd Metallic)
Pd Metallic (+ PdO + PdO2)
①
②
③
④
⑤

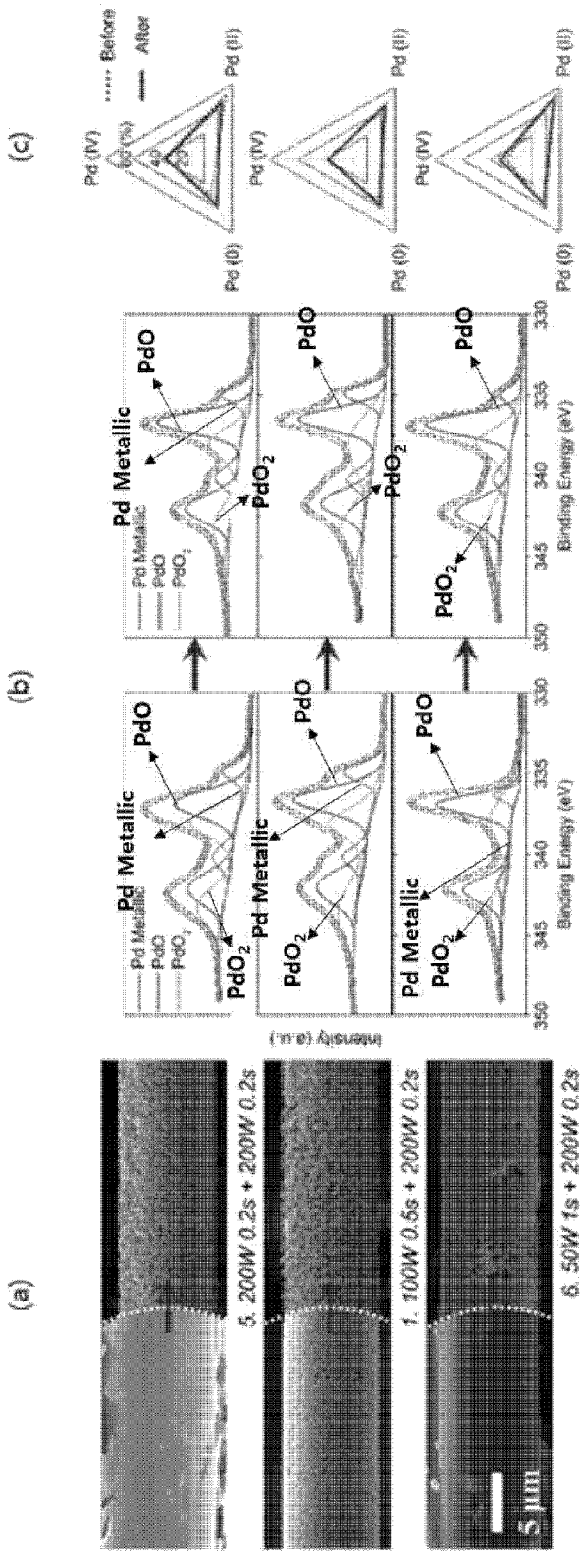
[도13]


(a)
200W 0.2s / 200W 0.2s
Open Circuit Voltage (V)
Time (s)
(b)
Original OCV
Modified OCV
Original OCV
Modified OCV
Open Circuit Voltage (V)
Joule-heating Time Duration (s)
(c)
PdO2
Modified PdO2
PdO2
Modified PdO2
Portion (%)
Joule-heating Time Duration (s)

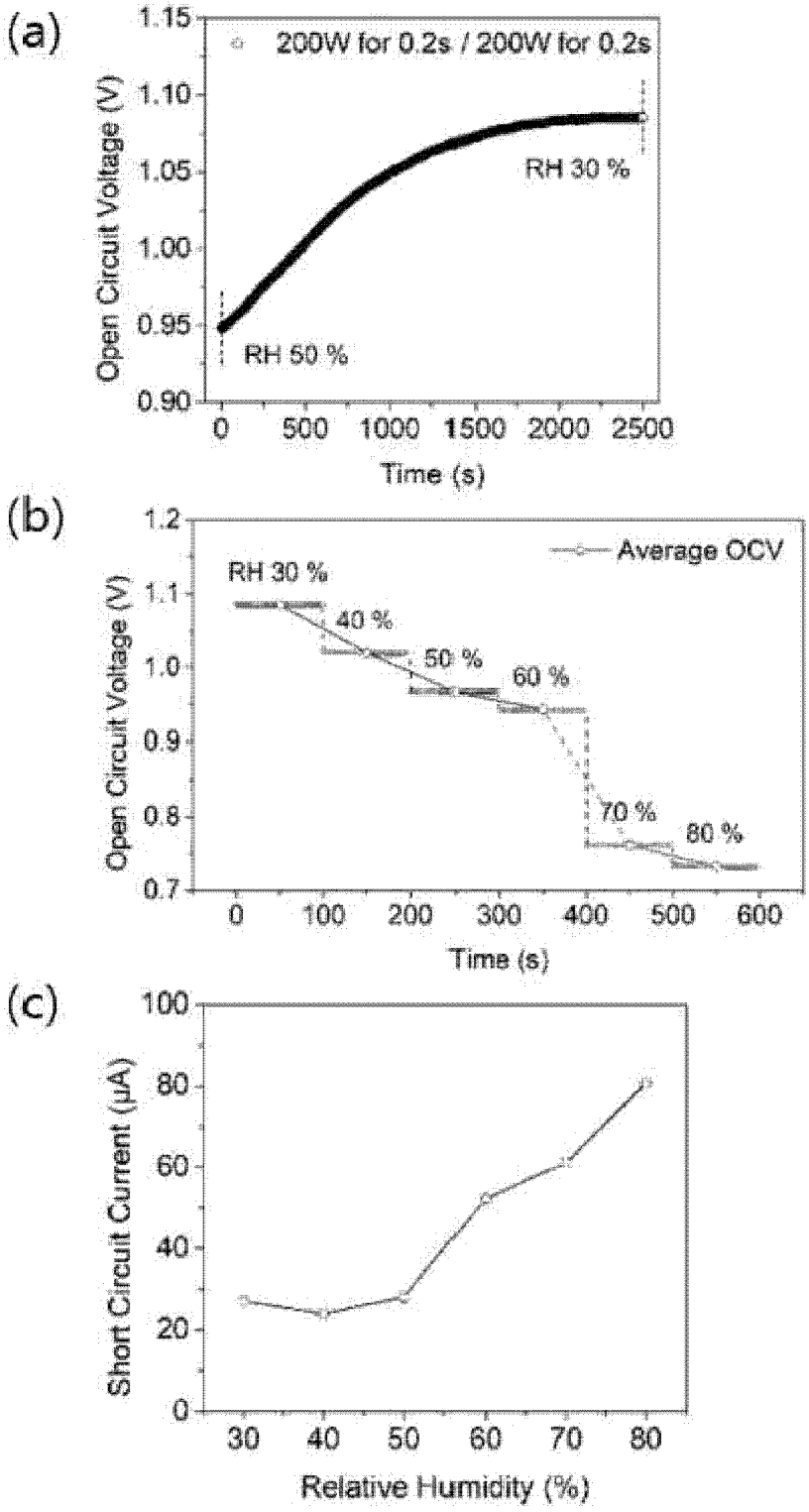
[도14]


(a)
Initial Oxidation
Pseudo-oxidation
Re-oxidation (None)
Reduction1
Reduction2
Reduction3
Pseudo-Oxidation
Initial Oxidation
Cycle Stacking
Accumulated Energy (J)
Single-step Energy (J)
(b)
Single-step
Multi-steps
Open Circuit Voltage (V)
Total Joule-heating Energy (J)

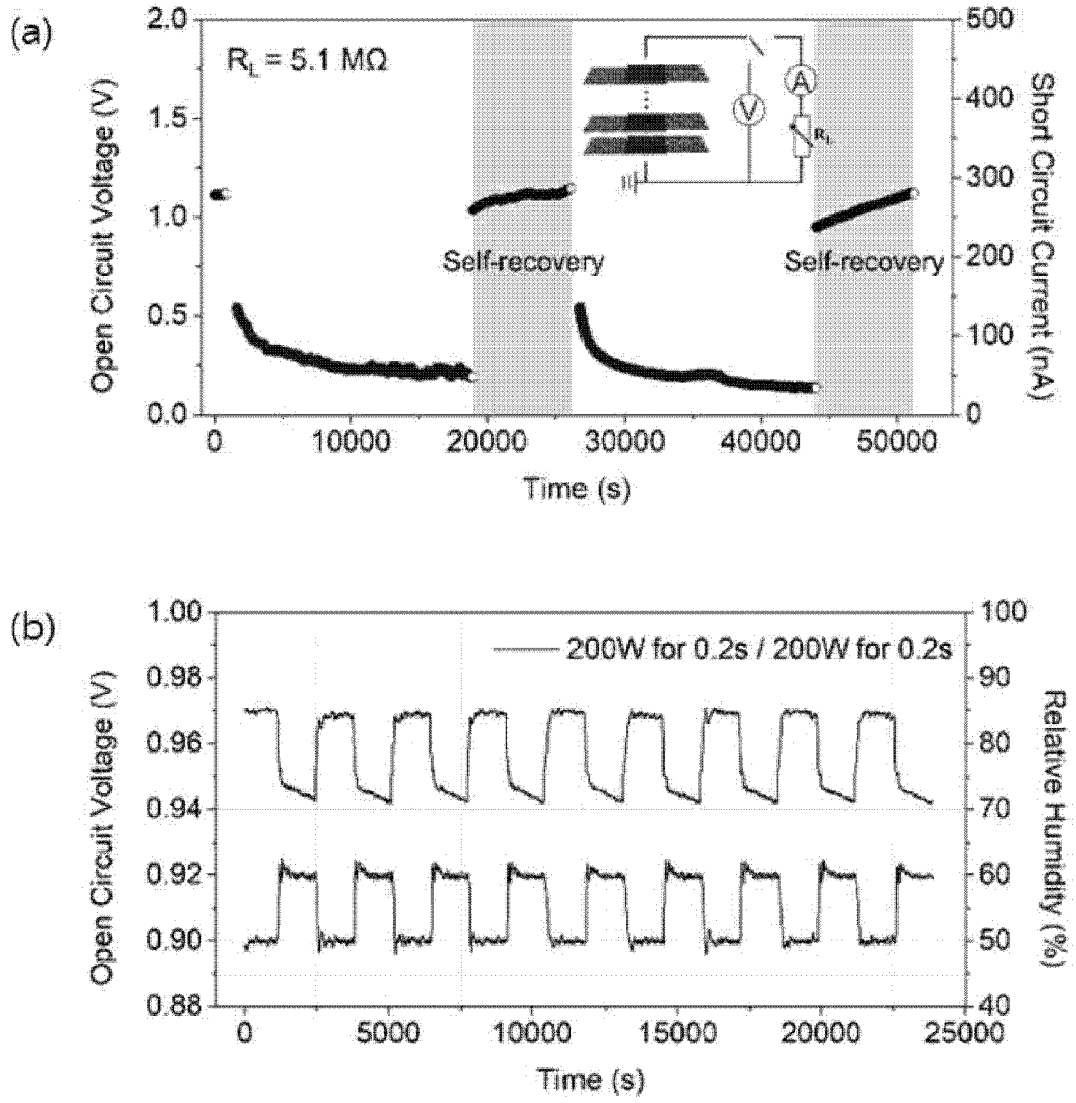
[도15]


(a)
5. 200W 0.2s + 200W 0.2s
1. 100W 0.5s + 200W 0.2s
6. 50W 1s + 200W 0.2s
5 μm
(b)
Pd Metallic
PdO
PdO2
Intensity (a.u.)
Binding Energy (eV)
(c)
Before
After
Pd (IV)
Pd (II)
Pd (0)

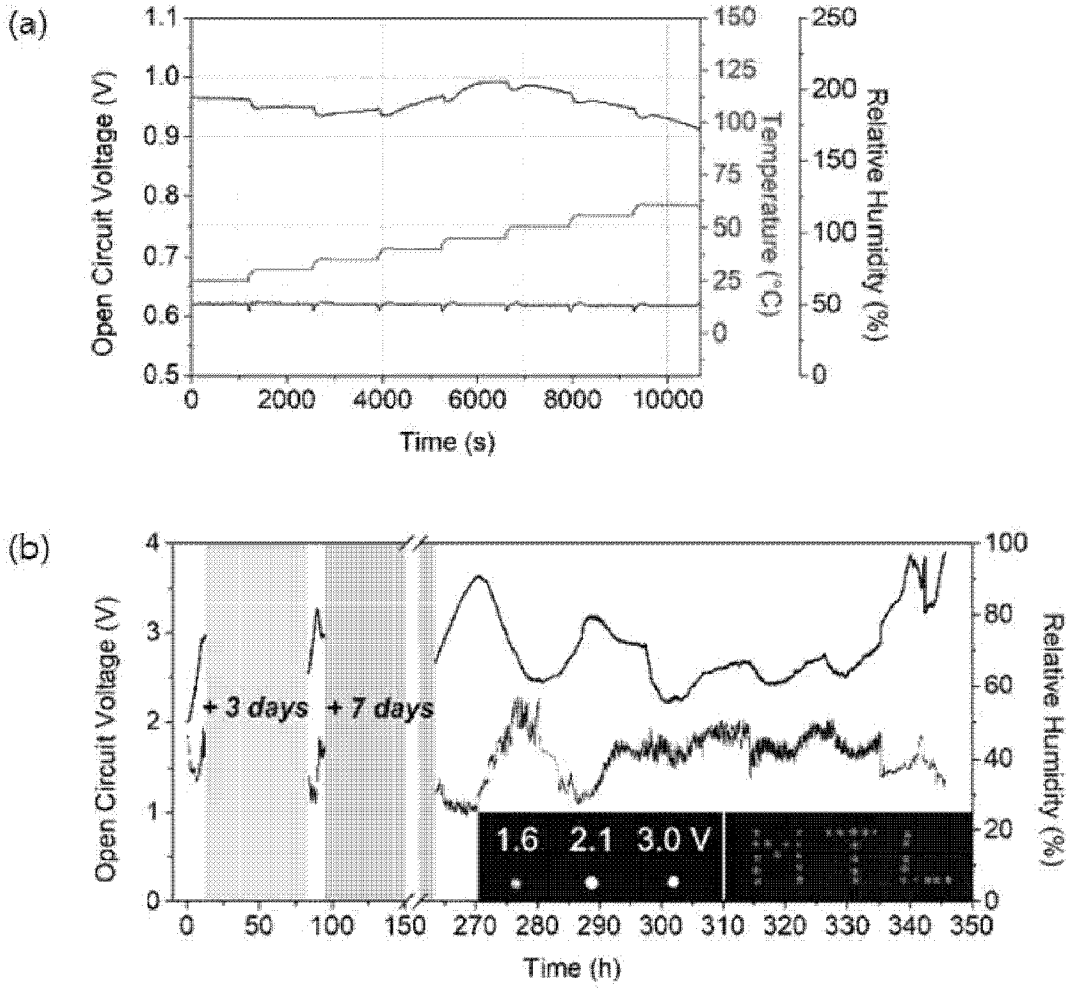
[도16]


(a)
200W for 0.2s / 200W for 0.2s
RH 30 %
RH 50 %
Open Circuit Voltage (V)
Time (s)
(b)
Average OCV
RH 30 %
40 %
50 %
60 %
70 %
80 %
Open Circuit Voltage (V)
Time (s)
(c)
Short Circuit Current (μA)
Relative Humidity (%)

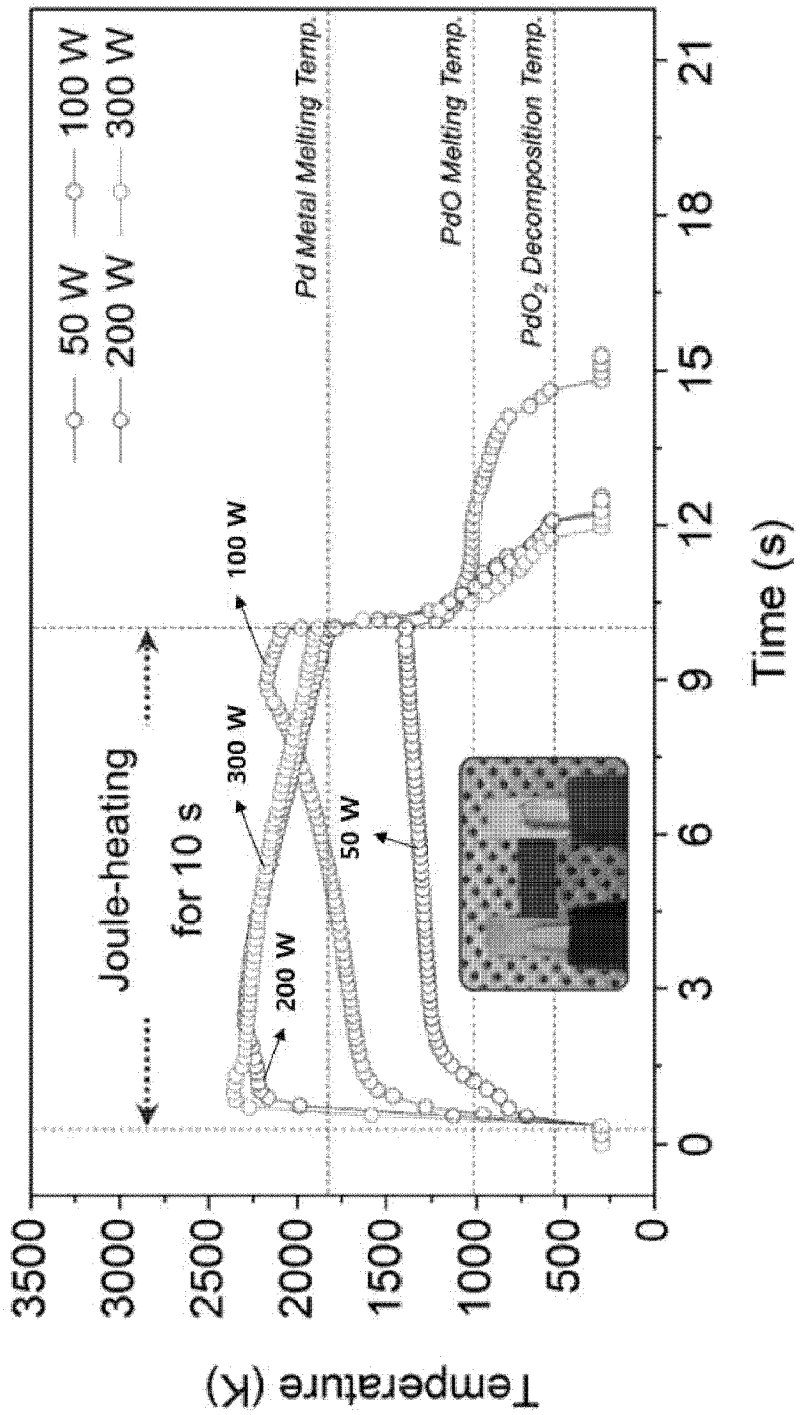
[도17]


(a)
R_L = 5.1 MΩ
Self-recovery
Self-recovery
Open Circuit Voltage (V)
Short Circuit Current (nA)
Time (s)
(b)
200W for 0.2s / 200W for 0.2s
Open Circuit Voltage (V)
Relative Humidity (%)
Time (s)

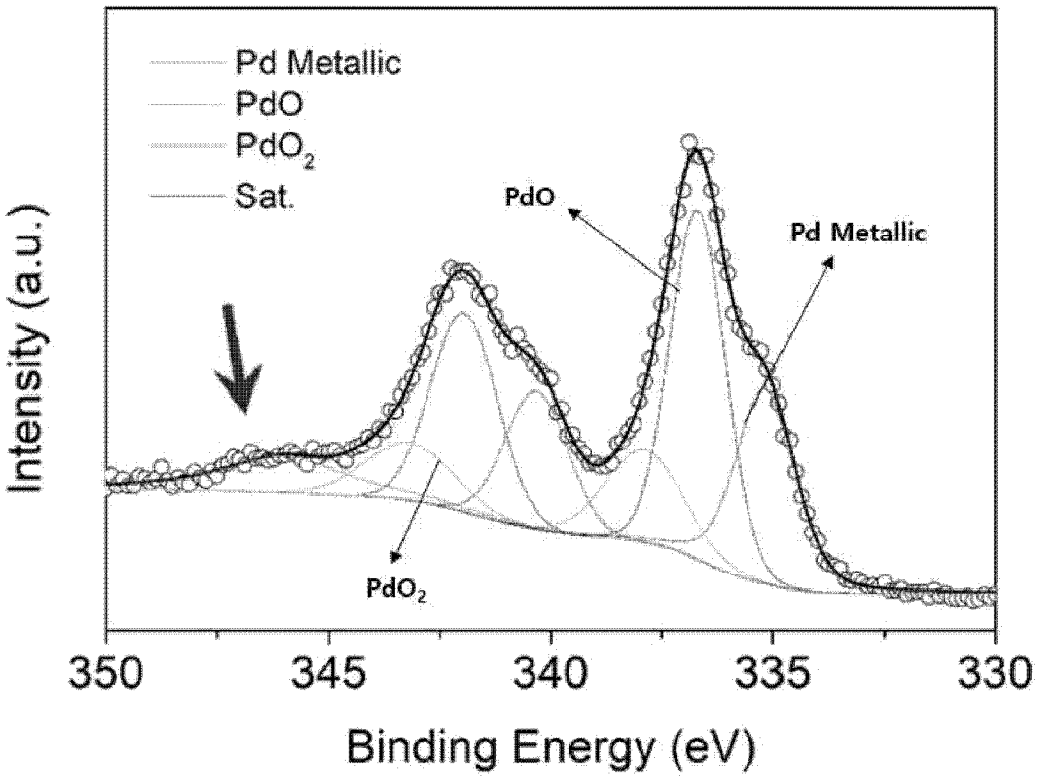
[도18]


(a)
Open Circuit Voltage (V)
Temperature (°C)
Relative Humidity (%)
Time (s)
(b)
Open Circuit Voltage (V)
Relative Humidity (%)
+ 3 days
+ 7 days
1.6 2.1 3.0 V
Time (h)

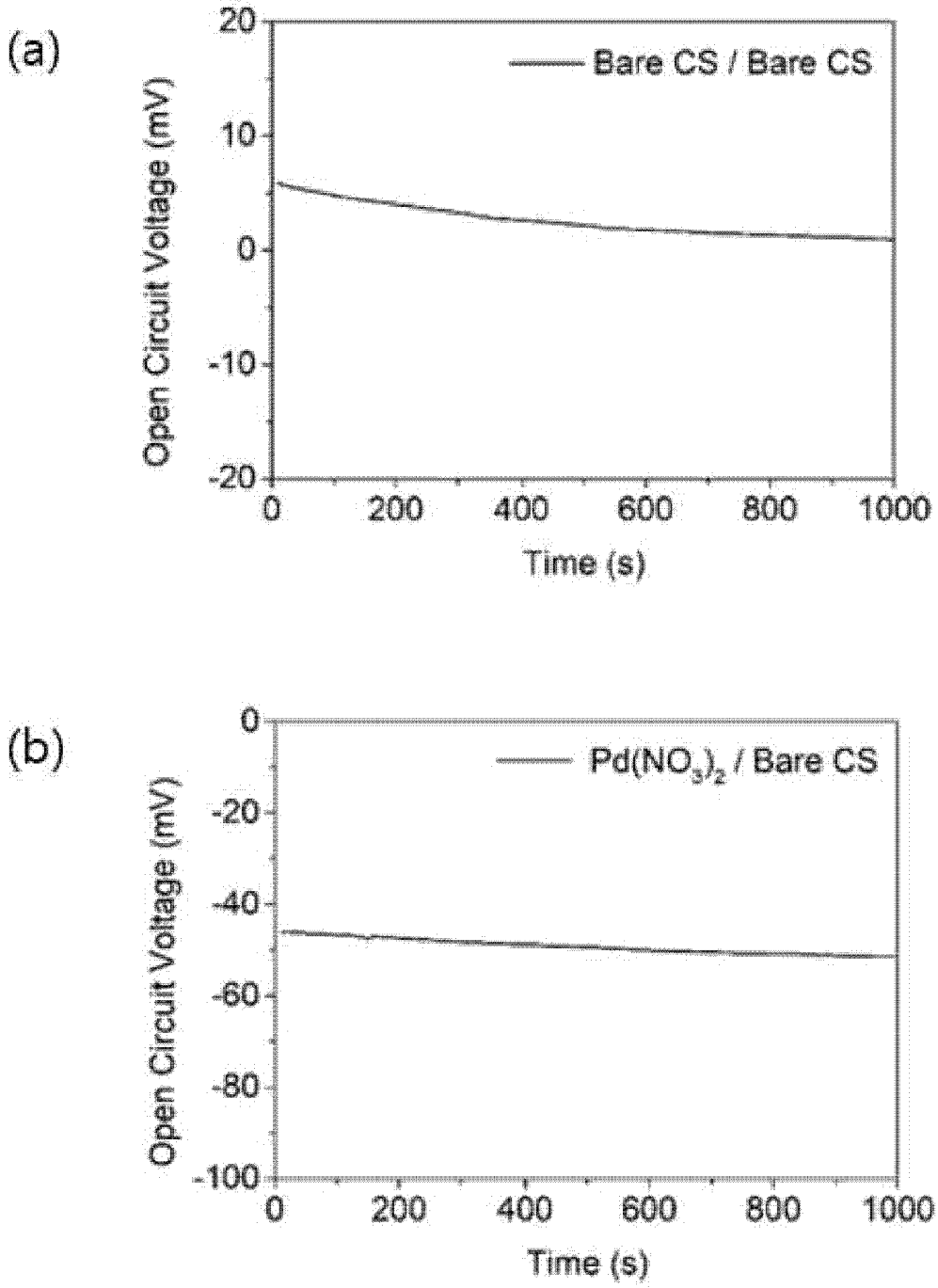
[도19]


50 W
100 W
200 W
300 W
Pd Metal Melting Temp.
PdO Melting Temp.
PdO2 Decomposition Temp.
Joule-heating
for 10 s
100 W
300 W
200 W
50 W
Temperature (K)
Time (s)
0
500
1000
1500
2000
2500
3000
3500
0
3
6
9
12
15
18
21

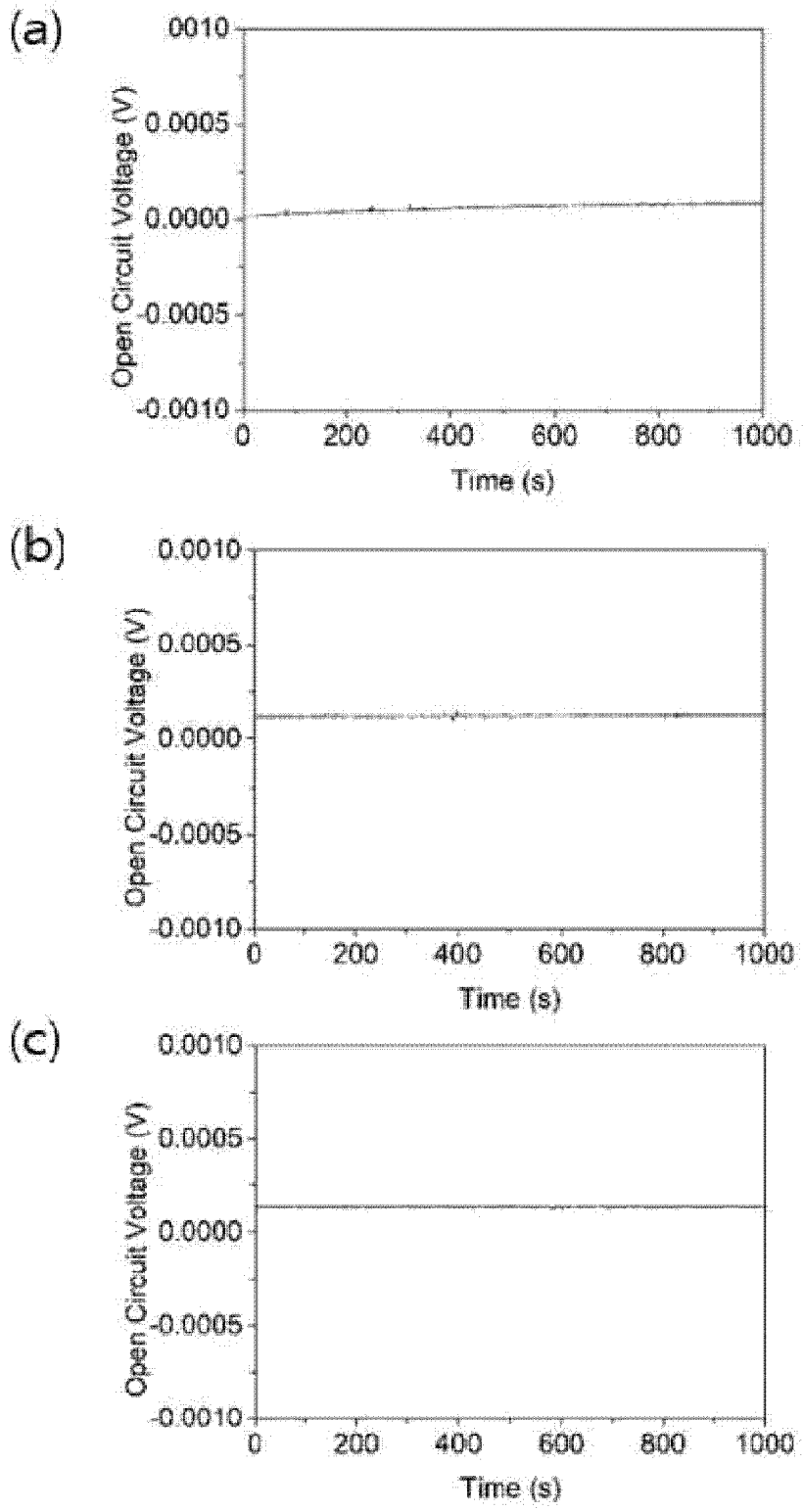
[도20]


Pd Metallic
PdO
PdO2
Sat.
PdO
Pd Metallic
PdO2
Intensity (a.u.)
350
345
340
335
330
Binding Energy (eV)

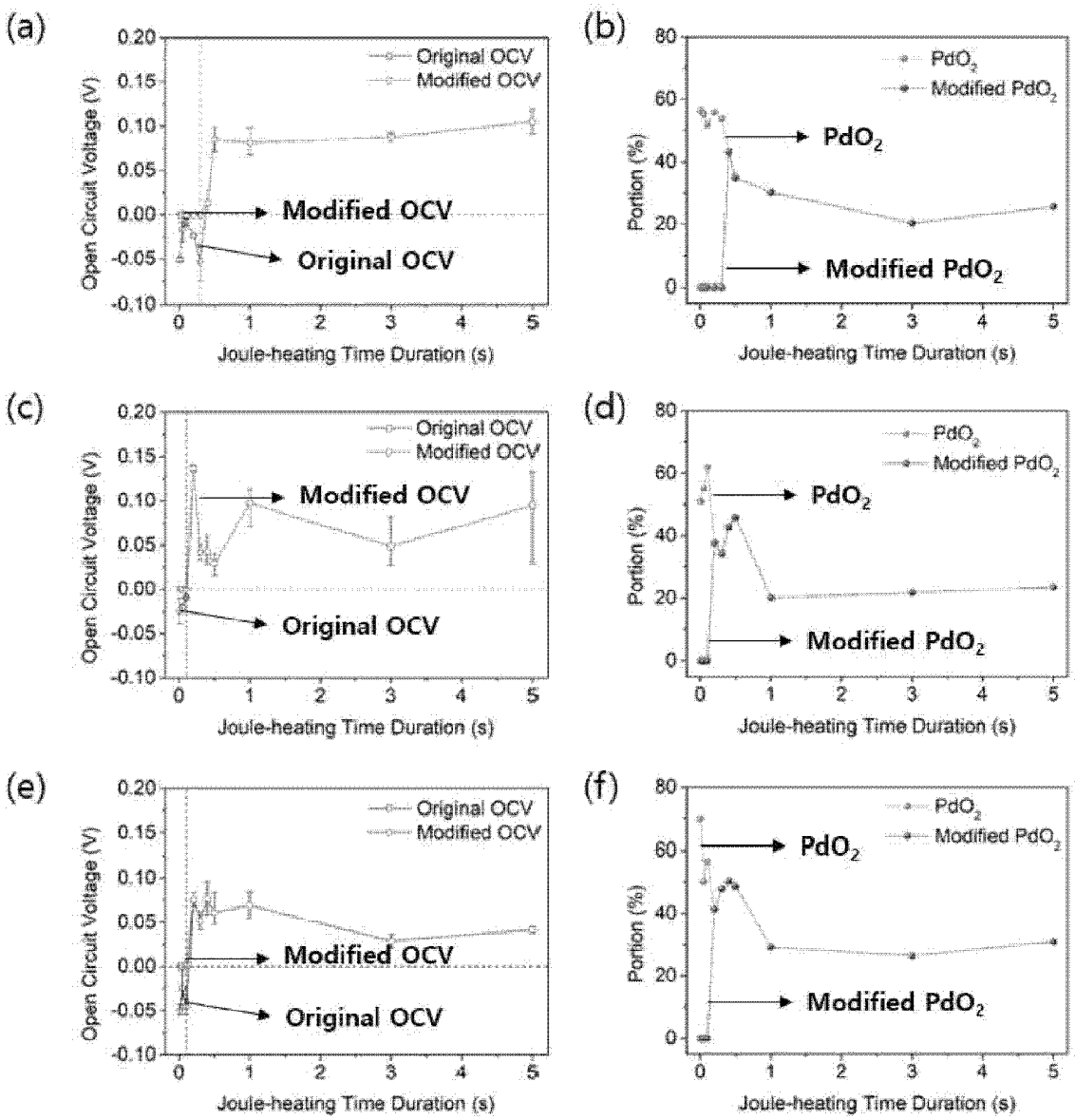
[도21]


(a)
Bare CS / Bare CS
Open Circuit Voltage (mV)
20
10
0
-10
-20
0
200
400
600
800
1000
Time (s)
(b)
Pd(NO3)2 / Bare CS
Open Circuit Voltage (mV)
0
-20
-40
-60
-80
-100
0
200
400
600
800
1000
Time (s)

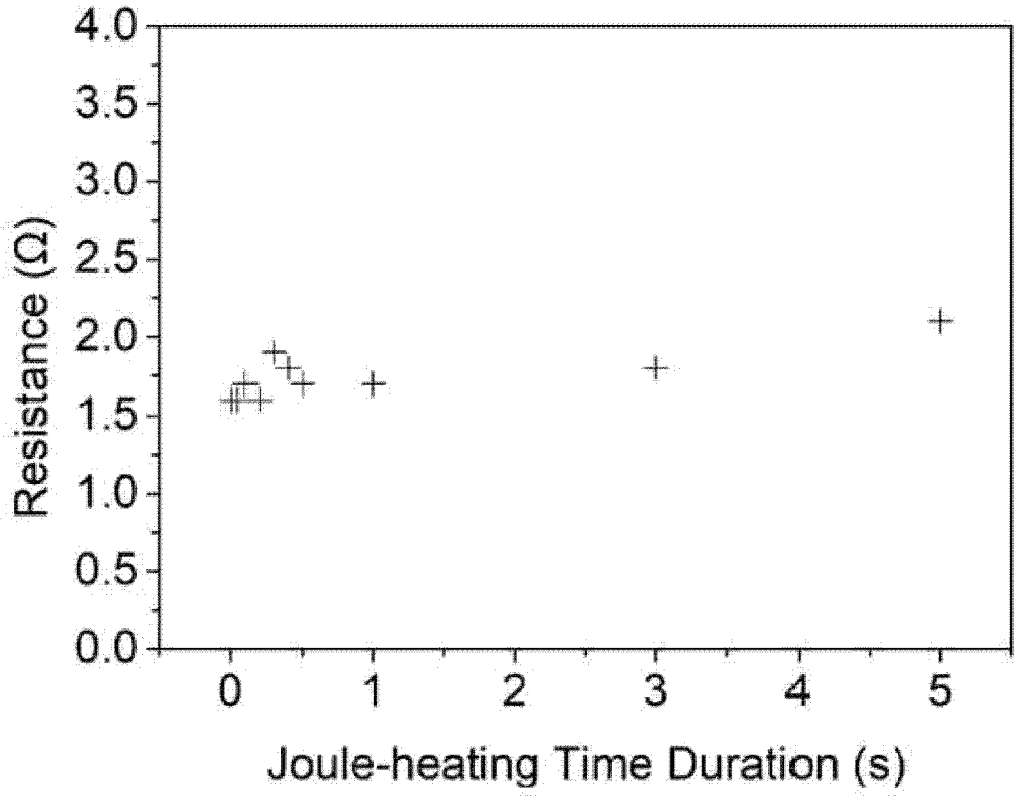
[도22]


(a)
0010
0.0005
0.0000
-0.0005
-0.0010
Open Circuit Voltage (V)
0
200
400
600
800
1000
Time (s)
(b)
0.0010
0.0005
0.0000
-0.0005
-0.0010
Open Circuit Voltage (V)
0
200
400
600
800
1000
Time (s)
(c)
0.0010
0.0005
0.0000
-0.0005
-0.0010
Open Circuit Voltage (V)
0
200
400
600
800
1000
Time (s)

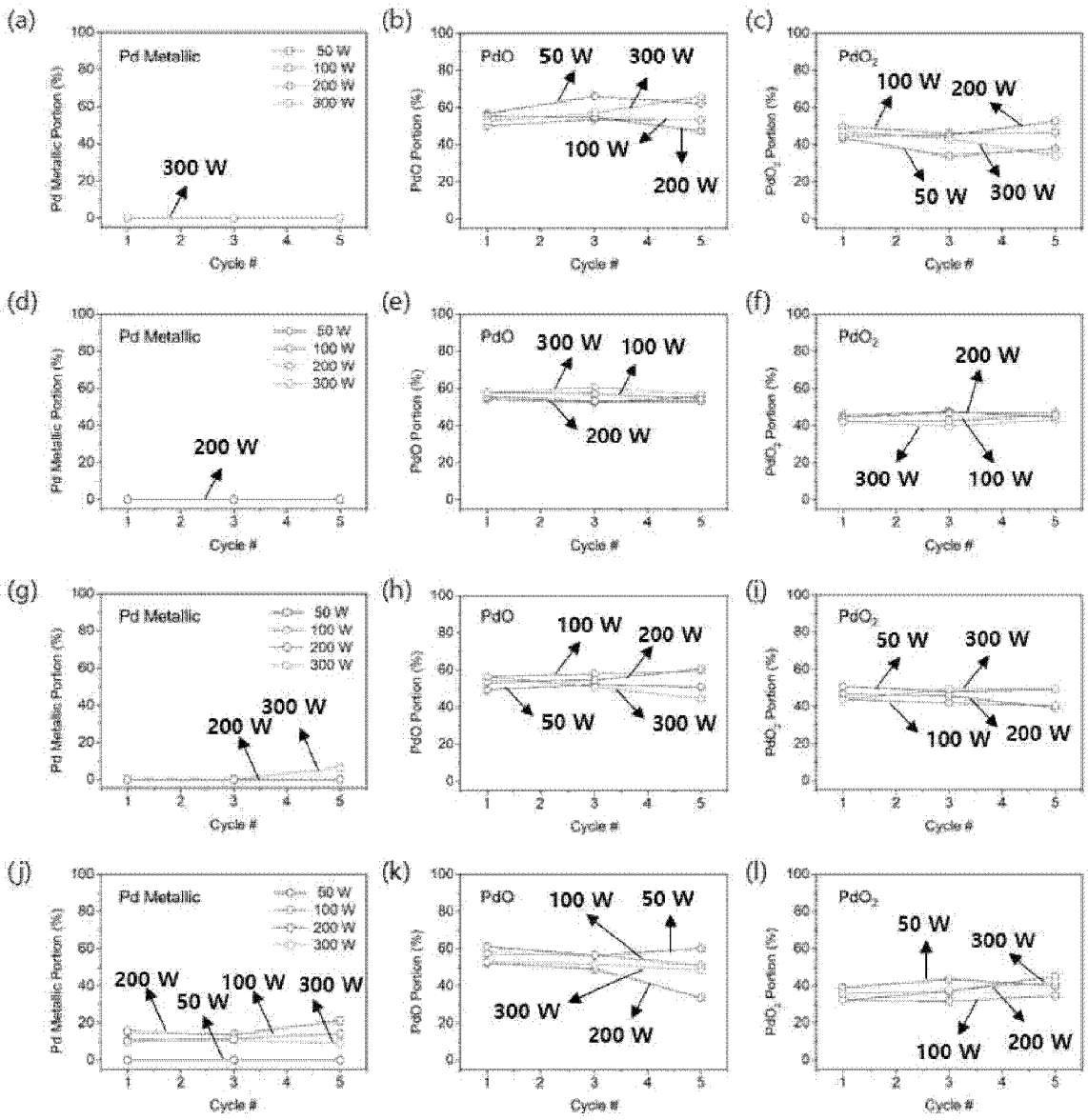
[도23]


(a)
Original OCV
Modified OCV
Open Circuit Voltage (V)
Modified OCV
Original OCV
Joule-heating Time Duration (s)
(b)
PdO2
Modified PdO2
Portion (%)
PdO2
Modified PdO2
Joule-heating Time Duration (s)
(c)
Original OCV
Modified OCV
Open Circuit Voltage (V)
Modified OCV
Original OCV
Joule-heating Time Duration (s)
(d)
PdO2
Modified PdO2
Portion (%)
PdO2
Modified PdO2
Joule-heating Time Duration (s)
(e)
Original OCV
Modified OCV
Open Circuit Voltage (V)
Modified OCV
Original OCV
Joule-heating Time Duration (s)
(f)
PdO2
Modified PdO2
Portion (%)
PdO2
Modified PdO2
Joule-heating Time Duration (s)

[도24]


Resistance (Ω)
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
0
1
2
3
4
5
Joule-heating Time Duration (s)

[도25]


(a)
Pd Metallic
50 W
100 W
200 W
300 W
300 W
Pd Metallic Portion (%)
Cycle #
(b)
PdO
50 W
300 W
100 W
200 W
PdO Portion (%)
Cycle #
(c)
PdO2
100 W
200 W
50 W
300 W
PdO2 Portion (%)
Cycle #
(d)
Pd Metallic
200 W
(e)
PdO
300 W
100 W
200 W
(f)
PdO2
200 W
300 W
100 W
(g)
Pd Metallic
300 W
200 W
(h)
PdO
100 W
200 W
50 W
300 W
(i)
PdO2
50 W
300 W
100 W
200 W
(j)
Pd Metallic
200 W
50 W
100 W
300 W
(k)
PdO
100 W
50 W
300 W
200 W
(l)
PdO2
50 W
300 W
100 W
200 W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2021/017991

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 14/00(2006.01)i; **H02N 11/00**(2006.01)i; **G01N 27/407**(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 14/00(2006.01); E03D 13/00(2006.01); H02N 11/00(2006.01); H02N 3/00(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 습도(humidity), 에너지 하베스터(energy harvester), 탄소(carbon), 전이금속(transition metal)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	XU, Tong et al. An efficient polymer moist-electric generator. Energy & Environmental Science. 20 February 2019, Vol. 12, Issue 3, pp. 1-9 [Retrieved on 24 February 2022]. Retrieved from <Royal Society of Chemistry, https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2019/ee/c9ee00252a>. See page 3 and figure 4.	1-12
A	WANG, Haiyan et al. Transparent, self-healing, arbitrary tailorable moist-electric film generator. Nano Energy. January 2020, Vol. 67, Article 104238, pp. 1-7 [Retrieved on 24 February 2022]. Retrieved from <Science Direct, https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211285519309450#!>. See page 1 and figure 1.	1-12
A	WO 2019-144931 A1 (TSINGHUA UNIVERSITY) 01 August 2019 (2019-08-01) See page 6, line 15 - page 7, line 19 and figure 1.	1-12
A	CN 109546890 A (TSINGHUA UNIVERSITY) 29 March 2019 (2019-03-29) See paragraphs [0035]-[0057] and figures 1-2.	1-12

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
14 March 2022	**14 March 2022**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office **Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 35208**	
Facsimile No. **+82-42-481-8578**	Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2020-0121508 A (IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY)) 26 October 2020 (2020-10-26) See paragraphs [0064]-[0074] and figures 6-7.	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2021/017991

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2019-144931 A1	01 August 2019	CN 108365776 A	03 August 2018
		CN 108365776 B	28 August 2020
CN 109546890 A	29 March 2019	CN 109546890 B	31 July 2020
		WO 2020-147443 A1	23 July 2020
KR 10-2020-0121508 A	26 October 2020	None	

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2021/017991

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 14/00(2006.01)i; **H02N 11/00**(2006.01)i; **G01N 27/407**(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 14/00(2006.01); E03D 13/00(2006.01); H02N 11/00(2006.01); H02N 3/00(2006.01)

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 습도(humidity), 에너지 하베스터(energy harvester), 탄소(carbon), 전이금속(transition metal)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	TONG XU 등. An efficient polymer moist-electric generator. Energy & Environmental Science. 2019.02.20, Vol. 12, Issue 3, 페이지 1-9 [검색일 2022-02-24]. 출처 <Royal Society of Chemistry, https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2019/ee/c9ee00252a>. 페이지 3 및 도면 4 참조.	1-12
A	HAIYAN WANG 등. Transparent, self-healing, arbitrary tailorable moist-electric film generator. Nano Energy. 2020.01, Vol. 67, Article 104238, 페이지 1-7 [검색일 2022-02-24]. 출처 <Science Direct, https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211285519309450#!>. 페이지 1 및 도면 1 참조.	1-12
A	WO 2019-144931 A1 (TSINGHUA UNIVERSITY) 2019.08.01 페이지 6, 라인 15 - 페이지 7, 라인 19 및 도면 1 참조.	1-12
A	CN 109546890 A (TSINGHUA UNIVERSITY) 2019.03.29 단락 [0035]-[0057] 및 도면 1-2 참조.	1-12
A	KR 10-2020-0121508 A (한양대학교 산학협력단) 2020.10.26 단락 [0064]-[0074] 및 도면 6-7 참조.	1-12

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☑ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌
"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌
"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌
"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌
"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2022년03월14일(14.03.2022)	**2022년03월14일(14.03.2022)**

ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관
대한민국 특허청 **(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)**	**박혜련**
팩스 번호 **+82-42-481-8578**	전화번호 **+82-42-481-3463**

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2021/017991

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
WO 2019-144931 A1	2019/08/01	CN 108365776 A	2018/08/03
		CN 108365776 B	2020/08/28
CN 109546890 A	2019/03/29	CN 109546890 B	2020/07/31
		WO 2020-147443 A1	2020/07/23
KR 10-2020-0121508 A	2020/10/26	없음	