



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년07월05일

(11) 등록번호 10-2681547

(24) 등록일자 2024년07월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H02N 11/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H02N 11/002 (2013.01)

Y02E 10/30 (2020.08)

(21) 출원번호 10-2021-0168781

(22) 출원일자 2021년11월30일

심사청구일자 2021년11월30일

(65) 공개번호 10-2023-0081076

(43) 공개일자 2023년06월07일

(56) 선행기술조사문헌

Vishal V. R. Nandigana et al.
Asymmetric-Fluidic-Reservoirs Induced High
Rectification Nanofluidic Diode. Scientific
Reports 8, 13941 (2018).
<https://doi.org/10.1038/s41598-018-32284-7>

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 15 항

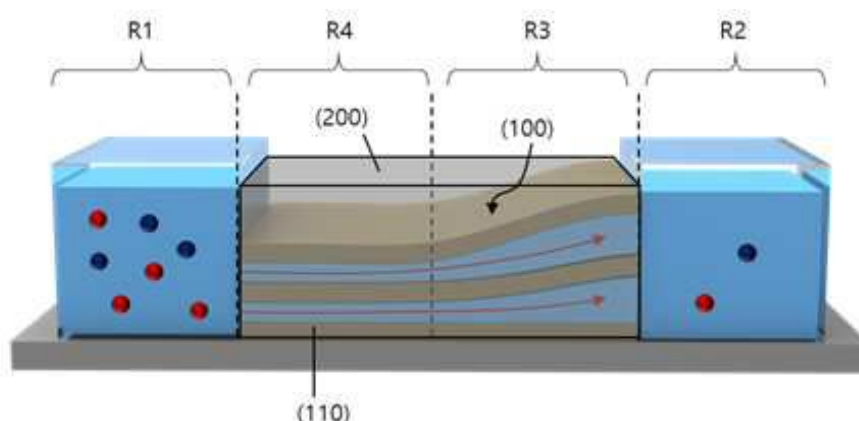
심사관 : 광인구

(54) 발명의 명칭 질석 기반 적층막의 부분 열팽창을 이용한 이온 다이오드 제작법 및 이를 이용한 염분차 발전 시스템

(57) 요약

본 발명은 염분(NaCl)차 에너지 발전 시스템에 관한 것으로, 질석을 재적층한 적층막의 부분 열팽창을 유도하여 제작되는 구조적 비대칭 이온 수송 채널의 제작법과 이를 바탕으로 하는 풍부한 저가의 자원에 의해 전력 생산이 가능한 에너지 발전 시스템에 관한 것이다. 본 발명에 따른 에너지 발전 장치는 용량의 조절이 용이하고 풍부한 저가의 자원에 의해 전력 생산이 가능하고, 크기 특성과 구조적 안정성 특성, 나아가, 필터링 특성을 만족하는 에너지 발전 장치는 해수와 강물에 비슷한 농도의 용액을 이용하여 안정적으로 전기 에너지를 생산할 수 있는 장점이 있다.

대표도 - 도1



(56) 선행기술조사문헌

Gael Nguyen et al., Comparison of bipolar and unipolar ionic diodes, Nanotechnology, vo.21, no.26, 265301 (2010.6.4)

W02017157729 A1

US20100247751 A1

W02020263800 A1

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415174618
과제번호	20012430
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	산업기술알키미스트프로젝트
연구과제명	초임계변환효율 (90%) 뉴로모픽 준가역 에너지 AI 발전 소재
기 여 율	1/1
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2021.05.01 ~ 2022.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

비대칭 구조의 이온 수송 채널을 통한 알칼리 이온의 전도에 의해 전력을 생산하는 에너지 발전 장치이되,
 상기 에너지 발전 장치는 질석이 적층 조립된 적층막을 포함하고,
 상기 적층막은 알칼리 이온이 도입된 제1영역;
 상기 제1영역보다 낮은 농도의 알칼리 이온이 도입되거나 알칼리 이온이 미도입된 제2영역;
 상기 제2영역과 연결되고, 열에 의해 층간 거리가 확장된 제3영역; 및
 상기 제1영역 및 제3영역과 연결되고, 층간 거리가 상기 제3영역보다 작은 제4영역을 포함하는, 에너지 발전 장치.

청구항 2

제1항에 있어서,
 상기 질석의 층 사이에 기상에 함유된 수분이 액상으로 상 변환한 액을 포함하는, 에너지 발전 장치.

청구항 3

제1항에 있어서,
 상기 에너지 발전 장치는 양이온에 대하여 선택성을 가지는, 에너지 발전 장치.

청구항 4

제1항에 있어서,
 상기 질석 층 내부에 리튬 이온을 포함하는, 에너지 발전 장치.

청구항 5

제1항에 있어서,
 상기 제1영역에서 제2영역 방향으로의 제4영역의 길이는 0.5 내지 10 mm인, 에너지 발전 장치.

청구항 6

제1항에 있어서,
 상기 제3영역에서의 적층막 층간 간격은 2 nm 이상인, 에너지 발전 장치.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 제4영역에서의 적층막 층간 간격은 1 내지 9 Å인, 에너지 발전 장치.

청구항 8

제1항에 있어서,

하기 조건 1, 2 및 3 만족시 상기 제1영역과 제2영역 사이의 컨덕턴스(non-ohmic conductance)는 하기 식 1을 만족하는, 에너지 발전 장치.

조건 1: 제1영역과 제2영역에서 동일한 알칼리 이온 농도,

조건 2: 제3영역에서 제4영역 까지의 길이 3 mm 내지 6 mm,

조건 3: -0.4V 내지 +0.4V의 전압 스윙 범위

(식 1)

$$1 < I_{(+)} / I_{(-)}$$

(상기 식 1에서, $I_{(+)}$ 는 양의 전압 범위일 때의 전류 값이며, $I_{(-)}$ 는 음의 전압 범위일 때의 전류 값이고, $I_{(+)} / I_{(-)}$ 은 정류비(rectification ratio)이다.)

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 에너지 발전 장치에서 발전되는 총 전력 또는 출력 전압은 상기 적층막의 두께, 폭 및 길이에서 선택되는 하나 이상의 물리적 인자(physical factor); 및 제1영역에 도입된 알칼리 이온의 총 몰수 및 제2영역에 도입된 알칼리 이온의 총 몰수에서 선택되는 하나 이상의 화학적 인자(chemical factor);에서 선택되는 하나 이상의 인자(factor)에 의해 제어되는, 에너지 발전 장치.

청구항 10

(a) 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 에너지 발전 장치의 제1영역과 제2영역에 서로 다른 농도의 용액을 도입하는 단계; 및

(b) 제1영역과 제2영역에 전극을 연결하는 단계;를 포함하는, 에너지 발전 장치의 사용방법.

청구항 11

(a) 질석을 적층 조립하여 적층막을 제조하는 단계;

(b) 상기 적층막의 제3영역을 물리적으로 고정하는 단계;

(c) 상기 적층막의 제4영역을 고온에 노출시키는 단계;

(d) 상기 고온에 노출된 적층막 내부의 이온을 교환하는 단계;

(e) 상기 제3영역과 제4영역을 물리적으로 고정하는 단계; 및

(f) 상기 적층막을 제1영역 및 제2영역에 연결하는 단계;를 포함하되,

상기 제3영역은 제2영역 및 제4영역과 연결되고, 상기 제4영역은 제1영역 및 제3영역과 연결되는, 에너지 발전 장치의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 단계 (c)의 부분적인 열 팽창시의 온도는 500℃ 이상인, 에너지 발전 장치의 제조방법.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 단계 (d)의 이온 교환 단계는 적층막 내부의 양이온을 소듐 이온으로 교환한 후, 리튬 이온으로 다시 교환하는, 에너지 발전 장치의 제조방법.

청구항 14

제11항에 있어서,

상기 단계 (b) 및 단계 (e)에서 물리적 고정은 경화성 수지를 도포하고 결화시킨 수지 스트립에 의하여 이루어지는, 에너지 발전 장치의 제조방법.

청구항 15

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 에너지 발전 장치가 직렬 연결된, 에너지 발전 모듈.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 염분(NaCl)차 에너지 발전 시스템에 관한 것으로, 질석을 재적층한 적층막의 부분 열팽창을 유도하여 제작되는 구조적 비대칭 이온 수송 채널의 제작법과 이를 바탕으로 하는 풍부한 저가의 자원에 의해 전력 생산이 가능한 에너지 발전 시스템에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 특정한 방향으로의 이온 전도가 가능하고, 반대 방향으로의 이온 전도를 억제할 수 있는 이온 정류 현상(ion current rectification)은 이온이 통과하는 채널의 구조가 비대칭적 일 때 유도될 수 있다. 비대칭적 구조의 채널 내부로 이온이 통과하면 특정 방향으로의 채널 내부에 이온 축적(accumulation)이 일어나고, 반대 방향으로의 이온 결핍(depletion)이 일어난다. 채널 내부에 이온이 결핍되면 채널의 이온 전도도는 낮아지고, 축적되면 이온 전도도가 높아진다. 이러한 전도의 방향성은 원하지 않는 방향으로의 이온 전도를 방지할 수 있기 때문에 염분차 발전에서 전류가 역류하는 것을 방지하여 저항을 크게 줄이고 발전량을 증가시킬 수 있다.

[0004] 비대칭적 구조의 이온 수송 채널을 가지는 구조가 염분차 발전 시스템에 도입되기 위해서는 몇 가지 중요한 조건을 가진다. 첫째, 장시간 동안 일정한 성능을 유지하기 위한 이온 수송 채널의 구조적 안정성이 필요하고, 둘째, 단위 멤브레인 내에 비대칭적 구조의 이온 수송 채널을 다량으로 형성할 수 있는 제작 방법의 용이성이 필요하며, 셋째, 멤브레인의 이온 수송 채널의 연속성이 필요하다.

[0005] 몇몇 비대칭적 구조의 이온 수송 채널이 염분차 발전 장치에 도입되고 있으나, 화학적 에칭에 의한 채널 제작 방법은 복잡하고 비용이 많이 드는 단점을 가지고, 서로 다른 기공 사이즈를 가지는 다공성 고분자 기반 멤브레인을 접합하는 방법은 채널이 비연속적으로 연결될 수 있어 저항이 커지는 단점을 가진다.

[0006] 따라서 구조적 안정성, 채널 다량 제작 가능 여부, 채널의 연속성을 모두 만족하는 비대칭 구조의 이온 수송 채널의 도입은 여전히 요원한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명의 목적은 질석 기반 적층막의 부분 열팽창을 통하여 이온 정류(ion rectification)를 일으키는 비대칭적 구조의 채널을 제공하여 염분차 에너지 발전에 적용될 수 있는 이온 수송 채널을 제공하는 것이다.
- [0009] 본 발명의 다른 목적은 비대칭적 구조의 채널을 사용하여 용량의 조절이 용이하고 풍부한 저가의 자원에 의해 전력 생산이 가능한 에너지 발전 장치를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명은 비대칭 구조의 이온 수송 채널을 통한 알칼리 이온의 전도에 의해 전력을 생산하는 에너지 발전 장치 이되, 상기 에너지 발전 장치는 질석이 적층 조립된 적층막을 포함하고, 상기 적층막은 알칼리 이온이 도입된 제1영역; 상기 제1영역보다 낮은 농도의 알칼리 이온이 도입되거나 알칼리 이온이 미도입된 제2영역; 상기 제2영역과 연결되고, 열에 의해 층간 거리가 확장된 제3영역; 및 상기 제1영역 및 제3영역과 연결되고, 층간 거리가 상기 제3영역보다 작은 제4영역을 포함하는 에너지 발전 장치를 제공한다.
- [0012] 본 발명에 따른 에너지 발전 장치에 있어서, 상기 질석의 층 사이에 기상에 함유된 수분이 액상으로 상 변태한 액을 포함할 수 있고, 양이온에 대하여 선택성을 가질 수 있으며, 질석 층 내부에 리튬 이온을 포함할 수 있다.
- [0013] 본 발명에 따른 에너지 발전 장치에 있어서, 상기 제1영역에서 제2영역 방향으로의 제4영역의 길이는 0.5 내지 10 mm 일 수 있고, 상기 제3영역에서의 적층막 층간 간격은 2 nm 이상일 수 있으며, 상기 제4영역에서의 적층막 층간 간격은 1 내지 9 Å 일 수 있다.
- [0014] 본 발명에 따른 에너지 발전 장치에 있어서, 하기 조건 1, 2 및 3 만족시 상기 제1영역과 제2영역 사이의 컨덕턴스(non-ohmic conductance)는 하기 식 1을 만족할 수 있다.
- [0015] 조건 1: 제1영역과 제2영역에서 동일한 알칼리 이온 농도,
- [0016] 조건 2: 제3영역에서 제4영역 까지의 길이 3 mm 내지 6 mm,
- [0017] 조건 3: -0.4V 내지 +0.4V의 전압 스윙 범위
- [0018] (식 1)
- [0019] $1 < I_{(+)} / I_{(-)}$
- [0020] (상기 식 1에서, $I_{(+)}$ 는 양의 전압 범위일 때의 전류 값이며, $I_{(-)}$ 는 음의 전압 범위일 때의 전류 값이고, $I_{(+)} / I_{(-)}$ 은 정류비(rectification ratio)이다.)
- [0021] 본 발명에 따른 에너지 발전 장치에 있어서, 상기 에너지 발전 장치에서 발전되는 총 전력 또는 출력 전압은 상기 적층막의 두께, 폭 및 길이에서 선택되는 하나 이상의 물리적 인자(physical factor); 및 제1영역에 도입된 알칼리 이온의 총 몰수 및 제2영역에 도입된 알칼리 이온의 총 몰수에서 선택되는 하나 이상의 화학적 인자(chemical factor);에서 선택되는 하나 이상의 인자(factor)에 의해 제어될 수 있다.
- [0022] 본 발명은 (a) 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 에너지 발전 장치의 제1영역과 제2영역에 서로 다른 농도의 용액을 도입하는 단계; 및 (b) 제1영역과 제2영역에 전극을 연결하는 단계;를 포함하는 에너지 발전 장치의 사용방법을 제공한다.
- [0023] 본 발명은 (a) 질석을 적층 조립하여 적층막을 제조하는 단계; (b) 상기 적층막의 제3영역을 물리적으로 고정하는 단계; (c) 상기 적층막의 제4영역을 고온에 노출시키는 단계; (d) 상기 고온에 노출된 적층막 내부의 이온을 교환하는 단계; (e) 상기 제3영역과 제4영역을 물리적으로 고정하는 단계; 및 (f) 상기 적층막을 제1영역 및 제2영역에 연결하는 단계;를 포함하되, 상기 3영역은 제2영역 및 제4영역과 연결되고, 상기 제4영역은 제1영역 및 제3영역과 연결되는 에너지 발전 장치의 제조방법을 제공한다.
- [0024] 본 발명의 에너지 발전 장치의 제조방법에 있어서, 상기 단계 (c)의 부분적인 열 팽창시의 온도는 500℃ 이상일 수 있고, 상기 단계 (d)의 이온 교환 단계는 적층막 내부의 양이온을 소듐 이온으로 교환한 후, 리튬 이온으로 다시 교환할 수 있으며, 상기 단계 (b) 및 단계 (e)에서 물리적 고정은 경화성 수지를 도포하고 결화시킨 수지 스트립에 의하여 이루어질 수 있다.

[0025] 본 발명은 상기 에너지 발전 장치가 직렬 연결된 에너지 발전 모듈을 제공한다.

발명의 효과

[0027] 본 발명에 따른 에너지 발전 장치는 용량의 조절이 용이하고 풍부한 저가의 자원에 의해 전력 생산이 가능하고, 크기 특성과 구조적 안정성 특성, 나아가, 필터링 특성을 만족하는 에너지 발전 장치는 해수와 강물에 비슷한 농도의 용액을 이용하여 안정적으로 전기 에너지를 생산할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 본 발명의 일 구체예에 따른 에너지 발전 장치를 도시한 사시도이다.

도 2는 본 발명의 일 구체예에 따른 비대칭적 구조의 적층막을 제작하기 위한 부분 열팽창 과정을 나타낸 모식도이다.

도 3은 본 발명의 일 구체예에 따른 에너지 발전 장치에 사용된 질석 단일 나노시트 주사탐침현미경 분석 결과이다.

도 4는 본 발명의 일 구체예에 따른 질석 나노시트를 적층 조립한 적층막의 디지털 카메라 이미지, 전계 방출형 주사전자현미경으로 촬영한 이미지 및 에너지 분산형 분광분석법에 의한 성분 분석 결과이다.

도 5는 본 발명의 일 구체예에 따른 에너지 발전 장치에 사용된 부분 팽창법을 적용한 비대칭 적층막의 디지털 이미지 및 전계 방출형 주사전자현미경으로 촬영한 측면 이미지이다.

도 6은 본 발명의 일 구체예에 따른 에너지 발전 장치에 사용된 질석, 적층막의 비팽창된 부분과 팽창된 부분의 X선 회절 패턴을 측정한 그래프이다.

도 7는 본 발명의 일 구체예에 따른 에너지 발전 장치에 0.01 M NaCl의 용액이 존재할 때의 전류-전압 그래프(도 7(a)) 및 부분 팽창이 되지 않은 적층막의 전류-전압 그래프(도 7(b))이다.

도 8은 본 발명의 일 구체예에 따른 에너지 발전 장치의 제1영역에 0.5 M NaCl을 도입하고, 제2영역에 0.01 M NaCl을 도입하였을 때, 에너지 발전 장치의 특성을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 에너지 발전 장치를 상세히 설명한다.

[0031] 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다.

[0032] 이 때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명을 생략한다.

[0033] 또한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.

[0034] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 제1, 제2 등의 용어는 한정적인 의미가 아니라 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하는 목적으로 사용된다.

[0035] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 포함하다 또는 가지다 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 또는 구성 요소가 존재함을 의미하는 것이고, 특별히 한정하지 않는 한, 하나 이상의 다른 특징들 또는 구성요소가 부가될 가능성을 미리 배제하는 것은 아니다.

[0036] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서, 막(층), 영역, 구성 요소 등의 부분이 다른 부분 위에 또는 상에 있다고 할 때, 다른 부분과 접하여 바로 위에 있는 경우뿐만 아니라, 그 중간에 다른 막(층), 다른 영역, 다른 구성 요소 등이 개재되어 있는 경우도 포함한다.

[0038] 본 발명에 따른 에너지 발전 장치는 비대칭 구조의 이온 수송 채널을 통한 알칼리 이온의 전도에 의해 전력(기전력을 포함)을 생산하는 에너지 발전 장치이되, 상기 에너지 발전 장치는 질석이 적층 조립된 적층막을 포함하

고, 상기 적층막은 알칼리 이온이 도입된 제1영역; 상기 제1영역보다 낮은 농도의 알칼리 이온이 도입되거나 알칼리 이온이 미도입된 제2영역; 상기 제2영역과 연결되고, 열에 의해 층간 거리가 확장된 제3영역; 및 상기 제1영역 및 제3영역과 연결되고, 층간 거리가 상기 제3영역보다 작은 제4영역을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0040] 상기 에너지 발전 장치를 도시한 사시도를 통하여 에너지 발전의 원리를 설명한다. 도 1을 참조하면, 먼저 질석(110)이 적층되고, 상기 질석층 상에 비대칭적으로 부분 팽창된 멤브레인(100)이 적층되며, 이를 포함하는 적층막은 제3영역(R3)과 제4영역(R4)으로 나누어진다. 상기 제3영역 및 제4영역은 알칼리 이온이 도입된 제1영역(R1) 및 제1영역 대비 저농도의 알칼리 이온이 도입되거나 알칼리 이온이 미도입된 제2영역(R2)과 연결된다. 제3영역과 제4영역은 제1영역에서 제2영역으로 이온이 통과할 수 있는 채널의 역할을 하고, 도 1에서 붉은색 화살표는 이온의 이동 방향을 나타낸다.

[0041] 상기 에너지 발전 장치는 비대칭적 구조를 가짐에 따라 이온이 흐르는 층간 간격이 서로 다르고, 이에 따라 이온이 제4영역에서 제3영역으로 흐를 때와 반대 방향으로 흐를 때의 이온 전도성이 달라진다. 즉, 특정 이온이 흐를 수 있게 하는 이온 선택성과 이온이 특정 방향으로 우선적으로 통과할 수 있게 하는 정류(rectification) 역할을 수행할 수 있다. 보다 구체적으로, 제4영역과 제3영역은 고농도의 제1영역에서 저농도의 제2영역으로 양의 부호를 가지는 알칼리 이온이 흐를 수 있는 통로의 역할을 함과 동시에, 구조적으로 비대칭성을 가지기 때문에 제1영역에서 제2영역 방향으로 높은 이온 전도도를 유도하고, 반대방향으로는 이온 전도도를 억제할 수 있다.

[0043] 본 발명의 일 구체예에 따른 에너지 발전 장치는 이온 전도의 방향성을 가지는 비대칭적 구조를 도입함으로써 역방향의 이온 전도를 억제하여 에너지 발전 시 저항을 낮출 수 있고, 수분을 포함하는 재료를 부분적으로 팽창시켜 비대칭적 구조를 제조할 수 있다. 또한, 박리를 용이하게 하기 위하여 물질 층 내는 강한 결합을 하는 반면, 물질 층 간은 약한 결합을 하는 재료를 사용하는 것이 좋다.

[0044] 이에, 본 발명에 따른 에너지 발전 장치에는 질석이 사용될 수 있다. 질석은 2개의 사면체 규산염 층(tetrahedral silicate sheet) 사이에 끼워진 마그네슘 기반 팔면체 층(Mg-based octahedral sheet)으로 구성되고, pylosilicate에 속하는 층상형 광물로, 질석 물질 층 내는 공유결합이나 이온결합 등과 같은 강한 화학 결합을 하는 반면, 질석 물질 층 간은 반데르발스 힘 등과 같은 약한 인력에 의해 결합된다. 이러한 질석이 적층 조립된 적층막은 층 간의 약한 반데르발스 결합에 의해 수 Å수준의 층간 거리를 제공할 수 있다.

[0045] 또한, 질석의 층 사이에 기상에 함유된 수분이 액상으로 상 변환한 액을 포함할 수 있기 때문에 질석이 적층된 적층막 사이의 수분이 열을 가함에 의하여 증발하면서 부분적으로 팽창하여 비대칭 구조를 제조할 수 있는 장점이 있다.

[0046] 또한, 상기 질석은 질석 내부의 사면체 층에 존재하는 4가의 규소(Si)가 일부 3가의 알루미늄(Al)으로 치환되는 동형 치환에 의하여 층 전하를 가질 수 있다. 상기 질석이 층 전하를 가지게 될 경우, 양이온에 대한 정전기적 인력 및 음이온에 대한 정전기적 척력을 발생시켜, 제3영역에서 양이온 선택도가 증가하기 때문에 양이온에 대하여 선택성을 가지는 에너지 발전 장치를 제조할 수 있다.

[0047] 또한, 질석 층 내부에는 포타슘, 마그네슘 등의 양이온이 포함될 수 있는데, 본 발명의 에너지 발전 장치에 포함되는 질석 층 내부에는 이러한 양이온이 리튬 이온으로 교환될 수 있고, 리튬 이온은 수화 직경이 다른 양이온보다 크기 때문에 층 간격이 벌어져서 박리를 용이하게 수행할 수 있는 장점이 있다.

[0048] 일 구체예에 있어, 질석의 평균 직경은 100 nm 내지 90 μ m 일 수 있고, 바람직하게는 100 nm 내지 10 μ m 일 수 있으며, 보다 바람직하게는 100 nm 내지 900 nm 일 수 있고, 가장 바람직하게는 100 nm 내지 700 nm 일 수 있다. 상기 범위의 평균 직경을 만족함에 따라, 적층막에서 두께 방향은 물론, 면 방향으로의 질석 간 이격 공간이 차지하는 비율이 달라질 수 있고, 이러한 이격 비율은 알칼리 이온, 특히 소듐 이온의 선택도와 전도도에 영향을 미칠 수 있다.

[0050] 일 구체예에 있어, 상기 제1영역에는 알칼리 이온이 도입될 수 있고, 제2영역에는 제1영역보다 낮은 농도로 알칼리 이온이 도입되거나 알칼리 이온이 미도입 될 수 있다. 이에, 제1영역과 제2영역 간에는 알칼리 이온의 농도차가 형성될 수 있기 때문에 제1영역은 고농도 영역으로, 제2영역은 저농도 영역으로도 지칭될 수 있다.

[0051] 상기 알칼리 이온은 Li^+ , Na^+ , K^+ , Ru^+ , Cs^+ 또는 이들의 혼합 이온 등을 들 수 있고, 바람직하게는 Na^+ 일 수 있다. 상기 알칼리 이온은 지구상에 풍부하게 존재하여 원료의 수급이 용이하고 전력 생산 비용을 크게 절감할 수 있으며, 경쟁 양이온들의 존재 하에 제3영역의 크기 특성에 의해 목적하는 알칼리 이온이 선택적으로 제3영역을

통해 이동할 수 있는 장점이 있다.

- [0052] 제1영역과 제2영역에 도입되는 알칼리 이온의 몰수 차는 에너지 발전 장치에서 발전될 수 있는 총 전력에 주로 영향을 미칠 수 있다. 이에, 제3영역과 제4영역이 일정한 디멘전을 갖는 경우, 제1영역과 제2영역간 알칼리 이온의 농도차가 클수록 보다 큰 전력을 생산할 수 있다. 또한, 제1영역과 제2영역간 일정한 알칼리 이온 농도차를 갖는 경우, 제3영역과 제4영역의 디멘전이 클수록 보다 큰 전력을 생산할 수 있다. 이는, 제1영역과 제2영역간 알칼리 이온의 농도 차에 의해, 제4영역과 제3영역을 통해 제1영역에서 제2영역으로 알칼리 이온이 이동하며 기전력이 생성되기 때문이다.
- [0053] 제4영역과 제3영역의 디멘전 및 제1영역과 제2영역에서의 알칼리 이온의 농도(도입된 알칼리 이온의 총 몰수)는 에너지 발전 장치의 구체적인 활용 분야에 따라 요구되는 발전 특성을 고려하여 적절히 조절될 수 있다.
- [0055] 일 구체예에 있어, 상기 제1영역과 제2영역을 구획하는 제3영역과 제4영역은 물리적 구속에 의해 층간 거리가 각각 일정하게 유지될 수 있다. 이에, 적층막이 액상과 접하는 경우에도, 제3영역과 4영역에서 질석의 층간 거리는 변하지 않고 그대로 유지될 수 있다. 상기 구조를 가짐으로 인하여 구조적 안정성을 가질 수 있고, 비대칭적 구조를 가지는 제3영역과 4영역으로 인해 원하지 않는 방향으로 이온 전도를 방지하면서, 제1영역에서 제2영역으로 알칼리 이온이 이동함으로써 에너지를 생산할 수 있다.
- [0056] 여기서 제3영역과 4영역이 제1영역과 제2영역을 구획한다 함은, 적층막의 서로 직교하는 세 방향인 두께 방향, 폭 방향, 길이 방향 모두에서, 제1영역과 제2영역이 서로 직접 접하여 경계를 이루지 않고, 제1영역과 제2영역이 제3영역과 4영역을 통해 간접적으로 접하는 것을 의미한다. 이에, 제1영역과 제2영역을 구획할 수 있는 한, 제3영역 및 4영역의 구체 위치나 형태는 특별히 한정되지 않는다.
- [0057] 상기 제3영역과 제4영역에는 제1영역과 제2영역간의 알칼리 이온 농도 차에 의한 알칼리 이온의 농도 구배(gradient)가 형성될 수 있다. 제1영역에서 제2영역 방향으로의 제4영역과 제3영역의 길이(이하, 멤브레인의 폭)는 에너지 발전 장치의 이온 전도도(ionic conductance)에 영향을 미칠 수 있다. 여기서 제4영역의 폭은 0.5 mm 내지 10 mm, 바람직하게는 1 mm 내지 6 mm, 보다 바람직하게는 1 mm 내지 5 mm 일 수 있고, 제4영역이 상기 범위의 폭을 만족하는 경우 일정한 알칼리 이온 농도 구배를 형성하여 크기 특성에 의해 목적하는 알칼리 이온의 선택적 전도가 안정적으로 이루어질 수 있는 장점이 있다. 이 때, 상기 제3영역과 제4영역은 물리적 구속 부재(200)에 의해 구속된 영역으로 규정될 수 있기 때문에, 제3영역과 제4영역의 폭은 물리적 구속 부재(200)의 폭에 상응할 수 있다.
- [0058] 상기 물리적 구속 부재는 멤브레인에 공고하게 결합되어 질석층의 층간 거리가 변화되는 것을 물리적으로 구속할 수 있으며, 금속 이온과 수분 등에 안정한 리지드(rigid)한 물질이면 족하다. 일 예로, 상기 물리적 구속 부재는 멤브레인을 폭 방향으로 가로지르며, 양 측면(두께 방향의 양 표면)을 덮도록 멤브레인에 부착된 수지 스트립일 수 있다. 이 때, 양 측면을 덮는다 함은 멤브레인의 측면 전 영역을 덮는 의미가 아닌 제3영역에 속하는 측면을 덮는 의미로 해석되어야 한다. 여기서 상기 수지는 열, 광(UV 포함), 및/또는 화학적 경화 가능한 경화성 수지일 수 있으며, 경화성 수지는 경화에 의해 폴리카보네이트계 수지, 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌 수지, 올레핀계 수지, 에폭시계 수지, 멜라민계 수지, 또는 불포화 폴리에스테르계 수지등이 제조될 수 있는 통상의 경화성 물질이면 족하다. 이에 따라, 수지 스트립은 경화된 폴리카보네이트계 수지, 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌 수지, 올레핀계 수지, 에폭시계 수지, 멜라민계 수지, 또는 불포화 폴리에스테르계 수지 등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0059] 일 구체예에 있어, 상기 제3영역(팽창 영역)의 경우, Cu K α 선을 이용한 X선 회절 패턴에서 저각 범위인 5 내지 15°의 2 θ 범위에 존재하는 회절 피크의 세기가 약해진 것을 알 수 있다. 또한, 해당 2 θ 영역에서 뚜렷한 회절 피크가 발견되지 않는 것으로 보아 적층막의 층간 간격이 2 nm 이상인 것을 알 수 있고, 바람직하게는 2 내지 10 nm 일 수 있고, 가장 바람직하게는 3 내지 6 nm 일 수 있다.
- [0060] 상기 적층막의 제4영역(비팽창 영역)의 층간 거리는 Cu K α 선을 이용한 X선 회절 패턴에서 저각 범위인 5 내지 15°의 2 θ 범위에 존재하는 회절 피크의 피크 위치를 통해 산출된 것일 수 있다. 또한, 제4영역에서 알칼리 이온을 선택적으로 전도할 수 있게 하는 크기는 질석 층 간의 갭(gap) 크기(두께 방향의 빈 공간 크기)로, 이러한 갭 크기는 질석 층 간격에서 질석 층 자체의 두께를 감하여 산출될 수 있다. 비한정적인 예로, 제4영역의 적층막 층간 거리는 1 내지 9 Å 일 수 있고, 바람직하게는 3 내지 6 Å 일 수 있고, 가장 바람직하게는 4 내지 6 Å 일 수 있다.
- [0062] 일 구체예에 있어, 상기 적층막의 두께는 10⁻¹ μm 오더 내지 10² μm 오더 수준일 수 있으며, 적층막의 길이는

10^{-1} cm 오더 내지 10^1 cm 오더 수준일 수 있고, 적층막의 폭은 10^{-1} cm 오더 내지 10^1 cm 오더 수준일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0064] 일 구체예에 있어, 하기 조건 1, 2 및 3 만족시 상기 제1영역과 제2영역 사이의 컨덕턴스(non-ohmic conductance)는 하기 식 1을 만족할 수 있다.
- [0065] 조건 1: 제1영역과 제2영역에서 동일한 알칼리 이온 농도,
- [0066] 조건 2: 제3영역에서 제4영역 까지의 길이 3 mm 내지 6 mm,
- [0067] 조건 3: -0.4V 내지 +0.4V의 전압 스윙 범위
- [0068] (식 1)
- [0069] $1 < I_{(+)} / I_{(-)}$
- [0070] (상기 식 1에서 $I_{(+)}$ 는 양의 전압 범위일 때의 전류 값이며, $I_{(-)}$ 는 음의 전압 범위일 때의 전류 값이고, $I_{(+)}/I_{(-)}$ 은 정류비(rectification ratio)이다.)
- [0071] 또한, 질석의 평균 직경이 100 nm 내지 10 μ m, 바람직하게는 100 nm 내지 1500 nm, 보다 바람직하게는 100 nm 내지 1000 nm인 경우, 식 1에서 $I_{(+)}/I_{(-)}$ 는 모든 스윙 전압 영역에서 1 이상, 구체적으로 3 이상, 최고 값은 5 이상일 수 있다.
- [0073] 이에 따라, 에너지 발전 장치에서 발전되는 총 전력 또는 출력 전압(또는 출력 전류)은 적층막의 두께, 폭 및 길이에서 선택되는 하나 이상의 물리적 인자(physical factor); 및 제1영역에 도입된 알칼리 이온의 총 몰수 및 제2영역에 도입된 알칼리 이온의 총 몰수에서 선택되는 하나 이상의 화학적 인자(chemical factor)에서 선택되는 하나 이상의 인자(factor)에 의해 제어될 수 있다.
- [0075] 본 발명에 따른 에너지 발전 장치의 사용 방법은 (a) 제1영역과 제2영역에 서로 다른 농도의 용액을 도입하는 단계; 및 (b) 제1영역과 제2영역에 전극을 연결하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0076] 일 구체예에 있어, 상기 (a) 단계에서 제1영역에의 알칼리 이온의 도입은 알칼리 이온을 함유하는 용액을 제1영역에 설계된 농도를 만족하도록 도포함으로써 이루어질 수 있다. 이 때, 용액 내 알칼리 이온과 함께 다른 양이온이나 음이온(알칼리 이온의 카운터 이온을 포함)이 같이 존재하여도 무방하다.
- [0078] 본 발명에 따른 에너지 발전 장치의 제조방법은 (a) 질석을 적층 조립하여 적층막을 제조하는 단계; (b) 상기 적층막의 제3영역을 물리적으로 고정하는 단계; (c) 상기 적층막의 제4영역을 고온에 노출시키는 단계; (d) 상기 고온에 노출된 적층막 내부의 이온을 교환하는 단계; (e) 상기 제3영역과 제4영역을 물리적으로 고정하는 단계; 및 (f) 상기 적층막을 제1영역 및 제2영역에 연결하는 단계;를 포함하되, 상기 제3영역은 제2영역 및 제4영역과 연결되고, 상기 제4영역은 제1영역 및 제3영역과 연결되는 것을 특징으로 한다.
- [0080] 일 구체예에 있어, 상기 (a) 단계에서 적층막은 질석의 분산액을 감압 여과하는 등, 질석의 적층체를 형성하는데 통상적으로 사용되는 방법으로 제조될 수 있다.
- [0081] 일 구체예에 있어, 상기 (c) 단계에서 부분적인 열 팽창을 유도하는 단계는 500℃ 이상의 열에 노출시킬 수 있고, 구체적으로 500℃ 내지 700℃ 온도의 분위기에 노출시키거나, 1000℃ 이상의 불에 직접 노출시키는 방법으로 수행할 수 있다. 도 2를 참조하면, 필름이 기판에 접합되어 있거나, 물질 사이에 물리적인 힘으로 구속되어 있는 경우, 고온에 노출되어도 멤브레인이 팽창할 수 없으나, 필름이 구속되지 않고 자유로울 경우, 멤브레인 내부에 존재하는 수분이 급격하게 기화되어 멤브레인을 팽창시킬 수 있음을 알 수 있다.
- [0082] 일 구체예에 있어, 상기 (d) 단계에서 이온을 교환하는 단계는 질석 층 내부에 존재하는 양이온보다 수화 직경이 큰 이온으로 교환할 수 있고, 상기 이온 교환은 2번에 걸쳐서 교환할 수 있다. 비한정적인 예로, 질석 층 내부에는 포타슘, 마그네슘, 알루미늄 등의 양이온이 포함될 수 있고, 이러한 양이온을 수화 직경이 보다 큰 소듐 이온으로 교환할 수 있으며, 이를 수화 직경이 보다 큰 리튬 이온으로 교환할 수 있다.
- [0083] 일 구체예에 있어, 상기 (b) 단계 및 (e) 단계에서 물리적 고정은 경화성 수지를 도포하고 경화시킨 수지 스트립에 의하여 이루어질 수 있다. 보다 구체적으로, (b) 단계에서는 제4영역에 경화성 수지를 도포할 수 있고, (e) 단계에서는 열에 의해 팽창되지 않은 제4영역과 열팽창된 제3영역을 포함한 영역 전체에 경화성 수지를 도포하되, 적어도 설계된 영역의 양 측면과 상측 표면, 필요시 하측 표면까지 덮도록 경화성 수지를 도포하고, 경

화성 수지의 구체 경화능을 고려하여 열이나 경화제 및/또는 자외선 등과 같은 광을 인가하여 수지 스트립을 형성하여 제조될 수 있다.

[0085] 이하 본 발명을 실시예를 통해 상세히 설명한다. 다만, 이들은 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 권리범위가 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0087] <실시예> 에너지 발전 장치의 제조방법

[0088] 수용액에 분산된 질석(vermiculite) 나노시트를 진공여과법(vacuum filtration method)을 통해 적층 조립하여 질석 적층 조립 멤브레인을 제조하였다. 제조된 멤브레인을 일부분은 대기 상에 노출시키고, 그 외 부분은 슬라이드 글라스 사이에 물리적으로 구속시킨 후, 전기로 내에서 700℃ 온도에서 열팽창 반응을 유도하였다. 부분적으로 열팽창된 질석 멤브레인을 사이즈에 맞게 가위로 자른 후 에폭시를 사용하여 기판에 물리적으로 고정하였다. 멤브레인 양단에 도 1의 제1영역과 제2영역과 같이 알칼리 용액을 담을 수 있는 용기를 제작한 후, 전극을 연결하였다.

[0090] <실험예 1> 에너지 발전 장치의 구조 분석

[0091] 먼저, 본 발명의 에너지 발전 장치의 적층막에 적층되는 질석을 SPM(주사탐침현미경)을 통하여 관찰하였다.

[0092] 도 3에서 알 수 있듯이, 사용된 질석 물질은 대부분 단일층임을 확인할 수 있고, 질석의 평균 직경이 100 nm 내지 1,500 nm 영역에 있음을 확인할 수 있다.

[0094] 다음으로, 본 발명의 에너지 발전 장치의 적층막의 전면을 디지털 카메라 이미지, FE-SEM(전계방출형 주사전자현미경)로 관찰하였고, EDS(분산형 분광분석법)에 의하여 성분을 분석하였다.

[0095] 도 4에서 알 수 있듯이, 적층 조립한 초기 적층막이 질석 물질의 핵심 구성 원소인 Al, Si, Mg으로 구성되어 있음을 확인할 수 있다.

[0097] 다음으로, 본 발명의 에너지 발전 장치의 적층막의 측면을 디지털 카메라 이미지, FE-SEM(전계방출형 주사전자현미경)로 관찰하였다.

[0098] 도 5에서 알 수 있듯이, 팽창되지 않은 질석 적층막의 단면은 전형적으로 조밀하게 적층된 구조이나, 팽창된 질석 적층막의 단면은 수십 나노 사이즈의 갭이 형성되고, 그 이상으로 팽창되어 있음을 확인할 수 있다. 또한, 초기 질석 멤브레인의 두께는 약 3 μm 이고, 팽창된 부분의 두께는 10 내지 30 μm 에 가깝다. 팽창된 부분과 팽창되지 않은 부분 모두 길이가 3 mm이고 경화 수지에 의해 구조가 고정된 상태임을 확인할 수 있다.

[0100] 다음으로, 본 발명의 에너지 발전 장치에 사용된 질석, 부분 팽창된 적층 구조에서 팽창된 부분과 팽창되지 않은 부분의 X선 회절 패턴을 측정하였다.

[0101] 도 6에서 알 수 있듯이, 질석의 7.3° ($d_{001}=12.1 \text{ \AA}$) 및 6° ($d_{001}=14.5 \text{ \AA}$)에 중심을 둔 피크는 각각 1개 및 2개의 수화 층이 있는 Mg-질석의 {001} d-간격 (d-spacing)에 해당된다. 8.6° ($d_{001}=10.3 \text{ \AA}$)의 피크는 K-질석의 {001} 회절에 기인한다. 재적층된 질석 멤브레인은 7.19° ($d_{001}=12.3 \text{ \AA}$)의 단일 피크를 보여주고, 리튬이 삽입되고 건조된 질석의 간격과 일치하는 것을 알 수 있다. 이를 통해 박리 단계에서 질석 원재료에 존재하는 포타슘 이온(K^+)과 마그네슘 이온 (Mg^{2+})이 리튬이온 (Li^+)으로 성공적으로 교환되었음을 알 수 있다. 팽창된 부분의 X-선 회절 패턴에서 저각 범위, 5 내지 15°의 2 θ 범위에 존재하는 회절 피크의 세기가 약해진 것을 알 수 있다. 또한, 해당 2 θ 영역에서 뚜렷한 회절 피크가 발견되지 않는 것으로 보아 제4영역 부분의 멤브레인의 층간 간격이 2 nm 이상인 것을 알 수 있다.

[0103] <실험예 2> 에너지 발전 장치의 성능 측정

[0104] 본 발명의 에너지 발전 장치에 0.01 M NaCl 용액이 제1영역과 제2영역에 동일하게 존재할 때 및 부분 팽창이 되지 않은 적층막의 동일 농도에서의 전류-전압을 측정하였다.

[0105] 도 7(a)는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 에너지 발전 장치에 0.01 M NaCl 용액이 제1영역과 제2영역에 동일하게 존재할 때의 전류-전압 그래프이고, 도 7(b)는 부분 팽창이 되지 않은 적층막의 동일 농도에서의 전류-전압 그래프이다.

[0106] 전압 스윙 범위 -0.4 V ~ 0.4 V에서 전류를 측정한 결과, 비대칭적 구조를 가지는 적층막은 음의 전압 바이어스보다 양의 전압 바이어스에서 전류 값이 더 높은 것을 알 수 있다. 이는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 비

대칭적 구조 적층막에서 이온 정류 현상을 나타내는 것을 알 수 있다. 이에 반하여, 부분 팽창이 되지 않은 적층막은 전압 스윙 범위 $-0.4 \text{ V} \sim 0.4 \text{ V}$ 에서 전류를 측정할 결과, 정류 현상 없이 양/음의 전압 범위에서 전류 값이 유사함을 알 수 있다.

[0108] 다음으로, 본 발명의 에너지 발전 장치에 해수와 동일한 농도인 0.5 M NaCl 용액을 제1영역에 도입하고, 담수와 동일한 농도인 0.01 M NaCl 을 제2영역에 도입하였을 때 및 부분 팽창이 되지 않은 적층막의 동일 농도에서의 전류-전압을 측정하였다.

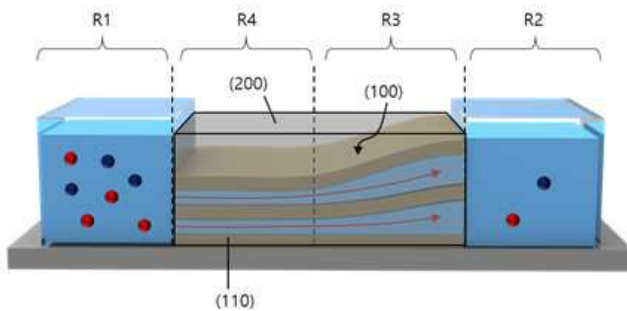
[0109] 도 8에서 알 수 있듯이, 비대칭적 구조의 적층막을 사용한 에너지 발전 장치(Partially expanded VMT film)의 개방회로 전압(V_{oc})은 0.18V 이고, 대칭 구조의 적층막을 사용한 에너지 발전 시스템(Pristine VMT film)은 0.185V 이다. 단락전류 값은 비대칭적 구조의 적층막을 사용한 에너지 발전 시스템이 약 50% 높은 것을 알 수 있다. 이를 통해 비대칭적 구조를 가진 질석 적층 조립 적층막은 이온 전도의 방향성을 가지기 때문에, 농도차에 의하여 양이온이 적층막 내부로 확산할 때, 역으로 이동하는 이온의 거동을 억제하여 저항이 낮아지는 효과를 얻는다는 것을 알 수 있다.

[0111] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

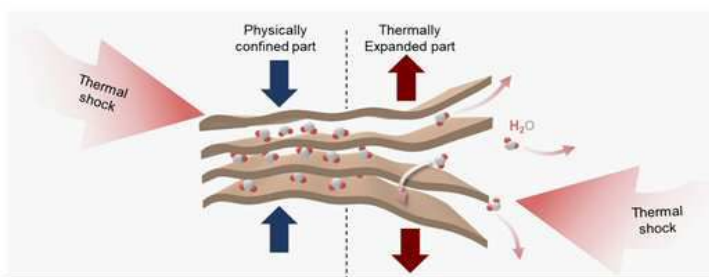
[0112] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

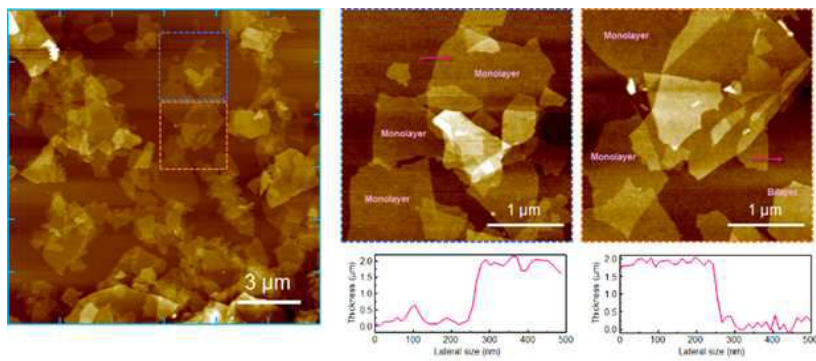
도면1



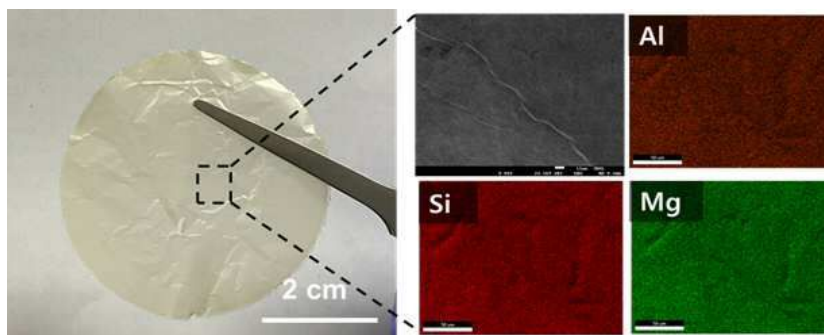
도면2



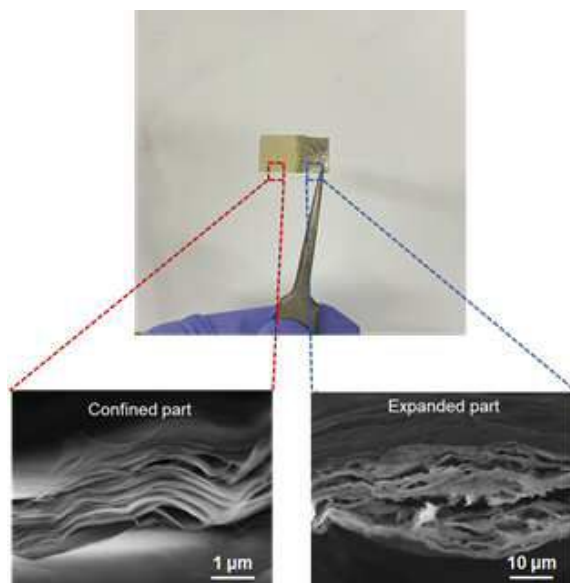
도면3



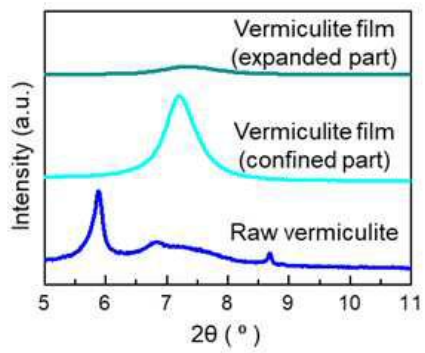
도면4



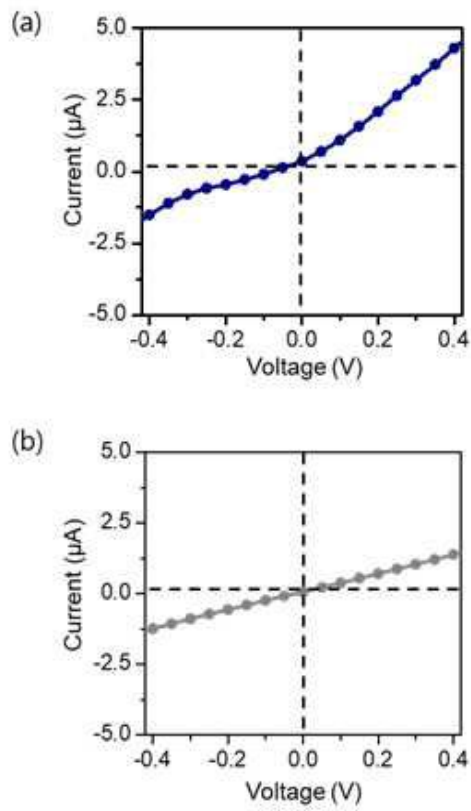
도면5



도면6



도면7



도면8

