

发 明 专 利 请 求 书

代理机构内部编号FB214465KR-I				此框内容由国家知识产权局填写	
⑦ 发明 名称	利用蛭石基层压膜的局部热膨胀的离子二极管制作方法及利用它的盐度差发电系统			① 申请号 (发明)	
				②分案提交日	
				③申请日	
⑧ 发明 人	发明人 1	沈祐永	<input type="checkbox"/> 不公布姓名	④费减审批	
	发明人 2	金成淳	<input type="checkbox"/> 不公布姓名	⑤向外申请审批	
	发明人 3		<input type="checkbox"/> 不公布姓名	⑥挂号号码	
⑨第一发明人国籍 韩国				居民身份证件号码	
⑩ 申 请 人	申 请 人 (1)	姓名或名称: 延世大学校产学协力团		用户代码	申请人类型 大专院校
		居民身份证件号码或统一社会信用代码/组织机构代码			电子邮箱
		<input type="checkbox"/> 请求费减且已完成费减资格备案			
		国籍或注册国家(地区) 韩国			
		省、自治区、直辖市			
		市县			
		城区(乡)、街道、门牌号韩国首尔特别市西大门区延世路 50			
	申 请 人 (2)	经常居所地或营业所所在地 韩国		邮政编码	电话
		姓名或名称:		用户代码	申请人类型
		居民身份证件号码或统一社会信用代码/组织机构代码			
		<input type="checkbox"/> 请求费减且已完成费减资格备案			
		国籍或注册国家(地区)			
		省、自治区、直辖市			
		市县			
	申 请 人 (3)	城区(乡)、街道、门牌号			
		经常居所地或营业所所在地		邮政编码	电话
		姓名或名称:		用户代码	申请人类型
		居民身份证件号码或统一社会信用代码/组织机构代码			
		<input type="checkbox"/> 请求费减且已完成费减资格备案			
		国籍或注册国家(地区)			
		省、自治区、直辖市			
	市县				
	城区(乡)、街道、门牌号				
	经常居所地或营业所所在地		邮政编码	电话	

发 明 专 利 请 求 书

① 联 系 人	姓 名		电 话				
	邮政编码		电子邮箱				
	省、自治区、直辖市						
	市县						
	城区(乡)、街道、门牌号						
⑫代表人为非第一署名申请人时声明 特声明第 署名申请人为代表人							
⑬ 专 利 代 理 机 构	<input checked="" type="checkbox"/> 声明已经与申请人签订了专利代理委托书且本表中的信息与委托书中相应信息一致						
	名称北京汇思诚业知识产权代理有限公司			机构代码11444			
	代 理 人 (1)	姓 名刘晔		代 理 人 (2)	姓 名葛强		
		执业证号1144443128.4			执业证号1144406994.0		
		电 话010-82600492			电 话010-82600492		
⑭分案 申请		原申请号		针对的分案申请号	原申请日 年 月 日		
⑮生物 材料样品	保藏单位代码		地址		是否存活 <input type="checkbox"/> 是 <input type="checkbox"/> 否		
	保藏日期 年 月 日		保藏编号		分类命名		
⑯序列表		<input type="checkbox"/> 本专利申请涉及核苷酸或氨基酸序列表					
⑰遗传资源		<input type="checkbox"/> 本专利申请涉及的发明创造是依赖于遗传资源完成的					
⑱ 要 求 优 先 权 声 明	序 号	原受理机构名称		在先申请日	在先申请号	⑲ 不 丧 失 新 颖 性 宽 限 期 声 明	<input type="checkbox"/> 已在中国政府主办或承认的国际展览会上首次展出 <input type="checkbox"/> 已在规定的学术会议或技术会议上首次发表 <input type="checkbox"/> 他人未经申请人同意而泄露其内容
	1	韩国		2021-11-30	10-2021-0168781		
	2						
	3						
	4						
	5						
	6						
	7						
	8						
⑳保密请求		根据国家相关法律, 涉及国家秘密的信息不得在国际联网的计算机信息系统中存储、处理、传递, 故任何单位和个人认为其专利申请需要按照保密专利申请处理的, 不得通过电子专利申请系统提交。					
㉑同日申请		<input type="checkbox"/> 声明本申请人对同样的发明创造在申请本发明专利的同日申请了实用新型专利					
㉒提前公布		<input type="checkbox"/> 请求早日公布该专利申请		㉓摘要附图	指定说明书附图中的图1为摘要附图。		

发 明 专 利 请 求 书

<p>②④ 申请文件清单</p> <ol style="list-style-type: none">1. 发明专利请求书 共4页2. 权利要求书 共0页3. 说明书 共0页4. 说明书摘要 共0页5. 说明书附图 共0页 <p>权利要求的项数 15 项</p>	<p>②⑤ 附加文件清单</p> <ol style="list-style-type: none">1. 优先权文件数字接入服务(DAS)请求书 共1页2. 经证明的在先申请文件副本 共1页 <p>证明文件备案编号</p>
<p>②⑥ 全体申请人或专利代理机构签章</p> <p>北京汇思诚业知识产权代理有限公司</p> <p>2021年12月27日</p>	<p>②⑦ 国家知识产权局审核意见</p> <p>年 月 日</p>

发 明 专 利 请 求 书 外 文 信 息 表

发 明 名 称	IONIC DIODE MANUFACTURING METHOD USING PARTIAL THERMAL EXPANSION OF VERMICULITE-BASED LAMINATED FILM AND SALINITY DIFFERENCE POWER GENERATION SYSTEM USING THE SAME	
发 明 人 姓 名	发明人 1	SHIM, Wooyoung
	发明人 2	KIM, Sungsoon
	发明人 3	
申 请 人 名 称 及 地 址	申请人 1	名称 INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION, YONSEI UNIVERSITY 地址 50, Yonsei-ro, Seodaemun-gu, Seoul 03722 Republic of Korea
	申请人 2	名称 地址
	申请人 3	名称 地址

经证明的在先申请文件副本

① 专 利 申 请	.申请号			
	发明创造名称 利用蛭石基层压膜的局部热膨胀的离子二极管制作方法及利用它的盐度差发电系统			
	申请人（*应当填写第一署名申请人）延世大学校产学协力团			
② 在 先 申 请 文 件 副 本 中 文 题 录	在先申请号	10-2021-0168781	在先申请日	2021-11-30
	原受理机构名称	韩国	<input checked="" type="checkbox"/> 声明原受理机构已签字或盖章	
	在 先 申 请 人	1. 延世大学校产学协力团		
已向专利局提交过在先申请文件副本的，原件所在案卷的申请号：				
③ <input checked="" type="checkbox"/> 声明 申请人提供的中文题录与在先申请文件副本中的信息是一致的。				

DAS

2021年12月27日

说明书摘要

本发明涉及一种盐度（NaCl）差能发电系统，涉及一种可通过引发由蛭石再层压而成的层压膜的局部热膨胀而制作的不对称结构离子传输通道的制作方法、以及基于它的可由丰富的廉价资源实现电力生产的能源发电系统。根据本发明的能源发电装置具有易于调节容量且可由丰富的廉价资源来实现电力生产的优点；而且，满足大小特性和结构稳定性进而满足过滤特性的能源发电装置具有可利用与海水和河水相似浓度的溶液来稳定地生产电能的优点。

权 利 要 求 书

1、一种能源发电装置，用于利用通过不对称结构离子传输通道的碱离子的传导来生产电力，

所述能源发电装置包括由蛭石层压组装而成的层压膜，

所述层压膜包括：

第一区域，引进碱离子；

第二区域，引进浓度比所述第一区域的浓度低的碱离子或未引进碱离子；

第三区域，与所述第二区域连接，所述第三区域的层间距离因热而增加；及

第四区域，与所述第一区域及所述第三区域连接，所述第四区域的层间距离小于所述第三区域的层间距离。

2、根据权利要求1所述的能源发电装置，其中，

在所述蛭石的层之间含有在气相中所含水分相变为液态的液体。

3、根据权利要求1所述的能源发电装置，其中，

所述能源发电装置对阳离子具有选择性。

4、根据权利要求1所述的能源发电装置，其中，

在所述蛭石的层内部包括锂离子。

5、根据权利要求1所述的能源发电装置，其中，

从所述第一区域到所述第二区域的方向上的第四区域的长度为0.5mm至10mm。

6、根据权利要求1所述的能源发电装置，其中，

在所述第三区域中的层压膜的层间间隔为2nm以上。

7、根据权利要求1所述的能源发电装置，其中，

在所述第四区域中的层压膜的层间间隔为1Å至9Å。

8、根据权利要求1所述的能源发电装置，

在满足下列条件1、2及3时，所述第一区域和所述第二区域之间的非欧姆电导满足以下的式1，

条件1：在第一区域和第二区域中碱离子浓度相同；

条件2：从第三区域到第四区域的长度为3mm至6mm；

条件3：电压扫描范围为-0.4V至+0.4V，

式1：

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

在所述式1中， $I_{(+)}$ 是正电压范围下的电流值， $I_{(-)}$ 是负电压范围下的电流值， $I_{(+)}$

$I_{(-)}$ 是整流比。

9、根据权利要求 1 所述的能源发电装置，其中，

由所述能源发电装置发电的总电力或输出电压通过在所述层压膜的厚度、宽度及长度中选择的一种以上的物理因素；以及在引进第一区域中的碱离子的总摩尔数及引进第二区域中的碱离子的总摩尔数中选择的一种以上的化学因素；中选择的一种以上的因素来控制。

10、一种能源发电装置的使用方法，包括：

(a) 在根据权利要求 1 至 9 中任一项所述的能源发电装置的第一区域和第二区域中引进彼此不同浓度溶液的步骤；及

(b) 将电极连接到第一区域和第二区域的步骤。

11、一种能源发电装置的制造方法，包括：

(a) 将蛭石层压组装而制造层压膜的步骤；

(b) 将所述层压膜的第三区域物理固定的步骤；

(c) 将所述层压膜的第四区域暴露在高温中的步骤；

(d) 对暴露在高温中的所述层压膜的内部的离子进行交换的步骤；

(e) 将所述第三区域和所述第四区域物理固定的步骤；及

(f) 将所述层压膜连接到第一区域及第二区域的步骤，

所述第三区域与所述第二区域及所述第四区域连接，所述第四区域与所述第一区域及所述第三区域连接。

12、根据权利要求 11 所述的能源发电装置的制造方法，其中，

在所述步骤 (c) 中局部热膨胀时的温度为 500°C 以上。

13、根据权利要求 11 所述的能源发电装置的制造方法，其中，

在所述步骤 (d) 的离子交换步骤中将层压膜内部的阳离子交换为钠离子后，再交换为锂离子。

14、根据权利要求 11 所述的能源发电装置的制造方法，其中，

在所述步骤 (b) 及所述步骤 (e) 中的物理固定由涂敷及固化固化性树脂后的树脂条来实现。

15、一种将权利要求 1 至 9 中任一项所述的能源发电装置串联而成的能源发电模块。

说明书

利用蛭石基层压膜的局部热膨胀的离子二极管制作方法及利用它的盐度差发电系统

技术领域

本发明涉及一种盐度（NaCl）差能发电系统，涉及一种可通过引发由蛭石再层压而成的层压膜的局部热膨胀而制作的不对称结构离子传输通道的制作方法、以及基于它的可由丰富的廉价资源来实现电力生产的能源发电系统。

背景技术

在离子所通过的通道结构不对称时可以引发离子整流现象（ion current rectification），该离子整流现象可实现离子在特定方向的传导，并且在相反方向上可以遏制离子传导。当离子通过不对称结构的通道内部时，在特定方向上通道内部产生离子积累（accumulation），在相反方向上产生离子匮乏（depletion）。当在通道内部的离子匮乏时会降低通道的离子传导率，当在通道内部积累有离子时会提高离子传导率。这种传导的方向性可以防止非所愿方向的离子传导，因此在盐度差发电中可以防止电流倒流，大大降低电阻来增加发电量。

为了将具有不对称结构离子传输通道的结构引进盐度差发电系统中，需要满足几个重要条件：（1）为了长时间保持恒定的性能，离子传输通道需要有稳定的结构；（2）需要用简便的制作方法，在单位膜内能够大量形成不对称结构离子传输通道；（3）膜的离子传输通道需要连续。

虽然在盐度差发电装置中引进了几种不对称结构的离子传输通道，但基于化学蚀刻的通道制作方法具有复杂和成本较高的缺点，通过接合具有不同大小气孔的基于多孔性高分子膜来制作的方法可能会不连续地连接通道，因此具有电阻较大的缺点。

因此，现实情况是同时满足结构稳定性、通道能否大量制作及通道连续性这些条件的不对称结构的离子传输通道的引进仍然遥遥无期。

发明内容

本发明的目的是提供一种离子传输通道，该离子传输通道提供通过蛭石基层压膜的局部热膨胀来引起离子整流（ion rectification）的不对称结构的通道，从而能够应用

于盐度差能发电中。

本发明的另一目的是提供一种能源发电装置，该能源发电装置可采用不对称结构的通道，从而可易于调节容量，而且可由丰富的廉价资源来实现电力生产。

本发明提供一种能源发电装置，该能源发电装置为用于利用通过不对称结构离子传输通道的碱离子的传导来生产电力，所述能源发电装置包括由蛭石层压组装而成的层压膜，所述层压膜包括：第一区域，引进碱离子；第二区域，引进浓度比所述第一区域的浓度低的碱离子或未引进碱离子；第三区域，与所述第二区域连接，所述第三区域的层间距离因热而增加；及第四区域，与所述第一区域及所述第三区域连接，所述第四区域的层间距离小于所述第三区域的层间距离。

在根据本发明的能源发电装置中，在所述蛭石的层之间可含有在气相中所含水分相变为液状的液体，所述能源发电装置对阳离子可具有选择性，且在所述蛭石的层内部可包括锂离子。

在根据本发明的能源发电装置中，从所述第一区域到所述第二区域的方向上的第四区域的长度可为 0.5mm 至 10mm，在所述第三区域中的层压膜的层间间隔可为 2nm 以上，在所述第四区域中的层压膜的层间间隔可为 1Å 至 9Å。

在根据本发明的能源发电装置中，在满足下列条件 1、2 及 3 时，所述第一区域和所述第二区域之间的非欧姆电导（non-ohmic conductance）可满足以下的式 1，

条件 1：在第一区域和第二区域中碱离子浓度相同；

条件 2：从第三区域到第四区域的长度为 3mm 至 6mm；

条件 3：电压扫描范围为 -0.4V 至 +0.4V，

式 1：

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

在所述式 1 中， $I_{(+)}$ 是正电压范围下的电流值， $I_{(-)}$ 是负电压范围下的电流值， $I_{(+)} / I_{(-)}$ 是整流比（rectification ratio）。

在根据本发明的能源发电装置中，由所述能源发电装置发电的总电力或输出电压可通过在所述层压膜的厚度、宽度及长度中选择的一种以上的物理因素（physical factor）；以及在引进第一区域中的碱离子的总摩尔数及引进第二区域中的碱离子的总摩尔数中选择的一种以上的化学因素（chemical factor）；中选择的一中以上的因素（factor）来控制。

本发明提供一种能源发电装置的使用方法，该能源发电装置的使用方法包括：(a) 在根据权利要求 1 至 9 中任一项所述的能源发电装置的第一区域和第二区域中引进彼

此不同浓度溶液的步骤；及（b）将电极连接到第一区域和第二区域的步骤。

本发明提供一种能源发电装置的制造方法，该能源发电装置的制造方法包括：（a）将蛭石层压组装而制造层压膜的步骤；（b）将所述层压膜的第三区域物理固定的步骤；（c）将所述层压膜的第四区域暴露在高温中的步骤；（d）对暴露在高温中的所述层压膜的内部的离子进行交换的步骤；（e）将所述第三区域和所述第四区域物理固定的步骤；及（f）将所述层压膜连接到所述第一区域及所述第二区域的步骤，所述第三区域与所述第二区域及所述第四区域连接，所述第四区域与所述第一区域及所述第三区域连接。

对本发明的能源发电装置的制造方法来说，在所述步骤（c）中局部热膨胀时的温度可为 500°C 以上，在所述步骤（d）的离子交换步骤中可将层压膜内部的阳离子交换为钠离子后，再交换为锂离子，在所述步骤（b）及所述步骤（e）中的物理固定可由涂敷及固化固化性树脂后的树脂条来实现。

本发明提供一种将所述能源发电装置串联而成的能源发电模块。

根据本发明的能源发电装置具有易于调节容量且可由丰富的廉价资源来实现电力生产的优点；而且，满足大小特性和结构稳定性进而满足过滤特性的能源发电装置具有可利用与海水和河水相似浓度的溶液来稳定地生产电能的优点。

附图说明

图 1 是表示根据本发明一具体例的能源发电装置的立体图。

图 2 是表示用于制作根据本发明一具体例的不对称结构层压膜的局部热膨胀过程的示意图。

图 3 是对使用于根据本发明一具体例的能源发电装置中的蛭石单纳米片，通过扫描探针显微镜进行分析的结果。

图 4 是对根据本发明一具体例的将蛭石纳米片层压组装而成的层压膜，通过数码相机拍摄的图像、通过场发射扫描电子显微镜拍摄的图像、以及通过能量色散光谱法进行的成分分析结果。

图 5 是在根据本发明一具体例的能源发电装置中使用的应用局部膨胀法的不对称层压膜的数字图像及通过场发射扫描电子显微镜拍摄的侧面图像。

图 6 是对根据本发明一具体例的能源发电装置中使用的蛭石、层压膜的未膨胀部分和膨胀部分进行的 X 射线衍射图检测图表。

图 7 是在根据本发明一具体例的能源发电装置中存在 0.01 M NaCl 溶液时的电

流-电压图表（图 7 的（a））及未产生局部膨胀的层压膜的电流-电压图表（图 7 的（b））。

图 8 是在根据本发明一具体例的能源发电装置的第一区域引进 0.5 M NaCl，在第二区域引进 0.01 M NaCl 时，表示能源发电装置特性的图表。

具体实施方式

下面，参照附图，对本发明的能源发电装置进行详细说明。

下面介绍的附图是为了向本领域技术人员更加充分地传递本发明的技术思想而提供的。因此，本发明不应局限于在后面提出的附图，而可以具体化为其他形式，为了明确本发明的思想，下面提出的附图可能被夸大表示。

此时，对于所使用的技术术语及科学术语，除非另有定义，则这些技术术语和科学术语具有本发明所属技术领域的技术人员通常理解的含义，在以下的说明及附图中，省略了可能会必要以上模糊本发明要点的公知功能及结构的说明。

此外，对于在说明书及所附权利要求书中使用的单数形式，除非在上下文中另有特别说明，这些单数形式意指还包括复数形式。

在本说明书及所附权利要求书中，第一、第二等术语不用作限定性的含义，而是出于将一个结构要素与另一结构要素区分的目的来使用。

在本说明书及所附权利要求书中的“包括”或“具有”等用语表示在说明书中记载的特征或结构要素的存在，除非有特别的限制，并不排除一个以上的其他特征或结构要素所附加的可能性。

在本说明书及所附权利要求书中，当膜（层）、区域或结构要素等部分在另一部分之上或上方时，不仅包括该部分与另一部分相接而直接位于该另一部分之上的情况，还包括在两者之间设置有其他膜（层）、其他区域或其他结构要素等的情况。

根据本发明的能源发电装置是通过由不对称结构离子传输通道所实现的碱离子的传导来生产电力（包括电动势）的能源发电装置，所述能源发电装置的特征在于包括由蛭石层压组装而成的层压膜，所述层压膜包括：第一区域，引进碱离子；第二区域，引进浓度比所述第一区域的浓度低的碱离子或未引进碱离子；第三区域，与所述第二区域连接，所述第三区域的层间距离因热而增加；及第四区域，与所述第一区域及所述第三区域连接，所述第四区域的层间距离小于所述第三区域的层间距离。

通过表示所述能源发电装置的立体图，说明能源发电原理。参照图 1，首先层压蛭石 110，在所述蛭石层上层压不对称地局部膨胀的膜 100，包括该膜 100 的层压膜分为第三区域 R3 和第四区域 R4。所述第三区域及第四区域与引进碱离子的第一区域 R1 及引进浓度比第一区域的浓度低的碱离子或未引进碱离子的第二区域 R2 连接。第三区域和第四区域起到离子从第一区域向第二区域通过的通道的作用，图 1 中的红色箭头表示离子的移动方向。

所述能源发电装置随着具有不对称结构，离子流动的层间间隔彼此不同，因此离子从第四区域流向第三区域时和向相反方向流动时的离子传导率不同。即，可执行能够使特定离子流动的离子选择性和能够使离子优先向特定方向通过的整流（rectification）作用。更为具体地，第四区域和第三区域起到能够使具有正符号的碱离子从高浓度的第一区域向低浓度的第二区域流动的通道的作用，同时由于具有结构不对称性，因此在从第一区域到第二区域的方向上能够引发较高的离子传导率，在相反方向上能够遏制离子传导率。

根据本发明一具体例的能源发电装置可通过引进具有离子传导方向性的不对称结构，从而遏制反向离子传导来降低能源发电时的电阻，而且可通过使含水材料局部膨胀来制造不对称结构。此外，为了便于剥离，优选使用物质层内的键合较强但物质层间的键合较弱的材料。

因此，在根据本发明的能源发电装置中可使用蛭石。蛭石由两个四面体硅酸盐层（tetrahedral silicate sheet）和在这两者之间夹设的镁基八面体层（Mg-based octahedral sheet）来构成，其为属于层状硅酸盐（phyllosilicate）的层状矿物，在蛭石物质层内产生如共价键或离子键等的强化学键，而蛭石物质层间通过如范德华力等较弱引力来键合。由这种蛭石层压组装而成的层压膜可通过层间的较弱范德华键来提供几埃米级的层间距离。

此外，在蛭石的层之间可含有在气相中所含水分相变为液态的液体，因此随着加热，在由蛭石层压而成的层压膜之间的水分蒸发的同时局部膨胀，因此具有能够制作不对称结构的优点。

此外，所述蛭石可通过在蛭石内部四面体层中存在的一部分四价硅（Si）置换为三价铝（Al）的同像置换来具有层电荷。当所述蛭石具有层电荷时，对阳离子产生静电引力，对阴离子产生静电斥力，从而在第三区域中增加阳离子的选择度，因此能够制造对阳离子具有选择性的能源发电装置。

此外，在蛭石层内部可包含钾、镁等的阳离子，在本发明的能源发电装置中

所包含的蛭石层内部，这种阳离子可被交换为锂离子，由于锂离子的水合直径大于其他阳离子的水合直径，因此可以拉开层间间隔，具有能够易于剥离的优点。

在一具体例中，蛭石的平均直径可为 100nm 至 90 μm ，优选可为 100nm 至 10 μm ，更优选可为 100nm 至 900nm，最优选可为 100nm 至 700nm。随着平均直径满足上述范围，不仅在层压膜的厚度方向，在面方向的蛭石之间隔开空间所占的分数可以不同，这些隔开分数可能对碱离子尤其钠离子的选择性和传导率起到影响。

在一具体例中，在所述第一区域可引进碱离子，在第二区域可引进浓度比第一区域的浓度低的碱离子或未引进碱离子。由此，在第一区域和第二区域之间可形成碱离子的浓度差，因此第一区域可称为高浓度区域，第二区域可称为低浓度区域。

所述碱离子可为 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ru^+ 、 Cs^+ 或其混合离子等，优选可为 Na^+ 。本发明的一具体例的能源发电装置可具有如下的优点：所述碱离子在地球上大量存在，因此原料供给容易，并能大大降低电力生产成本，而且在竞争阳离子的存在下，根据第三区域的大小特性能够使希望的碱离子选择性地通过第三区域移动。

引进第一区域和第二区域中的碱离子的摩尔数差有可能主要影响到在能源发电装置中可发电的总电力。因此，当第三区域和第四区域具有规定尺寸时，第一区域和第二区域之间的碱离子的浓度差越大就越能生产更大的电力。此外，当第一区域和第二区域之间具有规定的碱离子浓度差时，第三区域和第四区域的尺寸越大就越能生产更大的电力。这是因为，根据第一区域和第二区域之间的碱离子的浓度差，碱离子通过第四区域和第三区域从第一区域向第二区域移动的同时生成电动势。

对于第四区域和第三区域的尺寸及第一区域和第二区域中的碱离子浓度（引进的碱离子的总摩尔数），可根据能源发电装置的具体应用领域，并且考虑所需的发电特性来适当调节。

在一具体例中，用于划分所述第一区域和第二区域的第三区域和第四区域可通过物理约束分别保持规定的层间距离。因此，当层压膜与液态相接时，在第三区域和第四区域中的蛭石层间距离也能保持不变。因具有所述结构，可具有结构稳定性，因具有不对称结构的第三区域和第四区域，可防止在非所愿方向上的离子传导，并且使碱离子从第一区域移动到第二区域来生产能源。

在此，所谓由第三区域和第四区域划分第一区域和第二区域意味着，在层压膜的彼此正交的三个方向即厚度方向、宽度方向及长度方向上，第一区域和第二

区域均不直接相接而形成边界，而是第一区域和第二区域通过第三区域和第四区域间接相接。因此，只要能够划分第一区域和第二区域，第三区域及第四区域的具体位置或形状不特别受限。

在所述第三区域和第四区域可形成由第一区域和第二区域之间的碱离子浓度差引起的碱离子浓度梯度（gradient）。从第一区域到第二区域的方向上的第四区域和第三区域的长度（下称“膜宽度”）可能影响到能源发电装置的离子传导率（ionic conductance）。在此，第四区域的宽度可为 0.5mm 至 10mm，优选可为 1mm 至 6mm，更优选可为 1mm 至 5mm，当第四区域的宽度满足所述范围时，将形成规定的碱离子浓度梯度，因此具有可根据大小特性稳定地实现所希望碱离子的选择性传导的优点。此时，由于所述第三区域和第四区域可规定为通过物理约束部件 200 约束的区域，因此第三区域和第四区域的宽度可相应于物理约束部件 200 的宽度。

所述物理约束部件只要是能够坚固地结合在膜上来物理约束蛭石层的层间距离的变化，并对金属离子和水分等稳定的刚性（rigid）物质即可。作为一例，所述物理约束部件可为在宽度方向上穿过膜，并以包覆膜的两侧面（厚度方向的两表面）的方式粘贴在膜上的树脂条。此时，所谓包覆膜的两侧面应解释为包覆属于第三区域的侧面的含义，而不应解释为包覆整个膜的侧面区域的含义。在此，所述树脂可为可进行热、光（包括 UV）及/或化学固化的固化性树脂，固化性树脂只要是通过固化能够制造聚碳酸酯类树脂、丙烯腈丁二烯苯乙烯树脂、烯炔类树脂、环氧类树脂、三聚氰胺类树脂或不饱和聚酯类树脂等的常见固化性物质即可。因此，树脂条可为固化的聚碳酸酯类树脂、丙烯腈丁二烯苯乙烯树脂、烯炔类树脂、环氧类树脂、三聚氰胺类树脂或不饱和聚酯类树脂等，但并不局限于此。

在一具体例中，在所述第三区域（膨胀区域）的情况下，从利用 Cu K α 线的 X 射线衍射图中可知，在低角范围 5°至 15°的 2 θ 范围内存在的衍射峰的强度减弱。此外，在该 2 θ 区域中未发现明显的衍射峰，由此可知层压膜的层间间隔为 2nm 以上，优选可为 2nm 至 10nm，最优选可为 3nm 至 6nm。

所述层压膜的第四区域（未膨胀区域）的层间距离可为通过在利用 Cu K α 线的 X 射线衍射图中低角范围 5°至 15°的 2 θ 范围内存在的衍射峰的峰值位置算出的距离。此外，在第四区域中可以选择性地传导碱离子的大小是蛭石层间的间隙（gap）的大小（厚度方向的空隙大小），这种间隙大小可通过从蛭石层间隔中减去蛭石层本身的厚度来算出。作为非限制性的例子，第四区域的层压膜层间距离可为 1Å 至 9Å，优选可为 3Å 至 6Å，最优选可为 4Å 至 6Å。

在一具体例中，所述层压膜的厚度可为 $10^{-1}\mu\text{m}$ 级至 $10^2\mu\text{m}$ 级，层压膜的长度可为 10^{-1}cm 级至 10^1cm 级，层压膜的宽度可为 10^{-1}cm 级至 10^1cm 级，但并不局限于此。

在一具体例中，在满足下列条件 1、2 及 3 时，在所述第一区域和第二区域之间的非欧姆电导（non-ohmic conductance）可满足以下的式 1。

条件 1：在第一区域和第二区域中的碱离子浓度相同；

条件 2：从第三区域到第四区域的长度为 3mm 至 6mm；

条件 3：电压扫描范围为 -0.4V 至 +0.4V。

（式 1）

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

在所述式 1 中， $I_{(+)}$ 是正电压范围下的电流值， $I_{(-)}$ 是负电压范围下的电流值， $I_{(+)} / I_{(-)}$ 是整流比（rectification ratio）。

此外，当蛭石的平均直径为 100nm 至 $10\mu\text{m}$ ，优选为 100nm 至 1500nm，更优选为 100nm 至 1000nm 时，在式 1 中， $I_{(+)} / I_{(-)}$ 在所有扫描电压区域中可为 1 以上，具体地 3 以上，最高值为 5 以上。

因此，在所述能源发电装置中发电的总电力或输出电压（或输出电流）可通过在层压膜的厚度、宽度及长度中选择的一种以上的物理因素（physical factor）；以及在引进第一区域中的碱离子的总摩尔数及引进第二区域中的碱离子的总摩尔数中选择的一种以上的化学因素（chemical factor）；中选择的一种以上的因素（factor）来控制。

根据本发明的能源发电装置的使用方法的特征在于，包括：（a）在第一区域和第二区域中引进彼此不同浓度溶液的步骤；及（b）将电极连接到第一区域和第二区域的步骤。

在一具体例中，在所述（a）步骤中向第一区域引进碱离子可通过将含有碱离子的溶液以满足设计浓度的方式涂敷到第一区域来实现。此时，溶液内碱离子可以与其他阳离子或阴离子（包括碱离子的反离子）共存。

根据本发明的能源发电装置的制造方法的特征在于，包括：（a）将蛭石层压组装而制造层压膜的步骤；（b）将所述层压膜的第三区域物理固定的步骤；（c）将所述层压膜的第四区域暴露在高温中的步骤；（d）将暴露在高温中的所述层压膜内部的离子交换的步骤；（e）将所述第三区域和所述第四区域物理固定的步骤；及（f）将所述层压膜连接到第一区域及第二区域的步骤，所述第三区域与第二区

域及第四区域连接，所述第四区域与第一区域及第三区域连接。

在一具体例中，所述（a）步骤中的层压膜可通过常用于形成蛭石层压体的方法，例如将蛭石的分散液减压过滤等的方法来制造。

在一具体例中，在所述（c）步骤中的引发局部热膨胀的步骤可通过暴露在 500°C 以上的热中的方法来执行，具体可通过暴露在 500°C 至 700°C 温度气氛中或直接暴露在 1000°C 以上火中的方法来执行。参照图 2 可知，当薄膜与基板接合或者物质之间通过物理力来约束时，即使暴露在高温中，膜也不会膨胀，而当薄膜不受约束而自由时，因存在于膜内部的水分急剧气化，可以引起膜的膨胀。

在一具体例中，在所述（d）步骤的离子交换步骤中，离子可被交换为与存在于蛭石层内部的阳离子相比水合直径更大的离子，所述离子交换可经两次来完成交换。作为非限制性例子，在蛭石层内部可含有钾、镁、铝等的阳离子，可将这种阳离子交换为水合直径更大的钠离子，并且可将所述钠离子交换为水合直径更大的锂离子。

在一具体例中，在所述（b）步骤及（e）步骤中的物理固定可由涂敷及固化固化性树脂后的树脂条来实现。更为具体地，在（b）步骤中可在第四区域涂敷固化性树脂，在（e）步骤中可在包括未产生热膨胀的第四区域及产生热膨胀的第三区域在内的整个区域涂敷固化性树脂，此时至少将固化性树脂涂敷成包覆已设计区域的两侧面和上侧表面，必要时还包覆下侧表面，并且考虑到固化性树脂的具体硬化性，通过施加热、固化剂和/或紫外线等的光来形成树脂条，从而进行制造。

下面，通过实施例对本发明进行详细说明。但是，这些实施例仅用于更为详细地说明本发明，本发明的保护范围并不局限于下列实施例。

<实施例>能源发电装置的制造方法

将水溶液中分散的蛭石（vermiculite）纳米片通过真空过滤法（vacuum filtration method）层压组装来制造蛭石层压组装膜。将制造的膜的一部分暴露在大气中，将其他部分在载玻片之间物理约束后，在电炉内的 700°C 温度中引起热膨胀反应。通过剪刀按尺寸剪切局部热膨胀的蛭石膜后，使用环氧树脂在基板上物理固定蛭石膜。在膜的两端制作如图 1 的第一区域和第二区域那样可装碱溶液的容器后，连接电极。

<实验例 1> 能源发电装置的结构分析

首先，对于将层压到本发明能源发电装置的层压膜中的蛭石，通过 SPM（扫描探针显微镜）进行观察。

从图 3 可知, 可以确认所使用的蛭石物质大部分为单层, 可以确认蛭石的平均直径在 100nm 至 1,500nm 范围内。

接下来, 对本发明能源发电装置的层压膜的正面, 通过数码相机图像及 FE-SEM (场发射扫描电子显微镜) 进行观察, 并且通过 EDS (能量色散光谱法) 对成分进行分析。

从图 4 可知, 可以确认层压组装后的初始层压膜由蛭石物质的核心组成元素 Al、Si 及 Mg 来构成。

接下来, 对本发明能源发电装置的层压膜的侧面, 通过数码相机图像及 FE-SEM (场发射扫描电子显微镜) 进行观察。

从图 5 可知, 可以确认未膨胀的蛭石层压膜的剖面是典型的稠密层压结构, 而膨胀的蛭石层压膜的剖面中形成有几十纳米大小的间隙, 且膨胀到其以上。此外, 初始蛭石膜的厚度为约 3 μm , 膨胀部分的厚度接近于 10 μm 至 30 μm 。可以确认膨胀部分和未膨胀部分的长度均为 3mm, 并且其结构处于由固化性树脂固定的状态。

接下来, 对在本发明能源发电装置中使用的蛭石、在局部膨胀的层压结构中膨胀部分和未膨胀部分的 X 射线衍射图进行检测。

从图 6 可知, 在蛭石的 7.3° ($d_{001}=12.1\text{\AA}$) 及 6° ($d_{001}=14.5\text{\AA}$) 上具有中心的峰分别相当于具有一个及两个水化层的 Mg-蛭石的 {001} 晶面间隔 (d-spacing)。出现 8.6° ($d_{001}=10.3\text{\AA}$) 峰的起因是 K-蛭石的 {001} 衍射。可知再层压的蛭石膜示出 7.19° ($d_{001}=12.3\text{\AA}$) 的单峰, 与嵌入锂的干燥的蛭石间隔相等。由此可知, 在剥离步骤中存在蛭石原料中的钾离子 (K^+) 和镁离子 (Mg^{2+}) 成功地被交换为锂离子 (Li^+)。可以看出在膨胀部分的 X 射线衍射图中存在于低角范围 5° 至 15° 的 2θ 范围中的衍射峰强度减弱。此外, 从在该 2θ 区域中未出现明显衍射峰的情况可知, 第四区域部分的膜的层间间隔为 2nm 以上。

<实验例 2> 能源发电装置的性能检测

对在本发明能源发电装置中的第一区域和第二区域中同样地存在 0.01M NaCl 溶液的情况下及未产生局部膨胀的层压膜在相同浓度下的电流-电压进行检测。

图 7 的 (a) 是在根据本发明一实施例制造的能源发电装置中的第一区域和第二区域中同样地存在 0.01 M NaCl 溶液的情况下的电流-电压图表, 图 7 的 (b) 是未产生局部膨胀的层压膜在相同浓度下的电流-电压图表。

从在电压扫描范围 -0.4V~0.4V 中检测电流的结果可知, 具有不对称结构的层

压膜在正偏压时的电流值高于负偏压时的电流值。由此可知在根据本发明一实施例制造的不对称结构层压膜中出现离子整流现象。与此相反，从在电压扫描范围 $-0.4\text{V}\sim 0.4\text{V}$ 中检测电流的结果可知，未产生局部膨胀的层压膜在正/负电压范围中电流值相近，而不出现整流现象。

接下来，对在本发明的能源发电装置的第一区域中引进浓度与海水浓度相同的 0.5M NaCl 溶液，在第二区域中引进浓度与淡水浓度相同的 0.01M NaCl 的情况下及未部分膨胀的层压膜在相同浓度下的电流-电压进行检测。

从图 8 可知，使用不对称结构层压膜的能源发电装置 (Partially expanded VMT film) 的开路电压 (V_{oc}) 为 0.18V ，使用对称结构层压膜的能源发电系统 (Pristine VMT film) 的开路电压为 0.185V 。可以看出使用不对称结构层压膜的能源发电系统的短路电流值约高 50%。由此可知，具有不对称结构的蛭石层压组装层压膜具有离子传导方向性，因此当阳离子因浓度差而扩散到层压膜内部时，遏制离子的反向移动行为，从而得到降低电阻的效果。

如上所述，虽然在本发明中通过特定内容、有限的实施例及附图进行了说明，但这些只是为了有助于更全面理解本发明而提供的，本发明并不局限于上述实施例，本发明所属领域的技术人员可根据这些记载进行多种修改和变形。

因此，本发明的思想不应局限于所说明的实施例，不仅是所附权利要求书的方案，与该权利要求书等同或进行了等效变形的所有方案均属于本发明思想的范畴。

说明书附图

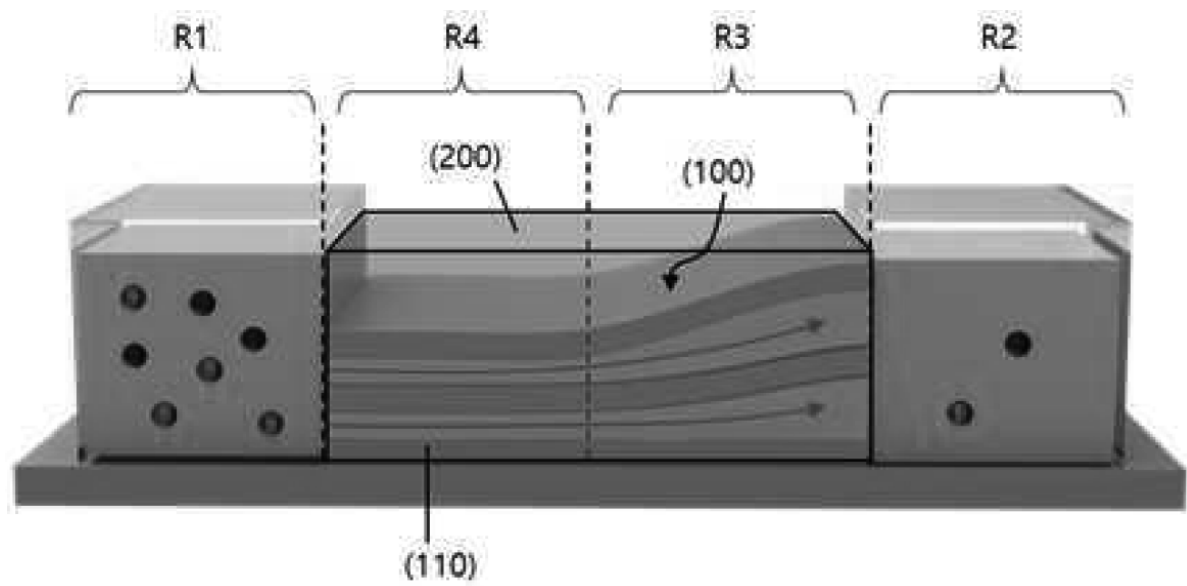


图 1

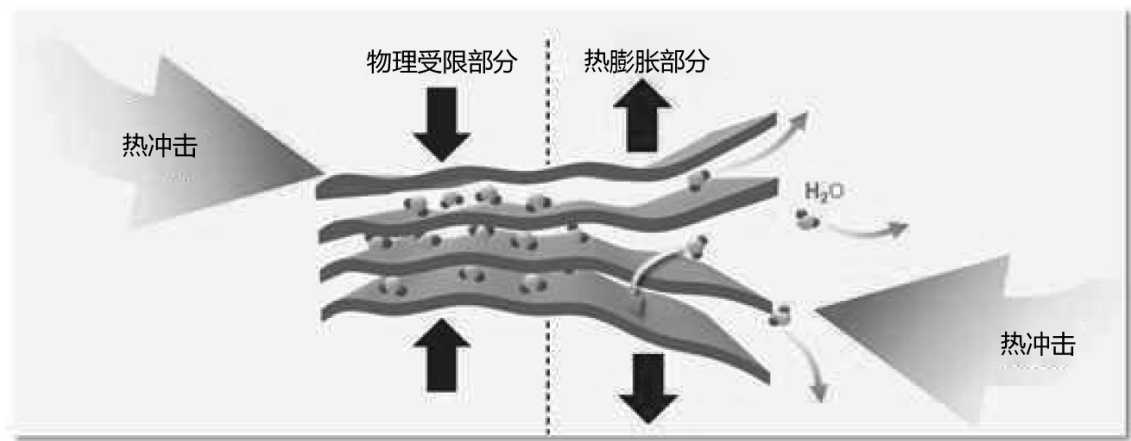


图 2

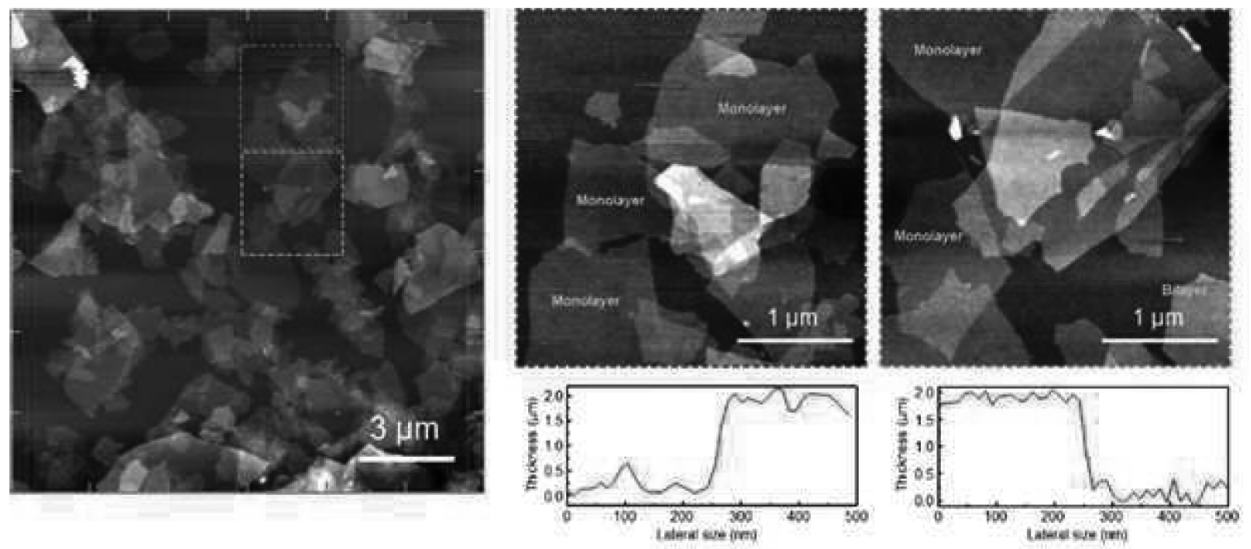


图 3

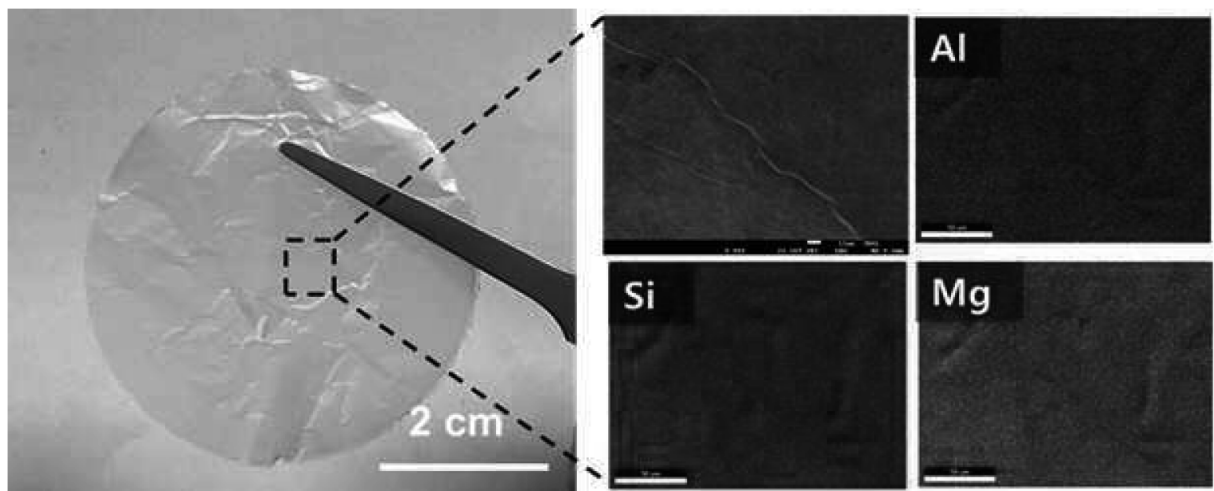


图 4

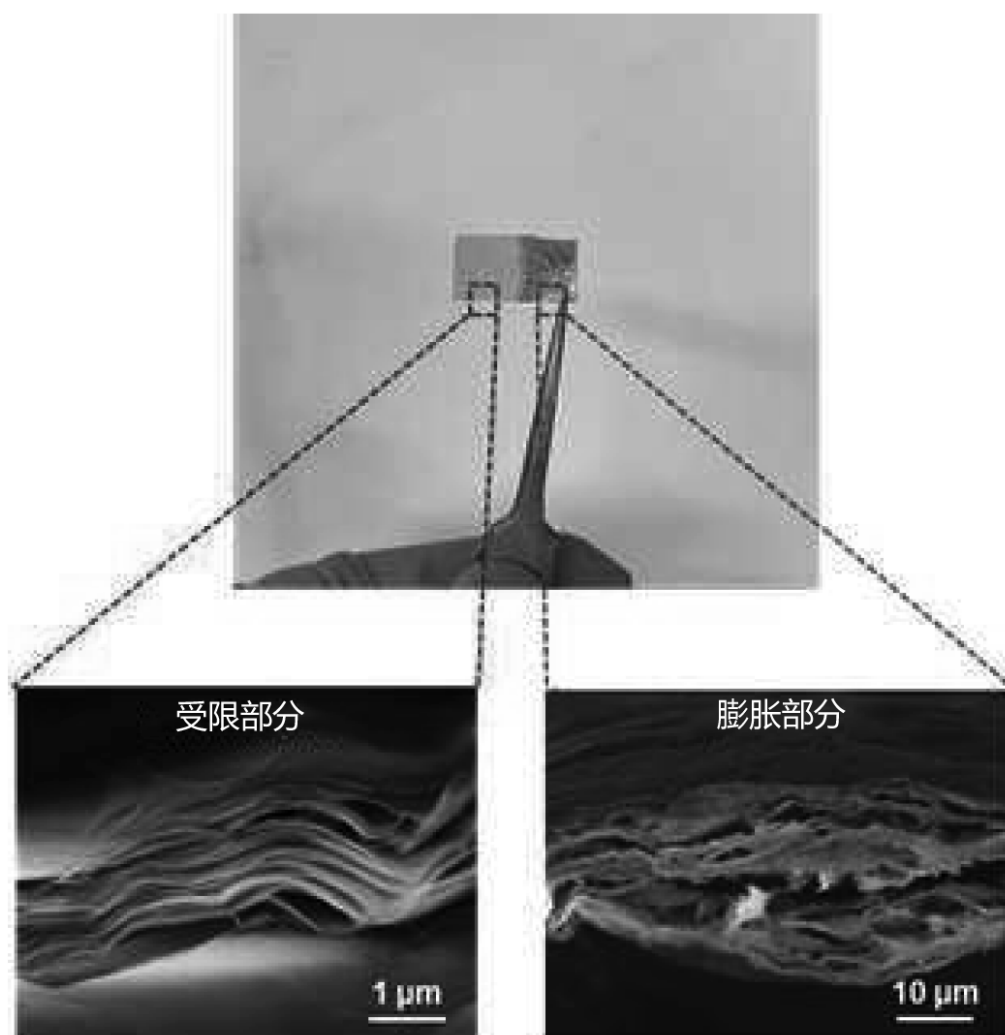


图 5

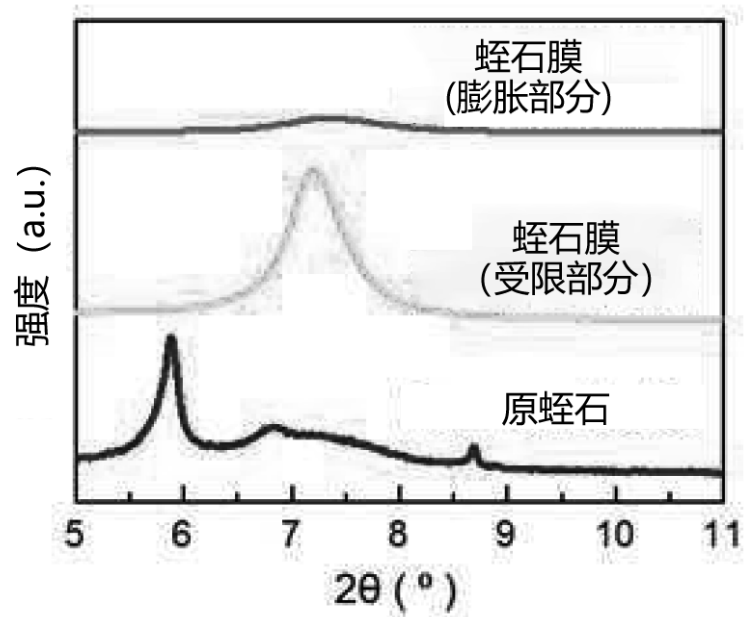


图 6

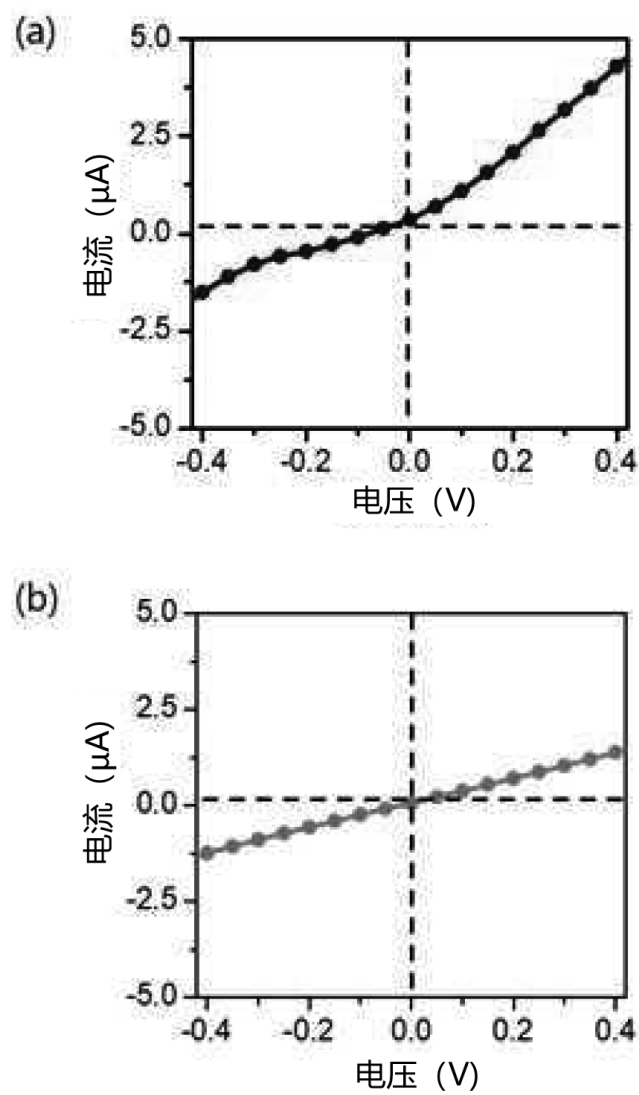


图 7

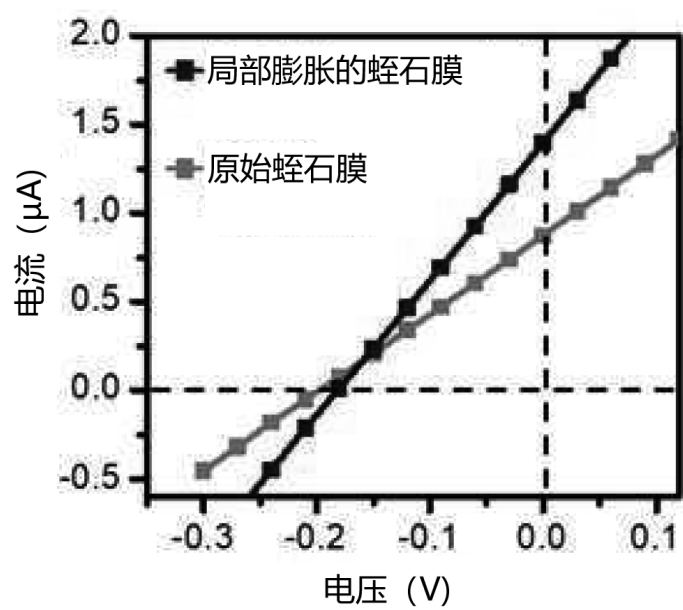


图 8

补 正 书

请按照“注意事项”正确填写本表各栏

① 专 利 申 请	申请号 2021116144385		
	发明创造名称 利用蛭石基层压膜的局部热膨胀的离子二极管制作方法及利用它的盐度差发电系统		
	申请人(*应当填写第一署名申请人) 延世大学校产学协力团		
② 补正原因			
<input checked="" type="checkbox"/> 根据专利法实施细则第 51 条的规定, 请求对上述专利申请主动提出修改。 <input type="checkbox"/> 根据专利法实施细则第 44 条的规定, 针对国家知识产权局于_____年____月____日发出的_____, 进行补正。			
③ 补正内容			
文件名称	文件中的位置	补 正 前	补 正 后
专利代理委托书	全文	未递交	已递交
④附件清单			
【附件名称】 专利代理委托书 【附件属性】 电子件 已备案的证明文件备案编号: _____。			
⑤ 申请人或专利代理机构签字或者盖章 北京汇思诚业知识产权代理有限公司		⑥ 国家知识产权局处理意见	
2021年12月28日		年 月 日	

专 利 代 理 委 托 书

☒ 声明填写的专利代理委托信息与专利代理委托书扫描文件是一致的。
根据专利法第 18 条的规定。

委 托 北京汇思诚业知识产权代理有限公司 机构代码 (11444)

1. 代为办理名称为 利用蛭石基层压膜的局部热膨胀的离子二极管制作方法及利用它的盐度差发电系统的发明创造

申请或专利 (申请号或专利号为2021116144385) 以及在专利权有效期内的全部专利事务。

2. 代为办理名称为_____

专利号为_____的专利权评价报告或实用新型专利检索报告。

3. 其他

专利代理机构接受上述委托并指定专利代理人

【代理人姓名】 刘晔

【代理人姓名】 葛强

办理此项委托。

委托人 (单位或个人)

延世大学校产学协力团

(盖章或签字)

被委托人 (专利代理机构)

北京汇思诚业知识产权代理有限公司

(盖章)

2021年12月28日